

# Messungen des entatischen Zustandes mittels resonanter Raman Streuung an bioanorganischen Proben im Jet

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
des Department Physik  
der Universität Hamburg

vorgelegt von  
M.Sc. Alina Wetzel  
aus Rubzowsk

Hamburg  
2016





Gutachter der Dissertation: Prof. Dr. Michael A. Rübhausen  
Prof. Dr. Sonja Herres-Pawlis

Gutachter der Disputation: Prof. Dr. Michael A. Rübhausen  
Prof. Dr. Sonja Herres-Pawlis  
Prof. Dr. Arwen Pearson  
Prof. Dr. Nils Huse  
Prof. Dr. Robert Santra

Datum der Disputation: 22.12.2016

Vorsitzender des Prüfungsausschusses:

Vorsitzender des Promotionsausschusses: Prof. Dr. Peter Hauschildt

Dekan der Fakultät für Mathematik,  
Informatik und Naturwissenschaften: Prof. Dr. Heinrich Graener

# Abstract

In this work a unique vacuum chamber for the Raman measurements on biological and bioinorganic samples in jet with the UT-3 spectrometer was designed. This experimental configuration allows the positioning of the chamber into the focal point of UT-3 Raman spectrometer inside the entrance optics. This method avoids burn-in effects and other sample degeneration effects by using a continuously replenished sample in the jet. In addition, there are no direct interfaces between the glass and the sample, which also provides a significant improvement of the signal. We have also achieved a significantly enhanced resolution of the Raman spectra as the source is defined by the small jet diameter, yielding an effective slit image, which is smaller than the effective image of the cuvette.

First Raman measurements for the jet characterization with an  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{DMEGqu}$  sample dissolved in acetonitrile were performed and presented. Manipulation of sample flow and gas pressure parameters causes an increasing jet diameter, which increases the Raman signal consequently. The increase of the sample flow rate also causes a linear increase of the signal. A change in the sample concentration causes a change of intensity and in peak ratios between solvent and sample. With increasing laser power, a linear increase of the signal has been triggered, thus proving that no burn-in effects can be formed in the jet. The manipulation of the jetting parameters and the associated adjustment of the laser spot size to the jet diameter leads to a 27 times better signal in jet compared to conventional Raman measurements in cuvette. First time-resolved Raman measurements are presented on  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{TMGqu}$  samples. This new method allows an investigation of the excited state of the samples and an efficient determination of sample dynamics.

# Kurzfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neuartige Vakuum Kammer für die Raman Messungen an biologischen und bioanorganischen Proben mit UT-3 Spektrometer im Jet konstruiert und gebaut. Diese Kammer ermöglicht die Positionierung eines Flüssigkeitsjets innerhalb der Einkoppeloptik des UT-3 Raman Spektrometers und somit die Fokussierung des Laserstrahls auf die Probe im Jet. Ein Vorteil dieses Messaufbaus ist die Eliminierung der in den konventionellen Messmethoden in der Küvette beobachteten Einbrenneffekte und Proben Degenerationen aufgrund des ständigen Probenwechsels im Jet. Außerdem gibt es hier keine direkten Grenzflächen zwischen dem Glas und der Probe, was ebenfalls zu einer Verbesserung des Signals führt. Es wird auch eine signifikante Verbesserung der spektralen Auflösung im Jet wegen des kleinen Durchmessers der jet-tenden Probe und daher einer Größenreduzierung der Abbildung im Eingangsspalt des UT-3 beobachtet.

Erste Raman Messungen zur Charakterisierung des Jets mit im Acetonitril gelösten bioanorganischen  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{DMEGqu}$  Probe wurden aufgenommen und präsentiert. Eine Manipulation der Probenfluss- und Gasdruck-Parameter bewirkt eine Veränderung des Jetdurchmessers und somit eine dementsprechende Änderung des Raman Signals. Die Steigerung des Probenflusses bewirkt dabei eine lineare Steigerung des Signals. Eine Veränderung der Probenkonzentration bewirkt eine Änderung der Signalintensität und auch die Änderung der Peakverhältnisse zwischen den Lösungsmittelpeaks und Probenpeaks, was zu einer Verbesserung der Auswertbarkeit der Spektren führt. Mit der Steigerung der Laserleistung wurde eine lineare Steigerung des Signals ausgelöst und somit nachgewiesen, dass sich keine Einbrenneffekte im Jet bilden können. Die Manipulation der Jetparameter und die damit verbundene Anpassung des Jetdurchmessers an die Spotgröße des Lasers im UT-3 Spektrometer führt zu einer 27-fachen Signalverbesserung im Vergleich zu den konventionellen Raman Messungen in der Küvette. Im Anschluss wurden erste zeitaufgelöste Raman Messungen an  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{TMGqu}$  Proben präsentiert. Das ermöglicht eine Untersuchung des angeregten Zustandes und dynamischer Eigenschaften der Probe.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abstract</b>	<b>5</b>
<b>Kurzfassung</b>	<b>6</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>13</b>
<b>2. Theoretische Grundlagen</b>	<b>17</b>
2.1. Wechselwirkung zwischen Licht und Materie . . . . .	17
2.2. Raman Spektroskopie . . . . .	18
2.2.1. Geschichte der Raman Spektroskopie . . . . .	18
2.2.2. Raman Effekt . . . . .	19
2.2.3. Klassische Herleitung des Raman Effektes . . . . .	20
2.2.4. Quantenmechanische Betrachtung des Raman Effektes . . . . .	22
2.2.5. Linienformen der Peaks . . . . .	25
2.2.6. Franck-Condon-Prinzip . . . . .	26
2.2.7. Zeitaufgelöste Raman Spektroskopie . . . . .	27
<b>3. Verwendete Proben</b>	<b>29</b>
3.1. Kupfer-Proteine und Moleküle mit Kupferzentren . . . . .	29
3.2. Modellkomplexe für Typ 1 Kupfer Proteine . . . . .	31
3.3. Charakterisierung der Kupfer Komplexe . . . . .	33
<b>4. Grundlagen des Micro Jets</b>	<b>35</b>
4.1. Historische Entwicklung einer GDVN Düse . . . . .	35
4.2. Stabilität eines Jets . . . . .	36
4.3. Anpassung der Jetdicke an die Spotgröße des UT-3 . . . . .	41
<b>5. Düsenpräparation und Funktionstests</b>	<b>45</b>
<b>6. Messaufbau</b>	<b>49</b>
6.1. Lasersysteme . . . . .	49
6.2. UT-3 Raman Spektrometer . . . . .	50

6.3.	Justage der Einkoppeloptik des UT-3 Raman Spektrometers . . . . .	51
6.4.	Kalibrierung des UT-3 Raman Spektrometers . . . . .	52
6.4.1.	Fensterdefinition . . . . .	52
6.4.2.	Frequenzkalibrierung . . . . .	53
6.5.	Raman Aufbau für die Vermessung der Proben im Gleichgewichtszustand	53
6.6.	Zeitaufgelöster pump/probe Raman Aufbau . . . . .	54
6.7.	Vakuum Jet Kammer . . . . .	58
6.8.	Justage der Vakuum Jet Kammer in der Einkoppeloptik des UT-3 . . . .	61
6.9.	Verstopfung der Düse und Reinigungsvorgang . . . . .	62
6.10.	Probenpräparation . . . . .	63
6.11.	Auswertung der Raman Spektren . . . . .	64
<b>7.</b>	<b>Messungen im Jet</b>	<b>65</b>
7.1.	Raman Messungen am Lösungsmittel . . . . .	65
7.2.	Abhängigkeit der Jetdicke vom Gasdruck und Flussrate der Probe . . . .	67
7.3.	Abhängigkeit der Raman Spektren von der Messposition auf dem Jet . . .	69
7.4.	Abhängigkeit der Raman Spektren von der Flussrate der Probe . . . . .	71
7.5.	Abhängigkeit der Raman Spektren von der Konzentration der Probe . . .	73
7.6.	Abhängigkeit der Raman Spektren von der Laserleistung . . . . .	75
7.7.	Vergleich der Raman Messungen im Jet mit den Raman Messungen in der Küvette . . . . .	77
7.8.	Zeitaufgelöste Raman Messungen . . . . .	79
<b>8.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>89</b>
8.1.	Zusammenfassung . . . . .	89
8.2.	Ausblick . . . . .	90
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>93</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>101</b>
	<b>A Publikationen</b>	<b>103</b>
A.1.	Publikation 1: Catching an Entatic State - A Pair of Copper Complexes . . . . .	103
A.2.	Publikation 2: Implications of Guanidine Substitution on Copper Complexes as Entatic- State Models . . . . .	111



A.3. Publikation 3:

Jet Delivery System for Raman Scattering on Bio-Inorganic Compounds . 129

**Anhang B Publikationsliste**

**142**

# Abbildungsverzeichnis

2.1. Schematische Darstellung unterschiedlicher Mechanismen der Raman Streuung . . . . .	19
2.2. Schematische Darstellung der aktiven und inaktiven Raman Moden auf dem Beispiel eines CO <sub>2</sub> Moleküls (nach [Gri], [Bin]) . . . . .	22
2.3. Schematische Darstellung der für die Auswertung verwendeten Lorentz-Peakform und des Fano-Profiles . . . . .	26
2.4. Schematische Darstellung des Franck-Condon-Prinzips (nach [Con], [Gri]) . . . . .	27
2.5. Schematische Darstellung der zeitaufgelösten Raman Messungen (nach [Gri]) . . . . .	28
3.1. Molekülstruktur von Cu <sup>I</sup> TMGqu und Cu <sup>II</sup> TMGqu . . . . .	31
3.2. Struktur von DMEGqu und TMGqu . . . . .	32
3.3. Chemische Struktur von Acetonitril und PF <sub>6</sub> . . . . .	32
3.4. Raman Spektren an Cu <sup>I</sup> und Cu <sup>II</sup> Komplexen mit einer Zuordnung der Schwingungsmoden . . . . .	33
3.5. Resonanzstudie an Cu <sup>I</sup> und Cu <sup>II</sup> TMGqu . . . . .	34
4.1. Historische Entwicklung der GDVN Düsen. . . . .	36
4.2. Schematischer Aufbau der GDVN (nach [Bey]) . . . . .	39
5.1. Schematischer Aufbau der GDVN (nach [Bey]) . . . . .	45
5.2. Schematischer Aufbau der GDVN Düse (nach [Bie]) . . . . .	46
5.3. Schematischer Aufbau der Präparation von GDVN . . . . .	47
5.4. a) Größenverhältnis einzelner Düsentteile und einer zusammengesetzten Düse b) Röntgenaufnahme einer bereits zusammengesetzten GDVN. . . . .	47
6.1. Lasersystem und optischer Tisch mit Raman Messaufbau (nach[Gri]) . . . . .	49
6.2. Schematische Darstellung des UT-3 Raman Spektrometers (nach [Sch]) . . . . .	50
6.3. Justage der Einkoppeloptik des UT-3 Raman Spektrometers . . . . .	51
6.4. Schematische Darstellung des Raman Aufbaus für die Messungen im Gleichgewichtszustand (nach [Gri], [Mah]) . . . . .	54

6.5. Schematische Darstellung des Raman Aufbaus für die zeitaufgelöste Messungen unter Verwendung eines Lasersystem . . . . .	55
6.6. Delay Line Kalibrierung . . . . .	56
6.7. Schematische Darstellung des Raman Aufbaus für die zeitaufgelöste Messungen unter Verwendung zweier Lasersysteme (nach [Gri]) . . . . .	57
6.8. CAD Zeichnung der Raman Kammer . . . . .	58
6.9. Vakuum Raman Kammer, Probenlieferungssystem und Düse aufgenommen mit der Endoskop Kamera innerhalb der Kammer . . . . .	59
6.10. Platzierung der Vakuum Kammer innerhalb der Einkoppeloptik des UT-3 Spektrometers . . . . .	61
6.11. Spot auf dem Jet, aufgenommen mit der Beam View Kamera, Spot auf dem Jet in der Endoskop Kamera und Ausleuchtung des Jets . . . . .	62
6.12. Mikroskopische Aufnahmen einer verstopften und einer gereinigten Glasdüse	63
7.1. Raman Spektrum von Acetonitril ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) als Lösungsmittel. Das Spektrum ist mit 450 nm Laserwellenlänge, 25 mW Leistung und 300 s Akkumulationszeit aufgenommen. . . . .	66
7.2. Raman Messungen in Abhängigkeit von He-Gasdruck und der Flussrate der Probe in der Düse . . . . .	67
7.3. Veränderung des Durchmessers eines Jet unter Manipulation der Fluss- und Druckparameter . . . . .	68
7.4. Abbildung der Spotpositionen auf dem Jet für die Raman Aufnahmen . . . . .	69
7.5. Raman Messungen bei unterschiedlichen Spotpositionen auf dem Jet an Acetonitril . . . . .	70
7.6. Abhängigkeit des Raman Signals von der Flussrate der Probe . . . . .	72
7.7. Abhängigkeit des Raman Signals von der Probenkonzentration . . . . .	74
7.8. Abhängigkeit des Raman Signals von der Laserleistung . . . . .	76
7.9. Vergleich einer Raman Messung in der Küvette mit einer Messung im Jet	78
7.10. 4 Akkumulationen der Raman Messungen in der Küvette in Vergleich zu den 4 Akkumulationen der Raman Messungen im Jet . . . . .	79
7.11. Raman Signal für pump, probe und pump/probe Laser bei 50 ps Verzögerungszeit für Lösungsmittel ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) . . . . .	81
7.12. Experimentell bestimmtes transientes Raman Signal bei 50 ps Verzögerungszeit für Lösungsmittel ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) . . . . .	82
7.13. Experimentell bestimmtes transiente Raman Signal bei 50 ps Verzögerungszeit . . . . .	83

7.14. Vergleich des experimentell bestimmten transienten Raman Signals bei 50 ps Verzögerungszeit mit den Differenzspektren aus Cu <sup>I</sup> und Cu <sup>II</sup> Messungen im Gleichgewichtszustand . . . . .	85
7.15. Vergleich eines experimentell bestimmten transienten Raman Signal bei 50 ps Verzögerungszeit mit theoretisch errechneten transienten Raman Spektren . . . . .	86
8.1. Abhängigkeit des transienten Raman Signals von der Verzögerungszeit an Cu <sup>I</sup> TMGqu . . . . .	91

# 1. Einleitung

Kupfer ist eines der wichtigsten redoxaktiven Metalle und spielt eine zentrale Rolle in vielen biologischen Prozessen [Sol], [Sol5], [Cit], [Gra], [Rol], [Mir], [Mat]. Das Kupfer A Zentrum dient zum Beispiel als ein Katalysator für Elektronentransport bei der Bildung von ATP in einer Zelle, was die Energiespeicherung im Körper ermöglicht [Hof], [Jes2]. Dabei ermöglicht die strukturelle Nachahmung der aktiven Zentren die Nachahmung des enzymatischen Mechanismus im Körper sowie die Produktion eines synthetischen Katalysators. Aus diesem Grund erwecken Kupfer-Verbindungen immer mehr Interesse in der modernen Forschung [Hof], [Jes2], [Jes], [Hof2], [Sta], [Her2]. Um eine effektive Nachbildung natürlicher Stoffe zu ermöglichen, ist es notwendig, die Struktur und die Ladungstransfermechanismen in der Probe zu verstehen [Val], [Sol7], [Bij].

Die Ligand-Metall Koordination kann mit Hilfe der Raman-Resonanz Spektroskopie [Ram], [Tan], [Efr] untersucht werden [Hof], [Sol6], [Com]. UV-Resonanz Raman Spektroskopie gewährt Einblicke in die elektronische und strukturelle Freiheitsgrade [Hof]. Für diese Untersuchungen bietet das einzigartige UT-3-Spektrometersystem [Sch] mit einer achromatischen Einkoppeloptik eine gute Grundlage wegen der Minimierung des Signal-zu-Rauschen Verhältnisses und einer sehr guten spektralen Auflösung [Sch]. Alle bisher verwendeten Methoden der Raman Messungen mit UT-3 Spektrometer an gelösten biologischen und bioanorganischen Proben in der Küvette lieferten sehr wenig Signal bei geringer Signaldichte, große Einbrenneffekte an der Glasoberfläche der Küvette unter Einwirkung bereits sehr niedriger Laserleistung und Denaturierungsprozesse der biologischen Proben während des Meßvorgangs [Hof], [Bin]. Dies resultiert aus den statischen Probenbedingungen in der Messvorrichtung. Die Glasoberfläche der Küvette hat in diesem Fall einen direkten Kontakt zu der Probenoberfläche, was zu Störungen des Signals wegen des Grenzschichtüberganges des Laserlichtes führt. Diese Probleme haben eine Untersuchung der Proben mit Raman Spektroskopie enorm erschwert und präzisere Untersuchungen, wie zeitaufgelöste Raman Messungen unmöglich gemacht.

Die Verwendung gasdynamischer virtueller Düsen [Bey], [Wei], [Tre], [Mon] für die Untersuchung biologischer Proben unter Vermeidung der Probendegenerationsprozesse werden wegen ihren massiven Vorteilen auf diesem Gebiet in der modernen Wissen-

schaft als Probenanlieferungsmethode verwendet [Bey], [Wei2]. Das Besondere an dieser Art Düsen ist dabei die Gasfokussierung der Probe und der damit verbundene geringer Probenverbrauch, Reduktion der Probendegeneration und Ermöglichung der Manipulation der Jetparameter durch die Veränderungen des Gasdruckes und der Flussrate der Probe.

Für die Lösung des Problems der Raman Messungen mit UT-3 Spektrometer in Küvetten und für die gleichzeitige Nutzung der Vorteile eines Jets wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Hochvakuumkammer für die Anlieferung der Probe in die Einkoppeloptik des UT-3 Spektrometers mittels Jet konzipiert und gebaut. Mit Hilfe eines Adapters und eines neuen verkürzten Düsensdesigns ist es möglich geworden eine jettende Probe in die Öffnung der Einkoppeloptik des UT-3 Spektrometers zu bringen und den Laserstrahl auf den Jet zu fokussieren. Diese Kammer- Jet Konstellation ermöglicht eine Verwendung ständig wechselnder Probe und somit die Bestrahlung eines immer frischen Probenvolumens. Dies vermeidet jegliche Art von Einbrenneffekten und verringert somit die Signalstörungen durch degenerierte Probe enorm. Es existiert keine direkte Grenzfläche zwischen der Probe und dem Glas, was für deutlich höheres Raman Signal und eine gute Auswertbarkeit und Schärfe der Raman Spektren sorgt. Eine Manipulation der Jetparameter bewirkt eine direkte Veränderung des Jetdurchmessers und der Jetphasen, was eine gute Anpassbarkeit an Proben mit unterschiedlichen Eigenschaften an die Unterschiede in der Justage des Strahlengangs erlaubt. Eine lange Jetphase ermöglicht beispielsweise eine zeitaufgelöste Messung im Fluss des Jets. Eine kompakte Endoskop Kamera ermöglicht dabei eine genaue Beobachtung und Auswertung der Jetparameter, Bestimmung des Fokuspunktes und Beobachtung der Jetstabilität sowohl während der Messung als auch während Tests mit unterschiedlichen Proben und während der Anpassung der Jetparameter.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die entwickelte Vakuum Kammer mit dem dazugehörigen Jetsystem ausführlich beschrieben. Es werden charakterisierende Messungen für Jet Parameter präsentiert. Dabei wird gezeigt, dass eine Steigerung der Flussrate und eine Senkung des Gasdruckes zu einer Erhöhung des Jetdurchmessers und somit zur Verbesserung des Raman Signals führen. Außerdem wird eine Steigerung des Raman Signals und eine Umordnung der Peakverhältnisse durch die Manipulation der Probenkonzentration im Jet vorgestellt. Es wird ebenfalls nachgewiesen, dass die Erhöhung der Laserleistung eine lineare Steigerung des Signals bewirkt und somit ein völliges Verschwinden der Einbrenneffekte und der sonstigen Probendegenerationsprozesse während der Messungen ermöglicht wird. Durch die Manipulation der Jetparameter und der Anpassung des Jetdurchmessers an die Fokusgröße des Raman Spektrometers, wurde eine 27 Fa-

che Signalerhöhung im Jet im Gegensatz zu den Messungen in der Küvette bewirkt. Das erleichtert das Erfassen von umfangreichen Information über die Probe innerhalb einer sehr geringen Messzeit und ermöglicht die Untersuchung seltener oder schwierig in großen Mengen herstellbarer Proben, bzw. Proben, die sehr kurzlebig sind. Zum Schluss werden erste zeitaufgelöste Raman Testmessungen an Kupferkomplexen vorgestellt und mit den erwartenden theoretischen Spektren verglichen. Dabei sieht man ein eindeutiges probenspezifisches transientes Spektrum. Dies ermöglicht eine bisher schwierige Untersuchung der angeregten Zustände der Probe und biologischer Prozesse sowie chemischer Reaktionen.





## 2. Theoretische Grundlagen

Eine ausführliche Betrachtung theoretischer Grundlagen der Wechselwirkung des Lichtes mit Materie und verschiedene Aspekte des Raman Effektes dient einem besseren Verständnis des experimentellen Teils der Arbeit. In diesem Kapitel wird ein theoretisches Grundgerüst der Arbeit vorgestellt.

### 2.1. Wechselwirkung zwischen Licht und Materie

In der klassischen Betrachtung kann Licht als eine elektromagnetische Welle mit elektrischem Feldvektor  $\vec{E}$  und magnetischem Feldvektor  $\vec{H}$  dargestellt werden. James Clerk Maxwell hat im Jahre 1873 als erster den Zusammenhang zwischen diesen beiden Feldern festgestellt [Max]. Mathematisch lässt sich eine elektromagnetische Welle mit Hilfe eines Vektorpotentials  $A$  und eines Skalar Potentials  $\omega$  ausführlich beschreiben.

Ein sich frei bewegendes Photon kann nach vielen unterschiedlichen Prinzipien mit Materie interagieren. Die Art der Wechselwirkung hängt von strukturellen Eigenschaften der Materie und der Wellenlänge des Lichtes ab. Die sechs wichtigsten Arten der Wechselwirkung des Lichts mit Materie [Bin] sind:

- *Reflexion*: Das einfallende Photon ändert seine Bewegungsrichtung nach der Wechselwirkung mit Materie. Der einfallende Winkel ist dabei gleich dem ausfallenden Winkel.
- *Absorption*: Das ankommende Photon wird in der Materie absorbiert und gibt seine Energie vollständig an die Materie ab. Dies bewirkt eine Vibration der Atome im Gitter und daher die Aufheizung der Probe.
- *Fluoreszenz*: Das ankommende Photon überträgt seine gesamte Energie an die Materie und versetzt die Elektronen der Probe in einen energetisch höheren Zustand. Nach der Relaxation emittiert die Probe ein Photon niedrigerer Energie als das einfallende Photon.
- *Rayleigh Streuung*: Elastische Streuung des Photons aufgrund der Wechselwirkung des elektrischen Feldes mit den Hüllenelektronen der Atome in der Probe. Die

Bedingung für eine erfolgreiche Rayleigh Streuung ist, dass die Teilchen in der Materie deutlich kleiner als die Wellenlänge des einfallenden Photons sind.

- *Raman Streuung*: Inelastische Streuung eines Photons an Atomen oder optischen Phononen in der Materie. Voraussetzung dafür ist die Erfüllung der Resonanzbedingung für die einfallenden Photonen.
- *Brillouin Streuung*: Inelastische Streuung des Photons an akustischen Phononen der Probe.

Die Wechselwirkungen zwischen Licht und Materie können mathematisch mit Hilfe eines Hamilton Operators  $H$  beschrieben werden.

## 2.2. Raman Spektroskopie

### 2.2.1. Geschichte der Raman Spektroskopie

Bereits im 19. Jahrhundert wurde die Lichtstreuung an der Materie von J. Rayleigh und A. Einstein untersucht [Ray]. In ihren Experimenten haben beide Wissenschaftler eine unelastische Streuung des Lichtes an Proben beobachtet. Das ausgestrahlte Licht hatte nach der Wechselwirkung mit der Materie die gleiche Wellenlänge wie das einfallende Licht. Mit der Beobachtung des Compton Effektes wurde das erste Mal eine Frequenzverschiebung des von der Probe ausgestrahlten Lichtes beschrieben. Im Jahre 1923 präsentierte der Österreicherische Physiker Smekal eine theoretische Vorhersage des Effektes für Photonen im sichtbaren Bereich. 1928 hat der Indische Physiker Raman die inelastische Lichtstreuung in Flüssigkeiten experimentell nachgewiesen und den Nobelpreis für seine Entdeckung im Jahre 1930 erhalten [Ram]. Dieser Effekt wurde später nach ihm benannt und heißt heute Raman Effekt.

Zuerst wurde in den Experimenten zur Untersuchung der Materie mittels Raman Spektroskopie das Sonnenlicht mit Filtern als Lichtquelle benutzt. Später wurde die Quecksilberlampe als Lichtquelle verwendet. Dies hat eine Benutzung weniger monochromatischer scharfer Spektrallinien ermöglicht. Die Erfassung der Raman Spektren erfolgte photographisch. Die Spektralauflösung wurde mit der Erfindung der doppelten Monochromatoren im Jahre 1940 enorm verbessert und ermöglichte die ersten Aufnahmen der resonanten Raman Spektren in den 50er Jahren. Die Intensität des Raman Signals und die Aufnahmebedingungen haben sich mit der Erfindung des Lasers als hochenergetische monochromatische Lichtquelle und charge-coupled device (CCD) als Aufnahmegerät in den 60er Jahren enorm verbessert. Heute ermöglichen die frei einstellbaren Ti-Saphire

Laser mit einer Möglichkeit für Generation der 2. und 3. Harmonischen eine flexible Wahl der Anregungswellenlänge, was sehr breit in der Chemie, Biophysik und Physik zur Resonanz und zeitaufgelösten Untersuchung der Materie eingesetzt wird [Bin], [Cao], [Hay], [Mah].

### 2.2.2. Raman Effekt

Einfallende Photonen, die die Resonanzbedingung  $\Delta E = h\nu$  erfüllen, können mit der Materie interagieren. Diese können von Atomen, Molekülen, Elektronen und dem Festkörperrgitter absorbiert oder emittiert werden. Photonen, die die Resonanzbedingung nicht erfüllen, werden an Partikeln elastisch gestreut. Diese Art von Streuung bezeichnet man

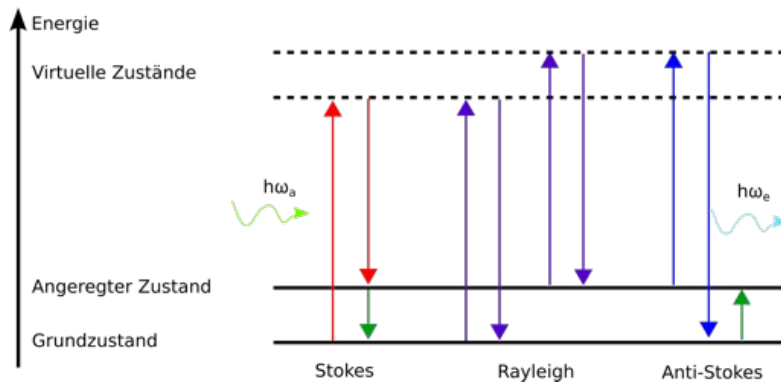


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung unterschiedlicher Mechanismen der Raman Streuung. Die elastische Rayleigh Streuung in der Mitte, wo die Energie des emittierten Photon  $\hbar\omega_e$  gleich der Energie des ankommenden Photons  $\hbar\omega_a$  ist. Unelastische Stokes Streuung links, wo die Materie durch die Einwirkung des Lichtes aus dem Grundzustand in den virtuellen Energieniveau angeregt. Nach der Relaxation in das erste angeregte Schwingungsniveau, emittiert das Material ein Streuphoton, das kleinere Energie im Vergleich zum Einfallenden Photon hat. Unelastische Anti-Stokes Streuung rechts, wo die sich bereits im ersten angeregten Zustand befindende Materie in das andere virtuelle angeregte Niveau versetzt wird. nach der Relaxation in den Grundzustand, emittiert die Materie ein Photon größerer Energie als das eingestrahlte. Nach [Bin]

als Rayleigh Streuung. Hierbei kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Feld des Photons mit den Hüllenelektronen des Atoms. Dabei werden die Hüllenelektronen in eine Schwingung versetzt und induzieren ein Dipolmoment, das mit der Frequenz des eingestrahlt Lichtes schwingt. Dieser Dipol-Oszillator emittiert Photonen

mit der Frequenz der einfallenden Photonen. Daher hat das emittierte Licht die gleiche Wellenlänge wie das einfallende Licht. Die unterschiedlichen Raman Streuprozesse sind schematisch in der Abbildung 2.1 dargestellt [Bin], [Mah].

Bei der Erfüllung der Resonanzbedingung nach der Interaktion mit der Materie ist eine Frequenzverschiebung des emittierten Lichtes zu beobachten. Diese Frequenzverschiebung ist ausschließlich von den Eigenschaften des Atoms, Moleküls oder Festkörpers abhängig und stellt die Grundlage der Raman-spektroskopischen Untersuchung der Materie dar. Dabei sind Frequenzverschiebungen zu höheren oder zu niedrigeren Energien zu beobachten. Eine Frequenzverschiebung des emittierten Lichtes zu höheren Energien wird als Anti-Stokes-Streuung bezeichnet. Eine Energieverschiebung zu niedrigeren Energien wird Stokes-Streuung genannt. Diese Raman Verschiebung ist ein Zwei-Photonen-Prozess. Hierbei wird ein einfallendes Photon von der Materie absorbiert und induziert eine materialspezifische elektronische, vibronische oder magnetische Anregung. Als Resultat davon wird ein Photon emittiert, das je nach dem momentanen Energieniveau höhere oder niedrigere Energie als das absorbierte Photon aufweist. Die durch den Raman Effekt hervorgerufene Frequenzverschiebung wird als Raman shift  $\Delta v_R$  bezeichnet. Es gilt:

$$\Delta v_R = \frac{1}{\lambda_L} - \frac{1}{\lambda_S} \propto v_L - v_S \quad (2.1)$$

Bei der Raman Spektroskopie unterscheidet man zwischen resonanten und nichtresonanten Prozessen. Dabei ist die Intensität der resonanten Prozesse um einen Faktor von  $10^3$  höher als die Intensität der nicht resonanten Prozesse. Die Intensität der Reyleigh Streuung ist mehr als um einen Faktor von  $10^6$  höher als die Intensität der inelastischen Streuung und muss in einem Spektrometer unterdrückt werden [Bin], [Mah].

### 2.2.3. Klassische Herleitung des Raman Effektes

In der klassischen Betrachtung des Raman Prozesses wird das einfallende Licht als eine elektromagnetische Welle  $\vec{E}$  beschrieben, die während der Wechselwirkung mit der Materie ein Dipolmoment  $\mu$  induziert. Dieses verhält sich wie ein klassischer Oszillator. Das Verhalten des elektrischen Feldes kann man beschreiben als [Wol], [Bin], [Mah]:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega t \quad (2.2)$$

mit dem induzierten Dipolmoment:

$$\mu = \omega \vec{E}. \quad (2.3)$$

Dabei ist  $\omega$  die Polarisierung des Moleküls in der Materie.

Unter Berücksichtigung der Vibrationszustände der Moleküle im absorbierenden Medium, wird die Polarisierung des Moleküls zeitabhängig. Diese Vibrationen können als harmonischer Oszillator beschrieben werden.

$$\omega = \omega_0 + A \cos \omega_{vib} t \quad (2.4)$$

Hier stellt  $q$  die normalisierten Koordinaten der Schwingung dar.

$$q(t) = q_0 \cos \omega_{vib} t \quad (2.5)$$

$\omega_{vib}$  ist dabei die Winkelfrequenz der Schwingung. Zur Bestimmung der Amplitudenmodifikation der Polarisierung, die durch die Änderung des Abstandes der schwingenden Atomkerne zueinander hervorgerufen wird, verwendet man eine Taylor Entwicklung der Polarisierbarkeit um die Gleichgewichtslage  $q = 0$  [Wol], [Bin].

$$\omega = \omega(q(t)) = \omega_0 + \left( \frac{\partial \omega}{\partial q} \right)_0 q(t) + \text{Glieder höherer Ordnung} \quad (2.6)$$

Die Taylor Entwicklung ist nur möglich, wenn die Amplitude des harmonischen Oszillators einige Größenordnungen niedriger als die Wellenlänge des einfallenden Lichtes ist. Mit der Gleichung 2.6 kann das Dipolmoment 2.3 wie folgt beschrieben werden:

$$\mu = \mu(t) = \omega_0 + \left( \frac{\partial \omega}{\partial q} \right)_0 q_0 \cos \omega_{vib} t E_0 \cos \omega_0 t. \quad (2.7)$$

Unter Berücksichtigung der ersten beiden Terme, kann das Dipolmoment als Summe aus drei Komponenten (Rayleigh, Stokes und Anti-Stokes) in einer gemeinsamen Streuwelle beschrieben werden [Wol], [Bin].

$$\mu(t) = \underbrace{\omega_0 E_0 \cos \omega_0 t}_{\text{Rayleigh}} + \underbrace{\frac{1}{2} \left( \frac{\partial \omega}{\partial q} \right)_0 q_0 \cos(\omega_0 - \omega_{vib}) t}_{\text{Stokes}} + \underbrace{\frac{1}{2} \left( \frac{\partial \omega}{\partial q} \right)_0 q_0 \cos(\omega_0 + \omega_{vib}) t}_{\text{Anti-Stokes}}. \quad (2.8)$$

Mit Hilfe dieser Streuwelle wird der Raman Effekt 1. Ordnung beschrieben. Die Glieder höherer Ordnung können hier vernachlässigt werden, weil diese Raman Linien einer um mehrere Größenordnungen niedrigeren Intensität liefern. Schwingungen, bei denen sich die Polarisierung im Gleichgewichtszustand ändert  $\left( \frac{\partial \omega}{\partial q} \right)_0 \neq 0$  bezeichnet man als Raman aktiv. Für  $\left( \frac{\partial \omega}{\partial q} \right)_0 = 0$  verschwinden Stokes- und Anti-Stokes Terme. Diese Situation wird als Raman inaktiv bezeichnet. In der Abbildung 2.2 werden anhand des Beispiels eines

CO<sub>2</sub> Moleküls Raman aktive und Raman inaktive Moden dargestellt. In der Abbildung

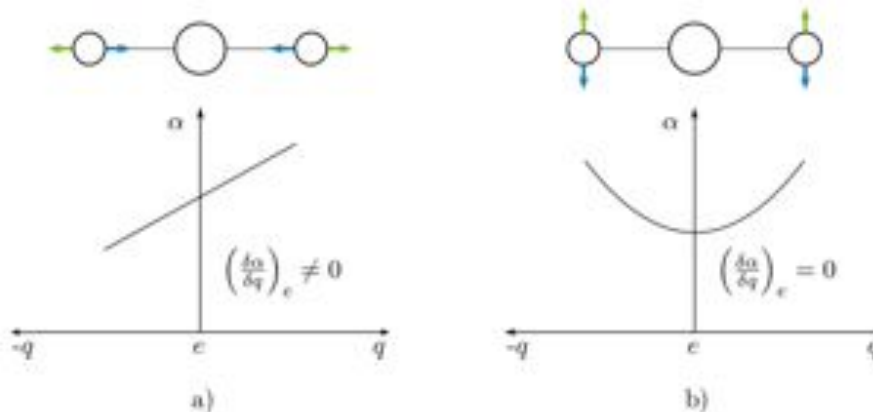


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung der aktiven und inaktiven Raman Moden auf dem Beispiel eines CO<sub>2</sub> Moleküls (nach [Gri], [Bin])

sieht man oben die Art der Schwingung und unten das Verhalten der Polarisation in Abhängigkeit der Position der Atomkerne zueinander. Hier wird gezeigt, dass nur die symmetrischen Streckungen des Moleküls Raman aktiv sein können [Wol], [Bin], [Mah].

#### 2.2.4. Quantenmechanische Betrachtung des Raman Effektes

Da die klassische Betrachtung des Raman Effektes nur eine direkte Kopplung zwischen dem eintreffenden Photon und dem gestreuten Phonon also eine direkte Stokes- und Antistokes Streuung beschreibt, braucht man in manchen Fällen eine präzisere, quantenmechanische Beschreibung, um indirekte Kopplungen zu berücksichtigen.

In dieser Betrachtung koppelt das streuende Medium an das Strahlungsfeld des Lichtes. Diesen Prozess kann man mit Hilfe eines Hamilton Operators  $H$  ausdrücken:

$$H = H_0 + H_1 + H_R + H_{ER} \quad (2.9)$$

Dabei sind  $H_0$  die nicht zu Streuprozessen beitragenden Anregungsprozesse im Medium und  $H_1$  die Wechselwirkung dieser Prozesse zwischeneinander.  $H_R$  beschreibt hier das Strahlungsfeld, das durch das ankommende Photon generiert wird und  $H_{ER}$  beschreibt die Kopplung zwischen dem Strahlungsfeld und den Elektronen im streuenden Medium [Hay].

Betrachtet man die Interaktion zwischen den Elektronen und dem Strahlungsfeld und nimmt an, dass das  $j$ -te Elektron mit Hilfe eines Impulsoperators  $p_j$  und Positionsvektors

$v_j$  beschrieben werden kann, ist es möglich das Strahlungsfeld in den elektronischen Hamilton Operator einzufügen unter Austausch von  $p_j$  mit folgendem Term:

$$p_j \rightarrow p_j + eA(r_j) \quad (2.10)$$

Den daraus resultierenden Hamilton Operator kann man daher folgendermaßen formulieren:

$$H_{ER} = H'_{ER} + H''_{ER} = \frac{e^2}{2m} \sum_i A(r_j)A(r_j) + \frac{e^2}{2m} \sum_i A(r_j)p_j \quad (2.11)$$

Beide Terme in der Gleichung 2.11 tragen zu dem Streumatrixelement bei. Der erste Term  $H'_{ER}$  wird als  $A^2$  bezeichnet und wird bei einem elektronischen Übergang mit der gleichen elektronischen Ausgangs- und Zielbande dominant. In anderen Fällen ist dieser Term vernachlässigbar klein. Der zweite Term  $H''_{ER}$  heißt  $p \cdot A$  und beschreibt Raman Streuung zweiter Ordnung. Dieser Term ist signifikant in der Gleichung, da er zu den meisten Arten der elektronischen Anregung beiträgt. Zum Beispiel ist der Term für die magnetische und vibronische Anregung dominant.

Eine resonante Raman Streuung ist möglich, wenn die Energie des einfallenden Photons annähernd gleich der Energie ist, die für den Übergang vom Grundzustand  $|i\rangle$  zu dem angeregten Zustand  $|f\rangle$  benötigt wird. Die Komponenten eines Polarisationsensors  $\omega_{\sigma\sigma}$  für einen derartigen Übergang sind an den Übergang im System  $|i\rangle, |f\rangle \rightarrow |r\rangle$  gekoppelt und können mit Hilfe der Kramers-Heisenberg-Dirac Gleichung beschrieben werden [Hay].

$$(\omega_{\sigma\sigma})_{fi} = \sum_{r(\neq i,f)} \left( \frac{\langle f | P_\sigma | r \rangle \langle r | P_\sigma | i \rangle}{\hbar\omega_{ri} - \hbar\omega_0 - i\Omega_r} + \frac{\langle f | P_\sigma | r \rangle \langle r | P_\sigma | i \rangle}{\hbar\omega_{rf} - \hbar\omega_0 - i\Omega_r} \right) \quad (2.12)$$

Dabei sind  $\sigma$  die Koordinaten des elektrischen Dipoloperators,  $\omega_{ri}$  und  $\omega_{rf}$  die Anregungsfrequenzen, die für den Übergang aus dem Grundzustand  $|i\rangle$  in den elektronischen Zwischenzustand  $|r\rangle$  und aus dem Zwischenzustand in den finalen angeregten Zustand  $|f\rangle$  jeweils benötigt werden. Die Wahrscheinlichkeit eines Energieübertrages vom Grundzustand  $|m, t\rangle$  in den angeregten Zustand  $|n, t\rangle$  ist gegeben durch:

$$P_{mn} = \frac{2\omega t}{\hbar} \omega(E_n - E_m) + |\langle n | H_{int} | m \rangle|^2 \quad (2.13)$$

mit  $H_{int} = H_1 + H_R + H_{ER} = H_{int}(t)$  als zeitabhängiges Hamilton Operator der Wechselwirkung.

Bei der Raman Streuung ist der Wirkungsquerschnitt von der Polarisierung abhängig.

Diese soll differenzierbar und keinesfalls konstant in Bezug auf den Grundzustand sein. Zur Bestimmung des Wirkungsquerschnittes wird zeitaufgelöste Störungsrechnung benötigt. Somit ist der differentielle Wirkungsquerschnitt durch die Polarisierbarkeit gegeben und ist proportional zu der Übergangsgeschwindigkeit [Bin], [Nal], [Rub]:

$$\frac{d^2\omega}{d\omega d\omega} = \frac{2\omega}{\hbar} \omega(\hbar\omega_0) \sum_{(n,m)} \frac{e^{-\sigma E_n}}{Z} |\langle n | H_{int} | m \rangle|^2 \omega(E_n - E_m + \hbar\omega_0) \quad (2.14)$$

wobei  $\omega = (K_B T)^{-1}$ ,  $Z$  die Partitionsfunktion,  $\hbar\omega_0$  die Anregungsenergie des Photons und  $(\omega\hbar\omega_0)$  ein Proportionalitätsfaktor ist, der für kleine Änderungen der Anregungsenergie eines Photons konstant ist. Wenn  $H_{int}$  klein im Vergleich zu  $H_0$  ist, kann die Gleichung 2.14 als folgende Wirkungsfunktion, die die Reaktion des Systems auf Störungen berücksichtigt und unter Berücksichtigung der zeitaufgelösten Störungsfunktion und Fermis goldener Regel beschrieben werden.

$$\frac{d^2\omega}{d\omega d\omega} = \frac{-2\omega}{\hbar} \omega(\hbar\omega_0) 2(n(\omega) + 1) \eta(R(\omega + i\omega)) \quad (2.15)$$

Hier ist  $n(\omega)$  die Besetzungsfunktion unter Berücksichtigung der statistischen Bose-Einstein Verteilungsfunktion. Der Imaginärteil  $\eta(R(\omega + i\omega))$  der Wirkungsfunktion ist hierbei wichtig für das Verständnis des Raman Prozesses. Die Lösung der Funktion kann mit Hilfe der Quantisierung 2. Ordnung und der Green'schen Funktion dargestellt werden [Bin], [Boc], [Rub].

