

Zeit- und winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie an massenselektierten Anionen in der Gasphase

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Aron Pieter Veenstra

1. Referent Prof. Dr. Manfred M. Kappes
 2. Referent Prof. Dr. Andreas-Neil Unterreiner
- Tag der mündlichen Prüfung: 16. Dezember 2021

Religion und Naturwissenschaft - sie schließen sich nicht aus,
wie manche heutzutage glauben oder fürchten,
sondern sie ergänzen und bedingen einander.

Max Planck

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	v
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie	3
2.1.1 Photoelektronenspektroskopie an mehrfach geladenen Anionen .	6
2.1.2 Polarisationsseffekte	10
2.2 Ultrakurzzeitspektroskopie	10
2.2.1 Nichtlineare optische Effekte	10
2.2.2 Erzeugung ultrakurzer Laserpulse	12
2.2.3 Transiente Absorptionsspektroskopie	13
2.3 Quantenchemische Methoden	14
3 Experimenteller Aufbau	17
3.1 Photoelektronenspektrometer	17
3.1.1 Quellregion	19
3.1.2 Flugzeitmassenspektrometer	22
3.1.3 VMI-Photoelektronenspektrometer	23
3.2 Lasersystem und optischer Aufbau	24
3.2.1 Femtosekunden-Lasersystem	24
3.2.2 TOPAS	25
3.2.3 Strahlengang	27
3.3 Ionenstrahlapparatur „Mobil 2“	28
3.4 Zeitaufgelöste Breitband-Absorptionsspektroskopie	29
3.5 LTQ-Orbitrap	29
4 Experimenteller Ablauf, Auswertung und Kalibrierung	31
4.1 Experimenteller Ablauf	31
4.2 Auswertung	33
4.2.1 Rekonstruktion der Photoelektronenspektren	33
4.2.2 Quantitative Auswertung der Daten	35

4.3	Kalibrierung	36
4.3.1	Flugzeitmassenspektrometer	36
4.3.2	VMI-Photoelektronenspektrometer	37
4.4	Fehlerabschätzung	38
5	Fluorescein-Derivate	39
5.1	Monoanionen	41
5.1.1	Fluorescein	42
5.1.2	2',4',5',7'-Tetrafluorofluorescein	45
5.1.3	2',4',5',7'-Tetrachlorofluorescein	46
5.1.4	Eosin Y	47
5.1.5	Diskussion	48
5.2	Dianionen	50
5.2.1	2',4',5',7'-Tetrafluorofluorescein	50
5.2.2	2',4',5',7'-Tetrachlorofluorescein	52
5.2.3	Eosin Y	54
5.2.4	Erythrosin B	56
5.2.5	Diskussion	57
5.3	Nitroverbindungen	58
5.3.1	EoB2	59
5.3.2	EoB3	61
5.3.3	Diskussion	63
5.4	Bengalrosa	64
5.4.1	BR-Dianionen	65
5.4.2	BR-Monoanionen	72
5.4.3	Transiente Absorptionsspektroskopie	75
5.4.4	Diskussion	78
5.5	Zusammenfassung und Ausblick	80
6	Silber-Nano-Cluster	83
6.1	$[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$	84
6.2	$[\text{Ag}_{44}(\text{FTP})_{30}]^{4-}$	95
6.3	Zusammenfassung und Ausblick	101
7	Azo-Photoschalter	103
7.1	Azobenzole	103
7.1.1	Azo1	104
7.1.2	Azo2	109
7.1.3	Diskussion	113
7.2	Kongorot	114

7.3 Zusammenfassung und Ausblick	119
8 Zusammenfassung und Ausblick	121
Anhang	125
Abkürzungsverzeichnis	135
Abbildungsverzeichnis	140
Tabellenverzeichnis	141
Literatur	143
Betreute Abschlussarbeiten	153
Publikationsliste	155

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Messungen an verschiedenen massenselektierten Anionen mit zeit- und winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie durchgeführt. Untersucht wurden verschiedene Fluorescein-Derivate, zwei ligandenstabilisierte Silber-Cluster und drei Azo-Photoschalter.

Bei den Fluorescein-Derivaten konnte gezeigt werden, dass sowohl die Mono- als auch die Dianionen nach Photoanregung eine Libration zeigen, die den Ionisationsquerschnitt beeinflusst. Die Periode dieser Libration ist dabei abhängig von Ladungszustand, Substitution an der Xanthen-Einheit und im Falle der Monoanionen vom Gegenion. Eine besondere Eigenschaft zeigte dabei das Bengalrosa-Dianion, dessen erster angeregter Zustand über der repulsiven Coulombbarriere und somit formal ungebunden ist. Hier konnte ein ultraschneller Übergang innerhalb einer Pikosekunde in einen Triplett-Zustand nachgewiesen werden.

Bei den ligandenstabilisierten Silber-Cluster $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ und $[\text{Ag}_{44}(\text{FTP})_{30}]^{4-}$ konnte nach Photoanregung ebenso ein ultraschnelles ISC nachgewiesen werden. In beiden Fällen fand dies innerhalb weniger Pikosekunden statt. Bei den Azo-Photoschaltern konnte sowohl für zwei verschiedene zweifach negativ geladene Azobenzole als auch für das Kongorot-Dianion ein Übergang vom *trans*-Isomer in das *cis*-Isomer innerhalb weniger 100 fs nachgewiesen werden.

1 Einleitung

Im Festkörper und in Lösung sind mehrfach geladene Anionen bestens bekannt. Dort sind sie trotz ihrer Überschussladungen durch die Anwesenheit von entgegengesetzt geladenen Teilchen oder Lösungsmittelmolekülen stabil. In der Gasphase fehlen ebendiese. Einerseits hat dies den Vorteil, dass in der Gasphase die Eigenschaften dieser Multianionen ohne äußere Einflüsse beobachtet werden können, andererseits war es bis in die 1980er Jahre nahezu unmöglich mehrfach geladene Anionen in der Gasphase zu erzeugen. 1969 war es Ralph Dougherty, der es als erster schaffte, zweifach negativ geladene Benzol[cd]pyren-6-on Ionen mittels Massenspektrometrie nachzuweisen^[1]. Aus Sicht der Theorie wurde die Stabilität von Multianionen in der Gasphase erst in den 90er Jahren intensiv untersucht^[2,3], was zeitlich ungefähr mit der Entwicklung der Elektrospray-Ionisation (ESI) von Fenn korrelierte. Sie ermöglichte die schonende und vor allem routinemäßige Erzeugung mehrfach geladener Ionen^[4-6]. Inzwischen gibt es eine Vielzahl verschiedener Ionisierungsmethoden, mit denen ein- und mehrfach geladene Anionen und Kationen in Gasphase erzeugt werden können^[7]. Ähnlich wie bei dem in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten experimentellen Aufbau wird üblicherweise eine Kombination von Ionisierung, Massenspektrometrie und einer oder mehrerer Analysemethoden eingesetzt, um mehrfach geladene Ionen gezielt zu untersuchen^[8-11]. Isolierte Multianionen besitzen aufgrund ihrer Ladungen besondere Eigenschaften, die sich mit Photoelektronenspektroskopie (PES) untersuchen lassen. Vor allem die Gruppe um Lai-Sheng Wang hat in diesem Bereich besondere Arbeit geleistet^[12,13]. Sie entdeckten, dass Multianionen aufgrund ihrer Exzessladungen eine repulsive Coulombbarriere (RCB) besitzen, die den direkten Elektronenverlust aufgrund der Anziehungskräfte der Kernladungen innerhalb dieser Barriere verhindern^[12,13]. Um ein Elektron direkt zu entfernen, muss neben der Bindungsenergie also auch die RCB überwunden werden. Dadurch können in Multianionen in Gasphase erzeugt werden, die eine negative Elektronenbindungsenergie aufweisen und somit metastabil gegenüber Elektronenverlust sind^[14,15]. Die Lebensdauer solcher Verbindungen ist allerdings begrenzt, da sie durch Tunnelemission Elektronen verlieren^[16,17]. Eine solche Tunnelemission durch die repulsive Coulombbarriere kann auch nach Photoanregung beobachtet werden, relativ zum elektronischen Grundzustand verläuft sie aber um Größenordnungen schneller ab^[18]. Die Lebensdauer der so erreichten Zustände kann mit zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie untersucht werden^[14,19-22].

1 Einleitung

Die in dieser Arbeit verwendete Ionenstrahlapparatur kombiniert Flugzeitmassenspektrometrie mit zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie. Ein Ziel war dabei die vollständige Integrierung eines neuen wellenlängen-abstimmbaren TOPAS Prime (Light Conversion) in den optischen Aufbau. Dadurch steht computergesteuert ein großer Teil des sichtbaren und ultravioletten Bereichs des Lichts zur Verfügung. Die so erzeugten Laserpulse unterschiedlicher Wellenlänge können dann sowohl zur Anregung als auch zur Abfrage von elektronischen Zuständen verwendet werden.

Hauptziel der Arbeit war es, die Photophysik von verschiedenen Molekülklassen in der Gasphase mit stationärer und zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie zu untersuchen. Dabei wurden, sofern möglich, auch mehrere Ladungszustände des gleichen Moleküls spektroskopiert. Zusätzlich bestand die Möglichkeit, weitere Experimente in Gasphase, Lösung und am Festkörper durchzuführen bzw. in Zusammenarbeit durchführen zu lassen, um sie mit den durch die PES erhaltenen Ergebnisse zu vergleichen. Einen Großteil der Arbeit nahm die systematische Untersuchung von verschiedenen Fluorescein-Derivaten ein. Im Falle der Monoanionen konnte so eine von Verlet beobachtete Libration des Phenylrings^[23] auch für weitere Verbindungen nachgewiesen werden. Es konnte anschließend ebenfalls gezeigt werden, dass diese Libration auch bei den Dianionen auftritt. Ein besonderer Fokus lag hier auf dem Dianion des Bengalrosa, dessen erster angeregter Zustand über der Ionisierungsschwelle liegt und somit formal ungebunden ist^[24]. Trotzdem kann dieser Zustand für eine kurze Zeit nach Photoanregung populiert werden. Die zeitaufgelösten Messungen ergaben eine Verschiebung der kinetischen Energie des Transientensignals innerhalb einer Pikosekunde, welche auf einen unerwartet schnellen Übergang in einen Triplett-Zustand zurückzuführen ist. Dies sind die ersten zeitaufgelösten Messungen mit PES an einem isolierten Multianion, dessen erster angeregter Singulett-Zustand über der Coulombbarriere liegt.

In einem weiteren Kapitel liegt der Fokus auf zwei verschiedenen ligandenstabilisierten Silber-Nanoclustern $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ und $[\text{Ag}_{44}(\text{FTP})_{30}]^{4-}$. Die Photophysik dieser Cluster ist auf Superatom-Orbitale innerhalb des Silberkerns zurückzuführen^[25,26]. Für beide Cluster konnte in Kombination mit stationärer Emissionsspektroskopie ultraschnelles Intersystem Crossing (ISC) innerhalb weniger Pikosekunden nachgewiesen werden. Dies waren die ersten zeitaufgelösten PES-Messungen an isolierten, ligandenstabilisierten Münzmetallclustern in der Gasphase.

In einem abschließenden Kapitel wurde die *trans* – *cis*-Isomerisierung von verschiedenen Azo-Photoschaltern untersucht. Es handelte sich dabei um zwei verschiedene Azo-Benzole und Kongorot. Es wurden zwar schon Messungen an dianionischen Azo-Photoschaltern in Gasphase durchgeführt^[27], zeitaufgelöste Messungen gibt es bisher allerdings nur in Lösung^[28]. Zur Identifizierung der beteiligten Zustände wurde im Falle von 4,4'-Dicarboxyazobenzol auch die Winkelverteilung der Photoelektronen berücksichtigt. Es zeigt sich, dass die Isomerisierung in allen Fällen in wenigen 100 fs abläuft.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel geht es um die theoretischen Grundlagen, die zum Verständnis der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente inklusive Auswertung notwendig sind. Dabei wird zunächst auf die Grundlagen der PES eingegangen. Der Fokus liegt dabei auf der Spektroskopie von Multianionen. Anschließend wird ein kurzer Überblick über nichtlineare Optik und ultrakurze Laserpulse sowie über quantenmechanische Methoden gegeben werden.

2.1 Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie

Im Jahre 1839 war es Alexandre Edmond Becquerel, der die erste Beobachtung zum Austritt von Ladungsträgern aus einer metallischen Oberfläche machte^[29]. 60 Jahre später gelang Philipp Lenard der Nachweis, dass bei der Bestrahlung von Metalloberflächen mit Licht Elektronen austreten^[30]. Die erstmalige korrekte Beschreibung des sogenannten photoelektrischen Effekts kam von Albert Einstein 1905, wofür er 1921 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet wurde^[31]. Er fand heraus, dass der Austritt eines Elektrons unabhängig von der Intensität des eingestrahlten Lichts ist, sondern allein von der Energie $h\nu$ des einzelnen Lichtquants oder Photons abhängt. Diese muss hoch genug sein, um die Bindungsenergie E_{bind} des Elektrons zu überwinden. Aus der Energieerhaltung folgt dann:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{bind}} \quad (2.1)$$

Eine erste theoretische Abschätzung der Größe der Bindungsenergie lieferte Koopmans Theorem^[32]. Es besagt, dass sich die elektronische Struktur während der Photoionisation nicht ändert. Über einen Hartree-Fock-Ansatz lassen sich die Gesamtenergien vor (E_n) und nach Detachment (E_{n-1}) des Systems bestimmen. Die Differenz der Energien entspricht in erster Näherung der Orbitalenergie ϵ_i , aus der das Elektron entfernt wurde und damit der Bindungsenergie^[32]:

$$E_{\text{bind}} = E_n - E_{n-1} = -\epsilon_i \quad (2.2)$$

Sowohl das Ändern der Korrelationsenergie aufgrund der unterschiedlichen Elektronenzahl als auch die schnelle elektronische Relaxation des Endzustands wurden von

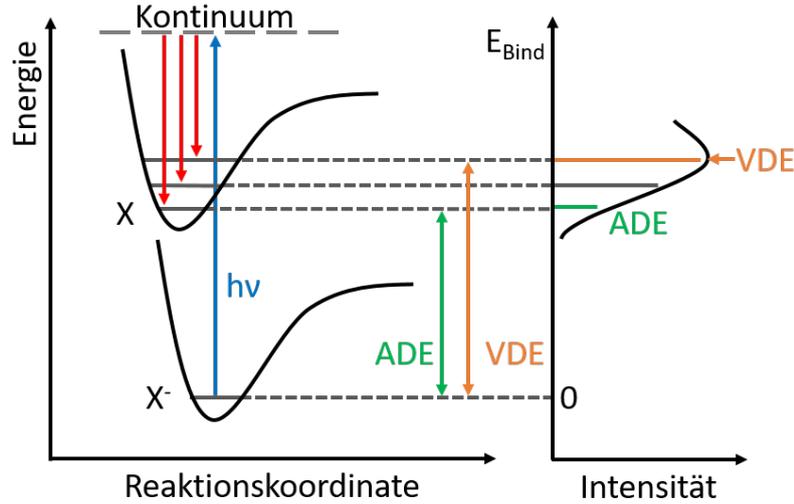


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Übergänge eines mehratomigen Anions X^- in der Photoelektronenspektroskopie inklusive Schwingungszuständen in grau und zugehörigem Photoelektronenspektrum. ADE und VDE sind die adiabatische bzw. vertikale Detachmentenergie. Abbildung in Anlehnung an [33].

Koopman vernachlässigt. Allerdings weisen beide Effekte unterschiedliche Vorzeichen auf, was dazu führt, dass Hartree-Fock-Orbitalenergien eine gute Näherung der Bindungsenergien darstellen^[32].

Ähnlich zur elektronischen Anregung in gebundenen Zuständen sind auch in der PES von mehratomigen Molekülen die Übergänge nach Photoanregung nach dem Franck-Condon-Prinzip verteilt^[34–36]. In Abbildung 2.1 ist dies für die Entfernung eines Elektrons aus einem Monoanion X^- dargestellt. Nach der Born-Oppenheimer-Näherung können die Kernkoordinaten während einer elektronischen Anregung als stationär angesehen werden, was eine senkrechte Darstellung des Übergangs in der Potentialhyperfläche erlaubt. Die Wahrscheinlichkeit P eines elektronischen Übergangs vom Zustand i in den Endzustand f ist dann proportional zu^[37]:

$$P \propto |\langle \Psi_{f,v'} | \hat{\mu} | \Psi_{i,v} \rangle|^2 = \underbrace{|\langle \psi_f | \hat{\mu} | \psi_i \rangle|^2}_{\mu_{fi}} \cdot \underbrace{|\langle \chi_{v'} | \chi_v \rangle|^2}_{F_{v'v}} = \mu_{fi} \cdot F_{v'v} \quad (2.3)$$

μ_{fi} ist das elektronische Übergangsdipolmoment und $F_{v'v}$ das Überlappungsintegral der beiden Schwingungszustände v im Zustand i und v' im Zustand f .

Da sich, wie in Abbildung 2.1 dargestellt, der Bindungsabstand im angeregten Zustand ändert, führt eine Photoionisation zu einem schwingungsangeregten Endzustand. Die zugehörige Bande im Photoelektronenspektrum, bei der $F_{v'v}$ maximal wird, nennt man Vertikale Detachmentenergie (VDE). Die Bindungsenergie, die dem Übergang zwischen den beiden Schwingungsgrundzuständen entspricht, wird Adiabatische Detachment-

energie (ADE) genannt. Die ADE ist die Energie, die mindestens notwendig ist, um ein Elektron aus dem Molekül zu entfernen. Die VDE entspricht dem Maximum des Peaks im Spektrum. Aufgrund der energetischen Breite der in diesem Experiment verwendeten Femtosekundenlaserpulse, ist es nicht möglich Schwingungsübergänge aufzulösen. Die ADE entspricht dann der niedrigsten gemessenen Bindungsenergie und kann über lineare Regression der niederenergetischen Flanke bestimmt werden.

Im Falle eines in z -Richtung linear polarisierten Lasers darf μ_{fi} in Richtung des elektrischen Feldvektors des Photons nicht null sein. Daraus resultiert eine Richtungsabhängigkeit der emittierten Elektronen. Im Falle einer atomaren Spezies kann diese mit Kugelflächenfunktionen Y bestimmt werden:

$$\langle Y_f | z | Y_i \rangle \neq 0 \quad (2.4)$$

Aufgrund der Drehimpulserhaltung gilt $\Delta l = \pm 1$. Der einfachste Fall ist die Ionisation aus einem s-Orbital, was in einer p_z -Wellenfunktion resultiert. Schon bei der Änderung des Orbitals oder der Erweiterung auf molekulare Spezies ist die Bestimmung der Winkelverteilung nicht mehr trivial^[38-40].

Cooper und Zare waren die ersten, die experimentell beobachtete winkelabhängige Intensitäten $I(\theta)$ mathematisch beschrieben^[41]:

$$I(\theta) = \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta_2 \cdot P_2(\cos(\theta))] \quad (2.5)$$

P_2 ist das zweite Legendre-Polynom

$$P_2(\cos(\theta)) = \frac{1}{2}(3 \cdot \cos^2(\theta) - 1) \quad (2.6)$$

und σ der Ionisationsquerschnitt. θ beschreibt den Austrittswinkel relativ zum elektrischen Feldvektor des Lasers. Der Anisotropieparameter β_2 beschreibt Richtung und Stärke der auftretenden Winkelverteilung und kann Werte zwischen $-1 < \beta_2 < 2$ annehmen. Für den Fall einer isotropen Verteilung ist $\beta_2 = 0$. $\beta_2 = 2$ entspricht einer parallelen und $\beta_2 = -1$ einer senkrechten Verteilung relativ zur Laserpolarisation. Im Falle einer Ionisation mit n Photonen muss Gleichung 2.5 erweitert werden^[42]:

$$I(\theta) = \frac{\sigma}{4\pi} \sum_{i=0}^{2n} \beta_i \cdot P_i(\cos(\theta)) \quad (2.7)$$

Im Falle von linear polarisiertem Licht müssen nur die geraden i betrachtet werden. Diese liefern stets eine symmetrische Winkelverteilung. Bei der Ionisation mit zirkular polarisiertem Licht müssen ungerade i auch in Betracht gezogen werden, was eine asymmetrische Winkelverteilung zur Folge hat^[43].

2.1.1 Photoelektronenspektroskopie an mehrfach geladenen Anionen

Im Gegensatz zur Lösung haben Multianionen in der Gasphase keine Lösungsmittelmoleküle, die Überschussladungen stabilisieren oder einen Energieaustausch ermöglichen. Dies führt in der Gasphase zu einzigartigen Eigenschaften. Die Gruppe um Lai-Sheng Wang etablierte die Photoelektronenspektroskopie zur Untersuchung von mehrfach geladenen Anionen durch ihre Experimente am Dianion der Zitronensäure^[12].

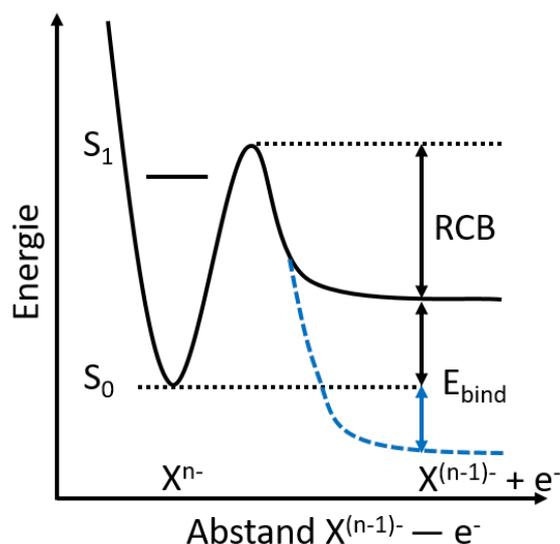


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der repulsiven Coulombbarriere eines n -fach geladenen Anions X^{n-} ($n \geq 2$) mit zwei unterschiedlichen Endzuständen und einem elektronisch angeregten Zustand unterhalb der RCB. Darstellung in Anlehnung an [12].

Emittiert ein Multianion ein Elektron, erfährt dieses durch die restlichen Ladungen eine abstoßende Coulombkraft. Im Gegensatz dazu steht die Anziehungskraft der Kerne für das gebundene Elektron. Das Resultat dieser beiden Wechselwirkungen ist in Abbildung 2.2 dargestellt und wird auch RCB genannt. Die geometrische Form und Höhe der Barriere hängt von der Anzahl und Positionierung der restlichen Ladungen ab. Bei der theoretischen Bestimmung der RCB wird ein Elektron aus unterschiedlichen Positionen von außen an das $(n - 1)$ -fach geladene Anion herangeführt und die zugehörigen Gesamtenergien bestimmt^[44]. Die Summe aller Trajektorien ergibt dann eine dreidimensionale Darstellung der RCB.

Abbildung 2.2 zeigt die Auswirkungen der RCB auf ein Multianion X^{n-} ($n \geq 2$). Um ein Elektron herauszulösen, muss die zugeführte Energie größer als die Summe aus Bindungsenergie und RCB sein. Im Experiment lässt sich die Coulombbarriere dadurch bestimmen, dass Elektronen unabhängig von der eingestrahlten Photonenenergie eine Mindestenergie brauchen, um das Anion zu verlassen. Das Spektrum ist an dieser Stelle

abgeschnitten.

Ein weiterer Effekt der RCB ist die Existenz von metastabilen Multianionen mit negativer Bindungsenergie^[14]. In Abbildung 2.2 ist ein solcher Zustand in blau gezeigt. Das Ion wird nur durch die RCB stabilisiert. Ein emittiertes Elektron hat dann dementsprechend eine höhere kinetische Energie als die eingestrahlte Photonenenergie. Die Lebensdauer solcher Ionen kann einige Minuten lang sein^[16,17].

2.1.1.1 Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie von Multianionen

Wie bereits beschrieben lässt sich die Winkelverteilung von der atomaren Spezies auf die Drehimpulserhaltung zurückführen. Bei Multianionen ist die Austrittsrichtung der Elektronen von den Überschussladungen und der damit verbundenen Form der Coulombbarriere abhängig. Die ersten winkelaufgelösten Photoelektronenspektren von Multianionen wurden in der Gruppe um Wang aufgenommen^[45,46].

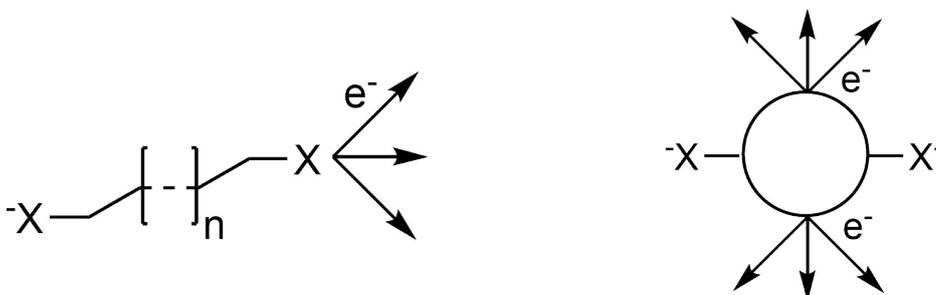


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Austrittsrichtung eines Elektrons. Abhängig vom Austrittsort wechselwirken die übrigen Überschussladungen unterschiedlich mit dem austretenden Elektron. Die Stärke der Winkelverteilung ist dann zusätzlich vom Abstand der geladenen Gruppen abhängig.

In Abbildung 2.3 ist die Austrittsrichtung für zwei Moleküle schematisch dargestellt. Im linken Beispiel tritt das Elektron am Ende des Moleküls an der Gruppe X aus und wird von der zweiten Ladung am anderen Ende abgestoßen. Je größer n bzw. je länger das Molekül, desto geringer wird die Abstoßung und die Anisotropie der Winkelverteilung verschwindet^[45]. Im rechten Beispiel tritt das Elektron aus dem Zentrum des Anions aus und wird von den beiden negativen Ladungen gleichermaßen abgestoßen, was zu einer Emission senkrecht zur Molekülachse führt.

Die ersten theoretischen Beschreibungen zur Winkelverteilung stammen von der Verlet-Gruppe^[47]. Das Vorgehen entspricht dabei der Bestimmung der RCB. Wenn der Austrittsort bekannt ist, können durch Annähern an das $(n - 1)$ -fach geladene Molekül die Elektronentrajektorien mit der geringsten Potentialbarriere bestimmt werden.

Die Winkelauflösung kann somit Aufschluss über die Ladungsverteilung bzw. die Geometrie der RCB im Multianion sowie den genauen Ort des Detachments geben.

2.1.1.2 Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie von Multianionen

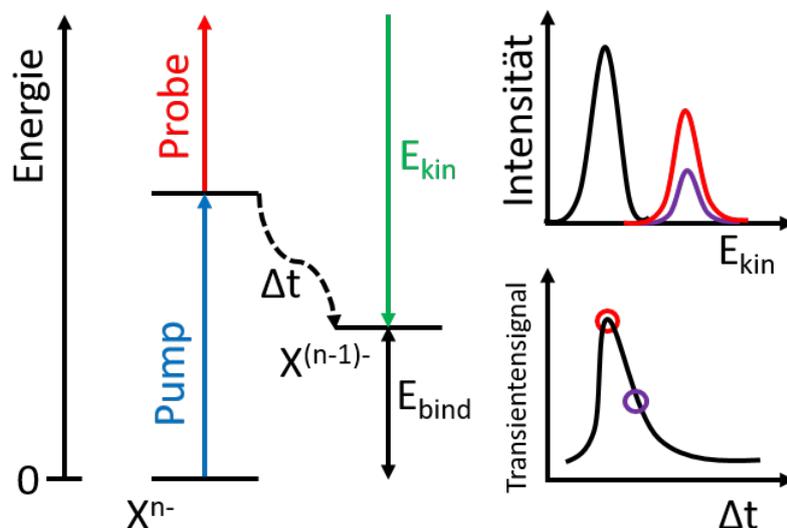


Abbildung 2.4: Prinzip der Pump-Probe-Photoelektronenspektroskopie. Nach Absorption kann der angeregte Zustand mit einem zweiten Photon abgefragt werden. Der zeitliche Verlauf des integrierten Signals spiegelt die Lebensdauer des Zustands wieder.

Anstatt direkt nach Absorption eines Photons ein Elektron zu emittieren, können Multianionen auch einen angeregten Zustand mit begrenzter Lebensdauer erreichen. In der zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie wird nach Photoanregung dieser Zustand mit einem zweiten, zeitlich verzögerten Photon abgefragt. In Abbildung 2.4 ist dies schematisch dargestellt. Das Abfrage-Photon erzeugt einen weiteren, zu höheren kinetischen Energien verschobenen Peak, dessen Intensität von der zeitlichen Verzögerung abhängt. Die Integrale der Peaks, aufgetragen gegen die Verzögerungszeit, spiegeln die Lebensdauer des angeregten Zustands wider. Eine Übersicht über die quantitative Auswertung sogenannter Transientenkurven wird in Kapitel 4.2.2 gegeben.

Im Folgenden wird eine Übersicht über die verschiedenen Relaxationsprozesse in der Gasphase gegeben werden (s. Abbildung 2.5). Nach der Absorption eines Photons befindet sich das Molekül entsprechend der Franck-Condon-Faktoren in verschiedenen Schwingungsniveaus eines angeregten elektronischen Zustands. Eine Energieumverteilung innerhalb dieser Schwingungsmoden nennt man im Englischen Intramolecular Vibrational Redistribution (IVR). Eine Änderung des elektronischen Zustands ohne Änderung des Elektronenspins ($\Delta S = 0$) wird im Englischen Internal Conversion (IC) genannt, mit Änderung des Spins $\Delta S \neq 0$ ISC. In beiden Fällen wird elektronische Energie auf Schwingungsmoden des erreichten, tieferen elektronischen Zustands umverteilt. Alle bisher genannten Vorgänge laufen emissionsfrei ab, was zu einer starken Temperaturerhöhung innerhalb des Moleküls und schließlich zur Fragmentation führt. Intermolekulare Relaxationsprozesse spielen in der Gasphase keine Rolle.

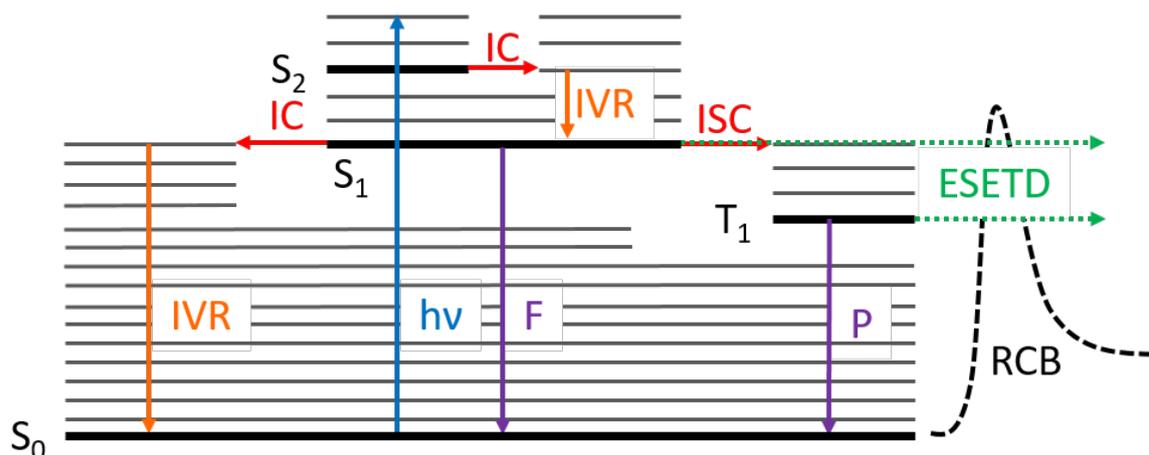


Abbildung 2.5: Darstellung der Relaxationsprozesse eines Multianions nach elektronischer Anregung in Gasphase in einem Jablonski-Diagramm.

Bei der Photonenemission wird zwischen Fluoreszenz (F) und Phosphoreszenz (P) unterschieden. Bei der Fluoreszenz ändert sich ΔS im Gegensatz zur Phosphoreszenz nicht. Der Phosphoreszenz geht also ein ISC voraus. Für beide Lumineszenzarten gilt Kashas Regel^[48]. Sie besagt, dass Emission nur aus dem niedrigsten elektronisch angeregten Zustand erfolgt. Typische Lebensdauern für Fluoreszenz sind im Bereich von Nanosekunden, wohingegen Phosphoreszenz bis zu Minuten oder sogar Stunden andauern kann^[37].

In der Arbeitsgruppe von Manfred M. Kappes wurde ein weiterer, für Multianionen einzigartiger Relaxationsprozess gefunden^[16,18]. Aus dem durch die RCB stabilisierten, angeregten Zustand kann ein Elektron durch ebendiese hindurchtunneln. Im Englischen wird dieses Phänomen Excited State Electron Tunneling Detachment (ESETD) genannt. Im Grundzustand ist die RCB meist zu breit, als dass ein Tunnelverlust auf der Zeitskala des Experiments möglich ist. Erst im angeregten Zustand ist diese für eine Emission schmal genug. Tunnelemission spielt sich auf kürzeren Zeitskalen im Vergleich zur Lumineszenz ab. Typische Zeitskalen sind im Femto- bis Pikosekundenbereich^[14,18–21] oder bei Emission aus einem Triplett-Zustand bis zu Mikrosekunden^[22]. Das Besondere der Tunnelemission ist, dass sie unabhängig von der Anregungswellenlänge immer die gleiche kinetische Energie zeigt, da sie aus dem niedrigsten Schwingungszustand des angeregten Zustands erfolgt.

Da der Photoelektronenspektroskopie keine speziellen Auswahlregeln zugrunde liegen und es deswegen keine dunklen Zustände gibt^[49], können alle beschriebenen Prozesse untersucht werden, sofern sie vorhanden sind und die zeitliche sowie energetische Auflösung des Spektrometers es zulassen.

2.1.2 Polarisierungseffekte

Polarisierungseffekte treten auf, wenn die Absorption eines Photons abhängig von der Orientierung des Moleküls ist. Dies trifft nicht nur auf die PES im Allgemeinen zu, sondern z. B. auch auf die transiente Absorptionsspektroskopie^[50] oder Festkörper-NMR^[51]. Wie bereits beschrieben, erfolgt die elektronische Anregung entlang des Übergangsdipolmoments. Bei linear polarisiertem Licht ist sie proportional zu $\cos^2\theta$ ^[52]. θ ist der Winkel zwischen Übergangsdipolmoment und elektrischem Feldvektor des Photons. Bei der Pump-Probe-PES sind die Ionen vor der Ionisation durch den Pump-Puls „ausgerichtet“. Somit ist das Entfernen eines Elektrons ebenfalls proportional zu $\cos^2\theta$. Verändert sich der Ionisationsquerschnitt zum Beispiel durch Rotation, kann dies mit polarisationsabhängigen Messungen nachgewiesen werden. Als Maß hierfür dient der Anisotropieparameter r . Er kann entweder aus der molekularen Geometrie hergeleitet oder im Experiment aus den Intensitäten der parallelen (I_{\parallel}) und senkrechten (I_{\perp}) Messung bestimmt werden^[23]:

$$r = \frac{1}{5}(3\cos^2\theta - 1) = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} \quad (2.8)$$

Im parallelen Fall ergibt sich somit ein maximaler Wert von 0,4 und im senkrechten Fall von $-0,2$. Um Polarisationseffekte zu vermeiden ($r = 0$), wird üblicherweise im magischen Winkel von $54,7^\circ$ gemessen. Über den Verlauf von r mit der Zeit lässt sich zum Beispiel die Rotationsgeschwindigkeit bzw. -konstante bestimmen^[23]. Sind die Ionen nach der Anregung durch Rotation wieder zufällig im Raum verteilt, fällt r auf 0.

2.2 Ultrakurzzeitspektroskopie

Um molekulare Prozesse auf der Femto- und Pikosekundenskala zu beobachten, muss die Zeitauflösung des Experimentes in ebendiesem Bereich sein. Bei der Verwendung von Lasern ist sie abhängig von der Pulslänge bzw. von der zeitlichen Überlappung von Anregungs- und Abfragepuls. Die Zeitauflösung des Experimentes wird bei der Auswertung über die sogenannte Instrument Response Function (IRF) bestimmt (s. Kapitel 4.2.2). Um die Erzeugung solcher ultrakurzen Femtosekundenpulse und die dazugehörige nichtlineare Optik geht es in diesem Unterkapitel. Eine ausführliche Beschreibung kann zum Beispiel folgenden Lehrbüchern entnommen werden [53,54].

2.2.1 Nichtlineare optische Effekte

Im linearen Fall hängt die Wechselwirkung von Licht mit Materie nur vom Brechungsindex $n(\omega)$ und Absorptionskoeffizienten $\alpha(\omega)$ (beide als Funktion der Frequenz ω)

ab. Das Superpositionsprinzip und die Erhaltung der Frequenz sind erfüllt. Im optischen Medium entsteht bei der Wechselwirkung eine Polarisation \vec{P} proportional zum elektrischen Feld \vec{E} ^[55]:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \tilde{\chi} \vec{E} \quad (2.9)$$

ϵ_0 ist die Dielektrizitätskonstante im Vakuum und $\tilde{\chi}$ die elektrische Suszeptibilität. Im Falle von hohen Laserintensitäten ($I > 2,5 \text{ kW/cm}^2$) treten nichtlineare Effekte auf und die Beschreibung mit Gleichung 2.9 reicht nicht mehr aus. \vec{P} kann nun in einer Taylor-Reihe entwickelt werden^[56]:

$$P = \epsilon_0 (\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots) = P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)} + \dots \quad (2.10)$$

Die $\chi^{(n)}$ sind Tensoren und entsprechen einem Effekt n -ter Ordnung. Für einen nichtlinearen Effekt zweiter Ordnung folgt aus Gleichung 2.10^[54]:

$$P^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} E_1 E_2 \quad (2.11)$$

Ist $E_1 = E_2$ für zwei planare Wellen mit $\omega_1 = \omega_2$, kommt es zur sogenannten Frequenzverdopplung oder im Englischen Second Harmonic Generation (SHG), bei der neben den Ursprungswellen auch eine dritte Welle mit doppelter Frequenz $\omega = 2\omega_1$ erzeugt wird. Für zwei planare Wellen unterschiedlicher Frequenz $\omega_1 \neq \omega_2$ kommt es neben der Verdopplung der einzelnen Strahlen zum Summen-Frequenz-Mischen (SFM) und Differenz-Frequenz-Mischen (DFM) mit $\omega = \omega_1 \pm \omega_2$. Dieser Prozess kann auch umgekehrt werden, indem ein eintreffendes Photon in zwei Photonen unterschiedlicher Frequenzen zerfällt. Unabhängig von den Frequenzen gibt es in jedem Fall eine optische Gleichrichtung.

Alle Prozesse können in nichtlinearen Kristallen ohne Inversionszentrum stattfinden. Wichtig hierfür ist die genaue Einstellung des Winkels θ zwischen Kristallachse und Wellenvektor \vec{k} .

Für nichtlineare Prozesse dritter Ordnung ändert sich Gleichung 2.10 zu^[54]:

$$P^{(3)} = \epsilon_0 \chi^{(3)} E_1 E_2 E_3 \quad (2.12)$$

Ähnlich wie bei SHG lässt sich mit drei Wellen gleicher Frequenz eine Welle mit dreifacher Frequenz erzeugen. Die Frequenzverdreifachung oder aus dem Englischen Third Harmonic Generation (THG) ist allerdings sehr ineffizient. Eine bessere Alternative ist die Kombination aus zwei Prozessen zweiter Ordnungen (SHG+SFM). Ein wichtiger Prozess dritter Ordnung ist dagegen der optische Kerr-Effekt, bei dem im Vergleich zu

linearen Prozessen der Brechungsindex sich in Abhängigkeit der Intensität ändert^[56]:

$$n(I) = n_0 + \frac{1}{2}n_2I \quad (2.13)$$

Das Licht wird dabei in Richtung der höheren Intensität gebrochen und erfährt so eine Selbstfokussierung. Eine Folge des Kerr-Effekts ist die sogenannte Selbstphasenmodulation (SPM) oder auch zeitlicher Kerr-Effekt. Sie führt zu einer spektralen Verbreiterung des eingestrahnten Pulses (spektraler Chirp). Mit Hilfe des Kerr-Effekts lässt sich zum Beispiel ein Weißlichtkontinuum (WLC) erzeugen oder auch ultrakurze Laserpulse generieren.

2.2.2 Erzeugung ultrakurzer Laserpulse

Ein ultrakurzer Puls besteht aus einem Wellenpaket ebener Wellen in einer einhüllenden Kurve. Die dadurch gegebene Pulsdauer Δt ist per Fouriertransformation mit der spektralen Breite $\Delta\nu$ verknüpft^[53]:

$$\Delta t \Delta\nu \geq K \quad (2.14)$$

Analog zur Heisenberg'schen Unschärferelation kann ein Laserpuls mit gegebener Pulsdauer spektral nicht beliebig scharf sein und umgekehrt. Wenn in Gleichung 2.14 das Gleichheitszeichen gilt, wird von einem Fourier-limitierten Puls gesprochen. Je nach Hüllkurve kann K verschiedene Werte annehmen. Für Gaußpulse ist $K = 0,441$ oder für quadrierte Sekans-Hyperbolicus-Funktionen (*sech*²) ist $K = 0,315$ ^[53].

Ultrakurze Pulse können auf verschiedene Arten erzeugt werden. Im verwendeten Laser ist dies selbstständiges (passives) Modenkoppeln durch optischen Kerr-Effekt. In einem Laserresonator der Länge L können Lasermoden in der Resonatorfrequenz ($q = 1$) oder deren Obertöne ($q = 2, 3, \dots$) ohne Phasenbeziehung schwingen:

$$\nu_q = \frac{qc_0}{2L} \quad (2.15)$$

c_0 ist die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Interferieren Longitudinalmoden, entstehen Moden mit höherer Intensität. Per Selbstfokussierung (s. Kerr-Effekt in Kapitel 2.2.1) in einem optischen Medium im Resonator entsteht daraus ein Laserpuls mit stabiler Phasenbeziehung. Dieser ist in seiner Intensität allerdings limitiert und muss weiter verstärkt werden. Die dafür verwendete Technik nennt sich im Englischen Chirped Pulse Amplification (CPA), zu deutsch Verstärkung frequenzmodulierter, d. h. zeitlich gestreckter Pulse. Wie der Name schon andeutet, muss der erzeugte Puls zum Schutz der Optiken erst noch zeitlich gestreckt werden^[57]. Die Verstärkung erfolgt dann in einem Kristall (z. B. Ti:Saphir) mit ns-Laserpulsen. Anschließend wird der Puls wieder

zeitlich komprimiert.

Über Strahlteiler können verschiedenen Anregungs- und Abfrage-Pulse erzeugt werden, die im Spektrometer wieder zeitlich und räumlich zusammengeführt werden.

2.2.3 Transiente Absorptionsspektroskopie

Die zeitaufgelöste Untersuchung von photophysikalischen und -chemischen Prozessen in Lösung erfolgt mit transientser Absorptionsspektroskopie. Dabei werden Moleküle in Lösung mit einem Laserpuls angeregt und der erreichte Zustand mit einem zweiten, zeitlich versetzten Laserpuls abgefragt. Hierfür wird ein WLC verwendet, da so ein breites Spektrum der Absorption des angeregten Zustands abgefragt werden kann. Im Experiment wird mithilfe eines Choppers jeder zweite Anregungspuls geblockt und somit kann die Differenzabsorption ΔA zwischen angeregtem (A_{Ang}) und Grundzustand (A_{Grund}) aufgenommen werden:

$$\Delta A = A_{\text{Ang}} - A_{\text{Grund}} \quad (2.16)$$

Zwischen folgenden Prozessen wird dabei unterschieden (s. Abbildung 2.6):

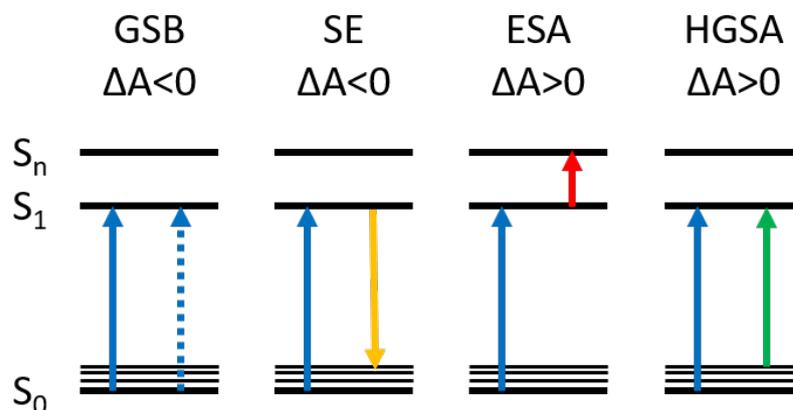


Abbildung 2.6: Beiträge zum transienten Absorptionsspektrum nach Photoanregung (blauer Pfeil). Negative Beiträge: Ground State Bleaching (GSB) und Stimulierte Emission (SE). Positive Beiträge: Excited State Absorption (ESA) und Hot Ground State Absorption (HGSA).

1. GSB: Durch Entvölkerung des Grundzustands nach Photoanregung resultiert ein negativer Beitrag im Absorptionsspektrum in diesem Bereich.
2. SE: Die stimulierte Emission erzeugt einen negativen Beitrag, da sie die Anzahl der Photonen im Bereich der Fluoreszenz erhöht.
3. ESA: Der angeregte Zustand kann wie der Grundzustand ein Photon absorbieren, was zu einem positiven Beitrag führt.

4. HGSA: Nach Relaxation in den schwingungsheißen Grundzustand kann dieser erneut ein Photon absorbieren, was wiederum zu einem positiven Beitrag führt.

Im Gegensatz zur Gasphasen-Spektroskopie liegen die Moleküle bei der transienten Absorptionsspektroskopie nicht isoliert vor. Das verwendete Lösungsmittel (LM), der pH-Wert als auch die Konzentration des zu spektroskopierenden Moleküls nehmen erheblichen Einfluss auf das Experiment. So können sich z. B. Oligomere und verschiedene protonierte oder deprotonierte Spezies bilden.

2.3 Quantenchemische Methoden

Um Grundzustandsenergien, Strukturen und auch Schwingungsfrequenzen zu berechnen, muss die zeitunabhängige Schrödingergleichung (SG) gelöst werden. Dafür wird der Hamiltonoperator \hat{H} auf die Wellenfunktion Ψ angewendet und als Ergebnis werden die zugehörigen Energieeigenwerte E erhalten^[58]:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.17)$$

Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung kann die Kernbewegung im Vergleich zu der Elektronenbewegung als konstant betrachtet werden und fließt dann als Parameter ein. Aus \hat{H} wird dann der elektronische Hamiltonoperator \hat{H}_{el} ^[58]:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i^n \Delta_i - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{R_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>1}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.18)$$

Im Rahmen der Hartree-Fock-Methode wird als Ansatz für die elektronische Wellenfunktion Ψ_{el} eine Slater-Determinante verwendet. In einem System mit n Elektronen besteht diese aus n Einteilchenwellenfunktionen ψ_n ^[58]:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \cdots & \phi_1(n) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_2(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(1) & \phi_n(2) & \cdots & \phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (2.19)$$

Eine exakte Lösung der SG für Systeme mit mehr als einem Elektron ist nicht möglich. Ein mögliches Näherungsverfahren für die Lösung von Mehrteilchenproblemen ist die Dichtefunktionaltheorie (DFT). Anstelle der Wellenfunktion wird die Elektronendichte $\rho(r)$ verwendet^[58]:

$$\rho(r_1) = \int |\Psi(r_1, s_1, r_2, s_2, \dots, r_N, s_N)|^2 ds_1 \dots ds_N dr_2 \dots dr_N \quad (2.20)$$

Nach Hohenberg und Kohn setzt sich die Energie E_{el} dann aus der kinetischen Energie T , der Elektron-Elektron-Abstoßung E_{ee} und der Elektron-Kern-Anziehung E_{Ne} wie folgt zusammen^[59]:

$$E_{el}[\rho] = E_T[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{Ne}[\rho] \quad (2.21)$$

Zur Berechnung wird nach Kohn-Sham folgender Operator verwendet^[60]:

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T} + \hat{J} + \hat{V}_{XC} \quad (2.22)$$

Entscheidend für die Genauigkeit der Rechnung ist die Berechnung des Austausch-Korrelations-Potentials \hat{V}_{XC} . Hierfür können verschiedene Funktionale angesetzt werden, welche die Wechselwirkung mittels verschiedener Näherungen beschreiben.

Für die Berechnung von Absorptionsspektren und den damit verbundenen angeregten Zuständen reicht die zeitunabhängige SG (Gleichung 2.17) nicht mehr aus. Der Hamilton-Operator muss um eine zeitabhängige Störung $\lambda W(t)$ erster Ordnung erweitert werden^[61,62]:

$$\hat{H} = \hat{h} + \lambda W(t) \quad (2.23)$$

Analog zum Hohenberg-Kohn Theorem konnten Runge und Gross zeigen, dass eine Änderung der Elektronendichte mit einem einzigen zeitabhängigen Potential beschrieben werden kann^[63]. Daraus folgt entsprechend das zeitabhängige Austausch-Korrelations-Potential $\hat{V}_{XC}(r, t)$. In Folge müssen die Funktionale auch angepasst werden. Häufig wird die adiabatische Näherung verwendet, bei der das Potential gleich dem Potential im Grundzustand zur Zeit t ist. Für eine detailliertere Beschreibung wird auf die Literatur verwiesen^[61,62].

3 Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Aufbauten beschrieben. Im Fokus steht dabei die Ionenstrahlapparatur und das zugehörige Lasersystem, mit denen die zeitaufgelösten Photoelektronenspektren aufgenommen wurden. Die Apparatur wurde von Oliver Ehrler während seiner Dissertation aufgebaut^[64]. Marc-Oliver Winghart ersetzte dann die magnetische Flasche durch ein Velocity-Map-Imaging (VMI)-Spektrometer^[33]. Mit diesem kann neben der kinetischen Energie auch die Winkelverteilung der herausgelösten Elektronen bestimmt werden.

Zusätzlich wird noch auf die Ionenstrahlapparatur („Mobil 2“) eingegangen, ein weiteres Experiment im AK Kappes. Dabei handelt es sich um eine Hybridapparatur, die Ionenmobilitäts-Massenspektrometrie mit Photoelektronen- bzw. Photodissoziationspektroskopie koppelt.

Weiterhin werden noch die LTQ-Orbitrap (Thermo Fisher Scientific), ein hochauflösendes Massenspektrometer sowie der experimentelle Aufbau zum Messen von transienten Absorptionsspektren in der AG von Andreas-Neil Unterreiner erläutert.

3.1 Photoelektronenspektrometer

In Abbildung 3.1 ist die verwendete Ionenstrahlapparatur schematisch dargestellt. Sie besteht aus drei verschiedenen Bereichen. In der Quellregion werden die Ionen mittels Nano-ESI ① aus der Analytlösung in die Gasphase transferiert. Der Ionentrichter ② fokussiert die Ionen und überführt sie in die Hochvakuumregion der Apparatur.

In der Abzugsregion des Flugzeitmassenspektrometers, im Englischen Time-of-Flight-Massenspektrometer (TOF), ③ und ④ werden die Ionen beschleunigt und nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis $\frac{m}{z}$ getrennt. Am Ende des Flugrohrs treffen sie auf eine Mikrokanalplatte ⑤, im Englischen Micro-Channel Plate (MCP), und werden dort entsprechend ihrer Ankunftszeit detektiert und das Massenspektrum über ein Oszilloskop ausgegeben. Vor dem Detektor in der Detachment-Region werden die Femtosekunden-Laserpulse senkrecht zum Ionenstrahl eingekoppelt ⑥. Nach Bestrahlung des Ionenpakets mit einem Laserpuls werden die entstehenden Elektronen mit den VMI-Elektroden ⑦ in Richtung Elektronendetektor beschleunigt. Treffen die Elektronen auf den Phosphorbildschirm ⑧ werden die Aufschläge von einer Charged-Coupled Device (CCD)-Kamera ⑨ aufgezeichnet.

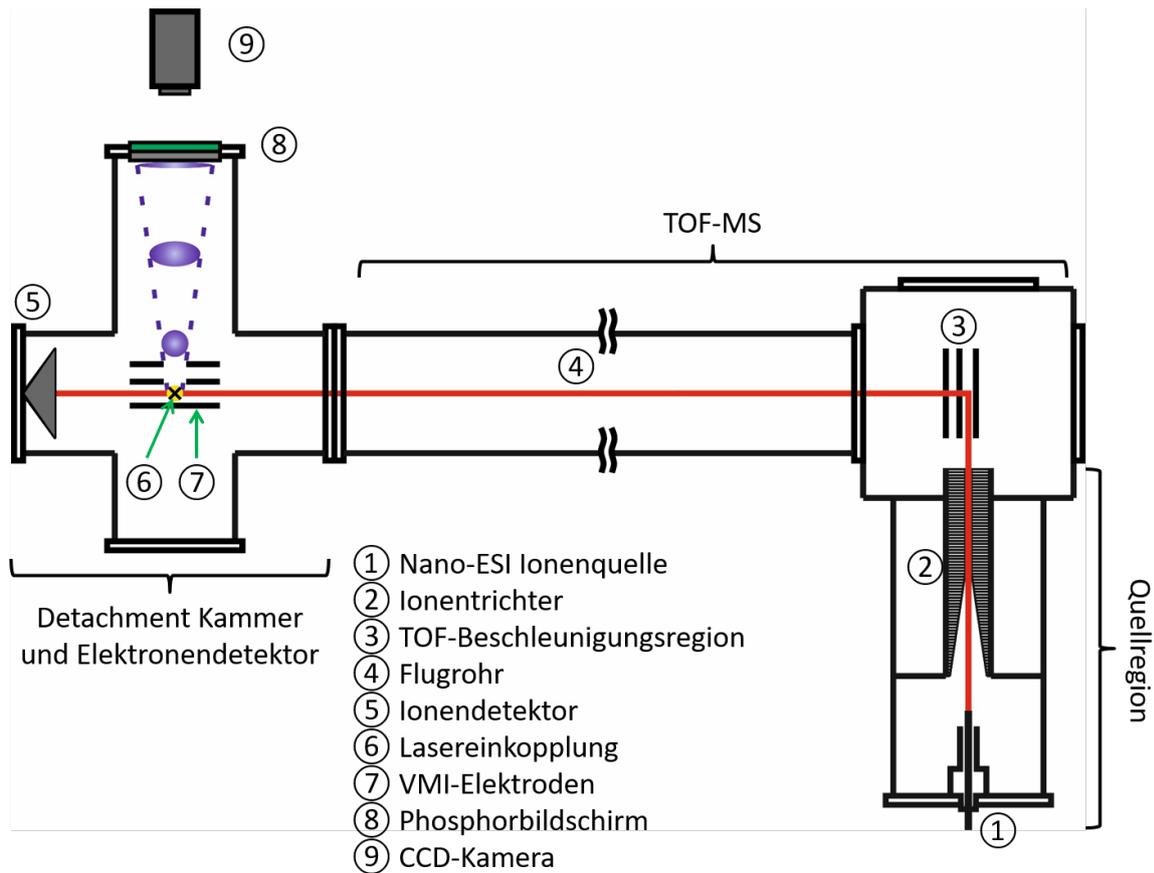


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Ionenstrahlapparatur. In rot ist die Flugkurve der Ionen von der Quellregion bis zum Detektor dargestellt. Abbildung entnommen und modifiziert aus [65].

3.1.1 Quellregion

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, um sowohl Kationen als auch Anionen in der Gasphase zu erzeugen. Für die Erzeugung von Multianionen ist die ESI die Methode der Wahl. Sie erlaubt es, auch größere Moleküle schonend aus der Lösung in die Gasphase zu überführen. Entwickelt wurde sie von John Fenn in den 1980er Jahren, wofür er 2002 den Nobelpreis für Chemie erhalten hat^[4–6].

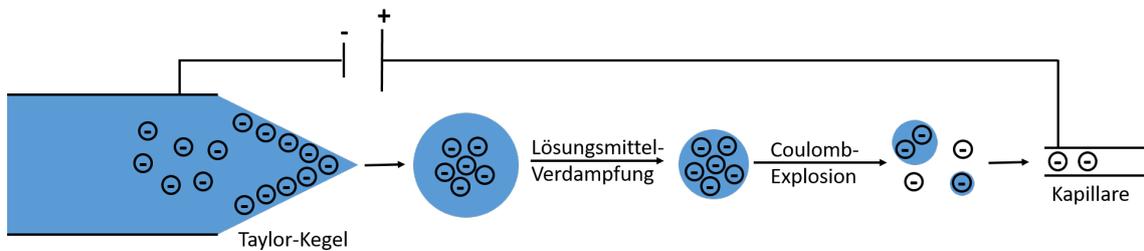


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Elektrospray-Ionisation zur Erzeugung von Anionen in der Gasphase. Abbildung in Anlehnung an [7].

Abbildung 3.2 zeigt, wie aus der Lösung freie Ionen entstehen. Die Analytlösung wurde in eine Spritze mit Metallnadel gegeben und unmittelbar vor der Desolvationskapillare positioniert. Zwischen Kapillare und Nadel lag eine Potentialdifferenz von mehreren kV an, welche die Ladung der entstehenden Ionen bestimmt. Eine negative Ladung an der Nadel führt zu einem Zuwachs von negativen Ionen an der Nadelspitze, welche allerdings von der Oberflächenspannung des Lösungsmittels zurückgehalten werden. Es bildet sich ein Gleichgewicht, welches zur Bildung eines sogenannten Taylor-Kegels führt^[7]. Drückt nun von hinten LM nach, entstehen geladene Tröpfchen, die in Richtung der Kapillare beschleunigt werden. Aus diesen Tröpfchen verdampft nach und nach LM, bis es schließlich am Rayleigh-Limit zu einer Coulomb-Explosion kommt. Mit Gleichung 3.1 lässt sich der minimale Radius r eines sphärischen Tröpfchens mit Ladung q bestimmen, bevor dieses zerfällt^[66]:

$$q = 8\pi\sqrt{\epsilon_0\gamma r^3} \quad (3.1)$$

ϵ_0 ist die Dielektrizitätskonstante im Vakuum und γ die Oberflächenspannung des entsprechenden LMs.

Für die Entstehung von isolierten Ionen aus diesen immer kleiner werdenden Tröpfchen gibt es zwei Theorien^[67]. Im Charged Residue Model wird davon ausgegangen, dass es solange zu Coulomb-Explosionen kommt, bis das isolierte Ion vorliegt und nur noch das restliche LM verdampfen muss. Es soll vor allem auf große Moleküle wie Proteine oder DNA zutreffen. Das Ion Evaporation Modell soll hingegen auf kleine Ionen zutreffen. Anstatt einer Coulomb-Explosion werden zur Stabilisierung direkt Ionen aus dem geladenen Tröpfchen emittiert.

3 Experimenteller Aufbau

In dieser Arbeit wurde nicht die konventionelle ESI-Variante verwendet, sondern die sogenannte Nano-ESI^[68]. Anstatt einer Spritze mit Spritzenvorschub wurden etwa 5 cm lange Glasnadeln verwendet. Die Spitze dieser Nadeln hat eine Öffnung von wenigen μm . Aufgrund von Kapillarkräften und der Potentialdifferenz läuft der Sprühprozess selbstständig ab. Die Sprühspannung ist allerdings mit bis zu 9 kV deutlich höher. Der Vorteil gegenüber herkömmlicher ESI ist vor allem der geringe Probenverbrauch und die dadurch vermiedene Verschmutzung der Kapillare. Mit einer Füllmenge von nur ca. 50 μl und einer Flussrate unter 100 nl/min kann mit einer Nadelfüllung über mehrere Stunden ein stabiles Ionensignal erzeugt werden. Die Konzentrationen der Analytlösungen ist weit unter 1 mmol/l. Als LM wurden meistens Mischungen aus Wasser und einem weiteren LM mit hohem Dampfdruck wie Methanol (MeOH) oder Acetonitril (ACN) verwendet. Insgesamt darf der Dampfdruck der Analytlösung weder zu hoch noch zu niedrig sein. Ein zu niedriger Dampfdruck erschwert den Sprühprozess und die Freisetzung isolierter Ionen. Bei zu hohem Dampfdruck ist der Sprühprozess zu schnell, was zu einer schnellen Leerung der Nadel führt und zusätzlich die Nano-ESI-Nadelspitze verstopfen kann.

Der Transfer von Atmosphärendruck in den Hochvakuumbereich der Apparatur erfolgt über den Quellbereich und ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Die Ionen folgen dabei einem Spannungs- sowie Druckgradienten. An der Kapillare liegt üblicherweise eine Spannung von -200 V an. Die ursprünglich vorhandene Kapillare mit einer Länge von 12 cm und einem Innendurchmesser von 0,4 mm wurde im Laufe der Arbeit mit einer Kapillare der Länge 20 cm und gleichem Innendurchmesser ersetzt. Dadurch wurde der Druck im vorderen Teil der Anlage niedriger, wodurch das Sprühen aus LMn mit hohem Dampfdruck wie Dimethylformamid (DMF) erleichtert wurde. Um das Verdampfen des LMs zusätzlich zu beschleunigen, wurde die Kapillare mit einem stromdurchflossenen Koaxialkabel im Innern der Anlage auf ca. 120 °C erhitzt. Ebenso wurde das Ende der Kapillare leicht nach oben verbogen, wodurch das Restgas besser abgepumpt werden konnte. Die Transfereffizienz der Ionen wurde dadurch nicht beeinflusst.

