

# **Photodissoziations- und Photoelektronenspektroskopie an massen- und isomerenselektierten Multianionen**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN  
(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie- und Biowissenschaften  
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte  
DISSERTATION

von  
**Manuel Link**

1. Referent: PD Dr. Patrick Weis  
2. Referent: Prof. Dr. Florian Weigend  
Tag der mündlichen Prüfung: 14. Juli 2025



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis</b> . . . . .	<b>v</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b> . . . . .	<b>vii</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b> . . . . .	<b>xi</b>
<b>I. Einleitung</b>	<b>1</b>
1. Einleitung . . . . .	3
<b>II. Experimentelle und theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2. Ionenerzeugung . . . . .	7
2.1. Elektrosprayionisation . . . . .	7
2.2. Nano-Elektrosprayionisation . . . . .	8
3. Massenspektrometrie . . . . .	11
3.1. Quadrupolmassenfilter . . . . .	11
3.2. Orbitrap . . . . .	15
4. Ionenmobilitätsspektrometrie . . . . .	17
4.1. Funktionsweise einer Driftzelle . . . . .	17
4.2. Funktionsweise eines TIMS-Tunnels . . . . .	19
5. Lichterzeugung zur Gasphasenspektroskopie . . . . .	21
5.1. Funktionsweise eines Vier-Niveau-Lasers . . . . .	21
5.2. Photonenkombinationsprozesse . . . . .	23
5.3. Erzeugung beliebiger Wellenlänge mit optisch parametrischen Oszillatoren . . . . .	24
6. Photoelektronenspektroskopie . . . . .	27
6.1. Multianionen und repulsive Coulomb-Barrieren . . . . .	27
6.2. Stationäre Photoelektronenspektroskopie . . . . .	28
7. Photodissoziationsspektroskopie . . . . .	33
7.1. Dissoziationsprozesse . . . . .	35
7.2. Raumtemperaturphotodissoziationsspektroskopie . . . . .	37
7.3. Helium-Tagging-Photodissoziationsspektroskopie in einer Quadrupolfalle . . . . .	37

7.4. Kryogene Photodissoziationsspektroskopie in einer Quadrupolfalle . . .	38
<b>8. Quantenchemische Rechnungen . . . . .</b>	<b>41</b>
8.1. Dichtefunktionaltheorie . . . . .	42
8.2. TURBOMOLE . . . . .	43
<b>9. Aufbau der Mobil 2 Apparatur . . . . .</b>	<b>45</b>
9.1. Vakuumsystem . . . . .	46
9.2. Ionenquellen . . . . .	47
9.3. Driftzelle . . . . .	47
9.4. TIMS-Tunnel . . . . .	48
9.5. Ionenführung nach dem Umlenker . . . . .	48
9.6. Massenselektion . . . . .	49
9.7. Elektronenflugzeitspektrometer . . . . .	49
9.8. Detektoren . . . . .	50
9.8.1. Ionendetektion . . . . .	50
9.8.2. Elektronendetektion . . . . .	50
9.9. Zeitliche Steuerung des Experiments . . . . .	51
9.9.1. Photodissoziation . . . . .	51
9.9.2. Photoelektronenspektroskopie . . . . .	53
9.9.3. TIMS-Steuerung . . . . .	55
<b>10. Aufbau der He-TAG-Apparatur . . . . .</b>	<b>57</b>
<b>11. Verwendete Lasersysteme . . . . .</b>	<b>59</b>
11.1. QuantaRay-Lasersystem . . . . .	59
11.2. EKSPLA OPO NT 342 B . . . . .	59
<b>III. Ergebnisse . . . . .</b>	<b>61</b>
<b>12. Sulfonatoporphyrinmultianionen . . . . .</b>	<b>63</b>
12.1. Absorptionsbanden der Porphyrine . . . . .	63
12.2. Untersuchte Ionen . . . . .	64
12.3. Absorptions- und Photodissoziationsspektren . . . . .	67
12.3.1. Lösungsmittelspektren . . . . .	67
12.3.2. Raumtemperatur-Photodissoziationsspektren . . . . .	68
12.3.2.1. Raumtemperatur-Photodissoziationsspektrum der Pentaanionen der freien OBBPS-Base . . . . .	68
12.3.2.2. Raumtemperatur-Photodissoziationsspektrum der Pentaanionen des Pd <sub>2</sub> OBBPS . . . . .	70
12.3.2.3. Raumtemperatur-Photodissoziationsspektrum der Soret-Banden der übrigen Ladungszustände des Pd <sub>2</sub> OBBPS . . . . .	71
12.3.3. Massenspektrometrische Studie der markierten Porphyrinmultianionen . . . . .	75



12.3.4. Laserleistungsabhängigkeit der Photodissoziation bei verschiedenen Temperaturen . . . . .	78
12.3.5. Kryogene Gasphasenspektren . . . . .	82
12.3.6. He-Tagging-Photodissoziationsspektren . . . . .	87
12.3.7. Zusammenfassung der gemessenen Absorptionen . . . . .	89
12.4. Photoelektronenspektren . . . . .	94
12.4.1. Multianionen der freien OBBPS-Base . . . . .	94
12.4.2. Multianionen des Pd <sub>2</sub> OBBPS . . . . .	97
12.4.3. Zusammenfassung der gemessenen Photoelektronenspektren . .	101
<b>13. Edelmetallclustermultianionen . . . . .</b>	<b>105</b>
13.1. [Ag <sub>17</sub> (CBT) <sub>12</sub> ] <sup>3-</sup> und abgeleitete Strukturen . . . . .	105
13.2. [Ag <sub>29</sub> (BDT) <sub>12</sub> ] <sup>3-</sup> und abgeleitete Strukturen . . . . .	107
13.3. Photoelektronenspektren von Ag <sub>29</sub> und den abgeleiteten Clustern . . . .	109
13.4. Photoelektronenspektren von [Ag <sub>17</sub> (CBT) <sub>12</sub> ] <sup>3-</sup> und dessen Derivaten . . .	115
<b>14. Polyoxometallatmultianionen . . . . .</b>	<b>127</b>
14.1. Multianionen des K <sub>6</sub> [α-P <sub>2</sub> W <sub>18</sub> O <sub>62</sub> ] . . . . .	127
14.1.1. Photoelektronenspektren der Multianionen des K <sub>6</sub> [α-P <sub>2</sub> W <sub>18</sub> O <sub>62</sub> ] . . . .	129
14.1.2. Photoelektronenspektren der multianionischen Cyclodextrinkomplexe . . . . .	134
14.1.3. Zusammenfassung der Photoelektronenspektren . . . . .	138
<b>15. Triphenylmethanfarbstoffdianionen . . . . .</b>	<b>141</b>
15.1. Absorptions- und Photodissoziationsspektren . . . . .	142
15.1.1. Lösungsmittelspektren . . . . .	143
15.1.2. Gasphasen-Photodissoziationsspektren . . . . .	144
15.1.3. Berechnete TDDFT-Spektren der Farbstoffdianionen . . . . .	148
15.2. Photoelektronenspektren . . . . .	151
15.2.1. Phenolrot . . . . .	151
15.2.2. Kresolpurpur . . . . .	152
15.2.3. Thymolblau . . . . .	154
15.2.4. Bromthymolblau . . . . .	155
15.2.5. Bromkresolgrün . . . . .	156
15.2.6. Vergleich mit DFT-Rechnungen . . . . .	157
<b>IV. Zusammenfassung und Ausblick . . . . .</b>	<b>161</b>
<b>16. Zusammenfassung und Ausblick . . . . .</b>	<b>163</b>
<b>Danksagung . . . . .</b>	<b>166</b>

<b>V. Anhang</b>	<b>169</b>
<b>A. Zusätzliche Abbildungen</b>	<b>171</b>
A.1. Sulfonatoporphyrinmultianionen	171
A.2. Edelmetallcluster	174
A.3. Polyoxometallatanionen	177
A.4. Farbstoffdianionen	181
<b>Literatur</b>	<b>183</b>

# Abkürzungsverzeichnis

**ACN** Acetonitril

**ADE** Adiabatische Ablöseenergie

**B3LYP** Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr

**BDT** Benzol-1,2-Dithiol

**CBT** *o*-Carboran-1-thiol

**CD** Cyclodextrin

**CRDS** Cavity ring down spectroscopy

**DCM** Dichlormethan

**DFT** Dichtefunktionaltheorie

**EA** Elektronenaffinität

**EI** Elektronenstoßionisation

**ESI** Elektrosprayionisation

**FFT** Schnelle Fouriertransformation

**GGA** Generalisierte Gradientennäherung

**HF** Hartree-Fock

**HOMO** Höchstes besetztes Molekülorbital

**HWB** Halbwertsbreite

**IMS** Ionenmobilitätsspektrometrie

**LCAO** Lineare Kombination von Atomorbitalen

**LLA** Laserleistungsabhängigkeit

**LSDA** Lokale Spindichten-Näherung

**LUMO** Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital

**MALDI** Matrix-assistierte Laser-Desorptions-Ionisation

---

**OBBPS** ortho-Phenylbisporphyrinhexasulfonsäure

**OPO** Optisch parametrischer Oszillator

**PDS** Photodissoziationsspektroskopie

**PES** Photoelektronenspektroskopie

**PID** proportional integral derivative

**POM** Polyoxometallat

**Q-Switch** Güteschaltung

**QMS** Quadrupolmassenfilter

**RCB** Repulsive Coulomb-Barriere

**RF** Radiofrequenz

**SFG** Summenfrequenzerzeugung

**SHG** Frequenzverdopplung

**THG** Frequenzverdreifachung

**TIMS** Ionenfallen-Mobilitätsspektrometer

**TPPS** Tetraphenylporphyrintetrasulfonsäure

**UV** Ultraviolett

**VDE** Vertikale Ablöseenergie

**VMI** Velocity map imaging

**YAG** Yttrium-Aluminium-Granat

# Abbildungsverzeichnis

2.1. Schematische Darstellung einer ESI-Quelle. . . . .	8
3.1. Schematische Darstellung eines Quadrupolmassenfilters. . . . .	12
3.2. Darstellung des Stabilitätsdiagramms eines Quadrupols. . . . .	13
3.3. Darstellung des Stabilitätsbereichs I eines Quadrupols. . . . .	14
3.4. Schematische Darstellung eines Orbitrap-Massenspektrometers. . . . .	15
4.1. Schematische Darstellung der Funktionsweise einer Driftzelle. . . . .	18
4.2. Schematische Darstellung der Funktionsweise eines TIMS-Tunnels. . . . .	19
5.1. Schematische Darstellung eines Vier-Niveau-Lasers. . . . .	21
5.2. Aufbau eines gepulsten Nd:YAG-Lasers, der mit einer Blitzlampe gepumpt wird. . . . .	22
5.3. Schematische Darstellung der Frequenzverdopplung. . . . .	23
6.1. Zweidimensionale Darstellung der repulsiven Coulomb-Barriere. . . . .	28
6.2. Veranschaulichung der Übergänge bei der Photoelektronenspektroskopie. . . . .	29
6.3. Veranschaulichung der Schritte vom Flugzeitspektrum zum Photoelektronenspektrum. . . . .	30
6.4. Veranschaulichung des Einflusses der RCB auf die kinetische Energieverteilung der Elektronen. . . . .	31
6.5. Veranschaulichung von Tunnelprozessen durch die RCB. . . . .	32
7.1. Veranschaulichung der denkbaren Dissoziationsprozesse. . . . .	36
7.2. Simultane Zwei-Photonen-Absorption. . . . .	36
9.1. Aufbau der Mobil 2 Apparatur. . . . .	45
9.2. Aufbau des verwendeten TIMS-Tunnels. . . . .	48
9.3. Schematische Darstellung des benutzten Elektronenflugzeitspektrometers. . . . .	50
9.4. Zeitliche Steuerung des PDS-Experiments. . . . .	52
9.5. Veranschaulichung der aufgenommenen Depletionssignale. . . . .	53
9.6. Darstellung der Hintergrundüberkompensation bei einer PES-Messung. . . . .	54
9.7. Vergleich zweier abwechselnder PES-Hintergrundmessungen unter Verwendung des gleichen <i>Fastboard</i> -Kanals. . . . .	55
9.8. Zeitliche Steuerung des PES-Experiments. . . . .	56
9.9. Zeitliche Steuerung des TIMS-Experiments. . . . .	56
10.1. Aufbau der He-TAG-Apparatur. . . . .	57
11.1. Pulsenergien des verwendeten OPO. . . . .	60

12.1. Grundgerüst der Porphyrine und von der freien TPPS-Base. . . . .	63
12.2. Grenzorbitale der Porphyrine. . . . .	64
12.3. Struktur des kovalenten TPPS-Dimers OBBPS. . . . .	65
12.4. Lösungsmittelspektren der untersuchten Prophyrine. . . . .	67
12.5. Raumtemperatur-PDS von $\text{Na}[\text{H}_4\text{OBBPS}]^{5-}$ . . . . .	69
12.6. Raumtemperatur-PDS von $\text{Na}[\text{Pd}_2\text{OBBPS}]^{5-}$ . . . . .	70
12.7. PDS der Ladungszustände 6-, 4- und 3- des $\text{Pd}_2\text{OBBPS}$ . . . . .	72
12.8. LLA der Dissoziation von $\text{Pd}_2\text{OBBPS}^{6-}$ . . . . .	73
12.9. LLA der Dissoziation von $\text{Pd}_2\text{OBBPS}^{6-}$ mit angepasstem Mischprozess. .	74
12.10. Einfluss von Licht auf Massenspektren nach Selektion des $[\text{H}_4\text{OBBPS}]^{6-}$ . .	76
12.11. Wellenlängenabhängigkeit der Heliummarkierung des $[\text{H}_4\text{OBBPS}]^{6-}$ . . .	77
12.12. Temperaturabhängige LLA der Depletion des $[\text{H}_4\text{OBBPS}]^{6-}$ bei 422 nm. .	79
12.13. Temperaturabhängige LLA der Depletion des $[\text{H}_4\text{OBBPS}]^{6-}$ bei 542 nm. .	80
12.14. Temperaturabhängige LLA der Depletion des $[\text{H}_2\text{TPPS}]^{4-}$ bei 413 nm. . .	81
12.15. Temperaturabhängige LLA der Depletion des $[\text{H}_2\text{TPPS}]^{4-}$ bei 497 nm. . .	82
12.16. Kryogenes PDS von $\text{CuTPPS}^{4-}$ . . . . .	83
12.17. Kryogenes PDS von $[\text{H}_2\text{TPPS}]^{4-}$ . . . . .	84
12.18. Kryogenes PDS zweier Q-Banden des $[\text{H}_2\text{TPPS}]^{4-}$ . . . . .	84
12.19. Kryogenes PDS von $[\text{H}_2\text{TPPS}]^{4-}$ zwischen 570 nm und 700 nm. . . . .	85
12.20. Kryogenes PDS von $[\text{H}_4\text{OBBPS}]^{6-}$ . . . . .	86
12.21. Kryogenes PDS von $\text{Na}[\text{H}_4\text{OBBPS}]^{5-}$ . . . . .	87
12.22. He-TAG-PDS der Soret-Bande von $[\text{H}_2\text{TPPS} + 5 \text{ He}]^{4-}$ . . . . .	88
12.23. He-TAG-PDS der Soret-Bande von $[\text{H}_4\text{OBBPS} + 6 \text{ He}]^{6-}$ . . . . .	89
12.24. He-TAG-PDS einer Q-Bande von $[\text{H}_4\text{OBBPS} + 6 \text{ He}]^{6-}$ . . . . .	91
12.25. PES des $[\text{H}_4\text{OBBPS}]^{6-}$ . . . . .	95
12.26. Kinetische Energie der Photoelektronen aus $[\text{H}_4\text{OBBPS}]^{6-}$ für ausgewählte Wellenlängen. . . . .	97
12.27. PES der Hexaanionen des $\text{Pd}_2\text{OBBPS}$ . . . . .	98
12.28. Kinetische Energie der Photoelektronen aus $[\text{Pd}_2\text{OBBPS}]^{6-}$ für ausgewählte Wellenlängen. . . . .	99
12.29. 2D-PES am $\text{Pd}_2\text{OBBPS}^{6-}$ . . . . .	100
12.30. Ausgewählte Photoelektronenspektren der $\text{Na}_x[\text{Pd}_2\text{OBBPS}]^{(6-x)-}$ -Ionen. .	102
13.1. Der $\text{Ag}_{17}$ -Nanocluster und sein zentrales Strukturmotiv. . . . .	105
13.2. Kristallstruktur des $[\text{Ag}_{17}\text{CBT}_{12}]$ -Nanoclusters mit Liganden. . . . .	106
13.3. Struktur des $\text{Ag}_{29}$ -Clusterkerns ohne Ligandenhülle. . . . .	107
13.4. Kristallstruktur des $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ -Nanoclusters. . . . .	108
13.5. PES des $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ bei vier Wellenlängen. . . . .	111
13.6. PES des $[\text{Ag}_{29-x}\text{Au}_x(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ ( $x = [0,2,3]$ ) bei 355 nm. . . . .	112
13.7. PES der $[\text{Ag}_{29-x}\text{Y}_x(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ bei 266 nm. . . . .	113
13.8. PES des $[\text{Ag}_{28}\text{Pt}(\text{BDT})_{12}]^{4-}$ bei 266 nm. . . . .	114
13.9. PES des $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ bei 240 nm mit dem Lasersystem von EKSPLA. .	115
13.10. PES des $[\text{Ag}_{17}(\text{CBT})_{12}]^{3-}$ bei niedrigen Wellenlängen. . . . .	116
13.11. PES des $[\text{Ag}_{16}\text{Au}(\text{CBT})_{12}]^{3-}$ bei niedrigen Wellenlängen. . . . .	117
13.12. PES des $[\text{Ag}_{13}\text{Cu}_4(\text{CBT})_{12}]^{3-}$ bei niedrigen Wellenlängen. . . . .	118

13.13. PES der vom $[\text{Ag}_{17}(\text{CBT})_{12}]^{3-}$ abgeleiteten Cluster bei hohen Wellenlängen.	119
13.14. PES von $[\text{Ag}_{13}\text{Cu}_4(\text{CBT})_{12}]^{3-}$ bei einer Anregungswellenlänge von 290 nm bei verschiedenen Laserleistungen.	120
13.15. Laserleistungsabhängigkeit der Photoelektronenspektren des $[\text{Ag}_{13}\text{Cu}_4(\text{CBT})_{12}]^{3-}$ .	121
13.16. Wellenlängenabhängigkeit der Photoelektronenspektren der Banden Ia und Ib von $[\text{Ag}_{13}\text{Cu}_4(\text{CBT})_{12}]^{3-}$ .	122
13.17. Zustandsdiagramm des $[\text{Ag}_{13}\text{Cu}_4(\text{CBT})_{12}]^{3-}$ .	123
14.1. Keggin-Struktur.	127
14.2. Struktur des $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ .	128
14.3. PES des $\text{K}[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{5-}$ .	129
14.4. Kinetische Energie der Photoelektronen aus $\text{K}[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{5-}$ .	130
14.5. Photoelektronenspektrum von $\text{K}[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{5-}$ bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm.	131
14.6. PES des $\text{K}_2[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{4-}$ .	132
14.7. Photoelektronenspektrum von $\text{K}_3[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{3-}$ bei einer Anregungswellenlänge von 210 nm.	133
14.8. Struktur des $\gamma$ -Cyclodextrin.	134
14.9. PES des $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}(\gamma\text{-CD}_1)]^{6-}$ .	136
14.10. Photoelektronenspektren von $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}(\gamma\text{-CD}_2)]^{6-}$ und $[\text{KP}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}(\gamma\text{-CD}_1)]^{5-}$ bei einer Anregungswellenlänge von 210 nm.	137
14.11. PES des $[\text{KP}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}(\beta\text{-CD}_1)]^{5-}$ bei einer Anregungswellenlänge von 210 nm.	138
15.1. Strukturformeln der untersuchten Farbstoffmoleküle.	141
15.2. pH-Abhängigkeit der dominanten Spezies von Phenolrot in wässriger Lösung.	142
15.3. Lösungsmittelspektren der Farbstoffdianionen.	143
15.4. Raumtemperatur-PDS von Thymolblau $^{2-}$ .	144
15.5. Kryogenes Übersichtsspektrum von Bromkresolgrün $^{2-}$ .	146
15.6. Kryogenes PDS von Bromkresolgrün $^{2-}$ .	147
15.7. He-Tagging PDS von Bromkresolgrün $^{2-}$ .	148
15.8. Berechnete elektronische Anregungsspektren der untersuchten Farbstoffdianionen.	149
15.9. PES der Phenolrotdianionen.	152
15.10. PES der Kresolpurpurdianionen.	153
15.11. PES der Thymolblaudianionen.	154
15.12. PES der Bromthymolblaudianionen.	155
15.13. PES der Bromkresolgründianionen.	156
A.1. Orbitrap-Massenspektrum der freien OBBPS-Base.	171
A.2. Laserleistungsabhängigkeit der Dissoziation von $\text{Pd}_2\text{OBBPS}$ in den Ladungszuständen 3- und 4-.	171
A.3. Q-Banden von Chlorophyll a und Chlorophyll b.	172

A.4. Kinetische Energie der Photoelektronen aus den Hexaanionen der freien OBBPS-Base zur Bestimmung der RCB. . . . .	173
A.5. Zusätzliche PES-Messungen am $\text{Pd}_2\text{OBBPS}^{6-}$ . . . . .	173
A.6. Kinetische Energie der Photoelektronen aus $[\text{Ag}_{29-x}\text{Au}_x(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ ( $x = [0,2,3]$ ). . . . .	174
A.7. Kinetische Energie der Photoelektronen aus $[\text{Ag}_{17}(\text{CBT})_{12}]^{3-}$ . . . . .	174
A.8. Kinetische Energie der Photoelektronen aus $[\text{Ag}_{16}\text{Au}(\text{CBT})_{12}]^{3-}$ . . . . .	175
A.9. Kinetische Energie der Photoelektronen aus $[\text{Ag}_{13}\text{Cu}_4(\text{CBT})_{12}]^{3-}$ . . . . .	175
A.10. Absorptionsspektren von $[\text{Ag}_{17}(\text{CBT})_{12}]^{3-}$ und den Derivaten in DCM. . .	176
A.11. Zerfallskurve des $\text{H}[\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{5-}$ als Funktion der relativen Intensität des entstehenden $\text{H}[\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{4-}$ . . . . .	177
A.12. Kinetische Energie der Photoelektronen aus $\text{K}_2[\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{4-}$ . . . . .	177
A.13. Massenspektrum der beobachteten $\gamma$ -CD-Komplexe. . . . .	178
A.14. Ionenmobilitätsmessungen an den $\gamma$ -CD-Komplexen der POM-Hexaanionen. .	179
A.15. Berechnete Strukturen der beobachteten $\gamma$ -CD-Komplexe der POM-Hexaanionen. . . . .	180
A.16. Photoelektronenspektrum von $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}(\gamma\text{-CD}_2)]^{6-}$ bei einer Anregungswellenlänge von 211 nm. . . . .	180
A.17. Kinetische Energie der Photoelektronen der Kresolpurpurdianionen bei einer Anregung bei 270 nm. . . . .	181
A.18. Kinetische Energie der Photoelektronen der Thymolblaudianionen bei einer Anregung bei 270 nm. . . . .	181
A.19. Kinetische Energie der Photoelektronen der Bromthymolblaudianionen bei einer Anregung bei 270 nm. . . . .	182



# Tabellenverzeichnis

12.1. Vergleich der Soret-Banden-Absorption der gemessenen Porphyrine. . .	90
12.2. Vergleich der Q-Banden-Absorption der gemessenen Porphyrine. . . . .	93
12.3. Vergleich der Photoelektronenspektren der kovalent gebundenen Porphyrindimere. . . . .	103
13.1. Vergleich der gemessenen PES von Ag <sub>17</sub> , Ag <sub>16</sub> Au und Ag <sub>13</sub> Cu <sub>4</sub> . . . . .	124
14.1. Vergleich der gemessenen PES an POMs und POM(CD)-Komplexen. . . .	139
15.1. Vergleich der berechneten und gemessenen Anregungen der untersuchten Farbstoffdianionen. . . . .	150
15.2. Vergleich der berechneten und gemessenen Übergangsenergien bei den Farbstoff-PES. . . . .	158



## **Teil I.**

### **Einleitung**



# 1. Einleitung

Die Untersuchung der Wechselwirkung von Materie mit Licht ermöglicht die Bestimmung einer Vielzahl von Stoffeigenschaften. Klassische spektroskopische Methoden zur Untersuchung von Molekülen und Ionen in kondensierter Phase weisen jedoch den Nachteil auf, dass die Absorptionen von der Umgebung des Analyten maßgeblich beeinflusst werden. Messungen erlauben es also nicht, intrinsische Eigenschaften der betrachteten Analyten zu ermitteln. Diese sind durch die kontinuierliche Weiterentwicklung quantenmechanischer Rechenmethoden zunehmend leichter vorherzusagen. Zur Verifizierung der Ergebnisse solcher Rechnungen ist es allerdings unerlässlich, experimentelle Daten zu generieren, die möglichst direkt vergleichbar sind.

Um einen Analyten unabhängig von seiner Umgebung zu betrachten, gibt es eine Fülle verschiedener Möglichkeiten. In dieser Arbeit werden Ionen in der Gasphase untersucht, wo sie nicht nur keine Lösungsmittel- oder Kristallgitterumgebung aufweisen, sondern auch so weit voneinander entfernt sind, dass sie sich nicht gegenseitig beeinflussen. Die Überführung von geladenen Teilchen in die Gasphase gelingt mit einer Elektrosprayionisationsquelle, deren Entwicklung im Jahr 2002 durch einen Nobelpreis ausgezeichnet wurde.<sup>[1]</sup> Sie erlaubt es, auch sehr große Ionen ohne signifikante Fragmentierung aus einer Lösung in ein Vakuumsystem zu überführen.

Die Manipulation der Flugbahn von geladenen Teilchen in der Gasphase wird durch elektrische Felder ermöglicht. Die in dieser Arbeit verwendete Apparatur setzt zusätzlich Quadrupolmassenfilter<sup>[2]</sup> zur Selektion eines spezifischen Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses von Ionen ein. In Kombination mit zwei Ionenmobilitätsspektrometrischen Methoden (Driftzellen-IMS und TIMS)<sup>[3]</sup> ist somit die Selektion einer Ionenspezies auch dann möglich, wenn mehrere Strukturisomere vorliegen.

Ziel dieser Arbeit ist die spektroskopische Untersuchung selektierter mehrfach geladener Anionen (sog. Multianionen). Diese bilden ein faszinierendes Forschungsgebiet, da sie in der Gasphase im Gegensatz zur kondensierten Phase keine Ladungsstabilisierung durch ihre Umgebung erfahren. Dennoch können in der Gasphase hochgeladene Multianionen existieren, deren genauere Untersuchung zeigt, dass sie metastabil gegenüber Elektronenverlust sind.<sup>[4,5]</sup>

Die Existenz solcher Ionen wirft die Frage auf, wie es möglich ist, dass diese beim Übergang in die Gasphase keine Elektronen verlieren und somit beobachtet werden können. Die Erklärung beruht auf der simplen Tatsache, dass Multianionen auch nach Elektronenverlust noch eine negative Ladung aufweisen. Die naheliegende Vorstellung, dass diese negative Restladung lediglich zur Abstoßung des Elektrons beiträgt, ist nicht zutreffend. Stattdessen sorgt diese für die sogenannte repulsive Coulomb-Barriere.<sup>[6]</sup> Diese wirkt auch auf Elektronen, die an das Ion gebunden sind und muss vor dem Austritt überwunden werden. Ist sie groß genug, sorgt sie dafür, dass metastabile Multianionen auch in der Gasphase, also vollständig durch sich selbst stabilisiert, vorliegen können.<sup>[4,5]</sup>

Die Grundlage der Untersuchung der Bindungssituation von Elektronen ist der von Albert Einstein beschriebene photoelektrische Effekt, bei dem die Differenz zwischen der gequantelten Energie eingestrahelter elektromagnetischer Strahlung und der kinetischen Energie der ausgelösten Elektronen als deren Bindungsenergie erkannt wurde.<sup>[7]</sup> Dieser zunächst an Metalloberflächen untersuchte Effekt kann auch an isolierten Molekülen oder Ionen im Hochvakuum beobachtet werden. In dieser Umgebung ist es gleichzeitig deutlich leichter, die herausgelösten Elektronen auf ihre Energie zu untersuchen, da sie sich weitestgehend stoßfrei bewegen können. Neben dem in dieser Arbeit verwendeten Flugzeitansatz<sup>[8]</sup> existiert eine Reihe anderer experimenteller Methoden zur Bestimmung von kinetischen Energien über die entsprechenden Trajektorien in elektrischen oder magnetischen Feldern.

In dieser Arbeit konnten mehrere dieser metastabilen Multianionen untersucht werden, die negative Elektronenbindungsenergien von bis zu  $-2,58$  eV (im  $\text{K}[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{5-}$ ) aufweisen. Das entspricht der Energie, die von einem Photon mit einer Wellenlänge von  $481$  nm übertragen wird.

Neben den zentralen photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen können Multianionen auch auf ihr Absorptionsverhalten in der Gasphase untersucht werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird dieses entgegen der klassischen Vorstellung von Absorptionsspektroskopie nicht anhand der Abnahme der Lichtintensitäten gemäß Lambert-Beer<sup>[9]</sup>, sondern durch Betrachtung der Auswirkung von Licht auf die Anzahl einer selektierten Ionensorte analysiert, weil die Abschwächung des Lichts unmessbar klein wäre.

Multianionen eignen sich hervorragend für die Untersuchung ihres Dissoziationsverhaltens bei Lichtabsorption, da sie mit dem Verlust eines Elektrons einen leicht zugänglichen Fragmentationskanal besitzen. Durch die zusätzlich vorhandene Barriere steht dieser im sichtbaren Bereich des Lichts häufig erst nach der ersten Absorption eines Photons zur Anregung eines elektronisch angeregten Zustands zur Verfügung. Dadurch lässt sich die Position des angeregten Zustands genau bestimmen. Diese Methode wird Photodissoziationspektroskopie genannt und ermöglicht die Aufnahme von Absorptionsspektren in der Gasphase.

Zusätzlich zu den experimentell relativ leicht zugänglichen Raumtemperaturphotodissoziationsspektren konnten im Rahmen dieser Arbeit erstmals Photodissoziationsspektren von Multianionen bei äußerst niedrigen Temperaturen unter  $4$  K aufgenommen werden. Hierzu kam eine zweite Apparatur<sup>[10]</sup> zum Einsatz, die über eine heliumgekühlte Quadrupolionenfalle verfügt. Ein solcher Messaufbau garantiert die Anregung aus dem elektronischen Schwingungsgrundzustand und reduziert die Linienverbreiterung aufgrund des Dopplereffekts durch Verringerung der kinetischen Energie der betrachteten Ionen unter die Linienbreite des Laserpulses.<sup>[10,11]</sup>

Im Folgenden wird zunächst ein Überblick über die experimentellen und theoretischen Grundlagen des verwendeten Messaufbaus gegeben, bevor die Ergebnisse der Messungen detailliert diskutiert werden. Bei den untersuchten Systemen handelt es sich um kovalent gebundene Porphyrindimermultianionen, Polyoxometallatmultianionen und deren Cyclodextrin-Komplexe, ligandenstabilisierte Edelmetallclustermultianionen sowie eine Reihe von Triphenylmethanfarbstoffdianionen.

## **Teil II.**

# **Experimentelle und theoretische Grundlagen**





## 2. Ionenerzeugung

Die Untersuchung von neutralen Molekülen in der Gasphase unterliegt der Limitierung, dass ihre Flugbahn nicht trivial manipuliert werden kann. Es ist außerdem nur schwer möglich, verschiedene Arten von Molekülen voneinander zu trennen. Diese experimentellen Schwierigkeiten lassen sich durch die Untersuchung von Molekülionen anstelle der neutralen Moleküle überwinden. Sie können durch elektrische Felder manipuliert und somit gelenkt und getrennt werden. Zur Erzeugung der Ionen stehen verschiedene Methoden zur Verfügung, die unterschiedliche Stärken und Schwächen aufweisen und entsprechend der Anforderungen des jeweiligen Experiments gewählt werden können. Zu den gebräuchlichsten Methoden zählen Elektronenstoßionisation (EI), Elektrosprayionisation (ESI) und Matrix-Assistierte Laser Desorptions Ionisation (MALDI). Auf die für diese Arbeit genutzte Elektrosprayionisation wird im Weiteren näher eingegangen.

### 2.1. Elektrosprayionisation

Bei der Elektrosprayionisation (ESI) handelt es sich um eine sanfte Ionisationsmethode, die es ermöglicht, Ionen bei Atmosphärendruck aus einer Lösung in die Gasphase zu überführen.<sup>[12]</sup> Dabei treten nur selten Fragmentierungsprozesse auf. Typischerweise liegen die Ionen schon in der verwendeten Lösung vor und müssen lediglich in die Gasphase überführt werden. Verwendete Lösungen haben niedrige Konzentrationen (etwa  $1 \text{ mmol L}^{-1}$ ), um ein Verstopfen der Kapillaren durch Kristallbildung zu vermeiden. Der Aufbau einer ESI-Ionenquelle ist schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt.

In einer Elektrosprayquelle wird eine Lösung der Analytione durch eine Sprühkapillare aus Metall geleitet. Dafür wird normalerweise eine Spritzenpumpe eingesetzt, die einen konstanten Lösungsfluss von typischerweise  $30 \text{ } \mu\text{L h}^{-1}$  bis  $200 \text{ } \mu\text{L h}^{-1}$  gewährleistet. Die Spitze der Sprühkapillare ist 1 cm bis 2 cm von einer Transferkapillare entfernt, durch welche die Ionen in das Vakuumsystem überführt werden. Bei den meisten Aufbauten befinden sich Sprüh- und Transferkapillare im  $120^\circ$  Winkel zueinander, um ein direktes Einsprühen des Lösungsmittels zu verhindern. Die Transferkapillaren sind häufig zusätzlich mit einer elektrischen Heizung versehen.

Zur Erzeugung von Ionen, beziehungsweise deren Trennung vom Lösungsmittel, muss zwischen Sprühkapillare und Transferkapillare eine Spannung angelegt werden, deren Vorzeichen der Ladung der gewünschten Ionensorte entspricht. Der austretende Flüssigkeitsstrahl bildet dann im elektrischen Feld der Quelle einen Konus, der Taylor-Konus<sup>[13]</sup> genannt wird. Aus diesem treten geladene Flüssigkeitströpfchen aus, die durch das Verdampfen von Lösungsmittelmolekülen stetig kleiner werden. Die Evaporation kann durch ein strömendes Hilfsgas, das neben der Sprühkapillare austritt, unterstützt werden, um

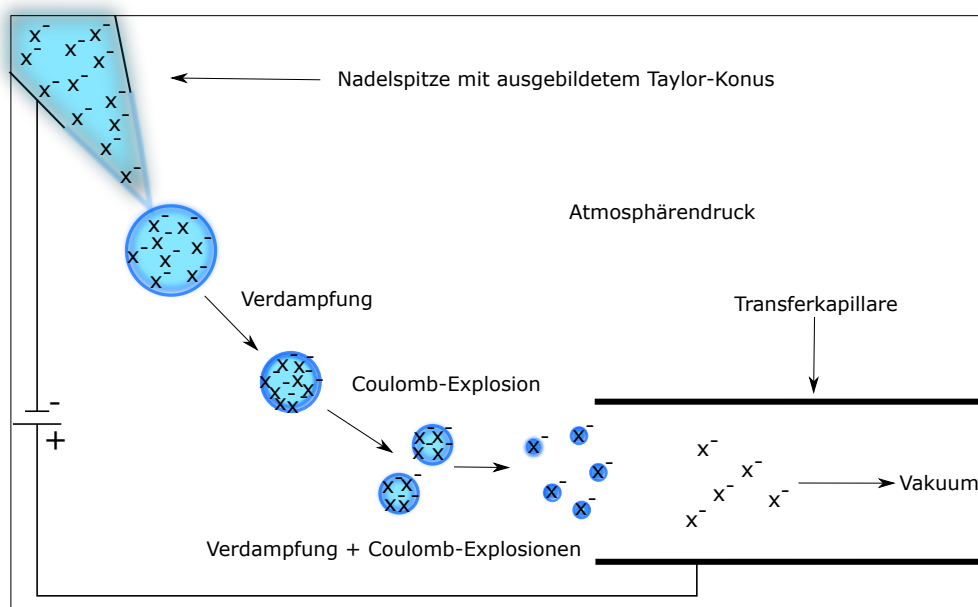


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung einer ESI-Quelle und der darin ablaufenden Prozesse. Lösungsmittelmoleküle verdampfen von der Tropfenoberfläche und kleinere Tröpfchen entstehen durch Coulomb-Explosionen bis schließlich freie Ionen vorliegen.

den Wärmeverlust durch den Verdampfungsprozess auszugleichen. Durch das Schrumpfen der Tropfen erhöht sich deren Ladungsdichte. Das Unterschreiten des Rayleigh-Limits<sup>[14]</sup>

$$q = \sqrt{16\pi\sigma r^3}, \quad (2.1)$$

führt zur Coulomb-Explosion. Dabei ist  $q$  die Ladung des Tropfens,  $\sigma$  die Oberflächenspannung und  $r$  der Tropfenradius. Dieses Limit stellt den Punkt dar, an dem die Oberflächenspannung der Flüssigkeit nicht mehr ausreicht, um die elektrostatische Abstoßung der Ionen zu kompensieren. Die Coulomb-Explosion sorgt für die Erzeugung weiterer kleinerer Tröpfchen, die schließlich wieder die oben genannten Prozesse durchlaufen.

Die Erzeugung lösungsmittelfreier Ionen aus den Tröpfchen kann mit zwei Modellen erklärt werden, die je nach Ionensorte besser geeignet sind, die tatsächlichen Gegebenheiten zu beschreiben. Beim *Charged Residue Model*<sup>[1]</sup> (Deutsch: Modell des geladenen Rückstands) wird davon ausgegangen, dass nach genügend aufeinanderfolgenden Coulomb-Explosionen zuletzt nur noch einzelne Ionen übrig bleiben. Das *Ion Evaporation Model*<sup>[15]</sup> (Deutsch: Modell der Ionenverdampfung) geht hingegen davon aus, dass bei hoher Oberflächenladung und kleinen Tröpfchen Ionen direkt von der Oberfläche in die Gasphase übergehen können.

## 2.2. Nano-Elektrosprayionisation

Die Nano-Elektrosprayionisation ist eine Modifikation der herkömmlichen Elektrosprayionisation, bei der außerordentlich geringe Mengen an Analytlösung aufgewandt werden.

Im Gegensatz zur normalen ESI wird eine dünne zugespitzte Glaskapillare als Sprühnadel verwendet, die direkt mit der Analytlösung gefüllt wird. Die Glaskapillare hat an ihrem vorderen Ende eine Öffnung mit einem Durchmesser von etwa 500 nm, durch die im Verlauf eines Messtages etwa 40  $\mu\text{L}$  bis 80  $\mu\text{L}$  fließen können. In Kombination mit niedrigeren Analytkonzentrationen im Bereich von  $\mu\text{mol L}^{-1}$  ergeben sich so verbrauchte Stoffmengen von wenigen Nanomol. An die Glasnadel wird typischerweise eine Sprühspannung von 6 kV bis 8 kV angelegt. Einige Aufbauten weisen außerdem eine Möglichkeit auf, mit einem Stickstoffanschluss den Druck in der Glasnadel zu erhöhen, um die Fließgeschwindigkeit zu regulieren.



## 3. Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie ist eine Methode zur Untersuchung von geladenen Teilchen in der Gasphase. Sie erlaubt es nicht nur, das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von Ionen zu bestimmen, sondern auch Ionen gemäß dessen zu selektieren. Hierdurch ist es möglich, nur Ionen mit dem gleichen Verhältnis zu untersuchen. Für die Massenselektion stehen verschiedene Methoden zur Verfügung. Im Rahmen dieser Arbeit kamen Quadrupolmassenfilter (QMS, Englisch: **Q**uadrupole **M**ass **S**pectrometer) zur Selektion von Ionen und eine hochauflösende Orbitrap zur exakten Massenbestimmung zum Einsatz. Daher werden diese im Folgenden näher betrachtet.

### 3.1. Quadrupolmassenfilter

Quadrupolmassenfilter erlauben es, Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis zu selektieren. Sie bestehen idealerweise aus vier hyperbolischen Stäben, bei denen jeweils die gegenüberliegenden Stäbe das gleiche elektrische Potential besitzen. An diesen wird eine Kombination aus Gleichspannung und radiofrequenter Wechselspannung angelegt.<sup>[16]</sup> Der schematische Aufbau eines QMS ist in Abbildung 3.1 vereinfacht mit runden Stäben dargestellt. Die angelegten Potentiale ergeben sich als

$$\Phi_0 = \pm(U + V \cdot \cos(\omega t)), \quad (3.1)$$

wobei  $U$  die Gleichspannungskomponente,  $V$  die Amplitude der Wechselspannung und  $\omega$  deren Frequenz ist.

Im erzeugten elektrischen Feld erfahren die Ionen, welche sich in  $z$ -Richtung bewegen, eine abwechselnde Anziehung und Abstoßung durch die Potentiale der Stäbe. Dies sorgt dafür, dass die Ionen in überlagerte Schwingungen entlang der  $x$ - und  $y$ -Achse versetzt werden. Die Amplitude der Schwingung ist abhängig von ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis. In einem 20 cm langen Quadrupol durchlaufen Ionen hierbei abhängig von ihrer kinetischen Energie etwa 100 Schwingungen.<sup>[16]</sup> Ist die Amplitude der Schwingung zu groß, treffen die Ionen auf die Oberfläche eines Stabes, werden dadurch entladen und nicht mehr transmittiert. Dies erlaubt eine Massenselektion durch den Quadrupol. Mathematisch lässt sich die Bewegung der Ionen im Feld als Schwingung in  $x$ - und  $y$ -Richtung separieren, was die Beschreibung durch zwei Gleichungen ermöglicht:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{ze}{mr_0^2} \cdot (U + V \cdot \cos(\omega t))x = 0 \text{ und} \quad (3.2)$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} - \frac{ze}{mr_0^2} \cdot (U + V \cdot \cos(\omega t))y = 0. \quad (3.3)$$

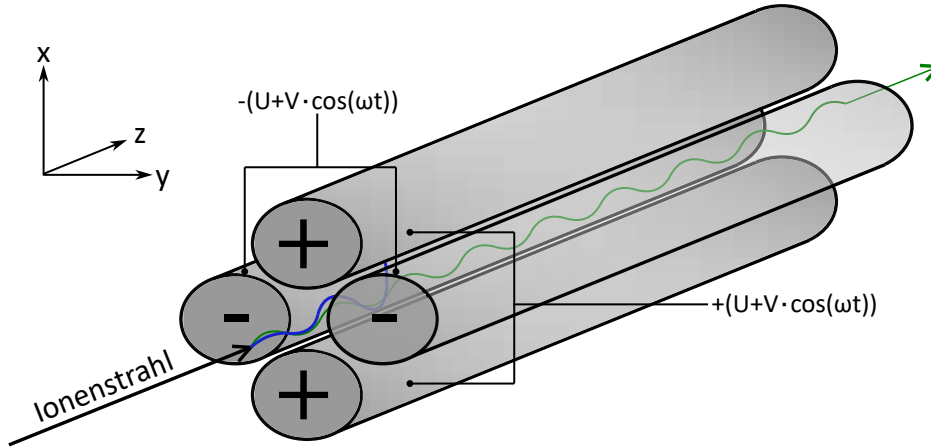


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung eines Quadrupolmassenfilters. Dargestellt ist eine stabile Ionentrajektorie in grün und eine instabile in blau.

Hierbei ist  $z$  die Ladungszahl der Ionen,  $e$  die Elementarladung,  $m$  die Ionenmasse und  $r_0$  der Abstand der gegenüberliegenden Stäbe. Differentialgleichungen dieser Art werden als Mathiesche Differentialgleichungen bezeichnet und können analytisch gelöst werden.<sup>[17]</sup> Hierzu werden zunächst die folgenden Substitutionen durchgeführt:

$$\tau = \frac{\omega t}{2}, \quad (3.4)$$

$$a_x = -a_y = \frac{4zeU}{m\omega^2 r_0^2} \text{ und} \quad (3.5)$$

$$q_x = -q_y = \frac{2zeV}{m\omega^2 r_0^2} \quad (3.6)$$

Daraus ergibt sich

$$\frac{d^2x}{d\tau^2} + (a_x + 2q_x \cdot \cos(2\tau))x = 0 \text{ und} \quad (3.7)$$

$$\frac{d^2y}{d\tau^2} + (a_y + 2q_y \cdot \cos(2\tau))y = 0. \quad (3.8)$$

Trägt man die beiden enthaltenen Parameter  $a_x$  und  $q_x$  gegeneinander auf, erhält man ein Stabilitätsdiagramm (siehe Abbildung 3.2). Im Diagramm sind Trajektorien, die in nur einer der beiden Raumrichtungen stabil sind, in gelb und blau dargestellt. In der Abbildung sind die Stabilitätsbereiche, in denen beide Trajektorien stabil sind und somit eine Transmission möglich ist, in grün dargestellt. Um sie hervorzuheben, sind einige dieser Bereiche zusätzlich mit römischen Ziffern beschriftet.

Der Stabilitätsbereich I, der häufig zur Massenselektion mit Quadrupolen genutzt wird, ist in Abbildung 3.3 vergrößert dargestellt. In dieser Abbildung sind außerdem zwei Arbeitsgeraden eingezeichnet. Diese stellen jeweils ein konstantes Verhältnis zwischen den beiden Stabilitätsparametern dar. Die Breite  $\Delta q$ , in der der Stabilitätsbereich von der Arbeitsgerade geschnitten wird, ist dabei ein Maß für das Auflösungsvermögen des

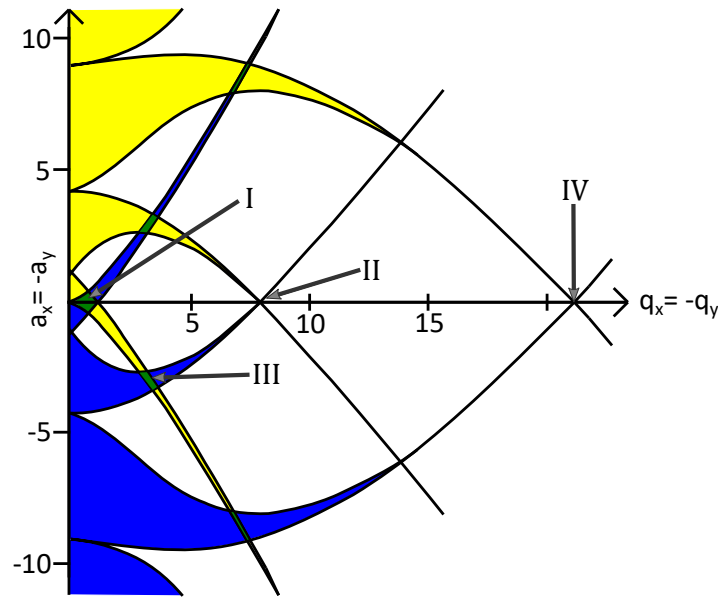


Abbildung 3.2.: Darstellung des Stabilitätsdiagramms eines Quadrupols. Die farblich markierten Bereiche stellen stabile Trajektorien in  $x$ - (gelb) und  $y$ -Richtung (blau) sowie in beiden Raumrichtungen (grün) dar. Einige grüne Bereiche sind mit Pfeilen hervorgehoben und nummeriert. Die Darstellung ist [18] nachempfunden.

Massenfilters. Eine theoretisch unendlich große Auflösung wird für  $\Delta q = 0$  erreicht. Dies ist am Schnittpunkt der Arbeitsgeraden A mit der Spitze des Stabilitätsbereichs I verwirklicht. Das Verhältnis von  $\frac{a_x}{q_x} = \frac{2U}{V}$  ist hierbei  $\frac{0,237}{0,706} = 0,336$ . In diesem Fall kann nur exakt eine Masse transmittiert werden, wodurch die nominelle Transmission auf null absinkt. In einem realen Quadrupol ist diese Auflösung endlich, da unendlich lange Stäbe, die für die Lösung angenommen werden, nicht existieren. Auch Feldinhomogenitäten sorgen für eine Verringerung der tatsächlich erreichbaren Auflösung. Quadrupole werden typischerweise bei Einheitsauflösung betrieben (also  $R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{m}{z}$ ). Für hochauflösende QMS werden Auflösungen bis zur zehnfachen Einheitsauflösung, also einigen tausend bei mittleren Ionenmassen von einigen hundert, erreicht.<sup>[16]</sup> Die Arbeitsgerade B veranschaulicht eine niedrigere Auflösung, wie sie in dieser Arbeit Verwendung findet. Die drei eingezeichneten Massen sind aufsteigend benannt ( $m_1 < m_2 < m_3$ ). Nur für Ionen mit  $m_2$  ist die Trajektorie in beide Raumrichtungen stabil. Ionen mit  $m_3$  sind zu schwer und in  $x$ -Richtung instabil, während Ionen mit  $m_1$  zu leicht sind und in  $y$ -Richtung instabil sind.

Um mit dem vorgestellten Aufbau ein Massenspektrum aufzunehmen, müssen die Parameter des Quadrupols über den gesamten Massenbereich verstellt werden, während kontinuierlich das transmittierte Ionensignal gemessen wird. Hierzu werden beide Spannungen simultan unter Beibehaltung des  $a/q$ -Verhältnisses verändert. Im Vergleich zu anderen massenspektrometrischen Methoden ist dieses Verfahren somit relativ langsam.

Durch einen Verzicht auf die Gleichspannungskomponente kann ein QMS auch im Ionenführungsmodus (RF-only, nur RadioFrequenz) betrieben werden<sup>[16]</sup>. Die Arbeitsgerade entspricht dann der  $x$ -Achse des Diagramms, da  $a_x = a_y = 0$  gilt. Dies sorgt

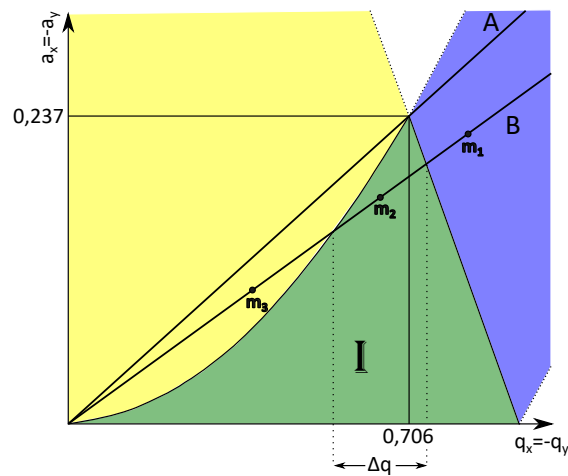


Abbildung 3.3.: Vergrößerung aus Abbildung 3.2. Dargestellt ist der Stabilitätsbereich I in grün und stabile Trajektorien in  $x$ - und  $y$ -Richtung in gelb und blau. Eingezeichnet sind außerdem zwei Beispiele einer Arbeitsgeraden. Die Gerade A stellt die maximal erreichbare Auflösung dar, während B eine reale Arbeitsgerade darstellt. Eingezeichnet sind außerdem die Massen  $m_1 < m_2 < m_3$ . Die Darstellung ist [18] nachempfunden.

dafür, dass alle Ionen über einem kleinsten Masse-zu-Ladungs-Verhältnis, das durch die Radiofrequenzspannung vorgegeben ist, transmittiert werden.



### 3.2. Orbitrap

Ein Orbitrap-Massenspektrometer wurde im Rahmen dieser Arbeit zur Aufnahme von hochauflösenden Massenspektren verwendet. Dabei handelt es sich um das Modell TLQ ETD von Thermo Fisher Scientific<sup>[19]</sup>, das eine maximale Massenauflösung von  $\frac{m}{\Delta m} = 150\,000$  erreicht. Zusätzlich zur hohen Auflösung ermöglicht diese Art des Massenspektrometers die gleichzeitige Massenbestimmung aller gespeicherten Ionen.

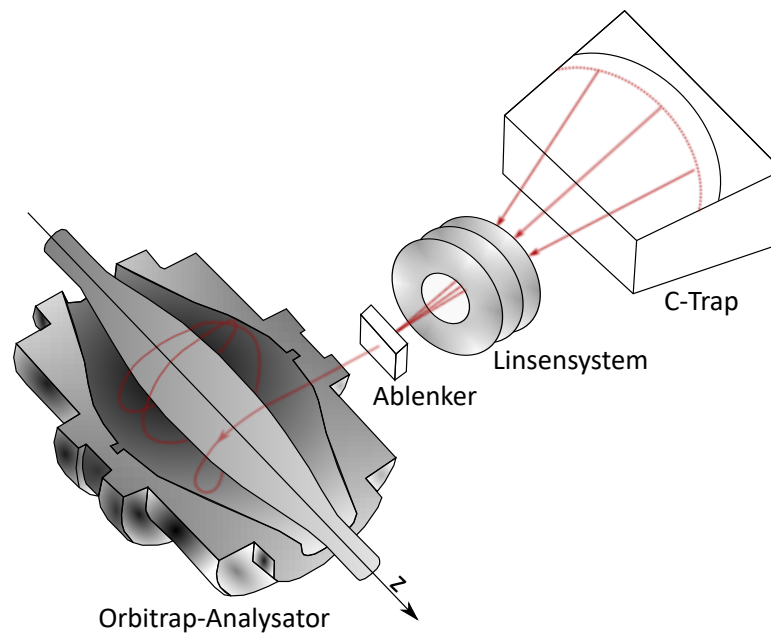


Abbildung 3.4.: Schematische Darstellung eines Orbitrap-Massenspektrometers. Die Abbildung ist [19] nachempfunden.

Die zu analysierenden Ionen werden von einer ESI-Quelle in die Gasphase überführt. Hinter der Transferkapillare durchlaufen sie zunächst einen Quadrupolmassenfilter. Anschließend wird ihre kinetische Energie durch Stöße mit Stickstoff in einer gekrümmten linearen Ionenfalle (Englisch *curved linear trap*, C-Trap) reduziert. Aus dieser werden die Ionen ausgeworfen, woraufhin sie ein Linsensystem durchlaufen und schließlich in den Analysator injiziert werden. Eine schematische Darstellung des Analysators ist in Abbildung 3.4 zu sehen. Dieser besteht aus einer zentralen spindelförmigen Elektrode, die von zwei Halbschalenelektroden umgeben ist. Dieser Aufbau stellt eine elektrostatische Ionenfalle dar, bei der Ionen von der Zentralelektrode angezogen werden und durch ihre Trägheit auf eine stabile Umlaufbahn gelenkt werden. Das effektive Potential in der Falle hat neben der radialen auch eine axiale Komponente<sup>[20]</sup>:

$$U(r, z) = \frac{k}{2} \cdot \left( z^2 - \frac{r^2}{2} \right) + \frac{k}{2} \cdot (R_m)^2 \cdot \ln \left( \frac{r}{R_m} \right) + C. \quad (3.9)$$

Hierbei sind  $r$  und  $z$  die zylindrischen Koordinaten des Analysators, wobei  $z = 0$  die Symmetrieebene ist, die senkrecht zur Spindel steht. Bei  $k$  handelt es sich um die Feldkrümmung, während  $R_m$  der charakteristische Radius ist. Die  $z$ -Komponente des Potentials sorgt dafür, dass die Ionen zusätzlich zu ihrer Umlaufbahn eine Rückstellkraft ins Zentrum des Analysators erfahren. Dies sorgt für helixförmige Flugbahnen, deren  $z$ -Auslenkung als harmonische Schwingung beschrieben werden kann. Ihre Frequenz

$$\omega_z = \sqrt{\frac{kq}{m}}. \quad (3.10)$$

hängt nur von der Feldkrümmung und Masse sowie Ladung der Ionen ab und nicht von deren Absolutgeschwindigkeit.<sup>[20]</sup>

Durch die Axialbewegung der in der Falle befindlichen Ionen entsteht ein Bildstrom, dessen zeitlicher Verlauf nur von der Frequenz  $\omega_z$  abhängt. Das Auslesen des Bildstroms ergibt ein Signal, das elektrisch verstärkt und anschließend über eine schnelle Fouriertransformation (FFT, Englisch: **F**ast **F**ourier **T**ransformation) in die Frequenzdomäne überführt wird. Die Frequenz hängt gemäß Gleichung 3.10 direkt mit dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis zusammen, wodurch eine Berechnung des Massenspektrums möglich ist. Dank der hohen Auflösung ist die Messung der exakten Masse möglich, die über den Massendefekt eine genaue Bestimmung der Summenformel ermöglicht. Weiterhin können Ionenladungen bestimmt werden, sofern die Ionen eine Isotopenverteilung aufweisen, indem die Abstände im Isotopenmuster betrachtet werden.

## 4. Ionenmobilitätsspektrometrie

Unter IonenMobilitätsSpektrometrie (IMS) versteht man analytische Methoden, die zur Untersuchung der Interaktion von elektrisch beschleunigten Ionen mit einem stationären oder fließenden Gas dienen. Mobilitätsspektrometer beruhen darauf, dass Ionen Stöße mit dem Gas durchführen und dadurch, abhängig von der gewählten Methode, abgebremst oder beschleunigt werden. Die Anzahl der Stöße ist dabei abhängig von der Größe der Ionen, wodurch sich diese voneinander trennen lassen. Im Folgenden werden die verwendeten Arten der IMS beschrieben.

### 4.1. Funktionsweise einer Driftzelle

Bei der Driftzellen-Ionenmobilitätsspektrometrie werden gepulste Ionenpakete durch ein elektrisches Feld in einer Zelle mit bekannter Länge beschleunigt.<sup>[21]</sup> Die Zelle ist mit einem stationären inerten Stoßgas (typischerweise Stickstoff oder Helium) bei einem bekannten Druck gefüllt. In der verwendeten Apparatur kommen Helium-Drücke im einstelligen Millibarbereich zum Einsatz. Das elektrische Feld wird durch eine Potentialdifferenz zwischen Eingang und Ausgang der Driftzelle erzeugt und durch Ringelektroden aufrechterhalten, die über konstante Widerstände miteinander verbunden sind. Zusätzlich schirmen die Ringelektroden äußere Störfelder ab. Stöße mit dem Stoßgas bremsen die Ionen entgegen ihrer Beschleunigungsrichtung ab. Die Anzahl der Stöße ist dabei maßgeblich von der Größe der Stoßpartner abhängig. Effektiv gleicht die Abbremsung durch die Stöße die Beschleunigung durch das elektrische Feld aus. Daher bewegen sich die Ionen näherungsweise mit einer konstanten Driftgeschwindigkeit  $v_{\text{drift}}$ , die von ihrer Ladung und Größe abhängt. Sie kann aus der Driftzeit  $t_{\text{drift}}$ , welche Ionen zum Durchqueren der Zelle benötigen, und der Länge  $L$  der Zelle bestimmt werden. Anschließend lässt sich die stoßgasabhängige Mobilität

$$K = \frac{v_{\text{drift}}}{E} = \frac{L}{E \cdot t_{\text{drift}}}. \quad (4.1)$$

der Ionen in einem bekannten elektrischen Feld  $E$  definieren.<sup>[3]</sup>

Kleinere Ionen, die weniger Stöße durchführen, haben eine größere Driftgeschwindigkeit und damit eine größere Mobilität als sperrigere Ionen. Da die Mobilität auch druck- und temperaturabhängig ist, muss sie zur Bestimmung absoluter Stoßquerschnitte gemäß

$$K_0 = K \cdot \frac{T_0}{T} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (4.2)$$

normalisiert werden.<sup>[3]</sup>  $T$  und  $p$  sind hierbei Druck und Temperatur des Experiments, während  $T_0$  und  $p_0$  Druck und Temperatur bei Standardbedingungen sind.  $K_0$  wird auch

als reduzierte Mobilität bezeichnet und kann verwendet werden, um den Stoßquerschnitt (CCS, englisch: Collision Cross Section)<sup>[22]</sup>

$$\Omega = \frac{\frac{3}{16}ze\sqrt{\frac{2\pi}{\mu k_b T}}}{N_0 K_0}. \quad (4.3)$$

der Ionen zu berechnen, wobei  $\mu$  die reduzierte Masse der Stoßpartner (Analytionen und Stoßgas),  $k_b$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die Temperatur der Driftregion,  $z$  die Ladungszahl,  $e$  die Elementarladung und  $N_0$  die Dichte des Stoßgases ist. Gleichung 4.3 wird als Mason-Schamp-Gleichung bezeichnet.

Die grundsätzliche Funktionsweise einer Driftzelle ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

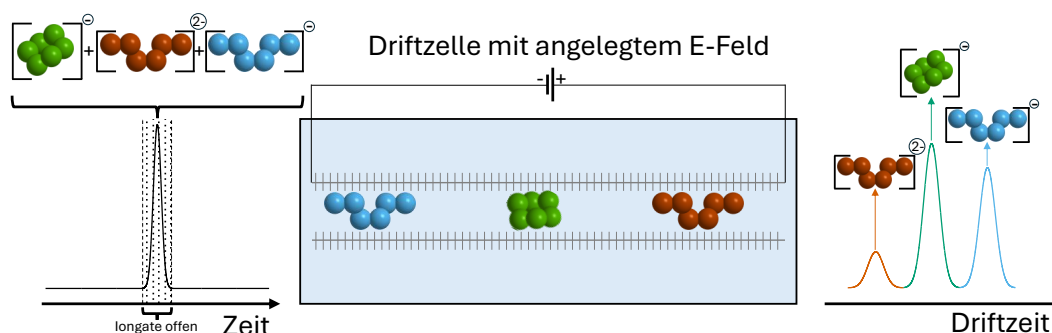


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung der Funktionsweise einer Driftzelle. Die Ionen werden durch das Öffnen des *longates* als zeitlich schmales Ionenpaket in die Driftzelle eingepulst. Die in grün dargestellten kompakteren Ionen durchqueren die Driftzelle schneller als die größeren blauen Ionen. Zweifach geladene Ionen der blauen Spezies sind in rot dargestellt und durchqueren die Driftzelle aufgrund ihrer Ladung am schnellsten.

Die Detektion der Ionen liefert eine Ankunftszeitverteilung. Diese ermöglicht durch Kalibrierung mit Ionen bekannter Mobilitäten die Ermittlung der Ionenmobilität. Aus der Mobilität lässt sich dann nach Gleichung 4.3 der Stoßquerschnitt ermitteln. Hierbei ist zu beachten, dass der Stoßquerschnitt maßgeblich vom verwendeten Stoßgas abhängt und somit keine intrinsische Eigenschaft des Stoffes darstellt. Das Auflösungsvermögen  $R_{DZ}$  der in dieser Arbeit verwendeten Driftzelle (definiert als  $\frac{K}{\Delta K}$ ) ist mit etwa 30 relativ klein. Es lässt sich aus den Geräteparametern berechnen:<sup>[23]</sup>

$$R_{DZ} = \sqrt{\frac{qLE}{16 \cdot \ln 2 \cdot k_B T}}. \quad (4.4)$$

Dabei ist  $L$  die Driftstrecke und  $q$  die Ladung der betrachteten Ionen. Die verwendete Driftzelle ist 80 cm lang und es kommen elektrische Felder von etwa  $800 \text{ V m}^{-1}$  zum Einsatz. Höhere Felder sind aufgrund der niedrigen Durchschlagfestigkeit von Helium<sup>[24]</sup> nicht erreichbar.

## 4.2. Funktionsweise eines TIMS-Tunnels

Eine andere Methode zur Bestimmung von Stoßquerschnitten ist die Verwendung eines Trapped Ion Mobility Spectrometers (TIMS, Deutsch: Ionenfallen-Mobilitätsspektrometer). Ein TIMS ermöglicht im Vergleich zum Driftzellspektrometer höhere IMS-Auflösungen bei deutlich kompakterer Bauweise. Es besteht aus einem Stapel von elektrostatischen Linsen, die einen Tunnel bilden, in den die Ionen eingepulst werden. Eine einstellbare Druckdifferenz erzeugt einen laminaren Trägergasstrom, der die Ionen tiefer in den Tunnel drückt.<sup>[25]</sup> An diesen ist eine RF-Spannung zur Fokussierung der Ionen auf der  $z$ -Achse angelegt. Zusätzlich wird durch die elektrostatischen Linsen ein elektrisches Feld ausgebildet, das eine dem Trägergasstrom entgegengesetzte Kraft auf die Ionen ausübt. Dieses Feld weist durch geeignete Wahl der Widerstände zwischen den Elektroden einen linearen Feldgradienten auf. Dadurch steigt die Kraft, welche die Ionen erfahren, mit ihrer Position auf der  $z$ -Achse an. Das Prinzip ist in Abbildung 4.2 veranschaulicht. Abhängig von Ladung und Stoßquerschnitt der Ionen werden diese unterschiedlich weit in den Tunnel gedrückt. An der Gleichgewichtspostition gilt mit der Definition der Mobilität  $K$  aus Abschnitt 4.1

$$0 = \vec{v}_{\text{drift}} + \vec{v}_{\text{Gas}} = K \cdot \vec{E}(z) + \vec{v}_{\text{Gas}}, \quad (4.5)$$

wobei  $\vec{v}_{\text{drift}}$  die Driftgeschwindigkeit der Ionen,  $\vec{v}_{\text{Gas}}$  die Gasgeschwindigkeit und  $\vec{E}(z)$  das elektrische Feld an der Position  $z$  ist. Dies sorgt dafür, dass Ionen mit größeren Stoßquerschnitten  $\Omega$  eine Gleichgewichtsposition tiefer im Tunnel einnehmen, da deren niedrige Mobilität ein größeres elektrisches Feld erfordert, um die Gleichgewichtsbedingung herzustellen.

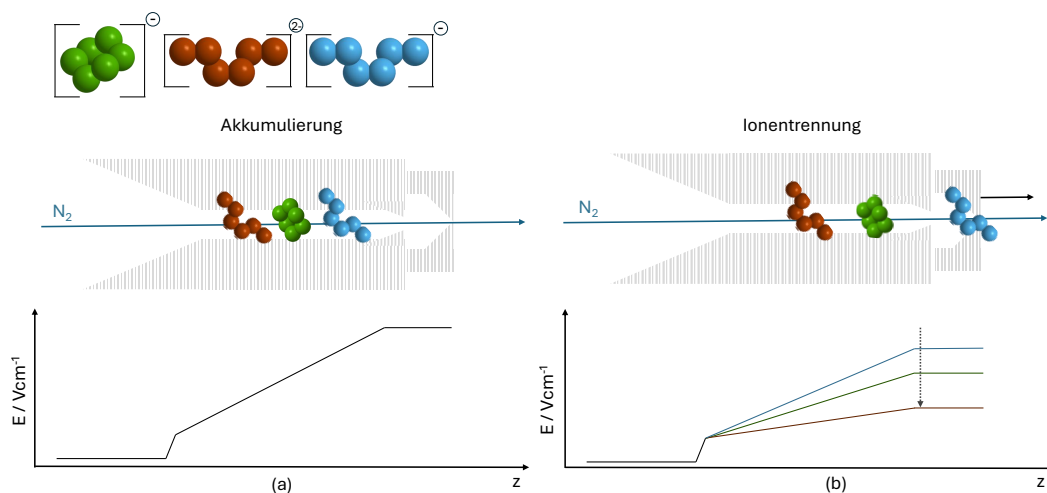


Abbildung 4.2.: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines TIMS-Tunnels. Ionen werden von einem Stickstoffstrom in das elektrische Feld des Tunnels gedrückt, das einen linearen Feldgradienten aufweist. Sie werden hier gemäß ihrer Mobilität in einer Gleichgewichtsposition gespeichert (a). Ein zeitlich definiertes Absenken des elektrischen Feldes erlaubt das sukzessive Auswerfen der gespeicherten Ionen (b).

Die Ionen können nun nacheinander ausgeworfen werden, indem das Potential am Ende des Tunnels langsam gesenkt wird, sodass der lineare Feldgradient abflacht. Dadurch werden die Ionen aus dem Tunnel in das Vakuumsystem entlassen, wo sie schließlich nachgewiesen werden. Die Zeit, welche die Ionen benötigen, während dieses Prozesses das Plateau zu erreichen und damit ausgeworfen zu werden, ist<sup>[26]</sup>

$$t_P = \frac{E_0 - E_e}{\beta} = \frac{E_0 - \frac{v_{\text{Gas}}}{K}}{\beta}, \quad (4.6)$$

wobei  $\beta$  die Rate ist, mit der das elektrische Feld abgesenkt wird,  $E_0$  das elektrische Feld am Ende des Tunnels vor der Absenkung und  $E_e$  das elektrische Feld, bei dem die Ionen ausgeworfen werden. Neben  $t_P$  ist auch die Zeit

$$t_T = \sqrt{\frac{2L_P}{K\beta}}, \quad (4.7)$$

die Ionen zur Überquerung des Plateaus brauchen, abhängig von deren Mobilität.<sup>[26]</sup> Hierbei ist  $L_P$  die Länge des Plateaus. Alle weiteren Zeitgrößen sind nur vernachlässigbar von der Mobilität abhängig und werden in einer Kalibrierung erfasst. Für das Auflösungsvermögen eines derartigen IMS-Aufbaus ergibt sich:<sup>[26]</sup>

$$R_{\text{TIMS}} = v_{\text{Gas}} \cdot \sqrt[4]{\frac{2L_P}{\beta}} \cdot \frac{1}{\sqrt[4]{K^3}} \cdot \sqrt{\frac{q}{16 \cdot \ln 2 \cdot k_B T}}, \quad (4.8)$$

wobei  $q$  die Ionenladung ist.

Die Gasgeschwindigkeit ist im Allgemeinen nicht bekannt und muss durch Kalibrierung mit Ionen bekannter Mobilitäten ermittelt werden. In kommerziell verfügbaren TIMS-Tunneln sind typischerweise Gasgeschwindigkeiten  $>100 \text{ m s}^{-1}$  erreichbar, wodurch sich ein hohes Auflösungsvermögen von  $R > 200$  ergibt.<sup>[3]</sup> Der in dieser Arbeit verwendete Selbstbau aus dem Arbeitskreis Kappes<sup>[27]</sup> erreicht bei der Kopplung mit spektroskopischen Methoden Auflösungen von etwa  $R = 60$ . Für die spektroskopische Anwendung muss die Absenkung des Potentials auf einer Zeitskala von 50 ms erfolgen.  $\beta$  ist also relativ groß. Um dennoch eine größtmögliche Auflösung zu erreichen, kann der Feldgradient so flach eingestellt werden, dass im Wesentlichen nur eine Ionensorte im Tunnel akkumuliert wird.

## 5. Lichterzeugung zur Gasphasenspektroskopie

Lichtquellen, die für die in dieser Arbeit verwendeten spektroskopischen Methoden in der Gasphase geeignet sind, müssen einige Anforderungen erfüllen. Zu den relevantesten zählen die Notwendigkeit von hohen Energiedichten, monochromatischer Strahlung und zeitlich scharfen Lichtpulsen. Diese Anforderungen können von gepulsten Lasersystemen erfüllt werden, deren Lichterzeugung auf der stimulierten Emission von Photonen beruht. Ihre Funktionsweise wird im Folgenden näher erläutert. Neben der Erzeugung von laser-spezifischen Wellenlängen werden auch Techniken der Frequenzmischung in optischen Medien zur Erzeugung variabler Wellenlängen dargestellt.

### 5.1. Funktionsweise eines Vier-Niveau-Lasers

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Nd:YAG-Lasern handelt es sich um Vier-Niveau-Laser. Die optisch aktive Komponente sind  $\text{Nd}^{3+}$ -Ionen, die in einem Yttrium-Aluminium-Granat-Gitter ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) zwischen 0,1 % und 1,2 % der  $\text{Y}^{3+}$ -Ionen ersetzen. Ihre vier beteiligten elektronischen Zustände sind in Abbildung 5.1 schematisch dargestellt.

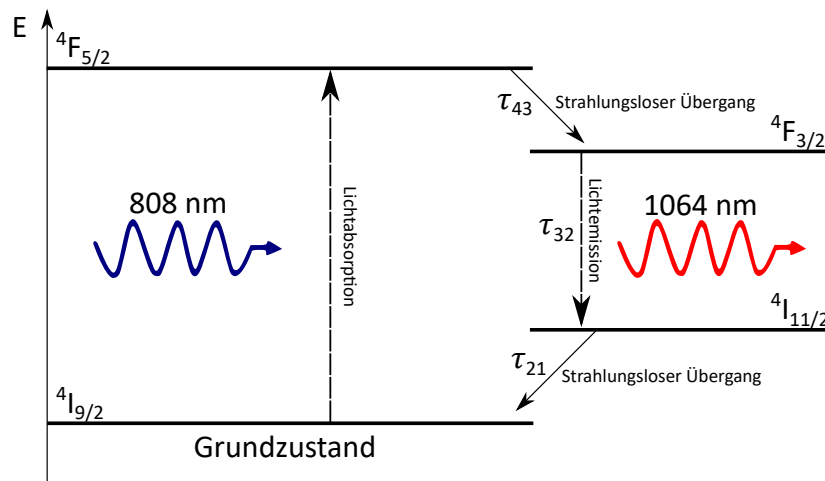


Abbildung 5.1.: Schematische Darstellung eines Vier-Niveau-Lasers am Beispiel des Nd:YAG-Systems. Licht mit einer Wellenlänge von 1064 nm wird durch stimulierte Emission aus dem Zustand  $4F_{3/2}$  erzeugt. Abbildung erstellt in Anlehnung an [28].

Die Anregung vom Grundzustand  $4I_{9/2}$  in das Niveau  $4F_{5/2}$  erfolgt über Lichtabsorption bei 808 nm. Ein anschließender strahlungsloser Übergang überführt das System in

den Zustand  $^4F_{3/2}$ , aus dem durch stimulierte Emission Licht mit einer Wellenlänge von 1064 nm erzeugt wird. Der bei diesem Prozess populierte Zustand  $^4I_{11/2}$  kann dann in kurzer Zeit strahlungslos in den Grundzustand übergehen ( $\tau_{32} \gg \tau_{43} \approx \tau_{21}$ ). Dies ist eine notwendige Voraussetzung, da für den Betrieb des Lasers eine Besetzungsinversion erreicht werden muss, also der Zustand  $^4F_{3/2}$  stärker populierte sein muss als der Zustand  $^4I_{11/2}$ . Dies verhindert, dass mehr Photonen absorbiert als emittiert werden.

Nd:YAG-Laser können sowohl gepulst als auch kontinuierlich betrieben werden. In dieser Arbeit kamen gepulste Laser zum Einsatz, die mit Blitzlampen gepumpt werden. Eine Veranschaulichung ihres Aufbaus findet sich in Abbildung 5.2. Eine Blitzlampe ist eine Glasröhre, die mit Krypton oder Xenon gefüllt ist. Sie ist parallel zum Lasermedium in der Resonatorkammer angeordnet. In ihr wird über eine Reihe von Kondensatoren eine Gasentladung gezündet, die Licht erzeugt, welches das optisch aktive Medium speist und von den Spiegeln an den Enden der Resonatorkammer reflektiert wird. Die Effizienz dieses Prozesses ist mit etwa 3 % relativ niedrig, da die Entladung ein breites Spektrum an Wellenlängen zur Verfügung stellt, von denen nur wenige den Übergang  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$  ermöglichen.<sup>[29]</sup> Die übrige Energie wird in Form von Wärme frei und muss von einem Kühlsystem abgeleitet werden.

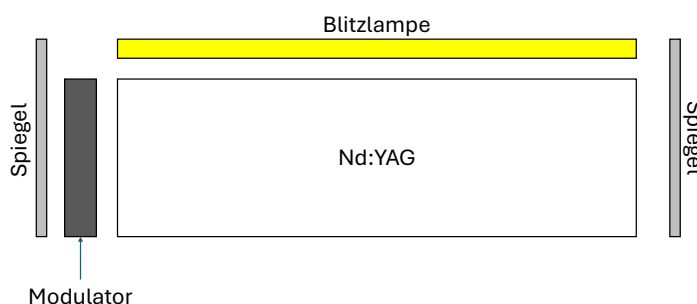


Abbildung 5.2.: Aufbau der Resonatorkammer eines gepulsten Nd:YAG-Lasers, der mit einer Blitzlampe gepumpt wird. Die Blitzlampe ist parallel zum optisch aktiven Medium in die Resonatorkammer eingebettet. Zwei Spiegel reflektieren das Licht innerhalb der Kammer. Ein Modulator ermöglicht die Erzeugung von Nanosekundenlaserpulsen.

Zur Erzeugung von Nanosekundenlaserpulsen befindet sich in der Resonatorkammer ein Modulator zur Güteschaltung (Q-Switch, Englisch: **Quality-Switch**<sup>[30]</sup>). Der Schalter verringert die Güte der Resonatorkammer, indem er die Rückreflexion von Licht, das durch spontane Emission entsteht, in das optisch aktive Medium erschwert. Dadurch wird die stimulierte Emission zunächst verhindert und eine größere Besetzungsinversion durch optisches Pumpen ermöglicht. Zu einem eingestellten Zeitpunkt kann der Modulator dann so umgestellt werden, dass die Reflexion wieder uneingeschränkt möglich ist, wodurch die stimulierte Emission ausgelöst wird. Die erzeugten Pulse besitzen im Vergleich zu kontinuierlicher Laserstrahlung deutlich höhere Energiedichten, was sie spektroskopisch



nützlich macht. Ein weiterer Vorteil ist ihre zeitliche Schärfe, die eine Grundvoraussetzung für die Aufnahme von Flugzeitphotoelektronenspektren ist, da hier der Ablösezeitpunkt der Elektronen bekannt sein muss. Eine Güteschaltung dieser Art erzeugt Pulsbreiten im Nanosekundenbereich.

## 5.2. Photonenkombinationsprozesse

Zur Erzeugung von Photonen unterschiedlicher Wellenlängen sind eine Reihe von Photonenkombinationsprozessen verfügbar. Diese Prozesse sind dem Forschungsbereich der nichtlinearen Optik zugeordnet. Nichtlineare Kristalle sind Kristalle, deren Polarisationsdichte nicht linear von dem elektrischen Feld des Lichts abhängt. Die Abweichung von der Linearität fällt erst bei hohen Energiedichten, wie denen, die von Lasern zur Verfügung gestellt werden, ins Gewicht. Nichtlineare Kristalle können für eine Reihe von Photonenkombinationsprozessen eingesetzt werden, die im Weiteren kurz erläutert werden.