Mit Hilfe unterschiedlicher Anregungsenergien für die Untersuchung der Probe, kann man Resonanzprofile eines Materials erstellen. Im Resonanzfall soll die Anregungsenergie  $\omega_0$  gleich der Energie des elektronischen Zwischenzustandes  $\omega_r$  sein. Dies sollte mit dem elektronischen Transfer in der Probe übereinstimmen. Die Intensität des Raman Signals ist dabei um Faktor  $10^3$  bis  $10^6$  höher als im nicht resonanten Fall [Sch2], [Kim]. Eine theoretische Betrachtung der resonanten Raman Spektroskopie stellt eine Herzberg-Teller Erweiterung der Kramers-Heisenberg-Verteilung dar und wurde von Andreas C. Albrecht [Alb], [Alb2] beschrieben. Danach entsteht ein resonantes Raman Signal unter anderem durch eine sogenannte Franck-Condon Überlappung (auch A-Term genannt), die durch eine Überlappung des Grundzustandes und des angeregten Zustandes entsteht. Dieser Term ist ungleich Null, wenn der Übergang nach den Regeln eines elektronischen Dipolübergangs erlaubt ist. Dies ist möglich, wenn die Energie des einfallenden Photons im Rahmen eines intensiven Ladungstransfers (CT) oder  $\phi - \phi^*$  Absorptionsbande liegt. Auch das Überlappintegral der vibronischen Zustände muss hierbei ungleich Null sein. Für kleine Verschiebungen wird dabei nur ein Vibrationszustand verstärkt. Bei größe-



ren Verschiebungen können gleich mehrere Vibrationszustände im angeregten Zustand erreicht werden. Dies führt zu den Obertönen und verschiedenen Kombinationen davon in den Spektren. Nur symmetrische Moden zeigen eine F-C-Überlappung. Eine andere Möglichkeit ist die Herzberg-Teller-Schwingungskopplung, ein sogenannter B-Term. Dieser Term ist nur sehr schwach im Vergleich zum A-Term und hat nur eine Bedeutung, wenn der A-Term nahezu Null ist.

### 2.2.5. Linienformen der Peaks

Der Imaginärteil der Wirkungsfunktion bestimmt die Linienform des Raman Spektrums. Für ein detektiertes Phonon kann das zum Beispiel ein Lorentz-Profil sein [Bin], [Rub]:

$$\eta(R(\omega + i\omega)) = I_0^2 \frac{2\Gamma}{(\omega^2 - \omega_{ph}^2)^2 + 4\Gamma^2} \quad (2.16)$$

wobei  $I_0$  die maximale Intensität des angeregten Phonons,  $\omega_{ph}$  seine Frequenz und  $\Gamma$  die Halbwertsbreite (FWHM) sind. Diese Breite ist umgekehrt proportional zu der Lebenszeit  $\tau$  der angeregten Phononen. Die Lebensdauer wird dabei in erster Linie durch die Wechselwirkung mit anderen Phononen im Kristallgitter wegen des unharmonischen Potentials begrenzt. Dieses ist dementsprechend temperaturabhängig. das Lorentz Profil beschreibt dabei eine diskrete Anregung der Phononen ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung mit elektronischem Hintergrund. Eine angepasste Version der Gleichung 2.16, in der eine elastische Streuung ausgeschlossen wird, wurde in der Arbeit für die Analyse der aufgenommenen Raman Daten und für die Bildung der Fit-Funktionen der Kupfer Komplexe verwendet [Nal], [Mah]:

$$f_L(\omega) = I_0 \frac{\omega\Gamma}{(\omega^2 - \omega_{ph}^2) + \Gamma^2\omega^2} \quad (2.17)$$

Eine andere typische Linienform der Raman Peaks ist ein Fano. Ein Fano Profil kann man folgendermaßen beschreiben:

$$f_F(\omega) = I_0 \frac{(q + (\frac{\omega - \omega_0}{\Gamma}))^2}{1 + (\frac{\omega - \omega_0}{\Gamma})^2} \quad (2.18)$$

wobei  $q$  ein Fano Parameter ist, der die Asymmetrie des Fano-Profiles beschreibt. Die Form des Fano-Profiles hängt von der Kopplung zwischen Phononen und Elektronen ab und wird durch das phononische und elektronische Raman Matrixelement beschrieben. Die Breite  $\Gamma$  ist umgekehrt proportional zu den Fano Parametern. Das Fitten des Fano-Profiles kann also Informationen über die Elektron-Phonon Kopplung zu gewinnen. Für

$q = 0$  hat das Fano Profil eine Form des negativen Lorenzpeaks mit der Breite  $\Gamma$ . Eine graphische Darstellung der Lorenz Peakform und des Fano-Profiles ist in der Abbildung 2.3 dargestellt [Gri].

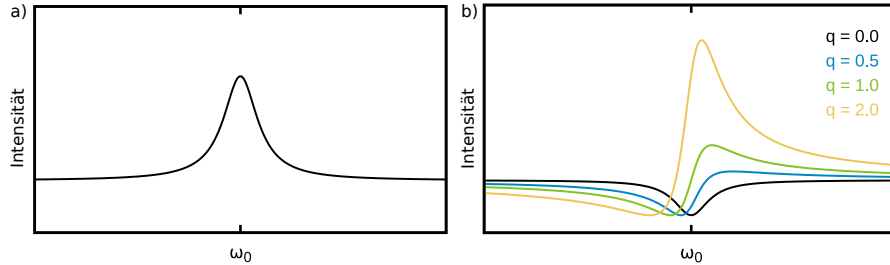


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung der für die Auswertung verwendeten Lorenz-Peakform (a) und des Fano-Profiles (b) (nach [Gri])

### 2.2.6. Franck-Condon-Prinzip

Für die Analyse der Spektren der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kupfer-Komplexe, die fundamentale Anregung und zahlreiche Obertöne aufweisen, ist die Betrachtung des Franck-Condon Prinzips notwendig. Dieses Prinzip stellt eine Regel für die vibronischen Übergänge dar. Wegen der unterschiedlichen Orbitalformen ist das Morse Potential des angeregten Zustandes im Vergleich zu dem Potential des Grundzustandes leicht nach rechts verschoben. Eine graphische Darstellung des Franck-Condon-Prinzips wird in der Abbildung 2.4 präsentiert. Die Anregung mit dem Laser ist im Bild als blauer Pfeil dargestellt [Con], [Fra], [Kas]. In klassischer Betrachtung treten die Absorption und Emission eines Photons in deutlich kürzerem Zeitintervall als die Oszillationsperiode des Kerns auf. Daher kann die Änderung des Abstandes der Kerne zueinander während eines elektronischen Übergangs für die weiteren Betrachtungen vernachlässigt werden. Quantenmechanisch betrachtet, ist die Intensität des vibronischen Übergangs proportional zum Quadrat des Überlappintegrals zwischen den vibronischen Wellenfunktionen der beiden im Übergang beteiligten Zustände.

Die Intensität der fundamentalen Anregung mit den dazugehörigen Obertönen können in folgender Gleichung beschrieben werden:

$$\langle \xi_{bn} | \xi_{am} \rangle = \exp\left(\frac{-S}{2}\right) \left(\frac{m!}{n!}\right)^{\frac{1}{2}} (S)^{\frac{n-m}{2}} L_m^{n-m}(S) \quad (2.19)$$

Hier sind  $\xi_{bn}$  und  $\xi_{am}$  der Grundzustand und der angeregter Zustand der elektronischen

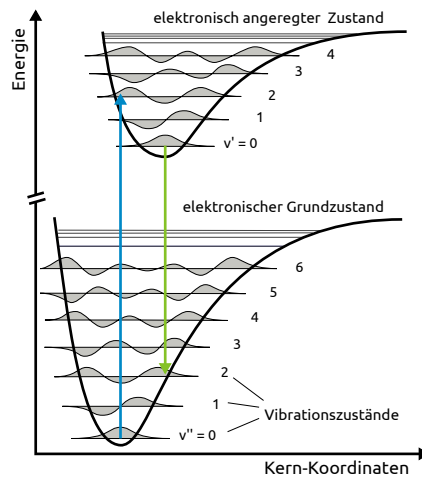


Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung des Franck-Condon-Prinzips (nach [Con], [Gri])

Zustände a und b, wobei der Zustand a eine vibronische Quantenzahl m und b eine vibronische Quantenzahl n hat.  $L_m^{n-m}(S)$  sind die dazugehörigen Laguerre Polynome:

$$L_m^\alpha(S) = \frac{S^{-1}e^S}{m!} \frac{d^m}{dS^m} (e^{-S} S^{m+\alpha}) \quad (2.20)$$

mit  $\alpha = n - m$  und dem Huang-Rhys-Parameter S.

$$S = \frac{\Delta_\mu^2}{2} \quad (2.21)$$

Dabei ist  $\Delta_\mu^2$  der Verzerrungsparameter des angeregten Zustandes [Her], [Bin].

### 2.2.7. Zeitaufgelöste Raman Spektroskopie

Raman Spektroskopie ist ein momentaner Prozess. Während einer steady-state Raman Messung befindet sich der zu untersuchende Körper im Gleichgewichtszustand. Viele wissenschaftliche Beobachtungen sind dagegen im angeregten Zustand oder im Übergang des Materials in unterschiedliche elektronische Zustände zum Beispiel während einer chemischen Reaktion von großer Bedeutung. Daher hat die erweiterte zeitaufgelöste Raman Spektroskopie eine sehr große Bedeutung in der modernen Forschung gewonnen. Die größte Herausforderung eines solchen Messaufbaus ist es die Zeitskala der Messungen an die zeitliche Veränderung der Probe anzupassen. Es werden zwei unterschiedliche Laserstrahlen benötigt, um eine zeitaufgelöste Messung des Materials aufzunehmen. Dabei

regt der erste Impulsstrahl (pump-Strahl) die Elektronen in der Probe an. Der zweite Strahl (probe Strahl) erwischt die Probe in angeregtem Zustand. Dabei wird ein Raman Spektrum des angeregten Zustandes detektiert. Wenn beide Strahlen zeitlich verschoben sind, kann man durch die Änderung der zeitlichen Verschiebung Relaxation oder Zerfall der Zustände in der untersuchten Probe beobachten. Dies ermöglicht eine genaue Betrachtung der chemischen Reaktionen, was besonderes interessant für biologische und bioanorganische Proben ist. Eine schematische Darstellung der Laserverläufe bei zeitaufgelösten Raman Messungen sind in der Abbildung 2.5 dargestellt.

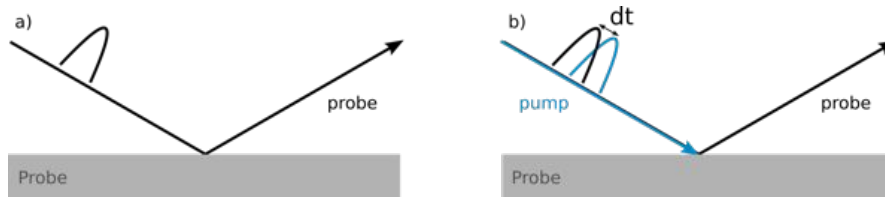


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung der zeitaufgelösten Raman Messungen (nach [Gri])

## 3. Verwendete Proben

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für Raman Untersuchungen im Jet Kupfer-Komplexe verwendet. Diese Komplexe kommen immer öfter in der modernen Wissenschaft zum Tragen, wegen ihres zahlreichen Vorkommens in der Natur und ihrer Rolle in vielen natürlichen Vorgängen. Eine Herausforderung besteht dabei darin, diese Vorgänge nachzubilden und zu untersuchen. Das Kupfer A Zentrum dient als ein Katalysator für Elektronentransport bei der Bildung von Adenosintriphosphat (ATP) in einer Zelle, was die Speicherung der Energie im Körper ermöglicht. Das Kupfer enthaltende Enzym Tyrosinase ist Teil der Melanin Produktion und katalysiert die Oxidation von Phenolen, wie Tyrosin.

### 3.1. Kupfer-Proteine und Moleküle mit Kupferzentren

Die proteingebundenen Zentren der Metall Ionen bestehen aus mindestens einem Metall Ion und können nach ihren Funktionen klassifiziert werden. Diese Klassifikation ist in Holm et.al. [Hol] beschrieben und unterteilt sich in:

- Struktur: Konfiguration des Proteins, Tertär- und/oder Quartärstruktur
- Lage: Aufnahme, Bindung und Freisetzung von Metall Ionen in löslicher Form
- Elektronentransfer : Aufnahme Freisetzung und Speicherung von Elektronen
- Disauerstoff Bindung: Metall - Sauerstoff Koordination und Dekoordination
- Katalyse: Substratbindung, Aktivierung und Umsatz

Metall Ionen, die in diesen fünf Typen auftreten oder durch eigene native Bestandteile im Organismus ersetzt sind, sind Magnesium, Calcium und Elemente der ersten Übergangsreihe des Periodensystems mit Ausnahme von Scandium, Titan und Chrom. Prosthetische Gruppen, die aus diesen Metall Ionen und deren Liganden gebildet werden, sind kovalent an die Polypeptidkette eines Proteins gebunden.

Kuper basierte Proteine, die Kupfer Ionen als prosthetische Gruppen enthalten, sind aufgrund ihrer spektroskopischen Eigenschaften des oxidierten Zustands, Geometrie und

elektronischer Struktur des aktiven Zustands in unterschiedliche Typen unterteilt: Typ 1, Typ 2, Typ 3, Cu<sub>A</sub>, Cu<sub>B</sub>, Cu<sub>Z</sub> [Bin] [Sol]. Vor einer kurzen Zeit wurde auch ein Typ 0 Kupferzentrum entdeckt [Lan]. Diese Typen der Kupferzentren werden folgendermaßen beschrieben:

- Typ 0: Diese Struktur wird durch verzerrte tetraedische Geometrien und kurze Kupfer-Sauerstoff Bindungen (2,35 - 2,25 Å) gekennzeichnet. Diese weisen eine schwache Absorption in der Nähe von 800 nm und eine enge parallele Hyperfeinaufspaltung in der Elektronenspinresonanz (EPR) [Lan]
- Typ 1: Diese Kupfer Zentren weisen bei 600 nm eine intensive Absorptionsbande aufgrund eines Ladungsübergangs von Kupfer zum Schwefel auf. Deswegen werden diese als blaue Kupfer Zentren bezeichnet [Sol]. Diese Kupferzentren sind in der Regel hocheffiziente Elektronenüberträger und haben ein breites Reduktionspotential [Lan], [Hol], [Sol3], [Sol4].
- Typ 2: Diese Zentren haben keine intensiven Absorptionsbanden und deren EPR ähnelt den wässrigen Cu (II)-Ionen. Diese zeigen ein geringes Reduktionspotential in Kombination mit den durch Hamilton-Operator gekoppelten Dikupfer Zentren (Typ 3) [Lan], [Sol3].
- Typ 3: Diese Struktur besteht aus einem Paar von Kupferzentren, wobei jedes von drei Histidinresten koordiniert wird. Diese Proteine zeigen kein EPR Signal wegen der starken antiferromagnetischen Kopplung [Lew].
- Cu<sub>A</sub>: Die Kupfer A Struktur besteht aus zwei Kupfer Atomen, die untereinander durch zwei Histidin und zwei Brücken- Cysteinresten koordiniert werden. Kupfer A Zentren können in Cytochrom-c-Oxydase und Lachgas-Reduktase beobachtet werden [Sol3], [Bei], [Sol2].
- Cu<sub>B</sub>: Kupfer B wird von drei Histidin Resten koordiniert und ist ebenfalls in der Cytochrom-c-Oxidase zu beobachten. Einer der drei Histidin Reste ist hier kovalent an einen Tyrosinase-Rest gebunden [Kai].
- Cu<sub>Z</sub>: Kupfer Z Zentren können in Distickstoffmonoxid- Reduktase beobachtet werden und verfügen über einen vierkerniges Kupfer Cluster, gebunden an ein  $\mu - 4$ -Sulfid [Che].

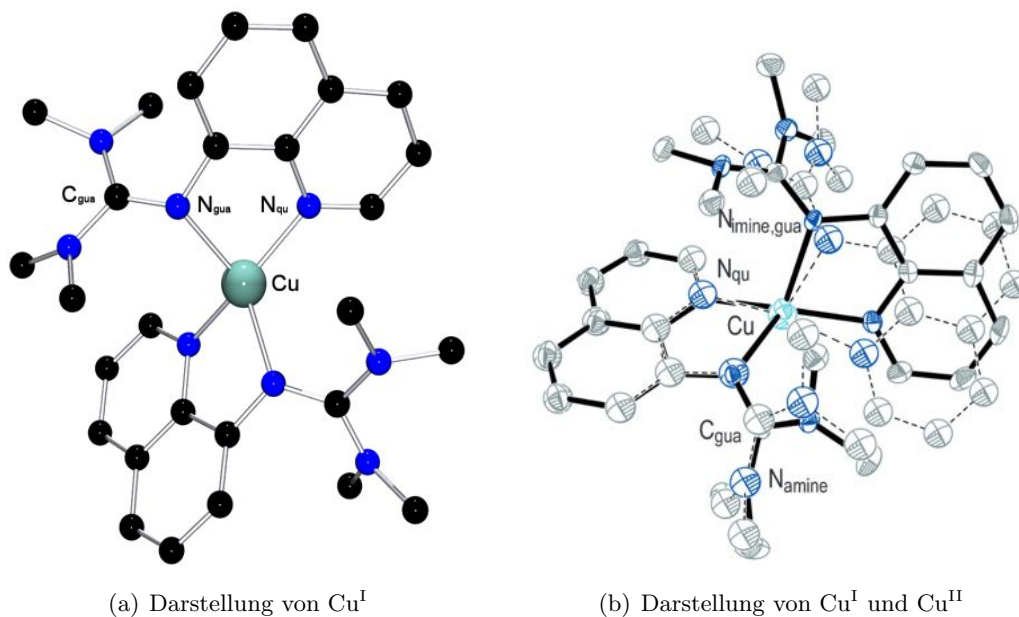


Abbildung 3.1.: a) Chemische Darstellung von  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{TMGqu}$  b) Chemische Darstellung des  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{TMGqu}$  und  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{TMGqu}$ . Dabei ist  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{TMGqu}$  kräftiger gezeichnet mit durchgezogenen Verbindungen.  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{TMGqu}$  ist heller gezeichnet mit gestrichelten Verbindungen (aus [Hof])

### 3.2. Modellkomplexe für Typ 1 Kupfer Proteine

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kupfer Komplexe stellen biomimetische Modellkomplexe für Typ 1 Kupferproteine dar [Lan], [Hol], [Sol3]. Die (Bis)Chelatkomplexe bestehen entweder aus einem  $\text{Cu}^{\text{I}}$  oder  $\text{Cu}^{\text{II}}$  Kern mit einem hybriden Guanidin-Chinolin Liganden TMGqu oder DMEGqu [Hof]. Hier ist das zentrale Ion an vier Stickstoffatome gebunden, von denen zwei aus Chinolin und zwei aus Guanidin Gruppen stammen. Dabei weist  $\text{Cu}^{\text{I}}$  eine verzerrte tetraedische Koordinationsgeometrie auf.  $\text{Cu}^{\text{II}}$  dagegen hat eine verzerrte quadratisch-planare Koordinationsgeometrie. Eine Darstellung des  $\text{Cu}^{\text{I}}$  und  $\text{Cu}^{\text{II}}$  Moleküls ist in der Abbildung 3.1 vorgestellt. Durch eine 20-Grad Drehung zwischen den beiden Oxidationszuständen, verfügt das System über eine Geometrie des entatischen Zustandes. Eine detaillierte Beschreibung des Systems ist in [Hof] präsentiert. In dieser Arbeit werden erste Messungen im Jet an  $\text{Cu}^{\text{I}}$  Komplexen vorgestellt. Dabei werden die Raman Spektren mit den Ergebnissen aus [Hof] verglichen. Als Liganden wurden DMEGqu und TMGqu verwendet. Die chemischen Darstellungen beider Liganden sind in der Abbildung 3.2 dargestellt. Als Lösungsmittel wurde Acetonitril mit der chemischen Darstellung 3.3 verwendet.

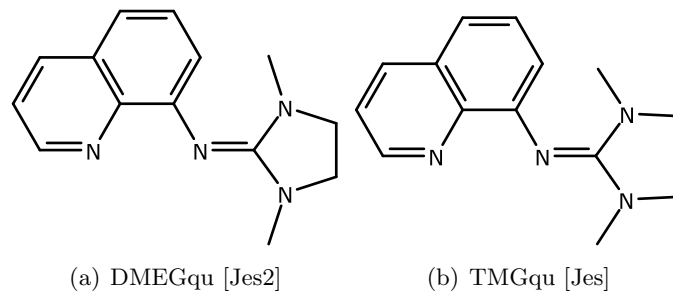


Abbildung 3.2.: a) Chemische Darstellung des DMEGqu Liganden b) Chemische Darstellung des TMGqu Liganden.

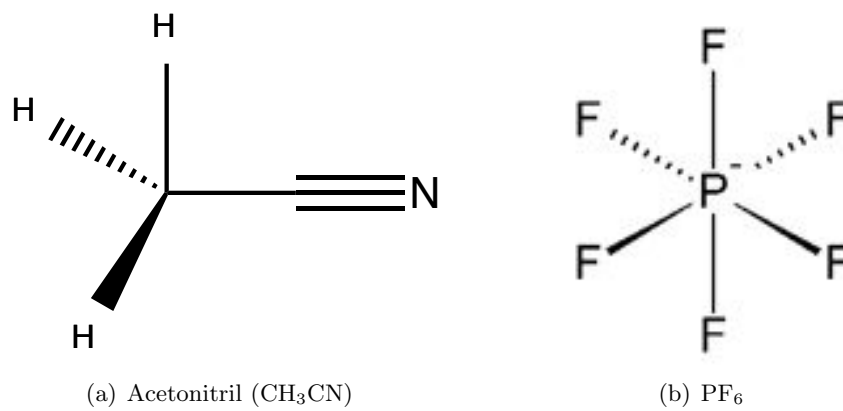


Abbildung 3.3.: a) Chemische Darstellung von Acetonitril ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) b) Chemische Darstellung des  $\text{PF}_6$



### 3.3. Charakterisierung der Cupfer Komplexe

Für die Charakterisierung der Schwingungsmoden und elektronischen Übergänge in den  $\text{Cu}^{\text{I}}$  und  $\text{Cu}^{\text{II}}$  Komplexen, wurde eine ausführliche Raman-Resonanz Studie und XAFS Messungen durchgeführt. Die Raman Daten wurden bei verschiedenen Wellenlängen mit UT-3 Raman Spektrometer in einer Küvette aufgenommen. Mit Hilfe der DFT Rechnungen konnten Raman Peaks den Schwingungszuständen in den Molekülen zugeordnet werden. In der Abbildung 3.4 sind exemplarische Raman Spektren für  $\text{Cu}^{\text{I}}$  und  $\text{Cu}^{\text{II}}$  Komplexe bei einer Anregungswellenlänge von 417 nm mit einer dazugehörigen Modenzuordnung aus der DFT Rechnung dargestellt. Für die Messung in der Küvette wurden

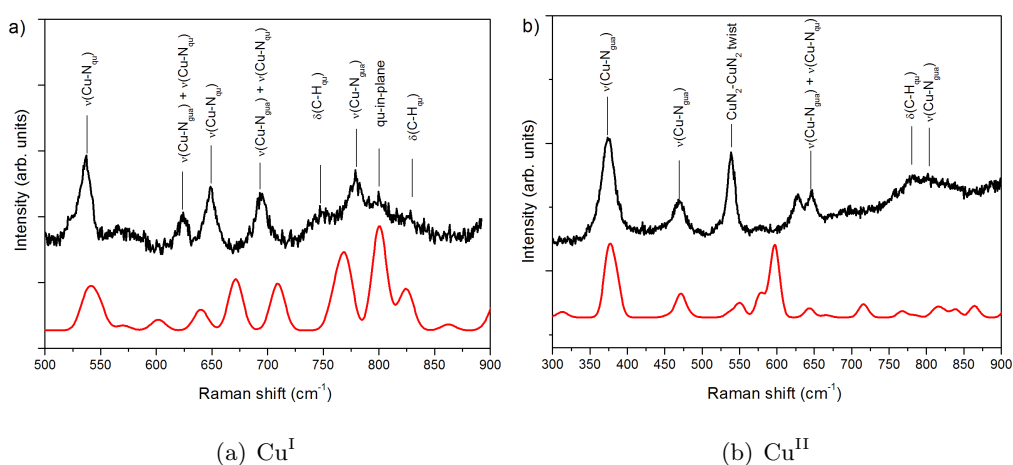


Abbildung 3.4.: a) Raman Spektrum an  $\text{Cu}^{\text{I}}$  (schwarz) bei 417 nm Laserwellenlänge und ein DFT Spektrum (rot) mit der Zuordnung der Raman Peaks zu den Schwingungszuständen im Molekül (aus [Hof]) b) Raman Spektrum an  $\text{Cu}^{\text{II}}$  (schwarz) bei 417 nm Laserwellenlänge und ein DFT Spektrum (rot) mit der Zuordnung der Raman Peaks zu den Schwingungszuständen im Molekül (aus [Hof])

die Proben in Acetonitril gelöst. In den Raman Spektren sieht man Acetonitril Peaks bei  $390 \text{ cm}^{-1}$ ,  $900 \text{ cm}^{-1}$  und  $1390 \text{ cm}^{-1}$ . Den ersten Probenpeak sieht man bei  $540 \text{ cm}^{-1}$ . Danach ist eine Doppelpeak Struktur bei  $620 \text{ cm}^{-1}$  und  $640 \text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Der nächste Peak liegt bei  $700 \text{ cm}^{-1}$  und anschließend wird eine Formation aus 3 Peaks rund um  $800 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Die darauf folgende XAFS Messungen haben gezeigt, dass weder die in den Proben verwendete Gegenions ( $\text{Pf}_6$  und  $\text{TfO}$ ) noch der Zustand der Probe einen Einfluss auf die molekulare Struktur der Komplexe hat [Hof].

In der Abbildung 3.5 ist ein Resonanzprofil der Cupfer Komplexe zu sehen. Die Re-

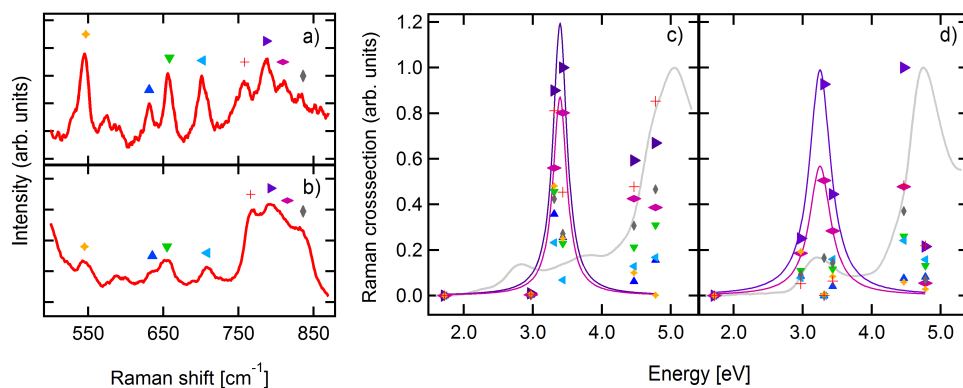


Abbildung 3.5.: a) Raman Spektrum von Cu<sup>I</sup> in Acetonitril bei einer Anregungswellenlänge von 417 nm. b) Raman Spektrum von Cu<sup>II</sup> in Acetonitril bei einer Anregungswellenlänge von 278 nm. c) und d) Anhängigkeit der Raman Intensität von der Anregungsenergie für Cu<sup>I</sup> und Cu<sup>II</sup> TMGqu. Hier stellen die farbigen Symbole die Raman Peaks und deren Resonanz dar. Absorptionsspektrum ist hier mit einer grauen Linie dargestellt. [Hof]

sonanz für Cu<sup>I</sup> wurde bei ca. 3,4 eV und für Cu<sup>II</sup> bei 3,2 eV beobachtet. Die DFT-Analyse zeigt, dass Cu<sup>I</sup> Komplex im Resonanzfall einen Metall-zu-Ligand Ladungsübergang (MLCT) aufweist. Bei Cu<sup>II</sup> ist es ein LMCT-Übergang. Dieser ist komplementär zu MLCT von Cu<sup>I</sup> [Hof]. Eine Detaillierte Beschreibung der Komplexe ist im Anhang A (Paper 1) aufgeführt.

Eine Untersuchung der Cu<sup>I</sup>DMEGqu und Cu<sup>II</sup>DMEGqu Komplexe hat ergeben, dass diese Komplexe eine geringere sterische Belastung als TMGqu Komplexe haben. Außerdem ist die DMEGqu ein schwächerer Donator als TMGqu. Die optischen MLCT und LMCT Übergänge ähnelt denen von TMGqu [Hof3]. Eine Detaillierte Beschreibung der Komplexe ist im Anhang A (Paper 2) aufgeführt.

Die zeitaufgelöste Raman Spektroskopie stellt eine Methode zur weiteren Untersuchung des entatischen Zustandes dar. Dabei erwartet man, dass aufgrund der Anregung des Cu<sup>I</sup> Komplexes mit dem pump-Strahl ein Elektron des zentralen Kupfer-Ions auf die Liganden übergeht. Dabei kommt es zu einem Metall-zu-Ligand-Ladungsübergang. Der Oxidationszustand des Kupfers ändert sich von Cu<sup>I</sup> zu Cu<sup>II</sup>. Die Konformationsänderung, die das System dabei durchläuft, kann man mit Hilfe des mit dem probe Strahl aufgenommenen Raman Spektrums nachweisen.

## 4. Grundlagen des Micro Jets

Für die Minimierung der Signalartefakte wurde für die Messungen an Kupfer-Komplexen mit dem UT-3 Spektrometer ein Mikro- Jet-System für die Lieferung der Probe in den Fokuspunkt innerhalb der Einkoppeloptik des Spektrometers entwickelt. In diesem Kapitel werden theoretische Aspekte der Probenanlieferung über die GDVN Düsen in die UT-3 Vakuum Kammer erläutert. Es werden Stabilitätsmechanismen in Abhängigkeit von der Geometrie der Düse explizit betrachtet.

### 4.1. Historische Entwicklung einer GDVN Düse

Als Grundlage der in der Arbeit verwendeten GDVN-Mikro-Düsen [Bey] wurde das berühmte Canan-Calvo Modell [Can] einer Düse genommen. In diesem Modell wird die Flüssigkeitskapillare möglichst präzise über einem kleinen Loch auf einer flachen Metallplatte platziert. Mit Hilfe eines laminaren Gasflusses coaxial zu der Flüssigkeitskapillare wird der Flüssigkeitsstrahl durch das Loch in der Platte geformt. Dadurch entsteht ein stabiler Jet. Eine mikroskopische Aufnahme einer solchen Düse ist in der Abbildung 4.1 a) dargestellt [Can]. Dieses Düsenmodell wurde im Laufe der Zeit miniaturisiert. Die Metallplatte wurde zur Vereinfachung des Düsenherstellungsprozesses durch eine Äußere Glaskapillare ersetzt, die über einem Brenner geschmolzen und somit angespitzt wurde (siehe Abbildung 4.1 b)) [DeP]. Da das Einschmelzen der Glaskapillare eine nicht reproduzierbare und nicht im Detail kontrollierbare Geometrie der Düse lieferte und daher keine symmetrische homogene Gasverteilung in der Düse garantieren konnte, wurde die Glaskapillare in späteren Versuchen durch eine keramische Außenkapillare ersetzt (siehe Abbildung 4.1 c)) [Bey]. Diese werden industriell angefertigt und sorgen daher für eine reproduzierbare Geometrie der Düse und daher einen stabileren Jetfluss. Die historische Entwicklung der GDVN ist in der Abbildung 4.1 dargestellt.

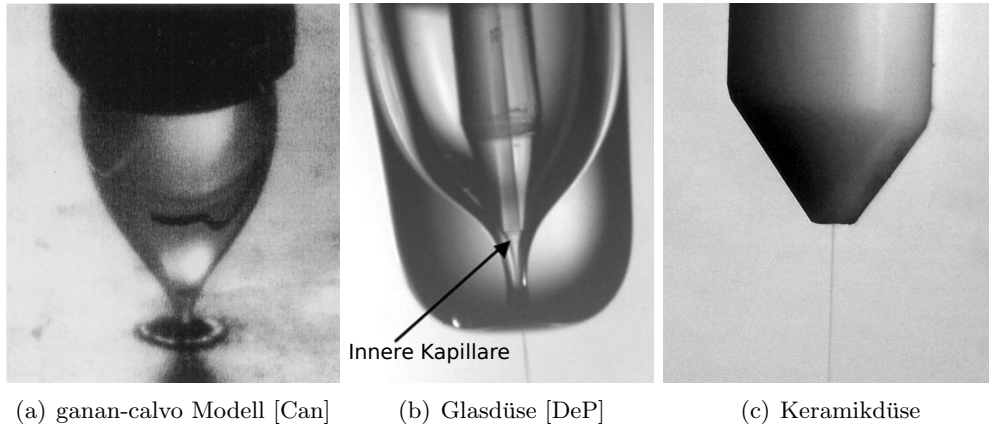


Abbildung 4.1.: Historische Entwicklung der GDVN Düsen. a) Ganan-Calvo Modell der Düse mit einer Flüssigkeitskapillare und einer Metallplatte. b) Eine GDVN aus Glas mit einer äußeren Gaskapillare und einer inneren Flüssigkeitskapillare. c) GDVN Design mit einer äußeren keramischen Kapillare.

## 4.2. Stabilität eines Jets

Für die Beschreibung der Funktionalität einer Düse und eines damit erzeugten Jets muss man vor allem den Aspekt der Jetstabilität betrachten. Im Jahre 1878 hat Rayleigh die ersten theoretischen Betrachtungen über die Jetinstabilität und deren Ursachen veröffentlicht. Unter zusätzlicher Berücksichtigung der theoretischen Betrachtungen der Instabilität eines Jets von Keller, Rubinow und Goldstein vom Jahre 1986, kann man zwei unterschiedliche Arten des Jets definieren. Ein Rayleigh Jet bildet Tröpfchenformen, die annähernd gleich der Jetgröße sind. Ein Taylor Jet bildet dagegen deutlich kleinere Partikel als die Jetdicke. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein achsensymmetrischer Rayleigh Jet für die Untersuchungen verwendet. Darunter versteht man einen glatten ungestörten Jet, der in einem bestimmten Abstand von der Düse immer mehr sichtbare Störungen bildet. Wenn die Amplitude dieser Störungen gleich dem Radius des Jets wird, bricht der Jet ab und bildet Tröpfchen, die eine vergleichbare Größe wie das Jetdurchmesser haben. Den Punkt, an dem der Jet bricht, nennt man Rayleigh Punkt [Lin], [Si]. Die Länge eines ungestörten Jets ist dabei definiert als [Lin]:

$$L = U\Omega = \frac{U}{\Omega \ln\left(\frac{r}{\Omega_0}\right)} \quad (4.1)$$

Hier ist  $U$  die Geschwindigkeit des Jets,  $\Omega$  die Oberflächendislokation,  $r$  der Radius des Jets und  $\Omega_o$  ist das Anfangslevel der Störung. In den Betrachtungen von Ting Si [Si] wurde empirisch nachgewiesen, dass die Länge des ungestörten Jets mit der Flussrate der Probe steigt.

Unter Annahme, dass die verwendeten Gas und Flüssigkeit Newtonisch, Inkompressibel sind, eine endliche Viskosität haben, der Gasstrom ein Zylinder mit Radius  $R_g$  ist und die Effekte der Gravitation und der Temperaturunterschiede vernachlässigbar sind, kann man folgendes Modell zur Beschreibung der Kinetik eines Jets anwenden [Si]:

Die Geschwindigkeit kann in unserem Fall mit  $(U_i(r), 0, 0)$  angenommen werden, wobei  $i = g, l$  jeweils für Gas und Probe stehen. In den zylindrischen Koordinaten  $(z, r, \Theta)$  ist die Entwicklung der axialen und radialen Geschwindigkeiten mit Komponenten  $\tilde{u}_i$  und  $\tilde{v}_j$ , der Druck  $\tilde{p}_i$  und die Verschiebung der Fläche  $\tilde{r}$  in der exponentiellen Fourier Form dargestellt als:

$$(\tilde{u}_i, \tilde{v}_i, \tilde{p}_i)(z, r, t) = (u_i(r), v_i(r), p_i(r))exp(i(\alpha z - \omega t)), \tilde{r}(z, t) = \eta exp(i(\alpha z - \omega t)) \quad (4.2)$$

wobei  $u_i$ ,  $v_i$  und  $p_i$  die Amplituden der entsprechenden Größen sind.  $\eta$  ist die Anfangsamplitude der Störung an der Oberfläche,  $\alpha$  die Wellenzahl und  $\omega$  die Frequenz. Die Grundbewegungsgleichungen kann man somit mit den linearen Navier-Stokes Gleichungen beschreiben. Diese stellen eine Ableitung der Geschwindigkeitsparameter nach  $r$  dar:

$$v'_i + \frac{1}{r}v_i + i\alpha u_i = 0 \quad (4.3)$$

$$u''_i + \frac{1}{r}u'_i - [\alpha^2 + Re_i(i\alpha U_i - i\omega)]u_i - Re_i v_i U'_i - i\alpha Re_i p_i = 0 \quad (4.4)$$

$$v''_i + \frac{1}{r}v'_i - [\frac{1}{r^2} + \alpha^2 + Re_i(i\alpha U_i - i\omega)]v_i - Re_i p'_i = 0 \quad (4.5)$$

In den Gleichungen 4.3-4.5 werden zwei unterschiedliche Reynolds Zahlen definiert. Die erste  $Re_l = Re$  und die Zweite  $Re_g = Re \times \frac{Q}{N}$ . Für die Lösung der Gleichungen muss man folgende 7 Randbedingungen beachten:

$$r = 0 : v_l = u'_l = p'_l = 0 \quad (4.6)$$

$$r = 1 : i\omega\eta = i\alpha U_l \eta - v_l \quad (4.7)$$

$$v_l = v_g \quad (4.8)$$

$$u_l - u_g + (U'_l - U'_g)\eta = 0 \quad (4.9)$$

$$i\alpha v_l + u'_l - N(iv_g + u'_g) + (U''_l - NU''_g)\eta = 0 \quad (4.10)$$

$$p_l - \frac{2}{Re}v'_l - (p_g - \frac{2N}{Re}v'_g) + \frac{1}{We}(1 - \alpha^2)\eta = 0 \quad (4.11)$$

$$r = a : v_g = u'_g = p'_g = 0 \quad (4.12)$$

Dabei ist die Bedingung 4.6 ein Ausdruck für die achsensymmetrischen Eigenschaften, 4.7 präsentiert die kinematischen Bedingungen an der Grenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit, 4.8-4.11 drücken die Kontinuität der Geschwindigkeit und die Oberflächenspannung des Jets. 4.12 präsentiert die äußere Randbedingung, bei der die Gasgeschwindigkeit einen konstanten von Null verschiedenen Wert annimmt.

Das Geschwindigkeitsprofil eines Jets wird als achsensymmetrisch und sich in eine Richtung ausbreitend angenommen, das heißt  $U_i = U_l(r)e_z (i = l, g)$ , wobei  $U_i(r)$  die Geschwindigkeitskomponente in die Achsenrichtung ist. Die dimensionsfreie Form  $U_i(r)$  kann man folgendermaßen schreiben:

$$U_i(r) = a_i \tanh(b_i(r - 1)) + c_i \quad (4.13)$$

wobei  $a_i$ ,  $b_i$  und  $c_i (i = l, g)$  die zu bestimmende Koeffizienten der Ausbreitung sind. Die Grundgeschwindigkeiten müssen folgende Bedingungen erfüllen:

(i) Kontinuität der Geschwindigkeit und der Oberflächenspannung im Jet

$$r = 1 : U_l = U_g, \quad (4.14)$$

$$\frac{dU_l}{dr} = N \frac{dU_g}{dr}; \quad (4.15)$$

(ii) Symmetrie der Geschwindigkeit entlang der Achse

$$r = 0 : U_l = 1, \quad (4.16)$$

$$\frac{dU_l}{dr} = 0 \quad (4.17)$$

und

(iii) Gleichmäßigkeit der Geschwindigkeit an der äußeren Grenzfläche

$$r = a : U_g = \frac{U_g}{U_l}, \quad (4.18)$$

$$\frac{dU_g}{dr} = 0 \quad (4.19)$$

Hier sind die Gleichungen 4.17 und 4.19 automatisch erfüllt für große Werte von  $b_i$ . Dabei müssen zwei unbekannte Parameter ermittelt werden. Dies sind die Geschwindigkeit an der Grenzfläche  $U_s = c_l$  und die Steigung der Flüssigkeitsgeschwindigkeit an der Grenzfläche  $K = (c_l - 1)b_l$ . Dabei kann  $U_i(r)$  beschrieben werden als:

$$U_l(r) = (U_s - 1) \tanh \left[ \frac{K}{U_s - 1} (r - 1) \right] + U_s, \quad (4.20)$$

$$U_g(r) = (U_g - U_s) \tanh \left[ \frac{K}{N(U_g - U_s)} (r - 1) \right] + U_s, \quad (4.21)$$

Die Bedingungen 4.14 und 4.15 sind automatisch erfüllt und 4.16 und 4.19 sind annähernd erfüllt, weil  $\tanh(x) \approx 1$  für große Werte von  $x$  gilt. Aus den Gleichungen 4.20 und 4.21 sieht man, dass die Grundgeschwindigkeitsprofile vor allem durch die Werte  $K$  und  $U_s$  als kontrollierbare Parameter bestimmt werden.