Am Ende der Kapillare herrschte ein Druck von ca. $9 \cdot 10^{-2}$ mbar. Die erste Druckstufe wurde von einer Drehschieberpumpe der Firma Leybold Vacuum (D 65 B) gepumpt. Der Transport der Ionen durch die nächsten Druckstufen in den Hochvakuumbereich wurde mit einem Ionentrichter realisiert. Der Ionentrichter besteht aus 48 Ringelektroden mit Abstand 3 mm, deren Innendurchmesser von anfänglich 27,5 mm auf 2,5 mm abnimmt und anschließend 30 weiteren Elektroden mit einem Innendurchmesser von 4 mm. Entlang des Trichters wurde ein konstanter Spannungsgradient von -130 V am Eingang bis unter -10 V am Ausgang angelegt. Für die Führung der Ionen wurde zusätzlich eine Wechselspannung mit ca. 900 Hz und einer Amplitude von mehreren 100 V angelegt. Zwischen zwei Elektroden ist die Spannung um π -phasenverschoben. Dadurch wurden die Ionen ins Zentrum des Trichters fokussiert und gelangten bei der

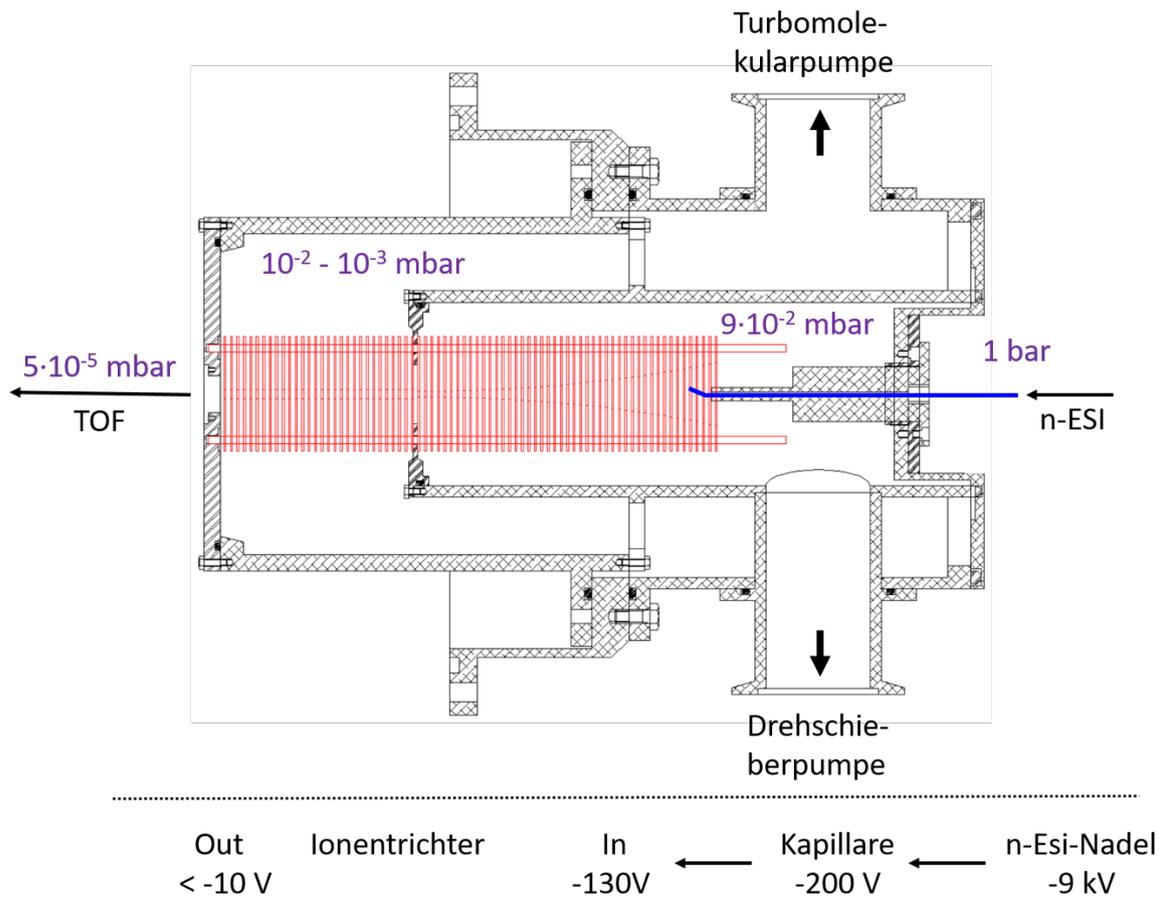


Abbildung 3.3: Aufbau der Quellregion. Kapillare in blau (nicht maßstabsgetreu) und Ionentrichter in rot. Die Ionen folgen einem Druck- und Spannungsgradienten in den Hochvakuumbereich. Abbildung entnommen und modifiziert aus [33].

3 Experimenteller Aufbau

Hälfte des Trichters in die zweite Pumpstufe der Quellregion. Hier herrschte ein Druck von $10^{-2} - 10^{-3}$ mbar. Gepumpt wurde dieser Bereich von einer Turbomolekularpumpe der Firma Edwards (EXT 255H).

Um das Ionensignal zu maximieren, wurden die Ionen nicht kontinuierlich in die Abzugsregion des TOF gelassen, sondern vorher zwischengespeichert. Dies geschah mit der vorletzten Elektrode des Trichters. An ihr lag eine Spannung von -20 V an, welche in der Wiederholungsrate des Experiments (1 kHz) für 10 μ s auf 0 V gesetzt wurde. Eine detaillierte Darstellung des Triggerschemas ist in Kapitel 4.1 gegeben. Die Passierdauer der Ionen liegt je nach Masse-zu-Ladungs-Verhältnis bei 15 – 60 μ s. D. h. nahezu 1 ms lang werden die Ionen vor der Elektrode zwischengespeichert, was zu höheren Ionenintensitäten im Experiment führte.

3.1.2 Flugzeitmassenspektrometer

Nach dem Ionentrichter erreichten die Ionen die Abzugsregion des TOF bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-5}$ mbar. Während der Arbeit wurden die Turbomolekularpumpen an diesem Teil der Apparatur aufgrund von Defekten oder zu hohen Drücken häufiger gewechselt. Seit Anfang 2020 wurde eine Pumpe der Firma Pfeiffer (TC 400) verwendet.

Im TOF wurden die Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis $\frac{m}{z}$ getrennt. Das Ionenpaket (IP) wurde mit einer Spannung U beschleunigt und flog eine feldfreie Strecke l (im Experiment ca. 2,5 m). Für die Flugzeit t ergibt sich dann:

$$t = \sqrt{\frac{l^2 \cdot m}{2 \cdot z \cdot U}} \quad (3.2)$$

In der Apparatur ist eine dreistufige Beschleunigungsregion nach Wiley-McLaren realisiert (s. Abbildung 3.4)^[69]. Ziel eines solchen Aufbaus ist es, die anfängliche Breite und die unterschiedlichen Startgeschwindigkeiten des IP zu kompensieren und somit

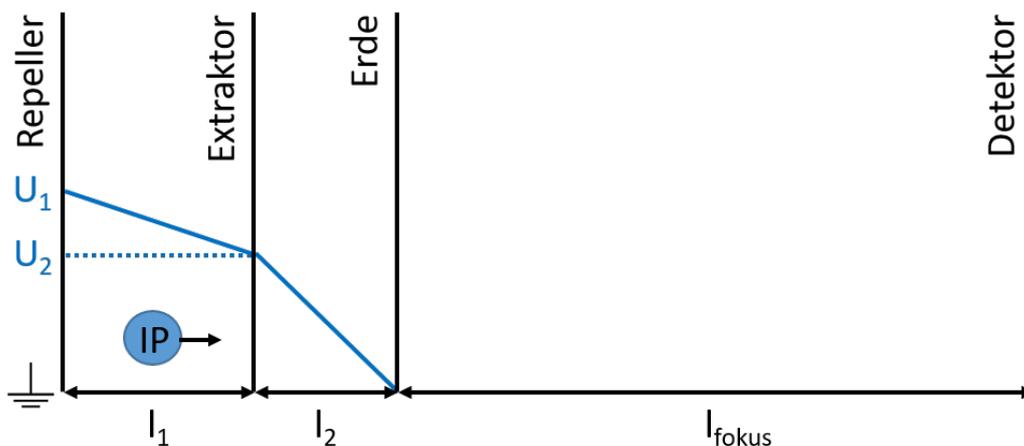


Abbildung 3.4: Aufbau eines TOF nach Wiley-McLaren in Anlehnung an [69]

eine höhere Massenauflösung zu erhalten. Sind die Abstände l_1 und l_2 zwischen den Elektroden bekannt, kann über die Repellerspannung U_{Rep} und die Extraktorspannung U_{Ext} der Fokuspunkt des IP berechnet werden^[7]:

$$l_{\text{fokus}} = 2 \cdot l_1 \cdot \sqrt{k^3} \cdot \left(1 - \frac{l_2}{l_1 \cdot (k + \sqrt{k})} \right) \quad (3.3)$$

mit $k = 1 + \frac{U_{\text{Ext}}}{U_{\text{Rep}}}$

Da die Ionen senkrecht zu ihrer ursprünglichen Flugrichtung beschleunigt wurden, wurde die Repellerspannung je nach Masse-zu-Ladungs-Verhältnis zwischen 2 und 4,5 kV variiert. Die erreichten Massenauflösungen lagen im Bereich von 100-300, was zur Identifizierung und Trennung der analysierten Spezies ausreichte. Zusätzlich bestand die Möglichkeit über ein sogenanntes Massgate nur Ionen eines spezifischen Masse-zu-Ladungs-Verhältnis mit zuvor bestimmter zeitlicher Breite herauszufiltern. Im Flugrohr selbst konnte die Flugbahn der Ionen über zusätzliche Ionenoptiken weiter optimiert werden, um ein größtmögliches Ionensignal zu erhalten.

Nach der Detachmentkammer wurden die Ionen detektiert und über ein Oszilloskop wurde das Massenspektrum ausgegeben. Der Detektor besteht aus zwei MCP-Platten (Proxitronic, $d = 0,4$ mm, $\varnothing = 40$ mm), die das Ionensignal über Elektronenvervielfachung bis zu einem Faktor 10^7 verstärkten.

Im Flugrohr und der Detachmentkammer herrschte ein Druck von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar. Am Flugrohr ist eine Turbomolekularpumpe der Firma Pfeiffer (TMU 521 P) angebracht und direkt unter der Detachmentkammer eine Turbomolekularpumpe der Firma Leybold (TW 701).

3.1.3 VMI-Photoelektronenspektrometer

Mit einem VMI-Photoelektronenspektrometer kann neben der kinetischen Energie der herausgelösten Elektronen auch die Emissionsrichtung bestimmt werden. Entwickelt wurde es von Eppink und Parker und erinnert im Aufbau an das Wiley-McLaren Setup^[70]. Ein Drei-Elektroden-Aufbau, bestehend aus Repeller, Extraktor und Erde beschleunigt die Elektronen Richtung Detektor. Die Elektroden bestehen aus 1 mm dickem Edelstahl und haben einen Abstand von 12,7 mm. Kurz bevor der Laserstrahl die Ionen traf, wurde mit einem Hochspannungsschalter (Behlke GHTS 60) für 200 ns am Repeller eine Spannung von -5000 V und am Extraktor von -3450 V angelegt. Aufgrund der hohen Spannungen kann die Pulsdauer nicht beliebig verkürzt werden, da sonst die Spannungen nur über eine kurze Zeit den eingestellten Wert erreichen. Würden Elektronen zu unterschiedlichen Zeiten emittiert, würde die Flugdauer zum Detektor variieren und eine Kalibrierung unmöglich machen. Allerdings sollte der Puls

3 Experimenteller Aufbau

auch nicht zu lang sein, da sonst die Ionen zu stark abgelenkt werden und dabei ein vermeidbarer und größerer Untergrund entsteht. Bei einer Pulsdauer von 200 ns gleicht der Spannungsverlauf nahezu einem Rechteckspuls und ein zu starkes Untergrundrauschen wird vermieden.

Nach 60 cm im feldfreien Flugrohr trafen die Elektronen auf den Detektor. Dieser besteht aus einer Kombination von MCP-Platten und einem Phosphorbildschirm. Beim Auftreffen wurde das Signal von zwei MCPs verstärkt und der Phosphorbildschirm (Photonis, $\varnothing = 75$ mm, P20-Phosphorschirm) leuchtete an dieser Stelle auf. Eine hochauflösende CCD-Kamera (DALSA Pantera TF 1M30, 1024 x 1024 Pixel, max. 30 Hz Wiederholungsrate) zeichnete die Aufschläge auf und übertrug diese an den Messrechner.

Eine detaillierte Übersicht über Entstehung und Rekonstruktion der VMI-Bilder in Photoelektronenspektren sowie Kalibrierung wird in Kapitel 4 gegeben.

3.2 Lasersystem und optischer Aufbau

Genauso wichtig wie die Ionenstrahlapparatur ist das Lasersystem und der zugehörige optische Aufbau für die PES. Neben der Funktionsweise des verwendeten Lasersystems und seinen Spezifikationen wird in diesem Unterkapitel der komplette Aufbau des Pump-Probe-Experiments beschrieben. Dazu gehört auch die Erzeugung verschiedener Wellenlängen aus dem ursprünglichen Laserpuls.

3.2.1 Femtosekunden-Lasersystem

Die für das Experiment wichtigen Femtosekundenpulse wurden von einem kommerziell erhältlichen Astrella Ultrafast Titan-Saphir-Verstärker der Firma Coherent erzeugt. Der Laser besteht aus vier Modulen: dem Oszillator (Vitara-S), einem Strecker bzw. Kompressor und einem regenerativen Verstärker mit zugehörigem Pump Laser (Revolution).

Im Vitara, einem Ti:Saphir Femtosekundenoszillator, wurden die ultrakurzen Pulse mit einer Repetitionsrate von 80 MHz mit einer Wellenlänge von 800 nm und spektralen Breite von 70 nm erzeugt. Gepumpt wurde er mit einem *cw*-Laser der Verdi-G-Series. Er hatte eine zentrale Wellenlänge von 532 nm bei einer Leistung von ca. 3,2 W (maximal 5 W). Die Ausgangsleistung des Vitara lag nach Modenkoppeln bei ca. 480 mW. Zum Schutz der Optiken im Verstärker mussten die erzeugten Pulse zeitlich noch gestreckt werden (CPA).

Als Pump-Laser in der Verstärkereinheit wurde der Revolution verwendet, ein Dioden-gepumpter, gütegeschalteter Nd:YLF-Laser (YLF: Yttrium-Lithium-Fluorid). Nach Frequenzverdopplung in einem Lithiumtriborat (LBO)-Kristall erreichte er eine Aus-

gangswellenlänge von 527 nm. Die Repetitionsrate betrug 1 kHz und die Pulsenergie 39 mJ bei einer Pulsdauer von ca. 131 ns. Die Ein- und Auskopplung im Verstärker erfolgte über zwei Pockelszellen. Die Verstärkung selbst fand in einem weiteren Ti:Saphir-Kristall statt. Nach einer ausreichenden Anzahl an Umläufen wurden die Pulse ausgekoppelt und im Kompressor auf eine Pulslänge von 34 fs gebracht.

Das Lasersystem besaß bei einer zentralen Wellenlänge von 800 nm eine Ausgangsenergie von ca 7,1 mJ mit einer Repetitionsrate von 1 kHz. Bei 34 fs hatten die Pulse eine spektrale Halbwertsbreite von 41 nm.

3.2.2 TOPAS

Um aus diesen 800 nm Pulse verschiedener Wellenlängen zu generieren, wurde neben SHG ein TOPAS Prime der Firma Light Conversion verwendet. TOPAS steht in diesem Fall für Travelling-wave Optical Parametric Amplifier of Superfluorescence. Um zu verstehen, welche Prozesse im TOPAS ablaufen, wird zunächst auf die Funktionsweise eines optisch parametrischen Verstärker (OPA) eingegangen.

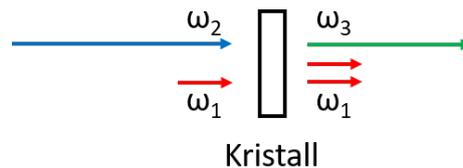


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Verstärkung eines Photons ω_1 mit einem zweiten Photon ω_2 in einem OPA. Es entsteht ein weiteres Photon ω_1 und drittes Photon ω_3 entsprechend $\omega_2 - \omega_1 = \omega_3$.

Wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben können in einem optisch nicht-linearen Kristall zwei Laserstrahlen gemischt werden. Ein schwacher Puls mit Frequenz ω_1 kann dann zu Lasten eines Pumpulses mit Frequenz ω_2 per DFM verstärkt werden (s. Abbildung 3.5). Dabei entstehen aus einem Pumpphoton zwei Photonen mit folgender Beziehung:

$$\omega_2 = \omega_1 + \omega_3 \quad (3.4)$$

ω_2 wird dabei als Signal und ω_3 als Idler bezeichnet. Wichtig dabei ist das sogenannte Phasematching. Abhängig von der Polarisation von Pump- und Signal-Photon muss ein Typ I -Kristall (Signal und Idler parallel zueinander) oder Typ II (Signal und Idler senkrecht zueinander) verwendet werden.

Um ein möglichst großes Spektrum abzudecken, wird als Signal ein WLC verwendet. Dieses wird erzeugt, indem ein Puls geringer Intensität (zum Schutz der Optik) in einem Saphir-Kristall fokussiert wird. Über Einstellung des Winkels und der Verzögerungszeit können verschiedene Bereiche des WLC verstärkt werden.

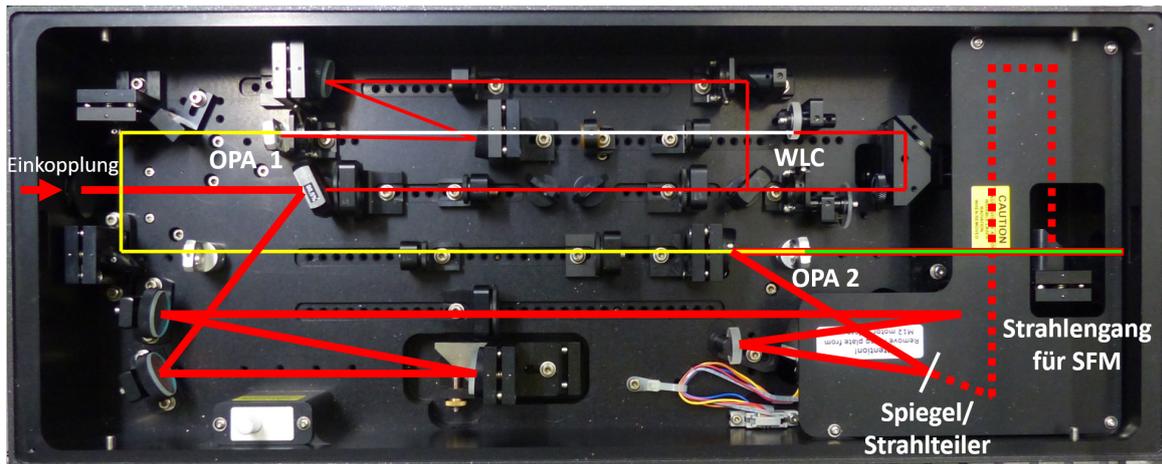


Abbildung 3.6: Schematisch überlagertes Foto des TOPAS Prime. Abbildung in Anlehnung an [71].

In Abbildung 3.6 ist ein schematisch überlagertes Foto des TOPAS gezeigt. Einkoppelt wurden ca. 3,5 mJ der 800 nm (rot). Davon wurden 1,5 % für die Erzeugung des WLC (weiß) bzw. die erste Verstärkungsstufe (OPA 1) verwendet. Der erzeugte Signal-Strahl (gelb) wurde dann in der zweiten Stufe mit dem Rest des Strahls verstärkt (OPA 2). Das so erzeugte Signal (grün) hatte eine Wellenlänge von 1300 nm und eine Energie von 700 μ J. Am Ausgang des TOPAS konnte aus dem Signal mit zusätzlichen Mixern die zweite (650 nm) und vierte Harmonische (325 nm) erzeugt werden.

In diesen Mixern war es auch möglich, das Signal über SFM mit den ursprünglichen 800 nm zu mischen. Dazu wurde vor der zweiten Verstärkerstufe über einen Motor der reflektierende Spiegel gegen einen Strahlteiler getauscht ($R = 80\%$). Daraus entstand ein Strahl mit einer Wellenlänge von 495 nm, der im zweiten Mixer ebenso verdoppelt werden kann (297 nm).

Neben dem Signal-Strahl entsteht auch noch ein Idler-Strahl (ω_3) mit geringerer Energie und einer Wellenlänge von 2080 nm. Mit dem Idler-Puls können genau die gleichen Prozesse durchlaufen werden wie mit dem Signal-Puls.

Dadurch dass die Erzeugung aus einem Weißlicht erfolgt, sind alle Prozesse bis zu einem gewissen Grad variabel und somit hat der TOPAS Prime einen Wellenlängenbereich von ca. 245 – 2400 nm. In dieser Arbeit wurden hauptsächlich die Summenfrequenzen von 490–560 nm und die vierten Harmonischen im Bereich von 250–360 nm verwendet. Zu erwähnen wäre hier, dass der TOPAS Prime kein TOPAS im ursprünglichen Sinne ist. Eigentlich handelt es sich um einen computergesteuerten, zweistufigen nicht-kollinearen optisch parametrischen Verstärker (NOPA) mit Erzeugung höherer Harmonischer und zusätzlichem SFM.

3.2.3 Strahlengang

In Abbildung 3.7 ist eine schematische Darstellung des verwendeten Strahlengangs für ein Pump-Probe-Experiment gezeigt. Mit einem Strahlteiler wurde der Strahl in die benötigten zwei Strahlen geteilt. Ein Teil wurde wie beschrieben zum TOPAS geleitet, der andere Teil verlief über eine computergesteuerte Schiebebühne. Diese wird für die genaue Einstellung der Verzögerung zwischen Pump- und Probepuls benötigt. Im Laufe der Arbeit wurde die alte Verschiebebühne der Firma Melles Griot gegen eine neue Bühne der Firma Newport getauscht (DLS 125). Nach der Schiebebühne können die 800 nm-Pulse in einem β -Bariumborat (BBO)-Kristall zusätzlich frequenzverdoppelt werden. Mit $\lambda/2$ -Wellenplättchen wurde dann noch die gewünschte Polarisation des Strahls im Vergleich zum TOPAS-Strahl eingestellt, bevor sie über einen Kombinierspiegel wieder räumlich überlappt wurden.

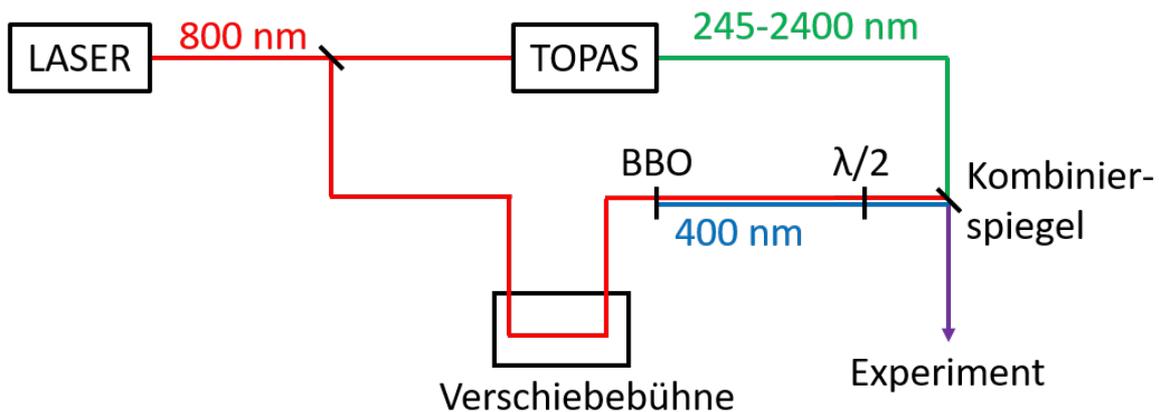


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung des Strahlengangs.

Die Herausforderung dabei ist die räumliche und vor allem zeitliche Überlappung in der Anlage. Beide Strahlen haben mit 7 mm nahezu den gleichen Durchmesser. Mithilfe einer Blende unmittelbar vor der Anlage und einem Strahlfänger mit Millimeterpapier nach der Anlage lässt sich die räumliche Überlappung einstellen. Bei der zeitlichen Überlappung besteht die Schwierigkeit, dass allein der Laufweg innerhalb des TOPAS länger als 1,5 m ist. Insgesamt belief sich so die Länge der Strahlengänge vom Strahlteiler bis zur Anlage auf über 4 m. Grob ließ sich die zeitliche Überlappung mittels Kreuzkorrelation vor der Anlage bestimmen. Die genaue Bestimmung erfolgt dann im Experiment, da am zeitlichen Nullpunkt das Transientensignal bzw. die Anzahl der Photoelektronen sprunghaft ansteigt.

Beide Strahlen können sowohl als Pump- als auch als Probepuls verwendet werden. Dies hängt vom zu untersuchenden Anion ab. Die Einstellung erfolgt dann über die Fahrtrichtung der Schiebebühne.

3.3 Ionenstrahlapparatur „Mobil 2“

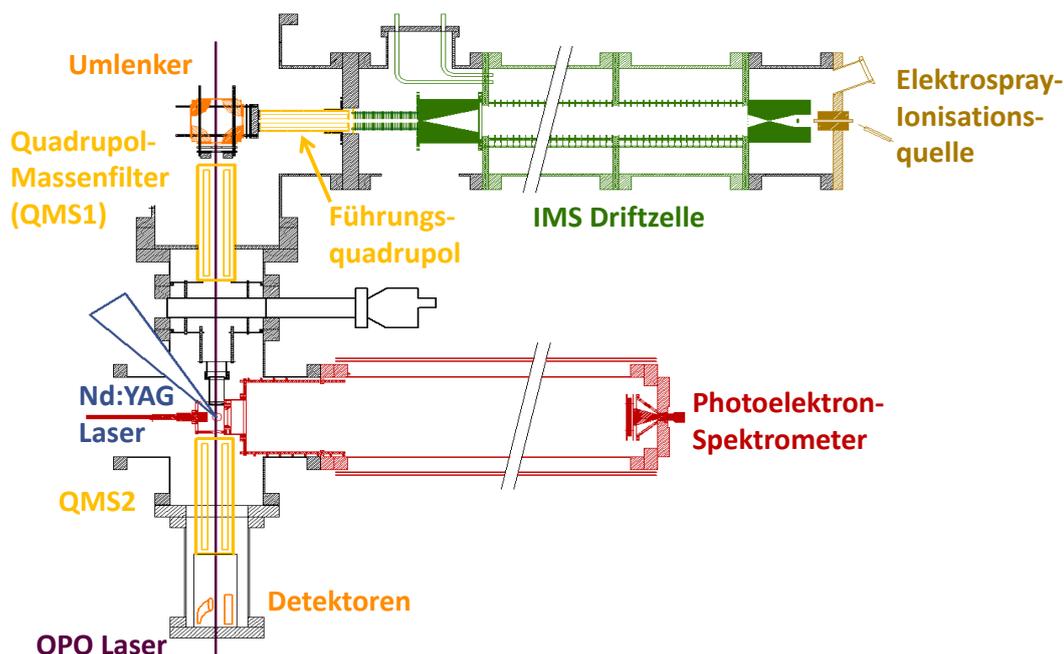


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der Mobil 2. Abbildung entnommen aus [72].

Die „Mobil 2“ ist eine Apparatur mit der Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS) mit Photoelektronen- bzw. Photodissoziationsspektroskopie und Massenspektrometrie gekoppelt werden können. Sie wurde von Matthias Vonderach und Patrick Weis aufgebaut^[73]. IMS wird verwendet, um Ionen mit gleichem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis nach deren Stoßquerschnitt zeitlich und räumlich zu trennen. Bei der Photodissoziationsspektroskopie werden die Ionen mit einem durchstimmbaren Laser bestrahlt und die Abnahme der Ionen in Abhängigkeit der Wellenlänge gemessen. Als Ergebnis wird ein Gasphasenabsorptionsspektrum erhalten. Im Folgenden wird eine kurze Übersicht über die Apparatur gegeben. Für einen detaillierten Aufbau wird auf folgende Arbeiten verwiesen [72,74].

In Abbildung 3.8 ist eine schematische Darstellung der Apparatur gezeigt. Die Ionisation erfolgte mit einer ESI-Quelle. Anschließend gelangten die Ionen in die Driftzelle (grün). Hier wurden die Ionen nach ihrer Mobilität getrennt. Ein elektrisches Feld beschleunigte die Ionen, während ein Stoßgas diese durch Stöße wieder abbremst. Je größer ein Ion, desto mehr Stöße erfährt es und desto länger ist die Flugzeit in der Driftzelle. Da die in dieser Arbeit untersuchten Ionen keine voneinander unterscheidbaren Isomere besitzen, wurde die Driftzelle lediglich zur Überführung der Ionen in den Hochvakuumbereich verwendet.

Nach der Driftzelle wurden die Ionen mit einem Umlenker umgeleitet und in einem Quadrupol (QMS 1) massenselektiert. Für die PES wurden die Ionen anschließend senkrecht zur Flugbahn bestrahlt. Hierfür wurde ein Nd:YAG-Laser von Spectra-Physics

(LAB150-30) mit einer Pulsdauer von 8 – 10 ns verwendet (Wellenlängen: 532 nm, 355 nm, 266 nm, 213 nm). Über eine magnetische Flasche (rot) wurden die emittierten Elektronen zum Detektor geleitet und deren Flugzeit ermittelt. Kalibriert wurde das Spektrometer mit IrBr_6^{2-} .

Für die Photodissoziationsspektroskopie wurden die Ionen kollinear bestrahlt (Laser: EKSPLA NT 342 Series). Mit einem weiteren Quadrupol (QMS 2) konnten sowohl Fragmente als auch die Abnahme der Mutterionen bestimmt werden.

3.4 Zeitaufgelöste Breitband-Absorptionsspektroskopie

Die verwendeten Aufbauten zur zeitaufgelösten Breitband-Absorptionsspektroskopie gehören zur Arbeitsgruppe von Andreas-Neil Unterreiner (IPC, KIT). Im Folgenden soll eine kurze Übersicht über die experimentellen Aufbauten gegeben werden. Für eine detaillierte Darstellung wird auf folgende Arbeiten verwiesen [75,76].

Analog zur zeitaufgelösten PES beruht zeitaufgelöste Breitband-Absorptionsspektroskopie auf dem Anregungs-Abfrage-Prinzip. Zur Erzeugung der ultrakurzen Laserpulse stehen zwei Lasersysteme zur Verfügung. Einerseits der schon erwähnte Astrella Ultrafast Titan-Saphir-Verstärker der Firma Coherent und andererseits ein Er-Faseroszillator der Firma Clark-MXR. Letzterer erzeugt Pulse mit einer Wellenlänge von 775 nm, einer zeitlichen Breite von 150 fs mit einer Energie von 1,2 mJ bei einer Repetitionsrate von 1076 Hz. Mit NOPAs können die Anregungswellenlängen im sichtbaren und UV-Bereich erzeugt werden. Die Abfrage erfolgt mit einem WLC. Für eine Abfrage im sichtbaren Bereich wurde mit dem Astrella ein WLC im Bereich von 380 – 720 nm erzeugt. Für die Abfrage im nahen Infraroten wurde mit dem anderen Laser ein Weißlicht in einem YAG-Kristall (950 – 1400 nm) erzeugt. Die Proben wurden in Küvetten mit einer Schichtdicke von 1 mm in den Strahlengang gebracht und das Spektrum mit einer CCD-Kamera detektiert.

3.5 LTQ-Orbitrap

Die massenspektrometrischen Untersuchungen der verwendeten Verbindungen wurden mit einer LTQ-Orbitrap (Thermo Fisher Scientific) durchgeführt. In Abbildung 3.9 ist der schematische Aufbau der Orbitrap gezeigt. Die Ionen wurden mittels ESI erzeugt und mit Ionen-Optiken in die lineare Quadrupol-Ionenfalle überführt und dort zwischengespeichert. Bei Bedarf konnte mit einem Stoßgas kollisionsinduzierte Dissoziation durchgeführt werden. Dies kann dazu verwendet werden, um den Unterschied zwischen thermischer und Photoanregung zu untersuchen. Als Stoßgas wird üblicherweise Helium verwendet. Über einen Transfer-Quadrupol gelangten die Ionen in die C-Trap. Es handelte sich hier um eine weitere Quadrupolfalle, die ihren Namen ih-

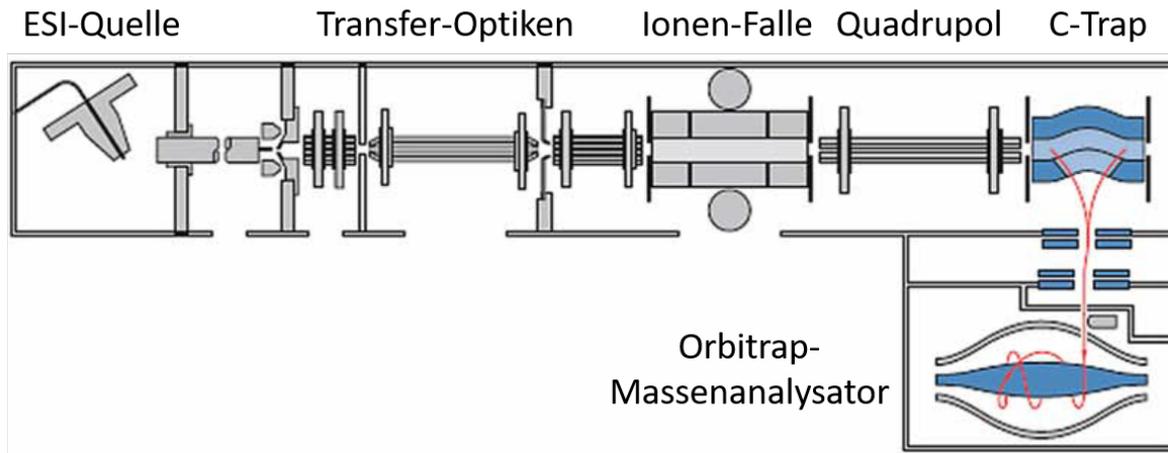


Abbildung 3.9: Schematischer Aufbau der LTQ-Orbitrap. Abbildung entnommen und modifiziert aus [77].

rer gebogenen Form verdankt. Die Kühlung erfolgte über Stöße mit Helium, bevor die Ionen anschließend in die Orbitrap injiziert wurden. Hier wurden dann die hochauflösenden Massenspektren aufgenommen. Die Massenbestimmung erfolgt über eine komplexe oszillierende Ionenbahn, in der die Oszillationsfrequenz direkt mit dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis verknüpft ist. Damit können Massenaufösungen im Bereich von 10^5 und mehr erreicht werden. Für eine ausführliche Beschreibung wird auf die Literatur verwiesen^[7,78].

4 Experimenteller Ablauf, Auswertung und Kalibrierung

In diesem Kapitel wird der Ablauf eines typischen Pump-Probe-Experimentes beschrieben, beginnend bei der Erzeugung der Ionen über die Detektion der Elektronen bis zur quantitativen Auswertung der Daten. Dies umfasst neben der Rücktransformation der Photoelektronenspektren auch die Kalibrierung für die genaue Bestimmung der kinetischen bzw. Bindungsenergie. Abschließend wird eine kurze Übersicht über die Fehlerabschätzung gegeben.

4.1 Experimenteller Ablauf

Nach dem Starten des Sprühprozesses. Diese sind unabhängig von der Art der Messung (zeitaufgelöst oder stationär). Ziel ist es, ein Ionensignal zu erzeugen und die Ionen dann zeitlich und räumlich im Zentrum der VMI-Platten mit dem Laser zu überlappen. In Abbildung 4.1 ist das genaue Triggerschema dargestellt:

Gestartet wird das Triggerschema durch die Auskopplung eines Laserpulses. Da der Puls nur wenige Nanosekunden bis zur Anlage braucht, ist die komplette Zeitgebung so ausgelegt, dass die Ionen vom nächsten Laserpuls getroffen werden. Alle in Abbildung gegebenen Zeiten sind ungefähre Werte für ein Ion mit $m/z \approx 600$. Alle nötigen Verzögerungszeiten werden mit drei Zeitgebern (Stanford Research Systems SRS, DG 535) eingestellt.

Ca. $900 \mu\text{s}$ nach dem Laserschuss wurden die Beschleunigungsspannungen für das TOF

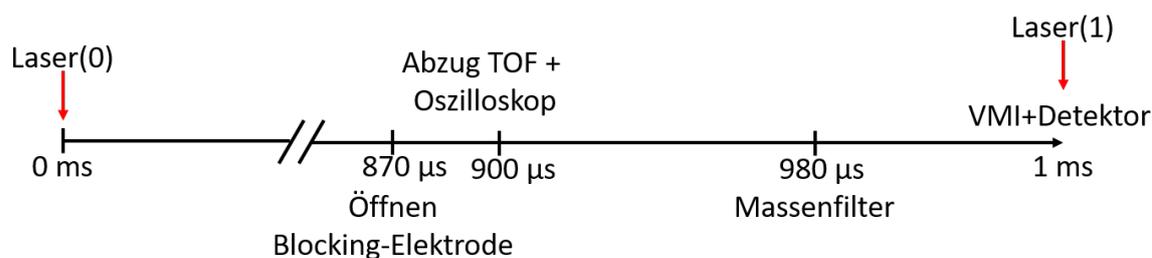


Abbildung 4.1: Triggerschema des Photoelektronenspektrometers für ein Ion mit einem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von ca. 600.

4 Experimenteller Ablauf, Auswertung und Kalibrierung

für 10 μs angelegt. Gleichzeitig startete das Oszilloskop die Aufnahme. Die Ionen wurden etwa 30 μs vorher in die Abzugsregion gebracht. 100 ns bevor der Laser die Ionen traf, wurden die Spannungen von den VMI-Platten und dem Detektor für 200 ns hochgefahren.

Das ganze Experiment lief mit der Laserrepetitionsfrequenz von 1 kHz. Die CCD-Kamera, die die Einschläge am Detektor aufnimmt und an den Messcomputer übermittelt, hat nur eine maximale Repetitionsfrequenz von 30 Hz. Pro Bild wurden also ca. 33 Experimente aufgenommen. Die Messsoftware für stationäre und zeitaufgelöste Spektren ist in NI LabView 2018 geschrieben. Das Messprogramm für stationäre Spektren summierte alle Elektronen in einem Bild auf. Die Einschläge pro Bild konnten hierbei je nach Molekül und verwendeter Wellenlänge zwischen einem und bis zu 600 Elektronen pro Bild variieren. Für ein stationäres Spektrum mit guter Auflösung sollten mindestens 10^5 , besser 10^6 Elektronen detektiert werden.

Eine zeitaufgelöste Messung ist eine Abfolge von vielen stationären Spektren zu unterschiedlichen Verzögerungszeiten zwischen den beiden Laserpulsen. Die Verzögerungszeiten wurden vorher individuell auf das Molekül angepasst und im Messprogramm eingestellt. Die Verschiebebühne kann ihre Position theoretisch mit einer Genauigkeit < 1 fs ansteuern, aber Zeitschritte unter 50 fs sind aufgrund der Zeitauflösung des Experimentes nur selten sinnvoll. Die Anzahl der Messpunkte richtete sich dabei nach der Lebensdauer des Transientensignals und der Stärke des Elektronensignals. Typischerweise waren es zwischen 50 und 100 mit einer Einzelmesszeit von 10 – 30 s. Nachdem ein kompletter Messzyklus durchfahren war, fing die Messung von vorne an. Dadurch wurden Fehler durch eventuell auftretende Schwankungen des Ionensignals oder der Laserintensität minimiert. Am Ende wurden alle Bilder einer Verzögerungszeit für die Auswertung addiert. Für eine gute Auflösung sollten mindestens 50000 Elektronen pro Verzögerungszeit aufgenommen werden. Die Messzeit konnte zwischen 30 min und je nach Ionenintensität, Detachment-Querschnitt und Anzahl unterschiedlicher Verzögerungszeiten bis zu 8 h variieren.

Prinzipiell ist es auch möglich, Untergrundspektren von Ionen oder Laser aufzunehmen. Dafür konnten beide Laserstrahlen individuell mit elektronischen Shuttern blockiert werden. Das Ionensignal kann über die Pulsdauer der TOF-Abzugsspannungen unterdrückt werden. Dies ist vor allem für stationäre Spektren sinnvoll, wenn der Untergrund einen Großteil des Spektrums einnimmt und nicht mehr vom Hauptsignal unterschieden werden kann. Bei zeitaufgelösten Spektren ist dies normalerweise nicht notwendig, da sowieso nur das Transientensignal analysiert und der Untergrund dadurch herausgemittelt wird.

4.2 Auswertung

Die Auswertung des Experimentes bestand aus zwei Teilen. Zunächst musste aus dem aufgenommenem Elektronenbild ein Photoelektronenspektrum rekonstruiert werden, bevor dieses dann quantitativ analysiert werden konnte.

4.2.1 Rekonstruktion der Photoelektronenspektren

Bei der VMI-PES wird kein direktes Photoelektronenspektrum aufgenommen, sondern eine zweidimensionale Darstellung der entstandenen dreidimensionalen Elektronenwolke. Ziel ist die Rekonstruktion des Spektrums aus dieser Abbildung.

Trifft der Laser das IP entsteht eine Elektronenwolke, die mit der kinetischen Energie der Elektronen expandiert. Diese wird mit einer elektrischen Energie von $E_{el} = e \cdot U$ von den VMI-Optiken in Richtung Detektor im Abstand l beschleunigt. Während der Flugzeit t expandiert die Elektronenwolke bis zu einem maximalen Radius r_{max} :

$$t = l \cdot \sqrt{\frac{m_e}{2 \cdot e \cdot U}} \quad \text{und} \quad r_{max} = t \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot E_{kin}}{m_e}} \quad (4.1)$$

damit folgt $r_{max} = l \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot E_{kin}}{e \cdot U}}$

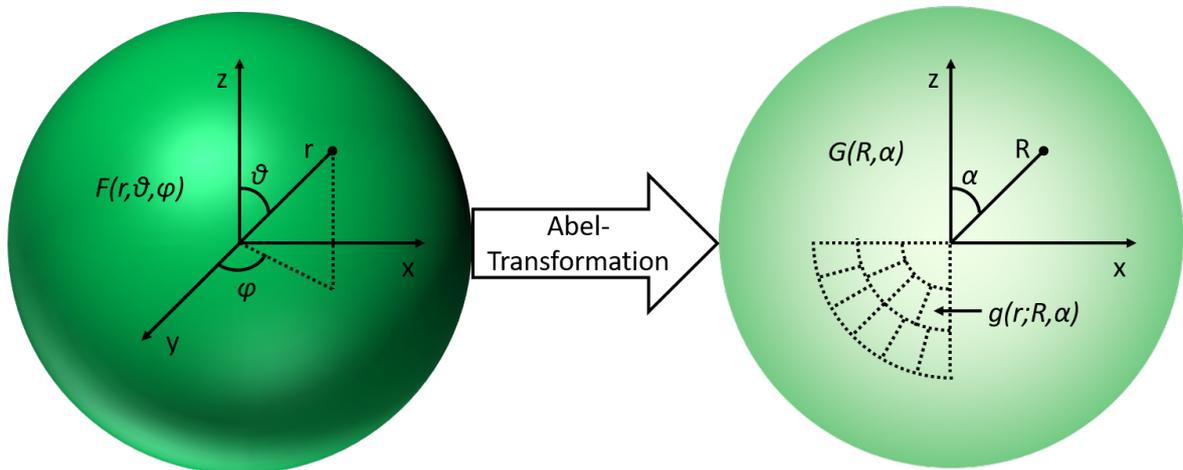


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung einer Abel-Transformation. Abbildung in Anlehnung an [79].

Am Detektor wird somit eine zweidimensionale Abbildung der dreidimensionalen Elektronenwolke mit Radius r_{max} abgebildet. Allerdings erreichen nur Elektronen r_{max} , die parallel zum Detektor emittiert werden. Alle anderen Elektronen treffen trotz gleicher kinetischer Energie den Kreis innerhalb von r_{max} . In der Mathematik wird dies Abel-Transformation genannt, die Rekonstruktion dementsprechend inverse Abel-Transformation. Da diese nicht trivial ist, wird in der Praxis auf verschiedene Näherungen

4 Experimenteller Ablauf, Auswertung und Kalibrierung

zurückgegriffen^[80]. Neueste Methoden gehen von einem entropischen Ansatz zur Rekonstruktion aus^[81,82].

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Polar-Onion-Peeling (POP)-Algorithmus der Verlet-Gruppe verwendet^[79]. Dieser ist schnell und effektiv. Zwar haben neuere Methoden eine bessere Auflösung, allerdings ist die Auflösung der Spektren durch die energetische Breite der Laserpulse ohnehin begrenzt. Aufgrund der Laserpolarisation ist die Elektronenwolke zylindersymmetrisch um die Laserpolarisationsachse. Dadurch reicht es aus, einen zentralen Schnitt durch die Elektronenwolke zu rekonstruieren und diesen dann um jene Achse zu rotieren.

Eine Abel-Transformation mit verwendeter Notation ist in Abbildung 4.2 schematisch dargestellt. $G(R, \alpha)$ ist aus vielen gleichgroßen Pixeln $g(r; R, \alpha)$ in Polarkoordinaten zusammengesetzt:

$$G(R, \alpha) = \int_0^{r_{\max}} g(r; R, \alpha) dr \quad (4.2)$$

Anfangen bei r_{\max} wird der Kreis Schritt für Schritt nach innen rücktransformiert. Für jedes r_i wird dabei eine Funktion $h(r_i; R, \alpha)$ angepasst und anschließend von G abgezogen. Für r_{\max} ist $\varphi = 0$ und an G kann eine Anpassungsfunktion ähnlich der Winkelverteilung Gleichung 2.5 von Cooper und Zare^[41] angepasst werden. Dadurch ergibt sich für jedes r_i ein β_2 -Parameter. Der φ -Anteil für kleinere r ist allerdings nicht null und muss noch zusätzlich berechnet werden. Dies erfolgte ähnlich zum Programm BASEX mit einem Satz von Basisfunktionen^[83]. Dadurch verschwindet der φ -Anteil für $r = r_{\max} - dr$ und der Prozess kann bis $r = 0$ wiederholt werden.

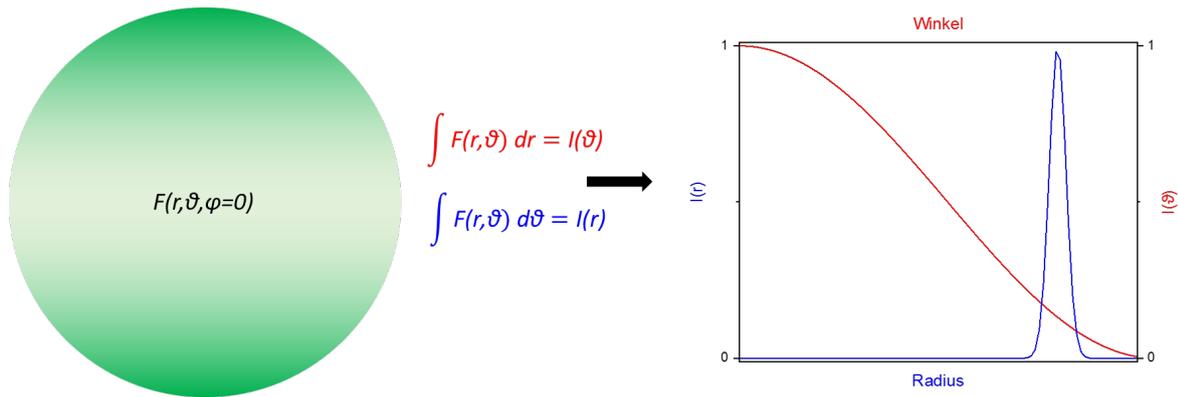


Abbildung 4.3: Erstellung der Spektren in Abhängigkeit von Radius oder Winkel aus dem Querschnitt der Elektronenwolke.

Der gewünschte zentrale Schnitt $F(r, \vartheta, \varphi = 0)$ ergibt sich dann aus der Summe aller $h(r_i; R, \alpha)$. Eine abschließende Rotation um die Polarisationsachse liefert die ursprüngliche Elektronenwolke $F(r, \vartheta, \varphi)$. Aus $F(r, \vartheta, \varphi = 0)$ kann mittels Integration über r oder ϑ das Photoelektronenspektrum in Abhängigkeit vom Winkel oder vom Radius

berechnet werden (s. Abbildung 4.3). Die kinetische Energie der Elektronen wurde über eine Kalibrierung bestimmt (s. Kapitel 4.3.2).

4.2.2 Quantitative Auswertung der Daten

Für die Darstellung und Analyse der Spektren wurde bis auf den Ag₂₉-Cluster (s. Kapitel 6.1) Origin 2018 von OriginLab verwendet. Für Transienten (vgl. Kapitel 2.1.1.2) kann, unter der Annahme von i parallel ablaufenden Relaxationsprozessen mit Lebensdauer τ_i und Amplitude A_i eine Summe aus abklingenden Exponentialfunktionen zur Anpassung verwendet werden. Die ansteigende Flanke in den Transienten entspricht der zeitlichen Auflösung t_p oder auch IRF des Experimentes. Diese wird durch die Überlappung beider Laserstrahlen bestimmt und Kreuzkorrelation genannt. Angepasst wird sie, wie auch die Laserpulse, entweder über eine Gaußfunktion oder wie hier mit *sech*². Zum Zeitpunkt t_0 ist die Überlappung und damit auch das Signal maximal, bevor es dann abklingt:

$$f(t) = irf(t, t_0, t_p) \cdot \left[\sum_i A_i \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \right] \quad (4.3)$$

mit

$$irf(t, t_0, t_p) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{-2(t-t_0)}{t_p}\right)}$$

Beim Ag₂₉-Cluster überlagerten die einzelnen Relaxationsprozesse und konnten deshalb nicht einzeln analysiert werden. In diesem Fall wurde mit dem kompletten Transientensignal eine simultane globale Anpassung durchgeführt. Im Folgenden soll in Anlehnung an [84] ein kurzer Überblick über die Vorgehensweise bei einer globalen Analyse gegeben werden:

Das komplette transiente Spektrum, bestehend aus allen Einzelspektren zu allen aufgenommenen Verzögerungszeiten, kann in einer Matrix \mathbf{Y} angegeben werden:

$$\mathbf{Y} = \mathbf{CA} + \mathbf{R} \quad (4.4)$$

\mathbf{C} gibt dabei den zeitlichen Verlauf jedes beteiligten Zustands basierend auf einem kinetischen Ansatz wieder. \mathbf{A} ist dann zu jedem Zustand das passende Photoelektronenspektrum. Ähnlich zur normalen Auswertung wird ein kinetisches Modell mit k_i Geschwindigkeitskonstanten t_0 und t_p zugrunde gelegt. Aus diesen Startparametern können nun \mathbf{C} und \mathbf{A} berechnet werden. Aus der Differenz zu \mathbf{Y} lässt sich nun eine Residuenmatrix \mathbf{R} berechnen. Ziel ist es, durch Anpassung der Startparameter die quadrierten Einträge von \mathbf{R} in Iterationsprozessen zu minimieren. In der vorliegenden Arbeit wurde hierfür das Programm Glotaran verwendet^[85].

4.3 Kalibrierung

Sowohl das Flugzeitmassenspektrometer als auch das VMI-Photoelektronenspektrometer liefern nur relative Daten. Um das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis der Ionen bzw. die kinetische Energie der Elektronen zu erhalten, müssen beide kalibriert werden.

4.3.1 Flugzeitmassenspektrometer

Zur Kalibrierung des Flugzeitmassenspektrometers wurden sowohl $\text{Cs}_{n-1}\text{I}_n^-$ -Ionen als auch ESI-Tune-Mix der Firma Agilent verwendet. Caesiumiodid kann direkt aus einer Mischung aus Wasser und Methanol gesprüht werden. Die Cluster entstehen dabei während des Sprühprozesses und können je nach Konzentration bis $n = 6$ detektiert werden. Der Tunemix besteht aus verschiedenen substituierten Phosphazenen^[86].

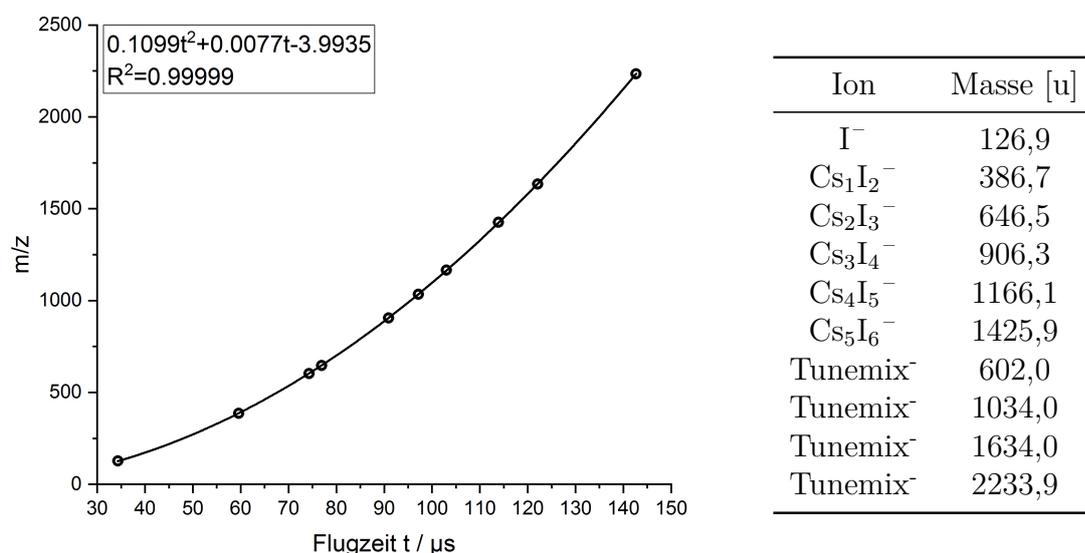


Abbildung 4.4: Kalibrierung des Flugzeitmassenspektrometers mit $\text{Cs}_{n-1}\text{I}_n^-$ -Ionen und Tunemix.

In Abbildung 4.4 ist eine Kalibrierung für $U_{rep} = 4,02$ kV und $U_{ext} = 3,78$ kV gezeigt. Nach Gleichung 3.2 ist $t^2 \propto \frac{m}{z}$, dementsprechend wird als Anpassungsfunktion ein allgemeines Polynom zweiter Ordnung verwendet. Aufgrund von verschiedenen Startgeschwindigkeiten der Ionen, ist dies genauer als eine einfache Parabel.

Mit der geringen Auflösung von nur 100 – 300 wird das TOF nicht zur Aufnahme von Massenspektren verwendet. Es dient lediglich zur Identifizierung und Trennung der Ionen. Eine genaue Massenbestimmung erfolgte mit einer LTQ-Orbitrap von Thermo Fisher Scientific. Da die Kalibrierung nur von U_{rep} und U_{ext} abhängt, ist eine Rekalibrierung nicht vonnöten.

4.3.2 VMI-Photoelektronenspektrometer

Wie bereits in Gleichung 4.1 gezeigt, ist die kinetische Energie der Elektronen proportional zu r^2 . Zur Kalibrierung wurden Iodid sowie Dinatriumphenyldibenzimidazol-Tetrasulfonat (BDSZ) verwendet. I^- hat eine Bindungsenergie von 3,059 bzw 4,002 eV (Spin-Bahn-Kopplung). BDSZ⁴⁻ und HBDSZ³⁻ zeigen nach Absorption im nahen UV-Bereich Tunnelemission^[14,87]. Die Kalibrierung auf Basis von Messungen der in Tabelle 4.1 gezeigten Ionen ist in Abbildung 4.5 gezeigt.

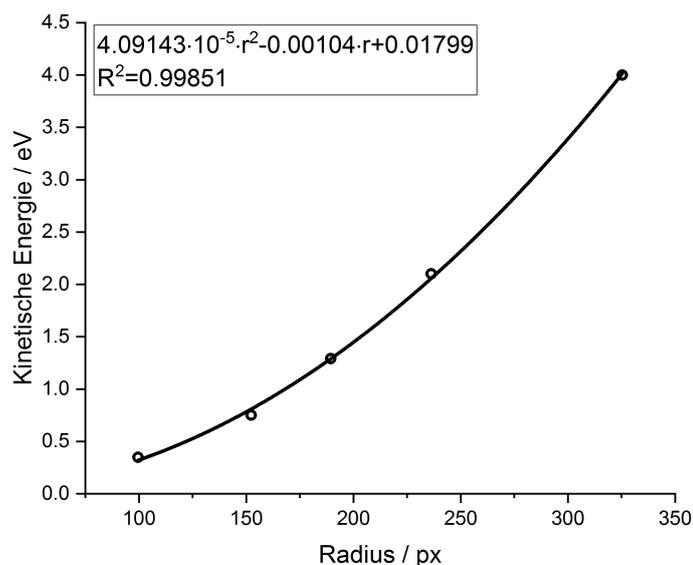


Abbildung 4.5: Kalibrierung des VMI-Photoelektronenspektrometers mit I^- und BDSZ.

Tabelle 4.1: Verwendete Ionen und entsprechende kinetische Energie der emittierten Elektronen bei gegebener Wellenlänge zur Kalibrierung des VMI-Photoelektronenspektrometers.

Ion	Wellenlänge / nm	E^{kin} / eV	Radius / px
I^-	285	0,348	99,6
I^-	285	1,291	189,4
I^-	325	0,751	152,4
HBDSZ ³⁻	400	2,1 ^[87]	236,3
BDSZ ⁴⁻	400	4,0 ^[14]	325,4

Wie beim TOF wurde ein allgemeines Polynom zweiter Ordnung verwendet. Da die Kalibrierung vom genauen Treffpunkt von Laser und Ionen abhängt, sollte sie regelmäßig durchgeführt werden. Allerdings ist der Fehler zwischen verschiedenen Kalibrierungen aufgrund der Energieunschärfe des Lasers nicht gravierend.

4.4 Fehlerabschätzung

Für die Bestimmung von Bindungsenergie und Coulombbarriere aus stationären Photoelektronenspektren wird unabhängig von der verwendeten Apparatur ein Fehler von $\pm 0,1$ eV angegeben. Der Fehler stammt aus der Kalibrierung. Aufgrund der Energieunschärfe beim Femtosekundenlaser wird die Bindungsenergie eher etwas unterschätzt und die Coulombbarriere etwas überschätzt.

Bei allen Größen, die durch Anpassen von Funktionen an Messdaten erhalten werden, wurde der entsprechende Fehler der Anpassung angegeben. Hierbei wurde allerdings miteinbezogen, dass alle Messungen mindestens einmal reproduziert wurden.

5 Fluorescein-Derivate

In Abbildung 5.1 ist die allgemeine Struktur von Fluorescein (Fl) bzw. den in dieser Arbeit verwendeten Derivaten gezeigt. Bei allen Verbindungen handelt es sich um Xanthenfarbstoffe mit einem Phenylsubstituenten. Die Darstellung erfolgt in der Regel durch Kondensation von einem Teil Phthalsäureanhydrid und zwei Teilen Resorcin^[88]. Sowohl an der Xantheneinheit als auch am Phenylring können die H-Atome mit Halogenen oder Nitro-Gruppen substituiert werden. Die Natriumsalze sind allesamt gut in Wasser löslich und reichen farblich von gelb-grün bis rosarot (s. Abbildung 5.2). Neben der gezeigten Struktur ist auch ein Ringschluss zwischen Xanthen und Phenylring möglich. Im festen Zustand unterscheiden sich diese Verbindungen von der offenen Form. In Lösung sind sie allerdings nur unter sauren Bedingungen stabil. In neutraler und alkalischer Lösung und auch als Anion in der Gasphase liegen sie als offene Form vor^[89,90].

Einen Überblick über die Absorptions- und Lumineszenzeigenschaften in wässriger Lösung ist in Tabelle 5.1 gezeigt. Erwähnenswert ist hier die Tatsache, dass abhängig von den Substituenten eine Fluoreszenz-Quantenausbeute von 100 % bis zu einer ISC-Quantenausbeute von knapp 80 % möglich ist. Die individuellen Eigenschaften und Verwendungen der einzelnen Verbindungen wird in den entsprechenden Unterkapiteln vorgestellt.

Da die Photophysik aller Verbindungen neben der Substitution auch vom Ladungszustand abhängt, wird im Folgenden erst auf die Experimente an Monoanionen (Kapitel 5.1) eingegangen und anschließend die Dianionen (Kapitel 5.2) gezeigt. Da sich die

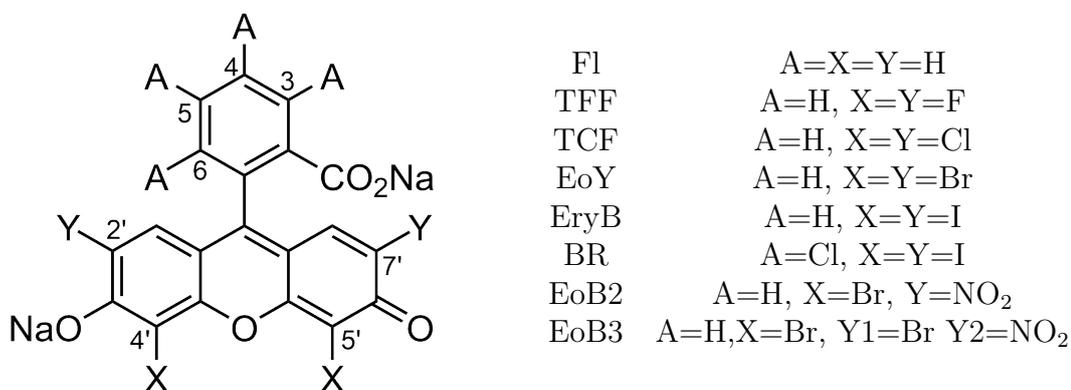


Abbildung 5.1: Allgemeine Struktur von Fluorescein und seinen Derivaten.

Tabelle 5.1: Absorptions- und Lumineszenzeigenschaften von Fluorescein-Derivaten in Wasser als Natriumsalz. λ_{abs} : Absorptionsmaximum; λ_{f} : Fluoreszenzmaximum; ϕ_{f} : Fluoreszenz-Quantenausbeute; τ_{f} : Fluoreszenz-Lebensdauer; ϕ_{isc} : ISC-Quantenausbeute; k_{isc} : ISC-Geschwindigkeitskonstante; λ_{p} : Phosphoreszenz-Maximum; τ_{p} : Phosphoreszenz-Lebensdauer; ϕ_{p} : Phosphoreszenz-Quantenausbeute.