Bei der Frequenzverdopplung (SHG, **S**econd **H**armonic **G**eneration<sup>[31]</sup>) wird ein Kristall genutzt, in dem zwei Photonen zu einem Photon mit doppelter Frequenz kombiniert werden. Dies geschieht, indem der Kristall zeitgleich zwei Photonen absorbiert, wodurch ein virtuelles Niveau angeregt wird, aus dem dann ein Photon emittiert wird. Aus den Photonen eines Nd:YAG-Pumplasers ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ) werden somit Photonen mit einer Wellenlänge von 532 nm erzeugt. Die erzeugte Strahlung bleibt bei diesem Prozess kohärent und behält ihre Polarisation. In Abbildung 5.3 ist ein Energiediagramm des Prozesses dargestellt. SHG-Kristalle dürfen keine Zentrosymmetrie aufweisen.<sup>[31]</sup>

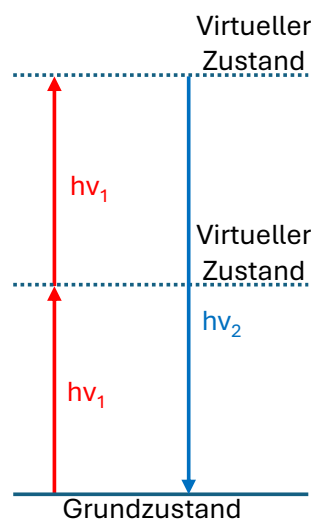


Abbildung 5.3.: Schematische Darstellung der Frequenzverdopplung. Die Schwingungsfrequenz des erzeugten Photons ist  $\nu_2 = 2 \cdot \nu_1$ .

Frequenzverdreifung (THG, **T**hird **H**armonic **G**eneration) beschreibt den analogen Prozess für die gleichzeitige Absorption von drei Photonen. Sie benötigt noch höhere Energiedichten, unterliegt aber nicht dem Zentrosymmetrieverbot.<sup>[32]</sup> Umgangssprachlich wird

auch die Erzeugung von frequenzverdreifachten Photonen aus Laserphotonen (1064 nm) und Photonen aus einem SHG-Kristall (532 nm) durch Summenfrequenzerzeugung als THG bezeichnet. Für die in der Arbeit verwendeten Laser stellt dies die Methode zur Erzeugung von Photonen einer Wellenlänge von 355 nm dar.

Die Summenfrequenzerzeugung (SFG, **S**um **F**requency **G**eneration) stellt den allgemeinen Fall der Photonenkombination zweier Photonen beliebiger Wellenlängen dar. Im verwendeten System wird dieser Prozess genutzt, um aus dem Signalstrahl eines **O**ptisch **P**arametrischen **O**szillators (OPO, vgl Abschnitt 5.3) und Photonen des 1064 nm-Pumpstrahls UV-Photonen zu erzeugen. Zur effizienten Summenfrequenzerzeugung muss Phasenanpassung für die beiden beteiligten Strahlen erreicht werden. Das bedeutet, dass beide Strahlen phasengleich sind, also keine destruktive Interferenz ausgebildet wird. Bei der Summenfrequenzerzeugung werden hierzu zwei unterschiedliche Strahlen phasengleich in einem doppelbrechenden Medium zusammengeführt. Dies ist notwendig, da der wellenlängenabhängige Brechungsindex in einem einfachbrechenden Medium zu unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeiten und somit auseinanderlaufenden Phasen führen würde. In doppelbrechenden Kristallen kann sichergestellt werden, dass die Brechungsindizes für die beiden beteiligten Wellenlängen gleich sind und die Strahlen nicht innerhalb des Mediums die Phasenanpassung verlieren. Je genauer die Bedingung

$$\vec{k}_3 = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 \quad (5.1)$$

für die beteiligten Wellenvektoren erfüllt ist, desto effizienter ist der Prozess. Hierbei ist  $\vec{k}_3$  der Wellenvektor der erzeugten Strahlung und  $\vec{k}_1$  und  $\vec{k}_2$  sind die Wellenvektoren der eingehenden Strahlen.<sup>[31]</sup>

### 5.3. Erzeugung beliebiger Wellenlänge mit optisch parametrischen Oszillatoren

Zur Aufnahme von Absorptionsspektren in der Gasphase ist es nötig, die genutzte Anregungswellenlänge durchzustimmen. Eine Möglichkeit zur Erzeugung beliebiger Wellenlängen ist die Verwendung eines OPOs. Dabei handelt es sich um einen nicht-zentrosymmetrischen Kristall in einer Resonatorkammer, der optische Nichtlinearität aufweist und dessen Brechungsindex einstellbar ist. Zu den kristallinen Medien, die diese Voraussetzungen erfüllen, zählen unter anderem Lithiumniobat ( $\text{LiNbO}_3$ ) und  $\beta$ -Bariumborat (BBO,  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ ).<sup>[33]</sup> Bei der Einstrahlung eines Lasers mit bekannter Wellenlänge entstehen aus einem Pumpphoton jeweils zwei Photonen, die als *Signal* und *Idler* bezeichnet werden.<sup>[34]</sup> Wegen der Energieerhaltung gilt für die Frequenzen  $\nu$  der beteiligten Strahlung unter Berücksichtigung von  $E_{\text{Photon}} = h \cdot \nu$ <sup>[33]</sup>

$$h\nu_{\text{Pump}} = h\nu_{\text{Signal}} + h\nu_{\text{Idler}} \quad (5.2)$$

und somit

$$\nu_{\text{Pump}} = \nu_{\text{Signal}} + \nu_{\text{Idler}} \quad (5.3)$$

Laut Konvention ist hierbei  $\nu_{\text{Signal}}$  die Frequenz der energiereicheren Photonen. Neben der Energieerhaltung gilt auch die Impulserhaltung, weshalb sich für die Wellenvektoren der beteiligten Strahlen<sup>[33]</sup>

$$\vec{k}_{\text{Pump}} = \vec{k}_{\text{Signal}} + \vec{k}_{\text{Idler}} \quad (5.4)$$

ergibt. Die Wellenvektoren sind abhängig von der Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts und somit von dem Brechungsindex des durchquerten Mediums. Dieser ist zusätzlich abhängig von der jeweiligen Lichtfrequenz. Damit ergibt sich aus Gleichung 5.3 und Gleichung 5.4<sup>[33]</sup>

$$\nu_{\text{Signal}} \cdot \vec{n}_{\text{Signal}} + \nu_{\text{Idler}} \cdot \vec{n}_{\text{Idler}} = \nu_{\text{Pump}} \cdot \vec{n}_{\text{Pump}}, \quad (5.5)$$

wobei  $\vec{n}_i$  die Brechungsindizes für die jeweilige Strahlung sind. Dies ermöglicht es, bei bekannter Eingangsfrequenz durch Einstellen der Brechungsindizes die Ausgangsfrequenzen zu verstellen. Das Einstellen der Brechungsindizes erfolgt typischerweise durch Drehen des Kristalls. Zur schnellen Durchstimmung kleiner Wellenlängenbereiche können jedoch auch Elektrooptiken angewendet werden, deren Brechungsindizes spannungsabhängig sind.<sup>[34]</sup>



## 6. Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie beruht auf dem photoelektrischen Effekt.<sup>[7]</sup> Licht einer ausreichend kleinen Wellenlänge kann gebundene Elektronen aus Materie herauslösen. Dies geschieht dann, wenn die Energie der eingesetzten Photonen die Bindungsenergie des Elektrons übersteigt. Die Differenz der beiden Energien wird in Form von kinetischer Energie auf das Elektron übertragen. Wenn die kinetische Energie bestimmt wird, können Rückschlüsse auf die Bindungssituation der jeweiligen Elektronen gezogen werden. Experimentell lässt sich dies beispielsweise durch den Einsatz eines gepulsten Lasers umsetzen, der einen zeitlich scharf definierten Lichtpuls (ca. 5 ns) auf ein Ionenpaket abgibt. Die abgelösten Elektronen können dann mit einem Flugrohr auf ihre kinetische Energie untersucht werden. Neben dem in dieser Arbeit verwendeten Flugzeitansatz existieren auch VMI- (Englisch: **V**elocity **M**ap **I**maging)<sup>[35]</sup> und Halbkugelanalysatoren<sup>[36]</sup>, die eine Bestimmung der kinetischen Energie aus den Trajektorien ermöglichen.

Während zur Ablösung innerer Elektronen hochenergetische Röntgenstrahlung notwendig ist, reicht zur Ablösung von äußeren Elektronen ultraviolette Strahlung aus. Für einige schwach gebundene Elektronen wie denen der Alkalimetalle ist sogar eine Ablösung mit sichtbarem Licht möglich.<sup>[37]</sup>

Der Prozess lässt sich dabei allgemein mit



beschreiben. Die Photonenenergie wird dabei für die Ablösung des Elektrons aufgewandt, das die überschüssige Energie als kinetische Energie

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{bind}} \quad (6.2)$$

erhält.

### 6.1. Multianionen und repulsive Coulomb-Barrieren

Bei Multianionen in der Gasphase, welche in dieser Arbeit untersucht werden, ist die Bindungsenergie der Elektronen nicht der einzige Energiebeitrag, der bei deren Ablösung eine Rolle spielt. Die negative Ladung des verbleibenden Ions erzeugt außerdem eine elektrostatische Barriere, die von einem austretenden Elektron überwunden werden muss. Diese Barriere wird als **Repulsive Coulomb-Barriere** (RCB) bezeichnet.<sup>[6]</sup> Die Existenz dieser Barriere lässt sich verstehen, indem man den Prozess der Ablösung umkehrt und stattdessen die Annäherung eines Elektrons an ein Anion betrachtet. Das Elektron wird von dem elektrischen Feld des Anions abgestoßen und muss dieses überwinden, um in die stabilere, gebundene Lage nahe am Ion zu kommen. Dieser Sachverhalt ist vereinfacht

zweidimensional in Abbildung 6.1 dargestellt. Zu sehen ist hier außerdem, dass die RCB die Existenz von metastabilen Anionen in der Gasphase ermöglicht, deren Elektronenablösung zu einem Energiegewinn führen würde. Die hohe Ladung kann in der kondensierten Phase durch die Umgebung stabilisiert werden. Die Elektronen können jedoch auch bei isolierten Ionen durch die Barriere am Verlassen des Ions gehindert werden. Diese Metastabilität entspricht einer negativen Elektronenaffinität des entstehenden Anions.

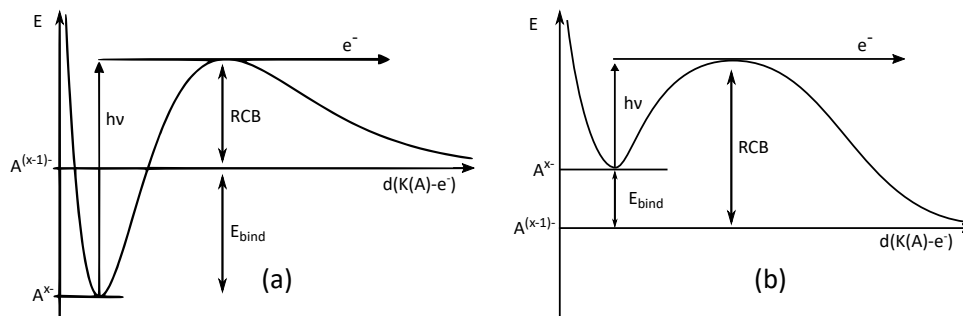


Abbildung 6.1.: Zweidimensionale Darstellung der repulsiven Coulomb-Barriere für ein stabiles Multianion (a) und ein metastabiles Multianion (b). Abbildung nachempfunden aus [6].

In einem Flugzeitspektrum der abgelösten Elektronen hat die RCB keine Auswirkung auf die Ankunftszeit. Die Energie, die zur Überwindung der Barriere benötigt wird, wird anschließend durch die Abstoßung zwischen Anion und Elektron wieder übertragen. Es werden lediglich langsamere Elektronen abgeschnitten, deren Energie nicht zur Überwindung der Barriere ausreicht. Daher haben aus einem metastabilen Ion austretende Elektronen eine kinetische Energie, die die Photonenenergie übersteigt.

Bei der Betrachtung von realen dreidimensionalen Anionen ist die in Abbildung 6.1 enthaltene Darstellung eine Vereinfachung für eine einzelne Ablösetrajektorie.

## 6.2. Stationäre Photoelektronenspektroskopie

Bei der stationären Photoelektronenspektroskopie handelt es sich um eine Methode zur Untersuchung von Grundzuständen. Die Anregung erfolgt dabei im einfachsten Fall aus dem elektronischen und vibratorischen Grundzustand von  $A^{x-}$  in den elektronischen Grundzustand von  $A^{(x-1)-}$ . Im Endzustand können dabei beliebige Schwingungs- und Rotationszustände angeregt werden. Prinzipiell ist auch eine Anregung in einen elektronisch angeregten Zustand von  $A^{(x-1)-}$  denkbar, der zur Ablösung langsamerer Elektronen führt. Die Übergangswahrscheinlichkeit für die verschiedenen Schwingungszustände hängt nach dem Franck-Condon-Prinzip<sup>[38]</sup> von dem Überlappungsintegral  $\langle \Psi_{A^{x-}} | \Psi_{A^{(x-1)-}} \rangle$  der Schwingungswellenfunktionen der Kerne ab:<sup>[9]</sup>

$$p_{\text{Übergang}} \propto \langle \Psi_{A^{x-}} | \Psi_{A^{(x-1)-}} \rangle. \quad (6.3)$$

Eine Veranschaulichung des Prinzips ist in Abbildung 6.2 (a) zu sehen.

Im Gegensatz zu herkömmlichen Absorptionsprozessen wird bei Elektronenablöseprozessen mehr Energie absorbiert, als für die eigentliche Anregung benötigt wird. Die

überschüssige Energie wird in Form von kinetischer Energie an das abgelöste Elektron abgegeben:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - \Delta E. \quad (6.4)$$

$\Delta E$  ist hierbei der Energieunterschied zwischen dem Schwingungsgrundzustand des Anions  $A^{x-}$  und dem vibratorisch und rotatorisch angeregten Zustand der Spezies  $A^{(x-1)-}$ .

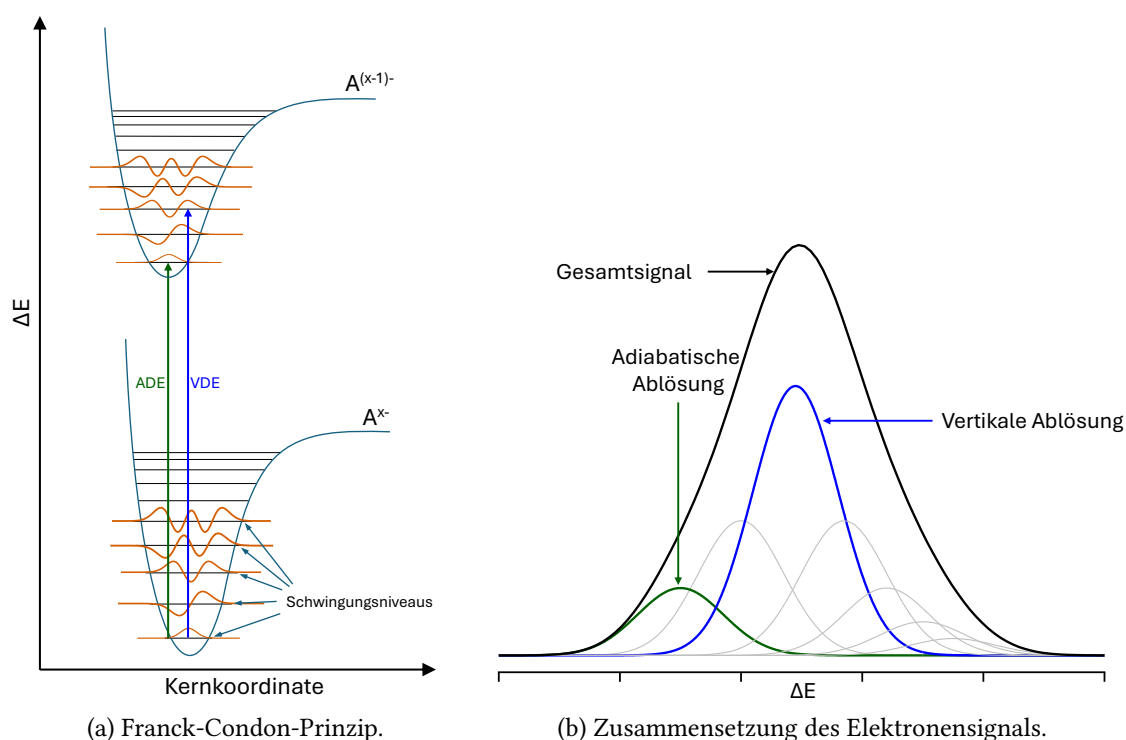


Abbildung 6.2.: Veranschaulichung der Übergänge bei der Photoelektronenspektroskopie. Das Franck-Condon-Prinzip ist in (a) stark vereinfacht für ein zweiatomiges Ion aufgetragen. In (b) ist schematisch dargestellt, wie sich aus den einzelnen Übergängen das gemessene Gesamtsignal ergibt. Graue Kurven sind nicht in (a) als Übergänge eingezeichnet.

Im Messaufbau, welcher in dieser Arbeit verwendet wird, ist die kinetische Energie nicht exakt bestimmbar. Der genaue Startzeitpunkt und die Störfelder in der Ablöseregion sind nicht bekannt.  $E_{\text{kin}}$  muss deshalb durch Kalibrierung aus der experimentell ermittelten Flugzeit erhalten werden. Dazu werden Photoelektronenmessungen mit  $\text{IrBr}_6^{2-}$  durchgeführt, für die die kinetischen Energien der freigesetzten Elektronen bekannt sind.<sup>[39]</sup> Dabei findet die Kalibrierungsformel

$$E_{\text{kin}} = \frac{B}{(t_{\text{Flug}} - t_0)^2} + E_0, \quad (6.5)$$

Anwendung, wobei  $B$ ,  $t_0$  und  $E_0$  Kalibrierkonstanten sind und  $t_{\text{Flug}}$  die gemessene Flugzeit ist.  $B$  enthält die Elektronenmasse und die Länge des Flugrohrs ( $B = \frac{1}{2}m_e \cdot L^2$ ), wurde

aber dennoch nicht berechnet, sondern einmal durch Kalibrierung bestimmt und seitdem konstant gehalten.  $E_0$  enthält alle Energiebeiträge, die nicht auf die Wechselwirkung mit Licht zurückzuführen sind. Dazu zählt vor allem der Beitrag des elektrischen Feldes in der Abzugsregion, aber auch eine unvollständige Parallelisierung der kinetischen Energie der Photoelektronen zum Flugrohr. Alle Zeitungenauigkeiten sind durch  $t_0$  parametrisiert. Sie sind im Wesentlichen auf Verzögerungen in der Signalübertragung zurückzuführen. Die Flugzeit  $t_{\text{Flug}}$  wird im verwendeten Aufbau mit zwei Stapeln von Mikrokanalplatten detektiert und mit einer Zeitauflösung von 1 ns von einem *Fastboard* in diskreten *bins* akkumuliert.

Zur korrekten Darstellung der Elektronenintensität muss diese mit einer Jacobi-Transformation<sup>[40]</sup> von der ermittelten Zeitdomäne in die Energiedomäne transformiert werden:

$$I(E) = I(t_{\text{Flug}}) \cdot (t_{\text{Flug}} - t_0)^3. \quad (6.6)$$

Die Differenz zwischen der Energie der beiden beteiligten Zustände kann aus der kinetischen Energieauftragung nach

$$\Delta E = h\nu - E_{\text{kin}} \quad (6.7)$$

bestimmt werden. Trägt man die Intensität des gemessenen Elektronensignals  $I(E)$  gegen  $\Delta E$  auf, erhält man ein Spektrum der Absorptionsbanden für die verschiedenen Anregungen. Die Umwandlung des Flugzeitspektrums in die Domäne der kinetischen Energie und die daraus errechnete Energie der Übergänge ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Entgegen

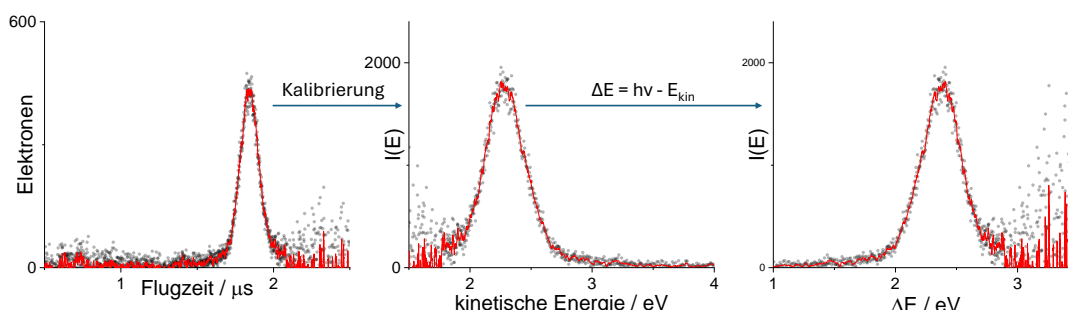


Abbildung 6.3.: Veranschaulichung der Schritte vom Flugzeitspektrum zum Photoelektronenspektrum. Zu sehen sind Messdaten von einem  $[\text{Ag}_{17}\text{CBT}_{12}]^{3-}$ -Cluster bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm.

der Erwartung aus den Betrachtungen gemäß des Franck-Condon-Prinzips besitzt das Spektrum keine aufgelöste Schwingungsfeinstruktur. Dies ist auf die Linienverbreiterung zurückzuführen, durch die, wie in Abbildung 6.2 (b) schematisch verdeutlicht, nur ein Gesamtsignal, das der Einhüllenden entspricht, gemessen wird. Die Verbreiterung entsteht einerseits durch Rotationsanregungen im Ausgangs- und Endzustand und andererseits durch die Dopplerverbreiterung.

Aus dem Photoelektronenspektrum lassen sich drei wesentliche Größen entnehmen. Die Absorption, die aus dem Schwingungsgrundzustand zu den schnellsten Elektronen führt, ist



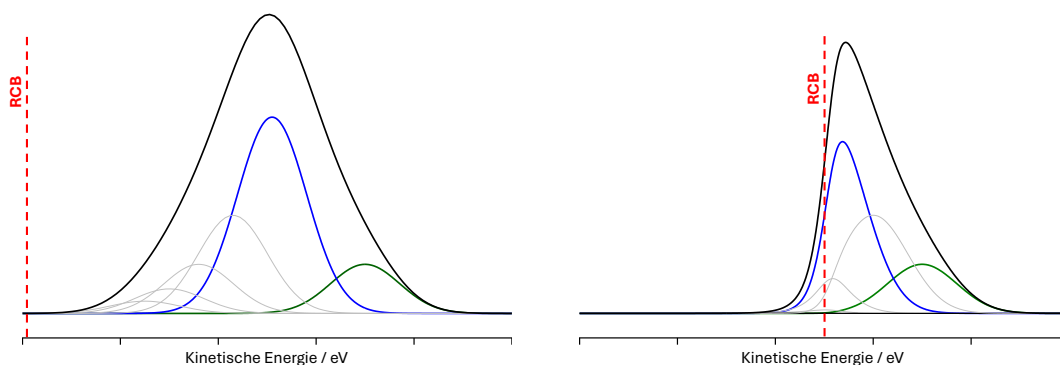
die Anregung in den Schwingungsgrundzustand von  $A^{(x-1)-}$ . Die zugehörige Energie wird als **Adiabatic Detachment Energy** (ADE, deutsch: adiabatische Ablöseenergie) bezeichnet. Da es sich bei ihr um den Energieunterschied zwischen beiden Grundzuständen handelt, entspricht sie der negativen Elektronenaffinität von  $A^{(x-1)-}$ , und somit der tatsächlichen Bindungsenergie des betrachteten Elektrons. Unterhalb der ADE können bei Anwesenheit von schwingungsangeregten Ionen im elektronischen Grundzustand außerdem *hot bands* beobachtet werden. Diese erschweren die Bestimmung der ADE.

Aus dem Maximum einer Elektronenbande im aufgezeichneten Spektrum lässt sich die **Vertical Detachment Energy** (VDE, deutsch: vertikale Ablöseenergie) ablesen. Sie ist der Energieunterschied für den wahrscheinlichsten Übergang, bei dem die beteiligten Wellenfunktionen die größtmögliche Überlappung haben.

Neben diesen beiden Energien lässt sich aus einem Photoelektronenspektrum außerdem die Höhe der repulsiven Coulomb-Barriere ablesen. Hierzu müssen die Elektronen mit der niedrigsten kinetischen Energie betrachtet werden. Geht man davon aus, dass langsamere Elektronen erzeugt werden, aber nicht über genug Energie verfügen, um die Barriere zu überwinden, dann gilt

$$RCB = E_{\text{kin}}^{\text{slow}}, \quad (6.8)$$

wobei  $E_{\text{kin}}^{\text{slow}}$  die kinetische Energie der langsamsten Elektronen ist.



(a) Kinetische Energieverteilung, wenn für alle Elektronen  $E_{\text{kin}} > RCB$ . (b) Kinetische Energieverteilung, wenn Elektronen durch die RCB abgeschnitten werden.

Abbildung 6.4.: Veranschaulichung des Einflusses der RCB auf die kinetische Energieverteilung der Elektronen. Die adiabatische Ablösung ist in grün, die vertikale Ablösung in blau, die übrigen Übergänge in grau und das resultierende Gesamtsignal in schwarz dargestellt. In (a) ist die kinetische Energie aller Elektronen groß genug, um die RCB zu überwinden. In (b) ist ein Teil der Elektronen zu langsam, um die Barriere zu überwinden.

Im Allgemeinen können VDE und RCB nicht gleichzeitig aus einem Spektrum abgelesen werden. Zur Bestimmung der VDE ist eine vollständig abgebildete Elektronenbande nötig, da bei einem abgeschnittenen Feature ein verschobenes Maximum vorliegen kann. Die Bestimmung der RCB hingegen funktioniert nur dann, wenn die untersuchte Bande abgeschnitten ist und langsamere Elektronen existieren, aber nicht abgelöst werden können.

Zur Bestimmung beider Energiegrößen ist es also unerlässlich, Spektren bei verschiedenen Anregungswellenlängen aufzunehmen. Der Einfluss der repulsiven Coulomb-Barriere auf die kinetische Energieverteilung ist in Abbildung 6.4 veranschaulicht. Aus Abbildung 6.4 (a) lässt sich die VDE ablesen, während Abbildung 6.4 (b) die Bestimmung der RCB ermöglicht.

Neben den hier betrachteten Ablöseprozessen ist auch ein Tunnelprozess von Elektronen durch die RCB denkbar. Tunnelwahrscheinlichkeiten hängen von der effektiven Barrierenbreite und -höhe ab und sind deshalb wahrscheinlicher, je näher ein populierter Zustand an der RCB liegt und je langlebiger er ist. Da Elektronen bei einem solchen Prozess immer aus demselben Zustand austreten, ist ihre kinetische Energie unabhängig von der Anregungswellenlänge gleich groß, solange die Anregung eine Populierung dieses Zustandes ermöglicht. Dies ist schematisch in Abbildung 6.5 dargestellt.

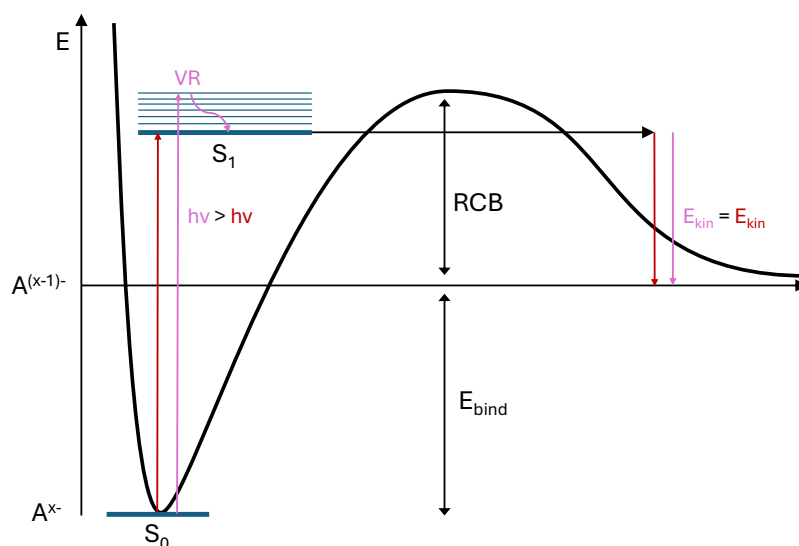


Abbildung 6.5.: Veranschaulichung von Tunnelprozessen durch die RCB. Verschiedene Anregungen führen in den  $S_1$ -Zustand, der in den Schwingungsgrundzustand relaxiert. Die aus dem Schwingungsgrundzustand tunnelnden Elektronen weisen dann unabhängig von der Anregungswellenlänge die gleiche kinetische Energie auf.

Zusätzlich zur eingezeichneten Anregung in den  $S_1$ -Zustand ist auch die Beteiligung eines energetisch tiefer liegenden Triplett-Zustands denkbar, der durch Interkombination populiert wird. Ist dieser langlebig, können kontinuierlich Tunnelelektronen detektiert werden. Dieser Sachverhalt ist nicht dargestellt, konnte aber bereits in der Literatur beobachtet werden.<sup>[41]</sup>

## 7. Photodissoziationsspektroskopie

Die Absorptionsspektroskopie von Proben in kondensierter Phase beruht auf der Messung der Abnahme der Lichtintensität beim Durchlaufen eines Probengefäßes. Eine direkte Messung der Extinktion  $E$  ist möglich und lässt mit dem Lambert-Beer-Gesetz<sup>[9]</sup>

$$E = \log \left( \frac{\Phi_0}{\Phi} \right) = \epsilon \cdot c \cdot d \quad (7.1)$$

Rückschlüsse auf den wellenlängenabhängigen und stoffspezifischen Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  zu. Dabei ist  $\Phi_0$  die eingestrahlte Lichtintensität und  $\Phi$  die abgeschwächte Lichtintensität. Neben  $\epsilon$  ist die Extinktion auch von der Konzentration  $c$  des Absorbators und der Schichtdicke  $d$  der Probe abhängig. Extinktion umfasst Intensitätsverluste durch Absorption und durch Streuung von Licht.

Bei der PDS (**P**hoto**D**issoziations**S**pektroskopie) handelt es sich um eine Methode zur indirekten Bestimmung von Lichtabsorptionen. Da die Teilchenzahl massenselektierter Ionen in der Gasphase mit einigen zehntausend um viele Größenordnungen kleiner ist als in der kondensierten Phase, führt Lichtabsorption zu einer unmessbar kleinen Änderung in der Lichtintensität. Dieser Nachteil lässt sich experimentell nur mit aufwendigen Methoden wie CRDS (Englisch: **C**avity **R**ing **D**own **S**pectroscopy) ausgleichen, bei der das Licht zwischen zwei Spiegeln fast vollständig reflektiert. Die Messung des zeitlichen Verlaufs der Abnahme des durch die Spiegel transmittierten Lichts erlaubt es dann, Rückschlüsse auf die Absorptionen des Mediums zwischen den Spiegeln zu ziehen.<sup>[42]</sup>

Eine experimentell leicht zugängliche Größe ist hingegen die Ionenmenge. Diese kann sich durch Einwirkung von Licht verändern, wenn Ionen nach der Absorption fragmentieren oder ihren Ladungszustand ändern. Ionen mit verändertem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis können massenspektrometrisch abgetrennt werden. Anschließend werden bei Nutzung eines Massenfilters nur noch die unfragmentierten Ionen gemessen. Andere Massenspektrometer wie beispielsweise Flugzeitmassenspektrometer bieten die Möglichkeit, gleichzeitig die Fragmente zu detektieren und zu identifizieren.

Zur Berechnung der Absorptionsquerschnitte muss zunächst das Geschwindigkeitsgesetz für den Zerfall der Ionen aufgestellt werden. Nimmt man an, dass jede Absorption zum Zerfall führt und nur einzelne Photonen absorbiert werden, ergibt sich

$$\frac{dI_{1\text{Ph}}}{dt} = -I_{1\text{Ph}}(t) \cdot \sigma(\lambda) \cdot \phi. \quad (7.2)$$

als Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung, wobei  $I(t)$  der zeitliche Verlauf der Ionenintensität ist. Das Subskript 1Ph wurde gewählt, um anzuzeigen, dass das Gesetz auf der Annahme der Absorption eines einzelnen Photons beruht.  $\sigma$  stellt den wellenlängenabhängigen Absorptionsquerschnitt des betrachteten Ions dar, der ein Maß für die

Absorptionswahrscheinlichkeit ist. Unter Vernachlässigung von Streuung und Lösungsmittelleffekten entspricht dieser dem Extinktionskoeffizienten aus Gleichung 7.1.  $\phi$  ist der Photonenfluss, der sich unter Annahme einer gleichmäßigen Photonenverteilung im Laserpuls in die Anzahl der Photonen pro Fläche  $\Phi = \phi \cdot t$  überführen lässt. Die Lösung dieser Differentialgleichung ist

$$\frac{I_{1\text{Ph}}}{I_0} = e^{-\sigma\phi t} = e^{-\sigma\Phi}. \quad (7.3)$$

Es besteht also ein direkter Zusammenhang zwischen  $I$  und  $I_0$  und dem Absorptionsquerschnitt der betrachteten Ionen. Da der Photonenfluss am Ort der Interaktion nicht bestimmbar ist, wird er in der Praxis durch die gemessene Laserleistung am Ausgang der Apparatur ersetzt. Diese ist proportional zu dem Produkt aus Photonenanzahl und Photonenenergie und stellt daher eine Abschätzung deren Menge dar. Dadurch lassen sich Absorptionsquerschnitte jedoch nicht absolut angeben, sondern nur relativ innerhalb eines Spektrums miteinander vergleichen.

Da neben dem Photonenfluss auch die genaue räumliche Ausdehnung des betrachteten Ionenpakets unbekannt ist, kann nicht von einer perfekten Überlappung von Laserstrahl und Ionen ausgegangen werden. Um dies in der Berechnung von Absorptionsquerschnitten zu berücksichtigen, wird der Überlappungsparameter  $\alpha$  eingeführt, der angibt, welcher Anteil der Ionen vom Laserstrahl getroffen wird und bei vollständiger Überlappung den Wert 1 annimmt. Gleichung 7.3 kann erweitert werden, um die Überlappung zu berücksichtigen:

$$\frac{I_{1\text{Ph}}}{I_0} = 1 - \alpha + \alpha \cdot e^{-\sigma\Phi}. \quad (7.4)$$

Für Fälle, in denen die Absorption eines einzelnen Photons nicht zur Dissoziation des betrachteten Ions führt, kann die Gleichung auch für die Absorption zweier Photonen aufgestellt werden. Dann ergibt sich durch Betrachtung des Prozesses als Folgereaktion<sup>[43]</sup>:

$$\frac{I_{2\text{Ph}}}{I_0} = 1 - \alpha + \alpha(1 + \sigma\Phi)e^{-\sigma\Phi}. \quad (7.5)$$

Es ist dabei anzumerken, dass Gleichung 7.5 die vereinfachende Annahme enthält, dass der Absorptionsquerschnitt für beide Photonen gleich groß ist. Unter dieser Annahme lässt sich nach dem in [43] verwendeten Formalismus auch eine Gleichung für einen Dissoziationsprozess, der die sukzessive Absorption dreier Elektronen als Voraussetzung der Dissoziation annimmt, formulieren:

$$\frac{I_{3\text{Ph}}}{I_0} = 1 - \alpha + \alpha \left( 1 + \sigma\Phi + \frac{1}{2}\sigma^2\Phi^2 \right) e^{-\sigma\Phi}. \quad (7.6)$$

Bei der Photodissoziation können auch verschiedene Dissoziationskanäle gleichzeitig vorliegen. Für nebeneinander vorliegende Ein- und Zwei-Photonen-Prozesse kann ein solcher Mischprozess mathematisch als

$$\frac{I_{\text{gemischt}}}{I_0} = 1 - \alpha + \alpha(1 + (\gamma - 1)\sigma\Phi)e^{-\sigma\Phi} \quad (7.7)$$

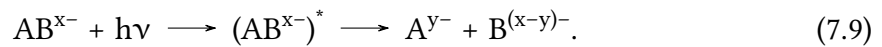
beschrieben werden. Dabei ist  $\gamma$  ein Maß für die Beteiligung der jeweiligen Prozesse und Gleichung 7.7 geht für die Grenzfälle  $\gamma = 1$  und  $\gamma = 2$  in Gleichung 7.4, beziehungsweise Gleichung 7.5 über. Analog kann auch die Mischung anderer Prozesse formuliert werden.

Zur Bestimmung der tatsächlich ablaufenden Prozesse kann  $\frac{I}{I_0}$  (also der Anteil der Ionen, die nicht dissoziiert sind) bei verschiedenen Laserleistungen und somit verschiedenen Photonenflüssen gemessen und anschließend aufgetragen werden. Eine Anpassung von Gleichung 7.4, Gleichung 7.5, Gleichung 7.6 und Gleichung 7.7 an die Messdaten ergibt dann die Anzahl der beteiligten Photonen. Der Überlappungsparameter  $\alpha$  lässt sich aus einer solchen Messung durch Grenzwertbildung ebenfalls bestimmen:

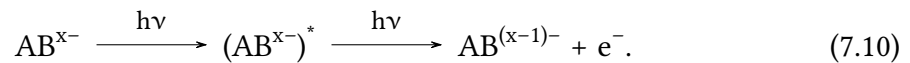
$$\lim_{\Phi \rightarrow \infty} (1 - \alpha + \alpha \cdot e^{-\sigma\Phi}) = 1 - \alpha, \text{ bzw. } \lim_{\Phi \rightarrow \infty} 1 - \alpha + \alpha(1 + \sigma\Phi)e^{-\sigma\Phi} = 1 - \alpha. \quad (7.8)$$

## 7.1. Dissoziationsprozesse

Zum Verständnis der Photodissoziation ist es notwendig, den Pfad zu betrachten, der zur Zerstörung der angeregten Ionen führt. Dabei haben alle denkbaren Prozesse gemeinsam, dass die Absorption zunächst einen elektronisch angeregten Zustand erzeugt. Dieser Zustand zerfällt dann in einem zweiten Schritt in Fragmente, die jeweils einen Teil der Gesamtladung tragen:



Das kleinste denkbare Fragment ist dabei ein einzelnes Elektron. Elektronen, die auf diese Art erzeugt werden, heißen Photoelektronen und werden in Kapitel 6 genauer beschrieben. Die Absorption, die zur Ablösung von Elektronen aus dem Grundzustand führt, stellt hierbei eine Besonderheit dar, da ein Teil der absorbierten Energie in kinetische Energie des Elektrons umgewandelt wird. Der Energieunterschied der beteiligten Ionen entspricht also nicht der Photonenenergie. Photoelektronen können jedoch auch aus einem elektronisch angeregten Zustand abgelöst werden:



Ist die Ablösung eines Elektrons bei der betrachteten Wellenlänge nur aus dem elektronisch angeregten Zustand möglich, lässt sich ein Absorptionsspektrum messen.

Bei anderen Photodissoziationsprozessen müssen chemische Bindungen gebrochen werden, um eine Fragmentierung zu bewirken. Dabei sollte beachtet werden, dass nicht jeder Bindungsbruch die Entstehung von Fragmenten zur Folge hat, da auch Isomerisierungsreaktionen denkbar sind.

Bindungsbrüche können auf verschiedene Arten erreicht werden. Bei der direkten Dissoziation ist im angeregten Zustand ein antibindendes Molekülorbital besetzt, wodurch die Bindung innerhalb einer Schwingungsperiode zerfällt. Bei der Prädissoziation schneidet die Potentialhyperfläche des angeregten Zustands die eines antibindenden Zustands. Dies ermöglicht einen strahlungslosen Übergang, in dessen Anschluss ein Bindungsbruch auftritt. Beim unimolekularen Zerfall tritt ein strahlungsloser Übergang vom angeregten

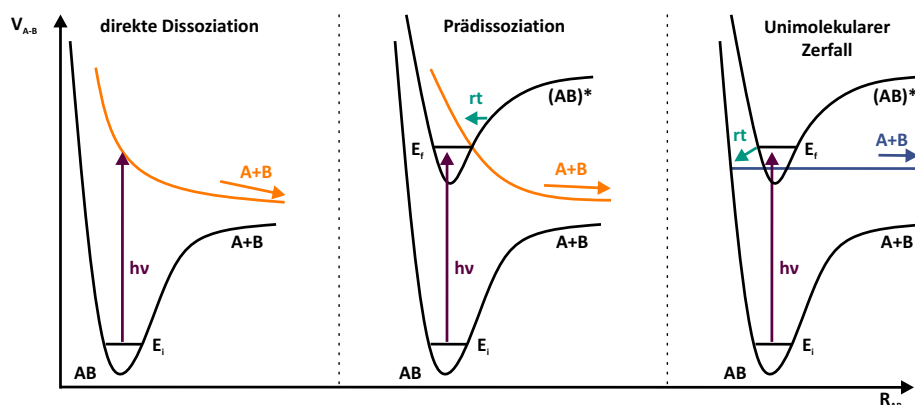


Abbildung 7.1.: Veranschaulichung der denkbaren Dissoziationsprozesse. Orange Kurven stellen dissoziative Zustände dar.<sup>[44]</sup>

Zustand in eine Schwingungsmode des elektronischen Grundzustandes auf. Ist die Energie der Schwingungsanregung höher als die Dissoziationsenergie, wird die Bindung gebrochen. Die verschiedenen Dissoziationsmöglichkeiten sind in Abbildung 7.1 veranschaulicht.

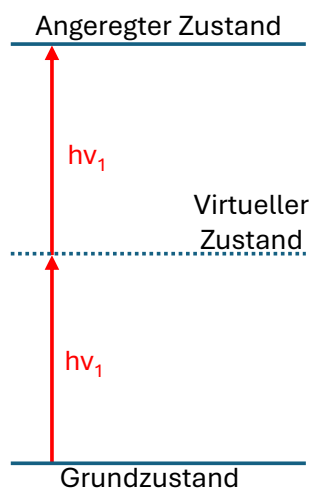


Abbildung 7.2.: Simultane Zwei-Photonen-Absorption. Die Energiedifferenz zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand muss doppelt so groß sein, wie die Photonenenergie. Denkbar sind auch zusätzliche Schwingungs- und Rotationsanregungen, die hier nicht dargestellt sind.

Alle vorgestellten Prozesse sind prinzipiell auch als zwei Photonenprozesse denkbar, bei denen die zweite Absorption entweder aus einem angeregten Singulett- oder aus einem durch Interkombination (ISC, Englisch: Inter System Crossing) erreichten Triplett-Zustand erfolgt. Dabei ist es notwendig, dass für beide Übergänge Photonen der gleichen Wellenlänge zur resonanten Anregung mit nicht verschwindenden Übergangswahrscheinlichkeiten fähig sind.

Alternativ ist auch die gleichzeitige Absorption zweier Photonen möglich, die direkt zu einem dissoziativen Zustand führt. Die simultane Absorption zweier Photonen ist schematisch in Abbildung 7.2 dargestellt und erfolgt formal über einen virtuellen Zustand.

Das Zeitintervall, das für eine solche Absorption zur Verfügung steht, ergibt sich aus der Energie-Zeit-Unschärfe und beträgt etwa 0,1 fs. Prozesse dieser Art sind also nur für sehr hohe Photonendichten wahrscheinlich.<sup>[45]</sup>

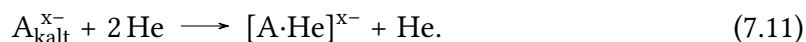
## 7.2. Raumtemperaturphotodissoziationsspektroskopie

Bei der Raumtemperaturphotodissoziationsspektroskopie wechselwirken Ionen bei Raumtemperatur mit Licht aus einem durchstimmbaren Laser. Die Ionen besitzen eine nicht zu vernachlässigende kinetische Energie, die zur Dopplerverbreiterung führt und können neben Rotationsanregungen auch Schwingungsanregungen aufweisen. In der verwendeten Apparatur wird weiterhin mit Ionenpaketen gearbeitet, die in Richtung des Lichtes fliegen und aufgrund ihrer räumlichen Ausbreitung nicht vollständig mit dem Licht zur Interaktion gebracht werden können. Dadurch ist nur der Teil der eingepulsten Ionen, der sich zwischen den beiden verwendeten Massenfiltern befindet, spektroskopisch analysierbar.

## 7.3. Helium-Tagging-Photodissoziationsspektroskopie in einer Quadrupolfalle

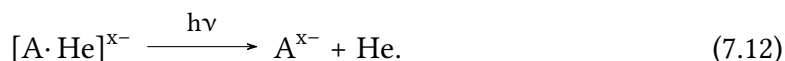
Ein grundsätzliches Problem der Photodissoziationsspektroskopie besteht darin, dass insbesondere bei niedrigen Anregungsenergien im Sichtbaren und im Infrarot nicht jede Absorption zur Dissoziation führt. Hierdurch sind die aufgenommenen Spektren nur schwer mit Spektren aus der kondensierten Phase vergleichbar. Eine Möglichkeit, die Empfindlichkeit der PDS zu erhöhen, ist die Verwendung eines Markierungsgases. Diese Methode wird als *Tagging*-Photodissoziationsspektroskopie bezeichnet. Sie basiert auf der Markierung (Englisch: *Tagging*) der untersuchten Ionen durch Adsorption eines eingeleiteten Gases. Eine nachfolgende Absorption von Licht kann durch Energieübertrag in die Bindung zwischen *Tag* und Ion zu einem Verlust der Markierung führen. Hierdurch verändert sich das Verhältnis von Masse zu Ladung, ohne dass chemische Bindungen gebrochen oder Elektronen abgelöst werden müssen. Je schwächer das Markierungsgas an die untersuchten Ionen gebunden ist, desto leichter ist es, dieses durch Licht abzulösen und desto geringer ist der Einfluss der Markierung auf das Spektrum. Die Bindungsstärke eines Gases über Dispersionswechselwirkungen ist direkt proportional zur Polarisierbarkeit des Gases. Helium weist mit  $\alpha = 0,22 \cdot 10^{-40} \text{ C}^2 \text{ m}^2 \text{ J}^{-1}$  die kleinste Polarisierbarkeit aller Gase auf.<sup>[9]</sup> Die Adsorption von Helium an Ionen findet deshalb nur bei sehr niedrigen Temperaturen ( $< 5 \text{ K}$ ) statt. Dies führt zwar zu einem erhöhten experimentellen Aufwand, bietet jedoch gleichzeitig den Vorteil, dass die untersuchten Ionen im vibratorischen Grundzustand vorliegen. Dadurch können vibronische Anregungen sehr scharf gemessen werden. Experimentell werden die gewünschten Ionen mit einem Quadrupol-Massenfilter ausgewählt und in eine Quadrupolfalle geleitet, in die das Markierungsgas über ein Piezoventil eingepulst wird. Dieses wird durch Stöße mit den kalten Fallenwänden abgekühlt und

stößt mit Ionen, wodurch diese abkühlen. Kalte Ionen können in einer Reaktion dritter Ordnung mit dem Stoßgas markiert werden:<sup>[46]</sup>



Das zweite am Stoß beteiligte Heliumatom führt hierbei überschüssige Energie ab, die ansonsten eine sofortige Dissoziation des  $[\text{A} \cdot \text{He}]^{x-}$ -Addukts auslösen würde.<sup>[46]</sup>

Die Anregung des markierten Ions in einen elektronischen oder schwingungsangeregten Zustand löst in der Regel den Verlust des Markierungsgases aus:



Dazu ist eine Übertragung der Energie auf die Anion-Helium-Bindung notwendig, was beispielsweise über Schwingungen möglich ist. Die Stärke der Helium-Ionen-Bindung liegt nur bei etwa 0,01 eV (bestimmt für  $\text{C}_7\text{H}_6^{2+}$ -Ionen).<sup>[47]</sup> Sie ist also ausgesprochen leicht zu brechen.

Im Fall für die in dieser Arbeit untersuchten Multianionen treten breite Verteilungen der Heliumbedeckung auf. Gleichzeitig sorgt die hohe Ladung der Ionen dafür, dass eine Auftrennung in diskrete Heliummengen nicht möglich ist, da die Massenauflösung des verwendeten QMS nicht ausreicht. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass der Einfluss des adsorbierten Gases auf das Spektrum mit zunehmender Anzahl an Markierungen anwächst. Eine Studie dieses Effekts ergibt für markiertes  $\text{C}_{60}^+$  eine Verschiebung der Absorptionslinien um  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  bei der Adsorption eines zusätzlichen Heliumatoms.<sup>[48]</sup> Eine weitere Schwierigkeit, die bei der Untersuchung von Anionen mit der beschriebenen Methode auftritt, ist, dass diese im Vergleich zu Kationen weniger effizient markiert werden. Diese Einschränkung ist bei den untersuchten vier-, fünf- und sechsfach geladenen Anionen aufgehoben, da die erhöhte Ladungsdichte die Adsorption des Heliums begünstigt.

## 7.4. Kryogene Photodissoziationsspektroskopie in einer Quadrupolfalle

Photodissoziationsexperimente sind in einer kryogenen Ionenfalle auch möglich, ohne die Markierung mit Helium auszunutzen. Dabei wird wie bei der Raumtemperaturphotodissoziationsspektroskopie das Mutterion selektiert und nach der Interaktion mit Licht erneut abgefragt. Messbar ist dann die Fragmentation der Ionen nach den in Abschnitt 7.1 erläuterten Prozessen. Für diese Messungen muss die Fallentemperatur im Vergleich zur Helium-Tagging-Spektroskopie leicht angehoben werden, um die Markierung der Ionen mit Helium zu verhindern. Je nach Ionensorte sind trotzdem Messtemperaturen unter 5 K möglich. Gegenüber dem vorgestellten Raumtemperaturrexperiment bietet diese Art der Messung zwei entscheidende Vorteile. Einerseits kann bei Temperaturen im einstelligen Kelvinbereich davon ausgegangen werden, dass keine Schwingungsanregung der Ionen vorliegt. Die gemessenen Spektren haben dadurch eine höhere Auflösung und prinzipiell ist auch die schwingungsaufgelöste Messung angeregter Zustände möglich. Zum anderen ermöglicht die Nutzung einer Ionenfalle die Verwendung mehrerer Laserpulse. Im Rahmen



dieser Arbeit werden Ionen typischerweise mit 13 Pulsen angeregt. Dadurch ist es möglich, bei gleicher Pulsleistung schwächere Absorptionen zu detektieren. Gleichzeitig stellt die Falle sicher, dass alle Ionen vom Laserlicht getroffen werden, was die Messmethode effizienter macht.



## 8. Quantenchemische Rechnungen

Zur Interpretation der gemessenen Photodissoziations- und Photoelektronenspektren sind quantenchemische Rechnungen auf Basis der Schrödinger-Gleichung<sup>[49]</sup>

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (8.1)$$

durchgeführt worden. In Gleichung 8.1 ist  $\hat{H}$  der Hamilton-Operator, der aus der Summe des kinetischen  $\hat{T}$  und potentiellen Energie-Operators  $\hat{V}$  des Gesamtsystems besteht.  $\Psi$  ist die (unbekannte) Gesamtwellenfunktion des betrachteten Systems, die Terme für Elektronen und Kerne enthält und die Gleichung löst. Neben Geometrien und Energien von Molekülen und Ionen lassen sich auf dieser Grundlage auch Schwingungsspektren berechnen.

Die Schrödinger-Gleichung ist für mehr als zwei Teilchen nicht analytisch lösbar. In atomaren Einheiten ( $e^2 = \hbar = m_e = 1$ ) kann sie für die Elektronen als

$$\hat{H}\Phi = (\hat{T} + \hat{V})\Phi = \left[ \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \Delta_i \right) - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^K \left( \frac{Z_k}{R_{ik}} \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \Phi. \quad (8.2)$$

formuliert werden. Die elektronische Gesamtwellenfunktion ist dabei  $\Phi$ . Die kinetische Energie der Elektronen ist in der ersten Summe enthalten, wobei  $\Delta$  der Laplace-Operator ( $\Delta = \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}$ ) ist. Die weiteren Summenterme enthalten die potentielle Energie durch die Elektron-Kern-Anziehung und die Elektron-Elektron-Abstoßung. Dabei zählen Summen mit Index  $i$  über alle Elektronen und Summen mit Index  $k$  über alle Kerne.  $Z_k$  sind die Kernladungen, während  $r_{ab}$  beziehungsweise  $R_{ab}$  die Abstände zwischen den jeweiligen Teilchen sind. Die Formulierung als elektronische Schrödingergleichung basiert auf der Born-Oppenheimer-Näherung, die es erlaubt, die Elektronenbewegung unabhängig von der Kernbewegung zu betrachten, weil erstere sehr viel schneller ist.<sup>[50]</sup> Die Kernpositionen können dann als ruhend angenommen werden und gehen nur noch parametrisch in die elektronische Schrödinger-Gleichung ein.

Eine exakte Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung ist nur für Einelektronensysteme möglich. Zur Berechnung von Mehrelektronensystemen kann die Gesamtwellenfunktion als Produkt von Einelektronenwellenfunktionen  $\phi_i$  angesetzt werden. Ein einfacher Produktansatz ( $\Phi = \prod_i \phi_i$ ) ist jedoch nicht in der Lage, die Antisymmetrie der fermionischen Vielteilchenwellenfunktion zu beschreiben. Daher wird stattdessen ein Determinantenansatz (sog. Slater-Determinante:  $\Phi = |\phi_1^{(1)} \dots \phi_N^{(N)}\rangle$ ) genutzt, bei dem das Vertauschen zweier Elektronen zu einem Vorzeichenwechsel führt.<sup>[51]</sup> Durch Einsetzen der Slater-Determinante in Gleichung 8.2 ergibt sich der sogenannte HF-Ansatz (**H**artree-**F**ock)<sup>[52,53]</sup>

$$\hat{F}|\phi_i\rangle = \epsilon_i|\phi_i\rangle. \quad (8.3)$$

mit dem Fock-Operator

$$\hat{F}(i) = \hat{h}(i) + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i)). \quad (8.4)$$

Bei den im Fock-Operator enthaltenen Operatoren  $\hat{J}$  und  $\hat{K}$  handelt es sich um den Coulomb-Operator und den Austauschoperator. Bisher sind  $\phi_i$  unbekannte Einelektronenzustände. Der gängigste Ansatz, um diese auszudrücken, ist die lineare Kombination von Atomorbitalen (LCAO, Englisch: **L**inear **C**ombination of **A**tom**i**c **O**rbital<sup>[54]</sup>).  $\phi_i$  wird dann als Summe von lokalisierten Atomorbitalen geschrieben:

$$\phi_i = \sum_r c_{r,i} \chi_i. \quad (8.5)$$

Die Koeffizienten  $c_{r,i}$  stellen hierbei die jeweiligen Anteile eines Atomorbitals an der Einelektronenwellenfunktion dar und können variiert werden. Die Menge und Art der verwendeten Funktionen zur Darstellung der lokalisierten Atomorbitale wird auch als Basissatz bezeichnet.

Die Gesamtwellenfunktion der Elektronen lässt sich dann aus der Slater-Determinante berechnen, indem eine Startelektronenkonfiguration angenommen wird. Das Variationsprinzip<sup>[55]</sup> besagt nun, dass der Energieeigenwert für jede beliebige antisymmetrische, normierte Funktion der Elektronenkoordinaten (und damit auch der für die Startkonfiguration) größer als oder gleich dem der exakten Grundzustandswellenfunktion ist:

$$E(\Phi_{\text{beliebig}}) \geq E(\Phi_{\text{exakt}}). \quad (8.6)$$

Dies ermöglicht eine Annäherung an die exakte Grundzustandswellenfunktion durch Anpassung der Koeffizienten zur Minimierung des Energieeigenwerts. Die Verwendung der Hartree-Fock-Methode ermöglicht nicht die Berechnung der exakten elektronischen Energie eines gegebenen Systems und führt immer zu Energien, die zu hoch sind (sog. Hartree-Fock-Limit). Dies liegt daran, dass im Hartree-Fock-Ansatz die Elektronenkorrelation nicht berücksichtigt wird.

## 8.1. Dichtefunktionaltheorie

Eine Methode, mit der die Elektronenkorrelation berücksichtigt werden kann, ist die DichteFunktionalTheorie (DFT). Funktionale sind Abbildungen, deren Argument keine Variablen, sondern Funktionen (in diesem Fall die Elektronendichte) sind, die ihrerseits Variablen enthalten. Die DFT beschreibt ein System nicht anhand seiner Wellenfunktion, sondern stattdessen auf Basis seiner Elektronendichte. Nach dem ersten Hohenberg-Kohn-Theorem enthält diese alle Informationen, die auch in der Wellenfunktion enthalten sind.<sup>[56]</sup> Des Weiteren lässt sich nach dem zweiten Hohenberg-Kohn-Theorem auch zeigen, dass das Variationsverfahren analog zum Vorgehen bei der HF-Methode zur Grundzustandselektronendichte führt.<sup>[56]</sup> Der Vorteil der DFT ist, dass das Vielkörperproblem auf ein dreidimensionales Problem reduziert wird. Die Elektronendichteverteilung

$$\rho(r_1) = N \int \Phi^* \Phi dr_2 \dots dr_n \quad (8.7)$$

wird genutzt, um die Gesamtenergie des Systems als Funktional von  $\rho$  zu beschreiben<sup>[57]</sup>:

$$E(\rho) = F(\rho) + \int V_{\text{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (8.8)$$

Hierbei enthält der Ausdruck  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  die externen Potentiale, die auf die Elektronen wirken, also im einfachsten Fall die der Kerne. In  $F(\rho)$  sind neben der kinetischen Energie der Elektronen auch alle Elektron-Elektron-Wechselwirkungen enthalten. Dies beinhaltet neben der Coulomb-Wechselwirkung auch die Austausch- und Korrelationswechselwirkungen, die im Funktional  $E_{\text{XC}}(\rho)$  zusammengefasst werden. Für die zunächst unbekannte Elektronendichte wird nun ein Ansatz benötigt, der die Annäherung an die Grundzustandsdichte ermöglicht. Hierfür können die Elektronendichten, die von Einelektronenwellenfunktionen erzeugt werden, verwendet werden. Dadurch ist nicht nur ein Ansatz mit einer physikalischen Grundlage gefunden, er ermöglicht außerdem die exakte Berechnung des ansonsten unbekannten Funktionals der kinetischen Energie, wie in Kapitel 8 angerissen. Das zu lösende Eigenwertproblem wird dann durch die Kohn-Sham-Gleichung beschrieben:<sup>[57]</sup>

$$(\hat{T}_i + V_{\text{eff}}(\vec{r}_i))\Psi_k(\vec{r}_i) = \epsilon_k \Psi_k(\vec{r}_i) \quad (8.9)$$

Der Ausdruck  $V_{\text{eff}}$  beinhaltet hierbei das äußere Potential der Kerne, die Coulombwechselwirkung und zusätzlich  $E_{\text{XC}}$ . Das exakte Funktional  $E_{\text{XC}}$  ist dabei unbekannt und muss gemäß physikalischer Randbedingungen passend genähert werden.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Funktional B3LYP<sup>[58–63]</sup> (**B**ecke, **3**-parameter, **L**ee-**Y**ang-**P**arr) handelt es sich um ein sogenanntes semiempirisches Hybridfunktional<sup>[64]</sup>, dessen Austausch-Korrelations-Funktional als

$$E_{\text{XC}}^{\text{B3LYP}} = 0,8 \cdot E_X^{\text{LSDA}} + 0,2 \cdot E_X^{\text{HF}} + 0,72 \cdot \Delta E_X^{\text{B}} + 0,19 \cdot E_C^{\text{LSDA}} + 0,81 \cdot E_C^{\text{LYP}} \quad (8.10)$$

aufgestellt wird. Als Hybridfunktionale werden Funktionale bezeichnet, in die die exakte HF-Austauschenergie  $E_X^{\text{HF}}$  parametrisch eingeht. Die übrigen Terme sind das Becke88-Austauschfunktional  $\Delta E_X^{\text{B}}$ ,<sup>[61]</sup> bei dem es sich um eine generalisierte Gradientennäherung (GGA, Englisch: **G**eneralized **G**radient **A**pproximation) handelt und das Korrelationsfunktional  $E_C^{\text{LYP}}$  von Lee, Yang und Parr<sup>[62]</sup>. Die Korrelation wird außerdem teilweise durch die lokale Spindichten-Näherung (LSDA, Englisch, **L**ocal **S**pin **D**ensity **A**pproximation)<sup>[65]</sup> beschrieben. Zu den Hintergründen der Terme in dem Ausdruck und zum tieferen Einblick in die Dichtefunktionaltheorie sei hier auf die weiterführende Literatur verwiesen.<sup>[66,67]</sup>

Messbare Parameter wie Bindungslängen und -winkel werden für Atome der ersten beiden Perioden durch das B3LYP-Funktional in der Regel gut beschrieben. Dies macht es besonders geeignet für die Berechnung organischer Verbindungen.

## 8.2. TURBOMOLE

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen kam das Programmpaket TURBOMOLE<sup>[68]</sup> zum Einsatz. TURBOMOLE stellt eine Vielzahl von quantenchemischen Berechnungsmethoden zur Verfügung. Als Eingangsdatensatz wird eine Molekül- oder Ionenstruktur verwendet, die entweder mit ChemDraw<sup>TM</sup> gezeichnet ist oder aus einer Kristallstruktur

entnommen wird. Die verwendeten Programme werden im Folgenden kurz erläutert. Alle hier vorgestellten Berechnungen werden für isolierte Ionen bei 0 K durchgeführt.

- Das *define*-Programm wird verwendet, um die für die Rechnung benötigten Parameter festzulegen. Dabei werden zunächst die Atomkoordinaten eingelesen und anschließend für die verschiedenen Atome Basissätze festgelegt. Für die Berechnungen können Molekülsymmetrien festgelegt werden. Eine Berechnung in C1-Symmetrie (also ohne Symmetrioperatoren) ist dabei rechenaufwendiger, aber flexibler. Im Weiteren werden die Ionenladung festgelegt und über die erweiterte Hückel-Methode<sup>[69]</sup> Startorbitale für die folgenden Berechnungen erzeugt. Zuletzt kann mit *define* eine Rechenmethode (hier: DFT) und ein Funktional gewählt werden. .
- Mit dem *jobex*-Skript lassen sich Molekül- oder Ionengeometrien optimieren. Dazu wird mit der eingestellten Methode zunächst anhand der eingegebenen Atomkoordinaten eine Energieoptimierung der Elektronenverteilung durchgeführt. Erfüllt diese voreingestellte Konvergenzkriterien, wird anschließend die Kerngeometrie angepasst und eine erneute Energieberechnung und Optimierung durchgeführt. Dies wird so oft wiederholt, bis die Energiedifferenz unterhalb eines vorgegebenen Konvergenzkriteriums liegt. Eine Geometrieoptimierung mit kleinem Basissatz (def2-SVP)<sup>[70]</sup> wird der eigentlichen Berechnung vorangestellt, um die Rechenzeit effizienter zu nutzen.
- Mit dem *aoforce*-Programm können Schwingungsanregungen für eine optimierte Molekülstruktur berechnet werden. Aus dem erzeugten Schwingungsspektrum können die Übergangsenergien der Schwingungsanregung und deren Oszillatorstärken abgelesen werden. Zusätzlich können die gefundenen Anregungen den Ionen- oder Molekülschwingungen zugeordnet werden. Im berechneten Spektrum können auch Schwingungsmoden mit imaginären Frequenzen auftreten. Dies weist darauf hin, dass bei der Strukturoptimierung kein lokales Minimum, sondern ein Sattelpunkt (also ein Übergangszustand) gefunden wurde. Um die tatsächliche Minimumsstruktur zu finden, können die Kerne entlang der imaginären Frequenz ausgelenkt werden und eine erneute Geometrieoptimierung durchgeführt werden.
- Mit dem *escf*-Programm lassen sich zeitabhängige DFT-Rechnungen (TDDFT, Time-Dependent DFT) durchführen, auf deren Grundlage im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen wird. Es ermöglicht damit die Berechnung von elektronischen Anregungen bei bekannter Geometrie. Neben den Anregungsfrequenzen werden auch Oszillatorstärken ausgegeben. Die berechneten Anregungen ermöglichen es, die Absorptionsbanden gemessener UV-vis-Spektren zu verstehen.

## 9. Aufbau der Mobil 2 Apparatur

Bei der Mobil 2 Apparatur handelt es sich um einen Selbstbau aus dem Arbeitskreis Kappes<sup>[27]</sup>, der Spektroskopie an massen- und isomeraselektierten Ionen ermöglicht.<sup>[71]</sup> Der Aufbau der Apparatur ist in Abbildung 9.1 skizziert.

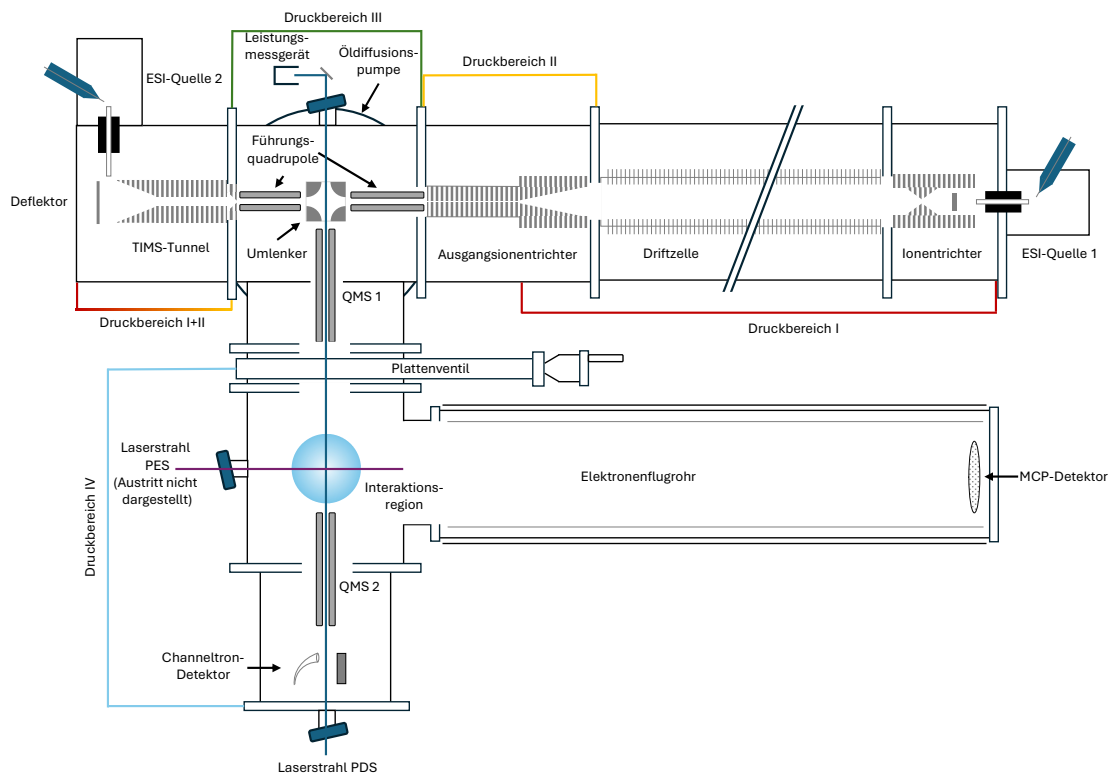


Abbildung 9.1.: Aufbau der Mobil 2 Apparatur. Eingezeichnet sind beide verfügbaren Ionenquellen mit nachfolgenden Ionenoptiken. Die Driftzelle ist aus Platzgründen verkürzt dargestellt. Das Elektronenflugrohr und die ESI-Quelle 2 ragen aus der Zeichenebene heraus. Das Austrittsfenster für den PES-Laserstrahl ist nicht dargestellt. In der Zeichnung sind die unterschiedlichen Druckbereiche farblich hervorgehoben.

Die Mobil 2 verfügt über ein mehrstufiges Vakuumsystem, das Bereiche mit Atmosphärendruck (Quelle), Niederdruck (IMS) und Hochvakuum (PES) umfasst. Ionen werden per Elektrosprayionisation in die Gasphase überführt. Anschließend durchlaufen sie, abhängig von der verwendeten Quelle, eine Driftzelle oder einen TIMS-Tunnel zur Querschnittsauftrennung. Ein nachgeschalteter Quadrupolmassenfilter ermöglicht die Selektion einer spezifischen Ionenmasse. Zur Analyse der Ionen stehen zwei Spektroskopiemethoden zur Verfügung. Ein Elektronenflugrohr senkrecht zur Ionenflugbahn ermöglicht die Untersuchung der kinetischen Energie von abgelösten Photoelektronen. Durch parallele Einstrahlung von Laserlicht ist mithilfe eines zweiten Massenfilters die Aufnahme von Photodissoziationsspektren möglich.

### 9.1. Vakuumsystem

Ionen werden von den beiden ESI-Quellen, die bei Atmosphärendruck betrieben werden, durch Transferkapillaren in den Druckbereich I (siehe Abbildung 9.1) überführt. Dieser liegt bei beiden IMS-Methoden im niedrigen einstelligen Millibarbereich. Als Pumpe wird zur Druckeinstellung eine Drehschieberpumpe (Edwards Vacuum, MODELL E2M80) verwendet. Im TIMS-Tunnel lässt sich im Druckbereich I außerdem mit einem Schmetterlingsventil ein Druckgradient einstellen, der einen variablen Trägergasstrom in den Tunnel erzeugt.

Die Ausgangstrichter mit gasdicht abgeschlossenen Elektroden befinden sich jeweils in Druckbereich II. Dies ist in Abbildung 9.1 aus Platzgründen für die TIMS-Stufe nur angedeutet. In diesem Druckbereich stellt eine Wälzkolbenpumpe (Leybold GmbH, Modell WAU 501), die von einer Drehschieberpumpe (Leybold GmbH, Modell Trivac D 65 B) vorgepumpt wird, einen Druck von etwa  $5 \cdot 10^{-3}$  mbar her. Hierbei ist zu beachten, dass die Pumpstufe bei Verwendung der TIMS-Quelle kleiner ist, woraus höhere Drücke in den folgenden Pumpstufen resultieren. Eine genauere Betrachtung des Sachverhalts findet sich in Abschnitt 9.4.

Der Druckbereich III, in dem sich die beiden Führungsquadrupole, der Umlenker und der erste Quadrupolmassenfilter befinden, wird von einer Öldiffusionspumpe (Leybold GmbH, Modell DIP 3000), die unter der Apparatur angebracht ist, abgepumpt. Ihr Vorvakuum wird von einer weiteren Drehschieberpumpe (Leybold GmbH, Modell Trivac S 65 B) zur Verfügung gestellt. In diesem Bereich können im Driftzellenbetrieb Drücke von etwa  $1 \cdot 10^{-5}$  mbar erreicht werden, während bei Betrieb des TIMS-Tunnels höhere Drücke von  $6 \cdot 10^{-5}$  mbar zu beobachten sind.

Der niedrigste Druck herrscht in Druckbereich IV, in dem neben der Interaktionsregion auch die Detektorkammer und das Elektronenflugrohr liegen. Hier liegt der Druck im Driftzellbetrieb bei  $2 \cdot 10^{-7}$  mbar und bei Verwendung des TIMS-Tunnels bei  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar. Dieser Druckbereich wird von einer wassergekühlten Turbomolekularpumpe (Leybold GmbH, Modell Turbovac TW 701) abgepumpt. Diese Pumpenart basiert auf der Rotation von übereinandergeschichteten geneigten Metallblättern bei 1000 Hz und benötigt ein Vorvakuum, das von einer Drehschieberpumpe (Edwards Vacuum, Modell E2M28) erzeugt wird.



## 9.2. Ionenquellen

Die Analytionen werden mit der Hilfe von mehreren Elektrosprayionisationsquellen in die Apparatur überführt. ESI-Quelle 1 leitet Ionen über eine horizontale Transferkapillare in die Driftzelle. Die Sprühkapillare dieser Quelle bildet einen Winkel von 120 Grad mit der Transferkapillare in einem Abstand von etwa 15 mm. An dieser Transferkapillare ist es auch möglich, mit einer Glasnadel und höherer Spannung (bis 6,5 kV) nano-Elektrosprayionisation durchzuführen. ESI-Quelle 2 führt Ionen in den am entgegengesetzten Ende befindlichen TIMS-Tunnel, der im Rahmen dieser Arbeit für maximale Transmission optimiert wurde. Die Sprühkapillare dieser Quelle ist oberhalb der vertikal stehenden Transferkapillare ebenfalls in einem Winkel von 120 Grad angebracht. Für den Betrieb des TIMS-Tunnels in reinem Stickstoff, wie es zur Bestimmung von Stoßquerschnitten notwendig ist, steht außerdem eine gasdichte Quelle zur Verfügung. Ein Nachteil dieser Quelle besteht in der Sprühkapillare, die auf der Achse der Transferkapillare liegt, wodurch mehr Lösungsmittel in das Vakuumsystem gelangt.

Zur Injektion der Analytlösung in die Sprühkapillaren steht für beide Quellen eine Spritzenpumpe (TSE Systems, Modell 540060) zur Verfügung, die typischerweise bei einer Flussrate von  $50 \mu\text{L h}^{-1}$  betrieben wird. Es wurden Spritzen des Herstellers Hamilton mit Volumina von 250  $\mu\text{L}$  und 500  $\mu\text{L}$  verwendet.

## 9.3. Driftzelle

Auf einer Seite der Apparatur (rechts in Abbildung 9.1) befindet sich eine Driftzelle, die mit Helium betrieben wird. Sie ist 80 cm lang und mit Elektroden bestückt, die über Widerstände miteinander verbunden sind und das elektrische Feld zur Beschleunigung der Ionen erzeugen. Der Heliumdruck in der Zelle kann von zwei bis zehn Millibar variiert werden. Zur Auftrennung der Ionen ist es nötig, diese nicht kontinuierlich, sondern gepulst in die Driftzelle zu leiten. Zu diesem Zweck befindet sich zwischen Driftzelle und Transferkapillare der Quelle ein Ionenakkumulationsbereich. Er besteht aus einem sich verjüngenden Radiofrequenzionentrichter, der Ionen speichern kann und an einem Ende von einem Nickelnetz (*Iongate*, Deutsch: Ionentor) abgeschlossen wird, das die Transmission der Ionen verhindert. Das Potential dieses Netzes kann über die Steuerschaltung für 50  $\mu\text{s}$  heruntergefahren werden, was das Einpulsen der Ionen in die Driftzelle ermöglicht. Vor dem Trichter befindet sich eine Metallplatte, die dem Auffangen von Neutralteilchen dient. Ein angelegtes Potential leitet Ionen um diese Platte und in den Trichter. Die Platte wird auch als *Jet Disruptor* (Deutsch: Strahlstörer) bezeichnet.

Da sich hinter der Driftzelle der Niederdruckbereich für die Massenselektion und die Detektoren befindet, ist diese von einem weiteren Ionentrichter abgeschlossen. Dieser besteht aus Elektroden mit sich verjüngendem Innendurchmesser, die gasdicht abgeschlossen sind. Die Ionen werden anschließend von einem Führungsquadrupol in einen Quadrupolumlenker, dessen Stäbe senkrecht zur Bildebene in Abbildung 9.1 ausgerichtet sind, geführt. Dieser lenkt die Ionen um  $90^\circ$  in Richtung der Interaktionsregion und des Ionendetektors um. Der Umlenker dient primär der Abtrennung übriger Neutralteilchen, die in gerader Richtung weiterfliegen.

## 9.4. TIMS-Tunnel

Bei dem verwendeten TIMS-Tunnel, dessen Aufbau in Abbildung 9.2 schematisch dargestellt ist, handelt es sich um einen Selbstbau aus dem Arbeitskreis Kappes<sup>[27]</sup>, der im Rahmen einer Dissertation<sup>[72]</sup> angefertigt wurde. Die Ionen aus der ESI-Quelle werden hier von einer Deflektorplatte in den Tunnel gepulst.

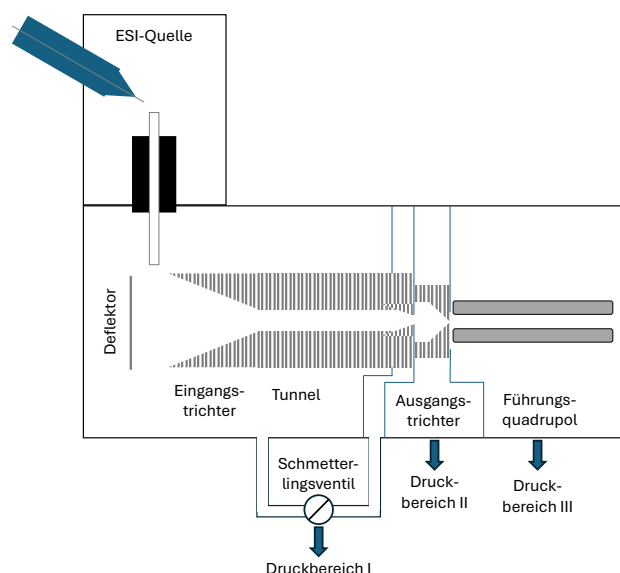


Abbildung 9.2.: Aufbau des verwendeten TIMS-Tunnels. Ionen gelangen von der ESI-Quelle durch eine Transferkapillare vor eine Deflektorplatte, die Ionen in den Tunnel pulst. Vor diesem befindet sich ein Eingangstrichter zur Fokussierung.

Vor dem Tunnel befindet sich ein Radiofrequenzionentrichter, der die Ionen auf die Achse des Tunnels fokussiert. Der Tunnel besteht aus elektrostatischen Linsen, die einen elektrischen Feldgradienten erzeugen und verengt sich am Ende. Zur Einstellung des notwendigen Druckgradienten dient ein Schmetterlingsventil, über das sowohl Tunnelanfang als auch Tunnelende unterschiedlich stark mit derselben Pumpe gepumpt werden können. Eine zusätzliche Pumpstufe mit einem kurzen Ausgangstrichter schließt an den Tunnel an, um die Gaslast im Vakuumsystem zu reduzieren. Im Weiteren durchlaufen die Ionen einen Führungsquadrupol, der auf den Umlenker gerichtet ist. Dieser muss im Vergleich zu Driftzellmessungen mit entgegengesetzter Spannung betrieben werden, da die Ionen aus der anderen Richtung kommen und somit nach rechts abgelenkt werden müssen.