Die Geometrie einer GDVN Düse ist ebenfalls entscheidend für die Stabilität des Jets und für die Limitierung der Parameter von Gas- und Probenfluss. Eine schematische Darstellung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten GDVN ist in der Abbildung 4.2 präsentiert. Ein Jet mit dem Radius  $D_j$  wird ausgehend von einem kegelförmigen

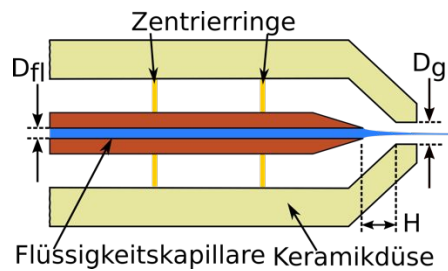


Abbildung 4.2.: Schematischer Aufbau der GDVN (nach [Bey])

Flüssigkeitsminiskus der inneren Kapillare gebildet. Für die endgültige Bildung eines stabilen Jets, wird die Probe mit einer Flussrate  $Q_l$  durch die innere Kapillare mit einem Durchmesser  $D_{fl}$  geschickt. Die benötigte Energie zum Formen und Austreiben eines Jets hängt sehr stark von einem Druckabfall  $\Delta p$  des Gasflusses entlang der inneren Flüssigkeitskapillare innerhalb der Düse und weiter durch die Kapillaröffnung  $D_g$  ab [Bey], [Si], [Lin]. Die wichtigsten geometrischen Parameter einer Düse sind somit der Durchmesser  $D_{fl}$  und  $D_g$  und der Abstand  $H$  zwischen der Spitze der inneren Kapillare und der Austrittsöffnung der äußeren Kapillare [Ace].

Für wenig viskose Flüssigkeiten unter Berücksichtigung der Düsengeometrie kann die Geschwindigkeit des Jets mit dem Radius  $R_j$  vereinfacht dargestellt werden durch [Si]:

$$v = \frac{4Q_l}{\pi R_j^2} \quad (4.22)$$

Diese Größen sind entscheidend abhängig von der Flussrate  $Q_l$  und  $\Delta p$ . Die Viskosität der Probe  $\mu$  und der Oberflächentensor  $\sigma$  spielen eine zweitrangige Rolle für alle Flüssigkeiten geringerer Viskosität. Mit Hilfe von  $R_j$  und  $v$  kann man die Weber und Reynolds Zahlen  $W_e$  und  $R_e$  neu definieren als:

$$W_e = \frac{\rho Q_l^2}{\pi^2 R_j^3 \sigma} \quad (4.23)$$

$$R_e = \frac{\rho Q_l}{\pi R_j \mu} \quad (4.24)$$

Die Zahl  $W_e$  drückt das Verhältnis zwischen der kinetischen Energie und der Oberflächenenergie durch den Oberflächentensor aus. Dabei misst  $R_e$  die Wertigkeit der Viskositätsbelastung gegen die Trägheit in der Flüssigkeitsdomäne. Somit kann man das Verhalten des Jets durch dimensionslose Größen wohl definieren. Für die Normalwerte von  $R_e$  ( $R_e \geq 10$ ) und  $W_e$  ( $W_e \geq 1$ ) sinkt die Energie enorm, so dass der Oberflächentensor und die Viskosität für weitere Betrachtungen der Jetparameter vernachlässigt werden können. Also kann man die Energie, die in einem Zeitintervall im System deponiert wurde  $E = Q_l \Delta p$  als überwiegend kinetische Energie des Jets beschreiben:

$$E = \frac{v^2 \rho Q_l}{2} \quad (4.25)$$

Dabei stellt  $R_j$  das Gleichgewicht zwischen dem angewendeten Druck und daraus resultierenden Umsetzung in die kinetische Energie des Jets dar.

Es gibt zwei Arten der Instabilität eines Jets: globale und lokale Instabilität. Eine



globale Instabilität ist gegeben, wenn ein Flüssigkeitsmeniskus nicht geformt werden kann [Mon2]. Dies geschieht bei einer Oszillation oder einem Schrumpfen des Meniskus wegen eines zu geringen  $\Delta p$  Wertes.

Es gibt drei Mechanismen der globalen Instabilität:

- Zu geringer Wert  $R$  : Oberflächentensor verbraucht zu viel der ankommenden Energie und verursacht Störungen der Emission des Jets.
- Zu kleine Werte  $\Delta p$  : Der beim fokussieren des Jets entwickelter Gasdruck verursacht die Viskositätsanspannung der Oberfläche, was die Bildung des Jets verhindert.
- Zu kleine Werte  $Q_l$  : Zirkulationswellen außerhalb des Meniskus werden in die Flüssigkeit zurückgeführt, was im Endeffekt den Jet blockt.

Die globale Stabilität des Jets wird dagegen komplett durch die Fokussierung des Probenflusses bestimmt. Dabei muss die Fokussierung des Flusses mindestens lokal stabil sein. Für eine lokale Konvektivität befindet sich der Jet in einem Tröpfchenmodus. Für eine lineare Stabilität ist der Jet stabil über seine ganze Länge. Dabei bleibt der Jetdurchmesser nur im Falle einer Flüssigkeit geringer bis mittlerer Viskosität über die ganze Länge des Jets konstant [Saz], [Fro].

Die minimale Flussrate der Probe, bei der ein Jet noch globale Stabilität entwickeln kann, wurde empirisch in den Werken von Vega et al [Veg]. beschrieben. Hier beträgt die minimale Flussrate:  $Q_{min}$  :

$$\frac{Q_{min}}{D_g} = 2.5 \left( \frac{D_K}{D_g} \right) \frac{\mu}{\rho} \quad (4.26)$$

wobei  $D_g$  das Durchmesser der Gaskapillare ist. Die minimale Distanz  $H$  der Spitze einer Flüssigkeitskapillare zu der Öffnung der äußeren Kapillare ist dabei gegeben durch:

$$\frac{H}{D_g} = 0.6 \left( \frac{D_K}{D_g} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (4.27)$$

### 4.3. Anpassung der Jetdicke an die Spotgröße des UT-3

Für eine Manipulation der Jet-Parameter bzw. eine Veränderung der Jetgeometrie zwecks Anpassung des Jet-Durchmessers an die Spotgröße des Messaufbaus muss man die Flussmechanismen, die die Bildung des Jets beeinflussen verstehen. In dieser Sektion werden diese Prozesse ausführlich diskutiert.

In den Veröffentlichungen von Ganan-Calvo [Can] wurde gezeigt, dass die kinetische Energie pro Volumeneinheit im Jet proportional zu dem Druckabfall  $\Delta p$  des begleitenden Gases (He) in der äußeren Kapillare ist:

$$\Delta p = \frac{8\rho Q_l^2}{\pi^2 D_j^4} = \frac{\rho v^2}{2} \quad (4.28)$$

Für die Lösung der Gleichung 4.28 sind umfangreiche Kenntnisse über die Druckverteilung des Gases innerhalb der Düse notwendig. Dabei muss man beachten, dass der Druck innerhalb einer Düse sich deutlich vom Druck in der Gaskapillare unterscheidet. Diese Unterschiede werden durch die Komprimierbarkeit des Gases hervorgerufen. Ein allgemeinerer Ausdruck für den Gasfluss durch eine Jetdüse kann über die Kombination der Gleichung 4.28 mit der allgemeinen Gleichung für den Gasfluss eines komprimierbaren Gases durch eine Kapillare aufgestellt werden. Für einen definierten Druck  $p$  innerhalb der Düse, kann man die Flussrate des Gases folgendermaßen beschreiben [Bey]:

$$Q_g = P_i A \sqrt{\frac{k m_g}{RT} \frac{M}{\left(1 + \frac{k-1}{2} M^2\right)^{\frac{k+1}{k-1}}}} \quad (4.29)$$

Hier ist  $A$  die Wirkungsfläche der Gaskapillare,  $R$  ist die ideale Gaskonstante,  $T$  die Temperatur,  $k = \frac{c_p}{c_v}$  der Isentropenkoeffizient des Gases und  $m_g$  die molare Gasmasse.  $M$  beschreibt hier die Mach-Zahl des Gasflusses durch die Kapillare und ist als Verhältnis zwischen Geschwindigkeit des Gases und der Schallgeschwindigkeit definiert. Die höchste Geschwindigkeit, mit der Gas durch eine Kapillare fließen kann ist dabei die Schallgeschwindigkeit. Bei dieser Geschwindigkeit ist der Fluss nahezu stockend. Für He als Begleitgas liegt der kritische Flusspunkt bei  $\frac{P_i}{P_o} \geq 2$ . Hier ist  $P_i$  der Druck innerhalb und  $P_o$  der Druck außerhalb der Düse. Wenn dieses Verhältnis kleiner als 2 ist, kann man die Mach-Zahl folgendermaßen ausdrücken [Bey]:

$$M = \left\{ \left[ \left( \frac{P_i}{P_o} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right] \frac{2}{k-1} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (4.30)$$

Hieraus folgt, dass bei stockendem Fluss  $M = 1$  sein muss. Dabei kann man mit Hilfe der Gleichung 4.29 die virtuelle Geschwindigkeit des Jets definieren:

$$\alpha = \sqrt{\frac{RT}{k m_g} \frac{\left(1 + \frac{k-1}{2} M^2\right)^{\frac{k+1}{k-1}}}{M}} \quad (4.31)$$

Für den inneren Druck in der Düse gilt dabei:

$$p_j = \alpha \rho_g \quad (4.32)$$

wobei  $\rho_g = \frac{Q_g}{V}$  das Moment des Gasflusses durch die Kapillare pro eine Volumeneinheit ist. Für einen stockenden Fluss ergibt sich aus der Gleichung 4.31 für Helium ein Wert von 1088 m/s, was ungefähr der Schallgeschwindigkeit in diesem Fall entspricht. Wenn man Gleichung 4.32 in Gleichung 4.28 einsetzt, kann man die Geschwindigkeit des Jets in einer Düse folgendermaßen ausdrücken:

$$v_j = \sqrt{\frac{2(\alpha \rho_g - P_0)}{p_l}} \quad (4.33)$$

Wenn der Druck außerhalb der Düse deutlich kleiner als der Druck innerhalb der Düse ist, kann der Ausdruck  $P_0$  vernachlässigt werden. In diesem Fall ist die Geschwindigkeit vom Jet proportional zur Wurzel aus dem Flussmoment durch die Kapillare und der Flussrate des Gases. Wenn man Gleichung 4.32 in Gleichung 4.28 einsetzt, bekommt man für den Durchmesser eines Jets [Bey]:

$$D_j = \left[ \frac{8\rho}{\pi^2(\alpha \rho_g - P_0)} \right]^{\frac{1}{4}} Q_l^{\frac{1}{2}} \quad (4.34)$$

Aus dieser Gleichung folgt, dass Gasdruck, Flussrate und Druckverhältnisse innerhalb und außerhalb der Düse einen Einfluss auf den Jetdurchmesser haben. Da die Intensität des Raman Signals bei unveränderten Probenbedingungen proportional dem bestrahlten Probenvolumen ist, erwartet man unter Berücksichtigung der Form des vom Laser bestrahlten Jetvolumens für den Fall, dass die Jetdicke kleiner als das Laserspot ist:

$$V_{probe} = \frac{\pi D_j^2}{4} D_{Laser} \quad (4.35)$$

und unter Berücksichtigung der Gleichung 4.34, dass das Raman Signal mit der Flussrate des Jets linear steigt.



## 5. Düsenpräparation und Funktionstests

In diesem Kapitel sind die Präparation und Funktionstests der für die Raman Messungen im Jet verwendeten keramikbasierten gasdynamischen virtuellen Düsen (GDVN) dargestellt.

Die in dieser Arbeit verwendeten keramikbasierten gasdynamischen virtuellen Düsen (GDVN) wurden in der AG Chapman (CFEL) entworfen [Bey]. Die äußeren Kapillaren werden von der Firma Small Precision Tools (SPT, Schweiz) produziert. Sie bestehen aus Korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und Zirkoniumdioxid ( $\text{ZrO}_2$ ). Der Innendurchmesser der Kapillare beträgt  $500\ \mu\text{m}$  und der Außendurchmesser ist  $1\ \text{mm}$ . Der Anspitzwinkel beträgt  $60\ \text{Grad}$ , was oberhalb eines minimalen Winkels von  $45\ \text{Grad}$  liegt. Der Aufbau einer GDVN ist schematisch in der Abbildung 5.1 dargestellt. Für die Gaslieferung zu der Düse wurde

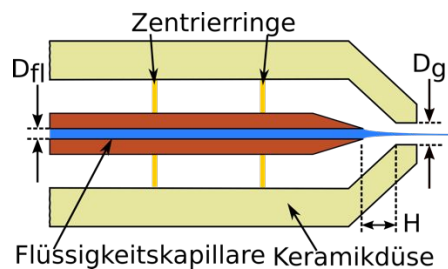


Abbildung 5.1.: Schematischer Aufbau der GDVN (nach [Bey])

in dieser Arbeit eine Kapillare mit  $75\ \mu\text{m}$  bis  $100\ \mu\text{m}$  Innendurchmesser aus Polymikro Quarzglas verwendet. Die Länge der Kapillare beträgt dabei  $1\ \text{m}$ . Für die Probenlieferung wurde ebenfalls eine Polymikro Quarzglas Kapillare mit einem Innendurchmesser von  $75\ \mu\text{m}$  und einem Außendurchmesser von  $375\ \mu\text{m}$  verwendet. Die Distanz  $H$  zwischen der Spitze innerer Kapillare und der Austrittsöffnung der äußeren Kapillare wurde zwischen  $100\ \mu\text{m}$  und  $150\ \mu\text{m}$  variiert. Der Aufbau einer kompletten Düse ist in der Abbildung 5.2 dargestellt.

Für die Herstellung einer Düse wurde die innere Flüssigkeitskapillare mit Hilfe eines nassmechanischen Polierverfahren unter einem Winkel von  $70\ \text{Grad}$  angespitzt. Für die Minimierung der Verstopfung der Düse durch Präparationsrückstände, wurden beide Ka-

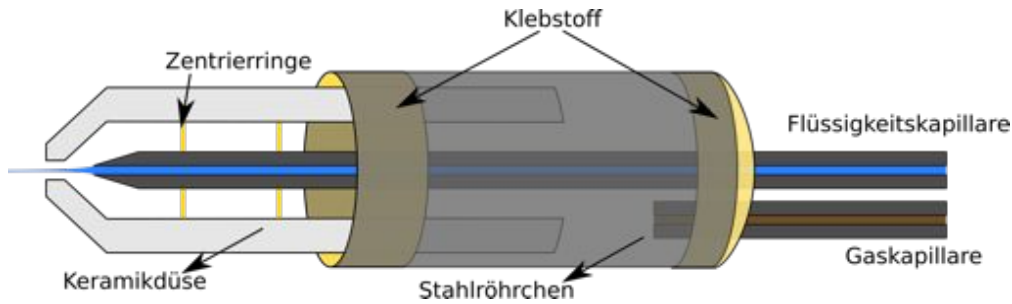


Abbildung 5.2.: Schematischer Aufbau der GDVN Düse (nach [Bie])

pillaren sorgfältig mit Aceton und Isopropanol gereinigt und mit Stickstoff getrocknet. Auf die innere Flüssigkeitskapillare wurden zwei Abstandsrings angebracht. Diese Abstandsrings haben einen inneren Durchmesser von  $350\ \mu\text{m}$  und einen Außendurchmesser von  $500\ \mu\text{m}$ . Die Ringe wurden aus einer  $100\ \mu\text{m}$  dicken Kapton Folie in einem Präzisionsverfahren mit Hilfe eines Lasers in der Firma LLT Application GmbH zugeschnitten und bereitgestellt. Die Ringe haben drei Abstandsbeine am äußeren Rand, was den Gasfluss durch die äußere Kapillare der Düse ermöglicht und dienen einer präzisen koaxialen Positionierung der inneren Kapillare innerhalb der äußeren Kapillare. Anschließend wurde die innere Kapillare vorsichtig in die äußere Kapillare geschoben und in einem Metallrohr mit einem Innendurchmesser von  $1\ \text{mm}$  und einem Außendurchmesser von  $1,58\ \text{mm}$  fixiert. Der Abstand  $H$  wurde mit Hilfe einer mikrometer-genauen xyz-Einheit eingestellt, indem man die innere Kapillare so weit in die äußere Kapillare schiebt, bis eine Reflexion der Spitze der inneren Kapillare im Lichtmikroskop erscheint. Danach wurde die Kapillare um den gewünschten Abstand zurückgezogen. Eine schematische Darstellung des Vorgangs ist in der Abbildung 5.3 dargestellt. Wenn der Abstand  $H$  eingestellt ist, wurden alle Düsenkomponenten mit einem 2-Komponenten Epoxid Kleber zusammengeklebt. Vor den Funktionstests und anschließender Verwendung muss eine fertige Düse einen Tag lang auf einer horizontalen glatten Oberfläche aushärten. Da die Keramik Düsen nicht transparent sind, muss die Geometrie mit Hilfe der Computertomographie kontrolliert werden. In der Abbildung 5.4 ist ein Größenvergleich der Einzelteile einer Düse und einer zusammengesetzten Düse mit einer Münze und eine Röntgenaufnahme der bereits zusammengesetzten Düse dargestellt. Die Bilder wurden mit einem Phoenix Nanotom 5 Instrument von General Electric Company mit einer Röntgenröhre bei  $45\ \text{keV}$  aufgenommen. Das Bild wird dabei aus 2400 Projektionen rekonstruiert in einer  $360$  Grad Rotation koaxial zur Längsachse der zylindrischen Düse. Auf dem Bild sind beide Kapillaren und die Abstandsrings deutlich zu sehen. Man kann auch den Abstand

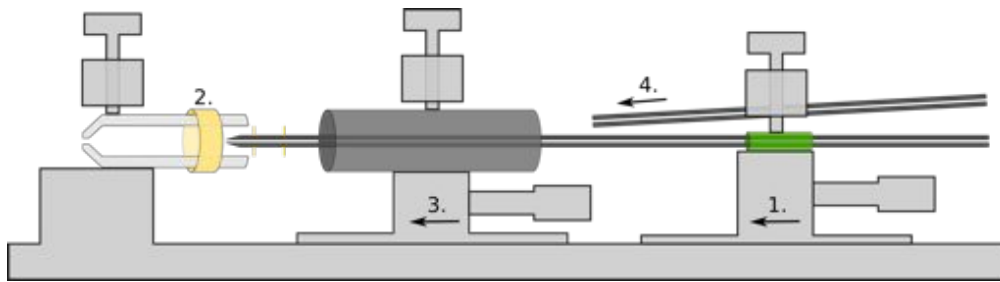
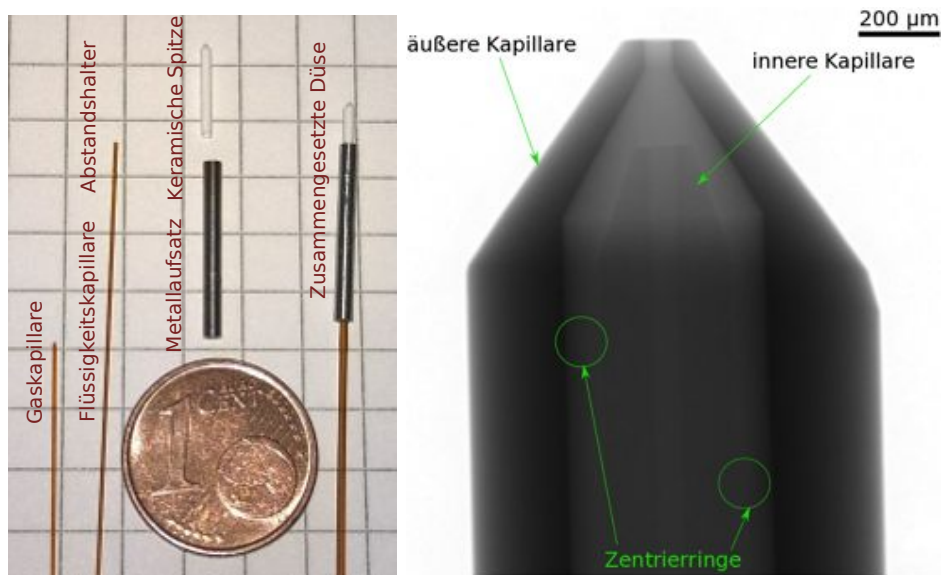


Abbildung 5.3.: Schematischer Aufbau der Präparation von GDVN. Die Arbeitsschritte bei der Zusammensetzung der Düse sind in der Reihenfolge auf dem Bild mit Zahlen gekennzeichnet. 1. Einbringen der Flüssigkeitskapillare in die äußere Kapillare. 2. Verkleben der Düse. 3. Positionierung des Metallröhrchens über den Kapillaren. (nach [Bie])



(a) Aufbau einer GDVN

(b) Röntgenaufnahme einer GDVN

Abbildung 5.4.: a) Größenverhältnis einzelner Düsenteile und einer zusammengesetzten Düse b) Röntgenaufnahme einer bereits zusammengesetzten GDVN.

$H$  aus den Aufnahmen bestimmen.

Eine ausgehärtete Düse wird anschließend in der Raman Kammer auf Funktion und Jeteigenschaften getestet. Dafür wird zuerst ein Lösungsmittel als Flüssigkeit verwendet. Mit der Variation des Gasdruckes und der Flussrate wird versucht einen stabilen Jet zu erzielen. Gut funktionierende Düsen werden anschließend mit der zu untersuchenden Probe getestet.



## 6. Messaufbau

In diesem Kapitel werden die in der Arbeit verwendeten Messmethoden und Messaufbauten detailliert beschrieben. Es werden Lasersysteme und Strahlengänge für Gleichgewichtsmessungen, sowie für dynamische pump/probe Messungen erläutert. Abschließend wird die Konstruktion und Funktionsweise der Vakuum-Raman-Kammer, die für die Raman Messungen mittels UT-3 Spektrometer im Jet entwickelt wurde, beschrieben.

### 6.1. Lasersysteme

Als Lichtquelle für die Raman Messungen wurde in dieser Arbeit ein gepulster Ti: Saphir Tsunami Laser (Model HP ps 10 W P von Specra Physics Lasers) verwendet. Die

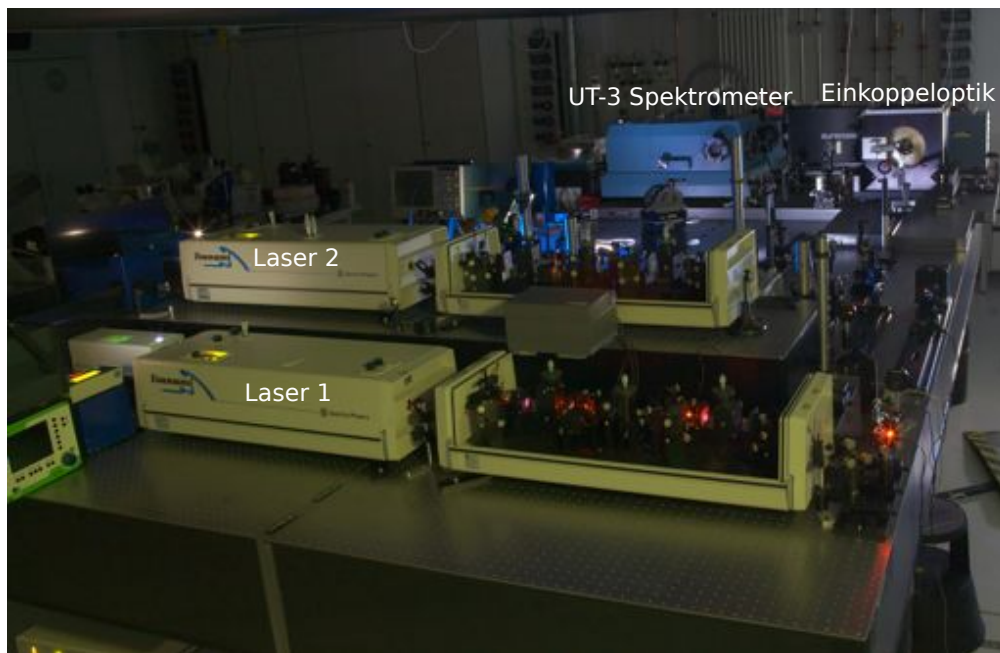


Abbildung 6.1.: Lasersystem und optischer Tisch mit Raman Messaufbau (nach[Gri])

Tsunami Einheit wurde mit einem grünen Millennia Pro Xs 10sJS Diodenlaser des glei-

chen Herstellers gepumpt. Die fundamentale Wellenlänge des Aufbaus beträgt 721,1 nm. Mit Hilfe eines Frequenzverdopplers/Verdreifachers (FHG) (Model GWU2 23-PS) kann man die  $2\omega$  und  $3\omega$  der fundamentalen Wellenlänge generieren, was die Auswahl der Wellenlängen bei den Messungen flexibel macht. Es ist auch möglich die drei generierten Laserstrahlen gleichzeitig zu verwenden. In dieser Arbeit wurden außerdem zwei identische Millennia-Tsunami Lasersysteme für unterschiedliche Raman Messungen verwendet. Ein Bild der Lasersysteme und des optischen Tisches mit dem Messaufbau ist in der Abbildung 6.1 dargestellt.

## 6.2. UT-3 Raman Spektrometer

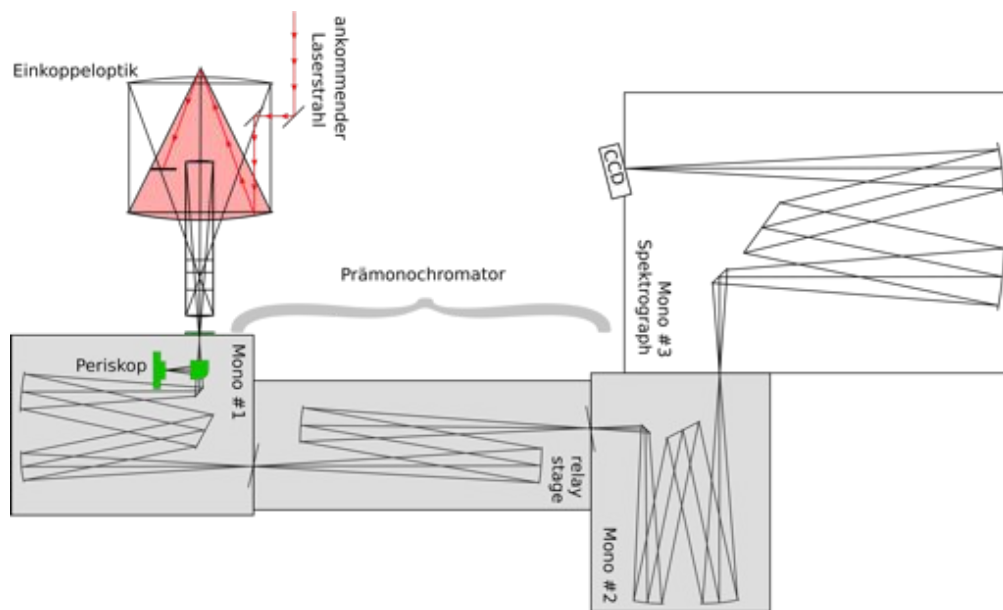


Abbildung 6.2.: Schematische Darstellung des UT-3 Raman Spektrometers (nach [Sch])

Für die Raman Messungen wurde in dieser Arbeit ein McPherson Ultimate Triple 3 (UT-3) Spektrometer [Sch] verwendet. Hier geht ein kollimierter Laserstrahl durch die Einkoppeloptik des UT-3, wo er mit der Probe im Jet interagiert. Die Größe des Fokuspunktes ist dabei von der Größe des Pinholes vor der Einkoppeloptik, Wellenlänge des Lasers und der Justagequalität des Systems abhängig. Die typische Größe eines Laserspots im Rahmen dieser Arbeit betrug  $20\ \mu\text{m}$ . Der Laserstrahl wird nach der Interaktion mit der Probe über vier axiale parabolische Spiegel gesammelt und auf die Eintrittsspalte des ersten Monochromators fokussiert. Das Spektrometer besteht aus drei Mono-

chromotoren und einer Ausrichtungseinheit. Die beiden ersten Monochromotoren sind identisch in der Konstruktion und bilden zusammen mit der Ausrichtungseinheit den Vormonochromator. Der dritte Monochromator stellt das Spektrometer dar, bestehend aus einem toroidalen und einem sphärischen Spiegel. Das Spektrum wird mit einer CCD Kamera detektiert und mit einem Computer ausgelesen und graphisch dargestellt. Eine schematische Darstellung des UT-3 Spektrometers ist in der Abbildung 6.2 präsentiert.

### 6.3. Justage der Einkoppeloptik des UT-3 Raman Spektrometers

Um eine optimale Einkopplung des Laserlichtes und dessen Fokussierung auf den Eingangsspalt des UT-3 Spektrometers zu gewährleisten, wurde die optische Achse der Einkoppeloptik in Übereinstimmung mit der optischen Achse des Spektrometers gebracht. Dafür wurde ein grüner Justagelaser optimal auf die Eintrittsspalte der Einkoppeloptik ausgerichtet, so dass sowohl der Eintrittsspalt als auch das Gitter der Monochromotoren mittig getroffen wird. Außerdem müssen die bei der Herstellung des Spektrometers

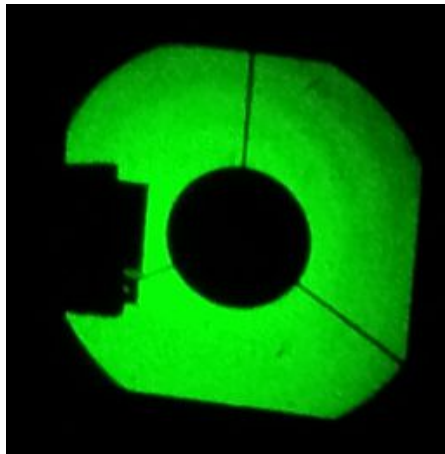


Abbildung 6.3.: Abbildung einer gut ausgeleuchteten Spider der Einkoppeloptik auf dem Gitter des ersten Monochromators. Eine gleichmäßige zentrierte Ausleuchtung des Gitters ist ein Hinweis auf eine gute Justage des Systems.

angebrachten Markierungen auf den Justagehilfen optimal getroffen werden. Von Hinten wird ein anderer, blauer Justagelaser nach dem gleichen Verfahren auf die optische Achse des Spektrometers gebracht. Liegen beide Laser auf der optischen Achse des Spektrometers, wird die Einkoppeloptik vor den ersten Monochromator auf drei xy-Einheiten

mit Mikrometerschrauben für je einen Fuß der Einkoppeloptik platziert. Die Herausforderung dabei ist, zu gewährleisten, dass die optische Achse der Einkoppeloptik mit der definierten optischen Achse des Spektrometers übereinstimmt. Hierfür wird der Justagelaser mit Hilfe eines 20x Mikroskopobjektivs auf das Nadelöhr der für die Justagezwecke an der Einkoppeloptik im Fokuspunkt angebrachten Nadel fokussiert. Der Laserstrahl geht durch die Nadelöffnungen und wird mittig auf dem Eingangsspalt des Monochromators ausgerichtet. Dabei wird die Spider der Einkoppeloptik auf das Gitter des Monochromators projiziert. Im nächsten Schritt werden die xy-Mikrometerschrauben und somit die Einkoppeloptik so bewegt, dass die Spider der Einkoppeloptik auf dem Gitter der Monochromatoren optimal ausgeleuchtet ist und das Gitter mittig trifft. Wenn dies gewährleistet ist, liegen die optischen Achsen der Einkoppeloptik und des Spektrometers übereinander. Eine gut ausgeleuchtete Spider der Einkoppeloptik auf dem Gitter des ersten Monochromators eines justierten Systems ist in der Abbildung 6.3 dargestellt.

## 6.4. Kalibrierung des UT-3 Raman Spektrometers

Für eine präzisere Auswertung der Raman Spektren, muss das UT-3 Spektrometer kalibriert werden. Dabei wurden eine Weißlichteichung und eine Frequenzeichung durchgeführt, die im folgenden Kapitel detailliert beschrieben werden.

### 6.4.1. Fensterdefinition

Nach der Justage der Einkoppeloptik stimmt deren optische Achse mit der optischen Achse des Spektrometers überein. Als nächster Schritt wurden mehrere Fenster, die durch die Positionen der Gitter der Monochromatoren zueinander definiert werden, für die Messungen mit unterschiedlichen Laserwellenlängen festgelegt. Dies wurde durch eine schrittweise Bewegung der Gitter der ersten beiden Monochromotoren über jeweilige Schrittmotoren durchgeführt. Der dritte Monochromator wird danach auf die verwendete Wellenlänge eingestellt. Es werden mehrere Fenster über den gesamten Empfindlichkeitsbereich des Spektrometers definiert, so dass die benachbarten Fenster an den Rändern einen Überlapp von 100 Pixel haben. Dies ermöglicht eine lückenlose Aufnahme der Spektren bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen. Die Feinjustage der Fenster erfolgt über das Weißlicht einer Ulbricht Kugel, wobei die Positionen der ersten beiden Monochromotoren unabhängig voneinander auf die Form und Ausleuchtung des Weißlichtes optimiert werden. Zum Schluss wird ein Weißlichtspektrum für die Korrektur der aufgenommenen Raman Spektren eine definierte Zeit lang aufgenommen.

### 6.4.2. Frequenzkalibrierung

Nach der Definition der Fenster, muss der Wellenlängenbereich jedes Fensters bestimmt werden. Dafür wurde eine Neon Kalibrierungslampe in die Einkoppeloptik gebracht und in jedem definierten Fenster das Neon Spektrum aufgenommen. Die Verteilung der wohl-definieren Neonlinien wurde im nächsten Schritt der Pixelnummer auf dem CCD Chip der UT-3 Kamera zugeordnet. Dabei entsteht eine Abhängigkeit der tatsächlichen Wellenlänge von der Position auf dem CCD Chip für jedes Fenster. Aus der linearen Regression dieses Zusammenhangs kann man den Frequenzbereich für jedes Fenster bestimmen und somit für jede Wellenlänge des Lasers den Raman Shift genau bestimmen.

### 6.5. Raman Aufbau für die Vermessung der Proben im Gleichgewichtszustand

Für die Kontrolle der Pulsbreite des Tsunami Systems wurde der fundamentale Strahl zwischen dem Tsunami und FHG Einheit mit Hilfe eines halbdurchlässigen Spiegels abgegriffen und in den Autokorrelator (APE GmbH) geführt. Der für die Messung notwendige Strahl wurde nach dem FHG mit Hilfe mehrerer Spiegel auf die optische Achse der Einkoppeloptik des UT-3 Spektrometers gebracht. Vor der Einkoppeloptik wurde ein Raumfilter für die Optimierung des Strahls platziert. Der Raumfilter besteht hier aus einer kleinen Linse ( $f = 1,5 \text{ mm}$ ), die den Strahl auf ein Pinhole fokussiert. Nach dem Pinhole wird der Strahl mit Hilfe einer großen Linse ( $f = 50 \text{ mm}$ ) aufgeweitet und kollimiert. Der kollimierte Strahl wird mit Spiegeln in die seitliche Öffnung der Einkoppeloptik geleitet und mit dem hinteren parabolischen Spiegel auf die Probe fokussiert. Zur Kontrolle des Spots wurde eine Silizium-Referenzprobe in den Fokuspunkt der Einkoppeloptik platziert und mit Hilfe eines Periskops im ersten Monochromator beobachtet. Für die Abschwächung des Strahls (z.B. für die Leistungsstudie) wurde eine Graufiltereinheit vor dem Raumfilter platziert. Für die nachfolgenden Messungen wurde der  $2\omega$  Strahl für die Generation von 425 nm, 375 nm, 450 nm Laserstrahlen benutzt. Mit dem  $3\omega$  Strahl wurden 280 nm, 325 nm, 260 nm Laserstrahlen generiert. Alle Messungen wurden bei der Raumtemperatur ( $22^\circ\text{C}$ ) und einer Raumluftfeuchtigkeit von 40 % aufgenommen. Eine schematische Darstellung des Raman Aufbaus für die Durchführung der Messungen an Proben im Gleichgewichtszustand ist in der Abbildung 6.4 dargestellt.

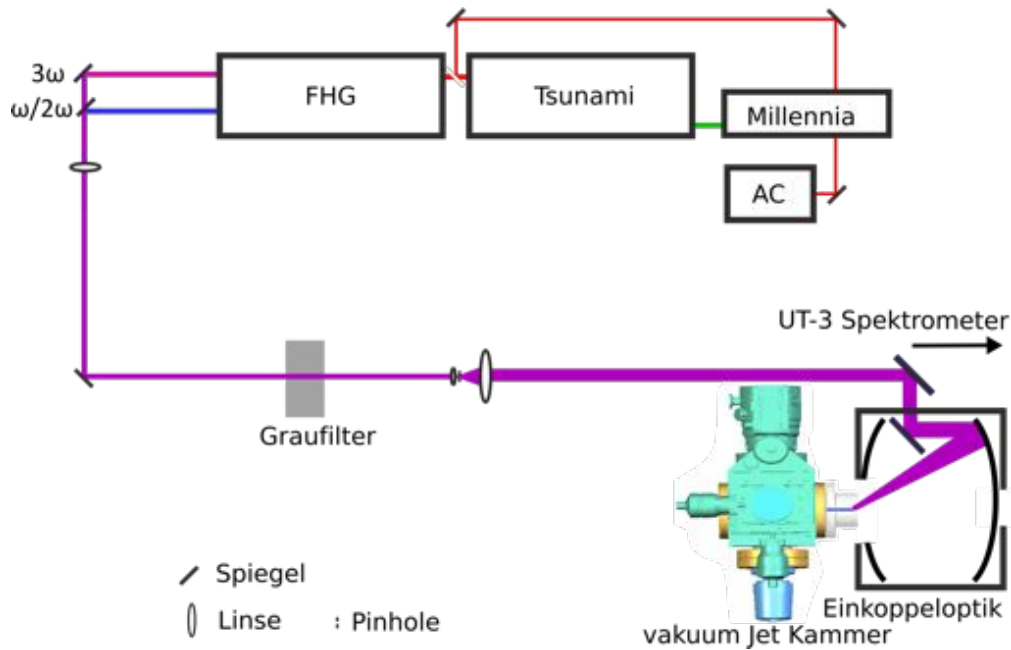


Abbildung 6.4.: Schematische Darstellung des Raman Aufbaus für die Messungen im Gleichgewichtszustand (nach [Gri], [Mah])

## 6.6. Zeitaufgelöster pump/probe Raman Aufbau

Für die Durchführung einer zeitaufgelösten Raman Messung besteht die Möglichkeit, ein einzelnes Millennia-Tsunami Lasersystem zu verwenden. Hier wird der  $3\omega$  Strahl für die Anregung der Probe und der  $2\omega$  Strahl für die Aufnahme des Spektrums verwendet. Dabei wird der  $2\omega$  Strahl über eine Delay Line geleitet und der  $3\omega$  Strahl an der Delay Line vorbeigeführt. Mit einem Raumfilter werden beide Strahlen im Anschluss kollimiert und mit Hilfe eines Strahlenteilers zusammengeführt. Der zusammengeführte Strahl wird mit einem Spiegel in die seitliche Öffnung der Einkoppeloptik geleitet und auf den Jet fokussiert. Die räumliche Überlappung der Strahlen im Fokuspunkt wird mit Hilfe des Periskops und der Beam-View-Kamera kontrolliert. Ein Vorteil dieser Variante des Messaufbaus sind immer synchronische Laserpulse. Ein Nachteil besteht darin, dass man die pump und probe Wellenlängen nicht unabhängig voneinander wählen kann, was das Experiment enorm einschränkt. Eine schematische Darstellung des zeitaufgelösten pump/probe Messaufbaus unter Verwendung eines Lasersystems ist in der Abbildung 6.5 dargestellt.

Bei den zeitaufgelösten pump/probe Raman Messungen wurden im Rahmen dieser

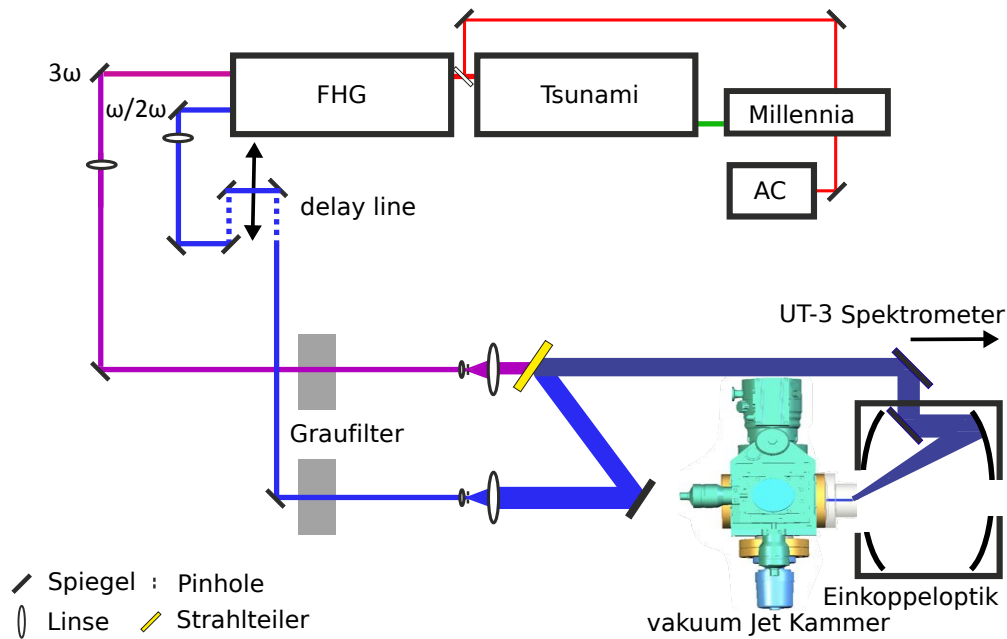


Abbildung 6.5.: Schematische Darstellung des Raman Aufbaus für die zeitaufgelöste Messungen unter Verwendung eines Lasersystem

Arbeit zwei Tsunami Laser Systeme benutzt. Als Anregungswellenlänge (pump) wurde dabei ein  $3\omega$  Strahl mit einer Wellenlänge von 283 nm (4,38 eV). Für die Aufnahme des Raman Spektrums wurde der  $2\omega$  Strahl des zweiten Tsunami Lasers bei 425 nm (2,92 eV) verwendet. Für die Kontrolle der Impulsfrequenz beider Lasereinheiten wurde ein Lok-to-Clock System (Model 3930, Spectra Physics Lasers) verwendet. Diese Einheit setzt die Impulsfrequenz des ersten Lasers als Referenz und regelt die Impulsfrequenz des zweiten Lasers nach, so dass die Repetitionsrate der beiden Pulse synchronisiert ist. Für die Erzeugung des Zeitversatzes wurde eine Delay Line der Firma Newport (GTS70) mit einer maximalen Bewegungslänge von 70 mm verwendet. Für die Kalibrierung der Abhängigkeit zwischen den Positionen der Delay-Line und dem Zeitversatz der Pulse, wurde eine Photodiode (ALPHALAS GmbH) in die Einkoppeloptik also in den fokalen Überlapp der beiden Strahlen platziert. Der zeitliche Versatz beider Laser-Pulse wurde mit Hilfe eines 20 GHz Oszilloskops (Picoscope Modell 4312, Pico Technology) bestimmt und abgebildet. Dabei fährt man die Delay Line zu einigen festgelegten Positionen und nimmt den zeitlichen Abstand zwischen den Maxima der beiden Laserpulse auf. Bei der Auswertung dieser Daten entstehen zwei Geraden: Abhängigkeit der Position des Pulses des pump Lasers von der Delay Line Position und die Abhängigkeit der Position des

probe Lasers von der Delay Line Position, die sich in einem Punkt kreuzen. Dieser Punkt ist die 0. Position der Delay Line, bei dem die beiden Laserstrahlen keinen Zeitversatz haben. Aus der linearen Regression der Kalibrierung lässt sich eine genaue Position der Delay Line für benötigte Zeitversätze bestimmen. Eine graphische Darstellung der Delay Line Kalibrierung ist in der Abbildung 6.6 präsentiert.

