

**Das Fulleren C<sub>60</sub> als molekulare Sonde für  
Untersuchungen zum Elektronentransfer  
beim massenspektrometrischen Verfahren  
der Desorption/Ionisation**

Vom Institut für Physik der Fakultät V–Mathematik und Naturwissenschaften an  
der Universität Oldenburg zur Erlangung des Grades einer

**Doktorin der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)**

angenommene Dissertation.

**Maren Klemmt**  
geb. am 10.02.1968  
in Hannover

Erstreferent: apl. Prof. Dr. W. Tuszynski

Korreferent: Prof.i.R. Dr. E.R. Hilf

Tag der Disputation: 16. Dezember 2003

**In ganz besonderer Liebe und Dankbarkeit meinem  
Mann Mathias und meinen Eltern gewidmet.**

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Desorption/Ionisation als massenspektrometrisches Verfahren</b>	<b>6</b>
2.1	Plasmadesorption . . . . .	7
2.2	Laserdesorption/-ionisation . . . . .	10
2.3	Vergleich zwischen PD und LDI . . . . .	12
<b>3</b>	<b>Optische Anregung und intermolekulare Wechselwirkung</b>	<b>13</b>
3.1	Termschemata . . . . .	14
3.2	Energietransfer . . . . .	17
3.3	Elektronentransfer . . . . .	18
3.4	Elektronentransfer in Fulleren-Dyads . . . . .	22
3.5	Zusammenfassung . . . . .	26
<b>4</b>	<b>Meßaufbauten</b>	<b>28</b>
4.1	Das Plasma-Desorptions-Massenspektrometer . . . . .	28
4.2	Das Laser-Desorptions-Massenspektrometer . . . . .	30
4.3	Laser-Flash-Photolysis-Messungen . . . . .	31
4.4	Diffuse-Reflectance-Laser-Flash-Photolysis . . . . .	33
<b>5</b>	<b>Die Probensubstanzen</b>	<b>36</b>
5.1	Das Fulleren . . . . .	36
5.2	Das $\beta$ -Carotin . . . . .	40
5.3	Das Chlorophyll-a . . . . .	42
5.4	Das Triethylamin . . . . .	43
5.5	Die $\alpha$ -Cyano-4-Hydroxycimtsäure . . . . .	43
<b>6</b>	<b>Die Probenherstellung</b>	<b>45</b>
6.1	Herstellung von Lösungen . . . . .	45

6.2	Herstellung dünner Schichten für die massenspektrometrischen Untersuchungen . . . . .	46
6.3	Herstellung der Proben für die Diffuse-Reflectance-Laser-Flash-Photolysis . . . . .	47
<b>7</b>	<b>Massenspektrometrische Untersuchungen</b>	<b>49</b>
7.1	Plasmadesorption . . . . .	49
7.1.1	Fulleren . . . . .	49
7.1.2	$\beta$ -Carotin . . . . .	51
7.1.3	Fulleren im Gemisch mit $\beta$ -Carotin . . . . .	52
7.1.4	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	56
7.2	Laserdesorption/-ionisation . . . . .	57
7.2.1	Fulleren . . . . .	57
7.2.2	$\beta$ -Carotin . . . . .	59
7.2.3	Fulleren im Gemisch mit $\beta$ -Carotin . . . . .	60
7.2.4	Fulleren im Gemisch mit anderen Substanzen . . . . .	62
7.2.5	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	65
<b>8</b>	<b>Optische Spektroskopie an C<sub>60</sub></b>	<b>66</b>
8.1	Durchführung und Auswertung . . . . .	66
8.1.1	Die Stabilität der Proben . . . . .	67
8.1.2	Sauerstoffproblematik . . . . .	69
8.1.3	Meßaufnahme und Auswertung bei der Laser-Flash-Photolysis . . . . .	70
8.2	C <sub>60</sub> gelöst in Toluol . . . . .	72
8.2.1	Spektrale Auswertung . . . . .	72
8.2.2	Auswertung der Zeitfunktion . . . . .	74
8.2.3	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	77
8.3	C <sub>60</sub> gelöst in Benzonitril . . . . .	79
8.3.1	Spektrale Auswertung . . . . .	79
8.3.2	Auswertung der Zeitfunktion . . . . .	81
8.3.3	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	87
8.4	Untersuchungen an festen Proben . . . . .	89
8.4.1	Reine C <sub>60</sub> -Proben . . . . .	90
8.4.2	Gemisch aus C <sub>60</sub> und $\beta$ -Carotin . . . . .	91
8.4.3	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	91
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung der Ergebnisse</b>	<b>93</b>

<b>10 Ausblick</b>	<b>99</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>102</b>
<b>Abkürzungen</b>	<b>115</b>
<b>Geräteliste</b>	<b>116</b>
<b>Erklärung</b>	<b>117</b>
<b>Danksagung</b>	<b>118</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>119</b>

# Abbildungsverzeichnis

3.1	Allgemeines Jablonskidiagramm . . . . .	15
3.2	Termschemata von $\beta$ -Carotin, Sauerstoff und $C_{60}$ . . . . .	16
3.3	Molekulare Struktur des Carotin-Fulleren-Dyads . . . . .	23
3.4	Termschema des Carotin-Fulleren-Dyads . . . . .	24
3.5	Termschema des Porphyrin-Fulleren-Dyads . . . . .	25
4.1	Schematischer Aufbau des Plasma-Desorptions- Massenspektrometers . . . . .	29
4.2	Schematischer Aufbau des Laser-Desorptions- Massenspektrometers . . . . .	30
4.3	Schematischer Aufbau der Laser-Flash-Photolysis . . . . .	32
4.4	Schematischer Aufbau für die Messung nach dem Prinzip der Diffuse-Reflection-Laser-Flash-Photolysis . . . . .	35
5.1	Molekulare Struktur von $C_{60}$ . . . . .	37
5.2	Absorptionsspektrum einer $3,3 \cdot 10^{-5} M$ $C_{60}$ -Lösung in Toluol . . .	38
5.3	Fluoreszenzspektrum von $C_{60}$ und $C_{60}/C_{70}$ in Toluol . . . . .	39
5.4	Molekulare Struktur von <i>all-trans</i> - $\beta$ -Carotin . . . . .	40
5.5	Absorptionsspektrum einer $2 \cdot 10^{-5} M$ $\beta$ -Carotin-Lösung in Toluol	41
5.6	Molekulare Struktur von Chlorophyll-a . . . . .	42
5.7	Molekulare Struktur von Triethylamin . . . . .	43
5.8	Molekulare Struktur von $\alpha$ -Cyano-4-Hydroxymizsäure . . . . .	44
6.1	Sprühapparatur zur Zerstäubung von Lösungen . . . . .	47
7.1	PD-Massenspektren von reinem $C_{60}$ . . . . .	50
7.2	PD-Massenspektren von reinem $\beta$ -Carotin . . . . .	51
7.3	PD-Massenspektrum eines Gemisches von $C_{60}$ und $\beta$ -Carotin . .	52
7.4	Relative Ionenausbeute der $C_{60}$ -Ionen . . . . .	54
7.5	Relative Ionenausbeute der $\beta$ -Carotinionen . . . . .	55

7.6	Relative Nachweiswahrscheinlichkeit der C <sub>60</sub> -Ionen . . . . .	56
7.7	LDI-Massenspektrum von reinem C <sub>60</sub> . . . . .	58
7.8	LDI-Massenspektrum von reinem β-Carotin . . . . .	59
7.9	LDI-Massenspektrum eines Gemisches aus C <sub>60</sub> und β-Carotin . .	60
7.10	LDI-Massenspektrum eines Gemisches aus 55 fmol C <sub>60</sub> und 1,5 nmol β-Carotin . . . . .	61
7.11	LDI-Massenspektrum von 55 fmol C <sub>60</sub> in einer Mischung mit 1,5 nmol Chlorophyll-a . . . . .	63
7.12	LDI-Massenspektrum von 55 fmol C <sub>60</sub> in einer Mischung mit 1,5 nmol α-Cyano-4-Hydroxymizinsäure . . . . .	64
8.1	Absorptionsspektrum einer 2·10 <sup>-4</sup> M C <sub>60</sub> -Lösung in Benzotrill vor und nach Laserbeschuß . . . . .	67
8.2	Absorptionsspektrum eines Gemisches einer 2·10 <sup>-4</sup> M C <sub>60</sub> -Lösung und einer 6·10 <sup>-5</sup> M β-Carotin-Lösung in Ben- zonitrill vor und nach Laserbeschuß . . . . .	68
8.3	Absorptionsspektrum von C <sub>60</sub> und Triethylamin gelöst in Toluol vor und nach Laserbeschuß . . . . .	69
8.4	Apparatefunktion und typisch Meßkurven . . . . .	71
8.5	Maximale Änderung der Extinktion in Abhängigkeit von der Wel- lenlänge von C <sub>60</sub> pur, mit β-Carotin und mit Triethylamin gelöst in Toluol . . . . .	74
8.6	Zeitlicher Verlauf der Änderung der Absorption einer 1·10 <sup>-3</sup> M C <sub>60</sub> -Lösung in Toluol mit einer Zugabe von Triethylamin 1,4·10 <sup>-1</sup> M bei λ=1060 nm nach der Anregung durch den Laser- puls . . . . .	76
8.7	Maximale Änderung der Extinktion in Abhängigkeit von der Wel- lenlänge von C <sub>60</sub> pur, mit β-Carotin und mit Triethylamin gelöst in Benzotrill . . . . .	80
8.8	Zeitlicher Verlauf der Änderung der Absorption nach der Anre- gung durch den Laserpuls von C <sub>60</sub> gelöst in Benzotrill mit und ohne Triethylaminzugabe bei λ=1060 nm . . . . .	83
8.9	Zeitlicher Verlauf der Änderung der Absorption nach der Anre- gung durch den Laserpuls von C <sub>60</sub> gelöst in Benzotrill mit und ohne β-Carotin bei λ=1060 nm . . . . .	84

8.10	Zeitlicher Verlauf der Änderung der Absorption einer $5 \cdot 10^{-4}$ M $C_{60}$ -Lösung in Benzonitril bei $\lambda=1060$ nm nach der Anregung durch den Laserpuls . . . . .	85
8.11	Zeitlicher Verlauf der Änderung der Absorption einer $5 \cdot 10^{-4}$ M $C_{60}$ -Lösung in Benzonitril mit Triethylamin $7 \cdot 10^{-2}$ M bei $\lambda=1060$ nm nach der Anregung durch den Laserpuls . . . . .	85
8.12	Zeitlicher Verlauf der Änderung der Absorption einer $2,5 \cdot 10^{-4}$ M $C_{60}$ -Lösung in Benzonitril bei $\lambda=1060$ nm nach der Anregung durch den Laserpuls , a) pur $C_{60}$ , b) mit $\beta$ -Carotin $0,75 \cdot 10^{-4}$ M . .	86
8.13	Zeitfunktion der Lumineszenz des reinen $C_{60}$ nach dem Laserpuls; frisch präpariert und nach 2 Tagen Lagerung an Luft in Dunkelheit . . . . .	90
8.14	Zeitfunktion der Lumineszenz einer 1:1 Mischung von $C_{60}$ mit $\beta$ -Carotin nach dem Laserpuls; (a) frisch präpariert; (b) nach 1 Tag Lagerung in Stickstoff im Dunkeln und (c) nach 1 Tag Lagerung an Luft im Dunkeln . . . . .	91

# Tabellenverzeichnis

3.1	Übergangswahrscheinlichkeiten und Lebensdauern im Porphyrin–Fulleren–Dyad . . . . .	26
6.1	Konzentration der Stammlösungen . . . . .	46
7.1	Ausbeuten der Fulleren/ $\beta$ -Carotin–Proben und Ausbeuten in Gesamtcountnormierung . . . . .	53
8.1	Molare dekadische Extinktionskoeffizienten von $\beta$ -Carotin–Ionen und C <sub>60</sub> –Ionen bei verschiedenen Wellenlängen	81
8.2	Abkling– und Anstiegszeiten der verschiedenen C <sub>60</sub> –Gemische in Benzonitril . . . . .	82

# Kapitel 1

## Einleitung

Neben Graphit und Diamant gibt es eine dritte wichtige Modifikation des Kohlenstoffes, die Molekülgruppe der Fullerene. Es handelt sich um Moleküle mit einer geschlossenen Anordnung von Kohlenstoff-Fünfer- und Sechseringen, so daß keine ungepaarten Elektronen vorliegen. Das Molekül mit 60 Kohlenstoffatomen, das  $C_{60}$ , besteht aus 12 Fünferingen und 20 Sechseringen und zeigt eine besonders hohe Stabilität. Entdeckt wurde es erst 1985 [1], aber bereits 1970 wurden Überlegungen zu möglichen dreidimensionalen Strukturen von aromatischen Molekülen angestellt und ein Ergebnis war unter anderem die Struktur eines fußballförmigen Moleküls mit 60 Kohlenstoffatomen [2]. Die Entdeckung der Fullerene wurde 1996 durch die Vergabe des Chemie-Nobelpreises an R. F. Curl, H. W. Kroto und R. E. Smalley gewürdigt.

Die besondere Struktur der Fullerene weckte viele Erwartungen bezüglich der Verwendbarkeit dieser Moleküle in technischen Anwendungen. Ein neues Forschungsgebiet entstand, wobei zunächst die chemisch-physikalischen Eigenschaften und die gezielte Manipulation der Fullerene im Vordergrund standen. Durch Variation der außen am Fulleren gebundenen Atome oder Moleküle kann man Materialien verschiedenster Eigenschaften erzeugen [3–5]. Aber auch die Füllung des Hohlraumes mit z. B. verschiedenen Alkaliatomen und den damit verbundenen Änderungen der Eigenschaften und Möglichkeiten nimmt auf diesem Forschungsgebiet einen großen Raum ein [3].

Aufgrund der besonderen optischen Eigenschaften ergeben sich für das  $C_{60}$  auch Anwendungen z. B. im Bereich der Halbleiterforschung und der Photovoltaik [6]. Im Jahr 2000 wurde der Chemie-Nobelpreis an A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid

und H. Shirakawa für die Entdeckung von leitenden Polymeren vergeben. Halbleitende Polymere haben ein breites Anwendungsspektrum im Bereich der Elektronik und der Photovoltaik. Zeitgleich mit den Untersuchungen für die hier vorgestellte Arbeit wurden Untersuchungen an konjugierten Polymer/Fulleren-Kompositen von V. Dyakonov et al. vorgenommen [7]. Diese Komposite zeigen unter Lichteinwirkung einen Elektronentransfer vom Polymer Polyphenylvinyl (PPV) zu den Fullerenmolekülen.

Die Medizin ist ebenfalls ein bedeutender potentieller Anwendungsbereich für Fullerene, z. B. im Bereich der AIDS-Forschung oder Krebstherapie. An der University of California in San Francisco und in Santa Barbara wurden Experimente mit substituierten  $C_{60}$ -Molekülen im Labor durchgeführt. Hierbei gelang es, zwei Schlüsselenzyme des AIDS-Virus zu blockieren. Es sind dies die HIV-Protease, welche Bausteine für neue Viruspartikel zurechtschneidet, und die HIV-Reverse Transkriptase, die die Erbinformationen des Erregers in die genetische Information der menschlichen Zellen übersetzt. Durch die Blockade dieser Enzyme wäre es möglich, die Vermehrung des AIDS-Virus zu hemmen [8]. Im Bereich der Krebstherapie wird an der Universität von Kyoto und dem Tokyo Institut of Technology der Einsatz von Fullerenen in der photodynamischen Therapie erprobt. Hierbei sollen die Tumorzellen über die Aktivierung der Fullerene mit Licht und die dadurch ausgelöste Bildung von Singulett-Sauerstoff angegriffen werden [9].

Für die Entdeckung der Fullerene hat der Nachweis durch massenspektrometrische Analysen eine entscheidende Rolle gespielt [1, 10]. Die optischen Eigenschaften der Fullerene wurden dagegen erst nach und nach untersucht, als man in der Lage war, große Mengen an Fullerenen kostengünstig herzustellen [11]. Es zeigte sich u. a. in diesen Untersuchungen, daß Fullerene unter Lichteinwirkung effiziente Singulett-Sauerstoff-Produzenten sind [5, 12]. Der reaktive Singulett-Sauerstoff greift jedoch durch Oxidation auch die Fullerene selbst an. Desweiteren kann es durch Lichteinwirkung zur Polymerisation von Fullerenen kommen.

Neben dem  $C_{60}$  gilt das Interesse dieser Arbeit der Molekülgruppe der Carotenoide und Chlorophylle. Diese Moleküle spielen als photobiologisch aktive Pigmente eine wichtige Rolle in der Photosynthese vieler Pflanzen und Organismen und dienen als Energieabsorber oder als Schutzpigment gegen Sauerstoffeinwirkung. All-trans- $\beta$ -Carotin nimmt aufgrund seines symmetrischen Aufbaus und seiner großen Verbreitung in biologischen Systemen eine spezielle Stellung ein. Es ist bekannt als effizienter Quencher von Singulett-Sauerstoff per Singulett-

Singulett–Energietransfer [13]. Desweiteren wird davon ausgegangen, daß durch Energietransfer von den Carotenoiden zu den Chlorophyllen eine verstärkte Energieaufnahme in die Photosynthesysteme bewirkt wird [14, 15].

Die Entwicklung massenspektrometrischer Verfahren hat in den letzten zehn Jahren einen rasanten Verlauf genommen [16, 17]. Dabei standen u.a. die Erweiterung des erfaßbaren Massenbereichs bis zu  $10^6$  u und die technische Fortentwicklung der Flugzeit–Massenspektrometrie im Mittelpunkt des Interesses. Ausgangspunkt war die Entdeckung der Plasmadesorption (PD) durch R. D. Macfarlane, mit der erstmals durch Beschuß mit schnellen schweren Ionen (MeV/u–Bereich) Molekülonen im Bereich einiger  $10^4$  u von festen Oberflächen abgelöst bzw. erzeugt werden konnten [18]. Das Polypeptid Insulin mit einer Masse von fast 6000 u wurde so z. B. zum vielfach untersuchten Standard–Molekül bei der Entwicklung dieses Verfahrens. Durch die Entdeckung der Laserdesorption/–ionisation (LDI) von M. Karas und F. Hillenkamp wurde der erfaßbare Massenbereich auf bis zu  $10^6$  u erweitert [19, 20]. Für beide Desorptionsverfahren wurden dazu besondere Präparationsmethoden entwickelt, die zu der Einführung des Begriffes der Matrixunterstützung führten. So wird die Laserdesorption/–ionisation unter der Abkürzung MALDI (Matrix–Assisted Laser Desorption/Ionisation) international als Standardverfahren eingesetzt, z. B. zur schnellen Sequenzierung von Peptiden oder Nukleinsäuren [21]. Die in den letzten Jahren erzielten Fortschritte in der Biotechnologie und Medizin, z. B. in der Genforschung, wären ohne diese Entwicklungen in der Massenspektrometrie nicht so schnell möglich gewesen. Die Bedeutung der Massenspektrometrie für die Analyse von biologischen Makromolekülen wurde durch die Vergabe des Chemie–Nobelpreises 2002 an J. Fenn und K. Tanaka gewürdigt [22, 23].

Bei dem Prinzip der Matrixunterstützung wird die zu analysierende Probe mit der als Matrix verwendeten Substanz z. B. in einer Lösung vermischt und anschließend eingetrocknet. Dadurch werden die im allgemeinen großen Moleküle des Analyten durch die kleinen und im molaren Überschuß verwendeten Moleküle der Matrix voneinander separiert. Wird nun in der Probe Energie in ausreichender Dichte deponiert, z. B. über Anregung von Elektronen, so erfolgt eine Ablösung einer Vielzahl intakter großer Moleküle, teilweise in ionisierter Form, in die Gasphase. Der chemisch–physikalische Mechanismus der Ablösung, z. B. die Rolle dabei auftretenden Ladungs– und Energietransfers, ist bis heute nicht vollständig aufgeklärt [24–28]. Diese Arbeit soll mit dazu beitragen, das Verständnis dieses besonderen Desorptions–/Ionisationsprozesses zu erweitern.

In dieser Arbeit soll untersucht werden, in welcher Weise chemisch-physikalische bzw. optische Eigenschaften des  $C_{60}$  und der hier additiv im Sinne einer Matrix verwendeten Substanzen  $\beta$ -Carotin und Chlorophyll-a einen Einfluß auf die gemessenen Flugzeit-Massenspektren, d. h. vor allem auf die Ionisierung der Moleküle, haben. Dazu werden Ergebnisse aus speziellen optisch-spektroskopischen Untersuchungen mit massenspektrometrischen Befunden verknüpft. Die Kombination dieser Methoden ist der wesentliche Ansatz dieser Arbeit und ist auch im photobiologischen Sinn neu. So kann diese Arbeit vielleicht auch zum Verständnis photoaktiver Naturprozesse, wie z. B. der Photosynthese, beitragen.

Im Hinblick auf diese Ziele erfolgt in dieser Arbeit zunächst in Kapitel 2 eine Darstellung der hier verwendeten massenspektrometrischen Verfahren der Plasmadesorption und der Laserdesorption/-ionisation. In Kapitel 3 werden dann die physikalischen Zusammenhänge beschrieben, die den hier durchgeführten optisch-spektroskopischen Experimenten zugrunde liegen. Insbesondere werden in diesem Kapitel die in dieser Arbeit im Vordergrund stehenden intermolekularen Wechselwirkungen eingehend dargestellt.

Zur Durchführung der Experimente wurden verschiedene Spektrometer und Meßanordnungen verwendet. Für die massenspektrometrischen Messungen wurde zum einen ein PD-Massenspektrometer, in dem die Ionenerzeugung durch Schwerionenbeschuß der Probe erfolgt, zum anderen ein LDI-Massenspektrometer, in dem die Probe durch Laserpulse angeregt wird, benutzt. Beides sind lineare Flugzeit-Spektrometer und selbst entwickelte Routine-Meßplätze der Arbeitsgruppe Molekül- und Biophysik am Fachbereich Physik. Für die optisch-spektroskopischen Untersuchungen dieser Arbeit wurden spezielle Meßanordnungen nach dem Prinzip der Laser-Flash-Photolysis bzw. Diffus-Reflectance-Laser-Flash-Photolysis aufgebaut, so daß sowohl Probenlösungen als auch feste Proben optisch vermessen werden konnten [29-37]. Alle verwendeten Spektrometer und Meßanordnungen sind im Kapitel 4 näher beschrieben.

Die vermessenen Substanzen  $C_{60}$ ,  $\beta$ -Carotin und Chlorophyll-a, die sowohl in reiner Form als auch vor allem in Mischungen untersucht wurden, sind im Kapitel 5 beschrieben. Die Herstellung der Proben ist im Kapitel 6 näher dargestellt. Die massenspektrometrischen Messungen und Ergebnisse sind im Kapitel 7 aufgeführt. Die Messungen und Ergebnisse der spektral-optischen Untersuchungen werden im Kapitel 8 beschrieben. Ein wesentlicher Teil der Diskussion dieser Ergebnisse erfolgt direkt nach ihrer Darstellung in diesen Kapiteln. In Kapitel 9 wird

dann eine Zusammenfassung der Ergebnisse vor allem im Hinblick auf die Bedeutung in den oben beschriebenen Zusammenhängen durchgeführt und in Kapitel 10 ein Ausblick gegeben.

# Kapitel 2

## Desorption/Ionisation als massenspektrometrisches Verfahren

Massenspektrometrische Verfahren basieren auf dem Verhalten geladener Atome, Moleküle oder Cluster in elektrischen und magnetischen Feldern. Das Verhältnis von Ionenmasse zu Ionenladung  $m/z$  bestimmt je nach Anordnung der Felder die räumliche oder zeitliche Trennung der Ionen. Die Erzeugung von Ionen bzw. ihre Überführung in die Gasphase steht damit im Mittelpunkt massenspektrometrischer Verfahren. Darauf wird in den nächsten beiden Abschnitten 2.1 und 2.2 näher eingegangen, in denen die beiden wichtigen Desorption/Ionisations-Verfahren, die Plasmadesorption (PD) und die Laserdesorption/-ionisation (LDI), beschrieben werden.

Das Meßprinzip der Flugzeit-Massenspektrometrie in den hier verwendeten Spektrometern basiert auf der Zuführung von Energie auf die erzeugten Ionen durch ein homogenes elektrisches Feld, und einer anschließenden zeitlichen Trennung in einer feldfreien Driftstrecke aufgrund gleicher kinetischer Energie bei Ionen gleicher Ladung. Kleinere Massen erreichen bei gleicher Ladung eine höhere Geschwindigkeit als größere Massen, so daß die kleineren Massen den Detektor am Ende der Driftstrecke früher erreichen als größere. Diese Laufzeitunterschiede werden zur Massenanalyse der Ionen genutzt.

In einem linearen Flugzeit-Massenspektrometer kann eine Massenauflösung von  $m/\Delta m \approx 1.000$  erreicht werden. Die Begrenzung der Auflösung liegt in der Verteilung der Anfangsgeschwindigkeiten der Ionen. Durch den Einsatz von Ionenspiegeln (Reflektron) kann die Auflösung auf ca. 3.500 und zusam-

men mit verzögerter Ionenextraktion auf ca. 15.000 gesteigert werden [38–40]. Durch Ionenzerfälle auf der Driftstrecke kommt es zu einer Linienbreite, die nicht weiter verkleinert werden kann. Der besondere Vorteil von Flugzeit-Massenspektrometern liegt im prinzipiell unbeschränkten Massenbereich. Der erfaßbare Bereich erstreckt sich bis zu  $m/z \approx 10^6$  und ist hauptsächlich durch die Effizienz der Massendetektoren begrenzt.

## 2.1 Plasmadesorption

Das Verfahren der PD wurde 1974 von R. D. Macfarlane et al. entdeckt und eingeführt [18, 41]. Die Desorption/Ionisation wird dabei z. B. durch den Beschuß der Probe mit den durch Spontanspaltung entstehenden Kernfragmenten des Radionuklids Californium mit der relativen Atommasse 252 ausgelöst. Die beiden pro Spaltung auftretenden Fragmente haben typischerweise eine Energie von ungefähr 1 MeV pro Nukleon, d. h. pro Kernfragment ca. 100 MeV. Diese energiereichen Spaltfragmente haben damit Geschwindigkeiten, die im Bereich der Bohr-Geschwindigkeit liegen. Sie geben deshalb auf ihrem Weg durch die Probe über die Anregung von Elektronen Energie an die Probe ab („electronic stopping“) im Gegensatz zu Primärteilchen mit Energien im keV-Bereich, die durch Stöße mit Atomen ihre Energie abgeben („nuclear stopping“). Es werden hochenergetische Sekundärelektronen, sogenannte  $\delta$ -Elektronen, in der Probe erzeugt, wobei pro 1 nm durchlaufener Materie eine Energie von etwa 10 keV von den Spaltfragmenten abgegeben wird. Die  $\delta$ -Elektronen tragen über weitere Stoßprozesse die Energie in das umgebende Material. Den unmittelbaren Bereich der Einfalls spur des hochenergetischen Primärteilchens bezeichnet man als Infratrack und den Bereich, der durch die  $\delta$ -Elektronen angeregt wird, als Ultratrack. Die Radien dieser Bereiche sind abhängig von der Geschwindigkeit des Primärteilchens und liegen in der Größenordnung von 1 nm für den Infratrack und zwischen 20 nm und 100 nm für den Ultratrack [42]

Für die Beschreibung des durch die Energiedeposition ausgelösten Desorptionsvorgangs gibt es mehrere bekannte Modelle, die von unterschiedlichen Situationen ausgehen bzw. verschiedene Prozesse in den Vordergrund stellen. Diese Modelle werden im folgenden kurz vorgestellt:

- Im *Excitation-Modell* steht die Anregung elektronischer Zustände in den Molekülen der Probe im Vordergrund [43, 44]. Durch die Relaxation angeregter Moleküle in antibindende Zustände kann es zum Aufbruch kovalenter Bindungen kommen und damit zur Desorption, wenn sich die Moleküle nahe genug an der Oberfläche befinden. Insbesondere können die durch van-der-Waals- oder Wasserstoffbrücken-Bindungen direkt an der Oberfläche gebundenen Moleküle desorbiert werden, wenn diese Bindungen bei der Anregung aufgebrochen werden.
- Im *Coulomb-Explosion-Modell* wird davon ausgegangen, daß im Bereich des Infraracks positiv geladene Atomrümpfe zurückbleiben [45, 46]. Diese expandieren aufgrund der Coulomb-Kraft und stoßen auf neutrale Atomrümpfe in ihrer Umgebung. Der entstehende Druckgradient bricht bei Erreichen der Oberfläche zusammen und löst dabei die Desorption aus. Notwendig für eine ausreichende Energieaufnahme in einem solchen Prozeß ist, daß das auslösende elektrische Feld zwischen den Atomrümpfen von ausreichender Dauer ist, d. h. länger als die zeitliche Periode einer Gitterschwingung (ca.  $10^{-13}$  s).
- Beim *Expansionsmodell* wird die Anregung innerer Freiheitsgrade der Moleküle betrachtet [47]. Sie führt im Bereich der Anregung zu einer schnellen Expansion innerhalb einer Gitterschwingung (ca.  $10^{-13}$  s), die durch die nicht angeregten Moleküle der weiteren Umgebung radial begrenzt ist. Dadurch wird von der Oberfläche der Probe die Desorption von Molekülen ausgelöst. Andere Expansionsmodelle gehen dagegen von einer Erhöhung des Druckes oder der Temperatur des Elektronengases im Anregungsbereich der Probe aus [48]. Desweiteren wird die Auslösung der Desorption auch mit Hilfe eines Schockwellen-Modells beschrieben, das ebenfalls von einem radialen Druckgradienten entlang der Spur des Spaltfragmentes ausgeht [49].
- Erwähnt werden soll auch das *Thermal-Spike-Modell* [46]. Dieses Modell geht davon aus, daß es im Bereich hoher Energiedichte zur Bildung eines Plasmas kommt. Aus diesem Thermal Spike genannten Bereich wird je nach Wärmeleitfähigkeit des Materials Energie an die Umgebung abgegeben. Die desorbierten Ionen kommen entweder direkt aus dem Bereich des Plasmas durch Verdampfen und nachfolgender Kondensation bzw. Clusterbildung oder durch vergleichsweise sanfte Ablösung aus den „geheizten“ Berei-

chen. Für die Ablösung intakter thermisch labiler Moleküle ist der extreme Temperaturgradient von besonderer Bedeutung. Da die desorbierten Moleküle dann nicht im thermischen Gleichgewicht mit ihrer Umgebung stehen, wird die Anregung innerer Freiheitsgrade und damit deren Fragmentierung stark reduziert sein. Die intakten Moleküle kämen somit aus dem Bereich des Ultratracks. Der Ausgangspunkt dieses Modells gab auch der Plasma-Desorption ihren Namen.

Für massenspektrometrische Untersuchungen nach dem PD-Verfahren wird die zu untersuchende Substanz in einer dünnen Schicht auf einen Probenträger aufgebracht. Dabei sind verschiedene Methoden zum Einsatz gekommen: Die Adsorption aus der Analyt-Lösung auf ein wenige  $\mu\text{m}$  dickes Nitrocellulose-Substrat hatte sich als sehr vorteilhaft erwiesen, aber ebenso wurden auch Substanzgemische, z. B. der Analyt zusammen mit unterstützenden Additiven bzw. einer Matrixsubstanz, direkt auf dem Probenträger aufgebracht. Der Einsatz einer Matrix wurde zuerst 1983 von E. A. Jordan et al. für die PD-Massenspektrometrie erprobt [26].

Die oben vorgestellten Modelle beschreiben alle den Vorgang der Desorption, ohne den für die Anwendung in der Massenspektrometrie wichtigen Schritt der Ionisation näher zu betrachten. Eine grundsätzliche Frage ist, ob die Ionenbildung der Desorption vorausgeht („vorgeformte Ionen“) oder erst nach der Desorption in der Gasphase vonstatten geht. E. A. Schweikert et al. gehen bei dem Versuch, die PD-Spektren von Alkanen mit Hilfe von EI- und CI-Spektren (Electron Impact und Chemical Ionization) zu erklären, auf mögliche Orte und Mechanismen der Ionisierung ein [50, 51]. Die Ionisierung fand dabei immer auf der Probe in der festen Phase statt, die Fragmentierung später in der Gasphase durch Stoßprozesse. Jungclas et al. diskutieren die Bildung von metastabilen Clustern während der Desorption. Innerhalb dieser Cluster sind schnelle Zerfälle und chemische Reaktionen möglich, die dann zur Ionenbildung führen [52].

Weitere ausführliche Darstellungen zum Thema der Sekundärionen-Bildung findet man z. B. in den Übersichtsartikeln [16, 53]. Hervorzuheben ist hier auch das thermochemische Desorptions-/Ionisationsmodell von Y. Hoppilliard (siehe [53]), das die Ionisation als bimolekulare Reaktion und somit als Bildung von Ionenpaaren beschreibt. Die Art des Zusammenspiels von Matrix oder Substrat und Analyt zur Unterstützung der Ionenbildung ist jedoch nicht im gleichen Umfang untersucht worden. Eine entscheidende Rolle können auch hier Energie-

oder Ladungs-Transferprozesse spielen. Diese Transferprozesse sind von großer Bedeutung für das Verständnis der Ionenbildung und damit auch der gemessenen Massenspektren. Publikationen zu diesem speziellen Thema der Matrixunterstützung findet man z. B. in [54–56].

## 2.2 Laserdesorption/–ionisation

Bei der LDI wird die Ablösung bzw. Erzeugung der Ionen durch Beschuß der Probe mit kurzen Laserpulsen ausgelöst ( $< 100$  ns). Verwendet werden hierfür oft Stickstofflaser ( $\lambda = 337$  nm), Nd:YAG-Laser mit Frequenz-Verdreifachung ( $\lambda = 355$  nm) oder Er:YAG-Laser ( $\lambda = 2,94$   $\mu\text{m}$ ). Die Energiedeposition erfolgt damit in allen Fällen über die Anregung molekularer Schwingungen, und zwar entweder direkt durch Anregung im IR oder bei Anregung im UV über die Relaxation angeregter Valenzelektronen. In diesem Zusammenhang ist anzuführen, daß die LDI-Massenspektren z. B. von Proteinen sehr ähnlich sind und keinen deutlichen Hinweis auf die Anregungsart geben [57].

Die zu untersuchende Substanz wird in der LDI in eine Matrix eingebettet, um den Massenbereich der abgelösten Ionen auf einige 100.000 Dalton zu steigern. Man nennt dieses Verfahren zur Erzeugung großer Molekülonen deswegen auch Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation (MALDI). Es wurde 1988 von M. Karas und F. Hillenkamp erstmals vorgestellt [19], fast zeitgleich zu dem Verfahren, das von K. Tanaka et al. publiziert wurde [58] und als Grundlage zur Verleihung des Chemie-Nobelpreises 2002 an den japanischen Forscher diente. Während die Japaner Glycerol vermischt mit einem Metallpulver als Matrix verwendeten, haben M. Karas und F. Hillenkamp photoreaktive organische Verbindungen, z. B. Nikotin- oder Benzoessäure, eingesetzt und damit dem Verfahren die heutige Bedeutung als weltweit eingesetztes Standardverfahren verschafft. Die Matrix übernimmt beim Prozeß der Desorption/Ionisation zunächst die Aufgabe des Energieabsorbierens. Die meisten Biomoleküle oder Polymere absorbieren im Bereich der verwendeten Laserwellenlängen nur wenig oder gar nicht. Die Energie der Strahlung wird dann von der Matrixsubstanz aufgenommen, gewandelt und teilweise an die Probensubstanz transferiert.

Die der Desorption/Ionisation zugrundeliegenden Prozesse sind bis heute noch nicht vollständig erforscht, insbesondere die genaue Beschreibung der Ionenbildung. Eine zusammengefaßte Darstellung bisher diskutierter Modelle ist in

der letzten Jahren z. B. in [24] publiziert worden. Als Ausgangspunkt wird eine Ablösung von hoch angeregten, kleinen Clustern, bestehend aus Analyt- und Matrixmolekülen, als durchaus plausibel angesehen. Manche Modelle gehen auch von einem gasförmigen Jet aus Analyt- und Matrixmolekülen aus. Diese Wolke, im Englischen plume genannt, expandiert überwiegend vorwärtsgerichtet. Die Geschwindigkeit in diesem Jet bzw. die mittlere Anfangsgeschwindigkeit der abgelösten oder gebildeten Ionen ist eine physikalische Größe, die zur Charakterisierung des MALDI-Prozesses gut geeignet ist. Die Kenntnis der mittleren Anfangsgeschwindigkeit hat u.a. auch praktische Bedeutung bei der Erstellung von Eichmethoden für eine präzise Auswertung der MALDI-Flugzeitspektren. Eine Bestimmung der axialen Anfangsgeschwindigkeit ist unter verschiedenen experimentellen Bedingungen durchgeführt worden und je nach Experiment wurden erhebliche Unterschiede gefunden. Mit der sogenannten feldfreien Methode wurden mittlere axiale Geschwindigkeiten von 750 m/s für die Analyt- und 1140 m/s für die Matrixionen gemessen [59]. Messungen mit der verzögerten Ionenextraktion (Abkürzung: DE)<sup>1</sup> ergaben für den Analyten Insulin in verschiedenen Matrices mittlere axiale Geschwindigkeiten von ungefähr 270 m/s bis 550 m/s [59]. Die radialen Geschwindigkeiten sind etwa um ein Drittel geringer. Für Zuckerverbindungen wurden geringere axiale Anfangsgeschwindigkeiten festgestellt, was durchaus auf eine Ionisierung in der Gasphase hinweisen kann [59]. Die Masse oder Ladung der Analytionen hat im allgemeinen aber keinen signifikanten Einfluß auf die mittlere Anfangsgeschwindigkeit.

H. Ehring et al. [25] haben ein und dieselbe Probe mit zwei Lasergeometrien vermessen, und zwar zum einen in Transmission von der Rückseite der Probe und zum anderen in Reflexion. Die gemessenen Spektren zeigen deutliche Unterschiede, die auf laserinduzierte photochemische Reaktionen von elektronisch angeregten Molekülen schließen lassen. Als mögliche Ionisationsprozesse werden Photoionisation, Ladungstransfer als photochemische Reaktion und thermische Prozesse diskutiert. So wird vermutet, daß radikalische Matrixionen mit neutralen Analytmolekülen auf der Probe oder in der Gasphase reagieren. Gibt es vorgeformte Ionen auf der Probe, so werden diese über thermische Prozesse desorbiert. Vermessen wurde auch C<sub>60</sub> ohne Matrix in beiden Geometrien. Das Spektrum der Kationen in Reflexion zeigt einen scharf begrenzten Peak, hervorgerufen durch

---

<sup>1</sup>Bei der verzögerten Ionenextraktion (engl: Delayed Extraction) wird das elektrische Feld, welches die Ionen auf der ersten Strecke beschleunigt, erst nach einer vorgegebenen Zeit von einigen 100 ns angelegt.

direkte Ionisierung, während in Transmission ein Auslaufen des Peaks zu größeren Massen beobachtet wird. Dieses Auslaufen wird durch eine verzögerte Ionisierung von desorbierten und vibronisch angeregten, neutralen  $C_{60}$ -Molekülen erklärt. Die aufgewendete Laserfluence betrug  $8,3 \text{ MW/cm}^2$  im Reflexionsmodus und  $23,25 \text{ MW/cm}^2$  im Transmissionsmodus und war damit wie auch bei anderen Proben im Transmissionsmodus deutlich größer. Es wurde allerdings nicht  $C_{60}$  in einer Matrix oder die Spektren der Anionen untersucht. In einer Untersuchung von D. C. Brune wird für Chlorophylle, Carotinoide und Fullerenderivate mit elementarem Schwefel als Matrix der Transfer von Elektronen als Ionisierungsmechanismus festgestellt [60]. Es werden in dieser Studie jedoch nur die Spektren der Kationen betrachtet. Gibt es aber Transferreaktionen zwischen Matrix und Analyt, so sollten sie allerdings auch in den Spektren der Anionen sichtbar werden.

Die relative Ionenausbeute hängt beim MALDI-TOF-Verfahren sehr stark von der Intensität bzw. Fluenz des Lasers ab [61]. Der Einfluß der Laserintensität auf die Auflösung in den Flugzeit-Spektren ist aber deutlich vermindert, wenn die Ionenextraktion unabhängig von der Desorption/Ionisation stattfindet. Dies ist z. B. beim Einsatz der verzögerten Ionenextraktion der Fall. In der hier vorgestellten Arbeit wurde DE nicht verwendet. Bei Betrachtung der Spektren in dieser Arbeit sind also die angewendeten Laserleistungen zu berücksichtigen.