	λ_{abs} / nm	λ_{f} / nm	ϕ_{f}	τ_{f} / ps	ϕ_{isc}	$k_{\text{isc}} / 10^8 \text{ s}^{-1}$	λ_{p} / nm	τ_{p} / μs	ϕ_{p}
F1 ^[91]	491	514	0,92	$4 \cdot 10^3$	-	-	-	-	-
TFF ^[92]	-	-	0,95	-	0,059	-	-	-	-
TCF ^[93]	508	530	1	$4,49 \cdot 10^3$	-	-	-	-	-
EOY ^[94,95]	515	538	0,2	$3,3 \cdot 10^3$	0,71	4,98	-	-	-
EryB ^[94,96]	521	534	0,02	115	0,557	135	688	1,92	$1,5 \cdot 10^{-5}$
EOB2 ^[97]	510	535	$4,5 \cdot 10^{-4}$	4,3	-	-	-	-	-
EOB3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BR	549 ^[98]	567 ^[98]	0,018 ^[94]	95 ^[94]	0,786 ^[96]	103 ^[94]	732 ^[98]	2,4 ^[96]	$5,7 \cdot 10^{-5}$ ^[96]

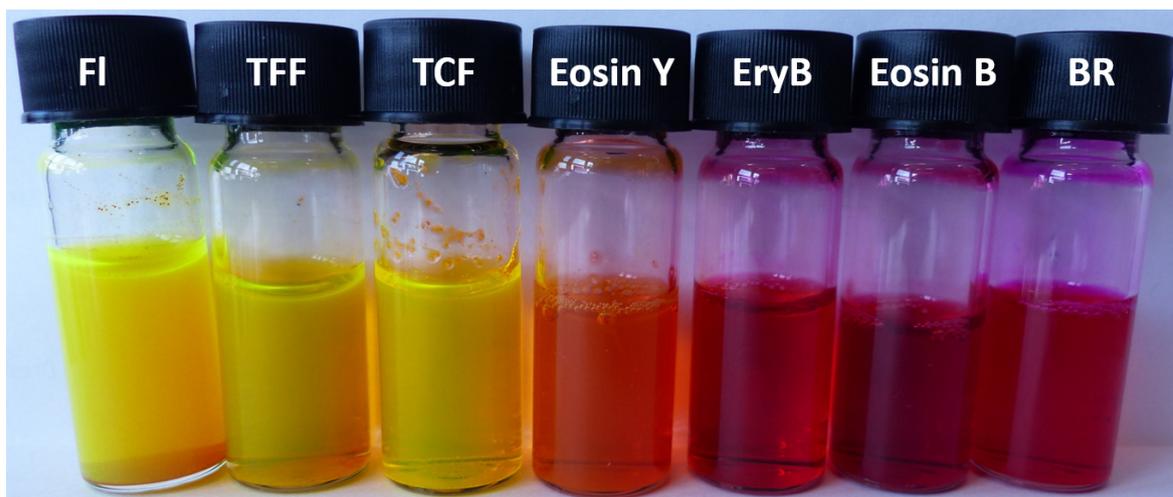


Abbildung 5.2: Bild der verwendeten Fluorescein-Derivate in wässriger Lösung.

Eigenschaften nach Photoanregung der Nitroverbindungen und von Bengalrosa (BR) von den anderen Dianionen unterscheidet, werden diese in gesonderten Unterkapiteln (5.3 und 5.4) betrachtet.

Alle zugehörigen Rechnungen wurden von Jakob Hauns (KIT, IPC, AK Kappes) mit Turbomole V. 7.4 durchgeführt^[99]. Die Strukturen der Grundzustände wurden mit dem pbe0-Funktional^[100–104] und def2-TZVP-Basissätzen^[105] berechnet^[106–108]. Für Schwingungsfrequenzen wurde die *aoforce*-Routine verwendet^[109]. Die ersten 30 angeregten Zustände (Singulett und Triplett) wurden mit dem *escf*-Modul bestimmt^[110]. Für die Bestimmung der Elektronenaffinität wurden zusätzlich die entsprechenden Radikale gerechnet, die beim Entfernen eines Elektrons entstehen.

5.1 Monoanionen

DFT-Rechnungen an den Monoanionen haben ergeben, dass das Gegenion immer an der Carboxylgruppe sitzt^[23]. Dadurch ist die negative Ladung über die komplette Xanthen-Einheit delokalisiert. Prinzipiell ist es möglich, verschiedene Gegenionen an die negative Ladung der Carboxyl-Gruppe anzubringen, in dieser Arbeit wurden allerdings mit Ausnahme von Bengalrosa-Monoanionen nur die protonierten Spezies betrachtet. Im Gegensatz zu isolierten Multianionen besitzen Monoanionen keine RCB und eine deutlich höhere Elektronenbindungsenergie. Dadurch ist auch die Lebensdauer des angeregten Zustands deutlich länger, da durch Fehlen der Coulombbarriere kein ESETD möglich ist. Dies trifft auch auf das FI-Monoanion zu, wie die Gruppe um Verlet zeigen konnte^[23]. Allerdings konnte in der Arbeit auch gezeigt werden, dass das Transientensignal von FI⁻ in den ersten Pikosekunden eine Schwingung aufweist, welche auf die Libration des Phenylringes zurückzuführen ist.

Im Folgenden werden die Messergebnisse für FI⁻, TFF⁻, TCF⁻ und EoY⁻ vorgestellt.

Am Anfang wird das Experiment an Fl^- von Verlet^[23] reproduziert, u. a. um zu zeigen, dass es auch mit der in dieser Arbeit verwendeten Anlage möglich ist, Schwingungen im ps-Bereich aufzulösen. Anschließend werden Ergebnisse gezeigt, woraus geschlossen werden kann, wie sich die Frequenz der Libration mit der Substitution an der Xanthen-Einheit verändert.

Die Messung von EryB^- und den Monoanionen der Nitro-Verbindungen war aufgrund einer zu hohen Bindungsenergie oder zu schwachem Ionensignal nicht möglich und die Messungen an BR-Monoanionen werden im Unterkapitel 5.4.2 gezeigt. Leider war es, außer beim Fl^- , weder an der „Mobil 2“ noch mit dem Femtosekundenlaser PES-Aufbau möglich, die Bindungsenergie der anderen Monoanionen experimentell zu bestimmen. Grund dafür waren die geringe Ionenzahl und das schlechte Signal-zu-Rausch-Verhältnis im UV-Bereich. Dies sollte in Zukunft nach Möglichkeit nachgeholt werden.

5.1.1 Fluorescein

Fl wurde 1871 erstmals von Adolf Baeyer synthetisiert^[111]. In der offenen Form ist es ein rot-oranges Pulver. Bereits kleinste Mengen färben Wasser gelbgrün, weshalb es von 1962-1966 verwendet wurde, um den Chicago River während des St. Patricks Day grün einzufärben. Generell wird es sowohl in der Medizin als auch in der Biochemie als Färbemittel eingesetzt^[112,113]. Wie der Name schon sagt, zeigt Fl sowohl als Feststoff als auch in Lösung starke Fluoreszenz. In der Gasphase ist die Ladung über die Xanthen-Einheit verteilt, das Gegenion ist an der Säure-Gruppe gebunden^[114]. Das Absorptionsmaximum ist sowohl für das Monoanion als auch für das Dianion in Gasphase im Vergleich zur wässrigen Lösung rotverschoben^[115]. Ebenso wie kationische Fl-Derivate zeigen Fl-Monoanionen Fluoreszenz in der Gasphase^[116-118]. Die Gruppe um Verlet war die erste, die PES an Fl-Monoanionen durchführte^[23]. Seine Ergebnisse sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.

Aufgrund der hohen Bindungsenergie von $(2,9 \pm 0,1)$ eV und des fehlenden Tunnel-signals wurden keine Photoelektronenspektren gezeigt. Es wurden nur die einzelnen Elektronen in einem $(495 + 400)$ nm Pump-Probe-Experiment mit paralleler und senkrechter Polarisation gezählt. Da der erste elektronisch angeregte Zustand aus Sicht der Ultrakurzzeit-spektroskopie als unendlich langlebig angesehen werden kann, ist es möglich, die Intensitätsverläufe beider Polarisationen aufeinander zu normieren und somit den Anisotropieverlauf r zu bestimmen. In Kombination mit quantenchemischen Rechnungen war es dadurch möglich, die Temperatur der Ionen auf ca. 550 K in der Detachmentkammer zu berechnen.

Neben den Polarisations-effekten zeigte das Elektronensignal unabhängig von der Polarisation in den ersten Pikosekunden eine Oszillation. Laut Verlet ist diese Oszillation auf die Libration des Phenylrings zurückzuführen. Abhängig vom Diederwinkel zwischen

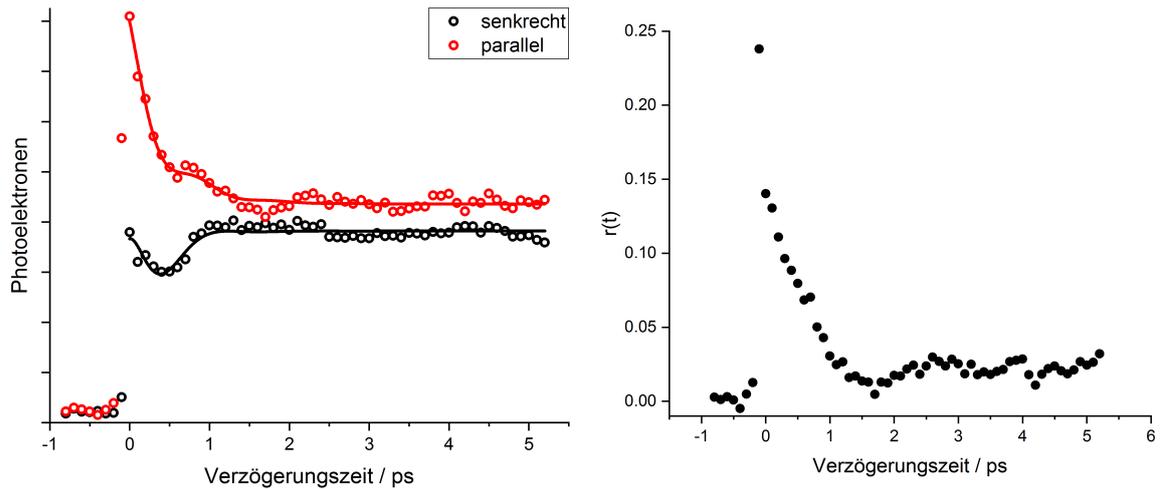


Abbildung 5.3: Links: Zeitaufgelöste Pump-Probe-Photoelektronenmessung mit 495 nm als Anregungswellenlänge und 400 nm als Abfragewellenlänge von FI^- mit paralleler und senkrechter Polarisation zwischen den Strahlen. Rechts: Zugehörige Polarisationsfunktion $r(t)$.

Xanthen- und Phenyleinheit ändert sich sowohl der Anregungsquerschnitt als auch der Ionisationsquerschnitt. Die spezifische Anregung führt zu einem Rotationswellenpaket im angeregten Zustand, aus diesem dann mit einem zweiten Photon ein Elektron entfernt werden kann. Die Periode der Libration betrug 1,05 ps bzw. $32,0 \text{ cm}^{-1}$, damit ist sie deutlich langsamer als normale Streckschwingungen und konnte mithilfe von Rechnungen der Librationsbewegung des Phenylrings zugeordnet werden. Diese Libration konnte auch in der Gruppe von Riehn beobachtet werden^[119]. Dabei wurde die zeitabhängige Photofragmentation nach Anregung in den S_1 -Zustand gemessen. Für die Periodendauer wurde ein Wert von 1,2 ps bestimmt.

FI (Sigma-Aldrich) wurde ohne weitere Aufbereitung aus Methanol/Wasser 4:1 gesprüht. Analog zum Experiment zu Verlet wurden Pump-Probe-Messungen mit einer Anregungswellenlänge von 495 nm und einer Abfragewellenlänge von 400 nm durchgeführt. Die Messungen wurden sowohl in paralleler als auch senkrechter Polarisation beider Strahlen zueinander gemessen. Die Anregungswellenlänge von 495 nm aus dem TOPAS ist senkrecht zum Detektor polarisiert. Die 400 nm wurden per Frequenzverdopplung (nortus Optronics, BBO, $50 \mu\text{m}$, $44,3^\circ$) erzeugt und die Polarisation mit einem $\lambda/2$ -Wellenplättchen (B. Halle Nachfl., Glimmer, 400 nm) eingestellt. Gemessen wurde über eine Verzögerungszeit von 5 ps in 0,1 ps-Schritten. Wie bei Verlet wurden keine Spektren aus den VMI-Bildern rekonstruiert, sondern lediglich die Photoelektronen gezählt.

In Abbildung 5.3 links sind die Elektronenanzahl für parallele und senkrechte Polarisation gegen die Verzögerungszeit aufgetragen. Normiert wurden diese auf das Signal vor dem Nullpunkt, da dieses unabhängig von der Polarisation ist. Als Anpassungsfunktion wurde ein exponentieller Abfall/Anstieg multipliziert mit einer gedämpften Sinus-

Funktion verwendet. Leider war es nicht möglich, den Anstieg des Transientensignals mit einzubeziehen, weswegen sich die Anpassung auf das Transientensignal ab dem Maximum beschränkt. Die Periode der Schwingung beträgt wie bei Verlet $(1,0 \pm 0,1)$ ps. Im Gegensatz zu Verlet laufen die Signale für längere Verzögerungszeiten nicht zusammen, sondern nähern sich bei 1,8 ps an und laufen dann wieder auseinander. In Abbildung 5.3 rechts ist die zugehörige Polarisationskurve aufgetragen. r_{\max} liegt dabei bei 0,24 und damit unter dem Wert von Verlet ($r = 0,34$). Da das spektroskopierte Molekül identisch ist, kann der Unterschied nur im optischen Aufbau bzw. an den Laserstrahlen liegen. Die Polarisation der 400 nm wurde zwar mit einem Polarisator überprüft, sie kann aber trotzdem um mehrere Grad daneben liegen. Zusätzlich ist die Effizienz des Wellenplättchens nicht bei 100 %. Dies kann ausreichen, dass der Wert von Verlet nicht erreicht wird.

Nach einem Minimum bei ca. 1,8 ps bleibt die Anisotropie bei einem konstanten Wert von 0,02. Dieser Effekt konnte von Winghart auch für HBDSZ³⁻ beobachtet werden und ist auch in der Literatur bekannt^[33,120,121]. Auch nach Rotationsdephasierung behalten Ionen in der Gasphase den durch das Photon übertragenen Drehimpuls und damit eine Restanisotropie. Trotz dieser Restanisotropie lässt sich über r_{\min} der Zeitpunkt bestimmen, an dem die Anionen durch Rotation dephasiert sind. Dies ist nach 1,8 ps der Fall. Wird für Fl⁻ ein asymmetrischer Rotator angenommen mit den Trägheitsmomenten $I_x > I_y > I_z$, lässt sich daraus mit der Boltzmann-Konstanten k_B die Temperatur T der Ionen berechnen^[122]:

$$t_{\min} = \sqrt{\frac{I_y}{k_B T}} \quad (5.1)$$

Für T ergibt sich dann ein Wert von 800 K. Dieser Wert erscheint sehr hoch. Die Kapillare hat zwar eine Temperatur von knapp 400 K und im Trichter werden die Ionen zusätzlich durch die Radiofrequenz dielektrisch erwärmt, aber 800 K sollten so nicht erreicht werden. Allerdings hat die Temperaturkurve in diesem Bereich einen sehr steilen Verlauf. So ist bei einer Zeit von 2,1 ps die errechnete Temperatur schon bei 600 K, was auch im Vergleich zur Verlet-Gruppe (550 K), deren Versuchsaufbau vergleichbar ist, für den experimentellen Aufbau realistischer erscheint.

Es konnte somit gezeigt werden, dass es mit der Apparatur und dem verwendeten Lasersystem möglich ist, Schwingungen oder Librationen im Bereich von einer Piko-sekunde aufzulösen. Ebenso können Anisotropiebestimmungen durchgeführt werden, wobei die Ergebnisse noch durch Feinjustierung verbessert werden können.

5.1.2 2',4',5',7'-Tetrafluorofluorescein

2',4',5',7'-Tetrafluorofluorescein (TFF) ist ein Fluorescein-Derivat, bei dem vier H-Atome an der Xanthen-Einheit durch Fluor-Atome ersetzt wurden. Es hat in Wasser eine sehr hohe Fluoreszenz-Quantenausbeute von 95 %, wobei weder ein Absorptions- noch Emissionsmaximum angegeben sind^[92]. In der Gasphase gibt es Untersuchungen zu 2',7'-Difluorofluorescein-Monoanionen^[118]. Wie bei FI-Monoanionen ist das Absorptionsmaximum dieser Verbindung relativ zur wässrigen Lösung rotverschoben.

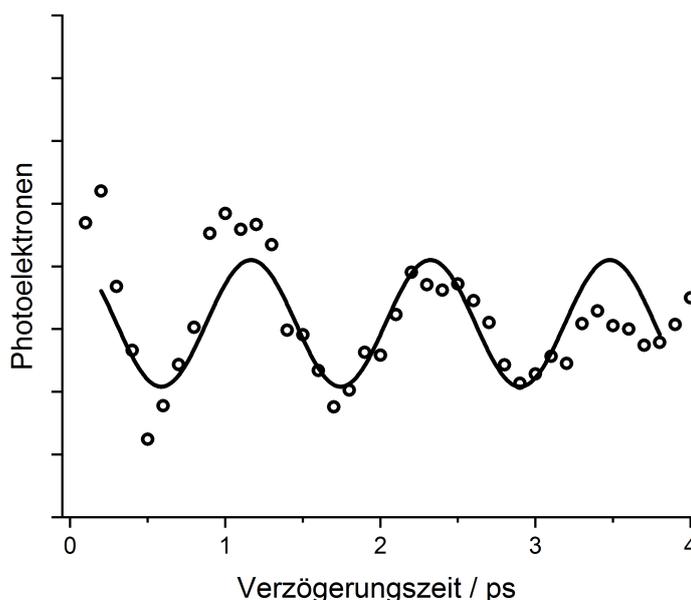


Abbildung 5.4: Zeitaufgelöste Pump-Probe-Photoelektronenmessung mit 495 nm als Anregungswellenlänge und 400 nm als Abfragewellenlänge von TFF^- im magischen Winkel. Die Periode der Libration beträgt $(1,2 \pm 0,1)$ ps ($\hat{=} 27,8 \text{ cm}^{-1}$).

TFF wurde von Christoph Bickmann (KIT, IOC, AK Wagenknecht) aus 2,4-Difluorresorcin und Phthalsäureanhydrid synthetisiert^[123]. Zum Sprühen wurde es in Wasser unter Zugabe von etwas Natronlauge gelöst und mit Methanol im Verhältnis 4:1 verdünnt. Analog zu FI^- wurde ein Pump-Probe-Experiment bei $(495 + 400)$ nm durchgeführt, allerdings nur im magischen Winkel, da die Bestimmung der Librationsperiode im Vordergrund stand. Gemessen wurde über einen Zeitraum von 5 ps mit einer Schrittweite von 100 fs.

In Abbildung 5.4 ist die erhaltene Elektronenzahl gegen die Verzögerungszeit aufgetragen. Der Übersicht halber und weil die Anpassung dadurch erleichtert wird, sind nur die ersten Pikosekunden des langlebigen Transientensignals des angeregten Zustands gezeigt, d. h. ohne den Anstieg zum Zeitpunkt t_0 (gesamte Messung s. Anhang). Wie auch bei FI^- ist hier in den ersten Pikosekunden eine Oszillation zu beobachten. Als Anpassungsfunktion wurde eine gedämpfte Sinuskurve verwendet. Dadurch konnte die Frequenz der Libration bestimmt werden, obwohl die Anpassung an die Amplitude

sich als schwierig erwies. Die Librationsperiode ist mit $(1,2 \pm 0,1)$ ps ($\hat{=} 27,8$ cm⁻¹) etwas länger als bei Fl⁻. Aufgrund des erhöhten Trägheitsmoments durch die Fluor-Atome war dies auch so zu erwarten.

5.1.3 2',4',5',7'-Tetrachlorfluorescein

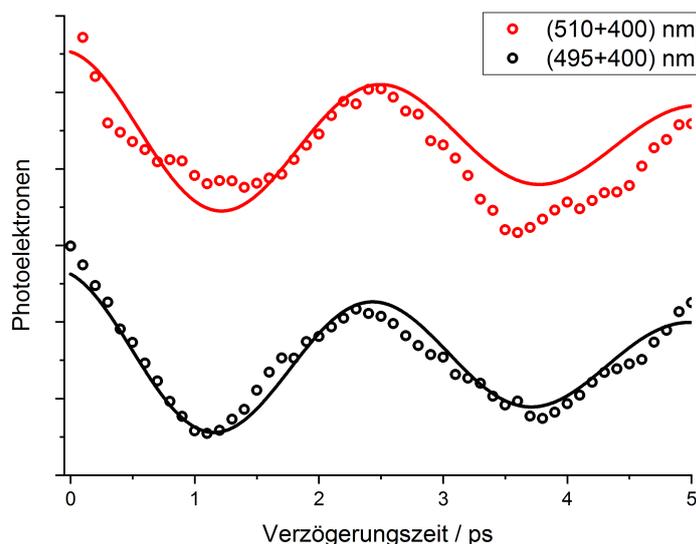


Abbildung 5.5: Zeitaufgelöste Pump-Probe-Photoelektronenmessung mit 495 nm und 510 nm als Anregungswellenlänge und 400 nm als Abfragewellenlänge von TCF⁻ im magischen Winkel. Die Periode der Libration beträgt $(2,5 \pm 0,1)$ ps ($\hat{=} 13,3$ cm⁻¹).

Bei 2',4',5',7'-Tetrachlorfluorescein (TCF) sind vier H-Atome an der Xanthen-Einheit durch Chlor-Atome ersetzt. In wässriger Lösung liegt das Absorptionsmaximum bei 508 nm und die Fluoreszenz bei 530 nm mit einer Quantenausbeute von 100 %^[93]. In der Gasphase, analog zu TFF, ist die Absorptionskurve der Dichlor-Verbindung sowohl für das Mono- als auch das Dianion im Vergleich zur wässrigen Lösung rotverschoben^[115]. Ebenso wie TFF wurde es von Christoph Bickmann synthetisiert. Gelöst wurde es zum Sprühen per Nano-ESI in Wasser und Methanol (1:4) unter Zugabe von etwas Natronlauge. Zeitaufgelöste Messungen wurden mit Pump-Wellenlängen von 495 nm und 510 nm durchgeführt. Geprobt wurde wieder mit 400 nm im magischen Winkel. Gemessen wurde über einen Zeitraum von 6 ps in 100 fs Schritten.

In Abbildung 5.5 ist das Transientensignal in den ersten 5 ps des langlebigen angeregten Zustands gezeigt (gesamte Messung s. Anhang). Wie zu erwarten, ist auch hier eine deutliche Schwingung zu erkennen. Eine Anpassung mit einer gedämpften Sinusfunktion ergibt eine Periode von $(2,5 \pm 0,1)$ ps ($\hat{=} 13,3$ cm⁻¹) für beide Wellenlängen. Damit ist die Libration unabhängig von der zugeführten Energie bzw. den Franck-Condon-Übergängen. Die Periode ist mehr als doppelt solange als beim TFF.

5.1.4 Eosin Y

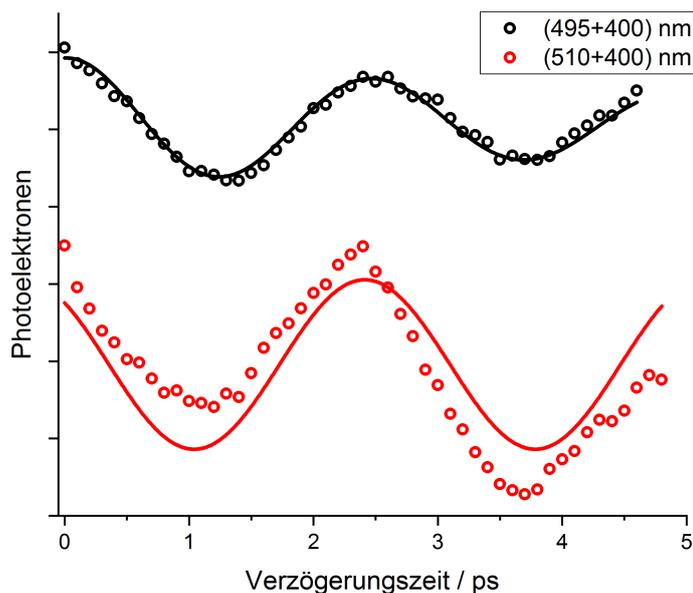


Abbildung 5.6: Zeitaufgelöste Pump-Probe-Photoelektronenmessung mit 495 nm und 510 nm als Anregungswellenlänge und 400 nm als Abfragewellenlänge von EoY^- im magischen Winkel. Die Periode der Libration beträgt $(2,6 \pm 0,1)$ ps ($\cong 12,8$ cm^{-1}).

Für Eosin Y (EoY) sind vier H-Atome der Xanthen-Einheit mit Brom-Atomen substituiert. In wässriger Lösung absorbiert es bei 515 nm und emittiert bei 538 nm^[94,95]. Die Fluoreszenz-Quantenausbeute ist mit 20 % deutlich niedriger^[94] als bei den vorherigen Verbindungen. Als erstes der bisher betrachteten Derivate zeigt EoY eine hohe ISC-Quantenausbeute mit 71 % in wässriger Lösung. Über Phosphoreszenz ist in der Literatur nichts bekannt. Neben der Verwendung als Farbstoff wird EoY in der analytischen Chemie sowohl als pH-Indikator als auch als Indikator in der Titration nach Fajans verwendet^[124]. Im Gegensatz zu Fluorescein ist das Absorptionsspektrum des Monoanions in der Gasphase relativ zur wässrigen Lösung leicht blauverschoben^[125]. Das Dinatriumsalz (Sigma Aldrich) wurde ohne weitere Aufarbeitung aus einer Wasser-Methanol-Lösung (1:4) gesprüht. Zeitaufgelöste Messungen wurden sowohl mit 495 als auch mit 510 nm als Pump-Wellenlänge aufgenommen (s. Abbildung 5.6). Wiederum ist die Elektronenzahl gegen die Verzögerungszeit aufgetragen (gesamte Messung s. Anhang). Die deutlich zu erkennenden Schwingungen im langlebigen angeregten Zustand wurden mit einer gedämpften Sinusfunktion angepasst. Sie hat für beide Wellenlängen eine Periode von $(2,6 \pm 0,1)$ ps ($\cong 12,8$ cm^{-1}) und ist damit etwas länger als beim TCF. Trotz der hohen ISC-Quantenausbeute von über 70 % in Wasser gibt es beim Monoanion in den ersten 100 ps kein Anzeichen für eine Änderung des elektronischen Zustands aus dem S_1 . Ob EoY^- in Gasphase überhaupt per ISC in den Triplett übergeht, fluoresziert oder nur fragmentiert, muss in weiteren Experimenten untersucht werden.

5.1.5 Diskussion

In Tabelle 5.2 sind die erhaltenen Ergebnisse für die Monoanionen zusammengefasst. Wie schon erwähnt, konnte bis auf Fl^- bei keinem weiteren Anion die Elektronenbindungsenergie experimentell bestimmt werden. Die Rechnungen zeigen aber, dass je größer und schwerer das Halogen, desto höher die Elektronenbindungsenergie ist. Dies ist auch zu erwarten, da durch die Halogene die zusätzliche Ladung besser stabilisiert wird.

Tabelle 5.2: Bindungsenergien und Wellenzahl $\tilde{\nu}$ der Libration der gemessenen Fl-Derivate mit gerechneten Werten $*$ zum Vergleich. $\tilde{\nu}^*$ wurde nur für den Grundzustand bestimmt.

Ion	$E_{\text{bind}} / \text{eV}$	$E_{\text{bind}}^* / \text{eV}$	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}^* / \text{cm}^{-1}$
Fl^-	2,9	3,26	32,0	4,8
TFF^-	-	3,57	27,8	8,7
TCF^-	-	3,72	13,3	18,5
EoY^-	-	3,82	12,8	10,7

Anregungswellenlängen: Fl^- : 495 nm; TFF^- : 495 nm; TCF^- : 495 nm u. 510 nm; EoY^- : 495 nm u. 510 nm.

In Abbildung 5.7 sind die Strukturen von Fl^- im Grundzustand und im ersten angeregten Zustand beispielhaft gezeigt. Nach Anregung ändert sich der Winkel zwischen Xanthen-Einheit und Phenylring etwas. Zusätzlich rotiert die Säuregruppe leicht. Dies trifft auf alle in diesem Kapitel gemessenen Monoanionen zu. Alle gemessenen Derivate erreichen nach Photoanregung einen langlebigen Singulett-Zustand, wobei nicht bekannt ist, ob diese wie Fl^- auch Fluoreszenz in der Gasphase zeigen. In allen Messungen konnte gezeigt werden, dass die Transiente in den ersten Pikosekunden eine Oszillation aufweist, die auf die Libration der Xanthen-Einheit und die damit verbundene Änderung des Ionisationsquerschnittes zurückzuführen ist (s. roter Pfeil in Abbildung 5.7). Über eine gedämpfte Sinus-Funktion konnte die Wellenzahl der Libration bestimmt werden, wobei sich eine Anpassung an die Amplitude als schwierig erwies. Die Frequenz der Libration nimmt mit der Größe des Halogens zu. Es war nicht möglich, die Frequenz der Libration im angeregten Zustand aus den TDDFT-Rechnungen zu bestimmen, da diese Mode mit vielen anderen Schwingungen gekoppelt ist und nicht isoliert betrachtet werden kann. Deswegen wurde sie für den elektronischen Grundzustand bestimmt, in dem sie nahezu ungekoppelt von anderen Schwingungen zu sehen ist. Im Grundzustand nimmt die Frequenz zum TCF^- hin ab und steigt für EoY^- wieder. Dies passt nicht zu den Messungen, bei denen die Frequenz stetig ansteigt. Das könnte damit zusammenhängen, dass die Elektronendichte im angeregten Zustand anders verteilt ist. Aber für ein besseres Verständnis bedarf es hier weiteren

Experimenten und Rechnungen.

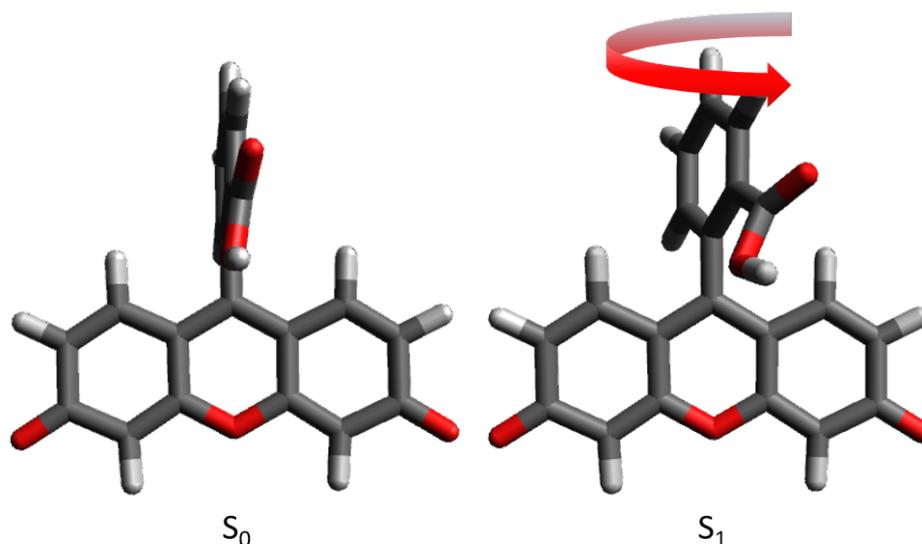


Abbildung 5.7: Gleichgewichtsstruktur von Fl^- im Grundzustand und im ersten angeregten Zustand. Der Pfeil symbolisiert die auftretende Libration, die im angeregten Zustand beobachtet werden kann.

Allgemein konnte gezeigt werden, dass es mit der verwendeten Apparatur möglich ist, Schwingungen mit zeitaufgelöster PES aufzulösen. Allerdings zeigt die Anpassung, dass die Anlage bei der quantitativen Analyse an ihre Grenzen stößt. Äußere Einflüsse wie Schwankungen der Laserenergie und des Ionensignals haben doch einen erheblichen Einfluss auf die Messung, wenn die Oszillation über mehrere Perioden beobachtet werden soll.

Nichtsdestotrotz könnte in zukünftigen Messungen untersucht werden, wie das Gegenion Einfluss auf die Oszillation nimmt. Neben der zusätzlichen Masse wird auch die Größe des Kations eine Rolle spielen. Dabei ändert sich nicht nur das Trägheitsmoment, sondern auch der Neigungswinkel der Xanthen-Einheit mit zunehmender Größe. Interessant wäre auch die Betrachtung der Lebensdauer mit verschiedenen Gegenanionen. Für Multianionen konnte Marc-Oliver Winghart zeigen, dass sich das Gegenion auf die Lebensdauer von BDSZ^[87] auswirkt und bei PtPOP sogar Einfluss auf die ISC-Rate nimmt^[22]. Die Auswirkung auf den Übergang in den Triplett-Zustand wäre vor allem für EoY interessant, da dieses in Lösung ISC zeigt. Als Monoanion in Gasphase gibt es aber kein Anzeichen dafür.

Im nächsten Unterkapitel werden die Dianionen der Fl-Derivate betrachtet. Aufgrund der doppelt negativen Ladung besitzen sie eine RCB und damit eine andere Photo-physik als die Monoanionen. Es stellt sich die Frage, wie sich dies auf die Libration auswirkt.

5.2 Dianionen

Bei den Dianionen ist eine negative Ladung über die Xanthen-Einheit verteilt und die andere an der Carboxyl-Gruppe lokalisiert. In der Gasphase sind außer für BR keine Absorptionsspektren der verwendeten Derivate bekannt. Deswegen ist es schwierig, eine Aussage über die Richtung der Verschiebung relativ zur Lösung zu geben. Nach Photoanregung wird keine Fluoreszenz mehr beobachtet, sondern es kommt zu ESETD^[115]. Wieder war es die Gruppe um Verlet, die als erstes Fl^{2-} in der Gasphase untersuchte^[20]. Die ADE beträgt $(0,5 \pm 0,1)$ eV und die Höhe der RCB wurde auf $(2,1 - 2,2)$ eV abgeschätzt, d. h. direktes Detachment ist erst ab einer Wellenlänge von ca. 470 nm möglich. Unter dieser Grenze kann nach Anregung in den S_1 -Zustand ESETD mit einer kinetischen Energie von 1,64 eV beobachtet werden. Das Tunnelsignal zeigt eine schwache Winkelverteilung senkrecht zur Ebene der Xanthen-Einheit, was auf eine kurze Lebensdauer des angeregten Zustands hindeutet. Wenn die Lebensdauer des Tunnelzustands des Ions lang genug ist, kann es sich durch Rotation zufällig im Raum orientieren und die Anisotropie der Winkelverteilung verschwindet. Nur für kurze Lebensdauern spiegelt sich die anfängliche Ausrichtung durch die Anregung in der Winkelverteilung wieder. In folgenden Pump-Probe-Experimenten (Pump: 538 nm, 500 nm, 475 nm; Probe: 800 nm) wurde die Lebensdauer des angeregten Zustands unabhängig der Anregungsenergie auf ca. 1 ps bestimmt. Eine analog zu den Monoanionen gemessene Libration konnte nicht beobachtet werden, was aufgrund der kurzen Lebensdauer auch nicht zu erwarten war.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der halogen-substituierten Derivate vorgestellt. Im Vordergrund stehen neben den Lebensdauern des angeregten Zustands auch die Frage, ob es hier möglich ist, die Libration zu sehen und wie sich die Periode dieser im Vergleich zu den Monoanionen verändert. Zu erwarten wäre eine kürzere Periode aufgrund der Abstoßung zwischen den Ladungen und der dadurch geringeren Amplitude. Wie bereits erwähnt, werden die Nitro-Verbindungen und das BR gesondert betrachtet. Aufgrund der senkrechten Polarisierung des Pump-Pulses relativ zum Detektor wird es nicht möglich sein, Winkelverteilungen zu beobachten. Bei allen gezeigten Transientensignalen ändert sich die kinetische Energie der Elektronen nicht, d. h. es findet keine Zustandsänderung nach Photoanregung statt. Alle gemessenen Elektronen stammen aus dem gleichen angeregten Zustand.

5.2.1 2',4',5',7'-Tetrafluorfluorescein

In Abbildung 5.8 links sind stationäre Photoelektronenspektren von TFF^{2-} zwischen 290 nm und 350 nm gegen die Bindungsenergie aufgetragen. Für alle Wellenlängen sind zwei Peaks zu erkennen. Aus der niederenergetischen Flanke ergibt sich eine ADE (schwarzer Pfeil) von $(0,6 \pm 0,1)$ eV. Die Bindungsenergie ist damit etwas höher als

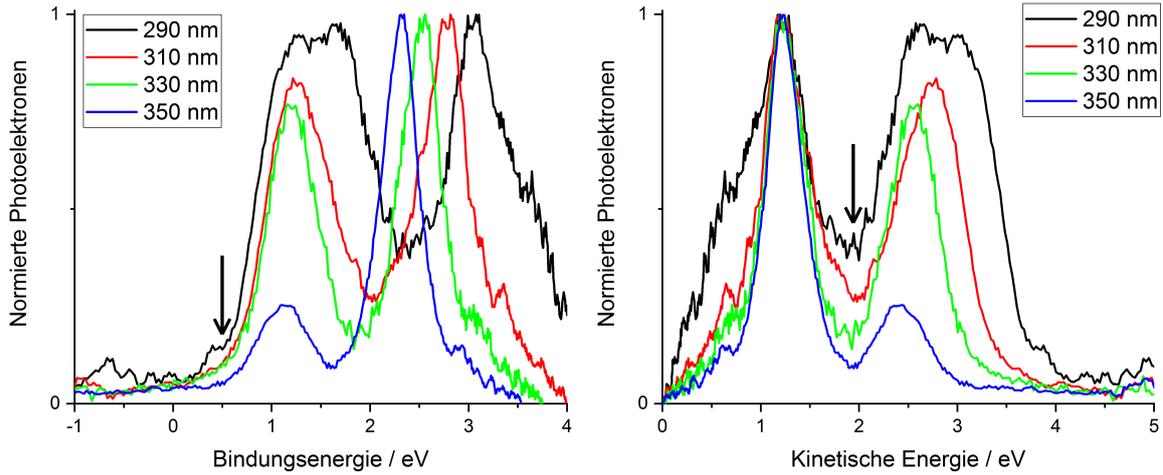


Abbildung 5.8: Stationäre Photoelektronenspektren von TFF^{2-} aufgetragen gegen die Bindungsenergie links und gegen die kinetische Energie rechts. Es ergibt sich eine Bindungsenergie von $(0,6 \pm 0,1)$ eV, einen Tunnelpeak bei $(1,2 \pm 0,1)$ eV und eine RCB von $(1,9 \pm 0,1)$ eV.

bei Fl^{2-} . In der gleichen Abbildung rechts sind dieselben Spektren gegen die kinetische Energie aufgetragen. Alle Wellenlängen haben einen gemeinsamen Peak bei ca. $(1,2 \pm 0,1)$ eV. Dies ist ein eindeutiges Zeichen für ESETD. Im Vergleich zu Fl^{2-} ist die kinetische Energie etwa 0,3 eV niedriger. Anzumerken ist hier, dass es möglich ist, das Molekül oberhalb von $\text{RCB} + \text{ADE}$ anzuregen, ohne direkt ein Elektron zu emittieren und stattdessen in einen Zustand übergehen, der in den S_1 -Zustand relaxiert. Dieses Phänomen konnte auch für andere Multianionen beobachtet werden^[14,87,126]. Der zweite Peak wird mit zunehmender Photonenenergie immer breiter und ist auf direktes Detachment zurückzuführen. Eine Abschätzung der RCB kann anhand der linken Flanke dieses Peaks vorgenommen werden (schwarzer Pfeil). Sie wurde abgeschätzt auf $(1,9 \pm 0,1)$ eV, wobei eine exakte Bestimmung aufgrund des Tunnelpeaks nicht möglich ist.

In Abbildung 5.9 sind die Ergebnisse der Pump-Probe-Messungen gezeigt. Obwohl die Summe von ADE und RCB bei ca. 2,5 eV liegt, war ein Detachment mit 800 nm nach Anregung nicht möglich. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass die RCB im S_1 -Zustand ihre Form und Höhe ändert. Deswegen wurde als Abfragewellenlänge die zweite Harmonische (400 nm) verwendet. Links sind zwei Photoelektronenspektren für $(495 + 400)$ nm zum Zeitpunkt $t = t_0$ und $t < t_0$ zeigt. Der Hauptpeak entspricht dem Tunnelpeak bei 1,2 eV. Das Transientensignal erstreckt über einen Bereich von ca. $(2 - 4,5)$ eV und ist damit sehr breit. Dies dürfte auf die hohe Energie des Abfragepulses von 3,1 eV zurückzuführen sein. Mit Auftauchen des Probe-Peaks nimmt das Tunnelsignal ab. Es werden also Ionen aus dem Tunnelzustand abgefragt. Die beiden Flächen sind nicht gleich groß, was darauf hindeutet, dass nicht alle Ionen im angeregten S_1 -Zustand während der Messzeit ihr Elektron durch Tunneln verlieren.

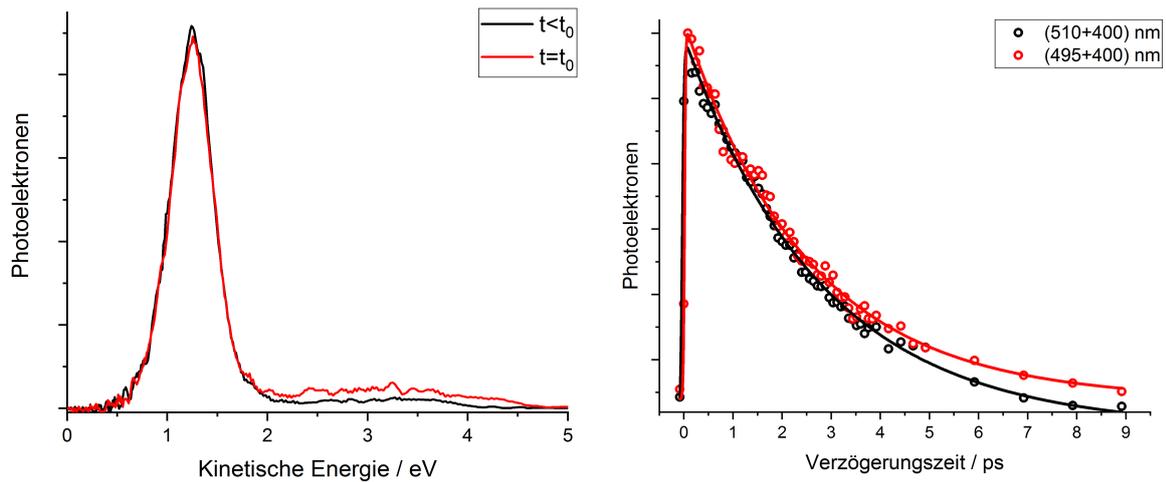


Abbildung 5.9: Links: Photoelektronenspektren bei einer Pump-Probe-Messung bei $(495 + 400)$ nm von TFF^{2-} zu zwei verschiedenen Verzögerungszeiten. Rechts: Zeitlicher Verlauf des integrierten Transientensignals bei zwei verschiedenen Pump-Wellenlängen (495 nm und 510 nm + 400 nm). Es ergibt sich eine Lebensdauer des angeregten Zustands von $2,7 \pm 0,2$ ps.

In der gleichen Abbildung rechts ist das integrierte Transientensignal für zwei verschiedene Anregungswellenlängen (495 und 510 nm) gezeigt. Eine Anpassung mit Funktion 4.3 ergibt eine Lebensdauer von $(2,7 \pm 0,2)$ ps. Damit ist die Lebensdauer länger als bei Fl^{2-} . Auch hier ist im Transientensignal keine Oszillation zu erkennen. Falls sie vorhanden sein sollte, wird sie wahrscheinlich durch die kurze Lebensdauer unterdrückt.

5.2.2 2',4',5',7'-Tetrachlorfluorescein

Abbildung 5.10 zeigt stationäre Photoelektronenspektren im Bereich von $(310 - 350)$ nm. Links sind die Spektren gegen die Bindungsenergie aufgetragen. Die Bindungsenergie von TCF^{2-} konnte so auf $(0,8 \pm 0,1)$ eV bestimmt werden. Der Trend, dass die Bindungsenergie immer größer wird, setzt sich also fort. Rechts ist die Auftragung gegen die kinetische Energie. Der Peak bei $(1,1 \pm 0,1)$ eV ist unabhängig von der Anregungsenergie und damit auf Tunnelemission zurückzuführen. Analog zu TFF^{2-} ist eine Bestimmung der Coulombbarriere wegen des Tunnelpeaks schwierig. Sie wurde auf $(1,6 \pm 0,1)$ eV abgeschätzt. Damit sind beide Werte niedriger als bei TFF^{2-} .

In Abbildung 5.11 ist das Ergebnis der zeitaufgelösten Pump-Probe-Messung gezeigt. Wiederum wurde als Probe-Wellenlänge 400 nm gewählt, weil 800 nm nicht ausreichend waren, um ein Elektron aus dem angeregten Zustand zu emittieren. Links sind die Spektren vor und zum Zeitpunkt t_0 gezeigt. Der große Peak entspricht dem Tunnelsignal bei 1,1 eV. Analog zu TFF^{2-} gibt es ein breites Transientensignal von $(2 - 4,5)$ eV und eine leichte Abnahme des Tunnelpeaks. Rechts sind die integrierten Intensitäten für die Anregungswellenlängen 495 nm und 510 nm gezeigt. In diesem Fall können erstmals Oszillationen beobachtet werden. Als Anpassungsfunktion wurde Gleichung

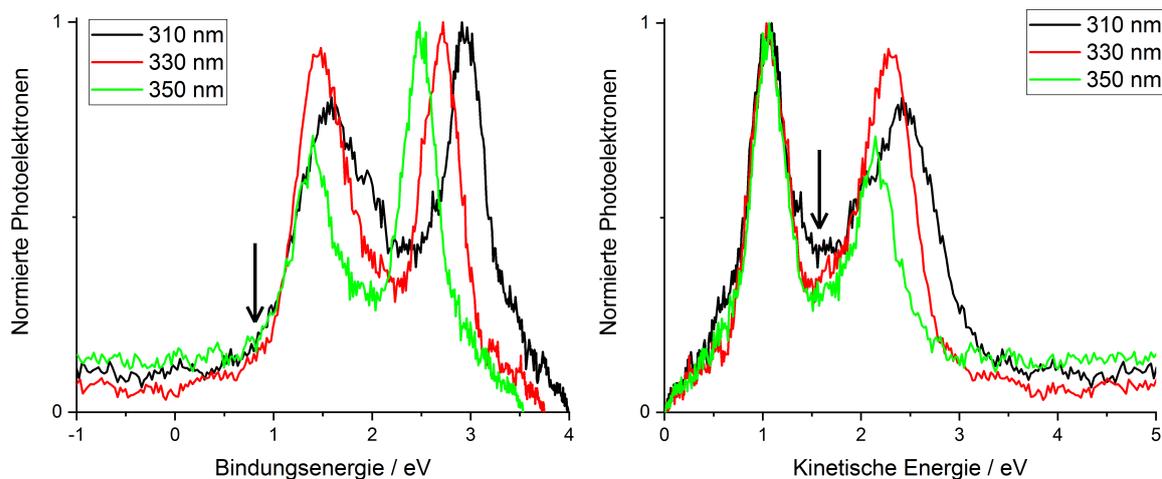


Abbildung 5.10: Stationäre Photoelektronenspektren von TCF^{2-} aufgetragen gegen die Bindungsenergie links und gegen die kinetische Energie rechts. Es ergibt sich eine Bindungsenergie von $(0,8 \pm 0,1)$ eV, einen Tunnelpeak bei $(1,1 \pm 0,1)$ eV und eine RCB von $(1,6 \pm 0,1)$ eV.

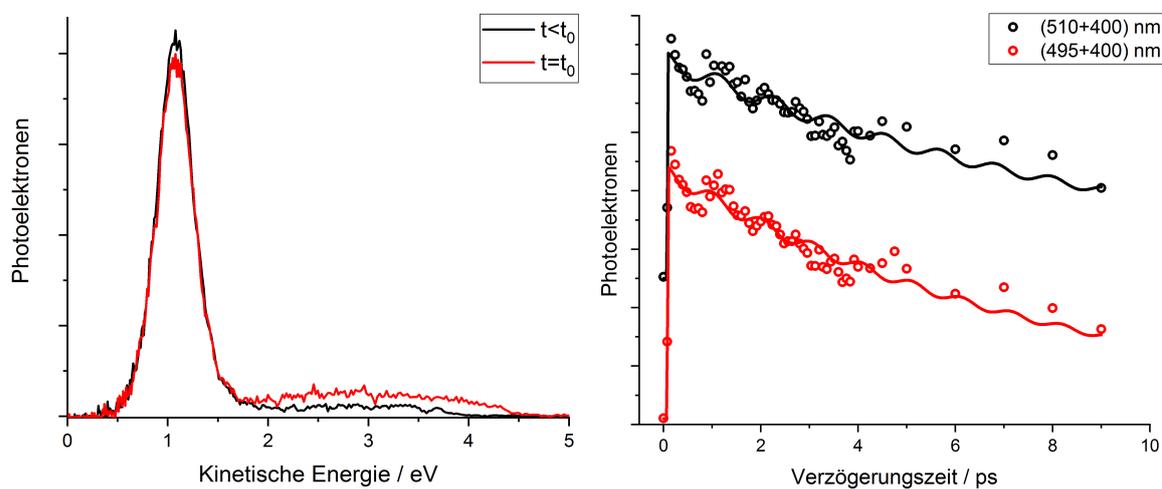


Abbildung 5.11: Links: Photoelektronenspektren bei einer Pump-Probe-Messung bei $(495 + 400)$ nm von TCF^{2-} zu zwei verschiedenen Verzögerungszeiten. Rechts: Zeitlicher Verlauf des integrierten Transientensignals bei zwei verschiedenen Pump-Wellenlängen (495) nm und $(510 + 400)$ nm). Es ergibt sich eine Lebensdauer des angeregten Zustands von $(9,5 \pm 1,0)$ ps mit einer Librationsperiode von $(1,1 \pm 0,1)$ ps ($\hat{=} 30,3 \text{ cm}^{-1}$).

4.3 gefaltet mit einem gedämpften Sinus verwendet. Der angeregte Zustand hat eine Lebensdauer von $(9,5 \pm 1,0)$ ps, ungefähr dreimal so lang wie bei TFF^{2-} . Damit konnte auch gezeigt werden, dass die kurze Lebensdauer bei Fl^{2-} und TFF^{2-} eine Beobachtung der Libration unmöglich machen. Die Librationsperiode von TCF^{2-} beträgt in beiden Messungen $(1,1 \pm 0,1)$ ps ($\hat{=} 30,3 \text{ cm}^{-1}$). Zumindest in den ersten 3 ps spiegelt die angepasste Funktion die Oszillation gut wider. Anschließend weicht die Amplitude ab und es ist nur noch in der Anpassungsfunktion eine Schwingung zu sehen. Dies zeigt, dass in diesem Fall eine Dämpfung mit einer e-Funktion nicht ausreicht, um die Abnahme der Oszillation durch Rotation und Lebensdauer darzustellen.

Im Vergleich zum Monoanion ist die Periode weniger als halb so groß, d.h. das Gegenion an der Carboxylgruppe hat einen erheblichen Einfluss auf die Libration. Da bei den Monoanionen nur Wasserstoff als Gegenion verwendet wurde, sollte die Massendifferenz keinen großen Einfluss haben. Wahrscheinlicher ist, dass sich die beiden negativen Ladungen abstoßen und der Winkel bzw. die Amplitude der Libration dadurch kleiner ist, was eine kürzere Periode zur Folge hat.

5.2.3 Eosin Y

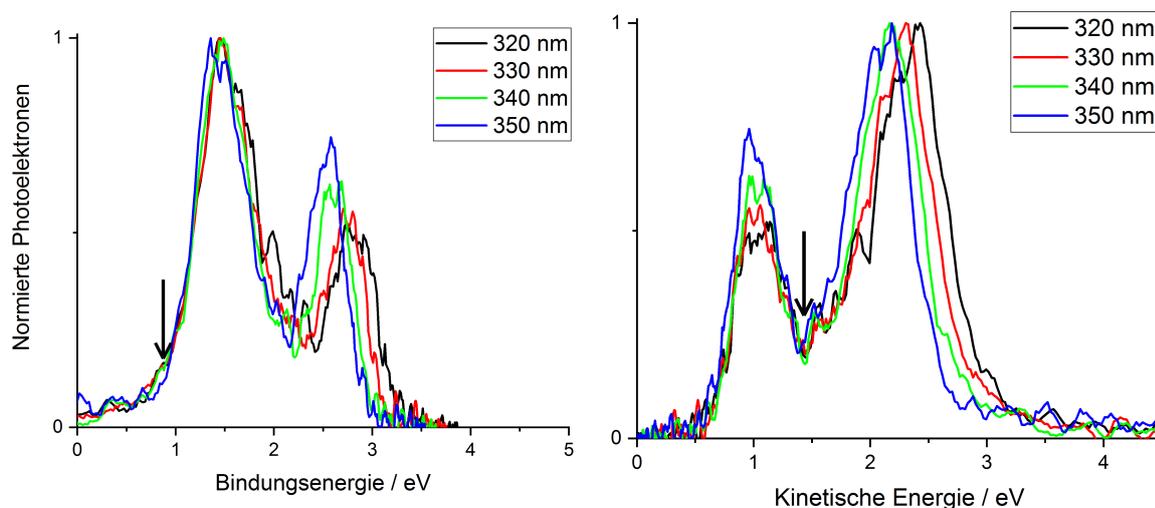


Abbildung 5.12: Stationäre Photoelektronenspektren von EoY^{2-} aufgetragen gegen die Bindungsenergie links und gegen die kinetische Energie rechts. Es ergibt sich eine Bindungsenergie von $(0,9 \pm 0,1)$ eV, einen Tunnelpeak bei $(1,0 \pm 0,1)$ eV und eine RCB von $(1,4 \pm 0,1)$ eV.

In Abbildung 5.12 links sind stationäre Photoelektronenspektren von EoY^{2-} gegen die Bindungsenergie aufgetragen. Anhand der linken Flanke lässt sich die Bindungsenergie auf $(0,9 \pm 0,1)$ eV bestimmen. Rechts in der Abbildung sind die gleichen Spektren gegen die kinetische Energie aufgetragen. Alle Spektren haben zwei Peaks, wobei der linke bei $(1,0 \pm 0,1)$ eV unabhängig von der Anregungswellenlänge ist und somit auf Tunnelemission zurückzuführen ist. Die RCB wurde auf $(1,4 \pm 0,1)$ eV abgeschätzt.

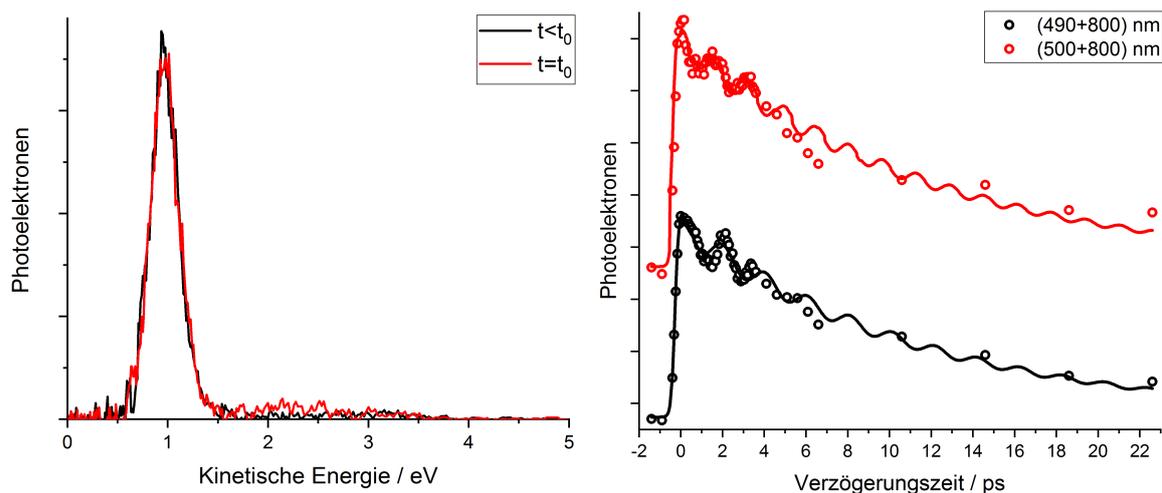


Abbildung 5.13: Links: Photoelektronenspektren bei einer Pump-Probe-Messung bei (490 + 800) nm von EoY^{2-} zu zwei verschiedenen Verzögerungszeiten. Rechts: Zeitlicher Verlauf des integrierten Transientensignals bei zwei verschiedenen Pump-Wellenlängen (490 nm und 500 nm + 800 nm). Es ergibt sich eine Lebensdauer des angeregten Zustands von $(12,0 \pm 1,0)$ ps mit einer Librationsperiode von $(1,8 \pm 0,2)$ ps ($\hat{=} 18,5 \text{ cm}^{-1}$).

Wiederum ist eine genaue Bestimmung der Coulombbarriere aufgrund des Tunnelpeaks nicht möglich.

Bei EoY^{2-} war es erstmals möglich, 800 nm als Probe-Wellenlänge zu verwenden. Dies hat einerseits den Vorteil, dass die Laserintensität im Vergleich zu 400 nm ungefähr fünfmal größer ist, was die Amplitude der Transienten größer macht. Andererseits wird das Transientensignal aufgrund der geringeren Photonenenergie energetisch schmaler. Als Anregungswellenlängen wurden 490 nm und 500 nm verwendet.

In Abbildung 5.13 sind die Ergebnisse der Pump-Probe-Messungen dargestellt, links zwei Spektren vor und zum Zeitpunkt t_0 . Der Peak bei 1,0 eV entspricht einem Tunnelpeak. Rechts davon erstreckt sich das Transientensignal von (1,6 – 2,6) eV. Eine Abnahme des Tunnelpeaks zeigt, dass aus dem Tunnelzustand heraus abgefragt wird. Rechts ist das integrierte Transientensignal gegen die Verzögerungszeit aufgetragen. Für beide Anregungswellenlängen sind in den ersten Pikosekunden deutliche Schwingungen zu beobachten. Eine Anpassung mit Gleichung 4.3 gefaltet mit einer gedämpften Sinus-Funktion ergibt eine Librationsperiode von $(1,8 \pm 0,2)$ ps ($\hat{=} 18,5 \text{ cm}^{-1}$) und eine Lebensdauer des angeregten Zustands von $(12,0 \pm 1,0)$ ps. Dies entspricht dem bisher beobachteten Trend, dass sich beide Zeiten mit Zunahme der Halogenmasse erhöhen. Ebenso wie EoY^- gibt es beim Dianion keine Anzeichen für einen Übergang in einen Triplett-Zustand, was eine Verschiebung der kinetischen Energie des Transientensignals zur Folge hätte. ISC müsste zudem aufgrund der geringen Lebensdauer des angeregten Zustands innerhalb weniger Pikosekunden stattfinden.

5.2.4 Erythrosin B

Im Erythrosin B (EryB) sind vier H-Atome an der Xanthen-Einheit mit Iod substituiert. In wässriger Lösung absorbiert es bei 521 nm und fluoresziert bei 534 nm^[94]. Es hat eine ISC-Quantenausbeute von 55,7 % und phosphoresziert bei 688 nm^[96]. Über das Verhalten in Gasphase ist nichts bekannt. EryB wird unter anderem als bei Lebensmitteln (E127) eingesetzt.

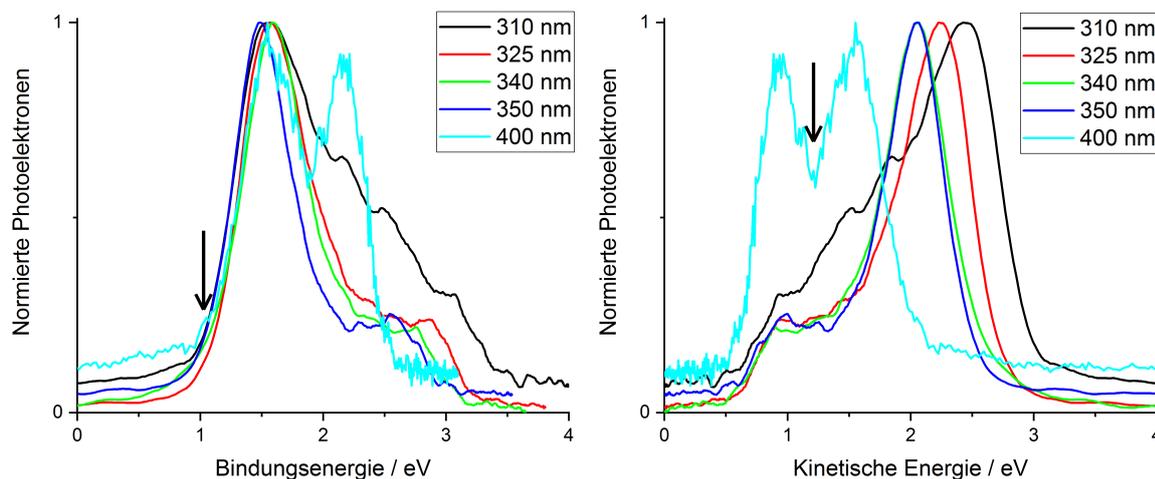


Abbildung 5.14: Stationäre Photoelektronenspektren von EryB²⁻ aufgetragen gegen die Bindungsenergie links und gegen die kinetische Energie rechts. Es ergibt sich eine Bindungsenergie von $(1,0 \pm 0,1)$ eV, einen Tunnelpeak bei $(0,9 \pm 0,1)$ eV und eine RCB von $(1,3 \pm 0,1)$ eV.