## 9.5. Ionenführung nach dem Umlenker

Hinter dem Umlenker befindet sich der erste Quadrupolmassenfilter, der zur Selektion der Ionenmasse verwendet wird. Der Ionenstrahl durchquert daraufhin die Interaktionsregion

zur Lichtabsorption. Hier kann einerseits ein Laserpuls mit den Ionen wechselwirken, der orthogonal durch ein gewinkeltes Fenster eintritt. Dadurch wird ein zeitlich scharfer Photoelektronenpuls erzeugt. Andererseits ist es möglich, mit einem parallel eingestrahelten Laser einen Großteil des Ionenpakets zu bestrahlen, um die Photodissoziation zu untersuchen. Ein weiterer Quadrupolmassenfilter ermöglicht die Massenselektion nach der Bestrahlung.

## 9.6. Massenselektion

Zur Massenselektion werden zwei Quadrupolmassenfiltern verwendet. Der erste Massenfilter von Extrel bietet eine maximale Massenauflösung ( $\frac{m}{\Delta m}$ ) von 4000. Er kommt sowohl für Photodissoziations- als auch für Photoelektronenmessungen zum Einsatz. Eine typische Messauflösung liegt bei 100, so dass die Ionentransmission möglichst groß ist. Die Auflösung wird nur erhöht, falls neben den Analytionen andere Ionen mit ähnlicher Masse in der Gasphase auftreten, die sich nicht durch die gewählte IMS-Methode abtrennen lassen. Der zweite Massenfilter kommt nur bei der Aufnahme von Photodissoziationsspektren als Massenfilter zum Einsatz. Er dient zur Abtrennung von Fragmenten und wird typischerweise ebenfalls bei einer Massenauflösung von 100 betrieben. Für Photoelektronenspektren wird der zweite Filter im Ionenführungsmodus *RF-only* (Deutsch: nur Radiofrequenzspannung) betrieben.

## 9.7. Elektronenflugzeitspektrometer

Zur Ermittlung der kinetischen Energie der freigesetzten Photoelektronen kommt ein Elektronenflugzeitspektrometer zum Einsatz, das als magnetische Flasche bezeichnet wird. Sein Aufbau ist in Abbildung 9.3 dargestellt. Die Manipulation der Flugbahn der Elektronen erfolgt in diesem Aufbau ausschließlich durch Magnetfelder. In der Abzugsregion lenkt ein starkes Magnetfeld, welches durch einen Neodym-Eisen-Magnet erzeugt wird, über die Lorentzkraft die Ionen in das Flugzeitspektrometer. Helmholtzspulen schirmen das Flugrohr von äußeren Störfeldern ab. Die Flugbahn der Elektronen verläuft zunächst spiralförmig entlang der Magnetfeldlinien. Die divergierenden Feldlinien sorgen in Kombination mit einem Feldgradienten zur Entspiralisierung dieser Bahnen. Die kinetische Energie orthogonal zum Feld wird unter Berücksichtigung der Energieerhaltung nahezu vollständig in eine Bewegung in *z*-Richtung umgewandelt. Der Aufbau erlaubt die Messung der kinetischen Energie der Elektronen unabhängig von ihrer Ablöserichtung.

Anschließend an die divergierenden Feldlinien wirkt im eigentlichen Flugrohr ein schwaches homogenes Führungsmagnetfeld, das von einer Spule erzeugt wird. In diesem Bereich ist das Flugrohr durch eine doppelte  $\mu$ -Metallschicht von äußeren Störfeldern abgeschirmt.

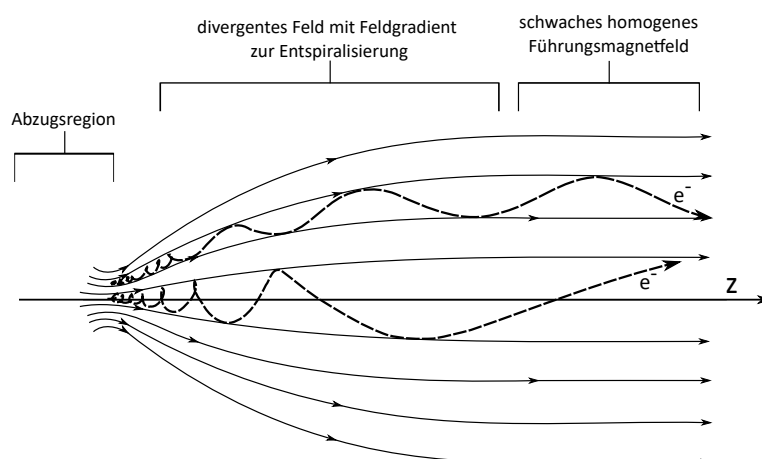


Abbildung 9.3.: Schematische Darstellung des benutzten Elektronenflugzeitspektrometers. Der dargestellte Aufbau wird auch als magnetische Flasche bezeichnet.<sup>[73]</sup>

## 9.8. Detektoren

### 9.8.1. Ionendetektion

Zur Detektion der Ionen wird ein Channeltron-Detektor in Kombination mit einer Konversionsdynode verwendet. Die ankommenden Ionen werden auf die positiv geladene Konversionsdynode gelenkt. Durch ihr Auftreffen auf deren Oberfläche werden Elektronen ausgelöst, die dann den hörnchenförmigen Channeltron-Detektor erreichen. Bei der Kollision von Elektronen mit seiner Oberfläche werden weitere Elektronen freigesetzt, die erneut Stöße mit der Detektoroberfläche durchführen. Die so entstehende Elektronenkaskade kann anschließend als elektrischer Strom detektiert werden. Das entstehende Signal wird durch einen Vorverstärker (EG&G ORTEC, Modell Fast Preamp VT120) verstärkt und kann auf einem Oszilloskop angezeigt werden. Für Photodissoziationsmessungen ist es darüber hinaus möglich, das Signal mit hoher Zeitauflösung von einem *Fastboard* (Fast Comtec, Modell 7888-2) auf einen Computer schreiben zu lassen. Eine typische *bin*-Größe für diesen Prozess ist 512 ns. Das bedeutet, dass alle entstehenden Signale mit einer Intensität über einer Diskriminatorschwelle über diesen Zeitraum gezählt und addiert werden. Die gesamte Ankunftszeitverteilung setzt sich dann aus mehreren tausend *bins* zusammen.

### 9.8.2. Elektronendetektion

Die Elektronen, die bei den Photoelektronenexperimenten entstehen, treffen am Ende des Flugrohrs auf einen Stapel von Mikrokanalplatten (Englisch: **M**icro **C**hannel **P**lates, MCPs). Die Kollision mit der Oberfläche führt innerhalb der Mikrokanäle durch Ablösen von Elektronen zu einer Elektronenkaskade. Das entstehende Signal wird anschließend von einem Vorverstärker verarbeitet und mit einem *Fastboard* (Fast Comtec, Modell 7888-2) auf einem Computer ausgelesen. Die zeitlichen Anforderungen an das Photoelektronenexperiment sind anspruchsvoller, da die Elektronen im Vergleich zu den Ionen deutlich schneller sind. Typische Flugzeiten liegen bei 1 bis 2  $\mu$ s. Eine *bin*-Größe von 1 ns ermöglicht die Aufnahme

der Spektren und stellt das untere Limit des verwendeten *Fastboards* dar. Die Auflösung ist außerdem durch die Pulsbreite des verwendeten Lasers (etwa 5 ns) begrenzt.

## 9.9. Zeitliche Steuerung des Experiments

Zur zeitlichen Steuerung des Experiments wird eine Reihe von Zeitgebern (SRS, Stanford Research Systems, Modell DG 535) verwendet, die Auslösesignale in Form von Rechteckpulsen an alle beteiligten Komponenten senden. Die Wiederholrate des Experiments wird durch die Frequenz des jeweils verwendeten Lasers vorgegeben. Die etablierten Messprozeduren, welche vor dieser Arbeit entwickelt wurden, wiesen für die Aufnahme von Photoelektronen- und Photodissoziationsspektren Messungenauigkeiten auf, die auf der Verwendung eines zweiten Kanals des *Fastboards* für Hintergrundmessungen beruhten, dessen Sensitivität sich leicht von der des ersten unterscheidet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb für beide Messmethoden eine neue experimentelle Steuerung entwickelt und implementiert, die es jeweils ermöglicht, nur einen Kanal für Messung von Signal und Hintergrund zu verwenden.

### 9.9.1. Photodissoziation

Bei der Messung von Photodissoziationsdaten wird das OPO-Lasersystem vom Hersteller EKSPLA verwendet. Der Laser hat eine Wiederholrate von 20 Hz und das Experiment erfordert Messungen ohne und mit Laserlicht. Die Wiederholfrequenz für das Einpulsen der Ionen liegt also bei 40 Hz. Eine Übersicht über die beteiligten Zeitgeber ist in Abbildung 9.4 dargestellt. Zunächst erfolgt ein Herunterfahren des Potentials des *Iongates* für 50  $\mu$ s, wodurch die Ionen in die Apparatur gelangen. Dies geschieht durch abwechselndes Ansteuern des *Iongates* durch die Zeitgeber SRS 1 und SRS 3, die über den Ausgang A-B einen positiven Rechteckpuls senden. Das Signal von SRS 3 wird dabei mit einer Verzögerung von 25 ms abgesendet. Dies ermöglicht eine Wiederholfrequenz von 40 Hz, obwohl der Zeitgeber SRS 1 mit einer Frequenz von 20 Hz läuft. Die Ankunftszeit der Ionen wird auf einem Oszilloskop ausgelesen. Ihr zeitliches Maximum geht als  $y$  in die Einstellung der Auslösezeit für den *Q-Switch* ein (vgl. Abbildung 9.4, SRS 2). Da die Ionen zusätzlich Zeit benötigen, um die Distanz zum Ionendetektor zurückzulegen, wird die Lichtemission 85  $\mu$ s vorher ausgelöst. Zu diesem Zeitpunkt befinden sich möglichst viele Ionen zwischen den beiden Massenfiltern. Da Photonen im Vergleich zu den Ionen viel schneller sind, bewegen sich letztere näherungsweise nicht, während das Licht die Strecke vom Laser in die Apparatur zurücklegt.

Neben dem Laser braucht auch das *Fastboard* ein Startsignal, ab dem es anfängt, die Daten, die vom Detektor gesendet werden, aufzunehmen. In der Vergangenheit wurden die beiden unterschiedlichen Kanäle *Stop 1* und *Stop 2* des *Fastboards* abwechselnd zum Zeitpunkt  $t_0 + x$  angesteuert, um zusätzlich eine Hintergrundmessung aufzunehmen.  $x$  ist hierbei so gewählt, dass die Aufnahme kurz vor der Ankunft der ersten Ionen beginnt. Beide Kanäle akkumulierten während der Messung die Daten, die dann für jede Wellenlänge abgespeichert wurden.

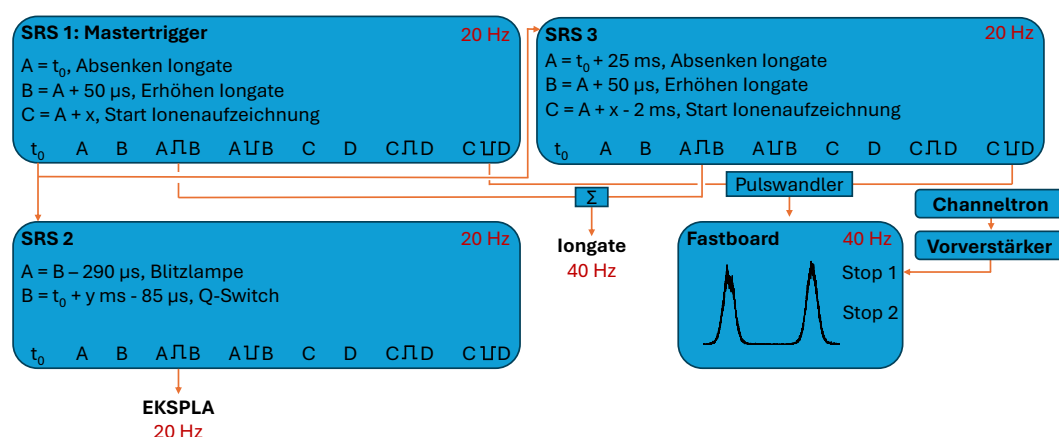


Abbildung 9.4.: Zeitliche Steuerung des PDS-Experiments. SRS 1 dient als Hauptzeitgeber (Mastertrigger). Durch die Verwendung des zweiten Zeitgebers SRS 3 zur Ansteuerung von *longate* und *Fastboard* gelingt die Einstellung einer Wiederholfrequenz von 40 Hz.

Die neu entwickelte Zeitsteuerung ermöglicht die parallele Aufnahme beider Signale über einen Eingang. Voraussetzung hierfür ist, dass zwischen beiden Signalen durch passend gewählte Verzögerungszeiten genug *bins* liegen, dass sie sich nicht überschneiden. Dies gelingt, indem für eine der beiden Messungen die Signalaufnahme 1 ms bis 2 ms früher gestartet wird. Für breite Ankunftszeitverteilungen können auch größere Verzögerungen notwendig werden. Dadurch werden leere *bins* vor dem Ionensignal mitaufgenommen. Für die andere Messung muss die Ankunftszeitverteilung der Ionen schmal genug sein, dass sie komplett in diesen leeren *bins* liegt. Die Signale können anschließend mit einer Datenverarbeitungssoftware wieder übereinandergeschoben werden, um eine Depletion zu bestimmen.

Eine Veranschaulichung dieser Herangehensweise ist in Abbildung 9.5 zu sehen. In Abbildung 9.5 (a) sind die in den *bins* aufgenommenen Rohdaten der Messung aufgetragen. Aus dem Ende der Ankunftszeitverteilung lässt sich eine geeignete Verschiebung der beiden Aufnahmen ermitteln. Für diese Messung liegen die Startzeitpunkte der Aufnahme 1 ms auseinander. Eingezeichnet ist auch das Ende der ersten Ankunftszeitverteilung, das aus  $t_{\text{end}}$  projiziert werden kann. Der für die Bestimmung der Depletion verwendete Bereich ist in Abbildung 9.5 (b) aufgetragen. Er liegt außerhalb des Überschneidungsbereichs der beiden Signale. Zur Aufnahme eines Spektrums wird die Wellenlänge des Lasersystems in 1 nm-Schritten verstellt und für jede Wellenlänge eine Ankunftszeitverteilung, wie in Abbildung 9.5 dargestellt, aufgenommen. Die Laserleistung wird für die Photodissoziationspektren gleichzeitig hinter dem Ausgangsfenster mit einem Powermeter von Scientech (Modell Mentor MA10) gemessen. Die Laserleistung kann durch einen Flüssigkristallstrahlabschwächer von Standa stufenlos verringert werden, um Sättigungseffekte zu vermeiden und Laserleistungsabhängigkeiten aufzunehmen. Für diese wird zur Leistungsmessung ein Maestro Powermeter von Gentec EO verwendet. Je nach Leistungsbereich kommen dabei unterschiedlich empfindliche Messköpfe zum Einsatz.

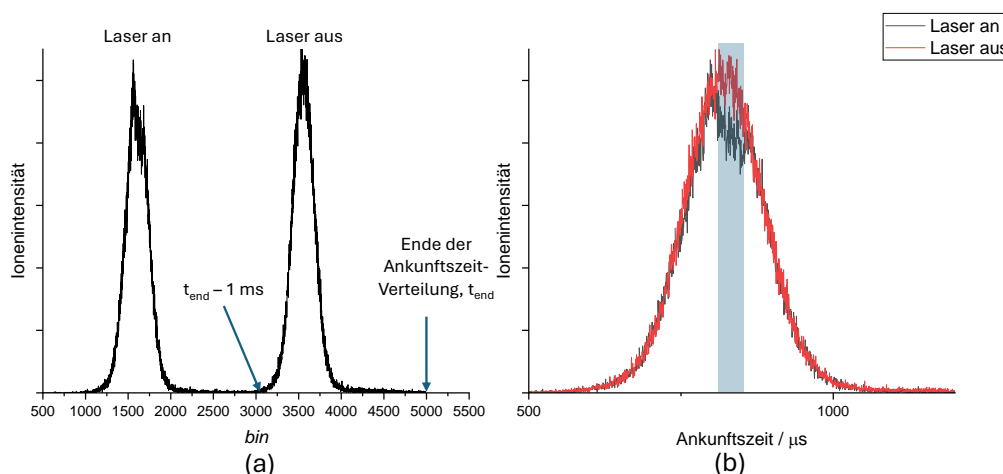


Abbildung 9.5.: Veranschaulichung der aufgenommenen Depletionssignale am Beispiel von Thymolblau<sup>2-</sup> bei einer Anregungswellenlänge von 419 nm. In (a) ist das aufgenommene Rohsignal bei einer *bin*-Breite von 512 ns zu sehen. Am zweiten Peak kann das Ende der Ankunftszeitverteilung abgelesen werden. In (b) sind die übereinandergeschobenen Ionensignale dargestellt. Aus dem farblich hervorgehobenen Bereich kann die Depletion bestimmt werden.

### 9.9.2. Photoelektronenspektroskopie

Im Gegensatz zur Photodissoziationsspektroskopie erfordert die Photoelektronenspektroskopie sowohl für die Messung als auch zur Ermittlung des Hintergrunds einen Laserpuls. Deshalb ist bei der abwechselnden Messung beider Ankunftszeitverteilungen eine Einpulsfrequenz der Ionen von 10 Hz vorgegeben.

Bei der Aufzeichnung der Elektronensignale stellen die Messungenauigkeiten, die durch die unterschiedlichen Kanäle des *Fastboard* entstehen, ein größeres Problem dar als bei der Ionenmessung. Die Hintergrundelektronen werden im Differenzspektrum je nach verwendetem Kanal für die Hintergrundmessung entweder über den Messzeitraum akkumuliert oder überkompensiert. Hintergrundelektronen können entweder aus Restgas in der Apparatur oder durch Lichtreflexionen aus Metalloberflächen ausgelöst werden und sind bei Messungen unter etwa 350 nm zu beobachten. Sie sind im Vergleich zu den gemessenen Photoelektronen aus Ionen meist so langsam, dass sie sich eindeutig identifizieren lassen. Liegt hingegen eine Überschneidung von Signal- und Hintergrundelektronen vor, führt die Hintergrundakkumulation zu signifikanten Messungenauigkeiten.

In Abbildung 9.6 ist eine Messung am Säurefuchsin<sup>2-</sup>-Anion, das Elektronen mit einer kinetischen Energie nahe an den Hintergrundelektronen verliert, dargestellt. Für die Messung wurde Licht mit einer Wellenlänge von 240 nm verwendet. Das Ion wurde gewählt, um die Problematik der Hintergrundakkumulation zu veranschaulichen. Messung und Hintergrundmessung sind hierbei unter Schuss-zu-Schuss-Alternierung auf den beiden Kanälen des *Fastboards* aufgenommen und jeweils über etwa 2500 s akkumuliert worden.

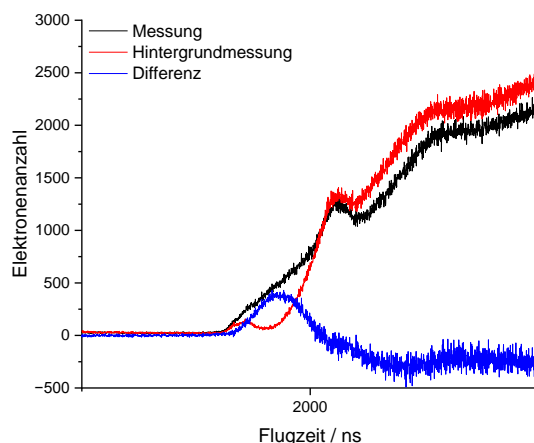


Abbildung 9.6.: Darstellung der Hintergrundüberkompensation bei einer PES-Messung. Zu sehen sind Signal- und Hintergrundmessung des Säurefuchsin<sup>2-</sup>-Anions bei einer Anregungswellenlänge von 240 nm. Das Anion verliert Photoelektronen am Rand der Hintergrundelektronen. Eingezeichnet ist neben den beiden Flugzeitmessungen auch deren Differenz zur Verdeutlichung der Überkompensation des Hintergrundes.

Zu sehen ist eine Überkompensation des Hintergrunds durch die Hintergrundmessung (rot), was zu negativen Werten im Differenzspektrum führt. Bei dieser Messung fällt außerdem auf, dass die Hintergrundkurve eine Feinstruktur im Bereich des Photoelektronensignals aus den Ionen enthält.

Als Ansatz zur Lösung des akkumulierenden Hintergrunds ist zunächst eine Methode verfolgt worden, die der Lösung für die PDS-Spektroskopie gleicht. Bei der gleichzeitigen Aufnahme von Messung und Hintergrund auf einem Kanal mit zeitlichem Versatz kann die Akkumulation umgangen werden. Dennoch bleibt eine Diskrepanz zwischen den beiden Messungen bestehen. Dies ist in Abbildung 9.7 veranschaulicht, bei der es sich um eine reine Hintergrund-Hintergrund-Messung handelt, also zu keiner Zeit Ionen in der Interaktionsregion vorliegen.

Die Diskrepanz in den Hintergrund-Hintergrund-Messungen lässt sich durch eine nicht identifizierte Störquelle erklären, die eine ähnliche Frequenz wie das Experiment aufweist. Glücklicherweise ist die Hintergrundmessung aber nur von den Hintergrundelektronen abhängig, die durch den Laser erzeugt werden. Da deren Menge von der Laserleistung abhängt, die eine größere zeitliche Stabilität als das Ionensignal aufweist, ist keine abwechselnde Messung von Hintergrund und Signal nötig. Stattdessen können beide Messungen in größeren Zeitblöcken abwechselnd bei der Laserfrequenz von 20 Hz durchgeführt werden. Dies vereinfacht die zeitliche Steuerung und bietet gleichzeitig die Möglichkeit, beide Signale auf demselben Kanal zu messen. Die neu implementierte zeitliche Steuerung des Experiments ist in Abbildung 9.8 dargestellt.

Die Datenaufnahme erfolgt dabei abwechselnd für Messung und Hintergrund über voreingestellte Zeiträume, über die Daten akkumuliert und in Dateien abgespeichert werden. Ionen werden in beiden Zeitblöcken kontinuierlich mit 20 Hz in die Apparatur



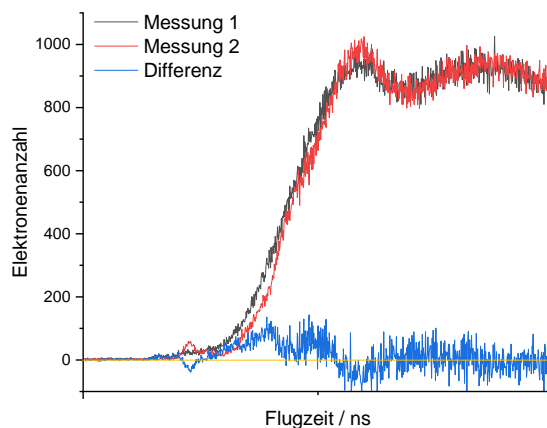


Abbildung 9.7.: Vergleich zweier abwechselnder PES-Hintergrundmessungen unter Verwendung des gleichen *Fastboard*-Kanals. Die Überkompensation des Hintergrunds tritt nicht mehr auf. Zu beobachten sind allerdings Abweichungen der beiden Messungen im Anfangsbereich des Hintergrunds. In orange ist die Nulllinie der Elektronen eingezeichnet, um zu veranschaulichen, dass der Hintergrund bei größeren Flugzeiten korrekt gemessen wird.

gepulst. Für die Hintergrundmessung wird die Umlenkspannung so verändert, dass sie nicht in die Interaktionsregion gelangen.

Ein solcher Messaufbau ermöglicht zudem, weniger als 50 % der Messzeit auf Hintergrundmessungen aufzuwenden. Als Messmodus für Photoelektronenspektren, bei denen weniger Signalelektronen als Hintergrundelektronen detektiert werden, hat sich ein Verhältnis von 2 : 1 bewährt. Typischerweise werden Messungen hierbei so aufgeteilt, dass Messung und Hintergrund pro Zyklus über eine Minute aufgenommen werden (40 s : 20 s). Das Gesamtspektrum lässt sich dann durch Aufaddieren der Einzelzyklen erhalten. Ein Nachteil dieser Methode ist das erhöhte Datenaufkommen. Statt nur einer Datei für die gesamte Messung, die jeweils 10 000 Datenpunkte enthält, wird pro Minute eine Datei dieser Größenordnung geschrieben. Dies führt beim Einlesen der Daten zu einer höheren Auslastung des Arbeitsspeichers und erschwert somit die Auswertung.

Alternativ kann zur Photoelektronenmessung auch der Nd:YAG-Laser von QuantaRay verwendet werden. Dabei erhöht sich die Wiederholfrequenz des Experiments auf 30 Hz, es sind aber weniger Anregungswellenlängen zugänglich.

### 9.9.3. TIMS-Steuerung

Zur zeitlichen Steuerung des TIMS-Experiments wird ein weiterer Zeitgeber verwendet, der alle gepulsten Komponenten im TIMS-Aufbau ansteuert. Dieser wird anstelle des *longates* von dem Haupttrigger über den Kanal A-B gestartet und ist in Abbildung 9.9 dargestellt.

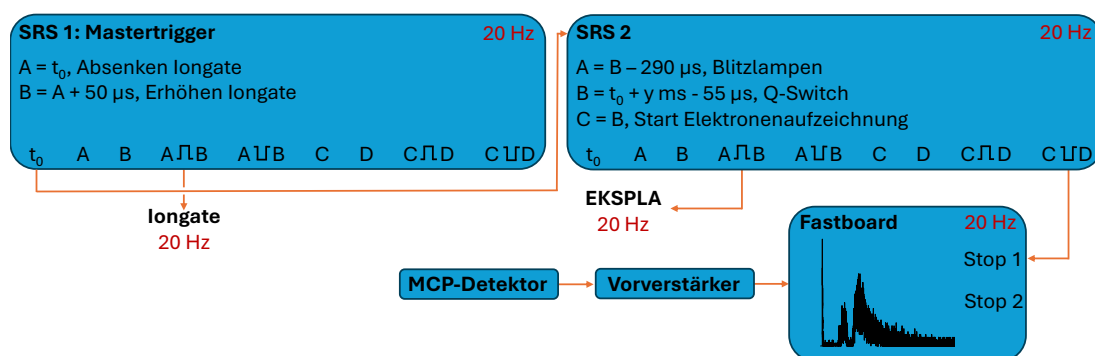


Abbildung 9.8.: Zeitliche Steuerung des PES-Experiments. SRS 1 dient als Hauptzeitgeber. Über einen voreingestellten Zeitraum wird das Photoelektronensignal gemessen und aufgezeichnet. Anschließend erfolgt eine Hintergrundmessung.

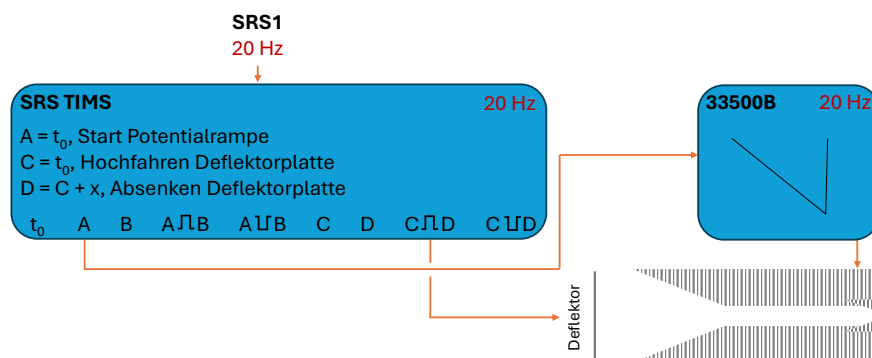


Abbildung 9.9.: Zeitliche Steuerung des TIMS-Experiments.

Die Ionen, die kontinuierlich von der ESI-Quelle emittiert werden, können durch den gepulsten Deflektor in den TIMS-Tunnel befördert werden. Hier werden sie über einen voreingestellten Zeitraum akkumuliert und anschließend durch ein Absenken der Rampenspannung ausgeworfen. Dabei verlassen große Ionen den Tunnel früher als kleine Ionen. Das Absenken der Potentialrampe wird durch einen Wellenformgenerator (Keysight, Modell Trueform 33500B) vorgegeben. Das Durchfahren der Rampe kann bei der Kopplung mit spektroskopischen Methoden maximal 50 ms dauern, da ansonsten nicht die Messfrequenz von 20 Hz erreicht werden kann. Die Rampenhöhe lässt sich von 0 V bis 140 V variieren.

Das Durchfahren der Rampe mit hohen Geschwindigkeiten (etwa 5 ms) sorgt für höhere Ionendichten im Interaktionsbereich. Insbesondere für kleine Ionen wie das zur Kalibrierung verwendete  $\text{IrBr}_6^{2-}$ , die beim Durchqueren der Driftzelle an Intensität verlieren, können so bis zu fünfmal so viele Ionen gleichzeitig bestrahlt werden. Eine Selektion nach Stoßquerschnitt ist in diesem Messmodus jedoch nur sehr eingeschränkt möglich.

## 10. Aufbau der He-TAG-Apparatur

Bei der He-TAG-Apparatur handelt es sich um einen Aufbau zur Aufnahme von Helium-Tagging-Photodissoziationsspektren. Sie stellt nicht den Schwerpunkt dieser Arbeit dar und wird deshalb im Folgenden nur kurz beschrieben. Die Apparatur ist in Abbildung 10.1 dargestellt. Sie wurde im Arbeitskreis Kappes<sup>[27]</sup> im Rahmen einer Dissertation von Alexander Schäfer unter Anleitung und Konzeption durch Dmitry Strelnikov aufgebaut.<sup>[10]</sup>

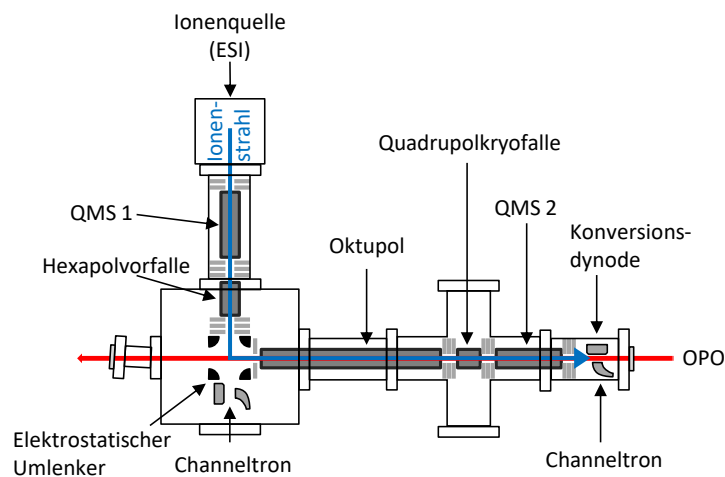


Abbildung 10.1.: Aufbau der He-TAG-Apparatur, abgewandelt übernommen aus [10].

Ionen gelangen kontinuierlich über eine ESI-Quelle in die Apparatur, wobei die Sprühna-del auf der Achse der Transferkapillare liegt. Ein Quadrupolmassenfilter erlaubt die Vorse-lektion der gewünschten Ionenmasse. Die ausgewählten Ionen werden daraufhin in einer linearen Hexapolverfalle akkumuliert. Dort befinden sie sich in einem Potentialtopf. Durch eingeleiteten Stickstoff verlieren sie kinetische Energie und können den Potentialtopf nicht verlassen. Die Stickstoffzufuhr wird durch ein Piezoventil mit einer PID-Steuerung (Englisch: **P**roportional **I**ntegral **D**erivative Controller) geregelt. Ein Absenken der Aus-gangsspannung ermöglicht das Auswerfen der gespeicherten Ionen. Dieser Vorgang wird mit einer Frequenz von 1 Hz ausgelöst, was zu diskreten Ionenpaketen führt. Diese durch-laufen im Weiteren einen Umlenker sowie einen Führungsoktupol und gelangen in eine kryogene Quadrupolfalle, die durch einen Wärmeschild abgeschirmt ist. Die Ionenfalle besteht aus Kupfer und sitzt auf einem Kaltkopf, der durch einen Heliumkompressor auf etwa 2 K abgekühlt wird. In die Falle wird über ein Piezoventil Helium eingepulst, welches mit den Fallenwänden stößt und dadurch abkühlt. Die Falltemperatur im Betrieb liegt bei etwa 4 K. Die gespeicherten Ionen übertragen ihre kinetische Energie durch Stöße auf die Heliumatome und kühlen so ebenfalls ab. Sind die Ionen kalt genug, können die Stöße außerdem zur Adsorption von Helium führen. Die Heliumbedeckung der Ionen

lässt sich anschließend durch Auswerfen der Ionen messen. Hierzu durchlaufen diese einen weiteren Quadrupolmassenfilter und werden schließlich über einen Channeltron-Detektor gezählt. Zur Aufnahme eines Photodissoziationsspektrums kann dieser Filter auf die Masse des Helium-Addukts eingestellt werden. Das Ionenpaket in der Falle wird mit einem durchstimmbaren Laser-System von EKSPLA bestrahlt. Dieses ist im Wesentlichen baugleich zu dem System, das für die Aufnahme der Raumtemperaturspektren an der Mobil 2 Apparatur verwendet wird. Zur Bestrahlung kommen jeweils 13 Laserpulse zum Einsatz. Das Licht wird für die Hintergrundmessung mit einem automatisierten mechanischen Shutter blockiert. Die Lichtintensität lässt sich durch ein Filterrad mit Neutraldichtefiltern schrittweise einstellen. Dadurch werden Sättigungseffekte (vollständige Depletion) vermieden und die Untersuchung von Laserleistungsabhängigkeiten der Absorptionen ermöglicht. Weiterhin steht ein motorisierter Flüssigkristallstrahlabschwächer von Standa zur Verfügung, der eine stufenlose Einstellung der Lichtintensität ermöglicht.

Die Laserleistung wird in diesem Experiment nach Austritt aus der Apparatur mit einem Maestro Powermeter von Gentec-EO erfasst, wobei die Wahl des Messkopfs an den Leistungsbereich angepasst wird. Die Messung erfolgt im Anschluss an die Aufnahme des Spektrums bei durchgehend geöffnetem Shutter.

# 11. Verwendete Lasersysteme

## 11.1. QuantaRay-Lasersystem

Zur Aufnahme von Photoelektronenspektren steht ein Nd:YAG-Laser von Spectra Physics (QuantaRay, LAB150 – 30) zur Verfügung, der mit einer Pulsfrequenz von 30 Hz betrieben wird. Er erzeugt Nanometerpulse mit einer Wellenlänge von 1064 nm ( $\equiv 1,17$  eV). Da zur Ablösung von Photoelektronen in der Regel UV-Photonen benötigt werden, sind im Laser ein SHG-Kristall für 532 nm ( $\equiv 2,33$  eV), ein THG-Kristall für 355 nm ( $\equiv 3,49$  eV) und ein weiterer SHG-Kristall zur Verdopplung der 532 nm auf 266 nm ( $\equiv 4,66$  eV) verbaut. Die entstehende Strahlung wird außerhalb des Laserkastens durch Prismen getrennt und orthogonal zur Ionenflugrichtung in die Apparatur geführt. Außerhalb des Lasers kann durch Einbringen eines weiteren Kristalls in den Strahlengang durch Summenfrequenzerzeugung Licht bei einer Wellenlänge von 213 nm ( $\equiv 5,82$  eV) erzeugt werden. Typische Pulsenergien betragen für die erzeugten Wellenlängen 17 mJ (355 nm), 5 mJ (266 nm) und 0,2 mJ (213 nm).

## 11.2. EKSPLA OPO NT 342 B

Bei dem Lasersystem von EKSPLA handelt es sich um einen Aufbau, in dem durch einen gepulsten Nd-YAG-Laser ein Pumpstrahl mit einer Wellenlänge von 1064 nm erzeugt wird. Die Pulsfrequenz ist hierbei 20 Hz und die Pulsbreite beträgt etwa 5 ns. Dieser Strahl wird über einen SHG-Kristall und einen THG-Kristall gemäß der in Kapitel 5 beschriebenen Prozesse in einen 355 nm-Strahl umgewandelt. Er wird anschließend über UV-Optiken in die Resonatorkammer mit zwei OPOs geleitet, mit denen ein Signal- und ein Idlerstrahl erzeugt werden, die dann über ein Prisma getrennt werden.

Der Signalstrahl stellt Wellenlängen von 410 nm bis 709 nm zur Verfügung. Die Erzeugung von ultravioletten Photonen wird durch einen Summenfrequenzgenerator ermöglicht, der ein Photon aus dem Signalstrahl mit einem Photon aus dem Nd:YAG-Laser kombiniert. Hierdurch sind niedrigere Wellenlängen bis zu 300 nm mit hoher Pulsenergie erreichbar. Zur Erzeugung der Wellenlängen von 210 nm bis 299 nm ist ein weiterer SHG-Kristall verbaut, der zwei Photonen des Signalstrahls kombiniert und somit deren Frequenz verdoppelt. Eine Übersicht erreichbarer Pulsenergien ist Abbildung 11.1 zu entnehmen.

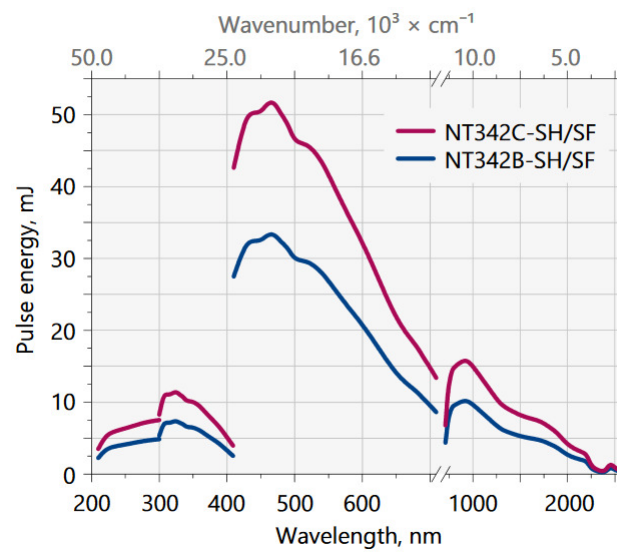


Abbildung 11.1.: Pulsenergien des verwendeten OPO sind in blau dargestellt. Die höchsten Pulsenergien sind bei Verwendung des Signalstrahls zwischen 410 nm und 709 nm erreichbar.<sup>[74]</sup>

## **Teil III.**

### **Ergebnisse**





## 12. Sulfonatoporphyrinmultianionen

Bei den untersuchten Sulfonatphenylporphyrinmultianionen handelt es sich um Ionen mit einem Porphin-Grundgerüst. Dieses ist in Abbildung 12.1 (a) zu sehen.

Ausgehend von dem Grundgerüst besitzen sie Phenylgruppen an den verbrückenden Kohlenstoffatomen, die in para-Stellung jeweils eine Sulfonsäuregruppe aufweisen. Ein Vorteil dieser Seitengruppe ist, dass sie sich aufgrund ihres starken Säurecharakters leicht deprotonieren lässt. Daher liegen Porphyrine dieser Art in Lösung als Ionen vor und sind somit gut geeignet für die Überführung in die Gasphase mit einer ESI-Quelle. Kommerziell sind die Tetrasulfonatporphyrine häufig als Natriumsalze verfügbar. Die Struktur der freien Base, im Folgenden auch als H<sub>2</sub>TPPS bezeichnet, ist in Abbildung 12.1 (b) dargestellt. Die beiden zentralen Wasserstoffatome lassen sich durch verschiedene Metallatome ersetzen, wodurch Metalloporphyrine entstehen.

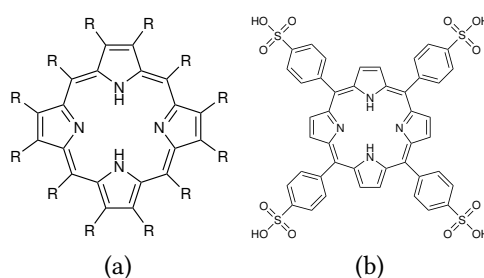


Abbildung 12.1.: Das Grundgerüst der Porphyrine ist in (a) dargestellt. Für den einfachsten Vertreter ist R = H. Das Porphingerüst kann symmetrisch und asymmetrisch substituiert werden. Sind im Zentrum zwei Wasserstoffe an die Stickstoffatome gebunden, spricht man von der freien Base. Stattdessen kann auch eine Reihe von Zentralmetallen in das Gerüst inkorporiert werden. In (b) ist die Struktur der freien TPPS-Base abgebildet.

### 12.1. Absorptionsbanden der Porphyrine

Porphyrinsysteme besitzen ein konjugiertes System aus  $\pi$ -Elektronen und sind gemäß der Hückel-Regel<sup>[75]</sup> planare Aromaten. Sie weisen im sichtbaren und nahen ultravioletten Bereich mehrere Absorptionsbanden auf. Es handelt sich dabei um  $\pi$ - $\pi^*$ -Anregungen, bei denen eine Beteiligung beider energetisch entarteter LUMOs vorliegt.<sup>[76]</sup> Die zur Erklärung der Absorptionen relevanten Grenzorbitale sind in Abbildung 12.2 dargestellt.<sup>[76]</sup> Die zugehörige Theorie wurde von Martin Gouterman entwickelt. Die beiden HOMOs  $a_{1u}$  und  $a_{2u}$  sind energetisch ähnlich. Statt der zu erwartenden Übergänge mit ähnlicher Intensität, die

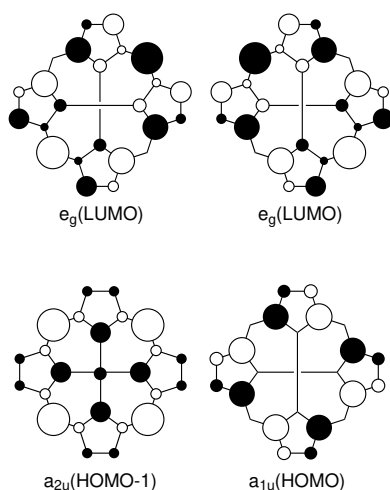


Abbildung 12.2.: Schematische Darstellung der Grenzorbitale von Porphyrinen. Für symmetrisch substituierte Porphyrine sind die beiden LUMOs entartet. Nachgezeichnet aus [77].

auf die Anregungen  $e_g \leftarrow a_{2u}$  und  $e_g \leftarrow a_{1u}$  zurückzuführen sind, werden Absorptionen, die sich in der Intensität um etwa eine Größenordnung unterscheiden, beobachtet. Dies führt Gouterman auf eine Kopplung der Übergänge zurück, durch die der energetisch niedrigere Übergang symmetrieverboten ist. Die zugehörige Bande wird als Q-Bande bezeichnet, befindet sich meist im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums und spaltet sich für freie Basen durch die verringerte Symmetrie in eine  $Q_x$ - und  $Q_y$ -Bande auf. Die Metalloporphyrine besitzen  $D_{4h}$ -Symmetrie und weisen keine Aufspaltung auf. Neben den Q-Banden, die dem 0-0-Übergang zwischen Schwingungsgrundzuständen zugeordnet werden können, werden in deren Absorptionsbereich häufig zusätzlich schwingungsgekoppelte elektronische Anregungen gefunden, deren Intensität die des 0-0-Übergangs sogar in manchen Fällen überschreitet.<sup>[76,78]</sup> Die energetisch höhere Bande wird als Soret-Bande bezeichnet, ist deutlich intensiver und liegt meist im ultravioletten bis blauen Bereich (350 nm bis 450 nm).<sup>[79]</sup>

## 12.2. Untersuchte Ionen

Der Porphyrinteil dieser Arbeit ist im Rahmen eines Teilprojekts des Sonderforschungsbereichs Kooperative Effekte in homo- und heterometallischen Komplexen (3MET)<sup>[80]</sup> der DFG angefertigt worden. In diesem Teilprojekt lag der Fokus auf der Untersuchung kooperativer Effekte zwischen verschiedenen Metallzentren in Porphyrinen. In dieser Arbeit vorangegangenen Arbeiten konnten dafür bereits Porphyrinmultianionen, sowohl als Monomere als auch als Oligomere, die elektrostatisch durch Gegenionen gebunden sind, untersucht werden.<sup>[72,81,82]</sup> Darauf aufbauend wurde ein neuartiges kovalent gebundenes Porphyrindimer von Christoph Schissler in der Gruppe von Professor Stefan Bräse<sup>[83]</sup> am KIT synthetisiert, das in dieser Arbeit erstmals spektroskopisch in der Gasphase untersucht werden konnte. Die Verknüpfung findet bei diesem über eine Phenylgruppe statt, an die

beide Porphyringerüste in ortho-Stellung gebunden sind. Diese Phenylgruppe trägt keine Sulfonsäuregruppe und ersetzt an beiden Porphyrinringen eine endständige Sulfonatophenylgruppe. Die Struktur ist schematisch in Abbildung 12.3 dargestellt und wird im weiteren Verlauf der Arbeit als  $[H_4OBBPS]$  bezeichnet. Das Akronym ist von OBBP (*ortho phenylene bisporphyrin*)<sup>[84]</sup> abgeleitet. Das zusätzliche S beschreibt die Sulfonierung der Phenylgruppen analog zum TPPS. Die durch Deprotonierung erreichbare negative Ladung beträgt 6– und ist damit größer als die von in der Gasphase aggregierten Dimeren von maximal 5–.<sup>[85]</sup> Tatsächlich sind in einem Elektrospray bei Verwendung von Methanol als Lösungsmittel die Ladungszustände 6– bis 3– zu beobachten. Ein aufgenommenes Orbitrap-Massenspektrum findet sich im Anhang in Abbildung A.1.

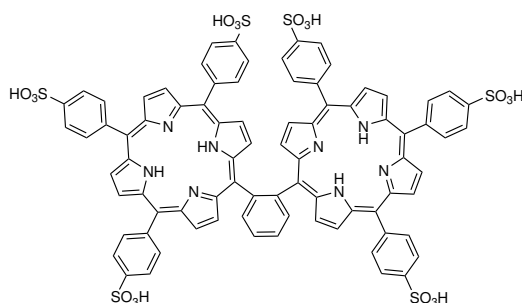


Abbildung 12.3.: Struktur des kovalenten TPPS-Dimers  $H_6[H_4OBBPS]$ . Die beiden planaren Grundgerüste liegen sandwichartig übereinander. Eine signifikante Öffnung der Struktur ergibt sich nur für das Hexaanion, da hier keine Wasserstoff- bzw. Natriumatome zum Ladungsausgleich vorhanden sind und die Abstoßung zwischen den negativen Sulfonatgruppen nicht mehr kompensiert werden kann. Eine Strukturstudie wurde bereits in der Vergangenheit durchgeführt.<sup>[82]</sup>

Neben der freien Base des kovalenten Dimers, die im Weiteren auch als  $H_4OBBPS$  bezeichnet wird, ist auch das Molekül mit Palladium als Zentralatom in beiden Porphyringerüsten synthetisch zugänglich. Sowohl die freie Base als auch das palladiumhaltige  $Pd_2OBBPS$  sind in verschiedenen Ladungszuständen photoelektronenspektroskopisch untersucht worden. Der Fokus der Untersuchung in dieser Arbeit liegt auf den metastabilen Hexaanionen, die im Gegensatz zu den anderen Ladungszuständen nur ein Gasphaseniso-mer aufweisen und somit eindeutig definiert sind. Die entsprechende Ionenmobilitätsuntersuchung an einem kommerziellen timsTOF der Firma Bruker wurde im Arbeitskreis Kappes<sup>[27]</sup> von Erik Schneider durchgeführt.<sup>[82]</sup> Diese hatte zum Ergebnis, dass die freie OBBPS-Base je nach Anzahl der Gegenionen eine unterschiedliche Anzahl an Gasphaseniso-meren aufweist. Für das Hexaanion wurde nur ein Isomer gefunden, das einen größeren Stoßquerschnitt als die übrigen Ionen aufweist, was auf eine Öffnung der Struktur durch die geladenen Seitenketten hindeutet. Das Pentaanion mit einem Gegenion weist drei Isomere auf, bei denen das Gegenion an drei unterschiedlichen Stellen verbrückend zwischen zwei Sulfonatgruppen der beiden Porphyrinringe vorliegt. Dies hat zur Folge, dass beide Ringe nahezu parallel zueinander ausgerichtet sind. Für das Tetraanion mit zwei Gegenionen konnten sechs unterschiedliche Isomere gefunden werden, die sich erneut in

der Position der Gegenionen unterscheiden. Für das Trianion mit drei Gegenionen konnte in dieser Messreihe nur ein Isomer beobachtet werden.

Zusätzlich zu den Photoelektronenspektren konnten auch Gasphasenabsorptionsspektren aufgenommen werden. Der Fokus der Raumtemperaturgasphasenspektren liegt auf der Untersuchung der Soret-Bande. Eine Aufnahme der weiter im Roten liegenden Q-Banden, die für die freie Base eine Aufspaltung zeigen, war nur eingeschränkt möglich. Dies ist auf eine Reihe von Umständen zurückzuführen, von denen die wichtigsten im Folgenden näher diskutiert werden. Zunächst ist der Photonenfluss, der von dem verwendeten Lasersystem zur Verfügung gestellt wird, bei höheren Wellenlängen niedriger. Darüber hinaus ist der Absorptionsquerschnitt für die Q-Banden im Vergleich zu der Soret-Bande um etwa eine Größenordnung kleiner. Weiterhin wird bei einer Absorption niederenergetischer Photonen weniger Energie in das Ion eingetragen, was die Wahrscheinlichkeit einer Fragmentierung, die Bedingung für den Nachweis der Absorption ist, verringert (vgl. Abschnitt 7.1). Zuletzt sorgt die Aufnahme der Spektren bei Raumtemperatur insbesondere für Porphyrine, die über eine Vielzahl von Schwingungen mit geringer Energie verfügen, für eine Verbreiterung der Absorptionslinien, woraus eine Überschneidung der gemessenen Q-Banden resultiert.

Die Nutzung kryogener Absorptionsspektroskopie ermöglicht es, einige dieser Einschränkungen zu überwinden. Bei niedrigen Temperaturen von 3,2 K bis 15 K liegen Ionen überwiegend im vibronischen Grundzustand vor. Das genutzte Lasersystem an der He-TAG-Apparatur stellt darüber hinaus etwa 30% mehr Photonen pro Laserpuls im relevanten Wellenlängenbereich zur Verfügung. Gleichzeitig kann durch die Verwendung einer Ionenfalle ein Ionenpaket von mehreren Laserpulsen (typischerweise 13) bestrahlt werden. Die Ablösung der Heliummarkierung ist außerdem leichter erreichbar als Ionenfragmentierung, da nur sehr wenig Energie zur Abspaltung der schwach gebundenen Markierung aufgewendet werden muss.

In der Praxis zeigen sich bei der *Tagging*-Spektroskopie von Porphyrinmultianionen jedoch einige experimentelle Besonderheiten, die zu Schwierigkeiten bei der Aufnahme der Spektren führen und in Unterabschnitt 12.3.3 näher betrachtet werden. Deshalb sind für diese Arbeit neben Spektren der markierten Ionen auch Absorptionsspektren für die unmarkierten Mutterionen unter kryogenen Bedingungen aufgenommen worden. Des Weiteren ist eine Betrachtung der Leistungsabhängigkeiten für verschiedene Absorptionsbanden durchgeführt worden, um die ablaufenden Prozesse besser zu verstehen. Zur Aufnahme der kryogenen Absorptionsspektren stand keine Pd<sub>2</sub>OBBPS-Probe mehr zur Verfügung, da diese sich in Lösung im Verlauf von mehreren Jahren zersetzt hat. Eine frische Probe der freien OBBPS-Base wurde von Michael Rotter aus dem Arbeitskreis von Professor Stefan Bräse zur Verfügung gestellt.

Die TPPS-Monomere sind schon in der Vergangenheit näher untersucht worden.<sup>[41,86,87]</sup> Zusätzlich liegen auch Literaturdaten für die ionisch gebundenen Dimer-Penta- und Trianionen mit Kupfer, Palladium und Zink als Zentralmetall vor.<sup>[86]</sup> Für diese Raumtemperaturmessungen wird an den entsprechenden Stellen auf veröffentlichte Literatur verwiesen. Kryogene Absorptionsspektren konnten für die freie TPPS-Base, die freie OBBPS-Base und das CuTPPS aufgenommen werden. Letzteres wurde gewählt, um die Aufnahme von Anionen-Spektren an der Apparatur zu erproben, da es in großen Mengen zur Verfügung steht und bereits ausführlich mit anderen Methoden charakterisiert wurde. Die drei unter-

suchten TPPS-Monomere (CuTPPS, PdTPPS und freie TPPS-Base) wurden als Pulver von Frontier Scientific bezogen. Massenspektren, die an dem Orbitrap-Massenspektrometer gemessen wurden, zeigen für sie keine Verunreinigungen im relevanten Massenbereich.

## 12.3. Absorptions- und Photodissoziationsspektren

### 12.3.1. Lösungsmittelspektren

Die Lösungsmittelspektren sind mit einem Küvettenspektrometer von Scientific Instruments aufgenommen worden. Zum Zeitpunkt der Aufnahme stand keine Pd<sub>2</sub>OBBPS-Probe zur Verfügung, weshalb für dieses ein zu einem früheren Zeitpunkt von Sergei Lebedkin aus dem Arbeitskreis Kappes<sup>[27]</sup> aufgenommenes Spektrum gezeigt wird. Die Spektren der freien OBBPS-Base, des CuTPPS, des PdTPPS und der freien TPPS-Base wurden in Methanol aufgenommen. Das Spektrum des Pd<sub>2</sub>-OBBPS wurde in Wasser aufgenommen und ist deshalb mit einem Stern gekennzeichnet. Alle Spektren sind in Abbildung 12.4 auf die stärkste Absorption normiert dargestellt. Bei der Betrachtung der Lösungsmittelspektren ist darauf

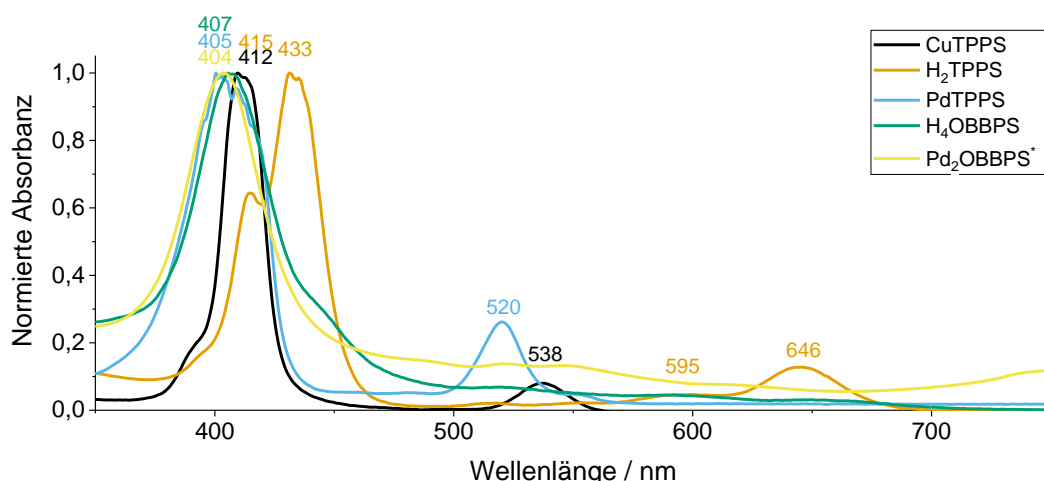


Abbildung 12.4.: Lösungsmittelspektren der untersuchten Porphyrine in Methanol. Das mit einem Stern gekennzeichnete Pd<sub>2</sub>-OBBPS wurde in Wasser gemessen. Die Spektren sind jeweils auf das Absorptionsmaximum normiert. Die Maxima der prominentesten Absorptionsfeature sind eingezeichnet.

zu achten, dass in Lösung verschiedene Ladungszustände der Porphyrine gleichzeitig vorliegen können. Weiterhin können die Lösungen Verschmutzungen aus den eingesetzten Stoffproben enthalten. Die von Frontier Scientific kommerziell erworbenen Monomere lagen außerdem als unterschiedliche Verbindungen vor. Für die CuTPPS-Lösung stand das vollständig protonierte Porphyrin als Pulver zur Verfügung. PdTPPS kam als Natriumsalz zum Einsatz. Für die freie TPPS-Base stand das Hydrochlorid zur Verfügung. Die freie OBBPS-Base wurde nicht kommerziell erworben. Das synthetisierte Pulver wurde zwar aufgereinigt, es ist jedoch nicht auszuschließen, dass sich noch Reaktionsnebenprodukte in der Lösung befinden. Für alle untersuchten Porphyrine ist die stärkste Absorption

(Soret-Bande) nahe bei 400 nm zu finden. Diese ist für die freie Base des TPPS in zwei Banden aufgespalten. Für die metallierten Monomere ist eine einzelne Absorption im Grünen zu sehen (Q-Bande). Die freie TPPS-Base weist aufgrund der verringerten Symmetrie eine Aufspaltung der Q-Banden in  $Q_x$  und  $Q_y$  auf. Es können außerdem zwei weitere schwächere Absorptionen beobachtet werden, die entweder auf unterschiedliche Ladungszustände oder auf Schwingungskopplung zurückzuführen sind. Für die beiden stärkeren Absorptionen ist das Maximum eingezeichnet. Die Lösung der freien OBBPS-Base weist schwache Absorptionen im gesamten sichtbaren Bereich auf, wodurch die Bestimmung der Position der Q-Banden nicht möglich ist. Ob es sich dabei um eine intrinsische Eigenschaft handelt oder ob die Absorption teilweise von Verschmutzungen verursacht wird, ist aus der Messung nicht abzulesen. Für die wässrige Lösung des  $\text{Pd}_2\text{OBBPS}$  gelten dazu analoge Betrachtungen.

Die untersuchten Porphyrine unterscheiden sich im Bereich der Soret-Bande nicht nur in deren Position, sondern auch in deren Breite und der Absorption im nahen UV.  $\text{CuTPPS}$  weist das schmalste Feature auf, das über eine Schulter bei 390 nm verfügt. Die übrigen Lösungen weisen breitere Soret-Banden auf und behalten im nahen UV eine signifikante Absorbanz. Eine Zusammenfassung der bestimmten Maximumpositionen und Halbwertsbreiten ist am Ende des Kapitels im Vergleich mit den Gasphasenmessungen zu finden.

### 12.3.2. Raumtemperatur-Photodissoziationsspektren

Für die untersuchten Porphyrinmultianionen wurde eine Reihe von Raumtemperatur-Photodissoziationsspektren aufgenommen. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf den Spektren der freien OBBPS-Base und des  $\text{Pd}_2\text{OBBPS}$ . Für Erstere ist nur ein Raumtemperaturspektrum im Ladungszustand 5–, also bei Vorliegen eines Isomerengemisches,<sup>[82]</sup> das von der Position des Gegenions abhängt, verfügbar. An der Mobil 2 Apparatur ließen sich zwei voneinander abgegrenzte Ionensignale bei unterschiedlichen Ankunftszeiten beobachten. Nur eines der beiden, das dem größeren Stoßquerschnitt zugeordnet werden kann, wies eine ausreichende Intensität zur spektroskopischen Untersuchung auf. Gemäß [82] befindet sich bei diesem das Gegenion zwischen zwei Sulfonatgruppen der beiden Ringe. Bei den beteiligten Sulfonatgruppen handelt es sich um eine der verbrückenden Phenylgruppe gegenüberliegende im einen Ring und eine zur Verbrückung benachbarte im anderen. Das erwartete dritte Isomer konnte nicht beobachtet werden und liegt möglicherweise überlappend mit einem der beiden beobachteten Isomere vor. Die Ionenintensität des Hexaanions der freien Base war zur Zeit der Aufnahme zu klein, um ein Photodissoziationsspektrum aufzunehmen.

Für  $\text{Pd}_2\text{OBBPS}$  liegt hingegen sowohl ein Raumtemperaturspektrum für den gegenionenfreien Ladungszustand 6– als auch für das  $\text{Na}[\text{Pd}_2\text{OBBPS}]^{5-}$  vor.

#### 12.3.2.1. Raumtemperatur-Photodissoziationsspektrum der Pentaanionen der freien OBBPS-Base

Für die einfach sodiierten Pentaanionen der freien OBBPS-Base ist bereits für meine dieser Arbeit vorangehende Masterarbeit ein Photodissoziationsspektrum aufgenommen

worden.<sup>[88]</sup> Dieses ist in Abbildung 12.5 dargestellt. Für das Spektrum wurden Photodissoziationsmessungen mit einer Schrittweite von 2 nm im Bereich von 350 nm bis 600 nm über jeweils 180 s aufgenommen. Die große Schrittweite und lange Messzeit sind auf die geringe detektierte Ionenmenge zurückzuführen. Das Spektrum ist mit der Annahme

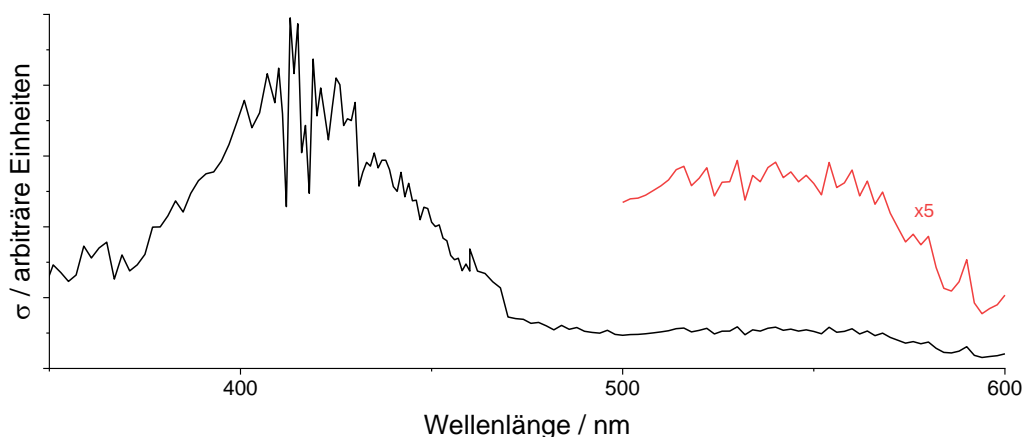


Abbildung 12.5.: Raumtemperatur-Photodissoziationsspektrum des  $\text{Na}[\text{H}_4\text{OBBPS}]^{5-}$ . Das Spektrum wurde unter der Annahme eines Ein-Photonen-Prozesses ausgewertet. Der Bereich ab 500 nm ist in rot um den Faktor 5 vergrößert dargestellt.

eines Ein-Photonen-Prozesses ausgewertet worden. Zusätzlich durchgeführte Laserleistungsabhängigkeitsmessungen der Dissoziation bei 414 nm und 533 nm lieferten Hinweise, dass es sich bei beiden Prozessen um einen Zwei-Photonen-Prozess handeln könnte. Ein endgültiger Nachweis gelang jedoch nicht, weil für die Messung nicht genug Messpunkte mit niedriger Leistung zur Verfügung standen. Zur Zeit der Aufnahme befand sich noch kein Strahlabschwächer zur Einstellung der Laserleistung im Strahlengang. Stattdessen wurde die Leistung durch Änderung der Q-Switch-Verzögerungszeit angepasst, was für niedrige Leistungen zu einer sehr niedrigen Puls-zu-Puls-Stabilität des Lasers und damit zu unzuverlässigen Messwerten führt.

Die Messung des Raumtemperaturspektrums im Bereich oberhalb von 409 nm wurde durch eine Signalstörung auf dem *Fastboard*, die durch den Laser verursacht wurde, erschwert. Diese sorgte dafür, dass nach der Lichtemission für einige Zeit fälschlicherweise mehr Ionen gezählt wurden, wodurch die Depletion unterschätzt wurde. Im Bereich unter 410 nm ändert sich außerdem durch veränderte Lichterzeugung die Strahlgeometrie des Lasers und es findet ein starker Leistungsabfall statt. Die Kombination dieser Umstände mit der Signalstörung im Sichtbaren sorgt dafür, dass die ausgewerteten Messdaten im UV im Vergleich zum sichtbaren Bereich größere Werte für  $\sigma$  liefern. Um die beiden Spektren zusammenzuführen, sind die berechneten Querschnitte für den UV-Bereich so normiert worden, dass die Kurven in den benachbarten Bereichen übereinstimmen. Das Spektrum zeigt eine Soret-Bande mit einem Maximum bei  $(414 \pm 8)$  nm und einer Halbwertsbreite von etwa  $3600 \text{ cm}^{-1}$ . Der große Fehler entsteht durch die Unsicherheit der Anpassung der

beiden Messbereiche. Im Bereich der Q-Banden ist ein breites Feature ohne auflösbare Feinstruktur zu beobachten. Die Maximumposition lässt sich aufgrund des flachen Verlaufs nicht bestimmen.

Die bei dieser Messung beobachtete Signalstörung konnte bei der Umstellung auf die neue Messmethode, bei der nur noch ein Eingang des *Fastboards* verwendet wird (vgl. Abschnitt 9.9), eliminiert werden und spielt deshalb bei den folgenden Spektren keine Rolle mehr.

### 12.3.2.2. Raumtemperatur-Photodissoziationsspektrum der Pentaanionen des Pd<sub>2</sub>OBBPS

Für das Na[Pd<sub>2</sub>OBBPS]<sup>5-</sup> konnte an der Mobil 2 Apparatur ein Raumtemperatur-Photodissoziationsspektrum mit einer Schrittweite von 2 nm im Wellenlängenbereich von 369 nm bis 450 nm zur Betrachtung der Soret-Bande aufgenommen werden. Zusätzlich wurde ein Spektrum im Bereich von 500 nm bis 570 nm zur Untersuchung der Q-Banden mit einer Schrittweite von 2 nm aufgezeichnet. Für die dazwischenliegenden Wellenlängen wurde eine Schrittweite von 5 nm gewählt. Die Dauer der Depletionsmessungen betrug für jede Wellenlänge 600 s. Das resultierende Gesamtspektrum ist in Abbildung 12.6 abgebildet. Bei diesen Messungen kam der in dieser Arbeit entwickelte verbesserte Versuchsaufbau

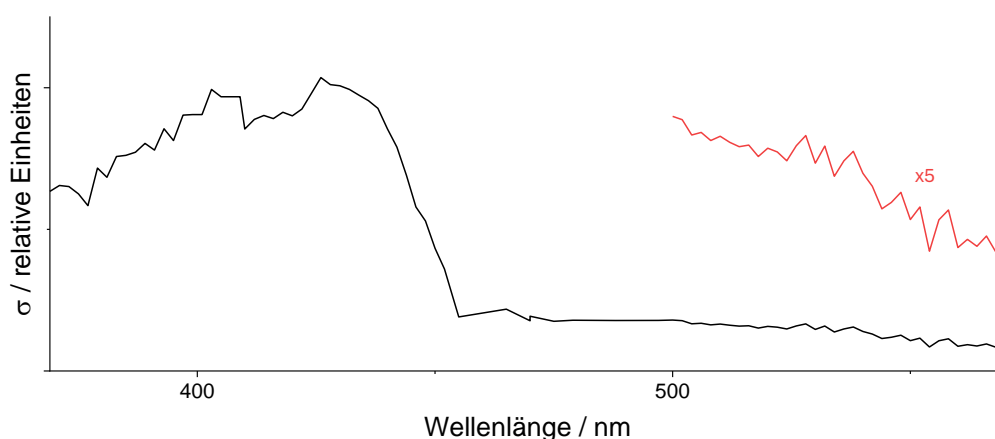


Abbildung 12.6.: Raumtemperatur-Photodissoziationsspektrum des Na[Pd<sub>2</sub>OBBPS]<sup>5-</sup>. Das Spektrum wurde unter der Annahme eines Zwei-Photonen-Prozesses ausgewertet. Der Bereich ab 500 nm ist in rot um den Faktor 5 vergrößert dargestellt.

zum Einsatz (vgl. Unterabschnitt 9.9.1). Im Gegensatz zur Messung an den Pentaanionen der freien Base konnte bei der palladierten Spezies kein zusätzliches Ionenfeature in der Ankunftszeitverteilung beobachtet werden. Bei der Betrachtung der Depletion muss also davon ausgegangen werden, dass alle drei nachgewiesenen Isomere<sup>[82]</sup> zum Dissoziationsspektrum beitragen. Die Leistungsabhängigkeit des Dissoziationsprozesses bei der Anregung der Soret-Bande wurde im Rahmen einer Bachelorarbeit an der gleichen Apparatur untersucht.<sup>[89]</sup> Dabei konnte durch den Einsatz eines Strahlabschwächers das Vorliegen eines Zwei-Photonen-Prozesses für die Dissoziation der palladierten Pentaanionen bei



Anregung der Soret-Bande bestätigt werden. Eine Maximumsbestimmung der Soret-Bande ergibt einen Wert von  $(426 \pm 8)$  nm. Der große Fehler ist hier auf die Schwierigkeit der Maximumsbestimmung durch das langsame Abklingen im UV zurückzuführen. Aus diesem Grund ist auch keine Bestimmung der Halbwertsbreite möglich. Im Vergleich zur freien Base ist das Dissoziationsmaximum rotverschoben. Für die Q-Banden lassen sich bei dem  $\text{Na}[\text{Pd}_2\text{OBBPS}]^{5-}$  wie bereits bei der freien Base keine Maxima bestimmen. Im gesamten in rot dargestellten Bereich lag die Depletion der Ionen trotz maximaler Laserleistung bei unter 5 %.

### 12.3.2.3. Raumtemperatur-Photodissoziationsspektrum der Soret-Banden der übrigen Ladungszustände des $\text{Pd}_2\text{OBBPS}$

Nachdem für die Pentaanionen keine aufgelösten Messungen der Q-Banden an der Mobil 2 Apparatur möglich waren, wurden für die  $\text{Na}_x[\text{Pd}_2\text{OBBPS}]^{(6-x)-}$ -Ionen ( $x = [0, 2, 3]$ ) nur Photodissoziationsspektren im Bereich der Soret-Bande aufgenommen. Für die Hexaanionen wurde erwartungsgemäß nur ein Isomer detektiert. Das Tetraanion zeigte an der Mobil 2 Apparatur zwei unterscheidbare Ionenpeaks, die zu zwei unterschiedlichen Isomeren gehören, die sich in der Position ihrer Gegenionen unterscheiden. Da mehr derartige Isomere zu erwarten sind<sup>[82]</sup>, handelt es sich bei beiden Signalen um Superpositionen verschiedener Isomere. Da sie nur gemeinsam untersucht werden konnten, wird das Ionensignal mit der kürzeren Ankunftszeit (und dementsprechend mit Isomeren kleineren Stoßquerschnitts) im weiteren als *Isomerengemisch Tetraanion (klein)* bezeichnet. Das andere Ionensignal wird *Isomerengemisch Tetraanion (groß)* genannt. Für das Trianion wurde erneut nur ein Ionensignal detektiert. Diese Beobachtung entspricht der Messung am Trianion in [82], bei der für dieses Ion nur ein Isomer gefunden wurde. Für die Isomerengemische Tetraanion (groß) und Tetraanion (klein) sowie für das Trianion und das Hexaanion wurde jeweils ein Spektrum von 349 nm bis 460 nm aufgenommen. Darüber hinaus wurden Laserleistungsmessungen unter Verwendung eines Strahlabschwächers durchgeführt, um zu bestimmen, ob es sich bei der Dissoziation um einen Ein- oder Zwei-Photonenprozess handelt. Die resultierenden Spektren sind in Abbildung 12.7 zu sehen. Die *y*-Achse ist in den Spektren mit *relative Einheiten* beschriftet, wenn die Werte für den Absorptionsquerschnitt  $\sigma$  direkt aus der Auswertung hervorgehen. Bei der Messung des Trianions wurde festgestellt, dass der Messkopf des Powermeters, das die Laserleistung aufgenommen hat, bei der UV-Messung nicht korrekt geeicht war. Unter Annahme eines konstanten Eichfehlers wurde die aufgezeichnete Laserleistung um eine Konstante verschoben, damit die beiden Aufnahmen rechts und links von 410 nm aneinanderpassen. Zur Verdeutlichung, dass der Darstellung weitere Annahmen zugrunde liegen, wird  $\sigma$  stattdessen in arbiträren Einheiten angegeben.

Die im Anhang in Abbildung A.2 gezeigten Laserleistungsabhängigkeitsmessungen wurden gemäß Gleichung 7.3 und Gleichung 7.5 aus Kapitel 7 angepasst, um die Anzahl der beteiligten Photonen am Dissoziationsprozess zu ermitteln. Sie ergeben nur für das Trianion einen eindeutigen Zwei-Photonen-Prozess. Für das Tetraanion liegt ein gemischter Prozess vor und die Messung für das Hexaanion weist keinen der erwarteten Verläufe auf und wird dementsprechend im Folgenden ausführlicher diskutiert. Für die Photodissoziationsmessungen, deren Laserleistungsabhängigkeit auf Mischprozesse hindeutet, wurde zur

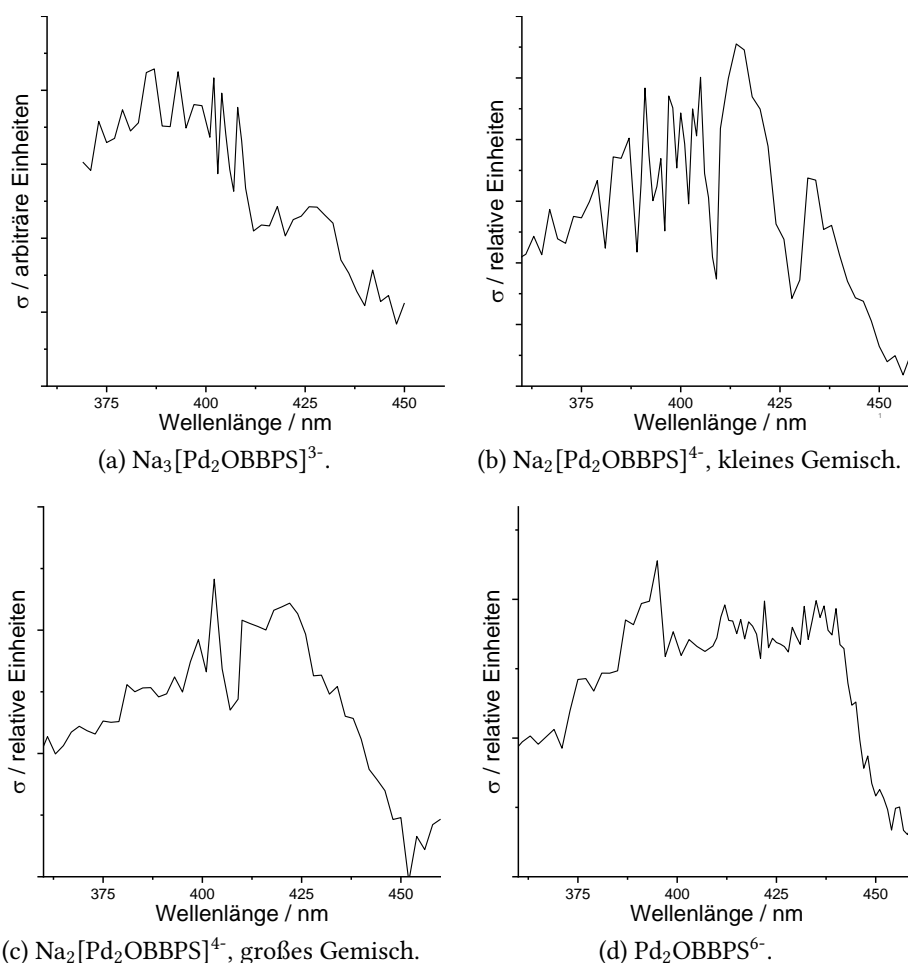


Abbildung 12.7.: Aufgenommene Photodissoziationspektren der verschiedenen Ladungszustände des  $\text{Pd}_2\text{OBBPS}$ . Die dargestellten Spektren sind in (a) und (c) unter Annahme eines Zwei-Photonen-Prozesses ausgewertet, in (b) und (d) unter Annahme eines Ein-Photonen-Prozesses.

Auswertung der Prozess gewählt, bei dem die Berechnungen der benachbarten Bereiche im UV und im Sichtbaren möglichst ähnliche Werte für den Absorptionsquerschnitt ergeben.

Die Maximumsbestimmung für die Soret-Bande ist mit der verwendeten Apparatur schwierig und weist eine entsprechend große Unsicherheit auf. Neben niedrigen Ionenzahlen ist hierfür vor allem die Problematik der veränderten Lichterzeugung unter 410 nm verantwortlich. Die Soret-Bande für  $\text{Na}_3[\text{Pd}_2\text{OBBPS}]^{3-}$  weist zwei Maxima bei  $(390 \pm 4)$  nm und  $(426 \pm 4)$  nm auf, für die die Bestimmung der Halbwertsbreite nicht möglich ist. Das kleine Isomerengemisch von  $\text{Na}_2[\text{Pd}_2\text{OBBPS}]^{4-}$  hat ein Maximum bei  $(414 \pm 8)$  nm und eine Halbwertsbreite von  $3700 \text{ cm}^{-1}$ . Die Position des Maximums des großen Isomerengemischs ist gleich, besitzt aber eine größere Halbwertsbreite von  $5000 \text{ cm}^{-1}$ . Die Hexaanionen weisen schließlich ein Absorptionsmaximum bei  $(412 \pm 8)$  nm und eine Halbwertsbreite von  $4500 \text{ cm}^{-1}$  auf. Die Fehler der Maximumsbestimmung sind größer, wenn das Maximum nahe an 410 nm liegt.

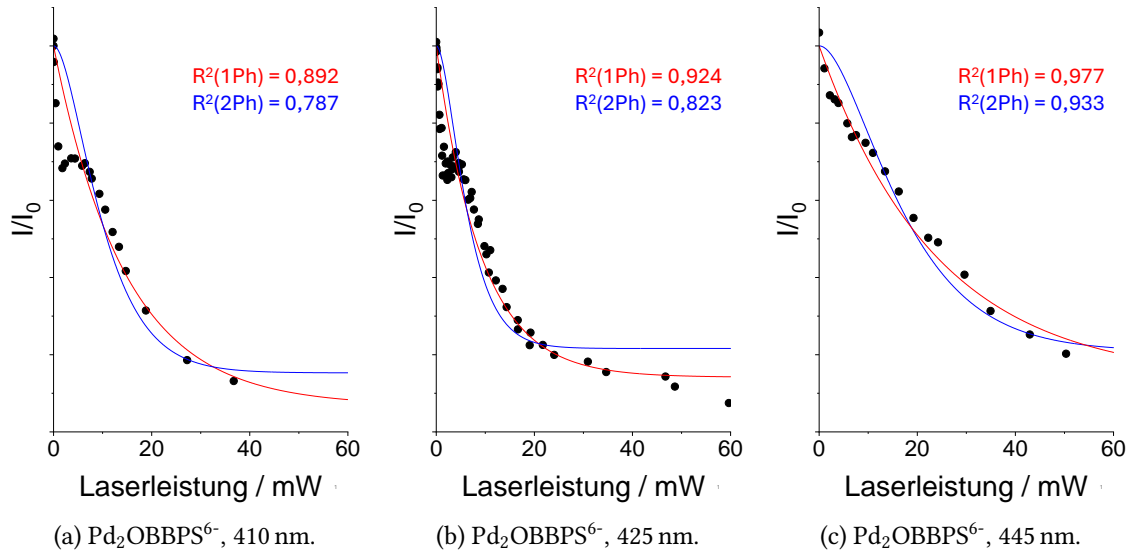


Abbildung 12.8.: Laserleistungsabhängigkeit der Dissoziation von  $\text{Pd}_2\text{OBBPS}^{6-}$  bei drei verschiedenen Wellenlängen. Die Anpassungen für die Ein- und Zwei-Photonen-Prozesse sind in rot, bzw. blau eingezeichnet. Alle Messungen weisen ein unterschiedlich stark ausgeprägtes Plateau auf.