### 2.3 Vergleich zwischen PD und LDI

Mit beiden Verfahren ist es möglich, von festen Proben große Biomoleküle ionisiert in die Gasphase zu überführen. Der entscheidende Faktor bei diesen Verfahren ist, die zur Desorption/Ionisation „richtige“ Energiedichte in der Probe zu deponieren. Die PD war bei der „Eroberung“ des Massenbereiches jenseits eines Molekulargewichts von einigen 1000 Da der Schrittmacher, wurde dann jedoch von dem MALDI-Verfahren (zusammen mit der Elektrospray-Methode) überholt und hat heute dadurch seine Bedeutung als massenspektrometrisches Routine-Verfahren verloren. Ein wesentlicher Grund dafür ist, daß die erforderliche Energiedichte nur in einem schmalen Bereich um die Ionenspur ( $< 1 \mu\text{m}$ ) deponiert wird, während beim MALDI-Verfahren dieser Bereich nur durch die Fokussierung des Lasers begrenzt ist und innerhalb weiter Grenzen variiert werden kann (z. B.  $1 - 500 \mu\text{m}$ ). Die Tatsache, daß bei beiden Verfahren dieselben Matrixsubstanzen mit Erfolg eingesetzt werden können, zeigt andererseits eine weitreichende Parallelität bezüglich der fundamentalen Prozesse.

# Kapitel 3

## Optische Anregung und intermolekulare Wechselwirkung

Durch die optische Anregung von Molekülen ändert sich deren Reaktivität. Ein angeregtes Molekül ist meist ein besserer Elektronendonator oder -akzeptor, als ein Molekül im Grundzustand. Um solche Zustandsänderungen von Molekülen zu beobachten, werden im allgemeinen verschiedenste Methoden der optischen Spektroskopie eingesetzt. Für das hier zu untersuchende System aus  $C_{60}$  und  $\beta$ -Carotin sind besonders bimolekulare Reaktionen wie Energie- oder Elektronentransfer zu untersuchen. Die verwendeten Meßaufbauten für die Laser-Flash-Photolysis (LFP) an Lösungen und die Diffuse-Reflectance-Laser-Flash-Photolysis (DRLFP) an Festkörpern werden in Kapitel 4 erklärt. Eine vertiefende Darstellung zu photoinduzierten Prozessen findet sich bei G. J. Kavarnos [62], R. V. Bensasson et al. [63], M. Klessinger et al. [64] und H. G. O. Becker [65].

Die Absorption von Licht regt das Elektron des höchsten besetzten Zustandes an, so daß das Elektron ein energetisch höher liegenden freien Zustand besetzen kann. Für die Abgabe der aufgenommenen Energie gibt es verschiedene Möglichkeiten:

- Relaxation
  - thermisch: Die Anregungsenergie wird in Form von Schwingungsenergie oder Wärme wieder abgegeben.
  - Lumineszenz: Die Anregungsenergie wird als Fluoreszenzphoton oder Phosphoreszenzphoton abgegeben.

- unimolekulare Reaktionen
  - Spaltung des Moleküls: Molekulare Bindungen werden aufgebrochen und es entstehen Bruchstücke des ursprünglichen Moleküls.
  - Umlagerung: Substituenten werden an anderer Stelle am Molekül gebunden.
  - Isomerisation: Das Molekül wird in eine andere isomere Form überführt (z. B. cis–trans–Isomerie).
  
- bimolekulare Reaktionen
  - Photoaddition: Moleküle werden additiv miteinander verknüpft.
  - Wasserabspaltung: Wasserstoff und Sauerstoff wird von den Molekülen abgespalten, welche sich dann zu einem neuen Molekül verbinden.
  - Energietransfer: Energie wird von einem Donor–Molekül auf das Akzeptor–Molekül übertragen.
  - Elektronentransfer: Elektronen werden von einem Donor–Molekül auf das Akzeptor–Molekül übertragen.

### 3.1 Termschemata

Anregungs- und Relaxationsprozesse können mit Hilfe eines Jablonskidiagrammes (Abbildung 3.1) dargestellt werden [66]. Die Absorption eines Photons führt zur Anregung des Moleküls aus dem Grundzustand  $S_0$  in einen angeregten Singulettzustand  $S_n$  mit  $n \geq 1$ . Eine direkte optische Anregung in den Triplettzustand des Moleküls ist spinverboten. Aus den höher angeregten Singulettzuständen kann das Molekül über Schwingungs-Relaxation (VR) und Innere Konversion (IC) in den  $S_1$ -Zustand relaxieren. Eine Rückkehr in den Grundzustand  $S_0$  ist über die Abgabe eines Fluoreszenzphotons oder über eine strahlungslose Energieabgabe durch IC möglich.

Desweiteren können die Triplettzustände aus angeregten Singulettzuständen aufgrund der Spin–Bahn–Kopplung (ISC) besetzt werden. Eine Spektroskopie der Triplettzustände ist mit „Pump and Probe“-Techniken möglich (siehe Kapitel 4). Im Triplettzustand sind die gleichen Prozesse wie im Singulettzustand zu beobachten. Die Rückkehr aus dem niedrigsten Triplettzustand  $T_1$  ist strahlend durch Abgabe eines Phosphoreszenzphotons oder nichtstrahlend durch Inter–System–Crossing (ISC) möglich.



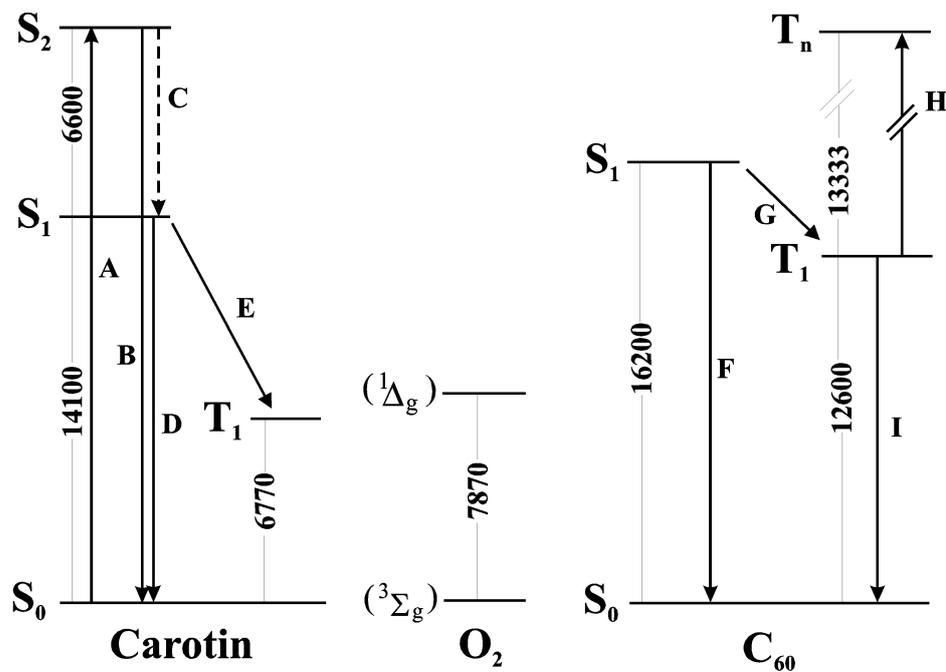


Abbildung 3.2: Termschemata von  $\beta$ -Carotin, Sauerstoff und  $C_{60}$ ; angegeben sind die Energieabstände der Zustände in  $\text{cm}^{-1}$ ; Literatur [15, 68–71]

- $\beta$ -Carotin: A symmetrieerlaubte Absorption in den  $S_2$   
 B Fluoreszenz aus dem  $S_2$  mit Fluoreszenzquantenausbeute  $\Phi = \sim 10^{-4}$  und Lebensdauer  $\tau = 100\text{--}250$  fs  
 C Internal Conversion  
 D Fluoreszenz aus dem  $S_1$  mit  $\Phi = \sim 10^{-5}$  und  $\tau = 0,5\text{--}2,5$   $\mu\text{s}$   
 E ISC mit  $\Phi = 0$
- $C_{60}$ : F Fluoreszenz  $\Phi = \sim 10^{-4}$   $\tau = \sim \text{ns--}\mu\text{s}$   
 G ISC  $\Phi = 99\%$   
 H Triplett-Triplett-Absorption ( $\lambda = 750$  nm)  
 I ISC in den  $S_0$

## 3.2 Energietransfer

Für einen Energietransfer zwischen Molekülen gibt es verschiedene Mechanismen. Jeder Mechanismus hat unterschiedliche Voraussetzungen und Wirkungsweisen [64, 65, 72, 73]:

- Es gibt den Strahlungsmechanismus, wobei das vom Donor emittierte Licht vom Akzeptor absorbiert wird. Bedingung ist ein Überlapp der Emissionsbande des Donors mit der Absorptionsbande des Akzeptors. Dabei sind eine hohe Quantenausbeute des Donors und ein großer Extinktionskoeffizient des Akzeptors vorteilhaft. Dieser oft Reabsorption genannter Vorgang findet auch über größere Entfernungen statt.
- Ein Energietransfer zwischen einem angeregten Donor und einem Akzeptor kann auch aufgrund von Dipol–Dipol–Wechselwirkung (Förster–Transfer) stattfinden, wenn die jeweiligen elektronischen Übergänge in Donor und Akzeptor erlaubt sind. Bedingung für eine resonante Dipol–Dipol–Wechselwirkung ist ein hinreichend großer Überlapp zwischen Emissionsspektrum des Donors und Absorptionsspektrum des Akzeptors. Dieser Energietransfer ist deshalb nur zwischen Singulett–, nicht aber zwischen Triplett–Zuständen möglich. Die Moleküle müssen dabei nicht in direktem Kontakt miteinander sein. Der resonante Förster–Transfer ist über eine Entfernung von 10 – 15 nm möglich.
- Auch wenn der Elektronen–Übergang in Donor oder Akzeptor dipolverboten ist, so kann ein Energietransfer aufgrund der Austauschwechselwirkung stattfinden (Dexter–Mechanismus). Hierzu ist es erforderlich, daß sich die Orbitale der Moleküle überlappen, so daß der Dexter–Mechanismus nur bei einem Abstand von bis zu ca. 1 nm effektiv sein kann. Dabei kommt es sowohl zu Singulett–Singulett– als auch zu Triplett–Triplett–Energietransfer.

Von Y. Sasaki et al. wurde bei Laser–Flash–Photolysis–Untersuchungen des Gemisches von  $C_{60}$  und  $\beta$ –Carotin (bzw. auch Retinol) im unpolaren Lösungsmittel Benzol ein Energietransfer gemessen, im polaren Lösungsmittel Benzonnitril überwog dagegen ein Elektronentransfer [74, 75]. Dies ist ein wichtiger experimenteller Hinweis, daß die Eigenschaften des Lösungsmittels in diesen Untersuchungen eine wichtige Rolle spielen und sogar die Art der Transferreaktion bestimmen können. Deshalb ist zu vermuten, daß es in den im folgenden beschriebenen

Experimenten (Kapitel 8) im ebenfalls unpolaren Lösungsmittel Toluol<sup>1</sup> auch zu Energietransfer-Prozessen kommt.

### 3.3 Elektronentransfer

Beim photoinduzierten Elektronentransfer wird die Energie des absorbierten Lichtes in chemische Energie transformiert. In diesem Abschnitt sollen Berechnungen der freien Enthalpie erfolgen. Betrachtet werden mögliche Transferprozesse zwischen C<sub>60</sub>-Molekülen selbst und zwischen C<sub>60</sub> als Elektronenakzeptor und den verschiedenen eingesetzten Elektronendonoren. Eine Abschätzung der freien Enthalpie kann mit der Rehm-Weller-Gleichung durchgeführt werden. Hierbei wird die freie Enthalpie für einen Elektronentransfer  $\Delta G_{et}$  aufgrund von thermodynamischen und elektrochemischen Daten der Moleküle berechnet. Ist  $\Delta G_{et} < 0$  so ist die entsprechende Reaktion thermodynamisch möglich, bei  $\Delta G_{et} > 0$  findet die Reaktion nicht statt. Die Rehm-Weller-Gleichung<sup>2</sup> ist in Gleichung 3.1 in einer Formulierung, wie sie auch in [62, 70] verwendet wird, angegeben.

$$\Delta G_{et} = 23,06[E(D^+/D) - E(A/A^-) - \Delta E_{0,0} - e_0^2/a\epsilon] \quad (3.1)$$

$\Delta G_{et}$	freie Enthalpie in kcal/mol
$E(D^+/D)$	Oxidationspotential des Donors in V
$E(A/A^-)$	Reduktionspotential des Akzeptors in V
$\Delta E_{0,0}$	Anregungsenergie in eV
$e_0$	elektrische Elementarladung
$a$	Wechselwirkungsabstand der Moleküle in Å
$\epsilon$	Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels

---

<sup>1</sup>In den Experimenten für diese Arbeit wurde Toluol als unpolares Lösungsmittel verwendet, da es sich bei der Probenpräparation durch Spraysen besser verarbeiten läßt und es außerdem im Gegensatz zum Benzol nicht als karzinogen gilt.

<sup>2</sup>In der Rehm-Weller-Gleichung werden die experimentell leicht zugänglichen Redoxpotentiale verwendet. Im Prinzip wäre die Verwendung von Ionisationspotential und Elektronenaffinität korrekt, zwischen den Redoxpotentialen und dem Ionisationspotential bzw. der Elektronenaffinität besteht jedoch ein linearer Zusammenhang. Zur Diskussion des Zusammenhangs zwischen diesen Größen siehe [62].

Der Faktor 23,06 kommt durch die Umrechnung von eV in kcal/mol zustande. Es gilt  $1 \text{ eV} = 3,835 \cdot 10^{-23} \text{ kcal}$ . Die Angabe einer Energie in eV gilt aber nur für ein einzelnes Molekül. Will man die Energie für ein Mol von Molekülen haben, so muß mit  $6,023 \cdot 10^{23}$  multipliziert werden, was dann den Faktor von 23,06 ergibt.

## Benzonitril

Für das Lösungsmittel Benzonitril und die Substanzen  $C_{60}$  und Triethylamin wurden die Daten auch aus [70] übernommen.

$$\begin{aligned} E(A/A^-) &= -0,51 \text{ V vs SCE für } C_{60} \\ \Delta E_{0,0} &= 1,56 \text{ eV für } {}^3C_{60} \\ e_0^2/a\epsilon &= 0,085 \text{ eV für Benzonitril} \\ E(D^+/D) &= 0,96 \text{ V vs SCE für Triethylamin} \\ E(D^+/D) &= 0,76 \text{ V vs SCE für } \beta\text{-Carotin [76]} \\ E(D^+/D) &= 0,19 \text{ V vs SCE für } {}^3C_{60} \text{ [77]} \\ E(D^+/D) &= 1,76 \text{ V vs SCE für } C_{60} \text{ [77]} \end{aligned}$$

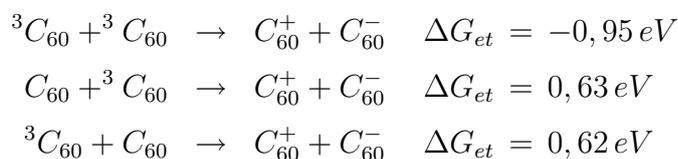
Mit diesen Werten folgt aus Gleichung 3.1 eine freie Enthalpie für den Elektronentransfer von Triethylamin zu  ${}^3C_{60}$  von  $\Delta G_{et} = -4,0 \text{ kcal/mol} \cong -0,17 \text{ eV}$  [70]. Eine Elektronentransferreaktion zwischen Triethylamin und  ${}^3C_{60}$  ist also thermodynamisch begünstigt.

Analog erfolgt nun die Betrachtung des Systems  $\beta$ -Carotin im Grundzustand als Elektronendonator und  ${}^3C_{60}$  als Elektronenakzeptor im Lösungsmittel Benzonitril. Für dieses System beträgt die freie Enthalpie  $\Delta G_{et} = -8,6 \text{ kcal/mol} \cong -0,37 \text{ eV}$ , d. h. auch diese Reaktion ist also thermodynamisch begünstigt<sup>3</sup>.

Außerdem wird auch die mögliche Wechselwirkung zwischen zwei  ${}^3C_{60}$ -Molekülen bzw. je einem  ${}^3C_{60}$ -Molekül und einem  $C_{60}$ -Molekül im Grundzustand hier betrachtet.

---

<sup>3</sup>In der Literatur findet man für dieses System  $\Delta G_{et} = -0,61 \text{ eV}$  [74]. Der Unterschied besteht in abweichenden Werten für die Coulombsche Energie in Benzonitril (0,06 eV, dies ist aber die Coulombsche Energie von Acetonitril) und für das Oxidationspotential des  $\beta$ -Carotin (0,47 V vs SCE). Der Wert für das Oxidationspotential des  $\beta$ -Carotins wurde in dem Artikel [74] aus dem Artikel [78] übernommen. In [78] wurde jedoch nicht reines  $\beta$ -Carotin verwendet, sondern ein Carotinderivat mit einer Amid-Gruppe an einem der Kohlenstoffringe. Anhand der Arbeit [76] kann man jedoch leicht sehen, dass Substituenten einen starken Einfluß auf das Oxidationspotential haben. Somit wird in der hier vorliegenden Arbeit der Wert für das Oxidationspotential von  $\beta$ -Carotin mit 0,76 V vs SCE verwendet.



Diese Berechnungen zeigen, daß es im Lösungsmittel Benzonitril zu einem Elektronentransfer zwischen zwei  ${}^3C_{60}$ -Molekülen kommen kann. Ein Elektronentransfer zwischen einem  ${}^3C_{60}$ -Molekül und einem  $C_{60}$ -Molekül im Grundzustand gibt es danach jedoch nicht.

Insgesamt zeigen diese numerischen Betrachtungen mit Hilfe der Rehm–Weller–Gleichung, daß in einer reinen  $C_{60}$ -Lösung in Benzonitril einen Elektronentransfer zum  ${}^3C_{60}$  bzw. die Absorption von  $C_{60}$ -Anionen zu beobachten sein sollte, ebenso in den Lösungen mit Triethylamin- bzw.  $\beta$ -Carotinzugabe.

## Toluol

Für das Lösungsmittel Toluol werden die Daten von Che Chau Yang und Kuo Chu Hwang verwendet [77]. Sie verwenden das Rehm–Weller–Gesetz in einer abgewandelten Form<sup>4</sup>, und berechnen nur die Wechselwirkungen zwischen  $C_{60}$ -Molekülen ohne zusätzlichen Elektronendonator (Gleichung 3.2).

$$\begin{aligned}
\Delta G_{et} &= E_{1/2}(*D) - E_{1/2}(*A) + E_{coul} & (3.2) \\
E_{1/2}(*D) &= E(D/D^+) - E_{0,0}(D) \\
E_{1/2}(*A) &= E(A^-/A) + E_{0,0}(A)
\end{aligned}$$

$E_{0,0}$  ist die Energie des angeregten Zustandes in eV

$E_{coul}$  ist die Coulomb Energie entsprechend

---

<sup>4</sup>Die Herleitung und Äquivalenz der beiden Gleichungen 3.1 und 3.2 ist in [62] dargestellt.

$$E_{coul} = \frac{e_0^2 N}{4\pi\epsilon_0 a} \left[ \frac{1}{\epsilon} - \frac{2}{37,5} \right] \quad (3.3)$$

$\epsilon$  dielektrische Konstante ( $\epsilon = 2,44$  für Toluol)

$a$  Wechselwirkungsabstand ( $a = 7 \text{ \AA}$  in Toluol)

$e_0$  elektrische Elementarladung

$N$  Avogadro-Konstante

$\epsilon_0$  elektrische Feldkonstante

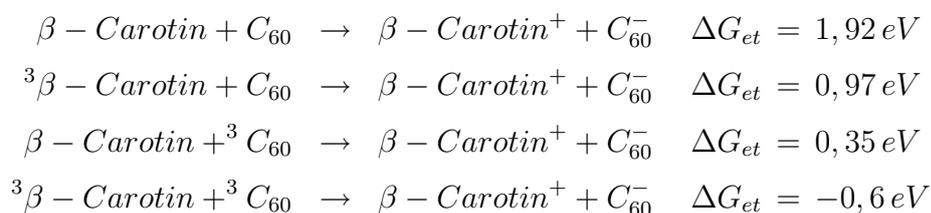
Der in Gleichung 3.3 auftretende Zahlenwert von  $\frac{2}{37,5}$  ist ein Korrekturwert bei Verwendung eines anderen Lösungsmittels als Acetonitril (37,5 ist die dielektrische Konstante von Acetonitril). Bei Messungen mit der SCE-Elektrode ist Acetonitril das standardmäßig verwendete Lösungsmittel. Zum weiteren Verständnis dieser Korrektur siehe [62].

Im Lösungsmittel Toluol ergibt sich somit:

$$\begin{aligned} E_{coul} &= 0,73 \text{ eV} \\ E(D/D^+) &= 1,76 \text{ V vs SCE für } C_{60} \\ E(A^-/A) &= -0,43 \text{ V vs SCE für } C_{60} \\ E_{0,0} &= 1,57 \text{ eV für den niedrigsten Triplettzustand des } C_{60} \\ E(D/D^+) &= 0,76 \text{ V vs SCE für } \beta\text{-Carotin [76]} \\ E_{0,0} &= 0,95 \text{ eV für den niedrigsten Triplettzustand des } \beta\text{-Carotins [76]} \end{aligned}$$

Es ergeben sich somit für die Wechselwirkung von zwei  $C_{60}$ -Molekülen im Triplettzustand nach Gleichung 3.2 ein  $\Delta G_{et} = -0,2 \text{ eV}$  in Toluol [77]. Somit ist dieser Elektronentransfer thermodynamisch günstig. Eine Wechselwirkung von einem  $C_{60}$ -Molekül im Grundzustand mit einem im Triplettzustand ist bei einem  $\Delta G_{et} = 1,35 \text{ eV}$  dagegen nicht begünstigt.

Bei analogen Betrachtungen von  $C_{60}$  in Toluol bei Anwesenheit von  $\beta$ -Carotin als Elektronendonator ergeben sich folgende  $\Delta G_{et}$ -Werte:



Aus den Berechnungen folgt, daß es im Lösungsmittel Toluol nicht zu einer spontanen Reaktion zwischen  $\beta$ -Carotin und  $C_{60}$  kommt. Beide Moleküle müssen im Triplettzustand sein, damit sie miteinander reagieren und Ionen bilden. Bei der in den später beschriebenen Experimenten angewendeten Laser-Flash-Photolysis wird mit einem Laser der Wellenlänge  $\lambda = 532$  nm die Lösung angeregt. Bei dieser Wellenlänge ist ein Übergang von beiden Spezies in den Triplettzustand theoretisch möglich. Die geringe ISC-Rate des  $\beta$ -Carotins läßt dagegen den Schluß zu, daß der  $T_1$  nicht effektiv besetzt wird. Somit wird es im Lösungsmittel Toluol nicht zu einem Elektronentransfer vom  $\beta$ -Carotin zum  $C_{60}$  kommen.

### 3.4 Elektronentransfer in Fulleren-Dyads

Ergänzend zu den Untersuchungen an Lösungen von  $C_{60}$  sollen hier auch Untersuchungen an Fulleren-Dyads vorgestellt werden. Ein solches Dyad eignet sich sehr gut zum Studium von Transferprozessen, da der Abstand zwischen den Molekülen im Dyad fest ist. Es gibt im Dyad also keine konzentrationsabhängigen Molekülabstände wie in Lösungen.

Vorgestellt werden hier Ergebnisse, die der Literatur entnommen worden sind [78, 79]. Es handelt sich um Experimente an Carotin-Fulleren-Dyads und Porphyrin-Fulleren-Dyads, bei denen photoinduzierte Prozesse untersucht worden sind<sup>5</sup>. Verwendet wurden in beiden Untersuchungen folgende Methoden: Zyklische Voltammetrie, stationäre Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie, zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie und transiente Absorptionsspektroskopie im Subpicosekunden- und Nanosekundenbereich.

#### Carotin-Fulleren-Dyad

Die molekulare Struktur des Carotin-Fulleren-Dyads ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Das  $C_{60}$ -Molekül ist über eine Amidgruppe an ein Carotinmolekül gebunden. Die Länge der Amidgruppe beträgt weniger als 1 nm, sie hat außerdem Auswirkungen auf das Oxidationspotential des  $\beta$ -Carotins, welches von

---

<sup>5</sup>Eigene Experimente an solchen Dyads wurden nicht durchgeführt, da diese Verbindungen kommerziell nicht erhältlich sind, und die Synthese des Dyads die vorhandenen experimentellen Möglichkeiten der Arbeitsgruppe überstieg.

0,76 V vs SCE auf 0,47 V vs SCE gesenkt wird. Eine solche Verringerung des Oxidationspotentials begünstigt Elektronentransferreaktionen vom  $\beta$ -Carotin zum Fulleren. Als Lösungsmittel wurden von H. Imahori et al. Toluol und  $\text{CS}_2$  verwendet [78].

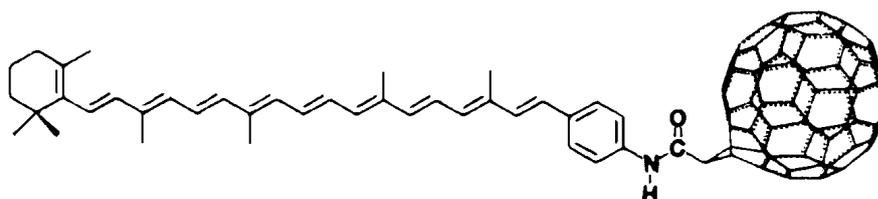


Abbildung 3.3: Molekulare Struktur des Carotin-Fulleren-Dyads

Das Dyad wird elektronisch so angeregt, daß das Molekül über einen  $S_n$ -Zustand ( $n > 1$ ) in den  $S_1$  des Carotins relaxiert. Zu beachten ist hierbei, daß ein Teil der Anregungsenergie aufgrund der gewählten Anregungswellenlänge ( $\lambda = 500 - 600$  nm je nach Experiment) auch direkt vom Fulleren absorbiert wird. Dies erschwert die Interpretation der gewonnenen Daten. Im Termschema in Abbildung 3.4 ist der Ausgangszustand ( $S_1$  des Carotins) gestrichelt eingezeichnet, da die energetische Lage des  $S_1$  des Carotins nicht genau bekannt ist (ca. 1,9 eV). Eine Fluoreszenz aus dem  $S_1$  des Carotin wird nicht beobachtet. Es findet ein Singulett-Singulett-Energietransfer vom  $S_1$  des Carotins in den  $S_1$  des Fulleren statt. Die Rate des Singulett-Triplett-Überganges des Fullerenes im Dyad ist gering. Im reinen Fullerenmolekül ist die Rate des Singulett-Triplett-Überganges mit ca. 99 % hingegen sehr groß. Im Dyad findet ein Elektronentransfer vom Carotin zum Fulleren statt (Weg 2 in Abbildung 3.4). Der Elektronentransfer findet auch aus dem  $S_1$  des Carotins statt (Weg 1). Diese Elektronentransferprozesse zeigen eine starke Lösungsmittelabhängigkeit. Im unpolaren Lösungsmittel Toluol wurde, im Gegensatz zu  $\text{CS}_2$ , kein photoinduzierter Elektronentransfer beobachtet. Der Nachweis des ladungstrennten Zustandes im Dyad erfolgte über Absorptionsmessungen im nahen infraroten Spektralbereich. Es zeigten sich die für das  $\text{C}_{60}$ -Anion typischen Absorptionsbanden (siehe Kapitel 5). In  $\text{CS}_2$  wurde eine Anstiegszeit von 0,8 ps und eine Lebensdauer von 534 ps für den ladungstrennten Zustand im Dyad gefunden.

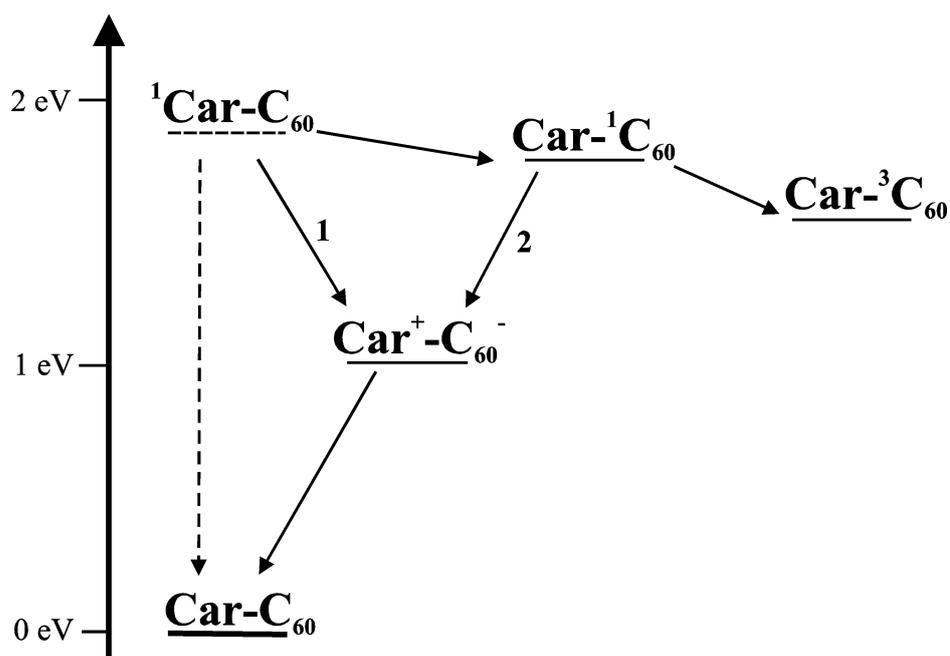


Abbildung 3.4: Termschema des Carotin–Fulleren–Dyads, Erläuterungen siehe Text

### Porphyrin–Fulleren–Dyad

Ergänzend werden hier auch Untersuchungen an Porphyrin–Fulleren–Dyads vorgestellt. Die in der Arbeit von D. Kuciauskas et al. [79] vorgestellten experimentellen Daten und sich daraus ergebenden Übergangswahrscheinlichkeiten und Lebensdauern für das Phorphyrin–Fulleren–Dyad sind umfangreicher, als die Daten für das Carotin–Fulleren–Dyad in der Arbeit von H. Imahori et al. [78]. Als Lösungsmittel für die Messungen am Porphyrin–Fulleren–Dyad wurden Toluol und Benzonitril verwendet.

Analog dem Carotin–Fulleren–Dyad ist auch das Porphyrin–Fulleren–Dyad aufgebaut. Das Porphyrin<sup>6</sup> ist über eine Amidgruppe an das C<sub>60</sub> gebunden. Durch die elektronische Anregung wird das Dyad so angeregt, daß es in den S<sub>1</sub> des Porphyrin relaxiert. Es gibt nun die Möglichkeit zu einem Singulett–Singulett–Transfer vom Porphyrin zum Fulleren (Weg 1 in Abbildung 3.5), oder die Möglichkeit zum Elektronentransfer (Weg 2). Nach der Besetzung des S<sub>1</sub> Zustandes des Fulleren, gibt es eine weitere Möglichkeit für den Elektronentransfer (Weg 3). Der beim

<sup>6</sup>Porphyrin ist verwandt mit Chlorophyll–a. Beim Porphyrin handelt es sich um die Ringstruktur des Chlorophyll–a ohne die Phytlylkette. Das Zentralion im Porphyrinring ist im Dyad nicht Magnesium sondern H<sub>2</sub> (vergleiche hierzu Abbildung 5.6).

reinen Fulleren beobachtete Singulett-Triplett-Übergang wird hingegen kaum beobachtet. Desweiteren kommen die Übergänge aus den Singulett-Zuständen in den Grundzustand in Frage (Wege 4 und 5). Der ladungstrennte Zustand wurde ebenfalls durch die charakteristische Absorption des  $C_{60}$ -Anions im nahen infraroten Spektralbereich nachgewiesen. Die Übergangswahrscheinlichkeiten und Lebensdauern (siehe Tabelle 3.1) sind abhängig vom verwendeten Lösungsmittel. Ein Elektronentransfer findet nur im Lösungsmittel Benzotrifluorid statt, im Lösungsmittel Toluol hingegen nicht.

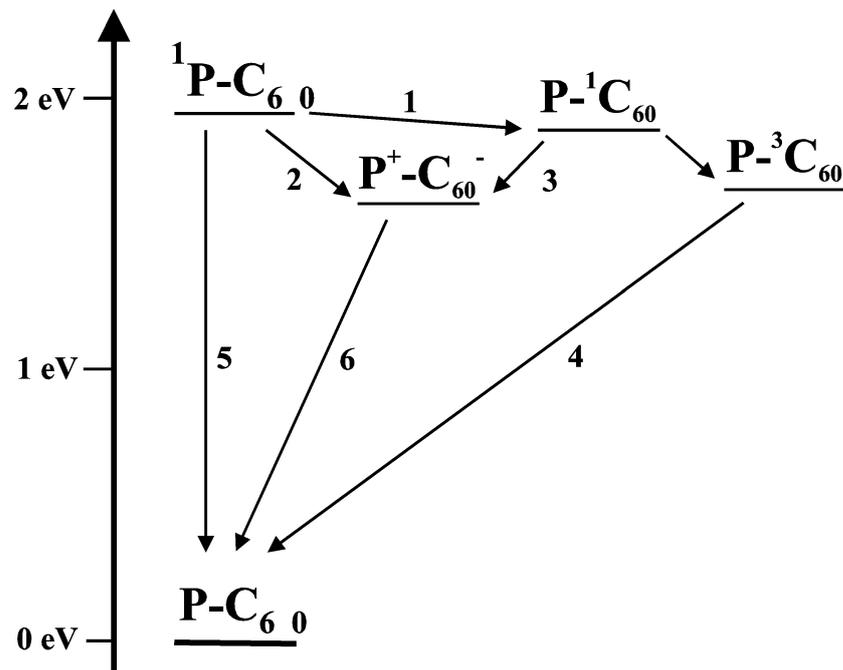


Abbildung 3.5: Termschema des Porphyrin-Fulleren-Dyads, Erläuterungen siehe Text

Toluol		Benzonitril	
Übergangswahr- scheinlichkeit	Lebensdauer	Übergangswahr- scheinlichkeit	Lebensdauer
$\Phi_1 = 1$	$\tau_1 = 22 ps$	$\Phi_1 = 0,29$	$\tau_1 = 14 ps$
$\Phi_2 = 0$		$\Phi_2 = 0,71$	$\tau_2 = 6 ps$
$\Phi_3 = 0$		$\Phi_3 = 0,95$	$\tau_3 = 77 ps$
$\Phi_4 = 1$	$\tau_4 = 1,3 ns$	$\Phi_4 = 0,05$	$\tau_4 = 135 ps$
	$\tau_5 = 10 ns$		$\tau_5 = 10 ns$
$\Phi_6 = \Phi_2 + \Phi_1\Phi_3 = 0$		$\Phi_6 = \Phi_2 + \Phi_1\Phi_3 = 0,99$	$\tau_6 = 290 ps$

Tabelle 3.1: Übergangswahrscheinlichkeiten und Lebensdauern im Porphyrin-Fulleren-Dyad, die Indices beziehen sich auf die Übergänge in Abbildung 3.5

### 3.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde ausführlich auf Energie- und Elektronentransferprozesse im allgemeinen und unter Beteiligung von Fulleren im besonderen eingegangen. Energie- und Elektronentransfer sind nur zwei mögliche Prozesse die bei einer intermolekularen Wechselwirkung nach optischer Anregung auftreten können. Die energetische Lage von Grund- und angeregten Zuständen bestimmen den Ablauf und die Ausprägung der Wechselwirkungen. Die thermodynamischen und elektrochemischen Daten der Moleküle lassen Rückschlüsse zu, ob es bei einer intermolekularen Wechselwirkung eher zu einem Energie- oder zu einem Elektronentransfer kommt.

In Gemischen von Fulleren und  $\beta$ -Carotin kommt es danach im Lösungsmittel Benzol zu einem Energietransfer vom  $\beta$ -Carotin zum Fulleren. Im Lösungsmittel Benzonitril kommt es hingegen zu einem Elektronentransfer vom  $\beta$ -Carotin zum Fulleren ( $\Delta G = -0,37$  eV). Das Fulleren ist in beiden Fällen der Akzeptor. Damit es überhaupt zu Energie- oder Elektronentransferprozessen kommt, muß das Fulleren bzw.  $C_{60}$  im Triplettzustand vorliegen. Aus dem Grundzustand oder mit dem Grundzustand des  $C_{60}$  finden keine Transferprozesse statt.

Als Sonderfälle werden in diesem Kapitel auch Elektronentransferprozesse in reinen  $C_{60}$ -Lösungen mit Hilfe der Rehm-Weller-Gleichung betrachtet. Im polaren Lösungsmittel Benzonitril kann es demnach nur zu einem Elektronentransfer zwischen zwei  $C_{60}$ -Molekülen kommen, wenn beide Moleküle im Triplettzustand vorliegen ( $\Delta G = -0,95$  eV). Das  $C_{60}$  ist dann sowohl Donor als auch Akzeptor. Im

unpolaren Lösungsmittel Toluol kommt es ebenfalls zu einem Elektronentransfer zwischen zwei C<sub>60</sub>-Molekülen im Triplettzustand ( $\Delta G = -0,2 \text{ eV}$  [77]).

Der Elektronentransfer in Fulleren-Dyads findet hingegen nicht aus dem Triplettzustand des C<sub>60</sub> statt. Der <sup>3</sup>C<sub>60</sub> wird in den Dyads nicht besetzt. Die Wahl des Lösungsmittels beeinflusst jedoch auch in den Dyads ob es zu einem Elektronentransfer (polares Lösungsmittel) oder zu einem Energietransfer (unpolares Lösungsmittel) kommt.

Es zeigt sich für die Fullerene, daß die Wahl des Lösungsmittels bzw. seine Polarität bestimmt, ob es zum Energie- oder zum Elektronentransfer kommt. In unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol und Toluol kommt es eher zum Energietransfer als in polaren Lösungsmitteln wie Benzonitril. Für die erfolgreiche Durchführung der in Kapitel 8 vorgestellten Experimente zum Elektronentransfer ist die Wahl des Lösungsmittels und die Erzeugung von einer großen Menge von C<sub>60</sub> im Triplettzustand von entscheidender Bedeutung.

# Kapitel 4

## Meßaufbauten

### 4.1 Das Plasma–Desorptions–Massenspektrometer

Das Meßprinzip des Plasma–Desorptions–Massenspektrometers basiert auf der Massentrennung mittels des Flugzeitverfahrens. In Abbildung 4.1 ist der schematische Aufbau des Massenspektrometers gezeigt. Die Probensubstanz befindet sich auf einer wenige  $\mu\text{m}$  dünnen, mit Aluminium bedampften Folie aus Polyethylenterephthalat. In geringem Abstand zur Probe befindet sich eine radioaktive Quelle aus spontan spaltenden Californium  $^{252}\text{Cf}$ . Bei jeder Spaltung entstehen zwei Kernfragmente mit Energien von ca. 100 MeV, entsprechend ca. 1 MeV pro Nukleon. Eines der Kernfragmente trifft auf eine Metallfolie und löst dort Sekundärelektronen aus. Diese Elektronen werden mit Hilfe eines Detektors nachgewiesen, dessen Signal als Start für das Flugzeitverfahren dient. Das zweite Kernfragment durchschlägt die Probe und löst dort Sekundärionen aus.

Die Sekundärionen werden in einem permanenten elektrischen Feld zwischen Probe und einem Gitter beschleunigt (Abstand Probe–Gitter ca. 5 mm). An der Probe liegt typischerweise eine Hochspannung zwischen 10 und 20 kV an. Das Gitter befindet sich auf Massepotential. Ionen mit gleicher Ladung erhalten die gleiche Energie. Die Massenseparation erfolgt dann in der feldfreien Driftstrecke (576 mm) zwischen Gitter und Detektor, denn leichtere Ionen erreichen bei gleicher aufgenommener Energie höhere Geschwindigkeiten als schwerere. Die Flugzeit der Ionen ist also ein Maß für das Verhältnis von Masse zu Ladung der Ionen. Benachbarte Molekülmassen haben eine Flugzeitdifferenz von einigen 10 ns. Die Massenauflösung ist  $m/\Delta m \approx 1000$ . Die hauptsächliche Ursache dieser im Ver-

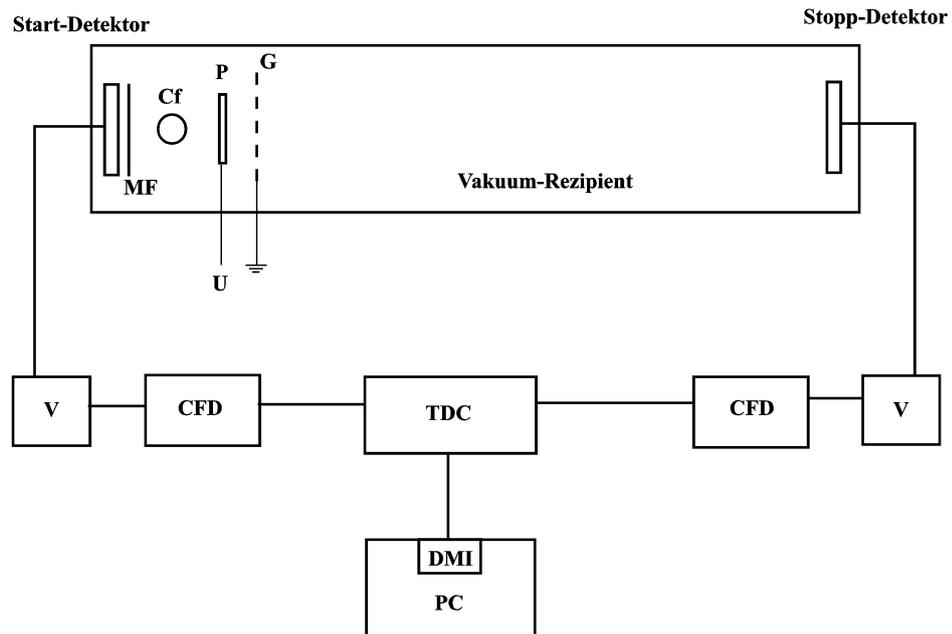


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau des Plasma-Desorptions-Massenspektrometers; MF: Metallfolie, Cf: Californium-Quelle, P: Probe, G: Gitter, U: Beschleunigungsspannung, V: Verstärker, CFD: Constant-Fraction-Discriminators, TDC: Time-to-Digital-Converter, DMI: Direct-Memory-Interface-Karte, PC: Computer

gleich mit anderen massenspektrometrischen Methoden geringen Auflösung beruht auf der Anfangsenergieverteilung der Ionen. Der wesentliche Vorteil des Flugzeitverfahrens liegt im prinzipiell unbeschränkten Massenbereich.