EryB (Sigma Aldrich) wurde ohne weitere Aufreinigung aus Methanol:Wasser (4:1) gesprüht. In Abbildung 5.14 sind stationäre Photoelektronenspektren von EryB²⁻ zwischen 310 nm und 400 nm gezeigt. Bei allen Wellenlängen außer bei 400 nm ist der zweite Peak nur noch als Schulter zu erkennen. Die Position des Tunnelpeaks und die Höhe der RCB konnte deswegen nur mit dem Spektrum bei einer Wellenlänge von 400 nm bestimmt werden, wobei die Position des Tunnelpeaks durch die Pump-Probe-Messungen (s. Abbildung 5.15) bestätigt werden konnte. Die Bindungsenergie liegt mit $(1,0 \pm 0,1)$ eV etwas höher als bei EoY²⁻. Auch mit dem Tunnelpeak bei $(0,9 \pm 0,1)$ eV und der RCB von $(1,3 \pm 0,1)$ eV wird dem allgemeinen Trend gefolgt.

Die Pump-Probe-Messungen wurden mit 500 nm und 510 nm als Anregungswellenlänge und 800 nm als Abfragewellenlänge durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.15 dargestellt, links die Photoelektronenspektren vor und zum Zeitpunkt t_0 . Analog zu den vorigen Messungen ist wieder der Tunnelpeak bei 1,0 eV zu sehen. Die Intensität dieses Peaks nimmt zum Zeitpunkt $t = t_0$ mit Auftauchen des Transientensignals ab. Die Abfrage erfolgt also aus dem Tunnelzustand. Das Transientensignal erstreckt sich von $(1,7 - 2,7)$ eV. Rechts sind die integrierten Transientensignale gegen die Verzögerungszeit aufgetragen. Die Lebensdauer des Tunnelzustands beträgt $(13,0 \pm 2,0)$ ps und die Librationsfrequenz $(1,7 \pm 0,2)$ ps ($\hat{=} 19,6$ cm⁻¹). EryB²⁻ hat damit die längste Le-

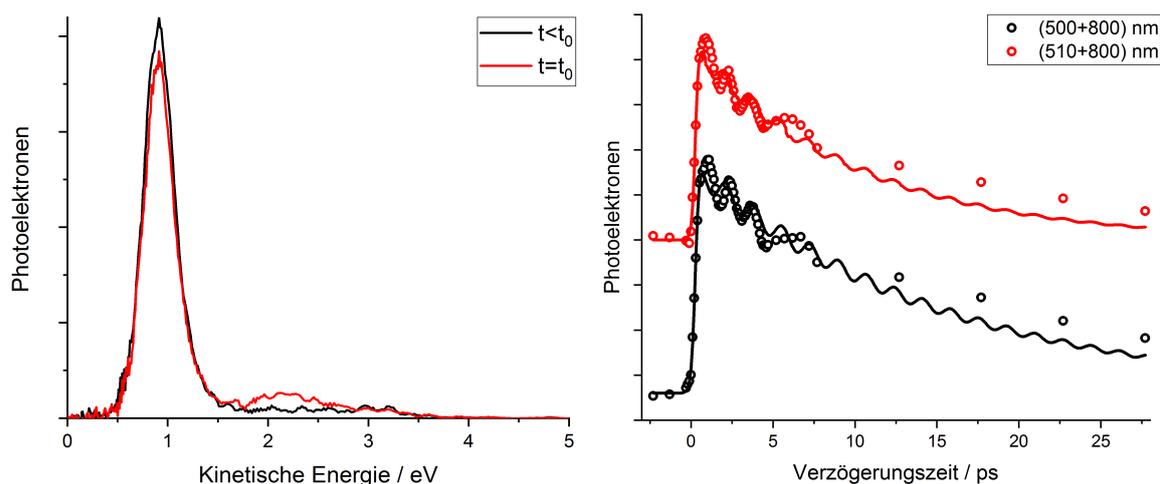


Abbildung 5.15: Links: Photoelektronenspektren bei einer Pump-Probe-Messung bei $(510+80)0$ nm von EryB^{2-} zu zwei verschiedenen Verzögerungszeiten. Rechts: Zeitlicher Verlauf des integrierten Transientensignals bei zwei verschiedenen Pump-Wellenlängen (500 nm und 510 nm + 800 nm). Es ergibt sich eine Lebensdauer des angeregten Zustands von $(13,0 \pm 2,0)$ ps mit einer Librationsperiode von $(1,7 \pm 0,2)$ ps ($\hat{=} 19,6 \text{ cm}^{-1}$).

Lebensdauer des angeregten Zustands der bisher betrachteten Fluorescein-Derivate. Die Periode der Libration ist allerdings im Vergleich zu EoY^{2-} etwas kürzer. Um herauszufinden, ob die Periode noch länger werden kann oder ob ein Maximum erreicht ist, müsste Iod durch ein schwereres Halogenid oder Pseudohalogenid ersetzt werden. Infrage kommen dafür würden zum Beispiel Tellurocyanat (NCTe^-) oder einfach negativ geladene Metallcarbonyle wie Tetracarbonylcobaltat ($\text{Co}(\text{CO})_4^-$) oder Pentacarbonylmanganat ($\text{Mn}(\text{CO})_5^-$). Dafür müsste es allerdings möglich sein, diese zu synthetisieren und als Dianion in die Gasphase zu bringen.

Auch beim EryB^{2-} ist kein Anzeichen von ISC zu sehen. Wahrscheinlich wird auch hier die kurze Lebensdauer aufgrund der Tunnelemission einen Wechsel in einen Triplett-Zustand verhindert.

5.2.5 Diskussion

In Tabelle 5.3 sind die Ergebnisse der Messungen der Dianionen zusammengefasst. Je schwerer das Halogen wird, desto stabiler wird das Ion bezüglich Elektron-Detachment. Mit einer mittleren Differenz von 0,1 eV stimmen die berechneten Bindungsenergien sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen überein. Dementsprechend nimmt auch die kinetische Energie der Tunnelelektronen ab, da der Endzustand energetisch höher liegt. Je größer die Ionen werden und je besser die negativen Ladungen verteilt werden können, desto niedriger ist die Coulombbarriere. Mit der Stabilität der Ionen nimmt auch die primär durch ESETD bestimmte Lebensdauer des angeregten Zustands zu. Die Lebensdauern von FI^{2-} und TFF^{2-} reichen nicht aus, um die Libration des Ben-

Tabelle 5.3: Bindungsenergien, Lebensdauer τ , Coulombbarriere, Tunnelpeak E_{tun} und Librationsfrequenzen ω von TFF^{2-} , TCF^{2-} , EoY^{2-} und EryB^{2-} mit gerechneten Werten * zum Vergleich. ω^* wurde nur für den Grundzustand bestimmt.

Ion	$E_{\text{bind}} / \text{eV}$	$E_{\text{bind}}^* / \text{eV}$	τ / ps	RCB / eV	$E_{\text{tun}} / \text{eV}$	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}^* / \text{cm}^{-1}$
Fl^{2-} [20]	0,5	0,45	1,0	2,1	1,64	-	25,6
TFF^{2-}	0,6	0,52	2,7	1,9	1,2	-	8,7
TCF^{2-}	0,8	0,68	9,5	1,6	1,1	30,3	18,5
EoY^{2-}	0,9	0,78	12,0	1,4	1,0	18,5	29,5
EryB^{2-}	1,0	0,84	13,0	1,3	0,9	19,6	30,3

Anregungswellenlängen: TFF^{2-} : 495 nm u. 510 nm; TCF^{2-} : 495 nm u. 510 nm; EoY^{2-} : 490 nm u. 500 nm; EryB^{2-} : 500 nm u. 510 nm.

zolorings zu beobachten. Ab der chlorierten Spezies sind bis zu drei vollständige Zyklen sichtbar. EoY^{2-} und EryB^{2-} haben dabei eine nahezu identische Periode, die deutlich höher ist als bei TCF^{2-} . Da es bei Halogenen kaum eine sterische Hinderung der Libration geben dürfte, hängt die Periodendauer vermutlich nur von der Abstoßung der negativen Ladungen der Säure-Gruppe und der negativen Ladung an der Xanthen-Einheit ab. Die zugehörigen Rechnungen stimmen dabei nicht mit den experimentellen Ergebnissen überein. Die Periode bei den gerechneten Werten nimmt von TCF^{2-} hin zum EryB^{2-} ab, wohingegen dies bei den Messungen umgekehrt ist. Grund dafür könnte wiederum sein, dass es nur die Librationen des Grundzustands sind und sich die Frequenz wegen z. B. unterschiedlicher Elektronendichten im angeregten Zustand ändert. Eine Bestimmung im angeregten Zustand war aufgrund der starken Kopplung mit anderen Schwingungen nicht möglich.

Eine experimentelle Bestimmung der Libration von Fl^{2-} und TFF^{2-} in der Gasphase dürfte allerdings nicht möglich sein, da sich die Tunnelemission nicht unterdrücken, bzw. die Lebensdauer des angeregten Zustands sich nicht verlängern lässt. Weitere Experimente könnten noch Pseudo-Halogenide beinhalten. Die Untersuchung von nitriertem Fluorescein wird im nächsten Unterkapitel vorgestellt.

5.3 Nitroverbindungen

Aufgrund ihrer Partialladung und den fehlenden freien Elektronenpaaren am Stickstoff verhalten sich Nitro-Gruppen ($-\text{NO}_2$) anders als Halogene. Sie verringern die Elektronendichte in aromatischen Verbindungen und sorgen so zum Beispiel für eine geringere Fluoreszenzquantenausbeute^[127].

Die bekanntesten Nitro-Verbindungen der Fl-Analoga sind Eosin B (2',7'-dinitro-4',5'-Dibromofluorescein) und 2',4',5',7'-Tetranitrofluorescein (TNF) (siehe auch Abbildung

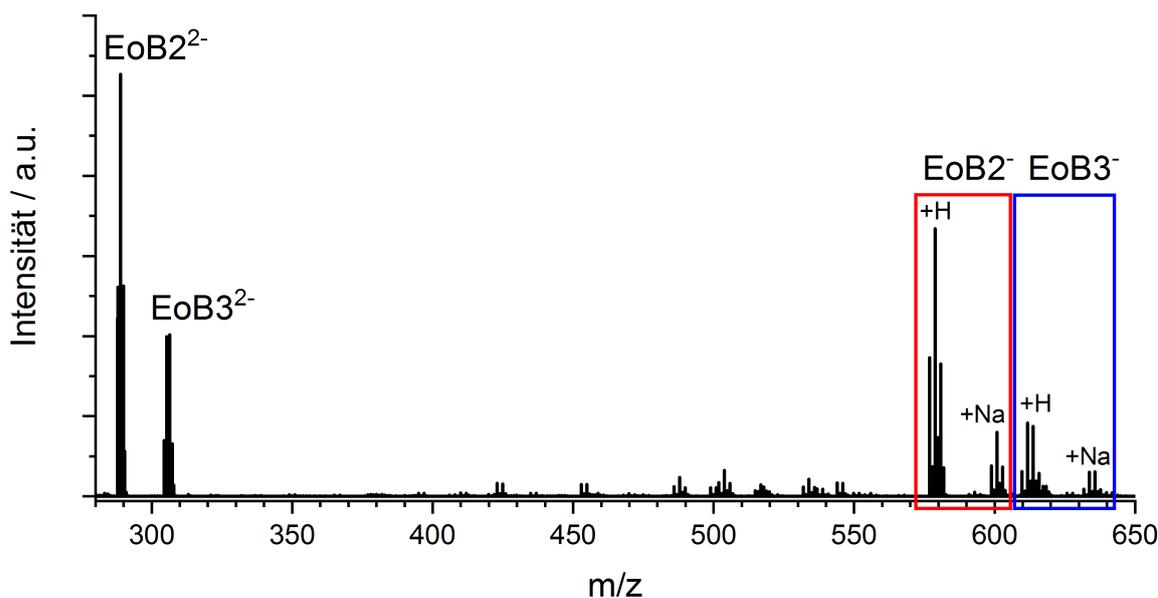


Abbildung 5.16: Hochaufgelöstes Massenspektrum von Eosin B aufgenommen mit der Orbitrap.

5.1). Leider war es weder über die Bibliothek noch über direkten Kontakt zu den Autoren möglich, Zugang zur Veröffentlichung mit der Synthesvorschrift für TNF zu bekommen^[128], da diese in einem russischen Journal veröffentlicht wurde. Eine Untersuchung in Gasphase wäre interessant, da es von der gleichen Gruppe Veröffentlichungen zur Spektroskopie in wässriger Lösung gibt^[129–131].

2',7'-dinitro-4',5'-Dibromofluorescein (EoB2) wird durch Nitrierung mit Salpetersäure hergestellt^[111]. Die Synthese läuft nicht vollständig ab, weswegen ein geringer Teil 2'-nitro-4',5',7'-Tribromofluorescein (EoB3) als Nebenprodukt entsteht. In Abbildung 5.16 ist das Massenspektrum von Eosin B (Sigma Aldrich) gezeigt, gesprüht aus Methanol:Wasser (4:1) und gemessen an der Orbitrap. Sowohl beim Mono- als auch beim Dianion kann EoB3 von EoB2 unterschieden werden. Bei den Monoanionen gibt es bei beiden Verbindungen sowohl die protonierte als auch die sodiierte Spezies.

5.3.1 EoB2

In wässriger Lösung absorbiert EoB2 bei 510 nm und emittiert bei 535 nm. Die Quantenausbeute liegt allerdings bei unter 0,1 % mit einer Lebensdauer des elektronisch angeregten Zustands von nur 4,3 ps^[97]. Untersucht wurde dies in der Gruppe von Vauthey mit transientser Absorptionsspektroskopie. Sie konnten zeigen, dass die geringe Quantenausbeute und damit kurze Fluoreszenz-Lebensdauer auf den starken Charge-Transfer-Charakter von der Xanthen-Einheit auf die Nitro-Gruppen im ersten angeregten Zustands zurückzuführen ist, welcher sich binnen einer Pikosekunde einstellt. Die Lebensdauer des angeregten Zustands beträgt dann je nach Protizität des LMs ein bis

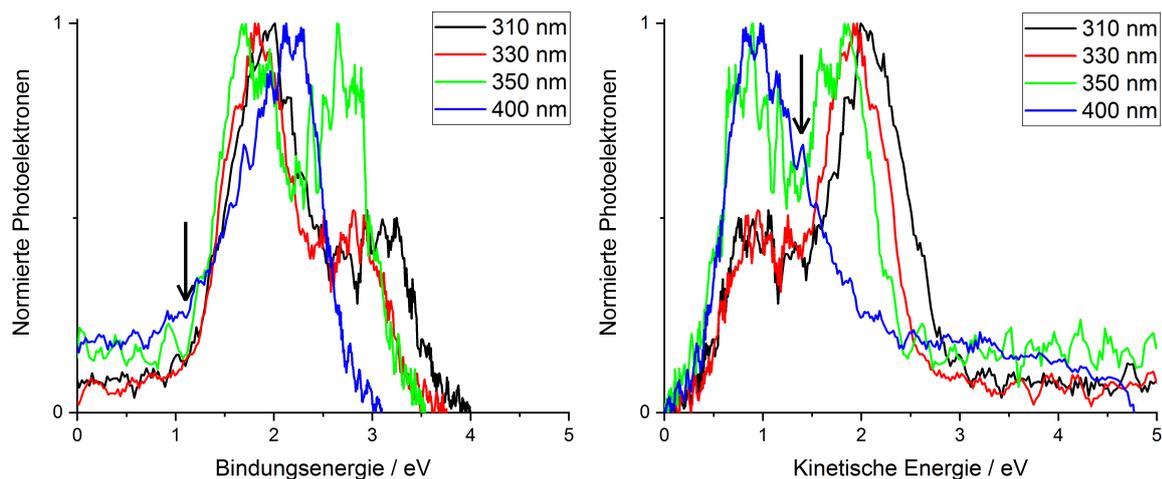


Abbildung 5.17: Stationäre Photoelektronenspektren von EoB^{2-} aufgetragen gegen die Bindungsenergie links und gegen die kinetische Energie rechts. Es ergibt sich eine Bindungsenergie von $(1,1 \pm 0,1)$ eV, einen Tunnelpeak bei $(0,9 \pm 0,1)$ eV und eine RCB von $(1,6 \pm 0,1)$ eV.

mehrere Hundert Pikosekunden. Messungen in Gasphase sind bis zu diesem Zeitpunkt nicht bekannt.

In Abbildung 5.17 sind stationäre Photoelektronenspektren im Bereich von 310 nm bis 400 nm gezeigt. Die Bindungsenergie liegt bei $(1,1 \pm 0,1)$ eV, der Tunnelpeak bei $(0,9 \pm 0,1)$ eV und die Coulombbarriere wurde auf $(1,6 \pm 0,1)$ eV abgeschätzt. Im Vergleich zu EoY , welches dem EoB^{2-} am nächsten kommt, sind sowohl Bindungsenergie als auch RCB höher. Die Position des Tunnelpeaks liegt dagegen etwas tiefer.

Zeitaufgelöste Messungen wurden mit 495 nm und 510 nm als Anregungswellenlängen durchgeführt. Zu erwähnen ist hier, dass bei gleicher Wellenlänge (gleiche Laserintensität) und gleicher Ionenzahl die Anzahl der Tunnelelektronen ungefähr um einen Faktor 10 geringer war als beim Fl^{2-} oder den halogenierten Dianionen. Die Nitro-Gruppen verringern also nicht nur die Fluoreszenzquantenausbeute, sondern auch die Tunnelrate. Dies ein weiterer Beleg dafür, dass für Multianionen Tunnelemission in der Gasphase in erster Näherung mit Fluoreszenz in Lösung gleichgestellt werden kann.

Die Ergebnisse der Pump-Probe-Messungen sind in Abbildung 5.18 gezeigt. Als Abfragewellenlänge wurde 800 nm verwendet, links zwei Spektren vor und zum Zeitpunkt t_0 . Das schwarze Spektrum, gemessen vor dem zeitlichen Nullpunkt, zeigt den Tunnelpeak bei $(0,9 \pm 0,1)$ eV mit einer breiten Schulter bis zu 3 eV, die vom Zweiphotonensignal der Anregungswellenlänge stammt. Das Transientensignal erstreckt sich von ca. $(1,5 - 2,5)$ eV. Über den kompletten gemessenen Zeitraum ändert sich die kinetische Energie des Probesignals nicht, eine Änderung des elektrischen Zustands kann damit ausgeschlossen werden.

Rechts in der Abbildung ist das integrierte Transientensignal gegen die Verzögerungszeit aufgetragen. Angepasst wurde mit Gleichung 4.3, gefaltet mit einer gedämpften

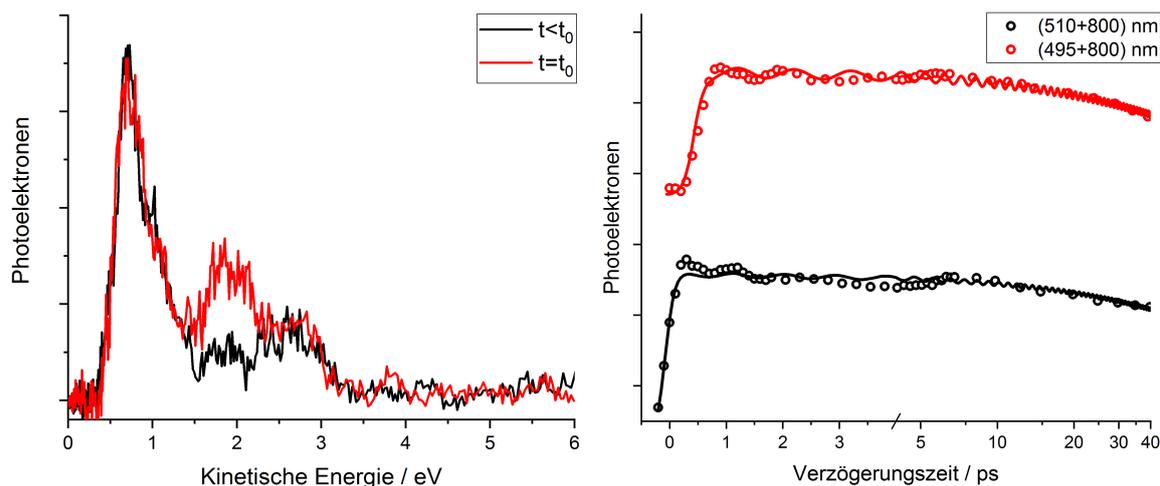


Abbildung 5.18: Links: Photoelektronenspektren bei einer Pump-Probe-Messung bei (510 + 800) nm von EoB_2^{2-} zu zwei verschiedenen Verzögerungszeiten. Rechts: Zeitlicher Verlauf des integrierten Transientensignals bei zwei verschiedenen Pump-Wellenlängen (495 nm und 510 nm + 800 nm). Es ergibt sich eine Lebensdauer des angeregten Zustands von >100 ps mit einer Librationsperiode von $(0,9 \pm 0,1)$ ps ($\hat{=} 37,1 \text{ cm}^{-1}$).

Sinus-Funktion. Im Vergleich zu den halogenierten Verbindungen fällt sofort auf, dass das Signal in den ersten 40 ps kaum abnimmt. Die Lebensdauer des angeregten Zustands ist größer als 100 ps. Aber auch hier kann in den ersten Pikosekunden eine leichte Oszillation beobachtet werden. Die Periode liegt bei $(0,9 \pm 0,1)$ ps ($\hat{=} 37,1 \text{ cm}^{-1}$) und ist damit deutlich schneller als bei den bisher betrachteten Verbindungen. Die Langlebigkeit des angeregten Zustand kann damit begründet werden, dass er durch eine erhöhte Ladungsdichte an den Nitro-Gruppen stabilisiert wird. Dadurch erniedrigt sich folglich auch die Ladungsdichte in der Xanthen-Einheit, aus der das Elektron üblicherweise emittiert wird. Dies ist vergleichbar mit den Ergebnissen von Vauthey in aprotischen LMn^[97], wenn das Molekül keine Möglichkeit hat, seine überschüssige Energie intermolekular zu verteilen. Die kurze Librationsperiode wird auf die Position der Nitro-Gruppen an der Xanthen-Einheit zurückgeführt. Aufgrund der Nähe zum Benzolring stoßen sich die negativen Ladungen an den Sauerstoff-Atomen gegenseitig ab, was die Libration einschränkt und zu einer kürzeren Periode führt.

5.3.2 EoB3

Da EoB3 nur ein Nebenprodukt bei der Synthese von EoB2 ist, ist in der Literatur (außer seiner Molekülstruktur) nichts dazu bekannt. In Abbildung 5.19 sind stationäre Photoelektronenspektren von 300 nm bis 400 nm gezeigt. Die Bindungsenergie liegt bei $(0,8 \pm 0,1)$ eV und ist damit deutlich geringer als bei EoB2 und auch etwas niedriger im Vergleich zu EoY. Der Tunnelpeak ist bei $(0,9 \pm 0,1)$ eV und die RCB bei $(1,7 \pm 0,1)$ eV und damit nahezu identisch zu EoB2.

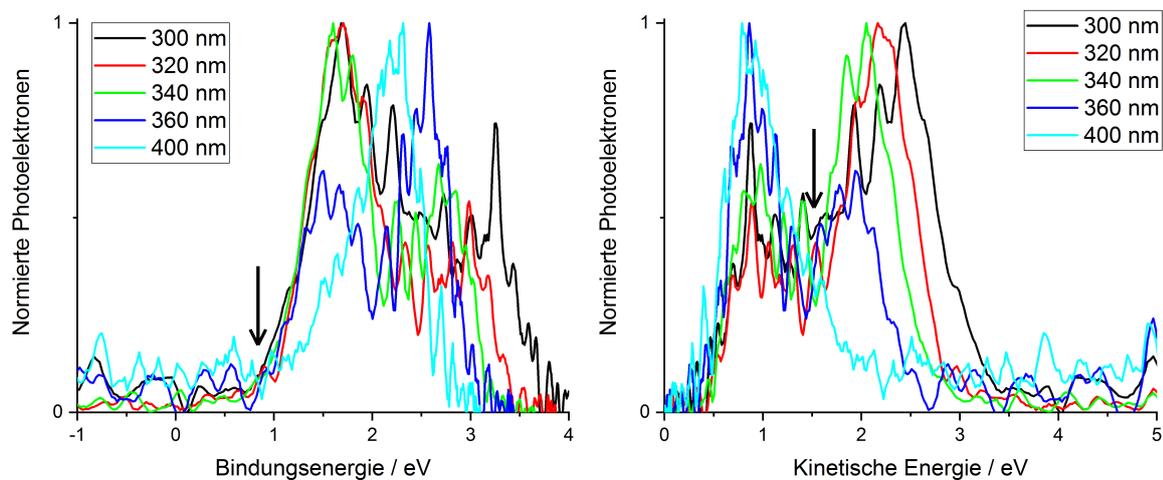


Abbildung 5.19: Stationäre Photoelektronenspektren von EoB_3^{2-} aufgetragen gegen die Bindungsenergie links und gegen die kinetische Energie rechts. Es ergibt sich eine Bindungsenergie von $(0,8 \pm 0,1)$ eV, einen Tunnelpeak bei $(0,9 \pm 0,1)$ eV und eine RCB von $(1,7 \pm 0,1)$ eV.

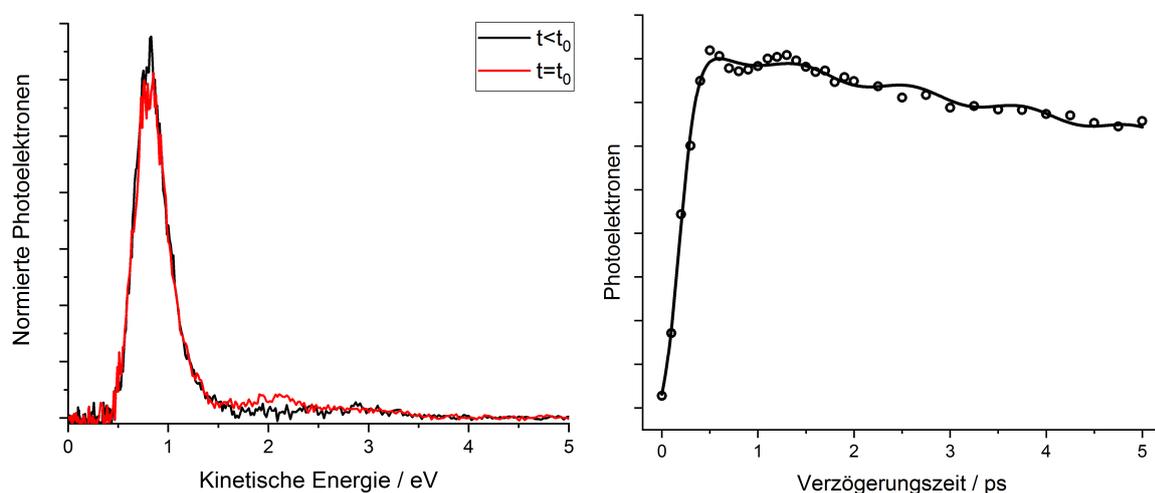


Abbildung 5.20: Links: Photoelektronenspektren bei einer Pump-Probe-Messung bei $(510 + 800)$ nm von EoB_3^{2-} zu zwei verschiedenen Verzögerungszeiten. Rechts: Zeitlicher Verlauf des integrierten Transientensignals bei $(510 + 800)$ nm. Es ergibt sich eine Lebensdauer des angeregten Zustands von >100 ps mit einer Librationsperiode von $(1,1 \pm 0,1)$ ps ($\hat{=} 30,4 \text{ cm}^{-1}$).

Das Pump-Probe-Experiment wurde mit $(510 + 800)$ nm durchgeführt. Die Anzahl der Tunnelelektronen bei gleichen experimentellen Bedingungen ist ca. einen Faktor fünf kleiner im Vergleich zu EoY^{2-} . Damit ist auch hier ein deutlicher Einfluss der Nitro-Gruppe bemerkbar, allerdings nicht so stark wie bei EoB2 . In Abbildung 5.20 (links) sind zwei Photoelektronenspektren vor und zum Nullpunkt gezeigt. Der Tunnelpeak ist bei $(0,9 \pm 0,1)$ eV und das Transientensignal bei $(1,6 - 2,5)$ eV. Die ersten 5 ps des integrierten Transientensignals zeigen eine schwache Librationsperiode. Die Anpassung mit Gleichung 4.3, gefaltet mit einer gedämpften Sinus-Funktion, ergibt ein Periode von $(1,1 \pm 0,1)$ ps ($\hat{=} 30,4 \text{ cm}^{-1}$). Die Lebensdauer des angeregten Zustands ist wiederum länger als 100 ps. Eine Nitro-Gruppe hat also nahezu den gleichen Einfluss auf Libration und Lebensdauer wie zwei.

5.3.3 Diskussion

Tabelle 5.4: Bindungsenergien, Lebensdauer τ , Coulombbarriere, Tunnelpeak E_{tun} und Librationsfrequenzen ω von EoB2 und EoB3 mit gerechneten Werten * zum Vergleich. ω^* wurde nur für den Grundzustand bestimmt.

Ion	$E_{\text{bind}} / \text{eV}$	$E_{\text{bind}}^* / \text{eV}$	τ / ps	RCB / eV	$E_{\text{tun}} / \text{eV}$	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}^* / \text{cm}^{-1}$
EoB_2^{2-}	1,1	-	>100	1,6	0,9	37,1	-
EoB_3^{2-}	0,8	0,91	>100	1,7	0,9	30,4	30,0

Anregungswellenlängen: EoB_2^{2-} : 495 nm u. 510 nm; EoB_3^{2-} : 510 nm.

In Tabelle 5.4 sind die Ergebnisse der Nitro-Verbindungen EoB2 und EoB3 zusammengefasst. Die Rechnungen zu EoB2 waren zum Zeitpunkt der Abgabe noch nicht abgeschlossen. Zwischen beiden Verbindungen ist von experimenteller Seite kein großer Unterschied festzustellen. Es konnte gezeigt werden, dass Nitro-Gruppen in der Gasphase ähnlich stark Einfluss auf die Photophysik nehmen wie in kondensierter Phase. Bereits eine Nitro-Gruppe reicht aus, um durch die Unterdrückung der Tunnelemission die Lebensdauer des angeregten Zustands um ein Vielfaches zu erhöhen. Dies liegt vor allem am elektronenziehenden Charakter der Nitro-Gruppen. Dadurch verringert sich nicht nur die Elektronendichte der Xanthen-Einheit, aus der die Elektronen emittiert werden, sondern auch die Höhe und Breite der Coulombbarriere wird verändert, da mehr Ladungsdichte außen am Anion ist.

EoB2 ist das stabilste aller bisher betrachteten Dianionen der Fluorescein-Derivate bezüglich Elektronen-Detachment. Dementsprechend ist die kinetische Energie der Tunnelelektronen niedrig. Die Coulombbarriere ist mit 1,6 eV genauso hoch wie bei TCF^{2-} . Dafür ist die Verschiebung von Ladungsdichte aus dem Innern des Ions nach außen verantwortlich. Die Librationsperiode ist vergleichsweise kurz. Wie schon erwähnt, wird

sowohl die sterische Hinderung als auch die Partialladung an den Sauerstoffen dafür verantwortlich sein.

EoB3 ist bezüglich Elektronen-Detachment instabiler als EoB2. Grund hierfür könnte eine unsymmetrische Ladungsverteilung in der Xanthen-Einheit sein. Sowohl Coulombbarriere als auch Tunnelpeak bleiben dagegen unberührt. Die Librationsperiode ist etwas länger, da nur eine Nitro-Gruppe Einfluss auf diese nimmt. Die Rechnungen stimmen gut mit den erhaltenen Ergebnissen überein.

TNF sollte Teil zukünftiger Untersuchungen sein. Dadurch wird der Effekt der Nitro-Gruppen weiter verstärkt, während der Einfluss der Halogene verloren geht. Es wird interessant sein, ob TNF weiterhin Elektronen durch Tunnelemission verliert, ob sich die Librationsperiode weiter verkürzt oder ob sie überhaupt noch zu sehen ist. Weiterhin kann der Einfluss der Halogen-Atome untersucht werden bzw. wie sich die Photophysik in einer reinen Mono- oder Di-Nitro-Verbindung ohne Halogene ändert. Bei Bengalrosa ist zudem der Benzolring substituiert. Dies wird im folgenden Unterkapitel betrachtet.

5.4 Bengalrosa

Im BR sind 4 H-Atome an der Xanthen-Einheit mit Iod substituiert und am Phenyl-Ring mit Chlor-Atomen. Erstmals wurde es 1882 vom schweizer Chemiker Robert Ghnem synthetisiert^[132]. Seinen Namen verdankt es der indischen Region Bengalen, da die Farbe an den Punkt erinnert, den die Frauen dort auf ihrer Stirn tragen. Wegen seiner leuchtend rosa Farbe wurde es früher als Färbemittel für Wolle verwendet, ehe es eine weite Verbreitung in der Krebstherapie fand^[132].

Als Natriumsalz ist es leicht löslich in Wasser und behält auch dort seine rosa Farbe bei. Sein Absorptionsmaximum in wässriger Lösung ist bei 549 nm und es fluoresziert bei 567 nm^[98]. Beide Werte sind im Vergleich zu den anderen Fl-Derivaten stark rotverschoben. Die Quantenausbeute liegt bei 1,8 % und damit, ebenso wie die ISC-Quantenausbeute mit knapp 79 %, im Bereich von EoY^[94]. Die Phosphoreszenz liegt bei 732 nm^[98] mit einer Quantenausbeute von $5,7 \cdot 10^{-5}$ bei einer Lebensdauer von 2,4 μs ^[96]. Aufgrund seines langlebigen Triplett-Zustands wird es nicht nur als Quencher für Elektronentransfer eingesetzt^[133], sondern es ist auch zu Reverse Intersystem Crossing (RISC) imstande^[134,135].

Im Jahr 2020 wurde in Kooperation mehrerer Gruppen eine Arbeit über die Gasphasen-Photophysik von BR^- und BR^{2-} veröffentlicht. Es beinhaltet Gasphasenabsorption, PES, Ionenmobilität und Fluoreszenz-Messungen^[24]. Da diese Messungen für Mono- und Dianionen durchgeführt wurden, wird in den entsprechenden Unterkapiteln detaillierter auf diese Ergebnisse eingegangen.

Wegen der besonderen Eigenschaften werden in Unterkapitel 5.4.1 erst die Experimente zu den Dianionen gezeigt. Anschließend werden Ergebnisse zur Spektroskopie an

Monoanionen vorgestellt (Kapitel 5.4.2), ehe abschließend noch transiente Absorptionsspektren in wässriger Lösung aus der Arbeitsgruppe von Andreas-Neil Unterreiner (IPC, KIT) zum Vergleich gezeigt werden (Kapitel 5.4.3).

5.4.1 BR-Dianionen

Das Gasphasenabsorptionsspektrum des Dianions entspricht dem Spektrum in wässriger Lösung mit einer leichten Blauverschiebung. Das Absorptionsmaximum liegt bei 538 nm mit einem zweiten schwächeren Peak bei 506 nm, d. h. die ersten beiden angeregten Zustände liegen dicht beieinander. Die Bindungsenergie liegt bei $(1,1 \pm 0,1)$ eV und die RCB zwischen $0,6 - 0,9$ eV. Die Energie, um ein Elektron direkt zu entfernen, liegt entsprechend bei $(1,7 - 2,0)$ eV ($(620 - 730)$ nm). Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass der erste angeregte Zustand formal über der Coulombbarriere liegt und damit nicht weiter stabilisiert ist (s. Abbildung 5.21).

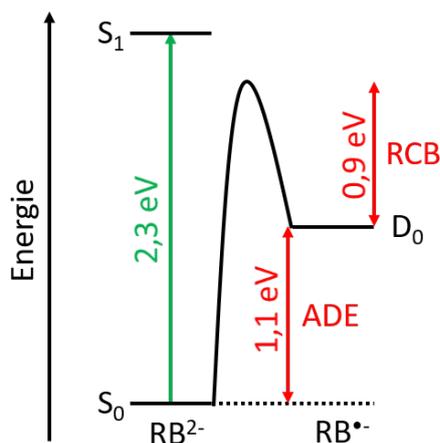


Abbildung 5.21: Lage des ersten angeregten Zustands des Bengalrosa-Dianions in Gasphase. Abbildung in Anlehnung an [24].

Obwohl es sich um einen nominell ungebundenen Zustand handelt, hat dieser Zustand eine begrenzte Lebensdauer und es ist möglich, ihn durch Photoanregung zu populieren. Dies sind die ersten bekannten Experimente, bei denen ein ungebundener Zustand in einem isolierten Dianion mit zeitaufgelöster PES untersucht wird. Gründe, warum dies überhaupt möglich ist, bleiben im Bereich von Spekulationen. Eine mögliche Erklärung liegt in der Natur der RCB. Die Darstellungen in Abbildung 5.21 und 2.2 sind nur Vereinfachungen und geben nur die mittlere Höhe der RCB an. Tatsächlich handelt es sich um eine dreidimensionale Potentialoberfläche mit variierenden Barrierehöhen, die von Geometrie und Ladung abhängen. Nun kann es passieren, dass nach Photoanregung die Barriere in der bevorzugten Austrittsrichtung zu hoch für ein direktes Detachment ist, d. h. das Elektron bleibt lange genug im Ion, damit dieser Zustand spektroskopisch abgefragt werden kann. Es sei noch angemerkt, dass mit den hier gezeigten Messungen

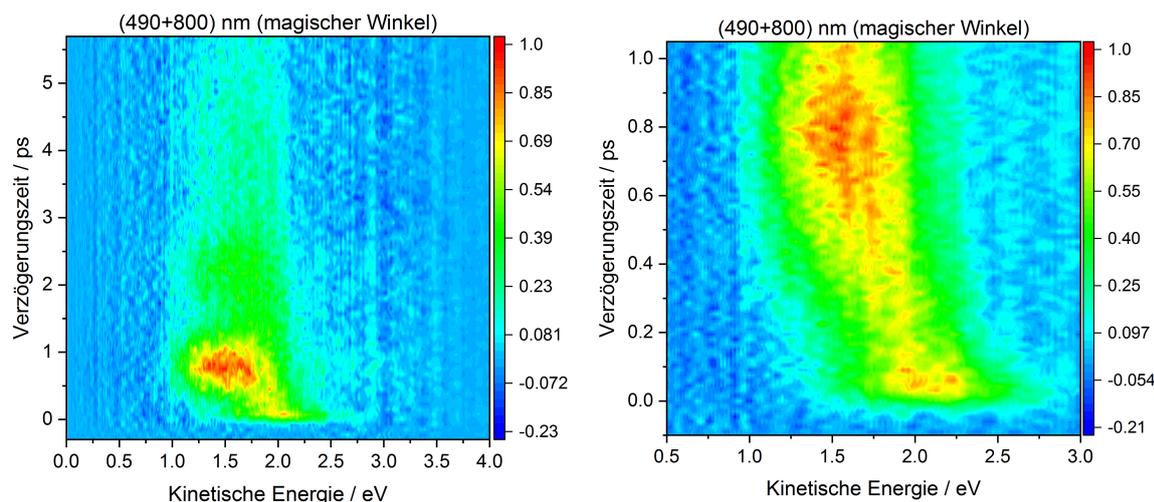


Abbildung 5.22: Kontur-Diagramme von BR^{2-} bei (490 + 800) nm. Links: Messung über 6 ps in 75 fs Schritten. Rechts: Messung über 1,2 ps in 15 fs Schritten.

keine Aussage darüber getroffen werden kann, wie hoch die Quantenausbeute dieses Zustands ist.

Bengalrosa (Sigma Aldrich) wurde ohne weitere Aufarbeitung in Methanol/Wasser (4:1) gelöst und mit Nano-ESI gesprüht. Zeitaufgelöste Messungen wurden mit einer Anregungswellenlänge von 490 nm und eine Abfragewellenlänge von 800 nm durchgeführt. Mit 490 nm wird nicht in das Absorptionsmaximum angeregt, sondern in den S_2 ^[24]. Trotzdem wurde diese Wellenlänge anfänglich gewählt, da aufgrund der höheren Intensität ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis erzielt wird. Die Messung wurde im magischen Winkel durchgeführt.

In Abbildung 5.22 sind die Ergebnisse dieser Messungen gezeigt. Das Kontur-Diagramm links zeigt eine Messung über 6 ps in 75 fs-Schritten. Zwei Beiträge können hier identifiziert werden, ein sehr kurzlebige Signal von (1,8 – 2,3) eV, welches innerhalb weniger 100 fs in ein großes Signal von (1,1 – 2,1) eV übergeht. Eine detaillierte Ansicht dieses Übergangs ist in der gleichen Abbildung rechts gezeigt. Die Messung erfolgte in 15 fs-Schritten. Innerhalb von 700 fs erfolgt ein Shift von 0,5 eV. Ein solcher Übergang kann zwei Ursachen haben: Entweder kann es sich um eine Anregung in einen hohen Schwingungszustand des angeregten Zustands handeln, von wo aus die Energie via IVR innerhalb weniger 100 fs umverteilt wird oder der elektronische Zustand ändert sich und das Ion geht in einen tiefer liegenden Singulett- oder Triplett-Zustand über. Andere Möglichkeiten wären z. B. Fragmentation oder eine intramolekulare Ringschlussreaktion. Fragmentationen können ausgeschlossen werden, da sie üblicherweise nicht auf einer Femto- oder Pikosekundenzeitskala stattfinden^[136]. Ein Ringschluss zur Spiro-Form wäre prinzipiell möglich, allerdings würden dabei aus einem großen π -System zwei kleinere werden, was energetisch ungünstiger wäre. Zusätzlich müsste es einen nu-

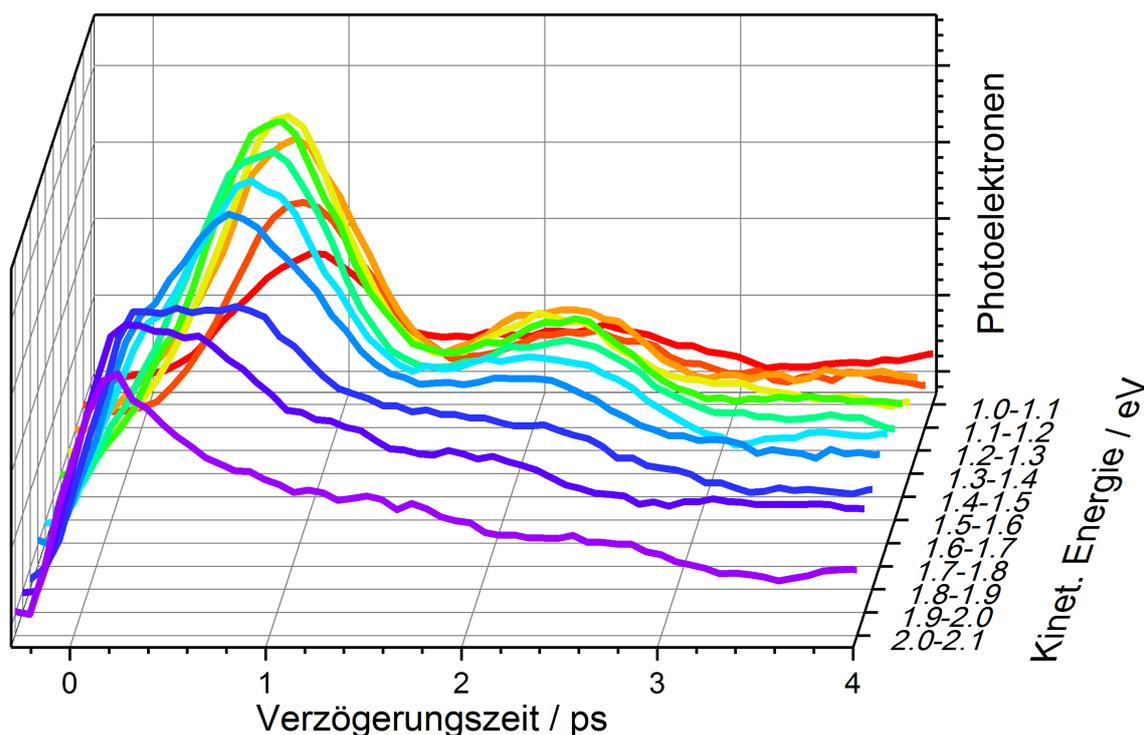


Abbildung 5.23: Die integrierten Intensitäten im Bereich von $(1, 1 - 2, 1)$ eV in $0,1$ eV Schritten von der Messung in Abbildung 5.22 links.

kleophilen Angriff eines Sauerstoffatoms der Säure-Gruppe geben, wofür sich der Ring entgegen der Libration zur Xanthen-Einheit neigen müsste. Eine Reaktion oder Umverteilung kann also ausgeschlossen werden, obwohl diese auf einer solchen Zeitskala beobachtet wurden^[137,138]. Ebenso ist das Entfernen eines weiteren Elektrons aus einem entstehenden Radikalanion aufgrund der zu hohen Bindungsenergie nicht möglich. Zusätzlich zum bisher beschriebenen ist in Abbildung 5.22 links ein zweites, schwächeres Maximum nach ca. 2 ps zu erkennen. Deutlicher ist dies in Abbildung 5.23 zu sehen. Hier sind die integrierten Photoelektron-Intensitäten in $0,1$ eV Schritten im Bereich von $(1, 1 - 2, 1)$ eV dargestellt. Bei einer kinetischen Energie von $1,3$ eV ist das zweite Maximum klar zu erkennen, ehe es zu höheren kinetischen Energien abflacht. Da es sich bei BR^{2-} auch um ein Fluorescein-Derivat handelt, ist dieses zweite Maximum auf die Libration des Phenyl-Rings zurückzuführen.

Die Bestimmung der Lebensdauer des ersten Peaks von $(1, 8 - 2, 3)$ eV ist nicht einfach, da es eine Überlappung mit dem zweiten Signal gibt. Daher wird für die quantitative Analyse nur der Bereich von $(2, 2 - 2, 3)$ eV integriert. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.24 links gezeigt. Der Transientenverlauf zeigt zwar keine Oszillation, aber eine Schulter. Dementsprechend wurde zur Anpassung Gleichung 4.3 gefaltet mit einer gedämpften Sinus-Funktion verwendet. Die Lebensdauer liegt bei $(1, 0 \pm 0, 1)$ ps mit einer Librationsperiode von $(1, 7 \pm 0, 1)$ ps ($\hat{=} 19,6 \text{ cm}^{-1}$). Um die Libration des ersten Signals deutlicher zu machen, wurde die gleiche Messung mit einer Abfragemwellenlänge von 400

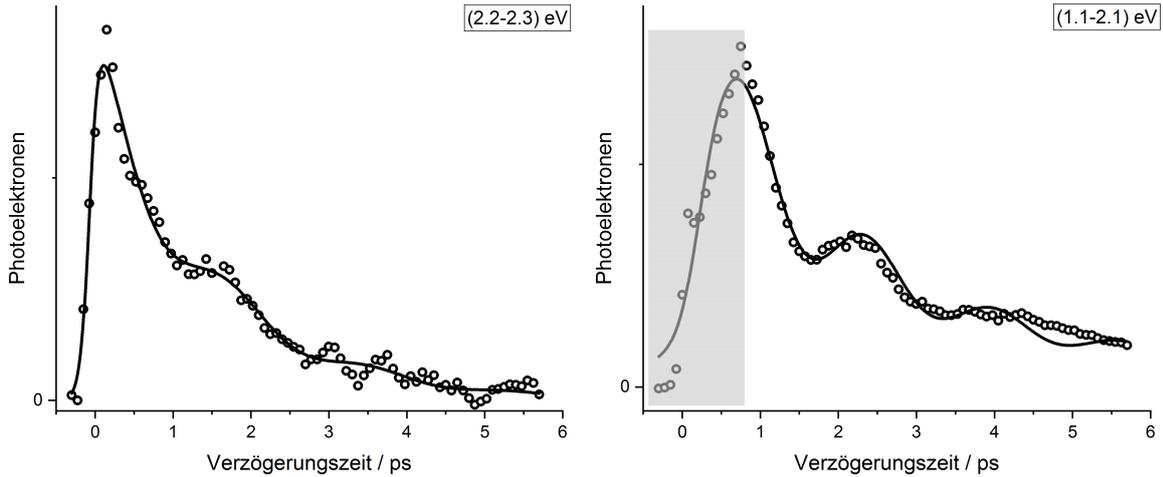


Abbildung 5.24: Transienten der Pump-Probe-Messung von BR^{2-} bei $(490 + 800)$ nm. Links: Zeitlicher Verlauf des integrierten Signals des ersten Maximums von $(2, 2 - 2, 3)$ eV. Rechts: Zeitlicher Verlauf des integrierten Signals des zweiten Maximums von $(1, 1 - 2, 1)$ eV. Der grau unterlegte Bereich beinhaltet Teile des Übergangsbereichs.

nm durchgeführt (s. Anhang). Aufgrund der doppelten Photonenenergie ist die hoch-energetische Flanke des ersten Signals einfacher vom zweiten Signal differenzierbar. Auch hier ergibt sich eine Lebensdauer von $(1, 0 \pm 0, 1)$ ps und eine Librationsperiode von $(1, 7 \pm 0, 1)$ ps ($\hat{=} 19,6 \text{ cm}^{-1}$). Die Ergebnisse mit 800 nm als Probepuls konnten also bestätigt werden.

Das integrierte Photoelektronensignal des zweiten Peaks von $(1, 1 - 2, 1)$ eV der Messung $(490 + 800)$ nm ist in Abbildung 5.24 rechts gezeigt. Der grau unterlegte Bereich bis 0,7 ps beinhaltet Teile des Übergangsbereichs vom ersten zum zweiten Maximum und ist für die weitere Auswertung nicht von Relevanz. Wie schon in Abbildung 5.23 ist auch hier eine deutliche Oszillation zu erkennen. Die Anpassung ergibt eine Lebensdauer von $(1, 0 \pm 0, 1)$ ps mit einer Librationsperiode $(1, 7 \pm 0, 1)$ ps.

Die Periode ist also für beide betrachteten integrierten Energieausschnitte der Transienten gleich. Da es sich um das gleiche Ion handelt, ist dies nicht weiter erstaunlich. Was allerdings bei genauerem Hinsehen auffällt, ist, dass sie außer Phase sind. Das Maximum des ersten Signals bei einer Verzögerungszeit von 1,7 ps fällt genau in das Minimum des zweiten Signals. Während des Übergangs wird die Phase verschoben. Dies könnte ein Indiz für den Übergang in einen anderen elektronischen Zustand sein, da die anfängliche Symmetrie durch die Anregung beim Wechsel in einen anderen elektronischen Zustand verloren geht.

Ob es sich tatsächlich um IC oder ISC handelt oder doch nur IVR, soll im Folgenden untersucht werden. Sollte es sich um IVR bzw. innere Energieumwandlung handeln, könnte dies durch Messungen mit verschiedenen Anregungswellenlängen bestätigt werden. Vor allem nach Anregung an der niederenergetischen Flanke sollte die Pha-

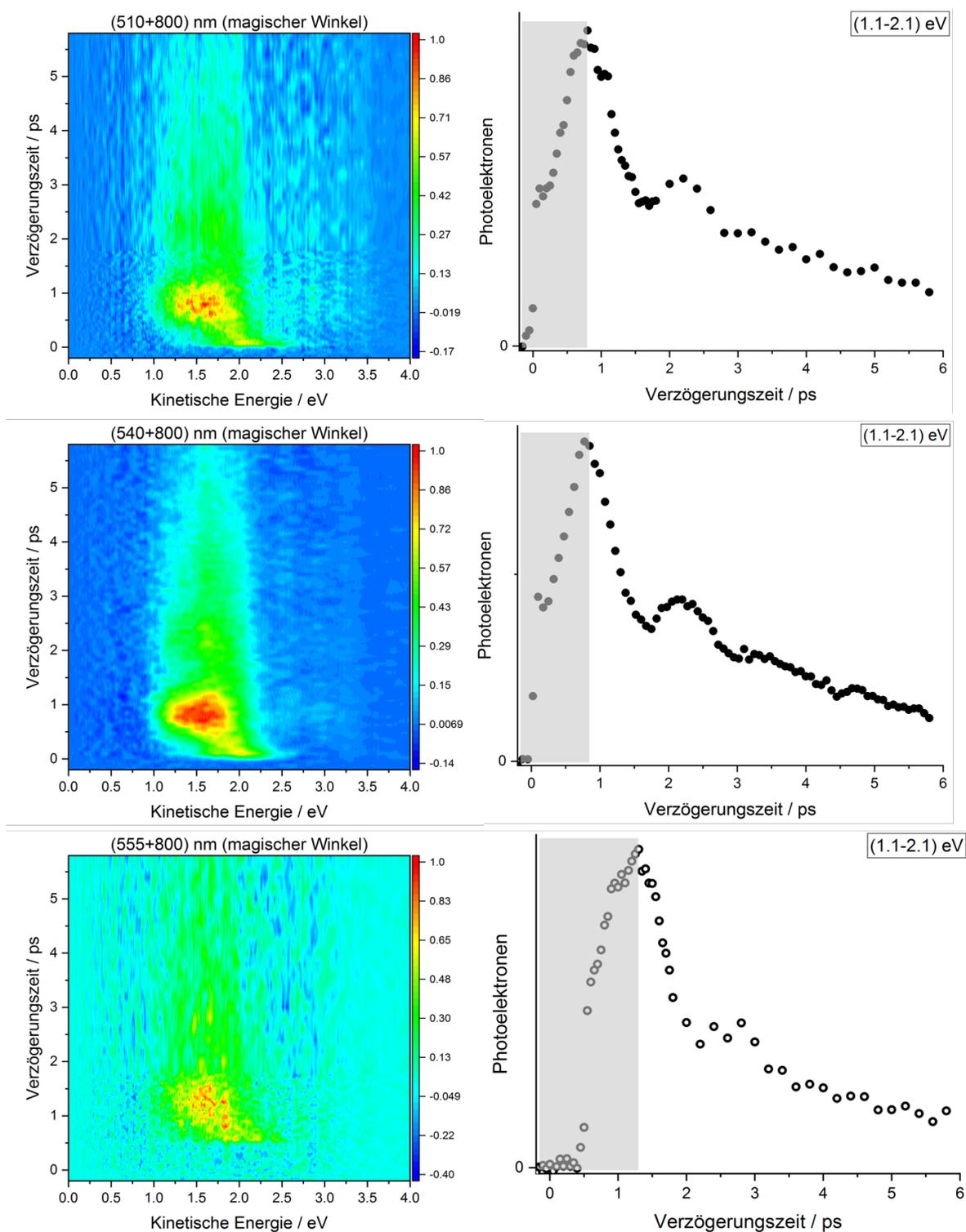


Abbildung 5.25: Kontur-Diagramme von BR^{2-} bei verschiedenen Anregungswellenlängen (510 nm, 540 nm, 555 nm) und 800 nm als Abfragewellenlänge mit integriertem Zeitverlauf des zweiten Transeintenssignals von (1, 1-2, 1) eV.

senverschiebung nahezu verschwinden. Dazu wurden Messungen mit 510 nm, 540 nm (Absorptionsmaximum) und 550 nm durchgeführt.

In Abbildung 5.25 sind die Ergebnisse zu diesen Messungen dargestellt. In der linken Spalte sind die Kontur-Diagramme des Transientensignals zu sehen. Unabhängig von der Anregungswellenlänge ist das Zentrum des ersten Signals bei ca. 2,0 eV und damit an der gleichen Stelle wie bei 490 nm. Obwohl sich hier S_1 und S_2 überschneiden, ist dieser Unterschied in den Transienten nicht zu sehen. Auch mögliche Unterschiede durch verschiedene Franck-Condon-Übergänge sind nicht auszumachen. Mit allen bisher betrachteten Wellenlängen wird der gleiche angeregte Zustand erreicht. Es ist daher wenig überraschend, dass sich auch beim integrierten Transientensignal des zweiten Peaks keine Unterschiede zeigen. Bei allen drei Messungen findet sich ein zweites Maximum ca. 1,7 ps nach dem ersten. Die Libration ist also auch nicht von der Anregungswellenlänge beeinflusst.

Damit kann IVR für den Shift zum zweiten Peak ausgeschlossen werden. Selbst bei 555 nm, welches schon an der niederenergetischen Flanke der Absorption ist, ist die Verschiebung zum zweiten Signal noch 0,4 eV. Es muss sich also um eine Änderung des elektronischen Zustands handeln. Um diese These weiter zu bekräftigen, wurde das Experiment mit 490 nm als Anregungswellenlänge wiederholt, allerdings wurde die Polarisation des Probe-Pulses parallel und senkrecht eingestellt, um die Anisotropie des Transientensignals zu untersuchen. Mit Änderung des elektronischen Zustands verschwindet die anfängliche Orientierung des Ions und es kann keine Anisotropie mehr gemessen werden. Es sollte also nur eine Anisotropie beim ersten Signal beobachtbar sein.

In Abbildung 5.26 sind die Ergebnisse dieser Messungen gezeigt, links die Kontur-Diagramme und rechts daneben die entsprechenden Transienten des zweiten Peaks. Da nur das reine Transientensignal gezeigt ist und es kein langlebiges, konstantes Signal gibt, war es leider nicht möglich, die Messungen zu normieren und so die Anisotropie quantitativ zu untersuchen. Qualitativ gesehen, verschiebt sich das Intensitätsverhältnis, wie zu erwarten, in der parallelen Messung etwas zu Gunsten des ersten Signals im Vergleich zur senkrechten Messung. Zusätzlich wird das zweite Maximum etwas früher erreicht, ansonsten sind sowohl im Kontur-Diagramm als auch in der integrierten Transiente keine Unterschiede zu erkennen. Das zweite Maximum aufgrund der Libration ist bei beiden nach 1,7 ps deutlich zu erkennen.

Dass die anfängliche Anisotropie nur für das erste Maximum zu erkennen ist und beim Übergang zum zweiten schwächer wird, ist ein weiteres Indiz dafür, dass sich der elektronische Zustand ändert. Da es sich um eine Anregung in den S_1 -Zustand handelt und bisher keine dunklen Zustände bei BR bekannt sind, ist es naheliegend, dass es sich hier um ISC handelt.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse in einem Jablonski-Diagramm ist in Abbildung

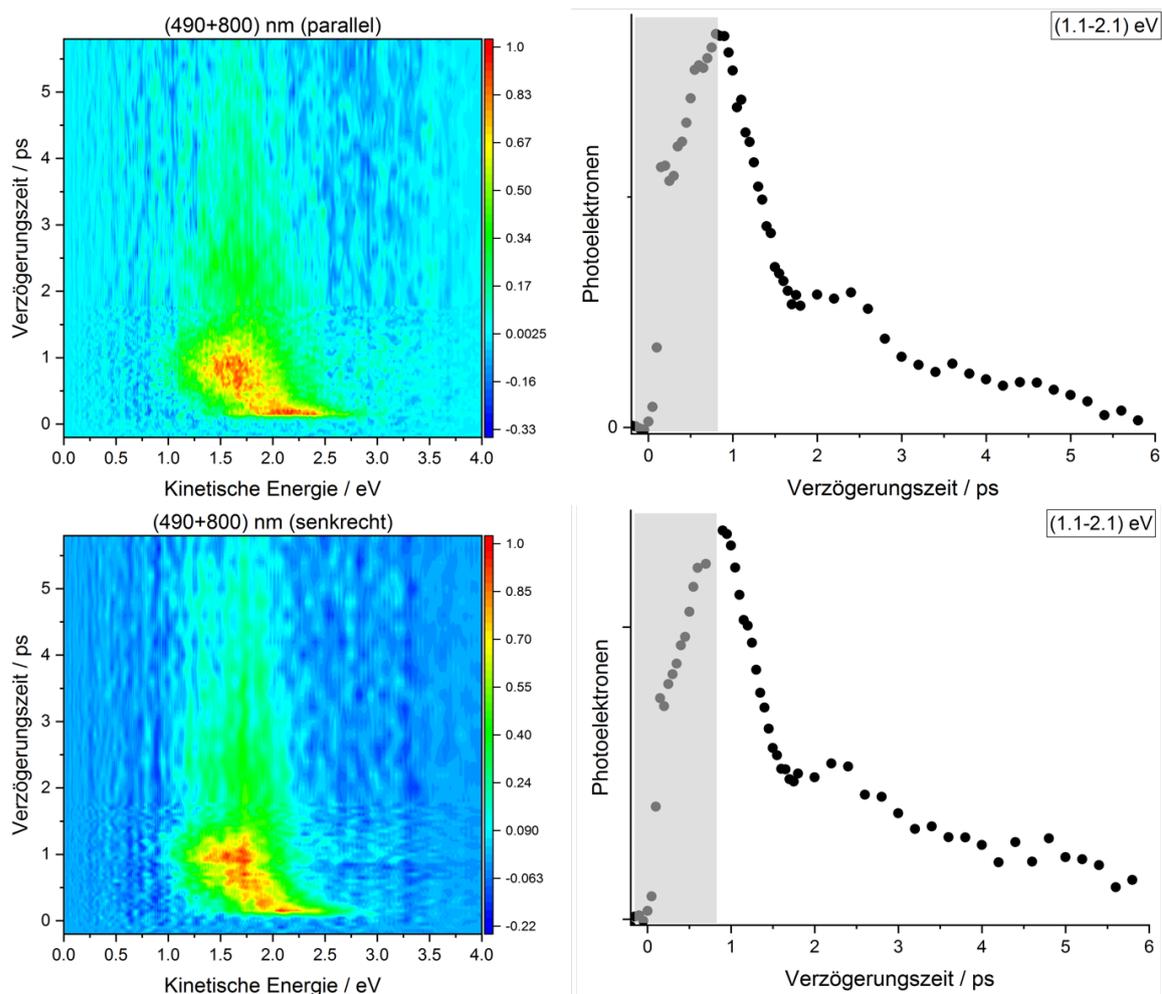


Abbildung 5.26: Links: Kontur-Diagramme von BR^{2-} bei $(490+800)$ nm mit paralleler und senkrechter Polarisation des Probe-Pulses. Rechts: Integrierter Zeitverlauf des zweiten Transeintenssignals von $(1, 1 - 2, 1)$ eV.