Die gemessene Laserleistungsabhängigkeit für das Hexaanion des  $\text{Pd}_2\text{OBBPS}$  ist in Abbildung 12.8 bei verschiedenen Anregungswellenlängen dargestellt. Diese sind dabei so gewählt worden, dass der Rand des Absorptionsfeatures (445 nm), das Maximum (425 nm) und die niedrigste Wellenlänge, bei der sich die Lasergeometrie nicht ändert (410 nm), abgebildet sind. Alle drei Messungen zeigen ein unterschiedlich stark ausgeprägtes Plateau bei niedrigen Laserleistungen. Bis dort ähnelt der Verlauf einem Ein-Photonen-Prozess. Weder die reine Ein- und Zwei-Photonen-Anpassung noch die Anpassung eines Mischprozesses nach Gleichung 7.7 liefert eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den Messdaten. Lediglich für die dritte Messung am Rand des Absorptionsfeatures liegen die Messdaten in der Nähe der Ein-Photonen-Anpassung.

Zur Beschreibung des Dissoziationsvorgangs wurde deshalb eine neue Formulierung der Laserleistungsabhängigkeit aufgestellt. Grundlage für diese ist die Annahme, dass die Absorption des ersten Photons zwei unterschiedliche Prozesse auslöst. Einerseits (I) kann die Absorption direkt zur Dissoziation (oder zur Ablösung von Photoelektronen) führen. Dies kann als Depletion beobachtet werden. Andererseits (II) kann die Absorption zur Erzeugung eines angeregten Zustands führen, der langlebig genug ist, dass die betroffenen Ionen nicht nach I zerfallen können. Sie müssen anschließend ein weiteres Photon absorbieren, um aus dem angeregten Zustand zu dissoziieren (bzw. ein Photoelektron zu verlieren). Mathematisch lässt sich dies als

$$\frac{I}{I_0} = x \cdot (1 - \alpha + \alpha e^{-\sigma_1 \Phi}) + (1 - x) \cdot (1 - \alpha + \alpha(1 + \sigma_2 \Phi) e^{-\sigma_2 \Phi}) \quad (12.1)$$

beschreiben. Dabei ist  $x$  der Anteil der Ionen, die direkt dissoziieren, und  $(1 - x)$  der Anteil der Ionen, die zunächst in einen langlebigen angeregten Zustand versetzt werden.  $\alpha$  ist

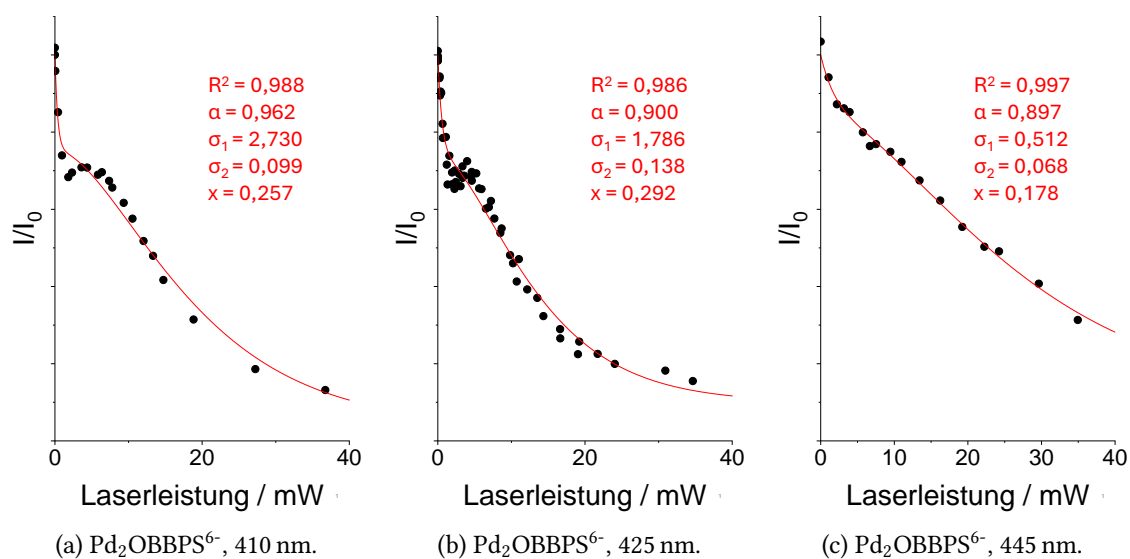


Abbildung 12.9.: Laserleistungsabhängigkeit der Dissoziation von  $\text{Pd}_2\text{OBBPS}^{6-}$  bei drei verschiedenen Wellenlängen. Eingezeichnet ist die Anpassung nach Gleichung 12.1 mit den ausgelesenen Anpassungsparametern.

die Überlappung zwischen Ionen und Laser und  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  die jeweiligen Absorptionsquerschnitte. Gleichung 12.1 enthält weiterhin die vereinfachende Annahme, dass für den Zwei-Photonen-Prozess beide Absorptionen denselben Absorptionsquerschnitt aufweisen.

Die Anpassung nach Gleichung 12.1 ist in Abbildung 12.9 dargestellt. Dabei ist zu sehen, dass die aufgestellten Annahmen dazu führen, dass die Messdaten besser verstanden werden können. Auf eine Anpassung unter Berücksichtigung dreier unterschiedlicher Absorptionsquerschnitte wurde verzichtet, da diese Annahme das Risiko einer Überparametrisierung erhöht. Mit zunehmender Wellenlänge sinkt der Absorptionsquerschnitt  $\sigma_1$  für den Prozess I. Der Zwei-Photonen-Prozess weist bei 425 nm den größten Absorptionsquerschnitt auf. Der Anteil der Ionen, der nach dem Modell in einen langlebigen angeregten Zustand übergeht, ist für die Anregung bei 425 nm jedoch minimal. Sowohl die Messung bei 410 nm als auch die Messung bei 445 nm weisen niedrigere Werte für  $x$  auf. Die Messung bei 425 nm weist deutlich mehr Messpunkte als die übrigen Messungen auf, da Messreihen von vier unterschiedlichen Messtagen zusammengefasst wurden. Abschließend lässt sich feststellen, dass im betrachteten Wellenlängenbereich die Hexaanionen bei einem guten Überlapp zwischen Laser und Ionen von etwa 90 % bei einer leichten Wellenlängenabhängigkeit zu etwa 25 % direkt dissoziieren. Die übrigen Ionen dissoziieren über einen angeregten Zustand, wobei deren Anteil am Rand der Soret-Bande (445 nm) sogar zunimmt.

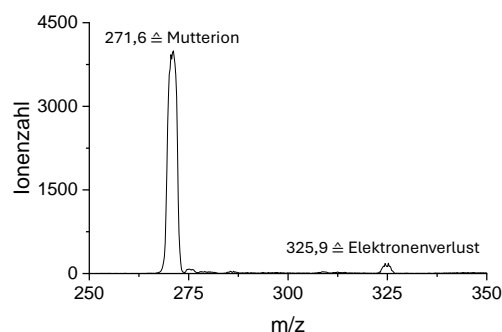
### 12.3.3. Massenspektrometrische Studie der markierten Porphyrinmultianionen

Bei der Aufnahme der Photodissoziationsspektren von mit Helium markierten Porphyrinmultianionen musste eine Reihe an experimentellen Problemen identifiziert und überwunden werden. Zunächst wurde eine breite Verteilung der Heliumbedeckung beobachtet, die wahrscheinlich auf die hohe Ladung und die Größe der untersuchten Multianionen zurückzuführen ist. Dies reduziert die Anzahl gleichzeitig spektroskopisch zugänglicher markierter Ionen, da nur eine spezifische Masse, die einer bestimmten Anzahl adsorbierter Heliumatome entspricht, ausgewählt werden kann. Gleichzeitig erwies sich die Heliumbedeckung der Porphyrinmultianionen als sehr empfindlich in Bezug auf kleine Änderungen der Falltemperatur. Dies führt dazu, dass die Anzahl der Ionen mit dem ausgewählten Markierungsgrad im Verlauf einer Messung abnimmt. Um dieser Abnahme entgegenzuwirken, müssen Messungen häufig unterbrochen und Fallenparameter angepasst werden.

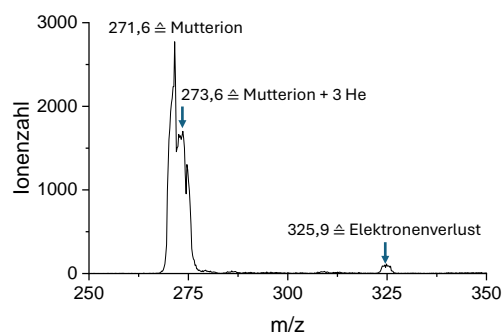
Bei der spektroskopischen Untersuchung markierter  $\text{CuTPPS}^{4-}$ -Anionen wurde beobachtet, dass die Anzahl der markierten Ionen bei der Interaktion mit Licht zunimmt. Bei der Aufnahme eines Spektrums wurde das sechsfach markierte  $[\text{CuTPPS}+6\text{He}]^{4-}$  mit dem zweiten QMS selektiert. Nach einiger Zeit wurde eine Abnahme der selektierten Ionen ohne Lichteinwirkung bei gleichzeitiger Zunahme der Ionen mit Lichteinwirkung festgestellt. Die zunächst aufgestellte Vermutung, dass sich durch leicht veränderte Fallenbedingungen  $\text{CuTPPS}^{4-}$ -Ionen mit einer höheren Heliumbedeckung in der Falle befinden und aus diesen durch Lichteinwirkung die sechsfach markierte Spezies entsteht, konnte massenspektrometrisch widerlegt werden. Stattdessen zeigte sich, dass zwar tatsächlich leicht veränderte Fallenbedingungen vorlagen, diese aber zu einer Verschiebung zu niedrigerer Heliumbedeckung führten, weshalb die Anzahl der sechsfach markierten Ionen ohne Lichteinwirkung mit der Zeit abnahm. Gleichzeitig waren bei den Messungen mit Licht mehr Ionen sichtbar, die mit sechs Heliumatomen markiert waren.

Die Beobachtungen sind ein Indiz, dass für die betrachteten Porphyrinanionen die elektronische Anregung durch Licht nicht wie erwartet zur Desorption der Heliummarkierung, sondern zu einer erhöhten Heliumaffinität und dadurch zu einer stärkeren Bedeckung führt. Zur Bestätigung dieses Sachverhalts wurde deshalb die Heliumadsorption an Hexaanionen der freien OBBPS-Base systematisch untersucht, da diese im Vergleich zu den monomeren Porphyrinen effizienter markiert wurden. Das beobachtete Phänomen ist in Abbildung 12.10 anhand von Massenspektren verdeutlicht. Die vier Massenspektren zeigen den Einfluss des Laserlichts auf die Zusammensetzung der beobachteten Ionen in der Falle. In Abbildung 12.10 (a) und (c) ist das Experiment bei 15 K und somit ohne Markierung der Ionen abgebildet.

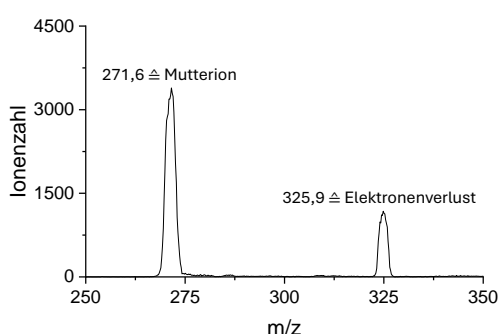
Erwartungsgemäß nimmt das Mutterionensignal ab, da es durch die Lichteinwirkung bei 420 nm zur Dissoziation kommt. Das aufgenommene Massenspektrum zeigt außerdem, dass der Elektronenverlust, durch den das radikale Pentaanion entsteht, einen signifikanten Beitrag zur Depletion des Mutterionensignals darstellt. Weiterhin lässt sich anhand des Massenspektrums (a) erkennen, dass das Pentaanion bereits ohne Lichteinwirkung spontan auf der Zeitskala des Experiments (1 s) entsteht. Dies weist darauf hin, dass das Hexaanion metastabil ist.



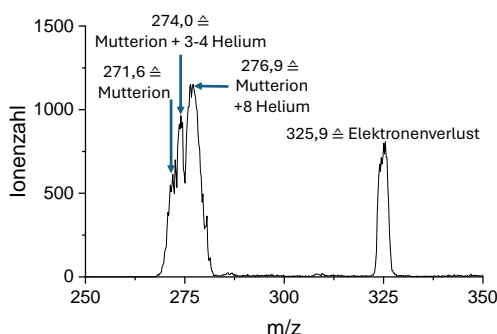
(a) 15 K, keine Lichteinwirkung.



(b) 4 K, keine Lichteinwirkung.



(c) 15 K, Lichteinwirkung.



(d) 4 K, Lichteinwirkung.

Abbildung 12.10.: Massenspektren nach Selektion des  $[\text{H}_4\text{OBBPS}]^{6-}$  als Mutterion. Gezeigt sind Messungen bei zwei verschiedenen Temperaturen jeweils ohne Einwirkung von Laserlicht und unter Bestrahlung mit 13 Laserpulsen bei 420 nm. Ionen werden nach einer Verweildauer von 1 s aus der Falle ausgeworfen.

Das Massenspektrum bei einer Falltemperatur von 4 K in Abbildung 12.10 (b) zeigt, dass bei den gewählten Bedingungen ein Teil der Mutterionen mit etwa drei Heliumatomen markiert vorliegt. Die genaue Bestimmung der Heliumbedeckung der Hexaanionen gestaltet sich, wie hier bereits sichtbar, als schwierig. Durch die hohe Ladung führt ein zusätzliches Helium nur zu einer geringen Verschiebung im Massenspektrum, die aufgrund der geringen Auflösung des verwendeten QMS unter der typischen Breite eines Features liegt. Bestrahlt man die kalten und teils markierten Hexaanionen bei 420 nm (vgl. Abbildung 12.10 (d)) entstehen neben den erwarteten Pentaanionen keine zusätzlichen Mutterionen durch Dissoziation von Helium. Stattdessen verschiebt sich die Heliumbedeckung der übrigen Ionen zu mehr Helium. Das Maximum liegt jetzt bei einer Bedeckung von acht Heliumatomen, die ohne Lichteinwirkung bei den vorliegenden Bedingungen nicht auftritt. Um auszuschließen, dass die erhöhte Heliumbedeckung durch Veränderung der Fallenbedingungen durch den Laserstrahl (zum Beispiel durch Desorption von Helium von der Fallenoberfläche und eine dadurch erhöhte Heliumkonzentration) ausgelöst wird, wurde als nächstes eine wellenlängenabhängige Untersuchung der Heliumbedeckung

durchgeführt. Die resultierenden Massenspektren sind Abbildung 12.11 zu entnehmen.

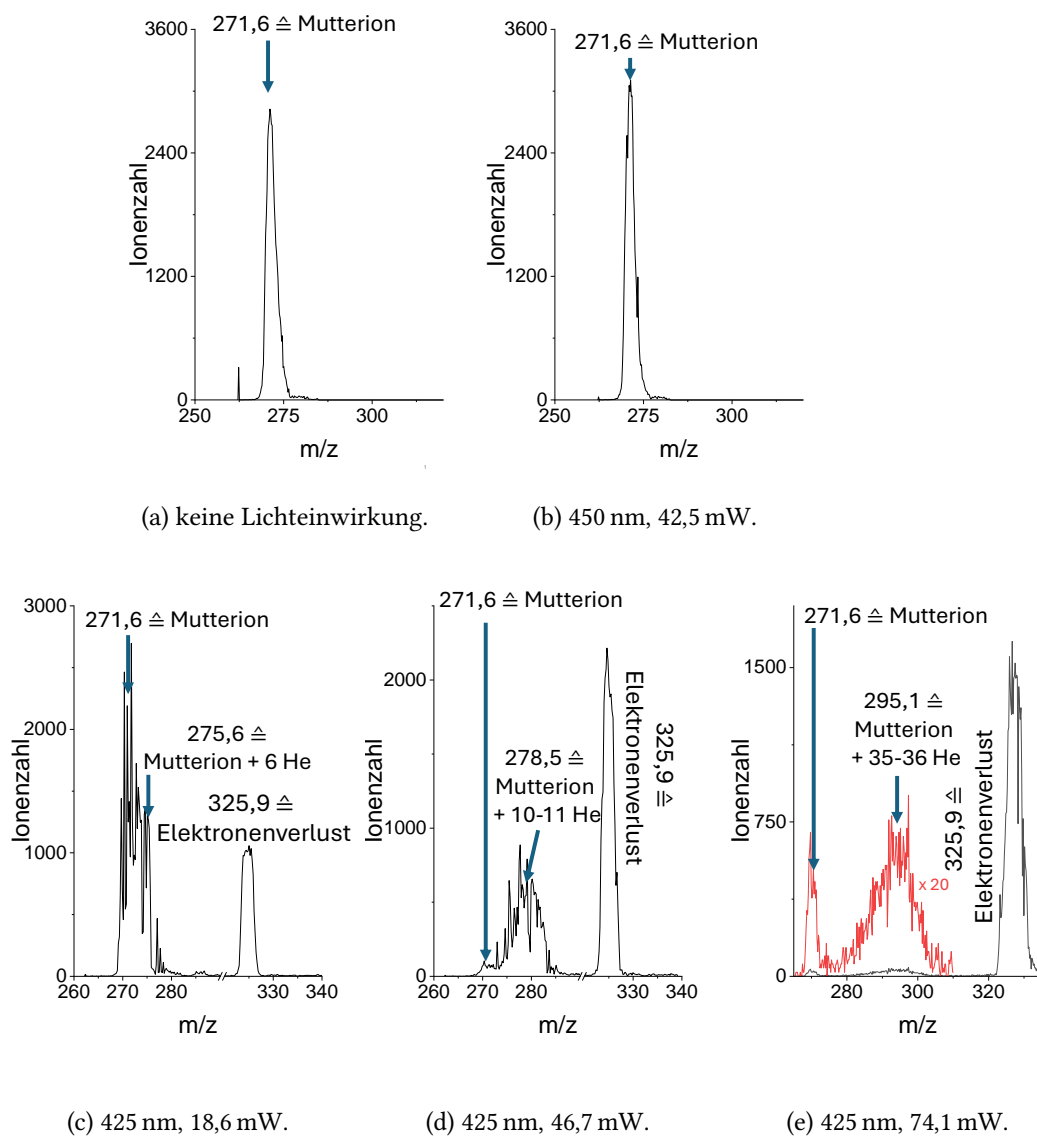


Abbildung 12.11.: Massenspektren nach Selektion des  $[\text{H}_4\text{OBBPS}]^{6-}$  als Mutterion bei einer Falltemperatur von 3,8 K. Gezeigt ist das Spektrum ohne Lichteinwirkung sowie bei zwei verschiedenen Wellenlängen. Für die Dissoziation bei 425 nm sind außerdem Messungen bei verschiedenen Laserleistungen dargestellt. In (e) ist ein Teil des Massenspektrums um den Faktor 20 vergrößert in rot dargestellt. Die Massenspektren (a) und (b) wurden nicht bis in den Bereich der Pentaanionen gemessen.

Bei der Messung wurde die Laserleistung über verschiedene Neutralsdichtefilter mit unterschiedlichen optischen Dichten eingestellt. Daher konnte für die beiden betrachteten Wellenlängen nicht die exakt gleiche Laserleistung eingestellt werden. Die Wellenlängen-

gen wurden so gewählt, dass sie sich im Maximum (425 nm) und außerhalb (450 nm) der Soret-Bande befinden. Die Spektren zeigen, dass die Heliumbedeckung neben der Wellenlänge auch von der eingestrahlten Leistung abhängig ist. Bei einer Anregung mit 450 nm und einer Leistung von 42,5 mW liegen die Mutterionen ohne Helium und undissoziiert vor. Regt man stattdessen bei einer Wellenlänge von 425 nm an, bei der die untersuchten Ionen absorbieren, beobachtet man bereits bei niedrigerer Leistung neben einer Abnahme des Mutterionensignals eine zunehmend größere Heliumbedeckung der übrigen Ionen. Gleichzeitig entstehen die radikalen Pentaanionen durch Elektronenverlust. Der Vergleich von Abbildung 12.11 (b) und (d), die sich im Wesentlichen nur durch die eingestrahlte Wellenlänge unterscheiden, zeigt deutlich die Wellenlängenabhängigkeit der Heliumbedeckung der Multianionen. In den Spektren (a) und (b) ist der Massenbereich der Pentaanionen nicht dargestellt, da er nicht gemessen wurde. Bei der Anregung in (e) liegen bereits fast keine unmarkierten Mutterionen mehr vor. Gleichzeitig wird eine hohe Zahl von Pentaanionen detektiert, die aber geringer als die Anzahl an ursprünglich vorliegenden Mutterionen ist. Dies liefert einen Hinweis darauf, dass der Elektronenverlust nicht den einzigen Depletionskanal für die betrachteten Ionen darstellt. Die verbliebenen Hexaanionen weisen außerordentlich viele adsorbierte Heliumatome auf.

Die Wellenlängenabhängigkeit wird außerdem durch die in Unterabschnitt 12.3.6 gezeigten He-Tagging-Spektren gestützt, für die nur bei bestimmten Wellenlängen eine Depletion des Signals der selektierten markierten Ionen messbar war. Eine mögliche Erklärung für die laserinduzierte Heliumadsorption ist der Übergang in einen langlebigen Triplett-Zustand durch Interkombination. Dieser muss dabei nicht nur auf der Zeitskala des Experiments (1 s) existieren, er muss außerdem eine deutlich erhöhte Heliumaffinität (z.B. durch eine signifikant größere Polarisierbarkeit) aufweisen. Dies erklärt jedoch nicht, warum die Heliumbedeckung mit zunehmender Laserleistung sogar ansteigt. Das Phänomen ist neu und nicht literaturbekannt und sollte deshalb zum besseren Verständnis durch Messungen an ähnlichen Systemen und durch quantenchemische Rechnungen näher untersucht werden. Dies war im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht mehr möglich, da die Beobachtung erst am Ende der Messphase gemacht wurde.

### 12.3.4. Laserleistungsabhängigkeit der Photodissoziation bei verschiedenen Temperaturen

Zur Untersuchung des im vorigen Abschnitt beschriebenen Phänomens sind für die Photodissoziationsprozesse der Mutterionen in der Kryofalle Laserleistungsabhängigkeitsmessungen bei zwei Fallentemperaturen durchgeführt worden. Laserleistungen unter 50  $\mu$ W wurden mit einer Photodiode von Thorlabs (Modell S120VC) aufgenommen.

Zunächst sind Messungen bei einer Temperatur von etwa 15 K durchgeführt worden, sodass weder vor noch nach Lichteinwirkung mit Helium markierte Ionen vorlagen. Bei dieser Temperatur findet nur gewöhnliche Photofragmentation statt, für die betrachteten Ionen also hauptsächlich der Elektronenverlust. Die Existenz anderer Fragmentationskanäle wurde nicht untersucht und kann damit nicht kategorisch ausgeschlossen werden.

Zum Vergleich wurde außerdem eine Messung an unmarkierten Mutterionen bei etwa 4 K für die Hexaanionen der freien OBBPS-Base und eine bei 3,3 K für die Tetraanionen



der freien TPPS-Base durchgeführt. Die Temperaturen sind hierbei so gewählt, dass ohne Lichteinwirkung im Wesentlichen nur unmarkierte Ionen vorliegen.

Unter diesen Bedingungen gibt es zusätzlich zu den Fragmentationskanälen bei 15 K die Markierung mit Helium als weiteren Depletionsprozess. Dabei handelt es sich nicht um eine Depletion des Ionensignals durch Dissoziation (oder Elektronenverlust), sondern um laserinduzierte Assoziation. Der Prozess wird gleichzeitig mit den anderen Depletionsprozessen des selektierten Ionensignals detektiert, da sich das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis auch bei der Adsorption von Helium ändert. Für beide Ionensorten wurden auf diese Art leistungsabhängige Messungen im Maximum der Soret-Bande sowie im Maximum einer der gefundenen Q-Banden durchgeführt.

Die Messungen bei 422 nm für das Hexaanion der freien OBBPS-Base sind in Abbildung 12.12 für beide Temperaturen dargestellt. Während sich die Depletion bei der hohen

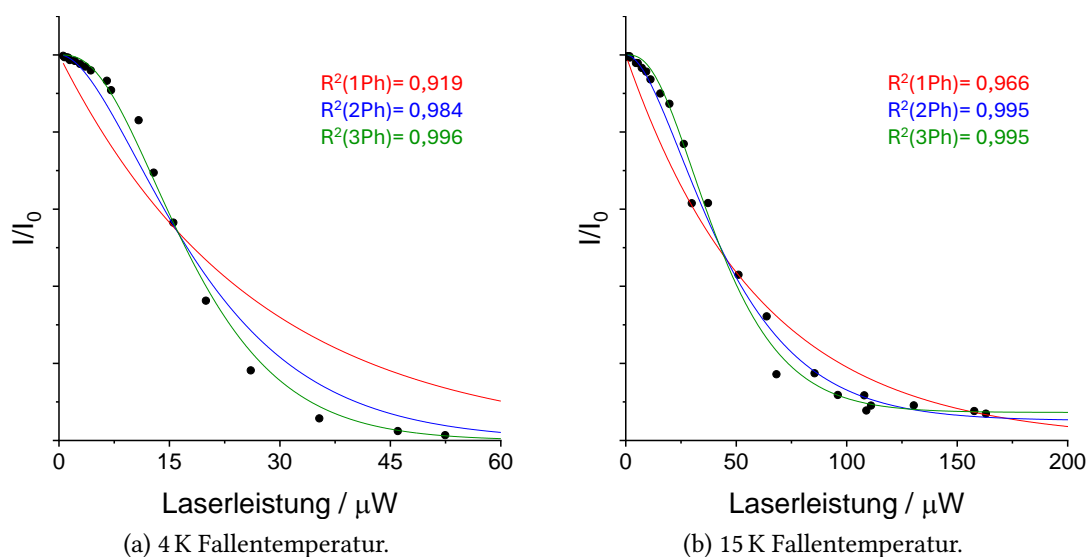


Abbildung 12.12.: Temperaturabhängige Laserleistungsabhängigkeitsmessung der Depletion des unmarkierten  $[H_4OBBPS]^{6-}$  bei einer Anregungswellenlänge von 422 nm. Die Anpassungen für Ein- (rot), Zwei- (blau) und Drei-Photonenprozesse (grün) sind eingezeichnet.

Falltemperatur als Zwei-Photonen-Prozess beschreiben lässt, lässt sich die Messung bei niedriger Temperatur weder durch einen Ein- noch durch einen Zwei-Photonen-Prozess anpassen. Auch die Anpassung gemäß eines gemischten Prozesses (aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt) weist keine gute Übereinstimmung mit den Messdaten auf. Für die Messungen wurde deshalb zusätzlich eine Anpassung nach einem Drei-Photonen-Prozess mit gleichem Absorptionsquerschnitt für alle Absorptionen (vgl. Gleichung 7.6) durchgeführt. Diese beschreibt den Verlauf bei einer Falltemperatur von 4 K deutlich besser als die anderen Anpassungen. Bei der höheren Falltemperatur von 15 K ist die Anpassung gleich gut geeignet, die Messdaten abzubilden wie die Zwei-Photonen-Anpassung. Weiterhin ist zu beobachten, dass die selektierten Mutterionen bei der niedrigen Falltemperatur bereits bei einer deutlich niedrigeren Laserleistung verschwinden.

Analoge Messungen wurden für die Anregung bei 542 nm durchgeführt. Die aufgenommenen Daten sind in Abbildung 12.13 mit den durchgeführten Anpassungen aufgetragen. Bei dieser Anregungswellenlänge wird die Photodepletion bei der niedrigeren Falltempe-

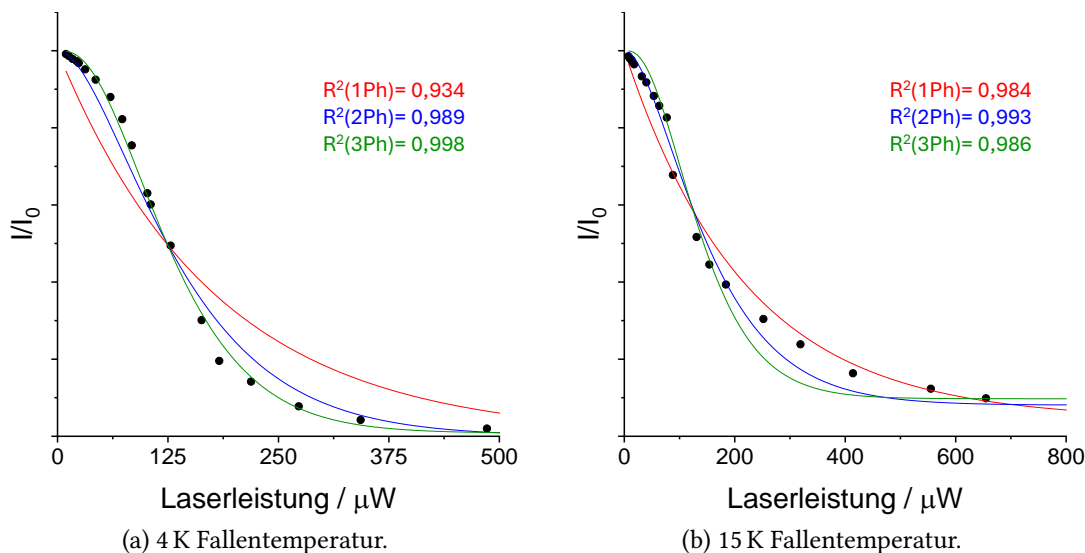


Abbildung 12.13.: Temperaturabhängige Laserleistungsabhängigkeitsmessung der Depletion des unmarkierten  $[H_4OBBPS]^{6-}$  bei einer Anregungswellenlänge von 542 nm. Die Anpassungen für Ein- (rot), Zwei- (blau) und Drei-Photonenprozesse (grün) sind eingezeichnet.

ratur durch einen Zwei-Photonen-Prozess ausgesprochen gut beschrieben. Für die höhere Falltemperatur konnte keine Anpassung gefunden werden, die den Verlauf der Messdaten erklärt. Nur im Bereich niedriger Laserleistung bis etwa 200  $\mu W$  folgen die Messpunkte den angepassten Kurven für den Zwei- und Drei-Photonenprozesse. Anschließend nimmt die Depletion deutlich langsamer zu, als von beiden Modellen vorhergesagt wird. Auch bei dieser Anregung verschwinden die Mutterionen bei niedrigeren Temperaturen schon bei niedrigerer Laserleistung. Im Vergleich zur Anregung in der Soret-Bande sind insgesamt deutlich höhere Laserleistungen zur Depletion notwendig, wie es aufgrund des signifikant kleineren Absorptionsquerschnitts in der Q-Bande zu erwarten ist.

Zum Vergleich mit den Hexaanionen der freien Base des OBBPS wurde zusätzlich das Tetraanion der freien Base des TPPS untersucht. Beide Anionen verfügen über vollständig deprotonierte Sulfonatgruppen. Bei der massenspektrometrischen Untersuchung der TPPS-Anionen zeigte sich, dass diese erst bei sehr niedrigen Temperaturen Helium-Addukte bilden. Messungen bei 4 K zeigten mit und ohne Laserlicht nur unmarkierte Mutterionen. Die Falltemperatur konnte durch das Absenken der eingepulsten Heliummenge auf 3,3 K reduziert werden. Bei dieser Temperatur entstanden bei Lichteinstrahlung Heliumaddukte, während ohne Licht weiterhin fast ausschließlich Mutterionen vorlagen.

Die Laserleistungsabhängigkeit der Depletion von  $[H_2TPPS]^{4-}$  bei Anregung der Soret-Bande (413 nm) ist in Abbildung 12.14 aufgetragen. Bei den Messungen lässt sich beobachten, dass im Gegensatz zu den Anionen der freien OBBPS-Base bei beiden Falltemperaturen die Beschreibung mit den drei gewählten Anpassungen nicht möglich ist. Die

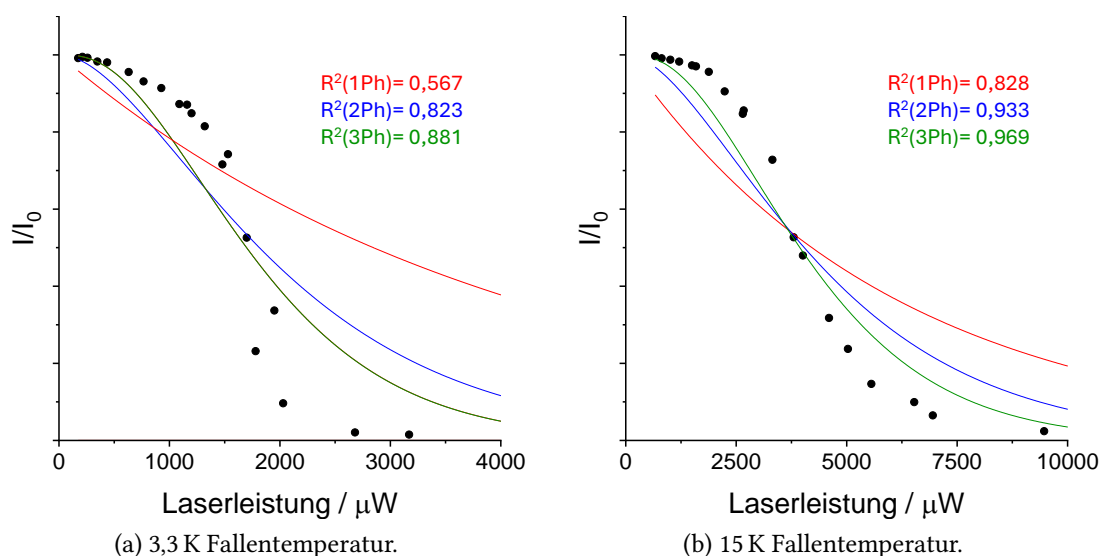


Abbildung 12.14.: Temperaturabhängige Laserleistungsabhängigkeitsmessung der Depletion des unmarkierten  $[\text{H}_2\text{TPPS}]^{4-}$  bei einer Anregungswellenlänge von 413 nm. Die Anpassungen für Ein- (rot), Zwei- (blau) und Drei-Photonenprozesse (grün) sind eingezeichnet.

Messungen der Laserleistungsabhängigkeit zeichnen sich durch einen langsamen Abfall von  $I/I_0$  aus, bis die Depletion bei einer kritischen Laserleistung plötzlich stark zunimmt. Dieser Sachverhalt ist bei einer niedrigeren Falltemperatur noch stärker ausgeprägt. Das Verhalten weist auf die Beteiligung von mehr als drei Photonen hin, die hier nicht angepasst wurden. Gleichzeitig ist wieder zu beobachten, dass bei niedrigeren Falltemperaturen deutlich weniger Laserleistung zur vollständigen Depletion der Mutterionen notwendig ist. Im Vergleich mit den Hexaanionen der freien OBBPS-Base fällt außerdem auf, dass das Monomer bei Anregung der Soret-Bande um etwa zwei Größenordnungen höhere Laserleistungen zur Depletion benötigt.

Neben der Anregung der Soret-Bande wurde für die Tetraanionen der freien TPPS-Base auch die Laserleistungsabhängigkeit für eine der gefundenen Q-Banden bei 497 nm untersucht. Die beiden Messungen bei unterschiedlichen Falltemperaturen sind Abbildung 12.15 zu entnehmen. Bei dieser Anregungswellenlänge lässt sich die gemessene Kurve bei einer Falltemperatur von 15 K am besten durch eine Drei-Photonen-Anpassung beschreiben. Bei der niedrigeren Temperatur von 3,3 K ist keiner der betrachteten Prozesse in der Lage, das Verhalten zu beschreiben, was erneut auf die Beteiligung zusätzlicher Photonen hinweist. Folgt man dieser Interpretation, führt das zu der Beobachtung, dass für die höhere Wellenlänge 497 nm trotz einer niedrigeren Photonenenergie weniger Photonen am Dissoziationsprozess beteiligt sind.

Die Depletion des Mutterionensignals bei der niedrigeren Temperatur erfordert erneut eine niedrigere Laserleistung. Der Unterschied im nötigen Photonenfluss zwischen der Depletion bei Anregung von Soret- und Q-Bande ist für das  $[\text{H}_2\text{TPPS}]^{4-}$  vergleichbar mit dem  $[\text{H}_4\text{OBBPS}]^{6-}$ .

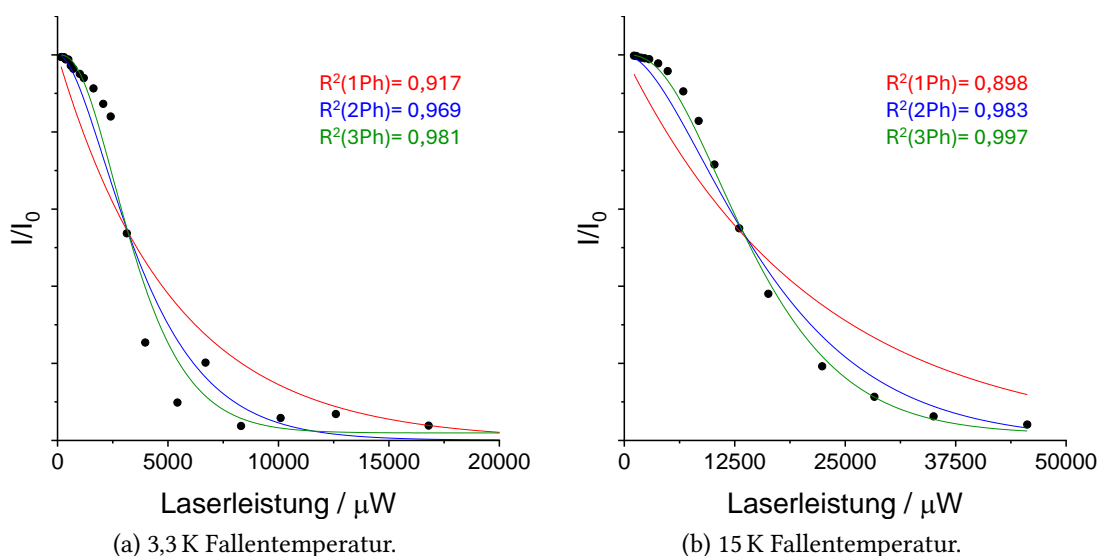


Abbildung 12.15.: Temperaturabhängige Laserleistungsabhängigkeitsmessung der Depletion des unmarkierten  $[\text{H}_2\text{TPPS}]^{4-}$  bei einer Anregungswellenlänge von 497 nm. Die Anpassungen für Ein- (rot), Zwei- (blau) und Drei-Photonenprozesse (grün) sind eingezeichnet.

### 12.3.5. Kryogene Gasphasenspektren

Die He-TAG-Apparatur wurde im Rahmen dieser Arbeit genutzt, um kryogene Photodissoziationsspektroskopie an unmarkierten Porphyrinionen durchzuführen. Dabei konnten Spektren für  $\text{CuTPPS}^{4-}$ ,  $[\text{H}_2\text{TPPS}]^{4-}$  und  $[\text{H}_4\text{OBPPS}]^{6-}$  aufgenommen werden. Das  $\text{CuTPPS}$  wurde dabei genutzt, um die Messung von Anionen an der Apparatur zu erproben. Für dieses liegt im unmarkierten Zustand nur ein Übersichtsspektrum bei niedriger Laserleistung vor. Es wurde mit einer Schrittweite von 0,05 nm und einer Messung pro Wellenlänge aufgenommen. Das unter der Annahme eines Ein-Photonen-Prozesses ausgewertete Spektrum ist in Abbildung 12.16 abgebildet. Im kryogenen Spektrum ist deutlich eine breite Soret-Bande mit einem Maximum bei  $(423 \pm 1)$  nm mit einer Halbwertsbreite von  $1060 \text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Die gemessene Feinstruktur kann auf Rauschen im Ionensignal zurückgeführt werden. Im Vergleich zum Absorptionsspektrum der  $\text{CuTPPS}$ -Lösung ist die Soret-Bande rotverschoben und weist eine ähnliche Halbwertsbreite auf.

Neben der Soret-Bande sind zwei weitere schwache Absorptionen im Bereich der Q-Banden bei etwa 485 nm und etwa 530 nm sichtbar, deren Halbwertsbreite anhand der Messdaten nicht bestimmbar ist. Im Gegensatz dazu weist das Absorptionsspektrum der Lösung nur eine weitere Absorption bei 538 nm auf. Das unmarkierte  $\text{CuTPPS}^{4-}$  ist im Rahmen dieser Arbeit nach Aufnahme des Übersichtsspektrums nicht weiter untersucht worden. Eine Raumtemperatur-Photodissoziationsmessung an der Mobil 2 Apparatur, die in einer früheren Dissertation durchgeführt wurde, fand für das Maximum der Soret-Bande einen Wert von 421 nm, was sich in guter Übereinstimmung mit der kryogenen Messung befindet.<sup>[44]</sup> Für die Q-Bande des  $\text{CuTPPS}^{4-}$  wurde in einer Raumtemperaturmessung mit einem Photodissoziations-Action-Spektroskopie-Aufbau lediglich eine Absorption

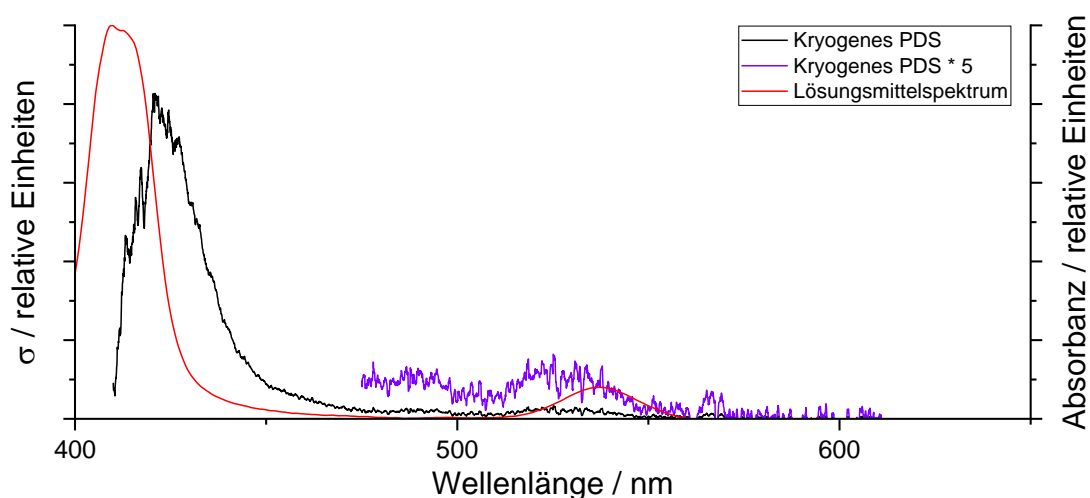


Abbildung 12.16.: Kryogenes Photodissoziationspektrum des  $\text{CuTPPS}^{4-}$  bei etwa 5,5 K. Das Spektrum wurde unter der Annahme eines Ein-Photonen-Prozesses ausgewertet. Der Bereich ab 475 nm ist in violett um den Faktor 5 vergrößert dargestellt. Das Lösungsmittelspektrum ist zum Vergleich in rot eingezeichnet.

bei 549 nm gefunden.<sup>[86]</sup> Das Maximum der Soret-Bande konnte in dem Aufbau nicht bestimmt werden. Die Abweichung zur Absorption bei 530 nm lässt sich vermutlich auf den Temperaturunterschied zwischen den Messungen zurückführen. Das Absorptionsfeature bei 485 nm weist möglicherweise einen zu geringen Absorptionsquerschnitt auf, um im Action-Spektroskopie-Aufbau nachgewiesen zu werden.

Für die unmarkierten Tetraanionen der freien TPPS-Base wurde zunächst ein kryogenes Übersichtsspektrum bei 3,8 K und bei niedriger Laserleistung mit einer Schrittweite von 0,2 nm und zwei Messungen pro Wellenlänge aufgenommen. Dieses ist in Abbildung 12.17 zu sehen. In dem Spektrum sind neben der Soret-Bande mindestens drei Q-Banden (B, C und D) zu beobachten. Die Auswertung der Daten erfolgte unter der Annahme eines Ein-Photonen-Prozesses. Dies entspricht gemäß Unterabschnitt 12.3.4 nicht der Realität, weshalb aus dem Spektrum kein direkter Vergleich der Absorptionsquerschnitte möglich ist. Die Art der Auswertung wurde gewählt, da nicht für alle Absorptionen ein Dissoziationsprozess bestimmt werden konnte. Die Positionen der Absorptionsbanden sind weitestgehend unabhängig von der Art der Auswertung und können dementsprechend auf diese Weise bestimmt werden. Diese sind  $(412,2 \pm 1,0)$  nm (Peak A, Halbwertsbreite nicht bestimmbar),  $(470,2 \pm 2,0)$  nm (Peak B, Halbwertsbreite  $600 \text{ cm}^{-1}$ ),  $(501,8 \pm 2,0)$  nm (Peak C, Halbwertsbreite  $750 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $(535,0 \pm 1,0)$  nm (Peak D, Halbwertsbreite  $250 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Soret-Bande (Peak A) ist im Vergleich zum Lösungsmittelspektrum blauverschoben und weist zumindest im gemessenen Bereich keine Aufspaltung auf. Die drei gemessenen Q-Banden sind ebenfalls zu höheren Energien verschoben und schmäler als in Lösung.

Zwei der beobachteten Q-Banden wurden im Folgenden genauer untersucht. Zu diesem Zweck wurden kryogene Photodissoziationspektren von 480 nm bis 530 nm und von 525 nm bis 575 nm mit höherer Laserleistung aufgenommen. Hierbei wurde die Wellenlänge

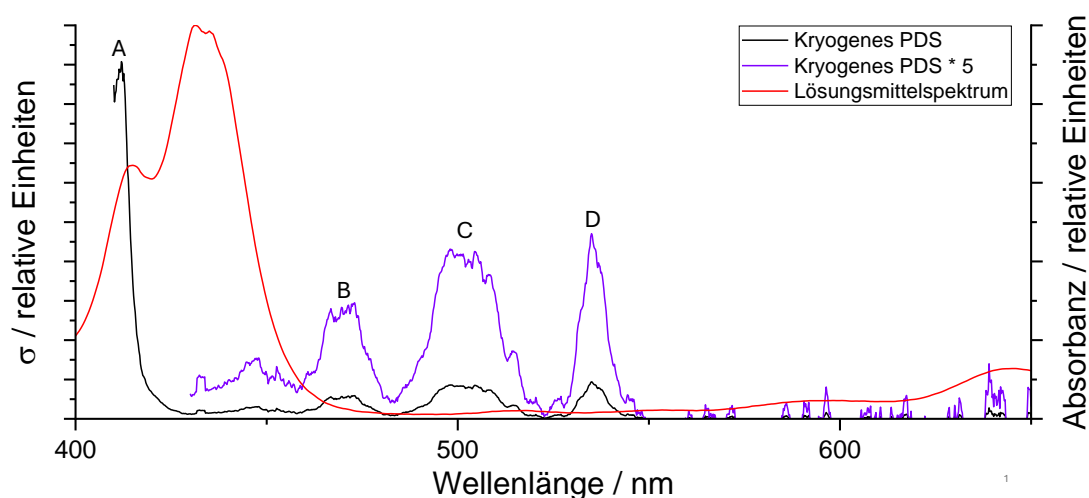


Abbildung 12.17.: Kryogenes Photodissoziationsspektrum des  $[\text{H}_2\text{TPPS}]^{4-}$  bei etwa 3,8 K. Das Spektrum wurde unter der Annahme eines Ein-Photonen-Prozesses ausgewertet. Der Bereich ab 430 nm ist in lila um den Faktor 5 vergrößert dargestellt. Das Lösungsmittelspektrum ist zum Vergleich in rot eingezeichnet.

in 0,05 nm-Schritten verstellt und pro Wellenlänge sechs Einzelmessungen durchgeführt. Die Spektren wurden unter der Annahme eines Ein-Photonen-Prozesses ausgewertet und sind in Abbildung 12.18 dargestellt. Aus den dargestellten Messungen lassen sich für

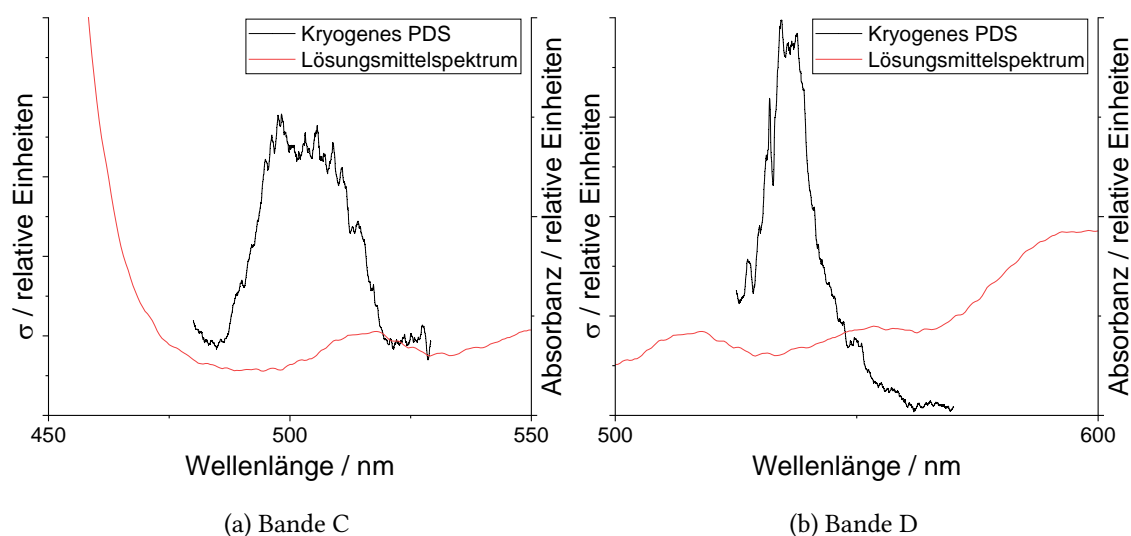


Abbildung 12.18.: Kryogenes Photodissoziationsspektrum von zwei Q-Banden des  $[\text{H}_2\text{TPPS}]^{4-}$ . Die Auswertung beruht auf der Annahme eines Ein-Photonen-Prozesses und das Lösungsmittelspektrum ist zum Vergleich in rot eingezeichnet.

die Absorptionsbanden Maxima von  $(503,5 \pm 2,0)$  (Peak C, Halbwertsbreite  $1000 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $(536,1 \pm 2,0)$  (Peak D, Halbwertsbreite  $400 \text{ cm}^{-1}$ ) ablesen. Die leicht verschobenen Absorptionsmaxima und die größeren Halbwertsbreiten weisen hierbei auf den Einfluss von Sättigungseffekten durch zu hohe Laserleistung hin. Die Werte aus dem Übersichtsspektrum sind deshalb als exakter anzusehen. Bei einer abschließend aufgenommenen

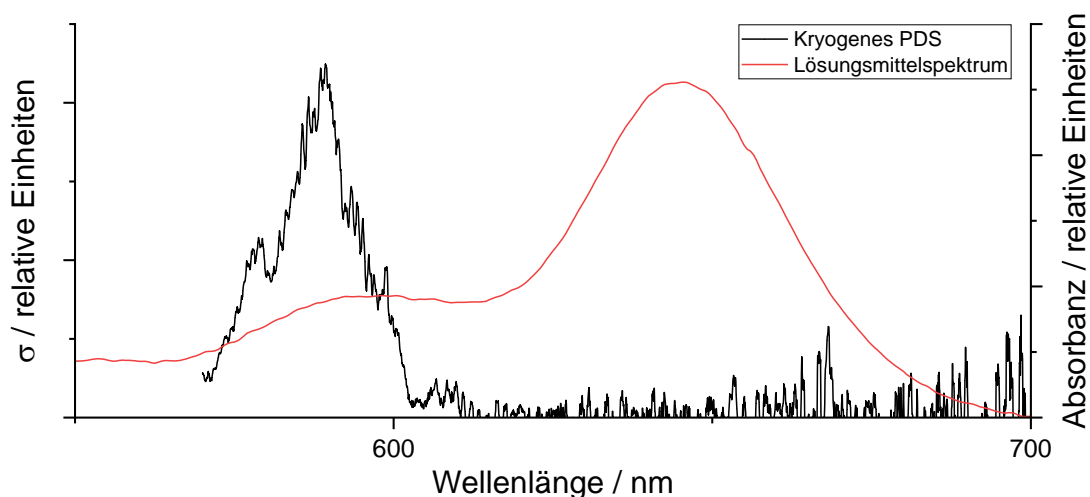


Abbildung 12.19.: Kryogenes Photodissoziationsspektrum des  $[\text{H}_2\text{TPPS}]^{4-}$  zwischen 570 nm und 700 nm. Die Auswertung beruht auf der Annahme eines Ein-Photonen-Prozesses und das Lösungsmittelspektrum ist zum Vergleich in rot eingezeichnet.

Messung bei maximaler Laserleistung konnte eine weitere Absorptionsbande (E) mit einem Maximum bei  $(589,0 \pm 2,0) \text{ nm}$  und einer Halbwertsbreite von  $350 \text{ cm}^{-1}$  gefunden werden. Das aufgezeichnete Spektrum kann Abbildung 12.19 entnommen werden. Es wurde mit einer Schrittweite von  $0,05 \text{ nm}$  und sechs Messungen pro Wellenlänge aufgenommen. Die Auswertung der Daten wurde unter Annahme eines Ein-Photonen-Prozesses durchgeführt, da keine Messung zur Laserleistungsabhängigkeit möglich war.

Neben den Spektren des  $\text{H}_2\text{TPPS}^{4-}$  konnten auch für die Hexaanionen der freien Base des OBBPS eine Reihe von kryogenen Gasphasenspektren im Bereich des Signalstrahls des verwendeten OPOs (410 nm bis 670 nm) aufgenommen werden. Dabei wurden sechs Absorptionsfeatures gefunden. Da aus den Laserleistungsabhängigkeitsmessungen nicht eindeutig hervorging, wie viele Photonen an den jeweiligen Dissoziationsprozessen beteiligt sind, wurden diese einheitlich unter Annahme eines Ein-Photonen-Prozesses ausgewertet. Dies führt dazu, dass die Verhältnisse der erhaltenen Absorptionsquerschnitte nicht korrekt wiedergegeben werden. In Abbildung 12.20 wurden die einzelnen aufgenommenen Spektren zu einem Übersichtsspektrum zusammengefügt. Die aus der Ein-Photonen-Auswertung berechneten Absorptionsquerschnitte sind hierfür ohne Anpassung übernommen worden. Sprünge im Übersichtsspektrum sind auf eine unterschiedliche Laserleistung zweier zusammengefügtter Einzelspektren zurückzuführen.

Die aus den Messungen bestimmten Maximumspositionen sind  $(422,8 \pm 1,0) \text{ nm}$  (Peak A, Halbwertsbreite  $400 \text{ cm}^{-1}$ ),  $(477,2 \pm 2,0) \text{ nm}$  (Peak B, Halbwertsbreite  $950 \text{ cm}^{-1}$ ),  $(508,9 \pm$



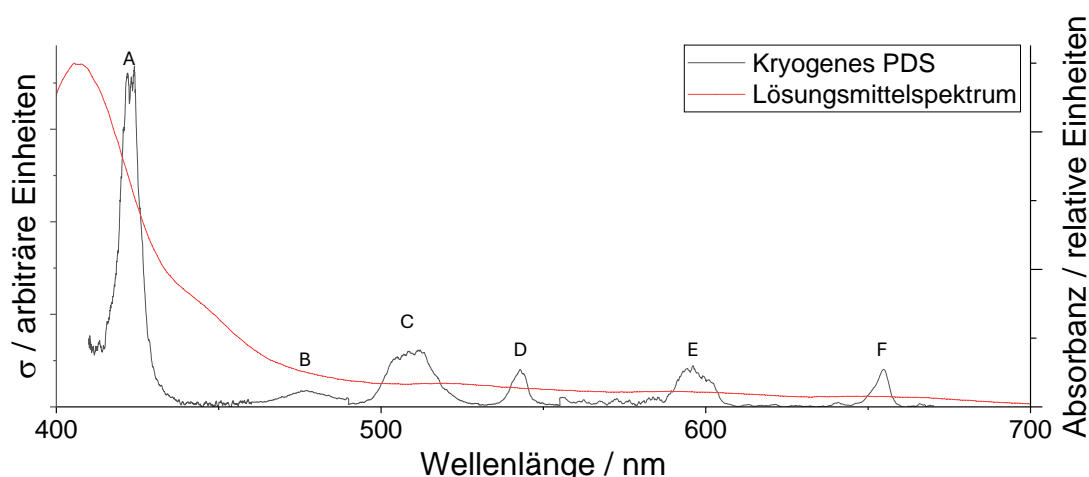


Abbildung 12.20.: Zusammengeführtes kryogenes Übersichtphotodissoziationsspektrum des  $[\text{H}_4\text{OBBPS}]^{6-}$ . Eingezeichnet sind neben der Soret-Bande (A) fünf weitere gefundene Banden. Die Auswertung beruht auf der Annahme eines Ein-Photonen-Prozesses und das Lösungsmittelspektrum ist zum Vergleich in rot eingezeichnet.

2,0) nm (Peak C, Halbwertsbreite  $600 \text{ cm}^{-1}$ ),  $(543,1 \pm 1,0) \text{ nm}$  (Peak D, Halbwertsbreite  $200 \text{ cm}^{-1}$ ),  $(596,2 \pm 2,0) \text{ nm}$  (Peak E, Halbwertsbreite  $350 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $(655,0 \pm 1,0) \text{ nm}$  (Peak F, Halbwertsbreite  $120 \text{ cm}^{-1}$ ). Das in rot eingezeichnete Absorptionsspektrum der Lösung weist außer der Soret-Bande keine identifizierbaren Absorptionsbanden auf. Die Soret-Bande ist im kryogenen Photodissoziationsspektrum im Vergleich zur Lösung deutlich schmaler und wie beim CuTPPS zu niedrigerer Energie verschoben.

Für die einfach sodiierten Pentaanionen der freien Base des OBBPS wurde aus Zeitgründen lediglich ein Übersichtsspektrum im Bereich der beobachteten Q-Banden von 480 nm bis 670 nm aufgenommen. Dieses ist in Abbildung 12.21 dargestellt. An dieser Stelle sei erneut darauf hingewiesen, dass es sich bei den Pentaanionen um ein Isomerengemisch handelt,<sup>[82]</sup> (vgl. Abschnitt 12.2) das an der He-TAG-Apparatur nicht trennbar ist. Für das Spektrum wurde die Wellenlänge in 0,2 nm-Schritten verstellt und pro Wellenlänge wurden sechs Einzelmessungen aufgenommen. Die optische Dichte der Neutralfilter, die zur Laserabschwächung verwendet wurden, wurde für die Wellenlängen oberhalb von 604 nm um den Faktor 3,2 reduziert. Analog zum Hexaanion konnten die Q-Banden C und D beobachtet werden, die in der vorliegenden Messung miteinander überschneiden. Die Bande B ist in dem Übersichtsspektrum abgeschnitten, weshalb eine Maximumbestimmung nicht möglich ist. Bande E ist im Vergleich zum Spektrum der Hexaanionen nur schwach sichtbar. Bande F fehlt bei der verwendeten Laserleistung entweder vollständig oder ist so stark rotverschoben, dass sie erst oberhalb von 675 nm auftritt. Die Leistung war für diese Messung bereits am verfügbaren Maximum, das wegen Leistungseinbußen aufgrund degraderter UV-Optiken reduziert war. Der Bereich oberhalb von 600 nm sollte mit getauschten UV-Optiken erneut gemessen werden. Die Positionen der Bande C und D sind  $(512,8 \pm 2,0) \text{ nm}$  (Halbwertsbreite  $1100 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $(543,8 \pm 2,0) \text{ nm}$  (Halbwertsbreite  $700 \text{ cm}^{-1}$ ). Die relativ großen Fehler und die größeren Halbwertsbreiten sind vermutlich auf das Vorliegen eines



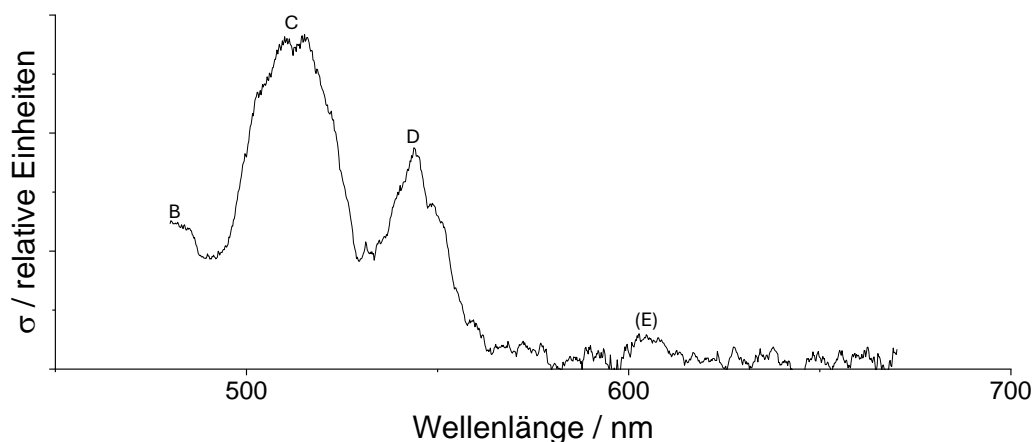


Abbildung 12.21.: Kryogenes Übersichtsphotodissoziationspektrum des  $\text{Na}[\text{H}_4\text{OBBPS}]^{5-}$ . Die Benennung der gefundenen Banden ist den Hexaanionen (vgl. Abbildung 12.20) nachempfunden. Die Auswertung beruht auf der Annahme eines Ein-Photonen-Prozesses.

Isomerengemisches mit leicht unterschiedlichen Absorptionsmaxima zurückzuführen. Im Vergleich zu den Hexaanionen sind die beobachteten Banden in der Größenordnung des Ablesefehlers rotverschoben.

Lediglich Bande E weist eine signifikante Verschiebung ins Rote nach  $(605 \pm 4)$  nm auf. Die Halbwertsbreite der Bande lässt sich aufgrund des schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses nicht bestimmen.

### 12.3.6. He-Tagging-Photodissoziationspektren

Wie bereits in den vorherigen Kapiteln besprochen, ist die Aufnahme von Photodissoziationspektren der markierten Porphyrinmultianionen aufgrund der hohen Empfindlichkeit gegenüber den Fallenbedingungen experimentell aufwändig und fehleranfällig. Dennoch war es möglich, für die Soret-Bande von den Tetraanionen der freien TPPS-Base und von den Hexaanionen der freien OBBPS-Base ein erstes Spektrum der markierten Ionen aufzunehmen. Für letztere konnte außerdem ein Spektrum für die Absorptionsbande D aufgenommen werden. Sie wurde ausgewählt, weil es sich bei ihr um das schmalste zu diesem Zeitpunkt gefundene Absorptionsfeature handelte. Für alle gezeigten Absorptionsbanden liegt bisher keine Bestimmung der Laserleistungsabhängigkeit für die Dissoziation vor, weshalb die Datenauswertung für alle Spektren unter Annahme eines Ein-Photonen-Prozesses vorgenommen wurde. Das aufgenommene Photodissoziationspektrum der markierten Tetraanionen der freien TPPS-Base ist in Abbildung 12.22 zu sehen. Für die Aufnahme wurde die Masse des mit fünf Helium markierten Mutterions ausgewählt. Die Wellenlänge wurde mit einer Schrittweite von 0,05 nm verstellt und pro Wellenlänge wurden zehn Messungen aufgezeichnet. Um eine ausreichende Menge von markierten Anionen zu erhalten, wurde die Falltemperatur für diese Messung durch Reduzierung der eingepulsten Heliummenge auf etwa 3,2 K abgesenkt.

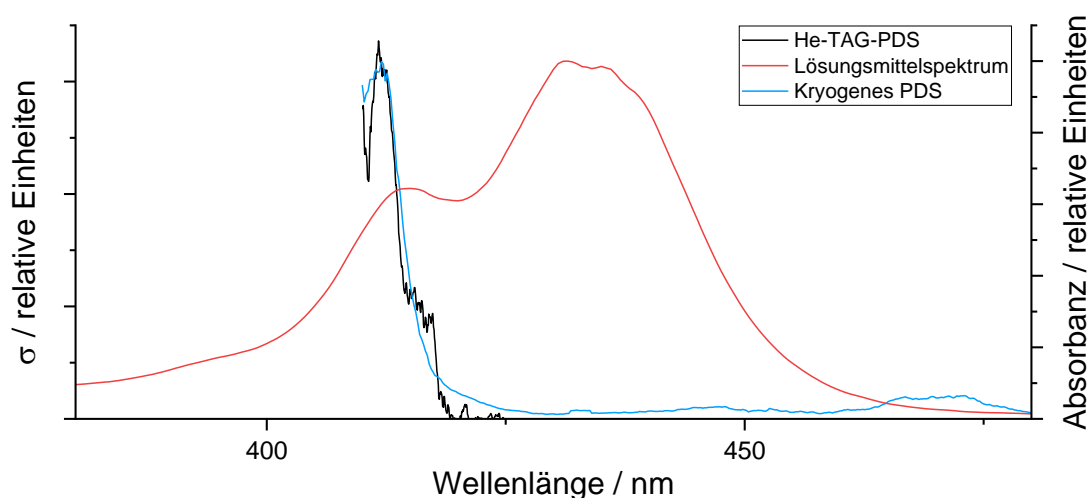


Abbildung 12.22.: Photodissoziationspektrum des  $[\text{H}_2\text{TPPS} + 5 \text{He}]^{4-}$  im Bereich der Soret-Bande. Zu sehen ist eine Schulter, die im kryogenen Spektrum des Mutterions (in hellblau eingezeichnet) nicht auftritt. Zum Vergleich ist auch das Spektrum der Methanollösung in rot dargestellt.

In den aufgenommenen Gasphasenspektren ist die Soret-Bande der Anionen nicht vollständig sichtbar. Grund dafür ist die Änderung der Wellenlängenerzeugung für Werte unterhalb 410 nm, durch die sich die Strahlgeometrie des Lasers ändert. Für die Messungen im Rahmen dieser Arbeit stellt diese Wellenlänge somit die untere Grenze der zugänglichen Anregungswellenlängen dar. Im Vergleich mit der Messung des unmarkierten Mutterions ist die Soret-Bande der markierten Spezies bei  $(411,5 \pm 1,0) \text{ nm}$  im Rahmen des Ablesefehlers blauverschoben und durch eine zusätzliche Schulter bei  $(416,0 \pm 2,0) \text{ nm}$  verbreitert. Ob es sich bei dem ansteigenden Absorptionsquerschnitt nahe 410 nm um eine weitere Absorptionsbande durch Aufspaltung der Soret-Bande oder Schwingungskopplung handelt, kann nur durch eine Messung bei niedrigeren Wellenlängen geklärt werden, die den Rahmen dieser Arbeit überschreitet.

Die Aufnahme der Soret-Bande der markierten Hexaanionen der freien OBBPS-Base erfolgte unter Auswahl der Masse des Mutterions mit sechs adsorbierten Helium-Atomen. Die Temperatur der Falle lag für die Messung bei etwa 3,8 K. Die Wellenlänge wurde für die Messung in 0,05 nm-Schritten verstellt und pro Wellenlänge wurden drei Messungen durchgeführt. Das resultierende Photodissoziationspektrum ist in Abbildung 12.23 dargestellt. Im Spektrum sind neben einer aufgespaltenen Soret-Bande zwei Absorptionen bei höherer Energie zu sehen. Die Nummerierung der Maxima erfolgte gemäß aufsteigender Energie. Bande 4 und 5 sind vermutlich auf die Kopplung von elektronischer und Schwingungsanregung zurückzuführen. Aufgrund des niedrigen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses sind beide mit einem Fragezeichen markiert. Ihre Position sollte durch eine erneute Messung mit stabileren Fallenbedingungen bestätigt werden, die im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war. Zur Zuordnung der Absorptionen ist es außerdem nötig, quantenchemische Rechnungen durchzuführen. Die abgelesenen Positionen der Banden 1-5 sind 424,50 nm, 422,35 nm, 420,75 nm, 414,35 nm und 411,5 nm. Als Maximumsposition der gesamten Soret-

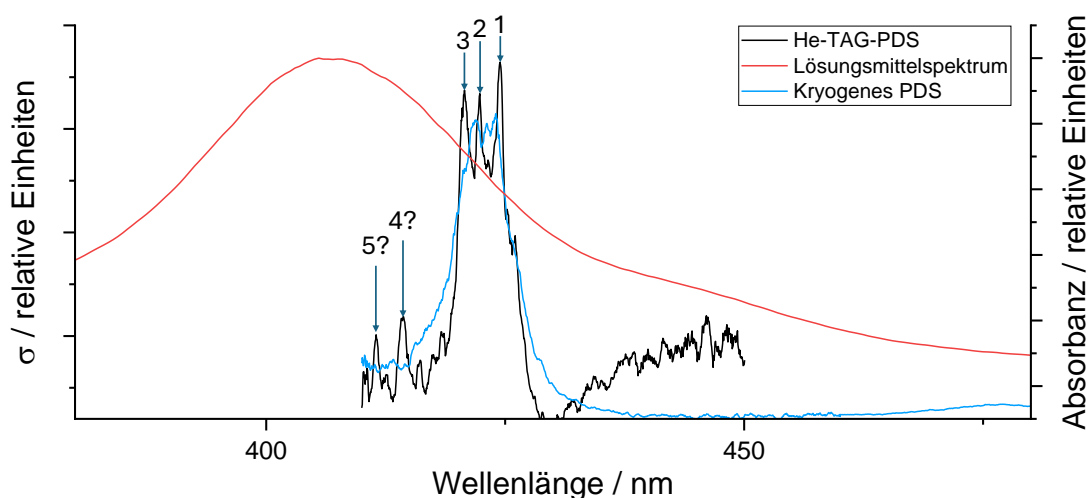


Abbildung 12.23.: Photodissoziationsspektrum des  $[\text{H}_4\text{OBBPS} + 6 \text{ He}]^{6-}$  im Bereich der Soret-Bande. Zu sehen sind neben der Soret-Bande zwei weitere Absorptionen (4 und 5) bei höherer Energie. Die Datenauswertung erfolgte unter der Annahme eines Ein-Photonen-Prozesses. Zum Vergleich ist das Spektrum der Methanollösung in rot und das kryogene Photodissoziationsspektrum in blau dargestellt.

Bande lässt sich  $(422,3 \pm 1,0) \text{ nm}$  und eine Halbwertsbreite von  $300 \text{ cm}^{-1}$  angeben. Ihre Position unterscheidet sich nur im Rahmen der Ablesegenauigkeit von der kryogenen Photodissoziationsmessung der Mutterionen (blau). Die Bande im Spektrum der markierten Ionen ist etwas schmaler.

Exemplarisch für die beobachteten Q-Banden im Photodissoziationsspektrum der Mutterionen wurde ein Spektrum der Bande D für die fünffach markierten Hexaanionen im Wellenlängenbereich von 525 nm bis 555 nm mit einer Schrittweite von 0,02 nm aufgenommen. Pro Wellenlänge wurden dabei jeweils acht Einzelmessungen durchgeführt. Das resultierende Photodissoziationsspektrum kann Abbildung 12.24 entnommen werden. Im Spektrum sind im Gegensatz zu den Messungen an der Soret-Bande keine schwingungsgekoppelten Anregungen sichtbar. Diese liegen möglicherweise bei höheren Energien als den aufgenommenen. Die bestimmte Position und Breite der Bande entspricht mit  $(543,2 \pm 1,0) \text{ nm}$  und  $200 \text{ cm}^{-1}$  im Rahmen der Messgenauigkeit der Absorption der unmarkierten Ionen, die in blau dargestellt ist.

### 12.3.7. Zusammenfassung der gemessenen Absorptionen

Abschließend sind in Tabelle 12.1 alle gemessenen Absorptionen der Soret-Bande der Porphyrine zusammengefasst. Für die Monomere sind Werte einer parallel zu dieser Arbeit angefertigten Bachelorarbeit an der Mobil 2 aufgeführt.<sup>[87]</sup> Diese sind mit einem Stern gekennzeichnet. Für alle betrachteten Multianionen mit Ausnahme der Tetraanionen der freien OBBPS-Base ist die Soret-Bande in der Gasphase im Vergleich zum Spektrum in Methanollösung rotverschoben. Für die Multianionen, die kryogen untersucht werden konnten, konnte die Position genauer bestimmt werden, da die kryogenen Photodissoziati-

Tabelle 12.1.: Vergleich der Absorptionsmaxima der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Porphyrine im Bereich der Soret-Bande. Vom höchstmöglichen Ladungszustand (4– für Monomere, 6– für Dimere) abweichende Ionen sind farblich hervorgehoben. Für die Lösungsspektren kann keine Ladung angegeben werden. Mit Stern gekennzeichnete Werte sind [87] entnommen.

Bande A (Soret)	H <sub>2</sub> TPPS <sup>4-</sup>	CuTPPS <sup>4-</sup>	PdTPPS <sup>4-</sup>	Na <sub>x</sub> [H <sub>4</sub> OBBPS] <sup>(6-x)-</sup>	Na <sub>x</sub> [Pd <sub>2</sub> OBBPS] <sup>(6-x)-</sup>
Methanolösung / nm	415 und 433 (Aufspaltung)	412	405	407	404 (in Wasser)
Lösung HWB / cm <sup>-1</sup>	2000	1300	2500	2500	2500 (in Wasser)
RT PDS / nm	416 ± 4 *	423 ± 4 *	423 ± 4 *	(414 ± 8) (x = 1)	412 ± 8 (x = 0) (426 ± 8) (x = 1) (414 ± 8) (x = 2) (390 ± 4 und 426 ± 4) (x = 3)
RT PDS HWB / cm <sup>-1</sup>	Nicht bestimmt	Nicht bestimmt	Nicht bestimmt	(3600) (x = 1)	4500 (x = 0) (3700) (x = 2)
Kryo PDS / nm	412,2 ± 1,0	423,0 ± 1,0	Nicht gemessen	422,8 ± 1,0 (x = 0)	Nicht gemessen
Kryo PDS HWB / cm <sup>-1</sup>	Nicht bestimmbar	1060	Nicht gemessen	400 (x = 0)	Nicht gemessen
He-TAG PDS / nm	411,5 ± 1,0, Schulter bei 416,0 ± 2,0 (Markierung mit 5 He)	Nicht gemessen	Nicht gemessen	422,3 ± 1,0 (Markierung mit 6 He, x = 0)	Nicht gemessen
RT PDS HWB / cm <sup>-1</sup>	Nicht bestimmbar	Nicht gemessen	Nicht gemessen	300 (Markierung mit 6 He, x = 0)	Nicht gemessen

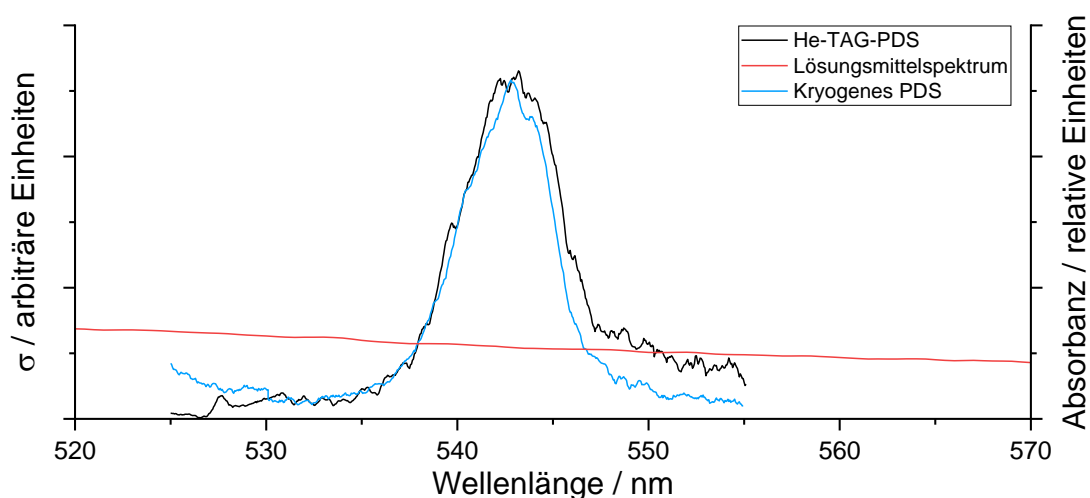


Abbildung 12.24.: Photodissoziationsspektrum des  $[\text{H}_4\text{OBBPS} + 6 \text{ He}]^{6-}$  im Bereich der Q-Bande D. Die Datenauswertung erfolgte unter der Annahme eines Ein-Photonen-Prozesses. Zum Vergleich eingezeichnet ist das Absorptionsspektrum der Methanollösung in rot und die kryogene Photodissoziationsmessung in blau.

onsbanden im Vergleich zu den Raumtemperaturmessungen um etwa eine Größenordnung schmäler sind. Eine Ausnahme stellt das  $\text{CuTPPS}^{4-}$  dar, für das die kryogene Bande breiter ist als für die anderen Porphyrine. Eine Erklärung für dieses abweichende Verhalten konnte bisher nicht gefunden werden. Eine Betrachtung der Rohdaten der Photodissoziation verdeutlicht aber, dass es sich dabei um einen echten Effekt und nicht um eine Verbreiterung durch Sättigungseffekte handelt.