Der Nachweis der Sekundärelektronen und -ionen erfolgt mit Hilfe von Detektoren, die aus einer zweistufigen Anordnung von Micro-Channel-Plates (MCP) bestehen. Sowohl der Startimpuls als auch die Stoppimpulse werden zunächst verstärkt und dann mit Hilfe von Constant-Fraction-Discriminators (CFD) geeignet zu Normpulsen geformt. Die Normpulse werden einem Time-to-Digital-Converter (TDC) zugeführt, der zu einem Startimpuls bis zu 256 Stoppimpulse aufzunehmen kann. Die Zeitaufösung beträgt 500 ps bei einem Messfenster von  $32,5 \mu\text{s}$ , entsprechend 65.000 Kanäle. Jeder Start-Stopp-Zyklus wird zum Rechner übertragen, der zur Erstellung eines Massenspektrums typisch  $10^6$  Zyklen mit Hilfe einer Direct-Memory-Interface-Karte (DMI) aufaddiert. Weiterführende Details finden sich in [80] und in der Geräteliste.

## 4.2 Das Laser-Desorptions-Massenspektrometer

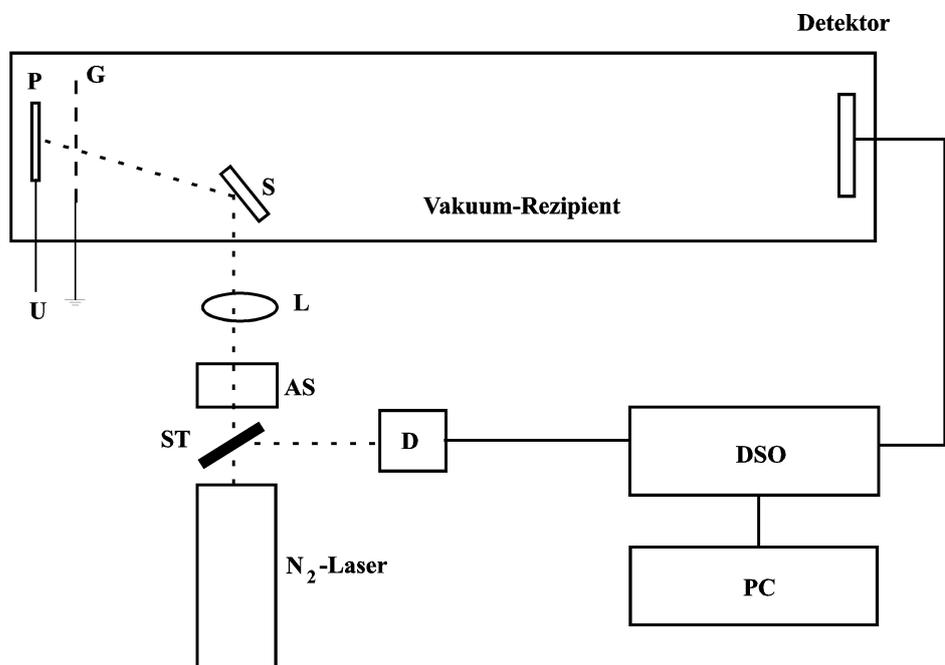


Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau des Laser-Desorptions-Massenspektrometers; P: Probe, G: Gitter, S: Spiegel, U: Beschleunigungsspannung, L: Linse, AS: Abschwächer (Graufilter), ST: Strahlteiler, D: Photodiode, DSO: Digital-Sampling-Oszilloskop, PC: Computer

Das Meßprinzip des Laser-Desorptions-Massenspektrometers basiert ebenfalls auf der Massentrennung mittels des Flugzeitverfahrens. In Abbildung 4.2 ist der schematische Aufbau dargestellt. Die Probensubstanz befindet sich auf einem Träger aus Stahl. Es kann auch eine Probe aus dem vorher beschriebenen Plasma-Desorptions-Massenspektrometer verwendet werden. Die Ionen werden mit Hilfe eines Laserpulses erzeugt. Zur Anwendung kommt ein Stickstofflaser mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 337,1 \text{ nm}$  (spektrale Bandbreite  $\Delta\lambda = 0,1 \text{ nm}$ ), einer Pulsenergie von ca.  $250 \mu\text{J}$  und einer Pulslänge von  $3 \text{ ns}$ . Die Intensität kann durch eine Abschwächereinheit aus Neutralglasfiltern und einem Verlaufsneutralfilter stufenlos über mehrere Größenordnungen variiert werden. Für die Berechnung der aufgewendeten Pulsleistung wird die nominelle Pulsleistung mit den Extinktionswerten der verwendeten Abschwächer verrechnet. Diese Werte sind nicht als absolute Werte zu verstehen, ermöglichen jedoch einen Vergleich der aufgewendeten Pulsleistung. Der Durchmesser des Laserspots liegt im Bereich von  $100 \mu\text{m}$  [81]. Dieser Wert wurde durch die Schwärzung von Photopapier bei hohen Laserinten-

sitäten ermittelt. Bei Verwendung der Desorptionsschwellintensität liegt die Spotgröße vermutlich unterhalb von  $100\ \mu\text{m}$ . Ein Teil des Laserpulses wird vor der Abschwächereinheit ausgekoppelt und trifft auf eine Photodiode, deren Signal einem Digital-Sampling-Oszilloskop (DSO) als Trigger dient.

Die Ionen werden in einem einstufigen, permanent anliegendem elektrischen Feld aus der Ionenquelle beschleunigt. Die Massentrennung erfolgt auf der Driftstrecke (1,66 m) aufgrund der unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Ionen. Die Massenauflösung liegt bei  $m/\Delta m \approx 500$ . Der Nachweis der Ionen erfolgt mit Hilfe eines Hybriddetektors, bestehend aus einer Micro-Channel-Plate und eines Sekundärelektronenvervielfachers [82]. Die Gesamtverstärkung beträgt ca.  $3 \cdot 10^8$ . Der zeitliche Verlauf des Detektorsignals wird vom Digital-Sampling-Oszilloskop gewandelt und gespeichert. Nach Übertragung des Signalzuges in den Rechner wird ein neuer Meßzyklus gestartet. Für ein Massenspektrum werden im allgemeinen mehrere Signalzüge aufaddiert.

### 4.3 Laser-Flash-Photolysis-Messungen

Bei dem Laser-Flash-Photolysis-Meßverfahren wird die von einem intensiven Laserpuls ausgelöste Absorptionsänderung einer Probe gemessen. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Die Probe ist im allgemeinen eine Lösung in einer Küvette, die von einer Halogenlampe (50 W) beleuchtet wird. Es wird die Intensität der Halogenlampe hinter der Probe in Abhängigkeit von der Wellenlänge mit Hilfe einer Photodiode gemessen. Als Detektor kommen je nach Wellenlängenbereich eine Silizium-, eine Germanium- oder eine Indium-Gallium-Arsenid-Diode zum Einsatz. Der Kantenfilter zwischen Halogenlampe und Probe dient der Schonung der Probe, d. h. daß die Probe nur von Licht beleuchtet wird, welches in den zu untersuchenden Spektralbereich fällt. Der Kantenfilter zwischen Probe und Monochromator dient dazu, Streulicht vom Laser nicht in den Monochromator gelangen zu lassen. Der Monochromator allein reicht nicht aus, um die Laserwellenlänge zu unterdrücken. Zur Anregung der Probe wird die Lösung mit einem 15 ns Laserpuls aus einem Nd:YAG-Laser beleuchtet. Verwendet wird hierzu die frequenzverdoppelte Grundwellenlänge des Lasers mit  $\lambda = 532\ \text{nm}$ .

Das Signal des Detektors ist direkt der zeitliche Verlauf der Abschwächung des Lichts der Halogenlampe bei Laserbeschuß der Probe. Es wird mit Hilfe eines

Digital-Sampling-Oszilloskops (DSO) dargestellt und als Trigger dient das Signal einer Photodiode, die Streulicht des Lasers beim Auftreffen auf die Küvette detektiert. Zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses wird dieser Verlauf mehrfach gemessen und im DSO gemittelt und abgespeichert. Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen sind eine Mittelung über 1000 Laserschüsse.

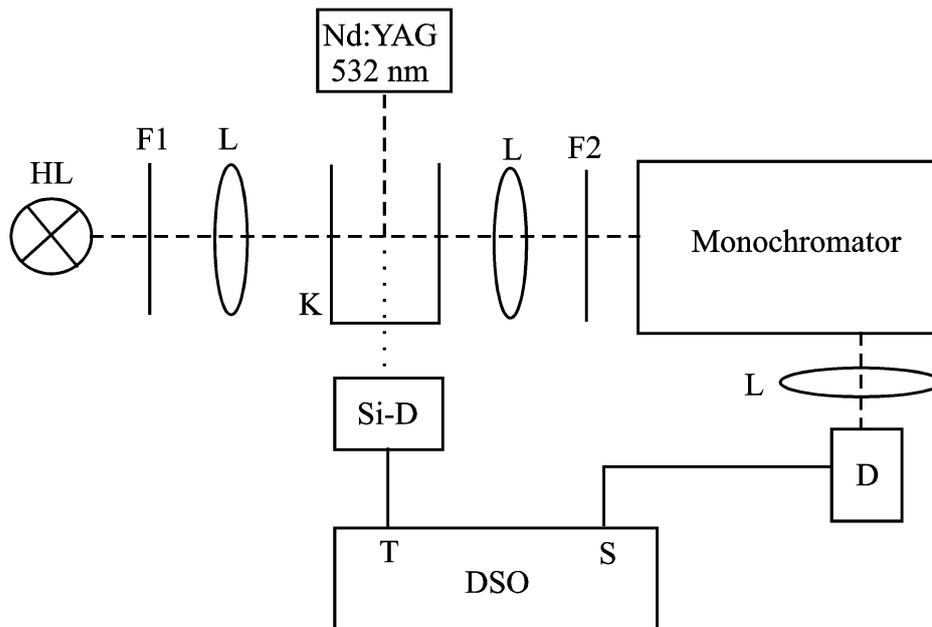


Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau der Laser-Flash-Photolysis; HL: Halogenlampe, F1: Kantenfilter RG570, L: Linse, K: Küvette, F2: Kantenfilter RG590, D: Photodiode, Si-D: Siliziumdiode als Triggersignal, T: Triggereingang, S: Signaleingang, DSO: Digital-Sampling-Oszilloskop, Nd:YAG: Nd:YAG-Laser

Für spektrale Untersuchungen im Wellenlängenbereich von 600–950 nm kam die Siliziumdiode zum Einsatz. Der Wellenlängenbereich von 800–1200 nm wurde mit der Germaniumdiode vermessen. Bei diesen Messungen wurde das Augenmerk auf hohe Empfindlichkeit gelegt. Da das Signal/Rausch-Verhältnis sehr klein ist, muß mit vergleichsweise großen Monochromatorspalten (1,25 mm) gemessen werden. Das führte zu einer spektralen Auflösung von  $\pm 5$  nm. In den Darstellungen der Messungen ist jeweils die am Monochromator eingestellte Wellenlänge angegeben.

Zur Bestimmung des zeitlichen Verhaltens der Transmissionsänderung der Lösung nach dem Laserschuß kam ausschließlich die InGaAs-Diode zum Einsatz. Der Vorteil besteht darin, daß diese Diode über den gesamten betrachteten Wellenlängenbereich von 600–1200 nm eine zufriedenstellende spektrale Emp-

findlichkeit besitzt. Einflüsse durch Verwendung verschiedener Detektoren waren somit ausgeschlossen. Die Apparatefunktion hat in diesen Messungen ein Abklingen von ca. 150 ns. Zur Bestimmung wurde ein abgeschwächter Laserpuls in die Detektionsstrecke geschickt. Die Apparatefunktion setzt sich aus der Länge des Laserpulses und dem Antwortverhalten der Detektion zusammen.

Damit im Meßbereich der Küvette immer frische Lösung zur Verfügung steht, wird die Lösung mit Hilfe eines Magnetrührers in der Küvette durchmischt. Dabei ist zu beachten, daß die Drehzahl nicht zu groß gewählt wird (etwa 80–100 U/min), da sonst die entstehenden Molekülonen aus dem Meßbereich herausgetragen werden. Es kommt dann zu einer deutlichen Reduktion des Signals.

Am Ort der Probe hat der Laserpuls eine Energie von  $\Delta E = 4 \cdot 10^{-3}$  J. Diese Energie wurde mit einem Joulmeter (Gen-Tec, ED-100A) im Aufbau gemessen. Die Wellenlänge der Strahlung ist  $\lambda = 532$  nm. Die Photonenanzahl<sup>1</sup> eines Pulses ergibt sich dann zu  $1 \cdot 10^{16}$ . Dies ist dann auch die maximal mögliche Anzahl der entstehenden Anionen im Meßbereich.

#### 4.4 Diffuse-Reflectance-Laser-Flash-Photolysis

Bei dem Diffuse-Reflectance-Laser-Flash-Photolysis-Meßverfahren wird die von einem intensiven Laserpuls ausgelöste Reflexionsänderung einer Probe gemessen. Die Probe ist im allgemeinen fest und hat eine streuende Oberfläche. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 4.4 dargestellt.

Die Anregung der Probe erfolgt mit einem Nd:YAG-Laser bei  $\lambda = 532$  nm. Um restliche Intensitätsanteile bei der Grundwellenlänge zu unterdrücken, wird der Strahl durch ein Prisma geführt. Zusätzlich wird der Strahl der Grundwellenlänge von 1064 nm mit einer Blende gestoppt. Der 532 nm Strahl wird in einen Lichtwellenleiter fokussiert, der zur Probe geführt wird und dessen Ende sich ca. 3 mm oberhalb der Probe befindet. Zur Messung der Reflexionsänderung der Probe durch den Laserpuls wird die Probe mit monochromatischem Licht beleuchtet. Als Lichtquelle wird eine 50 W Halogenlampe verwendet. Die Glühwendel wird auf den Eingangsspalt des Monochromators und der Ausgangsspalt des Monochromators auf die Eintrittsfläche eines zweiten Lichtwellenleiters abgebildet. Der

---

<sup>1</sup>Die Photonenanzahl ist die gemessene Energie der Strahlung  $\Delta E$  geteilt durch die Energie  $E$  eines einzelnen Photons dieser Wellenlänge mit  $E = h \cdot \frac{c}{\lambda}$

Lichtwellenleiter endet ebenfalls ca. 3 mm über der Probe. Das von der Probe diffus reflektierte Licht wird mit Hilfe eines weiteren Lichtwellenleiters aufgenommen. Am Ende dieses Lichtwellenleiters wird die aufgenommene Strahlung von einer Germaniumdiode<sup>2</sup> detektiert. Ein Kantenfilter verhindert einen Einfluß durch Reststrahlung des Lasers und schränkt den detektierten Spektralbereich auf das Infrarote ein. Der Detektionslichtwellenleiter ist senkrecht zur Probe angeordnet. Die beiden anderen treffen in einem Winkel von 45° auf die Probe, zueinander bilden sie einen Winkel von 90°. So wird eine gegenseitige Beeinflussung minimiert. Der Meßkopf mit den 3 Lichtwellenleitern und der darunter platzierten Probe kann in einen mit Stickstoff gespülten Behälter abgesenkt werden, um Einflüsse durch Luftsauerstoff zu reduzieren (in Abbildung 4.4 nicht dargestellt).

Das Signal der Germaniumdiode wird mit Hilfe eines Digital-Sampling-Oszilloskops ausgewertet. Als Trigger dient der Impuls aus dem Q-Switch des Lasers. Der zeitliche Verlauf der Reflexionsänderung wird über mehrere Laserpulse gemittelt und dann gespeichert. Zu beachten ist, daß bei dieser Versuchsgeometrie breitbandig detektiert wird. Ein Probenleuchten kann somit das Meßergebnis stark beeinflussen. Der Versuch wie in Abbildung 4.3 wellenlängenselektiv zu detektieren, ist aufgrund des geringen Signal/Rausch-Verhältnisses gescheitert.

Am Ort der Probe hat der Laserpuls eine Energie von  $\Delta E = 1,85 \cdot 10^{-4}$  J. Die Wellenlänge der Strahlung ist  $\lambda = 532$  nm, dies ergibt eine Photonenzahl von  $5 \cdot 10^{14}$ . Dies ist die Anzahl der maximal entstehenden Anionen im Meßbereich. Die Extinktion  $E$  ist definiert als  $E = \epsilon \cdot c \cdot d$  mit Extinktionskoeffizient  $\epsilon$ , Konzentration  $c$ , Dicke der Probe  $d$ . Der Extinktionskoeffizient für die Anionen wird bei der Wellenlänge 1060 nm mit  $\epsilon = 1 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bis  $5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  angegeben. Das Volumen, in dem der Laserstrahl wechselwirkt, beträgt ca. 0,0125 ml und die durchstrahlte Dicke 0,2 cm. Unter der Annahme, daß nur aus 1% der eingestrahelten Photonen ein Anion entsteht, ergibt sich eine Extinktion von  $1,32 \cdot 10^{-3}$  bis  $6,6 \cdot 10^{-3}$ .

---

<sup>2</sup>Für die Detektion der Strahlung wurde eine Germaniumdiode verwendet, da insbesondere der infrarote Spektralbereich  $>900$  nm vermessen werden sollte. Photomultiplier stehen für diesen Spektralbereich kaum zur Verfügung. Messungen mit einem Photomultiplier wurden bereits von J. L. Bourdelande et al. [35, 36] zur Vermessung des  $^{13}\text{C}_{60}$  im Spektralbereich von 350–800 nm durchgeführt.

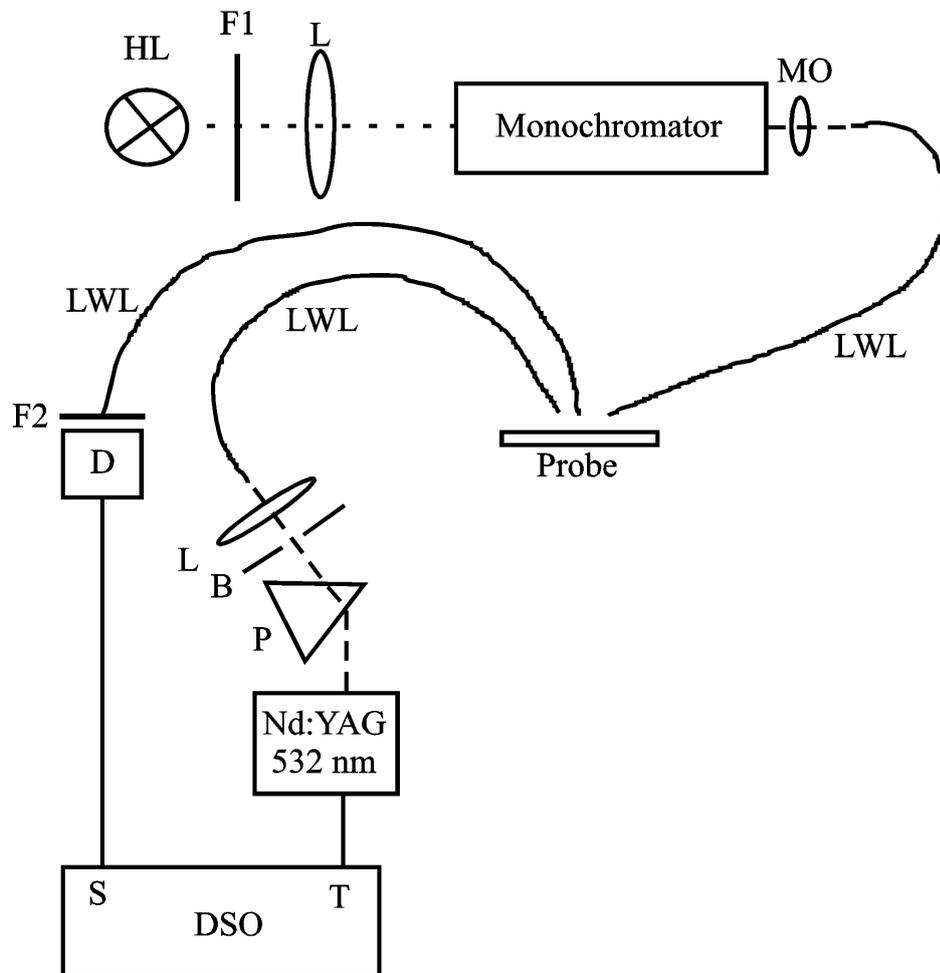


Abbildung 4.4: Schematischer Aufbau für die Messung nach dem Prinzip der Diffuse-Reflection-Laser-Flash-Photolysis; HL: Halogenlampe, F1: Kantenfilter OG530, L: Linse, MO: Mikroskopobjektiv 10/0,30, LWL: Lichtwellenleiter, F2: Kantenfilter RG780, D: Germanium-Photodiode, B: Blende, P: Prisma, Nd:YAG: Nd:YAG-Laser, S: Signaleingang, T: Triggereingang, DSO: Digital-Sampling-Oszilloskop

# Kapitel 5

## Die Probensubstanzen

### 5.1 Das Fulleren

Das Fulleren wurde 1984 von E. A. Rohlfing et al. nach Verdampfung von Graphit mit einem frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser erstmals hergestellt. Der entstandene Staub wurde in einem Heliumstrahl auf Überschallgeschwindigkeit gebracht, und der so erzeugte Clusterstrahl mit einem UV-Laser ionisiert und per Time-of-Flight massenspektrometrisch analysiert. Das Massenspektrum zeigte eine Häufigkeitsverteilung der Cluster aus 2 bis 30 Kohlenstoffatomen und bei Clustern mit 40 bis 100 Kohlenstoffatomen. Es zeigte sich, daß es in der Clustergruppe mit mehr als 40 Kohlenstoffatomen nur gradzahlige Clustergrößen gab, mit einer Häufung bei 60 Atomen [83]. Durch Variation der Versuchsbedingungen von E. A. Rohlfing et al. gelang es H. W. Kroto et al. Proben herzustellen, deren Massenspektren fast ausschließlich  $C_{60}$  und nur ein wenig  $C_{70}$  enthalten [1]. Da das  $C_{60}$ -Molekül offensichtlich eine besondere Stabilität besitzen mußte, wurde die Existenz eines sphärischen, fußballförmigen Moleküls postuliert, welches aufgrund der hohen Symmetrie eine Erklärung für die besondere Stabilität des Moleküls liefert (siehe Abbildung 5.1). Bereits 1970 stellte E. Ōsawa, inspiriert durch die Entdeckung des schüsselförmigen Corranulenmoleküls  $C_{20}H_{10}$ , Überlegungen zu möglichen dreidimensionalen Strukturen von Aromaten an [2]. Dabei erhielt er als Ergebnis, daß ein fußballförmiges Molekül mit 60 C-Atomen, bestehend aus 12 Fünferingen und 20 Sechseringen, möglich ist. Nach 1984 wurden aufgrund theoretischer Berechnungen eine Reihe von Vorhersagen über chemische und physikalische Eigenschaften der Fullerene gemacht. Erst als 1990 W. Krätschmer und D. Huffman die Möglichkeit schafften, größere Mengen von

$C_{60}$  kostengünstig zu synthetisieren, wurde damit begonnen, diese theoretischen Vorhersagen experimentell zu überprüfen [11]. Die Entdeckung und die Erforschung der Eigenschaften sind im Buch von J. Baggott zusammenfassend dargestellt [10].

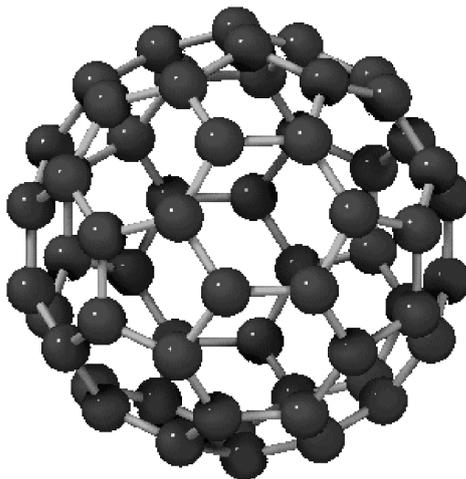


Abbildung 5.1: Molekulare Struktur von  $C_{60}$

**Eigenschaften des  $C_{60}$ :** Die Symmetrie des  $C_{60}$ -Moleküls wird durch die Ikosaeder-Gruppe ( $I_h$ ) beschrieben. Die  $sp^2$ -hybridisierten  $\sigma$ -Orbitale bilden das Bindungsgerüst der 60 Kohlenstoffatome. Das dritte p-Orbital führt zur Doppelbindung zwischen diesen Atomen, d. h. es gibt 60  $\pi$ -Elektronen. Diese bestimmen im wesentlichen die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Moleküls. Sie sind jedoch nicht vollständig delokalisiert, wie man an den unterschiedlichen Bindungslängen für Einfach- und Doppelbindungen erkennt. Die Doppelbindung wird mit einer Länge von 1,369 Å bis 1,418 Å, die Einfachbindung mit 1,436 Å bis 1,465 Å angegeben [84–86]. Eine reine C–C-Doppelbindung ist dagegen mit 1,35 Å kürzer und eine reine C–C-Einfachbindung mit 1,54 Å deutlich länger als die chemischen Bindungen im Fulleren.

Die Berechnung der Molekülorbitale für die  $\pi$ -Elektronen mittels Hückeltheorie zeigt, daß das höchste besetzte und das unterste unbesetzte Orbital gleiche Parität besitzen, und damit der Elektronen-Übergang vom  $S_0$  in den  $S_1$  symmetrieverboten ist. Der erste erlaubte Übergang ist deshalb der in den  $S_2$ -Zustand. So

besitzen  $C_{60}$ -Lösungen im sichtbaren Spektralbereich nur eine schwache Absorption (siehe Abbildung 5.2). Es ist eine breite Bande mit einem Absorptionsmaximum bei 540 nm, die auf den symmetrieverbotenen, jedoch schwingungserlaubten  $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang zurückzuführen ist. Im nahen ultravioletten Spektralbereich gibt es dann drei starke Absorptionsbanden, die zu den erlaubten Übergängen gehören. Insgesamt zeigt es sich, daß die Struktur der molekularen Niveaus aufgrund der geringen intermolekularen Wechselwirkungen auch im Festkörper erhalten bleiben [87].

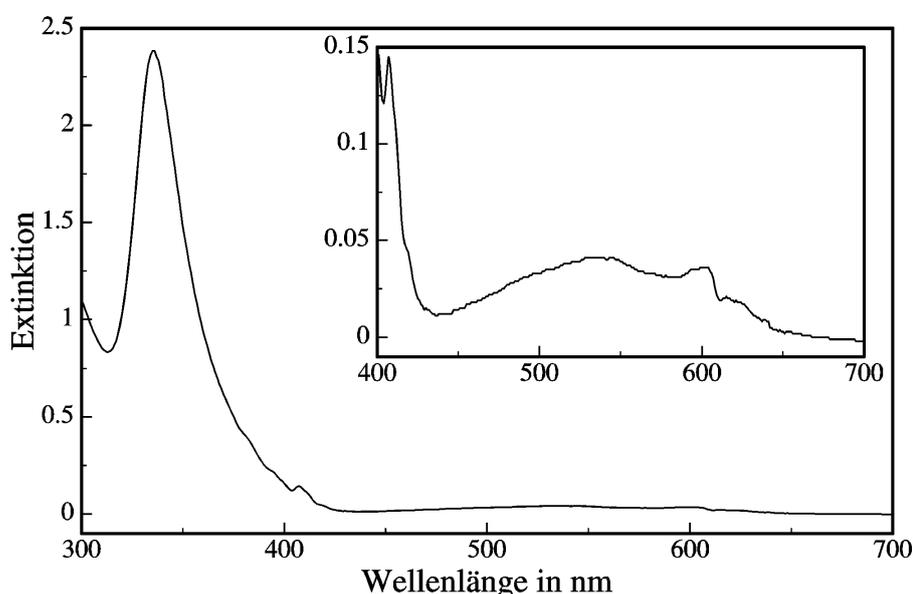


Abbildung 5.2: Absorptionsspektrum einer  $3,3 \cdot 10^{-5} M$   $C_{60}$ -Lösung in Toluol, Inset: Vergrößerte Darstellung von 400 nm bis 700 nm

Das Fluoreszenzspektrum einer  $C_{60}$ -Toluollösung zeigt bei Raumtemperatur eine breite Bande mit einem Maximum bei 730 nm (Abbildung 5.3). Die natürliche Lebensdauer des  $S_1$ -Zustands liegt im  $\mu s$ -Bereich. Da die ISC-Rate vom  $S_1$ - in den  $T_1$ -Zustand jedoch sehr hoch ist (ca. 99 %), werden deutlich kürzere Fluoreszenzlebensdauern beobachtet, z. B. 1,2 ns bei Zimmertemperatur in einer Toluollösung [88–90]. In Abbildung 5.3 ebenfalls dargestellt ist ein Fluoreszenzspektrum eines  $C_{60}/C_{70}$  Fulleritgemisches. Deutlich ist die spektrale Verschiebung und die Steigerung der Fluoreszenzintensität durch das Vorhandensein von  $C_{70}$  zu erkennen.  $C_{70}$  fluoresziert deutlich stärker als  $C_{60}$ .  $C_{60}$  hat eine Fluoreszenzquantenausbeute von  $2,2 \cdot 10^{-4}$  und  $C_{70}$  hat eine Fluoreszenzquantenausbeute von  $8,5 \cdot 10^{-4}$  [89].

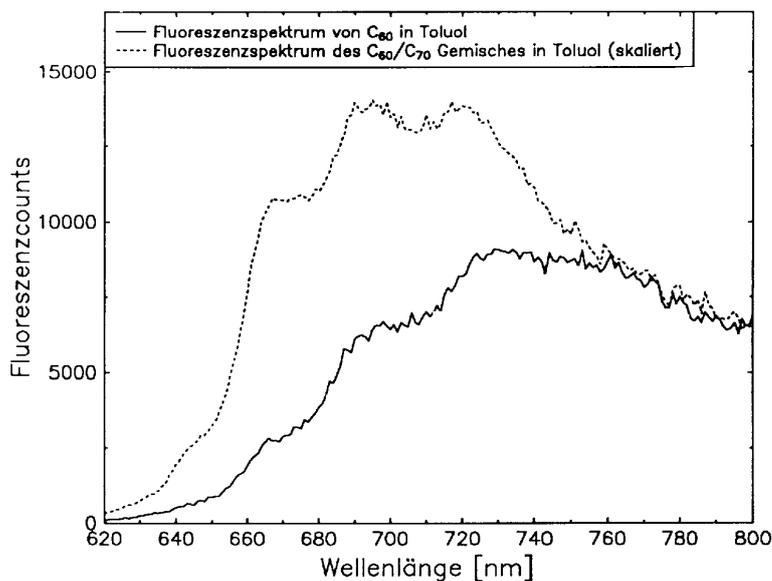


Abbildung 5.3: Fluoreszenzspektrum von  $C_{60}$  ( $3 \cdot 10^{-4}$  M) und  $C_{60}/C_{70}$  ( $C_{60}$ :  $2,7 \cdot 10^{-4}$  M;  $C_{70}$ :  $2,7 \cdot 10^{-5}$  M) in Toluol ( $\lambda_{exc} = 488$  nm, 0,4 mW), aus [87]

Untersuchungen des Triplettzustandes des  $C_{60}$  zeigen, daß die in Lösung gemessene Triplettlebensdauer stark vom Gehalt der Lösung an molekularem Sauerstoff abhängt [12, 91, 92]. In mit Stickstoff gespülten Toluollösungen wurde eine Lebensdauer von  $52 \mu\text{s}$ , und für Benzonitrillösung von  $62 \mu\text{s}$  festgestellt [93]. In Argon-gesättigter Toluollösung ergab sich dagegen eine untere Grenze für die Lebensdauer von  $200 \mu\text{s}$ . Für den Festkörper wurde bei 200 K ein Wert von  $1,3 \mu\text{s}$  gemessen. Die lange Lebensdauer des Triplettzustandes begünstigt Energietransferprozesse, so auch z. B. die effiziente Bildung von Singulett-Sauerstoff in Lösung [70, 94]. Zur energetischen Lage der Zustände von  $C_{60}$  und Sauerstoff siehe auch Abbildung 3.2.

$C_{60}$  ist im Vakuum thermisch und photochemisch sehr stabil. Bei Anwesenheit von Sauerstoff zerfällt es hingegen bei Erwärmung bzw. unter Lichteinwirkung zu amorphem Kohlenstoff [95–99]. Es fragmentiert zunächst unter Verlust von  $C_2$ -Einheiten [100]. Die Empfindlichkeit von  $C_{60}$  gegenüber Sauerstoff gilt sowohl für den Festkörper bzw. Pulver, als auch für gelöstes  $C_{60}$ .

Bereits bei der Entdeckung der Fullerene hat die Massenspektrometrie eine entscheidende Rolle gespielt. In der folgenden Zeit hat man die Fullerene und insbesondere  $C_{60}$  mit den verschiedensten massenspektrometrischen Verfahren unter-

sucht [101], z. B. Fast-Atom Bombardment (FAB) [102, 103], Electrospray Ionization [104] und Electron Impact (EI) [105].

In PDMS- und LDMS-Verfahren wird im wesentlichen das Kation detektiert.  $C_{60}$  besitzt jedoch eine Elektronenaffinität von 2,6 eV und eine Ionisierungsenergie von 7,6 eV, so daß eigentlich zu erwarten wäre, daß bevorzugt das Anion detektiert wird [106, 107]. In Massenspektren der LDMS findet man außerdem neben  $C_{60}$ -Fragmenten auch Oligomere und Additionsprodukte mit Fragmenten. Durch intensive Beleuchtung von  $C_{60}$ -Schichten im Vakuum konnte die Ausbeute an Additionsprodukten gesteigert werden. Dies wird als Hinweis auf eine Polymerisation im Vakuum gedeutet [108, 109].

## 5.2 Das $\beta$ -Carotin

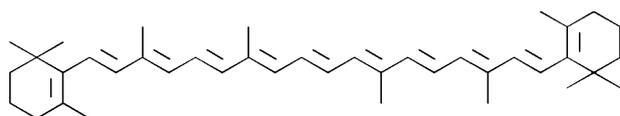


Abbildung 5.4: Molekulare Struktur von *all-trans*- $\beta$ -Carotin

Das  $\beta$ -Carotin gehört zur Klasse der Tetraterpene [110, 111]. Die Summenformel lautet  $C_{40}H_{56}$ , daraus resultiert ein relatives Molekulargewicht von 536,44 Da. Das Molekül existiert in 3 isomeren Formen ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) und wurde 1831 erstmals von Wackenroder aus Karotten isoliert. An den Enden des Moleküls befindet sich je ein  $\beta$ -Iononring. Desweiteren ist das Molekül um seine mittlere C=C-Doppelbindung völlig symmetrisch aufgebaut, wie in Abbildung 5.4 dargestellt. Der Schmelzpunkt liegt bei 184 °C. Bei 20 °C ist es kristallin, und hat eine Dichte von 1,00 g/cm<sup>3</sup>. Es ist aufgrund seiner hohen Reaktionsfähigkeit sehr empfindlich gegenüber Luftsauerstoff und Bestrahlung durch Licht. Die Photooxydation findet im allgemeinen an den  $\beta$ -Iononringen statt.  $\beta$ -Carotin wird deshalb sowohl von Pflanzen, als auch in der industriellen Lebensmittelherstellung als Antioxidationsmittel verwendet.

In Abbildung 5.5 ist ein Absorptionsspektrum dargestellt. Die Berechnung der Molekülorbitale zeigt, daß das höchste besetzte und das unterste unbesetzte Orbital gleiche Parität besitzen, und damit der Elektronenübergang vom  $S_0$  in den  $S_1$  symmetrieverboten ist. Der erste erlaubte Übergang ist deshalb der in den

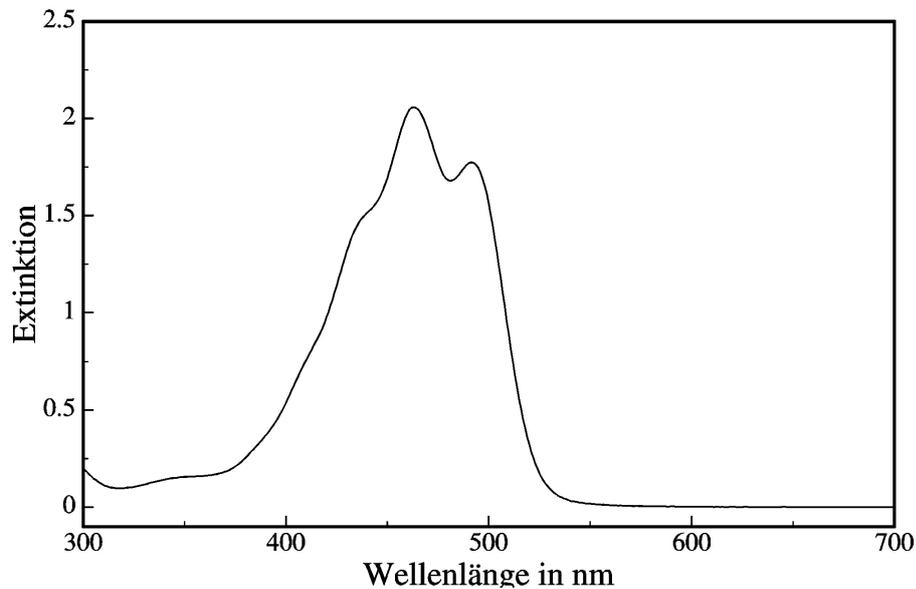


Abbildung 5.5: Absorptionsspektrum einer  $2 \cdot 10^{-5}$  M  $\beta$ -Carotin-Lösung in Toluol

$S_2$ -Zustand. Dieser Übergang bestimmt auch das dargestellte Absorptionsspektrum. Die große Energielücke von  $6600 \text{ cm}^{-1}$  ( $\pm 200 \text{ cm}^{-1}$ ) (in Toluollösung) zwischen  $S_2$  und  $S_1$  verringert die Wahrscheinlichkeit einer IC zwischen diesen beiden Zuständen (siehe Abbildung 3.2). Die Wahrscheinlichkeit einer strahlenden Energieabgabe aus dem  $S_2$  wird damit erhöht. Die Lebensdauer des  $S_2$  bei Raumtemperatur ist mit 100–250 fs sehr kurz mit einer Quantenausbeute von ca.  $10^{-4}$ . Für den Übergang  $S_2 \rightarrow S_0$  findet man in Toluol bei 535 nm. Die Lebensdauer des  $S_1$  beträgt bei Raumtemperatur ca. 10 ps. Die Wellenlänge des  $S_1 \rightarrow S_0$  beträgt 825 nm in Toluol mit einer Zeit von  $1,3 \mu\text{s}$  ( $\pm 0,3 \mu\text{s}$ ) [14, 15, 112]. Der Übergang in den Triplettzustand durch ISC hat eine sehr kleine Quantenausbeute, was charakteristisch ist für Carotinoide [113]. Durch die Anwesenheit von Sensitizern kann diese Quantenausbeute erhöht werden. Als Sensitizer wurden z. B. benutzt Chlorophyll-a und auch  $C_{60}$  [68]. Für den niedrigsten Triplettzustand wurde eine Energie von  $6775 \text{ cm}^{-1}$  gemessen.