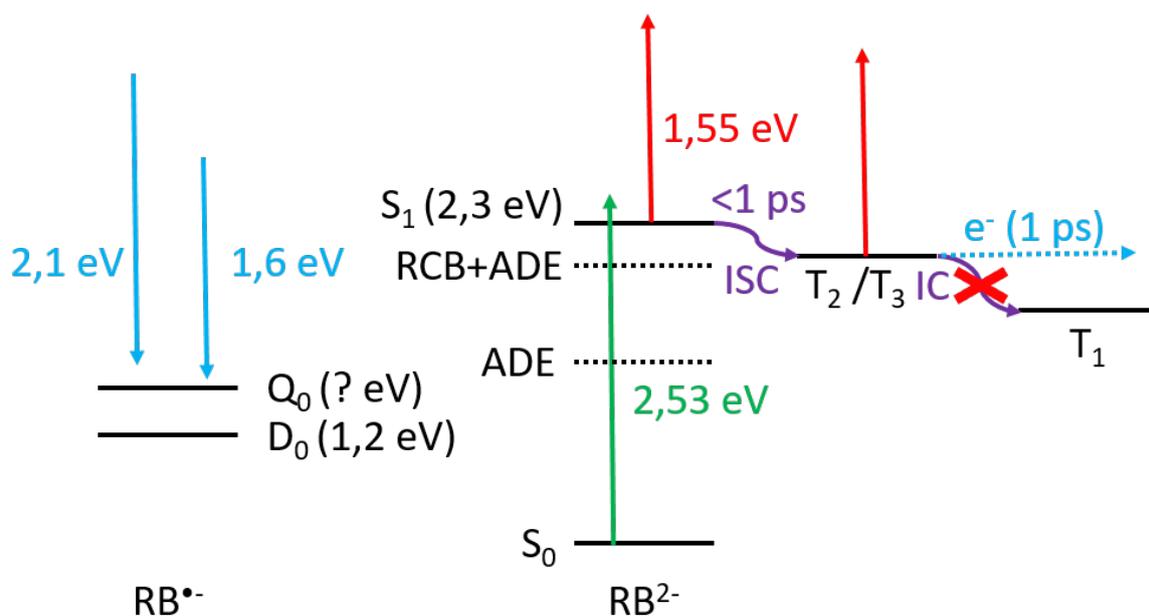


Abbildung 5.27: Jablonski-Diagramm von BR^{2-} zur Veranschaulichung der Prozesse nach Anregung in den S_1 -Zustand. Von dort geht es innerhalb einer Pikosekunde in einen Triplett-Zustand, welcher ein Elektron durch Tunnel- oder Autoemission verliert. Beide Zustände können mit einem zweiten Photon abgefragt werden.

5.27 gezeigt. Nach Anregung in den S_1 -Zustand erfolgt ultraschnelles ISC in einen Triplett-Zustand, welcher ein Elektron über Auto- oder Tunnelemission verliert. Der Unterschied in der kinetischen Energie der beiden Beiträge im Transientensignal liegt an den unterschiedlichen Endzuständen, die erreicht werden. Bevor die Gründe diskutiert werden sollen, warum BR^{2-} in Gasphase ultraschnelles ISC zeigt, soll vorher noch untersucht werden, ob dies auch auf die Monoanionen in Gasphase zutrifft.

5.4.2 BR-Monoanionen

Ebenso wie die Dianionen wurden auch die protonierten Monoanionen sowie die beim Photodetachment von Dianionen entstehenden Radikalmonoanionen in der Kooperationsarbeit um Verlet untersucht^[24]. Da es mit dem vorhandenen Aufbau nicht möglich ist, Spektroskopie an Radikalanionen durchzuführen, wurden diese im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht. Die normalen Monoanionen haben ein breites Absorptionsspektrum mit einem Maximum bei $(540 \pm 10) \text{ nm}$. Das Maximum liegt damit zwischen dem Dianion und Fl^- . Nach Photoanregung kann, ebenso wie bei anderen Fl-Monoanionen in Gasphase, schwache Fluoreszenz mit einem Maximum bei $(600 \pm 10) \text{ nm}$ beobachtet werden. Es gibt nur ein Isomer, was durch Ionenmobilitäts-Messungen bestätigt wurde^[24].

Im Folgenden sollen nun sowohl das protonierte Monoanion als auch das sodiierte unter-

sucht werden, da das Gegenion in diesem Fall erheblichen Einfluss auf die elektronische Struktur und damit auf eventuelles ISC nehmen kann.

5.4.2.1 HBR⁻

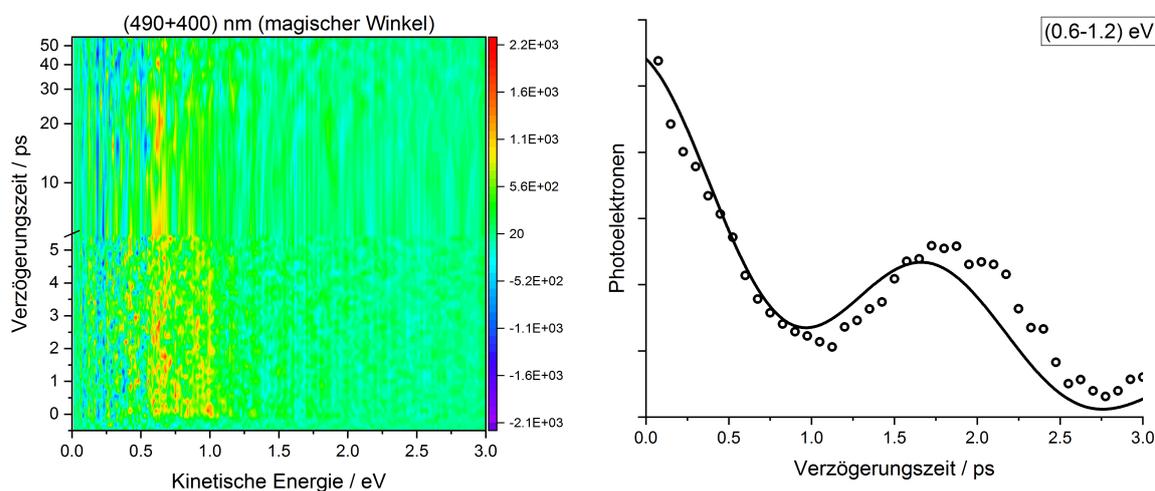


Abbildung 5.28: Zeitlicher Verlauf des Transientensignals von HBR⁻ bei (490 + 400) nm. Links: Kontur-Diagramm. Rechts: Integrierte Intensität des Transientensignals im Bereich (0,6 – 1,2) eV. Es ergibt sich eine Librationsperiode von $(1,8 \pm 0,1)$ ps ($\hat{=} 18,5$ cm⁻¹).

Aufgrund der höheren Bindungsenergie im Vergleich zum Dianion wurde, analog zu den anderen Monoanionen, 400 nm als Abfragewellenlänge verwendet. Als Anregungswellenlänge wurde 490 nm gewählt, da diese im Bereich der Absorption die höchste Intensität und damit das beste Signal-zu-Rausch-Verhältnis hat. Das Ergebnis des Pump-Probe-Experimentes ist in Abbildung 5.28 dargestellt. Links ist das komplette Transientensignal in einem Kontur-Diagramm gezeigt. Es erstreckt sich von ca. 0,5 – 1,2 eV. Bis zu einer Verzögerungszeit von über 50 ps ändert sich die Intensität kaum. Die Lebensdauer dieses Zustands ist damit weit größer als der des gemessenen Bereichs. Es ist nicht ausgeschlossen, dass in diesem Bereich ISC stattfindet, da nach ca. 10 ps die Intensität des Transientensignals bei höheren kinetischen Energien leicht abnimmt. Dies könnte allerdings auch auf IVR zurückzuführen sein. Da es weder mit dem fs-Laser noch an der „Mobil 2“ möglich war, die Elektronenbindungsenergie zu bestimmen, soll diese nun abgeschätzt werden. Unter der Annahme, dass der erste angeregte Zustand bei 540 nm (2,3 eV) liegt und das Transientensignal nach Abfrage mit 400 nm (3,1 eV) eine maximale kinetische Energie von 1,0 eV hat, dürfte die Elektronenbindungsenergie bei über 4 eV liegen. Laut quantenchemischen Rechnungen (vgl. Abbildung A.10) liegt der T₁-Zustand ca. 0,9 eV tiefer als der S₁-Zustand. 400 nm reichen damit evtl. gar nicht aus, um ein Elektron aus dem Triplett zu entfernen. Ob dies tatsächlich der Fall ist, muss mit weiteren Experimenten untersucht werden.

Beim Transientensignal kann in den ersten Pikosekunden eine Oszillation aufgrund der Libration des Phenylrings beobachtet werden (s. Abbildung 5.28 rechts). Eine Anpassung mit einer gedämpften Sinus-Funktion ergibt eine Periode von $(1,8 \pm 0,1)$ ps ($\hat{=}$ $18,5$ cm^{-1}). Damit ist sie etwas länger als die des Dianions. Im Vergleich zu den anderen Monoanionen liegt sie zwischen TFF und TCF.

5.4.2.2 NaBR⁻

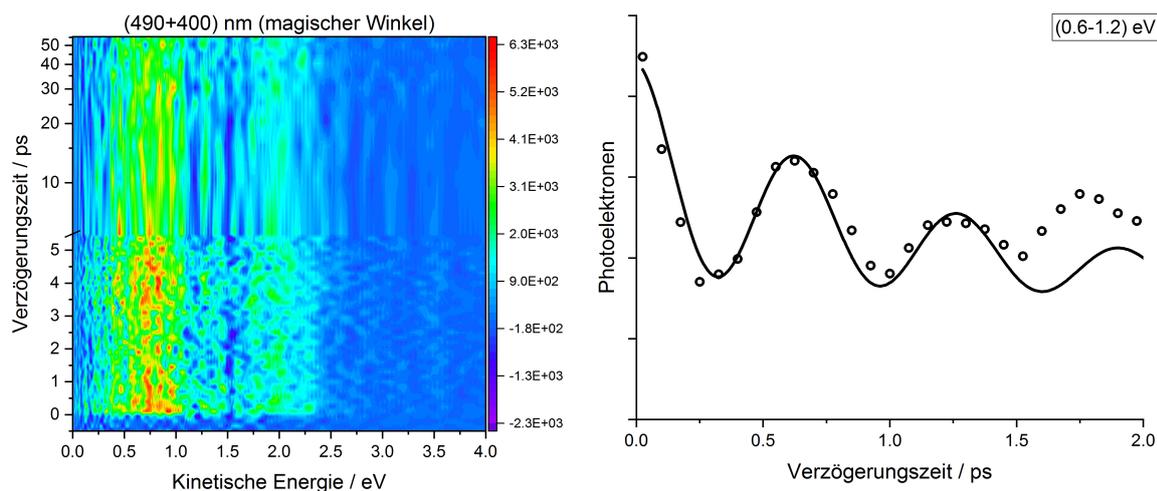


Abbildung 5.29: Zeitlicher Verlauf des Transientensignals von NaBR⁻ bei (490 + 400) nm. Links: Kontur-Diagramm. Rechts: Integrierte Intensität des Transientensignals im Bereich (0,6 – 1,2) eV. Es ergibt sich eine Librationsperiode von $(0,6 \pm 0,1)$ ps ($\hat{=}$ $55,5$ cm^{-1}).

Das gleiche Experiment wurde für NaBR⁻ durchgeführt. In Abbildung 5.29 links ist das Kontur-Diagramm des Transientensignals zu sehen. Was im Vergleich zur protonierten Spezies auffällt ist, dass es neben einem starken Signal von ca. $(0,4 - 1,2)$ eV einen weiteren, schwächeren Beitrag bei einer kinetischen Energie von $(1,7 - 2,3)$ eV gibt. Beide Signale zeigen innerhalb des gemessenen Zeitraums keinen Unterschied im Intensitätsverlauf. Die Lebensdauer ist jeweils >100 ps. Deswegen dürfte es sich beim zweiten Signal um eine Zweiphotonenabfrage handeln. Wiederum ist kein Shift der kinetischen Energie der Photoelektronen zu erkennen. Es gelten somit die gleichen Überlegungen wie bei HBR⁻, es gibt keinen Hinweis auf einen Übergang in einen Triplett-Zustand innerhalb des gemessenen Zeitraums.

Rechts ist das integrierte Signal im Bereich von $(0,6 - 1,2)$ eV gezeigt. Auch hier zeigt sich in den ersten Pikosekunden eine Oszillation. Eine Anpassung mit einem gedämpften Sinus ergibt eine Librationsperiode von $(0,6 \pm 0,1)$ ps ($\hat{=}$ $55,5$ cm^{-1}). Sie ist damit um einen Faktor drei kürzer im Vergleich zu HBR⁻. Dies lässt sich in ähnlicher Weise erklären wie bei den Nitro-Verbindungen. Das Natrium-Kation an der Säuregruppe schränkt die Librationsamplitude ein. Die geringere Auslenkung führt zu

einer verkürzten Periode.

5.4.2.3 Zusammenfassung

Die Monoanionen von Bengalrosa in Gasphase zeigen ein ähnliches Verhalten wie die bereits in diesem Kapitel betrachteten Monoanionen. Trotz ISC in Lösung gibt es auf einer 100 ps Zeitskala kein Anzeichen für einen Wechsel des elektronischen Zustands. Wie sich dies auf einer längeren Zeitskala verhält, muss in zukünftigen Experimenten geklärt werden. Damit entspricht die ISC-Rate aber eher der in wässrigen Lösung als dem Dianion in Gasphase. Zusätzlich konnte hier gezeigt werden, dass das Gegenion erheblichen Einfluss auf die Libration, aber nicht auf die Photophysik nimmt. Vor allem schwere Kationen wie Cs^+ oder Ag^+ sollten hier Gegenstand in weiteren Versuchen sein. Im Folgenden soll nun noch das Verhalten von Bengalrosa in wässriger Lösung mit transientser Absorptionsspektroskopie auf einer ultrakurzen Zeitskala untersucht werden, bevor alle Ergebnisse zusammengefasst werden.

5.4.3 Transiente Absorptionsspektroskopie

Zusätzlich zu den Messungen in Gasphase wurden von Pascal Rauthe (KIT, IPC, AG Unterreiner) transiente Absorptionsspektren von BR in wässriger Lösung aufgenommen. Ziel war es, die genaue ISC-Rate in Lösung zu bestimmen, da der literaturbekannte Wert $10 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ lediglich durch Lumineszenz-Messungen bestimmt wurde^[94]. Hierfür wurden Messungen mit Abfrage im sichtbaren und im NIR-Bereich durchgeführt.

In Abbildung 5.30 ist das Ergebnis der transienten Absorptionsmessung nach Anregung mit 490 nm und Abfrage im sichtbaren Bereich gezeigt. Spektroskopiert wurde eine wässrige BR-Lösung (pH = 12) in einer 1 mm dicken Küvette (Starna). Die Optische Dichte (OD) bei 490 nm betrug 0,05. Oben in der Abbildung sind die normierte Absorption und Emission (nach Anregung mit 520 nm) gezeigt, unten sind einzelne Transienten zu verschiedenen Verzögerungszeiten zu sehen. Der Bereich um 490 nm wird aufgrund der Anregungswellenlänge nicht betrachtet. Zwischen 350 nm und 470 nm, mit einem Maximum bei 425 nm, ist ein Bereich mit positiver optischer Dichte zu beobachten, welche auf ESA zurückzuführen ist. Bei ca. 550 nm ist das Ausbleichen des Grundzustands zu sehen. Zusätzlich kommt bei höheren Wellenlängen noch ein negativer Beitrag von der stimulierten Emission. Für eine quantitative Auswertung wurden die Einzeltransienten bei 425 nm und 580 nm untersucht. Wenn es sich um den gleichen angeregten Zustand handelt, der absorbiert/emittiert, dann sollten die erhaltenen Zeitkonstanten vergleichbar sein und der Lebensdauer des S_1 entsprechen. In Abbildung 5.31 sind diese Einzeltransienten dargestellt, links die Transiente bei 425 nm und rechts bei 580 nm. Eine Anpassung mit einem exponentiellen Anstieg/Abfall

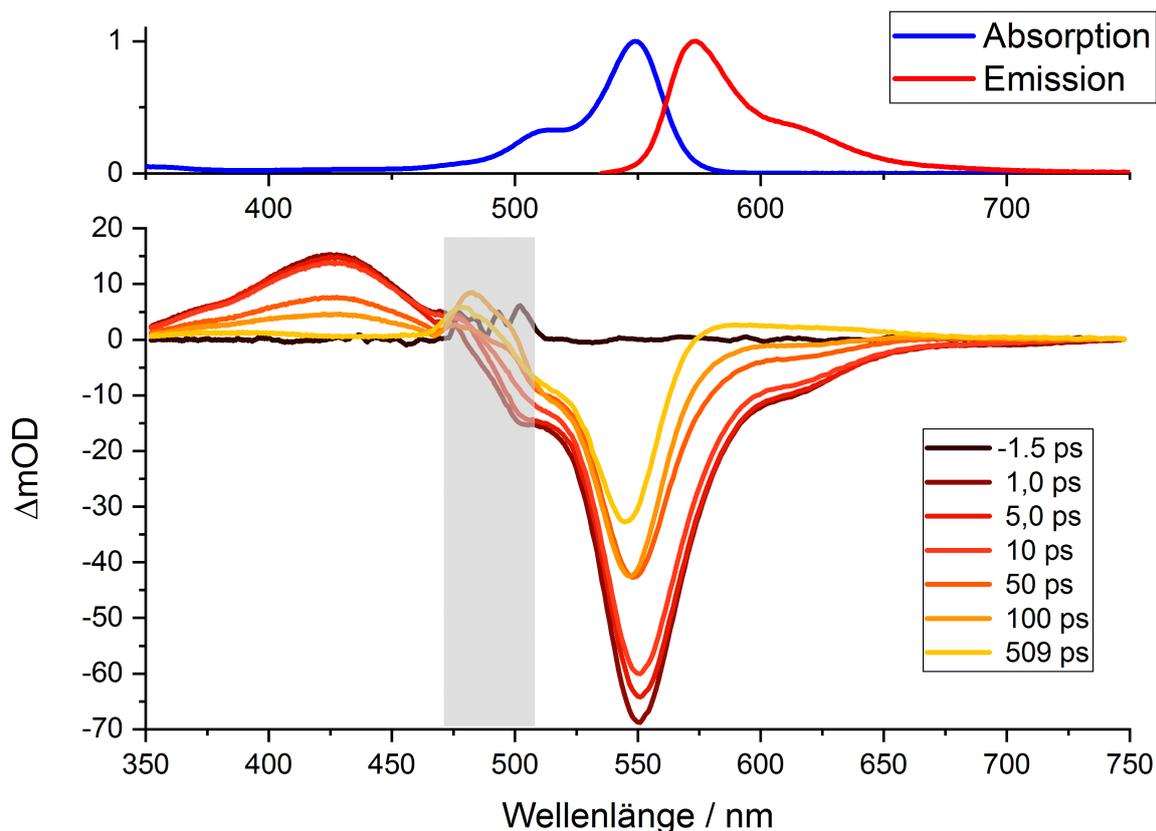


Abbildung 5.30: Transiente Absorptionsspektren nach Anregung mit 490 nm ($OD_{490} = 0,05$) mit Abfrage im sichtbaren Bereich von BR. Oben: Normierte stationäre Absorptions- und Emissionsspektren (nach Anregung mit 520 nm). Unten: Transiente Absorptionsspektren zu verschiedenen Verzögerungszeiten.

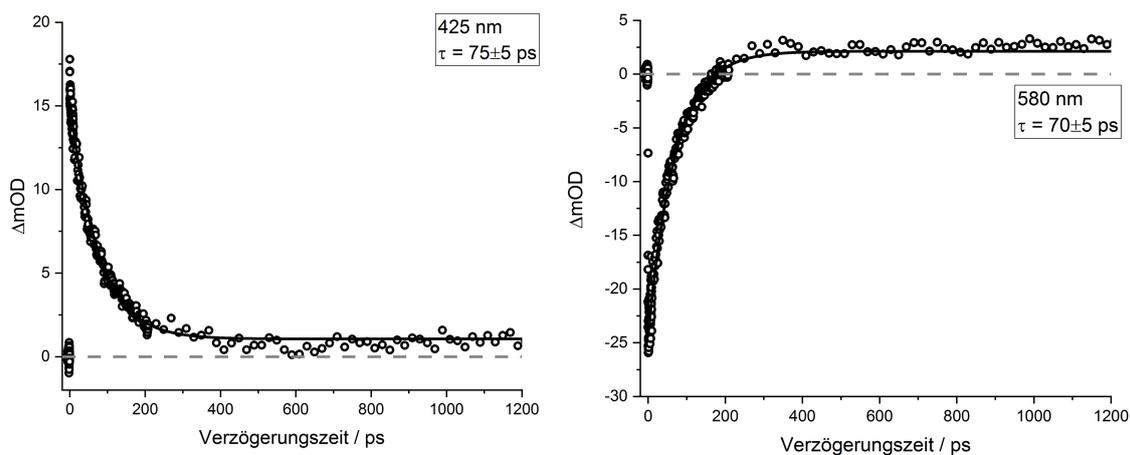


Abbildung 5.31: Einzeltransienten der transienten Absorptionsspektren im sichtbaren Bereich nach Anregung mit 490 nm. Links: Transiente bei 425 nm mit einer Lebensdauer von ($\tau = 75 \pm 5$) ps. Rechts: Transiente bei 425 nm mit einem exponentiellen Anstieg von ($\tau = 70 \pm 5$) ps.

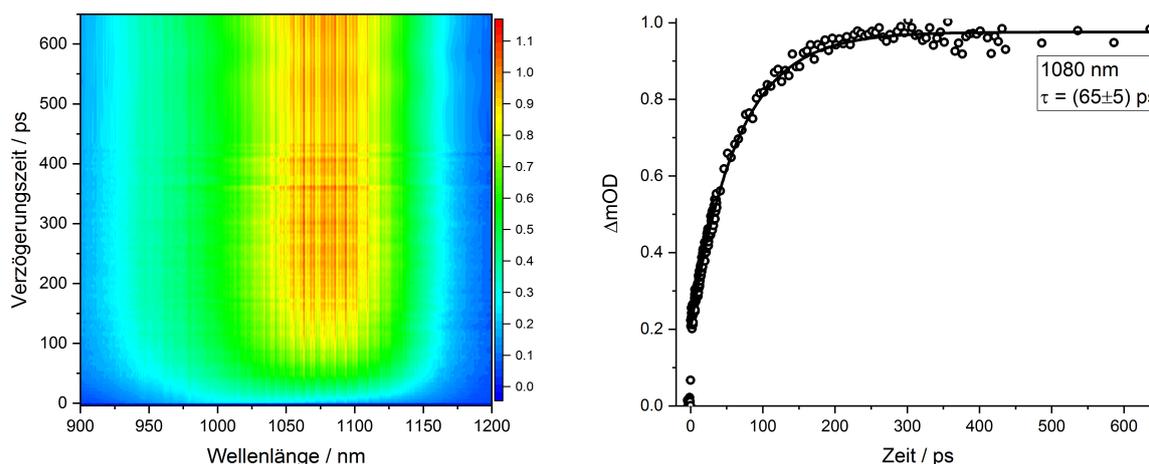


Abbildung 5.32: Transiente Absorptionsspektren von Bengalrosa nach Anregung mit 548 nm ($OD_{548} = 0,98$) mit Abfrage im sichtbaren Bereich von BR. Links: Kontur-Diagramm der gesamten Messung. Rechts: Transiente bei 1080 nm mit einem exponentiellen Anstieg von ($\tau = 65 \pm 5$) ps.

ergibt Lebensdauern von (75 ± 5) ps bzw. (70 ± 5) ps. Da diese Zeiten sehr nah beieinander liegen, dürfte es sich hier um die Lebensdauer des ersten angeregten Zustands handeln. Die Lebensdauer ist also ca. 20 ps geringer als die bestimmte Fluoreszenz-Lebensdauer von 95 ps^[94]. Eine Oszillation in den ersten Pikosekunden kann nicht beobachtet werden. Diese dürfte aufgrund der Wechselwirkung mit dem LM stark eingeschränkt sein.

Um zu zeigen, dass der S_1 -Zustand nicht vollständig und direkt über IC oder Fluoreszenz in den Grundzustand zurückgeht, wurden transiente Absorptionsspektren mit Abfrage im NIR-Bereich durchgeführt. Als Anregungswellenlänge wurde 548 nm gewählt. Eine Messung mit 490 nm war leider aufgrund der zu geringen OD nicht möglich. Die OD der wässrigen (pH = 12) Bengalrosalösung betrug 0,98 bei einer Wellenlänge von 548 nm.

In Abbildung 5.32 ist das Ergebnis der Messung gezeigt. Im Kontur-Diagramm links zeigt sich der Anstieg einer breiten Absorption mit einem Maximum bei ca. 1080 nm. Dies ist der einzige Beitrag im Bereich von 880 nm bis 1400 nm. Rechts ist die Einzeltransiente bei 1080 nm mit einem exponentiellen Anstieg von (65 ± 5) ps gezeigt. Der Anstieg des Signal erfolgt ähnlich schnell, wie die Intensität des S_1 -Zustands abklingt. Es dürfte hier also die Anregung des entstehenden T_1 -Zustands in einen höheren Triplett-Zustand zu sehen sein. Die Messungen verifizieren demnach das aus den Lumineszenzmessungen bekannte Verhalten, dass ISC etwas schneller als 100 ps und damit immer noch ultraschnell abläuft. Es ist trotzdem um fast zwei Größenordnungen langsamer als beim Dianion in Gasphase.

Leider konnten die Ergebnisse nicht mit quantenchemischen Rechnungen unterstützt werden, da der Einfluss des LMs auf die Dynamik viel zu groß ist und dieser nur

sehr schwer in den Rechnungen berücksichtigt werden kann. Messungen in unpolaren Lösungsmitteln, bei denen auch die Rechnungen einfacher wären, waren aufgrund der schlechten Löslichkeit von Bengalrosa bis dato nicht möglich.

5.4.4 Diskussion

Es zeigt sich, dass die Photophysik bzw. die Dynamik nach Anregung in den S_1 -Zustand von Bengalrosa sowohl von der Umgebung als auch von der Ladung abhängen. In wässriger Lösung verhält es sich ähnlich wie EoY oder EryB mit einem effektiven ISC innerhalb von 100 ps und anschließender Phosphoreszenz. Das isolierte Monoanion zeigt unabhängig vom Gegenion keine Anzeichen von ISC, aber dafür eine schwache Fluoreszenz^[24]. Analog zeigt sich in den ersten Pikosekunden eine Libration des Phenylrings, deren Frequenz abhängig vom Gegenion ist. Das isolierte Dianion hingegen ist das erste bisher bekannte Multianion mit ultraschneller Dynamik in einem ungebundenen Zustand oberhalb der Ionisierungsschwelle. Dabei handelt es sich vermutlich um ultraschnelles ISC. Mögliche Gründe hierfür sollen im Folgenden diskutiert werden.

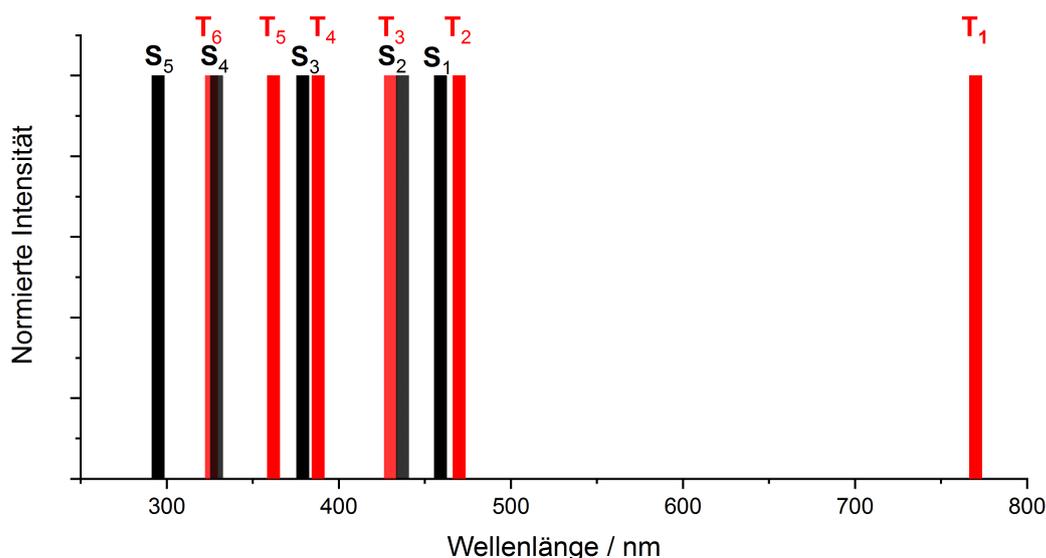


Abbildung 5.33: Mit TDDFT berechnete energetische Lage der angeregten Zustände von BR^{2-} . Die Peaks entsprechen dem energetischen Unterschied (in Wellenlängen) zwischen dem S_0 und den entsprechenden angeregten Singulett und Triplett-Zuständen. Interessant ist hier die enge Lage zwischen S_1 - und T_2 - sowie T_3 -Zustand.

Unter der Annahme eines ultraschnellen ISC, wäre dieses um einen Faktor 100 schneller als in Lösung. Da es sich um einen Symmetrie-verbotenen Übergang handelt, muss BR^{2-} Eigenschaften haben, die diesen Vorgang beschleunigen:

1. Aufgrund seiner hohen Masse und besetzten d -Schale können Iod-Atome über Spin-Bahn-Kopplung ISC beschleunigen. Dieser Effekt wird im Englischen auch

als „heavy atom effect“ bezeichnet^[37]. Dieser Effekt ist zwar unabhängig der Umgebung, sollte hier aber trotzdem erwähnt werden.

2. Rechnungen zeigen, dass der S_1 -, S_2 - sowie der T_2 - und T_3 -Zustand im isolierten Dianion sehr dicht beieinander liegen (s. Abbildung 5.33). Ein Übergang in den Triplett kann dadurch isoenergetisch ablaufen.
3. Nach Photoanregung sind die Ionen entsprechend ihres Übergangdipolmoments orientiert und in diesem speziellen Fall ist die Libration des Phenyl-Rings aller Ionen in Phase. Durch die Libration kann es zur Überlappung der Potentialhyperflächen von Singulett- und Triplett-Zuständen kommen, was den Übergang vereinfacht und zudem beschleunigt.
4. Im Vergleich zu den Monoanionen und der wässrigen Lösung hat BR^{2-} zwei nicht abgeschirmte Ladungen. Eine davon ist an der Säuregruppe lokalisiert und die andere über das π -System der Xanthen-Einheit verteilt. Das Zusammenspiel dieser Ladungen und eine zusätzliche Ladungsverschiebung im angeregten Zustand können sich auch auf die Dynamik auswirken. Zusätzlich sind diese Ladungen verantwortlich für die RCB. Ohne die dreidimensionale Struktur der Coulombbarriere wäre es überhaupt nicht möglich, den angeregten Zustand lange genug zu populieren, obwohl der Zustand über der mittleren Barrierenhöhe liegt. Da es das erste Mal ist, dass die Population eines solchen Zustands beobachtet wird, ist nicht bekannt wie sich dies auf z. B. elektronische Übergänge auswirkt.

Welche dieser Vermutungen zutrifft, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Die Antwort dürfte jedoch in den Unterschieden des Dianions in der Gasphase im Vergleich zu den Monoanionen bzw. dem Molekül in Lösung liegen. In diesem Fall ist das vor allem die doppelte isolierte Ladung und die damit verbundene Coulombbarriere, die weder bei den Monoanionen noch in Lösung vorhanden ist. Rechnungen zeigen zudem, dass beim protonierten Monoanion die ersten angeregten Zustände nicht so dicht beieinander liegen wie beim Dianion (s. Anhang). Aufgrund der Solvatochromie dürfte dies auch in Lösung unterschiedlich sein.

Dies zeigt klar, dass mit nur einer einzigen Messung in einem bestimmten Ladungszustand und in einer bestimmten Umgebung nicht die gesamte Photophysik eines Moleküls erklärt werden kann. Hierfür sind immer umfangreiche Messungen in verschiedenen Ladungs- und Aggregatzuständen erforderlich. Bengalrosa ist das beste Beispiel hierfür.

Prinzipiell sind viele verschiedene Kombinationen an Halogenensubstitutionen von Fluorescein möglich. Ein Beispiel wäre Phloxin (Phl), bei dem, im Unterschied zu Bengalrosa, Brom- statt Iod-Atome an der Xanthen-Einheit sind. Allerdings zeigt sich im Orbitrap-Massenspektrum, dass es bereits ab einer Kapillartemperatur von 100 °C

vollständig zerfällt. Damit ist es leider für die verwendete Apparatur nicht geeignet, da diese, selbst ohne Kapillarheizung, die Ionen im Ionentrichter zu stark erhitzt. Andere Verbindungen wurden nicht getestet, da diese nicht käuflich erwerblich sind und dementsprechend synthetisiert werden müssten.

5.5 Zusammenfassung und Ausblick

Bei Fluorescein und seinen Derivaten handelt es sich um wasserlösliche Farbstoffe mit einem Farbstoffspektrum von gelb bis rot. In dieser Arbeit wurde erstmals die Photophysik vieler isolierter Mono- und Dianionen dieser Derivate untersucht. Unabhängig von der Substitution zeigen alle Derivate eine Libration im angeregten Zustand, die den Ionisierungsquerschnitt ändert. Die Librationsperiode ändert sich dabei sowohl mit Ladungszustand, Substitution als auch Gegenion. ISC tritt in Lösung nur bei Substitution mit den schweren Halogenen Brom und Iod auf einer Zeitskala über 100 ps auf. Direktes ISC in Gasphase konnte nur für das Dianion von Bengalrosa eindeutig beobachtet werden. Dieses nimmt allerdings eine besondere Stellung ein, da der erste angeregte Zustand über der Ionisierungsschwelle liegt. Erstmals wurde zeitaufgelöste PES in der Gasphase an einem System durchgeführt, dessen niedrigster angeregter Singulett-Zustand über der Coulombbarriere liegt und somit ungebunden ist. Bei den Monoanionen von EoY, EryB und BR findet das ISC entweder auf einer viel längeren Zeitskala als der gemessenen statt oder es wird vom Transientensignal aus dem S_1 -Zustand überdeckt. Je nach energetischer Lage des Triplettts könnte es auch nicht möglich sein, aus diesem mit 400 nm ein Elektron zu entfernen. Die Dianionen von EoY und EryB zeigen ebenso im gemessenen Zeitraum kein ISC. Im Vergleich zu BR^{2-} ist der erste angeregte Zustand aber durch die Coulombbarriere stabilisiert. Ebenso könnte die RCB sich in ihrer dreidimensionalen Form unterscheiden, da sich bei BR^{2-} neben den Halogenen an der Xanthen-Einheit noch zusätzliche Chlor-Atome am Phenyl-Ring befinden. Um dies jedoch genau zu klären, sind weitere Experimente erforderlich.

Aufgrund der vielen Substitutionsmöglichkeiten mit Halogenen und ähnlichen Verbindungen dürfte Bengalrosa nicht der einzige Xanthen-Farbstoff mit besonderen photophysikalischen Eigenschaften in Gasphase sein. Obwohl diese Farbstoffklasse schon sehr lange bekannt ist, sind die photophysikalischen Untersuchungen bei weitem noch nicht abgeschlossen. Der Fokus von zukünftigen Untersuchungen sollte darin liegen, Xanthen-Farbstoffe mit einer noch größeren Variation an Substituenten photophysikalisch zu untersuchen, um herauszufinden, wie diese die Photophysik beeinflussen. So ist es dann vielleicht möglich, die Eigenschaften von neuen Farbstoffen besser vorherzusagen und diese nach gewünschten Eigenschaften zu synthetisieren.

Dabei sollte darauf geachtet werden, vor allem die spektroskopischen Untersuchungen nicht nur in verschiedenen LMn, sondern auch am Festkörper und vor allem in der

Gasphase durchzuführen. So können weitere Erkenntnisse darüber gewonnen werden, welchen Einfluss Ladung und Gegenionen auf die Photophysik haben.

6 Silber-Nano-Cluster

Nanomaterialien sind Festkörper mit Korn- bzw. Molekülgrößen im Bereich von 1 – 100 nm, dies entspricht ungefähr der Größe von Viren. Der Innendurchmesser von Coronaviren z. B. liegt zwischen 80 nm und 140 nm^[139]. Nanomaterialien können ein-, zwei- oder dreidimensionale Strukturen annehmen. In Kugelform werden sie üblicherweise als Cluster bezeichnet. Je nach Arbeitsfeld gibt es eine unterschiedliche Definition, wie viel Atome in einem Cluster sind. Im Bereich der Gasphasenspektroskopie ist dies üblicherweise 3 – 1000. Die Struktur von nackten Metallclustern unterscheidet sich häufig von den Kristallstrukturen der entsprechenden Festkörper, nähert sich aber mit wachsender Anzahl der Atome immer mehr dieser an. Waren es am Anfang nur nackte Clustern, so nimmt das Interesse an ligandenstabilisierten Metallclustern immer mehr zu. Diese Cluster haben einen metallischen Kern, in dem die Metall-Atome oft hochsymmetrisch angeordnet sind. Stabilisiert wird dieser Kern von einer Ligandenhülle. Als Liganden werden häufig organische Schwefelverbindungen verwendet, die dann als Sulfid an äußere Metall-Atome des Kerns binden^[25,26]. Angefangen mit hauptsächlich Gold-Clustern, sind inzwischen auch eine Vielzahl anderer Münzmetallcluster bekannt^[25,26,140–143]. Neben den reinen Clustern erlangen auch gemischte ligandenstabilisierte Metallcluster immer mehr Aufmerksamkeit^[144–146].

Abhängig von der Anzahl der Metallatome und der Liganden sowie vom Ladungszustand haben die Cluster eine genau definierte Anzahl von Elektronen im Metallkern. Diese befinden sich im Gegensatz zum Metall in sogenannten Superatomorbitalen^[25,26]. Als Superatome werden Cluster bezeichnet, die aufgrund ihrer Elektronenzahl Analogien aufweisen zu geschlossenschaligen atomaren Spezies wie Edelgase oder Halogenide aufweisen. Dadurch erhalten diese Cluster besondere optische Eigenschaften, die in der Gasphase unter anderem auch mit PES untersucht werden können. Vor allem die Gruppe um Tsukuda hat in diesem Bereich viel geforscht^[15,147–149]. Aufgrund ihrer mehrfach negativer Ladung besitzen solche Cluster auch eine repulsive Coulombbarriere. Bis jetzt ist aber noch kein Cluster bekannt, der Elektronen per spontaner Tunnelemission verliert.

Der Fokus in diesem Kapitel liegt auf den beiden Silberclustern $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ und $[\text{Ag}_{44}(\text{FTP})_{30}]^{4-}$. Die schwefelhaltigen Liganden sind 1,3-Benzoldithiolat (BDT) und 4-Fluorthiophenolat (FTP).

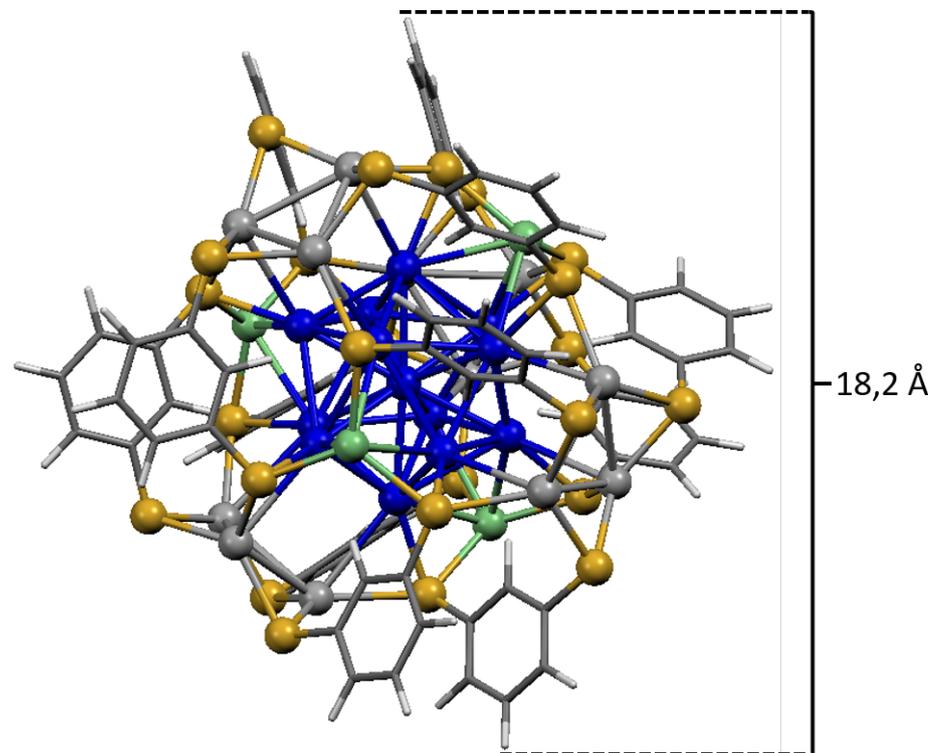
6.1 $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ 

Abbildung 6.1: Struktur von $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ basierend auf der Kristallstruktur gemessen in [25]. Blau: Ag_{13} Icosaeder-Kern. Silber: 12 vollständig koordinierte Ag-Atome. Grün: 4 unvollständig koordinierte Ag-Atome. Gelb: Schwefel-Atome der BDT-Liganden.

$[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ wurde erstmals in der Gruppe von Osman Bakr synthetisiert^[25]. In Abbildung 6.1 ist die Struktur des Clusters gezeigt. 13 der 29 Ag-Atome befinden sich im Icosaeder-Zentrum (blau), um dieses Zentrum herum befindet sich ein Käfig, bestehend aus vier Ag_3S_6 -Einheiten (Ag: silber, S: gelb). Die Schwefel-Atome gehören zu den zwölf BDT-Liganden. Dazwischen sind vier weitere Ag-Atome, die in der Gasphase nicht vollständig koordiniert sind (grün). Im Festkörper binden über diese Ag-Atome vier zusätzliche Triphenylphosphin (TPP)-Einheiten. Der Cluster kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $Pa\bar{3}$. In der Gasphase ist er dreifach negativ geladen, was in der Summe zu acht ($29 - (2 \cdot 12) + 3 = 8$) Valenzelektronen und damit zu einer geschlossenschaligen Elektronenkonfiguration führt. 29 Elektronen stammen von den Silber-Atomen, 24 davon werden an den Schwefel-Atomen gebunden, über die Ladung kommen noch drei weitere Elektronen hinzu. Deswegen wird vermutet, dass der Cluster auch im Festkörper als Trianion vorliegt, wobei das Gegenion noch bestimmt werden muss^[150].

In Abbildung 6.2 sind Absorptions- und Emissionsspektren von $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ in kondensierter Phase gezeigt. Das Absorptionsspektrum (links) wurde von Ananya Baksi

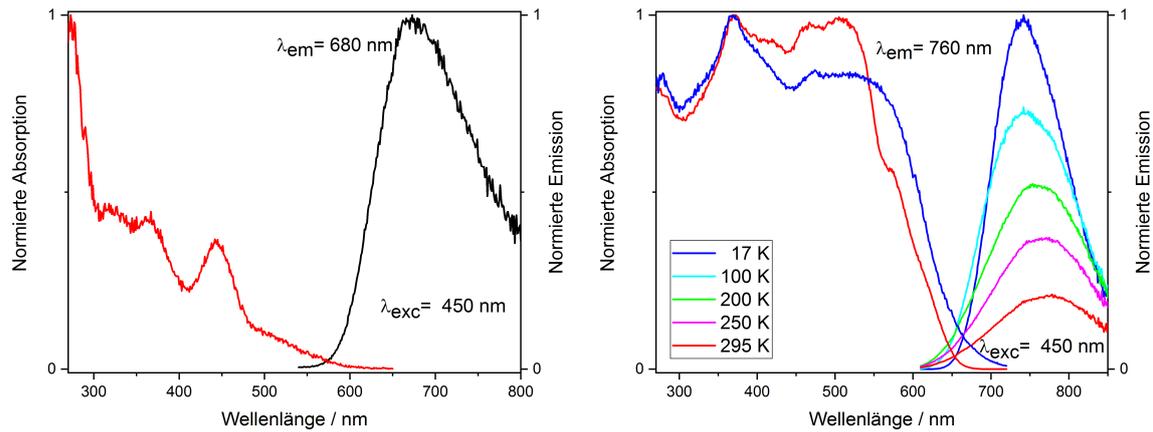


Abbildung 6.2: Absorptions- und Emissionspektren von $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ in kondensierter Phase. Links: aufgenommen in DMF. Rechts: Festkörperaufnahmen bei verschiedenen Temperaturen. Mit Genehmigung entnommen und abgeändert aus [11].

(ehemals KIT, INT, AK Kappes) mit einem Varian Cary 500 UV-Vis-NIR Spektrophotometer aufgenommen. Emission in DMF sowie Absorption und Emission im Festkörper wurden von Sergei Lebedkin (KIT, INT, AK Kappes) mit einem Horiba Jobin Yvon Fluorolog-322 Spektrometer aufgenommen. In DMF zeigt der Cluster ein erstes Maximum bei 450 nm und ein zweites bei 364 nm, bevor die Absorption stark ansteigt. Eine Zuordnung der involvierten Orbitale zu den verschiedenen Absorptionen ist nicht möglich, da unterschiedliche TDDFT-Ansätze verschiedene Ergebnisse liefern^[25,151]. Sicher ist jedoch, dass bei der Anregung bei 450 nm die leeren Superatom-*d*-Orbitale beteiligt sind und alle Übergänge einen starken Ladungstransfer vom Ligand in den Kern zeigen^[25]. Ab 310 nm kann die Absorption dem Liganden zugeordnet werden. Nach Anregung mit 450 nm kann schwache Lumineszenz mit einer zentralen Wellenlänge von 680 nm und einer Lebensdauer von 70 ns beobachtet werden. Diese Messungen sind im Einklang mit den Experimenten von Bakr^[25]. Die Gruppe von Pradeep konnte zeigen, dass diese Lumineszenz mit Sauerstoff gequencht werden kann^[151]. Es handelt sich also um Phosphoreszenz.

Als Festkörper zeigt der Cluster ein breites Absorptionsspektrum beginnend ab 650 nm bei Raumtemperatur und bei 700 nm bei 17 K. Bei 370 nm ist für beide Temperaturen ein Maximum zu erkennen. Nach Anregung mit 450 nm zeigt der Cluster bei Raumtemperatur Photolumineszenz bei 770 nm mit einer Quantenausbeute von 11 %. Die Lebensdauer der Lumineszenz zeigt einen biexponentiellen Verlauf mit $\tau_1 = 1,0 \mu\text{s}$ (57 %) und $\tau_2 = 5,3 \mu\text{s}$ (43 %). Bei 17 K liegt die Lumineszenz bei einer etwas höheren Energie mit 740 nm mit einer Quantenausbeute von 40 %. Auch hier zeigt die Lebensdauer einen biexponentiellen Abfall mit $\tau_1 = 31 \mu\text{s}$ (45 %) und $\tau_2 = 130 \mu\text{s}$ (55 %). Da der Cluster in Lösung Phosphoreszenz zeigt, kann auch im Festkörper davon ausgegangen werden, dass es sich um Phosphoreszenz handelt. Dies passt auch zu den

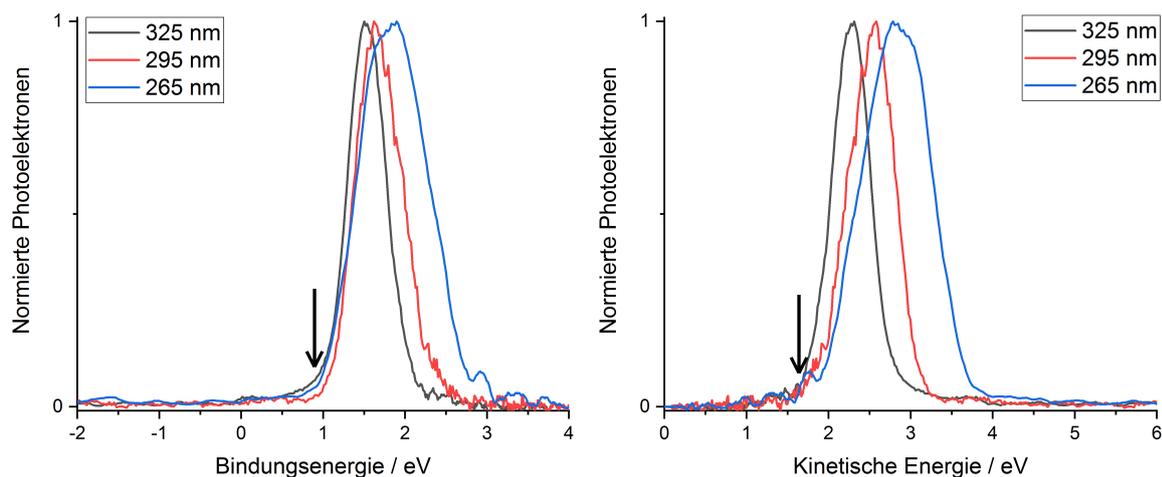


Abbildung 6.3: Stationäre Photoelektronenspektren von $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ im UV-Bereich. Die Bindungsenergie beträgt $(0,9 \pm 0,1)$ eV und die Coulombbarriere wurde auf $(1,7 \pm 0,1)$ eV abgeschätzt. Mit Genehmigung entnommen und abgeändert aus [11].

langen Lebensdauern im Bereich von Mikrosekunden.

Im Folgenden sollen nun die Ergebnisse der PES an $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ vorgestellt werden. Neben stationärer PES sind dies die ersten Messungen mit zeitaufgelöster PES an isolierten ligandenstabilisierten Münzmetallclustern in Gasphase. Dabei wurden zuerst die grundlegenden photophysikalischen Eigenschaften wie ADE und Höhe der Coulombbarriere des Clusters mit stationären Photoelektronenspektren im sichtbaren als auch im UV-Bereich untersucht. Die anschließenden zeitaufgelösten Messungen sollen dann Aufschluss über die Dynamik nach Photoanregung im sichtbaren Bereich liefern. Der Fokus liegt dabei bei der Frage, ob der Cluster auch in Gasphase ISC zeigt. Die Probe wurde in der Arbeitsgruppe von Pradeep synthetisiert und ohne weitere Aufreinigung aus DMF mit Nano-ESI gesprüht.

In Abbildung 6.3 links sind stationäre Photoelektronenspektren von $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ im UV-Bereich aufgetragen gegen die Bindungsenergie gezeigt. In keinem der drei Spektren ist eine Feinaufspaltung durch verschiedene Franck-Condon-Übergänge zu erkennen. Die Bindungsenergie wurde auf $(0,9 \pm 0,1)$ eV bestimmt. Zusätzlich wurden von Manuel Link (KIT, IPC, AK Kappes) an der Mobil 2 (s. Kapitel 3.3) stationäre Photoelektronenspektren bei 266 nm und 213 nm aufgenommen (s. Anhang). Die daraus bestimmte Bindungsenergie liegt bei $(1,2 \pm 0,1)$ eV und ist damit höher als die Messungen mit dem Femtosekundenlaser. Dies kann daran liegen, dass bei Femtosekundenpulsen die zentrale Wellenlänge zur Bestimmung der Bindungsenergie herangezogen wird und nicht die maximale Photonenenergie. Dadurch wird die Bindungsenergie leicht unterschätzt.

In der gleichen Abbildung (6.3) rechts sind die gleichen Spektren gegen die kinetische Energie aufgetragen. Die daraus bestimmte Coulombbarriere hat eine Höhe von $(1,7 \pm$

0,1) eV. Die Bestimmung der Barrierenhöhe aus den Messungen an der Mobil 2 ergab $(1,5 \pm 0,1)$ eV für 213 nm und $(1,8 \pm 0,1)$ eV für 266 nm. Hier ist jedoch anzumerken, dass aufgrund der Jacobi-Transformation im Bereich geringer kinetischer Energien die Intensität wegen der Polstelle stark ansteigt.

Da es sich bei dem Cluster um eine kugelhähnliche Struktur handelt, können sowohl Elektronenaffinität als auch Coulombbarriere über klassische elektrostatische Modelle bestimmt werden. Die n -te Elektronenaffinität ($EA(n)$) kann über folgende Formel berechnet werden (s. Gleichung 4 aus [152]):

$$EA(n) = WF - \frac{2n-1}{2} \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (6.1)$$

WF ist die Austrittsarbeit (aus dem Englischen work function) von polykristallinem Silber (=4,26 eV) und R ist der Radius des entsprechenden Clusters. Für eine dritte Elektronenaffinität von 0,9 eV ergibt sich ein Radius von 10,7 Å, was größer ist als der tatsächliche Cluster mit 9,1 Å. Allerdings wird hier nur ein reiner Metallcluster betrachtet, der die Liganden sowie jegliche zusätzliche Wechselwirkung wie die Anziehung zu Atomkernen vernachlässigt.

Für die elektrostatische Bestimmung der Coulombbarriere wird eine negative Punktladung an eine $n-1$ -fache negative Punktladung bzw. an eine $n-1$ -fach negativ geladene Kugel verschiedener Durchmesser herangeführt. Im Fall von zwei Punktladungen wird dies mit dem Coulombgesetz berechnet:

$$RCB = \frac{(n-1)e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (6.2)$$

Für die Berechnung der Abstoßung zwischen Punktladung und Kugel mit Ladung $n-1$ mit Radius R wird Gleichung 5 aus [152] verwendet:

$$RCB = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \cdot \left[\frac{(n-1)R}{r} + \frac{R^2}{2r^2} - \frac{R^2}{2(r^2 - R^2)} \right] \quad (6.3)$$

Dadurch soll ein Eindruck über die Position der Barriere und die entsprechende Ladungsverteilung innerhalb des Clusters gewonnen werden. r ist dabei der Abstand vom Zentrum des Clusters, bei dem der Wert von 1,7 eV erreicht wird. Es zeigt sich, dass dieser Wert für zwei verschiedene Radien r_1 und r_2 erreicht wird. Dazwischen befindet sich ein Maximum der Funktion, bei der die RCB an der Stelle r_{max} ihren maximalen Wert RCB_{max} annimmt (vgl. Abbildung A.13). In Tabelle 6.1 sind die Berechnungen zusammengefasst.

Für Punktladung an Punktladung ist die maximale Barrierenhöhe dabei weit außerhalb des Clusters. Für die geladenen Sphären werden nur bei einer Ladungsverteilung über den gesamten Cluster sinnvolle Werte erhalten. Sowohl r_1 als auch r_2 sind außerhalb des Clusters, allerdings ergibt sich so eine maximale Barrierenhöhe von 1,84 eV, was der

Tabelle 6.1: Theoretische Bestimmung der Coulombbarriere von $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$. Betrachtet werden verschiedene Sphären mit Radius R , auf die die Ladungen verteilt werden. r_1 und r_2 sind die Abstände vom Zentrum des Clusters, an dem eine Barrierehöhe von 1,7 eV erreicht wird. Zwischen diesen Werten wird an der Position r_{max} ein Maximum mit Wert RCB_{max} erreicht.

Sphäre	$R / \text{Å}$	$r_1 / \text{Å}$	$r_2 / \text{Å}$	$r_{max} / \text{Å}$	RCB_{max} / eV
Punktladung	-	17,0	-	-	-
komplettes Ion	9,1	11,6	15,6	13,0	1,84
kompletter Ag_{29} -Kern	5,1	5,9	16,8	7,3	3,3
Ag_{13} Ikosaeder	2,8	3,15	16,9	4,0	6,0

Realität sehr nahe kommt. Für eine Ladungsverteilung auf verschiedene Bereiche des Silberkerns sind die Werte für r entweder innerhalb des Clusters oder zu weit außerhalb. Außerdem ergeben sich maximale Barrierehöhen weit höher als 1,7 eV. Obwohl es sich hier nur um ein vereinfachtes Modell handelt, bei dem jegliche Anziehungen durch Atomkerne und sonstige Wechselwirkungen vernachlässigt werden, kann trotzdem aus den Berechnungen geschlossen werden, dass die Überschussladungen nicht nur auf die Silberatome verteilt werden.

Im Folgenden soll die Relaxation nach Anregung im Sichtbaren untersucht werden. Als Anregungswellenlänge wurde hierfür 490 nm gewählt. Dies ist der beste Kompromiss zwischen hoher Laserintensität und Absorptionsquerschnitt des Clusters. Vor den zeitaufgelösten Messungen wurden noch stationäre Photoelektronenspektren mit 490 nm bei verschiedenen Laserintensitäten aufgenommen. 490 nm (2,53 eV) sind nicht genug, um ein Elektron direkt aus dem Cluster zu entfernen, dementsprechend sollte das Spektrum aus Zweiphotonensignalen und/oder Tunnelemission bestehen. Ein Tunnelsignal nach Einphotonenanregung sollte entsprechend der Bindungsenergie bei einer maximalen kinetischen Energie von 1,5 eV zu sehen sein. Alle Elektronen mit einer höheren kinetischen Energie sind das Resultat einer Zweiphotonenemission. Die Ergebnisse der leistungsabhängigen Messung bei 490 nm ist in Abbildung 6.4 gezeigt. Im linken Bild ist das Spektrum (schwarze Kreise) gezeigt. Es ist ein breites Signal von (1,7 – 4,2) eV. Damit ist nach den vorherigen Überlegungen ein Tunnelsignal ausgeschlossen. Wie bereits an der schwachen Schulter auf der rechten Seite zu erkennen ist, handelt es sich hier nicht nur um einen Peak, sondern um zwei. Dies ergibt auch eine Anpassung mit gefalteten Gaußfunktionen (grün). Es handelt sich um zwei Peaks mit entsprechenden Maxima bei 2,66 eV (rot) und 3,41 eV (blau). In der gleichen Abbildung rechts sind die Integrale der entsprechenden Gaußfunktionen gegen die Laserintensität aufgetragen. Die Zentren der Gaußfunktionen wurden bei den angegebenen kinetischen Energien konstant gehalten. Eine Anpassung der integrierten Intensitäten ergibt für beide Peaks eine quadratische Abhängigkeit, die für ein Zweiphotonensignal erwartet

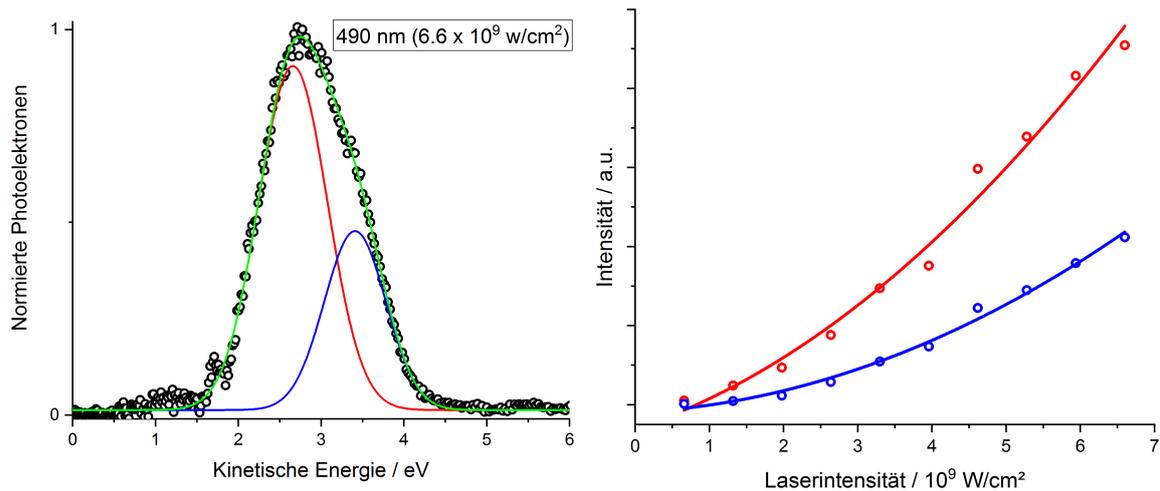


Abbildung 6.4: Stationäre Photoelektronenspektren von $[Ag_{29}(BDT)_{12}]^{3-}$ bei 490 nm. Links: Das Spektrum zeigt nach Anpassung mit Gaußfunktionen zwei Peaks bei 2,66 und 3,41 eV. Rechts: Bei Auftragung gegen die Laserintensität zeigen beide Peakintegrale eine quadratische Abhängigkeit. Mit Genehmigung entnommen und abgeändert aus [11].

wird.

Zwei Zweiphotonensignale innerhalb eines Femtosekundenpulses sind ein Hinweis darauf, dass zwei Zustände in dieser Zeit ((54 ± 5) fs) populiert sein müssen. Eine Möglichkeit wäre, dass das erste Photon zwei verschiedene Zustände anregt, die mit dem zweiten Photon abgefragt werden können. Es könnte aber auch sein, dass nur ein Zustand mit dem ersten Photon angeregt wird, der innerhalb der Pulsdauer in einen tieferliegenden Zustand relaxiert, der ebenfalls von einem zweiten Photon abgefragt werden kann. Da es bekannt ist, dass der Cluster in Lösung ISC macht^[151], könnte die zweite Vermutung zutreffen, falls die ISC-Rate in Gasphase schnell genug wäre. Um dies zu bestätigen, wurden zeitaufgelöste Messungen durchgeführt.