Erste Dissoziationsexperimente an markierten Porphyrinen zeigen im Wesentlichen die gleichen Absorptionen wie die Spektren der unmarkierten Mutterionen. Eine Feinstruktur der Soret-Bande ist lediglich für die Hexaanionen der freien OBBPS-Base zu sehen und muss noch experimentell bestätigt werden.

Die Raumtemperaturphotodissoziationsspektren des  $\text{Pd}_2\text{OBBPS}$  zeigen für die Position der Soret-Bande eine deutliche Ladungsabhängigkeit. Vergleicht man die monomeren Porphyrine mit den kovalent gebundenen Dimeren im OBBPS, fällt auf, dass die Soret-Bande für die freie Base im Dimer zu niedrigeren Energien verschoben ist, während die palladierte Spezies den umgekehrten Zusammenhang aufweist. Zur genaueren Untersuchung der palladierten Spezies sollte eine kryogene Photodissoziationsmessung an den Hexaanionen einer frisch synthetisierten Analytprobe durchgeführt werden.

Die Q-Banden konnten für die Tetraanionen der freien TPPS-Base und die Hexaanionen der freien OBBPS-Base bei niedrigen Temperaturen genauer untersucht werden. Die Messergebnisse sind in Tabelle 12.2 zusammengefasst.

Diese können mit den Positionen der Q-Banden verschiedener metallhaltiger TPPS-Monomere, die in [86] mit einem Photodissoziations-Action-Spektroskopie-Aufbau ermittelt worden sind, verglichen werden. Für das  $\text{CuTPPS}^{4-}$  und das  $\text{PdTPPS}^{4-}$  konnte dort jeweils eine Q-Bande mit einer Maximumsposition von 549 nm, beziehungsweise 525 nm

bestimmt werden. Beide Maxima sind im Vergleich zur Lösung leicht rotverschoben. Für das  $\text{ZnTPPS}^{4-}$  wurde eine aufgespaltene Q-Bande gefunden. Die kryogene Übersichtsmessung am  $\text{CuTPPS}^{4-}$  weist im Gegensatz zu der Messung in [86] mindestens zwei Q-Banden auf. Bei 549 nm konnte darüber hinaus im kryogenen Photodissoziationsspektrum keine Absorption gefunden werden. Dieser Unterschied ist vermutlich auf den Temperaturunterschied zwischen den beiden Messungen zurückzuführen.

Bei den in dieser Arbeit näher betrachteten unmetallierten Porphyrinen konnte sowohl in Lösung als auch in der Gasphase eine Aufspaltung der Q-Banden beobachtet werden. Die Absorptionsmaxima für das  $\text{H}_2\text{TPPS}$  in Lösung sind im Vergleich zu den Gasphasenmessungen zu niedrigeren Energien verschoben. In den kryogenen Gasphasenspektren der Hexaanionen der freien OBBPS-Base konnte zusätzlich die Absorption F beobachtet werden. Aus den bisherigen Messungen kann nicht geschlossen werden, dass die Bande in den Tetraanionen des  $\text{H}_2\text{TPPS}$  nicht auftritt. Es ist auch denkbar, dass die verfügbare Laserleistung zum Nachweis der Dissoziation nicht ausreichte, da die Tetraanionen generell eine höhere Photonendichte zur Aufnahme der Spektren benötigen und diese in dem Bereich von Bande F zum Zeitpunkt der Messung sehr niedrig war. Darüber hinaus ist auch eine stark rotverschobene Bande F bei Wellenlängen über 700 nm vorstellbar.

Für die  $\text{H}_4\text{OBBPS}$ -Ionen konnte auch eine kryogene Vergleichsmessung im Ladungszustand 5–, für welchen die einfach sodiierte Spezies massenspektrometrisch selektiert wurde, aufgenommen werden. Diese zeigt, dass die Aufspaltung und Position der Q-Banden nur leicht vom Ladungszustand abhängig sind. Alle Banden sind im Pentaanion um wenige Nanometer rotverschoben und deutlich breiter, was möglicherweise auf die Existenz eines Isomerengemisches zurückzuführen ist.

Zuletzt war es möglich, für eine der beobachteten Q-Banden eine Messung an mit Helium markierten Hexaanionen durchzuführen. Die Messung führte zu einem Spektrum, das sich nur unwesentlich von dem kryogenen Photodissoziationsspektrum der Mutterionen unterscheidet.

Die beobachteten Q-Banden C–F des  $[\text{H}_4\text{OBBPS}]^{6-}$  sind vergleichbar mit denen, die in einem Action-Photodissoziations-Aufbau an den asymmetrisch substituierten Porphyrinen Chlorophyll a und Chlorophyll b gemessen werden konnten.<sup>[90]</sup> Das Spektrum kann Abbildung A.3 im Anhang entnommen werden. Für Chlorophyll a wurden vier Q-Banden bei 639 nm, 599 nm, 556 nm und 521 nm gefunden. Hierbei wurden die ersten beiden Banden dem 0 – 0-Übergang der  $\text{Q}_y$ -Bande und einer zusätzlichen Schwingungsanregung zugeordnet und die anderen beiden der  $\text{Q}_x$ -Anregung. Wie bei der Bande F des  $[\text{H}_4\text{OBBPS}]^{6-}$  weist die Anregung des 0 – 0-Übergang der  $\text{Q}_y$ -Bande das schmalste Feature auf. Lediglich die für diese Arbeit gefundene Bande B ist im Spektrum des Chlorophyll a nicht zu beobachten. Das Chlorophyll b weist im Wesentlichen die gleichen Absorptionsmaxima auf wie das Chlorophyll a. Hier ist jedoch zu beobachten, dass die schwingungsgekoppelte Anregung der Bande  $\text{Q}_x$  bei 477 nm stattfindet und damit nahe bei der für das  $[\text{H}_4\text{OBBPS}]^{6-}$  gemessenen Bande B liegt.

Tabelle 12.2.: Vergleich der Absorptionsmaxima der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Porphyrine im Bereich der Q-Banden. In den Lösungsmittelspektren kann keine Ladung angegeben werden.

Q-Banden	B	C	D	E	F
PdTPPS (MethanolLösung) / nm	520 (HWB 800 cm <sup>-1</sup> )	-	-	-	-
CuTPPS (MethanolLösung) / nm	538 (HWB 800 cm <sup>-1</sup> )	-	-	-	-
H <sub>2</sub> TPPS (MethanolLösung) / nm	517	552	598	646 (HWB 800 cm <sup>-1</sup> )	-
H <sub>4</sub> OBBPS (MethanolLösung) / nm	Nicht bestimmbar	Nicht bestimmbar	Nicht bestimmbar	Nicht bestimmbar	Nicht bestimmbar
[H <sub>2</sub> TPPS] <sup>4+</sup> (Kryo PDS) / nm	470,2 ± 2,0 (HWB 600 cm <sup>-1</sup> )	501,8 ± 2,0 (HWB 750 cm <sup>-1</sup> )	535,0 ± 1,0 (HWB 250 cm <sup>-1</sup> )	589,0 ± 2,0 (HWB 1100 cm <sup>-1</sup> )	-
Na[H <sub>4</sub> OBBPS] <sup>5-</sup> (Kryo PDS) / nm	Nicht bestimmbar	512,8 ± 2,0 (HWB 1000 cm <sup>-1</sup> )	543,8 ± 2,0 (HWB 700 cm <sup>-1</sup> )	605,0 ± 4,0	-
[H <sub>4</sub> OBBPS] <sup>6-</sup> (Kryo PDS) / nm	477,2 ± 2,0 (HWB 950 cm <sup>-1</sup> )	508,9 ± 2,0 (HWB 600 cm <sup>-1</sup> )	543,1 ± 1,0 (HWB 200 cm <sup>-1</sup> )	596,2 ± 2,0 (HWB 350 cm <sup>-1</sup> )	655,0 ± 1,0 (HWB 120 cm <sup>-1</sup> )
[H <sub>4</sub> OBBPS + 6 He] <sup>6-</sup> (He-TAG PDS) / nm	Nicht gemessen	Nicht gemessen	543,2 ± 1,0 (HWB 200 cm <sup>-1</sup> )	Nicht gemessen	Nicht gemessen

## 12.4. Photoelektronenspektren

### 12.4.1. Multianionen der freien OBBPS-Base

Für die Multianionen der freien OBBPS-Base sind bereits im Rahmen meiner dieser Arbeit vorangehenden Masterarbeit eine Reihe von Photoelektronenspektren für die Ladungszustände 6– und 5– aufgenommen worden.<sup>[88]</sup> Bei diesen Messungen ist noch der alte Messaufbau unter Verwendung des QuantaRay-Lasersystems zum Einsatz gekommen, wodurch nur die Anregungswellenlängen 213 nm, 266 nm und 355 nm verfügbar waren. Bei den Aufnahmen bei 213 nm sind aufgrund der niedrigen Photonendichte außerdem nur sehr wenige Photoelektronen beobachtet worden. Für die Hexaanionen ist deshalb im Rahmen dieser Arbeit eine Reihe an Photoelektronenspektren bei zusätzlichen Wellenlängen und höheren Laserleistungen aufgenommen worden. Dabei konnte festgestellt werden, dass die energiereichste Photoelektronenbande im Rahmen der Masterarbeit fälschlicherweise als Zwei-Photonen-Peak identifiziert worden ist. Hieraus ergab sich eine falsche ADE von  $(0,3 \pm 0,2)$  eV. Die tatsächliche ADE ist deutlich niedriger, wie von den nachfolgenden Spektren in Abbildung 12.25 veranschaulicht.

Alle dargestellten Spektren wurden unter Verwendung der TIMS-seitigen ESI-Quelle an der Mobil 2 aufgenommen. Die Messzeiten betrugen 180 Minuten für die Messungen bei 210 nm, 220 nm, 230 nm und 270 nm, 90 Minuten bei 240 nm und 120 Minuten bei 250 nm. Aus den Spektren lässt sich für alle betrachteten Wellenlängen eine ADE ablesen. Die ermittelten Werte von  $-2,40$  eV,  $-2,40$  eV,  $-2,20$  eV,  $-2,35$  eV,  $-2,30$  eV und  $-2,40$  eV ergeben einen Mittelwert von  $(-2,34 \pm 0,60)$  eV. Der angegebene Fehler setzt sich aus dem abgeschätzten Ablesefehler (0,1 eV) und dem abgeschätzten Kalibrierungsfehler (0,5 eV) zusammen. Zweiterer ist deshalb so groß, da die Photoelektronen in den aufgezeichneten Spektren deutlich schneller als die Photoelektronen der Kalibriersubstanz  $\text{IrBr}_6^{2-}$  sind und die gemessenen Energiewerte deshalb außerhalb des Kalibrierbereichs liegen. Ein negativer Wert der ADE bedeutet, dass die betrachteten Hexaanionen metastabil sind. Die Metastabilität zeigt sich auch in den Massenspektren, die an der He-TAG-Apparatur aufgenommen wurden, bei denen die Hexaanionen auf der experimentellen Zeitskala (1 s) zu etwa 5 % einen Elektronenverlust durchlaufen. Dabei ist anzumerken, dass ein derart negativer Wert für die Bindungsenergie eines Elektrons die literaturbekannten metastabilen Multianionen  $\text{PtCl}_4^{2-}$  (ADE =  $-0,25$  eV, Halbwertszeit 2,5 s)<sup>[4]</sup> und  $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$  (ADE =  $-0,9$  eV, Halbwertszeit  $> 400$  s)<sup>[6,91]</sup> selbst unter Berücksichtigung des großen Messfehlers weit übertrifft. Die Existenz der Ionen in der Gasphase wird lediglich durch die RCB ermöglicht, welche die Ablösung der Elektronen verhindert.

In den Photoelektronenspektren lassen sich neben der ADE die Positionen dreier Banden ablesen. Sie sind im Spektrum als I, II und III eingezeichnet. Das Spektrum bei einer Anregungswellenlänge von 240 nm weist weiterhin eine Schulter an der Absorptionsbande II auf, die im Folgenden als IIb bezeichnet wird.

Bande I entspricht der Ablösung des am schwächsten gebundenen Elektrons. Die Maximumsposition entspricht der VDE des zugehörigen Ablöseprozesses. Sie lässt sich aus allen Spektren mit Ausnahme der Anregung bei 250 nm bestimmen. Bei dieser ist die Überschneidung zwischen Bande I und II nicht gut genug aufgelöst, um die beiden zugehörigen Maxima unabhängig voneinander zu bestimmen. Die abgelesenen Maximumspositionen



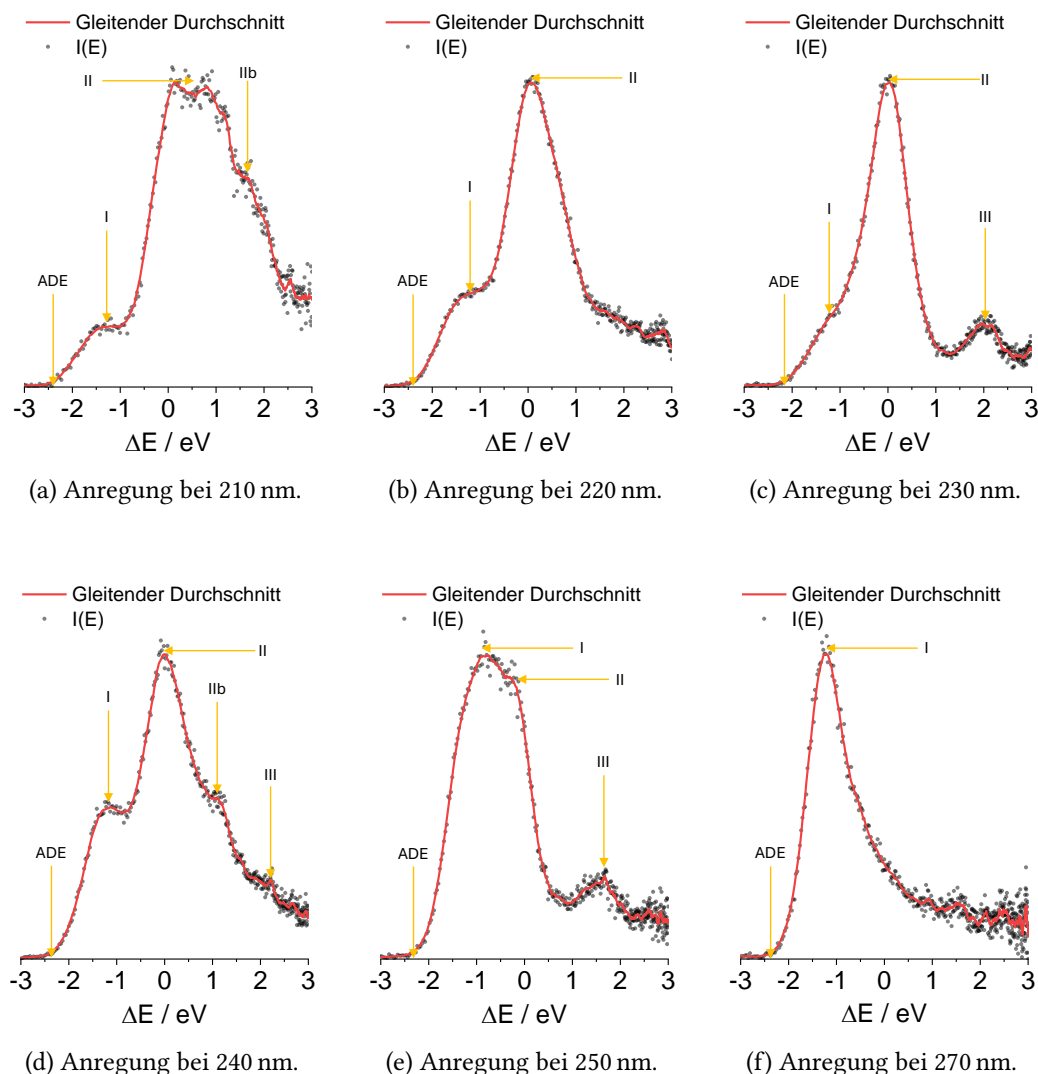


Abbildung 12.25.: Auftragung der Photoelektronenspektren des  $[H_4OBBPS]^{6-}$  gegen  $\Delta E$  (vgl. Abschnitt 6.2). Markiert sind die ADE und die Maxima der beobachteten Banden (I, II, IIb und III). In rot ist der gleitende Durchschnitt über jeweils zehn Messpunkte zu sehen.

sind  $-1,25$  eV,  $-1,25$  eV,  $-1,20$  eV,  $-1,15$  eV,  $(-0,80$  eV) und  $-1,25$  eV. Damit ergibt sich für die VDE durch Mittelwertbildung unter Vernachlässigung der Messung bei 250 nm ein Wert von  $(-1,22 \pm 0,40)$  eV. Der angegebene Fehler setzt sich aus dem abgeschätzten Ablesefehler (0,1 eV) und dem abgeschätzten Kalibrierungsfehler (0,3 eV) zusammen. Auch hier wird der Kalibrierungsfehler größer geschätzt, da sich die kinetische Energie der Elektronen außerhalb des Kalibrierbereichs befindet.

Bei Bande II handelt es sich um die Ablösung eines stärker gebundenen Elektrons. Sie wird im Spektrum (a) (Anregung bei 210 nm) von einer weiteren Bande überschritten, was die Bestimmung der Maximumsposition verhindert. In den weiteren Spektren ist

zu beobachten, dass die Bande zunächst schmaler wird und schließlich verschwindet. Dies ist auf den Einfluss der RCB zurückzuführen, die Elektronen unter einer bestimmten kinetischen Energie am Verlassen des Multianions hindert. Im Spektrum (e) (Anregung bei 250 nm) ist die Bande bereits so weit abgeschnitten, dass sie mit Bande I ein breites Feature bildet, für das keine separate Maximumsbestimmung möglich ist. In Spektrum (f) (Anregung bei 270 nm) ist Bande II nicht mehr vorhanden. Die Maximumspositionen der Bande II sind (0,55 eV), 0,05 eV, 0,00 eV, 0,00 eV und (-0,30 eV). Daraus ergibt sich eine VDE von  $(0,02 \pm 0,20)$  eV für den Ablöseprozess des zugehörigen Elektrons. Der Kalibrierungsfehler kann hier auf 0,1 eV geschätzt werden, da sich die kinetische Energie im Kalibrierbereich befindet. Eine Besonderheit stellen die Spektren bei einer Anregung mit einer Wellenlänge von 210 nm und 240 nm dar. Bande II weist hier eine Schulter (IIb) bei 1,70 eV, beziehungsweise 1,10 eV auf.

In drei der Spektren ist neben den Banden I und II noch eine dritte Bande (III) sichtbar. Sie ist bei den Anregungen mit 230 nm und 250 nm deutlich ausgeprägt. Bei 240 nm ist sie nur als Schulter des vorangehenden Peaks zu erkennen. Bestimmt man ihre Position, erhält man die Werte 2,05 eV, 2,00 eV und 1,65 eV. Nicht nur die Existenz der Bande ist abhängig von der Anregungswellenlänge, sondern auch ihre Position. Gleichzeitig kann die Verschiebung des Maximums nicht durch eine RCB erklärt werden, da in den beiden Fällen, in denen die Bandenform deutlich sichtbar ist, keine Verschmälerung bei der höheren Wellenlänge beobachtet wird und die kinetische Energie der zugehörigen Elektronen unter der aus Bande II bestimmten Barrierenhöhe liegt. Eine Bande mit diesen Eigenschaften kann dann entstehen, wenn ein angeregter Zustand knapp unterhalb der RCB existiert. Elektronen, die aus diesem Zustand durch die Barriere tunneln, erzeugen einen Tunnelpeak, der bei verschiedenen Anregungswellenlängen eine Verschiebung in der Auftragung gegen  $\Delta E$  aufweist. Tunnelpeaks zeigen sich, wie in Abschnitt 6.2 erläutert, als Elektronenfeature bei gleichbleibender kinetischer Energie. Die kinetischen Energien der Elektronen sind für die Anregungswellenlängen, für welche die Bande sichtbar ist, deshalb in Abbildung 12.26 aufgetragen. Für die beiden Spektren, bei denen Bande III deutlich ausgeprägt ist, lässt sich die kinetische Energie als 3,35 eV, beziehungsweise 3,30 eV ablesen. Das Spektrum bei der Anregung mit 240 nm ergibt einen Wert von 3,00 eV. Da sich die Bande hier stark mit der benachbarten Bande überschneidet und sich nur schwach vom Hintergrund abhebt, kann dieser Wert bei der Mittelwertbildung vernachlässigt werden. Es ergibt sich also eine Bande bei einer kinetischen Energie von  $(3,33 \pm 0,20)$  eV, bei der es sich um ein Tunnelfeature handeln kann.

Betrachtet man die sechs aufgenommenen Spektren, ist außerdem zu sehen, dass das Photoelektronensignal bei längeren Flugzeiten nur langsam abfällt. Auch diese Beobachtung lässt sich durch einen langlebigen Zustand erklären, aus dem kontinuierlich Elektronen durch einen Tunnelprozess austreten können. Das langsame Abflachen des Elektronensignals erschwert die Bestimmung der RCB, da nicht genau abgelesen werden kann, wie schnell die langsamsten Elektronen sind. Eine Abschätzung aus den kinetischen Energien der Photoelektronen bei Anregung mit 220 nm, 230 nm, 250 nm und 270 nm ergibt für die RCB Werte von 4,20 eV, 4,35 eV, 4,30 eV und 4,20 eV. Durch Mittelwertbildung erhält man eine Barrierenhöhe von  $(4,26 \pm 0,40)$  eV. Der erhöhte Fehler kommt durch die Annahme eines Ablesefehlers von 0,3 eV zustande. Die entsprechenden Auftragungen gegen die kinetische Energie sind Abbildung A.4 im Anhang zu entnehmen. Die Spektren

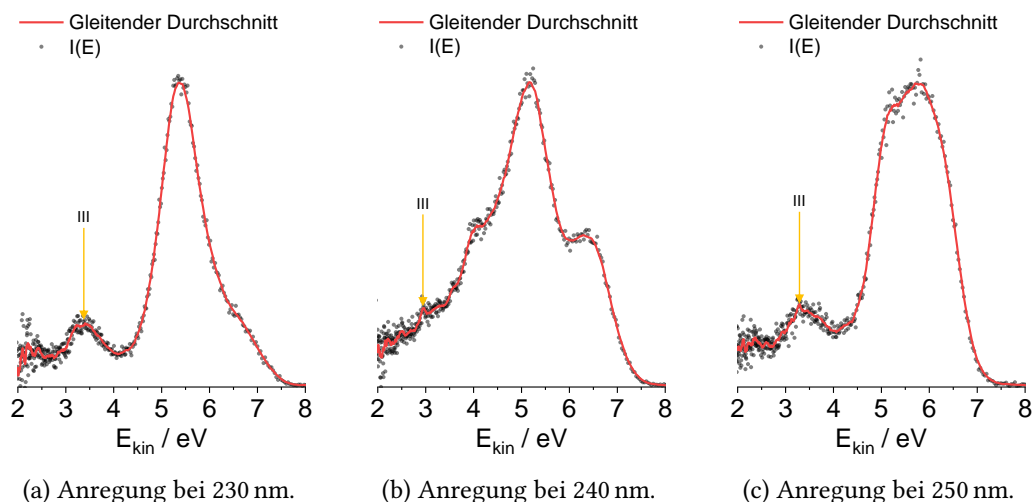


Abbildung 12.26.: Auftragung der Photoelektronenspektren des  $[\text{H}_4\text{OBBPS}]^{6-}$  gegen die kinetische Energie der ausgelösten Elektronen für die Anregungen, bei denen Bande III beobachtet werden konnte.

bei 210 nm und 240 nm werden für die Betrachtung der RCB nicht berücksichtigt, da sie eine Schulter (IIIb) aufweisen.

#### 12.4.2. Multianionen des $\text{Pd}_2\text{OBBPS}$

Zur Aufnahme der Photoelektronenspektren der  $\text{Pd}_2\text{OBBPS}$ -Multianionen kam die ESI-Quelle an der Driftzelle der Mobil 2 zum Einsatz. Die Spektren wurden vor der Implementierung des neuen Messmodus zur Verhinderung der Hintergrundakkumulation aufgenommen. Für das Hexaanion des  $\text{Pd}_2\text{OBBPS}$  wurde eine Photoelektronenmessreihe mit einer Schrittweite von 2 nm aufgenommen. Für die Einzelmessungen wurden währenddessen sowohl die Ionenmenge als auch die eingestrahlte Laserleistung kontinuierlich gemessen, sodass eine Normierung der Elektronensignale auf Ionen- und Photonenanzahl durchgeführt werden konnte. Zum Vergleich mit den Hexaanionen der freien Base sind in Abbildung 12.27 zunächst die aus der Messreihe entnommenen Messungen bei den Wellenlängen 210 nm, 220 nm, 230 nm, 240 nm, 250 nm und 270 nm zu sehen. Die Messzeiten betrugen bei den dargestellten Messungen 85 Minuten, 30 Minuten, 68 Minuten, 30 Minuten, 64 Minuten und 75 Minuten.

Im Gegensatz zu den Messungen an der freien Base lassen sich bei der Messung am  $\text{Pd}_2\text{OBBPS}^{6-}$  nur zwei Banden beobachten. Für alle Messungen ist das breite Elektronenfeature I dem am schwächsten gebundenen Elektron zuzuordnen. Für dieses lässt sich die ADE und damit die Bindungsenergie bestimmen. Für die beiden Messungen bei 250 nm und 270 nm ist weiterhin eine Schulter (Ia) auf der linken Seite dieser Bande zu sehen.

Wie schon beim  $[\text{H}_4\text{OBBPS}]^{6-}$ , lässt sich beim  $\text{Pd}_2\text{OBBPS}^{6-}$  eine Bande bei niedrigen kinetischen Energien beobachten, die in der Auftragung gegen  $\Delta E$  mit der Wellenlänge

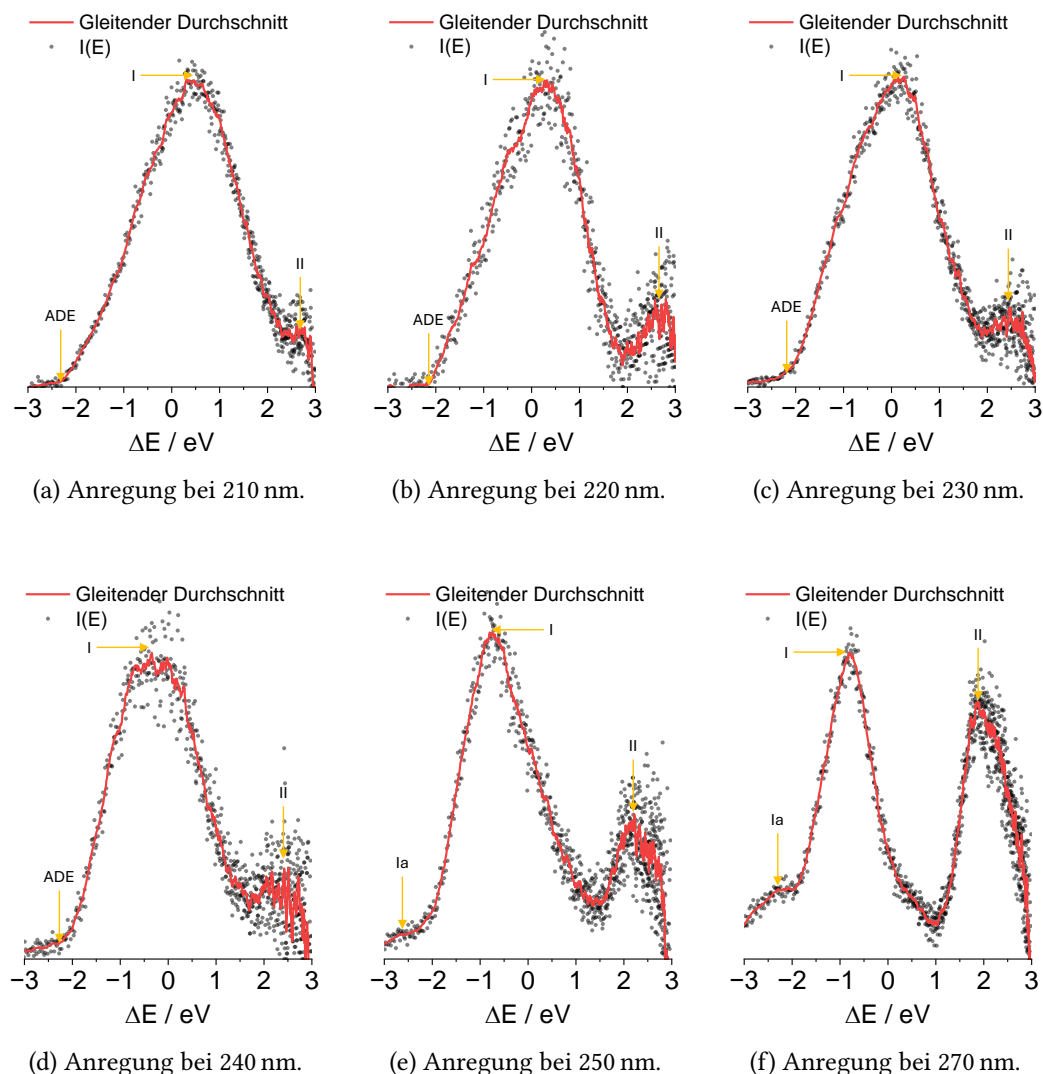


Abbildung 12.27.: Auftragung der Photoelektronenspektren des  $[\text{Pd}_2\text{OBBPS}]^{6-}$  gegen  $\Delta E$  (vgl. Abschnitt 6.2). Markiert sind die ADE und die Maxima der beobachteten Banden (I, Ia und II). In rot ist der gleitende Durchschnitt über jeweils zehn Messpunkte zu sehen.

wandert. Zur Überprüfung, ob es sich um einen zur Bande III der freien Base analogen Tunnelpeak handelt, muss die kinetische Energie der Elektronen betrachtet werden.

Aus den ersten vier Spektren lassen sich für die ADE der Hexaanionen  $-2,30 \text{ eV}$ ,  $-2,15 \text{ eV}$ ,  $-2,15 \text{ eV}$  und  $-2,25 \text{ eV}$  ablesen, was durch Mittelwertbildung einen Wert von  $(-2,21 \pm 0,60) \text{ eV}$  ergibt. Für die anderen Spektren lässt sich aufgrund der Schulter Ia kein Wert für die ADE bestimmen.

Die Maximumsposition der ersten Bande (I) wandert bei gleichzeitiger Verschmälerung. Dieses Verhalten lässt sich durch den Einfluss der RCB erklären, die das Absorptionsfeature immer weiter abschneidet. Als Positionen können  $0,50 \text{ eV}$ ,  $0,35 \text{ eV}$ ,  $0,20 \text{ eV}$ ,  $-0,35 \text{ eV}$ ,

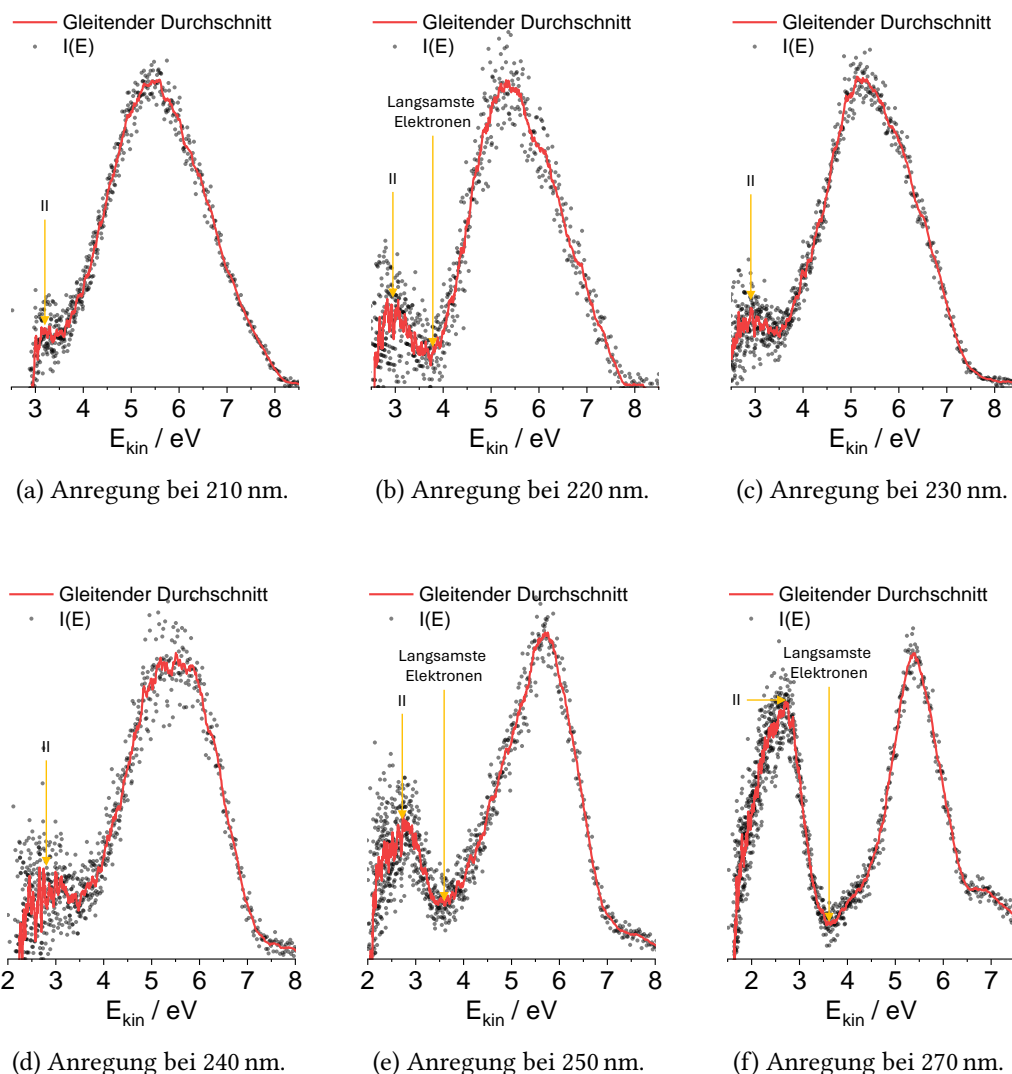


Abbildung 12.28.: Auftragung der Photoelektronenspektren des  $[\text{Pd}_2\text{OBBPS}]^{6-}$  gegen die kinetische Energie der ausgelösten Elektronen. Markiert sind die langsamsten Elektronen der Bande I und die Bande II. In rot ist der gleitende Durchschnitt über jeweils zehn Messpunkte zu sehen.

–0,70 eV und –0,80 eV abgelesen werden. Eine Bestimmung der zugehörigen VDE ist nicht möglich. Vorstellbar ist auch, dass analog zu den Hexaanionen der freien OBBPS-Base zwei überschneidende Photoelektronenbanden in diesem Energiebereich liegen, die in diesem Fall über eine ähnliche Intensität verfügen und deshalb nicht auseinandergehalten werden können (vgl. Anregung bei 250 nm in Abbildung 12.25). Ein Hinweis darauf ist in ergänzenden Messungen (vgl. Abbildung A.5) gefunden worden, bei denen bei einigen Anregungswellenlängen zwei Banden unterschieden werden konnten.

Eine Bestimmung der RCB ist aus Bande I durch Betrachtung der kinetischen Energie möglich. Das Ablesen wird dabei leicht durch Bande II erschwert. Die Auftragung gegen

die kinetische Energie ist Abbildung 12.28 zu entnehmen. Die Höhe der RCB wird aus der kinetischen Energie der langsamsten Elektronen der Bande I wie eingezeichnet bestimmt. Daraus ergeben sich Werte von 3,80 eV, 3,60 eV und 3,65 eV, was einer Barrierenhöhe von  $(3,68 \pm 0,40)$  eV entspricht. Der größere Fehler kommt durch die erhöhte Ableseungenauigkeit (0,3 eV), die durch die Existenz von Bande II verursacht wird, zustande.

Bei der Untersuchung der kinetischen Energie der Elektronen aus Bande II ist es nötig zu beachten, dass die Messung mit dem alten Versuchsaufbau, der zur Akkumulation des Hintergrundsignals im Spektrum führt, durchgeführt wurde. Dadurch erscheint das Elektronenfeature bei niedrigen kinetischen Energien abgeschnitten, weil hier die Elektronen aus der Hintergrundmessung den Hintergrund in der Messung überkompensieren. Dies erschwert die Bestimmung der Maximumsposition für Bande II. Aus den Spektren lassen sich die Positionen 3,20 eV, 2,95 eV, 2,95 eV, 2,80 eV, 2,75 eV und 2,75 eV ablesen. Die kinetische Energie ist somit nicht bei allen Spektren gleich. Unter Vernachlässigung des Spektrums bei 210 nm, bei dem der Hintergrund am stärksten mit Bande II überlagert, liegen alle abgelesenen Werte allerdings innerhalb des erwarteten Fehlers, weshalb sich ein Mittelwert von  $(2,84 \pm 0,40)$  eV für die Position des Maximums ergibt. Zum Nachweis, dass es sich bei Bande II tatsächlich um ein Tunnelfeature handelt, können Messungen bei 210 nm mit dem verbesserten Versuchsaufbau sowie Messungen bei höheren Wellenlängen durchgeführt werden. Hierzu ist es allerdings nötig, neue Analytsubstanz zu synthetisieren.

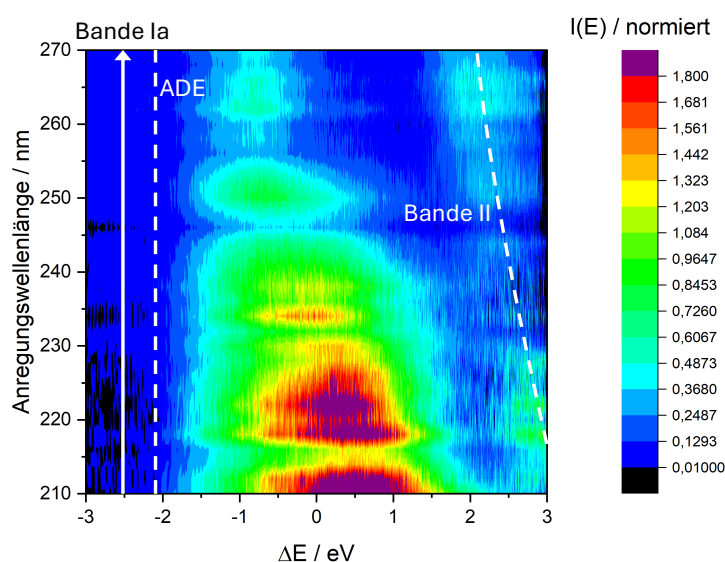


Abbildung 12.29.: Zweidimensionale Darstellung der Photoelektronenspektren von  $\text{Pd}_2\text{OBBPS}^{6-}$ . Im Spektrum ist mit zunehmender Wellenlänge ein immer stärker abgeschnittenes Hauptfeature I zu erkennen. Außerdem ist die Entstehung der Bande Ia sowie die Wanderung von Bande II mit der Wellenlänge zu sehen.

In Abbildung 12.29 ist abschließend die gesamte normierte Messreihe für das Hexaanion in einem 2D-Graphen aufgetragen. Hier ist zu sehen, dass die Schulter Ia mit zunehmender Wellenlänge stärker ausgeprägt vorliegt. Eine mögliche Erklärung für die Ausbildung dieser Schulter besteht darin, dass die zugehörigen Photoelektronen aus einem angeregten Zustand ausgelöst werden. Hierzu muss zunächst ein Photon absorbiert werden und anschließend ein zweites Photon zur Ablösung des Elektrons dienen. Bei einem solchen Prozess sind schnellere Elektronen zu erwarten, da die Energiedifferenz zwischen dem angeregten Zustand des Hexaanions und dem Grundzustand des Radikalpentaanions größer ist als die zwischen den elektronischen Grundzuständen. Ein ähnliches Phänomen wurde in Kapitel 13 für das  $[\text{Ag}_{13}\text{Cu}_4(\text{CBT})_{12}]^{3-}$ -Anion beobachtet und dort eingehend untersucht.

Neben den Hexaanionen wurden für das  $\text{Pd}_2\text{OBBPS}$  auch die Ladungszustände 5–, 4– und 3– photoelektronenspektroskopisch untersucht. Da zumindest bei den Ladungszuständen 5– und 4– abhängig von der Position des Gegenions Natrium mehrere Strukturisomere existieren<sup>[82]</sup> (vgl. Abschnitt 12.2), die sich an der verwendeten Apparatur nicht vollständig voneinander trennen ließen, werden diese nur kurz dargestellt und diskutiert. Die gezeigten Spektren kommen in diesen Fällen durch eine Überlagerung der Spektren mehrerer Isomere zustande. Eine Auswahl der aufgenommenen Spektren ist Abbildung 12.30 zu entnehmen. Alle niedrigen Ladungszustände haben gemeinsam, dass die Banden I und II analog zu den Messungen am Hexaanion der freien OBBPS-Base sichtbar sind. Die Bande ist bei den Messungen bei 266 nm jeweils deutlich abgeschnitten und ermöglicht damit eine Bestimmung der Höhe der RCB.

Weiterhin weisen einige der dargestellten Spektren analoge Schultern zu den vorher beobachteten Schultern Ia und IIb auf, die nur bei bestimmten Wellenlängen auftreten. Die Benennung der Schultern orientiert sich an den Hexaanionen. Darüber hinaus lässt sich beobachten, dass alle Spektren bei 213 nm ein Feature aufweisen, das sich im Bereich der Hintergrundelektronen ( $\Delta E > 3 \text{ eV}$ ) befindet. Dieses ist jeweils stark genug ausgeprägt, um klar vom sich akkumulierenden Hintergrund abgegrenzt zu sein. Die aus den Spektren ermittelten Werte für die ADE, VDE und RCB (gemäß der für die Hexaanionen etablierten Prozedur) werden mit den übrigen ermittelten Werten im folgenden Kapitel diskutiert.

### 12.4.3. Zusammenfassung der gemessenen Photoelektronenspektren

Alle aus den Photoelektronenmessungen ermittelten Messgrößen sind in Tabelle 12.3 dargestellt. Im Vergleich mit den Hexaanionen der freien OBBPS-Base weisen die der palladiumhaltigen Spezies eine ähnliche ADE auf. Die RCB ist für die freie Base deutlich höher. Auch die kinetische Energie, die für den möglichen Tunnelpeak bestimmt wurde, ist für die freie Base größer. Dies weist auf einen energetisch höher liegenden angeregten Zustand im Fall der freien Base hin. In beiden Fällen liegt der Zustand, aus dem Tunnelektronen austreten, etwa 0,9 eV unterhalb der Barrierenhöhe. Vergleicht man die Spektren qualitativ, fällt auf, dass für die palladierte Spezies keine VDE für Bande I bestimmt werden kann. Eine mögliche Ursache hierfür ist, dass im  $\text{Pd}_2\text{OBBPS}^{6-}$  zwei überschneidende Banden als

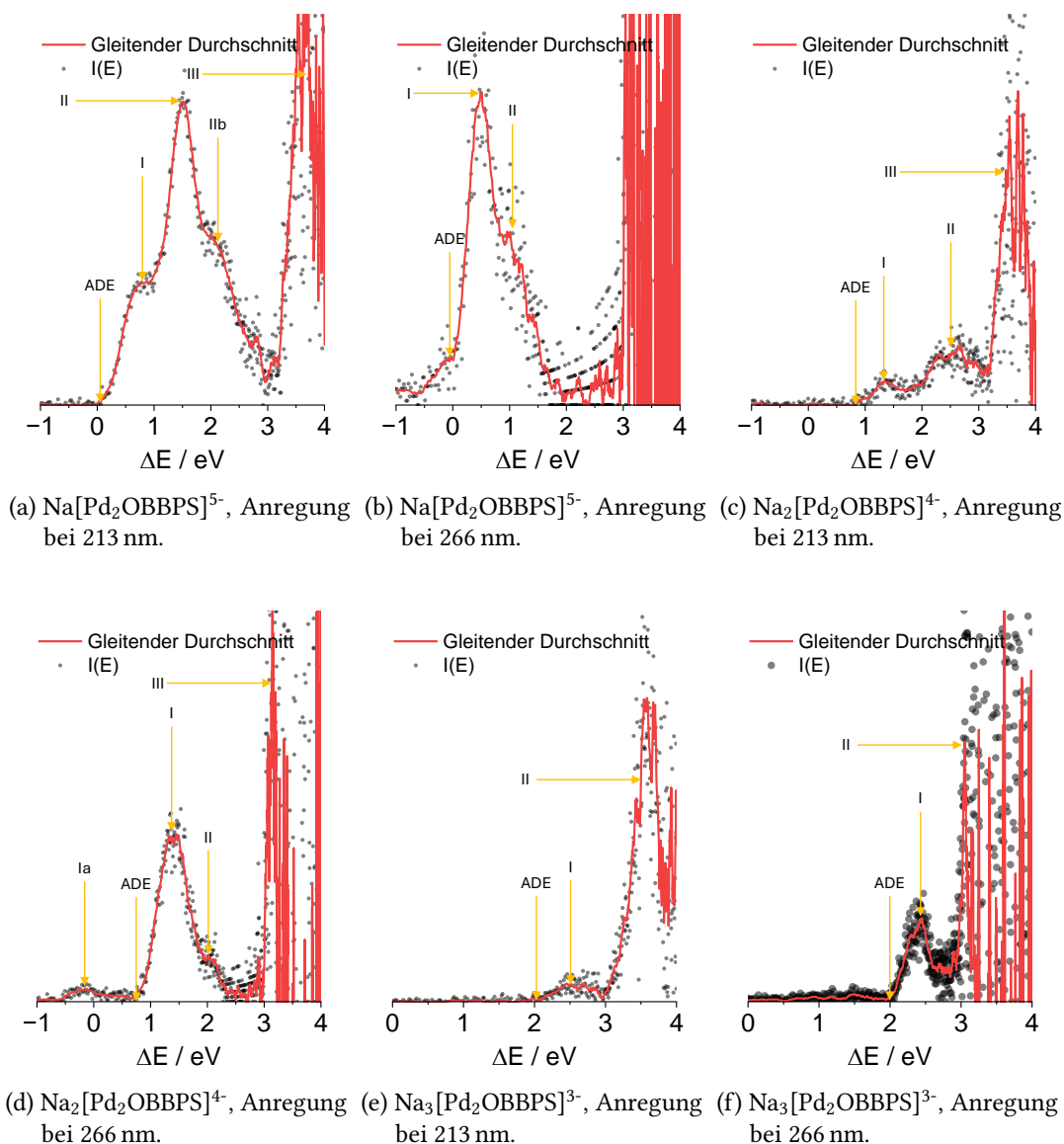


Abbildung 12.30.: Auftragung sechs ausgewählter Photoelektronenspektren der  $\text{Na}_x[\text{Pd}_2\text{OBBPS}]^{(6-x)-}$ -Ionen gegen  $\Delta E$  (vgl. Abschnitt 6.2). Markiert sind die ADE und die Maxima der beobachteten Banden (I, Ia, II, IIb und III). In rot ist der gleitende Durchschnitt über jeweils zehn Messpunkte zu sehen.

Bande I detektiert werden. Die Hypothese ist durch weitere Messungen gestützt, die eine stärkere Schulter auf der linken Seite des Features aufweisen (vgl. Abbildung A.5), aber auch keine Bestimmung der VDE zulassen.

Die Betrachtung der Photoelektronenspektren der niedrigeren Ladungszustände von  $\text{Pd}_2\text{OBBPS}$  zeigt eine steigende ADE mit abnehmender Ladung. Dies ist darauf zurückzuführen, dass weniger Überschussladung leichter innerhalb des Ions stabilisiert werden



Tabelle 12.3.: Vergleich der Photoelektronenspektren der kovalent gebundenen Porphyrindimere. In der Tabelle sind alle aus den Spektren bestimmbaren Energiegrößen mit abgeschätzten Fehlern eingetragen.  $E_{\text{kin}}$  Tunnelpeak bezieht sich für  $[\text{H}_4\text{OBBPS}]^{6-}$  auf Bande III und für  $\text{Pd}_2\text{OBBPS}^{6-}$  auf Bande II.

	ADE / eV	RCB / eV	VDE Bande I / eV	VDE Bande II / eV	VDE Bande III / eV	$E_{\text{kin}}$ Tunnelpeak / eV
$[\text{H}_4\text{OBBPS}]^{6-}$	$-2,34 \pm 0,60$	$4,26 \pm 0,40$	$-1,22 \pm 0,40$	$0,02 \pm 0,20$	Nicht bestimmbar	$3,33 \pm 0,20$
$\text{Pd}_2\text{OBBPS}^{6-}$	$-2,21 \pm 0,60$	$3,68 \pm 0,40$	Nicht bestimmbar	Nicht bestimmbar	Nicht vorhanden	$2,84 \pm 0,40$
$\text{Na}[\text{Pd}_2\text{OBBPS}]^{5-}$	$0,00 \pm 0,20$	$2,90 \pm 0,20$	Nicht bestimmbar	Nicht bestimmbar	Nicht bestimmbar	Nicht bestimmbar
$\text{Na}_2[\text{Pd}_2\text{OBBPS}]^{4-}$	$0,78 \pm 0,20$	$2,40 \pm 0,20$	$1,38 \pm 0,20$	Nicht bestimmbar	Nicht bestimmbar	Nicht bestimmbar
$\text{Na}_3[\text{Pd}_2\text{OBBPS}]^{3-}$	$2,03 \pm 0,20$	Nicht bestimmbar	$2,48 \pm 0,20$	Nicht bestimmbar	Nicht vorhanden	Nicht vorhanden

kann. Während die Hexaanionen deutlich metastabil sind, ist das Pentaanion bereits an der Grenze zur Metastabilität. Die Tetra- und Trianionen sind innerhalb der Gasphase thermodynamisch stabil gegenüber Elektronenverlust. Der Verlauf der Barrierenhöhen ist dem der ADE entgegengerichtet. Niedrigere Ladungszustände weisen niedrigere Barrieren auf. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Energie, die zur Entfernung eines Elektrons aus dem Ion notwendig ist, aus der Summe von Bindungsenergie und RCB besteht. Die stärkere Bindung der Elektronen an die niedriger geladenen Ionen überkompensiert die sinkende Barriere, wodurch die zur Ablösung von Elektronen benötigte Energie mit sinkender Ladung steigt.

In einer früheren Dissertation an der gleichen Apparatur wurden ADE und VDE für die Monomere PdTPPS<sup>4-</sup> und H<sub>2</sub>TPPS<sup>4-</sup> bestimmt.<sup>[44]</sup> Für das Tetraanion des PdTPPS wurden für die ADE ( $0,0 \pm 0,2$ ) eV und für die VDE ( $0,6 \pm 0,2$ ) eV gemessen. Die freie TPPS-Base weist für die ADE ( $0,1 \pm 0,2$ ) eV und für die VDE ( $0,8 \pm 0,2$ ) eV auf. Diese Messungen zeigen, dass auch im Monomer der Einfluss des Zentralmetalls auf das Photoelektronenspektrum nur gering ist. Anhand der ADE ist zu erkennen, dass die Stabilität des Tetraanions der Monomere etwa der Stabilität der Pentaanionen des OBBPS entspricht.

## 13. Edelmetallclustermultianionen

### 13.1. $[\text{Ag}_{17}(\text{CBT})_{12}]^{3-}$ und abgeleitete Strukturen

Der untersuchte ligandenstabilisierte  $\text{Ag}_{17}$ -Nanocluster ist in Abbildung 13.1 (a) ohne Ligandenhülle dargestellt. Sein Grundgerüst besteht aus einem zentralen Silberatom, das, wie in Abbildung 13.1 (b) dargestellt, zunächst in eine Hülle aus zwölf Silberatomen eingebettet ist, die einen Ikosaeder bilden. Vier der zwanzig Ikosaederflächen sind dabei von einem weiteren Silberatom überkappt. Diese befinden sich im größtmöglichen Abstand voneinander.

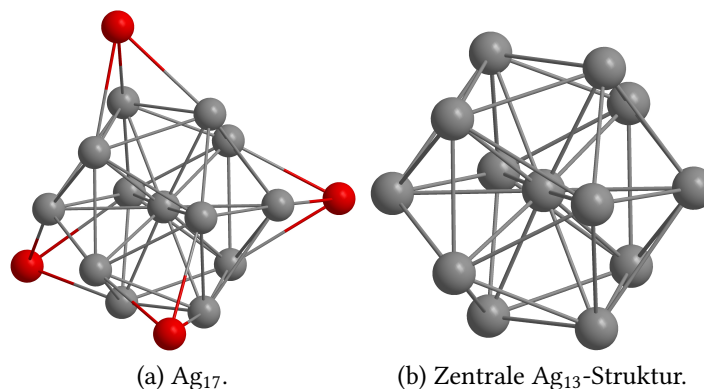


Abbildung 13.1.: Der  $\text{Ag}_{17}$ -Nanocluster in (a) und sein zentrales ikosaedrisches Strukturmotiv (b). Die in rot dargestellten Silberatome befinden sich jeweils über einer Fläche des Ikosaeders. Stäbe stellen keine chemischen Bindungen dar, sondern sollen dem Auge beim Verständnis der Struktur helfen. Die Struktur ist einer Kristallstruktur<sup>[92]</sup> entnommen, in der der Cluster in eine Ligandenhülle eingebettet ist.

Der Nanocluster wird im Kristall durch zwölf CBT-Liganden (*ortho*-Carboran-1-Thiol) stabilisiert. Die Kristallstruktur mit Liganden ist in Abbildung 13.2 zu sehen. In dieser Arbeit wurde das isolierte Trianion  $[\text{Ag}_{17}(\text{CBT})_{12}]^{3-}$  untersucht. Es kann als Superatom mit geschlossener  $1s^2 1p^6$  Schale gemäß

$$n = n_{\text{Ag}} - n_{\text{CBT}} + \text{Ladung} = 17 - 12 + 3 = 8 \quad (13.1)$$

formuliert werden.<sup>[93]</sup> Pro Silberatom wird ein Elektron zur Verfügung gestellt. Die Bindungen an die CBT-Liganden benötigen zwei Elektronen, von denen jeweils eines von dem Liganden zur Verfügung gestellt wird. Derartige Liganden werden nach dem CBC-Formalismus auch als X-Typ-Liganden bezeichnet.<sup>[94]</sup>

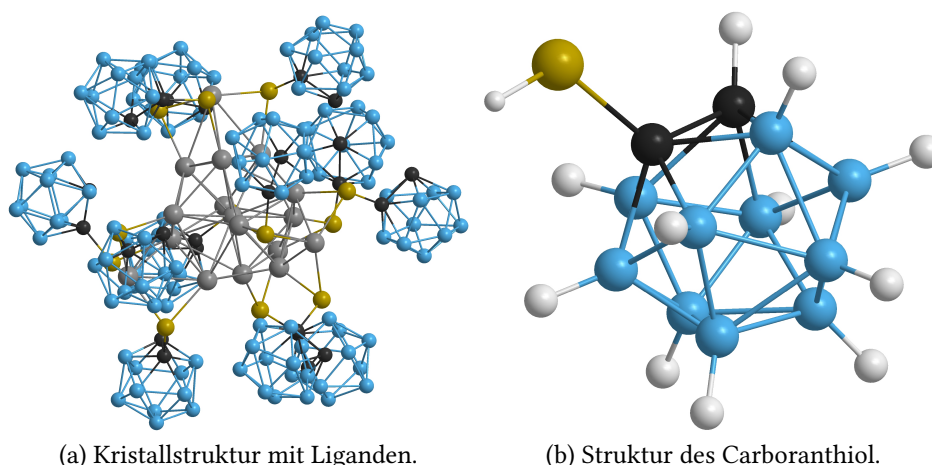


Abbildung 13.2.: Kristallstruktur des Ag<sub>17</sub>-Nanoclusters in seiner Ligandenumgebung (a) und die Struktur des Carboranthiol-Liganden (b). Silberatome sind in grau, Boratome in hellblau, Schwefelatome in gelb, Kohlenstoffatome in schwarz und Wasserstoffatome in weiß dargestellt. Für die Kristallstruktur sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. Stäbe stellen keine chemischen Bindungen dar, sondern sollen dem Auge beim Verständnis der Struktur helfen.

In Abbildung 13.2 ist auch die ikosaedrische Struktur der Carboranthiol-Liganden dargestellt. Bei diesen handelt es sich um das Thiol des luftstabilen B<sub>10</sub>C<sub>2</sub>H<sub>12</sub>, bei dem die SH-Gruppe ein Wasserstoffatom an einem Kohlenstoffatom ersetzt. Die CBT-Liganden sind über deren Schwefelatom an den Cluster gebunden. Dieses befindet sich für alle Liganden zwischen zwei Silberatomen, wobei es sich dabei immer um ein Silberatom einer Dreiecksfläche und ein Silberatom, das eine Dreiecksfläche überkappt (in Abbildung 13.1 (a) rot dargestellt), handelt. An jedem dieser rot markierten Silberatome befinden sich somit drei Liganden (jeweils an den grau-roten Stäben) und damit insgesamt zwölf Liganden um den gesamten Cluster. Im Kristall wurden Natriumionen als Gegenionen postuliert.<sup>[92]</sup>

Die Synthese gelingt in Anwesenheit der Liganden aus Silbernitrat durch Koreduktion.<sup>[92]</sup> Neben den reinen Silberclustern sind auch Cluster, in denen spezifische Positionen durch andere Edelmetallatome ausgetauscht sind, verfügbar. Einerseits lässt sich durch das Hinzufügen von Tetrachlorgoldsäure zur Reaktionslösung bei der Synthese der Cluster selektiv das zentrale Silberatom durch Gold ersetzen.<sup>[92]</sup> Andererseits kann die Reaktionsmischung mit Kupferchlorid versetzt werden, wobei die vier äußeren Silberatome durch Kupfer ersetzt werden.<sup>[92]</sup> Darüber hinaus können auch beide Modifikationen gleichzeitig durchgeführt werden, um [Ag<sub>12</sub>AuCu<sub>4</sub>(CBT)<sub>12</sub>]<sup>3-</sup> zu erhalten.<sup>[92]</sup> Dieses wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht untersucht.

Die beschriebenen Cluster werden aus einer DCM/ACN-Lösung (Verhältnis 1 : 1) in einer ESI-Quelle gesprüht. Dabei werden sie unfragmentiert und mit intakter Ligandenhülle im Ladungszustand 3- in die Gasphase überführt, was deren gasphasenspektroskopische Untersuchung ermöglicht.

Im Fokus der Untersuchung der Nanocluster lag die Veränderung der elektronischen Struktur der Cluster durch Metallsubstitution. Aus diesem Grund wurden Photoelektronenspektren bei verschiedenen Wellenlängen und Metallzusammensetzungen aufgezeichnet. Dabei zeigte eine oberflächliche Betrachtung, dass die Metallsubstitution nur einen unwesentlichen Einfluss auf die Elektronenablösung hat. Für  $[\text{Ag}_{13}\text{Cu}_4(\text{CBT})_{12}]^{3-}$  konnten jedoch zusätzliche Photoelektronenfeatures beobachtet werden, die nur bei Anregung mit niedrigeren Photonenenergien sichtbar werden. Diese sind durch leistungsabhängige Messungen genauer untersucht worden.

Die in diesem Kapitel besprochenen Cluster sind von Vivek Yadav in der Pradeep Gruppe<sup>[95]</sup> am IIT Madras synthetisiert und zur Verfügung gestellt worden.

### 13.2. $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ und abgeleitete Strukturen

Die Struktur des  $\text{Ag}_{29}$ -Grundgerüsts lässt sich ausgehend von der  $\text{Ag}_{17}$ -Struktur verstehen. Eine Veranschaulichung ist Abbildung 13.3 zu entnehmen. Die roten Silberatome überkappen jeweils eine der zwanzig Flächen des  $\text{Ag}_{13}$ -Ikosaeders. Diese überkappten Flächen sind mit jeweils drei Dreiecksflächen direkt benachbart. Die übrigen vier Flächen, die weder überkappt noch direkt benachbart zu einer überkappten Fläche sind, werden im  $\text{Ag}_{29}$ -Nanocluster von einem leicht geneigten Dreieck aus Silberatomen überdacht. Hierdurch vergrößert sich der Cluster im Vergleich zum  $\text{Ag}_{17}$  um insgesamt zwölf Silberatome, die in blau dargestellt sind.

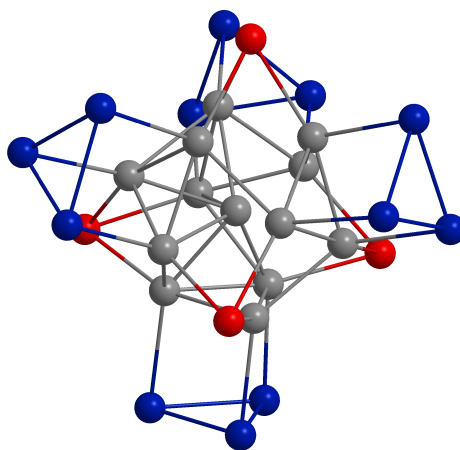


Abbildung 13.3.: Struktur des  $\text{Ag}_{29}$ -Clusterkerns ohne Ligandenhülle. Rote Kugeln sind überkappende Silberatome des  $\text{Ag}_{17}$ , während blaue Atome die zwölf zusätzlichen Silberatome sind, die sich oberhalb der im Text beschriebenen Flächen anlagern. Stäbe stellen keine chemischen Bindungen dar, sondern sollen dem Auge beim Verständnis der Struktur helfen.

Der Nanocluster ist als  $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_4]^{3-}$  in eine Ligandenhülle eingebettet.<sup>[96]</sup> Bei den Liganden handelt es sich um **Benzol-1,2-DiThiol** (BDT) und **TriPhenylPhosphan** (TPP).

Elektronisch lässt er sich als geschlossenschaliges  $1s^2 1p^6$ -Superatom beschreiben.<sup>[96]</sup> Die Zählung der Elektronen folgt dabei der Formel

$$n = n_{\text{Ag}} - 2 \cdot n_{\text{BDT}} + \text{Ladung} = 29 - 24 + 3 = 8. \quad (13.2)$$

Zur Bindung des BDT über seine beiden Thiolgruppen sind insgesamt zwei Elektronen aus dem Cluster notwendig. Es handelt sich beim BDT im CBC-Formalismus um einen zweizähligen X-Liganden.<sup>[94]</sup> Die Phosphanliganden tragen das gesamte Elektronenpaar zur Bindung an den Cluster bei und werden deshalb nicht mitgezählt. Diese Art von Ligand wird als L-Ligand bezeichnet.<sup>[94]</sup>

Für die Gasphasenstudien in diesem Kapitel wurde die Masse des  $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$  ohne Phosphane selektiert. Aus Kristallstrukturmessungen ist die Clusterstruktur mit den 16 Liganden bekannt.<sup>[96]</sup> In Abbildung 13.4 ist sie nach Entfernen der Phosphanliganden zu sehen.

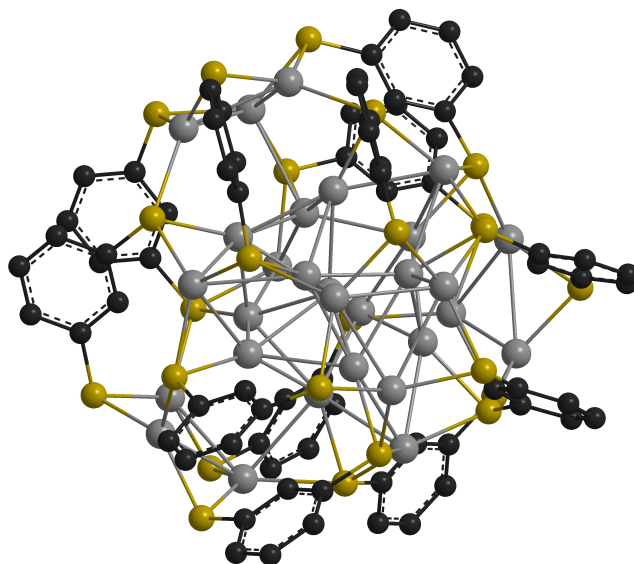


Abbildung 13.4.: Kristallstruktur des  $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ -Nanoclusters. Silberatome sind in grau, Schwefelatome in gelb und Kohlenstoffatome in schwarz dargestellt. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Stäbe stellen keine chemischen Bindungen dar, sondern sollen dem Auge beim Verständnis der Struktur helfen.

Als Ausgangsstoff für die Synthese wird auch hier Silbernitrat eingesetzt.<sup>[96]</sup> Im  $\text{Ag}_{29}$ -Nanocluster können durch Variation der Synthesebedingungen Silberatome durch andere Edelmetallatome ausgetauscht werden. Dadurch werden Verbindungen der Zusammensetzungen  $[\text{Ag}_{29-x}\text{Y}_x(\text{BDT})_{12}]^{3-}$  ( $\text{Y} = \text{Au}, \text{Cu}$ ) zugänglich.

Für Gold ist eine Inkorporation von bis zu sieben Goldatomen in das  $\text{Ag}_{29}$ -Grundgerüst erreichbar, indem verschiedene Mengen von AuClTPP-Nanopartikeln zur Reaktionsmischung hinzugefügt werden.<sup>[97]</sup> Die Synthese wurde von Papri Chakraborty im Arbeitskreis Kappes<sup>[27]</sup> durchgeführt und lieferte lediglich für die Cluster mit einem bis vier Goldatomen genug Ertrag, um photoelektronenspektroskopische Messungen zu ermöglichen.  $[\text{Ag}_{29-x}\text{Cu}_x(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ -Nanocluster entstehen bei der Reaktion der Silbercluster mit

$\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{DPPPT})_4$ -Clustern<sup>[98]</sup> (DPPPT = bis(Diphenylphosphan)pentan) in einer Lösung aus Methanol und Dimethylformamid.<sup>[99]</sup> Dabei können bis zu 14 Silberatome durch Kupfer ausgetauscht werden, wobei der Stoßquerschnitt stetig abnimmt.<sup>[99]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wurde nur eine Auswahl der auf diese Art zugänglichen Cluster spektroskopisch untersucht.

Der Austausch mit Metallen, die über eine andere Elektronenkonfiguration verfügen, ermöglicht es darüber hinaus, den Ladungszustand des Clusters zu verändern. Für das zweifach geladene  $[\text{Ag}_{28}\text{Hg}(\text{BDT})_{12}]^{2-}$ , welches von Papri Chakraborty durch Reaktion mit Quecksilberacetat hergestellt wurde,<sup>[100]</sup> konnte kein Photoelektronenspektrum erhalten werden, da keine Photoelektronen beobachtet werden konnten. Am vierfach geladenen  $[\text{Ag}_{28}\text{Pt}(\text{BDT})_{12}]^{4-}$ , welches durch eine ligandeninduzierte Austauschreaktion entsteht,<sup>[101]</sup> konnte hingegen ein Spektrum bei der Anregungswellenlänge 266 nm aufgenommen werden.

Die vorgestellten Cluster können aus einer Dichlormethan-Lösung mit einer ESI-Quelle gesprüht werden. Sie werden dabei unfragmentiert und mit vollständiger BDT-Ligandenhülle in ihrem jeweiligen Ladungszustand in die Gasphase überführt, wo sie spektroskopisch untersucht werden können. Die Aufnahme der Spektren der  $\text{Ag}_{29}$ -Nanocluster und der daraus abgeleiteten Cluster fand vor der Implementierung des EKSPLA-Lasersystems zur Photoelektronenspektroskopie statt. Zur Lichterzeugung wurde ein Nd:YAG-Laser (vgl. Abschnitt 11.1) verwendet. Dadurch waren die verfügbaren Wellenlängen auf 532 nm, 355 nm, 266 nm und 213 nm beschränkt. Nachdem die Untersuchung am  $\text{Ag}_{29}$ -Nanocluster zeigte, dass lediglich die Anregung bei 266 nm verwertbare Spektren lieferte, wurden die übrigen Cluster meist nur bei dieser Wellenlänge gemessen. Für ausgewählte Cluster wurde zusätzlich eine Messung bei 355 nm durchgeführt. Weiterhin sei an dieser Stelle erwähnt, dass zur Aufnahme der in diesem Kapitel dargestellten Spektren noch der alte Messaufbau mit abwechselnden Messungen auf beiden *Fastboard*-Kanälen verwendet wurde und somit eine Akkumulation der Hintergrundelektronen zu beobachten war.

### 13.3. Photoelektronenspektren von $\text{Ag}_{29}$ und den abgeleiteten Clustern

Für  $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$  konnten bereits in der Vergangenheit im Arbeitskreis Kappes<sup>[27]</sup> stationäre und zeitaufgelöste Photoelektronenspektren mit einem Femtosekundenlaser gemessen werden.<sup>[102]</sup> Dabei konnte für die ADE ein Wert von  $(0,9 \pm 0,1)$  eV und für die RCB ein Wert von  $(1,7 \pm 0,1)$  eV bestimmt werden.

Für die vorliegende Arbeit wurden zunächst ebenfalls stationäre Photoelektronenspektren vom  $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$  aufgenommen, um einen Vergleich zu ermöglichen. Dieses wurde hierzu über die driftzellenseitige ESI-Quelle in die Mobil 2 Apparatur überführt. Es konnten Spektren bei allen vier verfügbaren Wellenlängen aufgezeichnet werden, die sich alle durch äußerst geringe Mengen an detektierten Photoelektronen und damit verbundene lange Messzeiten auszeichneten. Die hohen Photonenflüsse, die vom genutzten Lasersystem bei 355 nm und 532 nm bereitgestellt werden, sorgen für zusätzliche Features in den Photoelektronenspektren, die auf Zwei-Photonen-Prozesse zurückzuführen sind. Zwei-

Photonen-Banden erschweren die Bestimmung der ADE und VDE, da für sie die Formel zur Berechnung von  $\Delta E$  nicht gültig ist. Im Gegensatz dazu ist die Messung bei 213 nm bei einem sehr niedrigen Photonenfluss durchgeführt worden, wodurch das Photoelektronenspektrum ebenfalls schwer auswertbar ist. Die Aufnahme dieses Spektrums erfolgte über zwei Tage und insgesamt 800 Minuten. Es ist gemeinsam mit den beiden anderen schwer auswertbaren Spektren bei 355 nm (Messzeit 330 Minuten) und 532 nm (Messzeit 260 Minuten) und dem Spektrum bei 266 nm in Abbildung 13.5 dargestellt. Die Anregung bei 532 nm zeigt nur Elektronen aus einem Zwei-Photonen-Prozess, da die Photonenenergie nicht zur Auslösung von Elektronen aus Bande I ausreicht. Das Photoelektronenspektrum bei 355 nm weist neben einem Zwei-Photonen-Prozess bei niedrigem  $\Delta E$  vermutlich auch Bande I auf. Die langsamsten Photoelektronen aus dieser Bande können im Weiteren zur Bestimmung der Höhe der RCB verwendet werden. Eine Bestimmung der ADE ist aus dieser Messung nicht möglich. Die Messung bei 213 nm weist ein breites Photoelektronenfeature auf, aus dem sich die ADE als 1,10 eV bestimmen lässt. Für die Anregung bei 266 nm ergibt sich eine ADE von 1,20 eV. Insgesamt lässt sich somit für die ADE  $(1,15 \pm 0,30)$  eV angeben, wobei sich der Fehler aus dem abgeschätzten Ablesefehler (0,1 eV) und dem abgeschätzten Kalibrierungsfehler (0,2 eV) zusammensetzt. Der Kalibrierungsfehler wird größer als typischerweise eingeschätzt, da die zugrunde liegende Kalibrierung mehr als sechs Monate vor der Messung durchgeführt wurde. Die VDE lässt sich nicht aus der Maximumsposition der beobachteten Bande bestimmen, da nicht bekannt ist, ob Feature I vollständig abgebildet ist.

Bevor die Spektren der verschiedenen durch Metallsubstitution erhaltenen Edelmetallcluster bei 266 nm verglichen werden, sind in Abbildung 13.6 zunächst noch die beiden Spektren von  $[\text{Ag}_{27}\text{Au}_2(\text{BDT})_{12}]^{3-}$  und  $[\text{Ag}_{26}\text{Au}_3(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ , die bei 355 nm aufgenommen werden konnten, dargestellt. Sie sind auf das höchste Signal normiert, um einen Vergleich innerhalb der Darstellung zu ermöglichen. Die Messungen beider goldhaltiger Cluster wurden über 240 Minuten aufgenommen. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis ist für den  $[\text{Ag}_{27}\text{Au}_2(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ -Cluster deutlich besser, weil für diesen deutlich mehr Ionen in der Interaktionsregion vorlagen. Alle Messungen zeigen die Bande I bei der gleichen Position und überschneiden mit Elektronen aus einem Zwei-Photonen-Prozess. Die Bestimmung von ADE und VDE ist aus den Messungen nicht möglich. Es lässt sich allerdings die kinetische Energie der langsamsten Elektronen für alle Cluster aus der Auftragung in Abbildung A.6 im Anhang als  $(1,35 \pm 0,40)$  eV ablesen. Dies ist um etwa 0,35 eV niedriger als die Höhe der RCB, die mit dem Femtosekundenlaser für  $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$  ermittelt wurde.<sup>[102]</sup> Die Ungenauigkeit im angegebenen Messwert ist wegen der detektierten Hintergrundelektronen erhöht. Alle drei Cluster liefern bei 355 nm nahezu identische Photoelektronenspektren.

Da die Messungen bei 355 nm keine Bestimmung der ADE erlauben und die Messungen bei 213 nm für geringe Ionenmengen zu zeitaufwändig sind, wurden die übrigen Messungen mit verschiedenen Clusterkompositionen bei 266 nm durchgeführt. Für die goldhaltigen Cluster konnten Messungen mit bis zu vier Goldatomen durchgeführt werden. Für die kupferhaltigen Cluster wurde eine Auswahl getroffen, die den Vergleich mit den goldsubstituierten Clustern ermöglicht und gleichzeitig höhere Austauschgrade beinhaltet. Eine durchgeführte Messung am  $\text{Ag}_{19}\text{Cu}_{10}$  lieferte keinerlei Photoelektronen, was vermutlich auf die niedrige Menge an erzeugten Ionen dieser Komposition zurückzuführen ist.



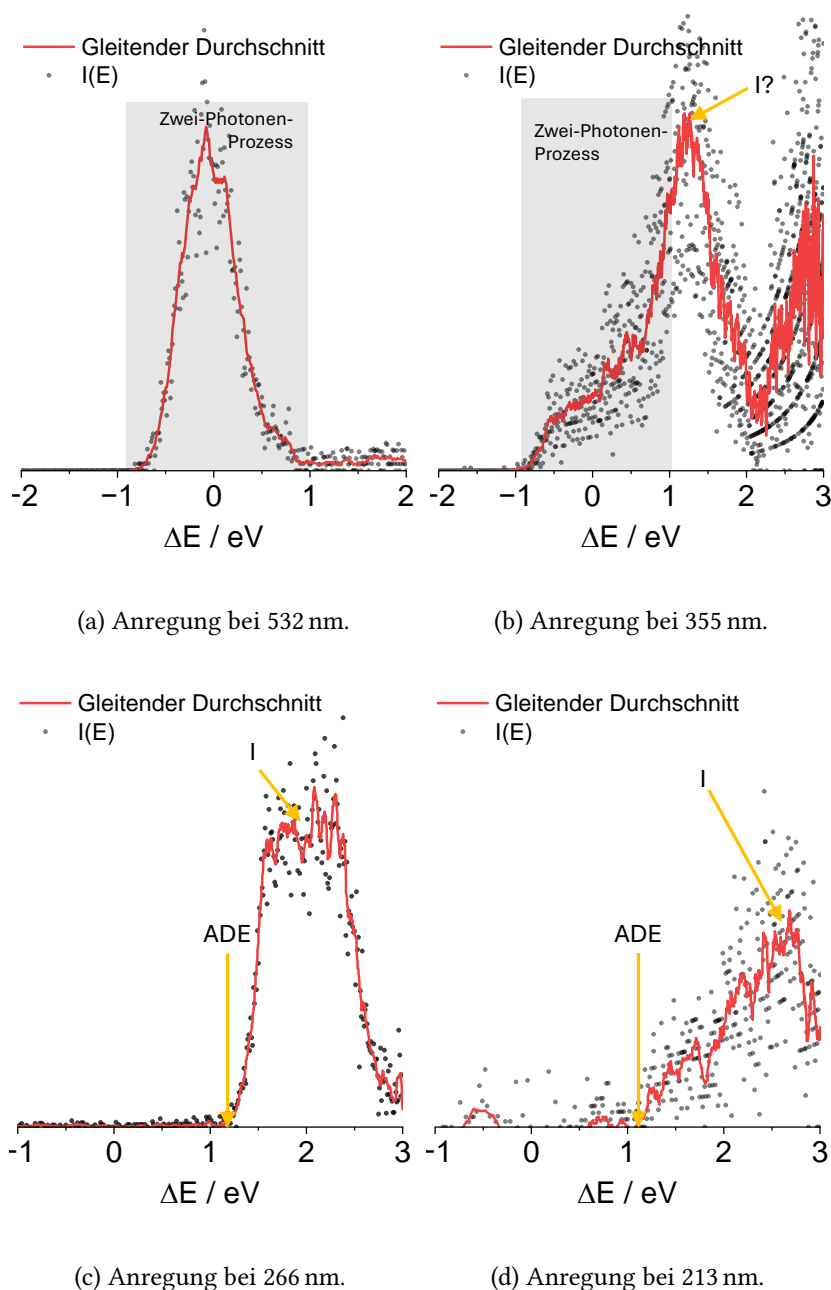


Abbildung 13.5.: Auftragung der Photoelektronenspektren des  $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$  gegen  $\Delta E$  (vgl. Abschnitt 6.2) bei vier Wellenlängen. Markiert sind die ADE, das Maximum der Bande I und vermutete Zwei-Photonen-Prozesse in grauen Boxen. In rot ist der gleitende Durchschnitt über jeweils zehn Messpunkte zu sehen.

Der höchste untersuchte Kupfergehalt liegt deshalb im  $\text{Ag}_{22}\text{Cu}_7$  vor. Alle Messungen bei 266 nm sind in Abbildung 13.7 zu sehen.