In der Photosynthese werden die spektralen Eigenschaften der Carotenoide genutzt. Der zur Energiegewinnung einsetzbare Spektralbereich wird durch die Absorption der Carotenoide erweitert. Die dann aus dem  $S_2$  abgegebene Energie wird von den Chlorophyllmolekülen aufgenommen und für den Photosyntheseprozess verwendet. Eine weitere Funktion der Carotenoide ist die Pflanze vor Singulett-Sauerstoff zu schützen. Es kommt zur Deaktivierung des Singulett-Sauerstoffes

aufgrund eines Singulett–Singulett–Energietransfers vom  $S_1$  des Carotenoids auf den  $S_1$  des Sauerstoffes (vergleiche auch mit Abbildung 3.2) [13–15].

### 5.3 Das Chlorophyll–a

Chlorophyll–a ist ein Pigment, welches entscheidende Funktionen in der Photosynthese übernimmt [114]. Es ist in grünen Blättern, Algen und Bakterien enthalten. Abbildung 5.6 zeigt die Molekülstruktur von Chlorophyll–a. Es besteht aus einem konjugiertem Doppelbindungssystem, das im wesentlichen die optischen Eigenschaften bestimmt. Das zentrale Magnesiumion ist zweifach positiv geladen. Das relative Molekulargewicht beträgt 893,5 Da. Chlorophylle zeigen ein besonderes Aggregationsverhalten, das hauptsächlich durch das Zentralion, und die Keto-Gruppe am E–Ring oder den anderen polaren Substituenten bestimmt wird. In unpolaren Lösungsmitteln kommt es zur Bildung von selbstaggregierten Dimeren. In polaren Lösungsmitteln werden die polaren Gruppen durch Lösungsmittelmoleküle abgesättigt, so daß keine Chlorophyll–Oligomere gebildet werden.

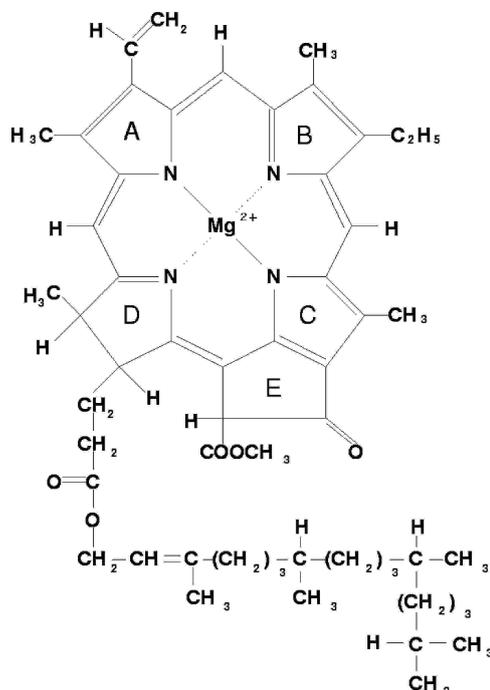


Abbildung 5.6: Molekulare Struktur von Chlorophyll–a

Es sind zwei Absorptionsmaxima in ethanolischer Lösung zu beobachten. Die  $Q_y$ -Bande ( $S_1 \leftarrow S_0$ ) mit  $\lambda = 662 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 8,63 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) und die Soret-Bande ( $S_n \leftarrow S_0$ ) mit  $\lambda = 428 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 11,2 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Desweiteren gibt es die  $Q_x$ -Bande ( $S_2 \leftarrow S_0$ ) mit  $\lambda = 619 \text{ nm}$ . Alle diese Übergänge sind erlaubt, und bestimmen das Absorptionsspektrum von Chlorophyll-a im nahen ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich [115].

## 5.4 Das Triethylamin

Triethylamin (TEA) ist eine farblose, ammoniakartig riechende Flüssigkeit mit einem relativen Molekulargewicht von 101,13 Da. Es hat die Summenformel  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$ . Abbildung 5.7 zeigt die molekulare Struktur. Der Schmelzpunkt liegt bei  $-115^\circ\text{C}$ , der Siedepunkt bei  $89^\circ\text{C}$ . TEA ist in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich. Es wird in den Experimenten verwendet, um in Lösung und unter Lichteinwirkung Anionen des  $\text{C}_{60}$  zu bilden [70]. Diese Reaktion wurde ausgenutzt, um den Aufbau der Laser-Flash-Photolysis zu testen.

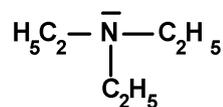


Abbildung 5.7: Molekulare Struktur von Triethylamin

## 5.5 Die $\alpha$ -Cyano-4-Hydroxycimtsäure

Die  $\alpha$ -Cyano-4-Hydroxycimtsäure (4HCCA) ist ein Derivat der Zimtsäure. In Abbildung 5.8 ist die molekulare Struktur dargestellt. Sie hat ein Molekulargewicht von 189,17 Da. Sie ist nur schwer löslich in Wasser, aber gut löslich in organischen Lösungsmitteln. Das Absorptionsmaximum liegt in Methanol bei 340 nm. 4HCCA wurde 1992 von R. C. Beavis und B. T. Chait als Matrixsubstanz für die MALDI eingeführt [116]. Bei der Emissionswellenlänge des in der MALDI häufig verwendeten  $\text{N}_2$ -Lasers von 337 nm ergibt sich ein molarer Extinktionskoeffizient von  $2,4 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [81]. 4HCCA wurde stellvertretend als eine spezielle MALDI-Matrix ausgewählt. Eine andere häufig verwendete MALDI-Matrix ist 2,5-Dihydroxybenzoesäure.

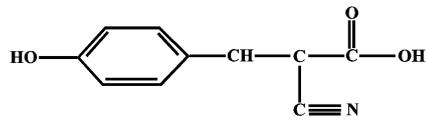


Abbildung 5.8: Molekulare Struktur von  $\alpha$ -Cyano-4-Hydroxyzimtsäure

# Kapitel 6

## Die Probenherstellung

### 6.1 Herstellung von Lösungen

Hergestellt wurden Lösungen von  $C_{60}$  (Hoechst, gold grade), Fullerite (Sigma Chemie), all-trans- $\beta$ -Carotin (Sigma Chemie), Chlorophyll-a (aus Spinat, Sigma Chemie) im Lösungsmittel Toluol (Scharlau, zur Analyse). Diese Lösungen wurden sowohl für die optisch-spektroskopischen Untersuchungen, als auch für die Herstellung der Massenspektroskopie-Proben benötigt. Für die optischen Untersuchungen wurden desweiteren Lösungen mit dem Lösungsmittel Benzonitril (Merck, zur Synthese) verwendet. Als zusätzliche Substanz wurde den Lösungen teilweise Triethylamin (Aldrich Chemie) zugesetzt. Für die MALDI wurde eine Lösung von  $\alpha$ -Cyano-4-Hydroxymzimtsäure (Sigma Chemie) in Aceton (Merck oder Riedel de Häen, zur Synthese) benötigt.

Von den Substanzen wurde auf einer Waage (Genauigkeit 0,1 mg) wenige Milligramm abgewogen, und mit der entsprechenden Menge Lösungsmittel auf die gewünschte Konzentration der Stammlösung gebracht (siehe Tabelle 6.1). Diese Stammlösungen wurden bei Bedarf weiter verdünnt.

Aufgrund der Lichtempfindlichkeit von  $\beta$ -Carotin und Chlorophyll-a wurde die Stammlösung immer frisch am Messtag angefertigt und bis zum Gebrauch im Kühlschrank in Dunkelheit aufbewahrt. Die Fullerenlösungen wurden mindestens einen Tag vor den Messungen hergestellt, da sich gezeigt hat, daß eine größere Zeitspanne erforderlich ist, um eine vollständige Lösung der Substanz im Lösungsmittel zu erzielen. Während dieser Zeit wurde die Lösung im Dunkeln im Kühlschrank aufbewahrt.

Lösung	Konzentration [M]
C <sub>60</sub> in Toluol	1·10 <sup>-3</sup>
C <sub>60</sub> in Benzonitril	5·10 <sup>-4</sup>
Fullerite in Toluol	1·10 <sup>-3</sup>
β-Carotin in Toluol	3·10 <sup>-3</sup>
β-Carotin in Benzonitril	3·10 <sup>-3</sup>
Chlorophyll-a in Toluol	5,25·10 <sup>-5</sup>
4HCCA in Aceton	5,3·10 <sup>-2</sup>

Tabelle 6.1: Konzentration der Stammlösungen

## 6.2 Herstellung dünner Schichten für die massenspektrometrischen Untersuchungen

Für die massenspektrometrischen Messungen, insbesondere in der PDMS, ist die Herstellung dünner und homogener Schichten der Probensubstanzen erforderlich. Der Auftrag geschieht aus einer Lösung mit Hilfe eines mechanischen Sprühverfahrens. Die Lösung wird in eine Mikroliterspritze aufgezogen, und dann mit sanftem Druck auf den Stempel der Spritze in einen Stickstoffstrom eingespritzt. Der so entstehende Sprühnebel schlägt sich auf dem Probenträger nieder, wobei das Lösungsmittel nahezu vollständig zwischen Spitze und Probenträger verdunstet. Der Rest des Lösungsmittels verdunstet kurz nach dem Niederschlagen. Es können somit mehrer Schichten übereinander gesprüht werden, ohne die vorher aufgetragene Schicht wieder aufzulösen. Die Einstellung der Durchflußmenge des Stickstoffes, der Druck auf den Stempel der Spritze und der Abstand von Düse und Probenträger variiert je nach Lösungsmittel und Substanzen. Die optimalen Werte wurden experimentell ermittelt. In Abbildung 6.1 ist die Sprühapparatur schematisch dargestellt. Aufgrund der Lichtempfindlichkeit einiger Substanzen wurde der Sprühvorgang im Schein einer roten Dunkelkammerleuchte vorgenommen. Dies ermöglichte eine visuelle Kontrolle des Sprühvorganges ohne Photooxidationsprozesse bei den Substanzen hervorzurufen. Die Sprühvorgänge in denen Chlorophyll-a eingesetzt wurde, wurden in tiefster Dämmerung ausgeführt. Dies erschwerte die visuelle Kontrolle des Sprühvorganges.

Das Sprühen der Proben gewährleistet, daß das Substanzgemisch gleichmäßig auf dem Probenträger verteilt wird, und wurde bereits für Polypeptide und Proteine

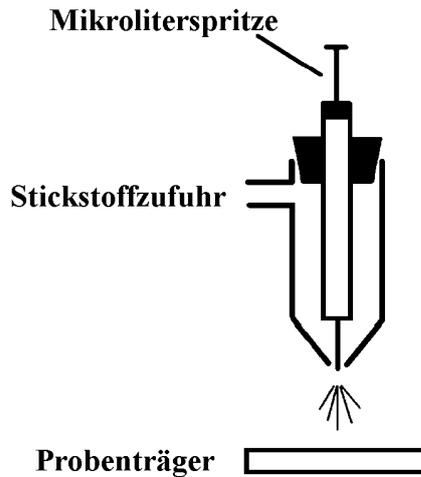


Abbildung 6.1: Sprühapparatur zur Zerstäubung von Lösungen

in MALDI-Standardmatrices erfolgreich erprobt [81, 117]. Der Verbesserung der Homogenität dient ebenfalls ein langsames rotieren des Probenträgers unter dem Sprühnebel. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von gesprayten Proben einer Insulin/4HCCA-Lösung zeigen morphologische Strukturen erst im Bereich von 100 nm. Man kann davon ausgehen, daß Proben, die mit dem Sprühverfahren hergestellt werden, an jeder Stelle der Probenfläche ähnliche Vorbedingungen, wie z. B. ein fest definiertes Matrix/Analyt-Verhältnis liefern [81]. Eine Aufnahme von MALDI-Massenspektren ist von jeder Stelle auf der Probe mit einer nahezu konstanten Intensität des Ionensignals möglich. Es ist nicht erforderlich, spezielle Probenstellen aufzusuchen, wie es bei der Dried-Droplet-Methode der Fall ist.

### 6.3 Herstellung der Proben für die Diffuse-Reflectance-Laser-Flash-Photolysis

Die mit dem mechanischen Sprayverfahren hergestellten Schichten eignen sich nicht für die Vermessung mit der DRLFP. Die Energie des Lasers führt bei einem Schuß bereits zum vollständigen Abtrag der Probe. Die Schichten müssen somit wesentlich dicker sein. Ein mehrmaliges Sprühen führte nicht zu einem Probenauftrag, der vermessen werden konnte. Zur Minimierung der Einwirkung von Sauerstoff, welcher sich während der Lagerung an den Fullerenkristallen angelagert hat, wurde zunächst eine Lösung von Fulleren in Toluol hergestellt. Diese Lösung

wurde unter vermindertem Luftdruck eingedampft. Der Niederschlag wurde entfernt und mit ein wenig Toluol zu einer pastösen Masse verarbeitet. Diese Masse wurde in eine Pasteurpipette aufgesogen und dann in eine Vertiefung von ca. 2 mm auf ein Blech aufgetragen. Durch mehrmaliges Wiederholen wurde die Vertiefung vollständig gefüllt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Luftdruck verdunstet. Zur Vermessung wurden die Proben mit Stickstoff gespült.

Um Substanzgemische derart zu präparieren, wurden zunächst die Substanzen gelöst, dann im gewünschten Verhältnis die Lösungen gemischt. Diese Lösung wurde dann eingedampft und wie oben beschrieben auf den Probenträger aufgebracht. Es wurde eine zufriedenstellende Durchmischung der Substanzen erreicht.

# Kapitel 7

## Massenspektrometrische Untersuchungen

### 7.1 Plasmadesorption

Fullerene können mit verschiedenen massenspektrometrischen Verfahren charakterisiert werden [101]. Die Gruppe um B. U. R. Sundqvist hat Untersuchungen zu ihrer Entstehung bei der Plasmadesorption durchgeführt [118, 119]. Hierbei wurden Proben von Polyvinylidenedifluorid mit Jodionen beschossen und die Bildung von Fullerenen im Massenspektrum detektiert. Die Fullerenkationen wurden im Infratrack geformt, Fullerenanionen wurden nicht detektiert.  $C_{60}$ -Ionen von  $C_{60}$ -Filmen hingegen werden im Ultratrack geformt. Der Wechselwirkungsradius beträgt ca. 70 Å.

Die Ergebnisse dieser Arbeit aus der PDMS wurden im Rahmen einer Studienarbeit gewonnen [120]. Verwendet wurde ein Gemisch aus ca. 90%  $C_{60}$  und ca. 10%  $C_{70}$ . Für die Betrachtungen hier wird im folgenden nur das  $C_{60}$  herangezogen. Die qualitativen Aussagen gelten aber ebenso für  $C_{70}$ .

#### 7.1.1 Fulleren

Zunächst wurden pure Fullerenproben im PD-Massenspektrometer vermessen. Die Beschleunigungsspannungen waren dem Betrage nach gleich, es wurde nur die Polarität gewechselt, um sowohl Kationen wie auch Anionen zu detektieren. In Abbildung 7.1 sind exemplarisch zwei Spektren gezeigt, die von derselben Probe, bei vergleichbarer Anzahl von Primärereignissen, stammen.

Beiden Spektren ist gemeinsam, daß im Massenbereich  $m/z > 300$  im wesentlichen nur das Molekül nachgewiesen wird. Es werden nur wenig Fragmente oder Oligomere des  $C_{60}$  nachgewiesen. In beiden Spektren werden Spuren von einfach oxidiertem Fulleren (736 u) gefunden (in Abbildung 7.1 nicht gezeigt).

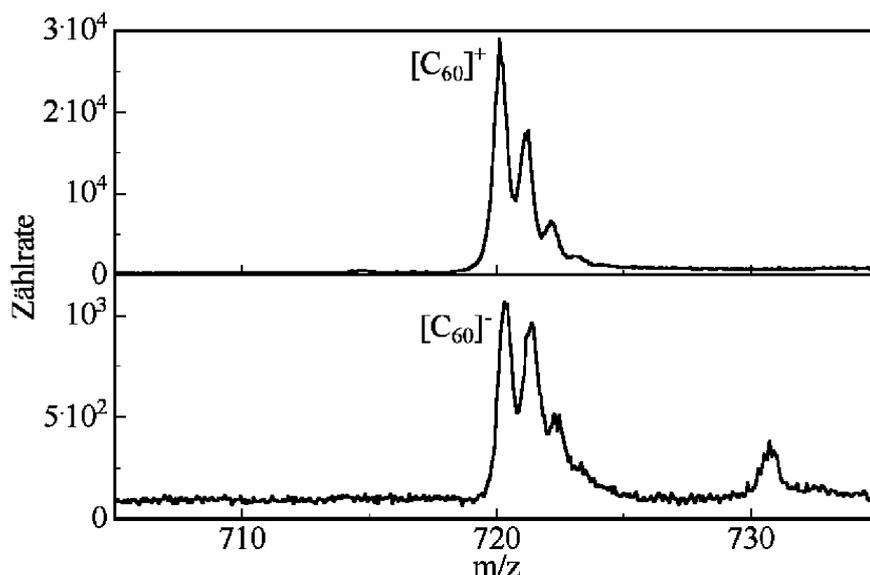


Abbildung 7.1: PD-Massenspektren von reinem  $C_{60}$ , oberes Spektrum +14 kV Beschleunigungsspannung, unteres Spektrum -14 kV Beschleunigungsspannung, ca.  $3 \cdot 10^7$  Startereignisse, Probenauftrag 40 nmol

Bei der Ionisierung gibt es eine starke Bevorzugung der  $C_{60}$ -Kationen gegenüber den  $C_{60}$ -Anionen. Dies kann bei derselben Probe einen Faktor von 30 ausmachen. Die Massenauflösung läßt eine Auswertung von Isotopenlinien zu. Aufgrund der Zählraten der Isotopenpeaks bei  $m/z$  720 und  $m/z$  721 kann nicht auf das Vorhandensein von protonierten Molekülonen  $[C_{60}+H]^+$  bei den Kationen geschlossen werden. Das Verhältnis von 720 u zu 721 u sollte aufgrund der natürlichen Isotopenverteilung 0,66 betragen. Das gemessene Verhältnis beträgt  $0,65 \pm 0,04$ .

Die größere Zählrate des Isotopenpeaks bei  $m/z$  721 im Anionenspektrum kann zwei unterschiedliche Gründe haben. Zum einen kann es sich um eine verstärkte Bildung von  $[C_{60}+H]^-$  handeln, zum anderen kann auch eine größere Anfangsenergieverteilung der  $C_{60}^-$  zu einer unsymmetrischen Peakform bei  $m/z$  720 führen, welches zur größeren Zählrate bei  $m/z$  721 führt.

### 7.1.2 $\beta$ -Carotin

In Abbildung 7.2 sind Massenspektren einer Probe dargestellt, welche nur  $\beta$ -Carotin enthält. Das Massenspektrum der Kationen (oberes Spektrum) enthält einen Molekülionenpeak bei  $m/z$  536. Desweiteren findet man bei  $m/z$  552 einen kleinen Peak, welcher durch die Anlagerung von Sauerstoff an das  $\beta$ -Carotin entstanden sein kann, obwohl eine frisch präparierte Probe vermessen wurde. Läßt man die Lösung, aus der die Probe präpariert wird, oder die PDMS-Probe selbst längere Zeit unter Lichteinwirkung und Atmosphärenbedingungen stehen, so vergrößert sich der Peak bei  $m/z$  552, bedingt durch die Photooxydation des  $\beta$ -Carotins. Außer den für die PDMS üblichen Fragmenten im niedrigen  $m/z$ -Bereich findet man im Spektrum keine Molekülfragmente des  $\beta$ -Carotins.

Im Massenspektrum der Anionen (unteres Spektrum) findet man ebenfalls einen Molekülpeak bei  $m/z$  536. Ein weiterer Peak findet sich bei  $m/z$  535, welches dem  $[\text{Car-H}]^-$  zuzuordnen ist. Die Ausbeute der  $\beta$ -Carotinkationen beträgt etwa das 8- bis 10-fache der Anionenausbeute. Ein Peak des photooxydierten Moleküls läßt sich nicht nachweisen. Der kleine Peak bei  $m/z$  527 ist kein Fragment des  $\beta$ -Carotins, sondern ein Aluminiumcluster, welcher von der verwendeten Folie für die Probenträgerbespannung stammt.

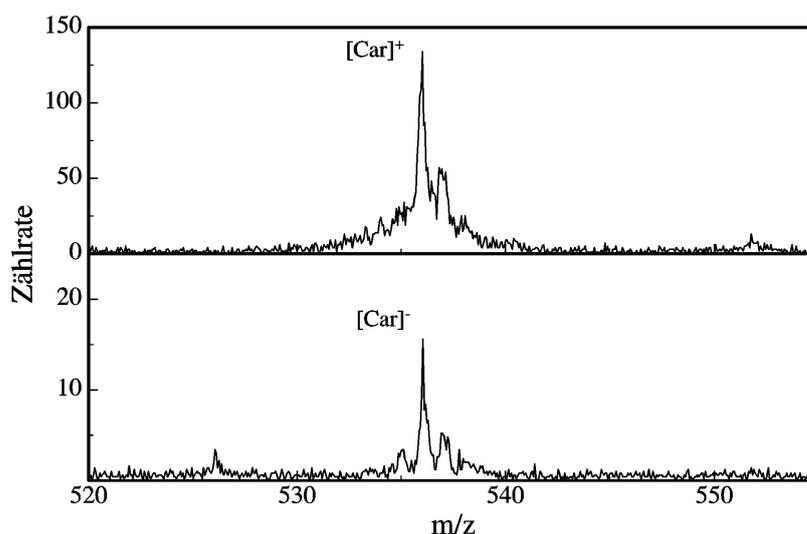


Abbildung 7.2: PD-Massenspektren von reinem  $\beta$ -Carotin, oberes Spektrum +14 kV Beschleunigungsspannung, unteres Spektrum -14 kV Beschleunigungsspannung, ca.  $1,8 \cdot 10^5$  Startereignisse, Probenauftrag 40 nmol

### 7.1.3 Fulleren im Gemisch mit $\beta$ -Carotin

Als Matrix für die Fullerene wurde hier  $\beta$ -Carotin verwendet. Aus Versuchen mit Carotin-Fulleren-Dyads und  $\beta$ -Carotin mit  $C_{60}$  in Lösung ist bekannt, daß zwischen diesen Substanzen ein Elektronentransfer stattfindet [74, 78]. Desweiteren wurde  $\beta$ -Carotin schon als Matrix in der PDMS für Fullerene verwendet [55].

Vermischt man  $C_{60}$  mit  $\beta$ -Carotin in verschiedenen Mischungsverhältnissen, so findet man eine bevorzugte  $C_{60}$ -Anionenbildung. Dies kann je nach Mischungsverhältnis ein Faktor von 50 ausmachen. Die Nachweiswahrscheinlichkeit des Fullerenens ist im Gemisch deutlich verbessert. Vom  $\beta$ -Carotin wird im Gemisch mit  $C_{60}$  fast ausschließlich das Kation detektiert. Bei der Vermessung von reinem  $\beta$ -Carotin wird dagegen auch das Anion detektiert.

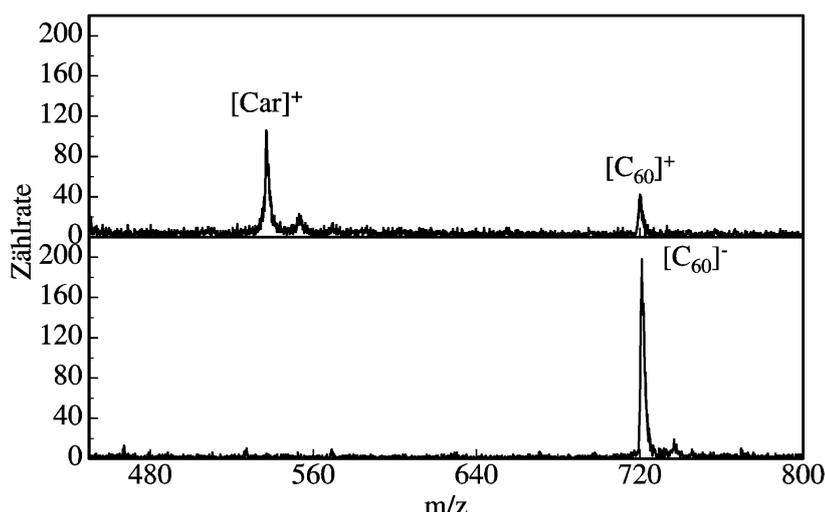


Abbildung 7.3: PD-Massenspektrum eines Gemisches von  $C_{60}$  und  $\beta$ -Carotin, oberes Spektrum +10 kV Beschleunigungsspannung, unteres Spektrum -10 kV Beschleunigungsspannung, ca.  $2 \cdot 10^5$  Startereignisse, molares  $C_{60}/\beta$ -Carotin-Verhältnis 1:36

### Variation der Matrix- und Analyt-Konzentration

Es wurden Proben mit unterschiedlichen  $C_{60}$ -Konzentrationen und einer festen  $\beta$ -Carotin-Konzentration (36 nmol) präpariert. Abweichend davon wurden die Proben mit einem molaren Verhältnis von  $\geq 1$  präpariert. Hier nahm die  $\beta$ -Carotinmenge entsprechend ab. Es sollte ein optimales Matrix/Analyt-Verhältnis

Fulleren- menge in pmol	molares Verhältnis Fulleren/Carotin	norm. Counts	
		Kationen $\cdot 10^{-4}$	Anionen $\cdot 10^{-4}$
1	2,78E-05	0,2	7,5
1	2,78E-05	0,2	8,5
5	1,39E-04	0,8	30
10	2,78E-04	0,55	30
10	2,78E-04	0,95	24
50	1,39E-03	6	150
50	1,39E-03	6,5	190
100	2,78E-03	4	120
500	1,39E-02	30	600
500	1,39E-02	13	450
500	1,39E-02	24	350
1000	2,78E-02	28	370
4000	1,11E-01	45	450
4000	1,11E-01	45	400
20000	1	80	70
36000	9	200	180
36000	36	190	90
36000	360	180	25

Tabelle 7.1: Ausbeuten der Fulleren/ $\beta$ -Carotin-Proben und Ausbeuten in Gesamtcountnormierung

nis gefunden werden, welches die optimale Ausbeute an  $C_{60}$ -Molekülen zeigt. Die Mischungsverhältnisse sind in Tabelle 7.1 erfasst. Desweiteren wurden Proben mit geringer werdenden  $\beta$ -Carotin-Konzentrationen und steigenden Fullerenkonzentrationen hergestellt, um größere molare Verhältnisse zu erproben.

Um präparative und apparative Schwankungen zu kompensieren, wurden die gefundenen Zählereignisse normiert. Es wird die Summe aller Zählereignisse eines Massenpeaks durch die Anzahl aller Zählereignisse des Spektrums dividiert. Man erhält so den Anteil des Peaks am Gesamtspektrum. Diese Art der Normierung ist nur zulässig, wenn die Veränderung der Zählereignisse innerhalb probenspezifischer Peaks sich nur zu einem geringen Anteil auf die Zahl der Gesamtzählereignisse auswirkt. Für die Auswertung der  $C_{60}$ -Zählereignisse wurde über die

gesamte Isotopenverteilung integriert. Man nennt diese Art der Normierung Gesamtcountnormierung.

Eine andere Art der Normierung ist die sogenannte Startratennormierung. Hierbei werden die ermittelten Zählereignisse für einen Peak durch die Meßzeit in Sekunden und die Startereignisse pro Sekunde dividiert. Dies ergibt einen Wert, der die Anzahl der nachgewiesenen Molekülonen pro Startereignis darstellt. Es wurde festgestellt, daß durchschnittlich pro Startereignis nur ein Stoppereignis registriert wurde. Dies ist im Vergleich mit anderen massenspektrometrischen Verfahren wie z. B. der LDMS, sehr wenig. Dies kann durch Änderungen des Betriebszustandes der Anlage bedingt sein. Sie wurde während der Meßreihe häufiger für andere Messungen umgebaut. Aus diesem Grund wurde die Gesamtcountnormierung gewählt.

Eine weitere Möglichkeit ist die Normierung mit Hilfe eines internen Standards in der Probe. Dieser liefert einen Referenzpeak, auf dessen Intensität alle anderen Peaks bezogen werden können. Dieses Verfahren wurde hier nicht angewendet, da es nicht auszuschließen ist, daß die Zugabe einer weiteren Substanz die Molekülbildung zwischen  $C_{60}$  und  $\beta$ -Carotin beeinflusst.

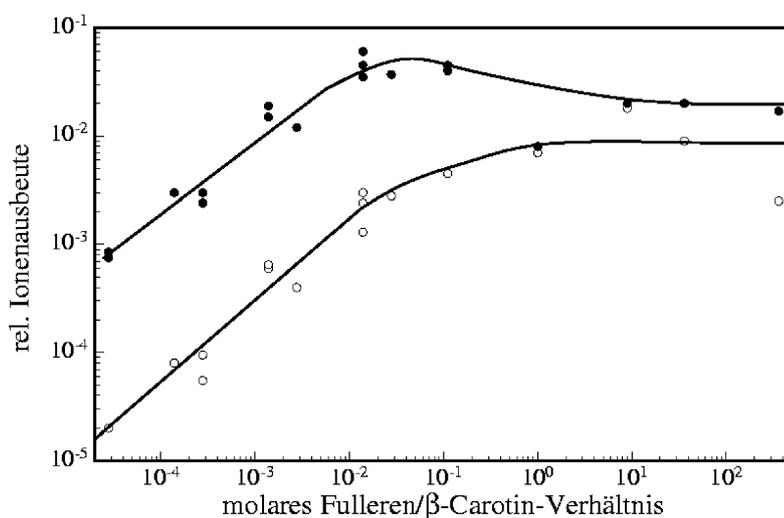


Abbildung 7.4: Relative Ionenausbeute der  $C_{60}$ -Ionen als Funktion des Fulleren/ $\beta$ -Carotin Verhältnisses; ( $\circ$ ) Kationen, Fehler:  $\pm 8\%$ ; ( $\bullet$ ) Anionen, Fehler:  $\pm 5\%$

In Abbildung 7.4 ist die relative Ionenausbeute in Gesamtcountnormierung der  $C_{60}$ -Kationen und -Anionen als Funktion des  $C_{60}/\beta$ -Carotin-Verhältnisses zu sehen. Die eingezeichneten Linien sollen keinen funktionellen Zusammenhang darstellen, sondern dem Betrachter den Verlauf der Messpunkte verdeutlichen. Den Proben gemeinsam ist eine größere  $C_{60}$ -Anionenausbeute. Für eine reine  $C_{60}$ -Probe mit 40 nmol Probenauftrag ergibt sich eine relative Kationenausbeute von ca.  $3 \cdot 10^{-2}$  und eine Anionenausbeute von  $3 \cdot 10^{-3}$  bis  $1 \cdot 10^{-2}$ . Hier überwiegt also die  $C_{60}$ -Kationenausbeute, im Gegensatz zu den Gemischproben.

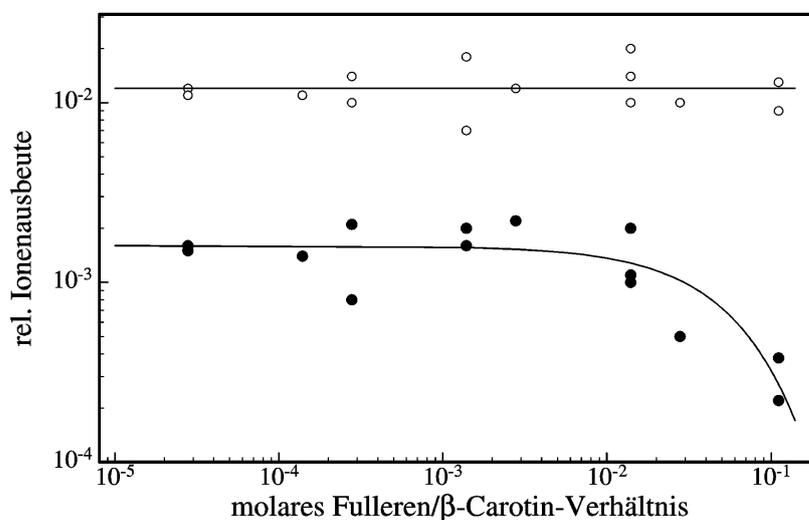


Abbildung 7.5: Relative Ionenausbeute der  $\beta$ -Carotinionen als Funktion des Fulleren/ $\beta$ -Carotin Verhältnisses; (○) Kationen, Fehler:  $\pm 4\%$ ; (●) Anionen, Fehler:  $\pm 6\%$

Für die  $\beta$ -Carotin-Kationen ergibt sich bei diesen Proben eine relative Ionenausbeute von  $1,2 \cdot 10^{-2} \pm 6 \cdot 10^{-3}$ . Die bevorzugte Anionenausbeute des  $C_{60}$  hat demnach keinen meßbaren Einfluß auf die  $\beta$ -Carotinkationenausbeute. Hier macht sich offensichtlich der große  $\beta$ -Carotin Überschuß bemerkbar. Die  $\beta$ -Carotinanionenausbeute ist im Bereich der molaren Verhältnisse  $< 3 \cdot 10^{-3}$  nahezu konstant mit einer relativen Ionenausbeute von  $1,8 \cdot 10^{-3}$ . Im Bereich der molaren Verhältnisse von  $3 \cdot 10^{-3}$  bis 0,1 nimmt sie dann stark ab auf  $2 \cdot 10^{-4}$  (siehe Abbildung 7.5).

In Abbildung 7.6 ist die relative Nachweiswahrscheinlichkeit der  $C_{60}$ -Kationen und -Anionen als Funktion des molaren Mischungsverhältnisses von Fulleren und  $\beta$ -Carotin dargestellt. Die relative Nachweiswahrscheinlichkeit erhält man, wenn

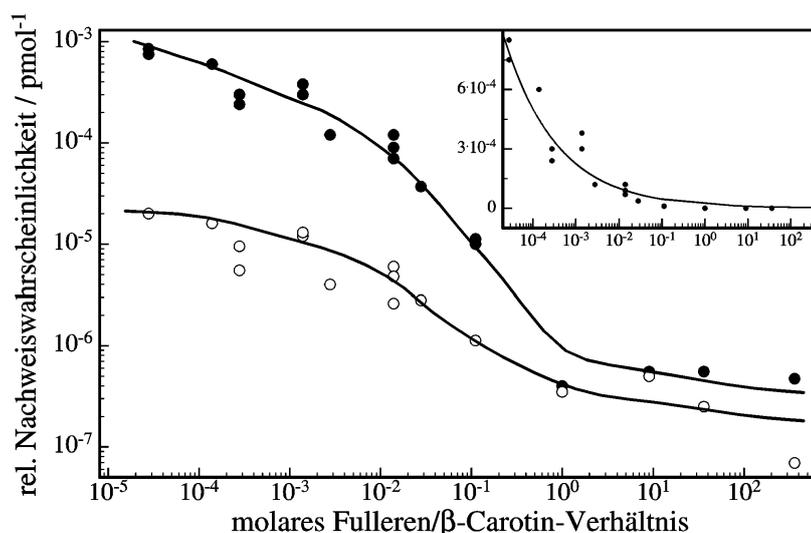


Abbildung 7.6: Relative Nachweiswahrscheinlichkeit der  $C_{60}$ -Ionen als Funktion des Fulleren/ $\beta$ -Carotin Verhältnisses, ( $\circ$ ) Kationen, ( $\bullet$ ) Anionen, Fehler:  $\pm 5\%$ ; Inset: Relative Nachweiswahrscheinlichkeit der  $C_{60}$ -Anionen mit einer linearen Skala für die Nachweiswahrscheinlichkeit

man die relative Ionenausbeute durch die eingesetzte Substanzmenge in pmol dividiert. Die Nachweiswahrscheinlichkeit nimmt für molare Verhältnisse  $< 10^{-2}$  stark zu. Der Matrixeffekt des  $\beta$ -Carotins ist für die  $C_{60}$ -Anionen in diesem Bereich etwa zwei Zehnerpotenzen größer als für die  $C_{60}$ -Kationen.

### 7.1.4 Diskussion der Ergebnisse

Die Messungen der reinen Fullerenproben zeigen im Gegensatz zu den Messungen von G. Brinkmalm et al. [119] eine starke Bevorzugung der Kationen gegenüber den Anionen. Bei G. Brinkmalm et al. waren die Ionenausbeuten für die Kationen und die Anionen in etwa gleich. Die unterschiedlichen Formen der  $C_{60}$ -Kationen- und Anionenpeaks weisen auf unterschiedliche Anfangsenergieverteilungen der Ionen und damit möglicherweise auf unterschiedliche Ionisierungsmechanismen hin.

Die Messungen an den Gemischproben zeigen einen deutlichen Matrixeffekt des  $\beta$ -Carotins für die  $C_{60}$ -Anionen. Die Anionenbildung des  $C_{60}$  geschieht auf Kosten der Anionenbildung des  $\beta$ -Carotins. Eine Steigerung der  $\beta$ -Carotin-Kationenausbeute ist aufgrund des großen Überschusses von

$\beta$ -Carotin in den Proben nicht zu erkennen. Die Empfindlichkeit des  $C_{60}$ -Anionennachweises ist in den Proben mit  $\beta$ -Carotin als Matrix etwa 100 mal größer als die des  $C_{60}$ -Kationennachweises.

Der Anstieg der relativen Nachweisempfindlichkeit für die  $C_{60}$ -Ionen im Bereich der Analyt/Matrix-Verhältnisse von  $10^{-2}$  bis  $10^{-1}$  liegt in etwa in der gleichen Größenordnung, wie sie für das System 2,5-Dihydroxybenzoesäure und Insulin in der PD und in der LDI gefunden wurden [117]. Dies deutet auf ein gemeinsames Prinzip für die Matrixwirkung sowohl bei der PD und LDI, als auch beim Vergleich verschiedener Matrices hin. Bei Analyt/Matrix-Verhältnissen  $<10^{-2}$  setzt offensichtlich eine zunehmende Vereinzelung der Analytmoleküle in der Matrix ein. Diese Vereinzelung hat bei den  $C_{60}$ -Molekülen zunächst den Effekt, daß sowohl die Kationen- als auch die Anionen-Nachweisempfindlichkeit steigt. Daß die gemessene Steigerung der Nachweisempfindlichkeit für die  $C_{60}$ -Anionen jedoch stärker ist als die der Kationen, kann nur durch eine verstärkte Ionisierung der  $C_{60}$ -Moleküle aufgrund der Wechselwirkung zwischen  $\beta$ -Carotin und  $C_{60}$  hervorgerufen werden. Die Ergebnisse sprechen für einen induzierten Elektronentransfer vom  $\beta$ -Carotin zum  $C_{60}$ .

## 7.2 Laserdesorption/-ionisation

### 7.2.1 Fulleren

Eine massenspektrometrische Vermessung von  $C_{60}$  mit der LDI ist ohne Präparation der Probe mit einer Matrix möglich, da die Größe des  $C_{60}$ -Moleküls den Einsatz einer Matrix noch nicht erforderlich macht. Die Absorptionsbande des  $C_{60}$  bei  $\lambda = 335$  nm (in Toluol) ermöglicht auch die direkte Anregung durch einen Stickstofflaser, dessen Emissions-Wellenlänge 337 nm beträgt. Bei einer Laserintensität an der Desorptionsschwelle werden nur das Molekülion bei  $m/z$  720 und keine Fragmente oder Oligomere nachgewiesen. Die Schwellintensität liegt sowohl für Kationen als auch für Anionen bei ca.  $2 \text{ MW/cm}^2$ . Es gibt nur eine geringfügige Bevorzugung der Kationen gegenüber den Anionen (Faktor etwa 1,5 bezüglich der Maximalwerte). Der Anionenpeak hat eine breitere Verteilung als der Kationenpeak, und zwar um einen Faktor von etwa 1,2. Die unterschiedliche Kurvenform ist bedingt durch eine breitere Anfangsenergieverteilung bei den  $C_{60}$ -Anionen. Abbildung 7.7 zeigt einen solchen Vergleich von derselben Probe bei der Schwellintensität.