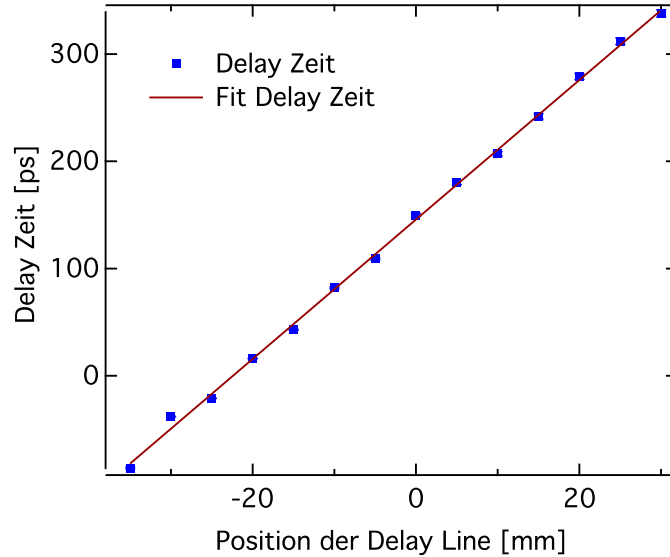


Abbildung 6.6.: Delay Line Kalibrierung. Rote Punkte stellen den zeitlichen Versatz des Pump Strahls gegenüber dem Probe Strahl in Anhängigkeit von der Delay Line Position. Die für die Messpunkte eingezeichneten Fehlerbalken sind deutlich kleiner als die Markierungen. Die braune Gerade ( $y = 145,76(\pm 1,3)\text{ps/mm} \cdot x + 6,5051(\pm 0,0639)\text{ps}$ ) ist die lineare Regression durch diese Punkte, aus der sich eine genaue Delay Line Position für festgelegte Zeitversätze bestimmen lässt.

Für die pump/probe Experimente wurde der probe Strahl über die Delay Line geleitet, wobei der pump Strahl an der Delay-Line vorbei geleitet wurde. Nach der Delay Line wurde jeder Strahl über einen Raumfilter kollimiert. Am Ende wurden beide Strahlen mit Hilfe eines halbdurchlässigen Spiegels zusammengefügt, so dass ein räumlicher Überlapp der Strahlen gewährleistet ist. Zur Kontrolle des räumlichen Überlapps der Fokuspunkte in der Einkoppeloptik wurde ein Periskop im ersten Monochromator verwendet. Der Laserstrahl wurde dafür auf eine Silizium-Referenzprobe im Fokuspunkt der Einkoppeloptik fokussiert. Eine schematische Darstellung des Raman Aufbaus für die Durchführung der zeitaufgelösten Messungen ist in der Abbildung 6.7 dargestellt.



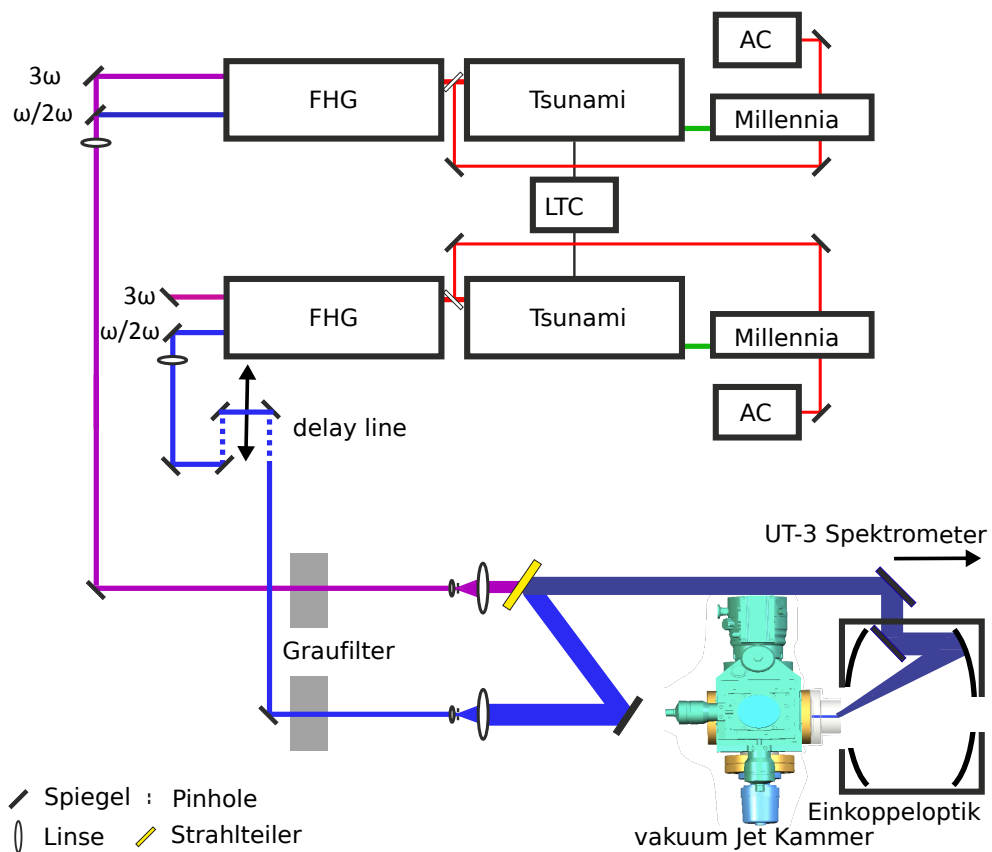


Abbildung 6.7.: Schematische Darstellung des Raman Aufbaus für die zeitaufgelöste Messungen unter Verwendung zweier Lasersysteme (nach [Gri])

## 6.7. Vakuum Jet Kammer

Zur Lieferung der Probe mittels eines Jets in die Einkoppeloptik des UT-3 wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Vakuum Kammer für die Raman Messungen mittels UT-3 Raman Spektrometer konstruiert und gebaut. Eine CAD Zeichnung der Kammer ist in der Abbildung 6.8 dargestellt. Die Kammer besteht aus einem kreuzförmigen Vakuumkörper.

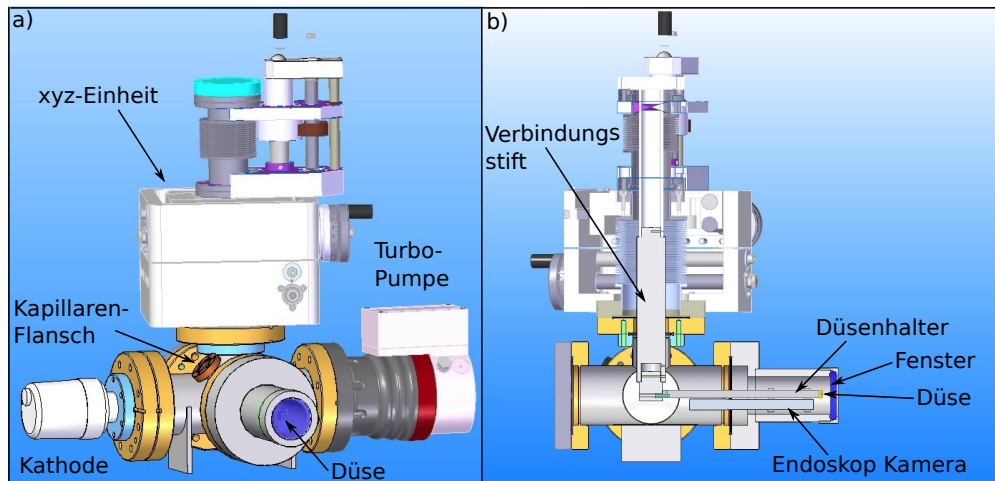


Abbildung 6.8.: CAD Zeichnung der Raman Kammer. a) 3D Ansicht der Kammer mit deren Komponenten. b) Ein Querschnitt der Kammer entlang der z-Achse mit der Darstellung der innenliegenden Komponenten.

Am linken Kreuzarm befindet sich eine Turbopumpe der Firma Pfeiffer. An der rechten Seite findet man eine Piranha Kaltkathode, die zur Überwachung des Druckes innerhalb der Kammer dient. Für die Belüftung der Kammer wurde ein T-Ventil zwischen dem rechten Kreuzarm und der Vakuumpumpe angebracht. Als Vorvakuumpumpe für die Turbopumpe wurde im Experiment eine Pumpe von Edmund eingesetzt. Damit kann ein Druck von  $1.2 \cdot 10^{-7}$  mbar innerhalb der Kammer erreicht werden. Die Pumpenkonstruktion dient gleichzeitig der Vakuumerzeugung und dem Abtransport verbrauchter Probe aus der Kammer. Oben auf der Kammer ist eine mikrometeregenaue manuelle xyz-Einheit angebracht. Diese Einheit ist über einen Metallstift starr mit der Düsenhalterung verbunden und ermöglicht somit eine genaue Justage der Düsenposition. Die Kammer steht auf einer yz-Einheit, was eine präzise Bewegung der ganzen Kammer in der Fokusebene innerhalb der Einkoppeloptik gewährleistet. Ein Bild der Kammer mit dem Probenanlieferungssystem und einer jettenden Düse ist in der Abbildung 6.9 dargestellt. Im vorderen Teil der Kammer befindet sich ein zylindrischer Adapter. Dieser Adapter

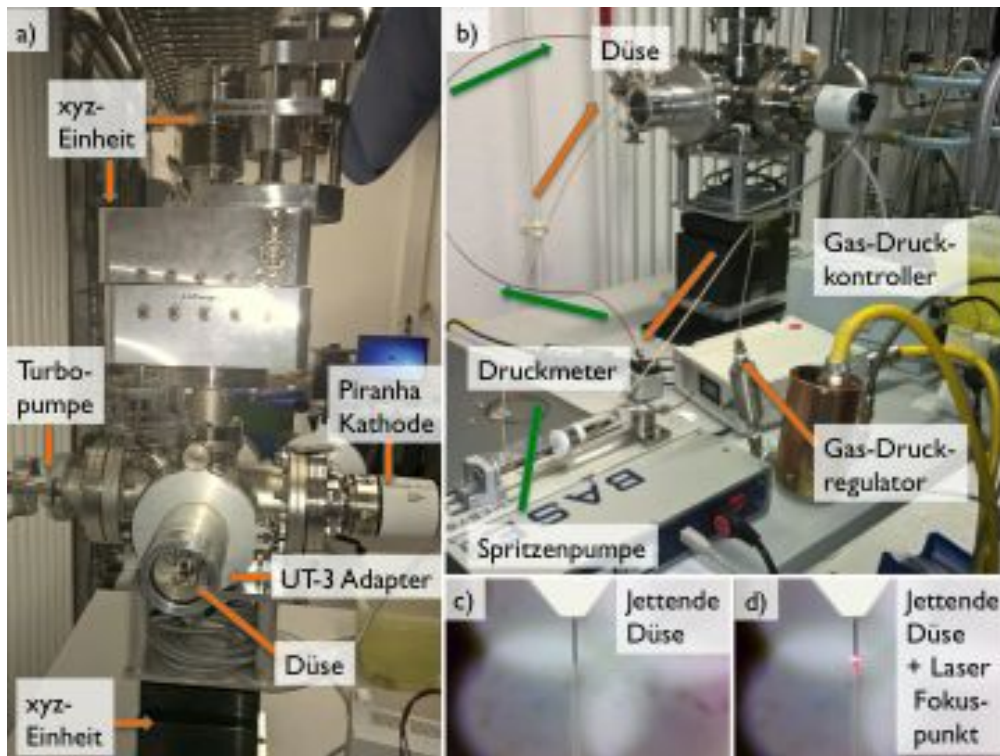


Abbildung 6.9.: a) Bild der Vakuum Raman Kammer b) Probenanlieferungssystem c) Jettende Düse aufgenommen mit der Endoskop Kamera innerhalb der Kammer d) Jettende Düse mit dem Laser Fokuspunkt in der Einkoppeloptik des UT-3 Spektrometers aufgenommen mit der Endoskop Kamera innerhalb der Kammer

passt genau in die Öffnung der Einkoppeloptik des UT-3 Spektrometers (siehe Abbildung 6.10). Am Ende des Adapters befindet sich ein Fenster aus Fused Silica Glas, um die Durchlässigkeit der Laserstrahlen eines breiten Wellenlängenbereichs zu gewährleisten. Im Abstand von 5 mm von dem Glas innerhalb der Kammer befindet sich die Düse in einer Düsenhalterung. Hinter der Düse ist eine Supereyes Endoskop Kamera angebracht. Diese Kamera verfügt über eine Auflösung von  $0,39 \text{ Pixel}/\mu\text{m}$  und ermöglicht eine optische Kontrolle der Jetstabilität während der Messung und bietet eine Hilfestellung bei der Justage der Kammer innerhalb der Einkoppeloptik. Außerdem ermöglicht die Kamera Jet Aufnahmen und eine Beurteilung der Jet Qualität bei den Funktionstests neuer Düsen. Die beiden Kapillaren, die für die Proben- und Gaslieferung zur Düse verwendet werden, sind durch eine abgedichtete Bohrung in einem Seitenflansch der Kammer ausgeführt. Die Gaskapillare geht dabei über einen Filter in den Druckregulator, wo der Gasdruck in der Kapillare und somit in der Düse kontrolliert wird. der Druckregulator ermöglicht eine Stufenlose Einstellung des Gasdruckes im Bereich von 0 psi bis 500 psi. Die Gaslieferung zum Druckregulator erfolgt über eine 100 bar Helium Gasleitung aus einer Gasflasche im Gasschrank innerhalb des Labors. Die Flüssigkeitskapillare ist ebenfalls über einen Filter mit einer Mitteldruck-Spritzenpumpe verbunden. Zwischen der Spritzenpumpe und dem Filter befindet sich ein Druckmessgerät, mit dessen Hilfe man den Flüssigkeitsdruck innerhalb der Spritze kontrollieren kann und somit einen Überdruck vermeiden kann. Der maximale Druck ist von der Art der Spritze abhängig und ist bei den hier verwendeten Glasspritzen im Bereich von 0 bar bis 25 bar. Die Flussrate der Probe und der Druck innerhalb der Spritze wird über die Software NeMeSys auf dem Laptop kontrolliert und eingestellt. Für die folgenden Messungen werden Flussraten von 10 bis  $100 \mu\text{l}/\text{min}$  verwendet. Es ist möglich mit dem vorhandenen System Flussraten von  $1 \mu\text{l}/\text{min}$  bis  $100 \mu\text{l}/\text{min}$  einzustellen. Dabei hängt der mögliche Flussratenbereich von der Art der Spritze und der Viskosität der Probe ab. Das Volumen der Glasspritze betrug 60 ml, so dass es möglich war, je nach Flussrate der Probe bis zu 24 Stunden ununterbrochen zu jetten. Eine Positionierung der Kammer innerhalb der Einkoppeloptik des UT-3 Spektrometers ist in der Abbildung 6.10 dargestellt.

Für die Messungen bei Normaldruck wurde ein Probenabtransportsystem gebaut. Dieses besteht aus einem spatenförmigen Probenfänger und einem Ableitungsrohr. Dabei trifft die Probe nach der Bestrahlung in den Fänger und wird über ein Rohr in ein Sammelreservoir abgeleitet.

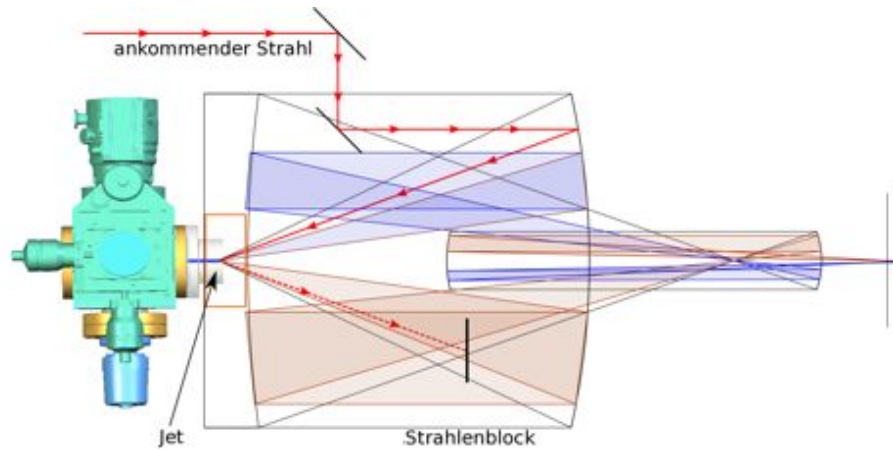


Abbildung 6.10.: Platzierung der Vakuum Kammer innerhalb der Einkoppeloptik des UT-3 Spektrometers

## 6.8. Justage der Vakuum Jet Kammer in der Einkoppeloptik des UT-3

Für die Justage der Jet Kammer im Fokuspunkt der Einkoppeloptik wird die Kammer zuerst manuell auf der optischen Schiene in die Einkoppeloptik gefahren. Mit Hilfe des Periskops innerhalb von Mono 1 werden Reflexionen des Lasers an der Glasoberfläche des vorderen Quarzglases beobachtet. Nach dem zweiten Reflex (außen- und Innenseite des Glases) wird die Kammer weitere 5 mm in die Einkoppeloptik gefahren, um die Höhe des Jets grob mit dem Fokuspunkt zu treffen. Hinterher wird die jettende Düse in die y-Richtung bewegt, bis der Jet auf der Endoskop Kamera eine maximale Ausleuchtung hat. Danach werden die fokale Richtung und die seitliche Ausrichtung der Düse nacheinander im Wechsel verändert, bis eine maximale punktuelle Ausleuchtung des Jets und gleichzeitig ein klarer Spot auf dem Jet im Periskop sichtbar ist. Nach Abschluss der Fokussierungsvorgangs wird ein Raman Spektrum aufgenommen und nach der Intensität des Spektrums feinjustiert. Im Anschluss wird die beste Position auf dem Jet (Stelle mit dem maximalen Raman Signal) ermittelt. Die Justage liefert eine typische Signaldichte von 0,5 Counts pro Sekunde pro mW. Eine Darstellung des Fokuspunktes in der BeamView Kamera des Periskops, sowie in der Endoskop Kamera auf dem Jet ist in der Abbildung 6.11 präsentiert.

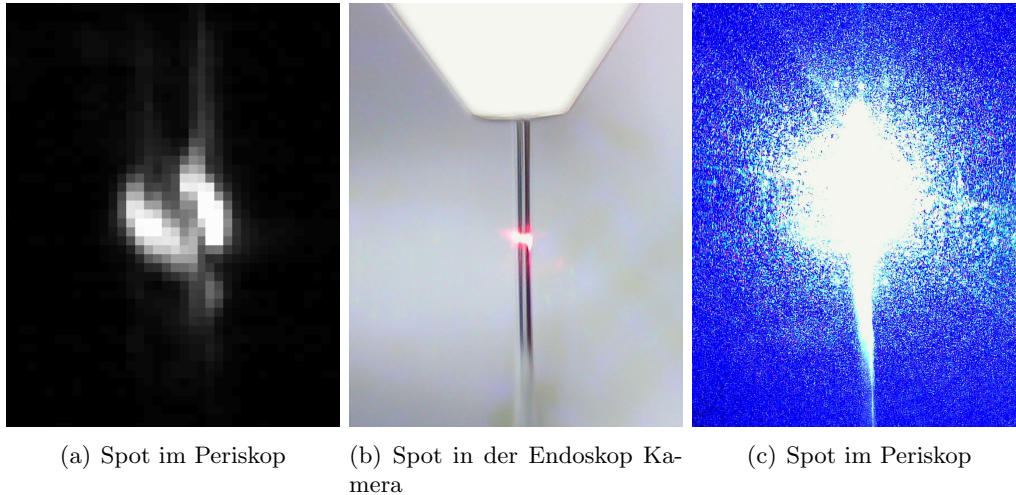
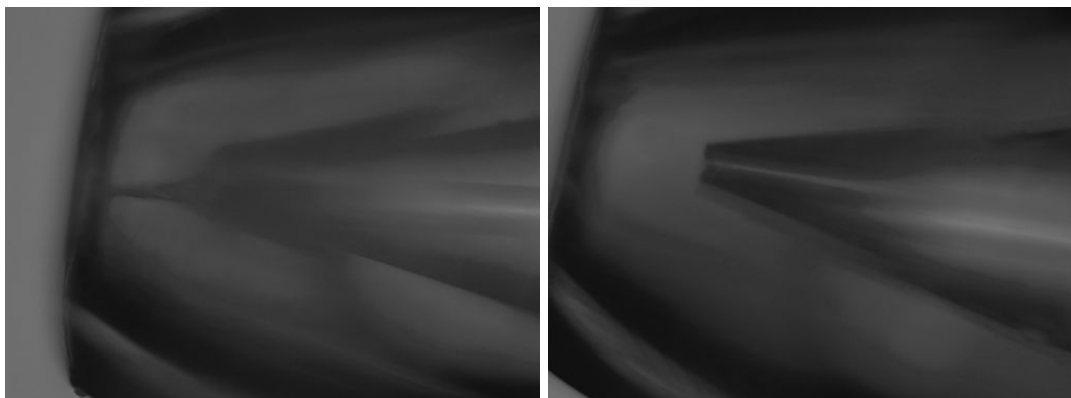


Abbildung 6.11.: a) Spot auf dem Jet abgebildet mit Hilfe einer Beam View Kamera des Endoskops in Mono 1 b) Spot auf dem Jet abgebildet mit Hilfe der Endoskop Kamera innerhalb der Kammer. c) Ausleuchtung des Jets mit dem Laser während einer Messung aufgenommen mit Endoskop Kamera innerhalb des Jets.

## 6.9. Verstopfung der Düse und Reinigungsvorgang

Aufgrund einer enormen Reaktionsfähigkeit unter Einwirkung von Luft, oxidieren die  $\text{Cu}^{\text{I}}$  Proben und setzen sich innerhalb der Düse ab. Diese Ablagerungen blockieren Probenfluss und Gasfluss durch die Düse. Aus diesem Grund musste nach jeder Spritzenfüllung und daher nach jedem Messtag die Düse ausgewechselt und gereinigt werden. Der Reinigungsvorgang wurde auf folgenden Ablauf beschränkt. Zuerst wird Lösungsmittel durch die Düse gepumpt damit größte Verunreinigungen abgetragen werden. Danach wird die Düse ausgebaut und in ein Aceton-Ultraschallbad gelegt. Während der mechanischen Reinigung mit Ultraschall, wird Aceton einige Minuten durch die beiden Kapillaren gepumpt. Danach wird Aceton durch Wasser ersetzt, um acetonunlösliche Elemente zu beseitigen. Zum Schluss wird die Düse für 24 Stunden in einem Acetonbad eingelegt und am nächsten Tag der Reinigungsvorgang mit Aceton und Wasser wiederholt. Danach wird das Lösungsmittel in der Düse angejettet, um sicher zu stellen, dass der Reinigungsvorgang erfolgreich war. Bei einem gleichmäßigen Jet mit dem Lösungsmittel ist die Düse sauber. Bei einem stockenden Jet muss der Reinigungsvorgang wiederholt werden. Eine mikroskopische Darstellung einer verstopften und einer gereinigten Glasdüse ist in der Abbildung 6.12 präsentiert. Auf dem Bild 6.12 a) ist eine Ablagerung zwi-



(a) Spot im Periskop

(b) Spot in der Endoskop Kamera

Abbildung 6.12.: a) Mikroskopische Aufnahme einer verstopften Glasdüse. Hier ist eine Ablagerung zwischen der inneren und der äußeren Kapillaren zu sehen. b) Mikroskopische Darstellung einer Glasdüse nach dem Reinigungsvorgang. Die Struktur der Düse sieht man deutlich schärfer und die Ablagerung zwischen den Kapillaren ist komplett verschwunden.

schen der inneren und der äußeren Kapillaren zu sehen. Dies blockiert den Gas- und Probenfluss durch die Düse und sorgt für eine anfangs lokale und im Endeffekt globale Instabilität des Jets. In der Abbildung 6.12 b) ist eine mikroskopische Aufnahme einer Düse nach dem Reinigungsvorgang zu sehen. Hier sieht man, dass die Struktur deutlich klarer dargestellt werden kann und die Ablagerung zwischen den beiden Kapillaren komplett verschwunden ist.

## 6.10. Probenpräparation

Für die Präparation der im Rahmen der Arbeit verwendeten Proben wurde das  $\text{CuDMEG}_{\text{qu}_2}\text{PF}_6$  Pulver in sauerstoff armer Atmosphäre in reinstem Chromasolv Plus Acetonitril ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) gelöst. Es wurden Konzentrationen von 0.1 mM, 0.5 mM, 1 mM, 2 mM und 3 mM verwendet. Die Präparation der Probe erfolgte in einer Glovebox mit 0.5 ppm Sauerstoffgehalt, um eine Oxidation der hochreaktiven Probe zu minimieren und somit das Zusetzen der Düse durch die Probe zu vermeiden. Für eine bessere Lösbarkeit der Pulverpartikel und daher eine präzisere Konzentration der Probe, wurde eine frisch angesetzte Probe über Nacht in der Glovebox angerührt. Anschließend wurde die Probe in die Spritze der Spritzenpumpe abgefüllt und in einer Flasche mit Stickstoffatmosphäre ausgeschleust.

## 6.11. Auswertung der Raman Spektren

Vor jeder Messung wurde die Leistung des Lasers vor der Einkoppeloptik mit Hilfe eines Leistungsmesskopfes LM-1 der Firma Coherent Inc gemessen. Nach jeder Messung wurde das Untergrund-Rauschen der Kamera bei Normalbedingungen im Labor aufgenommen. Jede Messung wurde vor der Auswertung auf den Untergrund und das bei der Weißlichteichung aufgenommene Weißlichtspektrum für das verwendete Fenster normiert. Danach werden Messungen auf die Aufnahmezeit und Laserleistung nach dem Ausdruck:

$$I_n = \frac{I_r - I_{BG}}{PtI_{wl}} \quad (6.1)$$

normiert. Hier ist  $I_n$  die normierte Intensität des Spektrums,  $I_r$  die Intensität der Rohdaten,  $I_{BG}$  die Intensität des Untergrundes und  $I_{wl}$  die Intensität des Weißlichtes.



## 7. Messungen im Jet

In diesem Kapitel werden Messergebnisse und Interpretationen dieser Ergebnisse vorgestellt. Am Anfang geht es um die Anpassung des Jets an die Spotgröße des UT-3 Spektrometers und Jet-Charakterisierung mittels Raman Spektroskopie. Im Weiteren werden die Vorbereitungen auf die zeitaufgelösten Messungen, Leistungs- und Konzentrationsstudie beschrieben. Im Anschluss werden die zeitaufgelösten pump/probe Raman Messungen vorgestellt und diskutiert.

### 7.1. Raman Messungen am Lösungsmittel

Für die Veranschaulichung des Bildes der Lösungsmittelpeaks im Gesamtspektrum wurde reines Lösungsmittel ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) in der Kammer bei der Flussrate von  $70 \mu\text{l}/\text{min}$  und einem Gasdruck von 100 psi angejettet und ein Raman Spektrum mit einem Laser bei einer Wellenlänge von 425 nm und 42 mW Leistung aufgenommen. Ein Raman Spektrum von Acetonitril ist in der Abbildung 7.1 dargestellt. Die Spektren wurden 900 s lang aufgenommen. Hier sieht man, dass das Lösungsmittel im aktuellen Raman Fenster drei verschiedene Peaks aufweist. Diese Peaks sind bei den Raman Verschiebungen von  $380 \text{ cm}^{-1}$ ,  $740 \text{ cm}^{-1}$  und  $918 \text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Die Positionen stimmen dabei mit den in der Veröffentlichung von Hoffmann et.al [Hof] vorgestellten Positionen der Lösungsmittelpeaks überein. Diese Peaks sind in den mit Proben aufgenommenen Spektren ebenfalls sichtbar. Das Signal des Lösungsmittelpeaks wurde im Rahmen der Arbeit als ein Referenzsignal für die Funktion der Düse und für den Reinigungszustand der Düse verwendet. Vor jeder Messreihe mit der Probe wurde dabei ein Acetonitril Spektrum aufgenommen, um eine Kontrolle über die Jetdicke und Fokuspunkt zu haben. Bei gleichen Intensitäten des Lösungsmittels waren gleiche Intensitäten des Probensignals zu erwarten.

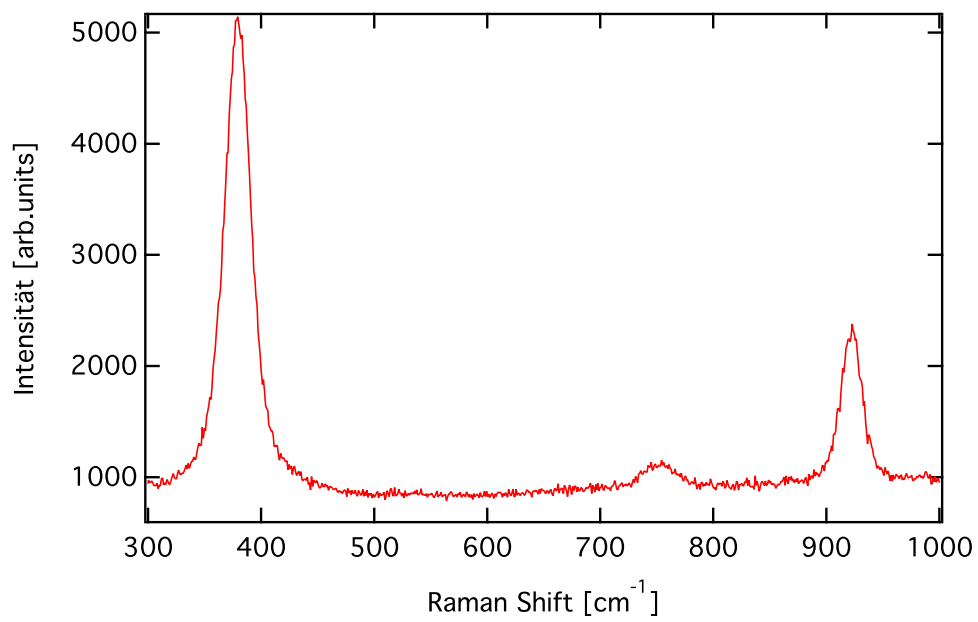


Abbildung 7.1.: Raman Spektrum von Acetonitril (CH<sub>3</sub>CN) als Lösungsmittel. Das Spektrum ist mit 450 nm Laserwellenlänge, 25 mW Leistung und 300 s Akkumulationszeit aufgenommen.

## 7.2. Abhängigkeit der Jetdicke vom Gasdruck und Flussrate der Probe

Für die Manipulationen des Jetdurchmessers mit den virtuellen gasdynamischen Keramik basierten Düsen und für die Untersuchung der Auswirkungen auf das Raman Signal wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Matrix aus unterschiedlichen Werten des Gasdrucks und verschiedenen Flussraten mit Acetonitril aufgenommen. Dabei wurden Flussraten von  $20 \mu\text{l}/\text{min}$  bis  $70 \mu\text{l}/\text{min}$  verwendet. Parallel dazu wurde der Gasdruck von 100 psi bis 300 psi variiert. Bei jeder Kombination aus Fluss und Gasdruck wurde ein Raman Spektrum bei 425 nm Laserwellenlänge und 51 mW Leistung aufgenommen. Der Zusammenhang zwischen Gasdruck und Flussrate ist in der Abbildung 7.2 dargestellt. Die Spektren wurden 900 s lang aufgenommen und jeweils 5 mal akkumuliert und gemittelt. Die x-Achse stellt hier die Veränderung des Gasdruckes und die y-Achse die

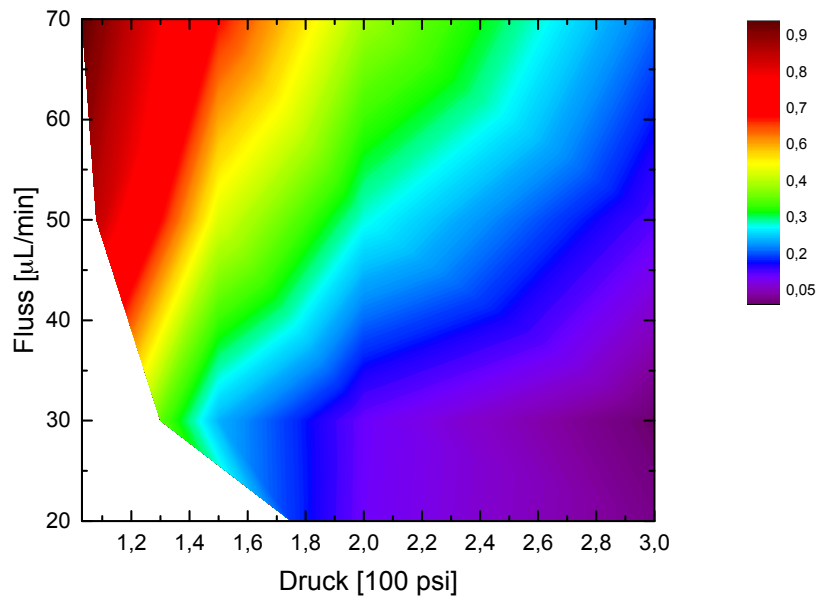
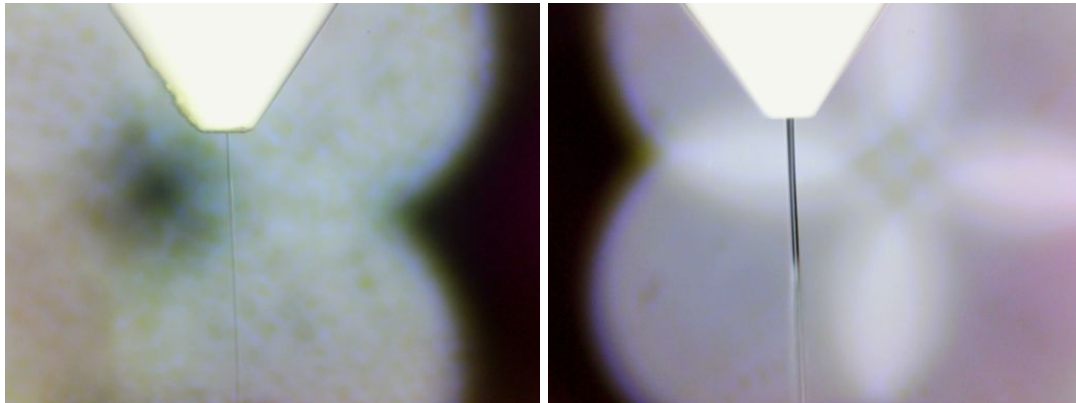


Abbildung 7.2.: Zusammenhang zwischen dem He-Gasdruck(x-Achse) und der Flussrate der Probe (y-Achse). Für diese Darstellung wurden Raman-Spektren bei jeweiligen Druck-Flussrate Kombinationen aufgenommen. Die Intensität des Acetonitril Peaks wird hier in der Farbkodierung dargestellt. Dabei bedeutet die violette Farbe wenig und die rote Farbe viel Signal.



(a) Flussrate:  $15 \mu\text{l}/\text{min}$ , Druck: 350 psi

(b) Flussrate:  $70 \mu\text{l}/\text{min}$ , Druck: 100 psi

Abbildung 7.3.: a) Dünner Jet ( $3 \mu\text{m}$  Durchmesser) mit Acetonitril bei einer Flussrate von  $15 \mu\text{l}/\text{min}$  und einem Gasdruck von 350 psi b) Dicker Jet ( $10 \mu\text{m}$  Durchmesser) bei einer Flussrate von  $70 \mu\text{l}/\text{min}$  und einem Gasdruck von 100 psi. Beide Bilder wurden mit der Endoskop Kamera innerhalb der Jet-Kammer aufgenommen.