Die Anregungswellenlänge war 490 nm und die Abfragewellenlänge 800 nm im magischen Winkel dazu. In Abbildung 6.5 ist das Transientensignal dieser Messung in einem Kontur-Diagramm dargestellt. Es zeigt ein starkes Signal von 2,0 – 3,0 eV, welches innerhalb weniger 100 fs in ein langlebiges Signal bei einer kinetischen Energie von 2,1 eV übergeht. Damit bestätigt sich die Vermutung, dass der ursprünglich angeregte Zustand ultraschnell in einen tieferliegenden Zustand übergeht. Ausgehend von den Lumineszenz-Daten dürfte hier der Übergang in einen Triplett zu beobachten sein. Die Lebensdauer ist länger als der messbare Bereich. Was nach 100 ps passiert, bleibt damit im Bereich der Spekulation. Am wahrscheinlichsten ist eine Fragmentierung, wobei auch eine verzögerte Tunnelemission nicht ausgeschlossen werden kann. Phosphoreszenz wäre prinzipiell auch möglich, wurde aber bisher für Multianionen nicht beobachtet. Grund für den schnellen Übergang dürfte der starke Ladungs-Transfer-Charakter der vielen Zustände sein, die in diesem Bereich angeregt werden. Diese relaxieren wiederum

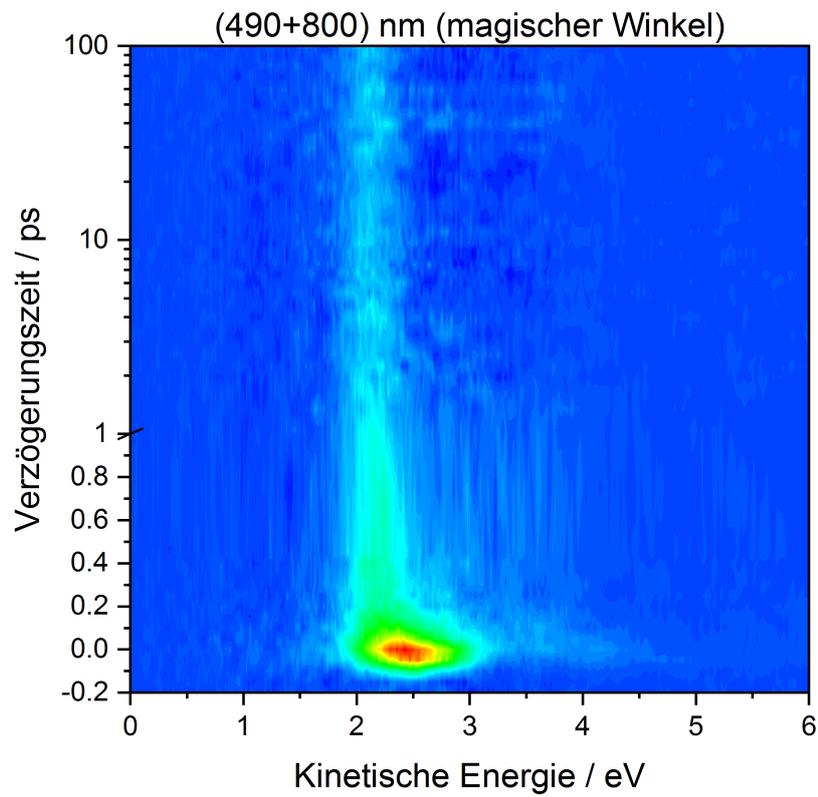


Abbildung 6.5: Zeitlicher Verlauf des Transientensignals von einem Pump-Probe-Experiment ((490 + 800) nm im magischen Winkel) dargestellt in einem Kontur-Diagramm von $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$. Mit Genehmigung entnommen und abgeändert aus [11].

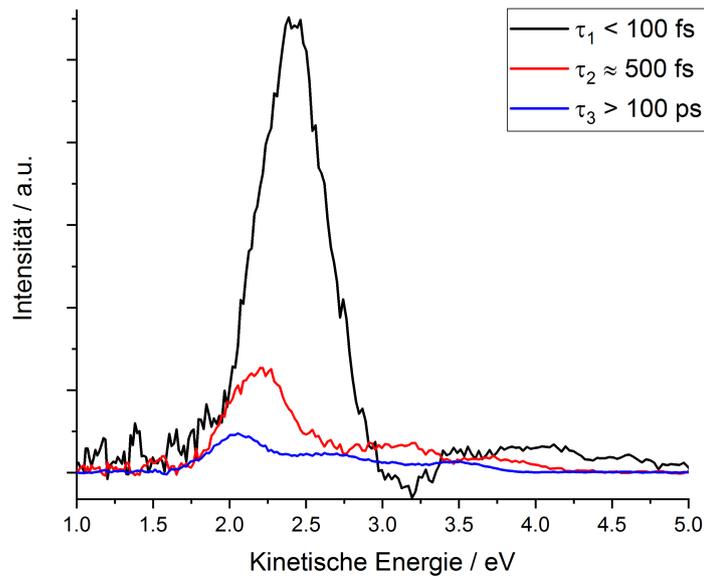


Abbildung 6.6: Globale Analyse des Transientensignals von $[Ag_{29}(BDT)_{12}]^{3-}$ bei (490+800) nm mit dem Programmpaket Glotaran. Mit Genehmigung entnommen und abgeändert aus [11].

über eine Serie von ICs in einen tieferliegenden Zustand, von dem aus ISC begünstigt ist. Die Intensität des langlebigen Signals ist deutlich schwächer als das ursprüngliche Signal. Daraus kann geschlossen werden, dass die ISC-Quantenausbeute nicht 100 % ist. Es ist also wahrscheinlich, dass es neben ISC auch IC in den Grundzustand gibt. Ausgehend von einer Bindungsenergie von 0,9 eV liegt dieser Zustand etwa 1,45 eV ($(2,1 + 0,9 - 1,55)$ eV) über dem Grundzustand des Trianions. Dies entspricht einer Wellenlänge von 855 nm. Im Vergleich mit den Phosphoreszenzmessungen kann davon ausgegangen werden, dass der Triplett im gemessenen Zeitraum vibronisch angeregt war.

Um eine quantitative Aussage über die Lebensdauern der einzelnen Zustände zu machen, wurde der Verlauf des Transientensignals in einer globalen Analyse untersucht. Hierfür wurde das Programmpaket Glotaran verwendet^[85]. Als Ergebnis dieser globalen Untersuchung wird ein sogenanntes „Decay Associated Difference Spectra“ erhalten, dieses ist in Abbildung 6.6 gezeigt. Die beste Anpassung liefert ein kinetisches Modell mit drei aufeinanderfolgenden exponentiellen Abklingkurven. Die schwarze Kurve beschreibt den Abbau der vielen populierten Ladungstransfer-Zustände nach Anregung. Dies geschieht innerhalb von 100 fs. Die rote Kurve entspricht dem Zustand, von dem das ISC ausgeht. Dieser Vorgang hat eine Lebensdauer von ca. 2 ps. Das blaue Spektrum entspricht dann dem langlebigen Triplett-Zustand. Die Lebensdauer ist größer (> 100 ps) als der gemessene Zeitraum.

Um die Annahme, dass es sich um ISC handelt weiter zu bestätigen, wurden die zeitaufgelösten Messungen mit paralleler und senkrechter Polarisierung zwischen Anrege- und Abfragepuls wiederholt. Die entsprechenden Kontur-Diagramme sind in Abbildung 6.7

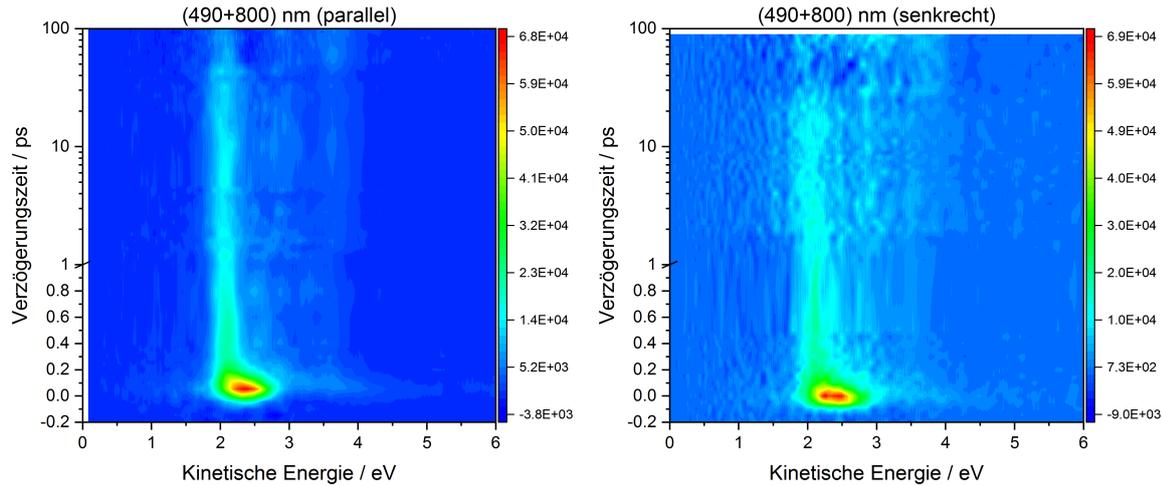


Abbildung 6.7: Zeitlicher Verlauf des Transientensignals von einem Pump-Probe-Experiment (490 + 800 nm) dargestellt in einem Kontur-Diagramm von $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$. Links mit paralleler und rechts mit senkrechter Polarisation. Mit Genehmigung entnommen und abgeändert aus [11].

dargestellt. Es zeigt sich, dass es keinen beobachtbaren Unterschied der Ergebnisse im Vergleich zur Messung im magischen Winkel (Abbildung 6.5) gibt, die auf Rotationsdephasierung zurückzuführen sind. Entsprechend dem Trägheitsmoment des Clusters könnten solche Rotationseffekte bei 300 K bis ca. 13 ps nach Anregung auftreten^[153], was hier jedoch nicht der Fall ist. Im Gegensatz zu z. B. Fl^- (s. Kapitel 5.1.1) zeigt $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ keine Anisotropie bezüglich Elektronen-Detachment. Dies unterstützt die Annahme, dass es sich um ISC handelt, da nach einem elektronischen Übergang jegliche Orientierung durch die Anregung verloren geht.

Es konnte gezeigt werden, dass nach Anregung mit 490 nm nach einer Kaskade von ICs ein ultraschnelles ISC folgt. Im Folgenden soll untersucht werden, wie sich eine Änderung der Wellenlänge auf das ISC auswirkt. Dafür wurden zwei Pump-Probe-Experimente mit 400 nm und 510 nm durchgeführt. Die Energie des TOPAS im Bereich von 490 – 580 nm ist konstant, daher wären weitere Messungen in diesem Wellenlängenbereich möglich. Allerdings nimmt ab 510 nm die Anzahl der Photoelektronen stark ab. Wahrscheinlich ist hier die obere Grenze des Absorptionsbereichs erreicht. 400 nm wurden gewählt, da dies die erste zugängliche Wellenlänge (zweite Harmonische) unter 490 nm war. Im Bereich zwischen 350 nm und 490 nm ist die Energie des Travelling-wave Optical Parametric Amplifier of Superfluorescence (TOPAS) zu gering für zeitaufgelöste Messungen. Unter 350 nm überwiegt dann direktes Detachment.

In Abbildung 6.8 sind die Ergebnisse der Pump-Probe-Messungen gezeigt. Im Vergleich zu den Messungen mit einer Anregungswellenlänge von 490 nm zeigt sich, dass der einzige Unterschied in der Breite des ersten Signals liegt. Dies ist auf die Franck-Condon-Übergänge zurückzuführen. Für die Messung mit 400 nm sei noch angemerkt, dass es möglich ist, angeregte Zustände zu erreichen, auch wenn die Photonenenergie ausrei-

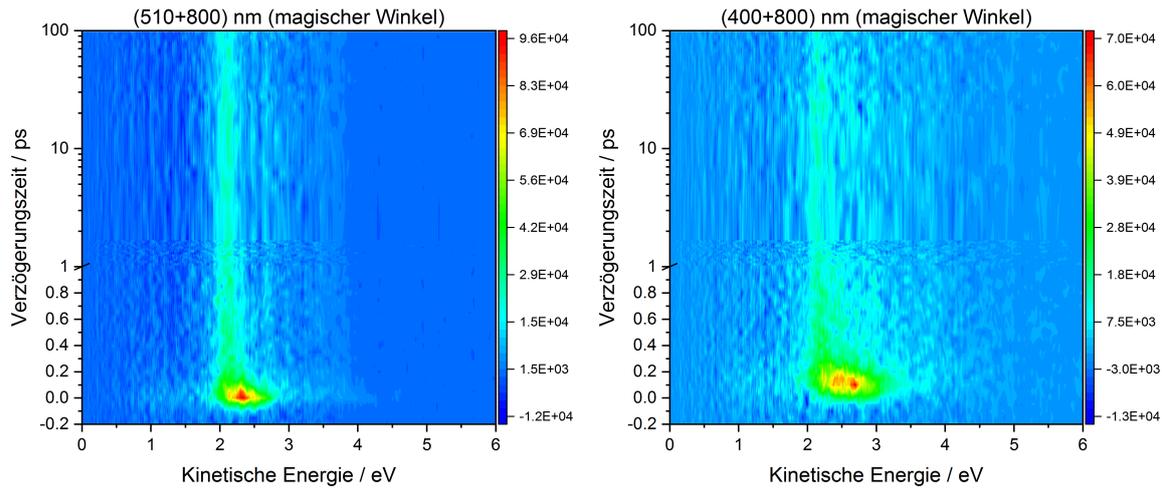


Abbildung 6.8: Zeitlicher Verlauf des Transientensignals von einem Pump-Probe-Experiment dargestellt in einem Kontur-Diagramm von $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$. Links mit 510 nm als Pump-Puls und rechts mit 400 nm. Abfragewellenlänge war in beiden Fällen 800 nm.

chend für direktes Detachment ist. Der Übergang in den langlebigen Triplett-Zustand und dessen Lebensdauer sind identisch. Damit zeigt sich, dass das ISC unabhängig von der Anregungswellenlänge ist. In Abbildung 6.9 sind die Ergebnisse in einem Jablonski-Diagramm zusammengefasst.

Dies sind die ersten zeitaufgelösten PES-Messungen in Gasphase an ligandenstabilisierten Münzmetall-Clustern. Damit konnte für $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ nicht nur ISC bestätigt werden, sondern es wurde auch gezeigt, dass dies in Gasphase ultraschnell (2 ps) abläuft und damit unabhängig von der Umgebung ist. Zurückzuführen ist dieser Effekt auf die besondere elektronische Struktur des Clusters und den damit verbundenen Ladungstransferzuständen nach Photoanregung. Unabhängig von der Anregungswellenlänge wird innerhalb weniger 100 fs ein Zustand erreicht, von dem das ultraschnelle ISC ausgeht. Der erreichte Triplett-Zustand hat dabei eine Lebensdauer > 100 ps. Was mit diesem Triplett nach 100 ps passiert, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

Im folgenden Unterkapitel werden die Experimente zu $[\text{Ag}_{44}(\text{FTP})_{30}]^{4-}$ vorgestellt. Dieser Cluster hat 15 Ag-Atome mehr und einen höheren Ladungszustand. Dabei soll untersucht werden, wie sich diese Änderungen auf die optischen Eigenschaften auswirken.

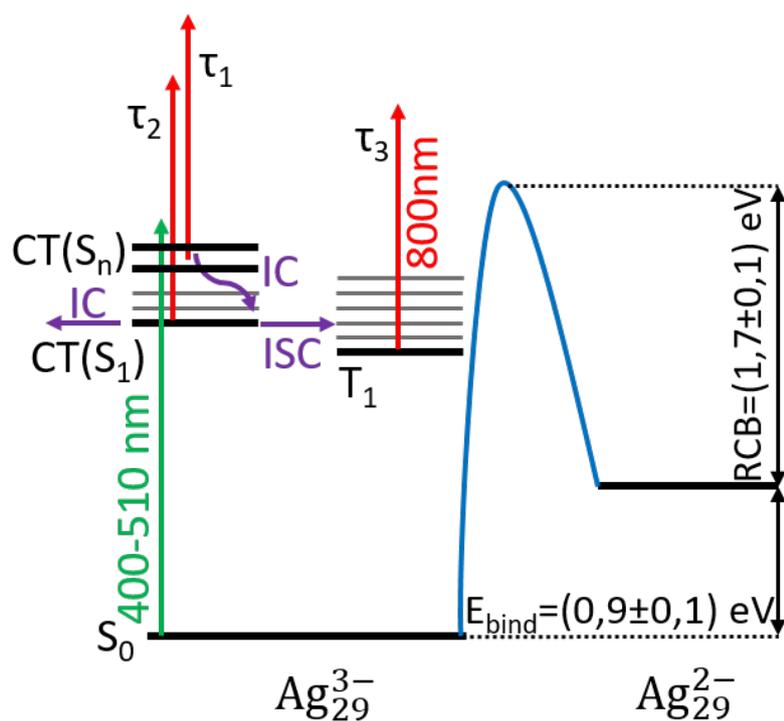


Abbildung 6.9: Jablonski-Diagramm von $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ zur Veranschaulichung der Prozesse nach Anregung im Sichtbaren. Nach einer Kaskade von ICs in den Ladungstransferzuständen folgt entweder ultraschnelles ISC oder IC in den Grundzustand. Mit Genehmigung entnommen und abgeändert aus [11].

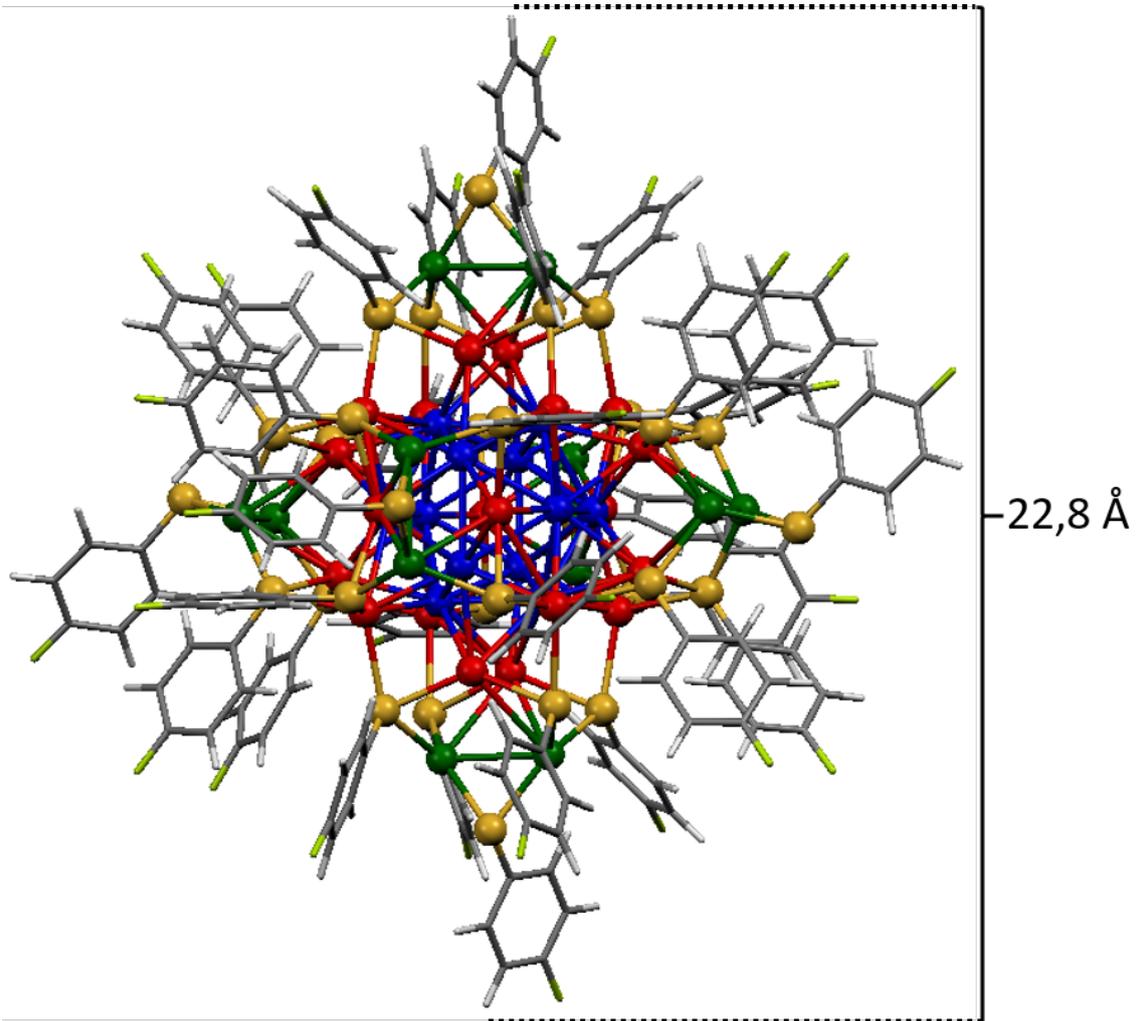
6.2 $[Ag_{44}(FTP)_{30}]^{4-}$ 

Abbildung 6.10: Struktur von $[Ag_{44}(FTP)_{30}]^{4-}$ basierend auf der Kristallstruktur von [26]. Blau: Ag_{12} -Ikosaeder-Kern. Rot: Ag_{20} Dodekaederhülle des Ikosaeders. Grün: Oktadrisehe Ag_2 Überkappung des Dodekaders. Gelb: Schwefel-Atome des FTP-Liganden.

Die erstmalige Synthese von verschiedenen ligandenstabilisierten Ag_{44} -Clustern gelang der Gruppe um Zheng^[26]. Darunter befand sich auch der in dieser Arbeit untersuchte Cluster $[Ag_{44}(FTP)_{30}]^{4-}$. In Abbildung 6.10 ist dessen Struktur gezeigt. Er besteht wie $Ag_{29}(BDT)_{12}^{3-}$ aus einem, in diesem Fall hohlen, Ag_{12} Ikosaeder-Kern (blau). Um den Ikosaeder befindet sich eine Ag_{20} Dodekaederhülle, bei der jede Dreiecksfläche des Ikosaeders einfach überkappt ist (rot). Über 6 der 30 Kanten des Dodekaeders befinden sich in oktaedrischer Symmetrie Ag_2 -Brücken (grün). In der Gasphase ist der Cluster vierfach negativ geladen. Damit ergeben sich 18 ($44 - 30 + 4 = 18$) Valenzelektronen. Das HOMO ist damit ein vollbesetztes d -ähnliches Orbital. Im Festkörper kristallisiert der Cluster in der $P1$ -Raumgruppe. Auch dort liegt er als Tetraanion vor, Gegenion ist hierbei das einfach positiv geladene Tetraphenylphosphoniumion.

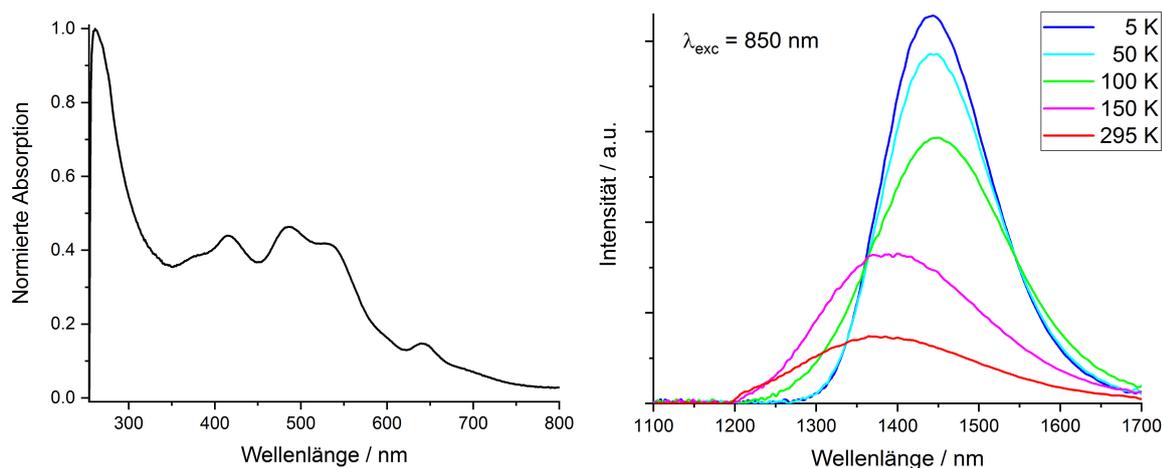


Abbildung 6.11: Links: Absorptionsspektrum von $[Ag_{44}(FTP)_{30}]^{4-}$ in DMF. Rechts: Festkörperemission von $[Ag_{44}(FTP)_{30}]^{4-}$ nach Anregung mit 850 nm zwischen 5 K und 295 K.

$[Ag_{44}(FTP)_{30}]^{4-}$ wurde von Papri Chakraborty (KIT, INT, AK Kappes) synthetisiert^[26]. In Abbildung 6.11 links ist das Absorptionsspektrum von $[Ag_{44}(FTP)_{30}]^{4-}$ in DMF gezeigt, aufgenommen mit einem UV/Vis/NIR-Spektrometer (Cary 500, Varian Analytical Instruments). Der Cluster absorbiert über den gesamten sichtbaren Bereich bis 800 nm. Er zeigt mehrere Maxima bei 641 nm, 530 nm, 486 nm und 415 nm. Ab 300 nm steigt die Absorption stark an. Dies dürfte analog zum $[Ag_{29}(BDT)_{12}]^{3-}$ die Absorption des Liganden sein. Das Spektrum ist in Übereinstimmung mit Messungen von Zheng^[26]. Laut Zheng können alle Peaks verschiedenen HOMO \rightarrow LUMO + x -Übergängen innerhalb der Superatomorbitale zugeordnet werden und sind damit unabhängig vom Liganden. Die Lumineszenz in Lösung wurde bis jetzt noch nicht untersucht. Festkörperlumineszenz bei verschiedenen Temperaturen wurde von Sergei Lebedkin gemessen (s. Abbildung 6.11). Angeregt wurde der Cluster bei 850 nm. Dies ist im Bereich des Absorptionsbeginns des Clusters und dementsprechend mit geringerem Absorptionsquerschnitt. Es könnte sich also auch um eine Zweiphotonenabsorption handeln. Nach Anregung folgt eine schwache Lumineszenz zwischen 1200 nm und 1700 nm abhängig von der Temperatur. Die Quantenausbeute lag selbst unter 50 K nur bei 0,04 % mit einer Lebensdauer von 18 μ s. Aufgrund der langen Lebensdauer und der sehr niedrigen Photonenenergie kann davon ausgegangen werden, dass es sich um Phosphoreszenz handelt. Ebenso wie bei $[Ag_{29}(BDT)_{12}]^{3-}$ könnte es auch bei $[Ag_{44}(FTP)_{30}]^{4-}$ einen langlebigen Triplett-Zustand geben. Leider gibt es bis jetzt keine weiteren Experimente, die diese Vermutung bestätigen. Eine Option wäre analog zu $[Ag_{29}(BDT)_{12}]^{3-}$ die Phosphoreszenz mit Sauerstoff zu quenchen. Zudem wurden bis jetzt noch keine Lumineszenz-Messungen in Lösung veröffentlicht. Es ist also nicht bekannt, ob die Phosphoreszenz auf den Festkörper begrenzt ist.

Die Photophysik des Clusters in Gasphase soll im Folgenden untersucht werden. Bevor

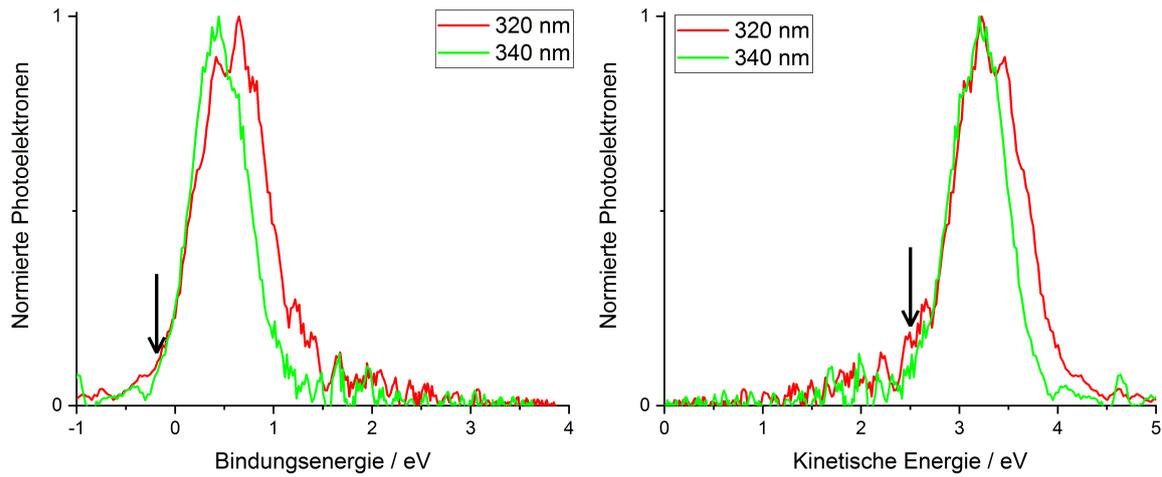


Abbildung 6.12: Stationäre Photoelektronenspektren von $[\text{Ag}_{44}(\text{FTP})_{30}]^{4-}$ im UV-Bereich. Mit einer Bindungsenergie von $(-0,1 \pm 0,1)$ eV ist der Cluster nur aufgrund der Coulombbarriere in Höhe von $(2,5 \pm 0,1)$ eV in Gasphase stabil.

allerdings zeitaufgelöste Messungen gezeigt werden, um die Frage nach einem möglichen Triplett-Zustand zu klären, werden vorher noch stationäre Photoelektronenspektren im UV- und sichtbaren Bereich gezeigt.

In Abbildung 6.12 sind stationäre Photoelektronenspektren von $[\text{Ag}_{44}(\text{FTP})_{30}]^{4-}$ bei 320 nm und 340 nm gezeigt. Bei der Auftragung gegen die Bindungsenergie (links) zeigt sich, dass der Cluster als Tetraanion mit einer Bindungsenergie von $(-0,1 \pm 0,1)$ eV leicht metastabil ist. In Gasphase ist der Cluster also nur aufgrund der Coulombbarriere stabil bzw. seine Lebensdauer bzgl. Tunnelemission aus dem elektronischen Grundzustand ist lang genug, um diese Experimente durchführen zu können. Die Höhe der Barriere wurde auf $(2,5 \pm 0,1)$ eV abgeschätzt. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit Messungen von Tskukuda, wobei der von ihm untersuchte Cluster 3,4-Difluorothiophenolat anstatt FTP als Ligand hatte^[15].

Da der $[\text{Ag}_{44}(\text{FTP})_{30}]^{4-}$ -Cluster in erster Näherung kugelförmig ist, soll analog zu $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ auch hier eine Abschätzung über die Clustergröße entsprechend der Elektronenaffinität und der Position der maximalen Barrierenhöhe r_{RCB} mit einfachen elektrostatischen Modellen gemacht werden. Entsprechend Gleichung 6.1 müsste ein reiner Ag-Cluster einen Radius von 11,5 Å haben, um eine vierte Elektronenaffinität von -0,1 eV zu erreichen. Dies entspricht tatsächlich dem Radius des Clusters. Da bei $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ diese Näherung nicht zugetroffen hat, müsste die Plausibilität dieser Annahme mit weiteren Clustern überprüft werden. Es dürfte allerdings davon ausgegangen werden, dass dies nur eine zufällige Übereinstimmung war.

Die Abschätzung der RCB wird wieder mit den Gleichungen 6.2 für Punktladungen und Gleichung 6.3 für Punktladung in Wechselwirkung mit geladener Sphäre berechnet. Für die geladenen Kugeln werden wieder der komplette Cluster, der Kern bzw. Teile des

Tabelle 6.2: Theoretische Bestimmung der Coulombbarriere von $[\text{Ag}_{44}(\text{FTP})_{30}]^{4-}$. Betrachtet werden verschiedene Sphären mit Radius R , auf die die Ladungen verteilt werden. r_1 und r_2 sind die Abstände vom Zentrum des Clusters, an dem eine Barrierehöhe von 1,7 eV erreicht wird. Zwischen diesen Werten wird an der Position r_{max} ein Maximum mit Wert RCB_{max} erreicht.

Sphäre	$R / \text{Å}$	$r_1 / \text{Å}$	$r_2 / \text{Å}$	$r_{max} / \text{Å}$	RCB_{max} / eV
Punktladung	-	17,2	-	-	-
komplettes Ion	11,4	-	-	15,3	2,39
kompletter Ag_{44} -Kern	6,65	7,47	17,1	8,9	4,09
Ag_{32} Dodekaeder	4,5	4,95	17,2	6,0	6,04
Ag_{12} Ikosaeder	2,25	2,44	17,2	3,0	12,1

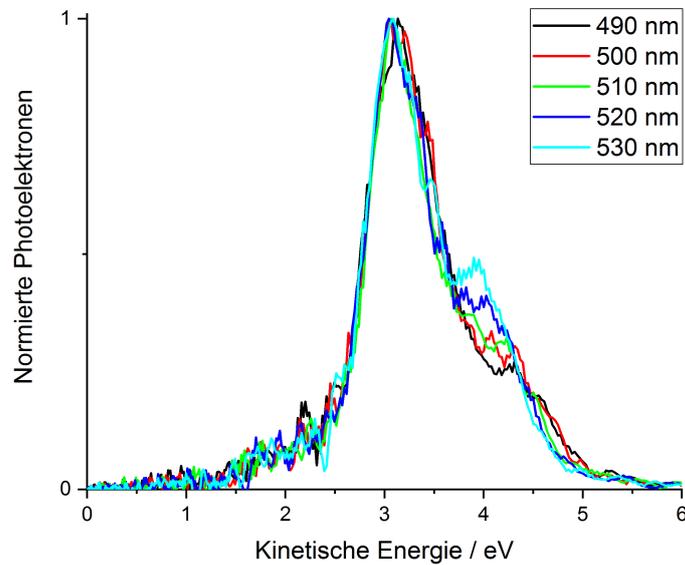


Abbildung 6.13: Stationäre Photoelektronenspektren von $[\text{Ag}_{44}(\text{FTP})_{30}]^{4-}$ zwischen 490 nm und 530 nm.

Kerns betrachtet. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tabelle 6.2 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Berechnungen ähnliche Ergebnisse wie bei $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}^{3-}$ liefern. Für die Wechselwirkung zwischen Punktladungen oder Punktladung an geladenen Silberkern (unabhängig des Radius) sind die Werte entweder zu groß oder zu klein. Außerdem gibt es zwischen den Werten wieder ein Maximum, welches viel zu hoch ist. Wird die Ladung über den kompletten Cluster verteilt, wird der Wert von 2,5 eV für positive Radien gar nicht erreicht. Die maximal erreichte Barrierehöhe ist hier 2,39 eV bei einem Abstand von 15,3 Å. Dies ist zwar die beste erhaltene Näherung, sie spiegelt aber dennoch die Realität nur schlecht wider. Im Vergleich zu $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ wiegen hier die vernachlässigten Effekte zu stark, um durch ein einfaches elektrostatisches Modell eine gute Näherung für die RCB zu erhalten.

Bevor die Ergebnisse mit den zeitaufgelösten Messungen gezeigt werden, sollen vorher noch die stationären Spektren im sichtbaren Bereich betrachtet werden. In Abbildung

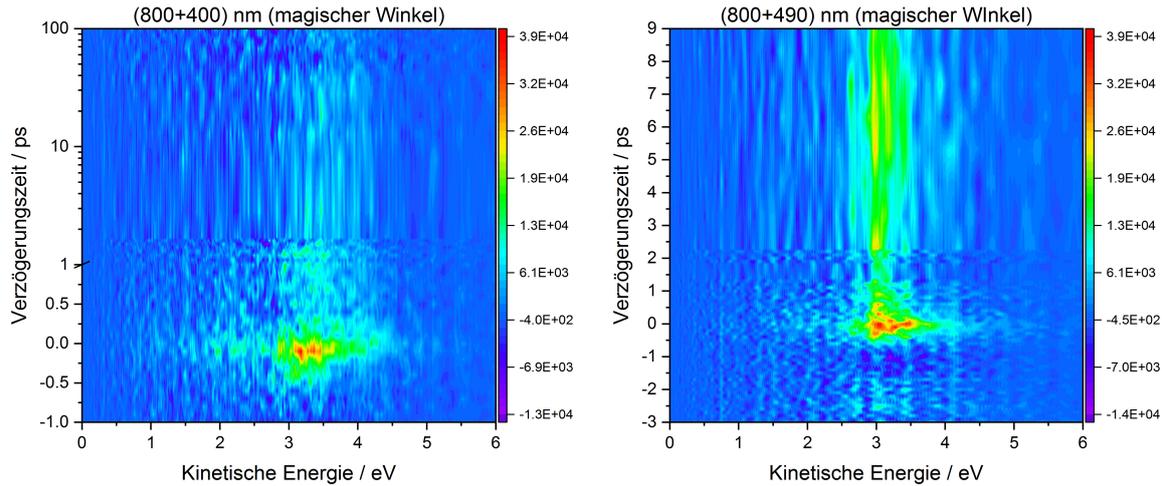


Abbildung 6.14: Zeitlicher Verlauf des Transientensignals dargestellt in einem Konturdiagramm von $[Ag_{44}(FTP)_{30}]^{4-}$ nach Anregung mit 800 nm und Abfrage mit 400 nm (links) und 490 nm (rechts).

6.13 sind die Photoelektronen von $[Ag_{44}(FTP)_{30}]^{4-}$ im Bereich zwischen 490 nm und 530 nm gezeigt. Wie bei $[Ag_{29}(BDT)_{12}]^{3-}$ ist für alle Wellenlängen ein großer Peak mit einer Schulter bei höheren kinetischen Energien zu sehen. Die Position der Coulombbarriere stimmt mit den vorigen Messungen überein. Detachment mit einem Photon kann hier ausgeschlossen werden. Erstens reicht, wenn überhaupt, nur die Energie von 490 nm (2,53 eV) für ein direktes Entfernen aus und zweitens hätten diese Elektronen eine maximale Energie von 2,6 eV. Das Maximum des großen Peaks liegt allerdings bei ca. 3,2 eV. Analog zu $[Ag_{29}(BDT)_{12}]^{3-}$ zeigen sich zwei Zweiphotonensignale innerhalb eines Femtosekundenpulses. Auch hier gibt es wiederum zwei mögliche Erklärungen: Entweder Anregung in zwei verschiedene Zustände oder Anregung in einen Zustand, der innerhalb der Pulsdauer in einen zweiten Zustand übergeht. Da es sich bei der Lumineszenz vom Festkörper wahrscheinlich um Phosphoreszenz handelt, müsste analog zu $[Ag_{29}(BDT)_{12}]^{3-}$ davon ausgegangen werden, dass hier wieder ultraschnelles ISC stattfindet. Die zeitaufgelösten Messungen sollen Aufschluss darüber geben.

Wie zuvor war es geplant, den Cluster im Sichtbaren- bzw. nahen UV-Bereich anzuregen und die damit populierten Zustände mit 800 nm abzufragen. Die Polarisation zwischen den Strahlen war im magischen Winkel. Es zeigte sich allerdings, dass das so erhaltene Transientensignal nach nicht mal 1 ps komplett verschwindet. Die 1,55 eV der 800 nm Photonen reichen nur unmittelbar nach Anregung aus, um ein Elektron aus dem Cluster zu entfernen. Stattdessen zeigt sich ein Transientensignal für 800 nm Anregung und eine Abfrage mit dem ursprünglichen Anregungspuls (400 nm und 490 nm). Diese Messungen sind in Abbildung 6.14 gezeigt.

Um den Nullpunkt zeigt sich ein sehr breites Signal von (1,5 – 4,5) eV. Der Anstieg dieses Signals geschieht nicht innerhalb der Zeitaufösung des Experimentes ((50 ± 5) fs), sondern über mehrere 100 fs. Der Grund dafür ist, wie bereits erwähnt, die Abfrage

eines kurzlebigen Zustands mit 800 nm. Deswegen ist das Signal am Nullpunkt auch so breit. Hier überlagern Pump + Probe und Probe + Pump. Im linken Bild mit 400 nm als Abfragepuls zeigt sich zu langen Verzögerungszeiten ein schwaches Signal zwischen 3 eV und 4 eV. Es gibt also einen langlebigen Zustand, der mit 800 nm populiert werden kann. Die Lebensdauer dieses Zustands ist >100 ps. Mit 490 nm als Abfragepuls (rechts) ergibt sich das gleiche Bild mit einem schmaleren Transientensignal ((3 – 3, 5) eV). Da sich die Anregungswellenlänge nicht ändert, ist eine Messung mit langen Verzögerungszeiten hier nicht notwendig.

Es deutet also alles daraufhin, dass auch hier innerhalb weniger 100 fs ein langlebiger Zustand erreicht wird, bei dem es sich nur um einen Triplett handeln kann. Leider ist aufgrund der Überlappung der Signale keine quantitative Aussage über den Übergang möglich. Da bei einer Abfrage mit 800 nm nach 1 ps kein Signal mehr zu erkennen ist, muss dieser Prozess innerhalb dieser Zeit stattfinden. Wie hoch der Triplett-Zustand oberhalb des Grundzustands liegt, ist nicht einfach abzuschätzen. Unter der Annahme, dass der Endzustand auf der gleichen Höhe wie der Grundzustand liegt und die mittlere kinetische Energie der Elektronen 3,5 eV bei einer Abfragewellenlänge von 400 nm ist, liegt er ca. 0,5 eV darüber, wobei der Fehler sicherlich bei mindestens 0,2 eV liegt. Damit wäre aber auch geklärt, warum es nicht möglich ist, diesen Zustand mit 800 nm (1,55 eV) abzufragen. Mit einer Coulombbarriere von 2,5 eV müsste der angeregte Zustand mindestens 1 eV über dem Grundzustand liegen, um mit 800 nm ein Elektron entfernen zu können. Laut Abbildung 6.11 liegt die Phosphoreszenz bei 1500 nm, womit der Zustand bei ca. 0,8 eV liegen müsste.

Es wird davon ausgegangen, dass auch eine Anregung mit bis zu 400 nm zu ISC führen kann. Da diese Energie weit über dem niedrigsten Singulett-Zustand liegt, dürfte hier analog zu $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ ultraschnelles IC bis zu dem Zustand stattfinden, von dem das ISC ausgeht. Leider war es nicht möglich, dies experimentell nachzuweisen. Eine Messung mit 400 nm und 490 nm hat keinen Aufschluss darüber gegeben, da es in beide Richtungen ein langlebiges Signal gab und so das Bilden eines Differenzspektrums zur Analyse der einzelnen Transienten nicht möglich war.

In Abbildung 6.15 sind diese Prozesse in einem Jablonski-Diagramm dargestellt. Es sei hier noch einmal darauf hingewiesen, dass die in diesem Diagramm dargestellten Prozesse nur einer qualitativen Analyse der Daten folgen. Nach Anregung bei 800 nm in den S_1 erfolgt ultraschnelles ISC. Der so erreichte Triplett-Zustand liegt energetisch so tief, dass eine Abfrage mit 800 nm nicht möglich ist. Es wird davon ausgegangen, dass dieser Übergang auch nach Anregung mit niedrigeren Wellenlängen stattfindet.

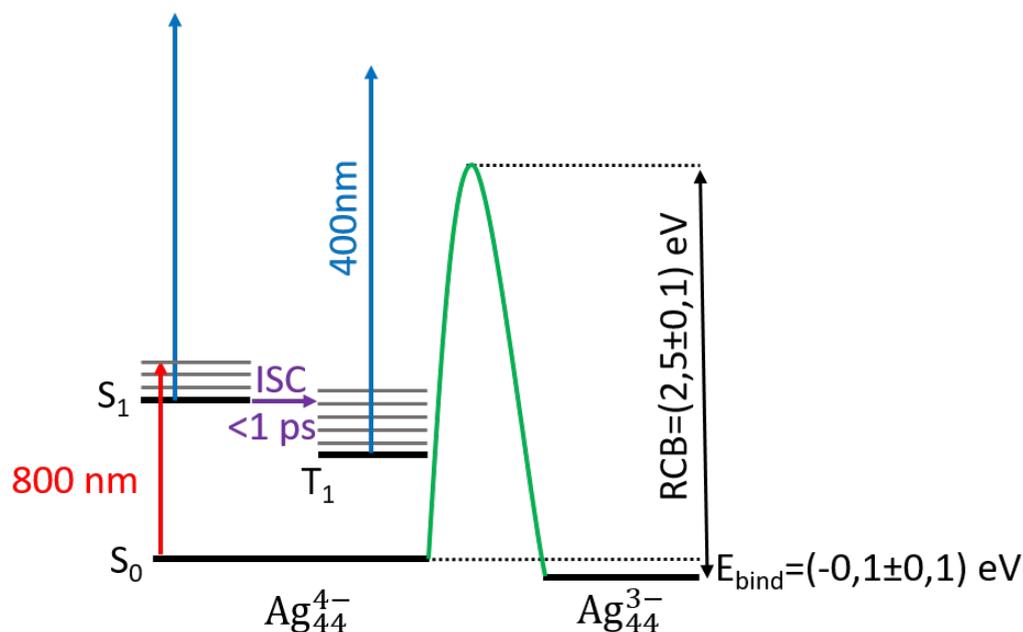


Abbildung 6.15: Jablonski-Diagramm von $[Ag_{44}(\text{FTP})_{30}]^{4-}$ zur Veranschaulichung der Prozesse nach Anregung mit 800 nm . Ausgehend vom S_1 erfolgt ultraschnelles ISC in einen langlebigen Triplet-Zustand. Es handelt sich hier nur um ein qualitatives Modell und es kann keine genaue Angabe über Lebensdauern oder die genaue Lage der Zustände gegeben werden.

6.3 Zusammenfassung und Ausblick

Bei ligandenstabilisierten Clustern handelt es sich um eine Klasse von Molekülen, die in den letzten Jahren stark an Interesse gewonnen hat. Die Zahl der neuen synthetisierten Cluster aus verschiedenen Metallen steigt stetig an. Diese Cluster zeigen aufgrund ihres Superatom-Charakters besondere optische und photophysikalische Eigenschaften. Die Untersuchung dieser Eigenschaften ist wegen der komplexen elektronischen Struktur in den meisten Fällen nicht einfach. Hinzu kommt, dass viele Cluster in Lösung nicht stabil sind oder in Gasphase nur mit niedrigen Intensitäten erzeugt werden können.

Da die typischen Eigenschaften dieser Cluster durch die Aufnahme überschüssiger Elektronen zustande kommt, hat sich in den letzten Jahren die Photoelektronenspektroskopie als ideale Analysemethode für Cluster in Gasphase entwickelt. Im Rahmen dieser Arbeit war es möglich, erstmals zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie an zwei ligandenstabilisierten Silber-Clustern durchzuführen (die ersten Transientenmessungen an isolierten Münzmetallclustern überhaupt). Dabei zeigte sich, dass sowohl $[Ag_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ als auch $[Ag_{44}(\text{FTP})_{30}]^{4-}$ in Gasphase ultraschnelles ISC machen können. Grund hierfür dürfte in beiden Fällen der Ladungstransfer zwischen den Liganden und dem Silber-Kern sein. Ob dieses ISC immer so schnell abläuft oder dies ähnlich zu Bengalrosa speziell auf die Gasphase zutrifft, müssen weitere Messungen zum Beispiel

in Lösung zeigen. Der nächste Schritt wäre den Einfluss der Liganden zu testen, da diese aufgrund des Ladungstransfers doch eine wichtige Rolle spielen.

Erstaunlich ist, dass beide gemessenen Silber-Cluster ultraschnelles ISC zeigen. Ob dies nur Zufall war oder dies auf eine Vielzahl solcher Cluster zutrifft, werden zukünftige Messungen zeigen. Dies ist vor allem hinsichtlich der Vielzahl dieser Cluster interessant. Hinzu kommt, dass es nicht nur ligandenstabilisierte Silber-Cluster gibt, sondern auch welche mit anderen Münzmetallen, vor allem Gold. Zu diesen sind auch noch keine zeitaufgelösten Messungen in Gasphase bekannt. Neben den homonuklearen Clustern werden auch immer mehr Mischmetallcluster synthetisiert, mit unter anderem über die Zusammensetzung durchstimmbaren optischen Absorptionen und damit verbunden anderen photophysikalischen Eigenschaften.

Aufgrund der Vielzahl an Clustern bietet sich eine systematische Untersuchung der Cluster mittels zeitaufgelöster Spektroskopie an, um einen Überblick über deren photophysikalischen Eigenschaften zu bekommen. Im Vordergrund stehen dabei die Anzahl der Metallatome (Größe), die Zusammensetzung des Metallkerns und die Liganden. Die hier gezeigten Messungen zeigen für Cluster verschiedener Größe mit ähnlichen Liganden, dass in beiden ISC stattfindet, aber die Quantenausbeute auf Grundlage der Lumineszenz-Messungen im größeren Cluster deutlich niedriger ist. Ebenso liegt der erreichte Triplett-Zustand für $[\text{Ag}_{44}(\text{FTP})_{30}]^{4-}$ deutlich tiefer.

Für zukünftige derartige Messungen an dieser Apparatur muss vor allem an der Ionenintensität gearbeitet werden. Dafür müsste die Quellregion der Anlage verändert werden. Zum einen dürfen die Ionen im Ionentrichter nicht so stark erhitzt werden, da die Cluster schnell dissoziieren und zum anderen wurde das Experiment nicht für Ionen mit einem so hohen Masse-zu-Ladungs-Verhältnis konzipiert.

7 Azo-Photoschalter

Photoschalter sind chemische Verbindungen, die nach Bestrahlung mit Licht ihre photochemischen Eigenschaften, aber auch ihre Struktur ändern. Dieser Prozess ist ein Beispiel für Photochromie. Nach der elektronischen Anregung kann über eine konische Überschneidung ein Übergang in einen Zustand mit anderer Geometrie und/oder anderer Bindungssituation stattfinden^[28]. Üblicherweise können diese Reaktionen photoinduziert oder thermisch wieder reversibel rückgängig gemacht werden. Typische Vertreter sind Azobenzole, Diarylethene, Spiropyrane, Dithienylethene und Stilbene^[154].

In diesem Kapitel liegt der Fokus auf verschiedenen Azo-Photoschaltern. Hauptmerkmal dieser Molekülklasse sind ein oder mehrere Stickstoff-Stickstoff-Doppelbindungen. Im Grundzustand sind die Reste an den Stickstoffen *trans*-ständig, nach Bestrahlung im sichtbaren oder UV-Bereich kommt es zu einer *trans-cis*-Isomerisierung und die Reste an den Stickstoffen zeigen in die gleiche Richtung. Es werden also keine Bindungen gebildet oder gebrochen, sondern es kommt lediglich zu einer Änderung der Geometrie. Im ersten Teil dieses Kapitels soll das Schaltverhalten von zwei in Gasphase isolierten dianionischen Azobenzolen untersucht werden. Ein Augenmerk wird hierbei auf der Winkelverteilung der Photoelektronen und ihrer Änderung während des Schaltvorgangs liegen. Im zweiten Teil des Kapitels wird Kongorot (KR) untersucht. Hierbei handelt es sich um einen Photoschalter mit zwei Azo-Gruppen, die nacheinander geschaltet werden können.

7.1 Azobenzole

In Abbildung 7.1 ist die allgemeine Struktur von Azobenzol gezeigt. Dieser Grundbaustein kann in viele verschiedene Moleküle und Materialien eingebaut werden, um ihnen photochrome Eigenschaften zu geben, darunter Polymere^[155], strukturändernde Oberflächen^[156], Biomoleküle^[157], molekulare Maschinen^[158] und MOFs^[159]. Die Dauer der Isomerisierung und ihre Quantenausbeute sowie die Abhängigkeit vom Rest *R* wurde schon vielfach untersucht. Eine Übersicht darüber findet sich in einem Review von Bandara und Burdette^[28]. Zusätzlich werden noch verschiedene Mechanismen diskutiert, wie der Schaltvorgang genau abläuft. Alle darin vorgestellten Ergebnisse sind entweder in Lösung oder im Festkörper gemessen, bis jetzt gibt es keine zeitaufgelöste Messung, die die Isomerisierung von Azobenzol in Gasphase untersucht.

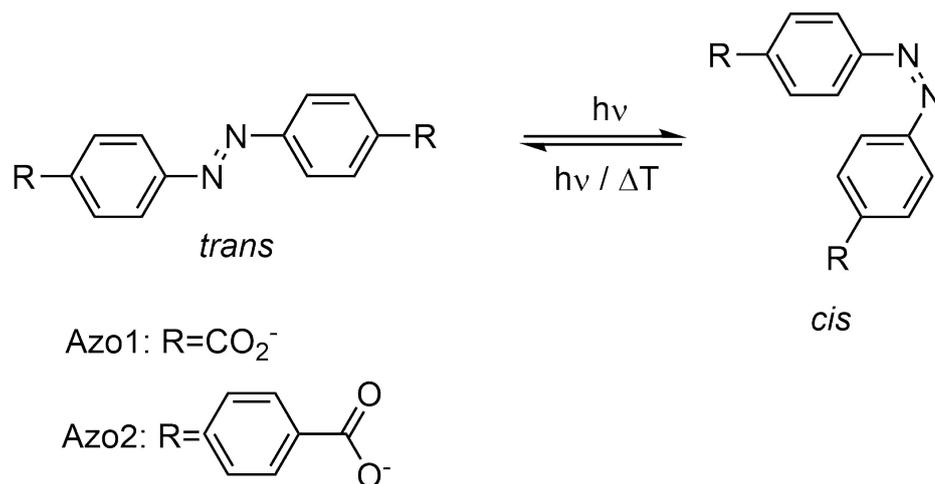


Abbildung 7.1: Allgemeine Struktur von Azobenzol mit den in dieser Arbeit verwendeten Verbindungen.

Für die Messungen mit PES müssen die Azobenzole, am besten mehrfach, geladen sein. Deswegen wurden zwei Verbindungen mit jeweils zwei Säuregruppen ausgewählt (s. Abbildung 7.1). 4,4'-Dicarboxyazobenzol (Azo1) ist ein einfaches Azobenzol mit den Säuregruppen an den Positionen 4 und 4'. 4,4'-Bis(4-carboxyphenyl)-Azobenzol (Azo2) ist auf beiden Seiten um einen Phenylring verlängert. Hier wird vor allem auch der Vergleich zwischen beiden Verbindungen interessant sein, da Azo2 um ca. 65 % länger ist als Azo1.

7.1.1 Azo1

Bei Azo1 (TCI) handelt sich um einen orangenen Feststoff, der unter Zugabe von etwas Natronlauge gut in Wasser löslich ist. Sowohl im Feststoff als auch in Lösung liegt anfänglich das *trans*-Isomer vor. Verschiedene Absorptionsspektren in Wasser sind in Abbildung 7.2 gezeigt. Es wurde mit einem UV/Vis/NIR-Spektrometer (Cary 500, Varian Analytical Instruments) aufgenommen. Ohne zusätzliche Bestrahlung (schwarz) mit einer LED zeigt sich ein Maximum bei ca. 330 nm. Anregung in diesem Bereich führt zur *cis*-Isomerisierung^[160]. Ein weiteres kleines Maximum ist bei etwa 235 nm. Nach Bestrahlung mit einer LED bei 365 nm (blau) nimmt die Absorbanz bei diesen Wellenlängen ab, dafür steigt sie leicht bei 430 nm und etwas stärker bei ca. 260 nm an. Die Isomerisierung ändert also das Absorptionsspektrum und die einzelnen Peaks können somit den beiden Isomeren zugeordnet werden. Wird nach Bestrahlung mit 365 nm zusätzlich noch mit 405 nm bestrahlt, wird dieser Vorgang wieder rückgängig gemacht. Die Reaktion ist reversibel. Diese Messungen sind im Einklang mit der Literatur^[160]. Dort konnte zusätzlich gezeigt werden, dass die Rückreaktion im Dunkeln bei Raumtemperatur einer Reaktion erster Ordnung mit einer Geschwindigkeitskonstanten von $3,8 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ folgt. Das *trans*-Isomer ist also thermodynamisch stabiler. Absorpti-

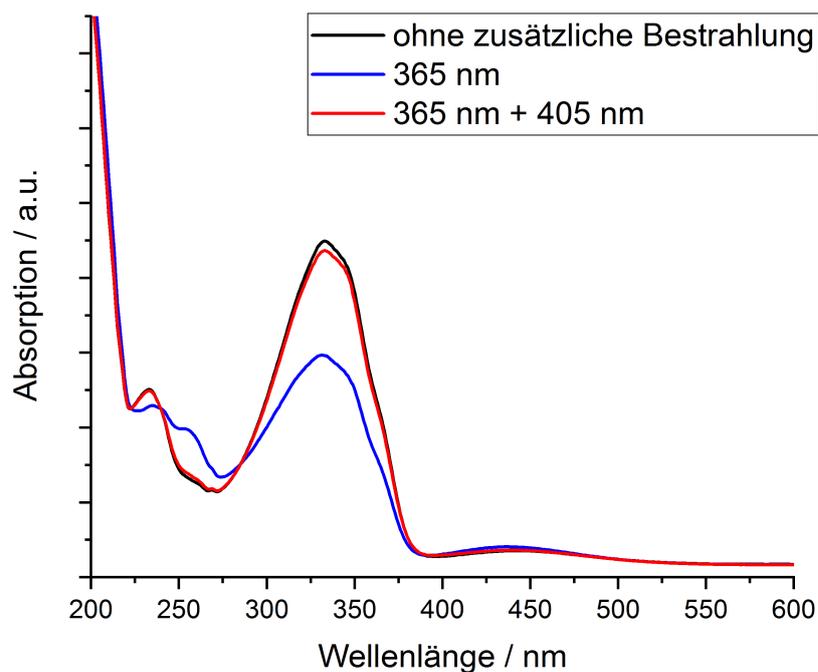


Abbildung 7.2: Absorptionsspektren von Azo1 in wässriger Lösung ohne und mit LED-Bestrahlung bei verschiedenen Wellenlängen.

onsspektren von Azo1 in Gasphase sind nicht bekannt.

Um Azo1 mit Nano-ESI in die Gasphase zu überführen, wurde die wässrige Lösung mit vier Teilen ACN verdünnt. Zur Bestimmung der Elektronenbindungsenergie des Dianions wurden stationäre Photoelektronenspektren im UV-Bereich zwischen 280 nm und 310 nm aufgenommen (s. Abbildung 7.3). Die Bindungsenergie entspricht $(2,1 \pm 0,1)$ eV (links). Bei der Auftragung gegen die kinetische Energie (rechts) zeigt sich ein Tunnelpeak bei einer kinetischen Energie von $(0,75 \pm 0,1)$ eV. Es existiert also ein angeregter Zustand, der lange genug lebt, um Elektronen via Tunnelemission zu verlieren. Die Höhe der Coulombbarriere ist schwer abzuschätzen. Sie liegt vermutlich bei $(1,2 \pm 0,2)$ eV. Damit sind mindestens 3,3 eV (375 nm) notwendig, um ein Elektron direkt aus dem Dianion zu entfernen.

Für die zeitaufgelösten Messungen wurden 400 nm als Anregungswellenlänge verwendet. Laut Absorptionsspektrum (s. Abbildung 7.2) ist dies zwar ein Minimum, allerdings ist dies die einzige verfügbare Wellenlänge zwischen 325 nm und 490 nm mit ausreichender Intensität, obwohl 325 nm entsprechend dem Absorptionsspektrum besser geeignet wäre. Zudem sind nur die 400 nm parallel zum Detektor polarisiert, was zur Bestimmung der Winkelverteilung der Photoelektronen notwendig ist. Als Vorarbeit zu dieser Messung wurde ein stationäres Photoelektronenspektrum bei 400 nm aufgenommen (s. Abbildung 7.4 links). Zusätzlich zum Spektrum ist in der gleichen Abbildung rechts die Rekonstruktion der zweidimensionalen Elektronenwolke in Falschfarben gezeigt (s. Kapitel 4.2). Bei 400 nm ist wie zu erwarten der Tunnelpeak bei 0,75 eV zu sehen. Zwischen einer kinetischen Energie von 1,7 eV und 4,0 eV ist ein breites Zwei-

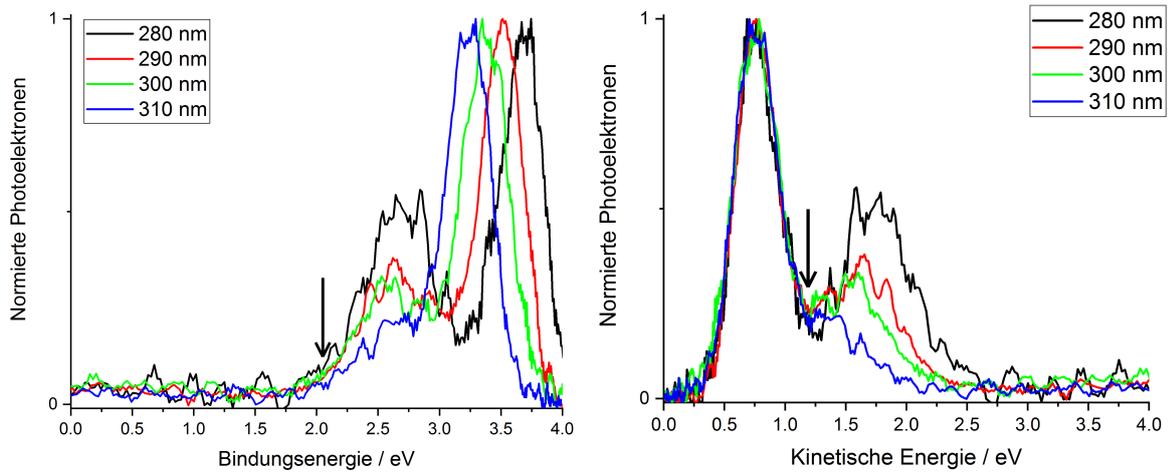


Abbildung 7.3: Stationäre Photoelektronenspektren im UV-Bereich von Azo1^{2-} aufgetragen gegen die Bindungsenergie links und gegen die kinetische Energie rechts. Die Bindungsenergie beträgt $(2,1 \pm 0,1)$ eV und der Tunnelpeak ist bei $(0,75 \pm 0,1)$ eV.