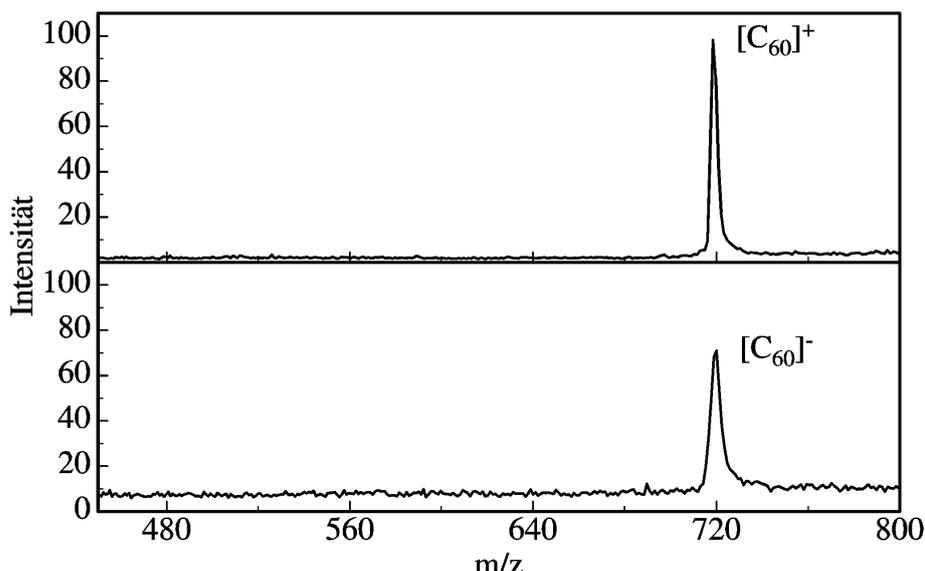


Abbildung 7.7: LDI-Massenspektrum von reinem  $C_{60}$ , oberes Spektrum +20 kV Beschleunigungsspannung, unteres Spektrum -20 kV Beschleunigungsspannung, je 20 Einzelspektren aufsummiert; Laserintensität  $2 \text{ MW/cm}^2$ ;  $\lambda=337 \text{ nm}$ , Probenauftrag  $30 \text{ nmol } C_{60}$

Die Schwellintensität ist stark abhängig von der gewählten Stelle auf der Probe. Es gibt Stellen, wo die gefundene Schwellintensität von ca.  $2 \text{ MW/cm}^2$  nicht ausreicht, um ein Spektrum zu vermessen. Hat man hingegen einen Probenort gefunden, der mit dieser Intensität vermessen werden kann, so kann an dieser Stelle mit mehreren Laserschüssen ein gesamtes Spektrum aufgenommen werden. Diese probenspezifischen Schwankungen zeigen, daß beim Sprayen das  $C_{60}$  nicht homogen aufgetragen wird, oder daß andere Einlagerungen in die Proben (z. B. Sauerstoff aus der Luft) den Meßprozeß beeinflussen. Eine Auswertung der Isotopenverteilung<sup>1</sup> ist aufgrund der erzielten Massenauflösung nicht möglich. Erhöht man die Laserintensität weiter, so setzt zunächst Fragmentation ein. Es werden nach und nach  $C_2$ -Einheiten abgespalten. Bei weiterer Erhöhung der Laserintensität werden auch Oligomere detektiert. Hierbei ist besonders die Dimerbildung

<sup>1</sup>Im Laufe der Anfertigung dieser Arbeit bestand die Möglichkeit an einem Massenspektrometer der Firma Bruker REFLEX III LDMS-Massenspektren von  $C_{60}$  aufzunehmen. Die Massenauflösung dieses Gerätes liegt bei ca. 15000. Es zeigte sich, daß die Spektren im wesentlichen die natürliche Isotopenverteilung widerspiegeln, wenn man etwas oberhalb der Schwellintensität (+10%) arbeitet. Nahe der Schwellintensität waren der Monoisotopenpeak und der  $^{13}\text{C}$ -Peak in vielen Einzelschüssen jedoch gleich intensiv. Dies deutet auf eine mögliche Bildung von  $[C_{60}+H]$  sowohl als Kation als auch als Anion hin.

zu erwähnen.

### 7.2.2 $\beta$ -Carotin

In Abbildung 7.8 sind Massenspektren einer Probe von reinem  $\beta$ -Carotin dargestellt. Aufgenommen wurden diese Spektren bei der Schwellintensität von  $1 \text{ MW/cm}^2$ . In so gewonnenen Spektren findet man fast ausschließlich einen Peak, der dem  $\beta$ -Carotin zuzuordnen ist. Die Masseneichung wird durch das Fehlen anderer bekannter Ionenpeaks erschwert. Hierzu wurden sogenannte Eichspektren mit höherer Laserintensität angefertigt, welche dann eine größere Anzahl an Peaks zeigt. Die Peaks des  $\beta$ -Carotinkations und des -anions liegen bei  $m/z$  536. Auffallend ist auch hier der breitere asymmetrische Peak des Anions im Vergleich mit dem Peak des Kations. Die Ausbeuten von Kation und Anion sind in etwa gleich. Dies gilt sowohl für den Maximalwert, als auch für die Fläche der Peaks.

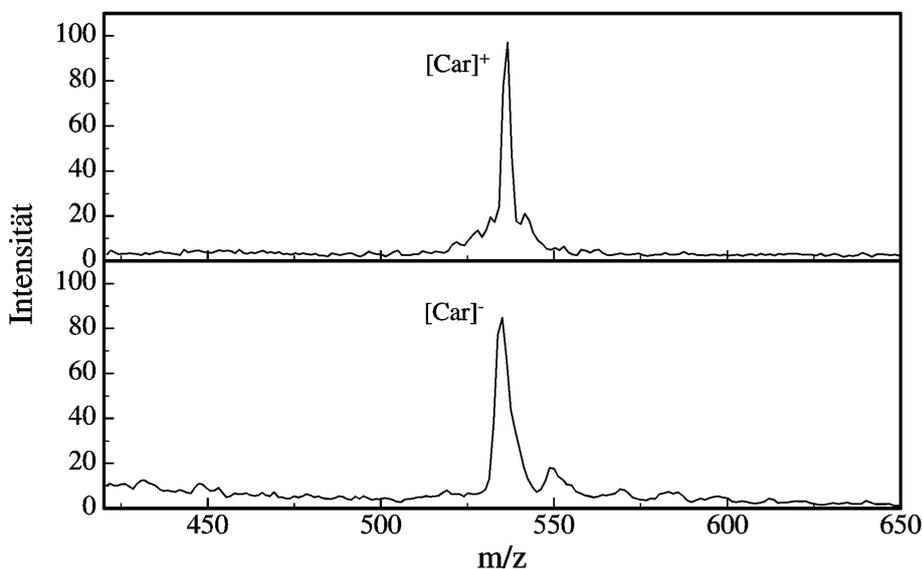


Abbildung 7.8: LDI-Massenspektrum von reinem  $\beta$ -Carotin, oberes Spektrum  $+20 \text{ kV}$  Beschleunigungsspannung, unteres Spektrum  $-20 \text{ kV}$  Beschleunigungsspannung, je 20 Einzelspektren aufsummiert; Laserintensität  $1 \text{ MW/cm}^2$ ;  $\lambda=337 \text{ nm}$ , Probenauftrag  $120 \text{ nmol}$

### 7.2.3 Fulleren im Gemisch mit $\beta$ -Carotin

Analog zu den PD-Messungen wurde auch Fulleren-Proben, die mit  $\beta$ -Carotin im molaren Überschuß präpariert wurden, mit der Laserdesorption/-ionisation massenspektrometrisch vermessen<sup>2</sup>. Die Energie der Laserpulse wird aufgrund des Überschusses von  $\beta$ -Carotin in den Proben hauptsächlich im  $\beta$ -Carotin deponiert. Die für das reine  $C_{60}$  experimentell bestimmte Schwellintensität von ca.  $2 \text{ MW/cm}^2$  wurde auch in diesen Messungen verwendet. Ein Beispiel ist in Abbildung 7.9 dargestellt. Es zeigt sich, daß das  $C_{60}$ -Molekülion überwiegend als Anion detektiert wird. Die Intensität der Kationen beträgt nur etwa 10 % von denen der Anionen. Der Peak des  $C_{60}$ -Anions ist in der Gemischprobe schmaler als in der Probe die ausschließlich  $C_{60}$  enthält. Dies läßt auf einen unterschiedlichen Ionisierungsmechanismus mit einer geringeren Anfangsenergieverteilung schließen. Das Molekülion des  $\beta$ -Carotins wird dagegen nur als Kation nachgewiesen. Erhöht man jedoch die Laserintensität, so werden auch  $\beta$ -Carotin-Anionen nachgewiesen.

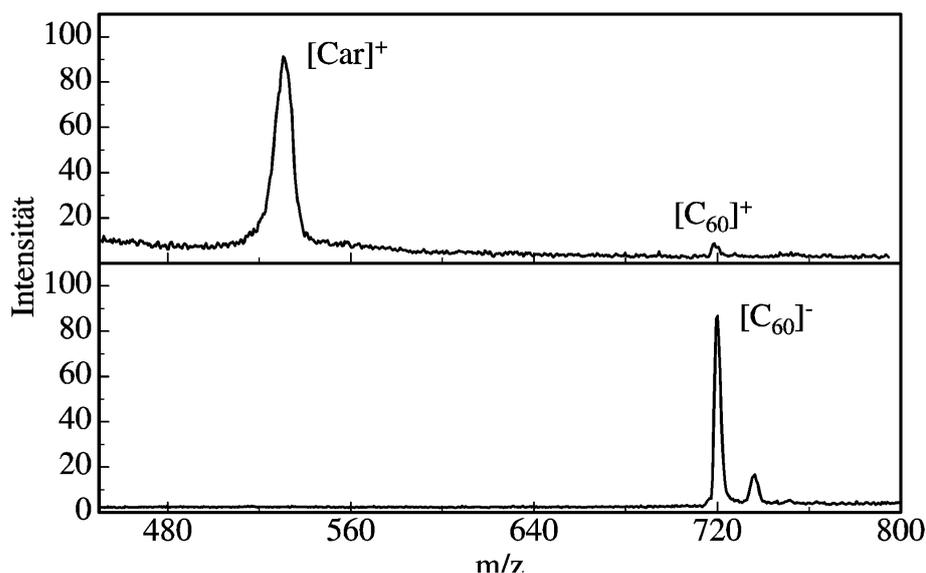


Abbildung 7.9: LDI-Massenspektrum eines Gemisches aus  $C_{60}$  und  $\beta$ -Carotin, oberes Spektrum  $+20 \text{ kV}$  Beschleunigungsspannung, unteres Spektrum  $-20 \text{ kV}$  Beschleunigungsspannung, je 20 Einzelspektren aufsummiert, Laserintensität  $2 \text{ MW/cm}^2$ ,  $\lambda = 337 \text{ nm}$ , Probenauftrag  $1 \text{ nmol } C_{60}$ , molares Mischungsverhältnis  $C_{60} : \beta\text{-Carotin} = 1:36$

<sup>2</sup> $C_{60}$  im Bereich pmol bis nmol auf der Probe

Eine Variation des Analyt/Matrix-Verhältnisses wurde entsprechend den PD-Experimenten versucht. Hierbei traten Probleme auf, die offensichtlich auf der Tatsache beruhen, daß sowohl die Matrix als auch der Analyt die Laserstrahlung absorbieren. Ein zunehmender Anteil von  $C_{60}$  in den Proben bedingt auch einen größeren Energieeintrag in den Analyten selbst. Dies führte dazu, daß die Schwellintensität von Probe zu Probe schwankte. Eine Skalierung der Ausbeuten mit der eingesetzten Laserintensität führte nicht zu befriedigenden Ergebnissen bezüglich der Nachweisempfindlichkeit, so wie sie in der Arbeit von J. Walter verglichen wurde [117]. Der Vergleich war dort einfacher, da die Laserstrahlung nur von der Matrix und nicht vom Analyten aufgenommen wurde.

Zur Demonstration der Nachweisempfindlichkeit sind in Abbildung 7.10 Massenspektren gezeigt, welche von einer Probe stammen, die mit 55 fmol  $C_{60}$  und 1,5 nmol  $\beta$ -Carotin präpariert wurde. Im Laserspot (Durchmesser ca. 100  $\mu\text{m}$ ) befanden sich demnach ca.  $10^6$   $C_{60}$ -Moleküle. Von dieser Probe werden außer den  $\beta$ -Carotin-Kationen nur noch negative  $C_{60}$ -Molekülonen erhalten, allerdings bei deutlich erhöhter Laserintensität (ca. 20  $\text{MW}/\text{cm}^2$ ).

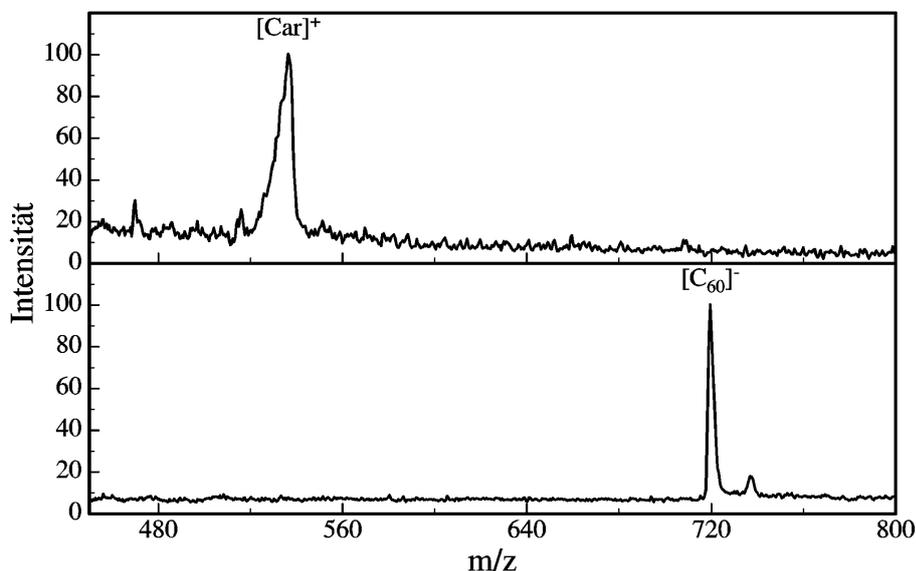


Abbildung 7.10: LDI-Massenspektrum eines Gemisches aus 55 fmol  $C_{60}$  und 1,5 nmol  $\beta$ -Carotin, oberes Spektrum +20 kV Beschleunigungsspannung Laserintensität 9  $\text{MW}/\text{cm}^2$ , unteres Spektrum -20 kV Beschleunigungsspannung Laserintensität 20  $\text{MW}/\text{cm}^2$ , je 20 Einzelspektren aufsummiert,  $\lambda=337$  nm

## 7.2.4 Fulleren im Gemisch mit anderen Substanzen

Zum Vergleich wurden auch Massenspektren von Proben vermessen, in denen das  $C_{60}$  mit einem molaren Überschuß des Photosynthese-Pigments Chlorophyll-a oder der oft als MALDI-Matrix verwendeten  $\alpha$ -Cyano-4-Hydroxymizsäure (4HCCA) präpariert wurde. Chlorophyll-a ist ein guter Elektronendonator und spielt ebenso wie  $\beta$ -Carotin eine entscheidende Rolle in der Photosynthese. 4HCCA wurde bereits in MS-Untersuchungen als Matrix für  $C_{60}$  eingesetzt [121].

In Abbildung 7.11 sind Spektren gezeigt von  $C_{60}$  im Gemisch mit Chlorophyll-a. Die Probe enthält ca. 55 fmol  $C_{60}$  und 1,5 nmol Chlorophyll-a, d. h. auch hier befanden sich im Laserspot ca.  $10^6$  Moleküle  $C_{60}$ . Die Spektren zeigen das  $C_{60}$ -Molekülion ausschließlich als Anion.  $C_{60}$ -Kationen werden dagegen nicht nachgewiesen. Die Laserintensität betrug ca.  $12 \text{ MW/cm}^2$ . Bei geringeren Laserintensitäten wurde kein  $C_{60}$  von dieser Probe detektiert. Wenn jedoch die Fulleren-Konzentration in der Probe erhöht wurde, konnte auch bei geringerer Laserintensität das  $C_{60}$  über das Anion nachgewiesen werden.

Vom Chlorophyll-a erhält man einen positiv geladenen Molekülpeak bei  $m/z$  893. Desweiteren gibt es einen Bereich mit einer großen Vielzahl von Fragmenten im Bereich zwischen  $m/z$  400 und  $m/z$  640. Im Anionenspektrum findet man lediglich einige Fragmente des Chlorophyll-a. Die Schwellintensität für das Chlorophyll-a (reine Chlorophyll-a Probe, 1,5 nmol) beträgt etwa  $6,5 \text{ MW/cm}^2$ . Bei dieser Intensität werden nur Kationen des Chlorophyll-a detektiert. Die Schwellintensität für die Detektion von Anionen des Chlorophyll-a liegt bei  $25 \text{ MW/cm}^2$ .

Ein Versuch mit den gleichen Mengen von  $C_{60}$  aber mit 4HCCA als Matrix zeigt einen Peak des  $C_{60}$ -Anions und keinen des  $C_{60}$ -Kations (Abbildung 7.12). Die Qualität des Spektrums ist jedoch stark abhängig von der Probenstelle. Ein Spektrum kann im Gegensatz zur Messung mit Chlorophyll-a nicht von einer Probenstelle gewonnen werden. Die aufgewendete Laserintensität ist jedoch nur halb so groß wie bei Chlorophyll-a als Matrix.

Die Abhängigkeit von der Probenstelle läßt auf eine nicht homogene Probe trotz des mechanischen Sprühverfahrens schließen. Entscheidend kann sein, daß für die Präparation der Probe zwei unterschiedliche Lösungsmittel (Toluol und Aceton) miteinander gemischt werden. Die Lösungsmittel an sich sind mischbar. Trotzdem kann es beim Verdunsten des Lösungsmittels zwischen Probeträger und Spritze zur Bildung kleiner Cluster von Matrix oder Analyt kommen, so daß nicht auf

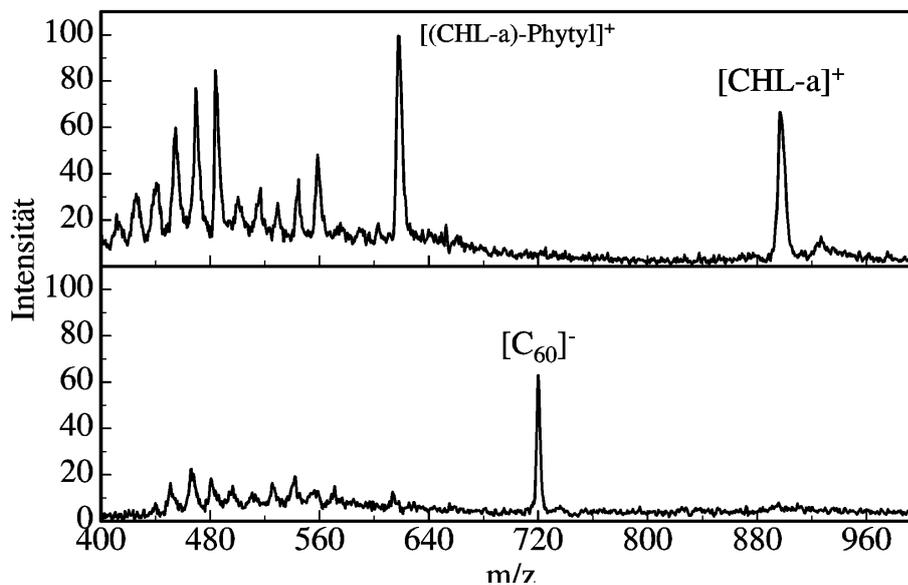


Abbildung 7.11: LDI–Massenspektrum von 55 fmol  $C_{60}$  in einer Mischung von 1,5 nmol Chlorophyll–a; oberes Spektrum +20 kV Beschleunigungsspannung; unteres Spektrum –20 kV Beschleunigungsspannung; je 20 Einzelspektren aufsummiert; Laserintensität  $12 \text{ MW/cm}^2$ ;  $\lambda = 337 \text{ nm}$

allen Stellen der Probe ein konstantes Analyt/Matrix–Verhältnis besteht.

Massenspektren von  $C_{60}$ , die mit Hilfe der Matrix–Assisted Laser Desorption/Ionization (MALDI) gemessen wurden, sind von M. M. Cordero et al. publiziert worden [121]. Sie verwendeten auch 4HCCA als Matrix und registrierten aber nur die Kationen, so daß hier kein Vergleich mit der Bildung von Anionen gemacht werden kann.

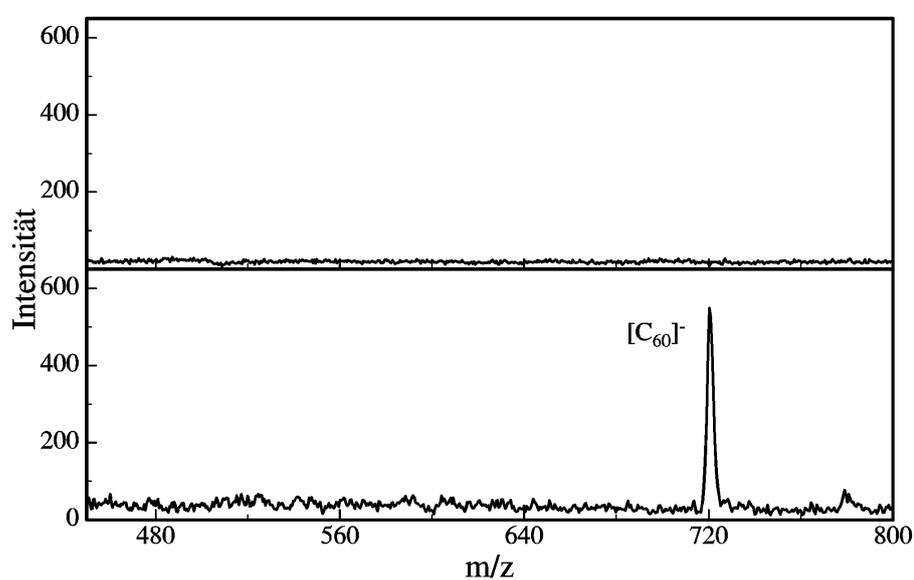


Abbildung 7.12: LDI-Massenspektrum von 55 fmol  $C_{60}$  in einer Mischung von 1,5 nmol  $\alpha$ -Cyano-4-Hydroxyzimtsäure. oberes Spektrum +20 kV Beschleunigungsspannung; unteres Spektrum -20 kV Beschleunigungsspannung; je 20 Einzelspektren aufsummiert; Laserintensität  $6 \text{ MW/cm}^2$ ;  $\lambda = 337 \text{ nm}$

### 7.2.5 Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der hier beschriebenen LDI-Experimente zeigen wie die PD-Messungen sehr deutlich, daß von gemischten Proben die  $C_{60}$ -Anionen mit weitaus höherer Empfindlichkeit nachgewiesen werden können. Dies zeigte sich insbesondere, wenn Proben mit sehr geringer  $C_{60}$ -Konzentration vermessen wurden. Alle verwendeten Matrixsubstanzen begünstigen die Bildung von  $C_{60}$ -Anionen. Die beobachteten Schwellintensitäten korrelieren mit der Absorption der Matrices bei der verwendeten Wellenlänge von  $\lambda = 337$  nm. 4HCCA als spezielle MALDI-Matrix hat bei dieser Wellenlänge in Lösung einen Extinktionskoeffizienten von  $2,4 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  und damit eine größere Absorption als  $\beta$ -Carotin, das in Petrolether einen Koeffizienten von  $1 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  aufweist [116]. Für Chlorophyll-a wird z. B. in Tetrachlormethan ein Extinktionskoeffizient von  $2 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  gemessen. Die Absorption der festen Proben ist durchaus ähnlich der in Lösung gemessenen [122]. Insgesamt bedeutet es, daß sich bei geringerer Absorption die Schwellintensität erhöht. Diese Beobachtung ist durchaus plausibel, wenn man bedenkt, daß eine Mindest-Energiedichte zum Auslösen der Desorption erforderlich ist.

Die geringere Anfangsenergieverteilung der  $C_{60}$ -Anionen und das Verschwinden des  $\beta$ -Carotin-Anionenpeaks läßt auf eine veränderte Ionisierung in den Gemischproben von  $\beta$ -Carotin mit  $C_{60}$  schließen. Die Bildung der  $C_{60}$ -Anionen erfolgt offensichtlich auf dem Wege des Elektronentransfers vom  $\beta$ -Carotin zum  $C_{60}$ . Ein damit verbundener Anstieg der  $\beta$ -Carotin-Kationenausbeute war jedoch nicht signifikant meßbar, da das  $\beta$ -Carotin im starken molaren Überschuß in den Proben vorliegt. Für einen Elektronentransfer als Ionisierungsmechanismus der  $C_{60}$ -Anionen spricht auch, daß mit dem in der Photosynthese bekannten Elektronendonator Chlorophyll-a ebenfalls der Nachweis der Anionen im fmol-Bereich möglich ist.

# Kapitel 8

## Optische Spektroskopie an C<sub>60</sub>

### 8.1 Durchführung und Auswertung

Verschiedene Methoden der optischen Spektroskopie wurden herangezogen, um das Verhalten der Fullereine bei elektronischer Anregung zu untersuchen. Die Ergebnisse sollen Hinweise auf den Mechanismus der Ionenbildung des C<sub>60</sub> in den massenspektrometrischen Untersuchungen geben. Sie dienen andererseits aber auch, um die Photoaktivität allgemein und die Rolle des Triplettzustands bei dieser Substanzklasse zu untersuchen.

Gemessen wurden sowohl Lösungen als auch feste Proben. Zum Einsatz kamen Absorptionsspektroskopie, Laser-Flash-Photolysis und Diffuse-Reflectance-Laser-Flash-Photolysis. Insbesondere war zu klären, wie sich die Fulleren-Proben unter Lichteinwirkung verhalten, und ob z. B. bereits beim Mischen von Fulleren- und  $\beta$ -Carotinlösung eine Anionenbildung spontan einsetzt. Die Existenz von C<sub>60</sub>-Anionen kann durch das Auftreten von charakteristischen Absorptionsbanden im nahen infraroten Spektralbereich bestimmt werden [123]. Das Absorptionsmaximum liegt bei 1064 nm in einer Toluollösung. Um die Funktionalität der Meßaufbauten zu testen, wurden auch Messungen am System C<sub>60</sub> und Triethylamin (TEA) durchgeführt. Aus der Literatur ist bekannt, daß C<sub>60</sub> und Amine unter Laserbeschuß miteinander reagieren und dabei Ionen bilden [70].

Als Lösungsmittel wurden Toluol, wie bei den massenspektrometrischen Proben, und Benzonitril verwendet. Der Grund für die zusätzliche Verwendung des Lösungsmittels Benzonitril ist, daß in der Literatur von einem lösungsmittelabhängigen Elektronentransfer auf das C<sub>60</sub> berichtet wird und diese Abhängig-

keit erprobt werden sollte [74, 78, 79]. Da bei der Präparation der massenspektrometrischen Proben keine sauerstoffbefreiten Lösungen verwendet wurden, sind die Lösungen für die optischen Untersuchungen ebenfalls nicht von Sauerstoff befreit worden. Die möglichen Auswirkungen von gelöstem Sauerstoff auf die optischen Messungen werden im Unterpunkt 8.1.2 behandelt.

### 8.1.1 Die Stabilität der Proben

Zunächst wurde getestet, wie photostabil die Probenlösungen sind, wenn sie mit dem intensiven Licht des Lasers beschossen werden. Dazu wurde im Absorptionsspektrometer (UVIKON) ein Spektrum der Probe aufgenommen und anschließend die Probenküvette 30 Minuten mit dem Laser ( $4 \cdot 10^{-3}$  J, 20 Hz) beschossen. Danach erfolgte wieder die Aufnahme eines Absorptionsspektrums. C<sub>60</sub> gelöst in Toluol zeigte dabei keine meßbare Veränderung im Absorptionsspektrum durch den Laserbeschuß. Im Lösungsmittel Benzonitril hingegen nahm die C<sub>60</sub>-Konzentration merklich ab (Abbildung 8.1). Für  $\beta$ -Carotin zeigte sich dagegen in beiden Lösungsmitteln eine deutliche, durch Photozersetzungsprozesse hervorgerufene Absorptionsabnahme (keine Abbildung). Es ergab sich eine Extinktionsabnahme um 20–25%. Mit reinen TEA-Lösungen wurden keine Experimente durchgeführt, da TEA im sichtbaren Spektralbereich nicht absorbiert.

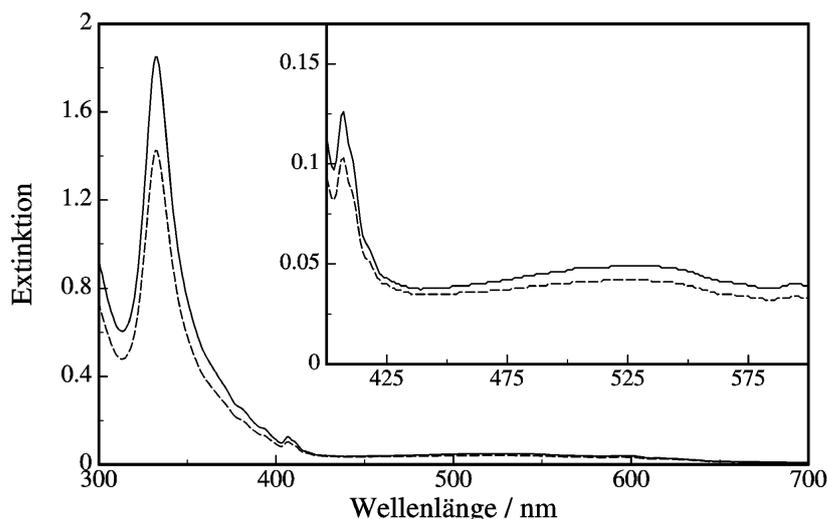


Abbildung 8.1: Absorptionsspektrum einer  $2 \cdot 10^{-4}$  M C<sub>60</sub>-Lösung in Benzonitril vor (durchgezogen) und nach (gestrichelt) 30 Minuten Laserbeschuß (ca. 36000 Schüsse), Inset: Ausschnittvergrößerung

Das Lösungsgemisch von  $C_{60}$  und  $\beta$ -Carotin wurde ebenfalls auf diese Weise untersucht (Abbildung 8.2). Man sieht bei einer Benzonitril-Lösung einen leichten Rückgang des  $\beta$ -Carotinsignals (400–550 nm), ein Rückgang des  $C_{60}$ -Signals bei 337 nm wird hingegen nicht beobachtet. Die gleichen Ergebnisse erhält man auch für das Lösungsmittel Toluol.

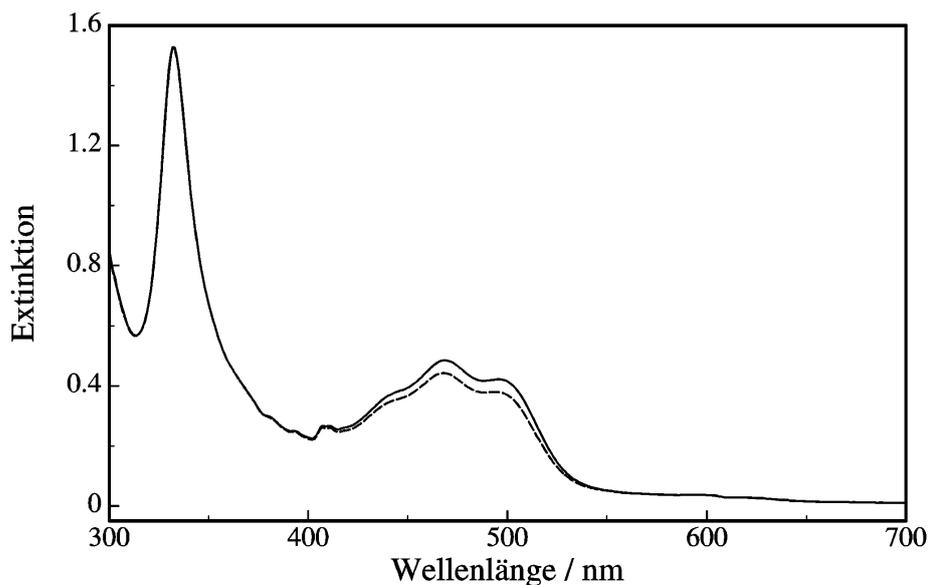


Abbildung 8.2: Absorptionsspektrum eines Gemisches einer  $2 \cdot 10^{-4}$  M  $C_{60}$ -Lösung und einer  $6 \cdot 10^{-5}$  M  $\beta$ -Carotin-Lösung in Benzonitril vor (durchgezogen) und nach (gestrichelt) 30 Minuten Laserbeschuss (ca. 36000 Schüsse)

Die Untersuchungen von  $C_{60}$  im Gemisch mit TEA wurden auch in beiden Lösungsmitteln durchgeführt. Nach intensivem Laserbeschuss zeigte sich ein irreversibler Farbumschlag der Lösungen von violett nach gelb-bräunlich. Mit zunehmender Bestrahlungsdauer geht auch eine Abnahme des  $C_{60}$ -Anionensignals in der LFP einher. Es entstehen demnach Photoprodukte, die hier jedoch nicht näher untersucht worden sind. In Abbildung 8.3 sind Absorptionsspektren einer Lösung in Toluol gezeigt, welche vor und nach Beschuss mit dem Anregungslaser aufgenommen wurden. In diesen Spektren sieht man die deutliche Abnahme des  $C_{60}$ -Absorptionsmaximums bei 337 nm. Im Wellenlängenbereich von 350–600 nm erhält man dagegen eine signifikante Zunahme der Absorption. Mit Benzonitril als Lösungsmittel wurde ein ähnliches Verhalten beobachtet.

Aufgrund der Ergebnisse dieser Stabilitätsuntersuchung wurden für die hier beschriebenen Messungen stets nur 1000 Laserschüsse pro Meßpunkt aufgenommen

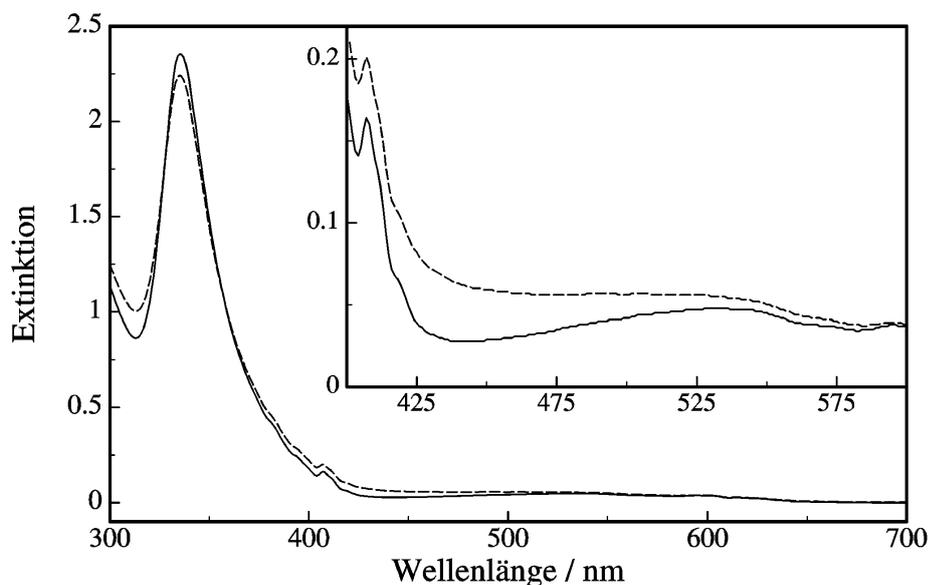


Abbildung 8.3: Absorptionsspektrum einer  $3,3 \cdot 10^{-5}$  M  $C_{60}$ -Lösung gemischt mit einer  $4,5 \cdot 10^{-6}$  M Triethylamin-Zugabe in Toluol vor (durchgezogen) und nach (gestrichelt) 30 Minuten Laserbeschuß (ca. 36000 Schüsse), Inset: Ausschnittvergrößerung

und gemittelt. Außerdem wurden pro Probe maximal nur 2 Meßpunkte aufgenommen, so daß der Einfluß von Photozersetzungs-Prozessen vernachlässigbar klein blieb.

### 8.1.2 Sauerstoffproblematik

Angeregte  $C_{60}$ -Moleküle können sehr effizient ihre Anregungsenergie auf gelöste Sauerstoff-Moleküle übertragen und so den sogenannten Singulett-Sauerstoff bilden [92]. Bei Raumtemperatur und Normaldruck liegt die Konzentration von gelöstem Sauerstoff in Toluol typischerweise bei ca.  $1,8 \cdot 10^{-3}$  M [124]. In der Literatur wird deshalb oft von Messungen an sauerstoffbefreiten Lösungen berichtet. Die Reinigung geschieht zumeist durch das Spülen mit einem inerten Gas, z. B. mit Argon. Für die hier beschriebenen Experimente wurden allerdings die Lösungen überwiegend nicht von Sauerstoff befreit, um eine zu den massenspektrometrischen Proben parallele Präparation anzuwenden.

Aus der Literatur ist bekannt, daß das Vorhandensein von Sauerstoff einen Einfluß auf das Abklingen des Triplettsignals des  $C_{60}$  hat. Dies führt zu einer zeitlichen

Verkürzung des Signals [91, 125]. Die Tatsache, daß  $C_{60}$ -Anionen gebildet werden, und das Abklingen des Anionensignals werden durch die Anwesenheit des Sauerstoffs in der Lösung jedoch nicht beeinflusst [126]. Eigene Messungen haben gezeigt, daß die Bildung der Anionen mit einer Abnahme der Triplettausbeute einhergeht. In der Literatur wird ebenfalls die  $C_{60}$ -Anionenbildung über den Triplettzustand beschrieben [70, 94, 127]. Verringert man durch die Anwesenheit von Sauerstoff die Bildung von  $C_{60}$  im Triplettzustand, so wird auch die Ausbeute an gebildeten  $C_{60}$ -Anionen geringer. Dies wurde auch am System  $C_{60}$  und Tetrathiafulvalenes gezeigt [126].

Ob  $\beta$ -Carotin in den Gemischen die Rolle eines Singulett-Sauerstoffquencher übernimmt, ist bislang nicht geklärt.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente mit nicht sauerstoffbefreiten Lösungen ergaben, daß die Triplettausbeute des  $C_{60}$  unabhängig davon ist, ob das  $C_{60}$  als Einzelsubstanz oder im Gemisch mit  $\beta$ -Carotin vorliegt (siehe Abbildung 8.5). Auch eine Beeinflussung des Abklingens des Triplettsignals durch Anwesenheit von  $\beta$ -Carotin wurde nicht beobachtet. Diese Ergebnisse wurden in den hier durchgeführten Experimenten sowohl mit Toluol als auch mit Benzonitril als Lösungsmittel erhalten.

### 8.1.3 Meßaufnahme und Auswertung bei der Laser-Flash-Photolysis

Zunächst wurde die Apparatefunktion bestimmt, indem ein Teil des Laserpulses in den Eingangsspalt des Monochromators gestreut wurde, ohne die Photodiode zu übersteuern. In Abbildung 8.4 ist die mit der InGaAs-Photodiode aufgenommene Apparatefunktion gezeigt. Sie hat ein Abklingen von ca.  $\tau = 150$  ns. Die in dieser Abbildung gezeigten Meßkurven sind ebenfalls mit dieser Photodiode aufgenommen und werden hier als typische Meßkurven präsentiert. Die obere Meßkurve zeigt exemplarisch eine durch den Laser hervorgerufene Absorption und deren Abklingen im Bereich von  $\mu$ s ( $C_{60}$ -Triplett bei  $\lambda = 750$  nm), die untere Meßkurve zeigt die Bildung einer absorbierenden Spezies in diesem Zeitbereich ( $C_{60}$ -Anionen bei  $\lambda = 1060$  nm). Das Maximum der Apparatefunktion und der Meßkurven wurden normiert. In beiden Fällen sieht man, daß eine Auswertung des zeitlichen Verhaltens mit dem in Kapitel 4 dargestellten Aufbau möglich ist.

Die Apparatefunktionen der ebenfalls verwendeten Si- und Ge-Dioden haben ein

Abklingen im Bereich von  $20\text{--}40\mu\text{s}$ . Diese längere Apparatefunktion ist auf die nachgeschaltete Verstärkung zurückzuführen, welche andererseits aber eine wesentlich größere Empfindlichkeit gewährleistet. Die Meßkurven dieser Dioden werden deshalb nicht für zeitaufgelöste Messungen, sondern ausschließlich für spektrale Untersuchungen eingesetzt, bei denen die Zeitfunktion nicht ausgewertet wird.

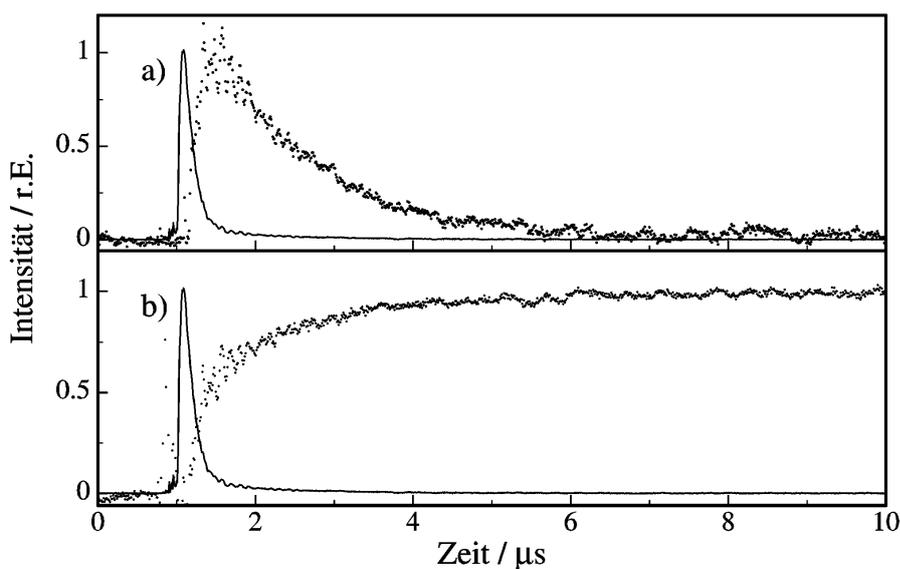


Abbildung 8.4: Invertierte Apparatefunktion (durchgezogen) und typisch Meßkurven (gepunktet), aufgenommen mit der InGaAs-Photodiode. a) zeigt das Abklingen des Triplettsignals von  $C_{60}$  in Benzonnitril bei  $\lambda=750\text{ nm}$ , b) zeigt das Anklingen des Anionensignals von  $C_{60}$  in Benzonnitril bei  $\lambda=1060\text{ nm}$ .