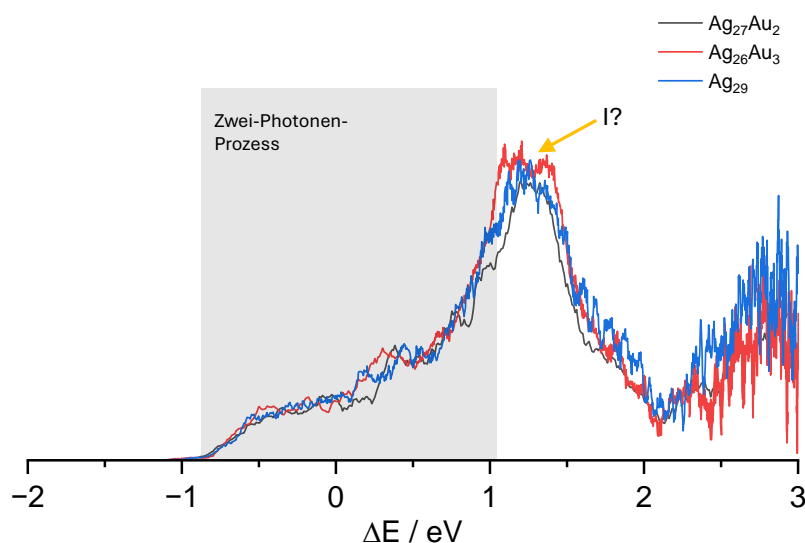
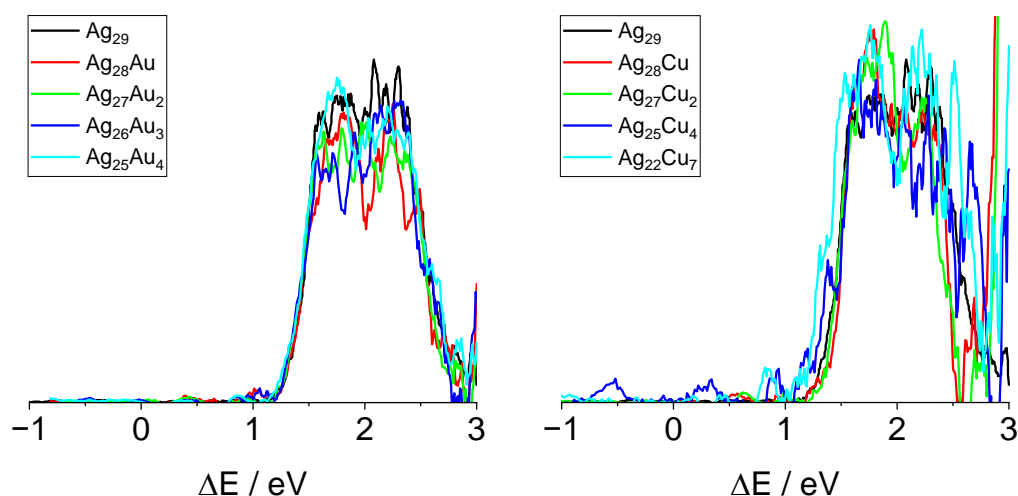


Abbildung 13.6.: Auftragung der Photoelektronenspektren der  $[\text{Ag}_{29-x}\text{Au}_x(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ -Ionen ( $x = [0,2,3]$ ) gegen  $\Delta E$  (vgl. Abschnitt 6.2) bei 355 nm. Die dargestellten Linien sind der gleitende Durchschnitt über jeweils zehn Messpunkte.

Sie sind auf den jeweils höchsten Punkt in der gefundenen Bande normiert. Zu sehen ist, dass die Substitution der Silberatome durch bis zu vier Goldatome keinerlei Auswirkung auf die Photoelektronenspektren hat. Die ermittelte ADE aus allen Spektren entspricht mit  $(1,20 \pm 0,30)$  eV der aus dem reinen Silbercluster. Die Höhe der RCB lässt sich aus den langsamsten Elektronen bestimmen, die für die fünf betrachteten Cluster eine ähnliche kinetische Energie aufweisen. Aus ihnen ergibt sich ein Mittelwert von  $(1,80 \pm 0,30)$  eV. Die Barrierenhöhe, die aus diesen Messungen bestimmt wurde, ist höher als die aus den Messungen bei 355 nm. Gleichzeitig ist die kinetische Energie leichter abzulesen, da keine Überschneidung mit Hintergrundelektronen auftritt. Der ermittelte Wert stimmt außerdem besser mit dem zuvor ermittelten Literaturwert<sup>[102]</sup> überein und kann deshalb als zuverlässiger angesehen werden.

Für die kupferhaltigen Cluster lassen sich leichte Abweichungen von den reinen Silberclusterspektren beobachten. Die Verschiebung der ADE zu kleineren Werten bei höheren Kupferanteilen ( $\text{Cu}_4$  und  $\text{Cu}_7$ ) ist mit einer Differenz von etwa 0,1 eV im Bereich der Messgenauigkeit. Gleichzeitig ist bei diesen beiden Messungen das Signal-zu-Rausch-Verhältnis trotz langer Messezeiten (280 Minuten und 355 Minuten) besonders schlecht, da nur sehr wenige Ionen in der Interaktionsregion vorhanden waren. Die Messungen für ein bis zwei Kupferatome im Cluster gleichen der  $\text{Ag}_{29}$ -Messung im Bereich der ADE. Die langsamsten Ionen sind für diese Cluster jedoch um etwa 0,3 eV schneller. Dies weist auf eine leicht vergrößerte Höhe der RCB hin. Bei den Clustern mit mehr Kupferatomen kann der Effekt nicht beobachtet werden. Die Überschneidung von Signal und Hintergrundelektronen verhindert hier die Bestimmung der entsprechenden kinetischen Energien.

Der einzige substituierte Cluster, für den eine deutliche Abweichung vom Verhalten des  $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$  beobachtet wird, ist  $[\text{Ag}_{28}\text{Pt}(\text{BDT})_{12}]^{4-}$ , der über eine höhere Clusterladung



(a) Goldhaltige Cluster.

(b) Kupferhaltige Cluster.

Abbildung 13.7.: Aufgenommene Photoelektronenspektren der vom  $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$  abgeleiteten gold- und kupferhaltigen Cluster bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm. Dargestellt ist die Auftragung gegen  $\Delta E$  (vgl. Abschnitt 6.2). Die dargestellten Linien sind der gleitende Durchschnitt über jeweils zehn Messpunkte.

verfügt. Das aufgenommene Spektrum bei Anregung mit einer Wellenlänge von 266 nm ist in Abbildung 13.8 zu sehen. Ähnlich wie bei den Clustern mit höherem Kupferanteil ist die Menge an detektierten  $[\text{Ag}_{28}\text{Pt}(\text{BDT})_{12}]^{4-}$ -Ionen sehr niedrig, wodurch nur wenige Photoelektronen ausgelöst wurden.

Der Austausch eines Silberatoms durch ein Platinatom erzeugt einen zusätzlichen Photoelektronenpeak bei negativem  $\Delta E$ , aus dem eine ADE von  $(-0,90 \pm 0,40)$  eV bestimmt werden kann. Der Fehler ist größer als bei den anderen Messungen, da der Messwert außerhalb des Kalibrierbereichs liegt. Der zweite Photoelektronenpeak entspricht im Wesentlichen der Bande des  $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ . Für ein genaueres Verständnis des abweichenden Verhaltens von  $[\text{Ag}_{28}\text{Pt}(\text{BDT})_{12}]^{4-}$  ist es nötig, Aufnahmen bei verschiedenen Wellenlängen mit dem EKSPLA-Lasersystem durchzuführen, das zum Zeitpunkt der Messung noch nicht für Photoelektronenmessungen zur Verfügung stand.

Da die Substitution der Silberatome durch andere Edelmetallatome nur einen geringfügigen Einfluss auf das Photoelektronenspektrum bei 266 nm hatte, wurde deren weitere Untersuchung nicht verfolgt. Stattdessen wurde nach Implementierung des EKSPLA-Lasersystems ein Versuch unternommen, ein Photoelektronenspektrum bei einer Anregungswellenlänge von 210 nm für  $[\text{Ag}_{28}\text{Hg}(\text{BDT})_{12}]^{2-}$  aufzunehmen, bei dem die Clusterladung verringert wird. Die Messung wurde über 240 Minuten durchgeführt und es konnten keinerlei abgelöste Photoelektronen detektiert werden. Diese Beobachtung lässt den Rückschluss zu, dass die Summe aus ADE und Höhe der RCB größer als die Photonenenergie von 5,90 eV ist.

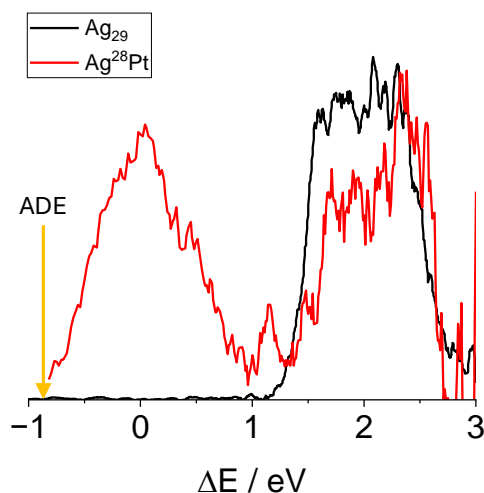


Abbildung 13.8.: Aufgenommenes Photoelektronenspektrum des  $[\text{Ag}_{28}\text{Pt}(\text{BDT})_{12}]^{4-}$  bei 266 nm im Vergleich mit dem Spektrum von  $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ . Dargestellt ist die Auftragung gegen  $\Delta E$  (vgl. Abschnitt 6.2). Die dargestellten Linien sind der gleitende Durchschnitt über jeweils zehn Messpunkte.

Zum Vergleich konnte außerdem eine Photoelektronenmessung des  $\text{Ag}_{29}$ -Clusters bei einer Anregungswellenlänge von 240 nm mit dem EKSPLA-System durchgeführt werden. Diese ist in Abbildung 13.9 dargestellt. Sie zeichnet sich durch eine deutlich größere Menge an Photoelektronen im Vergleich zu den älteren Messungen aus. Dies liegt nicht nur an der höheren Laserleistung des EKSPLA-Lasersystems, sondern auch daran, dass der temporäre Ausbau der Driftzelle an der Mobil 2 Apparatur deutlich höhere Ionenmengen in der Detektorkammer erlaubte. Im Spektrum ist eine Aufspaltung des beobachteten Photoelektronenfeatures zu sehen. Auffällig ist außerdem, dass die hier abzulesende ADE sich mit  $(1,05 \pm 0,20)$  eV von den älteren Messungen bei 266 nm und 213 nm (ADE  $(1,15 \pm 0,30)$  eV) unterscheidet. Sie liegt dabei näher an den publizierten Messungen mit einem Femtosekundenlaser.<sup>[102]</sup> Die unzureichende Bestimmung der ADE mit dem Nd:YAG ist wahrscheinlich auf eine Kombination aus der weit zurückliegenden Kalibrierung für die Photoelektronenmessung und der niedrigen Menge an detektierten Photoelektronen für die  $\text{Ag}_{29}$ -Cluster zurückzuführen.

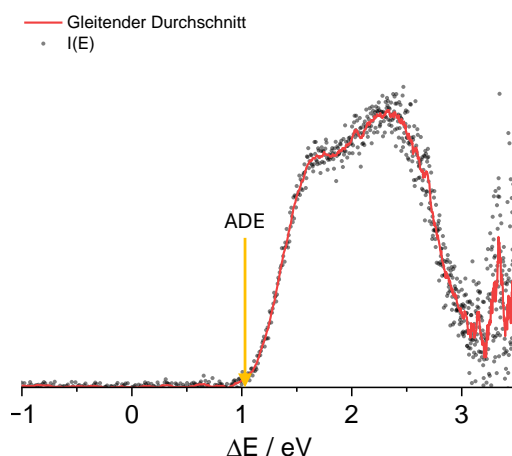


Abbildung 13.9.: Aufgenommenes Photoelektronenspektrum des  $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$  bei 240 nm mit dem Lasersystem von EKSPLA. Dargestellt ist die Auftragung gegen  $\Delta E$  (vgl. Abschnitt 6.2). Die Position, an der die ADE abgelesen wird, ist eingezeichnet. Die rote Linie ist der gleitende Durchschnitt über zehn Messpunkte.

### 13.4. Photoelektronenspektren von $[\text{Ag}_{17}(\text{CBT})_{12}]^{3-}$ und dessen Derivaten

Der kleinere Edelmetallcluster  $[\text{Ag}_{17}(\text{CBT})_{12}]^{3-}$  wurde unter Verwendung des EKSPLA-Lasersystems und des neuen Messaufbaus zur Verhinderung der Hintergrundakkumulation untersucht. Hierzu wurden zunächst für die drei verfügbaren Cluster  $[\text{Ag}_{17}(\text{CBT})_{12}]^{3-}$ ,  $[\text{Ag}_{16}\text{Au}(\text{CBT})_{12}]^{3-}$  und  $[\text{Ag}_{13}\text{Cu}_4(\text{CBT})_{12}]^{3-}$  bei den fünf Wellenlängen 210 nm, 225 nm, 240 nm, 266 nm und 290 nm Photoelektronenspektren aufgenommen.

In Abbildung 13.10 sind die Messungen am  $[\text{Ag}_{17}(\text{CBT})_{12}]^{3-}$  für die drei niedrigsten Wellenlängen dargestellt. Es sind zwei Photoelektronensignale zu beobachten, die sich überschneiden. Bande I hat in allen Spektren die gleiche Maximumsposition und kann deshalb zur Bestimmung der VDE des zugehörigen Elektrons herangezogen werden. Das Ablesen wird dabei durch die Überschneidung mit Bande II erschwert. Die ermittelten Werte sind 2,50 eV, 2,55 eV und 2,50 eV, woraus sich ein Mittelwert von  $(2,52 \pm 0,30)$  eV ergibt. Der Fehler setzt sich aus dem abgeschätzten Ablesefehler (0,10 eV) und dem abgeschätzten Kalibrierungsfehler (0,20 eV) zusammen. Der Kalibrierungsfehler ist im Vergleich zu anderen Messungen dieser Arbeit größer, da die Kalibrierung zu der Messung mehr als sechs Monate zurücklag. Neben der VDE für Bande I lässt sich auch die ADE bestimmen. Sie kann aus den abgebildeten Spektren als 1,70 eV, 1,80 eV und 1,80 eV abgelesen werden, woraus sich ein Mittelwert von  $(1,77 \pm 0,30)$  eV ergibt, für den die gleiche Fehlerabschätzung wie für die VDE angewendet wurde.

Die Betrachtung von Bande II zeigt, dass diese für die Messungen bei 210 nm und 225 nm die gleiche Maximumsposition bei  $(3,20 \pm 0,30)$  eV hat. Die Maximumsposition bei einer Anregung mit 240 nm ist mit 2,85 eV bereits stark verschoben. Dies ist auf den

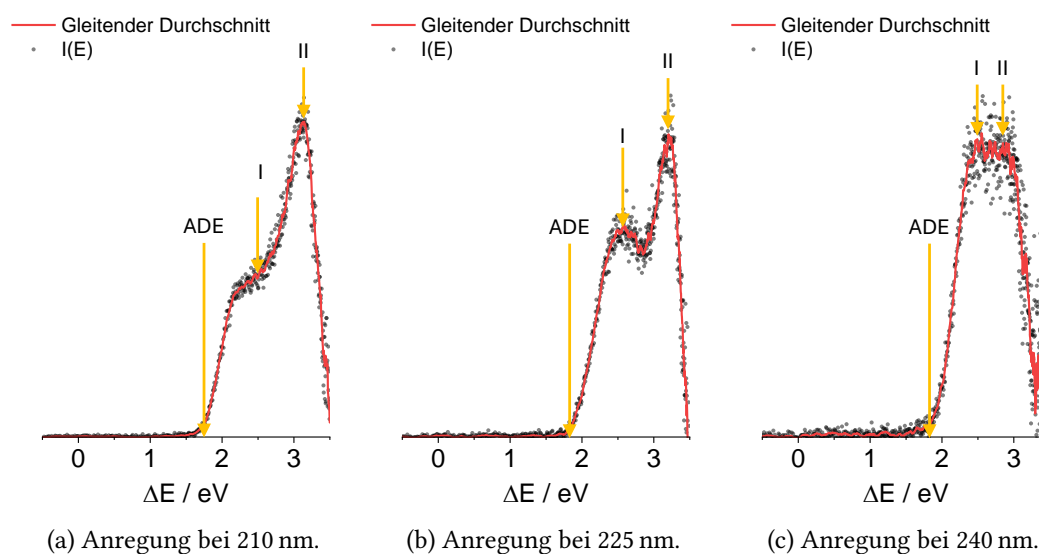


Abbildung 13.10.: Aufgenommene Photoelektronenspektren des  $[\text{Ag}_{17}(\text{CBT})_{12}]^{3-}$  bei niedrigen Wellenlängen. Dargestellt ist die Auftragung gegen  $\Delta E$  (vgl. Abschnitt 6.2). Markiert sind die ADE, das Maximum der ersten (I) und der zweiten (II) Bande. In rot ist der gleitende Durchschnitt über jeweils zehn Messpunkte zu sehen.

Einfluss der RCB zurückzuführen, die dafür sorgt, dass bei dieser Wellenlänge nicht die gesamte Bande abgebildet ist. Gleichzeitig lässt sich daraus schließen, dass die Höhe der RCB aus den Messungen bei 240 nm und den höheren Wellenlängen 266 nm und 290 nm aus der kinetischen Energie der langsamsten Elektronen bestimmt werden kann. Die entsprechenden Auftragungen sind im Anhang in Abbildung A.7 dargestellt. Für die langsamsten Elektronen können kinetische Energien von 1,75 eV, 1,65 eV und 1,60 eV abgelesen werden, woraus sich die Höhe der Barriere durch Mittelwertbildung als  $(1,67 \pm 0,30)$  eV ergibt.

Die Photoelektronenspektren des  $[\text{Ag}_{16}\text{Au}(\text{CBT})_{12}]^{3-}$ -Clusters, der durch Inkorporation eines Goldatoms im Zentrum des Clusters entsteht, sind bei den Anregungswellenlängen 210 nm, 225 nm und 240 nm in Abbildung 13.11 dargestellt. Sie können analog zu den Spektren des reinen Silberclusters zur Bestimmung der VDE von beiden dargestellten Banden sowie der ADE herangezogen werden. Die Maximumsposition von Bande I liegt in den abgebildeten Spektren bei 2,55 eV, 2,55 eV und 2,50 eV. Wie schon beim reinen Silbercluster ist das Maximum bei den drei dargestellten Wellenlängen nicht verschoben. Für die VDE ergibt sich somit  $(2,53 \pm 0,30)$  eV mit analogen Fehlerbetrachtungen zum reinen Silbercluster. Die ADE lässt sich wie eingezeichnet aus der linken Flanke von Bande I in der Auftragung gegen  $\Delta E$  bestimmen. Die zugehörigen Werte sind in den abgebildeten Spektren 1,70 eV, 1,75 eV und 1,80 eV. Aus ihnen ergibt sich die ADE für den Ablöseprozess als  $(1,75 \pm 0,30)$  eV.

Die Maximumsposition von Bande II liegt in den dargestellten Spektren bei 3,10 eV, 3,20 eV und 2,80 eV. Wie schon beim reinen Silbercluster kann das Spektrum bei einer Anregungswellenlänge von 240 nm nicht zur Bestimmung der zu diesem Ablöseprozess

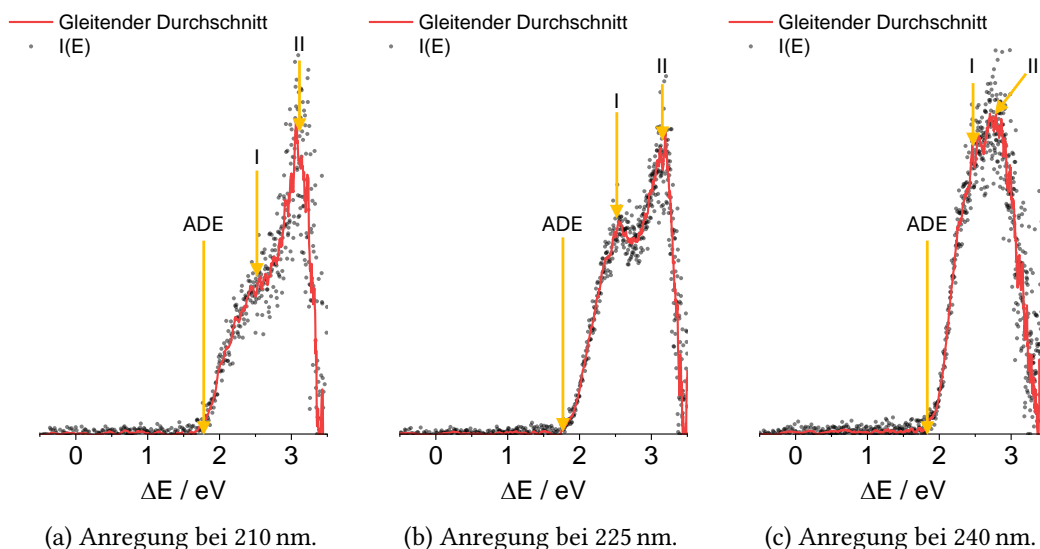


Abbildung 13.11.: Aufgenommene Photoelektronenspektren des  $[\text{Ag}_{16}\text{Au}(\text{CBT})_{12}]^{3-}$  bei niedrigen Wellenlängen. Dargestellt ist die Auftragung gegen  $\Delta E$  (vgl. Abschnitt 6.2). Markiert sind die ADE, das Maximum der ersten (I) und der zweiten (II) Bande. In rot ist der gleitende Durchschnitt über jeweils zehn Messpunkte zu sehen.

gehörigen VDE herangezogen werden. Aus den anderen beiden Spektren ergibt sich für diese ein Wert von  $(3,15 \pm 0,30)$  eV. Auch für den  $[\text{Ag}_{16}\text{Au}(\text{CBT})_{12}]^{3-}$ -Cluster lässt sich die Höhe der RCB aus der kinetischen Energie der langsamsten Elektronen bei den Anregungswellenlängen 240 nm, 266 nm und 290 nm bestimmen. Die entsprechende Auftragung kann Abbildung A.8 im Anhang entnommen werden. Die abgelesenen kinetischen Energien, die zur Überwindung der RCB gerade noch ausreichen, sind 1,80 eV, 1,70 eV und 1,70 eV, woraus sich eine Barrierenhöhe von  $(1,73 \pm 0,30)$  eV ergibt.

Schließlich kann auch aus den Messungen am  $[\text{Ag}_{13}\text{Cu}_4(\text{CBT})_{12}]^{3-}$ -Cluster eine Bestimmung von ADE, VDE beider beobachteten Features und der RCB durchgeführt werden. Die Photoelektronenspektren bei 210 nm, 225 nm und 240 nm, aus denen die ersten drei Energiegrößen abgelesen werden können, sind in Abbildung 13.12 dargestellt. Die VDE der Ablösung des am schwächsten gebundenen Elektrons kann erneut an der Maximumsposition der Bande I abgelesen werden. Diese ist im Fall der Anregung bei 225 nm nur als Schulter von Bande II zu sehen. Die Maximumspositionen sind 2,20 eV, 2,40 eV und 2,45 eV, woraus sich eine VDE der Bande I von  $(2,35 \pm 0,30)$  eV ergibt. Die zugehörige ADE, die dem Energieunterschied zwischen den Grundzuständen entspricht, kann an der Flanke der Bande abgelesen werden. Für sie ergibt sich ein Mittelwert von  $(1,68 \pm 0,30)$  eV aus den Einzelwerten 1,65 eV, 1,70 eV und 1,70 eV.

Bande II ist beim  $[\text{Ag}_{13}\text{Cu}_4(\text{CBT})_{12}]^{3-}$  bei der Anregungswellenlänge 240 nm nicht so eindeutig abgeschnitten wie bei den übrigen betrachteten Clustern. Das Maximum liegt dennoch bei einer etwas niedrigeren Energie von  $(2,90 \pm 0,30)$  eV und wird deshalb bei der Bestimmung der VDE dieser Bande nicht berücksichtigt. In den beiden anderen Spektren liegt das Maximum der Bande bei 3,05 eV und 3,15 eV, woraus sich eine VDE von



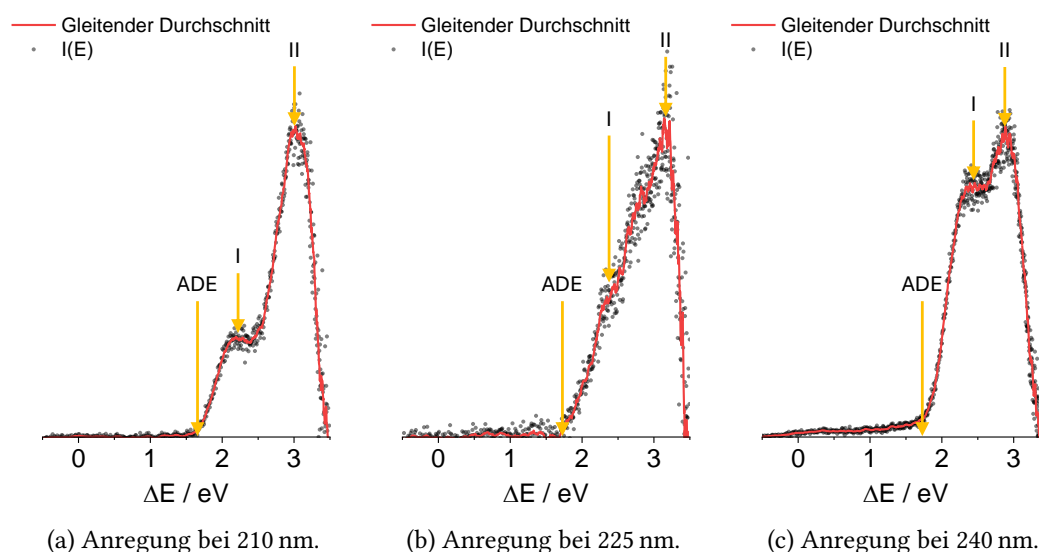


Abbildung 13.12.: Aufgenommene Photoelektronenspektren des  $[\text{Ag}_{13}\text{Cu}_4(\text{CBT})_{12}]^{3-}$  bei niedrigen Wellenlängen. Dargestellt ist die Auftragung gegen  $\Delta E$  (vgl. Abschnitt 6.2). Markiert sind die ADE, das Maximum der ersten (I) und der zweiten (II) Bande. In rot ist der gleitende Durchschnitt über jeweils zehn Messpunkte zu sehen.

( $3,10 \pm 0,30$ ) eV ergibt. Die Bestimmung der Höhe der RCB wird in diesem Fall nur aus der kinetischen Energie der langsamsten Elektronen in den Spektren mit den Anregungswellenlängen 266 nm und 290 nm durchgeführt. Für diese Wellenlängen ist die entsprechende kinetische Energieauftragung im Anhang in Abbildung A.9 zu finden. Aus ihr ergibt sich für die Barrierenhöhe ( $1,50 \pm 0,30$ ) eV als Mittelwert aus den abgelesenen Werten 1,55 eV und 1,45 eV bei den Wellenlängen 266 nm und 290 nm. Bei einer Anregungswellenlänge von 240 nm sind die langsamsten Elektronen mit einer kinetischen Energie von 1,80 eV deutlich schneller und somit nicht durch die RCB begrenzt.

Die Photoelektronenspektren bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm und 290 nm wurden nicht zusammen mit den übrigen Spektren diskutiert, da aus ihnen keine VDE bestimmt werden kann und auch die Bestimmung der ADE durch das Auftreten zusätzlicher Features bei höheren kinetischen Energien erschwert ist. Sie sind für die drei untersuchten Cluster in Abbildung 13.13 dargestellt. In den Spektren sind im Gegensatz zu den Aufnahmen bei niedrigeren Wellenlängen deutliche Unterschiede zwischen den drei Clustern zu sehen. Die Anregung bei 266 nm führt zu der Photoelektronenbande I, deren Maximum nahe an der Position liegt, die bei niedrigeren Wellenlängen bestimmt wurde. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass das Feature nicht durch die RCB abgeschnitten ist, sondern vollständig abgebildet ist.

Insbesondere für den kupferhaltigen Cluster lässt sich schon in den Spektren bei 266 nm die Existenz der zwei zusätzlichen Features Ia und Ib beobachten. In den beiden anderen Clustern ist im Gegensatz dazu Ib nur als Schulter zu sehen. In den Spektren der Anregungswellenlänge 290 nm sind für alle Cluster beide Schultern relativ zur Höhe von Bande I stärker ausgeprägt. Der Vergleich der Intensitäten von Bande I und Ib hat hierbei nur



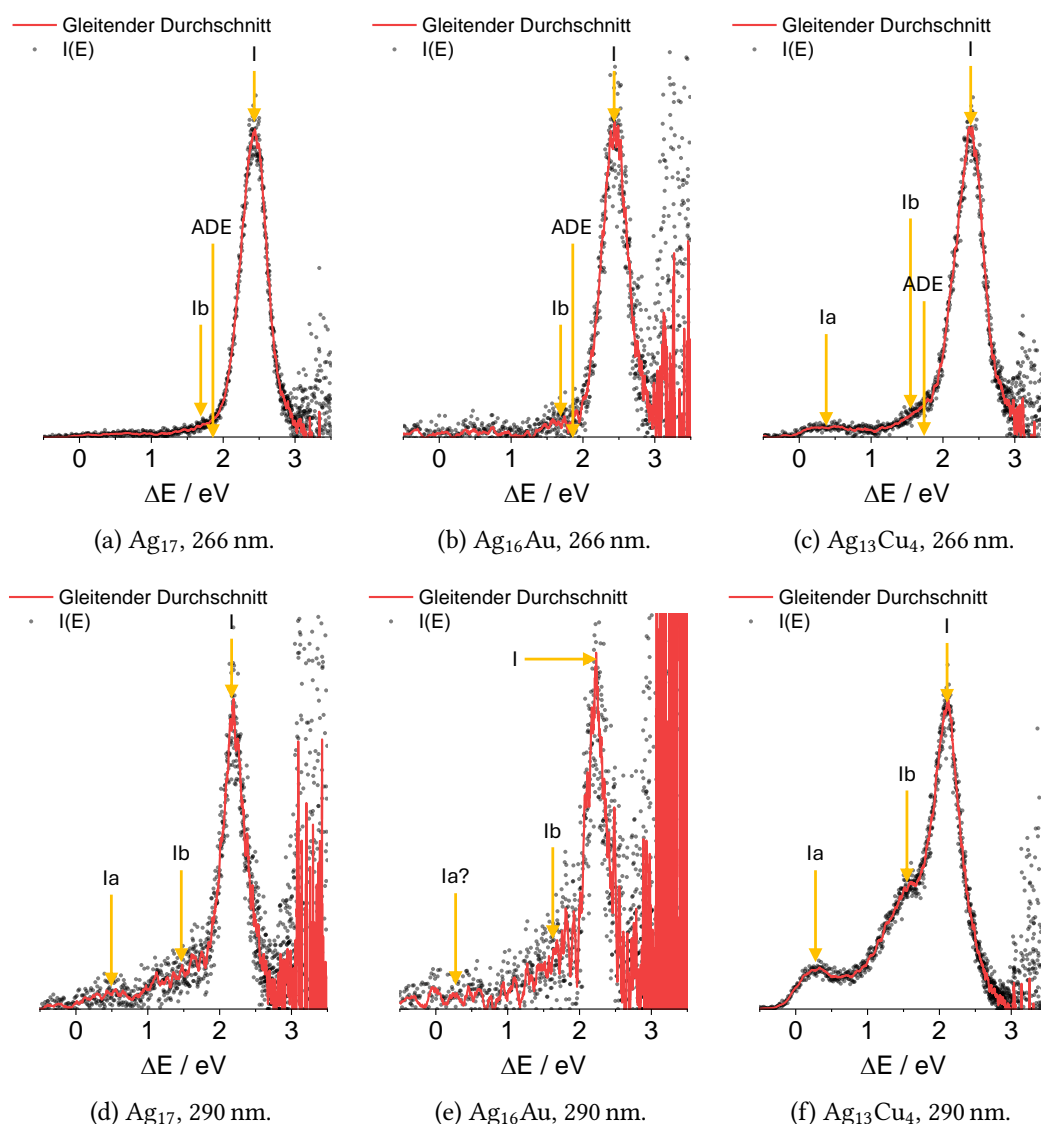


Abbildung 13.13.: Aufgenommene Photoelektronenspektren von drei verschiedenen Clustertrianionen bei hohen Wellenlängen. Dargestellt ist die Auftragung gegen  $\Delta E$  (vgl. Abschnitt 6.2). Markiert sind die ADE, das Maximum der ersten Bande (I) und die beiden unterschiedlich stark ausgeprägten Schultern Ia und Ib. In rot ist der gleitende Durchschnitt über jeweils zehn Messpunkte zu sehen.

eine geringe Aussagekraft in Bezug auf das Anwachsen von Bande Ib bei der höheren Wellenlänge. Dies liegt daran, dass Bande I bei 290 nm bereits durch die RCB abgeschnitten ist. Der Vergleich zwischen den verschiedenen Clustern zeigt jedoch deutlich, dass sich Ia und Ib im  $[\text{Ag}_{13}\text{Cu}_4(\text{CBT})_{12}]^{3-}$  am deutlichsten vom Hintergrundrauschen abheben. Auch die absolute Zahl der detektierten Elektronen ist für diesen Cluster deutlich größer, obwohl die Messzeiten und Ionenintensitäten für alle Cluster vergleichbar waren.

Aus diesem Grund wurde das  $[\text{Ag}_{13}\text{Cu}_4(\text{CBT})_{12}]^{3-}$ -Anion ausgewählt, um die beiden zusätzlichen Banden näher zu untersuchen und zu erklären. Zu diesem Zweck wurde zunächst eine Reihe von Photoelektronenspektren bei 290 nm aufgenommen. Für die Messungen wurde die Photonenmenge über einen Flüssigkristallstrahlabschwächer schrittweise reduziert. Alle Spektren wurden dann durch die jeweilige Messzeit und die durchschnittliche Anzahl an Ionen während der Messung geteilt, da die Menge der detektierten Elektronen linear von diesen Größen abhängen sollte. Die Ionenanzahl wurde aus dem Signal des Ionendetektors abgeschätzt, das auf einem Oszilloskop ausgegeben wird. Die Signalhöhe wird von einem LabView-Programm während der gesamten Messung aufgezeichnet und gemittelt. Anschließend können die Mengen der Elektronen in jeder Bande gegen die eingesetzte Laserleistung aufgetragen werden, um zu ermitteln, wie viele Photonen jeweils zur Ablösung der Elektronen aufgewendet werden. Da sich die Banden teilweise überschneiden, wird hierfür unter der Annahme, dass die Bandenform nicht von der Photonendichte abhängt, jeweils nur ein Teilbereich des Features gezählt. In Abbildung 13.14

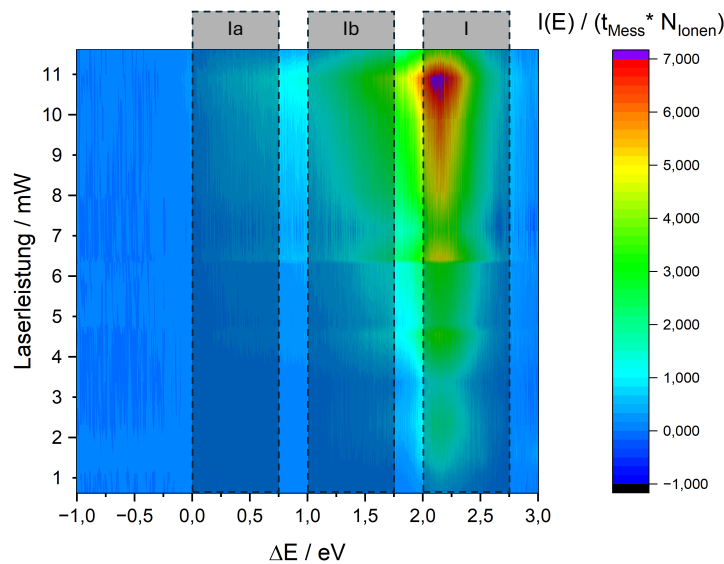


Abbildung 13.14.: Photoelektronenspektren von  $[\text{Ag}_{13}\text{Cu}_4(\text{CBT})_{12}]^{3-}$  bei einer Anregungswellenlänge von 290 nm bei verschiedenen Laserleistungen. Die gestrichelten Boxen zeigen die Bereiche an, über die die Elektronen für die verschiedenen Banden gezählt wurden.

sind die Spektren der Messreihe dargestellt. Die jeweils verwendeten Bereiche, die zum Auszählen der Elektronen für die jeweiligen Banden verwendet werden, sind eingerahmt. Für die Anzahl der Elektronen kann im Falle eines Ein-Photonen-Prozesses der lineare Zusammenhang

$$\sum I(E)_{1\text{Ph}} \propto \sigma \cdot P_{\text{Laser}} \quad (13.3)$$

angenommen werden, da die Menge der entstehenden Elektronen linear mit der Photonenanzahl ansteigt, solange die Anzahl der Ionen groß genug ist, dass sie durch das Auslösen

von Elektronen kaum verändert wird. Unter dieser Annahme sollte die Auslösung der Elektronen nach einem Zwei-Photonen-Prozess quadratisch von der Laserleistung abhängen:

$$\sum I(E)_{2Ph} \propto \sigma^2 \cdot P_{Laser}^2. \quad (13.4)$$

Für die Auszählung wurden 13 Messungen bei 290 nm, die bei Leistungen von 0,624 mW bis 10,9 mW über 40 bis 90 Minuten aufgenommen wurden, ausgewertet. Die Aufnahme der Spektren erstreckte sich über drei Messtage. Die aufsummierten Werte von  $I(E)$  der in Abbildung 13.14 markierten Bereiche können Abbildung 13.15 in Abhängigkeit von der Laserleistung entnommen werden. Die Auftragung gegen die Laserleistung zeigt,

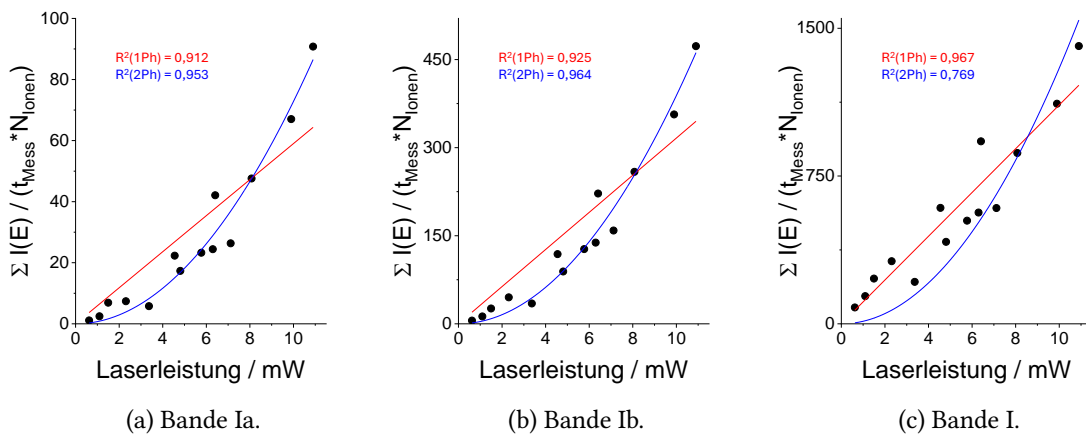


Abbildung 13.15.: Laserleistungsabhängigkeit der Photoelektronenspektren des  $[Ag_{13}Cu_4(CBT)_{12}]^{3-}$  bei einer Anregungswellenlänge von 290 nm. Eingezeichnet ist eine lineare und eine quadratische Anpassung als Modell für einen Ein- beziehungsweise Zwei-Photonen-Prozess.

dass die gefundenen Schultern Ia und Ib tatsächlich zu Photoelektronen aus einem Zwei-Photonen-Prozess zugeordnet werden können, während Bande I eher einem Ein-Photonen-Prozess folgt. An den relativ großen Schwankungen in den Messwerten lässt sich erkennen, dass die gewählte Methode recht fehleranfällig ist. Eine mögliche Erklärung ist, dass die vereinfachende Annahme des linearen Zusammenhangs mit der Ionenmenge nicht vollständig zutreffend ist. Weiterhin ist die Messgenauigkeit des verwendeten Messkopfs für die Laserleistung relativ niedrig. Auf diese muss deshalb ein Fehler von etwa 0,5 mW angenommen werden.

Eine Erklärung für das Vorhandensein eines Zwei-Photonen-Prozesses bei höheren Wellenlängen ist die Anregung in einen Zustand, dessen Lebensdauer im Bereich der Pulsdauer des Lasers (ca. 5 ns) liegt. Anschließend erfolgt die Ablösung eines Photoelektrons aus diesem angeregten Zustand, wobei das Dianion des Clusters entsteht. Diese Ablösung führt zu zwei zusätzlichen Photoelektronenbanden, die unterschiedlich stark gebundenen Elektronen im angeregten Zustand zuzuordnen sind. Geht man weiterhin davon aus, dass die Ablösung der Elektronen aus dem Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustands erfolgt, ist es möglich, für Bande Ia eine ADE und damit näherungsweise

die Energiedifferenz zwischen angeregtem Zustand und Dianion zu bestimmen. Die ADE beträgt  $(-0,20 \pm 0,30)$  eV (vgl. Abbildung 13.13 (f)) und ist etwa 1,90 eV niedriger als die ADE der Ablösung aus dem elektronischen Grundzustand. Die Differenz sollte etwa der Differenz der Energien dieser beiden Zustände entsprechen. Da der elektronisch angeregte Zustand bei einer Anregungswellenlänge von 290 nm ( $\equiv 4,28$  eV) signifikant populiert wird, liegt die Vermutung nahe, dass die Auslösung der Photoelektronen nach einem Zwei-Photonen-Prozess aus einem energetisch niedrigeren Triplett-Zustand erfolgt, der aus dem primär angeregten Zustand durch Interkombination entsteht. Um diese Argumentation zu untermauern, wurde abschließend eine wellenlängenabhängige Messreihe von Photoelektronenspektren mit einer Schrittweite von 5 nm aufgenommen, für die bei jeder Messung die Ionenzahl, die Messzeit und die Laserleistung aufgenommen wurden. Das resultierende Photoelektronensignal kann dann unter der Annahme einer quadratischen Abhängigkeit von der Photonenzahl nur noch in Abhängigkeit von der Wellenlänge als

$$I(E, \lambda) = \frac{I(E)}{t_{\text{Mess}} N_{\text{Ionen}} N_{\text{Photonen}}^2} \quad (13.5)$$

formuliert werden. Das Ergebnis dieser Betrachtung lässt sich Abbildung 13.16 entnehmen. Anhand der aufgenommenen Photoelektronendaten ist eindeutig sichtbar, dass es sich

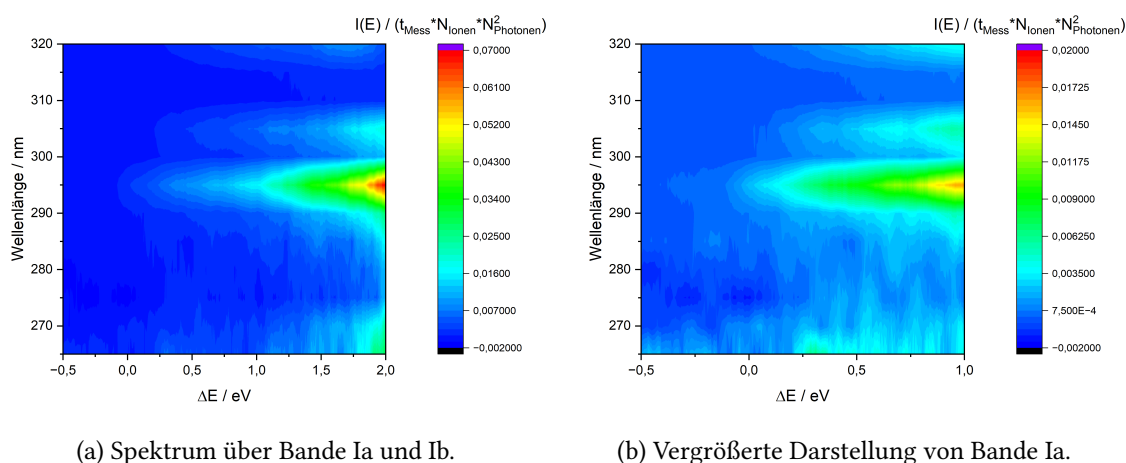


Abbildung 13.16.: Wellenlängenabhängigkeit der Photoelektronenspektren der Banden Ia und Ib von  $[\text{Ag}_{13}\text{Cu}_4(\text{CBT})_{12}]^{3-}$ .

bei der Anregung um eine relativ schmale Absorptionsbande mit einem Maximum bei  $(295 \pm 5)$  nm handelt. Dies entspricht einer Photonenenergie von 4,20 eV und ermöglicht somit die Beschreibung der Gegebenheiten gemäß Abbildung 13.17. Demnach kann die Absorption eines Photons durch die  $[\text{Ag}_{13}\text{Cu}_4(\text{CBT})_{12}]^{3-}$ -Ionen zwei unterschiedliche Vorgänge auslösen. Einerseits kann direkt in einem Ein-Photonen-Prozess ein Photoelektron abgelöst werden, wodurch das Dianion entsteht. Andererseits kann bei geeigneter Wellenlänge eine Anregung in den Zustand  $S_x$  stattfinden. Hierbei ist der Absorptionsquerschnitt bei 295 nm maximal. Ionen können dann durch Interkombination in den  $T_x$ -Zustand übergehen, der Schwingungsrelaxation erfährt. Aus diesem Zustand kann dann durch

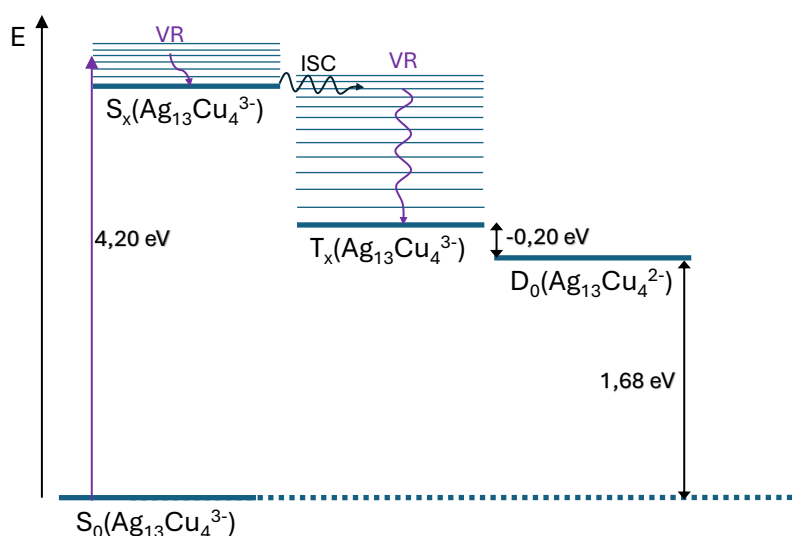


Abbildung 13.17.: Vorschlag für ein Zustandsdiagramm des  $[\text{Ag}_{13}\text{Cu}_4(\text{CBT})_{12}]^{3-}$  und  $[\text{Ag}_{13}\text{Cu}_4(\text{CBT})_{12}]^{2-}$ , das die Beobachtungen aus allen Photoelektronenmessungen zusammenfasst und Bande Ia und I erklärt. Die Ionen werden im Schaubild verkürzt ohne Liganden angegeben.

ein weiteres Photon ein Photoelektron abgelöst werden, welches bei höherer kinetischer Energie detektiert wird. Das entstehende Dianion ist dasselbe wie das, welches aus der direkten Photoelektronenablösung entsteht.

Die Lösungsmittelspektren in DCM aus [92] zeigen für  $[\text{Ag}_{13}\text{Cu}_4(\text{CBT})_{12}]$  eine Absorption bei 307 nm, die wahrscheinlich auf die gleiche Anregung zurückzuführen ist. Für  $[\text{Ag}_{17}(\text{CBT})_{12}]$  konnten Absorptionen bei 241 nm, 269 nm und 312 nm gefunden werden.  $[\text{Ag}_{16}\text{Au}(\text{CBT})_{12}]$  hat in Lösung im Vergleich zu den anderen Clustern nur relativ schwache Absorptionen bei 271 nm und 288 nm. Die aus [92] entnommenen Absorptionsspektren sind in Abbildung A.10 im Anhang dargestellt.

Abschließend sind die bestimmten Werte für ADEs, VDEs und Barrierenhöhen für die untersuchten Cluster der Größe 17 in Tabelle 13.1 zusammengefasst. Alle untersuchten Cluster unterscheiden sich nur unwesentlich in ihrem Photoelektronenspektrum in Bezug auf die beiden beobachteten Photoelektronenbanden I und II. Lediglich für den kupferhaltigen Cluster sind leichte Unterschiede zu den beiden anderen Clustern zu sehen, die über die Ableseungenauigkeit (0,1 eV) hinausgehen. Für diesen wurde die VDE für Bande I bei einer um etwa 0,2 eV niedrigeren Energie gefunden. Auch die Höhe der repulsiven Coulomb-Barriere ist im kupferhaltigen Cluster etwa 0,2 eV niedriger. Dass der Austausch von Silberatomen durch Kupferatome einen größeren Effekt auf die elektronische Struktur des Clusters als der Austausch durch ein Goldatom hat, kann nicht nur auf die größere Anzahl an ausgetauschten Atomen zurückgeführt werden. Zusätzlich besetzen die Kupferatome Positionen auf der Oberfläche des Clusters<sup>[92]</sup> und interagieren dementsprechend stärker mit den ausgelösten Elektronen.

Neben der direkten Auslösung von Elektronen konnten bei höheren Wellenlängen ( $\geq 266$  nm) zwei weitere Banden Ia und Ib im Spektrum beobachtet werden. Eine ausführliche Untersuchung am  $[\text{Ag}_{13}\text{Cu}_4(\text{CBT})_{12}]^{3-}$  zeigte, dass es sich dabei um die Auslösung von

Tabelle 13.1.: Vergleich der gemessenen Photoelektronenspektren der Cluster  $[\text{Ag}_{17}(\text{CBT})_{12}]^{3-}$ ,  $[\text{Ag}_{16}\text{Au}(\text{CBT})_{12}]^{3-}$  und  $[\text{Ag}_{13}\text{Cu}_4(\text{CBT})_{12}]^{3-}$ . Werte für die beiden Zwei-Photonen-Banden Ia und Ib sind den Photoelektronenspektren bei 290 nm entnommen. In Klammern dargestellte Werte sind nicht durch ein Spektrum bei höherer Anregungswellenlänge bestätigt.

	ADE I / eV	VDE I / eV	VDE II / eV	RCB / eV	ADE Ia / eV	VDE Ia / eV	VDE Ib / eV
$[\text{Ag}_{17}(\text{CBT})_{12}]^{3-}$	$1,77 \pm 0,30$	$2,52 \pm 0,30$	$3,20 \pm 0,30$	$1,67 \pm 0,30$	$-0,05 \pm 0,30$	$0,50 \pm 0,40$	$(1,45 \pm 0,40)$
$[\text{Ag}_{16}\text{Au}(\text{CBT})_{12}]^{3-}$	$1,75 \pm 0,30$	$2,53 \pm 0,30$	$3,15 \pm 0,30$	$1,73 \pm 0,30$	-	-	-
$[\text{Ag}_{13}\text{Cu}_4(\text{CBT})_{12}]^{3-}$	$1,68 \pm 0,30$	$2,35 \pm 0,30$	$3,10 \pm 0,30$	$1,50 \pm 0,30$	$-0,20 \pm 0,30$	$0,30 \pm 0,30$	$(1,60 \pm 0,30)$

Elektronen aus einem angeregten Zustand handelt. Für die beiden beobachteten Features konnten im Fall des reinen Silberclusters und des kupferhaltigen Clusters aus den Spektren bei 290 nm eine ADE und VDEs für die beiden Banden bestimmt werden. Die entsprechende Bestimmung war für  $[\text{Ag}_{16}\text{Au}(\text{CBT})_{12}]^{3-}$  aufgrund der niedrigen Signalintensität nicht möglich. Die bestimmte VDE von Bande Ib ist in der Tabelle in Klammern angegeben, da nicht zweifelsfrei feststeht, ob die Bande von der RCB, die im angeregten Zustand eine andere Höhe haben kann, abgeschnitten ist.

Für das  $[\text{Ag}_{13}\text{Cu}_4(\text{CBT})_{12}]^{3-}$  konnte weiterhin gezeigt werden, dass Elektronen nicht direkt aus dem angeregten Zustand ausgelöst werden, da dieser energetisch zu hoch liegt, um das Photoelektronenspektrum zu erklären. Stattdessen wird postuliert, dass ein Triplett-Zustand durch Interkombination populierte wird, aus dem dann Photoelektronen ausgelöst werden. Für die primäre Anregung konnte im Fall des  $[\text{Ag}_{13}\text{Cu}_4(\text{CBT})_{12}]^{3-}$  ein Absorptionsmaximum bei  $(295 \pm 5)$  nm gefunden werden. Die Spektren der anderen Cluster weisen darauf hin, dass der entsprechende Zustand bei diesen energetisch niedriger liegt, da er weder bei 290 nm noch bei niedrigeren Wellenlängen signifikant populierte wird.

Eine eingehende Untersuchung des gefundenen Zustands ist mit zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie möglich. Diese ermöglicht durch den Einsatz von fs-Laserpulsen die Bestimmung von Lebenszeiten in einem Pump-Probe-Experiment.





## 14. Polyoxometallatmultianionen

### 14.1. Multianionen des $K_6[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$

Das Polyoxowolframat  $K_6[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$  wird auch als Wells-Dawson-PolyOxoMetallat (POM) bezeichnet. Seine Struktur lässt sich von dem kleineren Keggin-POM ( $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ) ableiten, die in Abbildung 14.1 zu sehen ist. Bei dieser ist ein zentrales Phosphoratom tetragonal von Sauerstoffatomen umgeben. Diese stellen ihrerseits die Spitzen von jeweils drei seitenverknüpften  $\text{WO}_6$ -Oktaedern dar. Das Phosphoratom ist somit von einem Gürtel aus sechs Wolframoktaedern umgeben. Ober- und unterhalb des Gürtels sitzen jeweils drei weitere Oktaeder, die die Struktur abschließen. Die Keggin-POMs  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  und

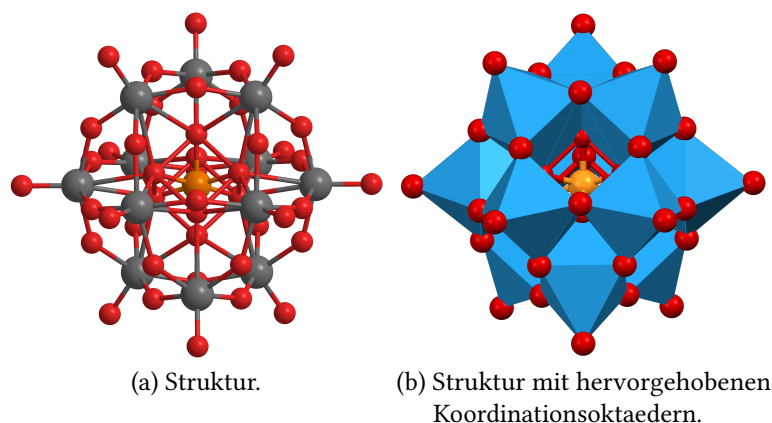


Abbildung 14.1.: Keggin-Struktur am Beispiel des  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ -Anions. Sauerstoffatome sind in rot, Wolframatome in grau und Phosphoratom in orange dargestellt. Die oktaedrische Koordination der Wolframatome ist in (b) in blau verdeutlicht.

$[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  sind bereits photoelektronenspektroskopisch untersucht und sind in der Gasphase stabil mit ADEs von 1,70 eV und 2,1 eV.<sup>[103]</sup>

Die Struktur des  $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$  ist in Abbildung 14.2 zu sehen. Es entsteht aus dem Keggin-POM  $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  in wässriger Lösung.<sup>[104]</sup> Die Struktur ist im Vergleich zur Keggin-Struktur weiter geöffnet und ergibt sich aus zwei Keggin-POMs, die durch das Entfernen einer Dreiergruppe von Oktaedern einseitig geöffnet sind. Außerdem sind die Gürteloktaeder nur noch mit einem Nachbarn seitenverknüpft, wodurch eine größere Öffnung entsteht. Die beiden Keggin-Fragmente können dann durch Eckenverknüpfung der sechs Oktaeder zu einer Makrostruktur verknüpft werden. Das Wells-Dawson-POM wurde von Masooma Ibrahim in der Gruppe von Annie Powell<sup>[105]</sup> am KIT als Kaliumsalz synthetisiert.

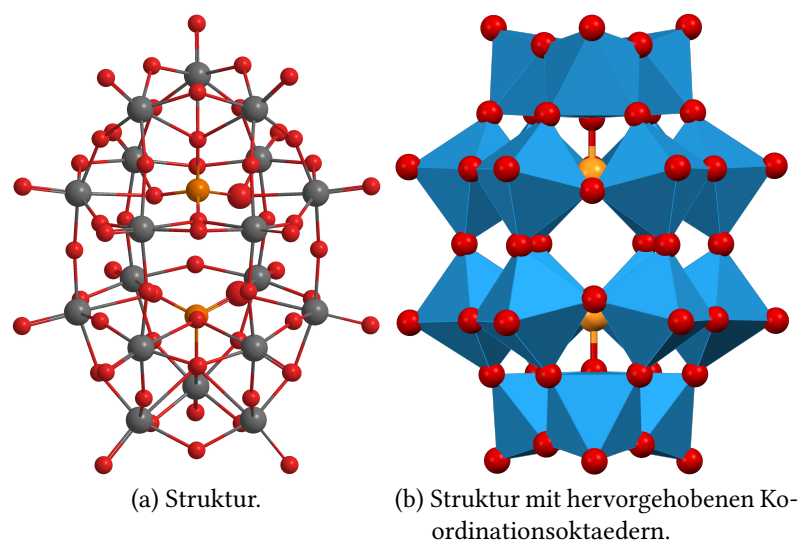


Abbildung 14.2.: Struktur des  $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ . Sauerstoffatome sind in rot, Wolfram-Atome in grau und Phosphoratome in orange dargestellt. Die oktaedrische Koordination der Wolfram-Atome ist in (b) in blau verdeutlicht.

Zur photoelektronenspektroskopischen Untersuchung wurde es in Methanol gelöst und über die driftzellenseitige ESI-Quelle in die Gasphase überführt. Massenspektrometrisch konnten die drei Ladungszustände  $\text{K}_x[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{(6-x)-}$  ( $x = 1, 2, 3$ ) in der Gasphase detektiert werden. Das gegenionenfreie Hexaanion wurde nicht beobachtet, was wahrscheinlich auf dessen elektronische Instabilität in der Gasphase zurückzuführen ist.

Die Stabilität des Pentaanions  $\text{H}[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{5-}$  wurde von Patrick Weis im Arbeitskreis Kappes<sup>[27]</sup> an dem in Abschnitt 3.2 beschriebenen Orbitrap-Massenspektrometer untersucht. Hierbei wurde die Ionensorte mit dem QMS selektiert und anschließend für eine variable Zeit in der dem Orbitrap-Analysator vorgelagerten Ionenfalle gespeichert. Dabei konnte beobachtet werden, dass neben dem  $\text{H}[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{5-}$  auch das  $\text{H}[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{4-}$  durch Elektronenverlust sichtbar wurde. Die relative Intensität des  $\text{H}[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{4-}$  konnte bis zu einer Aufenthaltszeit von 50 s ermittelt werden, die die maximal einstellbare Zeit in der Falle darstellt. Die Auftragung der Messdaten ist im Anhang in Abbildung A.11 zu sehen. Aus der Messung lässt sich eine Halbwertszeit von etwa 90 s für den Elektronenverlust abschätzen.

Der angepasste monoexponentielle Verlauf ist dabei nicht in der Lage, die beobachteten Messpunkte wiederzugeben. Der exakte Verlauf ist weiterhin von den Quellenbedingungen in der ESI-Quelle abhängig. Dies ist vermutlich auf eine Energieverteilung im Ensemble der Ionen zurückzuführen, in dem sich heißere Ionen (bzw. Ionen, deren Energie sich leichter an das Elektron übertragen lässt) befinden, die zunächst mit höherer Geschwindigkeit Elektronen verlieren. Die übrigen kälteren Ionen zerfallen anschließend langsamer. Das Experiment zeigt die Metastabilität der Pentaanionen, die auf einer Zeitskala von Minuten zerfallen. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Photoelektronenspektren des nächsten Kapitels, die zeigen, dass das Pentaanion metastabil mit stark negativer Elek-

tronenbindungsenergie ist, während das Tetraanion stabil gegenüber Elektronenverlust ist.

### 14.1.1. Photoelektronenspektren der Multianionen des $K_6[\alpha-P_2W_{18}O_{62}]$

Zur Untersuchung der Stabilität der beobachteten Multianionen gegen Elektronenverlust wurden Photoelektronenspektren bei den drei Wellenlängen 266 nm, 240 nm und 220 nm aufgenommen. Da das  $K_3[\alpha-P_2W_{18}O_{62}]^{3-}$  für diese Wellenlängen kein auswertbares Photoelektronensignal aufwies, wurde für dieses eine zusätzliche Messung bei der Anregungswellenlänge 210 nm aufgenommen, für die Photoelektronen beobachtet werden konnten. Die Photoelektronenspektren des Pentaanions sind in Abbildung 14.3 dargestellt. Die Messungen bei 220 nm und 240 nm wurden über 120 Minuten aufgenommen, während die Messung bei 266 nm 360 Minuten erforderte, da bei dieser Anregungswellenlänge deutlich weniger Photoelektronen ausgelöst wurden. Bei den hier gezeigten Messungen wurde die Hälfte der Zeit auf Hintergrundmessungen aufgewandt. Für alle drei Wellenlän-

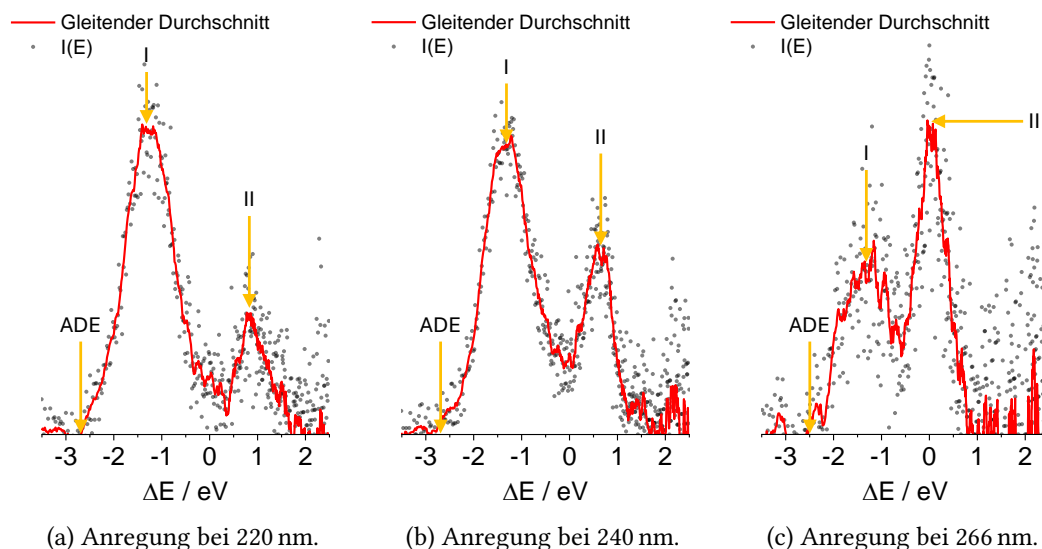


Abbildung 14.3.: Auftragung der Photoelektronenspektren des  $K[\alpha-P_2W_{18}O_{62}]^{5-}$  gegen  $\Delta E$  (vgl. Abschnitt 6.2). Markiert sind die ADE, das Maximum der ersten (I) und der zweiten Bande (II). In rot ist der gleitende Durchschnitt über jeweils zehn Messpunkte zu sehen.

gen sind zwei Photoelektronenbanden zu sehen. Aus der linken Flanke der Bande I lässt sich die ADE für die betrachteten Anionen ablesen. Die Bande liegt dabei außerhalb des zugänglichen Kalibrierbereichs. Die Einzelspektren ergeben für die ADE  $-2,65$  eV,  $-2,60$  eV und  $-2,50$  eV. Durch Mittelwertbildung ergibt sich daraus  $(-2,58 \pm 0,70)$  eV, wobei sich der Fehler aus dem Ablesefehler (0,1 eV) und dem Kalibrierungsfehler (0,6 eV) zusammensetzt. Dieser ist aufgrund der Energieextrapolation außerhalb des Kalibrierbereichs deutlich größer als bei anderen Messungen. Das untersuchte Pentaanion ist noch stärker metastabil als die zuvor untersuchten Porphyrinhexaanionen, die bereits deutlich niedrigere ADEs aufweisen, als für typische metastabile Multianionen in der Gasphase bisher bekannt

waren.<sup>[4,5]</sup> Seine Existenz in der Gasphase kann nur durch eine außerordentlich hohe repulsive Coulomb-Barriere erklärt werden.

Die Position von Bande I kann abgelesen werden, um die VDE des Ablöseprozesses zu ermitteln. Sie liegt bei  $-1,25$  eV,  $-1,30$  eV und  $-1,30$  eV. Die VDE beträgt also  $(-1,28 \pm 0,40)$  eV, wobei sich der Fehler aus dem Ablesefehler (0,1 eV) und dem Kalibrierungsfehler (0,3 eV) zusammensetzt. Aus Bande I lässt sich keine RCB ablesen, da sie für alle Wellenlängen die gleiche Maximumposition aufweist und somit nicht abgeschnitten ist.

Das Maximum von Bande II verschiebt sich mit der Anregungswellenlänge. Gleichzeitig lässt sich beobachten, dass die Bande für alle betrachteten Wellenlängen eine ähnliche Breite aufweist und mit zunehmender Wellenlänge stärker mit Bande I überschneidet. Ein solches Verhalten weist eher auf ein Tunnelfeature als auf eine durch eine RCB abgeschnittene Photoelektronenbande hin. Um zu überprüfen, ob ein Tunnelfeature vorliegt, ist es notwendig, die kinetische Energieverteilung der Photoelektronen zu betrachten. In dieser sollte ein solches Feature gemäß Abbildung 6.5 unabhängig von der Anregungswellenlänge bei der gleichen Energie auftauchen. Die entsprechende Auftragung ist in Abbildung 14.4 zu sehen. Aus den kinetischen Energien der Photoelektronen lassen sich für Bande II Werte

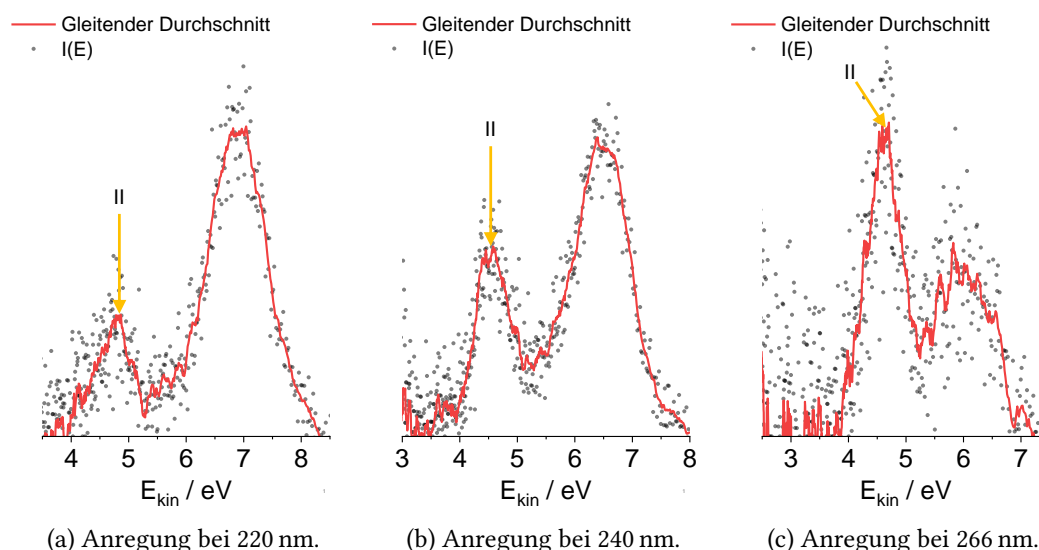


Abbildung 14.4.: Auftragung der Photoelektronenspektren des  $\text{K}[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{5-}$  gegen die kinetische Energie der ausgelösten Elektronen. Eingezeichnet ist die Maximumposition der potentiellen Tunnelbande II. In rot ist der gleitende Durchschnitt über jeweils zehn Messpunkte zu sehen.

von 4,75 eV, 4,60 eV und 4,60 eV ablesen. Die kinetischen Energien stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit überein. Elektronen werden aus der Tunnelbande II mit einer kinetischen Energie von  $(4,65 \pm 0,20)$  eV emittiert, die dem Energieunterschied zwischen dem Tunnelzustand und den entstehenden Tetraanionen entspricht.

Zur Bestimmung der RCB wurde eine zusätzliche Photoelektronenmessung für eine Anregungswellenlänge von 355 nm durchgeführt. Die Wellenlänge wurde gewählt, da bereits bei der Messung bei 266 nm ersichtlich war, dass bei niedrigerer Anregungsenergie

eine höhere Photonendichte notwendig ist, um eine ausreichende Anzahl an Photoelektronen abzulösen. Bei der Messung kam der frequenzverdreifachte Pumpstrahl des EKSPLA-Lasersystems zum Einsatz, der eine Pulsenergie von etwa 90 mJ aufweist. Das resultierende Spektrum ist Abbildung 14.5 zu entnehmen. Es ist hier lediglich eine Photoelektronen-

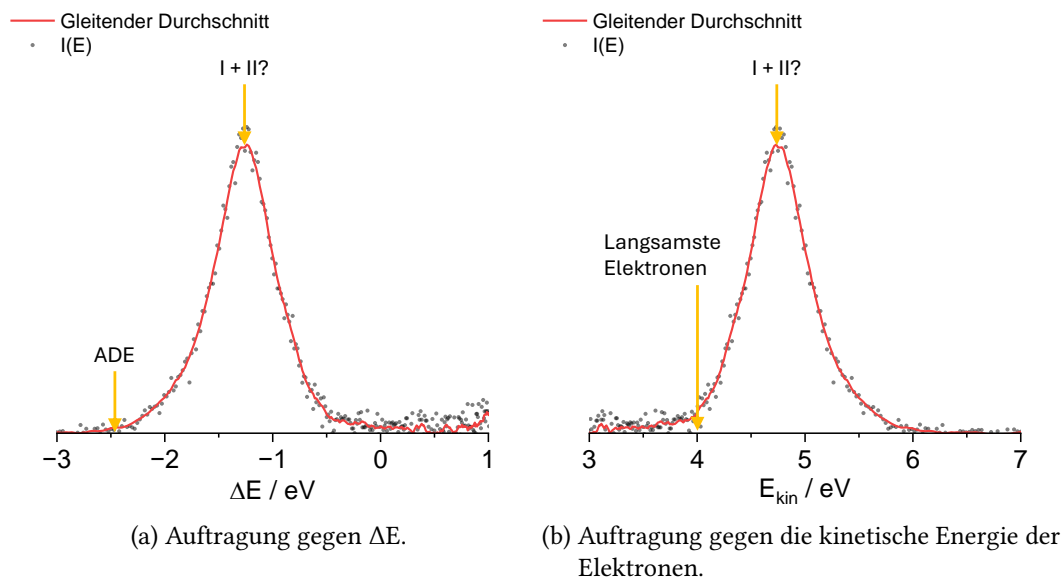


Abbildung 14.5.: Photoelektronenspektrum von  $K[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{5-}$  bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm. Die beobachtete Photoelektronenbande kann nicht eindeutig zu I oder II zugeordnet werden. In rot ist der gleitende Durchschnitt über jeweils zehn Messpunkte zu sehen.

bande zu beobachten. Die kinetische Energie der langsamsten Elektronen lässt sich aus der Auftragung in (b) als  $(4,00 \pm 0,20)$  eV ablesen. Dies sollte der Barrierenhöhe entsprechen, widerspricht aber der Existenz eines Tunnelpeaks bei höherer kinetischer Energie. Die Position der Bande entspricht aber gleichzeitig mit einer beobachteten kinetischen Energie von  $(4,75 \pm 0,20)$  eV der bei den anderen Spektren beobachteten Tunnelbande. Es ist also denkbar, dass die beobachtete Bande durch Überschneidung von Bande I und II entsteht. Der Anteil von Bande I am Gesamtsignal erklärt die übereinstimmende ADE von  $(-2,45 \pm 0,60)$  eV mit den vorherigen Messungen, während Bande II eine Bestimmung der RCB verhindert, indem sie verschleiert, ob und wo Bande I abgeschnitten ist. Messungen bei anderen Wellenlängen sind nötig, um den Sachverhalt genauer zu untersuchen. Für diese sind jedoch höhere Laserleistungen nötig als die vom EKSPLA-Lasersystem zur Verfügung gestellten.

Die Photoelektronenspektren der  $K_2[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{4-}$ -Anionen sind in Abbildung 14.6 zu sehen. Die Messungen erfolgten über 120 Minuten bei 220 nm, 240 Minuten bei 240 nm und 180 Minuten bei 266 nm. Die Messung bei 266 nm lieferte ein kaum detektierbares Elektronensignal. In allen aufgenommenen Spektren ist lediglich eine Photoelektronenbande zu sehen, die bei der Anregung mit höheren Wellenlängen zunehmend abgeschnitten ist. Dies verhindert die Bestimmung der zur Bande gehörigen VDE. Für sie kann lediglich aus Abbildung 14.6 (a) ein Minimalwert von  $(1,20 \pm 0,20)$  eV abgeschätzt werden.

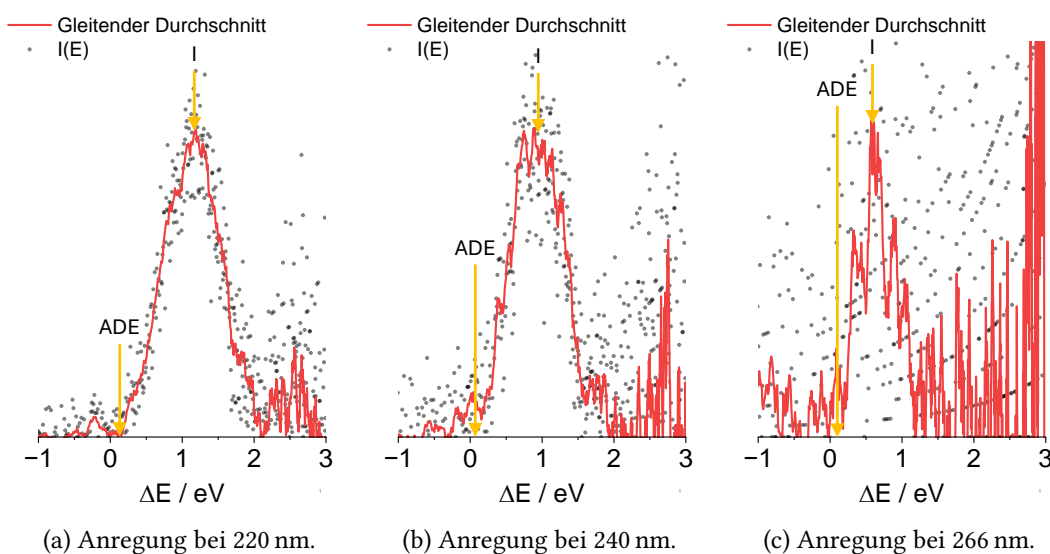


Abbildung 14.6.: Auftragung der Photoelektronenspektren des  $\text{K}_2[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{4-}$  gegen  $\Delta E$  (vgl. Abschnitt 6.2). Markiert sind die ADE, und das Maximum der beobachteten Bande I. In rot ist der gleitende Durchschnitt über jeweils zehn Messpunkte zu sehen.

Die ADE lässt sich hingegen aus allen dargestellten Spektren ablesen. Die Bestimmung wird dabei durch Hintergrundelektronen erschwert, die aufgrund der niedrigen Elektronenmenge aus den Anionen deutlich sichtbar sind. Die abgelesenen Werte von 0,15 eV, 0,10 eV und 0,10 eV liefern für die ADE einen Mittelwert von  $(0,12 \pm 0,20)$  eV. Damit ist das Tetraanion im Gegensatz zum Pentaanion in der Gasphase stabil gegenüber einem Elektronenverlust.

Da die beobachtete Bande I durch die RCB der Anionen abgeschnitten ist, lässt sich die Barrierenhöhe durch Betrachtung der langsamsten Elektronen in der kinetischen Energieverteilung bestimmen. Die entsprechende Energieauftragung ist Abbildung A.12 im Anhang zu entnehmen. Sie liefert als Werte für die Barrierenhöhe 3,60 eV, 3,50 eV und 3,45 eV. Der Wert von 3,60 eV, der für die Messung bei einer Anregungswellenlänge von 220 nm ermittelt wurde, wird bei der Mittelwertbildung nicht berücksichtigt, da eine Messung bei niedriger Wellenlänge nötig ist, um zu beweisen, dass die Bande im Spektrum abgeschnitten ist. Aus den übrigen beiden Werten ergibt sich eine Barrierenhöhe von  $(3,48 \pm 0,20)$  eV.

Abschließend konnte ein Photoelektronenspektrum für das  $\text{K}_3[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{3-}$  bei einer Anregungswellenlänge von 210 nm aufgenommen werden. Die Aufnahme des Spektrums wird durch die hohe Bindungsenergie der Elektronen in Kombination mit einer signifikanten RCB deutlich erschwert. Bei der Anregung mit niedrigerer Photonenenergie werden entweder keine oder nur so wenige Photoelektronen ausgelöst, dass die Abbildung eines Spektrums nicht möglich ist. Das aufgenommene Spektrum ist in Abbildung 14.7 in beiden Energiedomänen aufgetragen.