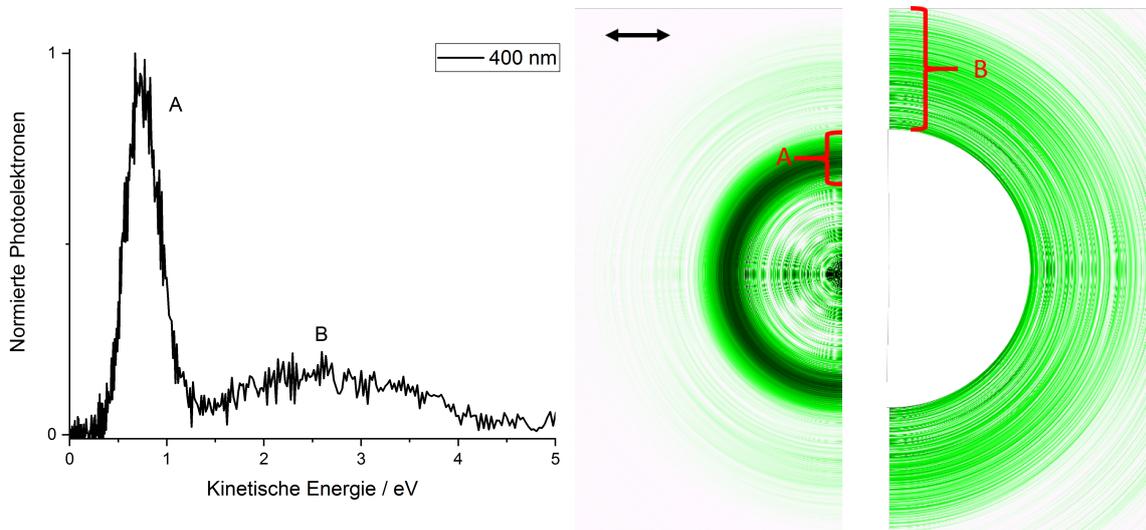


Abbildung 7.4: Links: Stationäres Photoelektronenspektrum von Azo1^{2-} bei 400 nm. Rechts: Zugehörige zweidimensionale Darstellung der Rekonstruktion der Elektronenwolke in Falschfarben. Es handelt sich um zwei Darstellungen des gleichen Bildes. Im rechten Teil wurde die Mitte ausgeblendet, um den äußeren Ring besser sichtbar zu machen. Es ergibt sich eine isotrope Intensitätsverteilung für A ($\beta_2 = 0,07 \pm 0,1$) und eine erhöhte Intensität senkrecht zur Laserpolarisation (Doppelpfeil) für B ($\beta_2 = -0,35 \pm 0,1$).

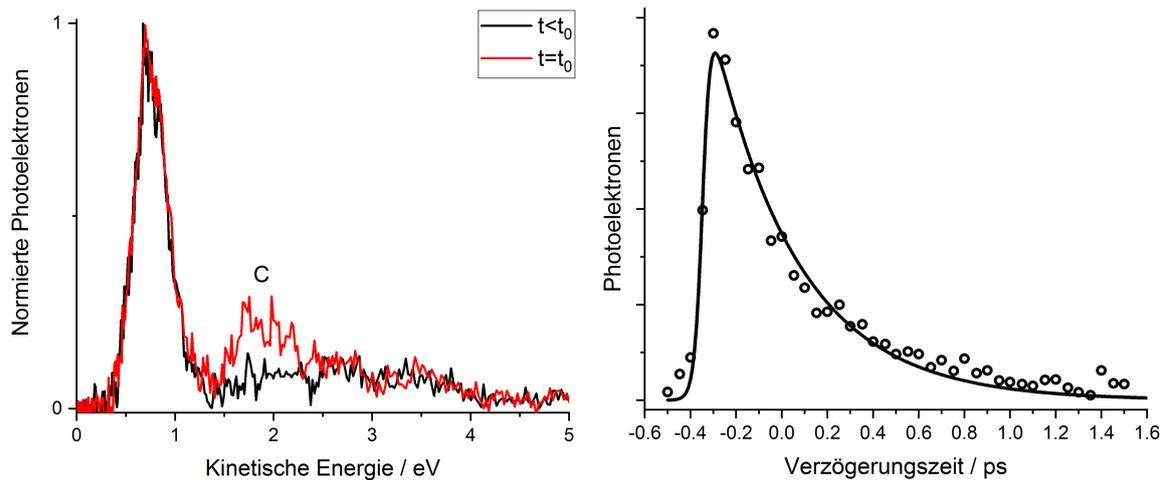


Abbildung 7.5: Zeitaufgelöste Pump-Probe-Photoelektronenmessung von Azo1^{2-} angeregt bei 400 nm und abgefragt mit 800 nm im magischen Winkel. Links: Entsprechende Spektren vor und zum Zeitpunkt t_0 . Rechts: Integriertes Transientensignal aufgetragen gegen die Verzögerungszeit. Die Lebensdauer des angeregten Zustands beträgt (370 ± 20) fs.

photonensignal zu erkennen. Es kann sich nicht um ein Einphotonensignal handeln, da die Energie eines Photons bei 400 nm (3,1 eV) nicht für direktes Detachment ausreicht. Zur besseren Darstellung wird die Rekonstruktion der Elektronenwolke in 2 Hälften gezeigt (vgl. Kapitel 4.2.1). Der angegebene β_2 -Parameter ist der Mittelwert von allen β_2 -Werten, die für den angegebenen Bereich des Peaks bestimmt wurden. Links steht der Tunnelpeak (A) im Vordergrund. Dieser hat eine isotrope Verteilung ($\beta_2 = 0,07 \pm 0,1$) der Photoelektronen. Rechts ist der Tunnelpeak überdeckt, damit das Zweiphotonensignal (B) besser zu sehen ist. Hier ist die Emission nicht mehr isotrop ($\beta_2 = -0,35 \pm 0,1$), sondern zeigt eine bevorzugte Austrittsrichtung senkrecht zur Laserpolarisation. Unter der Annahme, dass sich das Übergangsdipolmoment von Azo1^{2-} entlang der Molekülachse befindet, sind nach Anregung alle Ionen entlang der Laserpolarisation ausgerichtet. Wird nun ein Elektron aus dem Zentrum des Anions emittiert, kann dies nur senkrecht zur Polarisation des Lasers geschehen, da sie von den negativen Ladungen der Säuregruppen abgestoßen werden (vgl. Abbildung 2.3 rechts). Dies trifft natürlich nur zu, wenn das Elektron aus dem Zentrum und nicht von den Carboxyl-Gruppen emittiert wird. Dies kann allerdings angenommen werden, da schon für andere Anionen gezeigt wurde, dass funktionelle Gruppen wie SO_3^- und CO_2^- bei solchen Reaktionen lokale Beobachter sind^[19,161].

Die Winkelverteilung des Tunnelpeaks ist komplett isotrop. D. h. die Tunnelemission findet auf einer Zeitskala statt, in der sich das Ion durch Rotation zufällig im Raum verteilt hat. Nach anfänglicher Ausrichtung durch das Pump-Photon erreicht Azo1^{2-} also einen langlebigen Tunnelzustand. Dies ist in qualitativer Übereinstimmung mit dem Bild von einem Azo-Photoschalter, der nach Anregung zum *cis*-Isomer reagiert.

Mittels Pump-Probe-Photoelektronenspektroskopie soll nun die Zeit bestimmt werden, die der Photoschalter braucht, um in die *cis*-Form zu wechseln. Als Abfragewellenlänge wurden 800 nm verwendet. Die Polarisation zwischen den Strahlen war im magischen Winkel. Das Ergebnis der Messung ist in Abbildung 7.5 gezeigt. Das Transientensignal erstreckt sich von $(1,3 - 2,5)$ eV (links). Im Gegensatz zu den Dianionen der Fluorescein-Derivate ist hier keine Abnahme des Tunnelsignal auszumachen. Rechts ist der Verlauf des Transientensignals gegen die Verzögerungszeit gezeigt. Eine Anpassung mit Gleichung 4.3 liefert eine Lebensdauer von (370 ± 20) fs. Da es sich um eine sehr kurze Lebensdauer handelt, ist es naheliegend, dass hier der Übergang in die *cis*-Form beobachtet wird. Für $\text{Azo}1^{2-}$ ist die Isomerisierungszeit weder in Lösung noch in Gasphase bisher bekannt, aber mit einer Zeit weit unter 1 ps würde es den Zeiten für andere Azobenzole entsprechen^[28]. Dass es sich nicht um den Tunnelzustand handeln kann, der abgefragt wird, zeigt auch die Rekonstruktion der Elektronenwolke (s. Anhang), welche für den Transientenpeak (C) ein anisotropes Signal aufweist ($\beta_2 = -0,3$).

Eine energetische Betrachtung hier gestaltet sich als schwierig. Zwar ist bekannt, dass der Tunnelzustand 0,75 eV über dem entsprechenden Endzustand liegt, sollte es sich allerdings hier tatsächlich um die *cis*-Form handeln, trifft die Elektronenbindungsenergie von 2,1 eV nicht mehr zu. Zusätzlich ändert sich durch die Isomerisierung auch die Lage und Höhe der repulsiven Coulombbarriere. In der *cis*-Form kann zwar angenommen werden, dass die RCB etwas niedriger als in der *trans*-Form ist, was im Rahmen dieser Arbeit aber nicht bestätigt werden konnte. Sicher ist jedoch, dass 1,55 eV nicht ausreichen, um ein Elektron nach Isomerisierung zu entfernen. Hier sollte noch erwähnt werden, dass es durchaus möglich ist, dass mit dem zweiten Photon nach Isomerisierung die Rückreaktion gefördert wird und das Molekül zurück in einen angeregten *trans*-Zustand geht. Was mit diesem passiert, bleibt im Bereich der Spekulationen.

Da 800 nm nicht ausreichend sind, um den *cis*-Zustand abzufragen, wurde das gleiche Experiment mit 490 nm als Abfragewellenlänge durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 7.6 zu sehen. Es zeigt sich, dass auch hier nur der Übergang, vermutlich in die *cis*-Form, beobachtet werden kann. Die Zeitkonstante beträgt (320 ± 30) fs und ist damit etwas kürzer als die der vorher gezeigten Messung. In Anbetracht der Fehler dürfte die tatsächliche Lebensdauer des angeregten *trans*-Zustands bei ca. 350 fs liegen.

Da es auch hier kein Anzeichen für den langlebigen Zustand gibt, wurde noch der Versuch unternommen, die Messung mit $(325 + 400)$ nm durchzuführen. Eine Anregung mit 325 nm war möglich, wie eine Messung mit 800 nm als Probe-Puls zeigt (s. Anhang). Allerdings bedurfte es hierfür eines speziellen Spiegels, um die Strahlen zu überlappen. Da die Transmission von Spiegeln im UV üblicherweise schlecht ist, wurde ein Spiegel bei der Firma Laser Components bestellt, welcher bei 400 nm eine Transmission von über 80 % hat mit einer Reflektivität bei 325 nm über 70 %. Allerdings hatte dieser Spiegel eine Dicke von 6,35 mm, weswegen es trotz aller Bemühungen am Ende nicht

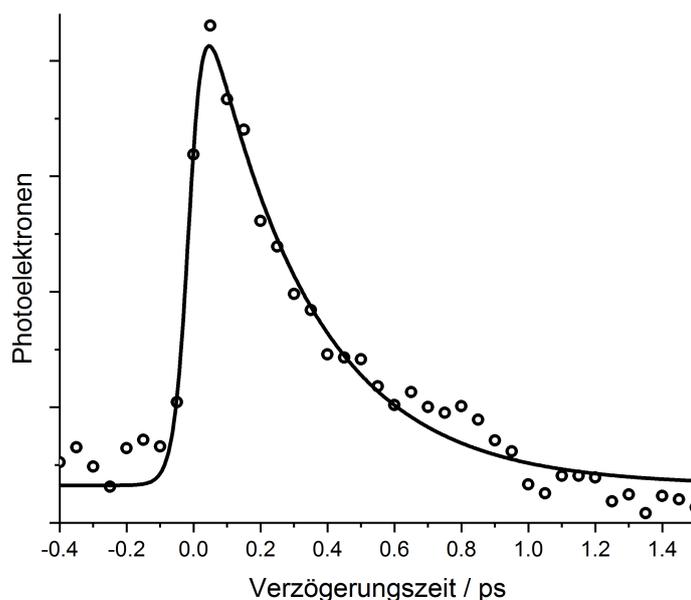


Abbildung 7.6: Ergebnis der zeitaufgelösten Pump-Probe-Photoelektronenmessung von Azo1^{2-} angeregt bei 400 nm und abgefragt mit 490 nm im magischen Winkel. Es ergibt sich eine Lebensdauer von (320 ± 30) fs.

möglich war, einen Nullpunkt bzw. ein Transientensignal zu finden. Einen zusätzlichen Beweis, neben dem Tunnelsignal, für das Vorhandensein eines langlebigen Zustands können zukünftige Messungen liefern.

Es konnte gezeigt werden, dass bei Azo1^{2-} in der Gasphase nach Anregung im UV-Bereich ein angeregter Zustand mit einer Lebensdauer von ca. 350 fs populiert wird. Es wird angenommen, dass es sich hierbei um die *trans-cis*-Isomerisierung handelt. Allerdings war es nicht möglich, das vermeintliche *cis*-Isomer zu spektroskopieren. Die Existenz eines langlebigen Tunnelzustands konnte mittels der Winkelauflösung der Photoelektronen gezeigt werden. Es bleibt allerdings auch unklar, ob der Tunnelzustand der *cis*-Form entspricht. Versuche, diesen Zustand schon während des Sprühvorgangs durch geeignete Bestrahlung zu erzeugen, haben nicht funktioniert. Erstens ist die Zeit vom Sprühen bis zur Bestrahlung mit dem Laser relativ lang, zusätzlich werden die Ionen im Trichter erwärmt, was die Rückreaktion fördert und drittens emittiert dieser Zustand Elektronen und hat somit eine begrenzte Lebensdauer. Es bleibt also nur die Möglichkeit, mit einem UV-Photon anzufragen. Zusätzlich könnte noch probiert werden, das Monoanion zu spektroskopieren. Allerdings wird hier noch mehr Energie nötig sein, um ein Elektron nach Isomerisierung zu entfernen. Zukünftige Experimente müssen Aufschluss darüber geben.

7.1.2 Azo2

Azo2 wurde in mehreren Schritten über Ditert-Butyl Ester von Michal Valasek (KIT, INT) synthetisiert. Zu dieser Verbindung gibt es nur eine einzige Veröffentlichung^[162].

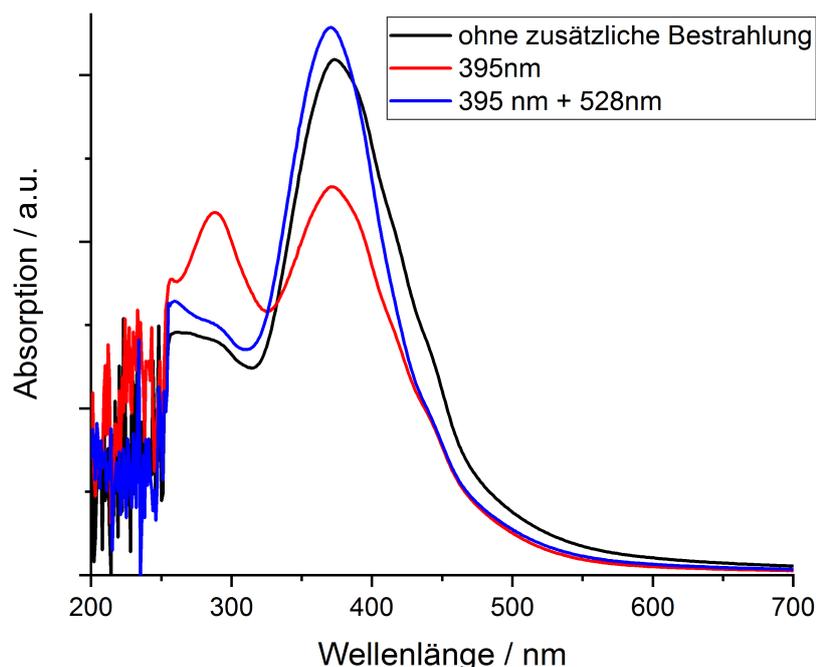


Abbildung 7.7: Absorptionsspektren von Azo2 in DMF ohne und mit LED-Bestrahlung bei verschiedenen Wellenlängen.

Ebenso wie Azo1 ist es ein orangenes Pulver, welches nur in DMF löslich ist. In Abbildung 7.7 sind Absorptionsspektren von Azo2 in DMF gezeigt. Ohne vorherige Bestrahlung (schwarz) gibt es ein großes Maximum bei ca. 370 nm. Nach Bestrahlung mit 395 nm (rot) nimmt die Absorption in diesem Bereich stark ab und es gibt einen weiteren Peak bei 290 nm. Analog zu Azo1 wird dies der *cis*-Form zugeordnet. Wird erst mit 395 nm und anschließend mit 528 nm bestrahlt (blau), wird der Vorgang rückgängig gemacht. Allerdings zeigt sich hier, dass die Spektren nicht komplett identisch sind, was darauf hindeuten kann, dass bereits in Lösung eine Mischung aus beiden Isomeren vorhanden ist. Da nur in DMF gelöst wurde, kann keine Aussage darüber getroffen werden, in welchen Ladungszuständen das Molekül vorliegt.

Gesprüht wurde das Molekül direkt aus DMF. Allerdings war die Intensität des Dianions deutlich geringer im Vergleich zu Azo1²⁻. Vor den zeitaufgelösten Aufnahmen wurden stationäre Messungen im UV-Bereich durchgeführt, um die Bindungsenergie zu bestimmen.

In Abbildung 7.8 sind die entsprechenden Spektren dargestellt. Aufgrund der geringen Ionenzahl und Laserintensität zeigen die Spektren ein starkes Untergrundrauschen. Die Bindungsenergie dürfte bei $(2,5 \pm 0,2)$ eV liegen und ist damit höher im Gegensatz zu Azo1²⁻. Ob es hier zusätzlich einen Tunnelpeak gibt, ist nicht zu bestimmen. Ebenso wenig kann anhand dieser Spektren die Coulombbarriere abgeschätzt werden. Nichtsdestotrotz dürfte es möglich sein, eine zeitaufgelöste Messung mit 400 nm als Pump-Puls durchzuführen. Hierfür wurde analog zu Azo1²⁻ zuerst ein stationäres Spektrum aufgenommen. Im Gegensatz zu Azo1²⁻ ist laut Absorptionsspektrum eine Anregung

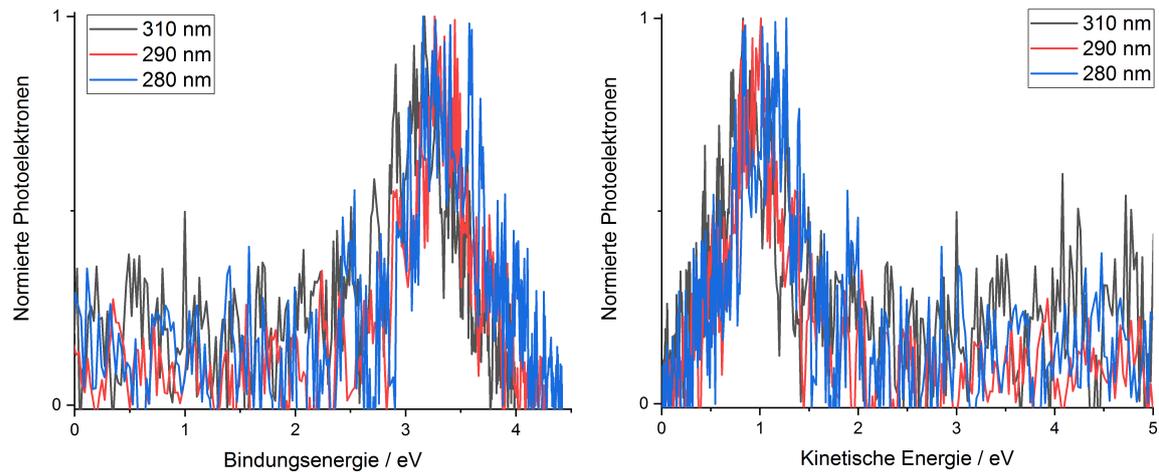


Abbildung 7.8: Stationäre Photoelektronenspektren im UV-Bereich von Azo^{2-} aufgetragen gegen die Bindungsenergie links und gegen die kinetische Energie rechts. Die Bindungsenergie beträgt $(2,5 \pm 0,2)$ eV.

mit bis zu 500 nm möglich. Deswegen wurde auch ein stationäres Photoelektronenspektrum bei 490 nm aufgenommen, wobei die Energie von 2,53 eV nicht ausreichen dürften, um ein Elektron direkt zu entfernen. Beide Messungen sind in Abbildung 7.9 zu sehen.

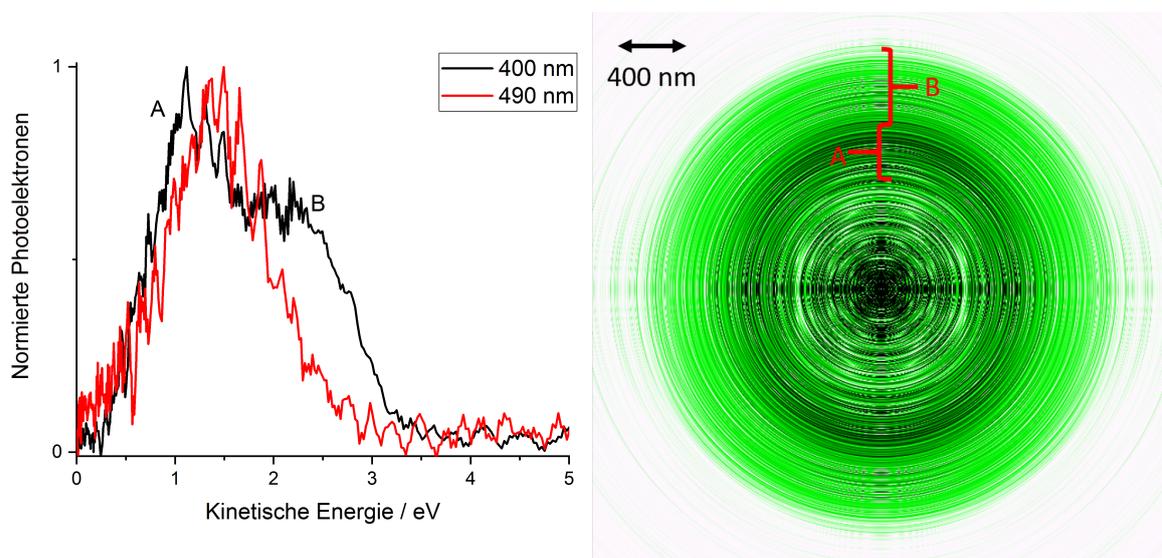


Abbildung 7.9: Links: Stationäres Photoelektronenspektrum von Azo^{2-} bei 400 nm und 490 nm. Rechts: Zugehörige zweidimensionale Darstellung der Rekonstruktion der Elektronenwolke bei 400 nm in Falschfarben. Es ergibt sich eine leichte Anisotropie senkrecht zur Laserpolarisation (Doppelpfeil) mit den β_2 -Parametern $-0,2 \pm 0,1$ (A) und $-0,1 \pm 0,1$ (B).

Links ist die Auftragung dieser Spektren gegen die kinetische Energie gezeigt. Bei den 490 nm erstreckt sich ein breiter Peak von $(0,3 - 3,0)$ eV. Dabei kann keine Aussage darüber getroffen werden, aus wie vielen verschiedenen Peaks sich das Signal

zusammensetzt. Auch die Identifizierung eines Tunnelsignals ist nicht möglich. Bei der 400 nm Messung sind mindestens zwei deutliche Peaks (A und B) zu erkennen. Wegen der hohen Energie muss es sich beim rechten Peak um ein Zweiphotonensignal handeln. 400 nm (3,1 eV) reichen zwar aus, um die Bindungsenergie zu überwinden, aber da keine Aussage über die Höhe der Coulombbarriere getroffen werden kann, ist unklar, ob direktes Detachment möglich ist. Der Peak bei ca. 1 eV könnte dementsprechend auch ein Tunnelsignal sein. Die Position ist vergleichbar zu den vorherigen Messungen im UV-Bereich. Da die Messungen aber alle ein schlechtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis haben, muss diese Vermutung mit weiteren Messungen bestätigt werden.

Rechts in der Abbildung ist die zweidimensionale Darstellung der Photoelektronenwolke bei der Bestrahlung mit 400 nm in Falschfarben gezeigt. Es zeigt sich, dass beide Peaks eine schwache Anisotropie zeigen. Die β_2 -Parameter sind -0,2 für A und -0,1 für B. Auch die langsameren Elektronen werden vom Ion emittiert, bevor dieses die Möglichkeit hat, sich durch Rotation zufällig im Raum zu orientieren. Dies ist allerdings kein Beweis gegen ein Tunnelsignal, da dieses auch in einer entsprechenden Zeitskala stattfinden kann, bevor eine zufällige Orientierung im Raum erreicht ist^[14].

Einen großen Aufschluss über die Photophysik konnten die stationären Spektren nicht liefern, außer dass die Elektronen auf einer kurzen Zeitskala emittiert werden. Dies sollen nun die zeitaufgelösten Messungen tun. Analog zu Azo1²⁻ wurde erst eine Messung mit 400 nm als Anregungswellenlänge und 800 nm als Abfragewellenlänge durchgeführt. Die Polarisation zwischen den Laserstrahlen war im magischen Winkel. In Abbildung 7.10 sind die Ergebnisse dieser Messung gezeigt.

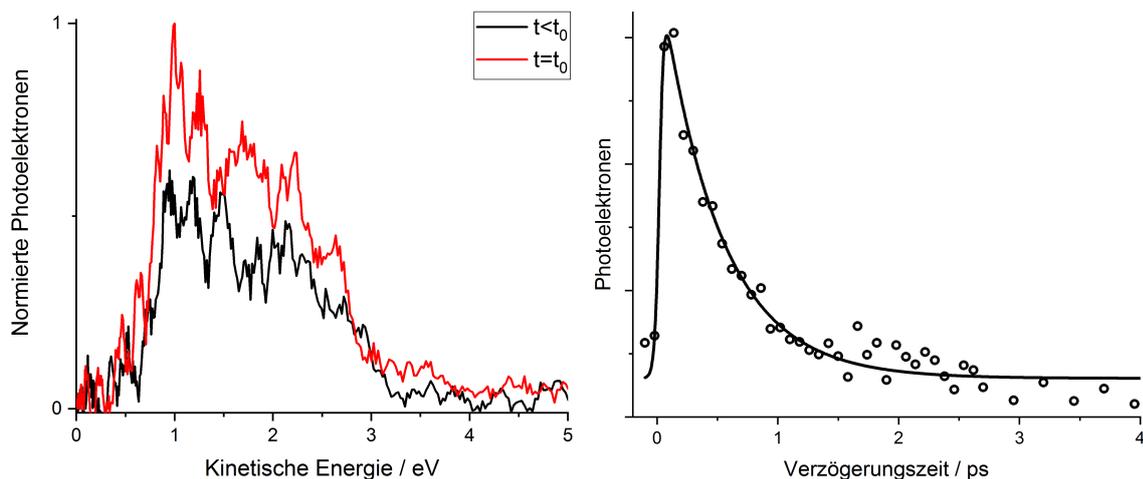


Abbildung 7.10: Zeitaufgelöste Pump-Probe-Photoelektronenmessung von Azo2²⁻ angeregt bei 400 nm und abgefragt mit 800 nm im magischen Winkel. Links: Entsprechende Spektren vor und zum Zeitpunkt t_0 . Rechts: Integriertes Transientensignal aufgetragen gegen die Verzögerungszeit. Die Lebensdauer des angeregten Zustands beträgt (490 ± 20) fs.

Links sind die Spektren vor und zum Zeitpunkt $t = 0$ gezeigt. Das Transientensignal ist

sehr breit, zeigt aber während der Messung keine Verschiebung in der kinetischen Energie. Die Breite des Transientensignals kann evtl. auf eine Abfrage mit zwei Photonen zurückgeführt werden. Der zeitliche Verlauf des integrierten Transientensignals ist in der rechten Abbildung gezeigt. Eine Anpassung mit der Funktion aus Gleichung 4.3 ergibt einen monoexponentiellen Abfall mit einer Zeitkonstante von (490 ± 20) fs. Analog zu Azo1^{2-} liegt die Vermutung nahe, dass es sich hier um die Isomerisierungsreaktion handelt. Zeitlich gesehen ist sie bei Azo2^{2-} ungefähr 40 % länger im Vergleich zu Azo1^{2-} . Wiederum gibt es keinen Hinweis im Spektrum auf die Existenz eines langlebigen *cis*-Isomers. Eine gleiche Messung mit 490 nm als Anregungswellenlänge kommt zum gleichen Ergebnis (s. Anhang). Aufgrund des geringen Ionensignals wurden keine weiteren Versuche unternommen, den Zustand nach Isomerisierung zu spektroskopieren.

7.1.3 Diskussion

Es konnte über Abfrage der photoangeregten *trans*-Isomere gezeigt werden, dass beide Azobenzole als Dianion in der Gasphase bei Bestrahlung im UV-Bereich innerhalb einer Pikosekunde vermutlich in die *cis*-Form übergehen. Leider war es nicht möglich, diese langlebigen *cis*-Zustände direkt nachzuweisen bzw. zu spektroskopieren. Um dies zu realisieren, müsste der vorhandene experimentelle Aufbau geändert werden. Eine Möglichkeit wäre hier ein $(400 + 400)$ nm Experiment. Eine andere wäre eine Bestrahlung der Ionen im Flugrohr des Massenspektrometers, um das *cis*-Isomer direkt in der Abzugsregion zu spektroskopieren.

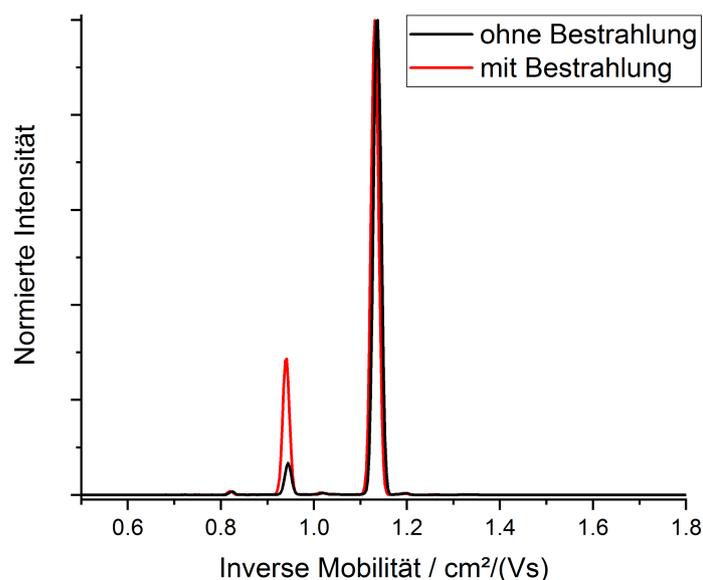


Abbildung 7.11: Mobilitätogramm von protoniertem Azo2^- gemessen an einem timsTOF (Bruker). Ohne Bestrahlung der Kapillare ist nur ein kleiner Teil des *cis*-Isomers zu sehen. Bei Bestrahlung der Kapillare mit 405 nm wächst dieser Peak unter Abnahme des ersten Isomers an.

Auch Experimente an den Monoanionen könnten weitere Aufschlüsse darüber geben. Diese dürften auch langlebiger sein als die Dianionen. So war es bereits möglich, das *cis*-Isomer vom protonierten Azo²⁻ durch Bestrahlen der Desolvatationskapillare während des Sprühvorgangs mit einem *cw*-Laser (Lasever Inc., 405 nm Diodenlaser, 2 mW) zu erzeugen. Gemessen wurde das an einem timsTOF der Firma Bruker. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.11 gezeigt. Nach Normierung auf das größere Signal zeigt sich, dass durch Bestrahlen mit dem Laser die Ausbeute des *cis*-Isomers mit dem kleineren Querschnitt erhöht wird. Das Problem hierbei ist allerdings, dass die Rückreaktion thermisch gefördert wird und so eine sehr schonende Überführung der Ionen in der Gasphase gewährleistet werden muss.

Die Möglichkeiten, das *cis*-Isomer von Azobenzolen in Gasphase zu spektroskopieren, sind also noch nicht ausgeschöpft. Vor allem die Kombination von Ionenmobilität und Photoelektronenspektroskopie könnte hier weitere Aufschlüsse liefern.

7.2 Kongorot

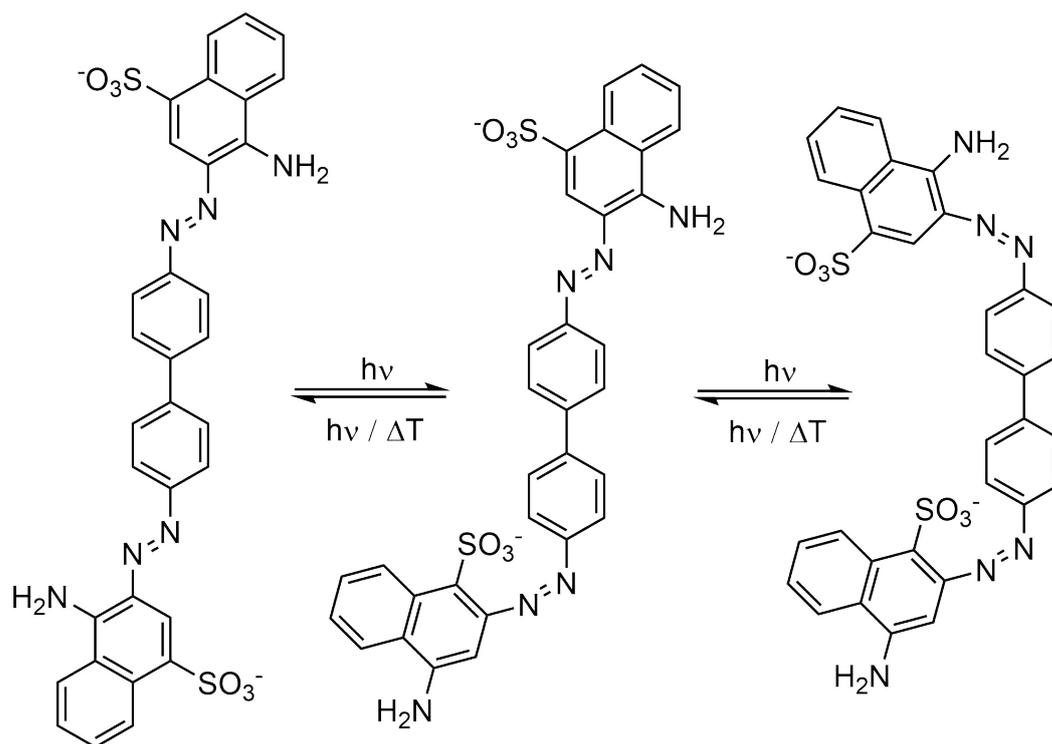


Abbildung 7.12: Struktur von Kongorot.

In Abbildung 7.12 ist die Struktur von Kongorot gezeigt. Es handelt sich um ein organisches Molekül mit zwei Azo-Gruppen. Aufgrund seines ausgeprägten π -Systems hat es als Feststoff eine dunkelrote Farbe. Erstmals wurde es von Paul Böttiger 1883 synthetisiert^[163]. Seinen Namen erhielt Kongorot vom Chemie Unternehmen Agfa zu Marketingzwecken. Aufgrund seiner Sulfonat-Gruppen kann es als Indikator im Bereich

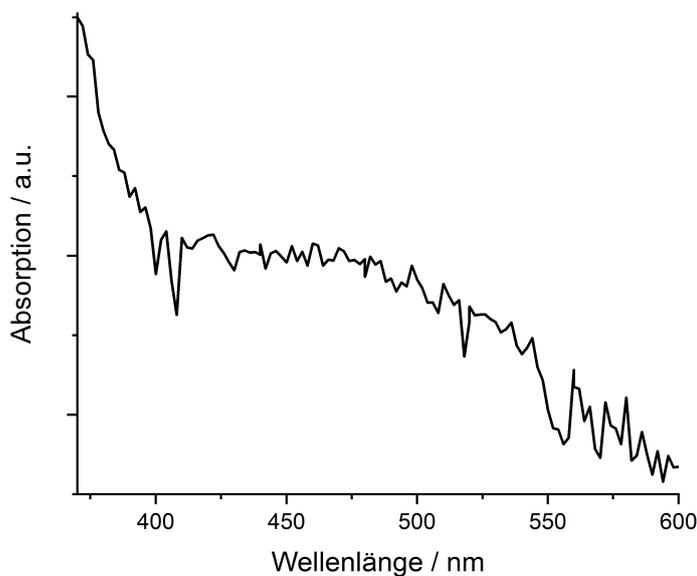


Abbildung 7.13: Gasphasendissoziationsspektrum von KR^{2-} aufgenommen an der Mobil 2.

zwischen den pH-Werten 3 und 5 eingesetzt werden. Nach Absorption eines Photons findet eine *cis-trans*-Isomerisierung an einer der Azo-Gruppen statt. Bei Absorption eines zweiten Photons kann entweder die Rückreaktion stattfinden oder die zweite Azo-Bindung in die *cis*-Form übergehen. In Wasser ist das Absorptionsspektrum stark abhängig vom pH-Wert^[164]. Bei einem pH-Wert über 6 (Dianion) zeigen sich zwei Maxima bei 497 nm und 350 nm. Mit sinkendem pH-Wert nimmt die Absorption an diesen Stellen ab und das gesamte Spektrum wird breiter. Zwischen 800 nm und 300 nm ist die Absorption mehr oder weniger konstant, bevor sie stark ansteigt^[164].

In Abbildung 7.13 ist das Gasphasendissoziationsspektrum von KR^{2-} gezeigt. Es wurde von Manuel Link an der „Mobil 2“ aufgenommen. Unterhalb von 600 nm steigt die Absorption langsam und ab 400 nm sehr schnell an. Die Laserabhängigkeit (s. Anhang) zeigte, dass es sich über den gesamten Bereich um eine Zweiphotonenabsorption handelt. Ein Photon reicht nicht aus, um das Ion zu dissoziieren oder um ein Elektron zu entfernen. Eine Feinstruktur ist nicht zu erkennen. Es sei angemerkt, dass das Spektrum nicht die Isomerisierung widerspiegelt, sondern nur Dissoziation und Elektronenverlust. Diese Messungen sind in Übereinstimmung mit der Literatur^[165]. Entsprechende Gasphasenabsorptionsspektren von KR^{2-} für die Isomerisierung wurden in der Gruppe von Bieske aufgenommen^[27]. Nach der Elektrosprayionisation wurden die Ionen mit 532 nm bestrahlt und die verschiedenen Isomere per Ionenmobilität voneinander getrennt. Anschließend wurden sie mit einem durchstimmbaren Laser im Bereich (250–650) nm ein weiteres Mal bestrahlt. Über eine zweite, folgende Driftzelle konnte die Ausbeute der entstandenen Isomere bestimmt werden. Die so erhaltenen Absorptionsspektren zeigen für jedes Isomer zwei Maxima, einmal im Bereich von (490–510) nm und einmal im Bereich von (290–330) nm. Sie entsprechen damit qualitativ dem Spektrum in Was-

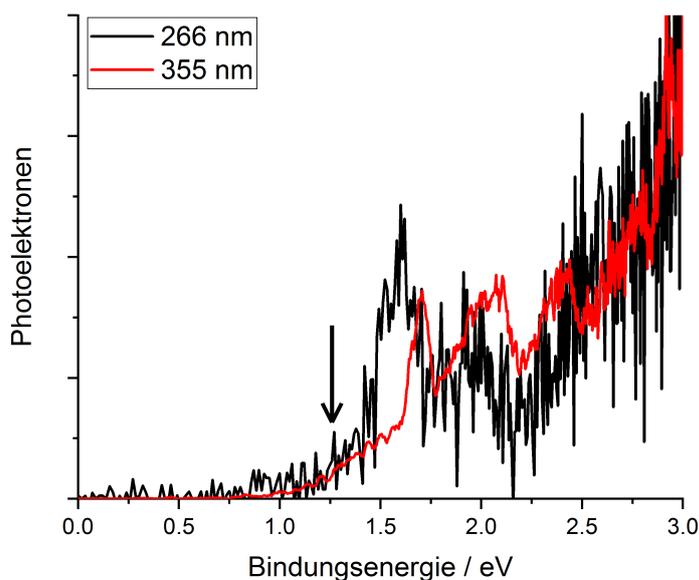


Abbildung 7.14: Photoelektronenspektren von KR^{2-} aufgenommen an der Mobil 2 bei 355 nm und 266 nm. Die Bindungsenergie beträgt $(1,25 \pm 0,1)$ eV.

ser bei hohen pH-Werten. In dieser Arbeit wurde auch gezeigt, dass eine thermische Reaktion nur in Richtung *trans*-Form möglich ist, also nur in Richtung der energetisch stabileren Form.

Kongorot (Carl Roth GmbH) wurde in Wasser/ACN (4:1) gelöst. Stationäre Photoelektronenspektren wurden an der Mobil 2 in Zusammenarbeit mit Manuel Link und Kiara Maurer (Bachelorarbeit) aufgenommen. Aufnahmen mit dem fs-Laser im Bereich (250 – 350) nm waren aufgrund sehr niedriger Elektronenzahlen nicht möglich. Aufgenommen wurden Spektren bei 266 nm und 355 nm (s. Abbildung 7.14). Die Bindungsenergie des Dianions konnte so auf $(1,25 \pm 0,1)$ eV bestimmt werden. Eine Bestimmung der Coulombbarriere war wegen der stark ansteigenden Intensität im Bereich niedriger kinetischer Energien aufgrund der Jacobi-Transformation nicht möglich. Ein Tunnel-signal kann hier auch nicht identifiziert werden. Die Lebensdauer dieses Tunnelzustands müsste mehrere 100 μs lang sein, ansonsten wären die Experimente von Bieske nicht möglich gewesen^[27].

Vor den zeitaufgelösten Messungen wurden noch stationäre Photoelektronenspektren im sichtbaren Bereich mit dem fs-Laser aufgenommen. Die ansteigende Flanke bei allen Wellenlängen liegt bei ca. 0,5 eV. Das Maximum aller Peaks ist, ebenso wie die hochenergetische Flanke, entsprechend der Wellenlänge zu höheren kinetischen Energien verschoben. Ein Teil jedes einzelnen Spektrums muss Resultat einer Zweiphotonenabsorption sein. Ansonsten würden die hohen kinetischen Energien nicht erreicht werden. Laut Photodissoziationsmessung ist direktes Detachment im hier gemessenen Bereich nicht möglich. Aufgrund der niedrigen kinetischen Energien sieht es jedoch so aus, dass zumindest der linke Teil des Spektrums Resultat eines Ein-Photonen-Detachments ist.

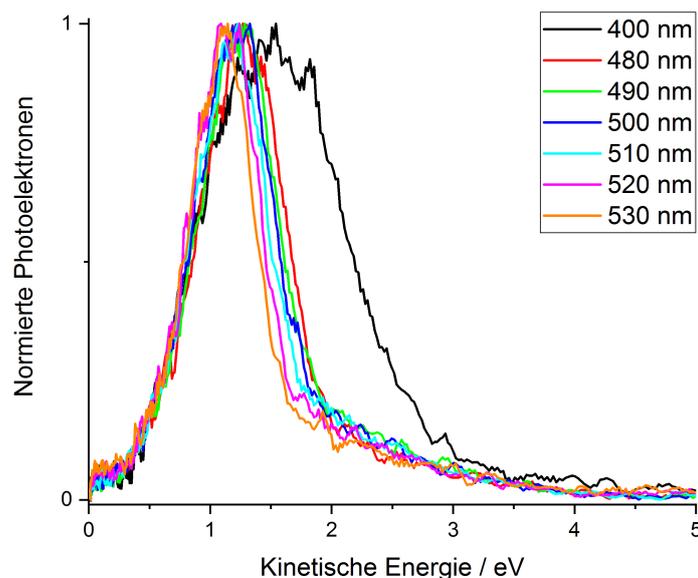


Abbildung 7.15: Photoelektronenspektren von KR^{2-} aufgenommen im sichtbaren Bereich zwischen 400 nm und 530 nm.

Ob es sich dabei um direktes Detachment oder um ein Tunnelsignal handelt, kann nicht spezifiziert werden. Warum hier ein Einphotonensignal beobachtet wird und bei der Photodissoziation nicht, könnte daran liegen, dass die Anzahl der Elektronen nach Detachment mit zwei Photonen deutlich höher ist. Um dies zu bestätigen, sind jedoch weitere Messungen notwendig.

Im Folgenden sollen nun die zeitaufgelösten Messungen vorgestellt werden. Als Anregungswellenlänge wurde 490 nm verwendet, zur Abfrage 800 nm im magischen Winkel. In Abbildung 7.16 links sind die Spektren vor und zum Zeitpunkt t_0 gezeigt. Das Transientensignal ist sehr breit und erstreckt sich von $(0,8 - 3,5)$ eV. Aufgrund der Breite wird angenommen, dass es nicht nur eine Abfrage mit einem, sondern auch mit zwei 800 nm Photonen gibt. Rechts ist das integrierte Transientensignal gegen die Verzögerungszeit aufgetragen. Die Anpassung mit Gleichung 4.3 ergibt einen monoexponentiellen Abfall mit einer Lebensdauer von (340 ± 10) fs. Sie ist damit im Bereich von den Azobenzolen. Auch hier dürfte der Übergang einer *trans*-Azo-Bindung in die *cis*-Form zu sehen sein. Wiederum ist es nicht möglich, den Endzustand zu beobachten. Deswegen wurde die Messung mit 400 nm als Abfragewellenlänge wiederholt.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.17 gezeigt. Es zeigt sich im Vergleich zur vorherigen Messung kein Unterschied. Die Breite des Transientensignals ist die gleiche, was die Vermutung über die Zweiphotonenabfrage bestätigt, auch die Lebensdauer ist mit (310 ± 20) fs nahezu identisch. Es gibt damit keinen Hinweis auf einen langlebigen Zustand. Da 400 nm ausreichen sollten, um ein Elektron direkt aus dem erreichten Zustand zu entfernen, wird vermutet, dass nach Absorption dieses 400 nm Photons eine weitere Isomerisierung folgt. Ob dabei eine Vor- oder Rück-Transformation stattfindet,

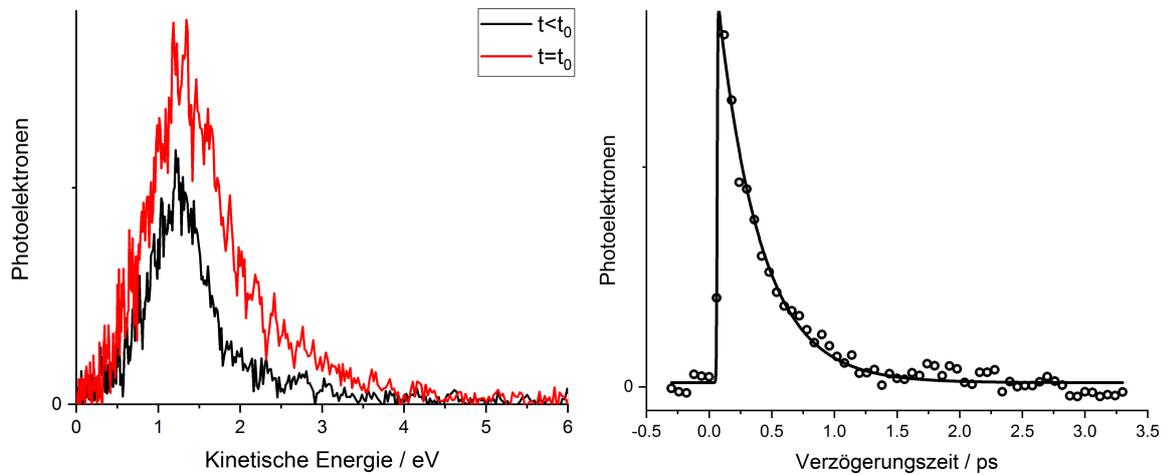


Abbildung 7.16: Zeitaufgelöste Pump-Probe-Photoelektronenmessung von KR^{2-} angeregt bei 490 nm und abgefragt mit 800 nm im magischen Winkel. Links: Entsprechende Spektren vor und zum Zeitpunkt t_0 . Rechts: Integriertes Transientensignal aufgetragen gegen die Verzögerungszeit. Die Lebensdauer des angeregten Zustands beträgt (340 ± 20) fs.

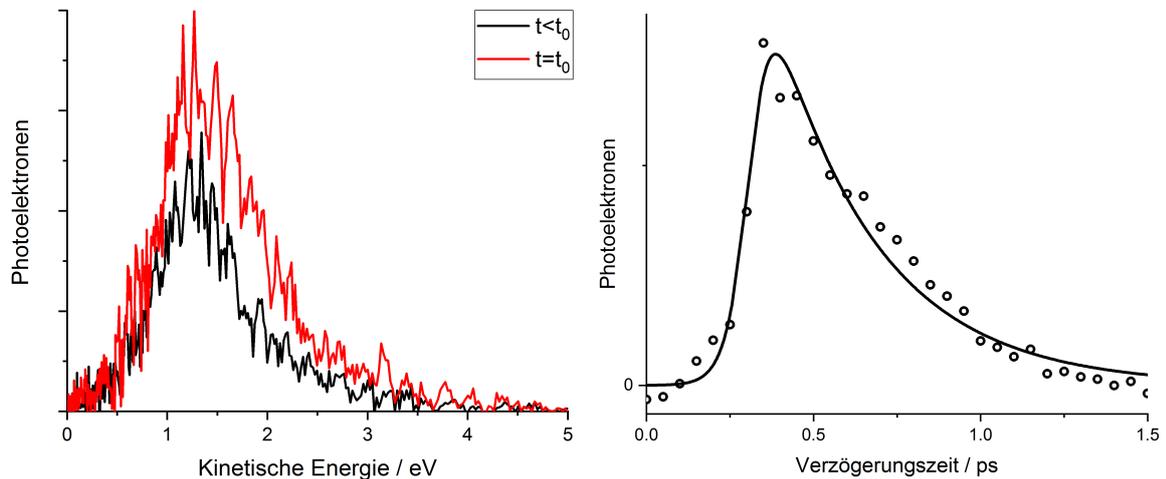


Abbildung 7.17: Zeitaufgelöste Pump-Probe-Photoelektronenmessung von KR^{2-} angeregt bei 490 nm und abgefragt mit 400 nm im magischen Winkel. Links: Entsprechende Spektren vor und zum Zeitpunkt t_0 . Rechts: Integriertes Transientensignal aufgetragen gegen die Verzögerungszeit. Die Lebensdauer des angeregten Zustands beträgt (310 ± 20) fs.

konnte nicht spezifiziert werden.

Im Gegensatz zu den Azobenzolen ist hier allerdings bewiesen, dass der ersten Photonabsorption eine Isomerisierung folgt. Mit den zeitaufgelösten Messungen konnte gezeigt werden, dass diese unter 400 fs nach Anregung stattfindet und somit genauso schnell wie bei anderen Azo-Verbindungen.

Leider war es auch bei KR^{2-} nicht möglich, weitere Rückschlüsse aus den zeitaufgelösten Messungen zu ziehen. Aber da die Lebensdauer des Dianions nach Isomerisierung lange genug ist, um Mobilitäten zu messen, würde auch hier eine Kombination aus Ionenmobilität und PES weitere Erkenntnisse liefern.

7.3 Zusammenfassung und Ausblick

Es konnte für zwei verschiedene in Gasphase isolierte, dianionische Azobenzole und für Kongorot gezeigt werden, dass die *trans* – *cis*-Isomerisierung von Azo-Bindungen nach Photoanregung in wenigen 100 fs erfolgt. Leider war es bei allen Verbindungen nicht möglich, die *cis*-Form über charakteristische Photoelektronen-Signaturen zu beobachten. Im Falle von $Azo1^{2-}$ konnte allerdings über die Winkelverteilung gezeigt werden, dass ein solcher Zustand existieren muss. Bei Kongorot ist dieser Zustand aus der Literatur bekannt^[27].

Bevor weitere Experimente mit zeitaufgelöster PES durchgeführt werden, sollten Versuche an einer Apparatur gemacht werden, die Ionenmobilität und stationäre PES vereint. Dadurch könnten die verschiedenen Isomere gezielt isoliert und anschließend spektroskopiert werden. Neben Elektronenbindungsenergien und Coulombbarrieren könnte so untersucht werden, ob Azo-Photoschalter eine Isomerisierung zeigen, wenn sie mit einem Photon bestrahlt werden, dessen Energie auch für direktes Detachment ausreicht. Dies wäre analog zum Beispiel der Dianionen der Fl-Derivate, die bei Bestrahlung mit Photonen hoher Energie sowohl direktes Detachment als auch Tunnelemission zeigen. Eine Kombination aus Ionenmobilität und zeitaufgelöster PES wäre prinzipiell auch möglich, allerdings müsste das Experiment speziell darauf ausgerichtet sein, da die Pulsrepetitionrate von Femtosekundenlasern üblicherweise im Bereich von 1 kHz sind und Ionenmobilität normalerweise bei einer Frequenz unter 50 Hz gemessen wird.

Neben diesen Versuchen wären natürlich auch Versuche an Monoanionen interessant, wobei noch mehr Photonenenergie vonnöten ist, um ein Elektron zu entfernen. Dies kann vor allem nach Isomerisierung problematisch sein, da der erreichte Zustand laut den Messungen an den Dianionen energetisch sehr tief liegt.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Photophysik von verschiedenen einfach und mehrfach negative Anionen in der Gasphase nach Anregung im sichtbaren oder UV-Bereich mit stationärer und zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie untersucht. Ein besonderes Augenmerk lag hier auf der vollständigen Inbetriebnahme eines neuen passiven Lasersystems TOPAS-Prime der Firma Light Conversion. Damit war die Anregung und Abfrage in einem großen Wellenlängenbereich möglich. So konnten z. B. Fluorescein-Derivate gezielt in ihren S_1 -Zustand angeregt werden. Die gezielte Untersuchung von Mitgliedern dieser Molekülklasse war auch ein großer Teil dieser Arbeit. Dabei wurden systematisch die Mono- und Dianionen einer Reihe von halogensubstituierten Fluorescein-Derivaten sowohl stationär als auch zeitaufgelöst gemessen. Dabei zeigte sich, dass die Libration des Phenylrings den Ionisationsquerschnitt beeinflusst, was zu einer Oszillation im Transientensignal führt. Die Librationsperiode hängt dabei sowohl von der Ladung als auch vom Halogen ab. Für die Dianionen von Fluorescein und TCF konnte eine derartige Libration nicht beobachtet werden, da die Lebensdauer des angeregten Zustands zu kurz war. Die Dianionen zeigten aufgrund ihrer repulsiven Coulombbarriere nach Photoanregung eine verzögerte Tunnelemission auf einer Piko-sekunden-Zeitskala. Die Einführung von ein oder zwei Nitro-Gruppen bei EoB2 und EoB3 unterdrückte diese Tunnelemission bis um zu einem Faktor von 10 und erhöhte damit auch die Lebensdauer des ersten angeregten Zustands.

Eine besondere Rolle bei den Fluorescein-Derivaten nimmt das Bengalrosa ein. Bei dem Dianion war es erstmals möglich, ultraschnelle Dynamiken nach Photoanregung in einen quasi ungebundenen Zustand zu beobachten. Unabhängig von den Anregungswellenlängen im Bereich von 490 – 555 nm konnte hier ein ultraschnelles Intersystem-Crossing innerhalb weniger 100 fs beobachtet werden. Auch die Lebensdauer des so erreichten Triplets war aufgrund von Auto- bzw. Tunnelemission nur ca. 1 ps. Dabei zeigten sowohl der Singulett als auch der Triplet die, für die anderen Fluorescein-Derivate schon vorher beobachtete, Libration des Phenylrings. Die entsprechend oszillierenden Transienten waren jedoch außer Phase, was die Annahme von ISC bekräftigte. Bei den Monoanionen konnte ein Übergang in den Triplet nicht beobachtet bzw. bestätigt werden. Allerdings wurde hier gezeigt, dass die Librationsperiode abhängig vom Gegenion an der Phenyl-Gruppe ist. In wässriger Lösung zeigt Bengalrosa ISC in unter 100 ps. Es zeigt sich also, dass bei Bengalrosa die Photophysik stark von der Umgebung

und der Ladung abhängt.

Ebenso wie Bengalrosa-Dianionen zeigen auch Multianionen von ligandenstabilisierten Silber-Clustern besondere photophysikalische Eigenschaften. Grund hierfür sind wieder die zusätzlichen Ladungen. Diese sind in sogenannten Superatom-Orbitalen des Cluster-Kerns lokalisiert. Bei Absorption eines Photons werden viele verschiedene HOMO-LUMO-Übergänge dieser Superatom-Orbitale mit Ladungstransfer-Charakter angeregt. In dieser Arbeit wurden die zwei Cluster $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ und $[\text{Ag}_{44}(\text{FTP})_{30}]^{4-}$ untersucht. Sie unterscheiden sich sowohl in der Anzahl der Atome (Größe), im Ladungszustand und den Liganden. Trotzdem zeigen beide nach Photoanregung unabhängig von der Anregungswellenlänge ultraschnelles ISC. Dies waren die ersten Messungen mit zeitaufgelöster PES an mehrfach geladenen ligandenstabilisierten Münzmetall-Clustern. Ob derartig schnelles ISC eine generelle Eigenschaft solcher ligandenstabilisierter Silbercluster im Größenbereich unter 100 Silber-Atomen ist, müssen zukünftige Messungen zeigen. Dabei wird die zukünftige Herausforderung darin liegen, eine möglichst homologe Reihe zu untersuchender Cluster darzustellen, die sich bei festgehaltenem Ladungszustand und Ligandentyp nur in der Nuklearität des Metallcluster-Kerns unterscheiden. Generell werden solche Experimente durch die Stabilität dieser Cluster in Lösung und in Gasphase vor allem unter O_2 -Einfluss erschwert. Hier gilt es neue Ansätze wie Proben transfer und ESI unter Schutzgas zu finden. Ein weiteres Augenmerk bei zukünftigen Experimenten sollte auf ESETD liegen. Trotz der vorhandenen repulsiven Coulombbarriere konnte bis jetzt bei solchen Clustern noch keine Tunnelemission aus einem angeregten Zustand beobachtet werden. Evtl. müssen hierfür Liganden verwendet werden, die auch lokalisierte negative Ladungen tragen können.

Abschließend wurden zweifach negativ geladene Azo-Photoschalter untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass sowohl die Azobenzole Azo1 und Azo2 als auch Kongorot nach Photoanregung innerhalb einer Pikosekunde eine *trans* – *cis*-Isomerisierung zeigen. Im Falle von Azo1 war die Möglichkeit die Winkelverteilung der Photoelektronen zu bestimmen von Vorteil. Dadurch konnte gezeigt werden, dass es nach anfänglicher Ausrichtung entlang ihres Übergangsdipolmoments eine Tunnelemission aus einem langlebigen Zustand gibt. Da sich bei der Isomerisierung von Azo-Verbindungen der Ionenquerschnitt ändert, dürfte bei zukünftigen Messungen vermehrt die Kombination aus Ionenmobilität und Photoelektronenspektroskopie zum Einsatz kommen. Dadurch könnten die einzelnen Isomere gezielt isoliert werden, um sie anschließend zu spektroskopieren. Eine Kombination aus Ionenmobilität und zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie dürfte sich als schwieriger erweisen, da die Repetitionsrate des hier genutzten Femtosekundenlaser-Systems um mindestens Faktor 20 höher ist als die typischen Wiederholungsraten von Ionenmobilitätsmessungen (sowohl auf Driftrohr wie auch auf TIMS-Basis), wodurch sich die Messzeit um den gleichen Faktor erhöht. Leider konnte in der gesamten Arbeit nur bei den Azobenzolen das VMI-Setup gezielt

genutzt werden. Das lag zum Teil an der Auswahl der zu untersuchenden Ionen. In geeigneten Fällen erlauben Messungen der Winkelverteilung zusätzliche Informationen, um die erhaltenen Photoelektronenspektren zu analysieren. Bezüglich der Optimierung des experimentellen Aufbaus sollte zukünftig ein spezielles Augenmerk auf die Quellregion gelegt werden. Mit dem derzeitigen Aufbau werden die erzeugten Ionen im Ionentrichter stark erhitzt, wodurch diese teilweise schon dissoziieren bevor die Abzugsregion des Flugzeitmassenspektrometers erreicht ist. Hinzu kommt, dass die Transmissions-effizienz des Ionentrichters bei hohen Masse-zu-Ladungs-Verhältnissen nachlässt. Eine Verbesserung beider Aspekte in einer neu zu konzipierenden ESI-Ionenquelle würde es erlauben, weitere ligandenstabilisierte Cluster zu untersuchen, da es vor allem bei diesen erhebliche Probleme mit Stärke und Konstanz des Ionensignals gab.

Anhang

Experimenteller Aufbau

Tabelle A.1: Output-Energien des TOPAS für verschiedene Mischprozesse bei einer Pump-Energie von 3,3 mJ mit 800 nm.

Wellenlänge [nm]	Energie / μJ	Mischprozess
1300 + 2080	700	Signal u. Idler
650	175	SHS
580	130	SFI
490	170	SFS
325	23,0	FHS
290	14,0	SHSFI
250	12,5	SHSFS

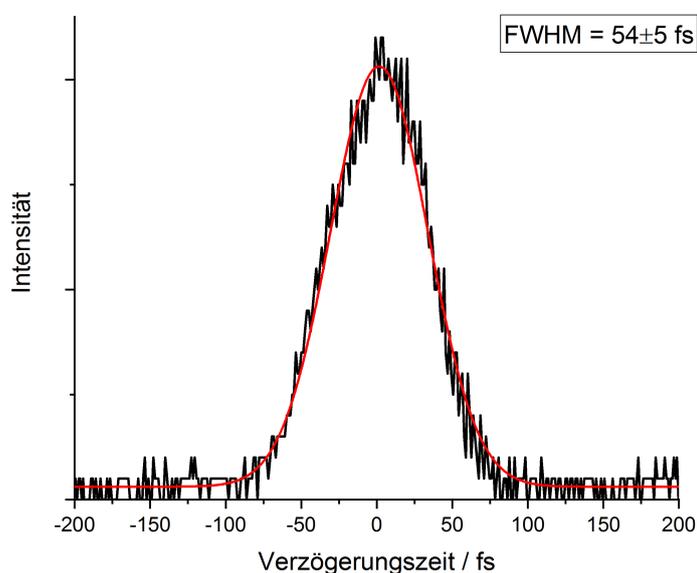


Abbildung A.1: Autokorrelationsmessung vom 490 nm SFS Output des TOPAS. Die Halbwertsbreite des einzelnen Pulses beträgt (54 ± 5) fs.