Die Dioden haben einen maximalen Spannungshub von  $1,2\text{ V}$  (Si),  $750\text{ mV}$  (Ge) oder  $250\text{ mV}$  (InGaAs). Dieser Hub ist jeweils gleichbedeutend mit einer detektierten Lichtintensität zwischen  $0\%$  und  $100\%$ . Die gemessene Intensität ohne Lasereinwirkung wurde als  $I_0$  und der Maximalwert der Intensitätsänderung nach dem Laserpuls als  $I$  bezeichnet. Die gemessenen Spannungswerte wurden auf den entsprechenden Prozentwert der Lichtintensität umgerechnet, da der Spannungshub der Photodioden symmetrisch um die Nulllinie erfolgt, d. h. von  $-0,6\text{ V}$  bis  $0,6\text{ V}$  im Falle der Si-Photodiode. Die Änderung der Extinktion ( $\Delta E$ ) wurde dann entsprechend der Gleichung  $E = \log \frac{I_0}{I}$  bestimmt.

Bei dieser Meßmethode ist man unabhängig von Einflüssen der spektralen Empfindlichkeit verwendeter Komponenten. Bei jeder Wellenlänge wird vor und nach

dem Laserpuls direkt miteinander verglichen. Die gemessenen Werte für  $I_0$  lagen bei 45–55% der maximal meßbaren Lichtintensität. Es war damit sowohl eine Ab- als auch Zunahme der Lichtintensität gut meßbar. Die Werte für  $I$  lagen maximal 10% oberhalb von  $I_0$ . Die mögliche Dynamik der Detektion wurde also nicht voll ausgeschöpft.

Bei Verwendung der InGaAs-Diode war die Änderung der Spannungswerte sehr klein. Für die Auswertung des zeitlichen Verhaltens wurden die Messkurven zunächst auf  $I_0 = 0$  gesetzt und dann mit  $10^6$  multipliziert<sup>1</sup>. Mit den so gewonnenen Zahlenwerten läßt sich bei Berechnungen mit dem Rechner eine höhere Genauigkeit erzielen. Eine Änderung des Zeitverhaltens wird durch diese Multiplikation nicht hervorgerufen. Die Kurven wurden mit einem multiexponentiellen Ansatz (maximal 3 Exponentialfunktionen) ausgewertet. Hierbei wurde kein rechnergestützter Fitalgorithmus verwendet. Durch Analyse der Zerfallsfunktion bestimmt man zunächst die Zeitkonstante der langlebigsten Zeitfunktion. Man geht davon aus, daß zum Ende dieser Zeitfunktion die kurzlebigen Komponenten bereits abgeklungen sind. Die kürzeren Zeiten werden nun ebenso nach Subtraktion der vorhergehend bestimmten Zeitkomponente bestimmt [128]. Der Einfluß der Apparatefunktion im ns-Bereich ist bei Zeiten im ms- und  $\mu$ s-Bereich vernachlässigbar. Zeiten im sub $\mu$ s-Bereich sind bei dieser Auswertung allerdings mit einem größeren Fehler behaftet (bis zu 30%).

## 8.2 $C_{60}$ gelöst in Toluol

### 8.2.1 Spektrale Auswertung

Absorptionsspektren von reinen  $C_{60}$ -Lösungen in Toluol zeigen keine typische Anionen-Absorptionsbande bei  $\lambda = 1060$  nm. Mischungen von  $C_{60}$ - mit  $\beta$ -Carotinlösung zeigen auch keine typischen Absorptionsbanden, die dem  $C_{60}$ -Anion zuzuordnen sind. Die beobachteten Absorptionsspektren sind ungestörte

---

<sup>1</sup>Die Werte an der Ordinate in den nachfolgend gezeigten Grafiken sind ein Maß für die Änderung der Absorption  $A$  der Lösung. Die einfallende Strahlung wird beim Durchgang durch ein Medium in die drei Komponenten Reflexion (R), Absorption (A) und Transmission (T) aufgeteilt. Bei Normierung der einfallenden Strahlung auf 1 ergibt sich  $1 = R + T + A$ . Unter Vernachlässigung der Reflexion R kann man für die Absorption auch  $A = 1 - T$  schreiben. R wird hier vernachlässigt, da es sich in diesem Fall um einen konstanten Wert handelt.

Überlagerungen der Einzelspektren. Ein spontaner Ionenbildungs-Prozeß findet bei der Mischung der Substanzen also nicht statt. Dasselbe gilt auch für das Gemisch aus C<sub>60</sub> und TEA.

Bei den LFP-Untersuchungen ist zu berücksichtigen, daß sowohl C<sub>60</sub> wie auch  $\beta$ -Carotin bei der Laserwellenlänge von 532 nm absorbieren. Es wurden deshalb verschiedene Mischungsverhältnisse ausprobiert. Die Konzentrationen des C<sub>60</sub> und des  $\beta$ -Carotins lagen zwischen  $1 \cdot 10^{-3}$  M und  $1 \cdot 10^{-5}$  M. Insbesondere wurde das Gemisch untersucht, welches  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M C<sub>60</sub> und  $0,75 \cdot 10^{-4}$  M  $\beta$ -Carotin enthält. Bei diesem Gemisch haben beide Substanzen ungefähr die gleiche Extinktion bei 532 nm. Dieses Mischungsverhältnis wurde deshalb auch bei den Lösungen in Benzotrinitril oft verwendet.

Bei den LFP-Untersuchungen zeigen reine C<sub>60</sub>-Lösungen in Toluol die aus der Literatur bekannte Triplett-Triplett-Absorptionsbande des C<sub>60</sub> bei ca. 750 nm [12, 91, 93]. Bei genauerer Betrachtung ist eine geringe Absorption im Bereich der C<sub>60</sub>-Anionen bei ca. 1064 nm festzustellen. Ein typisches Meßergebnis ist in Abbildung 8.5 dargestellt. In der Literatur wird in sauerstoffbefreitem Toluol ein Elektronentransfer zwischen zwei C<sub>60</sub>-Molekülen im Triplettzustand beschrieben, welche zur Bildung von C<sub>60</sub>-Kation und -Anion führt [77]. Die Gibbsche freie Enthalpie für diese Wechselwirkung beträgt -0,2 eV. In sauerstoffbe-reitem Benzol wird keine C<sub>60</sub>-Ionenbildung beobachtet, obwohl der Polaritäts-unterschied<sup>2</sup> zwischen Benzol und Toluol nur gering ist. Ein Elektronentransfer im Lösungsmittel Toluol zwischen <sup>3</sup>C<sub>60</sub> und C<sub>60</sub> im Grundzustand hat eine Gibbs freie Enthalpie von 1,27 eV, und findet somit nicht statt [77].

Bei Zugabe von  $\beta$ -Carotin bleiben die Absorptionsbanden unverändert (siehe Abbildung 8.5). Durch die Zugabe von  $\beta$ -Carotin entsteht keine verstärkte Absorption im Bereich der C<sub>60</sub>-Anionen bei  $\lambda = 1060$  nm. Auch eine Sauerstoffbefreiung der Lösungen durch Spülen mit Stickstoff führte zu keiner vermehrten Absorption in diesem Bereich. Dieser Befund stimmt sehr gut mit in der Literatur beschriebenen Messungen an C<sub>60</sub>/ $\beta$ -Carotin-Gemischen in sauerstoffbefreitem Benzol überein, bei denen ebenfalls keine Anionen-Absorption bei  $\lambda = 1060$  nm beobachtet wurde [74].

Zur Kontrolle der Methode und des experimentellen Aufbaus wurden Gemische von C<sub>60</sub> und TEA mit LFP vermessen. Das Laserlicht wird nur vom C<sub>60</sub> absorbiert,

---

<sup>2</sup>Dielektrizitätszahl von Toluol 2,44, Dielektrizitätszahl von Benzol 2,28

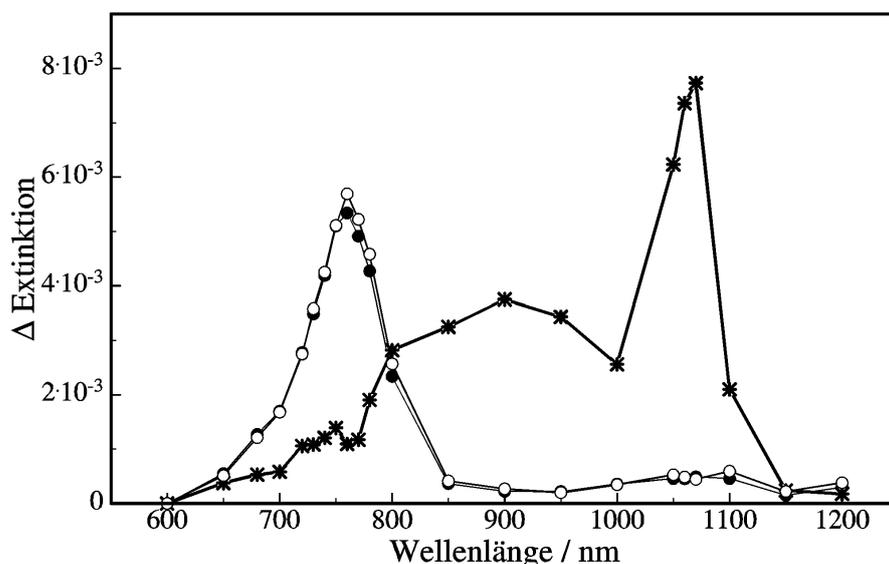


Abbildung 8.5: Maximale Änderung der Extinktion in Abhängigkeit von der Wellenlänge von  $C_{60}$  pur  $4,5 \cdot 10^{-4}$  M (●), mit  $\beta$ -Carotin  $3,5 \cdot 10^{-5}$  M (○) und mit Triethylamin  $8 \cdot 10^{-1}$  M (\*) gelöst in Toluol. Gemessen mit Si-Diode, bzw. mit Ge-Diode

von TEA nicht. Aus der Literatur ist bekannt, daß in diesem Gemisch im Lösungsmittel Benzonitril durch Laserbeschuß  $C_{60}$ -Anionen gebildet werden [70]. Die Bildung der Anionen ist mit einem Rückgang der Triplett-Triplett-Absorption verbunden [74, 126]. Im Lösungsmittel Toluol hergestellte Mischlösungen mit  $4,5 \cdot 10^{-4}$  M  $C_{60}$  und  $8 \cdot 10^{-1}$  M TEA zeigten in unseren LFP-Untersuchungen eindeutig eine Zunahme der Absorption ab ca. 800 nm (siehe Abbildung 8.5). Bei 1060 nm wird das Maximum einer Absorptionsbande beobachtet, die der typischen  $C_{60}$ -Anionabsorption zuzuordnen ist. Das Triplett-Signal des  $C_{60}$  nimmt durch die Zugabe von TEA ab. Damit zeigt das Spektrum den nach der Literatur zu erwartenden Verlauf, obwohl mit Toluol ein anderes Lösungsmittel verwendet wurde.

## 8.2.2 Auswertung der Zeitfunktion

Der Zerfall des Triplettzustandes in reiner, nicht sauerstoffbefreiter  $C_{60}$ -Lösung wurde in den LFP-Untersuchungen als exponentielles Abklingen mit einer Abklingzeit von  $\tau = 0,5 \mu\text{s}$  ( $\pm 0,2 \mu\text{s}$ ) beobachtet. Die statistische Sicherheit ist bei

Zeiten, die dem Bereich der Apparatefunktion von 150 ns nahekommen, nicht sehr groß, so daß der relative Fehler ein beträchtliches Ausmaß annehmen kann. Legt man eine Quenchingrate des Sauerstoffes von  $k_q(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [92] und die typische Konzentration von gelöstem Sauerstoff in Toluol von ca.  $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  [124] zugrunde, um dieses Ergebnis auf sauerstoffbefreite Lösungen nach

$$\tau_M = \frac{\tau_q}{1 - \tau_q \cdot k_q \cdot [q]}$$

$\tau_M$ : mittlere Abklingzeit

$\tau_q$ : gemessene Abklingzeit in Anwesenheit des Quenchers  $q$

$k_q$ : Quenchingrate

$[q]$ : Konzentration des Quenchers

umzurechnen, so erhält man eine Abklingdauer von  $5 \mu\text{s}$ , was in Anbetracht des großen relativen Fehlerbereichs von  $\tau_q$  in ausreichender Übereinstimmung mit Literaturwerten (ca.  $50 \mu\text{s}$ ) ist [91–93].

In Mischlösungen mit TEA wurde das Abklingen des C<sub>60</sub>-Tripletts mit einer Abklingdauer von  $\tau = 0,4 \mu\text{s}$  ( $\pm 0,2 \mu\text{s}$ ) gemessen. Eine solche Abklingzeit findet man für das Gemisch aus C<sub>60</sub> und TEA in sauerstoffbefreitem Toluol auch in der Literatur [129]. Die Zugabe von TEA hat also innerhalb der hier anzusetzenden großen Fehlergrenzen keinen Einfluß auf das Abklingen des Triplets des C<sub>60</sub>. Das im Gemisch mit TEA auftretende C<sub>60</sub>-Anionensignal bei  $\lambda = 1060 \text{ nm}$  zeigt dagegen ein deutlich längeres Abklingen. Die mittlere Lebensdauer beträgt 14 ms. Die Lebensdauer des C<sub>60</sub>-Anions ist bisher im Gemisch mit TEA in der Literatur nicht bestimmt worden. In [127] wird von einer Lebensdauer des C<sub>60</sub>-Anions von mehreren ms berichtet. Verwendet wurde in diesem Artikel als Lösungsmittel sauerstoffbefreites Benzotrinitril und als Zusätze Tetraphenylborat und Triphenylbutylborat. Die lange Lebensdauer der C<sub>60</sub>-Anionen wird damit begründet, daß die Rückreaktion durch einen Zerfall der Tetraphenylborat- bzw. Triphenylbutylborat-Radikalkationen verhindert wird [127].

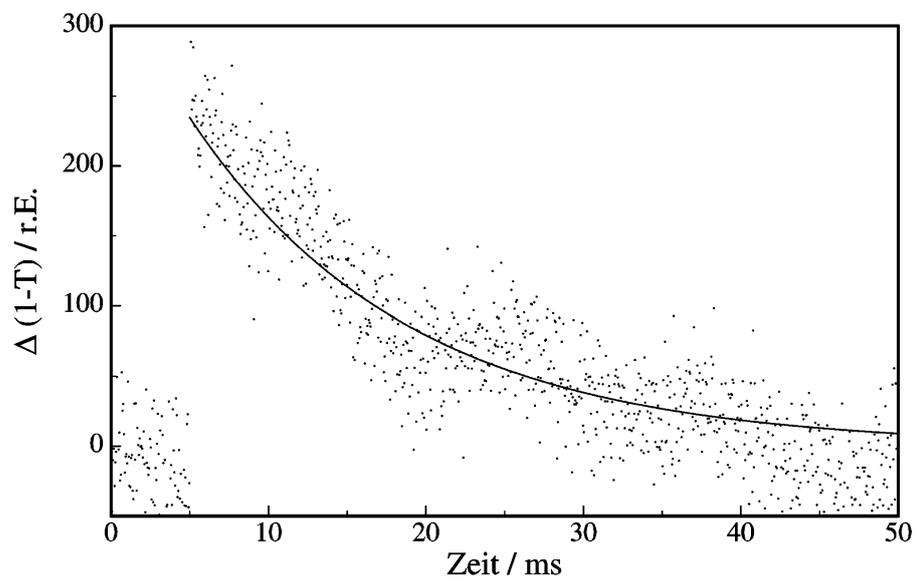


Abbildung 8.6: Zeitlicher Verlauf der Änderung der Absorption einer  $1 \cdot 10^{-3}$  M  $C_{60}$ -Lösung in Toluol mit einer Zugabe von Triethylamin  $1,4 \cdot 10^{-1}$  M bei  $\lambda=1060$  nm nach der Anregung durch den Laserpuls

### 8.2.3 Diskussion der Ergebnisse

Die LFP-Ergebnisse mit TEA-Mischlösungen zeigen, daß mit der hier gewählten experimentellen Anordnung eine Ionenbildung durch Elektronentransfer von einem Donor zu einem Akzeptor verfolgt werden kann. Das Gemisch aus C<sub>60</sub> und TEA im Lösungsmittel Toluol reagiert bei Laserbeschuß mit Ionenbildung. Der Nachweis erfolgte über die typische Absorption des C<sub>60</sub>-Anions im Spektralbereich des nahen Infraroten bei 1060 nm. In der Literatur ist die Bildung dieser Anionen durch Laserbeschuß von C<sub>60</sub>/TEA-Mischungen in Toluol bislang nur vermutet worden [129, 130].

Desweiteren wurde beobachtet, daß die Absorption aus dem Triplet des C<sub>60</sub> bei Zugabe von TEA zurückgeht. Vermutlich wird der Tripletzustand mit geringerer Effizienz besetzt, da die Triplet-Lebensdauer sich nicht ändert. Messungen der Lebensdauer in sauerstoffbefreiter Lösung wären hier jedoch aussagekräftiger. Wenn sich die Triplettlebensdauer durch Zugabe von TEA verkürzen würde, so wäre damit ein direkter Hinweis auf eine Bildung der C<sub>60</sub>-Anionen über den Tripletzustand gefunden. Daß trotzdem C<sub>60</sub>-Anionen nachgewiesen werden, kann die Folge einer Ionenpaarbildung im Gemisch sein. Die beobachtete lange Lebensdauer des C<sub>60</sub>-Anions von 14 ms wäre dann mit der Stabilität eines solchen Ionenpaares gut erklärt. Diese Beobachtungen stützen damit sehr gut den von K. Takeda et al. diskutierten Mechanismus einer Exciplex- oder Ionenpaarbildung zwischen C<sub>60</sub> und TEA aus dem Singulettzustand S<sub>1</sub> des C<sub>60</sub> [130]. Das Ionenpaar wurde von ihnen aufgrund des verwendeten Aufbaus (spektrale Messungen nur bei  $\lambda < 850$  nm) jedoch nicht direkt beobachtet.

Die LFP-Ergebnisse mit  $\beta$ -Carotin-Mischlösungen zeigen, daß das  $\beta$ -Carotin im Lösungsmittel Toluol nicht die Rolle eines Elektronendonors übernimmt. Es wird keine typische Absorption des C<sub>60</sub>-Anions bei 1060 nm beobachtet. Dieses Ergebnis stimmt mit experimentellen Befunden aus der Literatur überein, die mit sauerstoffbefreitem Toluol als Lösungsmittel erhalten wurden: Es wurde ausschließlich ein Energietransfer beobachtet [74]. Auch mit dem C<sub>60</sub>-Carotin-Dyad wurde in Toluol kein Elektronentransfer beobachtet [78]. Es kommt im Dyad trotz Begünstigung durch den geringen Abstand ebenfalls nur zum Energietransfer, und zwar vom Triplet des C<sub>60</sub> zu dem des  $\beta$ -Carotins.

Die in Kapitel 3 ausgeführten Betrachtungen zur Gibbschen freien Enthalpie von Elektronentransfer-Prozessen zwischen C<sub>60</sub> und  $\beta$ -Carotin konnten hier ex-

perimentell bestätigt werden. Danach ist ein Elektronentransfer nur möglich, wenn beide Spezies im Triplettzustand vorliegen. Aus den Messungen ist ersichtlich, daß nur das  $C_{60}$  nach Laseranregung im Triplettzustand vorliegt, nicht jedoch das  $\beta$ -Carotin. Deshalb wurde auch keine Triplett–Triplett–Absorption des  $\beta$ -Carotins beobachtet<sup>3</sup>. Im Lösungsmittel Toluol kann es somit nicht zum Elektronentransfer vom  $\beta$ -Carotin zum  $C_{60}$  kommen.

---

<sup>3</sup>Ebenso wie beim  $C_{60}$ -Molekül ist auch beim  $\beta$ -Carotin der Übergang vom Grundzustand  $S_0$  in den ersten angeregten Singulettzustand  $S_1$  symmetrieverboten [14]. Die starke Absorption des  $\beta$ -Carotins beruht auf dem erlaubten Übergang zwischen dem  $S_0$  und dem  $S_2$ . Durch innere Konversion (IC) kommt es zu einer effektiven Besetzung des  $S_1$  aus dem  $S_2$  [15]. Der Triplettzustand  $T_1$  wird jedoch kaum besetzt, da die ISC-Rate gering ist [112].

## 8.3 C<sub>60</sub> gelöst in Benzonitril

Im weiteren Verlauf der optisch-spektroskopischen Arbeiten wurden auch Lösungen im Lösungsmittel Benzonitril untersucht. Die in der aktuellen Literatur dargestellte Bildung von Fullerenanionen bei Laserbestrahlung von Fullerenlösungen war der Grund für die Wahl dieses Lösungsmittels. So werden Elektronentransferprozesse vom  $\beta$ -Carotin zum Fulleren [74] oder bei Carotin-Fulleren- bzw. Porphyrin-Fulleren-Dyads [78, 79] beschrieben.

### 8.3.1 Spektrale Auswertung

Eine reine C<sub>60</sub>-Lösung zeigt unter Laserbeschuß die Bildung des Triplettts mit der typischen Triplett-Triplett-Absorption bei  $\lambda = 750$  nm. Im Unterschied zur Lösung in Toluol wird aber auch eine Absorption im spektralen Bereich der C<sub>60</sub>-Anionen bei 1060 nm beobachtet (Abbildung 8.7). Dieses Ergebnis zeigt, daß das Lösungsmittel Benzonitril die Rolle des Elektronendonors übernehmen kann. Das erscheint plausibel, da die funktionelle Gruppe des Benzonitrils ein Amin ist und aus der Literatur bekannt ist, daß Fullerene mit Aminen reagieren [70, 129, 130]. Fullerene im Grundzustand formen Ladungstransferkomplexe mit Aminen. Desweiteren zeigen die Berechnungen in Kapitel 3, daß es auch einen Ladungstransfer zwischen zwei C<sub>60</sub>-Molekülen im Triplett-Zustand geben kann. Da jedoch wesentlich mehr Benzonitrilmoleküle das C<sub>60</sub> umgeben ist die Reaktion mit der Amingruppe wahrscheinlicher.

Das mit einer Mischung aus C<sub>60</sub> und  $\beta$ -Carotin erhaltene LFP-Spektrum ist ebenfalls in Abbildung 8.7 dargestellt. Deutlich ist die Triplett-Triplett-Absorption des C<sub>60</sub> bei 750 nm zu sehen. Das Maximum der Absorptionskurve liegt bei etwa 1000 nm, im Bereich der C<sub>60</sub>-Anionen-Absorption bei 1060 nm wird lediglich eine Schulter festgestellt.

Dieser Verlauf ist zu erklären als Überlagerung der jeweiligen Absorption von C<sub>60</sub>-Anionen und  $\beta$ -Carotinkationen (neben der Triplett-Triplett-Absorption des neutralen C<sub>60</sub>-Moleküls) und wird so auch in sauerstoffbefreitem Benzonitril gefunden [74]. Das Absorptionsmaximum der  $\beta$ -Carotinkationen liegt bei 980 nm, doch ist bei der Diskussion der Absorptionskurve zu berücksichtigen, daß sich bei dieser Wellenlänge auch das Maximum der C<sub>60</sub>-Kationabsorption befindet [131, 132].

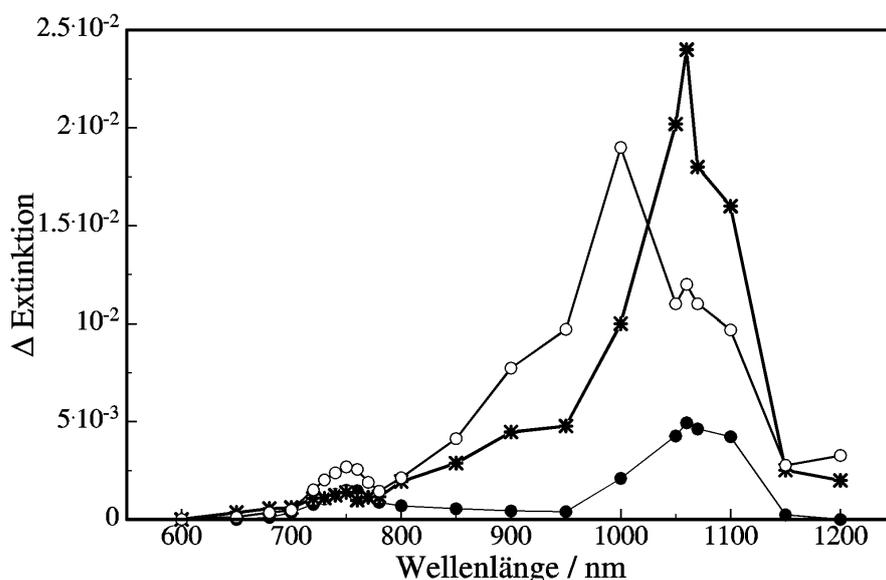


Abbildung 8.7: Maximale Änderung der Extinktion in Abhängigkeit von der Wellenlänge von  $C_{60}$  pur  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M (●), mit  $\beta$ -Carotin  $2,5 \cdot 10^{-5}$  M (○) und mit Triethylamin  $6 \cdot 10^{-1}$  M (\*) gelöst in Benzonitril. Gemessen mit Si-Diode, bzw. mit Ge-Diode

Zur weiteren Diskussion sind die Extinktionskoeffizienten der hier zu betrachtenden Absorption in der Tabelle 8.1 zusammengestellt. Diese Werte gelten für die dort angegebenen Wellenlängen und wurden entweder den Artikeln [74, 94] direkt entnommen oder auf der Basis von Daten aus diesen Artikeln oder aus [70] berechnet. Die berechneten Werte sind mit  $\sim$  gekennzeichnet <sup>4</sup>.

Aus den gemessenen Absorptionsänderungen und den molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten läßt sich abschätzen, wie groß in etwa die Konzentration der entstehenden Molekülonen ist. Wie die in der Tabelle 8.1 aufgeführten Werte zeigen, überwiegt bei der Wellenlänge von 980 nm deutlich die Absorption des  $\beta$ -Carotinkations. Wenn pro Elektronentransfer vom  $\beta$ -Carotin zum  $C_{60}$  je ein Kation und ein Anion gebildet wird, sollte die Absorption des  $\beta$ -Carotinkations

<sup>4</sup>Berechnet wurden die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  mit Hilfe von  $E = \epsilon \cdot c \cdot d$ . Dabei ist  $E$  die Extinktion,  $c$  die Konzentration und  $d$  die durchstrahlte Weglänge. Ist für eine Wellenlänge  $\lambda_1$  die Extinktion  $E_1$  und der Extinktionskoeffizient  $\epsilon_1$  bekannt, so läßt sich das Produkt  $c \cdot d$  bestimmen. Will man nun für eine weitere Wellenlänge  $\lambda_2$  den Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_2$  bestimmen, so kann  $\epsilon_2$  mit der aus dem Spektrum bekannten Extinktion  $E_2$  und dem wellenlängeunabhängigen Produkt  $c \cdot d$  berechnet werden

Molekül	Wellenlänge [nm]	Extinktionskoeffizient [M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]
β-Carotin <sup>+</sup>	980	1·10 <sup>5</sup>
C <sub>60</sub> <sup>+</sup>	650	4,6·10 <sup>3</sup>
C <sub>60</sub> <sup>+</sup>	980	~3,2·10 <sup>4</sup>
C <sub>60</sub> <sup>-</sup>	980	~2·10 <sup>3</sup>
C <sub>60</sub> <sup>-</sup>	1060	1,2·10 <sup>4</sup>
C <sub>60</sub> <sup>-</sup>	950	~3,4·10 <sup>3</sup>
<sup>3</sup> C <sub>60</sub> <sup>*</sup>	750	1,6·10 <sup>4</sup>

Tabelle 8.1: Molare dekadische Extinktionskoeffizienten von β-Carotin-Ionen und C<sub>60</sub>-Ionen bei verschiedenen Wellenlängen

ca. 40–50mal größer sein als die des C<sub>60</sub>-Anions bei der Wellenlänge 980 nm (siehe Tabelle 8.1). Eine weitere Unsicherheit besteht in der Bestimmung des reaktiven Volumens, und damit in der groben Bestimmung der Dicke der Absorptionsschicht. Der wirksame Bereich des Laserquerschnittes und damit die Dicke der Absorptionsschicht, beträgt etwa 0,1 cm bis 0,2 cm. Somit ergeben sich Konzentrationen im Bereich von 1·10<sup>-6</sup> M bis 2·10<sup>-5</sup> M, je nach betrachtetem Molekül bzw. Ion und verwendetem Gemisch.

Die Untersuchung eines Gemisches aus C<sub>60</sub> und TEA ergab, daß die Triplett-Triplett-Absorption des C<sub>60</sub> im Vergleich zu der mit β-Carotin-Zugabe geringer wird und die Absorption im infraroten Spektralbereich bei 1060 nm stark ansteigt (siehe Abbildung 8.7). Es werden also mehr C<sub>60</sub>-Anionen gebildet als in der reinen C<sub>60</sub>-Lösung und im Gemisch mit β-Carotin. Ein Kation des TEA wird in dem betrachteten Spektralbereich nicht detektiert.

### 8.3.2 Auswertung der Zeitfunktion

Für die Bestimmung des zeitlichen Verhaltens der Absorptionsänderungen wurde das gleiche Konzentrationsverhältnis von C<sub>60</sub> und β-Carotin verwandt wie im Lösungsmittel Toluol. Die gewählten Konzentrationen (C<sub>60</sub> 2,5·10<sup>-4</sup> M, β-Carotin 0,75·10<sup>-4</sup> M) führen zu einer gleichen Extinktion bei 532 nm. In den Gemischen mit TEA wurden abweichende Konzentrationen verwendet (C<sub>60</sub> 5·10<sup>-4</sup> M, TEA 7·10<sup>-2</sup> M). Um das zeitliche Verhalten einer reinen C<sub>60</sub>-Lösung zu untersuchen, wurden beide in den Gemischen verwendeten Konzentrationen vermessen.

Wellenlänge	Zusatz	$\alpha_1$	$\tau_1$	$\alpha_2$	$\tau_2$	$\alpha_3$	$\tau_3$	$\tau_m$
Abklingzeiten								
750 nm <sup>3</sup> C <sub>60</sub>	ohne <sub>a</sub>	41%	0,8 $\mu$ s	59%	1,6 $\mu$ s			1,4 $\mu$ s
	TEA	84%	0,85 $\mu$ s	16%	8,9 $\mu$ s			6,2 $\mu$ s
	ohne <sub>b</sub>	100%	0,6 $\mu$ s					0,6 $\mu$ s
	Carotin	100%	0,5 $\mu$ s					0,5 $\mu$ s
1060 nm C <sub>60</sub> <sup>-</sup>	ohne <sub>a</sub>	97%	0,2 ms	2%	1 ms	1%	23 ms	12 ms
	TEA			80%	2 ms	20%	21 ms	15,7 ms
	ohne <sub>b</sub>			82%	1,8 ms	18%	23 ms	17,4 ms
	Carotin	61%	0,4 ms	39%	1,1 ms			0,8 ms
Anstiegszeiten								
1060 nm C <sub>60</sub> <sup>-</sup>	ohne <sub>a/b</sub>	100%	0,8 $\mu$ s					0,8 $\mu$ s
	TEA	100%	2 $\mu$ s					2 $\mu$ s
	Carotin	53%	0,8 $\mu$ s	47%	1,5 $\mu$ s			1,2 $\mu$ s

Tabelle 8.2: Abkling- und Anstiegszeiten der verschiedenen C<sub>60</sub>-Gemische in Benzonitril. C<sub>60</sub>-Konzentrationen:  $5 \cdot 10^{-4}$  M (a),  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M (b)

In Abbildung 8.4a ist der Zerfall des Tripletzustandes des C<sub>60</sub> ( $5 \cdot 10^{-4}$  M) im Lösungsmittel Benzonitril dargestellt. Ebenso wurde das Verhalten des Triplets des C<sub>60</sub> in einer Konzentration von  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M untersucht. Dies ist dieselbe Konzentration, wie sie auch in den Gemischen mit  $\beta$ -Carotin verwendet wird. Zur Beschreibung der Abklingkurven wird ein multiexponentieller Ansatz mit zwei Exponentialfunktionen gewählt. Bei geringer Konzentration ist das schlechtere Signal-Rausch-Verhältnis zu berücksichtigen, welches die Auswertung erschwert, wenn man die gemessenen Abklingzeiten miteinander vergleicht. Um eine bessere Vergleichbarkeit zu ermöglichen, werden mittlere Abklingzeiten bestimmt und miteinander verglichen. Sowohl in der reinen C<sub>60</sub>-Lösung als auch im Gemisch mit  $\beta$ -Carotin wird nur ein geringes Tripletsignal detektiert. Das zeitliche Verhalten ist mit  $\tau_m=0,6 \mu$ s für die reine Lösung und  $\tau_m=0,5 \mu$ s für das Gemisch nahezu gleich. Die Zeiten und Amplituden sind in Tabelle 8.2 zusammengefaßt. Der Größtfehler des Funktionswertes  $\tau_m$  beträgt im Durchschnitt 30%. Bei einzelnen Abklingdauern werden auch Fehler bis zu 50% erreicht.

Die Beobachtung der Zeitfunktion des Anions des C<sub>60</sub> wurde bei der Wellenlänge 1060 nm vorgenommen. Eine Lösung von C<sub>60</sub> in Benzonitril zeigt eine Anionenbildung mit einer mittleren Zeit von 1  $\mu$ s. Eine Zugabe von TEA verändert das Zeitverhalten der Bildung kaum. Die mittlere Zeit liegt hier bei 2  $\mu$ s. Die Aus-

beute wird jedoch stark erhöht (Abbildung 8.8). In anbeacht der Fehlergrenzen findet man eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Abklingzeit des C<sub>60</sub>-Triplets und Anklingzeit des C<sub>60</sub>-Anions. Die Zugabe von  $\beta$ -Carotin führt zu einer Erhöhung der C<sub>60</sub>-Anionenausbeute, jedoch nicht zu einer signifikanten Veränderung der Anklingzeit des Signals im  $\mu$ s-Bereich.

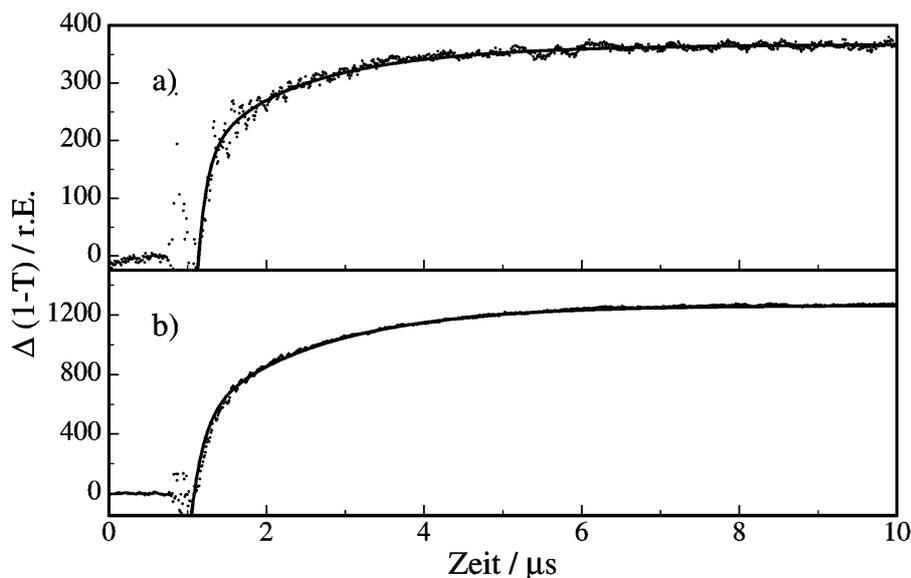


Abbildung 8.8: Zeitlicher Verlauf der Änderung der Absorption nach der Anregung durch den Laserpuls von C<sub>60</sub> gelöst in Benzolnitril mit und ohne Triethylaminzugabe bei  $\lambda=1060$  nm a) C<sub>60</sub>  $5 \cdot 10^{-4}$  M b) C<sub>60</sub>  $5 \cdot 10^{-4}$  M mit Triethylamin  $7 \cdot 10^{-2}$  M

Es wurde auch das Abklingen des C<sub>60</sub>-Anionensignals (Abbildungen 8.10, 8.11) gemessen und mit einem multiexponentiellen Ansatz beschrieben. In der Literatur finden sich insbesondere für die  $\beta$ -Carotin/C<sub>60</sub>-Mischlösung keine Zeiten für den Rückgang des C<sub>60</sub>-Anionensignals (Abbildung 8.12). Das mittlere Abklingen des C<sub>60</sub>-Anions mit und ohne TEA als Elektronendonator liegt zwischen 10 ms und 20 ms. Diese Abklingzeiten sind ähnlich der Abklingzeit in Toluol (14 ms). Eine Ausnahme bildet das Gemisch von C<sub>60</sub> und  $\beta$ -Carotin. Hier liegt die mittlere Abklingzeit bei 0,8 ms. Die Zugabe von  $\beta$ -Carotin hat zwar eine Steigerung der C<sub>60</sub>-Anionenausbeute zur Folge, aber auch einen verstärkten C<sub>60</sub>-Anionenzerfall. In der Literatur wird ein direkter Rückelektronentransfer zwischen C<sub>60</sub><sup>-</sup> und  $\beta$ -Carotin<sup>+</sup> beschrieben [74]. Für den Zerfall des  $\beta$ -Carotin<sup>+</sup> wird dort eine Zeit in der Größenordnung von 20–30  $\mu$ s angegeben. Das Abklingen der

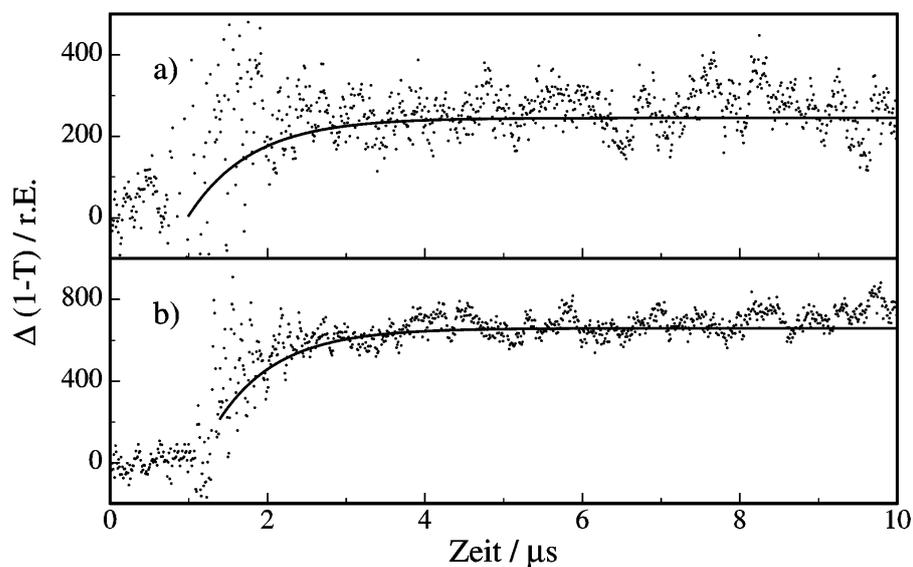


Abbildung 8.9: Zeitlicher Verlauf der Änderung der Absorption nach der Anregung durch den Laserpuls von  $C_{60}$  gelöst in Benzonnitril mit und ohne  $\beta$ -Carotin bei  $\lambda=1060$  nm a)  $C_{60}$   $2,5 \cdot 10^{-4}$  M b)  $C_{60}$   $5 \cdot 10^{-4}$  M mit  $\beta$ -Carotin  $0,75 \cdot 10^{-4}$  M

$C_{60}$ -Anionen wurde in diesem Artikel nicht betrachtet. Eigene Messung des Zeitverhaltens bei 980 nm zeigt im Gegensatz zur Literatur ein Abklingen ebenfalls ungefähr von 0,8 ms (keine Abbildung). Deshalb ist zu vermuten, daß sich die Abklingzeit von 0,8 ms bei 980 nm aus einer Überlagerung der langen Abklingzeit der  $C_{60}$ -Anionen und einer kurzen Abklingzeit der  $\beta$ -Carotinkationen ergibt.