Änderung der Flussrate dar. Die Raman Spektren wurden nach der Signalhöhe des für die Messungen spezifischen und für die Signalhöhe charakteristischen Acetonitril-Peaks bei  $320 \text{ cm}^{-1}$  ausgewertet. Die Farbskala am rechten Rand der Abbildung stellt die dazugehörigen Signalhöhen des Acetonitrilpeaks in Kontrastfarben dar. Das höchste und dabei auch das beste Signal ist hier rot und das niedrigste, also das schwächste Raman Signal ist violett dargestellt. Da das Signal mit der steigenden Flussrate und sinkendem Gasdruck höher wird, ist es ein Hinweis darauf, dass die Jetdicke sich ebenfalls erhöht. Je höher die Jetdicke ist, desto höher ist die Umsetzung der Laserleistung in den Jet. Das Raman Signal steigt dabei wegen der höheren Deponierung der Energie in die Probe. Die gesamte Überstrahlung des Jets mit dem Spot in der Einkoppeloptik sinkt hier von ca. 90 % auf 50 %, was auch in der Signalstärke zu sehen ist. Die durch die maximale Fluss/Gasdruck-Veränderung hervorgerufene Erhöhung der Jetdicke ist in der Abbildung 7.3 dargestellt. Die Bilder der Jets wurden mit der Endoskop Kamera innerhalb der Kammer aufgenommen. Bei der maximalen Optimierung des Flusses und Gasdrucks steigt das Durchmesser eines Jets von ca.  $3 \mu\text{m}$  (Abbildung 7.3 a)) auf ca.  $10 \mu\text{m}$  (Abbildung 7.3 b))

### 7.3. Abhängigkeit der Raman Spektren von der Messposition auf dem Jet

Für die Bestimmung einer optimalen Messposition auf dem Jet mit dem höchsten Raman-Signal, wurden im Rahmen dieser Arbeit Raman Spektren des Lösungsmittels mit Fokussierung auf vier verschiedene Stellen auf dem Jet aufgenommen. Die Positionen der Fokuspunkte auf dem Jet sind in der Abbildung 7.4 dargestellt. Die Flussrate des Lösungsmittels betrug dabei  $70 \mu\text{l}/\text{min}$  und der Gasdruck lag bei 100 psi. Das Bild wurde mit der Endoskop Kamera innerhalb der Jet-Kammer aufgenommen. Die äußeren Positionen

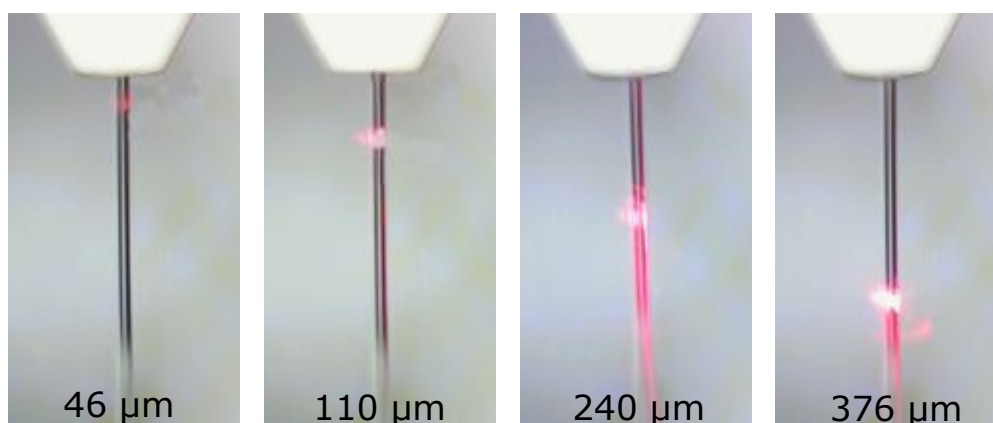
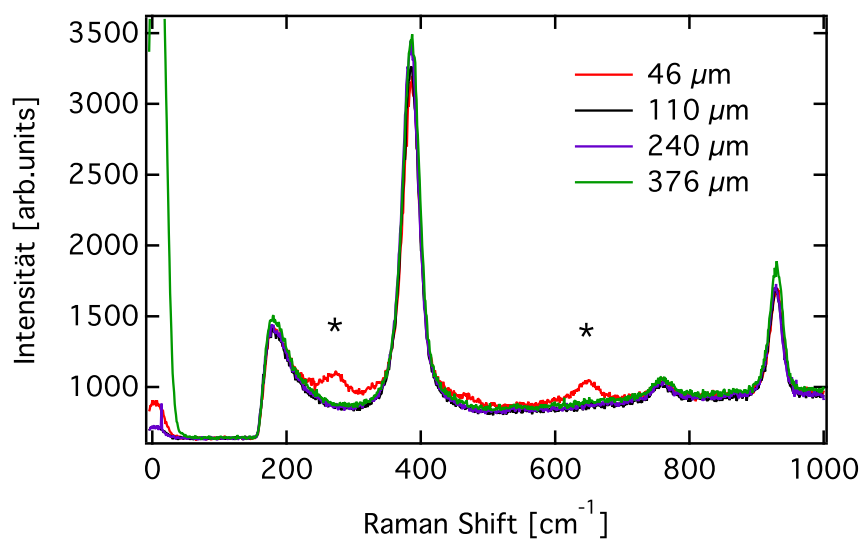
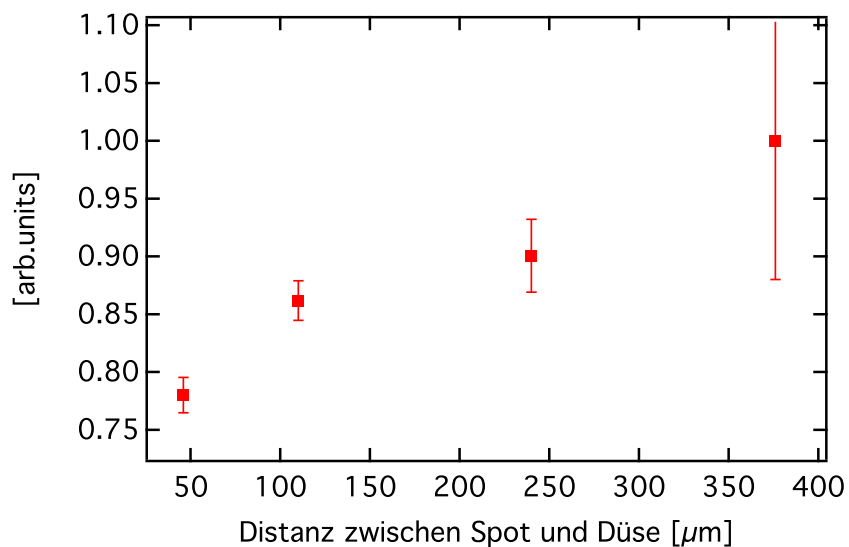


Abbildung 7.4.: Spotpositionen auf dem Jet, bei denen die Raman Spektren (siehe Abbildung 7.5) aufgenommen wurden. Die Aufnahmen wurden mit der Endoskop Kamera innerhalb der Jet-Kammer gemacht.

wurden jeweils nahe der Düse und nahe des Rayleigh-Punktes gewählt. Die zwei weiteren Positionen liegen zwischen den beiden Punkten. Der Abstand dieser vier Messpunkte von der Düse beträgt  $46 \mu\text{m}$ ,  $110 \mu\text{m}$ ,  $240 \mu\text{m}$  und  $376 \mu\text{m}$ . Die Raman Spektren für die jeweilige Messposition sind in der Abbildung 7.5 dargestellt. Alle Messungen wurden mit einer Laserwellenlänge von 425 nm und bei einer Laserleistung von 70 mW jeweils 900 s lang mit 5 Akkumulationen aufgenommen und gemittelt. Die Auswertung der Intensität des Acetonitril Peaks in Abhängigkeit von der Position auf dem Jet ist in der Abbildung 7.5 b) zu sehen. Die Fehlerbalken entstehen dabei aus der Abweichung vieler Akkumulationen voneinander. Dies stellt den höchsten Fehler bei immer größer werdendem Messabstand von der Düse dar und dient zusätzlich der Beurteilung der Stabilität des Jets. Hier steigt die Intensität des Peaks mit der zunehmender Entfernung von der Düse. Nahe des Rayleigh-Punktes steigt der Peak des Streulichtes enorm, was auf die



(a) Raman Messungen bei unterschiedlichen Positionen auf dem Jet



(b) Intensität des ersten Acetonitril Peaks

Abbildung 7.5.: Raman Messungen bei unterschiedlichen Spotpositionen auf dem Jet an Acetonitril a) Raman Spektren bei verschiedenen Positionen auf dem Jet. Bei den Messungen in der Nähe der Düse ( $46 \mu\text{m}$ ) wachsen zusätzliche Peaks aus dem Untergrund (\*). Diese sind bei  $295 \text{ cm}^{-1}$  und  $620 \text{ cm}^{-1}$  Raman Shift zu sehen. Bei einer großen Entfernung von der Düse wächst der Streupeak b) Intensität des ersten Acetonitril Peaks in Abhängigkeit von der Position auf dem Jet. Das Signal steigt mit dem größer werdenden Abstand, bis die Instabilität des Jets eintritt.

zunehmende Tröpfchenbildung und daher eine Raman-Streuung kegelförmig in alle Richtungen zurückzuführen ist. Nahe der Düse wachsen zwei weitere Peaks bei  $295\text{ cm}^{-1}$  und  $620\text{ cm}^{-1}$  aus dem Untergrund. Dies ist ein Signal, das von der keramischen Düse kommt. Da diese Peakpositionen mit den Peakpositionen der  $\text{Cu}^{\text{I}}$  Probe teilweise übereinstimmen ist die Position auf dem Jet so zu wählen, dass die Peaks des Düsenmaterials im Spektrum nicht auftauchen. Die Steigung des Signals mit der Entfernung von der Düse kann man mit einem Effekt der leichten Aufweitung des Jets nach unten und somit einer höheren Leistungsdeponierung in den Jet erklären.

Als eine optimale Position in Berücksichtigung der Signalintensität und gleichzeitig der Streulicht Minimierung und Vermeidung des Düsen Signals wurden im Rahmen dieser Arbeit alle Spektren in einem  $100\text{-}200\text{ }\mu\text{m}$  Abstand von der Düse aufgenommen.

## 7.4. Abhängigkeit der Raman Spektren von der Flussrate der Probe

Da die Flussrate der Probe die größte Auswirkung auf den Durchmesser eines Jets hat (siehe Kapitel 4.3), wurde im Rahmen dieser Arbeit Raman Spektren bei unterschiedlichen Flussraten mit  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{DMEGqu}$  als Probe aufgenommen mit einer Konzentration von  $2\text{ mM}$ . Dafür wurden Flussraten von  $15\text{ }\mu\text{l}/\text{min}$ ,  $20\text{ }\mu\text{l}/\text{min}$ ,  $30\text{ }\mu\text{l}/\text{min}$ ,  $50\text{ }\mu\text{l}/\text{min}$ ,  $70\text{ }\mu\text{l}/\text{min}$  und  $100\text{ }\mu\text{l}/\text{min}$  über die Spritzenpumpe eingestellt. Der Druck wurde konstant gehalten und betrug  $150\text{ psi}$ . Der Laser wurde auf  $425\text{ nm}$  Wellenlänge und  $72\text{ mW}$  Leistung eingestellt. Die dabei aufgenommenen Raman Spektren sind in der Abbildung 7.6 dargestellt. Die Integrationszeit der Spektren betrug  $300\text{ s}$ . Hier sieht man, dass die Signalstärke mit steigender Flussrate zunimmt. Das Probensignal wird auch deutlicher mit wachsender Flussrate, so dass bei  $70\text{ }\mu\text{l}/\text{min}$  und  $100\text{ }\mu\text{l}/\text{min}$  ein deutlich auswertbares Probensignal beobachtet werden konnte. Dabei ist  $100\text{ }\mu\text{l}/\text{min}$  die höchste Flussrate, die mit der vorhandenen Probe und Spritzenpumpe realisiert werden konnte. Bei  $15\text{ }\mu\text{l}/\text{min}$  wächst das Signal des Streulichtes aus dem Untergrund, was auf eine Tröpfchenbildung schließen lässt. Dies limitiert die Wahl der Flussrate nach unten. In der Abbildung 7.6 b) ist die Auswertung der Peakverhältnisse dargestellt. Dabei wurde zuerst das Verhältnis des Acetonitril Peaks und des ersten Probenpeaks (einer  $\text{Cu} - \text{N}_{\text{qu}}$  Schwingung) zueinander mit roten Punkten dargestellt. Die rote Linie ist ein linearer Fit durch diese Punkte. Zu sehen ist hier ein konstanter Verlauf, was darauf schließen lässt, dass die unterschiedlichen Flussraten keinen Einfluss auf das Raman Signal der Probe haben. Diese Aussage wird auch in der Auswertung der Peakverhältnisse des ersten Probenpeaks ( $\text{Cu} - \text{N}_{\text{qu}}$ ) zu dem zweiten Probenpeak ( $\text{Cu} - \text{N}_{\text{gua}} + \text{Cu} - \text{N}_{\text{qu}}$  Schwingung)

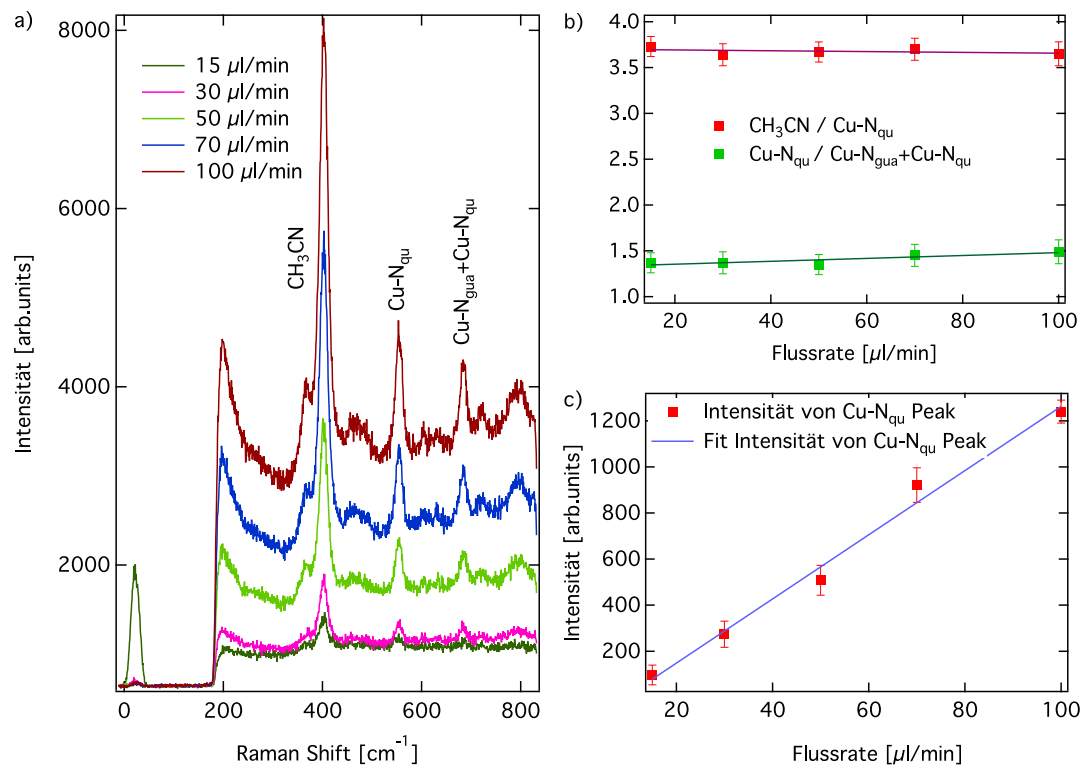


Abbildung 7.6.: Abhängigkeit des Raman Signals von der Flussrate der Probe. a) Raman Spektren bei unterschiedlichen Flussraten. Hierfür wurden Flussraten von 15  $\mu\text{l}/\text{min}$ , 20  $\mu\text{l}/\text{min}$ , 30  $\mu\text{l}/\text{min}$ , 50  $\mu\text{l}/\text{min}$ , 70  $\mu\text{l}/\text{min}$  und 100  $\mu\text{l}/\text{min}$  verwendet. b) Verhältnis des Acetonitril Peaks und des ersten Probenpeaks (rot) mit dem linearen Fit durch die Punkte, Peakverhältnisse des ersten Probenpeaks und des zweiten Probenpeaks ( $\text{Cu-N}_{\text{gua}} + \text{Cu-N}_{\text{qu}}$  Schwingung) (grün) mit dem dazugehörigen linearen Fit. c) Absolute Intensitäten des ersten Probenpeaks in Abhängigkeit von der Flussrate mit dem dazugehörigen linearem Fit.



unterstützt. Diese sind in der Abbildung 7.6 b) als grüne Punkte mit einer grünen Linie als linearer Fit über diese Punkte dargestellt. Diese Verhältnisse sind ebenfalls konstant. In der Abbildung 7.6 c) sind die absoluten Intensitäten des ersten Probenpeaks in Abhängigkeit von der Flussrate dargestellt. Dabei sieht man, dass die Intensität mit der Flussrate linear steigt. Dieses Verhalten ist wie im Kapitel 4.3 bereits erläutert wurde, zu erwarten und bestätigt, dass das Jetdurchmesser im vorhandenen Experiment mit der Manipulation der Flussrate beeinflusst und eingestellt werden kann.

## 7.5. Abhängigkeit der Raman Spektren von der Konzentration der Probe

Ein großes Problem bei der Aufnahme der Raman Spektren im Jet stellt die enorme Größe des Acetonitril Peaks im Verhältnis zu den Probenpeaks dar. Während der CCD-Chip wegen einem hohen Signal des Acetonitril-Peaks sättigt, sind die Probenpeaks noch zu niedrig und nicht deutlich genug ausgeprägt für weitere Auswertungen. Für die Verbesserung der Verhältnisse des Acetonitril-Peaks und der Probenpeaks zueinander wurde im Rahmen dieser Arbeit die Konzentration der Probe verändert und Raman Spektren in Abhängigkeit von der Konzentration aufgenommen. Dabei wurden die Konzentrationen einer  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{DMEGqu}$  Probe von 0,1 mM, 0,5 mM, 1 mM, 2 mM und 3 mM gewählt. Konzentrationen, die höher als 3 mM sind, sind nicht möglich, da eine so hoch konzentrierte Probe die Kapillaren der Düse schnell verstopft und der Jet daher eine globale oder lokale Instabilität aufweist. Der Laser wurde für die Messungen auf 425 nm Wellenlänge und 72 mW Leistung eingestellt. Die Flussrate des Jets betrug hier  $70 \mu\text{l}/\text{min}$  und der Gasdruck lag bei 150 psi. Die Raman Spektren für unterschiedliche Probenkonzentrationen sind in der Abbildung 7.7 dargestellt. Jede Messung wurde 300 s lang aufgenommen. Die Abbildung 7.7 b) zeigt die ausgewerteten Verhältnisse zwischen dem Acetonitril Peak und dem ersten Probenpeak (rote Punkte) und das Verhältnis zwischen den beiden Probenpeaks zueinander (grüne Punkte). Die jeweiligen linearen Fits sind ebenfalls in der Abbildung zu sehen. Hier sieht man, dass das Verhältnis zwischen den beiden Probenpeaks konstant bleibt, was ein Beweis für eine intakte Probe mit unterschiedlichen Konzentrationen ist. Das Signal wird dabei nicht durch die Änderung der Konzentration beeinflusst. Das Verhältnis des ersten Probenpeaks ( $\text{Cu} - \text{N}_{\text{qu}}$ ) zu dem Acetonitril Peak steigt linear mit der wachsenden Konzentration der Probe an. Aus der linearen Regression dieses Verhaltens kann man in späteren Versuchen die Konzentration der verwendeten Probe genau bestimmen. In der Abbildung 7.7 c) sieht man, dass die absolute Intensität des ersten Probenpeaks mit der Konzentration linear steigt. Mit der

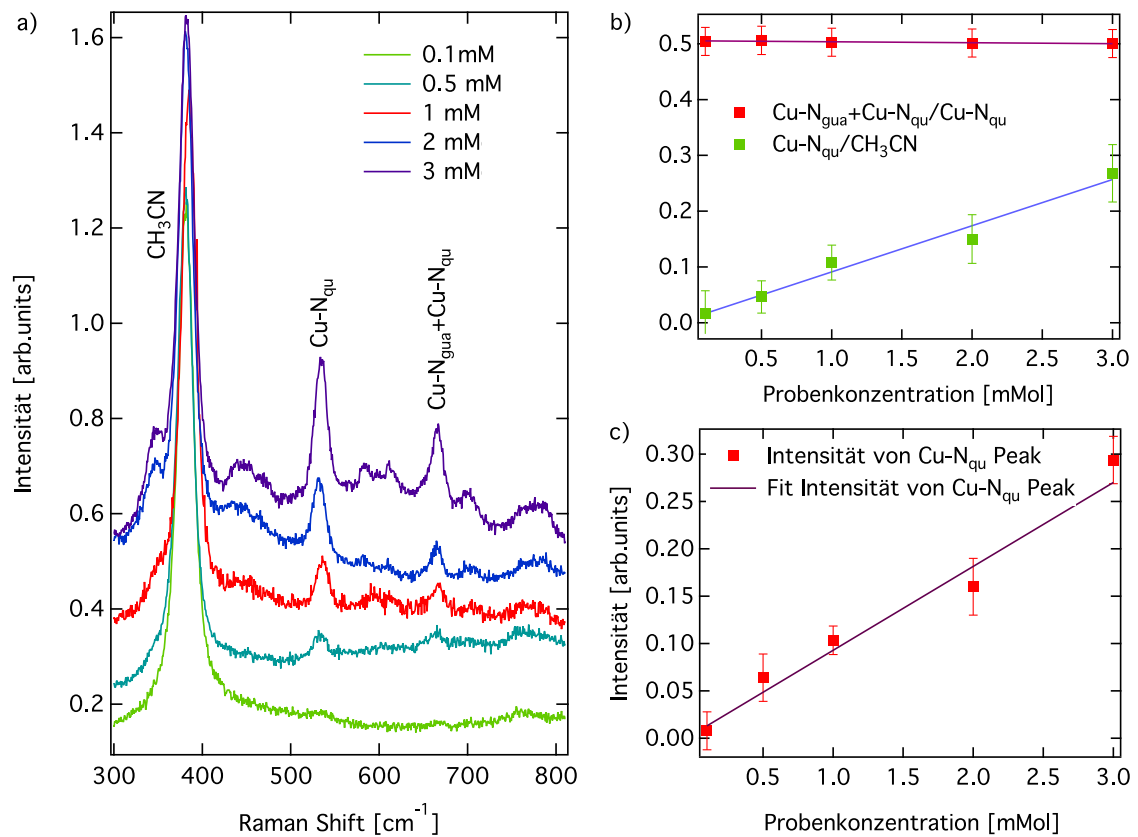


Abbildung 7.7.: Abhängigkeit des Raman Signals von der Konzentration der Probe. a) Raman Spektren bei unterschiedlichen Probenkonzentrationen. Hierfür wurden Probenkonzentrationen von 0,1 mM, 0,5 mM, 1 mM, 2 mM und 3 mM verwendet. b) Verhältnis des Acetonitril Peaks zu dem ersten Probenpeak ( $\text{Cu-N}_{\text{qu}}$ ) (rot) mit dem linearen Fit durch die Punkte (rote Linie), Peakverhältnisse des ersten Probenpeaks ( $\text{Cu-N}_{\text{qu}}$ ) und des zweiten Probenpeaks ( $\text{Cu-N}_{\text{gua}} + \text{Cu-N}_{\text{qu}}$  Schwingung) (grün) zueinander mit dem dazugehörigen linearen Fit (blaue Linie). c) Absolute Intensitäten des ersten Probenpeaks ( $\text{Cu-N}_{\text{qu}}$ ) (rote Punkte) in Abhängigkeit von der Flussrate mit dem dazugehörigen linearem Fit (braune Linie).

Veränderung der Probenkonzentration ist uns abschließend die Manipulation der Peakverhältnisse zwischen dem Lösungsmittelpeak und den Probenpeaks gelungen, so dass bei 2 mM und 3 mM Probenkonzentration die Probensignale sich deutlich ausbilden, bevor der CCD Chip wegen der hohen Intensität des Lösungsmittelpeaks sättigt. Dies ist eine enorme Verbesserung der Messbedingungen. Für einen besseren Düsenbetrieb und um zu vermeiden, dass die Düsen von der Probe verstopft werden, wurde für alle weiteren Messungen eine Probenkonzentration von 2 mM gewählt. Diese immer noch deutlich geringere Konzentration als die Konzentration, die für die Messungen in Küvetten verwendet wurde, ermöglicht Raman Aufnahmen biologischer Proben, die nicht in hohen Konzentrationen hergestellt werden können bzw. in hohen Konzentrationen instabil sind.

## 7.6. Abhängigkeit der Raman Spektren von der Laserleistung

Für die Untersuchung der Auswirkungen der Laserleistung auf die Cu<sup>I</sup>DMEG<sub>qu</sub> Probe im Jet wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Leistungsstudie aufgenommen. Dafür wurde die Leistung des Lasers mit Hilfe von Graufilterkombinationen variiert und ein Raman Spektrum bei jeweiliger Leistung aufgenommen. Dafür wurden Leistungen von 4.9 mW bis 72 mW als höchst mögliche Leistung, die mit vorhandenem Lasersystem bei der gewählten Wellenlänge von 425 nm erreichbar ist, gewählt. Die Probenkonzentration betrug 2 mM und die Flussrate im Jet lag bei 70  $\mu\text{l}/\text{min}$  bei einem Gasdruck von 150 psi. Die Spektren wurden 300 s lang aufgenommen. In der Abbildung 7.8 sind die Raman Spektren der Leistungsstudie dargestellt. Hier ist zu sehen, dass das Raman Signal mit der Laserleistung steigt und es keine Sättigungseffekte auftreten, die bei dem Auftritt von Einbrenneffekten oder einer sonstigen Probendegeneration zu erwarten wären. Die Auswertung der Verhältnisse der Peakintensitäten des Acetonitril Peaks und des ersten Probenpeaks (Cu – N<sub>qu</sub>) zueinander ist in der Abbildung 7.8 b) dargestellt. Bei einer intakten Probe müssen die Verhältnisse der Peakintensitäten zueinander konstant bleiben. Dies ist im Bild anhand des Verhältnisses der Intensitäten des Lösungsmittelpeaks zu dem ersten Probenpeak (rote Punkte), sowohl am Verhältnis der beiden Probenpeaks zueinander (grüne Punkte) und deren linearen Fits deutlich erkennbar. In der Abbildung 7.8 c), in der absolute Intensitäten des ersten Probenpeaks in Abhängigkeit der unterschiedlichen Laserleistungen dargestellt sind, ist zu sehen, dass die absolute Intensität des ersten Probenpeaks linear mit der Laserleistung steigt, was ein weiterer Beweis dafür ist, dass die Probe keine Schäden durch die Laserleistung in diesem Bereich nimmt. Diese Tatsache ermöglicht uns die Verwendung einer vollen Laserleistung für die Raman Messungen im Jet, was die Signalqualität für einzelne Messungen enorm ver-

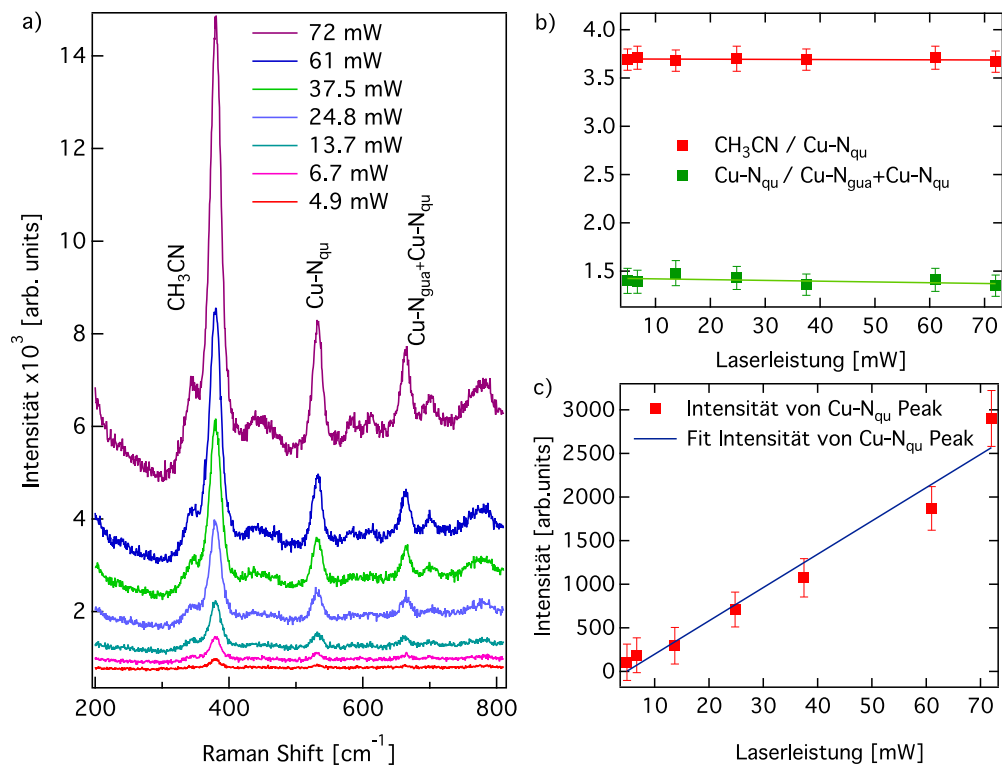


Abbildung 7.8.: Abhängigkeit des Raman Signals von der Laserleistung. a) Raman Spektren bei unterschiedlichen Laserleistungen. Hierfür wurden Laserleistungen von 4,9 mW bis 72 mW verwendet. b) Verhältnis des Acetonitril Peaks zu dem ersten Probenpeak (Cu – N<sub>qu</sub>) (rot) mit dem linearen Fit durch die Punkte (rote Linie), Peakverhältnisse des ersten Probenpeaks (Cu – N<sub>qu</sub>) und des zweiten Probenpeaks (Cu – N<sub>gua</sub> + Cu – N<sub>qu</sub> Schwingung) (grün) zueinander mit dem dazugehörigen linearen Fit (grüne Linie). c) Absolute Intensitäten des ersten Probenpeaks (Cu – N<sub>qu</sub>) in Abhängigkeit von der Flussrate (rote Punkte) mit dem dazugehörigen linearen Fit (blaue Linie).

bessert. Außerdem ermöglicht die Verwendung einer höheren Laserleistung eine kürzere Aufnahmezeit für die Raman Spektren, was eine enorme Verbesserung für die Experimente mit nur kurzlebigen biologischen Proben darstellt. Bei solchen Experimenten ist es sehr wichtig, viel Signal und somit viel Information über die Probe innerhalb eines kurzen Zeitraumes zu erreichen, was früher in der Küvette nicht möglich war.

## 7.7. Vergleich der Raman Messungen im Jet mit den Raman Messungen in der Küvette

Mit der Erhöhung des Jetdurchmessers und Verbesserung des Raman Signals der Probe, wurde ein Raman Signal erzielt, das deutlich besser als das Signal bei den Messungen mit den konventionellen Methoden in der Küvette beobachtet wurde. Der Vergleich zwischen einer typischen Raman Messung an Cu<sup>I</sup>DMEGqu in der Küvette und im Jet ist in der Abbildung 7.9 dargestellt. Für die bessere Vergleichbarkeit wurden beide Spektren auf die verwendeten Laserleistungen, Integrationszeiten, bestrahltes Probenvolumen und verwendete Probenkonzentrationen normiert. Die dafür verwendeten Parameter sind in der Tabelle 7.7 zusammengefasst.

Parameter	Küvette	Jet
Counts	3000	5000
Laserleistung	19 mW	72 mW
Integrationszeit	900 s	180 s
Leistungsdeposition	100 %	50 %
Probenkonzentration	10 mM	2 mM

Tabelle 7.1.: Vergleich der Messparameter in der Küvette und im Jet

Das Ergebnis davon ist, dass die im Jet aufgenommenen Spektren der Kupfer-Probe eine 27-fach höhere Intensität als die in einer Küvette aufgenommenen Spektren haben. Die Peakformationen sind im Jet viel deutlicher und schärfer, was die Auswertbarkeit der Spektren deutlich verbessert. Eine Verbesserung der Spektralaufösung im Jet wird durch das geringe Durchmesser von ca. 10  $\mu\text{m}$  ermöglicht. Die 6-fach vergrößerte Abbildung in dem Eintrittspalt des ersten Monochromators beträgt demzufolge ca. 60  $\mu\text{m}$ , was deutlich kleiner als die Abbildung der Küvette (ca. 120  $\mu\text{m}$ ) im Spalt ist. Der Untergrund ist in den Messungen am Jet auch deutlich gerader. Der ungerade Untergrund bei den Küvettenmessungen ist durch die Überlagerung des Raman Signals der Probe mit dem Raman Signal der Glaswand wegen einem direkten Kontakt zwischen der Probe und der Glaswand der Küvette zu erklären. Beim Jet in der Kammer ist das Glasfenster durch

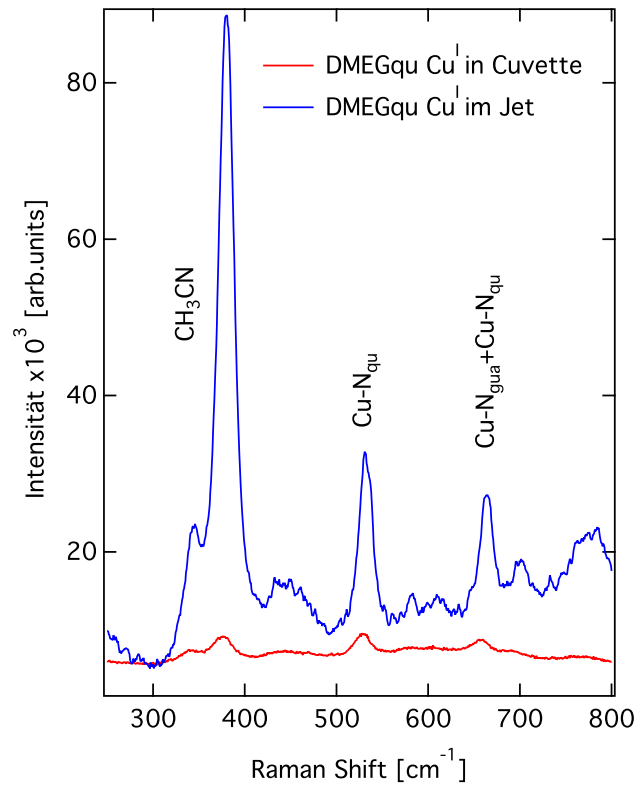


Abbildung 7.9.: Vergleich einer Raman Messung an Cu<sup>I</sup>DMEGqu in der Küvette (rote Linie) mit den Messungen an der gleichen Probe im Jet (blaue Linie). Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden beide Messungen auf die Leistung, Integrationszeit, Probenvolumen und Probenkonzentration normiert. Das Raman Signal der Messungen im Jet ist somit 27-fach besser als in der Küvette

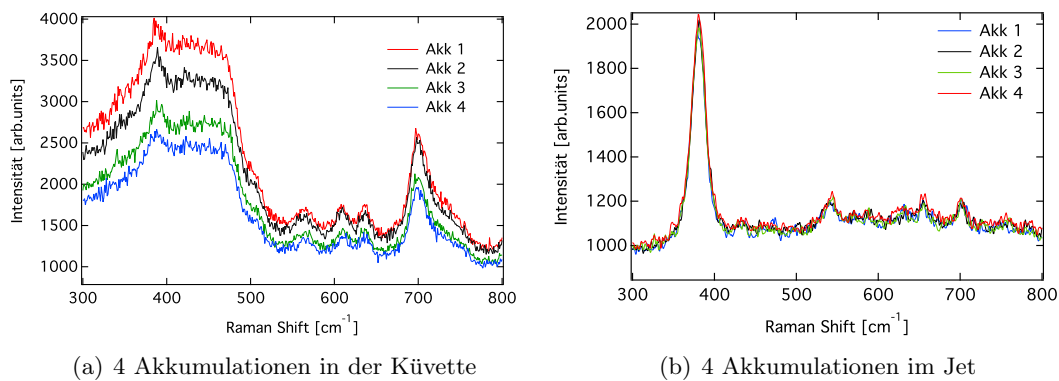


Abbildung 7.10.: a) Raman Messung mit 4 Akkumulationen in der Küvette an Cu<sup>I</sup> Proben. Die Messung wurde mit 5 mW Laserleistung und 413 nm Laser durchgeführt b) Raman Messung mit 4 Akkumulationen an Cu<sup>I</sup> Proben im Jet. Die Messung wurde mit 64 mW Laserleistung und 425 nm Laser durchgeführt.

das Laserlicht eintrifft einige Millimeter vom Jet entfernt. Dies schließt Störungen im Signal durch eine direkte Grenzschicht aus. Außerdem werden keinerlei Einbrenneffekte bei den Messungen im Jet beobachtet. Ein Vergleich zwischen mehreren Akkumulationen einer Messung in der Küvette mit mehreren Akkumulationen einer Raman Messung im Jet ist in der Abbildung 7.10 dargestellt. Hier sieht man, dass die Messungen in der Küvette 7.10 a) mit jeder Akkumulation an Signal und Spektrumschärfe verlieren. Der Untergrund ändert sich ebenfalls leicht. Dies ist auf die Einbrenneffekte der Probe unter Einwirkung der Laserleistung an den Wänden der Küvette und somit einer veränderten Struktur zurückzuführen. Diese Messungen wurden wegen den starken Einbrenneffekten bei einer sehr geringen Laserleistung von 5 mW durchgeführt. Die Akkumulationen der Messungen im Jet in der Abbildung 7.10 b) liegen dagegen perfekt aufeinander und sind sowohl vom Untergrund her als auch von der Peakbeschaffenheit her identisch, was Einbrenneffekte ausschließen lässt. Dies ermöglicht eine Spektrenaufnahme bei deutlich höheren Laserleistungen. Diese Aufnahmen wurden bei einer Laserleistung von 64 mW durchgeführt.

## 7.8. Zeitaufgelöste Raman Messungen

Raman Messungen im Gleichgewichtszustand liefern Erkenntnisse über die Vibrations- und Rotationszustände der zu untersuchenden Probe. Für die Untersuchung der ange-

regten Zustände wurden zeitaufgelöste Messungen durchgeführt. In dieser Arbeit werden erste zeitaufgelöste Raman Messungen an einer bioanorganischen Probe ( $\text{Cu}^{\text{I}}\text{TMGqu}$ ) im Jet präsentiert. Im Anschluss werden die experimentellen Daten mit theoretisch errechneten Spektren verglichen.

Für die zeitaufgelösten Raman Messungen wurde der im Kapitel 6.6 beschriebener Messaufbau verwendet. Dabei wurden eine Anregungswellenlänge (pump) von 4,38 eV (283 nm) und eine probe Wellenlänge von 2,92 eV (425 nm) gewählt. Die Wellenlängewahl ist ein Kompromiss zwischen dem Resonanzverhalten der  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{TMGqu}$  Probe und somit einem guten Probensignal und der Minimierung des Fluoreszenz-Verhaltens der Probe [Gri].  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{TMGqu}$  hat ein Resonanzmaximum bei 4,2 eV Anregungsenergie, wobei das Maximum der Fluoreszenz bei 4,5 eV liegt. Eine zweite Resonanzwelle liegt bei den Proben bei 3,1 eV. Für die Reduzierung des fluoreszierenden Untergrundes und somit einer massiven Signalstörung durch den Anregungsstrahl, wurde eine Anregungswellenlänge gewählt, die möglichst wenig Probe zur Fluoreszenz anregt. Für die Anregung der Probe wurde somit ein  $3\omega$  Strahl des ersten Tsunami Systems und für die probe Messungen der  $2\omega$  Strahl des zweiten Tsunami Systems verwendet. Alle Messungen wurden an den in Acetonitril gelösten  $\text{CuTMGqu}_2\text{PF}_6$  Proben mit einer Konzentration von 2 mM durchgeführt. Die Integrationszeit einzelner Messungen betrug 300 s. Dies stellte einen Kompromiss zwischen der Jetzeit einer Spritzenfüllung und einem auswertbaren Probensignal dar. Es wurden Testmessungen für 50 ps Verzögerungszeit aufgenommen. Diese Zeit wurde aufgrund von früheren theoretischen Betrachtungen verwendet, die einen schnellen Prozess mit 2 ps Lebensdauer und einen langsamen Prozess mit ca. 120 ps Lebensdauer hervorgesagt haben. Mit dieser Verzögerungszeit sollte der langsame Prozess beobachtet werden. Da bei diesem Experiment sowohl die Instabilität des Lasers als auch die Instabilität des Jets ein massives Problem darstellen könnten, wurde bei jeder Messung zuerst ein Raman Signal mit probe Strahl aufgenommen. Danach wurde der probe Strahl geblockt und ein Spektrum mit dem pump Laser aufgenommen. Nach der Aufnahme der einzelner Komponenten wurde ein Spektrum mit probe Laser unter Einwirkung des pump Lasers (bei gleichzeitiger Bestrahlung mit beiden Lasern) aufgenommen. Um auszuschließen, dass Instabilitätsprobleme während der jeweiligen Messung aufgetreten sind, wurden vor und nach jeder Messung zusätzlich 10 s lang ein Raman Signal mit der aktuellen Laserwellenlänge aufgenommen. Alle Spektren wurden bei der Auswertung auf die pump/probe Messungen nach folgendem Schema normiert. Außerdem wurden die Messungen mit den Weißlichtspektren und dem Hintergrundsignal korrigiert. Im Rahmen einer Teststudie wurde festgestellt, dass das Hintergrundsignal innerhalb einer Messreihe konstant bleibt. Aus diesem Grund wurde nach jeder Messreihe



eine Hintergrundmessung durchgeführt.

1. Pump/Probe Spektrum - Pump Spektrum
2. Probe Spektrum - Hintergrund
3. Spektrum aus Schritt 1. / Normierung (Weißlicht, Referenzspektrum)
4. Spektrum aus Schritt 2. / Normierung (Weißlicht, Referenzspektrum)
5. Spektrum aus Schritt 4. - Spektrum aus Schritt 3.

Als eine Testmessung für das aufgebaute pump/probe System wurde ein zeitaufgelöstes Spektrum bei 50 ps Verzögerungszeit an reinem Lösungsmittel im Jet aufgenommen. In der Abbildung 7.11 sind die aufgenommenen Spektren für probe (blau), pump (grün) und pump/probe (rot) dargestellt. Die im probe Signal beobachtete Lösungsmittel spe-

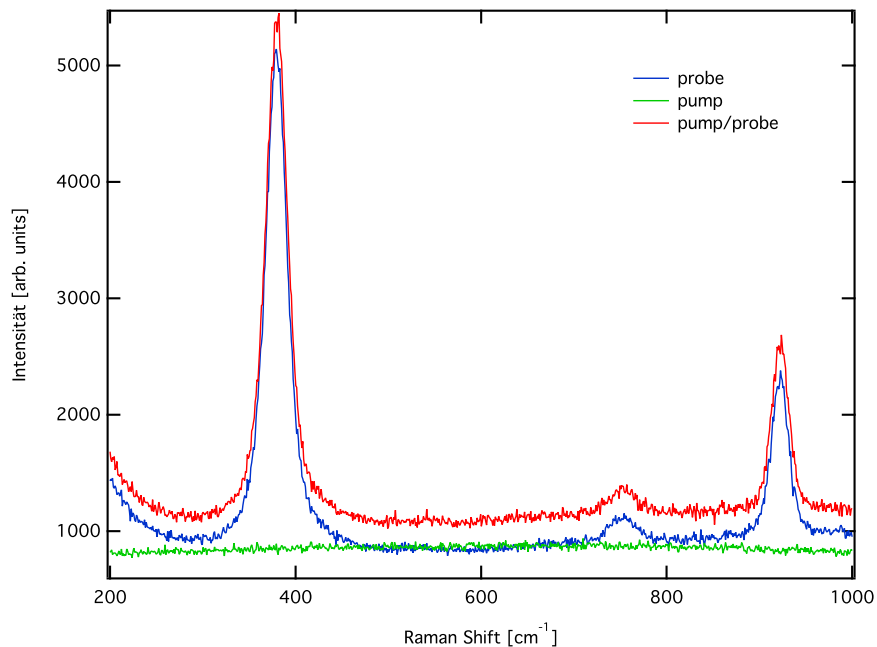


Abbildung 7.11.: Raman Signal für pump, probe und pump/probe Laser bei 50 ps Verzögerungszeit für Lösungsmittel (CH<sub>3</sub>CN)

zifische Raman Peaks sind im pump/probe Signal ebenfalls deutlich sichtbar. Das mit pump Laser aufgenommene Spektrum weist keine Peaks auf und liegt im Bereich des Untergrundsrauschens. Ein transientes Signal des Lösungsmittels ist in der Abbildung 7.12

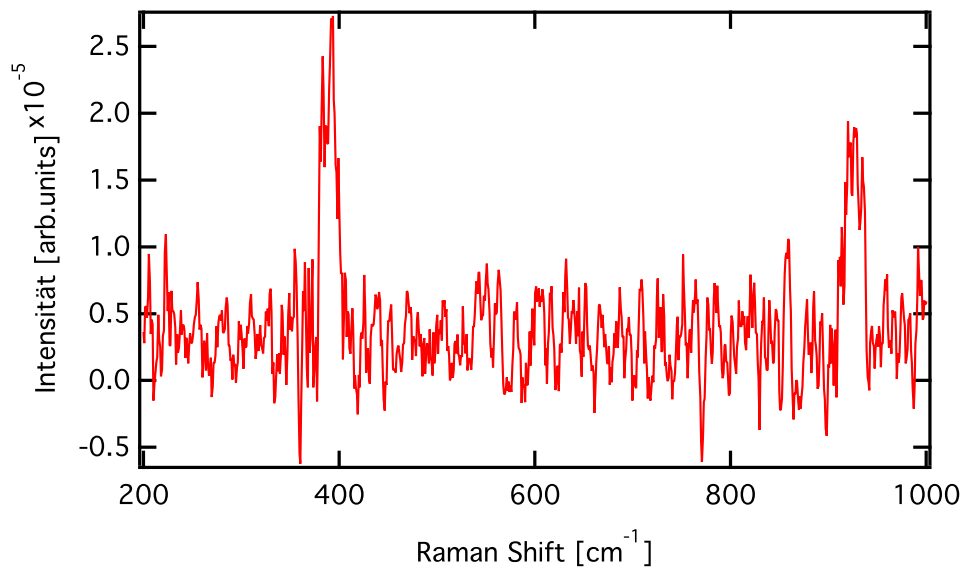


Abbildung 7.12.: Experimentell bestimmtes transientes Raman Signal bei 50 ps Verzögerungszeit für Lösungsmittel ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )

dargestellt. Es wird eine Intensitätserhöhung im Bereich von  $10^{-5}$  beobachtet. Die Tatsache, dass das Lösungsmittel im reinen Zustand ein geringes transientes Signal aufweist ist auf die thermischen Effekte unter Einwirkung des pump Strahls zurückzuführen. Im nächsten Schritt wurde eine zeitaufgelöste pump/probe Messung an  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{TMGqu}$  Probe bei 50 ps Verzögerungszeit aufgenommen. In der Abbildung 7.13 a) sind Raman Spektren für probe (blau), pump/probe (grün) und pump (rot) dargestellt. Der Unterschied in Vergleich zu den Messungen am Lösungsmittel (7.11) ist ein Fluoreszenzuntergrund bei den pump und pump/probe Messungen, der durch eine Anregung der Probe durch den pump Laser entsteht und im vorhandenen Fenster noch sichtbar ist. Das Fluoreszenzverhalten der Probe wurde im Rahmen der Dissertation von B. Grimm-Lebsanft [Gri] untersucht.