Ein Ablesen der ADE aus dem Spektrum ist zwar möglich, aber mit einigen Unsicherheiten verbunden. Ähnlich wie im Ladungszustand 4- weist das  $\Delta E$ -Spektrum des  $\text{K}_3[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{3-}$



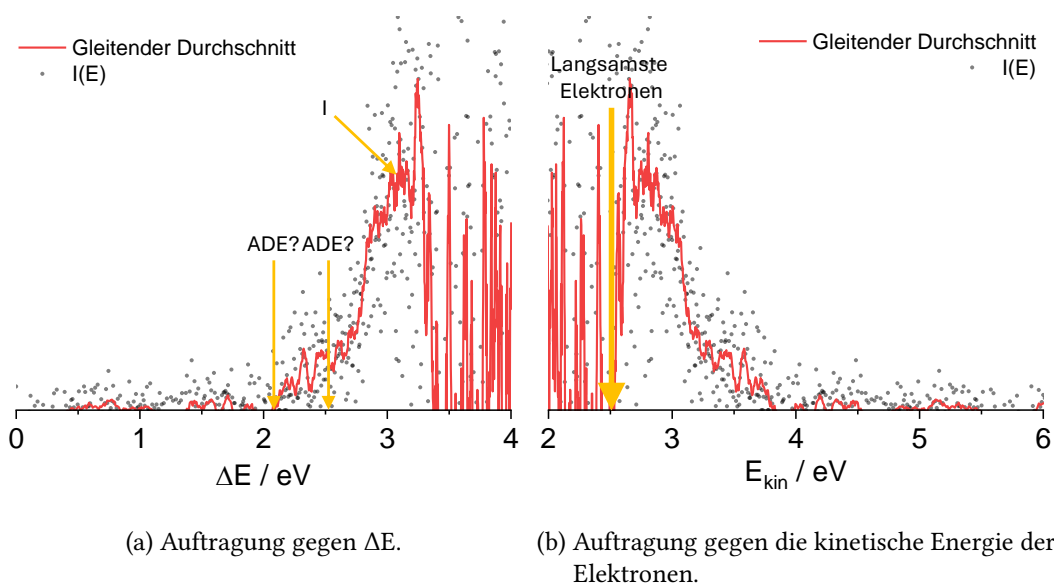


Abbildung 14.7.: Photoelektronenspektrum von  $K_3[\alpha-P_2W_{18}O_{62}]^{3-}$  bei einer Anregungswellenlänge von 210 nm. Eingezeichnet ist die ADE, das Maximum der einzigen beobachteten Bande und in (b) die kinetische Energie der langsamsten Photoelektronen. In rot ist der gleitende Durchschnitt über jeweils zehn Messpunkte zu sehen.

$P_2W_{18}O_{62}]^{3-}$  eine Schulter bei niedriger Energie auf. Anhand eines einzelnen Spektrums lässt sich nicht beurteilen, ob diese Teil des abgebildeten Photoelektronenfeatures oder Hintergrundrauschen ist. Deshalb ist unklar, an welcher der beiden eingezeichneten Stellen die ADE abgelesen werden kann. Als Mittelwert beider Stellen ergibt sich  $(2,33 \pm 0,60)$  eV, wobei der große Fehler auf die Unsicherheit in der tatsächlichen Position zurückzuführen ist. Die Position des Maximums der Bande I lässt sich als  $(3,10 \pm 0,30)$  eV ablesen, wobei sich der Fehler aus dem abgeschätzten Kalibrierungsfehler (0,1 eV) und der abgeschätzten Ablesegenauigkeit (0,2 eV) zusammensetzt. Eine Bestimmung der VDE ist mit nur einem vorliegenden Spektrum nicht möglich, der Wert kann aber als untere Grenze der VDE angenommen werden. Eine Bestimmung der Höhe der RCB ist aus einem Spektrum auch nicht möglich. Aus den langsamsten Elektronen kann allerdings ein Maximalwert für die Barrierenhöhe bestimmt werden. Dieser beträgt  $(2,55 \pm 0,40)$  eV, wobei der große Fehler auf die verringerte Ablesegenauigkeit durch Überschneidung mit Hintergrundelektronen zurückzuführen ist.

Aus den bestimmten ADEs lässt sich zeigen, dass die Unterschiede der Elektronenbindungsenergien des betrachteten POMs zwischen den Ladungszuständen sehr groß sind. Die Differenz beim Übergang von  $K[\alpha-P_2W_{18}O_{62}]^{5-}$  auf  $K_2[\alpha-P_2W_{18}O_{62}]^{4-}$  beträgt  $0,2 \text{ eV} - (-2,6 \text{ eV}) = 2,8 \text{ eV}$  und von diesem auf  $K_3[\alpha-P_2W_{18}O_{62}]^{3-}$   $2,3 \text{ eV} - (0,2 \text{ eV}) = 2,1 \text{ eV}$ . Die Differenzen sind vergleichbar mit der von 2,21 eV, die für den Übergang vom Hexaanion zum Pentaanion für  $Pd_2OBBPS$  festgestellt worden ist (vgl. Kapitel 12). Für die Porphyrine lagen die bestimmten ADEs für die übrigen Ladungszustände jedoch deutlich näher beisammen.

### 14.1.2. Photoelektronenspektren der multianionischen Cyclodextrinkomplexe

Ein Ziel dieser Arbeit war es, die Stabilisierung der vorgestellten Wells-Dawson-POM-Multianionen durch ein angelagertes Ligandensystem zu untersuchen. Als Liganden wurden hierfür Cyclodextrine gewählt, die bereits bezüglich ihrer stabilisierenden Wirkung auf anionische Dodecaborate untersucht wurden.<sup>[106]</sup> Cyclodextrine sind Liganden, die sich durch eine Kavität mit einer klar definierten und einstellbaren Größe auszeichnen. Bei ihnen handelt es sich um cyclisch verbundene Glucosemoleküle, die  $\alpha$ -1,4-glycosidisch verknüpft sind.<sup>[107]</sup> Ihr kleinster Vertreter ist das  $\alpha$ -Cyclodextrin ( $C_{36}H_{60}O_{30}$ ), das aus sechs Glucoseeinheiten besteht. Die größeren Vertreter werden mit den weiteren Buchstaben aus dem griechischen Alphabet nummeriert, wobei jeweils eine Glucoseeinheit hinzugefügt wird. Das acht Glucoseeinheiten umfassende  $\gamma$ -Cyclodextrin ( $C_{48}H_{80}O_{40}$ ) ist schematisch in Abbildung 14.8 zu sehen. Es besitzt einen Hohlraumdurchmesser von etwa 8 Å.

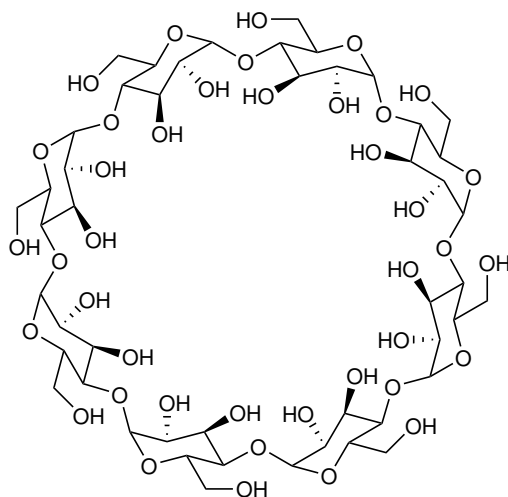


Abbildung 14.8.: Struktur des  $\gamma$ -Cyclodextrin. Die verknüpften Glucoseeinheiten bilden ein Toroid durch ihre abwechselnd nach oben und nach unten zeigenden Hydroxidgruppen.

Die Ausbildung von  $\gamma$ -Cyclodextrin-Komplexen mit  $P_2W_{18}O_{62}$ -Multianionen in der Gasphase ist bereits literaturbekannt.<sup>[108]</sup> Es können sich bis zu drei dieser Cyclodextrin-Einheiten an das Polyoxometallat anlagern. Im Rahmen dieser Arbeit wurden einige der identifizierten Verbindungen photoelektronenspektroskopisch betrachtet. Der Fokus lag dabei auf  $\gamma$ -Cyclodextrin-Komplexen, da diese am leichtesten massenspektrometrisch auftrennbar sind. Ein Massenspektrum der entsprechenden Komplexe wurde durch das Sprühen einer Wasser-Acetonitril-Mischung, in der  $\gamma$ -Cyclodextrin und  $K_6[P_2W_{18}O_{62}]$  im Verhältnis 3:1 gemischt wurden, aufgenommen. Es ist in Abbildung A.13 im Anhang dargestellt. Einen ersten Hinweis auf die Stabilisierung der Multianionen durch das  $\gamma$ -Cyclodextrin liefert die Existenz komplexierter Hexaanionen in der Gasphase, die für das reine POM nicht beobachtet werden konnte. Für die drei Ladungszustände 6–, 5– und 4– zeigt das Massenspektrum Komplexe mit jeweils einer bis drei  $\gamma$ -Cyclodextrin-Einheiten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Größe der Kavität des Liganden nicht ausreicht,



um das gesamte POM zu umschließen. Stattdessen lagern sich die Cyclodextrin-Einheiten seitlich an, wie aus den nachfolgend geschilderten Untersuchungen hervorgeht.

Die Struktur der  $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}\text{-}\gamma\text{-Cyclodextrin}$ -Komplexe wurde von Dr. Papri Chakraborty in der Gruppe von Professor Kappes<sup>[27]</sup> auch Ionenmobilitätsspektrometrisch untersucht. In einem Vergleich mit quantenmechanischen Rechnungen von Marco Neumaier (AK Kappes<sup>[27]</sup>) und Christoph Plett (AK Grimme<sup>[109]</sup>, Universität Bonn) konnten den gefundenen Komplexen plausible Strukturen zugeordnet werden. Die entsprechenden IMS-Messungen am Hexaanion können Abbildung A.14 im Anhang entnommen werden. Für das einfach komplexierte  $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}(\gamma\text{-CD})]^{6-}$  konnte in der Mobilitätsmessung nur ein Isomer gefunden werden. Die Berechnungen ergeben allerdings zwei Strukturen, die energetisch nahe beieinander liegen. Die Berechnung des Stoßquerschnitts ermöglichte jedoch eine eindeutige Zuordnung der Struktur, die in Abbildung A.15 als M1 abgebildet ist. Für das doppelt komplexierte  $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}(\gamma\text{-CD}_2)]^{6-}$  konnten in den Ionenmobilitätsmessungen (vgl. Abbildung A.14) zwei Isomere gefunden werden, die den berechneten Strukturen D1 und D2 (vgl. Abbildung A.15) zugeordnet werden konnten. Ausschlaggebend für die Zuordnung war hierbei erneut die Übereinstimmung mit dem gemessenen Stoßquerschnitt.

Von den im Massenspektrum beobachteten  $\gamma\text{-Cyclodextrin}$ -Komplexen konnten an der Mobil 2 Apparatur lediglich drei in einer Intensität nachgewiesen werden, die eine photoelektronenspektroskopische Untersuchung erlaubt. Bei diesen handelt es sich um das  $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}(\gamma\text{-CD}_1)]^{6-}$ , das  $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}(\gamma\text{-CD}_2)]^{6-}$  und das  $[\text{KP}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}(\gamma\text{-CD}_1)]^{5-}$ . Für alle beobachteten Ionen konnte bei Verwendung der Driftzelle lediglich ein einzelnes Ionenfeature beobachtet werden. Das entspricht der Erwartung für die Komplexe mit einem  $\gamma\text{-Cyclodextrin}$ , jedoch nicht für den Komplex mit zwei. Dies ist vermutlich auf die niedrige Auflösung der Driftzelle zurückzuführen. Es muss deshalb davon ausgegangen werden, dass beide im hochaufgelösten IMS-Experiment beobachteten Isomere ungetrennt vorliegen.

Die drei Ionen konnten jeweils nur bei einer Anregungswellenlänge von 210 nm gemessen werden. Anregungen bei höheren Wellenlängen erzeugten bereits bei geringen Energieunterschieden deutlich weniger Photoelektronen. Niedrigere Wellenlängen lassen sich mit dem verwendeten Lasersystem nicht erzeugen. Veranschaulichen lässt sich die Schwierigkeit der Messung anhand der ausgewerteten Photoelektronendaten des  $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}(\gamma\text{-CD}_1)]^{6-}$  bei drei Anregungswellenlängen. Diese sind in Abbildung 14.9 dargestellt. Eine weitere Messung mit einer Anregung bei 240 nm ist nicht dargestellt, da bei dieser keinerlei vom Hintergrund unterscheidbares Signal detektiert werden konnte.

Die eingesetzten Photonen unterscheiden sich nur geringfügig in ihrer Energie (5,90 eV, 5,77 eV und 5,64 eV). Für alle Messungen wurde aufgrund des schwachen Photoelektronensignals nur 25 % der Messzeit auf Hintergrundmessungen aufgewandt. Sowohl für die Messung bei 215 nm als auch für die Messung bei 220 nm hebt sich das Photoelektronensignal nur schwach von den detektierten Hintergrundelektronen ab. Während die Messung bei 215 nm mit einer Messzeit von 80 Minuten noch relativ kurz war, benötigte die bei 220 nm bereits 220 Minuten, obwohl der Photonenfluss hier etwa 1,3 mal so groß ist. Die Messung bei 210 nm wurde schließlich über 240 Minuten aufgenommen.

Die ADE lässt sich lediglich aus der Anregung bei 210 nm bestimmen, da das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der übrigen Messungen zu schlecht ist. Sie weist einen Wert von

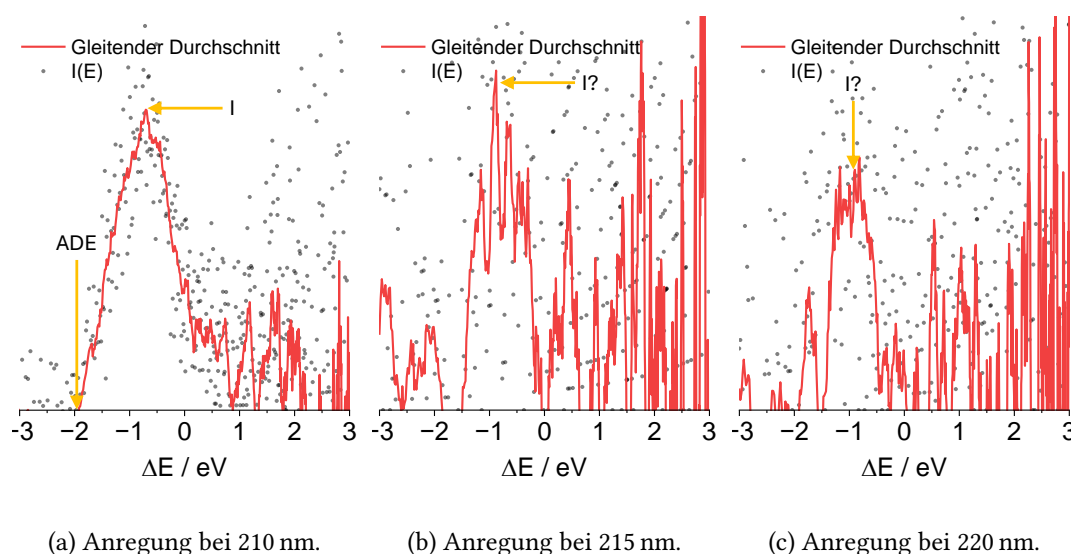


Abbildung 14.9.: Aufgenommene Photoelektronenspektren des  $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}(\gamma\text{-CD}_1)]^{6-}$ . Dargestellt ist das Spektrum in der Energie der Übergänge  $\Delta E$  (vgl. Abschnitt 6.2). Markiert sind die ADE (A), und das Maximum der beobachteten Bande (I). In rot ist der gleitende Durchschnitt über jeweils zehn Messpunkte zu sehen.

$(-1,90 \pm 0,50)$  eV auf. Der Fehler setzt sich aus dem abgeschätzten Ablesefehler (0,1 eV) und dem abgeschätzten Kalibrierungsfehler (0,4 eV) zusammen, der groß ist, da sich die kinetische Energie der Elektronen außerhalb des Kalibrierungsbereichs befindet. Die Maximumsposition von Bande I liegt in dem Spektrum bei  $(-0,70 \pm 0,30)$  eV und ist in den anderen Spektren nicht zuverlässig ablesbar. Dabei kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob es sich bei dem Wert um die VDE handelt, da die beobachtete Bande durch die RCB abgeschnitten sein kann. Er stellt jedoch einen Minimalwert für die VDE dar.

Die Höhe der RCB lässt sich ebenfalls nicht bestimmen. Für sie kann lediglich ein Maximalwert angegeben werden, der sich aus der kinetischen Energie der langsamsten Photoelektronen im Spektrum bei 210 nm ergibt. Das Ablesen wird durch die signifikante Menge an Hintergrundelektronen erschwert. Als Maximum für die RCB ergibt sich ein Wert von  $(5,60 \pm 0,40)$  eV.

Für die beiden Komplexe  $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}(\gamma\text{-CD}_2)]^{6-}$  und  $[\text{KP}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}(\gamma\text{-CD}_1)]^{5-}$  konnten jeweils Photoelektronenspektren bei 210 nm aufgenommen werden. Anregungen bei höheren Wellenlängen lieferten auch bei sehr langen Messzeiten nicht genug Photoelektronen, um ein Spektrum zu erhalten, das sich deutlich von den Hintergrundelektronen abgrenzt. Die beiden Spektren sind in Abbildung 14.10 dargestellt. Insbesondere die Messungen des  $[\text{KP}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}(\gamma\text{-CD}_1)]^{5-}$  sind sehr zeitaufwendig. Das Spektrum von  $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}(\gamma\text{-CD}_2)]^{6-}$  wurde über 180 Minuten aufgenommen, für das Spektrum des  $[\text{KP}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}(\gamma\text{-CD}_1)]^{5-}$  wurde bei einer vergleichbaren Ionenzahl eine Messzeit von 360 Minuten benötigt. Ein über 60 Minuten aufgenommenes Spektrum des  $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}(\gamma\text{-CD}_2)]^{6-}$  bei einer Anregungswellenlänge von 211 nm ist Abbildung A.16 im Anhang zu entnehmen. Aus den gemessenen Spektren lässt sich die ADE der betrachteten Ionen ablesen. Diese ist  $(-1,20 \pm 0,40)$  eV für

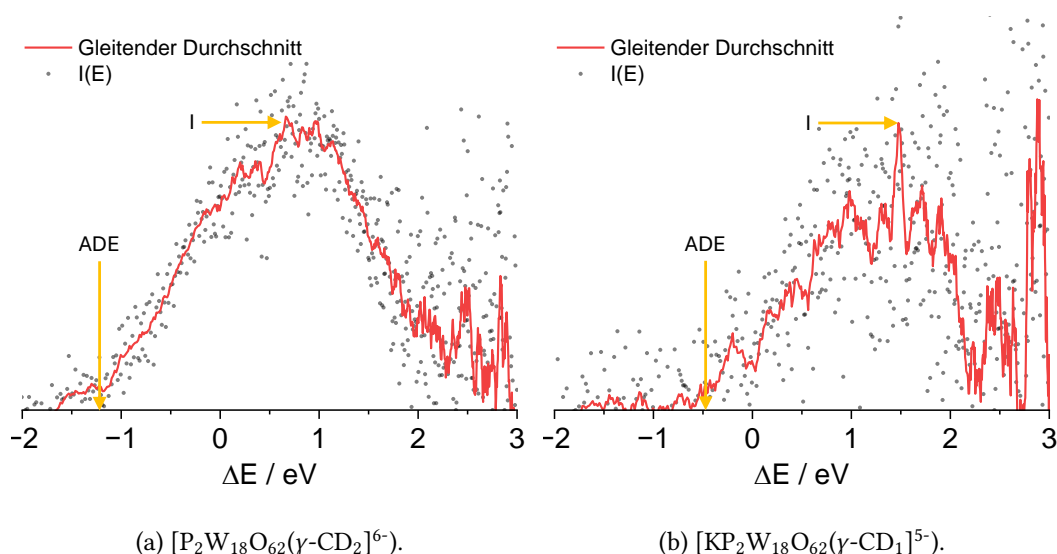


Abbildung 14.10.: Photoelektronenspektren von  $[P_2W_{18}O_{62}(\gamma\text{-CD}_2)]^{6-}$  und  $[KP_2W_{18}O_{62}(\gamma\text{-CD}_1)]^{5-}$  bei einer Anregungswellenlänge von 210 nm. Eingezeichnet ist die ADE und die Maxima der beobachteten Banden. In rot ist der gleitende Durchschnitt über jeweils zehn Messpunkte zu sehen.

das  $[P_2W_{18}O_{62}(\gamma\text{-CD}_2)]^{6-}$  und  $(-0,45 \pm 0,20)$  eV für das  $[KP_2W_{18}O_{62}(\gamma\text{-CD}_1)]^{5-}$ . Die Bestimmung der VDE sowie der Höhe der RCB ist aus den dargestellten Spektren nicht möglich. Für die Höhe der RCB lässt sich jedoch ein Maximalwert aus den langsamsten Elektronen bestimmen, der für das  $[P_2W_{18}O_{62}(\gamma\text{-CD}_2)]^{6-}$   $(2,50 \pm 0,40)$  eV und für das  $[KP_2W_{18}O_{62}(\gamma\text{-CD}_1)]^{5-}$   $(2,80 \pm 0,40)$  eV beträgt. Es ist bemerkenswert, dass die Höhe der RCB durch die Komplexbildung trotz der hohen Ladung stark abgesenkt wird. Eine mögliche Erklärung ist eine Verschiebung der Ladungsdichte im Komplex oder eine Abschirmung der Ladung durch die Liganden, die dafür sorgt, dass das Elektron eine schwächere Coulomb-Abstoßung erfährt.

Abschließend wurde das Spektrum eines  $\beta$ -Cyclodextrin-Komplexes bei 210 nm aufgenommen, bei dem nicht zweifelsfrei geklärt ist, um welche Spezies es sich handelt. Die eingestellte Masse am QMS war 1105,5, was dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis des  $[P_2W_{18}O_{62}(\beta\text{-CD}_2)]^{6-}$  entspricht. Zu beobachten waren dabei bei Verwendung der Driftzelle an der Mobil 2 Apparatur zwei Ionenfeatures mit unterschiedlichen Ankunftszeiten. Vermutlich ist eines der Features dem  $[KP_2W_{18}O_{62}(\beta\text{-CD}_1)]^{5-}$  zuzuordnen, das ein Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von 1107,4 aufweist. Das Photoelektronenspektrum wurde für die Ionensorte mit der größeren Mobilität durchgeführt, da diese eine etwa dreimal so hohe Intensität aufwies. Es ist in Abbildung 14.11 dargestellt und wird aufgrund der hohen ADE von  $(-0,10 \pm 0,20)$  eV dem  $[KP_2W_{18}O_{62}(\beta\text{-CD}_1)]^{5-}$  zugeordnet. Auf eine weitere Untersuchung der  $\beta$ -Cyclodextrin-Komplexe wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet. Anzumerken ist jedoch, dass das aufgenommene Spektrum einen Hinweis darauf liefert, dass das untersuchte POM durch  $\beta$ -Cyclodextrin besser stabilisiert wird als durch  $\gamma$ -Cyclodextrin. Um diese Beobachtung quantitativ zu untersuchen, ist die Messung weiterer  $\beta$ -Cyclodextrin-Komplexe notwendig, bei denen ähnlich wie bei den Komplexen des

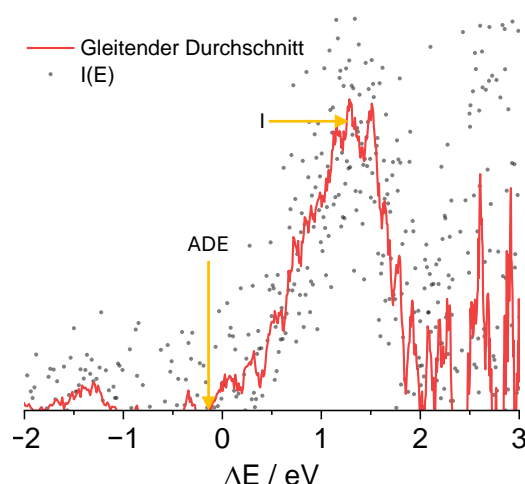


Abbildung 14.11.: Photoelektronenspektrum von  $[\text{KP}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}(\beta\text{-CD}_1)]^{5-}$  bei einer Anregungswellenlänge von 210 nm. Eingezeichnet ist die ADE und das Maximum der beobachteten Banden. In rot ist der gleitende Durchschnitt über jeweils zehn Messpunkte zu sehen.

$\gamma$ -Cyclodextrin mit Wellenlängen über 210 nm nur wenige Photoelektronen abgelöst werden. Eine systematische Untersuchung erfordert deshalb ein Lasersystem, das Photonen höherer Energie bereitstellt.

### 14.1.3. Zusammenfassung der Photoelektronenspektren

In Tabelle 14.1 sind alle ermittelten Energiewerte aus den Photoelektronenspektren dieses Kapitels im Vergleich zu den ligandenfreien POM-Multianionen zusammengefasst. Die untersuchten Multianionen zeichnen sich durch eine außerordentlich gute Stabilisierung der hohen Ladung in der Gasphase aus.  $\text{K}[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{5-}$  weist eine ähnlich stark negative ADE auf wie die in Abschnitt 12.2 ausführlich untersuchten Porphyrinhexaanionen und verliert auf einer Minutenzeitskala ein Elektron. Dies erklärt auch die Abwesenheit der gegenionenfreien Hexaanionen in der Gasphase.

Die Stabilisierung der Pentaanionen durch Cyclodextrinkomplexe lässt sich durch Differenzbildung der gemessenen ADEs bestimmen. Für  $\gamma$ -CD ergibt sich eine Stabilisierung der Anionen um  $(2,13 \pm 0,30)$  eV, für  $\beta$ -CD sogar um  $(2,48 \pm 0,30)$  eV.

Die Stabilisierung der Hexaanionen durch  $\gamma$ -Cyclodextrin lässt sich nur für die Anlagerung eines zusätzlichen  $\gamma$ -Cyclodextrins quantifizieren. Diese beträgt  $(0,7 \pm 0,1)$  eV. Betrachtet man die Energieunterschiede zwischen den verschiedenen Ladungszuständen des reinen POMs, ist davon auszugehen, dass die erste Anlagerung eines  $\gamma$ -Cyclodextrin an das Hexaanion eine größere Stabilisierung bewirkt.

Neben den ADEs und relativen Stabilitäten konnten für die meisten betrachteten Anionen lediglich Maximalwerte für die RCB bestimmt werden, da Anregungen bei Wellenlängen über 210 nm zu wenige Photoelektronen zur Messung eines Photoelektronenspektrums erzeugten. Die exakte Barrierenhöhe konnte nur für  $\text{K}_2[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{4-}$  bestimmt werden. Für das  $\text{K}[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{5-}$  wird die Bestimmung durch ein Tunnelfeature erschwert, wo-

Tabelle 14.1.: Vergleich der gemessenen Photoelektronenspektren des  $\alpha-P_2W_{18}O_{62}$  in verschiedenen Ladungszuständen und in unterschiedlichen Cyclodextrin-Komplexen.

	ADE / eV	VDE Bande I / eV	$E_{kin}$ Bande II / eV	RCB / eV
$K[\alpha P_2W_{18}O_{62}]^{5-}$	$-2,58 \pm 0,70$	$-1,28 \pm 0,40$	$4,65 \pm 0,20$	$5,50 \geq RCB \geq 4,00$
$K_2[\alpha P_2W_{18}O_{62}]^{4-}$	$0,12 \pm 0,20$	$\geq 1,20 \pm 0,20$	Nicht vorhanden	$3,48 \pm 0,20$
$K_3[\alpha P_2W_{18}O_{62}]^{3-}$	$2,33 \pm 0,60$	$\geq 3,10 \pm 0,20$	Nicht vorhanden	Nicht bestimmbar
$[\alpha P_2W_{18}O_{62}(\gamma-CD)]^{6-}$	$-1,90 \pm 0,50$	$\geq -0,70 \pm 0,30$	Nicht vorhanden	$\leq 5,60 \pm 0,40$
$[\alpha P_2W_{18}O_{62}(\gamma-CD)_2]^{6-}$	$-1,20 \pm 0,40$	Nicht bestimmbar	Nicht vorhanden	$\leq 2,50 \pm 0,40$
$[K\alpha P_2W_{18}O_{62}(\gamma-CD)]^{5-}$	$-0,45 \pm 0,20$	Nicht bestimmbar	Nicht vorhanden	$\leq 2,80 \pm 0,40$
$[K\alpha P_2W_{18}O_{62}(\beta-CD)]^{5-}$	$-0,10 \pm 0,20$	$\geq 1,30 \pm 0,20$	Nicht vorhanden	$\leq 4,00 \pm 0,20$

durch für die RCB nur ein Minimal- und Maximalwert angegeben werden kann. Das Tunnelfeature wird unabhängig von der Wellenlänge bei einer kinetischen Energie von  $(4,65 \pm 0,20)$  eV gefunden.

## 15. Triphenylmethanfarbstoffdianionen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Reihe von Triphenylfarbstoffdianionen spektroskopisch untersucht. Ziel dieser Untersuchung war es, eine parallel im Arbeitskreis Kappes<sup>[27]</sup> durchgeführte zeitaufgelöste Photoelektronenstudie zu komplementieren. Hierzu wurde eine geeignete Anregungswellenlänge aus Gasphasenspektren bestimmt und stationäre Photoelektronenspektren zum Vergleich mit den zeitaufgelösten Spektren aufgenommen. Die Farbstoffreihe ist in Abbildung 15.1 dargestellt. Alle gezeigten Farbstoffe wurden in Pulverform von Sigma Aldrich bezogen und weisen eine Reinheit von  $\geq 95\%$  auf. Sie wurden vor der spektroskopischen Untersuchung mit einem Orbitrap-Massenspektrometer und mit hochauflösender IMS ( $R \approx 200$ ) auf Verunreinigungen im Massenbereich der Dianionen und etwaige Isomere untersucht. Alle Dianionen wiesen keine Isomere und keine Verunreinigungen in dem Massenbereich auf, der bei der gewählten QMS-Auflösung relevant ist.

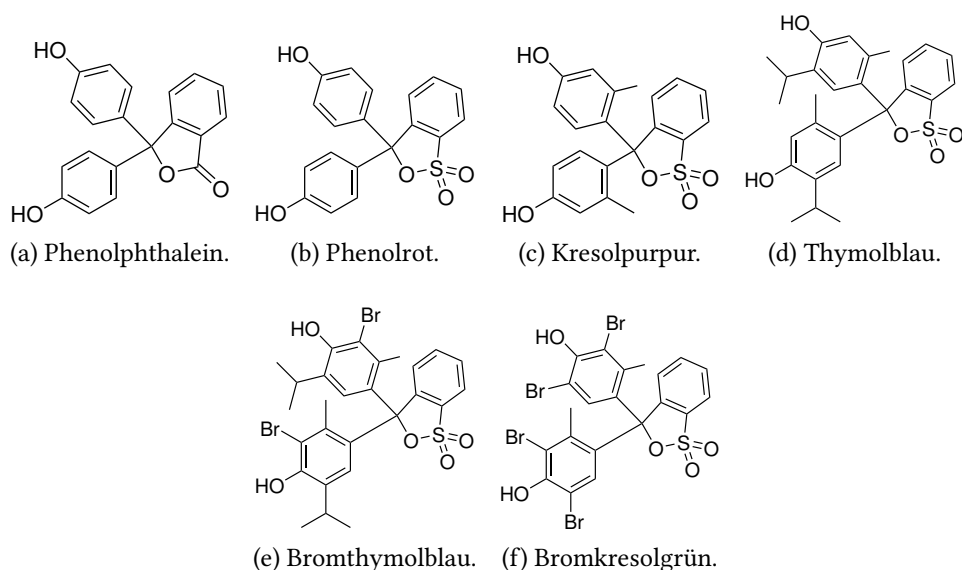


Abbildung 15.1.: Strukturformeln der untersuchten Farbstoffmoleküle.

Die untersuchte Reihe an Farbstoffdianionen leitet sich von ihrem einfachsten Vertreter Phenolrot ab. Dieses ähnelt dem Phenolphthalein, das an dieser Stelle zum Vergleich auch untersucht wurde.

- **Phenolrot** weist anstelle des Lactonrings einen Sulfonring auf.
- **Kresolpurpur** enthält zusätzliche Methylgruppen in der meta-Stellung zu den Hydroxylgruppen.

- **Thymolblau** enthält weiterhin eine iso-Propylgruppe in para-Stellung zur Methylgruppe.
- **Bromthymolblau** wird durch Bromsubstitution zwischen Hydroxyl- und Methylgruppe erhalten.
- Bei **Bromkresolgrün** wird außerdem die iso-Propylgruppe durch einen Bromrest ausgetauscht.

In wässriger Lösung liegen die untersuchten Farbstoffe abhängig von dem pH-Wert in verschiedenen Ladungszuständen vor. Diese zeichnen sich jeweils durch eine charakteristische Färbung der Lösung aus. Die Stabilisierung durch Lösungsmittelmoleküle sorgt außerdem für eine Öffnung des Sultonrings und das Freilegen der Sulfonatgruppe. Exemplarisch sind die verschiedenen Ladungszustände in Lösung für Phenolrot in Abbildung 15.2 dargestellt. Eine Röntgenstudie weist darauf hin, dass dieses auch im kristallinen Feststoff in der zwitterionischen Struktur auftritt.<sup>[110]</sup>

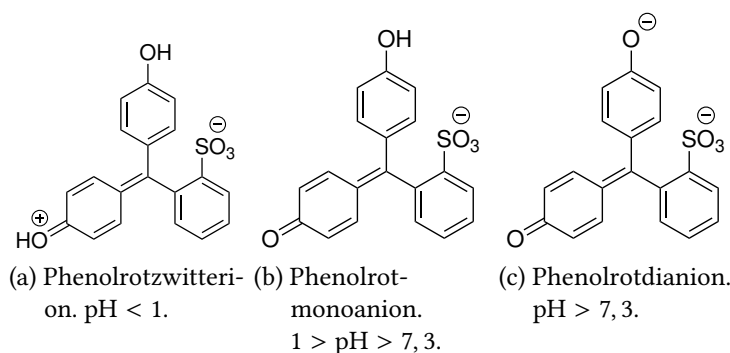


Abbildung 15.2.: pH-Abhängigkeit der dominanten Spezies von Phenolrot in wässriger Lösung.

Phenolphthalein liegt in Lösung erst bei  $\text{pH} > 8,2$  mit geöffnetem Ring vor, da der Lactonring im Vergleich zum Sultonring stabiler ist.<sup>[111]</sup>

## 15.1. Absorptions- und Photodissoziationsspektren

Zur Untersuchung der Eigenschaften der Farbstoffe wurden zunächst Lösungsmittelspektren in 1M NaOH-Lösung aufgenommen, da so für alle Farbstoffe Dianionen mit geöffnetem Ring vorliegen. Für Thymolblau liegt außerdem ein Gasphasenspektrum vor, das an der Mobil 2 Apparatur bei Raumtemperatur aufgenommen wurde. Für Bromkresolgrün liegt ein kryogenes Gasphasenspektrum vor. Die Untersuchung der mit Helium markierten Spezies erwies sich als schwierig, da die Effizienz des Adsorptionsvorgangs bei den erreichbaren Temperaturen der He-TAG-Apparatur sehr niedrig ist. Für die markierten Ionen konnte lediglich ein Übersichtsspektrum im Bereich von 500 nm bis 660 nm mit schlechtem Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufgenommen werden.



### 15.1.1. Lösungsmittelspektren

Die Lösungsmittelspektren sind mit einem Küvettenspektrometer von Perkin Elmer (Modell Lambda 19) in 1M NaOH-Lösung (pH = 14) aufgenommen worden. Sie sind für alle untersuchten Farbstoffe in Abbildung 15.3 aufgezeichnet. Es lassen sich jeweils zwei breite

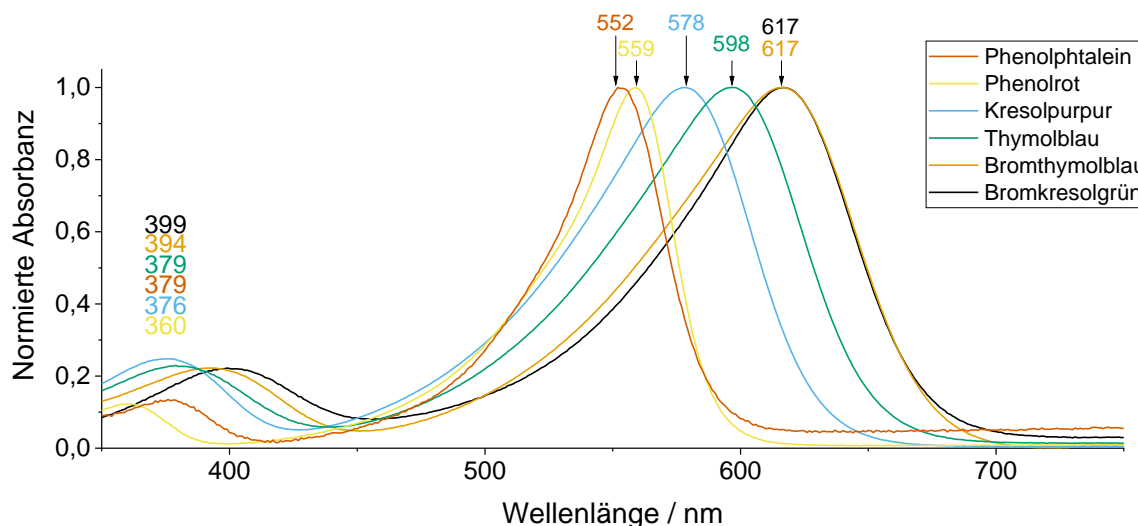


Abbildung 15.3.: Lösungsmittelspektren der untersuchten Farbstoffdianionen. Die Spektren sind jeweils auf das Absorptionsmaximum normiert. Zu sehen sind bei allen Spektren zwei breite Absorptionsfeatures im sichtbaren und im nahen UV. Die jeweiligen Maxima sind angegeben.

Absorptionsfeatures beobachten, deren Absorptionsmaxima strukturabhängig sind. Die stärkere der beiden Absorptionen liegt für alle untersuchten Stoffe im sichtbaren Bereich und entstammt der elektronischen Anregung in den  $S_1$ -Zustand mit gleichzeitiger Schwingungsanregung (vgl. Unterabschnitt 15.1.3). Phenolrot und Phenolphthalein weisen hier eine schmalere Bande auf, deren Maximum bei 559 nm bzw. 552 nm liegt. Die zusätzlichen Alkyl- und Bromsubstituenten in den anderen Farbstoffen sorgen für eine Rotverschiebung der Absorption und gleichzeitig für eine Verbreiterung des Features durch die Verfügbarkeit zusätzlicher Schwingungsanregungen. Bromthymolblau und Bromkresolgrün weisen das gleiche Maximum auf und unterscheiden sich nur in einem Substituenten. Daraus lässt sich schließen, dass die Rotverschiebung durch Bromid in meta-Stellung in Lösung vergleichbar mit der durch eine Isopropylgruppe in meta-Stellung ist. Da sich die Interaktionen des Lösungsmittels mit Brom- und Alkylresten stark unterscheiden, kann nicht davon ausgegangen werden, dass dies auch in der Gasphase gültig ist. Für die Absorptionsbande im nahen UV weist das Phenolrot die Absorption bei der niedrigsten Wellenlänge auf. Die Maxima für Phenolphthalein, Kresolpurpur und Thymolblau liegen nah beieinander und die bromidhaltigen Stoffe weisen erneut die stärkste Rotverschiebung auf. Die aufgenommenen Lösungsmittelspektren können einen Hinweis darauf liefern, in welchem Bereich Absorptionen in der Gasphase zu erwarten sind.

### 15.1.2. Gasphasen-Photodissoziationsspektren

Gasphasenspektren dienen zur Untersuchung der Ionen unabhängig von Lösungsmiteleinflüssen. Zur Aufnahme des Photodissoziationsspektrums des Thymolblau<sup>2-</sup> wurde dieses in 50  $\mu\text{L}$  1 M Natronlauge gelöst und anschließend mit 1950  $\mu\text{L}$  Acetonitril überschichtet. Mit einem Vortexer können die Dianionen in die Acetonitrilphase extrahiert werden, die anschließend als Analytlösung verwendet wird. Die Dianionen liegen in der Gasphase nach DFT-Rechnungen (vgl. Unterabschnitt 15.1.3) ebenfalls mit einem offenen Ring vor.

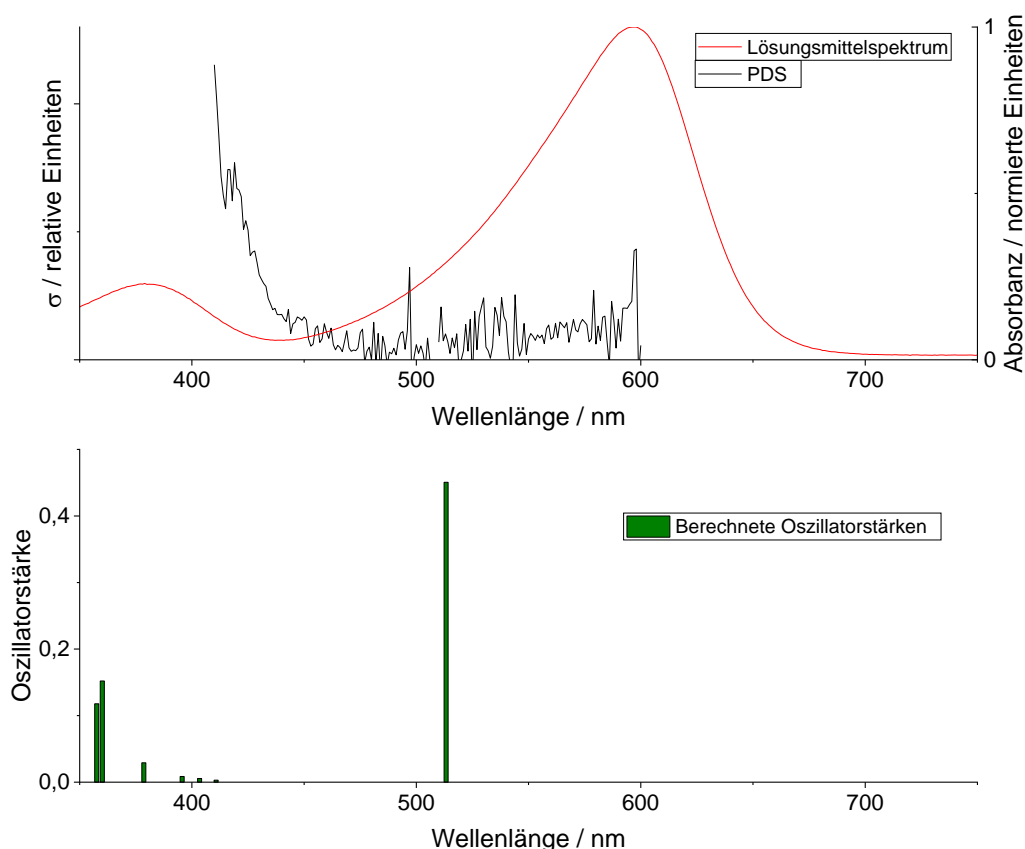


Abbildung 15.4.: Raumtemperaturphotodissoziationsspektrum des Thymolblaudianions im Vergleich mit dem Lösungsmittelektrospektrum. Die Auswertung basiert auf der Annahme eines Ein-Photonen-Prozesses und einer Überlappung von  $\alpha = 1$ . Gezeigt sind außerdem die Positionen und Oszillatorstärken der berechneten elektronischen Anregungen.

Für die Messung wurde die Driftzellenseite der Mobil 2 verwendet. Für Thymolblau<sup>2-</sup> konnte so ein Raumtemperaturgasphasenspektrum aufgenommen werden. Dabei wurde die Wellenlänge im Bereich von 410 nm bis 660 nm in 1 nm Schritten angepasst und pro Wellenlänge eine Messung über 240 s bis 460 nm und über 180 s für den restlichen Spektralbereich durchgeführt. Das resultierende Spektrum ist in Abbildung 15.4 zusammen mit dem Lösungsmittelektrospektrum von Thymolblau abgebildet. Zu sehen sind außerdem

die berechneten Positionen der elektronischen Übergänge. Das Gasphasenspektrum ist nur für den Bereich 410 nm bis 600 nm verfügbar, da das verwendete OPO-Laser-System von EKSPLA zum Zeitpunkt der Messung aufgrund degradierter UV-Optiken eine stark verringerte Ausgangsleistung aufwies. Für Messungen mit höheren Wellenlängen war die Ausgangsleistung zu niedrig, um von dem verwendeten Messkopf aufgezeichnet zu werden, wodurch eine Auswertung der Daten unmöglich ist. Weiterhin ist in den Rohdaten für diese Wellenlängen keine Depletion sichtbar. Für die Wellenlängen unterhalb von 410 nm weist das Lasersystem wegen der Umstellung der Lichtgenerierungsmethode auf den SFG eine unterschiedliche Strahlgeometrie und einen deutlichen Leistungsabfall auf. Ein für den Bereich von 350 nm bis 409 nm aufgenommenes Spektrum weist keine Depletion auf, wobei unklar ist, ob hierfür die unzureichende Überlappung oder die niedrige Laserleistung zum Zeitpunkt der Messung verantwortlich ist.

Die niedrige Laserleistung verhinderte auch die Aufnahme einer Messung der Leistungsabhängigkeit des Dissoziationsprozesses, der zu dem beobachteten Absorptionsfeature führt. Für eine derartige Messung ist es notwendig, die vollständige Depletion aller beobachteten Ionen zu erreichen. Beobachten ließ sich lediglich eine Depletion von etwa 15 %.

Deshalb wurde für die Auswertung der spektralen Daten die Annahme getroffen, dass es sich bei der Photodissoziation um einen Ein-Photonen-Prozess handelt und die Überlappung zwischen Laserstrahl und Ionenpaket vollständig ist ( $\alpha = 1$ ).

Im resultierenden Spektrum konnte zwar eine Absorption im Blauen gemessen werden, das stärkere der beiden erwarteten Absorptionsfeatures, dessen Maximum im Lösungsmittel bei 598 nm liegt, wurde im Gasphasenspektrum jedoch nicht beobachtet. Eine mögliche Ursache ist auch hierfür die unzureichende Laserleistung. Diese ist insbesondere dann relevant, wenn für eine Dissoziation aus dem bei diesen Wellenlängen angeregten Zustand ein zweites Photon benötigt wird.

Die Verwendung der He-TAG-Apparatur (vgl. Kapitel 10) erlaubt es, gespeicherte Ionen mit mehreren Laserspulen wechselwirken zu lassen. Deshalb wurde an dieser für das Bromkresolgründianion ein kryogenes Photodissoziationsspektrum ohne Heliummarkierung aufgenommen. Die Analytlösung wurde hierzu analog zur Thymolblaulösung hergestellt. Die Dianionen wurden bei einer durchschnittlichen Falltemperatur von 3,7 K gespeichert und es wurde zunächst ein Übersichtsspektrum mit einer Schrittweite von 0,2 nm für den Wellenlängenbereich von 410 nm bis 709 nm aufgenommen. Dies entspricht dem Wellenlängenbereich des Signal-Strahls des verwendeten OPOs. Für jede Wellenlänge wurden dabei zehn Einzelmessungen bei der maximalen Laserleistung aufgenommen. Das resultierende Spektrum ist in Abbildung 15.5 zu sehen.

Im Gegensatz zu dem Raumtemperaturgasphasenspektrum des Thymolblaus kann bei niedrigen Wellenlängen über 410 nm nur eine Ionendepletion von etwa 5 % beobachtet werden. Dabei ist zu beachten, dass die eingespeiste Laserleistung im kryogenen Experiment zu diesem Zeitpunkt etwa sechsmal so hoch war und 13 Laserpulse verwendet wurden. Gemäß der Lösungsmittelspektren ist außerdem für das Bromkresolgrün die Anregung des zweiten elektronisch angeregten Zustands bei höheren Wellenlängen als beim Thymolblau zu erwarten. Es kann davon ausgegangen werden, dass diese Gegebenheiten von dem Temperatureinfluss, der zu einer Verschmälerung der Bande führt, überkompensiert werden und deshalb erst im UV-Bereich eine deutliche Absorption detektierbar ist. Eine derartige

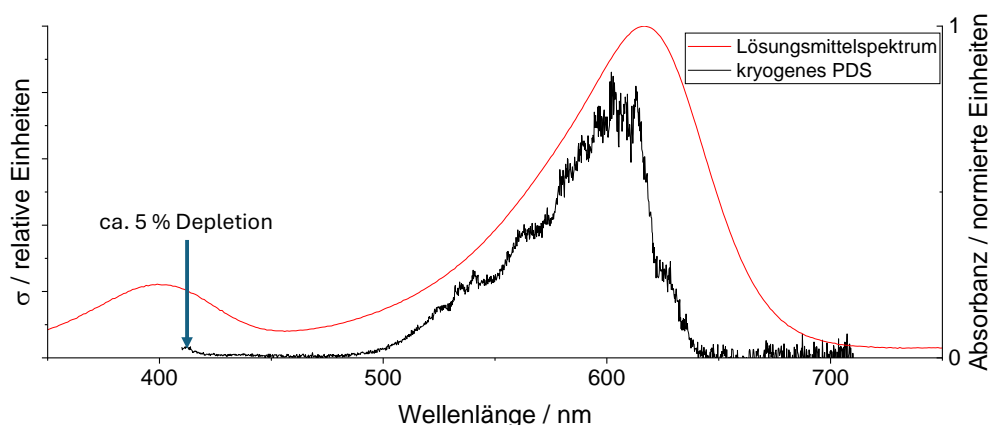


Abbildung 15.5.: Kryogenes Übersichtsspektrum von unmarkierten Bromkresolgrün<sup>2-</sup>-Ionen bei maximaler Laserleistung. Die Auswertung erfolgte unter der Annahme eines Ein-Photonen-Prozesses. Zu sehen ist außerdem das Lösungsmittelspektrum. Die Laserleistung war nicht ausreichend, um die Absorption nahe am UV abzubilden.

Messung erfordert die Neuausrichtung des Lasers, da Licht unterhalb von 410 nm mit einem SFG erzeugt wird und sich somit die Strahlgeometrie ändert. Weil die zur Verfügung stehende Messzeit an der Apparatur beschränkt war, lag der Fokus in dieser Arbeit auf Messungen oberhalb 410 nm.

Im Gegensatz zu der Absorptionsbande im UV kann die Bande um 610 nm vollständig mit dem Signal-Strahl des verwendeten OPOs untersucht werden. Deshalb wurde anschließend ein Spektrum mit einer kleineren Schrittweite von 0,05 nm im Bereich von 500 nm bis 660 nm zur genaueren Betrachtung dieser Absorption aufgenommen. Dabei wurden für jede Wellenlänge jeweils zwei Einzelmessungen aufgenommen. Das resultierende Spektrum ist in Abbildung 15.6 im Vergleich mit dem aufgenommenen Lösungsmittelspektrum zu sehen. Darunter ist zusätzlich das berechnete Anregungsspektrum (siehe Unterabschnitt 15.1.3) aufgetragen. Die Auswertung erfolgt auf der Annahme eines Ein-Photonenprozesses und  $\alpha = 1$ , weil für die Absorption keine Messung der Laserleistungsabhängigkeit möglich war, da auch mit maximaler Laserleistung keine vollständige Depletion erreicht werden konnte. Im Gegensatz zur Raumtemperaturmessung von Thymolblau<sup>2-</sup> (vgl. Abbildung 15.4) ist in diesem Spektrum die Anregung des  $S_1$ -Zustands deutlich sichtbar. Dies ist vermutlich auf die deutlich niedrigere Photonenmenge im Raumtemperaturexperiment zurückzuführen und nicht auf den Temperaturunterschied zwischen den beiden Experimenten. Das Dissoziationsmaximum befindet sich bei 610 nm.

Auffällig ist weiterhin, dass das Dissoziationsfeature trotz niedriger Temperaturen sehr breit ist. Die Absorptionsbande ist im Vergleich zur Messung in Lösung leicht blauverschoben ( $\Delta\lambda \approx 7 \text{ nm} \equiv 185 \text{ cm}^{-1} \equiv 0,02 \text{ eV}$ ) und etwas schmaler, ähnelt dieser aber sehr stark.

Neben dem kryogenen Photodissoziationsspektrum konnte auch ein erstes Spektrum der mit Helium markierten Dianionen aufgenommen werden. Hierzu wurde die durchschnittliche Falltemperatur durch Reduzierung des eingepulsten Heliums auf 3,4 K abgesenkt. So

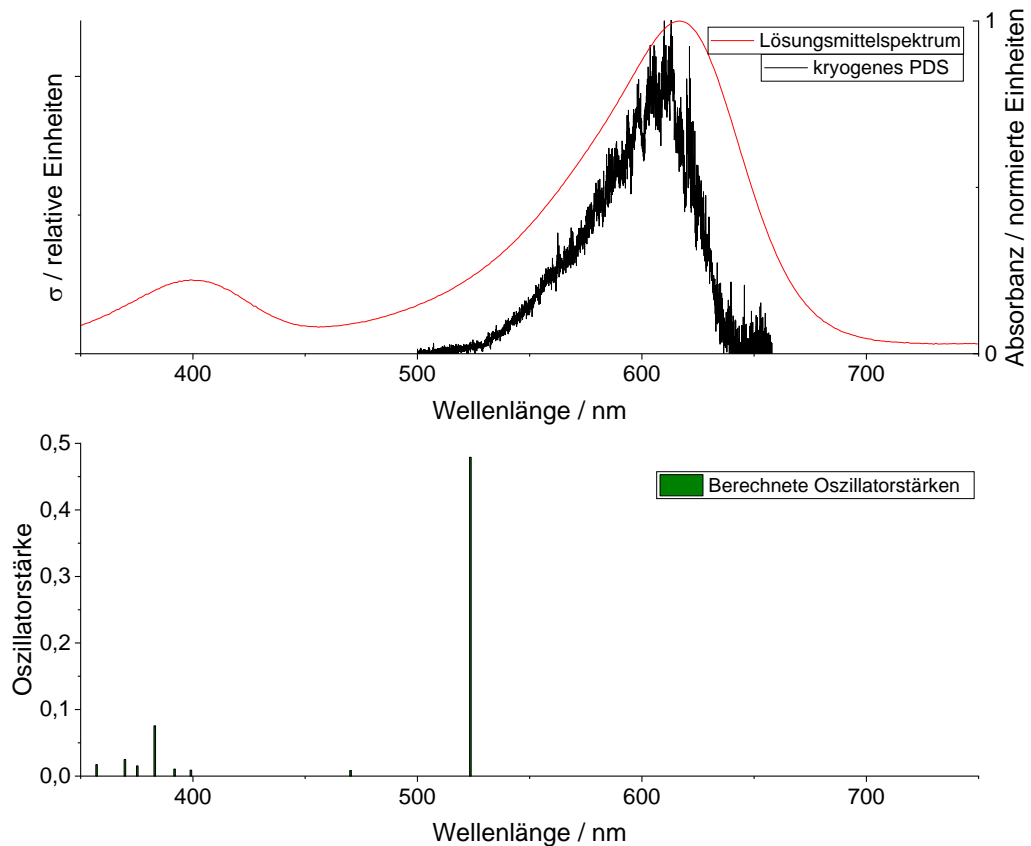


Abbildung 15.6.: Kryogenes Photodissoziationsspektrum von unmarkierten Bromkresolgrün<sup>2-</sup>-Ionen. Die Auswertung erfolgte unter der Annahme eines Ein-Photonen-Prozesses. Zu sehen sind außerdem das Lösungsmittelspektrum und das berechnete Anregungsspektrum.

konnten etwa 10 % der Mutterionen mit einem Heliumatom markiert werden. Zur Aufnahme des Spektrums wurde die Wellenlänge mit einer Schrittweite von 0,02 nm im Bereich 500 nm bis 660 nm verstellt und pro Wellenlänge zehn Einzelmessungen durchgeführt. Im Verlauf der Messung nahm die Zahl der markierten Ionen von etwa 300 pro Messzyklus auf etwa 100 ab, wodurch die Messungen bei höheren Wellenlängen ein schlechteres Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufwiesen.

Das resultierende Spektrum ist unter Annahme eines Ein-Photonen-Prozesses in Abbildung 15.7 im Vergleich mit dem kryogenen Spektrum der Mutterionen dargestellt. Auffällig ist, dass beide Spektren eine außerordentlich gute Übereinstimmung sowohl in Bezug auf ihre Position als auch auf ihre bestimmten Querschnitte aufweisen. Für die Messung des Spektrums der markierten Spezies betrug die verwendete Laserleistung nur etwa 20 % im Vergleich zur kryogenen Messung des Mutterions. Eine Übereinstimmung der Absorptionsquerschnitte bei unterschiedlichen Laserleistungen legt die Vermutung nahe, dass die Annahme eines Ein-Photonen-Prozesses korrekt ist und dass das Helium keine große Auswirkung auf den Dissoziationsprozess hat. Für eine tiefergehende Studie des

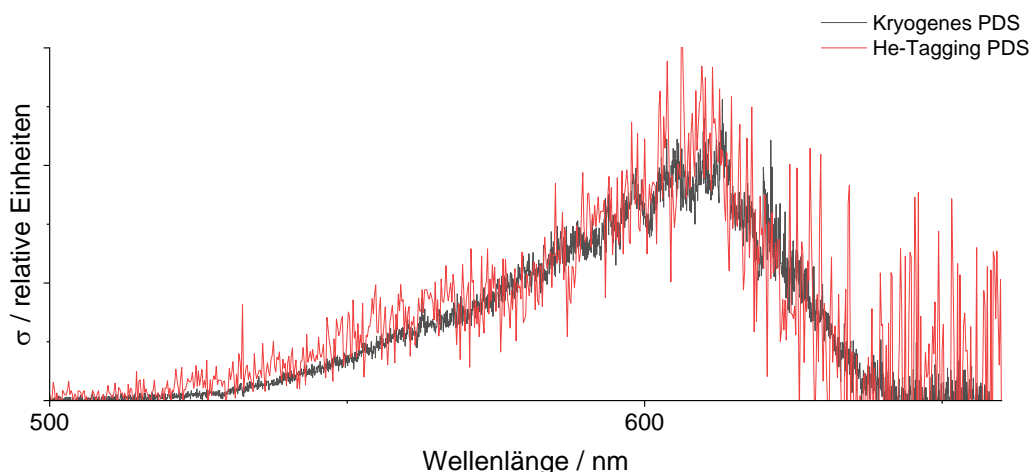


Abbildung 15.7.: Photodissoziationspektrum des einfach mit Helium markierten Bromkresolgrün<sup>2-</sup> im Vergleich mit der unmarkierten Spezies. Die Auswertung erfolgte unter der Annahme eines Ein-Photonen-Prozesses. Zum Vergleich ist auch das zuvor vorgestellte kryogene Spektrum dargestellt.

Verhaltens der markierten Spezies ist es notwendig, tiefere Fallentemperaturen ( $\approx 3$  K) zu erreichen, wie es bereits in früheren Arbeiten<sup>[10]</sup> möglich war, um die Anzahl der markierten Ionen zu erhöhen.

### 15.1.3. Berechnete TDDFT-Spektren der Farbstoffdianionen

Für die untersuchten Farbstoffdianionen wurden mit DFT-Rechnungen Strukturen optimiert. Als Ausgangsstrukturen dienten die mit Chemdraw<sup>TM</sup> erstellten Strukturformeln, bei denen jeweils ein Proton an beiden Hydroxylgruppen entfernt wurde. Zur Verfeinerung der Geometrie wurde zunächst eine Strukturoptimierung mit dem Basissatz def2-SVP<sup>[70]</sup> und dem B3LYP-Funktional<sup>[58–63]</sup> durchgeführt. Dazu wurde das *jobex*-Skript im Programmpaket TURBOMOLE verwendet. Dabei ließ sich für alle untersuchten Ionen eine Minimumsstruktur mit geöffnetem Ring finden. Ausgehend von den gefundenen Strukturen wurde eine verfeinerte Geometrieoptimierung mit dem größeren Basissatz def2-TZVP<sup>[70]</sup> durchgeführt, wobei das Funktional B3LYP beibehalten wurde. Anschließend wurden für alle Dianionen zunächst Schwingungsspektren (*aoforce*) berechnet. Schließlich konnten elektronische Anregungsspektren (*escf*) durch Anwendung der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie berechnet werden. Für diese wurden jeweils 150 Übergänge berechnet. Die berechneten Übergänge im Bereich von 250 nm bis 550 nm sind in Abbildung 15.8 dargestellt. Mit TDDFT berechnete Anregungsenergien weisen für Valenzelektronen typischerweise eine Genauigkeit von etwa 0,5 eV auf.<sup>[112]</sup> Sie werden deshalb typischerweise auf einen gemessenen Übergang skaliert, um den relativen Vergleich mehrerer Absorptionen zu ermöglichen.

Für alle berechneten sulfonsäurehaltigen Dianionen liegt die Anregung in den S<sub>1</sub>-Zustand im sichtbaren Bereich und weist die höchste Oszillatorstärke auf. Lediglich für das Phenolphthalein stellt die Anregung mit der größten Oszillatorstärke nicht den Übergang

in den  $S_1$  dar, der bei 470,0 nm angeregt wird. Hier stellt die beobachtete Absorptionsbande im Lösungsmittelspektrum eine Kombination der beiden berechneten Anregungen dar. Die Absorptionsbande im nahen UV kommt für alle Dianionen durch mehrere elektronische Anregungen zustande, die energetisch nahe beisammenliegen und eine relativ geringe Oszillatorstärke aufweisen. Bei der Betrachtung der berechneten Anregungen fällt auf, dass

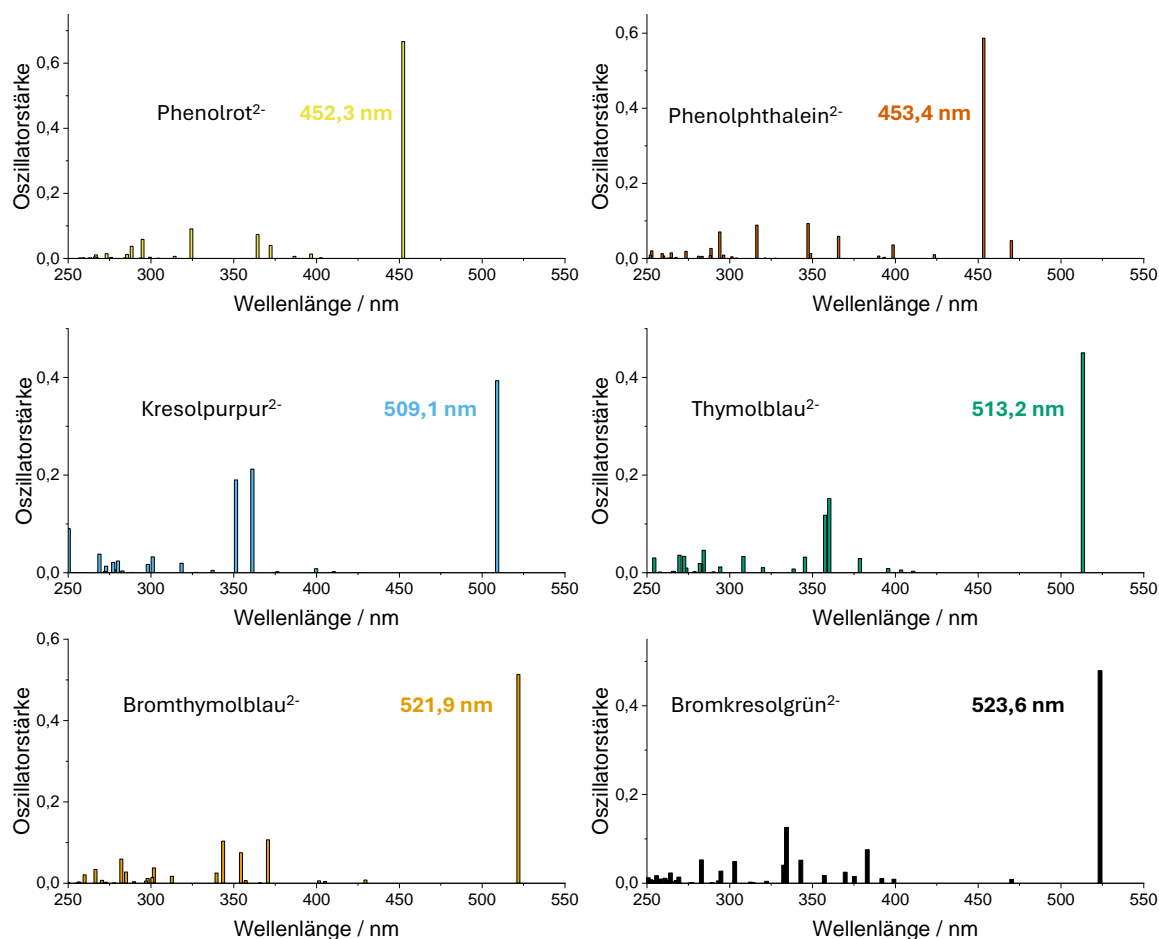


Abbildung 15.8.: Berechnete elektronische Anregungsspektren der untersuchten Farbstoffdianionen. DFT-Rechnungen wurden mit def2-TZVP-Basissatz<sup>[70]</sup> und dem Funktional B3LYP<sup>[58–63]</sup> durchgeführt. Die stärkste Absorption ist jeweils markiert.

die Absorptionen mit der größten Oszillatorstärke für alle Farbstoffe im Vergleich zu den Lösungsmittelspektren blauverschoben sind. Dies ist auf die Genauigkeit der Berechnung von Anregungsenergien mit der TDDFT-Methode zurückzuführen.

Die Verschiebung des Absorptionsmaximums durch das Lösungsmittel ließ sich für das Bromkresolgrün aus dem Vergleich mit dem kryogenen Photodissoziationsspektrum bestimmen, und ist mit 0,02 eV deutlich kleiner als der DFT-Fehler. Schwingungsanregungen des angeregten Zustands werden in der DFT-Rechnung nicht berücksichtigt und führen zur Verbreiterung der aufgenommenen Banden. Die tatsächlichen 0 – 0-Übergänge (also der Übergang von Schwingungsgrundzustand zu Schwingungsgrundzustand) liegen in

Tabelle 15.1: Vergleich der berechneten und gemessenen intensivsten Anregungen der untersuchten Farbstoffdianionen. Phenolrot und Phenolphthalein weisen eine ungewöhnlich große Abweichung von der Berechnung auf. Die relative Anordnung der Ionen wird von der Rechnung richtig vorhergesagt, die Abstände sind aber kleiner als in der Messung.

	Phenolphthalein <sup>2-</sup>	Phenolrot <sup>2-</sup>	Kresolpurpur <sup>2-</sup>	Thymolblau <sup>2-</sup>	Bromthymolblau <sup>2-</sup>	Bromkresolgrün <sup>2-</sup>
Wellenlänge Lösung / nm	552	559	578	598	617	617
Wellenlänge Gasphase / nm	Nicht gemessen	Nicht gemessen	Nicht gemessen	Nicht gemessen	Nicht gemessen	610
Wellenlänge berechnet / nm	453,4	452,3	509,1	513,2	521,9	523,6
Übergangsenergie Lösung / eV	2,25	2,22	2,15	2,07	2,01	2,01
Übergangsenergie Gasphase / eV	Nicht gemessen	Nicht gemessen	Nicht gemessen	Nicht gemessen	Nicht gemessen	2,03
Übergangsenergie berechnet / eV	2,73	2,74	2,44	2,42	2,38	2,37



den gemessenen Spektren an der niederenergetischen Flanke des Absorptionsfeatures und lassen sich nicht exakt bestimmen.

In Tabelle 15.1 sind die Messungen und Berechnungen zusätzlich in Form der Anregungsenergien verglichen. Bei der Betrachtung der Anregungsenergien fällt auf, dass die relative Anordnung der Dianionen von der Rechnung richtig abgebildet wird. Die berechneten Anregungen für die Phenolphthalein- und Phenolrot-Rechnungen weichen stärker von den Messungen ab, als bei der Annahme eines typischen Fehlers von 0,5 eV erwartet wird. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung ist, dass die Absorptionen für diese beiden Ionen stärker durch das Lösungsmittel beeinflusst werden. Zur weiteren Untersuchung sollte für eines der beiden Ionen ein Photodissoziationsspektrum aufgenommen werden. Die berechneten Anregungsenergien der übrigen vier Dianionen liegen im erwarteten Fehlerbereich.

## 15.2. Photoelektronenspektren

Für die Farbstoffdianionen mit Schwefelheterocyclus sind Photoelektronenspektren bei drei unterschiedlichen Wellenlängen (210 nm, 240 nm und 270 nm) aufgenommen worden, um ADE, VDE und Höhe der RCB zu bestimmen. Für das Phenolrotdianion liegt lediglich ein Spektrum bei 240 nm vor, da es nach dieser Messung nicht mehr möglich war, ein stabiles Ionensignal zu erhalten. Für das Phenolphthalein konnten in der Gasphase keine Dianionen beobachtet werden. Eine Messung des Photoelektronenspektrums war deshalb nicht möglich. Aus den aufgenommenen Spektren ließen sich nicht für alle Farbstoffe Coulomb-Barrieren gemäß der in Kapitel 6 erläuterten Prozedur bestimmen, da für einige Ionen kein eindeutig abgeschnittenes Feature vorlag. Die Analytlösungen wurden für alle untersuchten Dianionen auf die gleiche Weise hergestellt. Etwa 1 mg der Analytsubstanz wurde in 50 µL 1 M Natronlauge gelöst und anschließend mit 1950 µL Acetonitril überschichtet. Mit einem Vortexer wurden die Dianionen in die Acetonitrilphase extrahiert, die anschließend als Analytlösung verwendet wurde. Als Ionenquelle kam für alle Farbstoffdianionen die ESI-Quelle am TIMS-Tunnel zum Einsatz, da hier im Vergleich zur Driftzelle deutlich höhere Signalintensitäten beobachtet werden konnten.

### 15.2.1. Phenolrot

Für das Phenolrotdianion liegt ein Photoelektronenspektrum bei einer Anregungswellenlänge von 240 nm vor. Es wurde über 240 Minuten aufgenommen, wobei ein Drittel der Zeit für die Hintergrundmessung aufgewendet wurde (40 s : 20 s-Messung). Das Spektrum ist in Abbildung 15.9 sowohl gegen die kinetische Energie als auch gegen die Übergangsenergie  $\Delta E$  aufgetragen. In dem Spektrum sind zwei breite Banden zu beobachten, die im Folgenden für alle Farbstoffe die Bezeichnung B und C tragen. Mit A ist der Energiewert markiert, an dem die ADE abgelesen wird. Die Auftragung gegen die kinetische Energie in Abbildung 15.9 (a) dient der Illustration der Schwierigkeit einer Bestimmung der langsamsten Elektronen, wie sie zur Berechnung der RCB nötig wäre. Langsame Elektronen des Absorptionsfeatures C überschneiden sich mit Hintergrundelektronen, wodurch eine exakte Bestimmung deren Energie unmöglich ist. Weiterhin ist für eine Bestimmung

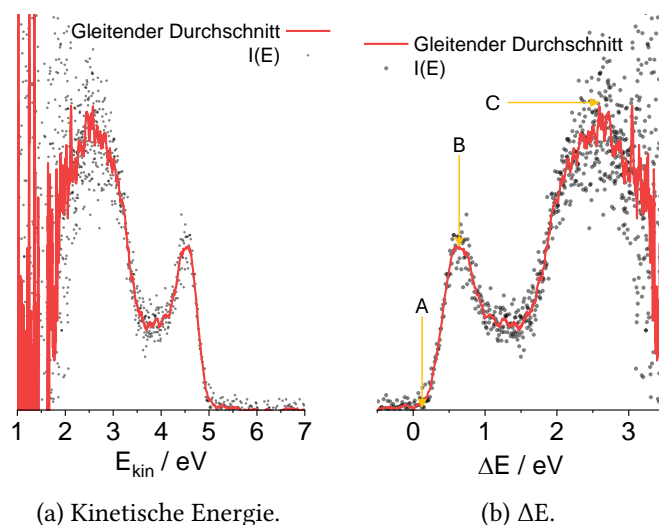


Abbildung 15.9.: Aufgenommenes Photoelektronenspektrum der Phenolrotdianionen bei einer Anregungswellenlänge von 240 nm. In (a) ist die kinetische Energie der Photoelektronen dargestellt. In (b) ist das Spektrum gegen  $\Delta E$  (vgl. Abschnitt 6.2) aufgetragen. Markiert sind die ADE (A), das Maximum der ersten (B) und der zweiten Bande (C). In rot ist der gleitende Durchschnitt über jeweils zehn Messpunkte zu sehen.

von VDE und RCB, wie in Abschnitt 6.2 dargelegt, der Vergleich zwischen Anregungen bei verschiedenen Wellenlängen nötig. Für Phenolrot<sup>2-</sup> wird dennoch eine VDE aus dem Maximum von B bestimmt, da die Bande bei den übrigen Dianionen bei einer Anregung von 240 nm vollständig abgebildet ist und daher davon ausgegangen werden kann, dass dies auch für das strukturähnliche Phenolrot gilt.

Aus dem aufgenommenen Spektrum ergibt sich für die ADE ein Wert von  $(0,10 \pm 0,20)$  eV. Der angegebene Messfehler setzt sich aus dem abgeschätzten Wert des Kalibrierungsfehlers (0,10 eV) und der Ablesegenauigkeit (0,10 eV) zusammen. Für das Maximum der Bande B lässt sich ein Energiewert von  $(0,65 \pm 0,20)$  eV bestimmen, der der VDE entspricht. Für die zweite Bande, bei der es sich um die Ablösung eines stärker gebundenen Elektrons handelt, lässt sich das Maximum als  $(2,60 \pm 0,20)$  eV ablesen. Ohne weitere spektroskopische Daten ist es nicht möglich, festzustellen, ob es sich dabei um die tatsächliche VDE für diesen Ablöseprozess handelt oder ob das Feature durch eine RCB abgeschnitten ist.

### 15.2.2. Kresolpurpur

Für das Kresolpurpurdianion konnten Photoelektronenspektren bei drei verschiedenen Anregungswellenlängen aufgenommen werden. Bei allen Messungen wurde ein Drittel der Messzeit für die Hintergrundmessung aufgewendet (40 s : 20 s-Messungen). Die Messung mit 210 nm wurde über 300, die mit 240 nm über 120 und die mit 270 nm über 270 Minuten aufgenommen. Die resultierenden Spektren sind gegen  $\Delta E$  aufgetragen in Abbildung 15.10 dargestellt. Wie beim Phenolrotdianion können im aufgezeichneten Spektrum zwei breite

Photoelektronenbanden beobachtet werden. Es ist zu beobachten, dass das Verhältnis der

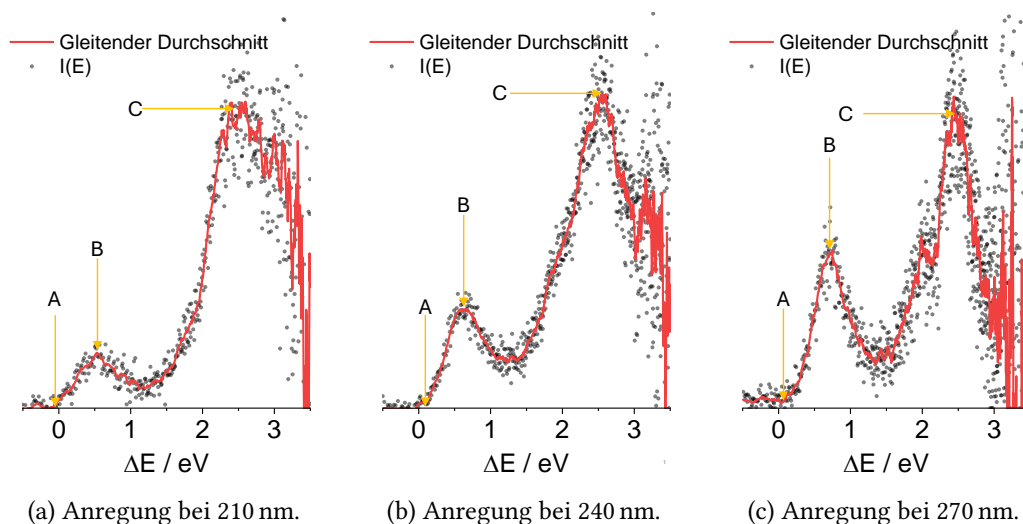


Abbildung 15.10.: Auftragung der Photoelektronenspektren der Kresolpurpurdianionen gegen  $\Delta E$  (vgl. Abschnitt 6.2). Markiert sind die ADE (A), das Maximum der ersten (B) und der zweiten Bande (C). In rot ist der gleitende Durchschnitt über jeweils zehn Messpunkte zu sehen.

Intensität der beiden Banden von der Anregungswellenlänge abhängig ist. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass die Bande C bei höheren Wellenlängen abgeschnitten ist und deshalb nicht bis zum Maximum abgebildet wird. Diese Interpretation wird durch die abnehmende Breite der Bande mit zunehmender Wellenlänge gestützt, die auf die RCB zurückzuführen ist. Aus den drei Spektren kann die ADE (Markierung A) bestimmt werden. Für die drei Wellenlängen ergeben sich leicht voneinander abweichende Werte von  $-0,05$  eV,  $0,10$  eV und  $0,05$  eV. Durch Mittelwertbildung erhält man daraus eine ADE von  $(0,03 \pm 0,20)$  eV für das Kresolpurpurdianion.

Aus der Position der Bande B lässt sich für die Ablösung des am schwächsten gebundenen Elektrons eine VDE bestimmen. Auch hier weichen die Werte für die drei Messungen mit  $0,55$  eV,  $0,65$  eV und  $0,70$  eV leicht voneinander ab. Als Mittelwert ergibt sich eine VDE von  $(0,63 \pm 0,20)$  eV.

Die Maximumsposition der Bande C kann bei den betrachteten Messungen als  $2,50$  eV,  $2,55$  eV und  $2,45$  eV bestimmt werden. Ohne weitere spektroskopische Daten bei niedrigeren Anregungswellenlängen kann nicht abschließend geklärt werden, ob es sich um eine vollständig abgebildete Bande handelt. Eine Mittelwertbildung ergibt eine Position bei  $(2,50 \pm 0,20)$  eV. Aus dem Spektrum bei der höchsten Anregungswellenlänge lässt sich die RCB durch das Betrachten der langsamsten Elektronen als  $(1,60 \pm 0,40)$  eV gemäß Gleichung 6.8 abschätzen. Der größere absolute Fehler ist auf die verringerte Ablesegenauigkeit durch Hintergrundelektronen zurückzuführen. Die entsprechende Auftragung der kinetischen Energie ist Abbildung A.17 zu entnehmen.

## 15.2.3. Thymolblau

Für das Thymolblaudianion konnten Photoelektronenspektren bei drei verschiedenen Anregungswellenlängen aufgenommen werden. Bei allen Messungen wurde ein Drittel der Messzeit für die Hintergrundmessung aufgewendet (40 s : 20 s-Messungen). Die Messung mit 210 nm wurde über 180, die mit 240 nm über 90 und die mit 270 nm über 210 Minuten aufgenommen. Die resultierenden Spektren sind gegen  $\Delta E$  aufgetragen und in Abbildung 15.11 dargestellt. Auch das Thymolblauspektrum weist zwei breite Photoelektronenbanden auf.