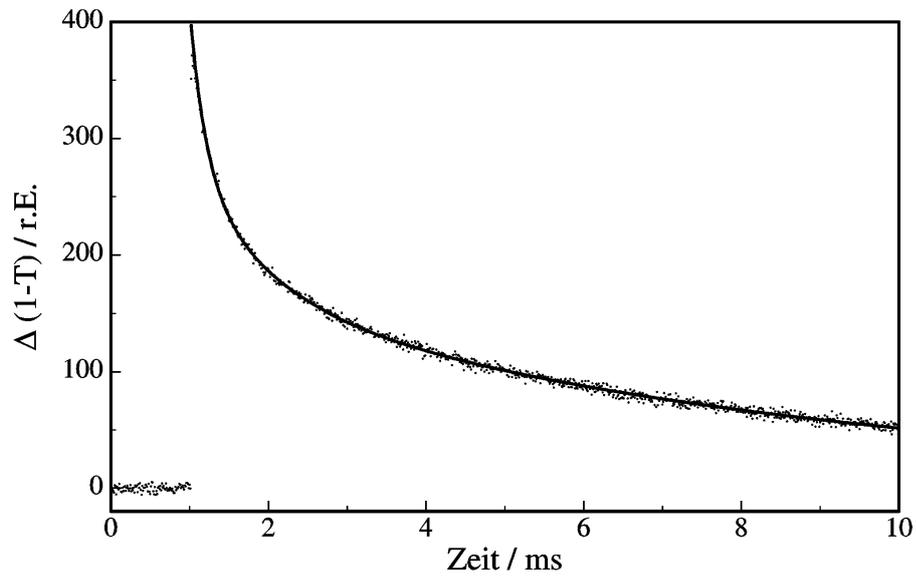


Abbildung 8.10: Zeitlicher Verlauf der Änderung der Absorption einer  $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$   $C_{60}$ -Lösung in Benzonitril bei  $\lambda=1060 \text{ nm}$  nach der Anregung durch den Laserpuls

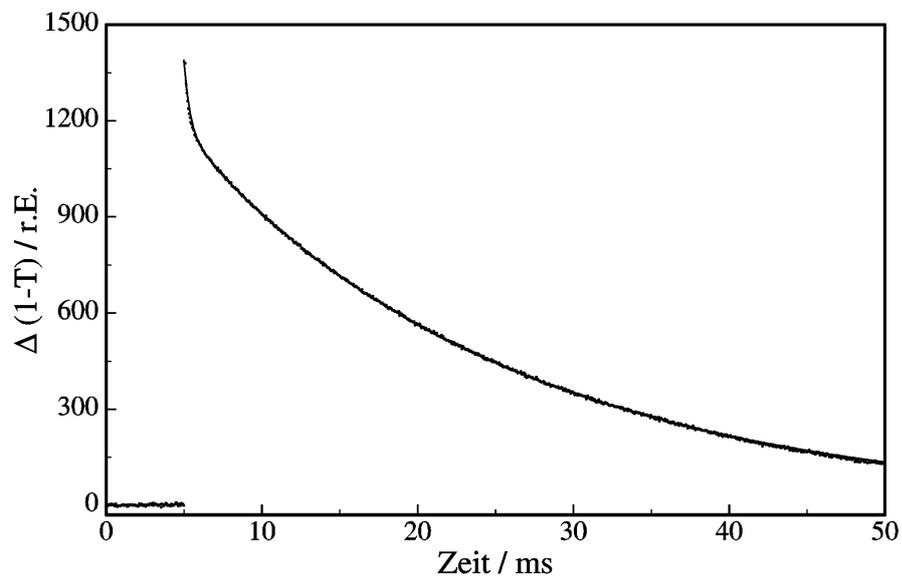


Abbildung 8.11: Zeitlicher Verlauf der Änderung der Absorption einer  $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$   $C_{60}$ -Lösung in Benzonitril mit Triethylamin  $7 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  bei  $\lambda=1060 \text{ nm}$  nach der Anregung durch den Laserpuls

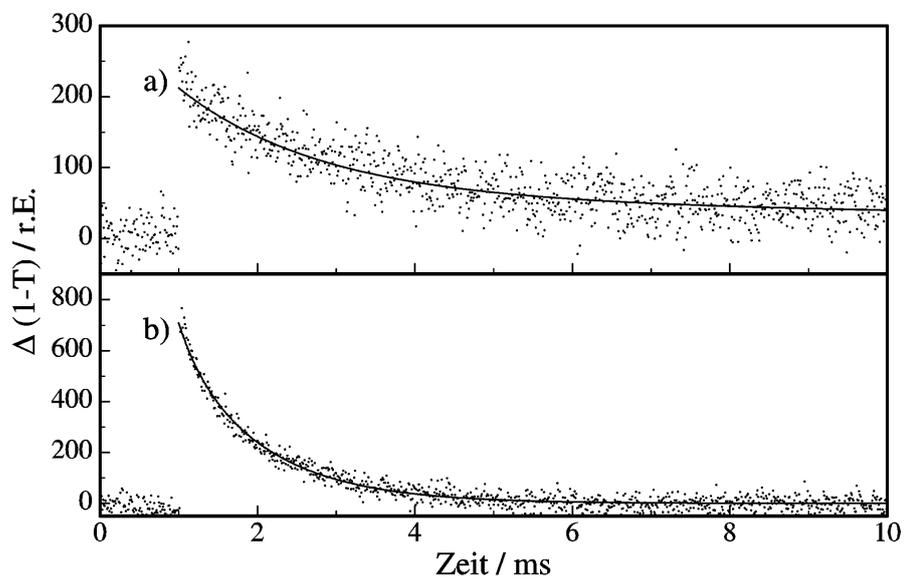


Abbildung 8.12: Zeitlicher Verlauf der Änderung der Absorption einer  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M  $C_{60}$ -Lösung in Benzonitril bei  $\lambda=1060$  nm nach der Anregung durch den Laserpuls, a) pur  $C_{60}$ , b) mit  $\beta$ -Carotin  $0,75 \cdot 10^{-4}$  M

### 8.3.3 Diskussion der Ergebnisse

Vergleicht man die Bildung der  $C_{60}$ -Anionen mit dem Zerfall des  $C_{60}$ -Tripletzzustandes, so findet man in den hier betrachteten Systemen eine gute zeitliche Übereinstimmung von Zerfalls- und Bildungszeiten. Dies läßt auf einen Mechanismus schließen, der auf einen Elektronentransfer zum  $C_{60}$  im Tripletzustand beruht. Die Rolle des Donors kann hier sowohl vom Lösungsmittel Benzotrinitril als auch von den zugegebenen Substanzen TEA und  $\beta$ -Carotin übernommen werden. Dieser Elektronentransfer vom  $\beta$ -Carotin und TEA wird bereits in der Literatur beschrieben [70, 74]. In diesen Arbeiten wurde mit sauerstoffbefreiten Lösungen gemessen, die Bildung und der Zerfall des  $C_{60}$ -Anions aber nicht direkt durch Messungen im IR-Spektralbereich verfolgt. Daß es bereits im Lösungsmittel Benzotrinitril zur Anionenbildung kommt, findet sich bisher nicht in der Literatur und wurde auch bei der Betrachtung von Anionenausbeuten bisher nicht berücksichtigt.

Die Anregung des Tripletzustands des  $C_{60}$  ist für die Bildung der  $C_{60}$ -Anionen von entscheidender Bedeutung. Dies zeigt sich besonders in den Mischproben von  $C_{60}$  und  $\beta$ -Carotin, bei denen ein Elektronentransfer nur in einem bestimmten Konzentrationsbereich beobachtbar war, d. h. wenn eine ausreichende Anzahl angeregter Moleküle vorhanden war. Die Bildung von Singulett-Sauerstoff ist in Lösungen, die nicht vom Sauerstoff befreit sind, ein Prozeß, der zur beschleunigten Entvölkerung des Triplets führt. Der Elektronentransfer an sich wird durch die Anwesenheit von Sauerstoff nicht behindert [126]. Lediglich die Ausbeute an Anionen wird durch die Verringerung der Anzahl der  $C_{60}$ -Moleküle im Tripletzustand abnehmen.

In der Literatur wird das Abklingen des Anionensignals des  $C_{60}$  für die hier verwendeten Gemische bislang nicht beschrieben. Besonders hervorzuheben ist die unterschiedliche Lebensdauer der Anionen je nach verwendetem Donor. Das TEA hat eine stabilisierende Wirkung auf das Anion, die Zugabe von  $\beta$ -Carotin eine stark verkürzende Wirkung auf die Lebensdauer der  $C_{60}$ -Anionen. Das Abklingen kann nur multiexponentiell beschrieben werden, da in den Lösungen unmittelbar um das Anion eine sehr heterogene Umgebung vorliegt, wodurch mehrere Möglichkeiten für den Rücktransfer des Elektrons vorhanden sind. Im Gemisch mit TEA wird ein Photoprodukt gebildet. Die Natur dieses Photoproduktes ist hier nicht weiter untersucht worden, es ist jedoch durch einen Farbumschlag der Lösung vom Violetten ins Bräunliche visuell zu erkennen. Die Bildung dieses

Photoprodukts geschieht nur, wenn durch Laserbeschuß C<sub>60</sub>-Anionen gebildet werden. Eine Aufbewahrung der Mischlösungen im Dunkeln allein führte zu keinem Farbumschlag. Das Abklingverhalten in der Mischlösung von C<sub>60</sub> und TEA wird vermutlich durch die Bildung dieses Photoprodukts mitbestimmt.

Das schnellere Abklingen des C<sub>60</sub>-Anionensignals in den Gemischen mit  $\beta$ -Carotin läßt auf einen schnellen Rücktransfer des Elektrons zum  $\beta$ -Carotin schließen. In der Literatur findet man jedoch deutlich längere Zeiten im Bereich mehrerer  $\mu$ s [74]. Diese Zeiten basieren aber nicht auf einer direkten Messung der Abklingzeiten des C<sub>60</sub>-Anions, sondern auf dem Abklingen bei 980 nm, welches dem Signal des  $\beta$ -Carotinkations, allerdings überlagert mit dem Signal des C<sub>60</sub>-Anions, zuzuordnen ist. Es gibt in der Literatur Untersuchungen zum Elektronentransfer zwischen C<sub>60</sub> und trans-Retinol<sup>5</sup> in sauerstoffbefreitem Benzotrinitril [75]. Es wurde festgestellt, daß trans-Retinolkationen ein schnelleres Abklingen haben als die C<sub>60</sub>-Anionen. Durch Reaktionen der trans-Retinolkationen, wie intramolekulare Ringbildung oder intermolekulare Reaktionen mit neutralem trans-Retinol, wird die Aufnahme von Elektronen behindert, und somit das C<sub>60</sub>-Anion stabilisiert. Es ist also durchaus möglich, daß auch die Abklingzeiten von  $\beta$ -Carotinkationen und C<sub>60</sub>-Anionen unterschiedlich sind. Dies würde die Abweichungen zwischen den hier gemessenen Abklingzeiten und denen aus der Literatur erklären. Es kann damit allerdings nicht erklärt werden, warum die Abklingzeiten des C<sub>60</sub>-Anions im reinen Lösungsmittel bzw. bei der Zugabe von TEA 15–20-fach größer sind als bei der Zugabe von  $\beta$ -Carotin.

Als Arbeitshypothese für weitergehende Untersuchungen zu diesem Thema sollte der Singulett-Sauerstoff betrachtet werden. Durch das Vorliegen von Sauerstoff in den Lösungen kommt es unter Laserbeschuß und der Bildung von C<sub>60</sub> im Triplettzustand zur Bildung von Singulett-Sauerstoff. Dieser Singulett-Sauerstoff kann von neutralen  $\beta$ -Carotinmolekülen deaktiviert werden. Im reinen Lösungsmittel oder bei der Zugabe von TEA ist dies nicht der Fall. Die neutralen  $\beta$ -Carotinmoleküle, welche durch Energietransfer vom Singulett-Sauerstoff auf ein höheres energetisches Niveau gebracht werden, sind vielleicht ebenfalls zu guten Elektronenakzeptoren geworden. Dies würde die Elektronenabgabe der C<sub>60</sub>-Anionen verstärken und somit die Abklingzeit im Vergleich zu der des reinen Lösungsmittels bzw. TEAs verkürzen.

---

<sup>5</sup>Die molekulare Struktur von Retinol (C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O) ist dem eines 'halbierten'  $\beta$ -Carotins sehr ähnlich.

Es wurden bei diesen Untersuchungen keine Absorptionsänderungen der Lösungen nach dem Laserbeschuß festgestellt, die auf ein Photoprodukt aus  $\beta$ -Carotin und C<sub>60</sub> schließen lassen (Abbildung 8.2). Die Extinktion beim Absorptionsmaximum des C<sub>60</sub> blieb unverändert. Die Extinktion bei den Absorptionsmaxima des  $\beta$ -Carotins ging zwar zurück, doch ist dieser Effekt ein bekannter Degenerationsprozeß des  $\beta$ -Carotins bei Lichteinwirkung.

Die in Kapitel 3 getroffenen Aussagen zum Elektronentransfer durch Berechnung der Gibbschen freien Enthalpie wurden auch im Lösungsmittel Benzotrinitril durch die Experimente voll bestätigt. Wie aufgrund der Berechnungen anzunehmen war, konnte ein Elektronentransfer in der reinen C<sub>60</sub>-Lösung und in den Gemischen mit TEA und  $\beta$ -Carotin gefunden werden. Ebenso konnte experimentell bestätigt werden, daß die Anregung des C<sub>60</sub>-Tripletts ein entscheidender Schritt bei der Bildung von C<sub>60</sub>-Anionen ist. Die Berechnungen zeigten deutlich, daß nur mit dem <sup>3</sup>C<sub>60</sub> als Akzeptor der Elektronentransfer möglich ist.

## 8.4 Untersuchungen an festen Proben

Die optisch-spektroskopischen Untersuchungen wurden auch an festen Proben durchgeführt, da die Proben für die massenspektrometrischen Messungen in der Regel fest sind. Die massenspektrometrischen Proben selbst konnten für diese Untersuchungen nicht direkt verwendet werden, da die Schichtdicke nicht ausreichend war. Unter Laserbeschuß kommt es zum deutlichen Abtrag von Probenmaterial, so daß nach wenigen Schüssen keine Probensubstanz mehr vorhanden ist. Die Proben für die optischen Untersuchungen wurden deshalb mit größerer Schichtdicke präpariert. Details sind im Kapitel 6 dargestellt.

Die Versuchsbedingungen waren so gewählt, daß das von der Probe diffus reflektierte Licht der Wellenlänge  $\lambda = 710$  nm bzw.  $\lambda = 1060$  nm vermessen werden sollte. Eine Absorption in der Probe hätte eine Absenkung der Spannungsamplitude an der Ge-Photodiode zur Folge gehabt. Beobachtet wurde aber je nach Versuchsbedingungen entweder gar keine Veränderung der Amplitude oder sogar eine Zunahme, die auf eine Lumineszenz der Probe zurückzuführen ist. Diese Lumineszenz wurde von der Diode registriert, weil das von der Probe reflektierte Licht nur durch das Kantenfilter RG 780 spektral eingegrenzt wurde. Es handelt sich offensichtlich um die Phosphoreszenz des Singulett-Sauerstoff. Deshalb wurden die Messungen unter Stickstoffumgebung durchgeführt bzw. der Sauerstoffgehalt der Probe gezielt beeinflusst.

### 8.4.1 Reine $C_{60}$ -Proben

Eine reine  $C_{60}$ -Probe, die aufgrund der Probenpräparation einen stark verminderten Sauerstoffgehalt enthält, zeigte so gut wie keine Lumineszenz. Die Lumineszenz wurde deutlich meßbar, wenn die Probe längere Zeit der Luftatmosphäre ausgesetzt war, auch ohne weitere Lichteinwirkung. Abbildung 8.13 zeigt das Ergebnis einer solchen Probe. Es wurde die Zeitfunktion jeweils an derselben Stelle gemessen, nachdem sie frisch präpariert war, und nachdem sie 2 Tage in Dunkelheit und unter Atmosphäre gelagert wurde. Eine einfache Auswertung ergibt eine Abklingdauer der Lumineszenz von  $\tau = 7,2 \text{ ms}$  ( $\pm 0,5 \text{ ms}$ ).

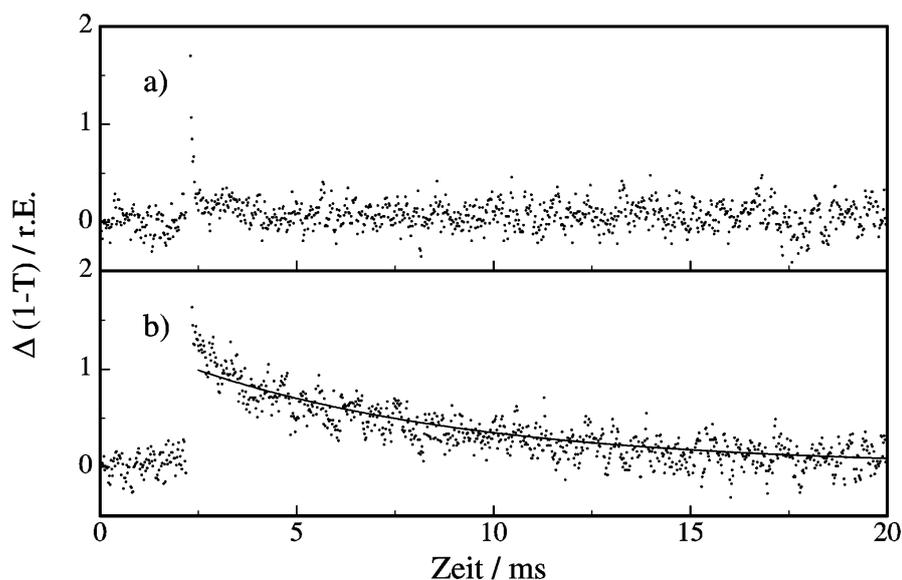


Abbildung 8.13: Zeitfunktion der Lumineszenz des reinen  $C_{60}$  nach dem Laserpuls; (a) frisch präpariert und (b) nach 2 Tagen Lagerung an Luft in Dunkelheit

Lagert man eine Probe dagegen unter Stickstoff, so wird keine derartige Zunahme der Lumineszenz beobachtet. Besondere Aufmerksamkeit ist hier auf die Untersuchung der gleichen Probenstelle zu legen, da es bezüglich der Amplitude des Signals auch innerhalb der Probe zu großen Schwankungen kommen kann. Als Grund für diese Schwankungen wird ein unterschiedlicher Restgehalt an Sauerstoff in der Probe vermutet. Die festgestellte Abklingzeit der Lumineszenz beträgt bei diesen stickstoffgesättigten Proben  $\tau = 10,1 \text{ ms}$  ( $\pm 0,5 \text{ ms}$ ).

### 8.4.2 Gemisch aus C<sub>60</sub> und $\beta$ -Carotin

Proben aus Gemischen von C<sub>60</sub> und  $\beta$ -Carotin zeigen die gleiche Lumineszenz wie eine reine C<sub>60</sub>-Probe. Ein exemplarisches Ergebnis ist in Abbildung 8.14 dargestellt. Wie bei der reinen Probe nimmt das Emissionssignal bei Lagerung an Luft zu, in einer Stickstoffumgebung dagegen nicht. Die Abklingzeit ist mit  $\tau = 3,9 \text{ ms}$  ( $\pm 0,5 \text{ ms}$ ) etwas kürzer. Das deutet eventuell darauf hin, daß das Vorhandensein des  $\beta$ -Carotins zu einer Behinderung des Energieübertrags zum Sauerstoff oder zum Quenchen der Sauerstoffemission führt. Die Amplitude der Lumineszenz ist in manchen Fällen etwas geringer als bei reinem C<sub>60</sub>. Dies kann mit dem Verdünnungseffekt durch die Zugabe von  $\beta$ -Carotin erklärt werden. Mischt man C<sub>60</sub> z. B. mit Nitrocellulose, so wird auch hier ein Rückgang der Amplitude beobachtet.

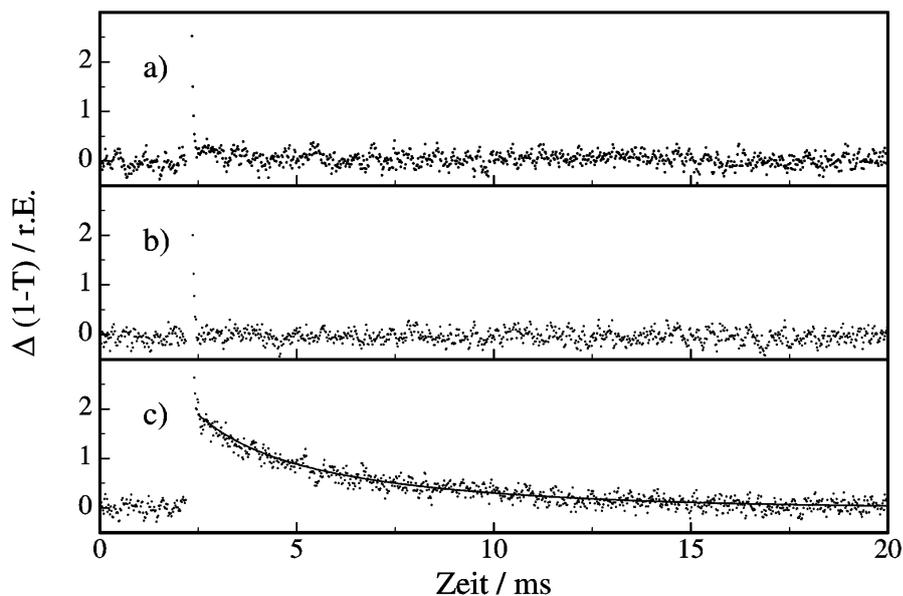


Abbildung 8.14: Zeitfunktion der Lumineszenz einer 1:1 Mischung von C<sub>60</sub> mit  $\beta$ -Carotin nach dem Laserpuls; (a) frisch präpariert; (b) nach 1 Tag Lagerung in Stickstoff im Dunkeln und (c) nach 1 Tag Lagerung an Luft im Dunkeln

### 8.4.3 Diskussion der Ergebnisse

Die gemessene Lumineszenz kann aufgrund seiner Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt der Probe als Phosphoreszenz des Singulett-Sauerstoffes identifiziert wer-

den. Diese Emission kann von der verwendeten Germaniumphotodiode sehr gut erfasst werden. Wurden dagegen sauerstoffbefreite Proben vermessen, so war je nach Probenstelle keine Lumineszenz mehr nachweisbar. Es handelt sich bei dem restlichen Lichtsignal aber nicht um die Fluoreszenz des C<sub>60</sub>, die bei abnehmenden Sauerstoffgehalt zunehmen sollte [133]. Sie wird durch den Einsatz eines Filters unterdrückt. Die Abhängigkeit von der Probenstelle zeigt vielmehr, daß auch in den sauerstoffbefreiten Proben noch Reste von Sauerstoff vorhanden waren. An sauerstoffbefreiten, nicht lumineszierenden Proben konnte bedauerlicherweise keine Änderung des Reflexionssignales aufgrund von Triplettbildung des C<sub>60</sub> oder einer Ionenbildung gemessen werden. Der optisch-spektroskopische Nachweis eines Elektronentransfers vom  $\beta$ -Carotin zum C<sub>60</sub> in festen Mischproben war demnach mit der gewählten DRLFP-Anordnung nicht möglich.

Von J. L. Bourdelande et al. wurden mit DRLFP-Untersuchungen an festen C<sub>60</sub>-Proben im Spektralbereich von 350–800 nm durchgeführt [35, 36]. In diesem Spektralbereich hatten sie den meßtechnischen Vorteil, daß ein Photomultiplier zur Detektion eingesetzt werden konnte. Sie fanden eine TriplettabSORption des C<sub>60</sub>, die der TriplettabSORption von C<sub>60</sub> in Lösung ähnlich ist. Das Maximum für eine sauerstoffbefreite Probe liegt bei ungefähr  $\lambda = 715$  nm.

Für die Lebensdauer des Tripletzustandes von C<sub>60</sub> in einer festen, stickstoffgesättigten Probe haben die Autoren  $\tau = 640 \mu\text{s}$  gemessen. Für eine sauerstoffgesättigte Probe wurde eine Lebensdauer von  $\tau = 250 \mu\text{s}$  mit einer Amplitude von 60%, und  $\tau = 4,5$  ms mit einer Amplitude von 40% gefunden. Die langsame Komponente wird C<sub>60</sub>-Molekülen zugeordnet, welche im Inneren der Probe nicht mit Sauerstoff in Kontakt kommen. Die Verkürzung der Lebensdauer bei der schnellen Komponente wird durch Sauerstoffquenching hervorgerufen. Der zeitliche Unterschied zwischen der Lebensdauer in stickstoffgesättigten Proben und der langsamen Komponente der sauerstoffgesättigten Probe wird von J. L. Bourdelande et al. mit der Mobilität der Tripletanregung in der festen Probe erklärt. Zu beachten ist, daß die in dieser Arbeit gemessenen Zeiten von mehreren Millisekunden sich auf die Lumineszenz des Sauerstoffs beziehen und nicht auf die von J. L. Bourdelande et al. gemessene Lebensdauer des Triplets des C<sub>60</sub>.

# Kapitel 9

## Zusammenfassung der Ergebnisse

Das Ziel dieser Arbeit war, die chemisch–physikalischen bzw. optischen Eigenschaften des  $C_{60}$  zu nutzen, um Aufklärung über die Rolle von Elektron– oder Energietransferprozessen bei der Anwendung der Desorption/Ionisation in der Massenspektrometrie von Biomolekülen zu erhalten. Dazu sind massenspektrometrische und optisch–spektroskopische Untersuchungen vor allem von Proben durchgeführt worden, denen  $\beta$ –Carotin oder z. B. Chlorophyll–a im Sinne einer Matrix hinzugegeben wurden. Zur Durchführung der MS–Experimente wurden Flugzeit–Massenspektrometer eingesetzt, in denen die Ionen durch PD oder LDI erzeugt werden. Für die optisch–spektroskopischen Untersuchungen wurden spezielle Meßanordnungen nach dem Prinzip der Laser–Flash–Photolysis bzw. Diffus–Reflectance–Laser–Flash–Photolysis aufgebaut, die eine optische Detektion von  $C_{60}$ –Anionen bei der charakteristischen Wellenlänge von 1060 nm ermöglichen. Die Kombination dieser Methoden war der vielversprechende Ausgangspunkt dieser Arbeit. Dabei sollte in Anbetracht der verwendeten Substanzen auch die photobiologische Bedeutung der Ergebnisse im Blick behalten und möglicherweise aus dem Verständnis photoaktiver Naturprozesse die Diskussion der Ergebnisse erweitert bzw. erleichtert werden.

Die wesentlichen Ergebnisse aus den massenspektrometrischen Untersuchungen der  $C_{60}$ –Proben sind:

- In den Flugzeit–Massenspektren von reinen Fullerenproben ist eine Bevorzugung der  $C_{60}$ –Kationenbildung festzustellen. Bei der PD ist sie stark, bei der LDI dagegen nur schwach ausgeprägt. Durch die Zugabe von  $\beta$ –Carotin wird die Bildung der  $C_{60}$ –Anionen unterstützt auf Kosten der Anionenbil-

dung des  $\beta$ -Carotins. Das deutet darauf hin, daß in diesen Proben ein Elektronentransfer vom  $\beta$ -Carotin zum  $C_{60}$  stattfindet und dadurch die Nachweisempfindlichkeit des  $C_{60}$  enorm gesteigert wird. Bei der PD bewirkt diese Steigerung, daß der Nachweis über die Anionen etwa 100-mal empfindlicher ist als über den der Kationen.

- Die größte Steigerung der Nachweisempfindlichkeit wurde bei Matrix/Analyt-Verhältnissen von  $10^1$  bis  $10^2$  zu beobachtet. Sie erfolgt damit innerhalb der gleichen Größenordnung wie für das System 2,5-Dihydroxybenzoesäure und Insulin, und zwar gleichermaßen in der PD und in der LDI [117]. Dies deutet auf ein gemeinsames Prinzip für die Matrixwirkung sowohl bei der PD und LDI, als auch beim Vergleich verschiedener Matrices hin. Bei Matrix/Analyt-Verhältnissen  $> 10^1$  setzt offensichtlich eine zunehmende Vereinzelung der Analytmoleküle in der Matrix ein. Diese zunehmende Vereinzelung hat bei den  $C_{60}$ -Molekülen zunächst den Effekt, daß die Nachweisempfindlichkeit sowohl für die Kationen als auch für die Anionen steigt. Der Elektronentransfer vom  $\beta$ -Carotin zum  $C_{60}$  bewirkt jedoch eine zusätzliche, nahezu dramatische Steigerung bei der Ausbeute der  $C_{60}$ -Anionen.
- Messungen mit Zugabe von Chlorophyll-a statt des  $\beta$ -Carotins ergaben, daß mit diesem in der Photosynthese als Elektronendonator agierenden Pigment eine ähnliche Matrixwirkung beobachtet werden kann. Sie ermöglicht wie beim  $\beta$ -Carotin den  $C_{60}$ -Nachweis über die Anionen bis in den fmol-Bereich hinein und ist ein weiterer deutlicher Hinweis auf einen Elektronentransfer von der Matrix zum Analyt.

Zur genaueren Untersuchung, unter welchen Bedingungen ein Elektronentransfer in den  $C_{60}$ -Mischproben stattfindet, wurden optisch-spektroskopische Messungen durchgeführt. Diese nach dem Prinzip der Laser-Flash-Photolysis konzipierten Messungen dienen der Bearbeitung von Themen, die in Zusammenhang mit der Fragestellung stehen, ob ein Elektronentransfer schon im Grundzustand stattfindet und damit also 'vorgeformte' Ionen in der Mischprobe sind oder ob dieser Transfer erst bei elektronischer Anregung möglich ist. Es wurde an Lösungen mit Toluol und Benzonitril als Vertreter für unpolare bzw. polare Lösungsmittel und an festen Proben gemessen. Es wurden auch Berechnungen der Gibbschen freien Enthalpie im Hinblick auf mögliche Transferprozesse zwischen  $C_{60}$  als Elektronenakzeptor und verschiedenen als Elektronendonator fungierenden Molekülen für

die beiden Lösungsmittel durchgeführt. Dazu wurde die auf elektrochemischen Vorstellungen basierende Rehm–Weller–Gleichung eingesetzt.

Die wesentlichen Ergebnisse mit Toluol als Lösungsmittel sind im einzelnen:

- Daß mit der hier gewählten experimentellen Anordnung eine Ionenbildung durch Elektronentransfer von einem Donor zu einem Akzeptor verfolgt werden kann, zeigen die Ergebnisse mit TEA–Mischlösungen. Der Nachweis erfolgt über die typische Absorption des  $C_{60}$ –Anions im Spektralbereich des nahen Infraroten bei 1060 nm. In der Literatur ist die Bildung dieser Anionen durch Laserbeschuß von  $C_{60}$ /TEA–Mischungen in Toluol bislang nur vermutet worden.
- Die Absorption aus dem Triplett des  $C_{60}$  geht bei Zugabe von TEA zurück, ohne daß sich dabei die Triplett–Lebensdauer ändert. Daß trotzdem  $C_{60}$ –Anionen nachgewiesen werden, kann die Folge einer Ionenpaarbildung im Gemisch sein. Die beobachtete lange Lebensdauer des  $C_{60}$ –Anions von 14 ms wäre dann mit der Stabilität eines solchen Ionenpaares gut erklärt. Diese Beobachtungen stützen sehr gut den diskutierten Mechanismus einer Exciplex– oder Ionenpaarbildung aus dem Singulettzustand  $S_1$  des  $C_{60}$ .
- In  $\beta$ –Carotin–Mischlösungen wird die typische Absorption des  $C_{60}$ –Anions bei 1060 nm nicht beobachtet.  $\beta$ –Carotin übernimmt also im Lösungsmittel Toluol nicht die Rolle eines Elektronendonors. Dieses Ergebnis stimmt mit experimentellen Befunden aus der Literatur überein, nach denen in Toluol ausschließlich ein Energietransfer beobachtet wird. Sogar bei einem  $C_{60}$ –Carotin–Dyad konnte trotz Begünstigung durch den geringen Abstand in Toluol nur ein Energietransfer festgestellt werden, und zwar vom Triplett des  $C_{60}$  zu dem des  $\beta$ –Carotins.
- Die in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen zur Gibbschen freien Enthalpie von Elektronentransfer–Prozessen zwischen  $C_{60}$  und  $\beta$ –Carotin konnten in den Experimenten voll bestätigt werden. Danach wäre ein Elektronentransfer in Toluol nur möglich, wenn beide Spezies im Triplettzustand vorlägen. Da sich jedoch nur das  $C_{60}$  nach Laseranregung im Triplettzustand befindet, kann es in diesem Lösungsmittel nicht zum Elektronentransfer vom  $\beta$ –Carotin zum  $C_{60}$  kommen.

Mit Benzonnitril als Lösungsmittel wurde ebenfalls die typische Absorption der  $C_{60}$ –Anionen bei 1060 nm beobachtet. Die wesentlichen Ergebnisse sind:

- Vergleicht man in den zeitaufgelösten Messungen die Bildung der  $C_{60}$ -Anionen mit dem Zerfall des  $C_{60}$ -Triplettzustandes, so findet man in allen betrachteten Systemen eine gute zeitliche Übereinstimmung. Dies läßt auf einen Mechanismus schließen, der auf einen Elektronentransfer zum  $C_{60}$  im Triplettzustand beruht. Die Rolle des Donors kann hier sowohl vom Lösungsmittel Benzonitril selbst als auch von den zugegebenen Substanzen TEA und  $\beta$ -Carotin übernommen werden. Der Elektronentransfer vom  $\beta$ -Carotin und vom TEA ist aus der Literatur bekannt. Daß es bereits ohne Zugabe eines Donors im Lösungsmittel Benzonitril zur Anionenbildung kommt, findet sich bisher nicht in der Literatur. Die Anregung des Triplettzustands des  $C_{60}$  ist für die Bildung der  $C_{60}$ -Anionen von entscheidender Bedeutung. Dies zeigt sich besonders in den Mischproben von  $C_{60}$  und  $\beta$ -Carotin, bei denen ein Elektronentransfer nur in einem bestimmten Konzentrationsbereich beobachtbar war, d. h. wenn eine ausreichende Anzahl angeregter Moleküle vorhanden war.
- Die Bildung von Singulett-Sauerstoff führt in Lösungen, die nicht vom Sauerstoff befreit sind, zur beschleunigten Entvölkerung des  $C_{60}$ -Triplets. Der Elektronentransfer an sich wird durch die Anwesenheit von Sauerstoff nicht behindert. Lediglich die Ausbeute an Anionen nimmt durch die Verringerung der Anzahl der  $C_{60}$ -Moleküle im Triplettzustand ab.
- Das Abklingen des Anionensignals des  $C_{60}$  nach Anregung durch den Laserpuls ist in der Literatur für die hier verwendeten Gemische bislang nicht beschrieben worden. Bei den in dieser Arbeit festgestellten Ergebnissen ist die unterschiedliche Lebensdauer der Anionen je nach verwendetem Donor besonders hervorzuheben. Das TEA hat eine stabilisierende Wirkung auf das Anion, während das  $\beta$ -Carotin sich stark verkürzend auf die Lebensdauer der  $C_{60}$ -Anionen auswirkt. Das Abklingverhalten in der Mischlösung von  $C_{60}$  und TEA wird vermutlich durch die Bildung eines Photoprodukts, die durch einen Farbumschlag der Lösung vom Violetten ins Bräunliche sichtbar wird, mitbestimmt. Das schnellere Abklingen des  $C_{60}$ -Anionensignals in den Gemischen mit  $\beta$ -Carotin läßt auf einen schnellen Rücktransfer des Elektrons zum  $\beta$ -Carotin schließen.
- Eine mögliche Erklärung für den schnellen Rücktransfer des Elektrons zum  $\beta$ -Carotin ist das Vorhandensein von Sauerstoff. Durch das Vorliegen von Sauerstoff in den Lösungen kommt es unter Laserbeschuß und der Anre-

gung des  $C_{60}$  in den Triplettzustand zur Bildung von Singulett-Sauerstoff. Dieser Singulett-Sauerstoff kann von neutralen  $\beta$ -Carotinmolekülen deaktiviert werden, was im reinen Lösungsmittel oder bei der Zugabe von TEA nicht erfolgt. Die neutralen  $\beta$ -Carotinmoleküle, die durch den Energietransfer vom Singulett-Sauerstoff in ein höheres energetisches Niveau gebracht werden, sind wahrscheinlich gute Elektronenakzeptoren und verstärken dadurch die Elektronenabgabe der  $C_{60}$ -Anionen. Das würde dann zur Verkürzung der Abklingzeit führen.

- Die theoretischen Aussagen zum Elektronentransfer durch Berechnung der Gibbschen freien Enthalpie wurden auch im Lösungsmittel Benzonnitril durch die Experimente voll bestätigt. Die Berechnungen zeigen deutlich, daß nur mit dem  ${}^3C_{60}$  als Akzeptor der Elektronentransfer möglich ist, und zwar in der reinen  $C_{60}$ -Lösung und in den Gemischen mit TEA und  $\beta$ -Carotin. Die Anregung des  $C_{60}$ -Triplets ist somit ein entscheidender Schritt bei der Bildung von  $C_{60}$ -Anionen.

Die Experimente mit den festen Proben führten zu folgenden Ergebnissen:

- Die an festen Proben beobachtete Lumineszenz wird aufgrund ihrer Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt als Phosphoreszenz des Singulett-Sauerstoffes identifiziert. An sauerstoffbefreiten, nicht lumineszierenden Proben konnte keine Änderung des Reflexionssignales aufgrund der Triplettbildung des  $C_{60}$  oder einer Ionenbildung in der Probe gemessen werden. Der optisch-spektroskopische Nachweis eines induzierten Elektronentransfers vom  $\beta$ -Carotin zum  $C_{60}$  in festen Mischproben war demnach mit der gewählten DRLFP-Anordnung nicht möglich. In der Literatur sind DRLFP Untersuchungen an festen  $C_{60}$ -Proben im Spektralbereich von 350–800 nm beschrieben. In diesem Spektralbereich hat man den meßtechnischen Vorteil, daß ein Photomultiplier zur Detektion eingesetzt werden kann. Die beobachtete Triplett-Triplett-Absorption ist derjenigen von  $C_{60}$  in Lösung sehr ähnlich.
- Proben aus Gemischen von  $C_{60}$  und  $\beta$ -Carotin zeigen die gleiche Sauerstoff-Lumineszenz wie reine  $C_{60}$ -Proben. Die Abklingzeit der Lumineszenz beträgt  $\tau = 3,9$  ms und ist damit signifikant kürzer als in den reinen  $C_{60}$ -Proben. Das deutet darauf hin, daß das Vorhandensein des  $\beta$ -Carotins zum Quenchen der Sauerstoffemission führt. Das  $\beta$ -Carotin spielt damit in

den festen Mischproben wahrscheinlich die gleiche Rolle wie in lebenden Zellen, in denen es bekanntlich als Pigment eine Schutzfunktion übernimmt und die aggressive Wirkung des Singulett-Sauerstoffs, z. B. die Bildung von Radikalen behindert.

Zusammengefaßt ergeben diese Einzelergebnisse dann im Hinblick auf den Mechanismus bei der Matrixunterstützung zur Desorption/Ionisation großer Moleküle folgendes Bild: Das  $C_{60}$ -Molekül ist hervorragend geeignet zur Untersuchung von Elektrontransferprozessen. In Mischproben mit  $\beta$ -Carotin oder Chlorophyll-a spielt das  $C_{60}$  die Rolle eines Analyten, der durch Aufnahme eines Elektrons bevorzugt  $C_{60}$ -Anionen bildet. Dieser Elektronenttransfer erfolgt nicht im Grundzustand und führt somit nicht zu 'vorgeformten' Ionen. Er erfolgt erst bei elektronischer Anregung, und zwar unabhängig davon, ob dazu Laserpulse oder schnelle schwere Ionen verwendet werden. Damit ist in dieser Arbeit eine besondere Matrixunterstützung untersucht worden, die nicht hauptsächlich darauf beruht, daß die Analytmoleküle durch die Zugabe einer Matrixsubstanz in der Probe voneinander separiert werden. Vielmehr wird die Ionisierung des Analyten durch seine elektronische Anregung unterstützt und damit eine enorme Steigerung der Nachweisempfindlichkeit ermöglicht. Andererseits haben sich die Pigmente  $\beta$ -Carotin und Chlorophyll-a als Matrixsubstanzen gut bewährt, insbesondere in der Funktion als Elektronendonoren.