In der Abbildung 7.13 b) sind normierte Raman Spektren für 50 ps Verzögerungszeit zwischen pump und probe Strahlen dargestellt. Hier ist das normierte pump/probe-probe Signal grün und das normierte probe-bg Signal blau. Das rote Spektrum ist das nach dem Schema oben kalkulierte transiente Spektrum. Das mit probe Strahl aufgenommene Spektrum (blau) weist alle typischen Probenpeaks auf [Hof]. Es werden Verstärkung und Abschwächung der Intensität probentypischer Peaks, sowie Veränderung der Peakformen im transienten Signal beobachtet. Für den Vergleich der gemessenen transienten Spektren

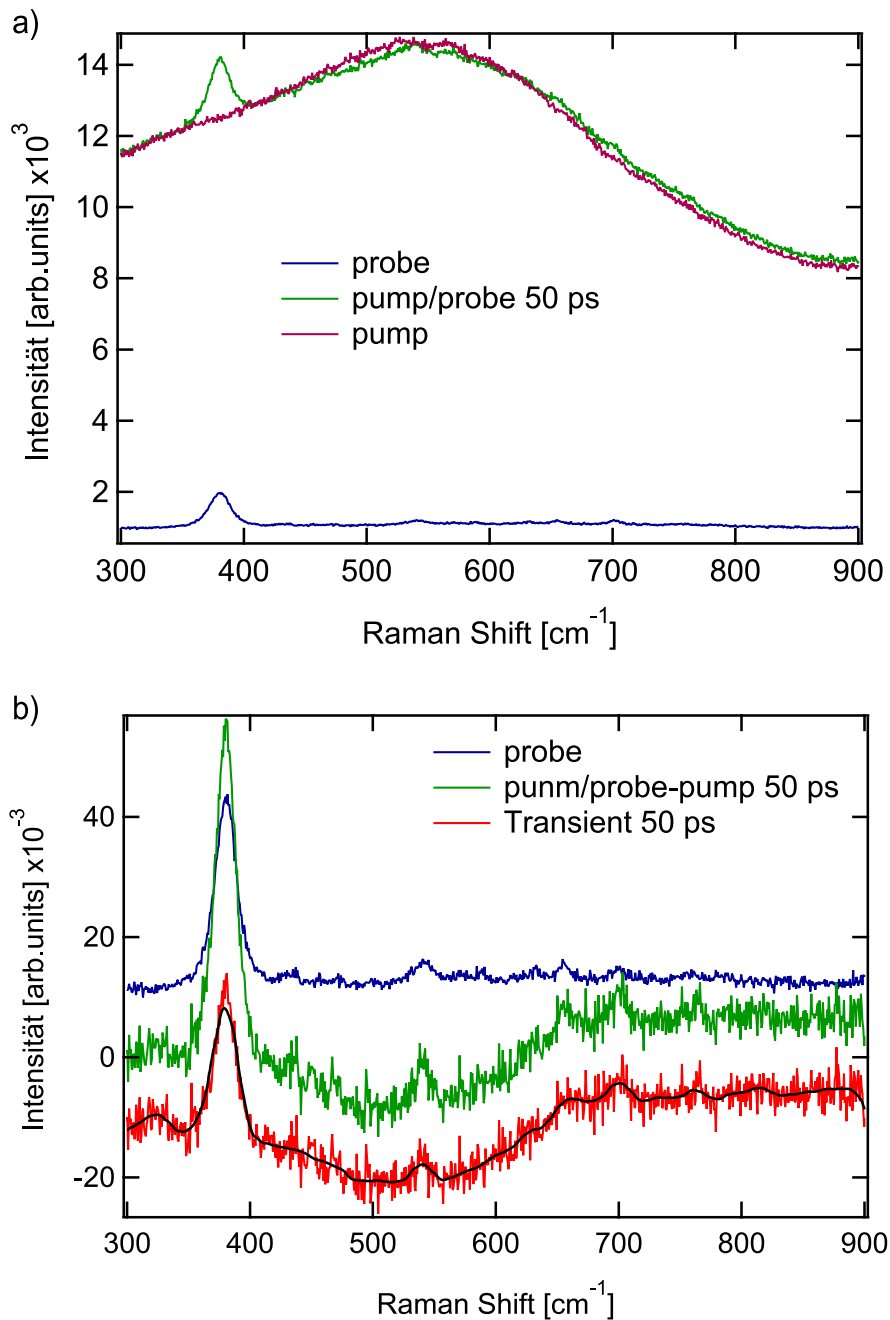


Abbildung 7.13.: a) Raman Spektren für probe (blau), pump (braun) und pump/probe (grün) Wellenlängen bei 50 ps Verzögerungszeit b) Ein experimentell bestimmtes transientes Raman Signal bei 50 ps Verzögerungszeit. Im Spektrum sieht man probe Messung (blau), und eine Differenz aus pump/probe und pump Signal (grün). Ein transientes Signal ist als rote Kurve im Spektrum dargestellt. Für die Aufnahmen wurde ein pump Laser bei 4,38 eV (283 nm) und ein probe Laser bei 2,92 eV (425 nm) verwendet.

mit der theoretischen Vorhersage wurden Differenzspektren aus  $\text{Cu}^{\text{I}}$  und  $\text{Cu}^{\text{II}}$  gebildet. Wegen des MLCT Prozesses, wechselt der Oxidationszustand von Kupfer während einer Anregung der Probe mit dem pump Laser von  $\text{Cu}^{\text{I}}$  zu  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Daher kann man die Veränderung des Spektrums in einer pump/probe Messung mit dem Differenzspektrum zwischen den Messungen von  $\text{Cu}^{\text{I}}$  und  $\text{Cu}^{\text{II}}$  im Gleichgewichtszustand vergleichen. Ein solcher Vergleich ist in der Abbildung 7.14 dargestellt. Hier wird nach einer Skalierung aufeinander das Raman Spektrum der  $\text{Cu}^{\text{I}}$  Messungen (türkis) von den Spektren der  $\text{Cu}^{\text{II}}$  Messungen (braun) im Gleichgewichtszustand abgezogen. Das daraus resultierende Differenzspektrum (lila) wird mit dem gemessenen transienten Spektrum (rot) verglichen. Das hier präsentierte Differenzspektrum und das gemessene transiente Spektrum wurden zusätzlich nach der im Kapitel 2.2.5 beschriebenen Vorgehensweise gefittet. Der jeweilige Fit wurde in der Abbildung als blaue Linie dargestellt. Das Peakmuster in den experimentellen Spektren passt mit dem Peakmuster der Differenzspektren gut überein. Für einen weiteren Vergleich der gemessenen transienten Spektren mit den durch theoretische Betrachtungen vorhergesagten Spektren, wurden in der AG von Sonja Herres-Pawlis an der RWTH Aachen theoretische Raman Spektren berechnet. Es wurden theoretisch erwartete Spektren für singlet Zustände (Grundzustand) und triplet Zustände (angeregter Zustand) separat berechnet. Das Differenzspektrum entsteht dabei durch die Normierung der Spektren aufeinander und einer Subtraktion der triplet Zustände von den singlet Zuständen. Der Vergleich des Triplet-Singlet-Differenzspektrums mit dem gemessenen transienten Spektrum ist in der Abbildung 7.15 dargestellt. In der Abbildung sieht man, dass die theoretisch erwartete Peaks mit den gemessenen in Position und Form gut übereinstimmen. Ein ungerader Untergrund der experimentellen transienten Spektren wird durch die Veränderung der Probe durch den pump Strahl hervorgerufen. Ein in der Abbildung 7.13 a) deutlich sichtbares transientes Signal des Lösungsmittels entsteht durch die Koordination des Lösungsmittels mit der Probe. Das Lösungsmittel wird daher in Verbindung mit der Probe ebenfalls angeregt. Hier sieht man, dass die Peakintensität des reinen Lösungsmittels im transienten Spektrum um Faktor 1000 kleiner als die Intensität des Lösungsmittelpeaks mit der Probe ist. Dies ist ein Hinweis auf die Koordination.

Hiermit wurde das erste Mal ein zeitaufgelöstes Raman Spektrum an bioanorganischen Proben im stabilen gasbegleiteten Mikro-Jet aufgenommen. Wenn die Stabilität des Jets und der beiden Laser gewährleistet wird, kann eine Messreihe mit unterschiedlichen Verzögerungszeiten aufgenommen werden und somit eine Untersuchung der angeregten Zustände vorgenommen werden. Das Verhältnis des Signals zum Rauschen ist deutlich niedriger als bei den Messungen in Küvetten, was eine eindeutigere Messung des Transienten Signals gewährleistet und eine eindeutige Zuordnung der Probenpeaks

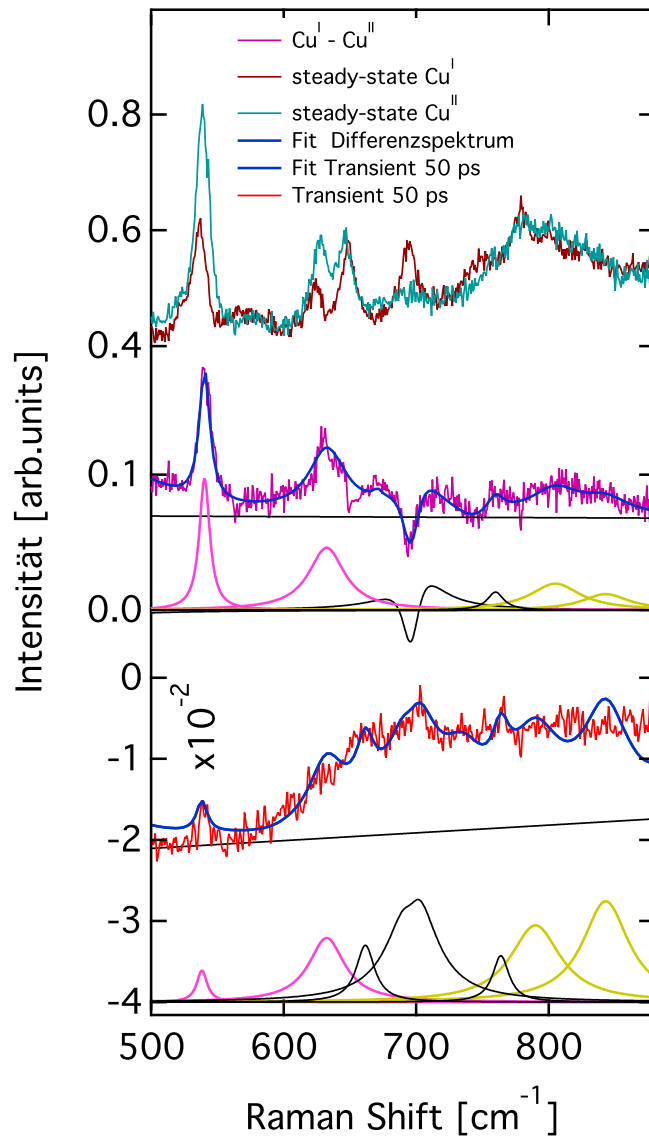


Abbildung 7.14.: Experimentell bestimmtes transiente Raman Signal bei 50 ps Verzögerungszeit (rot) im Vergleich zu einem aus Raman Messungen im Gleichgewichtszustand berechneten Differenzspektrum. Für die Aufnahme wurde ein pump Laser bei 4,38 eV (283 nm) und ein probe Laser bei 2,92 eV (425 nm) verwendet. Im Spektrum sieht man Gleichgewichtsmessung an  $\text{Cu}^{\text{I}}$  (türkis), eine Gleichgewichtsmessung an  $\text{Cu}^{\text{II}}$  (braun) und eine Differenz aus diesen beiden Messungen (lila) mit einem Fit (grün). Zum Vergleich der Messungen mit der Theorie wurde hier ein experimentell bestimmtes transientes Raman Spektrum als rote Kurve dargestellt. Diese Spektren wurden nach der Beschreibung aus Kapitel 2.2.5 gefittet (braun).

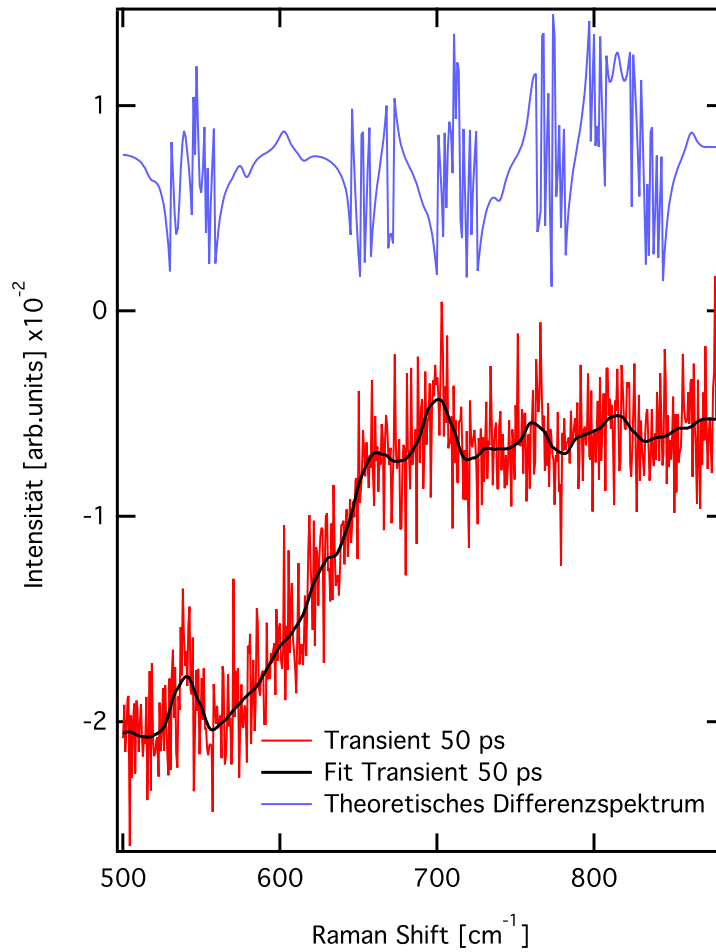


Abbildung 7.15.: Experimentell bestimmtes transiente Raman Signal bei 50 ps Verzögerungszeit (rot) im Vergleich mit den errechneten transienten Raman Spektren (blau). Für die Aufnahme wurde ein pump Laser bei 4,38 eV (283 nm) und ein probe Laser bei 2,92 eV (425 nm) verwendet. Im Spektrum sieht man ein errechnetes transientes Raman Signal, das als Differenzsignal zwischen dem Singlet- und Tripletzuständen dargestellt ist (blau) und ein experimentell bestimmtes transientes Raman Signal bei 50 ps Verzögerungszeit (rot).

zu den theoretischen Spektren ermöglicht. Eine Zusammenfassung der Messergebnisse ist im Kapitel (A3. Publikation 3) präsentiert.





# 8. Zusammenfassung und Ausblick

## 8.1. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Hochvakuum Kammer für die Raman Messungen an flüssigen Proben mittels UT-3 Spektrometer im Jet entwickelt. Die Besonderheit der Kammer ist dabei ein Adapter im vorderen Bereich der Kammer an die Öffnung der Einkoppeloptik des UT-3 Spektrometers und ein besonderes Düsendesign, das die Erzeugung des Jets in einer 80 cm großen Öffnung der Einkoppeloptik des UT-3 Spektrometers ermöglicht. Es wurden Raman Messungen zur Charakterisierung des Jets mit einer  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{DMEGqu}$  Probe durchgeführt und präsentiert. Darunter wurden Veränderungen des He-Gasdruckes, der Probenflussrate, der Konzentration, der Leistung und der Positionen des Fokuspunktes auf dem Jet aufgenommen und präsentiert. Diese Messungen zeigen eine deutliche Signalverbesserung mit der steigenden Flussrate der Probe und dem gleichzeitig sinkenden Druck des Begleitgases. Eine lineare Steigerung der Signalstärke mit der Flussrate der Probe lässt auf die Vergrößerung des Jetdurchmessers schließen. Eine ebenfalls lineare Steigung des Raman Signals mit der Konzentration der Probe wird gezeigt. Dies ermöglicht eine direkte Manipulation der Signalstärke und des Verhältnisses der Probenpeaks zu den Lösungsmittelpeaks durch die Manipulation der Probenmenge pro Volumeneinheit. Ein linearer Anstieg des Raman Signals mit der steigenden Laserleistung zeigt, dass die Probe durch hohe Leistungen des Lasersystems nicht verändert oder zerstört wird. Somit wird eine Messung bei sehr hohen Leistungen und daher eine hohe Signaldichte ermöglicht. Im Rahmen dieser Arbeit wird auch die Abhängigkeit des Raman Signals von der räumlichen Positionierung des Laserspots auf dem Jet vorgestellt. Dies ermöglicht eine Signaloptimierung und Untersuchung der Beschaffenheit des Jet Strahls. Als ein Ergebnis der Optimierung des Durchmessers des Probenjets und dessen Anpassung an die Größe des UT-3 Spots wurde der Vergleich der Raman Spektren in der Küvette mit den Raman Spektren im Jet an  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{DMEGqu}$  Proben gezeigt. Die Manipulation des Signals und der Jetparameter haben eine eindeutige Verbesserung des Raman Signals bewirkt. Das Raman Signal im Jet ist im Gegensatz zum Signal in der Küvette 27-fach höher und deutlich schärfer, was die Auswertung

der Spektren enorm erleichtert. Außerdem ist in den Jet Messungen der Untergrund deutlich gerader und weist keine Glassignale auf. Die darauf folgenden zeitaufgelösten Messungen an  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{TMGqu}$  Proben bei 50 ps Verzögerungszeit und deren Vergleich mit den theoretisch errechneten Spektren wird vorgestellt. Dies ermöglicht eine Betrachtung des angeregten Zustandes der Probe und Untersuchung der Probendynamik.

## 8.2. Ausblick

Für eine bessere Produktivität bei der Herstellung der Düsen, muss in der Zukunft der Aufbau für die Zusammensetzung der Düse verbessert werden. Dafür müssen neue Klemmen entworfen werden, die zuverlässig verhindern, dass die Düse bei der Zusammensetzung verzogen wird.

Um den Durchmesser des Jets noch mehr vergrößern zu können bzw. das Zusetzen der Düse zu minimieren, müssen neue Düsen mit einem größeren Durchmesser der inneren Flüssigkeitskapillare entworfen werden. Dabei ist zu beachten, dass die Spitze der äußeren keramischen Kapillare eine angepasste Öffnungsgröße haben soll und es muss ein angepasster Winkel der Spitze verwendet werden.

Für eine präzisere und schnellere Positionierung des Jets im Fokuspunkt des UT-3 Spektrometers muss die manuelle xyz-Einheit gegen eine elektrisch betriebene präzisere Einheit ersetzt werden. Es soll der Probenauffänger und das Probenabtransportsystem neu entwickelt werden, um die Probe zuverlässiger in das Reservoir für die benutzte Probe abtransportieren zu können.

Für eine bessere Erhaltung der Probeneigenschaften über einen längeren Zeitraum muss eine Kühlung der Probe und der Transportschläuche mit der Probe entworfen und gebaut werden. Bei kühleren Probentemperaturen ist die Probe langlebiger.

Ein langsames Zusetzen der Düse mit der Probe kann durch Etablieren der doppelten gasdynamischen virtuellen Düse in der Kammer gewährleistet werden.

Die erste Abhängigkeit der transienten Raman Spektren von der Verzögerungszeit wurde aufgenommen und ist in der Abbildung 8.1 dargestellt. Dafür wurden transiente Raman Spektren für Verzögerungszeiten von 50 ps, 10 ps und 2 ps aufgenommen. Die aus den Differenzspektren in der Abbildung 7.14 resultierende Fitfunktion mit den dazugehörigen theoretischen Schwingungsmoden für  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{TMGqu}$  wurde auf die Spektren für unterschiedliche Verzögerungszeiten angewendet. Die Fitfunktionen für jeweilige Verzögerungszeit sind in der Abbildung 8.1 mit schwarzen Linien dargestellt. Aus dem Vergleich der Spektren untereinander beobachtet man einen kontinuierlichen Anstieg der  $\text{Cu} - \text{N}_{\text{qu}}$  Schwingungsmode bei  $530 \text{ cm}^{-1}$  von 2 ps über 10 ps zu 50 ps Verzögerungszeit.

Daraus kann man schließen, dass der Zustand zunächst aufgebaut wird und lässt auf einen langlebigen Zustand mit 120 ps Lebensdauer schließen. Mit einigen Verbesserungen im Messaufbau kann man eine aussagenkräftige Studie mit zahlreichen Verzögerungszeiten durchführen. Eine Verbesserung des Signal-Rauschen Verhältnisses ist für die Durchführung dieser Messungen ebenfalls unentbehrlich. Dafür müssen die Leis-

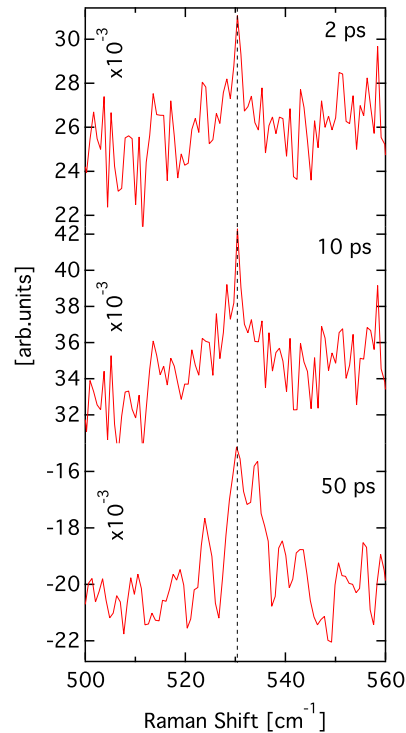


Abbildung 8.1.: Transientes Raman Signal von Cu<sup>I</sup>TMGqu in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit. Es werden Raman Spektren für 50 ps, 10 ps und 2 ps Verzögerungszeit aufgenommen (rote Spektren). Schwarze Linien sind dabei die Fitfunktionen für die jeweilige Verzögerungszeit.

tung und der Strahlengang des Lasersystems über eine längere Zeit stabilisiert werden. Mit neuen optischen Bauelementen und neuen Lasersystemen lässt sich die Messleistung deutlich erhöhen, was für die Verbesserung des Signal-zu-Rauschen Verhältnisses nötig ist. Außerdem ist es wichtig einen deutlich stabileren Jet mit den schnell oxidierenden Proben zu entwickeln. Eine Möglichkeit dafür ist die Benutzung neuartiger doppelter Düsen [Tre].



## Literaturverzeichnis

- [Ace] A J Acero et al. „Focusing liquid microjets with nozzles“ Journal of Micromechanics and Microengineering 22, 065011 (2012)
- [Alb] A. C. Albrecht and M. C. Hutley. „On the Dependence of Vibrational Raman Intensity on the Wavelength of Incident Light“ The Journal of Chemical Physics 55.9 (1971), pp. 4438-4443.
- [Alb2] Andreas C. Albrecht. „On the Theory of Raman Intensities“ The Journal of Chemical Physics 34.5 (1961), pp. 1476-1484.
- [Boc] A. Bock. „Makro- und Mikro-Raman-Spektroskopie an  $YBa_2Cu_3O_7$ -Filmen und -Mikrobrücken“ Doktorarbeit, Institut für Angewandte Physik, Universität Hamburg, 1993
- [Bin] Stephan Binder. From UV-radiation to FLASH - Establishing methods for the investigation of properties and function of biological and bioinorganic samples. PhD thesis. University of Hamburg, 2009
- [Can] A. Canan-Calvo. „Generation of Steady Liquid Microthreads and Micron-Sized Monodisperse Sprays in Gas Streams“ Physical Review Letters, 80 (2) (1998), pp. 285-288
- [Cao] YunWei Charles Cao et al. „Nanoparticles with Raman Spectroscopic Fingerprints for DNA and RNA Detection“ In: Science 297.5586 (2002), pp. 1536-1540.
- [Cit] C. Citek et. al. „Low Temperature Syntheses and Reactivity of  $Cu_2O_2$  Active-Site Models“ Acc. Chem. Res., 2015, 48, 2424-2433

- [Con] E. U. Condon. „A Theory of Intensity Distribution in Band Systems“ *Phys. Rev.* 28 (1926), pp. 1182-1201
- [Com] P. Comba, M. Kerscher, A. Roodt, „Slow Electron Self-Exchange in Spite of a Small Inner-Sphere Reorganisation Energy The Electron-Transfer Properties of a Copper Complex with a Tetradentate Bispidine Ligand“ *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004), 4640-4645
- [Com2] P. Comba „Coordination compounds in the entatic state“ *Coord. Chem. Rev.*, 200-202, 217-245, (2000)
- [Bei] Helmut Beinert. „Copper A of Cytochrome c Oxidase, A Novel, Long-Embattled, Biological Electron-Transfer Site“ *European Journal of Biochemistry* 245.3 (1997), pp. 521-532.
- [Bey] K.R. Beyerlein et al. „Ceramic Micro-Injection Molded Nozzles for Serial Femtosecond Crystallography Sample Delivery“ *Review of Scientific Instruments* 86, 125104 (2015)
- [Bie] F. Biebl „Raman-Spektroskopie an einem Flüssigkeits-Jet-System“ Mesterarbeit, Institut für Festkörperphysik und Mikrostrukturforschung, Universität Hamburg, 2016
- [Bij] A. Bijelic et al. „The Structure of a Plant Tyrosinase from Walnut Leaves Reveals the Importance of Substrate-Guiding Residues for Enzymatic Specificity“ *Ang. Chem. Int. Ed.* 54, 14677-14680, (2015)
- [Che] Peng Chen et al. „Electronic Structure Description of the  $\mu_4$ -Sulfide Bridged Tetranuclear CuZ Center in N<sub>2</sub>O Reductase“ *Journal of the American Chemical Society* 124.5 (2002).
- [DeP] D P DePonte et al. „Gas dynamic virtual nozzle for generation of microscopic droplet streams“ *Journal of Physics D: Applied Physics* 41 195505 (2008)
- [Efr] E. Efremov, F. Ariese, C. Gooijer „Achievements in resonance Raman spectroscopy: Review of a technique with a distinct analytical chemistry potential“ *Analytica Chimica Acta*, 606 (2), (2008), pp. 119-134

- [Fra] J. Franck. „Elementary processes of photochemical reactions“  
Trans. Faraday Soc. 21 (1926), pp. 536-542
- [Fro] A. Frohn, N. Roth „Dynamics of Droplets“ Springer Verlag,  
ISBN 978-3-662-04040-9, 2000
- [Gra] H.B. Gray et. al. „Copper Coordination in blue proteins“ J.  
Biol. Inorg. Chem., (2000), 5, 551-559
- [Gri] Benjamin Grimm-Lebsanft „Dynamics of Electron Transfer  
Processes within Transition Metal Sites in Biological and  
Bioinorganic Systems“ Doktorarbeit, Institut für Festkörper-  
physik und Mikrostrukturforschung, Universität Hamburg,  
2016
- [Hay] W. Hayes and R. Loudon. „Scattering of Light by Crystals.“  
Dover Books on Physics. Dover Publications, 2004
- [Her] Sonja Herres-Pawlis et al. „Stabilisation of a Highly Reacti-  
ve Bis( $\mu$ -oxo)dicopper(III) Species at Room Temperature by  
Electronic and Steric Constraint of an Unconventional Nitro-  
gen Donor Ligand“ Chemistry - A European Journal 15.35  
(2009), pp. 8678-8682.
- [Her2] Sonja Herres-Pawlis et al. „Formation of Hybrid Guanidine-  
Stabilized Bis( $\mu$ -oxo) dicopper Cores in Solution: Electronic  
and Steric Perturbations“ Eur. J. Inorg. Chem. 2015, 5426-  
5436
- [Hir] Akiko Y. Hirakawa and Masamichi Tsuboi. „Molecular Geo-  
metry in an Excited Electronic State and a Preresonance Ra-  
man Effect“ Science 188.4186 (1975), pp. 359-361.
- [Hof] Alexander Hoffmann et al. „Catching an Entatic State - A  
Pair of Copper Complexes“ Angewandte Chemie Internatio-  
nal Edition 53.1 (2014), pp. 299-304.
- [Hof2] Alexander Hoffmann et al. „Synthesis and properties of  
guanidine-pyridine hybridligands and structural characterisa-  
tion of their mono- and bis(chelated) cobalt complexes“ Inor-  
ganica Chimica Acta 362.4 (2009), pp. 1185-1193.

- [Hof3] A. Hoffmann et al. „Implications of Guanidine Substitution on Copper Complexes as Entatic-State Models“ *Eur. J. Inorg. Chem.* (2016), DOI: 10.1002/ejic.201600655
- [Hol] Richard H. Holm et al. „Structural and Functional Aspects of Metal Sites in Biology“ *Chemical Reviews* 96.7 (1996).
- [Jes] Anton Jesser et al. „Geometrical and optical benchmarking of copper guanidine-quinoline complexes: Insights from TD-DFT and many-body perturbation theory“ *Journal of Computational Chemistry* 35.1 (2014), pp. 1-17.
- [Jes2] Anton Jesser et al. „Novel Tin (IV) Complexes with the Hybrid Guanidine Ligand DMEGqu“ *Z. Naturforsch* 68 (2013), pp. 653-665
- [Kai] Ville R.I. Kaila et al. „The chemistry of the Cu<sub>B</sub> site in cytochrome c oxidase and the importance of its unique His-Tyr bond“ *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* 1787.4 (2009), pp. 221-233.
- [Kas] Michael Kasha. „Characterization of electronic transitions in complex molecules“ *Discuss. Faraday Soc.* 9 (1950), pp. 14-19.
- [Kim] Hacksung Kim et al. „Resonance Raman and surface- and tip-enhanced Raman spectroscopy methods to study solid catalysts and heterogeneous catalytic reactions“ *Chem. Soc. Rev.* 39 (12 2010), pp. 4820-4844.
- [Lan] Kyle M Lancaster et al. „Type Zero Copper Proteins“ *Nature chemistry* 1.9 (Dec. 2009), pp. 711-715.
- [Lew] Elizabeth A. Lewis and William B. Tolman. „Reactivity of Dioxygen-Copper Systems“ *Chemical Reviews* 104.2 (2004). PMID: 14871149, pp. 1047-1076.
- [Lin] S.P. Lin, R.D. Reitz „Drop and Spray Formation From a Liquid Jet“ *Annual Reviews Fluid Mechanics* 30, (1998) pp 85-105



- [Mah] Ilka Mahns. „Static and Dynamic Properties of Manganites and Cuprates“ Doktorarbeit. Institut für Angewandte Physik, Universität of Hamburg, 2009
- [Mat] Y. Matoba et al. „Crystallographic Evidence That the Dinuclear Copper Center of Tyrosinase Is Flexible during Catalysis“ J. Biol. Chem. 281, 8981-8990, (2006)
- [Max] James Clerk Maxwell. „A treatise on electricity and magnetism.“ Vol. 1. Clarendon press, 1881
- [Mir] L. M. Mirica et al. „Tyrosinase reactivity in a model complex: an alternative hydroxylation mechanism“ Science, 308, 1890-1892, (2005)
- [Mon] J M Montanero et al. „Micrometer glass nozzles for flow focusing“ Journal of Micromechanics and Microengineering 20, 075035 (2010)
- [Mon2] J.M. Montanero et al. „Global stability of the focusing effect of fluid jet flows“ Physical Review E 83, 036309 (2011)
- [Nal] Stefan Naler „Optical Studies of Ordering Phenomena in Manganese Oxides“ Doktorarbeit. Institut für Angewandte Physik, Universität Hamburg, 2005
- [Ram] C. V. Raman. „A new radiation“ Indian J. Phys. 2 (1928), pp. 387–398
- [Ray] L. Rayleigh. „On the scattering of light by small particles“ Philosophical Magazine 41 (1871), pp. 447–454
- [Rol] M. Rolff et. al. „Copper-O<sub>2</sub> reactivity of tyrosinase models towards external monophenolic substrates: molecular mechanism and comparison with the enzyme“ Chem. Soc. Rev., 2011, 40, 4077-4098
- [Rub] Michael A. Rubhausen. „Electronic Correlations in Cuprate Superconductors“ Doktorarbeit. Institut für Angewandte Physik, Universität Hamburg, 1998

- [Sch] B. Schulz et al. „Fully reflective deep ultraviolet to near infrared spectrometer and entrance optics for resonance Raman spectroscopy“ *Review of Scientific Instruments* 76.7, 073107 (2005)
- [Sch2] Benjamin Schulz „Investigation of bio-organic systems by means of optical techniques“ Doktorarbeit. Institut für Angewandte Physik, Universität of Hamburg, 2004
- [Sai] R. P. Saichu et al. „Two-Component Dynamics of the Order Parameter of High Temperature  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  Superconductors Revealed by Time-Resolved Raman Scattering“ *Phys. Rev. Lett.* 102 (17 Apr. 2009), p. 177004.
- [Saz] S. Sazhin „Droplets and Sprays“ Springer Verlag, ISBN 978-1-4471-6386-2, 2014
- [Si] Ting Si et al. „Modes in flow focusing and instability of coaxial liquid-gas jets“ *Journal of Fluid Mechanics* vol. 629, (2009) pp. 1-23
- [Sin] Rajinder Singh and Falk Riess. „Sir C. V. Raman and the story of the Nobel prize“ *Current Science* 75 (1998), pp. 965–971
- [Sol] Edward I. Solomon and Ryan G. Hadt. „Recent advances in understanding blue copper proteins“ *Coordination Chemistry Reviews* 255.7–8 (2011)
- [Sol2] Edward I. Solomon et al. „Electronic Structures of Metal Sites in Proteins and Models: Contributions to Function in Blue Copper Proteins“ *Chemical Reviews* 104.2 (2004). PMID: 14871131, pp. 419–458.
- [Sol3] Edward I. Solomon et al. „Mixed valent sites in biological electron transfer“ *Chem. Soc. Rev.* 37 (4 2008), pp. 623–638.
- [Sol4] Edward I. Solomon et al. „Multicopper Oxidases and Oxygenases“ *Chemical Reviews* 96.7 (1996). PMID: 11848837, pp. 2563–2606.

- [Sol5] Edward I. Solomon et al. „Copper Active Sites in Biology“ Chem. Rev. 114, 3659-3853 (2014)
- [Sol6] Edward I. Solomon, A. B. P. Lever „Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy“ Volume I: Methodology, ISBN: 978-0-471-97124-5
- [Sol7] Edward I. Solomon et al. „Electron Transfer Reactions“ (Ed.:S.Isied), ACS, Washington, DC, chap., 19, (1997)
- [Sta] T. D. P. Stack „Dalton Trans.“ Chem. Rev., 1881-1889, (2003)
- [Tan] J. Tang et al. „Raman Spectroscopy“ Plenum, Vol. 2, New York (1970)
- [Tre] M. Trebbin et al. „Microfluidic liquid jet system with compatibility for atmospheric and high-vacuum conditions“ Lab on a Chip 14, 1733 (2014)
- [Til] J.N. Tilton „Perry’s Chemical Engineers Handbook“ McGraw-Hill, New York (1999)
- [Val] B. L. Vallee, R. Williams „Metalloenzymes: the entatic nature of their active sites“ Biochem., Vol. 59, 498-505, (1968)
- [Veg] Emilio J. Vega et al. „Global and local instability of flow focusing: The influence of the geometry“ Physics of Fluids 22, 064105 (2010)
- [Wei] U. Weierstall et al. „Injector for scattering measurements on fully solvated biospecies“ Review of Scientific Instruments 83, 035108 (2012)
- [Wei2] U. Weierstall et al. „Liquid sample delivery techniques for serial femtosecond crystallography“ Philos. Trans. R. Soc., B 369, 20130337, (2014)
- [Wol] H. Haken und H. C. Wolf „Molekülphysik und Quantenchemie“ 5 ed., ch. 12, pp. 239-253, Springer Berlin Heidelberg, (2006)



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Personen danken, die mir diese Arbeit ermöglicht haben und zum Gelingen meiner Promotion beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. Rübhausen danke ich für das Ermöglichen dieser Arbeit und für ein sehr spannendes und abwechslungsreiches Thema. Außerdem möchte ich ihn für ein immer offenes Ohr für die Probleme, die von komplexen theoretischen Inhalten bis in die Laborausstattung reichen danken.

Frau Prof. Dr. Herres-Pawlis möchte ich für das Übernehmen der zweiten Korrektur danken.

Frau Prof. Dr. Arwen Pearson, Frau Prof. Dr. Daniela Pfannkuche und Herrn Prof. Dr. Nils Huse möchte ich für die Übernahme des mündlichen Gutachtens danken.

Florian Biebl möchte ich für die Unterstützung bei allen Messungen und Entwicklungen und für spannende Messzeiten danken.

Ich danke allen Mitgliedern und Ex-Mitgliedern der Gruppe OG: Dr. Stephan Binder, Arne Goos, Dr. Benjamin Dicke, Dr. Gerd Neuber, Benjamin Grimm-Lebsanft, Dieter Rukser, Calvin Brett, Bastian Besner, Philipp Bremer, Lewis Olaniyi Akisinde für die ständige Unterstützung in technischen und theoretischen Fragen, für eine nette Zeit, die ich mit Euch verbracht habe. Besonderes möchte ich hier das immer freundliche und lockere Arbeitsklima erwähnen, das mir sehr wichtig bei langen manchmal erfolglosen Arbeitstagen war.

Ein ganz besonderer Dank gilt den Mitgliedern der Coherent Image Group: Kenneth Beyerlein und Luigi Adriano für die Unterstützung bei der Düsenpräparation und zahlreichen Diskussionen über Jet, Welt und Wissenschaft.

Lars Gumprecht und seinem Team möchte ich für die technische Unterstützung und Beratung bei der Konstruktion der Kammer danken.

Prof. Dr. Sonja Herres Pawlis und Ihrer Arbeitsgruppe möchte ich für die Präparation der Proben, Berechnungen der theoretischen Raman Spektren und zahlreiche Diskussionen über die chemische Seite der Ergebnisse danken.

Dr. Jakob Andreasson, Johan Bielecki und Kerstin Mühlig möchte ich für eine schöne Zeit in Schweden und für die Einführung in die Welt der Kammern und Jets danken.

Prof. Dr. Wolfram Meyer-Klaucke und Dr. Manuel Gnida möchte ich für die spannende Messzeit am Diamond Light Source und für die Einführung in die XAFS Messungen danken.

Gisbert Mantei, Nils Jöhnke, Jens Path, Horst Biedermann, Bodo Krause-Kyora und Stephan Fleig möchte ich an dieser Stelle für einen exzellente technische Unterstützung während meiner Arbeit danken.

Dr. Benjamin Schulz und Dr. Ilka Mahns möchte ich für sehr hilfreiche Diskussionen bezüglich der Justage und Kalibrierung des UT-3 Raman Spektrometers danken.

Den BMBF und der DFG möchte ich für die finanzielle Unterstützung meines Projektes danken.

Meiner Familie für die ständige Unterstützung und viel Verständnis.

Ganz besonderes danken möchte ich an dieser Stelle meinem Mann Johannes Wetzel für viel Liebe, Geduld und Unterstützung in den guten und auch weniger guten Zeiten. Er war immer für mich da und hat mit allen Mitteln versucht ein möglichst angenehmes Arbeitsklima zu Hause zu erschaffen, damit ich mich völlig und ganz auf meine Arbeit konzentrieren kann.

# **A.**

## **A.1. Publikation 1:**

### **Catching an Entatic State - A Pair of Copper Complexes**





## Catching an Entatic State—A Pair of Copper Complexes\*\*

Alexander Hoffmann, Stephan Binder, Anton Jesser, Roxana Haase, Ulrich Flörke, Manuel Gnida, Marco Salomone Stagni, Wolfram Meyer-Klaucke, Benjamin Lebsanft, Lara Elena Grünig, Simon Schneider, Maryam Hashemi, Arne Goos, Alina Wetzel, Michael Rübhausen, and Sonja Herres-Pawlis\*

Dedicated to Professor Bernt Krebs on the occasion of his 75th birthday

**Abstract:** The structures of two types of guanidine–quinoline copper complexes have been investigated by single-crystal X-ray crystallography, K-edge X-ray absorption spectroscopy (XAS), resonance Raman and UV/Vis spectroscopy, cyclic voltammetry, and density functional theory (DFT). Independent of the oxidation state, the two structures, which are virtually identical for solids and complexes in solution, resemble each other strongly and are connected by a reversible electron transfer at 0.33 V. By resonant excitation of the two entatic copper complexes, the transition state of the electron transfer is accessible through vibrational modes, which are coupled to metal–ligand charge transfer (MLCT) and ligand–metal charge transfer (LMCT) states.