Fluorescein-Derivate

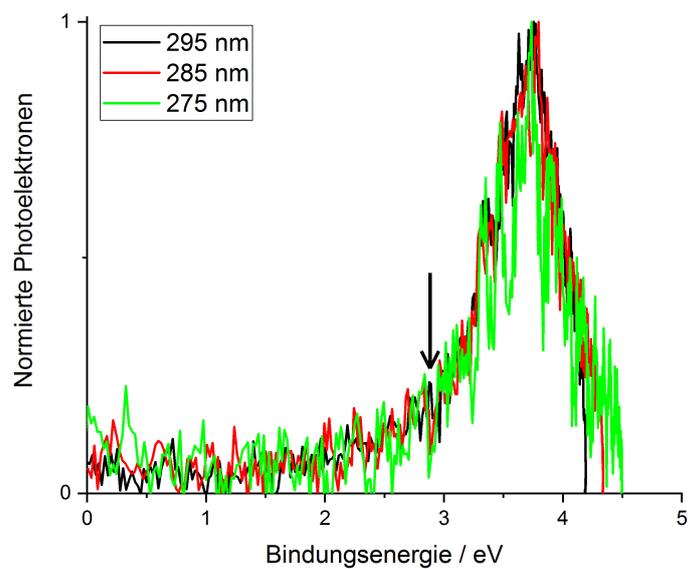


Abbildung A.2: Stationäre Photoelektronenspektren von Fl^- aufgetragen gegen die Bindungsenergie. Diese wurde auf einen Wert von $(2,9 \pm 0,1)$ eV bestimmt.

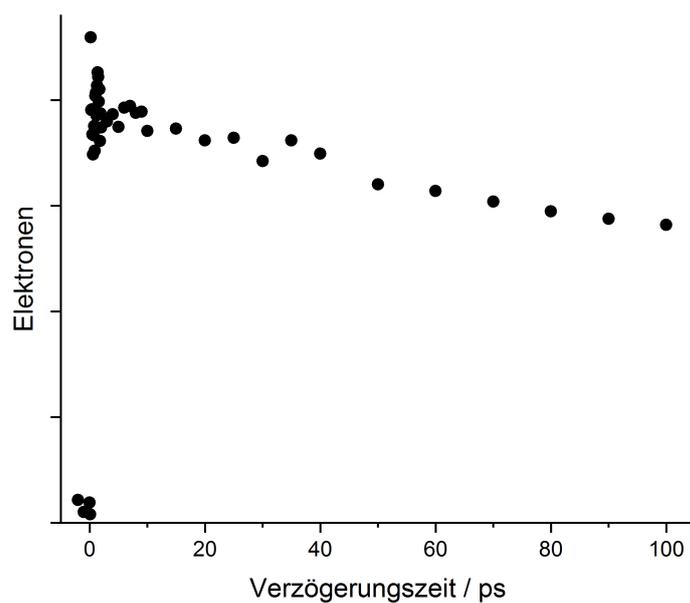


Abbildung A.3: TFF^- (490 + 400) nm Pump-Probe-PES Langzeitmessung im magischen Winkel.

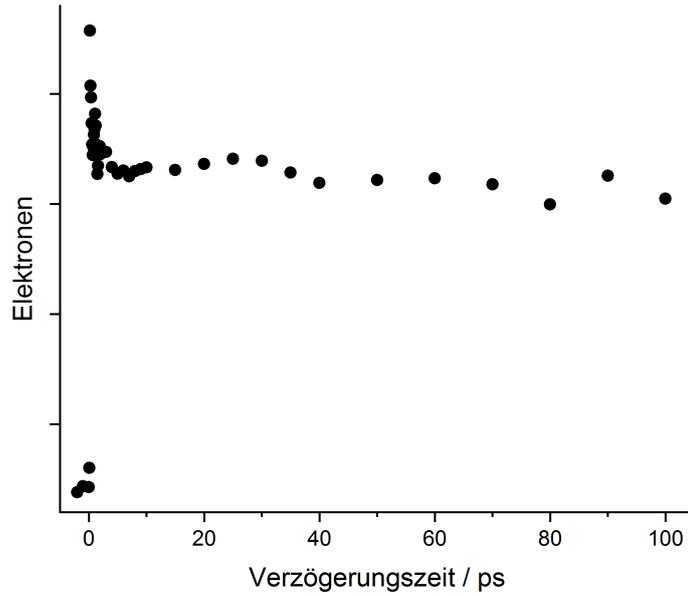


Abbildung A.4: TFF⁻ (495 + 400) nm Pump-Probe-PES Langzeitmessung im magischen Winkel.

Tabelle A.2: Die Anregungsenergien E_{exc} der vier niedrigsten berechneten Singulett- und Triplett-Zustände von BR²⁻ (s. auch Abbildung 5.33).

Anregung	E_{exc} (Singulett)	Oszillatorstärke ($S_0 \rightarrow S_n$)	E_{exc} (Triplett)
1	2,70	0,3971	1,61
2	2,84	0,2560	2,64
3	2,86	0,0004	2,78
4	3,17	0,0033	2,83

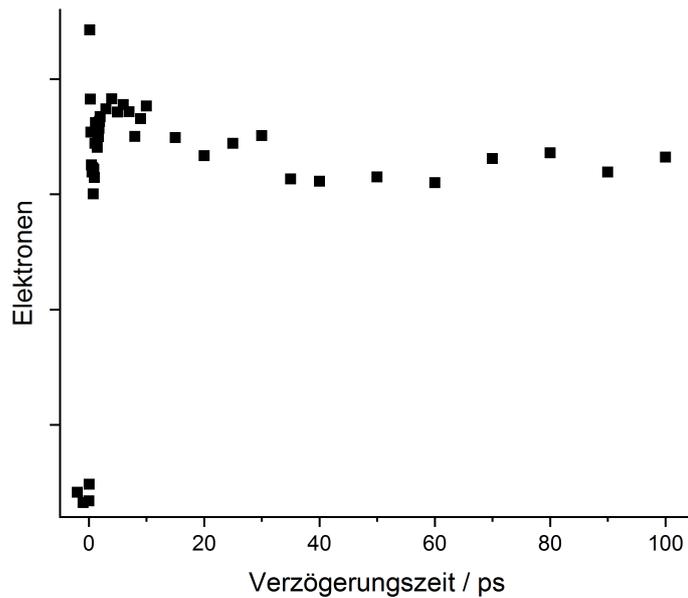


Abbildung A.5: EoY⁻ (495 + 400) nm Pump-Probe-PES Langzeitmessung im magischen Winkel.

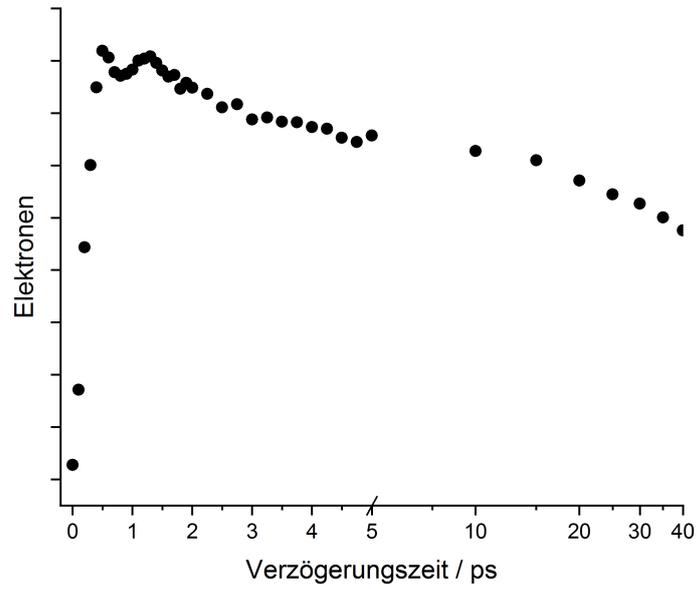


Abbildung A.6: EoY^- (510 + 800) nm Pump-Probe-PES Langzeitmessung im magischen Winkel.

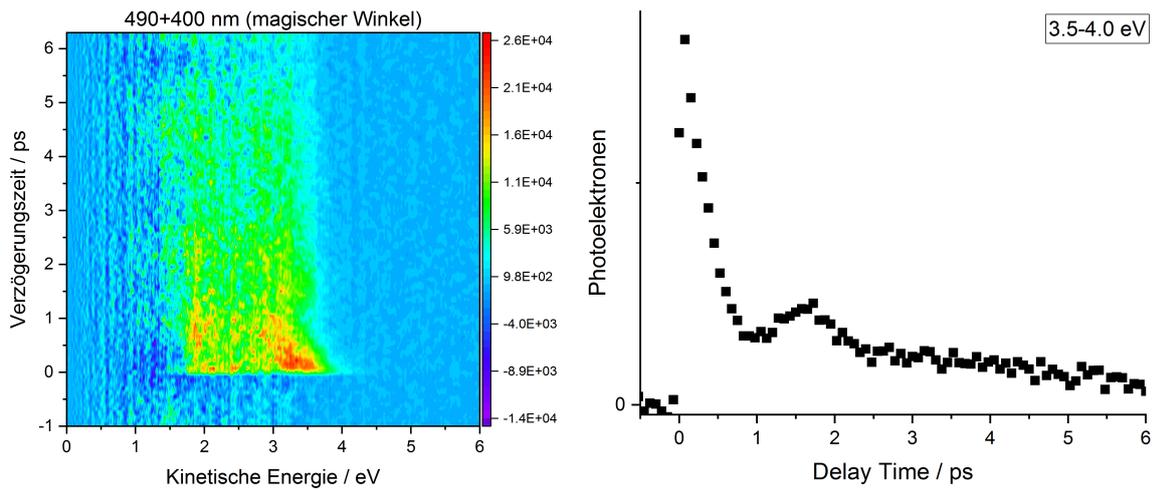


Abbildung A.7: Kontur-Diagramm von BR^{2-} bei (490 + 400) nm mit integriertem Zeitverlauf des zweiten Transeintenssignals von (3,5 – 4,0) eV.

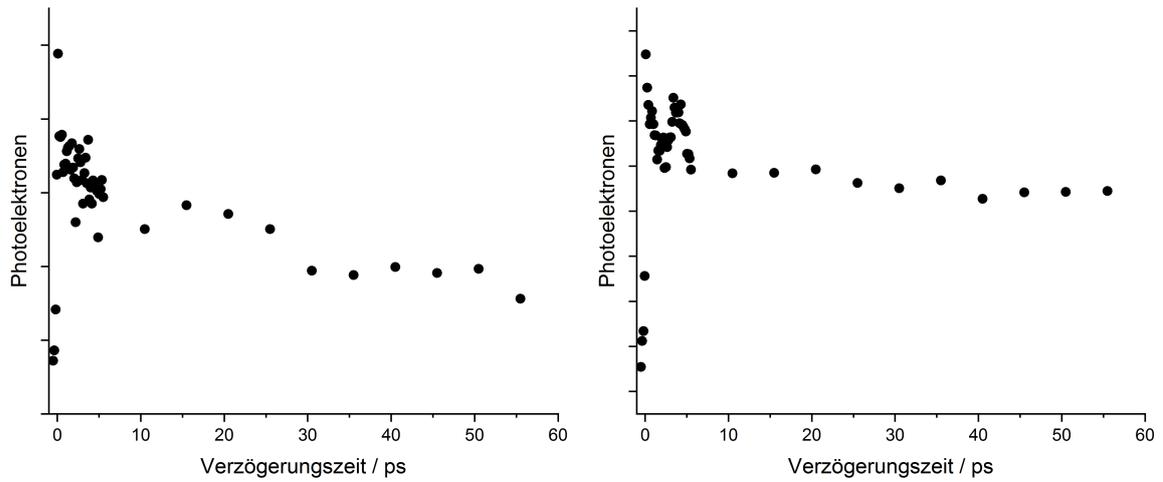


Abbildung A.8: Zeitlicher Verlauf des Transientensignals von HBR^- und NaBR^- nach Anregung mit 490 nm und Abfrage mit 400 nm.

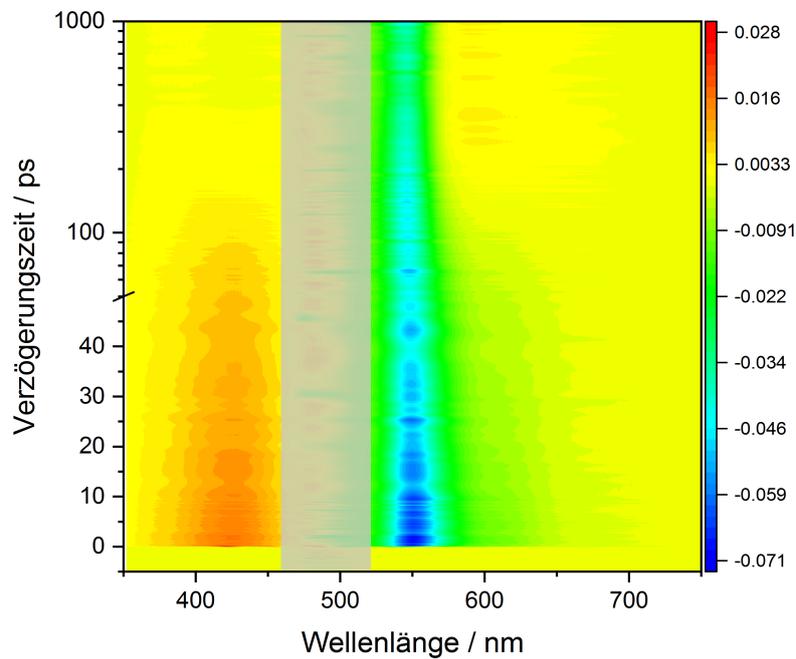


Abbildung A.9: Kontur-Diagramm der transienten Absorptionsmessung von Bengalrosa in wässriger Lösung ($\text{pH} = 12$) nach Anregung mit 490 nm ($\text{OD}_{490} = 0,05$). Aufgenommen von Pascal Rauthe (KIT, IPC, AG Unterreiner).

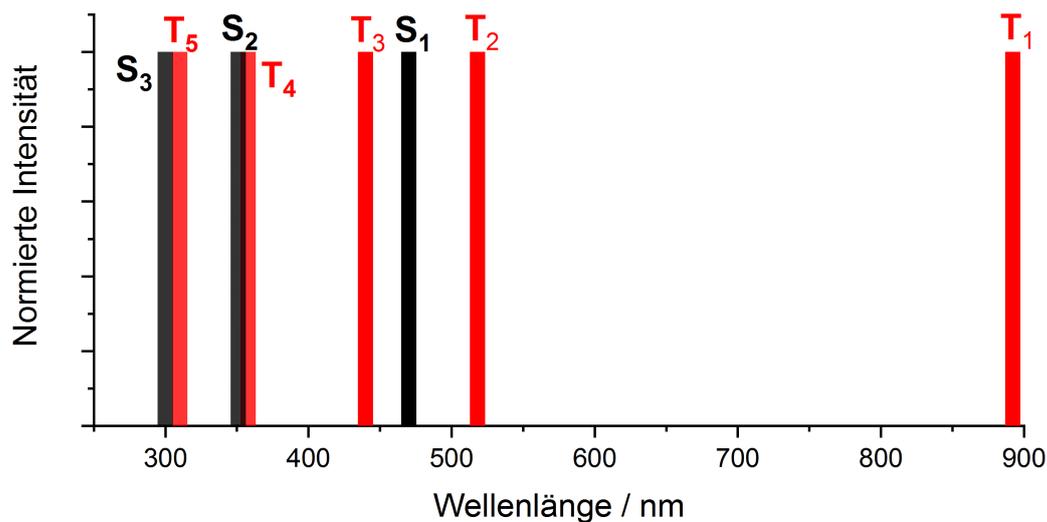


Abbildung A.10: Mit TDDFT berechnete energetische Lage der angeregten Zustände von HBR⁻. Die Peaks entsprechen dem energetischen Unterschied (in Wellenlängen) zwischen S₀ und den entsprechenden angeregten Singulett und Triplett-Zuständen. Hier gibt es kaum eine Überlappung zwischen S₁ und T₁ sowie T₂.

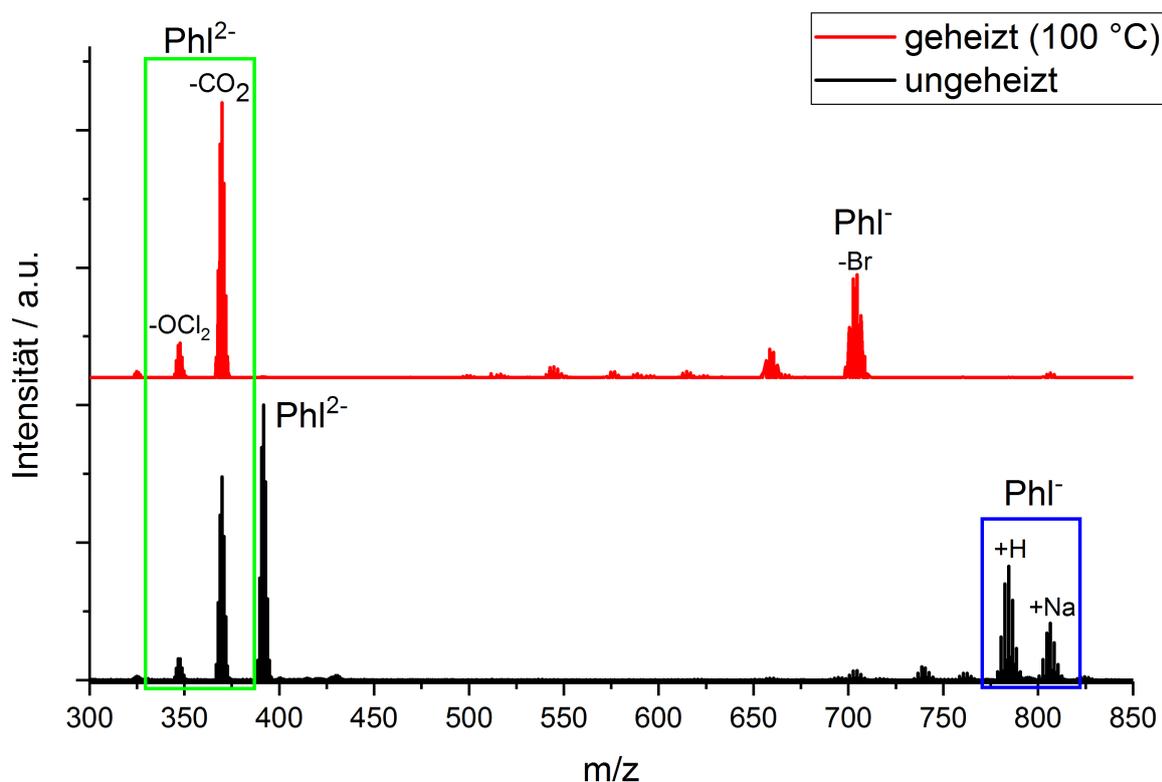


Abbildung A.11: Orbitrap-Massenspektrum von Phloxin (Cayman Chemical Company) (4,5,6,7-Tetrachlor-2',4',5',7'-tetrabromfluorescein). Gesprüht aus Methanol:Wasser (4:1). Geheizt wurde die Desolvatationskapillare der Orbitrap.

Silber-Nano-Cluster

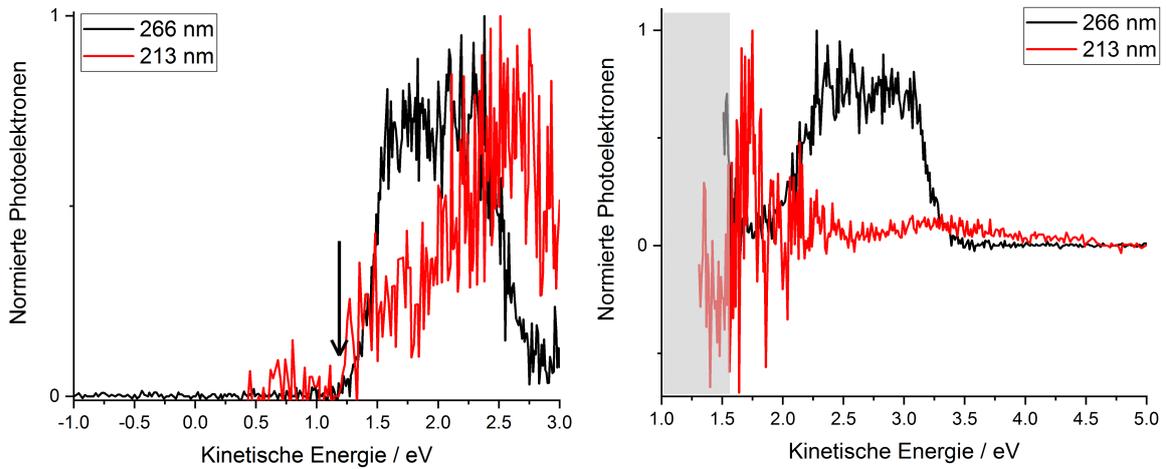


Abbildung A.12: Stationäre Einphotoelektronenspektren von $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ im UV-Bereich gemessen an der Mobil 2.

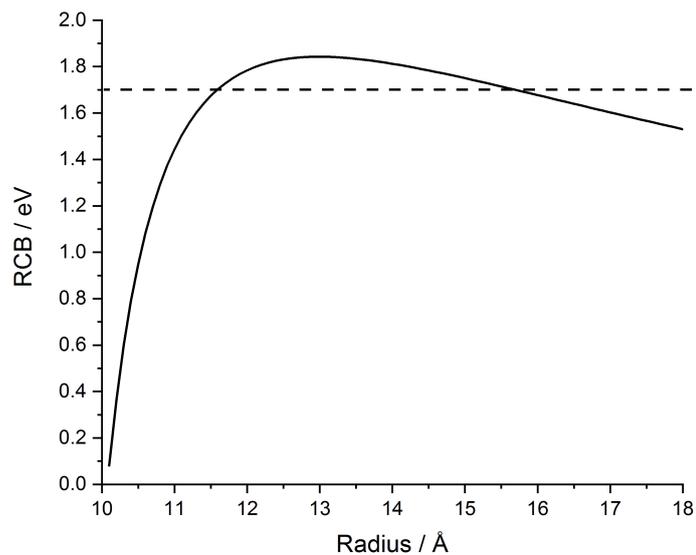


Abbildung A.13: Abschätzung der RCB für $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ nach Gleichung 5 aus [152]. Beispielhaft für eine Ladungsverteilung über den ganzen Cluster mit einem Radius von 9,1 Å. Die gestrichelte Linie zeigt, an welchen Punkten die gemessene Coulombbarrierenhöhe von 1,7 eV erreicht werden würde.

Azo-Photoschalter

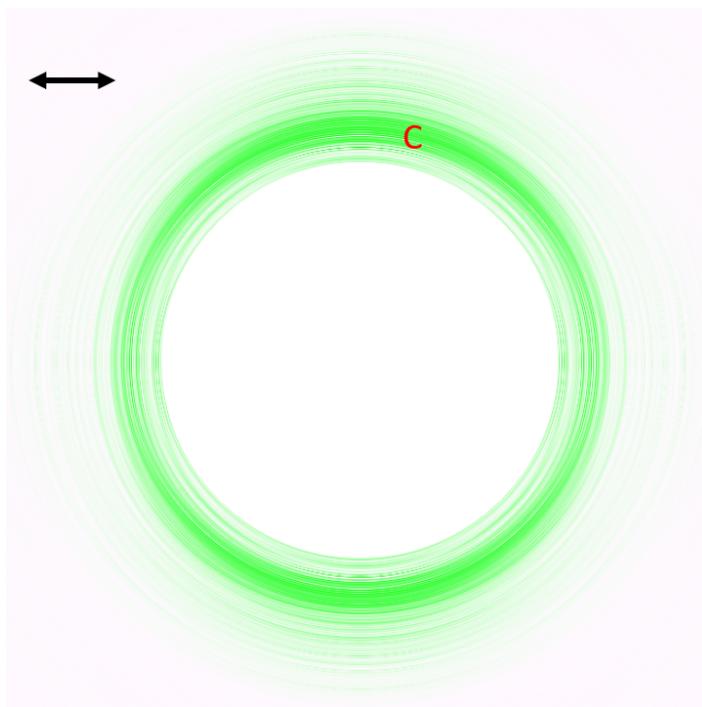


Abbildung A.14: Azo1²: Zweidimensionale Darstellung zum Zeitpunkt $t = t_0$ des Pump-Probe-Experimentes ((400 + 800) nm) in Falschfarben aus Abbildung 7.5. Der Tunnelpeak wurde überdeckt, um das Transientensignal (C) besser ersichtlich zu machen. Die Winkelverteilung ist anisotrop mit einem β_2 -Wert von $-0,3 \pm 0,1$.

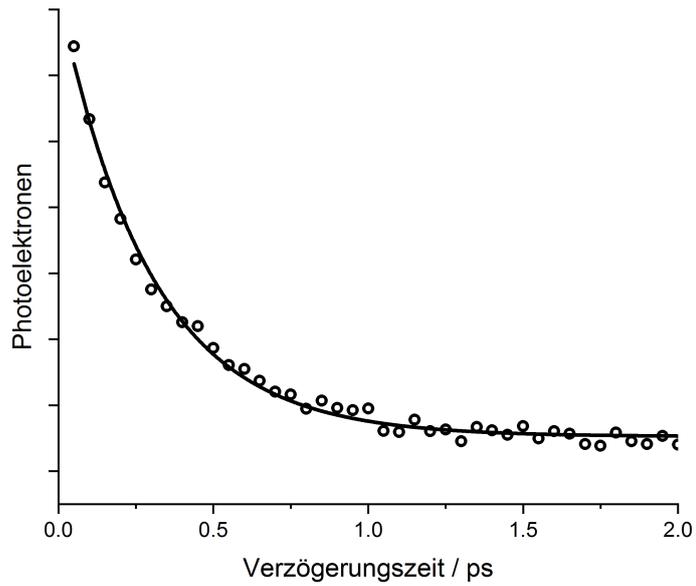


Abbildung A.15: Ergebnis der zeitaufgelösten Pump-Probe-Photoelektronenmessung von Azo1²⁻ angeregt bei 325 nm und abgefragt mit 800 nm im magischen Winkel. Es ergibt sich eine Lebensdauer von (310 ± 20) fs.

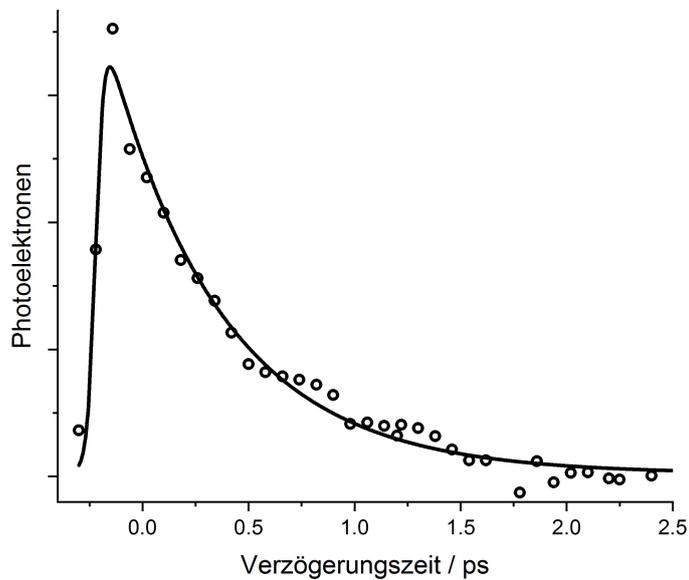


Abbildung A.16: Ergebnis der zeitaufgelösten Pump-Probe-Photoelektronenmessung von Azo2²⁻ angeregt bei 400 nm und abgefragt mit 490 nm im magischen Winkel. Es ergibt sich eine Lebensdauer von (530 ± 30) fs.

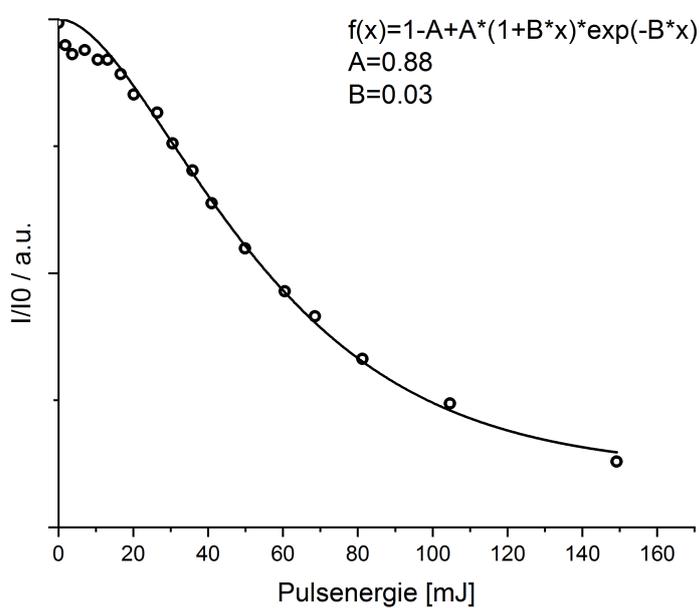


Abbildung A.17: Zugehörige Laserleistungsabhängigkeitsmessung von KR^{2-} bei 450 nm zum Absorptionsspektrum in Abbildung 7.13. Für die Herleitung der Anpassungsfunktion siehe [74].

Abkürzungsverzeichnis

ACN	Acetonitril
ADE	Adiabatische Detachmentenergie
Azo1	4,4'-Dicarboxyazobenzol
Azo2	4,4'-Bis(4-carboxyphenyl)-Azobenzol
BBO	β -Bariumborat
BDSZ	Dinatriumphenyldibenzimidazol-Tetrasulfonat
BDT	1,3-Benzoldithiolat
BR	Bengalrosa
CCD	Charged-Coupled Device
CPA	Chirped Pulse Amplification
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DFM	Differenz-Frequenz-Mischen
DMF	Dimethylformamid
EoB2	2',7'-dinitro-4',5'-Dibromofluorescein
EoB3	2'-nitro-4',5',7'-Tribromofluorescein
EoY	Eosin Y
EryB	Erythrosin B
ESA	Excited State Absorption
ESETD	Excited State Electron Tunneling Detachment
ESI	Elektrospray-Ionisation
F	Fluoreszenz
F1	Fluorescein
FTP	4-Fluorthiophenolat
GSB	Ground State Bleaching
HGSA	Hot Ground State Absorption
IC	Internal Conversion
IMS	Ionenmobilitätsspektometrie
IP	Ionenpaket
IRF	Instrument Response Function
ISC	Intersystem Crossing
IVR	Intramolecular Vibrational Redistribution
KR	Kongorot

Anhang

LBO	Lithiumtriborat
LM	Lösungsmittel
MeOH	Methanol
MCP	Micro-Channel Plate
NOPA	nicht-kollinearen optisch parametrischen Verstärker
OD	Optische Dichte
OPA	optisch parametrischen Verstärker
P	Phosphoreszenz
PES	Photoelektronenspektroskopie
PhI	Phloxin
POP	Polar-Onion-Peeling
RCB	repulsive Coulombbarriere
RISC	Reverse Intersystem Crossing
SE	Stimulierte Emission
SFM	Summen-Frequenz-Mischen
SG	Schrödingergleichung
SHG	Second Harmonic Generation
SPM	Selbstphasenmodulation
TCF	2',4',5',7'-Tetrachlorofluorescein
TFF	2',4',5',7'-Tetrafluorofluorescein
THG	Third Harmonic Generation
TNF	2',4',5',7'-Tetranitrofluorescein
TOF	Time-of-Flight-Massenspektrometer
TOPAS	Travelling-wave Optical Parametric Amplifier of Superfluorescence
TPP	Triphenylphosphin
VDE	Vertikale Detachmentenergie
VMI	Velocity-Map-Imaging
WLC	Weißlichtkontinuum

Abbildungsverzeichnis

2.1	Entfernen eines Elektrons aus einem Anion	4
2.2	Schematische Darstellung der RCB	6
2.3	Schematische Darstellung der Winkelverteilung	7
2.4	Prinzip der Pump-Probe-Photoelektronenspektroskopie	8
2.5	Jablonski-Diagramm	9
2.6	Beiträge zum transienten Absorptionsspektrum	13
3.1	Schematische Darstellung der Ionenstrahlapparatur	18
3.2	Schematische Darstellung der Elektrospray-Ionisation	19
3.3	Aufbau der Quellregion	21
3.4	Aufbau eines TOF nach Wiley-McLaren	22
3.5	Schematische Darstellung der Verstärkung in einem OPA	25
3.6	Schematisch überlagertes Foto des TOPAS Prime	26
3.7	Schematische Darstellung des Strahlengangs	27
3.8	Schematische Darstellung der Mobil 2	28
3.9	Schematische Aufbau der LTQ-Orbitrap	30
4.1	Triggerschema des Photoelektronenspektrometers	31
4.2	Schematische Darstellung einer Abel-Transformation	33
4.3	Erstellung der Spektren aus dem Querschnitt der Elektronenwolke	34
4.4	Kalibrierung des Flugzeitmassenspektrometers	36
4.5	Kalibrierung des VMI-Photoelektronenspektrometers	37
5.1	Allgemeine Struktur von Fluorescein und seinen Derivaten	39
5.2	Bild der verwendeten Fluorescein-Derivate in wässriger Lösung	41
5.3	Fl^- : (495 + 400) nm parallel und senkrecht	43
5.4	TFF^- : Pump-Probe-Photoelektronenmessung	45
5.5	TCF^- : Pump-Probe-Photoelektronenmessung	46
5.6	EoY^- : Pump-Probe-Photoelektronenmessung	47
5.7	Gleichgewichtsstruktur von Fl^- im Grundzustand und im ersten angeregten Zustand	49
5.8	TFF^{2-} : Bindungsenergie und RCB	51
5.9	TFF^{2-} : Pump-Probe-Photoelektronenmessung	52

5.10	TCF ²⁻ : Bindungsenergie und RCB	53
5.11	TCF ²⁻ : Pump-Probe-Photoelektronenmessung	53
5.12	EoY ²⁻ : Bindungsenergie und RCB	54
5.13	EoY ²⁻ : Pump-Probe-Photoelektronenmessung	55
5.14	EryB ²⁻ : Bindungsenergie und RCB	56
5.15	EryB ²⁻ : Pump-Probe-Photoelektronenmessung	57
5.16	Orbitrap-Massenspektrum von Eosin B	59
5.17	EoB2 ²⁻ : Bindungsenergie und RCB	60
5.18	EoB2 ²⁻ : Pump-Probe-Photoelektronenmessung	61
5.19	EoB3 ²⁻ : Bindungsenergie und RCB	62
5.20	EoB3 ²⁻ : Pump-Probe-Photoelektronenmessung	62
5.21	Energie-Diagramm Bengalrosa-Dianion	65
5.22	BR ²⁻ : Kontur-Diagramme des Transientensignals bei (490 + 800) nm .	66
5.23	BR ²⁻ : (490 + 800) nm Integrierte Intensitäten	67
5.24	BR ²⁻ : Zeitlicher Verlauf des Transientensignals bei (490 + 800) nm . .	68
5.25	BR ²⁻ : Pump-Probe-Messungen bei verschiedenen Wellenlängen	69
5.26	BR ²⁻ : Pump-Probe-Messungen (490 + 800) nm parallel und senkrecht .	71
5.27	BR ²⁻ : Jablonski-Diagramm	72
5.28	HBR ⁻ : Zeitlicher Verlauf des Transientensignals bei (490 + 400) nm . .	73
5.29	NaBR ⁻ : Zeitlicher Verlauf des Transientensignals bei (490 + 400) nm .	74
5.30	BR: Transiente Absorptionsspektren mit Abfrage im sichtbaren Bereich	76
5.31	BR: Einzeltransienten der transienten Absorptionsspektren im sichtbaren Bereich	76
5.32	BR: Transiente Absorptionsspektren mit Abfrage im NIR-Bereich	77
5.33	BR ²⁻ : Mit TDDFT berechnete energetische Lage der angeregten Zustände	78
6.1	Struktur von [Ag ₂₉ (BDT) ₁₂] ³⁻	84
6.2	Absorptions- und Emissionspektren von [Ag ₂₉ (BDT) ₁₂] ³⁻ in kondensierter Phase	85
6.3	Stationäre Photoelektronenspektren von [Ag ₂₉ (BDT) ₁₂] ³⁻ im UV-Bereich	86
6.4	Stationäre Photoelektronenspektren von [Ag ₂₉ (BDT) ₁₂] ³⁻ bei 490 nm .	89
6.5	[Ag ₂₉ (BDT) ₁₂] ³⁻ : Zeitlicher Verlauf des Transientensignals bei (490 + 800) nm	90
6.6	[Ag ₂₉ (BDT) ₁₂] ³⁻ : Globale Analyse des Transientensignals bei (490+800) nm	91
6.7	[Ag ₂₉ (BDT) ₁₂] ³⁻ : Zeitlicher Verlauf des Transientensignals bei 490 + 800 nm mit paralleler und senkrechter Polarisation	92
6.8	[Ag ₂₉ (BDT) ₁₂] ³⁻ : Zeitlicher Verlauf des Transientensignals bei 510 + 800 nm und 400 + 800 nm	93

6.9	$[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$: Jablonski-Diagramm	94
6.10	Struktur von $[\text{Ag}_{44}(\text{FTP})_{30}]^{4-}$	95
6.11	Absorptions- und Emissionsspektrum von $[\text{Ag}_{44}(\text{FTP})_{30}]^{4-}$	96
6.12	Stationäre Photoelektronenspektren von $[\text{Ag}_{44}(\text{FTP})_{30}]^{4-}$ im UV-Bereich	97
6.13	Stationäre Photoelektronenspektren von $[\text{Ag}_{44}(\text{FTP})_{30}]^{4-}$ zwischen 490 nm und 530 nm	98
6.14	$[\text{Ag}_{44}(\text{FTP})_{30}]^{4-}$: Zeitlicher Verlauf des Transientensignals nach Anre- gung mit 800 nm und Abfrage mit 400 nm und 490 nm	99
6.15	$[\text{Ag}_{44}(\text{FTP})_{30}]^{4-}$: Jablonski-Diagramm	101
7.1	Struktur von Azobenzol	104
7.2	Absorptionsspektren von Azo1 in wässriger Lösung	105
7.3	Azo1 ²⁻ : Stationäre Photoelektronenspektren im UV-Bereich	106
7.4	Azo1 ²⁻ : Stationäres Photoelektronenspektrum bei 400 nm mit VMI-Bild	106
7.5	Azo1 ²⁻ : Pump-Probe-Photoelektronenmessung bei (400 + 800) nm . . .	107
7.6	Azo1 ²⁻ : Pump-Probe-Photoelektronenmessung bei (400 + 490) nm . . .	109
7.7	Absorptionsspektren von Azo2	110
7.8	Azo2 ²⁻ : Stationäre Photoelektronenspektren im UV-Bereich	111
7.9	Azo2 ²⁻ : Stationäres Photoelektronenspektrum bei 400 nm und 490 nm mit VMI-Bild	111
7.10	Azo2 ²⁻ : Pump-Probe-Photoelektronenmessung bei (400 + 800) nm . . .	112
7.11	Mobilogramm von protoniertem Azo2 ⁻	113
7.12	Struktur von Kongorot	114
7.13	Gasphasendissoziationsspektrum von KR ²⁻	115
7.14	KR ²⁻ : Photoelektronenspektren im UV-Bereich	116
7.15	KR ²⁻ : Photoelektronenspektren im sichtbaren Bereich	117
7.16	KR ²⁻ : Pump-Probe-Photoelektronenmessung bei (490 + 800) nm	118
7.17	KR ²⁻ : Pump-Probe-Photoelektronenmessung bei (490 + 400) nm	118
A.1	Autokorrelationsmessung vom 490 nm SFS Output des TOPAS	125
A.2	Fl ⁻ : Bindungsenergie	126
A.3	TFF ⁻ : (490 + 400) nm Langzeitmessung	126
A.4	TCF ⁻ : (495 + 400) nm Langzeitmessung	127
A.5	EoY ⁻ : (495 + 400) nm Langzeitmessung	127
A.6	EoB3 ²⁻ : (510 + 800) nm Langzeitmessung	128
A.7	BR ²⁻ : Pump-Probe-Messung bei (490 + 400) nm	128
A.8	Zeitlicher Verlauf des Transientensignals von HBR ⁻ und NaBR ⁻	129
A.9	BR: Transiente Absorptionsmessung nach Anregung mit 490 nm	129
A.10	HBR ⁻ : Mit TDDFT berechnete energetische Lage der angeregten Zustände	130
A.11	Orbitrap-Massenspektrum von Phloxin	130

A.12 Photoelektronenspektren von $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ im UV gemessen an der Mobil 2	131
A.13 Abschätzung der Coulombbarriere für $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$	131
A.14 $\text{Azo}1^{2-}$: Zweidimensionale Darstellung der Elektronenwolke eine Pump-Probe-Experimentes	132
A.15 $\text{Azo}1^{2-}$: Pump-Probe-Photoelektronenmessung bei (325 + 800) nm . . .	133
A.16 $\text{Azo}2^{2-}$: Pump-Probe-Photoelektronenmessung bei (400 + 490) nm . . .	133
A.17 Laserleistungsabhängigkeitsmessung von KR^{2-} bei 450 nm	134

Tabellenverzeichnis

4.1	VMI-Kalibrierung	37
5.1	Eigenschaften von Fl-Derivaten in Wasser	40
5.2	Ergebnisse der Monoanionen der Fluorescein-Derivate	48
5.3	Zusammenfassung der Ergebnisse zu den Dianionen der Halogen-Derivate von Fluorescein	58
5.4	Ergebnisse von EoB2 und EoB3	63
6.1	Theoretische Bestimmung der Coulombbarriere von $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$.	88
6.2	Theoretische Bestimmung der Coulombbarriere von $[\text{Ag}_{44}(\text{FTP})_{30}]^{4-}$.	98
A.1	Output-Energien des TOPAS	125
A.2	Berechnete Anregungsenergien von BR^{2-}	127

Literatur

- [1] R. C. Dougherty, *J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 1896–1897.
- [2] M. K. Scheller, R. N. Compton, L. S. Cederbaum, *Science* **1995**, *270*, 1160–1166.
- [3] A. I. Boldyrev, M. Gutowski, J. Simons, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 497–502.
- [4] J. B. Fenn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3871–3894.
- [5] M. Yamashita, J. B. Fenn, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4451–4459.
- [6] M. Yamashita, J. B. Fenn, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4671–4675.
- [7] J. H. Gross, *Massenspektrometrie*, Springer, **2019**.
- [8] T. Rapps, R. Ahlrichs, E. Waladt, M. M. Kappes, D. Schooss, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6102–6105.
- [9] M. Kordel, D. Schooss, C. Neiss, L. Walter, M. M. Kappes, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 5509–5514.
- [10] U. Schwarz, M. Vonderach, M. Kappes, R. Kelting, K. Brendle, P. Weis, *Int. J. Mass Spectrom.* **2013**, *339*, 24–33.
- [11] A. P. Veenstra, L. Monzel, A. Baksi, J. Czekner, S. Lebedkin, E. K. Schneider, T. Pradeep, A.-N. Unterreiner, M. M. Kappes, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 2675–2681.
- [12] X.-B. Wang, C.-F. Ding, L.-S. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 3351.
- [13] L.-S. Wang, C.-F. Ding, X.-B. Wang, S. Barlow, *Rev. Sci. Instrum.* **1999**, *70*, 1957–1966.
- [14] P. D. Dau, H.-T. Liu, J.-P. Yang, M.-O. Winghart, T. J. Wolf, A.-N. Unterreiner, P. Weis, Y.-R. Miao, C.-G. Ning, M. M. Kappes, *Phys. Rev. A* **2012**, *85*, 064503.
- [15] Y. Tasaka, K. Nakamura, S. Malola, K. Hirata, K. Kim, K. Koyasu, H. Häkkinen, T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 3069–3074.
- [16] P. Weis, O. Hampe, S. Gilb, M. M. Kappes, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *321*, 426–432.
- [17] K. Arnold, T. S. Balaban, M. N. Blom, O. T. Ehrler, S. Gilb, O. Hampe, J. E. van Lier, J. M. Weber, M. M. Kappes, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 794–803.

- [18] M. N. Blom, O. Hampe, S. Gilb, P. Weis, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 3690–3697.
- [19] O. T. Ehrler, J.-P. Yang, A. B. Sugiharto, A. N. Unterreiner, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 184301.
- [20] D. A. Horke, A. S. Chatterley, J. R. Verlet, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 083003.
- [21] D. A. Horke, A. S. Chatterley, J. R. Verlet, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 084302.
- [22] P. Jäger, K. Brendle, U. Schwarz, M. Himmelsbach, M. K. Armbruster, K. Fink, P. Weis, M. M. Kappes, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 1167–1172.
- [23] D. A. Horke, A. S. Chatterley, J. N. Bull, J. R. Verlet, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 189–194.
- [24] M. H. Stockett, C. Kjær, S. Daly, E. J. Bieske, J. R. Verlet, S. B. Nielsen, J. N. Bull, *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124*, 8429–8438.
- [25] L. G. AbdulHalim, M. S. Bootharaju, Q. Tang, S. Del Gobbo, R. G. AbdulHalim, M. Eddaoudi, D.-e. Jiang, O. M. Bakr, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11970–11975.
- [26] H. Yang, Y. Wang, H. Huang, L. Gell, L. Lehtovaara, S. Malola, H. Häkkinen, N. Zheng, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1–8.
- [27] J. N. Bull, M. S. Scholz, E. Carrascosa, G. Da Silva, E. J. Bieske, *Phys. Rev. Lett.* **2018**, *120*, 223002.
- [28] H. D. Bandara, S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1809–1825.
- [29] E. Becquerel, *C. R. Acad. Sci.* **1839**, *9*, 561.
- [30] P. Lenard, *Ann. Phys.* **1900**, *306*, 486–507.
- [31] A. Einstein, *Ann. Phys.* **1905**, *4*, 132–148.
- [32] T. Koopmans, *Physica* **1934**, *1*, 104–113.
- [33] M.-O. Winghart, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), **2016**.
- [34] J. Franck, E. G. Dymond, *Trans. Faraday Society* **1926**, *21*, 536–542.
- [35] E. Condon, *Phys. Rev.* **1926**, *28*, 1182–1201.
- [36] E. U. Condon, *Phys. Rev.* **1928**, *32*, 858–872.
- [37] P. Peter Atkins, J. De Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, OUP Oxford, **2014**.
- [38] D. Khuseynov, C. C. Blackstone, L. M. Culberson, A. Sanov, *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 124312.
- [39] C. C. Blackstone, A. A. Wallace, A. Sanov, *Mol. Phys.* **2020**, *119*, e1831636.
- [40] Y. Liu, C. Ning, *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 144310.

- [41] J. Cooper, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 942–943.
- [42] S. Smith, G. Leuchs in *Advances in Atomic and Molecular Physics, Bd. 24*, Elsevier, **1988**, S. 157–221.
- [43] C. Lux, M. Wollenhaupt, C. Sarpe, T. Baumert, *ChemPhysChem.* **2015**, *16*, 115–137.
- [44] A. Dreuw, L. Cederbaum, *Phys. Rev. A* **2000**, *63*, 012501.
- [45] X.-P. Xing, X.-B. Wang, L.-S. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 083003.
- [46] X.-P. Xing, X.-B. Wang, L.-S. Wang, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 945–948.
- [47] C. W. West, J. N. Bull, D. A. Woods, J. R. Verlet, *Chem. Phys. Lett.* **2016**, *645*, 138–143.
- [48] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14–19.
- [49] I. Fischer, D. Villeneuve, M. J. Vrakking, A. Stolow, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 5566–5569.
- [50] P. Malý, J. Ravensbergen, J. T. Kennis, R. Van Grondelle, R. Croce, T. Mančal, B. Van Oort, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 1–7.
- [51] J. W. Hennel, J. Klinowski in *New Techniques in Solid-State NMR*, (Hrsg.: J. Klinowski), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2005**, S. 1–14.
- [52] S. Schott, A. Steinbacher, J. Buback, P. Nuernberger, T. Brixner, *J. Phys. B* **2014**, *47*, 124014.
- [53] C. Rullière, *Femtosecond Laser Pulses : Principles and Experiments*, 2. Auflage, Springer, New York, **2005**.
- [54] L. Bergmann, *Lehrbuch der Experimentalphysik; Band 3: Optik*, 10. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **2004**.
- [55] E. Hecht, *Optik*, Walter de Gruyter GmbH & Co KG, **2018**.
- [56] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, **2020**.
- [57] D. Strickland, G. Mourou, *Opt. Commun.* **1985**, *55*, 447–449.
- [58] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, **2017**.
- [59] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.
- [60] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.
- [61] M. Marques, A. Rubio, E. K. Gross, K. Burke, F. Nogueira, C. A. Ullrich, *Time-dependent density functional theory, Bd. 706*, Springer Science & Business Media, **2006**.
- [62] P. Elliott, F. Furche, K. Burke, *Rev. Comput. Chem.* **2009**, *26*, 91.

- [63] E. Runge, E. K. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 997.
- [64] O. T. Ehrler, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), **2006**.
- [65] A. Veenstra, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), **2017**.
- [66] L. Rayleigh, *Philos. Mag. Ser. 5* **1882**, *14*, 184–186.
- [67] P. Kebarle, U. H. Verkerk, *Mass Spectrom. Rev.* **2009**, *28*, 898–917.
- [68] M. Wilm, M. Mann, *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 1–8.
- [69] W. Wiley, I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* **1955**, *26*, 1150–1157.
- [70] A. T. Eppink, D. H. Parker, *Rev. Sci. Instrum.* **1997**, *68*, 3477–3484.
- [71] TOPAS Prime User’s Manual, Light Conversion, Keramiku st. 2B, LT-10233 Vilnius, Lithuania.
- [72] M. Link, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), **2020**.
- [73] M. Vonderach, O. T. Ehrler, P. Weis, M. M. Kappes, *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 1108–1115.
- [74] K. Brendle, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), **2019**.
- [75] C. Schweigert, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), **2018**.
- [76] N. Michenfelder, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), **2020**.
- [77] LTQ Orbitrap XL ETD Hardware Manual, Thermo Fisher Scientific, Hanna-Kunath-Straße 11, 28199 Bremen, Deutschland.
- [78] A. Makarov, E. Denisov, A. Kholomeev, W. Balschun, O. Lange, K. Strupat, S. Horning, *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 2113–2120.
- [79] G. Roberts, J. Nixon, J. Lecointre, E. Wrede, J. Verlet, *Rev. Sci. Instrum.* **2009**, *80*, 053104.
- [80] B. J. Whitaker, *Imaging in Molecular Dynamics: Technology and Applications*, Cambridge University Press, **2003**.
- [81] B. Dick, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 570–580.
- [82] B. Dick, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 19499–19512.
- [83] V. Dribinski, A. Ossadtchi, V. A. Mandelshtam, H. Reisler, *Rev. Sci. Instrum.* **2002**, *73*, 2634–2642.
- [84] G. Puxty, M. Maeder, K. Hungerbühler, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2006**, *81*, 149–164.
- [85] J. J. Snellenburg, S. Laptinok, R. Seger, K. M. Mullen, I. H. M. van Stokkum, *J. Stat. Softw.* **2012**, *49*, 1–22.

- [86] J. M. Flanagan, Mass spectrometry calibration using homogeneously substituted fluorinated triazatriphosphorines, US Patent 5,872,357, **1999**.
- [87] M.-O. Winghart, J.-P. Yang, M. Kühn, A.-N. Unterreiner, T. J. Wolf, P. D. Dau, H.-T. Liu, D.-L. Huang, W. Klopper, L.-S. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 6726–6736.
- [88] A. Wollrab, Organische Chemie : Eine Einführung für Lehramts- und Nebenfachstudenten, Berlin, Heidelberg, **2014**.
- [89] N. Vodolazkaya, P. Shakhova, N. Mchedlov-Petrosyan, *Russ. J. Gen. Chem.* **2009**, *79*, 1437–1445.
- [90] N. Pietrancosta, A. Kessler, F.-C. Favre-Besse, N. Triballeau, T. Quentin, B. Giros, S. El Mestikawy, F. C. Acher, *Biorg. Med. Chem.* **2010**, *18*, 6922–6933.
- [91] M. M. Martin, *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *35*, 105–111.
- [92] J. Holmehave, S. K. Pedersen, H. H. Jensen, P. R. Ogilby, *Arkivoc* **2015**, *2015*, 52–64.
- [93] X.-F. Zhang, J. Zhang, L. Liu, *J. Fluoresc.* **2014**, *24*, 819–826.
- [94] G. Fleming, A. Knight, J. Morris, R. Morrison, G. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4306–4311.
- [95] P. Bowers, G. Porter, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1967**, *299*, 348–353.
- [96] A. Penzkofer, M. Simmel, D. Riedl, *J. Lumin.* **2012**, *132*, 1055–1062.
- [97] P. Fita, M. Fedoseeva, E. Vauthey, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 2465–2470.
- [98] L. Ludvíková, P. Friš, D. Heger, P. Šebej, J. Wirz, P. Klán, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 16266–16273.
- [99] TURBOMOLE V7.5.1 2021, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <https://www.turbomole.org>.
- [100] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1929**, *123*, 714–733.
- [101] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 385.
- [102] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
- [103] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [104] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9982–9985.
- [105] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [106] M. Häser, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 104–111.
- [107] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354.

- [108] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124.
- [109] P. Deglmann, K. May, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 103–107.
- [110] R. Bauernschmitt, M. Häser, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *264*, 573–578.
- [111] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1871**, *4*, 555–558.
- [112] G. Catapano, F. G. Sgulo, V. Seneca, G. Iorio, M. de Notaris, G. di Nuzzo, *Neurosurg. Rev.* **2019**, *42*, 309–318.
- [113] L. D. Lavis, *Annu. Rev. Biochem.* **2017**, *86*, 825–843.
- [114] H. Yao, J. D. Steill, J. Oomens, R. A. Jockusch, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 9739–9747.
- [115] P. D. McQueen, S. Sagoo, H. Yao, R. A. Jockusch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9193–9196.
- [116] M. Kordel, D. Schooss, C. Neiss, L. Walter, M. M. Kappes, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 5509–5514.
- [117] J.-F. Greisch, M. E. Harding, M. Kordel, W. Klopper, M. M. Kappes, D. Schooss, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 8162–8170.
- [118] H. Yao, R. A. Jockusch, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 1351–1359.
- [119] D. Imanbaew, M. F. Gelin, C. Riehn, *Struct. Dyn.* **2016**, *3*, 043211.
- [120] N. Borisevich, E. Khoroshilov, I. Kryukov, P. Kryukov, A. Sharkov, A. Blokhin, G. Tolstorozhev, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191*, 225–231.
- [121] J. Baskin, M. Chachisvilis, M. Gupta, A. Zewail, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 4158–4171.
- [122] A. Blokhin, M. Gelin, E. Khoroshilov, I. Kryukov, A. Sharkov, *Opt. Spectrosc.* **2003**, *95*, 346–352.
- [123] W.-C. Sun, K. R. Gee, D. H. Klaubert, R. P. Haugland, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6469–6475.
- [124] J. M. Kolthoff, L. H. van Berk, *Z. Anal. Chem.* **1927**, *70*, 369–394.
- [125] S. Daly, A. Kulesza, G. Knight, L. MacAleese, R. Antoine, P. Dugourd, *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 3484–3490.
- [126] M. O. Winghart, J. P. Yang, M. Vonderach, A. N. Unterreiner, D. L. Huang, L. S. Wang, S. Kruppa, C. Riehn, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*.

- [127] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, Springer science & business media, **2013**.
- [128] D. Samoilov, V. Martynova, A. El'tsov, *Zh. Obshch. Khim.* **1999**, *69*, 1509–1519.
- [129] D. Samoilov, N. Mchedlov-Petrosyan, V. Martynova, A. El'tsov, *Russ. J. Gen. Chem.* **2000**, *70*, 1259–1271.
- [130] N. Rtishchev, D. Samoilov, V. Martynova, A. El'tsov, *Russ. J. Gen. Chem.* **2001**, *71*, 1467–1478.
- [131] N. O. Mchedlov-Petrossyan, N. A. Vodolazkaya, Y. N. Surov, D. V. Samoylov, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2005**, *61*, 2747–2760.
- [132] W. Alexander, *PT.* **2010**, *35*, 474–478.
- [133] C. R. Lambert, I. E. Kochevar, *Photochem. Photobiol.* **1997**, *66*, 15–25.
- [134] J. Larkin, W. Donaldson, T. Foster, R. Knox, *Chem. Phys.* **1999**, *244*, 319–330.
- [135] J. M. Larkin, W. R. Donaldson, R. S. Knox, T. H. Foster, *Photochem. Photobiol.* **2002**, *75*, 221–228.
- [136] W. Demtröder, *Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken*, Springer-Verlag, **2007**.
- [137] F. O. Koller, W. J. Schreier, T. E. Schrader, S. Malkmus, C. Schulz, S. Dietrich, K. Rück-Braun, M. Braun, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 210–214.
- [138] K. M. Siddiqui, G. Corthey, S. A. Hayes, A. Rossos, D. S. Badali, R. Xian, R. S. Murphy, B. J. Whitaker, R. D. Miller, *CrystEngComm* **2016**, *18*, 7212–7216.
- [139] M. Laue, A. Kauter, T. Hoffmann, L. Möller, J. Michel, A. Nitsche, *Sci. Rep.* **2021**, *11*, 1–11.
- [140] R. L. Whetten, J. T. Khoury, M. M. Alvarez, S. Murthy, I. Vezmar, Z. Wang, P. W. Stephens, C. L. Cleveland, W. Luedtke, U. Landman, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 428–433.
- [141] Y. Negishi, K. Nobusada, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5261–5270.
- [142] A. Desireddy, B. E. Conn, J. Guo, B. Yoon, R. N. Barnett, B. M. Monahan, K. Kirschbaum, W. P. Griffith, R. L. Whetten, U. Landman, *Nature* **2013**, *501*, 399–402.
- [143] X.-X. Yang, I. Issac, S. Lebedkin, M. Kühn, F. Weigend, D. Fenske, O. Fuhr, A. Eichhöfer, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11043–11045.
- [144] R. Juarez-Mosqueda, S. Malola, H. Häkkinen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 13868–13874.

- [145] X. Kang, X. Wei, S. Jin, Q. Yuan, X. Luan, Y. Pei, S. Wang, M. Zhu, R. Jin, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2019**, *116*, 18834–18840.
- [146] 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.
- [147] K. Hirata, K. Yamashita, S. Muramatsu, S. Takano, K. Ohshimo, T. Azuma, R. Nakanishi, T. Nagata, S. Yamazoe, K. Koyasu, T. Tsukuda, *Nanoscale* **2017**, *9*, 13409–13412.
- [148] K. Kim, K. Hirata, K. Nakamura, H. Kitazawa, S. Hayashi, K. Koyasu, T. Tsukuda, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 11763–11767.
- [149] K. Hirata, K. Kim, K. Nakamura, H. Kitazawa, S. Hayashi, K. Koyasu, T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 13174–13179.
- [150] G. Soldan, M. A. Aljuhani, M. S. Bootharaju, L. G. AbdulHalim, M. R. Parida, A.-H. Emwas, O. F. Mohammed, O. M. Bakr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5749–5753.
- [151] E. Khatun, A. Ghosh, P. Chakraborty, P. Singh, M. Bodiuzzaman, P. Ganesan, G. Nataranjan, J. Ghosh, S. K. Pal, T. Pradeep, *Nanoscale* **2018**, *10*, 20033–20042.
- [152] C. Stoermer, J. Friedrich, M. M. Kappes, *Int. J. Mass Spectrom.* **2001**, *206*, 63–78.
- [153] O. Schalk, A. N. Unterreiner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 655–666.
- [154] H. Bouas-Laurent, H. Dürr, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 639–665.
- [155] C.-U. Bang, A. Shishido, T. Ikeda, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1040–1044.
- [156] V. Ferri, M. Elbing, G. Pace, M. D. Dickey, M. Zharnikov, P. Samorì, M. Mayor, M. A. Rampi, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3455–3457.
- [157] G. Mayer, A. Heckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4900–4921.
- [158] Y. Norikane, N. Tamaoki, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2595–2598.
- [159] J. W. Brown, B. L. Henderson, M. D. Kiesz, A. C. Whalley, W. Morris, S. Grunder, H. Deng, H. Furukawa, J. I. Zink, J. F. Stoddart, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2858–2864.
- [160] G. Abellán, H. García, C. J. Gómez-García, A. Ribera, *J. Photochem. Photobiol. A* **2011**, *217*, 157–163.
- [161] U. Schwarz, M. Vonderach, M. K. Armbruster, K. Fink, M. M. Kappes, P. Weis, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 369–379.

- [162] B. Vercelli, G. Zotti, A. Berlin, M. Pasini, M. Natali, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8645–8652.
- [163] C. Röcken, N. Widulin, T. Schnalke, *Der Pathologe* **2009**, *30*, 226–234.
- [164] A. L. Costa, A. C. Gomes, M. Pillinger, I. S. Gonçalves, J. Pina, J. S. Seixas de Melo, *ChemPhysChem* **2017**, *18*, 564–575.
- [165] C. Kjær, J. M. Lisy, S. B. Nielsen, *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 3211–3217.

Betreute Abschlussarbeiten

Während dieser Dissertation wurden mehrere Abschlussarbeiten betreut. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse wurden teilweise in dieser Arbeit verwendet.

- Laurenz Monzel (BA):
„Massenspektrometrische Untersuchungen an golddotierten Ag_{29} -Clustern und zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie an $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}^{3-}$ “
- Jonas Knurr (MA):
„Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie von Molekularen Multianionen“
- Dominik Graf (BA):
„Zeit- und winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie an chiralen Anionen“

Publikationsliste

Veenstra, A. P.; Monzel, L.; Baksi, A.; Czekner, J.; Lebedkin, S.; Schneider, E. K.; Pradeep, T.; Unterreiner, A. N.; Kappes, M. M.; Intersystem Crossing in Isolated $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}^{3-}$ Probed by Time-Resolved Pump-Probe Photoelectron Spectroscopy *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 2675-2681.