# Kapitel 10

## Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit haben gezeigt, daß sich optisch–spektroskopische und massenspektrometrische Messungen zur Aufklärung von Wechselwirkungen zwischen Analyt– und Matrixmolekülen ergänzen können. Untersuchungsgegenstand war der Elektronentransfer als ein möglicher Mechanismus bei der Matrixunterstützung zur Erzeugung von Molekülionen. Die theoretischen Betrachtungen zum Elektronentransfer konnten mit Hilfe optisch–spektroskopischer Untersuchungen überprüft und bestätigt werden. Es zeigte sich, daß die optisch nachgewiesenen Prozesse einen starken Einfluß auf die Ionenbildung und –ausbeute in PD– bzw. LDI–Untersuchungen haben. Weitere Untersuchungen zum Ladungstransfer, von Protonen– als auch von Elektronen–Transferprozessen, mit Hilfe optischer Messungen an ausgewählten Matrix/Analyt–Systemen sind dringend notwendig, um das Verständnis von Ionisationsvorgängen bei der Matrixunterstützung weiter zu erhöhen. Die Erkenntnisse aus den optisch–spektroskopischen Messungen lassen sich dann für eine gezieltere Matrixauswahl bei vorgegebenen Analyten nutzen. Ebenso haben die hier durchgeführten Untersuchungen gezeigt, wie lohnenswert es ist, die Anionenspektren näher zu studieren. Bislang beschäftigten sich die grundlegenden Arbeiten zur Matrixunterstützung überwiegend mit Kationenspektren. Auf die Bedeutung der Anionenspektren für die Aufklärung von Ionisationsmechanismen haben auch R. Krüger und M. Karas in [134] hingewiesen.

Die Gleichartigkeit der gemessenen Flugzeit–Massenspektren legt einen gleichen Desorptions–/Ionenbildungsprozeß nahe, unabhängig vom verwendeten Verfahren. Sucht man nun nach Gemeinsamkeiten von PD und LDI, so findet man in der Literatur die Bildung von hochreaktiven Clustern durch die elektronische An-

regung der Probe [24, 52]. Die elektronische Anregung der Probe führt zunächst zur Bildung von schnellen Elektronen in der Probe, so daß der sich bildende Plume überwiegend positive Ladung aufweist. Dies ist ein Grund, warum im allgemeinen ein geringeres Anionensignal detektiert wird. Der weitaus größte Anteil des Plumes besteht aus neutralen Molekülen. Wegen der geringen kinetischen Energie kommt es bei der Kollision zweier neutraler Moleküle nicht zur Ionenbildung [50, 51]. Weitere Ionen können jedoch durch den Zerfall von Clustern erzeugt werden.

Man darf sich diese Cluster aber nicht wie üblich als räumlich und zeitlich begrenzte Formationen vorstellen [24]. Die Cluster stellen hier vielmehr einen Zustand beim Übergang vom Festkörper in die Gasphase dar. Zum Zerfall der Cluster kommt es durch chemische Reaktionen zwischen den Molekülen, die sich im Cluster befinden. Es können aufgrund der geringen intermolekularen Abstände auch Reaktionen sein, die normalerweise in der Gasphase nicht ablaufen. Die chemischen Reaktionen im Cluster sind eher ähnlich den chemischen Reaktionen in einer Lösung [24]. Häufig wird in diesem Zusammenhang der Protonentransfer angeführt, welcher unter anderem zur Bildung von protonierten Analytmolekülen führt. Die beim Protonentransfer entstehenden Anionen werden dann durch Protonentransfer von positiv geladenen Matrixionen neutralisiert. Um diesen Prozess im Cluster besser zu verstehen, sollte man verstärkt auch die Anionenspektren auswerten. Optisch-spektroskopische Untersuchungen an den clusterbildenden Substanzen bzw. an den Clustern selbst, helfen das Verständnis der ablaufenden Ionisierungsprozesse zu erweitern.

Die in dieser Arbeit verwendeten Meßaufbauten können in einigen Punkten verbessert werden. Die Laser-Flash-Photolysis könnte insbesondere im Bereich der Detektion durch Verwendung von besseren IR-Detektoren und eine Anregung mit Hilfe eines Femtosekundenlasers verbessert werden. Der Einsatz von gekühlten IR-Detektoren läßt ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis erwarten, so daß dann auch eine geringere Absorption beobachtet werden kann. Die Leistung des Anregungslasers könnte damit verringert werden, so daß es insbesondere bei lichtempfindlichen Naturstoffen zu einem langsameren Zerfall kommt. Mit Hilfe eines Femtosekundenlasers werden die Elektronen gezielter angeregt und im Zeitfenster der Anregung kommt es zu geringerer Dissipation der Energie in Schwingungen, da die Pulsdauer dann unterhalb der Schwingungsdauer liegt. Für die optisch-spektroskopischen Untersuchungen an den festen Proben bietet es sich zusätzlich an, diese Messungen im Vakuum durchzuführen, um ein größtmögliche Sauer-

stoffbefreiung der Probe zu erhalten. Ebenso sollte die Anwendung eines Femtosekundenlasers auch in der LDI erwogen werden, da der oben genannte Punkt der gezielteren Elektronenanregung vermutlich eine 'weichere' Desorption, d.h. eine Desorption/Ionisation mit geringerer innerer Energie der abgelösten Ionen, zur Folge hat.

Ein Ansatzpunkt für weitere Experimente ergibt sich aus der Fähigkeit des Fulleren effizient Singulett-Sauerstoff zu bilden. Die Rolle des Sauerstoffes in der Zelle und die zerstörerische Wirkung von Singulett-Sauerstoff in Zellen kann mit dem Einsatz von Fulleren gezielter untersucht werden. Die Mischung von Fulleren mit Enzymen als Sauerstoffblockern bzw. anderen Substanzen mit biologischer Wirkung und die daraus resultierenden Änderungen im Anionensignal des Fulleren lassen weitere Erkenntnisse im Zusammenhang mit photobiophysikalischen Fragestellungen (z. B. Photosynthese, Krebstherapie, HIV-Forschung) erwarten.

Die Kombination von optisch-spektroskopischen mit massenspektrometrischen Untersuchungsmethoden lassen sich nicht nur zur Aufklärung von Ionisationsmechanismen in der Massenspektrometrie einsetzen, sondern ist auch eine interessante Möglichkeit photobiologischen Fragestellungen nachzugehen. Vermutet man z. B. photoinduzierte Elektronentransferreaktionen bei zwei chemischen Verbindungen, so kann man neben optisch-spektroskopischen auch ergänzende massenspektrometrische Untersuchungen durchführen. Der Vorteil der Massenspektrometrie besteht in diesem Fall darin, daß im Gegensatz zu Messungen in Lösungen kein Lösungsmittelkäfig die Reaktionspartner umschließt, so daß eine andere Mikroumgebung auch zu anderen oder auch verstärkten Transferprozessen führen kann.

# Literaturverzeichnis

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl und R.E. Smalley. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318:162–163, 1985.
- [2] E. Ōsawa. The evolution of the football structure for the C<sub>60</sub> molecule: a retrospective. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 343:1–8, 1993.
- [3] A. Hirsch. Die Chemie der Fullerene. *Chemie in unserer Zeit*, 2:79–87, 1994.
- [4] P.F. Greenwood. Mass spectrometry, carbon clusters and coal. *Organic mass spectrometry*, 29:61–77, 1994.
- [5] C.S. Foote. Photophysical and photochemical properties of fullerenes. In J. Mattay, editor, *Topics in current chemistry 169, Electron transfer I*. Springer, 1994.
- [6] Y. Kureishi, H. Tamiaki, H. Shiraiahi und K. Maruyama. Photoinduced electron transfer from synthetic chlorophyll analogue to fullerene C<sub>60</sub> on carbon paste electrode Preparation of a novel solar cell. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 48:95–100, 1999.
- [7] G. Zorinants, V. Dyakonov, M. Scharber, C.J. Brabec, R.A.J. Hummelen und N.S. Sariciftci. Light-induced ESR studies in conjugated polymer-fullerene composites. *Synthetic Metals*, 102(1-3):1241–1242, 1999.
- [8] R. Sijesma, G. Srdanov, F. Wudl, J.A. Castoro, C. Wilkins, S.H. Friedman, D.L. DeCamp und G.L. Kenyon. Synthesis of Fullerene Derivative for the Inhibition of HIV Enzymes. *Journal of the American Chemical Society*, 115:6510–6512, 1993.
- [9] A.W. Jensen, S.R. Wilson und D.I. Schuster. Biological Applications of Fullerenes. *Bioorganic and Medical Chemistry*, 4(6).

- [10] J. Baggott. *Perfect Symmetry*. Oxford University Press, 1996.
- [11] W. Krätschmer, K. Fostiropoulos und D.R. Huffman. The infrared and ultraviolet absorption spectra of laboratory-produced carbon dust: Evidence for the presence of the C<sub>60</sub> molecule. *Chemical Physics Letters*, 170:167–170, 1990.
- [12] M. Terazima, N. Hirota, H. Shinohara und Y. Saito. Photothermal investigation of the triplet state of C<sub>60</sub>. *Journal of Physical Chemistry*, 95:9080–9085, 1991.
- [13] E. Oliveros, A.M. Braun, T. Aminian-Saghafi und H.-R. Sliwka. Quenching of singlet oxygen (<sup>1</sup>δ<sub>g</sub>) by carotenoid derivatives: kinetic analysis by near-infrared luminescence. *New Journal of Chemistry*, 18(4):535–539, 1994.
- [14] V. Chynwat und H.A. Frank. The application of the energy gap law to the S<sub>1</sub> energies and dynamics of carotenoids. *Chemical Physics*, 194:237–244, 1995.
- [15] S.L. Bondarev und V.N. Knyukshto. Fluorescence from the S<sub>1</sub>(2<sup>1</sup>A<sub>g</sub>) state of all-trans-β-carotene. *Chemical Physics Letters*, 225:346–350, 1994.
- [16] P.A. Demirev. Partial-Induced desorption in mass-spectrometry 1. Mechanisms and processes. *Mass Spectrometry Revisions*, 14(4-5):279–308, 1995.
- [17] P.A. Demirev. Partial-Induced desorption in mass-spectrometry 2. Effects and applications. *Mass Spectrometry Revisions*, 14(4-5):309–326, 1995.
- [18] R.D. Macfarlane und D.F. Torgerson. Californium-252 Plasma Desorption Mass Spectroscopy. *Science*, 191:920–925, 1976.
- [19] M. Karas und F. Hillenkamp. Laser Desorption Ionization of Proteins with Molecular Masses Exceeding 10000 Daltons. *Analytical Chemistry*, 60(20):2301–2303, 1988.
- [20] R.W. Nelson, D. Dogruel und P. Williams. Mass Detection of Human Immunoglobulin M (IgM) using Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-flight Mass Spectrometry. *Rapid Communication in Mass Spectrometry*, 8:627–631, 1994.

- [21] U. Bahr, M. Karas und F. Hillenkamp. Analysis of biopolymers by matrix-assisted laser desorption/ionization (MALDI) mass spectrometry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 348(12):783–791, 1994.
- [22] Advanced Information on the Nobel Prize in Chemistry 2002 - Mass spectrometry (MS) and nuclear magnetic resonance (nmr) applied to biological macromolecules, 2002. <http://www.nobel.se>.
- [23] Chemie-Nobelpreis: Scharfe Kritik wegen Verleihung an Japaner. RP-Online, <http://www.rp-online.de/news/wissenschaft/allgemein/2002-1209/chemienobelpreis.html>, 2002.
- [24] M.Karas, M. Glückmann und J. Schäfer. Ionization in matrix-assisted laser desorption/ionization: singly charged molecular ions are the lucky survivors. *Journal of Mass Spectrometry*, 35(1):1–12, 2000.
- [25] H. Ehring, C. Costa, P.A. Demirev und B.U.R. Sundqvist. Photochemical versus thermal mechanisms in matrix-assisted laser desorption/ionization probed by back side desorption. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 10:821–824, 1996.
- [26] E.A. Jordan, R.D. Macfarlane, C.R. Martin und C. Mc Neal. Ion Containing Polymers - A New Matrix for Cf-252 Plasma Desorption Mass-Spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 53:345–348, 1983.
- [27] D.A. Allwood, P.E. Dyer und R.W. Dreyfus. Ionization modelling of matrix molecules in ultraviolet matrix-assisted laser desorption/ionisation. *Rapid Communication in Mass Spectrometry*, 11:499–503, 1997.
- [28] M.J. Van Stipdonk und E.A. Schweikert. High energy chemistry caused by fast ion-solid interactions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 96:530–535, 1995.
- [29] F. Wilkinson. Diffuse reflectance flash photolysis. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transaction 2*, 82:2073–2081, 1986.
- [30] F. Wilkinson und C.J. Willsher. The use of diffuse reflectance laser flash photolysis to study primary photoprocesses in anisotropic media. *Tetrahedron*, 43(7):1197–1209, 1987.

- [31] N.M. Dimitrijevic und P.V. Kamat. Triplet excited state behavior of fullerenes: Pulse radiolysis and laser flash photolysis of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> in benzene. *Journal of Physical Chemistry*, 96:4811–4814, 1992.
- [32] O. Ito, Y.Sasaki, Y. Yoshikawa und A. Watanabe. Solvent polarity effect on photoinduced electron transfer between C<sub>60</sub> and tetramethylbenzidine studied by laser flash photolysis. *Journal of Physical Chemistry*, 99:9838–9842, 1995.
- [33] J.H. Tinkler, S.M. Tavender, A.W. Parker, D.J. McGarvey, L. Mulroy und T.G. Truscott. Investigation of carotenoid radical cations and triplet states by laser flash photolysis and time-resolved resonance Raman spectroscopy: Observation of competitive energy and electron transfer. *Journal of the American Chemical Society*, 118:1756–1761, 1996.
- [34] R.H. Bisby und A.W. Parker. Reactions of excited triplet duroquinone with  $\alpha$ -tocopherol and ascorbate: A nanosecond laser flash photolysis and time-resolved resonance Raman investigation. *Journal of the American Chemical Society*, 117:5664–5670, 1995.
- [35] J.L. Bourdelande, J. Font und R. González-Moreno. Photophysical studies on solid C<sub>60</sub> using diffuse reflectance laser flash photolysis (DRLFP). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 98:127–128, 1996.
- [36] J. L. Bordelände, J. Font und R. González-Moreno. Fullerenes bound to an insoluble polymeric phase: surface photophysical studies using diffuse reflectance laser flash photolysis (DRLFP). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 90:65–67, 1995.
- [37] F. Wilkinson und C.J. Willsher. Detection of triplet-triplet absorption in microcrystalline Benzophenone by diffuse reflectance laser flash photolysis. *Chemical Physics Letters*, 104(2,3):272–276, 1984.
- [38] M.C. Wiley und I.H. McLaren. *Rev.Sci.Instrum.*, 26:1150, 1955.
- [39] R.J. Anderegg, D.S. Wagner, C.L. Stevenson und R.T. Borchardt. *J. Am.Soc.Mass Spectrom.*, 5:425–433, 1994.
- [40] M.L. Vestal, P. Juhasz und S.A. Martin. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 9:1044–1050, 1995.

- [41] D.F. Torgerson, R.R. Skowronski und R.D. Macfarlane. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 60:616–621, 1974.
- [42] K.Wien. PDMS Introduction. In E.R. Hilf, F. Kammer und K. Wien, editors, *PDMS and Clusters*, Lecture Notes in Physics 269, page 1. Springer-Verlag, 1987.
- [43] W.L. Brown, L.J. Lanzerotti, K.J. Marcantonio, R.E. Johnson und C.I. Reimann. Sputtering of Ices by High-Energy Particle Impact. *Nuclear Instruments and Methods B*, 14(4-6):392–402, 1986.
- [44] A. Hedin, P. Håkansson, B. Sundqvist und R.E. Johnson. Ion-Track Model for Fast-Ion-Induced Desorption of Molecules. *Physical Review B*, 31(4):1780–1787, 1985.
- [45] W.L. Brown, W.M. Augustyniak, L.J. Lanzerotti, R.E. Johnson und R. Evatt. Linear and Non-Linear Processes in the Erosion of H<sub>2</sub>O Ice by Fast Light-Ions. *Physical Review Letters*, 45:1632–1635, 1980.
- [46] L.E. Seiberling, J.E. Griffith und T.A. Tombrello. A Thermalized Ion Explosion Model for High-Energy Sputtering and Track Registration. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 52(3-4):201–209, 1980.
- [47] P. Williams und B. Sundqvist. Mechanism of Sputtering of Large Biomolecules by Impact of Highly Ionizing Particles. *Physical Review Letters*, 58(10):1031–1034, 1987.
- [48] F.Kammer. Continuum Mechanical Model for Heavy Ion Induced Desorption. In E.R. Hilf, F. Kammer und K. Wien, editors, *PDMS and Clusters*, Lecture Notes in Physics 269, page 107. Springer-Verlag, 1987.
- [49] I.S. Bitensky und E.S. Parilis. Shock-Wave Mechanism for Cluster Emission and Organic-Molecule Desorption under Heavy-Ion Bombardement. *Nuclear Instruments and Methods B*, 21(1):26–36, 1987.
- [50] R.L. Betts, M.A. Park und E.A. Schweikert. Plasma Desorption Mass Spectrometry of Small Straight-chain and Cyclic Alkenes. *Journal of Mass Spectrometry*, 30:305–311, 1995.
- [51] R.L. Betts, M.A. Park, E.L. Shirey und E.A. Schweikert. Fragment ion formation from n-alkanes and cycloalkanes by plasma desorption. *Organic Mass Spectrometry*, 29:679–683, 1994.

- [52] L. Schmidt und H. Jungclas. Conclusion from Matrix Effects and Correlations of Secondary Ions in  $^{252}\text{Cf}$ -PDMS. pages 91–95.
- [53] Y. Hoppilliard, Y. LeBeyec und S. Della-Negra. Particle induced desorption-ionization processes for organic and bioorganic molecules. Ion formation mechanisms. *J.Chim.Phys.-Chim.Biol.*, 90(6):1367–1398, 1993.
- [54] W. Tuszynski, R. Angermann, F. Hillmann und K. Maier-Schwartz. Different Mechanisms of Negative Ion Formation Observed with Chlorophyll-a. In K. Standing und W. Ens, editors, *Methods and Mechanisms for Producing Ions from Large Molecules*, volume 269 of *NATO ASI:Series B, Physics*, page 61. Plenum Press, New York, 1990.
- [55] W. Tuszynski. Applications of matrix-assisted techniques in plasma desorption mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 126:151–156, 1993.
- [56] J.O. Metzger, R. Woisch, W. Tuszynski, R. Angermann und J. Puls. Matrix Isolation Applied to the  $^{252}\text{Cf}$ -Plasma-desorption Mass spectrometry of Underivatized Oligosaccharides. *Rapid Communication in Mass Spectrometry*, 7:1041, 1993.
- [57] S. Niu, W.Zhang und B.T. Chait. Direct comparison of infrared and ultraviolet wavelength matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry of proteins. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 9(1):1–7, 1998.
- [58] K. Tanaka, H. Waki, Y. Ido, S. Akita, Y. Yoshida und T. Yoshida. Protein and polymer analysis up to  $m/z$  100000 by laser ionisation time-of-flight mass spectrometry. *Rapid Communication of Mass Spectrometry*, 2:151–153, 1988.
- [59] M.Glückmann und M. Karas. The Initial Ion Velocity and Its Dependence on Matrix, Analyte and Preparation Method in Ultraviolet Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization. *Journal of Mass Spectrometry*, 34:467–477, 1999.
- [60] D.C. Brune. Elemental Sulfur as a Matrix for Mass Spectrometry of Photosynthetic Pigments and Fullerenes. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 13:384–389, 1999.

- [61] K. Dreisewerd, M. Schürenberg, M. Karas und F. Hillenkamp. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 127, 1995.
- [62] G.J. Kavarnos. *Fundamentals of Photoinduced Electron Transfer*. VCH, 1993.
- [63] R.V. Bensasson, E.J. Land und T.G. Truscott. *Flash Photolysis and Pulse Radiolysis*. Pergamon Press, 1983.
- [64] M. Klessinger und J. Michl. *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*. VCH Weinheim, 1989.
- [65] H.G.O. Becker. *Einführung in die Photochemie*. Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1983.
- [66] H.Haken und H.C. Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer, 1992.
- [67] S. Leach, M. Vervloet, A. Desprès, E. Bréheret, J.P. Hare, T.J. Dennis, H.W. Kroto, R. Taylor und D.R.M. Walton. Electronic spectra and transitions of the fullerene C<sub>60</sub>. *Chemical Physics*, 160:451–466, 1992.
- [68] C. Lambert und R.W. Redmond. Triplet energy level of  $\beta$ -carotene. *Chemical Physics Letters*, 228:495–498, 1994.
- [69] P.R. Ogilby und C.S. Foote. Chemistry of Singlet Oxygen. 42. Effect of Solvent, Solvent Isotopic Substitution; and Temperature on the Lifetime of Singlet Molecular Oxygen ( $^1\Delta_g$ ). *Journal of the American Chemical Society*, 105:3423–3430, 1983.
- [70] J.W. Arbogast, C.S. Foote und M. Kao. Electron transfer to triplet C<sub>60</sub>. *Journal of the American Chemical Society*, 114:2277–2279, 1992.
- [71] F.Engelke. *Aufbau der Moleküle*. Teubner-Studienbücher: Chemie, 1992.
- [72] J.R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Plenum Press, 1983.
- [73] V.M. Agranovich und M.D. Galanin. *Electronic Excitation Energy Transfer in Condensed Matter*, volume 3 of *Modern Problems in Condensed Matter Sciences*. North-Holland Publishing Company, 1982.

- [74] Y. Sasaki, M. Fujitsuka, A. Watanabe und O. Ito. Competition between triplet energy transfer and electron transfer of photoexcited C<sub>60</sub> in the presence of  $\beta$ -carotene by changing solvent polarity. *Journal of the chemical society/Faraday transactions*, 93(24):4275–4279, 1997.
- [75] Y. Sasaki, T. Konishi, M. Yamazaki, M. Fujitsuka und O. Ito. Electron transfer and energy transfer of photoexcited c<sub>60</sub> in the presence of retinols. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1:4555–4559, 1999.
- [76] J.L. Grant, V.J. Kramer, R. Ding und L.D. Kispert. Carotenoid Cation Radicals: Electrochemical, Optical, and EPR Study. *Journal of the American Chemical Society*, 110:2151–2157, 1988.
- [77] C.C. Yang und K.C. Hwang. Disproportionation of photoexcited C<sub>60</sub>. *Journal of the American Chemical Society*, 118:4693–4698, 1996.
- [78] H. Imahori, S. Cardoso, D. Tatman, S. Lin, L. Noss, G.R. Seely, L. Sereno, Chessa De Silber, J., T.A. Moore, A.L. Moore und D. Gust. Photoinduced electron transfer in a carotenobuckminsterfullerene dyad. *Photochemistry and Photobiology*, 62(6):1009–1014, 1995.
- [79] D. Kuciauskas, S. Lin, G.R. Seely, A.L. Moore, T.A. Moore, T. Drovetskaya, C.A. Reed und P.D.W. Boyd. Energy and Photoinduced Electron Transfer in Porphyrin-Fullerene Dyads. *Journal of Physical Chemistry*, 100:15926–15932, 1996.
- [80] F. Hillmann. Aufbau und Erprobung eines PDMS-Spektrometers. Diplomarbeit, Carl von Ossietzky-Universität Oldenburg, 1991.
- [81] A. Wieghaus. Untersuchung zur Massenauflösung und Nachweisempfindlichkeit bei der matrixunterstützten Laserdesorption. Diplomarbeit, Carl von Ossietzky-Universität Oldenburg, 1996.
- [82] T. Becker. Aufbau und Erprobung eines Detektors zum Nachweis sehr großer Moleküle. Diplomarbeit, Carl von Ossietzky-Universität Oldenburg, 1995.
- [83] E.A. Rohlfing, D.M. Cox und A. Kaldor. Production and Characterization of Supersonic Carbon Cluster Beams. *Journal of Chemical Physics*, 81:3322–3324, 1984.

- [84] H.P. Lüthi und J. Almlöf. Ab Initio Studies on the Thermodynamic Stability of the Icosahedral  $C_{60}$  Molecule „Buckminsterfullerene“. *Chemical Physics Letters*, 135:357–360, 1987.
- [85] R.C. Haddon, L.E. Brus und K. Raghavachari. Electronic Structure and Bonding in Icosahedral  $C_{60}$ . *Chemical Physics Letters*, 125:459–464, 1986.
- [86] R.L. Disch und J.M. Schulman. On Symmetrical Clusters of Carbon Atoms:  $C_{60}$ . *Chemical Physics Letters*, 125:465–466, 1986.
- [87] M. Kampling. Pikosekundenspektroskopie an Fullerenen. Diplomarbeit, Carl von Ossietzky-Universität Oldenburg, 1996.
- [88] D. Kim, M. Lee, Y.D. Suh und S.K. Kim. Observation of fluorescence emission from solutions of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  and measurements of their excited-state lifetimes. *Journal of the American Chemical Society*, 114:4429–4430, 1992.
- [89] Y. Sun, P. Wang und N.B. Hamilton. Fluorescence Spectra and Quantum Yield of Buckminsterfullerene ( $C_{60}$ ) in Room-Temperature Solutions. No Excitation Wavelength Dependence. *Journal of the American Chemical Society*, 115:6378–6381, 1993.
- [90] J. Catalan und J. Elguero. Fluorescence of  $C_{60}$  and  $C_{70}$ . *Journal of the American Chemical Society*, 115:9249–9252, 1993.
- [91] Y. Kajii, T. Nakagawa, S. Suzuki, Y. Achiba, K. Obi und K. Shibuya. Transient absorption, lifetime and relaxation of  $C_{60}$  in the Triplet state. *Chemical Physics Letters*, 181(2,3):100–104, 1991.
- [92] J.W. Arbogast, A.P. Darmany, C.S. Foote, Y. Rubin, F.N. Diederich, M.M. Alvarez, S.J. Anz und R.L. Whetten. Photophysical properties of  $C_{60}$ . *Journal of Physical Chemistry*, 95:11–12, 1991.
- [93] L. Biczok, H. Linschitz und R.I. Walter. Extinction coefficients of  $C_{60}$  triplet and anion radical, and one-electron reduction of the triplet by aromatic donors. *Chemical Physics Letters*, 195(4):339–346, 1992.
- [94] O. Ito. Photoinduced electron transfer of fullerenes ( $C_{60}$  and  $C_{70}$ ) studied by transient absorption measurements in near-IR region. *Research on Chemical Intermediates*, 23(5):389–402, 1997.

- [95] H.S. Chen, A.R. Kortan, R.C. Haddon, M.L. Kaplan, C.H. Chen, A.M. Mujisce, H. Chou und D.A. Fleming. Reactivity of C<sub>60</sub> in Pure Oxygen. *Applied Physics Letters*, 59:2956–2958, 1991.
- [96] J.A. Milliken, T.M. Keller, A.P. Baronavski, S.W. McElvany, J.H. Callahan und H.H. Nelson. Thermal and Oxidative Analyses of Buckminsterfullerene, C<sub>60</sub>. *Chemical Materials*, 3:386–387, 1991.
- [97] A.M. Vassallo, L.S.K. Pang, P.A. Cole-Clarke und M.A. Wilson. Emission FTIR Study of C<sub>60</sub> Thermal Stability and Oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, 113:7820–7821, 1991.
- [98] R. Taylor, J.P. Parson, A.G. Avent, S.P. Rannard, T.J. Dennis, J.P. Hare, H.W. Kroto und D.R.M. Walton. Degradation of C<sub>60</sub> by Light. *Nature*, 351:277, 1991.
- [99] D. Leporini, L. Andreozzi, C. Callegari und F. Fuso. Photoassisted Interactions in C<sub>60</sub>/O<sub>2</sub> Mixtures: an ESR, Calorimetric and Mass Spectroscopy Investigation. *Physics Letters A*, 189:322–326, 1994.
- [100] P. Wurz und K.R. Lykke. Multiphoton Excitation, Dissociation and Ionization of C<sub>60</sub>. *Journal of Physical Chemistry*, 96:10129–10139, 1992.
- [101] L. Dunsch, U. Kirbach und K. Klostermann. Mass spectrometry - the important characterisation method of fullerenes. *Journal of Molecular Structure*, 348:381–384, 1995.
- [102] J.M. Miller und L.Z. Chen. Observation of MH<sup>+</sup>, MO<sup>+</sup>, MOH<sup>+</sup>, MH<sup>-</sup>, MO<sup>-</sup> and MOH<sup>-</sup> ions (M=C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub>) in fast-atom-bombardment mass spectra of fullerenes. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 6:184–186, 1992.
- [103] Y. Zhongping, W. Hanhui, Z. Qingmin und Z. Shankai. Investigation of matrices for fast-atom-bombardment mass spectrometry of fullerenes. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 8:735–736, 1994.
- [104] K. Hiraoka, I. Kudaka, S. Fujimaki und H. Shinohara. Observation of the fullerene anions C<sub>60</sub><sup>-</sup> and C<sub>70</sub><sup>-</sup> by electrospray ionization. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 6:254–256, 1992.

- [105] S.K. Srivastava, G. Jong, S. Leifer und W. Saunders. Ionization of C<sub>60</sub> (buckminsterfullerene) by electron impact. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 7:610–613, 1993.
- [106] S.H. Yang, C.L. Pettiette, J. Conceicao, O. Chesnowsky und R.E. Smalley. UPS of Buckminsterfullerene and other Large Cluster of Carbon. *Chemical Physics Letters*, 139:233–238, 1987.
- [107] D.L. Lichtenberger, K.W. Nebesney, C.D. Ray, D.R. Huffman und L.D. Lamb. Valence and Core Photoelectron Spectroscopy of C<sub>60</sub>, Buckminsterfullerene. *Chemical Physics Letters*, 176:203–208, 1991.
- [108] A.M. Rao, Ping Zhou, Kai-An Wang, G.T. Hager, J.M. Holden, Ying Wang, W.-T. Lee, Xiang-Xin Bi, P.C. Eklund, D.S. Cornett, M.A. Duncan und I.J. Amster. Photoinduced polymerization of solid C<sub>60</sub> films. *Science*, 0:955–957, 1993.
- [109] C. Yezian, K. Hansen, F. Diederich und R.L. Whetten. Coalescence Reactions of Fullerenes. *Nature*, 359:44–47, 1992.
- [110] O. Isler. *Carotenoids*. Birkhäuser, 1971.
- [111] P. Karrer und E. Jucker. *Carotinoide*. Birkhäuser, 1948.
- [112] S.L. Bondarev. Photophysics of  $\beta$ -carotene and related compounds (review). *Journal of Applied Spectroscopy*, 64(1):1–15, 1997.
- [113] T.G. Truscott. The photophysics and photochemistry of the carotenoids. *Journal of Photochemistry and Photobiology, B: Biology*, 6:359–371, 1990.
- [114] H. Scheer. *Chlorophylls*. CRC Press, 1991.
- [115] B. Albers. Absorption und Fluoreszenz von Chlorophyll-a als Elektronenpaarakzeptor und -donor. Diplomarbeit, Carl von Ossietzky-Universität Oldenburg, 1984.
- [116] R.C. Beavis, T. Chaudhary und B.T. Chait.  $\alpha$ -cyano-4- hydroxycinnamic acid as a matrix for matrix- assisted laser desorption mass spectrometry. *Organic Mass Spectrometry*, 27:156–158, 1992.
- [117] J. Walter. Vergleich der Matrixunterstützung in der Plasma-Desorptions- und Laser-Desorptions/Ionisations-Massenspektrometrie. Diplomarbeit, Carl von Ossietzky-Universität Oldenburg, 1995.

- [118] I. Bitensky, G. Brinkmalm, P. Demirev, J. Eriksson, P. Håkansson, R. Papaléo, B.U.R. Sundqvist und R. Zubarev. Plasma desorption mass spectrometry in studies of formation and sputtering of fullerenes by MeV atomic ions. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 138:159–172, 1994.
- [119] G. Brinkmalm, P. Demirev, D. Fenyő, P. Håkansson, J. Kopniczky und B.U.R. Sundqvist. Formation of fullerenes in MeV-ion sputtering from organic solids. *Physical Review B*, 47(12):7560–7567, 1993.
- [120] P. Kanschat. Matrixunterstützung zur Erhöhung des Nachweises von C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub>-Fullerenen in der PDMS. Studienarbeit, Carl von Ossietzky-Universität Oldenburg, 1994.
- [121] M.M. Cordero, T.J. Cornish und R.J. Cotter. Matrix-assisted-laser desorption/ionization tandem reflectron time-of-flight mass spectrometry of fullerenes. *Journal of the American Society of Mass Spectrometry*, 7:590–597, 1996.
- [122] D.A. Allwood, R.W. Dreyfus, I.K. Perera und P.E. Dyer. Uv optical absorption of matrices used for matrix-assisted laser desorption/ionization. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 10:1575–1578, 1996.
- [123] T. Kato, T. Kodama, T. Shida, T. Nakagawa, Y. Matsui, S. Suzuki, H. Shimomaru, K. Yamauchi und Y. Achiba. Electronic absorption spectra of the radical anions and cations of fullerenes: C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub>. *Chemical Physics Letters*, 180(5):446–450, 1991.
- [124] A.B. McKeown und R.R. Hibbard. Determination of dissolved oxygen in hydrocarbons. *Analytical Chemistry*, 28(9):1490–1492, 1956.
- [125] K.D. Ausman und R.B. Weisman. Kinetics of fullerene triplet states. *Research on Chemical Intermediates*, 23(5):431–451, 1997.
- [126] M.M. Alam, A. Watanabe und O. Ito. Efficient photoinduced electron transfer between C<sub>60</sub> and Tetrathiafulvalenes studied by nanosecond laser photolysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 104:59–64, 1997.
- [127] T. Konishi, Y. Sasaki, M. Fujitsuka, Y. Toba, H. Moriyama und O. Ito. Persistent c<sub>60</sub> anion-radical formation via photoinduced electron transfer from

- tetraphenylborate and triphenylbutylborate. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, pages 551–556, 1999.
- [128] W.W.A. Keller. *Pikosekunden-Fluoreszenz und Energietransfer von selbst-aggregierten Chlorophyll A-Molekülen*. Doktorarbeit, Carl von Ossietzky-Universität Oldenburg, 1986.
- [129] Y. Kajii, K. Takeda und K. Shibuya. Photochemical reaction of C<sub>60</sub> in the presence of triethylamine in toluene. *Chemical Physics Letters*, 204(3-4):283–286, 1993.
- [130] K. Takeda, Y. Kajii und K. Shibuya. Kinetic studies of the photochemical reaction of C<sub>60</sub> with amine in solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 92:69–72, 1995.
- [131] H. Hou, C. Luo, Z. Liu, D. Mao, Q. Qin, Z. Lian, S. Yao, W. Wang, J. Zhang und N. Lin. Generation of the C<sub>60</sub> radical cation via electron transfer reaction. A pulse radiolysis study. *Chemical Physics Letters*, 203(5,6):555–559, 1993.
- [132] S. Nonell, J.W. Arbogast und C.S. Foote. Production of C<sub>60</sub> radical cation by photosensitized electron transfer. *Journal of Physical Chemistry*, 96:4169–4170, 1992.
- [133] H. Habuchi, T. Itoh, S. Nitta und S. Nonomura. Temperature dependence of photoluminescence spectra of C<sub>60</sub> films and a luminescence related to oxygen molecules. *Applied surface science*, 113/114:286–290, 1997.
- [134] R. Krüger und M. Karas. Anionization as a tool to investigate MALDI processes. In *Proceedings of the 50th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*, 2002.

## Abkürzungen

4HCCA	$\alpha$ -Cyano-4-Hydroxycimtsäure
CFD	Constant Fraction Discriminator
CI	Chemical Ionisation
DE	Delayed Extraction
DMI	Direct-Memory-Interface
DRLFP	Diffuse-Reflectance-Laser-Flash-Photolysis
DSO	Digital-Sampling-Oszilloskop
EI	Electron Impact
FAB	Fast-Atom-Bombardement
IC	Internal Conversion
IR	Infrarot
ISC	Inter-System-Crossing
$k_q$	Quenchingrate
MALDI	Matrix-Assisted-Laser-Desorption/Ionization
MCP	Micro-Channel-Plates
MS	Massenspektrometrie
LD	Laser-Desorption
LDI	Laserdesorption/-ionisation
LDMS	Laser-Desorption-Massenspektrometer
LFP	Laser-Flash-Photolysis
PD	Plasma-Desorption
PDMS	Plasma-Desorptions-Massenspektrometer
r.E.	relative Einheiten
SCE	Saturated Calomel Electrode
TDC	Time-to-Digital-Converter
TEA	Triethylamin
TOF	Time-of-Flight
UV	Ultraviolett
VR	Vibrational Relaxation

## Geräteliste

### Plasma-Desorptions-Massenspektrometer

Detektoren: Microchannel Plates von Hamamatsu; Startdetektor F1551, Stoppdetektor F1208

CFD: Ortec 934 Quad, Halder 2129 oder Canberra

TDC: CTN-M2 vom Institut für Kernphysik IPN (Orsay, Frankreich)

DMI: HPC-1 vom Institut für Kernphysik IPN (Orsay, Frankreich)

### Laser-Desorptions-Massenspektrometer

Laser: LSI Laser Science, Inc. VSL 337ND

DSO: LeCroy 9350 AM

### Laser-Flash-Photolysis

Laser: J.K.Laser Systems 2000 HY 200 (Pulslänge 15 ns; bei 532 nm 60 mJ bei 10 Hz)

Monochromator: Spex Minimate, Gitter  $\lambda_{blaze} = 1250$  nm, 600 grooves per mm, Dispersion 0,8 nm per mm, Bandpass 10 nm

Siliziumdiode: Laser Components OSI 5K

Germaniumdiode: Laser Components J16-18A-RO1M-HS, 50 MHz, 1 mm dia, 10 V

In-Ga-As-Diode: Hamamatsu G3476-03 PIN-Photodiode 0,3 mm dia

Oszilloskop: LeCroy 9350 AM

Joulemeter: Gentec ED-100A

### Diffuse-Reflection-Laser-Flash-Photolysis

Laser, Dioden, Oszilloskop: wie bei Laser-Flash-Photolysis

Monochromator: HT 20 ISA Instruments S.A. GmbH, Spaltbreite 0,5 mm, Gitter  $\lambda_{blaze} = 750$  nm, 600 grooves per mm, Bandpass 1 nm

### Absorptionsspektrometer

Uvikon 820 der Firma Kontron

## **Erklärung**

Hiermit versichere ich, daß ich diese Arbeit selbstständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

(Maren Klemmt)

Oldenburg, den 09.07.2003

## Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei *allen* bedanken, die direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Für die Bereitstellung von Arbeitsplatz, Thema und nicht zuletzt auch sehr viel Zeit bedanke ich mich bei *apl. Prof. Dr. Wilfried Tuszynski* und *Prof. Dr. Karlheinz Maier*.

Ein besonderem Dank verdient auch *Dirk Otteken*. Ohne diesen „Engel“ der Meßtechnik wäre mancher Versuchsaufbau nicht realisierbar gewesen. Besonders seine Geduld bei der Suche nach Signalen, die nicht nur Rauschen sind, wurde manchmal stark gefordert.

Bei *Peter Kanschat* möchte ich mich für die im Rahmen seiner Studienarbeit durchgeführten Messungen und Auswertungen der PD-Spektren bedanken.

Allen anderen namentlich nicht genannten *Mitgliedern der Arbeitsgruppe MOBI* danke ich für Ihre Hilfe und Unterstützung.

Die Arbeit wurde vom *Land Niedersachsen* im Rahmen der Frauenförderung finanziell unterstützt. Dank auch an meinen Arbeitgeber *Dr. Jan Mazac*, da er des öfteren auf meine Arbeitskraft verzichtet hat.

Meinen *Eltern* gebührt ein besonderer Dank. Sie wissen schon wofür.

Auch meinen *Schwiegereltern* möchte ich danksagen für die Kinderbetreuung.

Meinem Mann *Mathias Penopp* und meinem Sohn *Mirko* haben ebenso einen besonderen Dank verdient, da sie meine „schlechten“ Zeiten aushalten mußten, und oft auf Frau und Mama verzichtet haben.

## Lebenslauf

- 10.02.1968      Geburt in Hannover, Eltern Hille Klemmt und Bernhelm Klemmt, Staatsangehörigkeit: deutsch
- 1974 - 1978      Grundschule Jägerstraße, Hude
- 1978 - 1980      Orientierungsstufe Hude
- 1980 - 1987      Gymnasium      Graf-Anton-Günther-Schule,      Oldenburg(Oldb.)
- 27.05.1987      Allgemeine Hochschulreife
- 10.87 - 09.93      Physikstudium an der Carl von Ossietzky-Universität Oldenburg
- 23.08.1993      Diplom in Physik
- 22.09.1993      Heirat mit Mathias Penopp
- seit 05.07.1994      Doktorandin am Fachbereich Physik der Carl von Ossietzky-Universität Oldenburg
- 11.03.1998      Geburt meines Sohnes Mirko
- seit 01.04.2000      Software-Entwicklerin bei der BISS GmbH Wilhelmshaven