Copper is one of the most important redox-active metals and plays a central role in many biological processes.<sup>[1]</sup> Blue copper electron-transfer proteins are nature's workhorses for electron transfer (ET). They use copper as a one-electron relay that shuttles between the cuprous and cupric oxidation states. Their Cu<sup>II/I</sup> reduction potentials span a large window ( $E^\circ = 0.18$  to  $>1$  V versus NHE (normal hydrogen electrode)),<sup>[2]</sup> which tailors these proteins to interact with a wide variety of ET partners. The inner coordination sphere most directly affects the redox properties of metal ions.<sup>[3]</sup> Hence, tuning the Cu<sup>II/I</sup> redox couple is central for electron transfer in nature and also important in synthetic complexes for catalytic applications.<sup>[4–6]</sup> There are multiple factors governing the redox potential, including the effects of the first coordination

sphere such as geometric constraints enforced by the ligand sphere (tetrahedral versus square-planar coordination) and ligand donor atoms ( $\sigma$ - and/or  $\pi$ -donation), as well as second-coordination-sphere effects.<sup>[7–11]</sup>

Already in 1968, Vallee and Williams coined the term “entatic state” (also called rack-induced state), defined as a “catalytically poised state intrinsic to the active site”.<sup>[12]</sup> This term has been intensively discussed during the last decades.<sup>[7,13–15]</sup> Rorabacher et al. specified it to be an electronic entatic state rather than a simple geometric constraint physically imposed upon the active site by the protein matrix.<sup>[16]</sup> Hodgson et al. proved with X-ray absorption spectroscopy (XAS) methods that the concept of a rack-induced state might be not valid as the protein imposes almost no strain on the copper coordination.<sup>[17]</sup> Theoretically, it was proven that Cu<sup>II</sup> prefers square-planar and square-pyramidal coordination but that  $\pi$ -donor ligands lead to stabilization of trigonal distorted geometries.<sup>[18]</sup> Recently, Vila et al. found that the entatic state does not require the ligand to have a preformed metal-binding site. They identified metal binding as a major contributor to the conformational rigidity of copper centers involved in electron transfer which reconciles the seemingly contradictory requirements of a rigid center for electron transfer and an accessible, dynamic site for in vivo copper uptake.<sup>[19]</sup> In blue copper centers, the entatic state is currently regarded as a “soft entatic state”,<sup>[20]</sup> whereas the whole concept has been condensed into an “energization due to a misfit between ligands and metal ions.”<sup>[21]</sup>


[\*] Dr. A. Hoffmann, A. Jesser, Prof. Dr. S. Herres-Pawlis  
Ludwig-Maximilians-Universität München  
Department Chemie  
81377 München (Germany)  
E-mail: sonja.herres-pawlis@cup.uni-muenchen.de

Dr. S. Binder, B. Lebsanft, L. E. Grünig, S. Schneider, M. Hashemi,  
A. Goos, A. Wetzel, Prof. Dr. M. Rübhausen  
Institut für Angewandte Physik and Center for Free-Electron Laser  
Science, Universität Hamburg  
22607 Hamburg (Germany)

Dr. R. Haase, Dr. U. Flörke, Dr. M. Gnida, Dr. W. Meyer-Klaucke  
Universität Paderborn, Department Chemie  
Warburger Strasse 100, 33098 Paderborn (Germany)

Dr. M. Salomone Stagni  
Libera Università di Bozen-Bolzano  
Faculty of Science and Technology  
piazza Università, 1, 39100 Bozen, Bolzano (Italy)

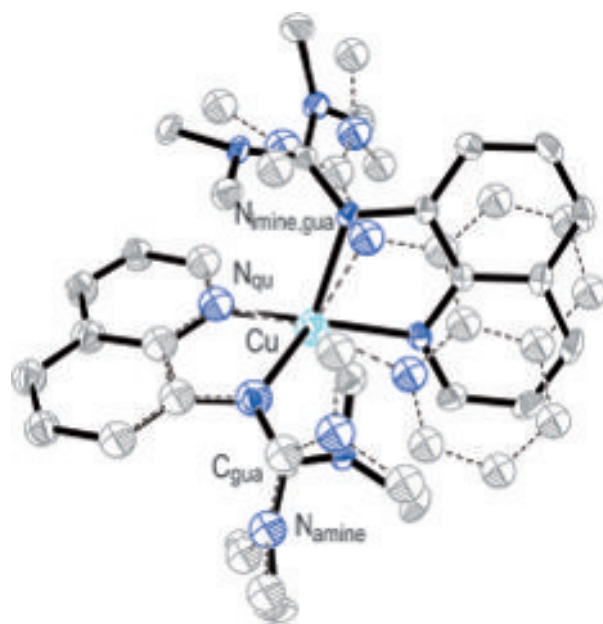
[\*\*] We thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG FOR 1405), the Fonds der Chemischen Industrie (FCI for S.H.-P.), the Evonik-Stiftung (R.H.), and the Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF 05K12GU1 for A.W. and MoSGrid initiative 01IG09006) for financial support, the beamline staff at the Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY Photon Science (Germany)) and the Diamond Light Source (UK) for assistance with XAS data collection, P. Höfer at the MPI Mülheim for square-wave voltammetric measurements, and the Paderborn Cluster for Parallel Computing (PC<sup>2</sup> Paderborn) and the Center for Information Services and High Performance Computing of the Technische Universität Dresden for calculation time.

 Supporting information for this article (including details on materials and methods, synthetic procedures, Raman measurements, XAS spectroscopy, cyclic voltammetry, square-wave voltammetry, and DFT details on Raman assignment and excited-state calculations) is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201306061>.

Here, we report a series of bis(chelate) Cu<sup>I</sup> and Cu<sup>II</sup> complexes in which the cationic units have very similar structures even though Cu<sup>I</sup> and Cu<sup>II</sup> complexes generally prefer tetrahedral and square-planar environments, respectively. Besides the structural study of single crystals in the solid state, we provide insights into the structure in the liquid phase that we obtained from XAS data of complexes in solution. A resonance Raman study of Cu<sup>I</sup> and Cu<sup>II</sup> complexes in solution indicates that both complex types come into resonance at a similar energy around 3.2–3.4 eV. We found a vibrational mode that couples vibrationally the optical charge-transfer excitation with the distortion along the reaction coordinate, leading from the Cu<sup>I</sup> to the Cu<sup>II</sup> geometry. Therefore, we have optical access to a charge-separated state which mimics the transition state of the inner-sphere ET. In contrast to reported outer-sphere electron-transfer studies on Cu<sup>III/I</sup> pairs,<sup>[22]</sup> we focus on the photochemically induced charge transfer.

The reaction of tetramethylguanidinoquinoline (TMGqu)<sup>[23]</sup> with suitable copper sources yields the series of bis(chelate) Cu<sup>I</sup> and Cu<sup>II</sup> complexes **1–5**. The most remarkable feature of these complexes is their structural similarity (Figure 1, Table 1, and Figures S1–S5 in the Supporting Information). For a Cu<sup>I</sup> complex, one would generally expect a structure with tetrahedral configuration as found in [Cu(tmeda)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> complexes (tmeda = tetramethylethylenediamine),<sup>[24]</sup> whereas Cu<sup>II</sup> complexes are square-planar (e.g. [Cu(tmeda)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>).<sup>[25]</sup> But in the complexes **1–5**, the situation is completely different. The copper centers of all complexes are tetracoordinate through interactions with two chelating guanidine–quinoline ligands. The Cu–N<sub>gua</sub> distances in the Cu<sup>I</sup> complexes **1–3** are 0.1 Å longer than those in Cu<sup>II</sup> complexes **4** and **5**. The contraction of the Cu–N<sub>qu</sub> bonds during the formal oxidation is not very pronounced (0.02 Å).

The coordination geometry can be described by a  $\tau$  factor indicating a square-planar arrangement for a value of 0 and an ideal tetrahedron for a value of 1.<sup>[26]</sup> In the Cu<sup>I</sup> complexes, we



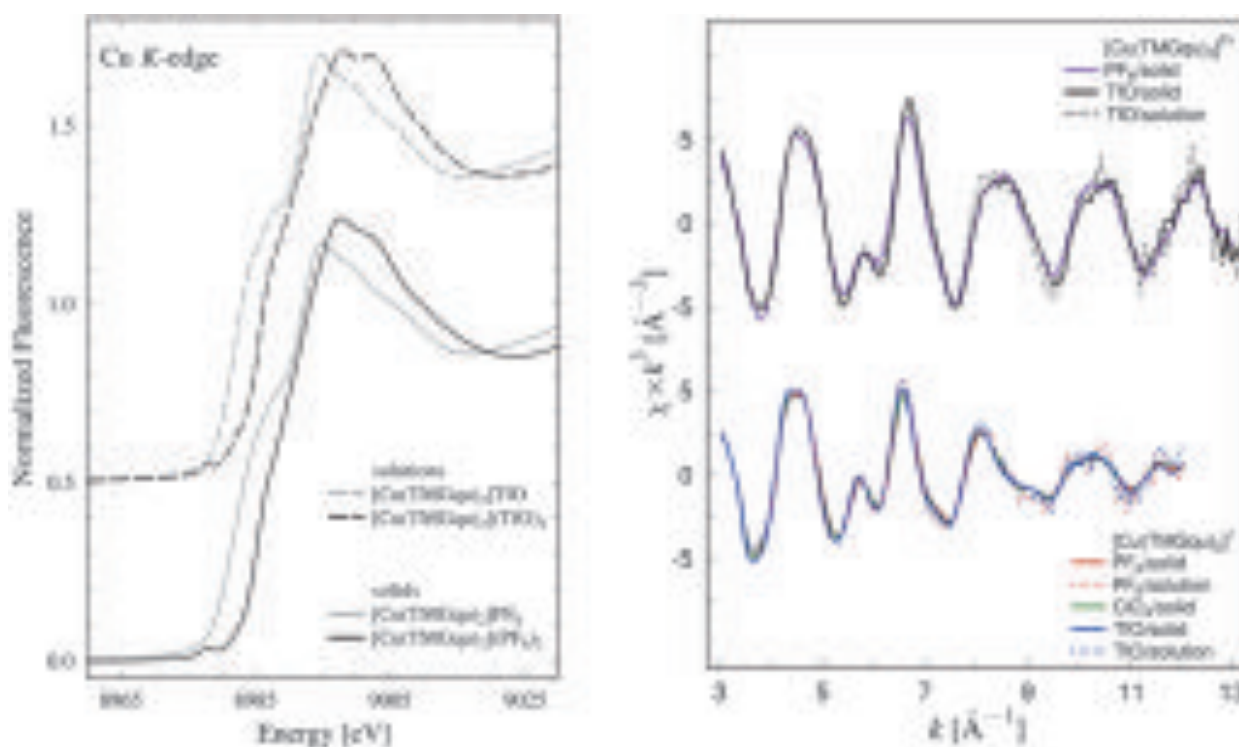
**Figure 1.** Superimposed molecular structures of [Cu(TMGu)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> and [Cu(TMGu)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (Cu<sup>I</sup>: darker with solid bonds, Cu<sup>II</sup>: lighter with dashed bonds).

observe a  $\tau$  of roughly 0.6 indicative of a strongly distorted tetrahedron, whereas in the Cu<sup>II</sup> complexes  $\tau$  amounts to 0.4. The angle between the chelate planes Cu–N<sub>gua</sub>–N<sub>qu</sub> gives a measure of the tetrahedral character as well: 90° correspond to an ideal tetrahedron and 0° to square-planar coordination. This angle ranges from 65.1 to 68.3° in the Cu<sup>I</sup> complexes and from 42.5 to 44.6° in the Cu<sup>II</sup> complexes. This clearly demonstrates that the difference between the two oxidation states results in a twist of approximately 20° between the chelate planes and a shortening of the Cu–N<sub>gua</sub> bond by 0.1 Å. The guanidine substituents force the ligands to avoid each

**Table 1:** Key geometric parameters of complexes **1–5**.

	[Cu(TMGu) <sub>2</sub> ]CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <b>1</b>	[Cu(TMGu) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> <b>2</b>	[Cu(TMGu) <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub> <b>3</b>	[Cu(TMGu) <sub>2</sub> ](CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <b>4</b>	[Cu(TMGu) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> <b>5</b>
<b>Bond lengths [Å]</b>					
Cu–N <sub>imine.gua</sub>	2.065(2), 2.113(3)	2.068(3), 2.095(3)	2.074(3), 2.080(3)	1.959(2), 1.964(2)	1.964(3), 1.964(3)
Cu–N <sub>qu</sub>	1.978(3), 2.003(2)	1.966(3), 1.999(3)	1.998(3), 2.002(3)	1.976(2), 1.975(2)	1.967(3), 1.980(3)
C <sub>gua</sub> –N <sub>imine.gua</sub>	1.324(4), 1.321(4)	1.316(4), 1.330(4)	1.319(4), 1.312(4)	1.344(3), 1.347(3)	1.358(4), 1.347(4)
C <sub>gua</sub> –N <sub>amine.gua</sub>	1.356(4), 1.359(4)	1.365(5), 1.357(5)	1.362(4), 1.352(4)	1.346(3), 1.343(3)	1.324(4), 1.346(4)
	1.356(4), 1.372(4)	1.363(5), 1.355(5)	1.361(4), 1.359(4)	1.340(3), 1.341(3)	1.344(4), 1.344(4)
<b>Bond angle [°]</b>					
N–Cu–N	82.1(1), 81.7(1)	82.6(1), 82.1(1)	82.2(1), 81.8(1)	83.5(1), 83.7(1)	83.6(1), 83.7(1)
<b>Structure factors</b>					
$\tau_4^{[a]}$	0.60	0.58	0.60	0.40	0.41
$\rho^{[b]}$	0.97, 0.96	0.96, 0.97	0.96, 0.97	1.00, 0.99	1.02, 1.00
<b>Torsion angles [°]</b>					
$\chi(C_{gua}N_3, CuN_2)$	49.5, 58.6	49.1, 58.5	53.0, 59.2	47.5, 52.1	46.9, 47.2
$\chi(N_{amine}C_3, C_{gua}N_3)$	30.0(av), 29.9(av)	30.1(av), 27.7(av)	30.0(av), 29.0(av)	28.3(av), 31.1(av)	30.0(av), 28.5(av)
$\chi(CuN_2, CuN'_2)$	68.0	65.1	68.3	42.5	44.6

[a]  $\tau_4 = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{141}$  [26] [b]  $\rho = 2a/(b+c)$  with  $a = d(C_{gua}=N_{imine.gua})$ ,  $b$ , and  $c = d(C_{gua}-N_{amine})$ .<sup>[27]</sup>



**Figure 2.** Left: Cu K-edge absorption of solid **2** and **5** (solid curves) as well as solutions of **1** and **4** in MeCN (broken curves). Right: Superimposed experimental  $k^3$ -weighted EXAFS spectra of various  $\text{Cu}^{\text{I}}$  and  $\text{Cu}^{\text{II}}$  complexes.

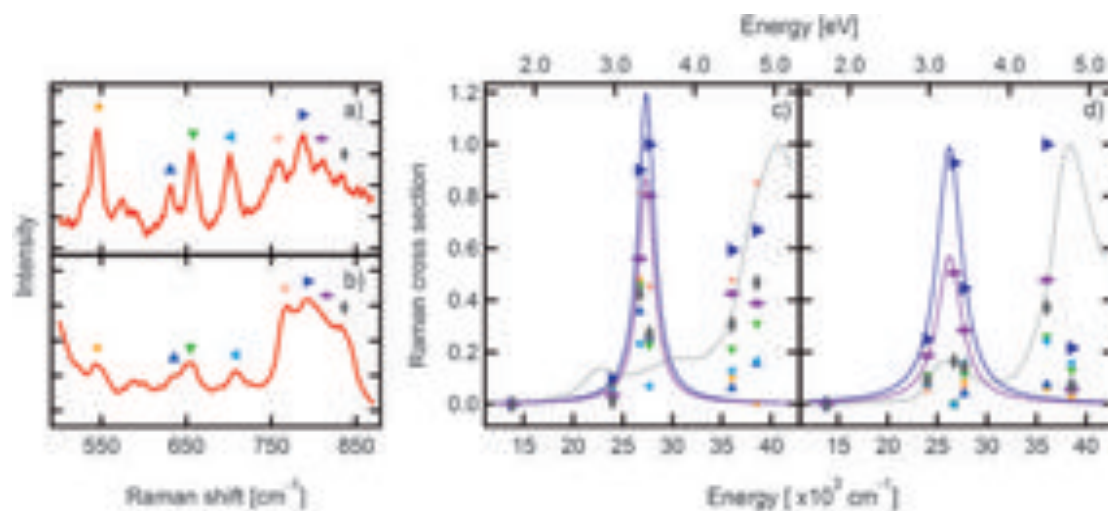
other and sterically restrain the coordination geometry to only small variations, ranging from  $68$  to  $44^\circ$  between the  $\text{CuN}_2$  planes and the corresponding range of the  $\tau$  value from  $0.6$  to  $0.4$ .

Since the structural change between  $\text{Cu}^{\text{I}}$  and  $\text{Cu}^{\text{II}}$  is so small, we expected a reversible redox behavior. Cyclic voltammetry proves a reversible oxidation wave for **2** at  $0.33$  V vs. NHE (Figure S20, left) and square-wave voltammetry shows the  $0.33$  V oxidation to be a one-electron oxidation step (Figure S20, right).

To characterize the oxidation states we performed XAS spectroscopy on solid samples of **1–5** (see the Supporting Information for details). The solid curves in Figure 3 compare the Cu-K absorption edges of the complexes  $[\text{Cu}(\text{TMGqu})_2]\text{PF}_6$  (**2**) and  $[\text{Cu}(\text{TMGqu})](\text{PF}_6)_2$  (**5**). The edge positions are  $8983.3$  eV (**2**) and  $8986.8$  eV (**5**), equal to a chemical shift between the two compounds of  $|\Delta E| = 3.5$  eV. The edge positions and the chemical shift identify the oxidation states as  $\text{Cu}^{\text{I}}$  in **1–3** and  $\text{Cu}^{\text{II}}$  in **4** and **5** (Figure S6, Table S1).<sup>[28]</sup> The oxidation state assignment is further supported by the edge shapes.  $\text{Cu}^{\text{I}}$  complexes have a characteristic shoulder or peak in the rising edge ( $8985$  eV and below, assigned as a  $1s \rightarrow 4p$  transition).<sup>[28]</sup> In contrast,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  edges are of rather low intensity in this energy range. The intensity of the “ $\text{Cu}^{\text{I}}$  feature” can be related to the site geometry. The normalized fluorescence for **2** at  $8985.6$  eV is  $0.65$  (Figure 2), indicative of tetracoordinate  $\text{Cu}^{\text{I}}$ .<sup>[28]</sup> The  $\text{Cu}^{\text{II}}$  state in **5**, in turn, manifests itself in a very weak pre-edge peak at  $8977.7$  eV (Figure 2, left), assignable as a  $1s \rightarrow 3d$  transition.<sup>[29]</sup> It is apparent that the edge positions, shapes, and features for  $\text{Cu}^{\text{I}}$  and  $\text{Cu}^{\text{II}}$  are the same for solid and solution

samples (Figure 2). Analysis of extended X-ray absorption fine structure data (EXAFS) (Table S2, Figure 2, right) demonstrates that, for a given oxidation state, the structural models for solid and solution samples are identical within the precision of the analysis and do not depend on the choice of counterion. Raman data support the conclusion that the structure in solution is independent of the counterion (vide infra and Figure S9). EXAFS analysis of the complexes **2** and **5** confirms the molecular structures as being tetracoordinate with two nitrogen back-scatterers at  $2.01$  Å and two at  $2.03$  Å in  $\text{Cu}^{\text{I}}$  as well as two nitrogen back-scatterers at  $1.95$  Å and two at  $2.00$  Å in  $\text{Cu}^{\text{II}}$  (Table S2).

Furthermore, we performed Raman measurements on the complexes **1**, **2**, **4**, and **5** in MeCN and  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution (Figure 3). UV/Vis measurements (see Figures S10–S17) indicated that a resonance can be expected at approximately  $3.4$  eV and above  $4.0$  eV for complexes in either oxidation states. The Raman spectra show a multitude of peaks between  $400$  and  $850$   $\text{cm}^{-1}$ . By exciting at numerous incident photon energies, we derive the excitation dependence of the Raman peak intensities. A vibrational assignment is made possible by theoretical calculations based on extensive benchmarking.<sup>[30]</sup> Figure 4a details the excellent agreement between experimental Raman spectra taken with a nonresonant incident photon energy of  $2.97$  eV and calculated Raman spectra. It is noteworthy that for complex **1**  $2.97$  eV is clearly in off-resonance condition as the sharp resonance is close to  $3.4$  eV. Figure 4b compares the experimental Raman data for **4** in nearly nonresonant measurement conditions. The Raman resonance energy is shifted by about  $0.3$  eV (cf. Figure 3c,d),



**Figure 3.** a) Raman spectrum of **1** in MeCN upon excitation at 2.97 eV. b) Raman spectrum of **4** in MeCN upon excitation at 4.46 eV. c) Dependence of the Raman intensity on incident photon energy for **1** in MeCN. d) Dependence of the Raman intensity on incident photon energy for **4** in MeCN. Colored symbols were used to indicate Raman peaks and their resonance behavior. The gray line denotes the absorption spectrum, whereas the colored curves serve as a guide to eye. Incident photon energies: 1.72 eV, 2.97 eV, 3.31 eV, 3.43 eV, 4.46 eV, 4.78 eV.

putting the spectrum into a preresonance explaining the difference between the calculated with the observed spectra.

We find that selected Raman peaks of both complexes turn into resonance at 3.40 and 4.45 eV (Figure 3c,d), namely the peaks at 650, 778, and 811  $\text{cm}^{-1}$  for **1** ( $\text{Cu}^{\text{I}}$ ) and at 790 and 815  $\text{cm}^{-1}$  for **4** ( $\text{Cu}^{\text{II}}$ ). Since these vibrations are resonant at similar energies for both complexes, we relate them to vibrations, which connect the crystallographically determined structures of both oxidation states within a charge-transfer process.

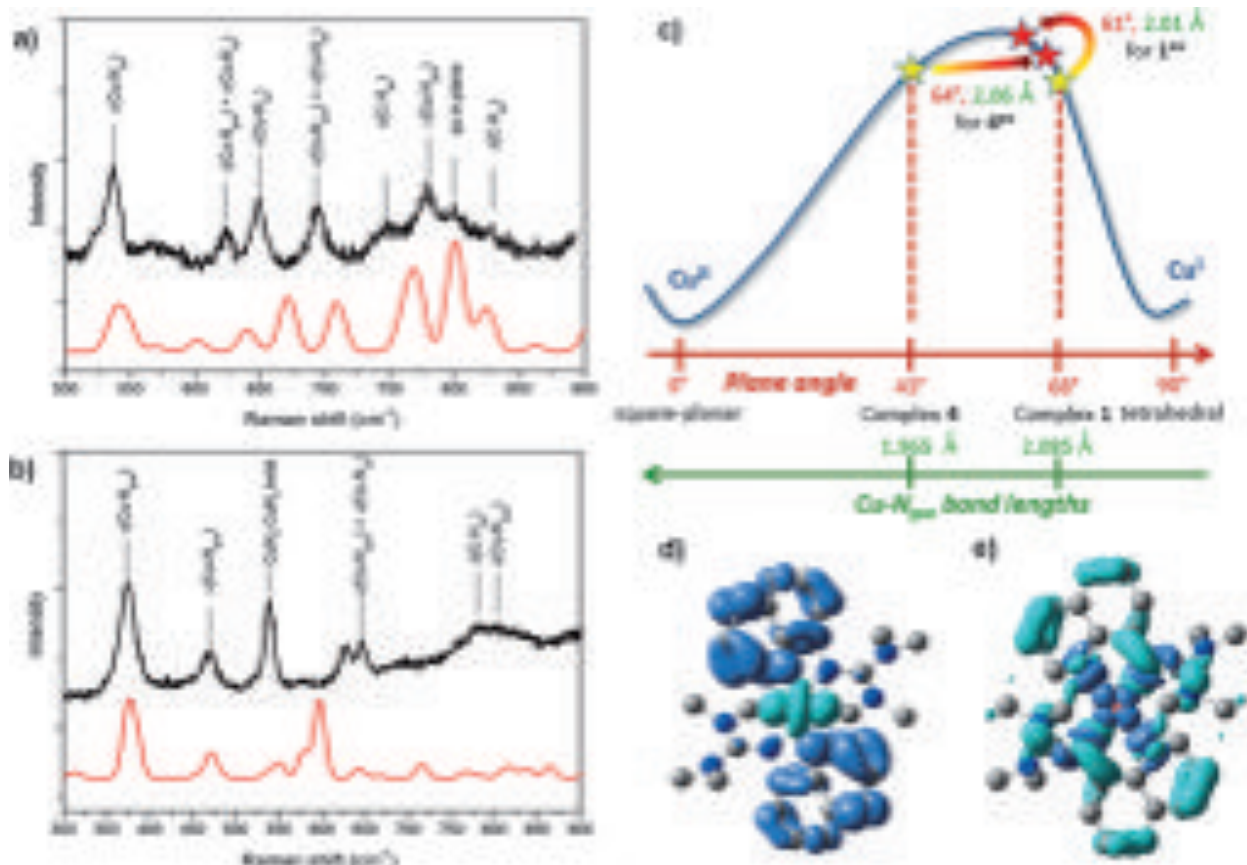
Tables S3 and S4 list the geometrical changes during the vibrations for **1** and **4** together with a detailed assignment. For **1**, the vibration at 800  $\text{cm}^{-1}$  can be related to the experimental vibration at 788  $\text{cm}^{-1}$  (purple triangle), which is a Cu–N<sub>gua</sub> stretching vibration with concomitant twist of the two chelate planes relative to each other. Precisely these two structural changes are the most important distortions between  $\text{Cu}^{\text{I}}$  and  $\text{Cu}^{\text{II}}$  geometry. For **4**, the peak at 815  $\text{cm}^{-1}$  is assigned as a Cu–N<sub>gua</sub> stretching vibration as well. Analysis of the excited singlet states attained by resonant excitation at 3.4 eV shows that for  $\text{Cu}^{\text{I}}$  the twist angle diminishes by 7° and the Cu–N<sub>gua</sub> bond contracts by 0.07 Å (Figure 4c, **1<sup>ex</sup>**). In the reverse sense, the excited state of the  $\text{Cu}^{\text{II}}$  complex (**4<sup>ex</sup>**) displays an increase in the twist angle of 21° and a Cu–N<sub>gua</sub> bond elongation of 0.1 Å.

DFT analysis<sup>[30]</sup> of the optical transition at 3.4 eV of the  $\text{Cu}^{\text{I}}$  complex reveals that this is a metal-to-ligand charge transfer (MLCT, electron density difference map in Figure 4d). The corresponding transition of the copper(II) complex is a LMCT which is complementary to the MLCT of  $\text{Cu}^{\text{I}}$  (Figure 4e). Hence, we have successfully identified the vibronic mode that connects  $\text{Cu}^{\text{I}}$  and  $\text{Cu}^{\text{II}}$ .

Resonance Raman spectroscopy probes the electronic states that are most relevant for the vibrational excitation spectrum. In particular, a vibrational excitation mediating charge transfer will become resonant very close to the energy

of the involved electronic charge-transfer transition that connects the involved electronic orbitals.<sup>[31,32]</sup> This resonance is expected to be much sharper and better defined in energy than UV/Vis absorptions since the resonance Raman signals are only related to one specific contribution of the charge transfer selected by the specific vibration and by doing so this technique effectively probes the reaction coordinate. Thus, the LMCT and MLCT identified by Raman spectroscopy occur in close proximity to each other as they access the inverse reaction coordinate through complementary charge-transfer processes.

In summary, we present five complexes with very similar coordination midway between tetrahedral and square-planar geometry: The oxidation of  $\text{Cu}^{\text{I}}$  to  $\text{Cu}^{\text{II}}$  increases the twist angle formed by the  $\text{CuN}_2$  planes by only 20°. The two complex types are connected through a reversible electron transfer. X-ray absorption spectroscopy not only verifies the oxidation states of the reported complexes; it is also in excellent agreement with crystallographic data and demonstrates that the structures are independent of the complexes being solid or in solution. Moreover, the structures are independent of the choice of counterions which is supported by Raman spectroscopy. Hence, the coordination geometry is not a result of solid-state effects but inherent to the effects resulting from the balance between electronic and steric effects. Raman spectroscopy in solution allows access to the reaction coordinate of the electron transfer. Both complex types show resonance at an incident photon energy of 3.4 eV. DFT analysis reveals that at resonance a vibrational mode of Cu–N<sub>gua</sub> stretching and chelate angle torsion couples with an MLCT from  $\text{Cu}^{\text{I}}$  to  $\text{Cu}^{\text{II}}$  and an LMCT from  $\text{Cu}^{\text{II}}$  to  $\text{Cu}^{\text{I}}$ . This proves that the ET transition state is optically accessible and that the concept of ligand restrictions imposed upon copper coordination is very useful for the generation of electron-transfer models.



**Figure 4.** a) Comparison of nonresonant experimental (black) Raman spectrum at 2.97 eV and theoretical (red) Raman spectrum of **1**. b) Comparison of nonresonant experimental (black) Raman spectrum at 2.97 eV and theoretical (red) Raman spectrum of **4**. c) Reaction coordinate between  $\text{Cu}^{\text{I}}$  and  $\text{Cu}^{\text{II}}$  and the optically attained excited states. d) EDDM of the  $\text{Cu } d_{z^2} \rightarrow \pi^*$  transition (light to dark). e) EDDM of the  $\pi \rightarrow \text{Cu } d$  transition (light to dark)

Received: July 12, 2013

Revised: August 25, 2013

Published online: November 7, 2013

**Keywords:** bioinorganic chemistry · copper · resonance Raman spectroscopy · X-ray absorption spectroscopy · X-ray diffraction

- [1] E. I. Solomon, R. G. Hadt, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 774–789.
- [2] S. G. Bratsch, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1989**, *18*, 1–21.
- [3] A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1271–1285.
- [4] D. B. Rorabacher, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 651–697.
- [5] P. Comba, M. Kerscher, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 564–574.
- [6] H. B. Gray, B. G. Malmström, R. J. Williams, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2000**, *5*, 551–559.
- [7] K. M. Lancaster, S. DeBeer George, K. Yokoyama, J. H. Richards, H. B. Gray, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 711–715.
- [8] K. M. Lancaster, O. Farver, S. Wherland, E. J. Crane III, J. H. Richards, I. Pecht, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4865–4873.
- [9] K. M. Lancaster, M.-E. Zaballa, S. Sproules, M. Sundararajan, S. DeBeer, J. H. Richards, A. J. Vila, F. Neese, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8241–8253.
- [10] J. J. Warren, K. M. Lancaster, J. H. Richards, H. B. Gray, *J. Inorg. Biochem.* **2012**, *115*, 119–126.
- [11] B. E. Bursten, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1299–1304.
- [12] B. L. Vallee, R. J. P. Williams, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1968**, *59*, 498–505.
- [13] P. Comba, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 343–371.
- [14] P. Comba, W. Schiek, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 238–239, 21–29.
- [15] P. Comba, V. Müller, R. Remenyi, *J. Inorg. Biochem.* **2004**, *98*, 896–902.
- [16] G. Chaka, J. L. Sonnenberg, H. B. Schlegel, M. J. Heeg, G. Jaeger, T. J. Nelson, L. A. Ochrymowycz, D. B. Rorabacher, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5217–5227.
- [17] a) P. Frank, M. Benfatto, R. K. Szilagy, P. D'Angelo, S. Della Longa, K. O. Hodgson, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1922–1933; b) P. Frank, M. Benfatto, B. Hedman, K. O. Hodgson, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2086–2096.
- [18] a) V. S. Bryantsev, M. S. Diallo, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 9559–9567; b) M. H. M. Olsson, U. Ryde, B. O. Roos, K. Pierloot, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1998**, *3*, 109–125; c) U. Ryde, M. H. M. Olsson, B. O. Roos, A. C. Borin, *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *105*, 452–462.
- [19] M.-E. Zaballa, L. A. Abriata, A. Donaire, A. J. Vila, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, *109*, 9254–9259.
- [20] E. Solomon et al. in *Electron Transfer Reactions*, (Ed.: S. Isied), ACS, Washington, DC, **1997**, chap. 19, pp. 317–330.
- [21] P. Comba, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200–202, 217–245.
- [22] a) B. Xie, T. Elder, L. J. Wilson, D. M. Stanbury, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 12–19; b) P. Comba, M. Kerscher, A. Roodt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4640–4645.

- [23] A. Hoffmann, J. Börner, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, 362, 1185–1193.
- [24] M. Pasquali, C. Floriani, G. Venturi, A. Gaetani-Manfredotti, A. Chiesi-Villa, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4092–4099.
- [25] J. T. York, E. C. Brown, W. B. Tolman, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7923–7926; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7745–7748.
- [26] L. Yang, D. R. Powell, R. P. Houser, *Dalton Trans.* **2007**, 955–964.
- [27] V. Raab, K. Harms, J. Sundermeyer, B. Kovacevic, Z. B. Maksic, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 8790–8797.
- [28] L. Kau, D. J. Spira-Solomon, J. E. Penner-Hahn, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6433–6442.
- [29] J. E. Hahn, R. A. Scott, K. O. Hodgson, S. Doniach, S. R. Desjardins, E. I. Solomon, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 88, 595–598.
- [30] A. Jesser, M. Rohrmüller, W. G. Schmidt, S. Herres-Pawlis, *J. Comp. Chem.* **2013**, DOI: 10.1002/jcc.23449.
- [31] S. Herres-Pawlis, S. Binder, A. Eich, R. Haase, B. Schulz, G. Wellenreuther, G. Henkel, M. Rübhausen, W. Meyer-Klaucke, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 8678–8682.
- [32] R. G. Hadt, X. Xie, S. R. Pauleta, I. Moura, E. I. Solomon, *J. Inorg. Biochem.* **2012**, 115, 155–162.
-

**A.2. Publikation 2:  
Implications of Guanidine Substitution on Copper Complexes  
as Entatic-State Models**





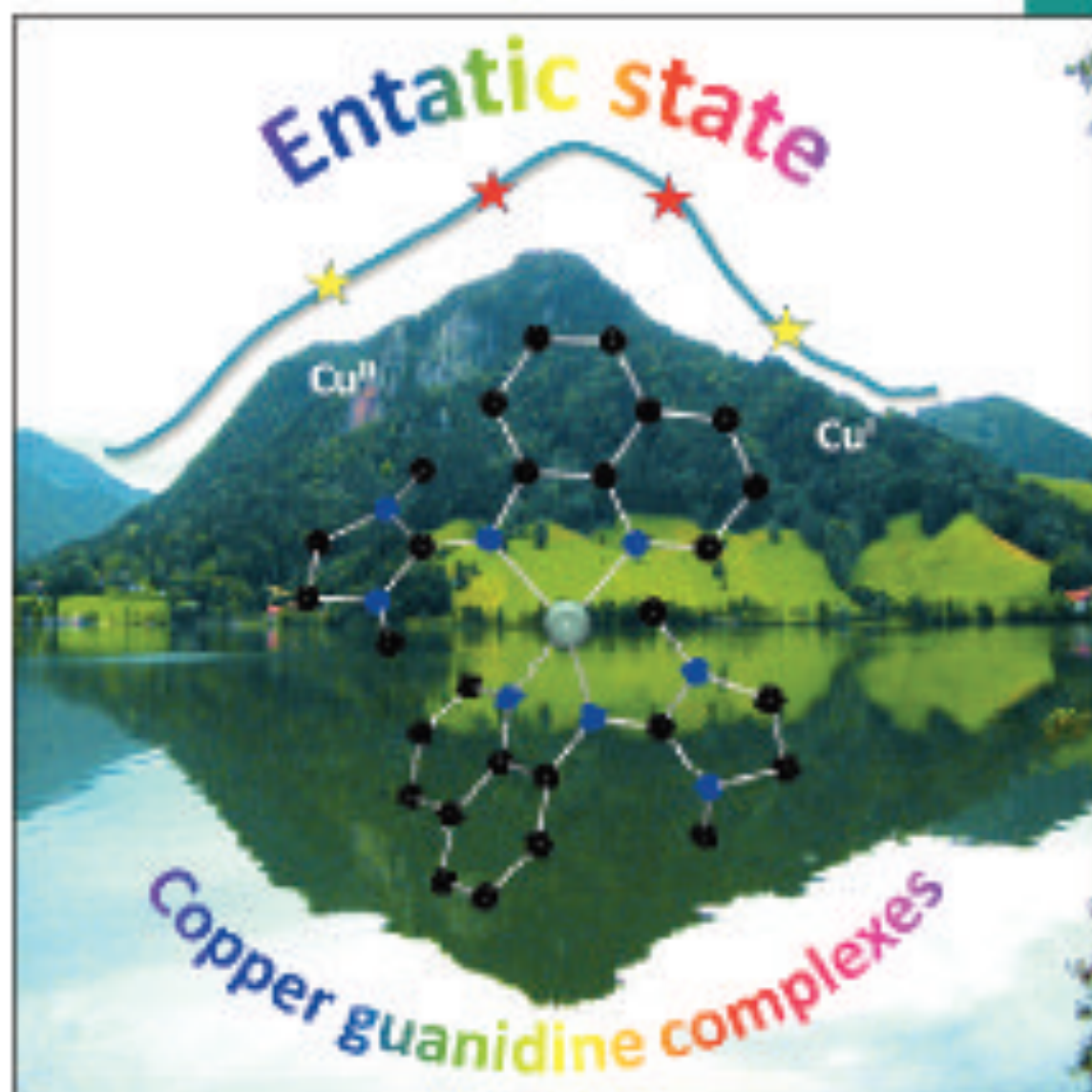
  
**EurJIC**  
European Journal of  
Inorganic Chemistry

A Journal of



2016

[www.eurjic.org](http://www.eurjic.org)



Front Cover

Soyja Armas-Pozali et al.

Implications of Guanidine Substitution on Copper Complexes as  
Entatic-State Models

WILEY-VCH

## Entatic State Models

# Implications of Guanidine Substitution on Copper Complexes as Entatic-State Models

Alexander Hoffmann,<sup>[a]</sup> Julia Stanek,<sup>[a]</sup> Benjamin Dicke,<sup>[b]</sup> Laurens Peters,<sup>[c]</sup>  
Benjamin Grimm-Lebsanft,<sup>[b]</sup> Alina Wetzels,<sup>[b]</sup> Anton Jesser,<sup>[c]</sup> Matthias Bauer,<sup>[d]</sup>  
Manuel Gnida,<sup>[d]</sup> Wolfram Meyer-Klaucke,<sup>[d]</sup> Michael Rübhausen,<sup>[b]</sup> and  
Sonja Herres-Pawlis\*<sup>[a]</sup>

**Abstract:** The guanidine–quinoline ligand dimethylethyleneguanidinoquinoline (DMEGqu) is able to stabilise bis(chelate) copper complexes in an intermediate geometry between tetrahedral and square-planar environments. The structures of the obtained complexes model the entatic state and have been investigated in solid state by single-crystal X-ray diffraction and in the solid state and in solution by X-ray absorption spectroscopy. The dimethylethyleneguanidine (DMEG) unit of the DMEGqu ligand displays a smaller steric encumbrance than the tetramethylguanidine (TMG) counterpart; this allows slightly

larger structural changes upon oxidation than those for the TMG counterparts. Moreover, triflate coordination was possible for the Cu<sup>II</sup> DMEG complexes. DFT analyses revealed that good structural and optical descriptions are possible through the use of the hybrid functionals B3LYP and TPSSH in combination with the triple-zeta basis set def2-TZVP and the inclusion of empirical dispersion with Becke–Johnson damping and a suitable solvent model. The orbital analysis gives insights into the electronic structure of the complexes and their charge-transfer behaviour.

## Introduction

Blue copper proteins (Type 1 centres) are nature's workhorses for electron transfer (ET) with copper as a one-electron relay.<sup>[1]</sup> Through the mutation of five residues of the blue copper protein azurin, the redox potential can be tuned over a range of 2 V.<sup>[2]</sup> The inner coordination sphere affects most directly the redox properties of the metal ions.<sup>[3]</sup> Hence, the tuning of the Cu<sup>II/I</sup> redox couple is central to ET in nature and important in the synthesis of complexes for catalytic applications.<sup>[3]</sup> Therefore, the close relationship between ET and structure has been investigated for many years under the "entatic state": a constrained geometry lowers the reorganisation energy during redox processes and, thus, facilitates them.<sup>[4,5]</sup> Such constrained metal centres are present in so-called entatic states or rack-induced states.<sup>[5]</sup> In this context, the thermodynamic and kinetic influence have to be divided. Multiple ther-

modynamic factors govern the redox potential: first-coordination-sphere effects such as geometric constraints (tetrahedral vs. square planar) and ligand donor atoms have an influence, but second-coordination-sphere effects also have to be considered.<sup>[6]</sup> The determination of exactly how these variables also influence the ET rate and the detailed interplay between the first- and second-sphere charge-transfer mechanism is still a crucial aspect to understand the functionality of these redox proteins. The  $\sigma$  and/or  $\pi$  donation of the ligands pushes more electron density to the metal ion and moves the Cu<sup>II/I</sup> redox potential to lower (more negative) values.<sup>[7]</sup> Moreover, the kinetics of ET are also influenced heavily by the structural distortion between cuprous and cupric oxidation states to lower the Franck–Condon barrier for ET. Within the discussion of the ET properties of Type 1 centres, the high Cu–S covalency as well as the rigidity of the amino acid chains and their hydrogen networks have been regarded as the most prominent influences on the effectiveness of the ET.<sup>[8]</sup> However, the presence of sulfur is not necessary for efficient ET as was shown by several reports about hard-donor-type models for Type 1 Cu proteins, also called Type 0 models.<sup>[5,6]</sup> Studies on small-molecule conformationally invariant Cu<sup>II/I</sup> couples have been performed for several years, but good examples are still rare.<sup>[9]</sup>

Recently, we reported a series of bis(chelate) Cu<sup>I</sup> and Cu<sup>II</sup> guanidine–quinoline complexes, which display the astonishing feature that the structures of their complex cations are very similar, and their coordination polyhedra reside between tetrahedral and square-planar environments.<sup>[10]</sup> In addition to the structural study of single crystals, we provided solution structures of the complexes by X-ray absorption spectroscopy (XAS).