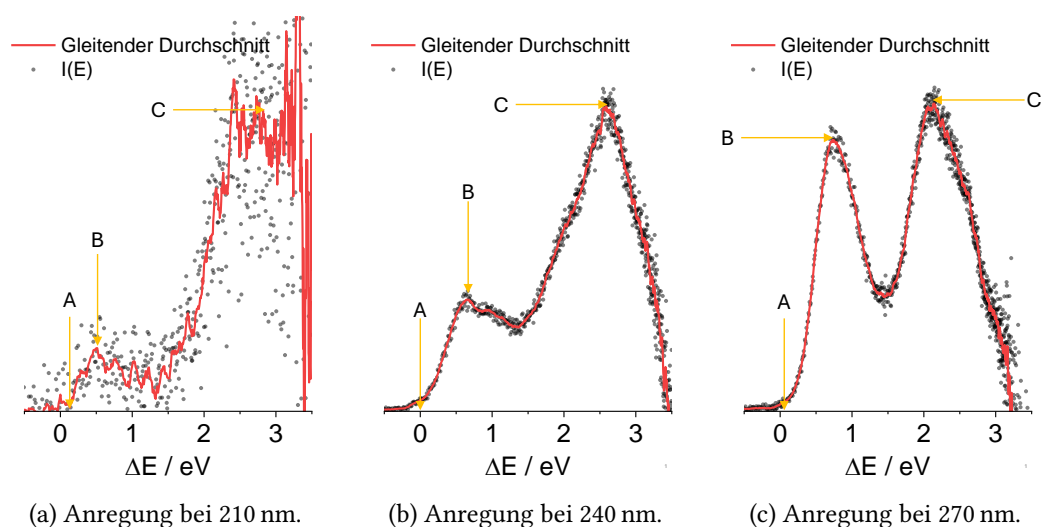


Abbildung 15.11.: Auftragung der Photoelektronenspektren der Thymolblaudianionen gegen  $\Delta E$  (vgl. Abschnitt 6.2). Markiert sind die ADE (A), das Maximum der ersten (B) und der zweiten Bande (C). In rot ist der gleitende Durchschnitt über jeweils zehn Messpunkte zu sehen.

Die bereits für das Kresolpurpur beobachtete Veränderung der Intensitätsverhältnisse der beiden Banden mit der Anregungswellenlänge ist für Thymolblau ausgeprägter, so dass bei einer Anregungswellenlänge von 270 nm zwei Banden mit vergleichbarer Intensität beobachtet werden können.

Analog zu den vorherigen Messungen können aus den Einzelmessungen Werte für die ADE bestimmt und aus diesen ein Mittelwert gebildet werden. Die beobachteten Messwerte für das Thymolblaudianion betragen 0,10 eV, 0,00 eV und 0,05 eV, woraus sich eine ADE von  $(0,05 \pm 0,20)$  eV ergibt. Die VDE für die Ablösung des am schwächsten gebundenen Elektrons kann aus der Position des Maximums von Bande B abgelesen werden. Für die drei aufgenommenen Spektren ergeben sich 0,50 eV, 0,65 eV und 0,75 eV. Die Bestimmung der Position bei einer Anregungswellenlänge von 210 nm ist im aufgenommenen Spektrum aufgrund der niedrigen Elektronenzahl und der daraus resultierenden Form der Bande nur unzulänglich möglich. Für den Wert der VDE wird deshalb nur aus den übrigen beiden Spektren ein Mittelwert gebildet, woraus sich ein Wert von  $(0,70 \pm 0,20)$  eV ergibt. Die Position des Maximums der Bande C verschiebt sich mit zunehmender Anregungswel-

lenlänge nach links. Dieses Verhalten ist mit der Existenz einer RCB erklärbar, die das Photoelektronensignal abschneidet. Die tatsächliche Maximumposition lässt sich deshalb nicht bestimmen. Die abgelesenen Werte betragen 2,80 eV, 2,60 eV und 2,10 eV.

Ein Wert für die Höhe der RCB lässt sich nach dieser Argumentation aus der kinetischen Energieverteilung der Elektronen bei Anregung mit 270 nm ermitteln. Diese ist im Anhang in Abbildung A.18 dargestellt. Für die RCB ergibt sich daraus ein Wert von  $(1,35 \pm 0,20)$  eV. Im Gegensatz zur Messung des Kresolpurpurs traten bei der Aufnahme dieses Spektrums deutlich weniger Hintergrundelektronen im betrachteten Bereich auf, sodass der Ablesefehler nur 0,10 eV beträgt.

#### 15.2.4. Bromthymolblau

Für das Bromthymolblaudianion konnten Photoelektronenspektren bei drei verschiedenen Anregungswellenlängen aufgenommen werden. Bei allen Messungen wurde ein Drittel der Messzeit für die Hintergrundmessung aufgewendet (40 s : 20 s-Messungen). Die Messung mit 210 nm wurde über 200 Minuten, die mit 240 nm über 100 Minuten und die mit 270 nm ebenfalls über 100 Minuten aufgenommen. Die resultierenden Spektren sind gegen  $\Delta E$  aufgetragen und in Abbildung 15.12 dargestellt. Wie die zuvor betrachteten Farbstoffdianionen weist das Bromthymolblaudianion zwei breite Photoelektronenbanden auf. Die gemessenen Spektren besitzen das beste Signal-zu-Rausch-Verhältnis, da für Bromthymolblau<sup>2-</sup> an der verwendeten Apparatur die höchste Ionenintensität erreicht werden konnte. Ähnlich wie beim Thymolblau liegen auch bei den Bromthymolblau-

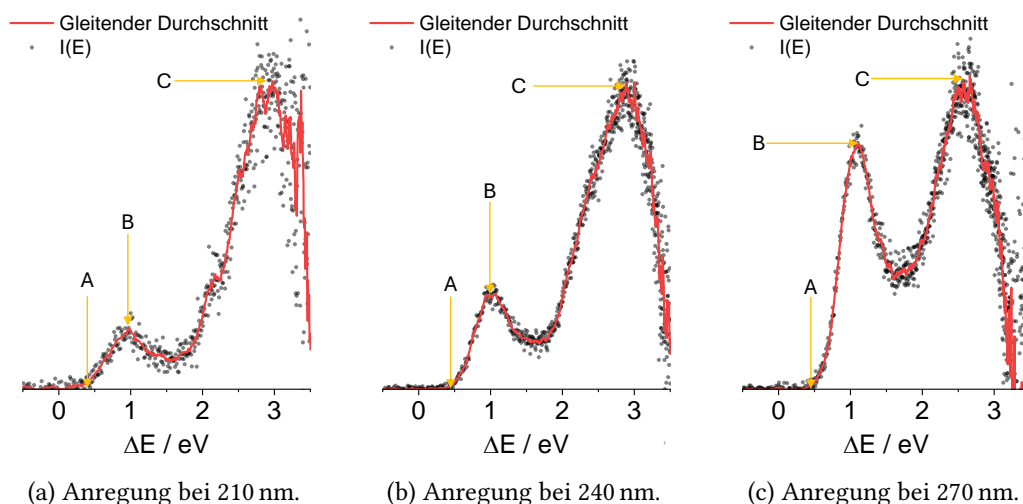


Abbildung 15.12.: Auftragung der Photoelektronenspektren der Bromthymolblaudianionen gegen  $\Delta E$  (vgl. Abschnitt 6.2). Markiert sind die ADE (A), das Maximum der ersten (B) und der zweiten Bande (C). In rot ist der gleitende Durchschnitt über jeweils zehn Messpunkte zu sehen.

dianionen bei einer Anregungswellenlänge von 270 nm beide beobachteten Banden mit

vergleichbarer Intensität vor. Auch hier ist dies auf eine durch die RCB abgeschnittene Bande C zurückzuführen.

Aus den drei Spektren lässt sich für das Bromthymolblaudianion eine ADE von  $(0,43 \pm 0,20)$  eV durch Mittelwertbildung aus den Einzelmessungen (0,40 eV, 0,45 eV und 0,45 eV) bestimmen. Die VDE für das am schwächsten gebundene Elektron lässt sich aus der Maximumposition der Bande B ablesen. Für sie ergibt sich ein Wert von  $(1,03 \pm 0,20)$  eV aus den drei Einzelwerten 1,00 eV, 1,00 eV und 1,10 eV.

Das Maximum der Bande C lässt sich nur aus den Spektren (a) und (b) bestimmen, da sie in (c) abgeschnitten vorliegt. Die Maximumpositionen sind 2,95 eV, 2,90 eV und 2,60 eV, was unter Ausschluss des letzten Wertes einen Mittelwert von  $(2,93 \pm 0,20)$  eV für die VDE dieses Elektrons ergibt.

Aus der kinetischen Energieverteilung der Photoelektronen bei der Anregung mit einer Wellenlänge von 270 nm, die in Abbildung A.19 im Anhang dargestellt ist, lässt sich die Höhe der RCB als  $(1,30 \pm 0,20)$  eV bestimmen.

### 15.2.5. Bromkresolgrün

Für das Bromkresolgründianion konnten Photoelektronenspektren bei drei verschiedenen Anregungswellenlängen aufgenommen werden. Bei allen Messungen wurde ein Drittel der Messzeit für die Hintergrundmessung aufgewendet (40 s : 20 s-Messungen). Die Messung mit 210 nm wurde über 180 Minuten, die mit 240 nm über 360 Minuten und die mit 270 nm über 255 Minuten aufgenommen. Die resultierenden Spektren sind gegen  $\Delta E$  aufgetragen und in Abbildung 15.13 dargestellt.

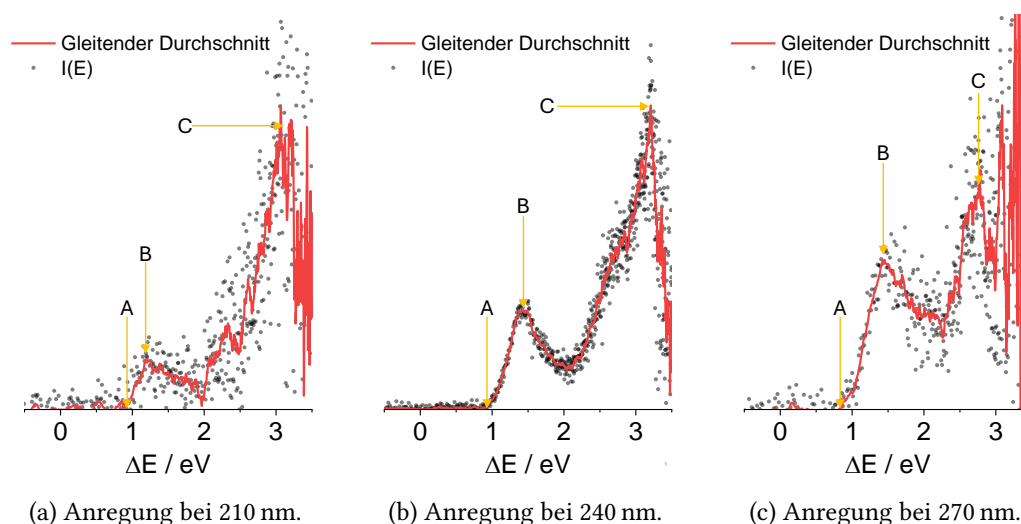


Abbildung 15.13.: Auftragung der Photoelektronenspektren der Bromkresolgründianionen gegen  $\Delta E$  (vgl. Abschnitt 6.2). Markiert sind die ADE (A), das Maximum der ersten (B) und der zweiten Bande (C). In rot ist der gleitende Durchschnitt über jeweils zehn Messpunkte zu sehen.

Aus den Spektren lässt sich die ADE als 0,90 eV, 0,95 eV und 0,85 eV ablesen, was im Mittel einen Wert von  $(0,90 \pm 0,20)$  eV ergibt. Die ADE ist damit für das Bromkresolgrün für alle untersuchten Farbstoffe am größten. Eine Bestimmung der VDE für den Ablöseprozess des äußersten Elektrons ist aus den Maximumpositionen der Bande B in den Spektren (b) und (c) möglich. Das Spektrum (a) weist in diesem Bereich nur wenige Photoelektronen auf, wodurch die Bestimmung des Maximums erschwert wird. Es lassen sich die Werte 1,20 eV, 1,45 eV und 1,45 eV ablesen, woraus sich unter Vernachlässigung des ersten Wertes eine VDE von  $(1,45 \pm 0,20)$  eV ergibt. Das Maximum der Bande C liegt in den drei Messungen bei 3,10 eV, 3,20 eV und 2,80 eV. Das verschobene Maximum in Spektrum (c) weist auf den Einfluss der RCB hin, deren Höhe aufgrund des starken Hintergrundrauschens in dieser Messung nicht bestimmt werden kann. Durch Mittelwertbildung aus den ersten beiden Spektren lässt sich die VDE für den Ablöseprozess, der zu Bande C führt, als  $(3,15 \pm 0,20)$  eV bestimmen.

### 15.2.6. Vergleich mit DFT-Rechnungen

Um die VDE und die ADE zu bestimmen, sind ausgehend von den optimierten Dianionsstrukturen die entstehenden Monoanionen berechnet worden. Hierzu kann die Ladung der berechneten Ionen um eins reduziert werden, sodass das radikale Monoanion in der Struktur des Dianions ( $\cdot A_{\text{Dianion}}^-$ ) betrachtet wird. Berechnet man nun dessen DFT-Energie und vergleicht sie mit der des Dianions, entspricht die Differenz in erster Näherung der VDE:

$$E_{\text{el}}(A^{2-}) - E_{\text{el}}(\cdot A_{\text{Dianion}}^-) = \text{VDE}. \quad (15.1)$$

Die Berechnung der ADE gelingt, indem an dem erhaltenen Monoanion erneut eine Strukturoptimierung durchgeführt wird. Daraus ergibt sich  $\cdot A_{\text{optimiert}}^-$ , aus dessen DFT-Energie es möglich ist, den Energieunterschied der Schwingungsgrundzustände der beiden Ionen zu bestimmen:

$$E_{\text{el}}(A^{2-}) - E_{\text{el}}(\cdot A_{\text{optimiert}}^-) = \text{ADE} = \text{EA}(\cdot A^-). \quad (15.2)$$

Die auf diese Weise erhaltene ADE entspricht der ElektronenAffinität (EA) des radikalen Monoanions, also der Energie, die bei der Aufnahme eines Elektrons



frei wird. Die Ergebnisse der Berechnungen sind zusammen mit den gemessenen Energiegrößen in Tabelle 15.2 zusammengefasst. Das verwendete Modell sagt in allen betrachteten Systemen zu große Werte für die ADE und zu kleine Werte für die VDE voraus. Dadurch wird auch die Differenz zwischen ADE und VDE unterschätzt. Die relativen Abstände der VDE und der ADE zwischen den verschiedenen Dianionen werden hingegen gut von den Rechnungen abgebildet.

Betrachtet man alle untersuchten Farbstoffe, fällt auf, dass sowohl ADE als auch VDE nur unwesentlich durch die zusätzlichen Alkylreste in den größeren Dianionen beeinflusst werden. Die Dianionen des Phenolrots, Kresolpurpurs und Thymolblaus sind in der Gasphase nur etwas stabiler als die durch Elektronenabspaltung entstehenden Radikalmmonoanionen. Das Hinzufügen von Bromidresten an die Phenylgruppen im Bromthymolblau

Tabelle 15.2.: Vergleich der berechneten und gemessenen Übergangsenergien bei den Farbstoff-Photoelektronenspektren. Die Rechnungen sind gemäß Unterabschnitt 15.2.6 durchgeführt worden. Dabei wurde das Funktional B3LYP<sup>[58–63]</sup> und der Basissatz def2-TZVP<sup>[70]</sup> für alle Atome verwendet. Die gemessenen Übergangsenergien lassen sich den vorherigen Kapiteln entnehmen.

	Phenolphthalein <sup>2-</sup>	Phenolrot <sup>2-</sup>	Kresolpurpur <sup>2-</sup>	Thymolblau <sup>2-</sup>	Bromthymolblau <sup>2-</sup>	Bromkresolgrün <sup>2-</sup>
ADE gemessen / eV	Nicht gemessen	0,10 ± 0,20	0,03 ± 0,20	0,05 ± 0,20	0,43 ± 0,20	0,90 ± 0,20
ADE berechnet / eV	0,29	0,47	0,42	0,41	0,82	1,15
VDE gemessen / eV	Nicht gemessen	0,65 ± 0,20	0,63 ± 0,20	0,70 ± 0,20	1,03 ± 0,20	1,45 ± 0,20
VDE berechnet / eV	0,48	0,62	0,56	0,55	0,96	1,29
Position Bande C / eV	Nicht gemessen	2,60 ± 0,20	2,50 ± 0,20	Nicht bestimmbar	2,93 ± 0,20	3,15 ± 0,20
RCB gemessen / eV	Nicht gemessen	Nicht bestimmbar	1,60 ± 0,40	1,35 ± 0,20	1,30 ± 0,20	Nicht bestimmbar



und Bromkresolgrün stabilisiert die Dianionen gegen Elektronenverlust um etwa 0,2 eV pro Bromsubstituent.

Die repulsive Coulomb-Barriere ändert sich beim Übergang von Thymolblau zu Bromthymolblau nur unwesentlich. Ein größerer Sprung, der aber immer noch im Rahmen der Messungenauigkeit liegt, ist zwischen Kresolpurpur und Thymolblau zu beobachten. Eine mögliche Erklärung für das Absinken der RCB ist die größere räumliche Ausdehnung des Thymolblaus. Für eine abschließende Interpretation des Verlaufs der RCBs ist es nötig, Barrierenhöhen für die übrigen Dianionen zu bestimmen und diese innerhalb der Reihe zu vergleichen. Hierzu können Messungen bei höheren Anregungswellenlängen durchgeführt werden.

Für das Phenolphthalein liegt die berechnete ADE unter der für die anderen Farbstoffe. Geht man davon aus, dass die Rechnung die ADE in ähnlichem Maße überschätzt, wäre das Dianion in der Gasphase metastabil gegenüber Elektronenverlust (negative ADE). In Kombination mit der niedrigen RCB, die bei den übrigen Dianionen beobachtet wird, bietet dies einen Erklärungsansatz dafür, dass das Dianion in der Gasphase nicht nachgewiesen werden konnte.



## **Teil IV.**

### **Zusammenfassung und Ausblick**



## 16. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die sogenannte Mobil 2 Apparatur<sup>[71]</sup> verwendet, um isolierte molekulare Multianionen in der Gasphase zu untersuchen. Dabei handelt es sich um eine Vakuumanlage, die sowohl die Massenselektion über Quadrupolmassenfilter als auch die Isomerenselektion über zwei verschiedene Ionenmobilitätsspektrometrische Methoden erlaubt. Selektierte Ionen können dann mit Photodissoziationsspektroskopie auf ihr Absorptions- und Fragmentationsverhalten untersucht werden. Zusätzlich erlaubt ein Flugzeitphotoelektronenspektrometer die Untersuchung der Bindungssituation der Elektronen in den betrachteten Ionen.

Als apparative Weiterentwicklung wurde zunächst ein neues Lasersystem von EKSPLA in den Messablauf integriert. Durch einen OPO und zusätzliche Kristalle zur Photonenmischung stellt es Licht mit Wellenlängen von 210 nm bis 2000 nm zur Verfügung. Zusätzlich zur Anwendung als Lichtquelle für die Photodissoziationsspektroskopie wurde dadurch erstmals die Aufnahme von Photoelektronenspektren bei Wellenlängen, die von den Frequenzvervielfachten des bisher verwendeten Nd:YAG-Lasers abweichen, möglich. Gleichzeitig zeigte das neue Lasersystem auch für die schon vorher zugänglichen Wellenlängen 213 nm und 266 nm deutlich höhere Photoelektronenausbeuten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden weiterhin die etablierten Messprozeduren, die für beide spektroskopischen Methoden keine einwandfreie Vergleichbarkeit von Messungen mit Hintergrundmessungen gewährleisten konnten, vollständig überarbeitet (vgl. Abschnitt 9.9). Ursächlich für die Messfehler der alten Methode waren ungleiche Zählraten auf zwei verschiedenen Eingängen eines Multikanalzählers, das sowohl das Ionensignal als auch das Elektronensignal digitalisieren kann. Für die Photodissoziationsspektroskopie wurde eine Methode erarbeitet, mit der beide Messungen über den gleichen Eingang mit einem fest einstellbaren zeitlichen Versatz aufgenommen werden. Bei einer analogen Umstellung der Messprozedur für die Aufnahme von Photoelektronenspektren wurde eine unbekannte Störung mit einer Wiederholrate nahe der des Experiments festgestellt. Zur Eliminierung dieser wurde eine neue Messprozedur erarbeitet, bei der Messung und Hintergrund in größeren Zeitblöcken abwechselnd aufgenommen werden, wodurch gleichzeitig die zeitliche Effizienz gesteigert werden konnte.

Zuletzt wurde ein im Rahmen einer früheren Dissertation gebauter TIMS-Tunnel mit einer zusätzlichen Ionenquelle integriert. Durch eine Optimierung der Tunnelparameter mit einem Fokus auf Ionenintensität anstelle von IMS-Auflösung konnte die Ionenmengen in der Interaktionsregion insbesondere für leichte Ionen mit Masse-zu-Ladungs-Verhältnissen  $< 300$  im Vergleich zum Driftzellenbetrieb deutlich erhöht werden.

Spektroskopisch konnten im Rahmen dieser Arbeit die Multianionen vier verschiedener Stoffgruppen untersucht werden. Zunächst wurde für das kovalent gebundene Sulfonatoporphyrin-Dimer OBBPS sowohl die freie Base  $\text{Na}_x[\text{H}_4\text{OBBPS}]^{(6-x)-}$  als auch die

doppelt palladierte Spezies  $\text{Na}_x[\text{Pd}_2\text{OBBPS}]^{(6-x)-}$  gasphasenspektroskopisch betrachtet (vgl. Kapitel 12). Beide wurden in der Gruppe von Stefan Bräse<sup>[83]</sup> zunächst von Christoph Schissler und später von Michael Rotter synthetisiert. Die Messungen in dieser Arbeit stellen dabei eine Fortsetzung früherer Arbeiten<sup>[72,81,82]</sup> an Tetraphenylporphyrintetrasulfonsäure-Monomeren (TPPS) sowie an deren elektrostatisch gebundenen Oligomeren im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 3MET der DFG<sup>[80]</sup> dar. Die photoelektronenspektroskopische Untersuchung der Anionen der  $\text{Na}_x[\text{Pd}_2\text{OBBPS}]^{(6-x)-}$  erlaubte die Bestimmung von Elektronenbindungsenergien über ADEs (Adiabatic Detachment Energy) für die Ladungszustände 3– bis 6– und von repulsiven Coulomb-Barrieren (RCBs) für 4– bis 6–. Der außerordentlich hohe negative Wert von  $-2,21$  eV, der für die ADE der Hexaanionen gefunden wurde, übertrifft den von literaturbekannten metastabilen Multianionen deutlich.<sup>[4,5]</sup> Für die Hexaanionen konnte außerdem ein Tunnelpeak im Photoelektronenspektrum identifiziert werden. Für das  $[\text{H}_4\text{OBBPS}]^{6-}$  konzentrierte sich die Untersuchung auf die Hexaanionen, bei denen ein zum palladierten OBBPS analoges Verhalten mit ähnlich negativer ADE und einem Tunnelfeature bei höherer kinetischer Energie gefunden wurde.

Zusätzlich zu den Photoelektronenspektren konnten auch Photodissoziationsspektren im Bereich der Soret-Banden (360 nm bis 450 nm) für verschiedene OBBPS-Anionen bei Raumtemperatur aufgenommen werden. Die Bestimmung der Q-Banden (Bereich ab 450 nm) erwies sich mit der verwendeten Apparatur als schwierig, da die verfügbare Laserleistung nicht für eine ausreichende Fragmentierung der Ionen sorgte. Deshalb wurde eine im Rahmen einer parallelen Dissertation<sup>[10]</sup> aufgebaute Apparatur verwendet, um diese zu untersuchen. Dabei handelt es sich um einen Messaufbau, der über eine kryogene Ionenfalle als Interaktionsregion verfügt und somit die Bestrahlung der Ionenpakete mit mehr Laserpulsen ermöglicht. Für die vorliegende Arbeit wurden mit dieser erstmals kryogene Photodissoziationsmessungen an Anionen durchgeführt, welche die Bestimmung der Q-Banden von  $[\text{H}_4\text{OBBPS}]^{6-}$ ,  $\text{Na}[\text{H}_4\text{OBBPS}]^{5-}$  und dem Monomer  $[\text{H}_2\text{TPPS}]^{4-}$  erlaubten.

Neben den Porphyrinen konnte im Rahmen dieser Arbeit der Einfluss des Austauschs von Edelmetallatomen auf die Photoelektronenspektren von zwei nanoskaligen Silberclustern untersucht werden (vgl. Kapitel 13). Für das  $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ <sup>[96]</sup> (BDT = Benzol-1,2-Dithiol) konnte die Substitution mit bis zu vier Gold- beziehungsweise bis zu sieben Kupferatomen unter Beibehaltung der Cluster-Ladung untersucht werden. Dabei zeigte sich, dass sich die Bindungssituation der Elektronen, soweit sie im Photoelektronenspektrum sichtbar ist, durch Goldsubstitution nicht verändert und durch Kupfersubstitution lediglich eine leichte Absenkung der RCB von 0,3 eV erwirkt wurde. Lediglich der ebenfalls untersuchte Cluster  $[\text{Ag}_{28}\text{Pt}(\text{BDT})_{12}]^{4-}$  weist eine zusätzliche Photoelektronenbande auf, die vermutlich auf die erhöhte Ladung zurückzuführen ist.

Der daraufhin untersuchte  $[\text{Ag}_{17}(\text{CBT})_{12}]^{3-}$ -Cluster (CBT = *ortho*-Carboran-1-thiol) lässt sich im Gegensatz zu  $\text{Ag}_{29}$  positionsspezifisch mit Gold und Kupfer substituieren.<sup>[92]</sup> Die dadurch zugänglichen Cluster  $[\text{Ag}_{16}\text{Au}(\text{CBT})_{12}]^{3-}$  und  $[\text{Ag}_{13}\text{Cu}_4(\text{CBT})_{12}]^{3-}$  zeigten in den Photoelektronenspektren nur für den kupfersubstituierten Cluster leichte Abweichungen. Für diesen konnte zusätzlich durch eine systematische Untersuchung zweier wellenlängenspezifischer zusätzlicher Photoelektronenbanden eine UV-Absorption charakterisiert werden.

Die dritte Studie beschäftigt sich mit dem Wells-Dawson-Polyoxometallat  $\text{K}_6[\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$  (vgl. Kapitel 14), für das über Photoelektronenmessungen für die Ladungszustände 5– bis

---

3– Elektronenbindungsenergien bestimmt werden konnten. Diese ist beim  $K[\alpha P_2W_{18}O_{62}]^{5-}$  mit  $-2,58$  eV sogar noch stärker negativ als die der Porphyrinhexaanionen. Zusätzlich konnte auch für dieses Ion eine Tunnelbande gefunden werden. Es wurde auch die Stabilisierung der POM-Multianionen in vier verschiedenen Cyclodextrin-Komplexen photoelektronenspektroskopisch quantifiziert.

Bei der zuletzt untersuchten Stoffklasse handelt es sich um eine Reihe von Triphenylmethan-Farbstoffen, die einen Sultonring enthalten (vgl. Kapitel 15). In dieser Arbeit wurden an diesen vorbereitend für eine Untersuchung ihrer zeitabhängigen Photoelektronenspektren (in einer parallelen Dissertation) stationäre Photoelektronenspektren aufgenommen. Diese ermöglichten die Bestimmung von ADEs und VDEs für alle fünf untersuchten Farbstoffdianionen. Zusätzlich konnte für drei auch die Höhe ihrer repulsiven Coulomb-Barriere ermittelt werden. Zur Vorbereitung auf die zeitabhängigen Messungen wurden weiterhin an Thymolblau und Bromkresolgrün Photodissoziationsmessungen durchgeführt. Für ersteres konnte ein Raumtemperaturphotodissoziationsspektrum aufgenommen werden, während zweiteres bei  $3,7$  K in einer Ionenfalle untersucht wurde. Die Messungen an den Farbstoffen wurden außerdem mit DFT-Berechnungen verglichen. Zur Bestimmung von VDE und ADE aus DFT-Rechnungen wurde ein einfaches Modell erarbeitet.

Aufbauend auf dieser Arbeit ist es in Zukunft möglich, mit dem implementierten Lasersystem und der neu etablierten Messmethode Photoelektronenspektren auch für die Ionen aufzunehmen, deren Elektronen eine niedrige kinetische Energie ( $< 2,5$  eV) haben und deshalb gleichzeitig mit Elektronen aus dem Hintergrund detektiert werden.

Bei der Untersuchung von Multianionen mit stark negativen ADEs besteht derzeit noch das Problem, dass die kinetische Energie der Photoelektronen aufgrund ihrer großen Geschwindigkeit nur unzureichend bestimmbar ist. Dies ist auf die verwendete Kalibrier-substanz  $IrBr_6^{2-}$  zurückzuführen, die keine Elektronen mit derart hohen Geschwindigkeiten emittiert. Für die Zukunft ist es also notwendig, eine verbesserte Kalibrierprozedur zu entwickeln, die es erlaubt, hohe kinetische Energien zu bestimmen. Dazu existieren prinzipiell mehrere Ansätze. Einerseits ist der Einsatz höherenergetischer Photonen eine Möglichkeit zur Erzeugung schnellerer Elektronen aus der Kalibrier-substanz, die dann eine Kalibrierung erlauben. Andererseits können literaturbekannte Substanzen mit negativen ADEs wie  $[CuPc(SO_3)]^{4-}$ <sup>[5]</sup> (ADE =  $-0,9$  eV) bei der Annäherung an die betrachteten Energien helfen. Als letzter Ansatz können die in dieser Arbeit vorgestellten Systeme mit stark negativen ADEs und VDEs auf ihr Verhalten bei Bestrahlung mit energieärmerem Licht ( $\lambda > 350$  nm) untersucht werden, da die abgelösten Elektronen dann langsam genug sind, um im Bereich der Kalibrierung zu liegen. Ein Problem bei diesem Ansatz stellt die hohe repulsive Coulomb-Barriere der Ionen dar, die eine Elektronenablösung bei diesen Wellenlängen möglicherweise verhindert.

Für Photodissoziationsspektren an Multianionen konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass die Pulsenergie des verwendeten Lasersystems für niederenergetische Photonen ( $\lambda > 500$  nm) häufig nicht zur Fragmentierung ausreicht. Dieses Problem kann durch den Einbau einer linearen Quadrupolfalle behoben werden, die es erlauben würde, ein Ionenpaket mit mehreren Laserpulsen zu bestrahlen und somit die Fragmentationseffizienz deutlich zu steigern.





# Danksagung

Mein ausdrücklicher Dank gilt allen, die zu dieser Arbeit beigetragen haben:

Dr. Patrick Weis für die Betreuung und tatkräftige Unterstützung bei allen aufkommenden Problemen und für seine wertvollen Anregungen beim Schreiben der Arbeit.

Prof. Dr. Manfred Kappes für die Möglichkeit, meine Doktorarbeit in seinem Arbeitskreis zu verfassen, für die durchdachten Anmerkungen zu der Arbeit und für die durchgehende Unterstützung.

Dr. Papri Chakraborty für die Zusammenarbeit an den POMs und Edelmetallclustern und das große Interesse an meinen Photoelektronenspektren.

Dr. Alexander Schäfer für die geduldige Einweisung an seiner Apparatur in einer Zeit, in der er mit seiner Dissertation beschäftigt war, sowie für die schöne gemeinsame Zeit im Arbeitskreis.

Holger Halberstadt und Klaus Stree für die Unterstützung bei der Bewältigung vieler technischer Probleme, die ohne sie nicht zu lösen gewesen wären.

Regina Fischer für die Versorgung mit Laborbedarf, insbesondere Spritzen, wenn ich mal wieder eine zertrümmert habe.

Dr. Jakob Hauns für das Lesen der gesamten Arbeit und die zahlreichen wertvollen Anmerkungen, die zum tieferen Verständnis beigetragen haben und weiterhin für die Freundschaft, die sich aus unserer gemeinsamen Zeit im Arbeitskreis entwickelt hat.

Jessica Lebherz für die liebevolle Unterstützung nicht nur während der Schreibzeit, sondern während eines Großteils meiner Zeit als Doktorand. Weiterhin auch für ihre Anmerkungen aus der Perspektive einer Germanistin und ihre Hilfe dabei, die Arbeit mit anderen Augen zu sehen. Das war überhaupt nicht grenzorbital. ;)

Dr. Steffen Hahn, Franziska Gebhard, Frank Polgart und Dr. Lea Weber, die alle mit ihren ganz eigenen Perspektiven wertvolle Anregungen zur Arbeit beigetragen haben.

Philip Ahlers für den grenzenlosen Optimismus, der mir so manchen Abend nach einem schlechten Tag gerettet hat und das Versprechen, das Catering für meine Feier zu übernehmen.



**Teil V.**

**Anhang**



# A. Zusätzliche Abbildungen

## A.1. Sulfonatoporphyrinmultianionen

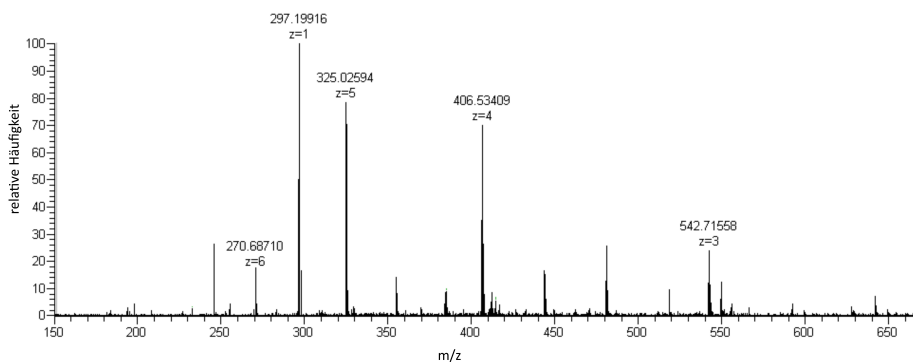
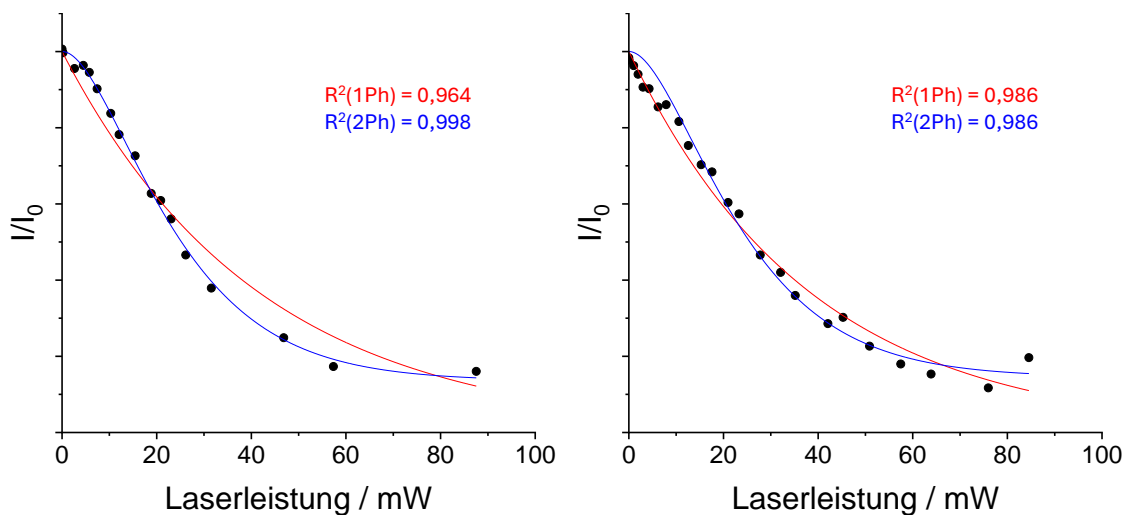


Abbildung A.1.: Orbitrap-Massenspektrum der freien OBBPS-Base. Zu sehen sind die Ladungszustände von 6– bis 3–.



(a) Dissoziation von  $\text{Na}_3[\text{Pd}_2\text{OBBPS}]^{3-}$ , Anregung bei 420 nm. (b) Dissoziation von  $\text{Na}_2[\text{Pd}_2\text{OBBPS}]^{4-}$ , Anregung bei 420 nm.

Abbildung A.2.: Laserleistungsabhängigkeit der Dissoziation von  $\text{Na}_3[\text{Pd}_2\text{OBBPS}]^{3-}$  und  $\text{Na}_2[\text{Pd}_2\text{OBBPS}]^{4-}$ . Für das Trianion liegt ein Zwei-Photonen-Prozess vor. Beim Tetraanion liegt ein Mischprozess vor.

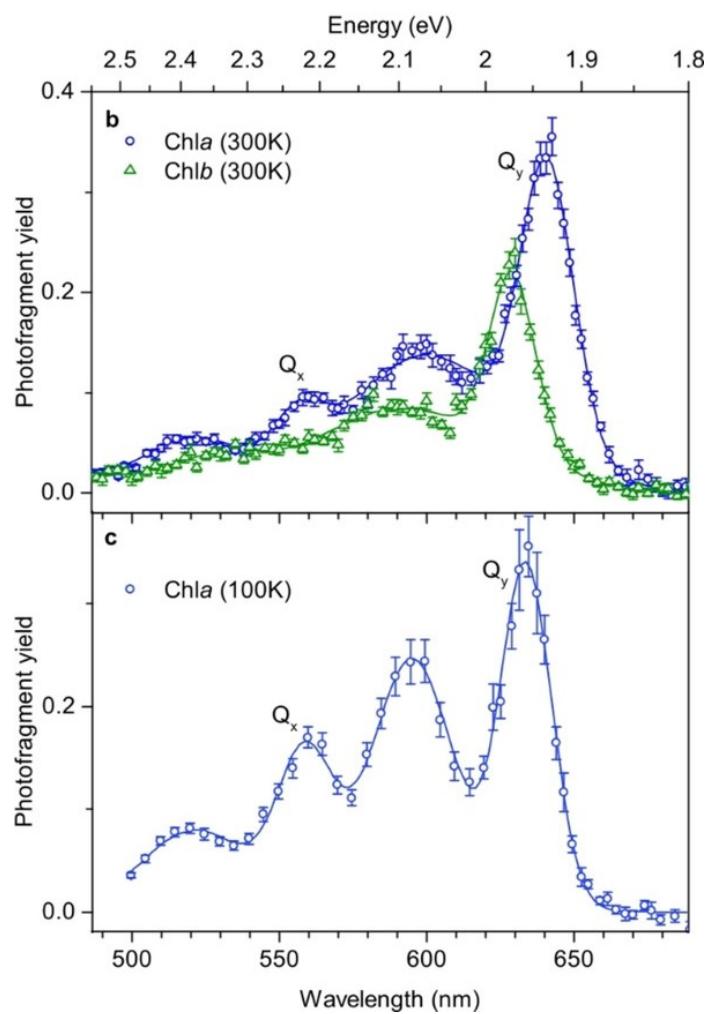


Abbildung A.3.: Über Action-Photodissoziationsspektroskopie ermittelte Q-Banden von Chlorophyll a und Chlorophyll b.<sup>[90]</sup>

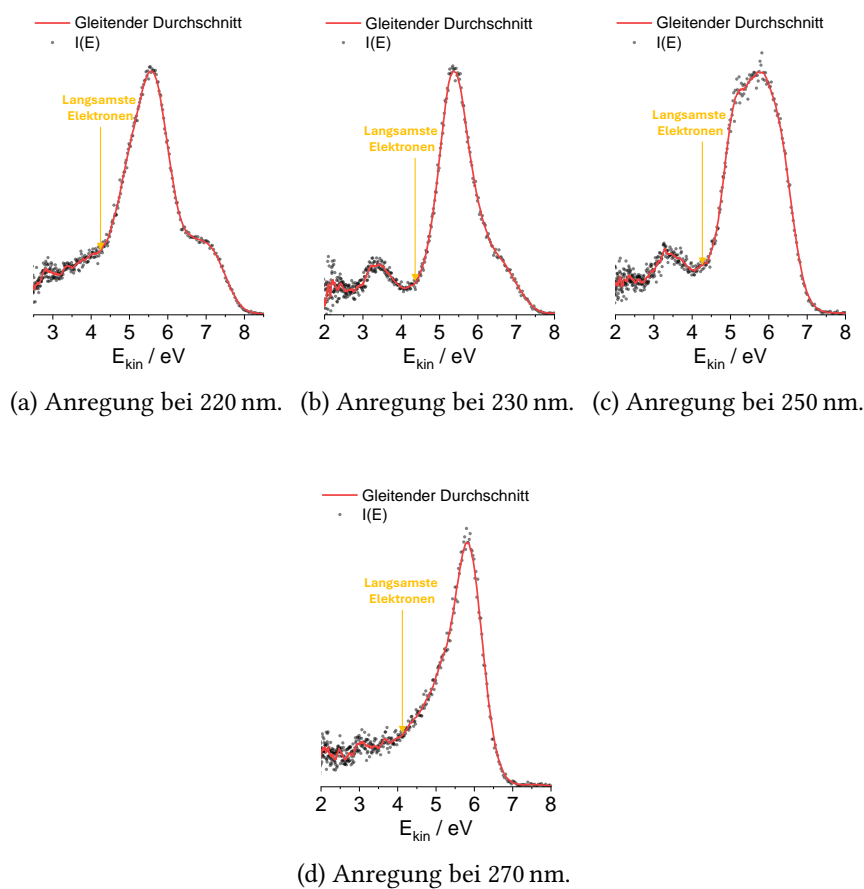


Abbildung A.4.: Kinetische Energie der Photoelektronen aus den Hexaanionen der freien OBBPS-Base zur Bestimmung der RCB.

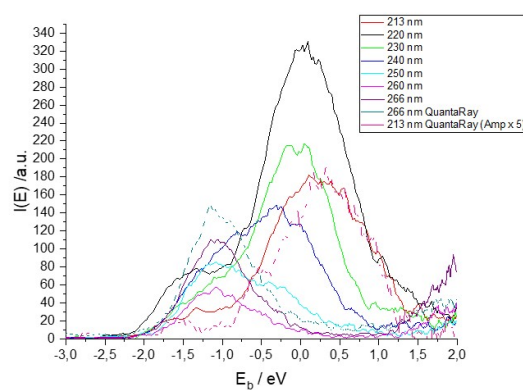


Abbildung A.5.: Zusätzliche PES-Messungen am  $\text{Pd}_2\text{OBBPS}^{6-}$  unter Verwendung beider Lasersysteme. Die Aufspaltung in zwei unterscheidbare Features ist deutlicher zu sehen.

## A.2. Edelmetallcluster

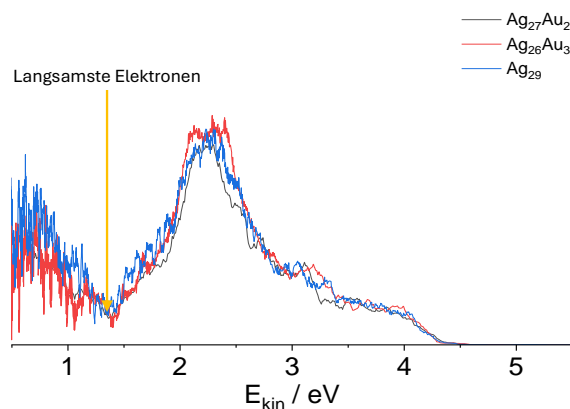


Abbildung A.6.: Auftragung der Photoelektronenspektren der  $[Ag_{29-x}Au_x(BDT)_{12}]^{3-}$ -Ionen ( $x = [0,2,3]$ ) gegen die kinetische Energie der ausgelösten Elektronen bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm. Eingezeichnet sind die langsamsten Elektronen aus Bande I. In rot ist der gleitende Durchschnitt über jeweils zehn Messpunkte zu sehen.

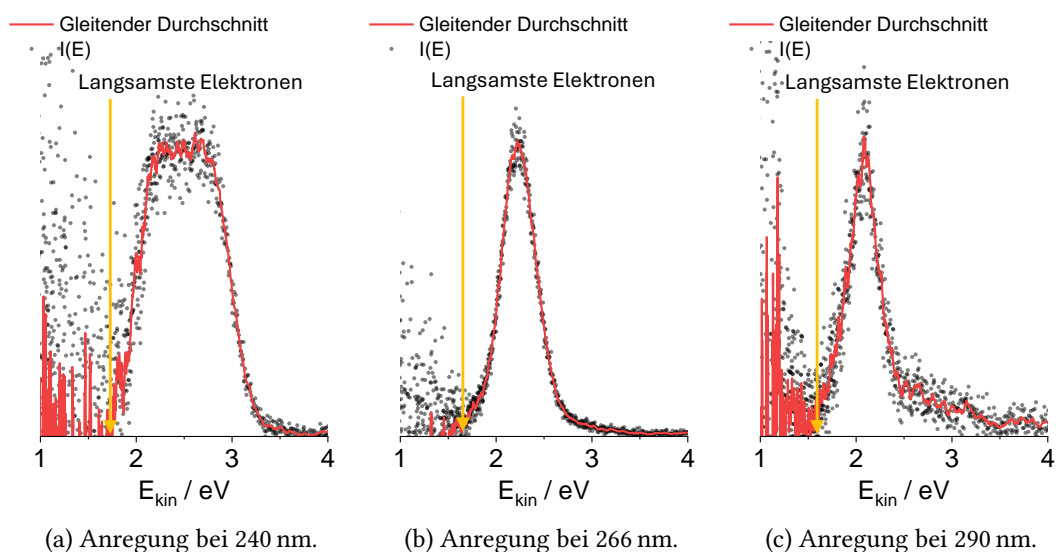


Abbildung A.7.: Kinetische Energie der Photoelektronen aus  $[Ag_{17}(CBT)_{12}]^{3-}$ . Eingezeichnet ist die kinetische Energie der langsamsten Elektronen. In rot ist der gleitende Durchschnitt über jeweils zehn Messpunkte zu sehen.



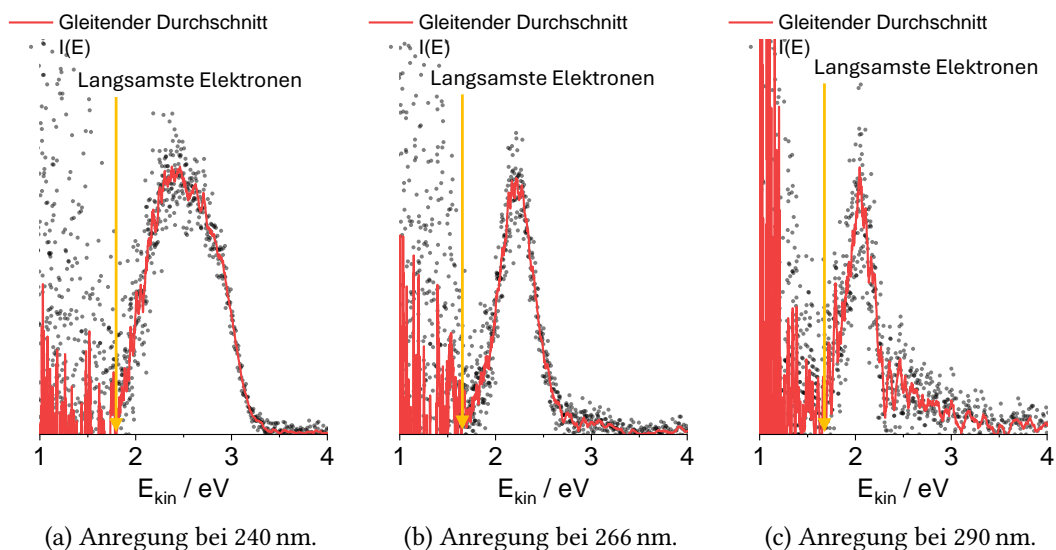


Abbildung A.8.: Kinetische Energie der Photoelektronen aus  $[\text{Ag}_{16}\text{Au}(\text{CBT})_{12}]^{3-}$ . Eingezeichnet ist die kinetische Energie der langsamsten Elektronen. In rot ist der gleitende Durchschnitt über jeweils zehn Messpunkte zu sehen.

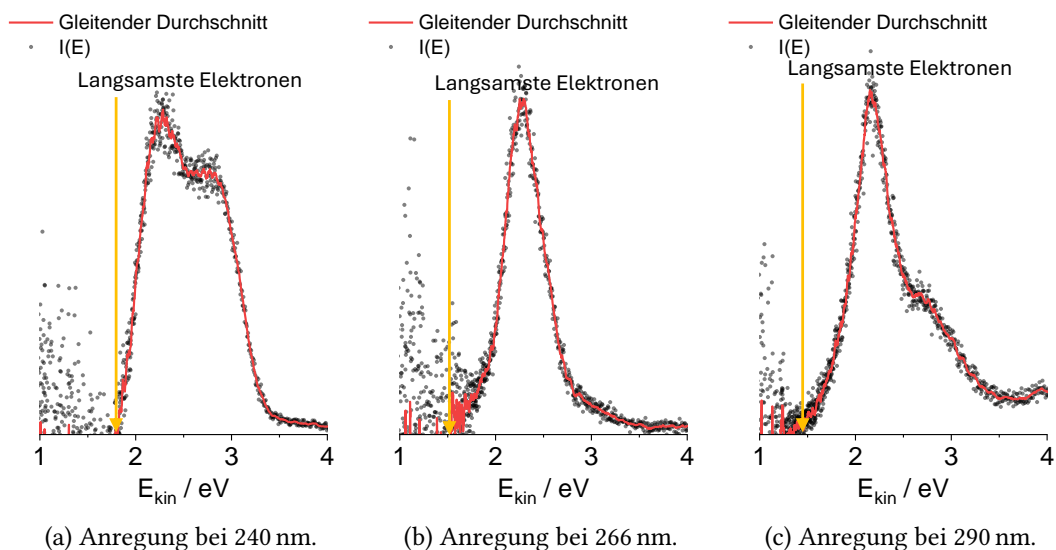


Abbildung A.9.: Kinetische Energie der Photoelektronen aus  $[\text{Ag}_{13}\text{Cu}_4(\text{CBT})_{12}]^{3-}$ . Eingezeichnet ist die kinetische Energie der langsamsten Elektronen. In rot ist der gleitende Durchschnitt über jeweils zehn Messpunkte zu sehen.

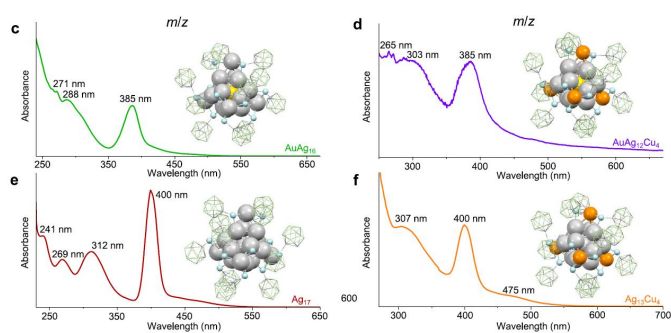


Abbildung A.10.: Absorptionsspektren von  $[\text{Ag}_{17}(\text{CBT})_{12}]^{3-}$  und den Derivaten in DCM. Entnommen aus [92].

### A.3. Polyoxometallatanionen

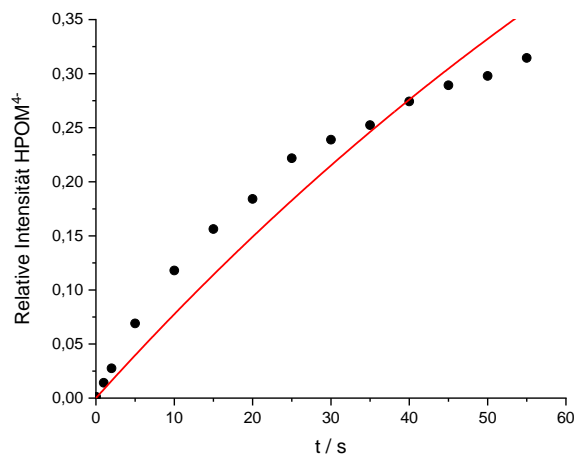


Abbildung A.11.: Zerfallskurve des  $\text{H}[\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{5-}$  als Funktion der relativen Intensität des entstehenden  $\text{H}[\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{4-}$ . Die tatsächliche Zerfallsgeschwindigkeit übertrifft zunächst den angepassten monoexponentiellen Verlauf (rot) und ist anschließend langsamer.

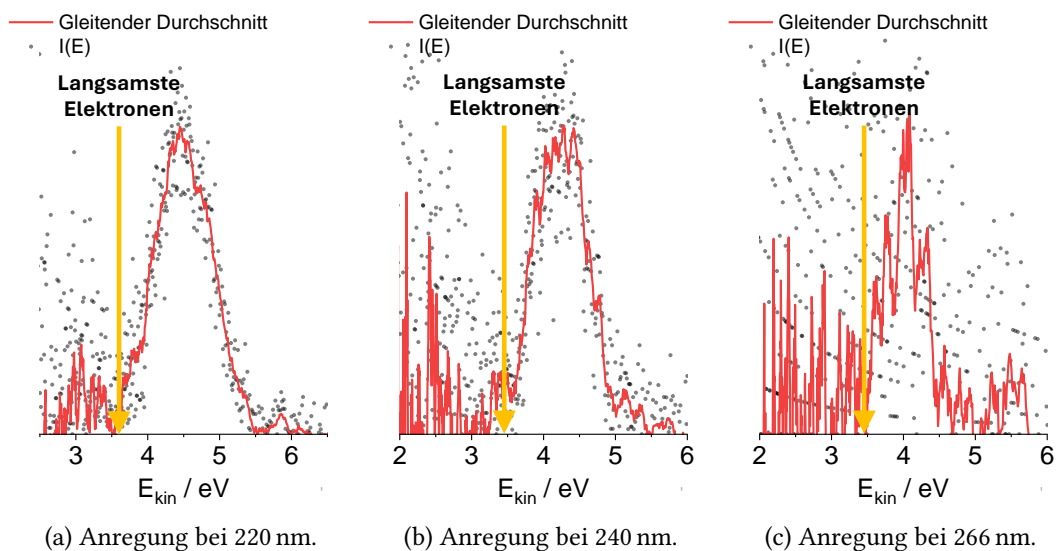


Abbildung A.12.: Kinetische Energie der Photoelektronen aus  $\text{K}_2[\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{4-}$ . Eingezeichnet ist die kinetische Energie der langsamsten Elektronen. In rot ist der gleitende Durchschnitt über jeweils zehn Messpunkte zu sehen.

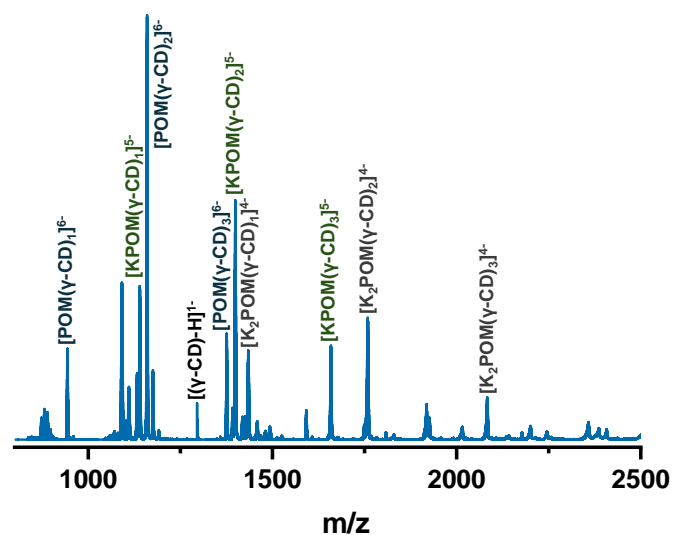


Abbildung A.13.: Massenspektrum der beobachteten  $\gamma$ -Cyclodextrin-Komplexe. Zugeordnete Peaks im Massenspektrum sind eingezeichnet. Spektrum aufgenommen von Papri Chakraborty (AK Kappes<sup>[27]</sup>) an einem TIMS-TOF Massensepektrometer von BRUKER.

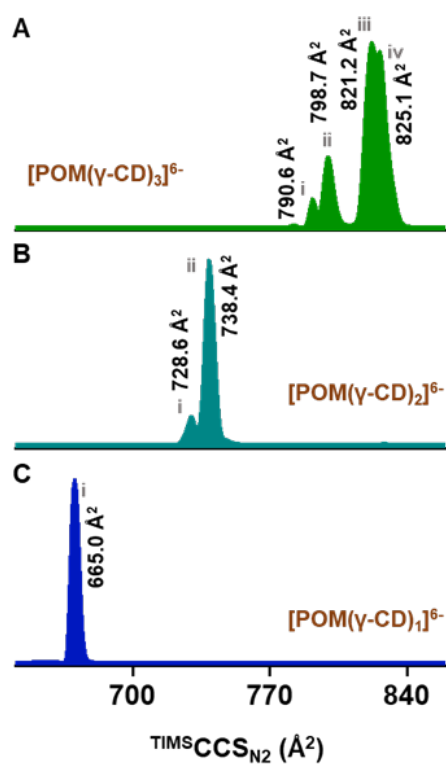


Abbildung A.14.: Ionenmobilitätsmessungen an den  $\gamma$ -CD-Komplexen der POM-Hexaanionen. Gemessen von Papri Chakraborty (AK Kappes<sup>[27]</sup>) an einem TIMS-TOF Massensepektrometer von BRUKER.

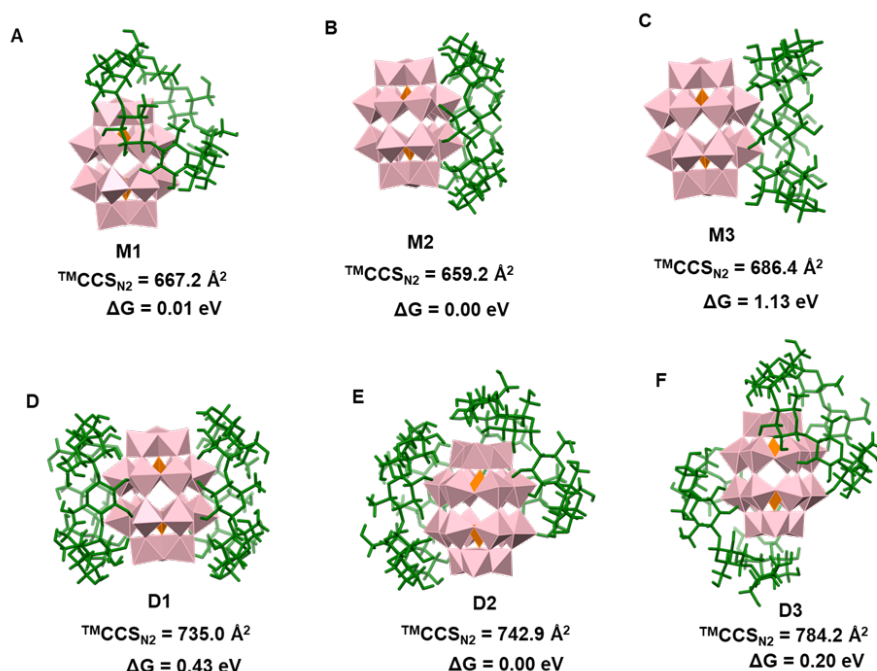


Abbildung A.15.: Berechnete DFT-Strukturen der beobachteten  $\gamma$ -CD-Komplexe der POM-Hexaanionen. Die günstigsten Bindungspositionen wurden mit der *automated Interaction Site Screening*-Methode<sup>[113]</sup> gefunden und anschließend mit dem  $r^2\text{SCAN-3c}$ -Funktional<sup>[114]</sup> optimiert. Zur genauen Berechnung von freien Energien wurde für die einfach komplexierten POMs eine Energieberechnung mit dem  $\omega\text{B97X-V}$ -Funktional<sup>[115]</sup> und einer QZVPP-Basis<sup>[116]</sup> durchgeführt. Die Berechnungen wurden von Marco Neumaier (AK Kappes<sup>[27]</sup>) und Christoph Plett (AK Grimme<sup>[109]</sup>, Universität Bonn) durchgeführt.

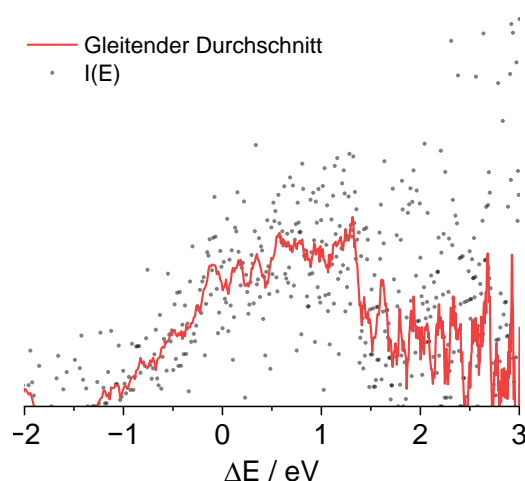


Abbildung A.16.: Photoelektronenspektrum von  $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}(\gamma\text{-CD}_2)]^{6-}$  bei einer Anregungswellenlänge von 211 nm.

## A.4. Farbstoffdianionen

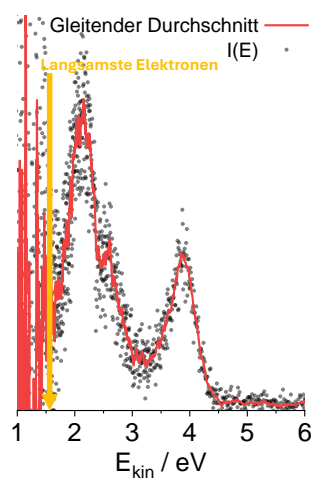


Abbildung A.17.: Kinetische Energie der Photoelektronen der Kresolpurpurdianionen bei einer Anregung bei 270 nm. Markiert sind die langsamsten Elektronen, die zur Berechnung der RCB verwendet werden.

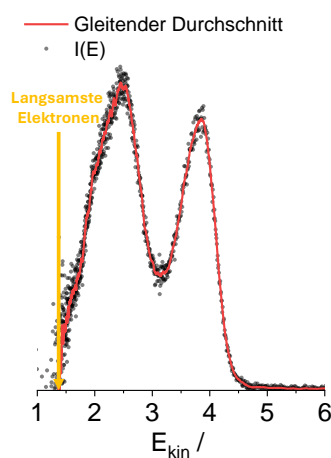


Abbildung A.18.: Kinetische Energie der Photoelektronen der Thymolblaudianionen bei einer Anregung bei 270 nm. Markiert sind die langsamsten Elektronen, die zur Berechnung der RCB verwendet werden.

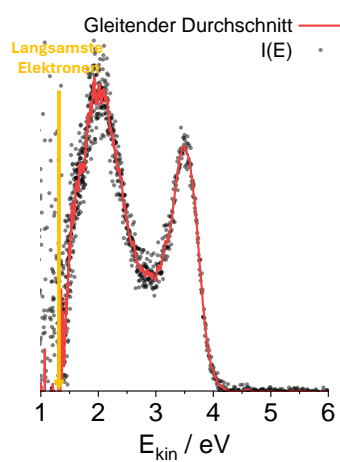


Abbildung A.19.: Kinetische Energie der Photoelektronen der Bromthymolblaudianionen bei einer Anregung bei 270 nm. Markiert sind die langsamsten Elektronen, die zur Berechnung der RCB verwendet werden.



# Literatur

- [1] J. B. Fenn, *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, 42, 3871–3894.
- [2] P. Wolfgang, S. Helmut, Apparatus for separating charged particles of different specific charges, US Patent 2,939,952, **1960**.
- [3] J. N. Dodds, E. S. Baker, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2019**, 30, 2185–2195.
- [4] X.-B. Wang, L.-S. Wang, *Physical Review Letters* **1999**, 83, 3402–3405.
- [5] X.-B. Wang, L.-S. Wang, *Nature* **1999**, 400, 245–248.
- [6] J. Simons, P. Skurski, R. Barrios, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 11893–11899.
- [7] A. Einstein, *Annalen der Physik* **1905**, 322, 132–148.
- [8] O. Cheshnovsky, S. H. Yang, C. L. Pettiette, M. J. Craycraft, R. E. Smalley, *Review of Scientific Instruments* **1987**, 58, 2131–2137.
- [9] P. Atkins, J. Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, Oxford University Press, **2008**.
- [10] Schäfer, A.; Aufbau und Anwendung einer Helium-Tagging-Apparatur zur Laserspektroskopie ultrakalter Molekülonen, Doktorarbeit, KIT, Karlsruhe, **2025**.
- [11] I. Savić, D. Gerlich, O. Asvany, P. Jusko, S. Schlemmer, *Molecular Physics* **2015**, 113, 2320–2332.
- [12] M. Yamashita, J. B. Fenn, *Journal of Chemical Physics* **1984**, 88, 4671–4675.
- [13] G. I. Taylor, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1964**, 280, 383–397.
- [14] J. S. Rayleigh, *The London Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1882**, 14, 184–186.
- [15] B. A. Thomson, J. V. Iribarne, *The Journal of Chemical Physics* **1979**, 71, 4451–4463.
- [16] J. H. Gross, *Massenspektrometrie: Ein Lehrbuch*, Springer Spektrum, **2012**.
- [17] É. Mathieu, *Journal de Mathématiques Pures et Appliquées* **1868**, 13, 137–203.
- [18] W. Paul, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1990**, 29, 739–748.
- [19] R. A. Zubarev, A. Makarov, *Analytical Chemistry* **2013**, 85, 5288–5296.
- [20] A. Makarov, *Analytical Chemistry* **2000**, 72, 1156–1162.
- [21] R. H. S. Louis, H. H. H. Jr., G. A. E. and, *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **1990**, 21, 321–355.
- [22] H. Revercomb, E. A. Mason, *Analytical Chemistry* **1975**, 47, 970–983.

- [23] S. Rokushika, H. Hatano, M. A. Baim, H. H. Hill, *Analytical Chemistry* **1985**, 57, 1902–1907.
- [24] W. M. Haynes, *CRC handbook of chemistry and physics*, CRC press, **2016**.
- [25] D. R. Hernandez, J. D. DeBord, M. E. Ridgeway, D. A. Kaplan, M. A. Park, F. Fernandez-Lima, *Analyst* **2014**, 139, 1913–1921.
- [26] K. Michelmann, J. A. Silveira, M. E. Ridgeway, M. A. Park, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2015**, 26, 14–24.
- [27] [https://www.ipc.kit.edu/mik/14\\_157.php](https://www.ipc.kit.edu/mik/14_157.php) (besucht am 12.05.2025).
- [28] M. Eichhorn, *Laser Physics From Principles to Practical Work in the Lab*, Springer-Verlag, **2014**.
- [29] T. Graf, *Laser: Grundlagen der Laserstrahlquellen*, Vieweg+Teubner, **2009**.
- [30] F. J. McClung, R. W. Hellwarth, *Journal of Applied Physics* **1962**, 33, 828–829.
- [31] N. Bloembergen, P. S. Pershan, *Physical Review* **1962**, 128, 606–622.
- [32] G. A. Reider, *Photonik Eine Einführung in die Grundlagen*, Springer-Verlag, **2012**.
- [33] B. J. Orr, Y. He in *Nonlinear Frequency Generation and Conversion: Materials, Devices, and Applications IX*, Bd. 7582, (Hrsg.: P. E. Powers), International Society for Optics und Photonics, SPIE, **2010**, 75820J.
- [34] S. Harris, *Proceedings of the IEEE* **1969**, 57, 2096–2113.
- [35] A. T. Eppink, D. H. Parker, *Review of Scientific Instruments* **1997**, 68, 3477–3484.
- [36] J. Matthew, *Surface analysis by Auger and x-ray photoelectron spectroscopy*. D. Briggs and JT Grant (eds). IMPublications, Chichester, UK and SurfaceSpectra, Manchester, UK, **2004**.
- [37] S. Methfessel, *Zeitschrift für Physik* **1957**, 147, 442–464.
- [38] J. Franck, E. Dymond, *Transactions of the Faraday Society* **1926**, 21, 536–542.
- [39] X.-B. Wang, L.-S. Wang, *The Journal of Chemical Physics* **1999**, 111, 4497–4509.
- [40] E. Scott, *The Quarterly Journal of Mathematics* **1953**, 4, 36–40.
- [41] P. Jäger, K. Brendle, U. Schwarz, M. Himmelsbach, M. K. Armbruster, K. Fink, P. Weis, M. M. Kappes, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2016**, 7, 1167–1172.
- [42] G. Berden, R. Peeters, G. M. and, *International Reviews in Physical Chemistry* **2000**, 19, 565–607.
- [43] C. Walther, S. Becker, G. Dietrich, H. Kluge, M. Lindinger, K. Lützenkirchen, L. Schweikhard, J. Ziegler, *Zeitschrift für Physik D-Atoms Molecules and Clusters* **1996**, 38, 51–58.
- [44] Schwarz, U.; *Isomeren aufgelöste Photoelektronen-Spektroskopie und Photodissoziations-Spektroskopie an Metalloporphyrin-Ionen*, Doktorarbeit, KIT, Karlsruhe, **2016**.
- [45] D. Meschede, *Optik, Licht und Laser*, 3. Auflage, Vieweg+Teubner, **2008**.

- 
- [46] D. Gerlich, J. Jašík, J. Roithová, *International Journal of Mass Spectrometry* **2019**, 438, 78–86.
- [47] J. Roithová, A. Gray, E. Andris, J. Jašík, D. Gerlich, *Accounts of Chemical Research* **2016**, 49, 223–230.
- [48] D. Gerlich, J. Jašík, D. V. Strel'nikov, J. Roithová, *The Astrophysical Journal* **2018**, 864, 62.
- [49] E. Schrödinger, *Nobel lecture* **1933**, 12.
- [50] M. Born, R. Oppenheimer, *Annals of Physics* **1927**, 389, 457–484.
- [51] J. C. Slater, *Physical Review* **1929**, 34, 1293.
- [52] D. R. Hartree, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1928**, 24, 89–110.
- [53] V. Fock, *Zeitschrift für Physik* **1930**, 62, 795–805.
- [54] R. S. Mulliken, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **1968**, 94, 585–606.
- [55] P. Gombás, *Theorie und Lösungsmethoden des Mehrteilchenproblems der Wellenmechanik*, Bd. 2, Springer-Verlag, **2013**.
- [56] P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical Review* **1964**, 136, B864.
- [57] J. Reinhold, *Quantentheorie der Moleküle: Eine Einführung*, Springer-Verlag, **2012**.
- [58] J. C. Slater, *Physical Review* **1951**, 81, 385.
- [59] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Canadian Journal of Physics* **1980**, 58, 1200–1211.
- [60] P. A. M. Dirac, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* **1929**, 123, 714–733.
- [61] A. D. Becke, *Physical Review A* **1988**, 38, 3098–3100.
- [62] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Physical Review B* **1988**, 37, 785–789.
- [63] A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics* **1993**, 98, 5648–5652.
- [64] A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics* **1993**, 98, 1372–1377.
- [65] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Canadian Journal of Physics* **1980**, 58, 1200–1211.
- [66] A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, W. Yang, *Chemical Reviews* **2012**, 112, 289–320.
- [67] R. O. Jones, *Reviews of Modern Physics* **2015**, 87, 897–923.
- [68] S. G. Balasubramani et al., *The Journal of Chemical Physics* **2020**, 152, 184107.
- [69] R. Hoffmann, *The Journal of Chemical Physics* **1963**, 39, 1397–1412.
- [70] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, 7, 3297–3305.
- [71] M. Vonderach, O. T. Ehrler, P. Weis, M. M. Kappes, *Analytical Chemistry* **2011**, 83, 1108–1115.
- [72] Brendle, K.; Spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen an Porphyrin-Ionen in der Gasphase, Doktorarbeit, KIT, Karlsruhe, **2019**.
- [73] P. Kruit, F. H. Read, *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **1983**, 16, 313.

- [74] [https://ekspla.com/wp-content/uploads/Datasheets/Ekspla\\_NT340-datasheet\\_20250113.pdf](https://ekspla.com/wp-content/uploads/Datasheets/Ekspla_NT340-datasheet_20250113.pdf) (besucht am 07.04.2025).
- [75] E. Hückel, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1931**, 70, 204–286.
- [76] M. Gouterman, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1961**, 6, 138–163.
- [77] H. L. Anderson, *Chemical Communications* **1999**, 2323–2330.
- [78] L. Edwards, D. Dolphin, M. Gouterman, A. Adler, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1971**, 38, 16–32.
- [79] J.-L. Soret, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* **1883**, 97, 1269–1270.
- [80] <https://gepris.dfg.de/gepris/projekt/142808194?context=projekt%5C&task=showDetail%5C&id=142808194%5C> (besucht am 14.05.2025).
- [81] Jäger, P.; Spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen an isolierten Metalloporphyrin-Multianionen, Doktorarbeit, KIT, Karlsruhe, **2017**.
- [82] Schneider, E. K.; Strukturbestimmung von Ionen in der Gasphase mittels Ionenmobilitätsspektrometrie, Doktorarbeit, KIT, Karlsruhe, **2021**.
- [83] <https://www.ioc.kit.edu/braese/index.php> (besucht am 14.05.2025).
- [84] C. Schissler, E. K. Schneider, B. Felker, P. Weis, M. Nieger, M. M. Kappes, S. Bräse, *Chemistry—A European Journal* **2021**, 27, 3047–3054.
- [85] U. Schwarz, M. Vonderach, M. K. Armbruster, K. Fink, M. M. Kappes, P. Weis, *The Journal of Physical Chemistry A* **2014**, 118, 369–379.
- [86] P. Jäger, K. Brendle, E. Schneider, S. Kohaut, M. K. Armbruster, K. Fink, P. Weis, M. M. Kappes, *The Journal of Physical Chemistry A* **2018**, 122, 2974–2982.
- [87] Gebhard, F.; Photodissoziationsspektroskopie an Porphyrinanionen im Bereich der Soretbande, Bachelorarbeit, KIT, Karlsruhe, **2021**.
- [88] Link, M.; Photodissoziations- und Photoelektronenspektroskopie an Porphyrinmultianionen, Masterarbeit, KIT, Karlsruhe, **2020**.
- [89] Maurer, K.; Photodissoziations- und Photoelektronenspektroskopie an massenselektierten Multianionen, Bachelorarbeit, KIT, Karlsruhe, **2021**.
- [90] E. Gruber, C. Kjær, S. B. Nielsen, L. H. Andersen, *Chemistry – A European Journal* **2019**, 25, 9153–9158.
- [91] X.-B. Wang, L.-S. Wang, *Nature* **1999**, 400, 245–248.
- [92] V. Yadav, A. Jana, S. Acharya, S. Malola, H. Nagar, A. Sharma, A. R. Kini, S. Antharjanam, J. Machacek, K. N. V. D. Adarsh u. a., *Nature Communications* **2025**, 16, 1197.
- [93] S. Wickramasinghe, A. Atnagulov, B. Yoon, R. N. Barnett, W. P. Griffith, U. Landman, T. P. Bigioni, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, 137, 11550–11553.
- [94] R. Steudel, J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie - Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 5. Auflage, de Gruyter, Berlin, 2014, 1300 Seiten, **2014**.
- [95] <https://pradeepresearch.org/> (besucht am 14.10.2025).

- [96] L. G. AbdulHalim, M. S. Bootharaju, Q. Tang, S. Del Gobbo, R. G. AbdulHalim, M. Eddaoudi, D.-e. Jiang, O. M. Bakr, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 11970–11975.
- [97] G. Soldan, M. A. Aljuhani, M. S. Bootharaju, L. G. AbdulHalim, M. R. Parida, A.-H. Emwas, O. F. Mohammed, O. M. Bakr, *Angewandte Chemie* **2016**, *128*, 5843–5847.
- [98] X.-X. Yang, I. Issac, S. Lebedkin, M. Kühn, F. Weigend, D. Fenske, O. Fuhr, A. Eichhöfer, *Chemical Communications* **2014**, *50*, 11043–11045.
- [99] A. Baksi, E. K. Schneider, P. Weis, I. Chakraborty, O. Fuhr, S. Lebedkin, W. J. Parak, M. M. Kappes, *ACS Nano* **2020**, *14*, 15064–15070.
- [100] P. Chakraborty, S. Malola, P. Weis, M. Neumaier, E. K. Schneider, H. Häkkinen, M. M. Kappes, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2023**, *14*, 11659–11664.
- [101] A. Ghosh, O. F. Mohammed, O. M. Bakr, *Accounts of Chemical Research* **2018**, *51*, 3094–3103.
- [102] A. P. Veenstra, L. Monzel, A. Baksi, J. Czekner, S. Lebedkin, E. K. Schneider, T. Pradeep, A.-N. Unterreiner, M. M. Kappes, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2020**, *11*, 2675–2681.
- [103] T. Waters, X. Huang, X.-B. Wang, H.-K. Woo, R. A. O’Hair, A. G. Wedd, L.-S. Wang, *The Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110*, 10737–10741.
- [104] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Elsevier, **2012**.
- [105] <https://www.aoc.kit.edu/powell/index.html> (besucht am 19. 05. 2025).
- [106] Z. Li, Y. Jiang, Q. Yuan, J. Warneke, Z. Hu, Y. Yang, H. Sun, Z. Sun, X.-B. Wang, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2020**, *22*, 7193–7200.
- [107] T. Wimmer in *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, **2003**.
- [108] M. A. Moussawi, N. Leclerc-Laronze, S. Floquet, P. A. Abramov, M. N. Sokolov, S. Cordier, A. Ponchel, E. Monflier, H. Bricout, D. Landy u. a., *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 12793–12803.
- [109] <https://www.chemie.uni-bonn.de/grimme/de/group> (besucht am 28. 05. 2025).
- [110] K. Yamaguchi, Z. Tamura, M. Maeda, *Analytical Sciences* **1997**, *13*, 521–522.
- [111] Z. Tamura, S. Abe, K. Ito, M. Maeda, *Analytical Sciences* **1996**, *12*, 927–930.
- [112] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **2006**.
- [113] C. Plett, S. Grimme, *Angewandte Chemie International Edition* **2023**, *62*, e202214477.
- [114] S. Grimme, A. Hansen, S. Ehlert, J.-M. Mewes, *The Journal of Chemical Physics* **2021**, *154*.
- [115] N. Mardirossian, M. Head-Gordon, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 9904–9924.
- [116] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 3297–3305.