[a] Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen University, Landoltweg 1, 52074 Aachen, Germany  
E-mail: sonja.herres-pawlis@ac.rwth-aachen.de  
<http://www.bioac.ac.rwth-aachen.de/>

[b] Universität Hamburg, Institut für Nanostruktur- und Festkörperphysik and Center for Free-Electron Laser Science  
Notkestrasse 85, 22607 Hamburg, Germany

[c] Department Chemie, Ludwig-Maximilians Universität München, Butenandtstraße 5–13, 81377 München, Germany

[d] Universität Paderborn, Department Chemie, Warburger Str. 100  
33098 Paderborn, Germany

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.201600655>.

The edge positions show clearly the different oxidation states, and square-wave voltammetry provided proof of the reversible one-electron redox process. A resonance Raman study of these Cu<sup>I</sup> and Cu<sup>II</sup> complexes showed that both complex types come into resonance at similar energies. We found a vibrational mode that couples the optical charge-transfer excitation with the distortion along the reaction coordinate from the observed Cu<sup>I</sup> to Cu<sup>II</sup> geometry. The donor interplay between the guanidine and quinoline units as well as the large steric encumbrance of the guanidine units were crucial for the entatic coordination. The guanidine units provide  $\sigma$  and  $\pi$  contributions to the metal bonding,<sup>[11]</sup> and copper guanidine complexes have been studied intensively in coordination chemistry,<sup>[12]</sup> bioinorganic chemistry<sup>[13]</sup> and for polymerisation applications.<sup>[14]</sup>

Very recently, the discussion about the entatic state or entasis found a revival: Policar et al. developed a sugar-centred ligand that provides a stronger preorganisation for the Cu<sup>II</sup> complex in a trigonal-bipyramidal environment but with an unusual additional stabilisation of the Cu<sup>I</sup> redox state.<sup>[15]</sup> A different route was chosen by Szymczak et al.,<sup>[16]</sup> who synthesised a constrained Cu<sup>I</sup> complex with very close to square-planar coordination. This distorted complex displays an extremely fast ET rate of  $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Following our strategy of generating Cu complexes with intermediate coordination environments, we continued with guanidine-quinoline ligands and varied the guanidine moiety from tetramethylguanidine (TMG) to dimethylethyleneguanidine (DMEG), which is a slightly weaker donor.<sup>[14b]</sup> Herein, we report the resulting series of bis(chelate) Cu<sup>I</sup> and Cu<sup>II</sup> complexes in which the cationic units again have very similar structures. By XAS studies, we obtained insights into the solution structures and the impact of the anion. The donor interplay, the anion influence and the charge-transfer (CT) behaviour were investigated further by DFT calculations.

## Results and Discussion

### Structural Characterisation

The reaction of the ligand *N*-(1,3-dimethylimidazolidin-2-ylidene)quinolin-8-amine (DMEGqu)<sup>[17]</sup> with suitable copper sources yields the series of bis(chelate) Cu<sup>I</sup> complexes [Cu(DMEGqu)<sub>2</sub>]OTf (**C1**, OTf = trifluoromethanesulfonate, triflate), [Cu(DMEGqu)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> (**C2**) and [Cu(DMEGqu)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>CN (**C3**) as well as the bis(chelate) Cu<sup>II</sup> complexes

[Cu(DMEGqu)<sub>2</sub>][OTf]<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>CN (**C5**) and [Cu(DMEGqu)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (**C6**). Upon inversion of the copper/ligand ratio, the monochelate Cu<sup>I</sup> complex **C4** [Cu(DMEGqu)CH<sub>3</sub>CN]OTf can be obtained. The Cu<sup>I</sup> and Cu<sup>II</sup> cationic bis(chelate) units exhibit close structural similarities (Figures 1 and 2, Table 1). Four-coordinate Cu<sup>I</sup> complexes mostly show tetrahedral coordination, for example, as found in [Cu(tmeda)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> complexes (tmeda = tetramethylethylenediamine),<sup>[18]</sup> whereas Cu<sup>II</sup> complexes are often square planar (e.g. [Cu(tmeda)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>).<sup>[19]</sup> In the bis(chelate) complexes **C1–C3** and **C5** and **C6**, the copper ions are tetracoordinate through the coordination of two chelating guanidine-quinoline ligands. The Cu–N<sub>gua</sub> bond lengths in the Cu<sup>I</sup> complexes **C1–C3** are 0.1 Å longer than those in the corresponding Cu<sup>II</sup> complexes **C5** and **C6**. The Cu–N<sub>qu</sub> bond lengths are in the same range irrespective of the oxidation state of the copper ion. The  $\tau_4$  factor reflects the coordination geometry of the complex: in an ideal tetrahedral coordination environment, the  $\tau_4$  value is 1, whereas the  $\tau_4$  value is 0 in a square-planar coordination environment.<sup>[20]</sup> The Cu<sup>I</sup> complexes exhibit  $\tau_4$  values of ca. 0.57, and the  $\tau_4$  values for the Cu<sup>II</sup> complexes are ca. 0.38. Thus, the coordination motifs in all of these structures lie between square planar and tetrahedral. A further criterion for the description of the coordination motif is the angle between the chelate planes (CuN<sub>2</sub>CuN'<sub>2</sub>): an angle of 90° correlates to a tetrahedral coordination, whereas an angle of 0° correlates to a square-planar coordination. This

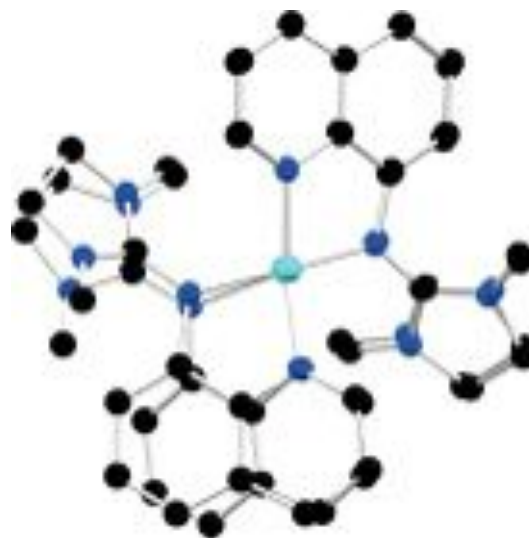


Figure 1. Overlay of the cations of **C2** and **C6**.

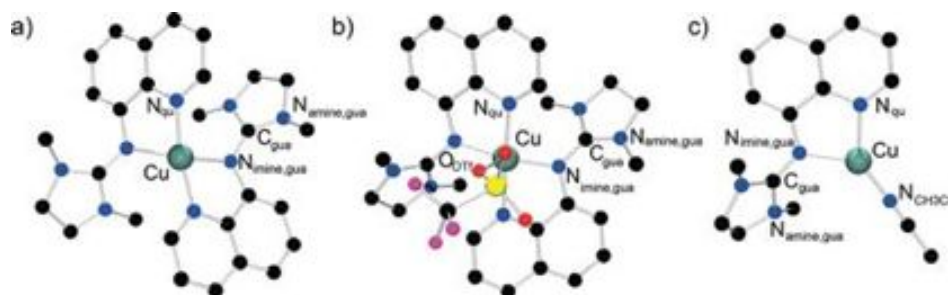


Figure 2. Molecular structures of the cationic units of (a) **C1–C3**, (b) **C5**, and (c) **C4**.

Table 1. Selected bond lengths [Å], bond angles [°] and structural parameters  $\tau_4$ <sup>[20]</sup> of the complex cations.

	C1*	C2	C3*	C4	C5*	C6
Bond lengths						
Cu–N <sub>imine,gua</sub>	2.087(2)/2.139(2) 2.097(2)/2.122(2)	2.134(2)/2.113(2)	2.136(4)/2.099(4) 2.123(3)/2.089(3)	2.038(2)	1.998(3)/1.978(3) 1.966(3)/1.975(3)	1.948(2)/1.958(2)
Cu–N <sub>qu</sub>	1.961(2)/1.997(2) 1.973(3)/1.977(2)	1.959(2)/1.981(2)	1.956(4)/1.993(4) 1.956(4)/1.991(4)	1.991(2)	1.981(3)/1.986(3) 1.987(3)/1.982(3)	1.982(2)/1.969(2)
Cu–N <sub>CH3CN</sub>	–	–	–	1.862(3)	–	–
Cu–O <sub>OTf</sub>	–	–	–	–	2.375(3)/2.786(4)	–
C <sub>gua</sub> –N <sub>imine,gua</sub>	1.321(4)/1.321(4) 1.314(4)/1.328(4)	1.309(3)/1.302(3)	1.303(6)/1.319(6) 1.320(5)/1.317(5)	1.322(4)	1.342(4)/1.347(4) 1.344(4)/1.350(4)	1.348(3)/1.348(3)
C <sub>gua</sub> –N <sub>amine,gua</sub>	1.348(4)/1.343(4) 1.345(4)/1.356(4) 1.358(4)/1.363(4) 1.348(4)/1.344(4)	1.352(3)/1.357(3) 1.366(3)/1.361(3)	1.344(6)/1.364(6) 1.363(6)/1.354(7) 1.360(6)/1.354(5) 1.362(5)/1.355(5)	1.359(4)/1.354(4)	1.324(4)/1.346(4) 1.341(4)/1.325(4) 1.335(5)/1.336(5) 1.334(4)/1.330(4)	1.330(3)/1.335(3) 1.338(3)/1.331(3)
Bond angle [°]						
N <sub>qu</sub> –Cu–N <sub>gua</sub>	81.7(1)/81.8(1) 82.1(1)/81.8(1)	81.9(1)/81.8(1)	82.2(2)/82.5(2) 82.5(1)/81.8(1)	83.2(1)	81.8(1)/82.7 (1) 83.0(1)/82.8(1)	83.8(1)/83.2(1)
Structure factors						
$\tau_4$ <sup>[a]</sup>	0.60/0.55	0.56	0.56/0.58		0.36/0.38	0.38
$\rho$ <sup>[b]</sup>	0.98/0.98 0.97/0.99	0.97/0.95	0.96/0.97 0.97/0.97	0.97	1.00/1.01 1.00/1.01	1.01/1.01
Torsion angles [°]						
$\angle(\text{C}_{\text{gua}}\text{N}_3, \text{CuN}_2)$	43.0/67.7 49.1/51.3	44.2/52.6	52.1/43.3 41.6/53.9	41.0	56.6/60.4 50.9/61.0	54.7/48.5
$\angle(\text{N}_{\text{amine,gua}}\text{C}_3, \text{C}_{\text{gua}}\text{N}_3)$	8.4 (av.) 9.8 (av.)	11.3 (av.)	10.2 (av.) 11.4 (av.)	12.1 (av.)	7.2 (av.) 9.7 (av.)	9.5 (av.)
$\angle(\text{CuN}_2, \text{CuN}'_2)$	63.7/67.8	63.0	63.4/65.8		41.6/42.2	41.1

[a]  $\tau_4 = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{141}$ <sup>[20]</sup> [b]  $\rho = 2a/(b + c)$  with  $a = d(\text{C}_{\text{gua}}\text{N}_{\text{imine,gua}})$ ,  $b$  and  $c = d(\text{C}_{\text{gua}}\text{N}_{\text{amine}})$ .<sup>[22]</sup> \*In **C1**, **C3** and **C5**, two different molecules are present in the asymmetric unit.

angle ranges from 63.0 to 67.8° in the Cu<sup>I</sup> complexes and from 41.0 to 42.2° in the Cu<sup>II</sup> complexes.

Hence, the oxidation state causes only a very small difference in the twist of 20° owing to the steric encumbrance of the large guanidine groups. In the guanidine unit, we observe a good charge delocalisation within the Y-shaped CN<sub>3</sub> moiety discussed earlier as Y-aromaticity.<sup>[21]</sup> The  $\rho$  value describes the degree of delocalisation within the guanidine moiety<sup>[22]</sup> and indicates here a higher delocalisation in the Cu<sup>II</sup> complexes. This is related to the strong donation of N<sub>gua</sub> donor atoms to the Cu<sup>II</sup> centres [see natural bond orbital (NBO) calculations]: the C<sub>gua</sub>–N<sub>imine,gua</sub> bond shifts electron density to the N<sub>gua</sub> donor, which results in an elongation of the C<sub>gua</sub>–N<sub>imine,gua</sub> bond and a shortening of the C<sub>gua</sub>–N<sub>amine,gua</sub> bond.<sup>[23]</sup> In all of these complexes, a twist within the guanidine moiety is observed, and this is characteristic of peralkylated guanidine ligands.<sup>[24]</sup> This twist is a result of the competition between the electronic effects of the intra-guanidine conjugation and the evasion of the alkyl substituents. The angles between the C<sub>gua</sub>N<sub>3</sub> and N<sub>amine</sub>C<sub>3</sub> planes lie in the range 7.7–11.4° and are smaller than those in the corresponding TMGqu Cu complexes because the twist in

DMEG complexes is hindered by the rigid ethylene bridge between the amine groups of the guanidino moiety.<sup>[10,24]</sup> In **C5**, one triflate anion interacts weakly with the Cu<sup>II</sup> centre [2.375(3) and 2.786(4) Å for the two molecules in the asymmetric unit]. However, this interaction has no influence on the coordination properties in comparison to those of **C6**.

In **C4**, we find another coordination motif: one guanidine–quinoline ligand and one acetonitrile molecule coordinate to the Cu<sup>I</sup> centre in a trigonal planar fashion. The Cu–N<sub>imine,gua</sub> bond length of 2.038(2) Å is 0.05 Å longer than the Cu–N<sub>qu</sub> bond length of 1.991(2) Å.

To analyse the differences between the oxidation of the Cu<sup>I</sup> TMGqu complexes and the Cu<sup>I</sup> DMEGqu complexes, the changes to the structural parameters were examined (Table 2). The Cu–N<sub>imine,gua</sub> bonds are shorter in the TMGqu complexes<sup>[10]</sup> owing to the slightly larger donor capacity of the TMG unit.<sup>[14b]</sup> The Cu–N<sub>qu</sub> bonds are slightly longer in the TMGqu complexes, probably because of the donor interplay. Upon oxidation, the structural distortion imposed on the Cu<sup>I</sup> DMEGqu complex is larger than that in the Cu<sup>I</sup> TMGqu complex, as can be seen from the difference in the shortening of the Cu–N<sub>imine,gua</sub> bond and

Table 2. Changes to selected structural parameters during the oxidation of Cu<sup>I</sup> TMGqu and DMEGqu bis(chelate) complexes.

	Cu–N <sub>imine,gua</sub> [Å]	Cu–N <sub>qu</sub> [Å]	C <sub>gua</sub> –N <sub>imine,gua</sub> [Å]	C <sub>gua</sub> –N <sub>amine,gua</sub> [Å]	$\Delta\rho$	$\Delta\tau_4$
TMGqu	–0.097	–0.012	+0.025	–0.041, –0.012	+0.03	–0.21
DMEGqu	–0.131	+0.006	+0.031	–0.020, –0.021	+0.04	–0.23

the change in  $\tau_4$ . Hence, the copper TMGqu system is slightly closer than the copper DMEGqu system to an entatic state model.

### X-ray Absorption Studies

As only small structural differences were found in the solid state, we targeted information on the structures in solution and confirmation of the oxidation states. The X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectra (see Figure S1–S3) provide several details: (1) the Cu *K*-edge position clearly confirms the oxidation state of the complex in the solid state and in solution, and (2) the structural identity of the cation is independent of the counteranion or the aggregation state. The edge shift between Cu<sup>I</sup> and Cu<sup>II</sup> has been determined to be 3.7 eV. XANES can differentiate clearly between the Cu environments in the mono- and bis(chelate) complexes **C4** and **C2**; therefore, both complexes can be synthetically addressed and obtained in pure states.

The extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectra provide more detailed structural information. The fine accordance between the EXAFS region of the different Cu<sup>I</sup> complexes **C1**, **C2** and **C5** in the solid state as well as **C2** in solution is shown in Figure 3. The resulting key geometric parameters match well with the structural data obtained by single-crystal X-ray crystallography (Table 3 and Figures 4 and S4–S6).

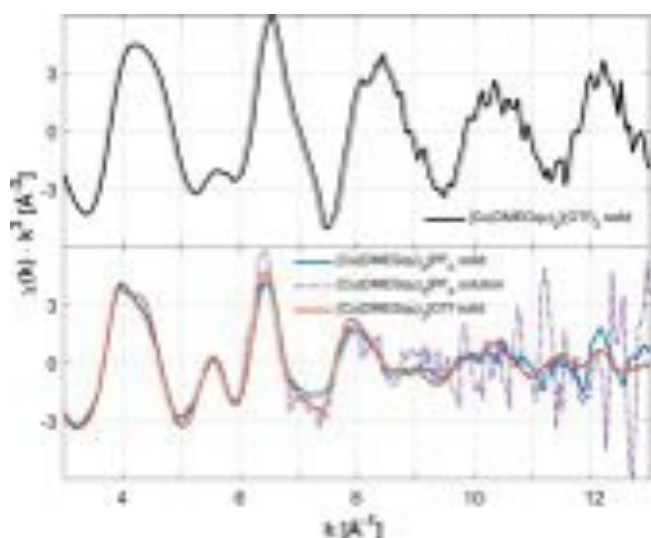


Figure 3. Cu *K*-edge  $k^3$ -weighted EXAFS spectra of **C1**, **C2**, **C2**<sub>solution</sub> (bottom) and **C5** (top). Abbreviations:  $\chi$  = EXAFS amplitude,  $k$  = wavenumber.

For the Cu<sup>II</sup> complex **C5**, a loose anion contact is found in the solid state. EXAFS fits with the anion included and excluded (see Table S1 and Figures 4 and S6) show that the contact has no significant influence on the structure of the cation, in agreement with the results of the DFT study (vide infra). The anion does not contribute to the coordination distortion or the poten-

Table 3. Fitting parameters.  $R$  = Cu–N distance,  $\sigma^2$  = Debye–Waller factor for first-shell N atoms.  $\Delta E_0 = E_0$  correction.  $R$  factor = fractional misfit indicating the quality of the fit result.

Sample		Abs-El.	$R$ [Å]	$\sigma^2$ [Å <sup>2</sup> ]	$\Delta E_0$ [eV]	$R$ -factor
Cu <sup>I</sup> complexes						
<b>C2</b> Cu(DMEGqu) <sub>2</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	solid	2 Cu–N	1.986 ± 0.011	0.0036 ± 0.0012	0.50 ± 1.02	0.022
		2 Cu–N	2.119 ± 0.011			
<b>C2</b> Cu(DMEGqu) <sub>2</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	soln.	2 Cu–N	1.987 ± 0.015	0.0036 ± 0.0010	0.44 ± 1.83	0.043
		2 Cu–N	2.120 ± 0.015			
<b>C1</b> Cu(DMEGqu) <sub>2</sub> (OTf) <sub>2</sub>	soln.	2 Cu–N	1.972 ± 0.011	0.0037 ± 0.0010	0.47 ± 1.18	0.022
		2 Cu–N	2.104 ± 0.011			
Cu <sup>II</sup> complexes						
<b>C5</b> Cu(DMEGqu) <sub>2</sub> (OTf) <sub>2</sub>	solid	4 Cu–N	1.988 ± 0.008	0.0035 ± 0.0004	7.25 ± 0.80	0.006

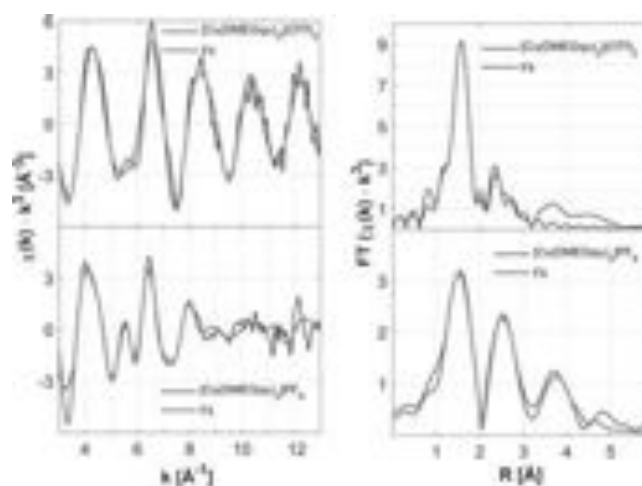


Figure 4. The  $k^3$ -weighted EXAFS spectra (left) and the corresponding Fourier transform (right) for **C5** (top) and **C1** (bottom); the experimental (black) and calculated (light grey) spectra are compared. The fit parameters are given in Tables 2 and S1. Abbreviations:  $\chi$  = EXAFS amplitude,  $k$  = wavenumber,  $R$  = distance, FT = Fourier transform amplitude.

tial elongation of the other donor bonds. In the Cu<sup>II</sup> complex **C5**, the Cu–N<sub>imine,qua</sub> bond lengths are in the same region as the Cu–N<sub>qu</sub> bond lengths, which explains the fourfold Cu–N degeneracy shown in Table 3, whereas the Cu–N<sub>imine,qua</sub> bond lengths for the Cu<sup>I</sup> complexes can be distinguished clearly from the Cu–N<sub>qu</sub> bond lengths, and this results in a twofold Cu–N degeneracy of the two shells. The spectral differences between the Cu<sup>I</sup> and Cu<sup>II</sup> DMEGqu complexes shown in Figure 4 are fully analogous to the differences between the Cu<sup>I</sup> and Cu<sup>II</sup> TMGqu complexes presented earlier.<sup>[10]</sup>

## Electrochemical Characterisation

We studied the bis(chelate) complexes in both oxidation states by cyclic voltammetry (Figures 5 and S7). These measurements clearly show reversible redox behaviour, as expected from the small structural changes between the Cu<sup>I</sup> and Cu<sup>II</sup> complex structures. All measured redox potentials are collected in Tables S2 and S3. We obtained a one-electron oxidation wave with a redox potential of –0.37 V versus Fc/Fc<sup>+</sup> (Fc = ferrocene), which is a less reducing potential than that for the TMGqu counterpart (–0.41 V, see Supporting Information).

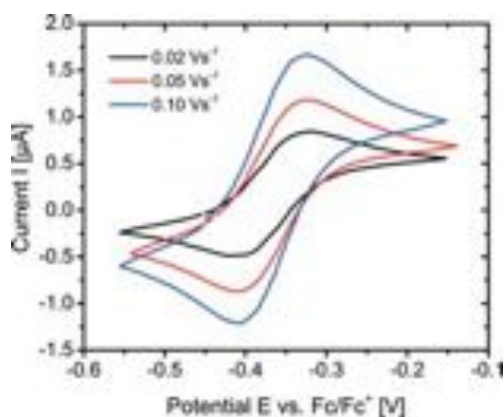


Figure 5. Cyclic voltammogram of **2** ( $c = 10^{-3}$  M) in acetonitrile with [NBu<sub>4</sub>][PF<sub>6</sub>] ( $c = 0.1$  M).

## Density Functional Theoretical Study

Hybrid guanidine ligands contain two types of donor functions. The copper complexes reported herein exhibit an interplay between the guanidine and quinoline moieties. The guanidine moiety is generally a slightly harder donor and stabilises the copper centre in both oxidation states, whereas the quinolinyll donor is softer.<sup>[10,12–14,24,25]</sup> Both bond lengths have to be predicted correctly within DFT calculations. In previous studies, we recommend the use of Ahlrichs basis sets and hybrid functionals.<sup>[11b,25]</sup> All data for the geometry optimisation of the cationic units of both bis(chelate) complexes with the B3LYP and TPSSh functionals with the Ahlrichs basis set def2-TZVP and with and without a solvent model and empirical dispersion correction are collected in Table 4. The B3LYP and TPSSh functionals without a solvent model and dispersion correction predict slightly too long coordination bond lengths in the Cu<sup>I</sup> and Cu<sup>II</sup> complexes. The steric effect of the guanidine moiety and the aromatic system manipulates the angle between the chelate planes and also the  $\tau_4$  value. Thus, optimisations with dispersion correction yield more realistic results. In previous studies, we have shown that empirical dispersion correction with Becke–Johnson (BJ) damping<sup>[26]</sup> is more appropriate, and earlier dispersion corrections are not sufficient to describe these angles in guanidine complexes.<sup>[25b,25c]</sup> With dispersion correction with Becke–Johnson damping and a solvent model, we obtained more realistic results. Both functionals reproduce the parameters very well, but TPSSh is more precise. With TPSSh, the Cu–N<sub>imine,qua</sub> bond

length and the  $\tau_4$  value show an excellent agreement, whereas the Cu–N<sub>qu</sub> bond lengths and the angles between the chelate planes are slightly too large. In summary, the best structural description is obtained with the TPSSh functional, but B3LYP can also be recommended. Taking into account the XAS results, we simulated the [Cu(DMEGqu)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> dication with and without a coordinating triflate anion. As shown in Table 4, the omission of the triflate anion leads to fine structural accordance. The addition of the triflate anion in vacuum leads to a too short Cu–O distance (2.104 Å) and the elongation of the other bond lengths (as expected). The inclusion of empirical dispersion expands the Cu–O bond length slightly to 2.205 Å, and the additional inclusion of the solvation model based on density (SMD) brings it to reasonable 2.497 Å with realistic Cu–N bond lengths. The angle between the chelate planes is also influenced: if the triflate anion comes too close, the angle increases to more than 60°, whereas it remains at the realistic value of 44.7° with GD3BJ and SMD.

Table 4. Selected bond lengths [Å], bond angles [°] and structural parameters  $\tau_4$ <sup>[20]</sup> of the complex cations [Cu(DMEGqu)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> and [Cu(DMEGqu)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>.

	Cu–N <sub>imine,qua</sub>	Cu–N <sub>qu</sub>	$\tau_4$	$\angle(\text{CuN}_2, \text{CuN}'_2)$
<b>Cu<sup>I</sup> monocationic complex</b>				
Experimental average	2.114	1.971	0.60	64.7
B3LYP	2.224	2.016	0.69	82.0
B3LYP with SMD	2.234	2.051	0.65	76.1
B3LYP with GD3BJ	2.182	1.994	0.66	78.3
B3LYP with GD3BJ and SMD	2.188	2.020	0.59	68.9
TPSSh	2.140	1.990	0.70	80.0
TPSSh with SMD	2.137	2.019	0.68	78.2
TPSSh with GD3BJ	2.110	1.973	0.66	76.2
TPSSh with GD3BJ and SMD	2.118	1.986	0.62	71.8
<b>Cu<sup>II</sup> dicationic complex</b>				
Experimental average ( <b>5</b> and <b>6</b> )	1.971	1.981	0.37	41.6
B3LYP	2.011	2.018	0.44	48.0
B3LYP with SMD	2.040	2.031	0.38	41.7
B3LYP with GD3BJ	1.992	1.996	0.41	44.7
B3LYP with GD3BJ and SMD	1.995	2.032	0.37	40.7
TPSSh	2.001	1.992	0.46	49.8
TPSSh with SMD	2.011	2.014	0.38	41.9
TPSSh with GD3BJ	1.979	1.979	0.44	46.8
TPSSh with GD3BJ and SMD	1.983	2.017	0.33	35.7
<b>Cu<sup>II</sup> monocationic complex with OTf coordination</b>				
Experimental average ( <b>5</b> )	1.979	1.984	0.37	42.0
TPSSh	2.078/2.228	1.990/2.004	0.48	65.7
TPSSh with GD3BJ	2.056/2.135	1.971/1.982	0.47	63.0
TPSSh with GD3BJ and SMD	2.025/2.026	1.979/1.985	0.39	44.7

For a more detailed understanding of donation effects in the [Cu(DMEGqu)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> and [Cu(DMEGqu)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> cations, NBO analysis was performed to yield the NBO charges and CT energies for the donation from the quinolinyll and the guanidine moieties to the copper atom.<sup>[27]</sup> NBO charges are not absolute charges but can help in the understanding of electronic effects in complexes. The NBO charges and CT energies are summarised in Table 5. The NBO analysis shows that the guanidine donor atoms possess a more negative charge than the quinolinyll donor independent of the oxidation state of the copper ion. This is in

accordance with a previous study in which the guanidine unit was found to be a stronger base.<sup>[10,25]</sup> The NBO calculations provide higher CT energies for the  $N_{qu}$  donor; so the quinoline donor represents the better donor in the regarded complexes. Furthermore, we investigated the optical properties of these systems. To calculate the UV/Vis spectra, we simulated a larger number of states to describe the intensive high-energy region of the ligand-to-ligand CT transitions below  $\lambda = 280$  nm. Additionally, we elucidated the influence of the dispersion correction with Becke–Johnson damping and the SMD model on the transitions. An overview of the accordance between the calculated and experimental spectra (measured in MeCN) is given in Figures 6, 7 and S10–S13.

Table 5. NBO charges [ $e^-$  units] and charge-transfer energies [ $\text{kcal mol}^{-1}$ ] for the complex cations  $[\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2]^+$  and  $[\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2]^{2+}$ .

	$[\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2]^+$	$[\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2]^{2+}$
NBO charges		
Cu	0.93	1.28
$N_{qu}$	-0.52	-0.53
$N_{imine,gua}$	-0.68	-0.72
Charge-transfer energies		
$N_{qu} \rightarrow \text{Cu}$	33.2	55.1
$N_{imine,gua} \rightarrow \text{Cu}$	17.7	42.4

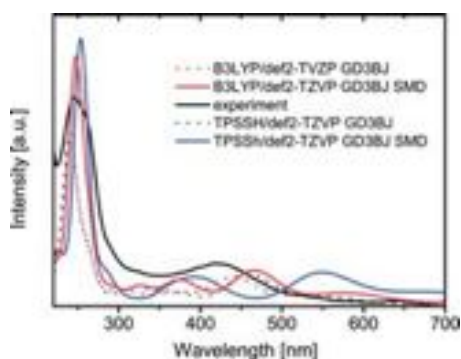


Figure 6. TD-DFT spectra and experimental spectrum (1 mm in MeCN) for the  $[\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2]^+$  cation with the B3LYP and TPSSH functionals, the def2-TZVP basis set, and dispersion correction with Becke–Johnson damping with and without the SMD model for acetonitrile.

For the  $\text{Cu}^I$  complexes, the use of dispersion correction changes the UV/Vis spectra only slightly, whereas the solvent model has a large impact on the UV/Vis spectrum. Compared with those of the gas-phase calculations, the absorption bands are shifted to lower energies and the intensities of the bands are increased by the SMD model. This effect was also reported in previous studies.<sup>[25]</sup> The choice of the functional is again crucial for an accurate description of the optical transitions.<sup>[25]</sup> B3LYP reproduces the features of the spectrum in the visible range as well as in the UV range. TPSSH yields only a good description of the UV range and not the visible range for the  $\text{Cu}^I$  cation. For the  $\text{Cu}^{II}$  cation, TPSSH describes the visible region as well as B3LYP. The SMD model again redshifts the visible transition but to a smaller extent than for the  $\text{Cu}^I$  complex.

Hence, B3LYP predicts all transitions in good accordance with the experimental results, and our previous recommendation for

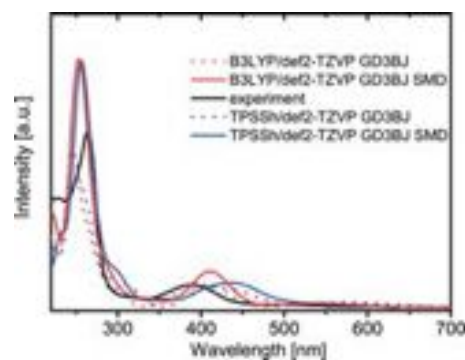


Figure 7. TD-DFT spectra and experimental spectrum (1 mm in MeCN) for the  $[\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2]^{2+}$  cation with the B3LYP and TPSSH functionals, the def2-TZVP basis set and dispersion correction with Becke–Johnson damping with and without the SMD model for acetonitrile.

B3LYP/def2-TZVP is further valid.<sup>[25]</sup> The use of dispersion correction does not affect the optical description but it is important for the correct structural description.

The well-performing hybrid functional B3LYP was chosen for further calculations (for a more detailed discussion of single transitions, vide infra). The transitions are mixed with regard to the orbitals and their character, and the unrestricted treatment also results in  $\alpha$ - and  $\beta$ -spin one-electron orbitals. We did not perform a natural transition orbital (NTO)<sup>[28]</sup> analysis because we showed previously that the transitions are also mixed with NTO analysis.<sup>[25]</sup>

For the  $\text{Cu}^I$  complex, the important frontier orbitals as well as the prominent transitions in the UV/Vis range were studied (Figure 8, Table 6). The highest occupied molecular orbital (HOMO) to HOMO-4 possess mixed character between the Cu d orbitals and the donating lobes of the ligands. The HOMO is clearly Cu–N antibonding, and HOMO-1 to HOMO-4 are non-bonding with more d contributions. HOMO-5 and HOMO-6 are pure d orbitals, whereas HOMO-10 represents the  $\pi$  orbitals of the quinoline moieties, and HOMO-11 features a mixture of quinoline, guanidine and d contributions. The lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) to LUMO+3 represent the  $\pi^*$  or-

Table 6. Molecular orbital analysis of the  $[\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2]^+$  complex cation.

	$\lambda$ [nm]	$f$ [ $10^{-4}$ ]	Assignment	Characterisation
S2	494	234	H $\rightarrow$ L+1 (87 %)	MLCT
S3	446	1556	H-1 $\rightarrow$ L (84 %)	MLCT
S6	392	277	H-2 $\rightarrow$ L+1 (81 %)	MLCT
			H-3 $\rightarrow$ L (10 %)	MLCT
S9	365	213	H-4 $\rightarrow$ L+1 (75 %)	MLCT
			H-3 $\rightarrow$ L+1 (20 %)	MLCT
S12	346	270	H-5 $\rightarrow$ L+1 (80 %)	MLCT
			H-6 $\rightarrow$ L+1 (16 %)	MLCT
S19	301	723	H $\rightarrow$ L+4 (95 %)	MLCT
S23	290	278	H-1 $\rightarrow$ L+5 (86 %)	MLCT
S36	263	1648	H-2 $\rightarrow$ L+4 (46 %)	MLCT
			H-5 $\rightarrow$ L+3 (28 %)	MLCT
S44	251	555	H-3 $\rightarrow$ L+5 (49 %)	MLCT
			H-4 $\rightarrow$ L+5 (37 %)	MLCT
S51	243	2643	H-10 $\rightarrow$ L+1 (22 %)	LC
			H-11 $\rightarrow$ L (15 %)	MLCT/LC
			H-5 $\rightarrow$ L+3 (12.6 %)	MLCT
			H $\rightarrow$ L+7 (10.3 %)	MLCT

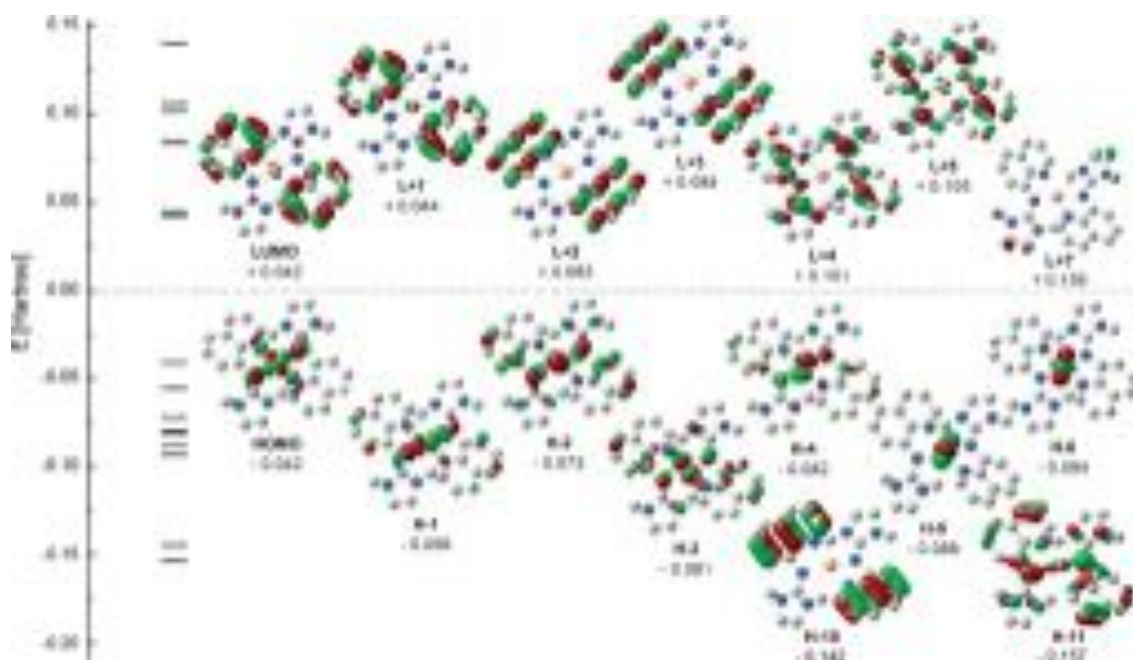


Figure 8. Frontier orbitals of the  $[\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2]^+$  complex cation at the B3LYP/def2-TZVP level of theory.

bitals of the quinoline moieties, whereas LUMO+4 and LUMO+5 are the  $\pi^*$  orbitals of the guanidine groups.

The transitions S2 (494 nm), S3 (446 nm), S6 (392 nm), S9 (365 nm) and S12 (346 nm) represent metal-to-ligand charge transfer (MLCT) from occupied Cu d orbitals to the  $\pi^*$  orbitals of the quinolinyl moiety. Transitions S19 (301 nm), S23 (290 nm) and S44 (251 nm) are MLCT transitions from occupied Cu d orbitals to the  $\pi^*$  orbitals of the guanidine groups. Transitions S36 (263 nm) and S51 (243 nm) can be traced back to mixed ligand-centred (LC) and MLCT transitions from Cu d orbitals or  $\pi$ -quinoline orbitals to  $\pi^*$  orbitals of the quinolinyl moiety, the guanidine moiety or a mixture of both.

For the  $\text{Cu}^{\text{II}}$  complex cation (Figure 9 and Table 7), the  $\alpha$ -spin and  $\beta$ -spin channel have to be considered. Owing to the higher charge at the Cu centre, the ligands are closer to the Cu ion; hence, the Cu–N bonding interactions are lower in energy compared with those for the  $\text{Cu}^{\text{I}}$  complex cation ( $\alpha$ HOMO–6,  $\beta$ HOMO–8,  $\beta$ HOMO–9 and  $\beta$ HOMO–11). HOMO–4 and HOMO–5 are  $\pi$  orbitals of the quinoline moiety, whereas HOMO–3 and HOMO–2 are guanidine orbitals. HOMO–1 and the HOMO are an antibonding combination of the  $\pi$ -quinoline system and the  $\pi$  density of the guanidine donor. These two resemble HOMO–1 to HOMO–3 of the  $\text{Cu}^{\text{I}}$  complex but additional d orbitals are visible in that case. For the  $\text{Cu}^{\text{II}}$  complex, the d contribution to HOMO–1 and the HOMO can only be seen at very small isovalues. This is also valid for the  $\beta$ -spin orbitals HOMO to HOMO–5. In the  $\alpha$ -spin channel, the LUMO to LUMO+6 orbitals show the same composition as those for the  $\text{Cu}^{\text{I}}$  complex (LUMO to LUMO–3:  $\pi^*$  orbitals of quinolinyl, LUMO+4/+5:  $\pi^*$  orbitals of the guanidine groups). For the  $\beta$ -spin, the LUMO is related directly to the  $\alpha$ -HOMO–6, which is an antibonding combination of Cu d orbitals with all donating groups.

Table 7. Molecular orbital analysis of the  $[\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2]^{2+}$  complex cation.

State	$\lambda$ [nm]	$f$ [ $10^{-4}$ ]	Assignment	Characterisation
D5	619	240	H–8 $\rightarrow$ L ( $\beta$ , 35 %) H $\rightarrow$ L ( $\beta$ , 13 %)	LMCT LMCT
D13	410	950	H $\rightarrow$ L+1 ( $\beta$ , 48 %) H $\rightarrow$ L (41 %)	LC (qu) LC (qu)
D15	388	409	H–6 $\rightarrow$ L ( $\beta$ , 75 %) H–9 $\rightarrow$ L ( $\beta$ , 14 %)	LMCT LMCT
D19	371	127	H–1 $\rightarrow$ L+2 ( $\beta$ , 69 %) H–1 $\rightarrow$ L+1 (19 %)	LC (qu) LC (qu)
D29	308	777	H–11 $\rightarrow$ L ( $\beta$ , 32 %) H–8 $\rightarrow$ L ( $\beta$ , 17 %) H–9 $\rightarrow$ L ( $\beta$ , 14 %)	LMCT LMCT LMCT
D46	276	357	H–1 $\rightarrow$ L+1 ( $\beta$ , 40 %) H $\rightarrow$ L+2 ( $\beta$ , 22 %) H–1 $\rightarrow$ L+2 (17 %) H $\rightarrow$ L+3 (11 %)	LC (qu) LC (qu) LC (qu) LC (qu)
D51	270	1593	H $\rightarrow$ L+5 ( $\beta$ , 38 %) H $\rightarrow$ L+4 (29 %) H–1 $\rightarrow$ L+4 ( $\beta$ , 11 %)	LC (qu $\rightarrow$ gua) LC (qu) LC (qu)

Exactly this orbital can be found as the HOMO in the  $\text{Cu}^{\text{I}}$  complex. The following  $\beta$ -LUMO+x orbitals show the same characteristics as those for the  $\alpha$ -spin channel: LUMO+1 to LUMO+4 are the  $\pi^*$  orbitals of the quinolinyl moiety, and LUMO+5/+6 are the  $\pi^*$  orbitals of the guanidine groups. The antibonding Cu–N interaction for  $\beta$ -LUMO correlates with the shortening of the Cu–N bond lengths upon oxidation. This trend is also present in the related Cu TMGqu complexes.<sup>[10,25]</sup>

The transitions D5 (619 nm), D15 (388 nm) and D29 (308 nm) represent ligand-to-metal charge transfers (LMCTs) from occupied orbitals of mainly ligand character to the  $\beta$ -LUMO. Transition D13 (410 nm) is due to a  $\pi$ - $\pi^*$  transition within the quinoline moieties. Transitions D19 (371 nm), D46 (276 nm) and D51



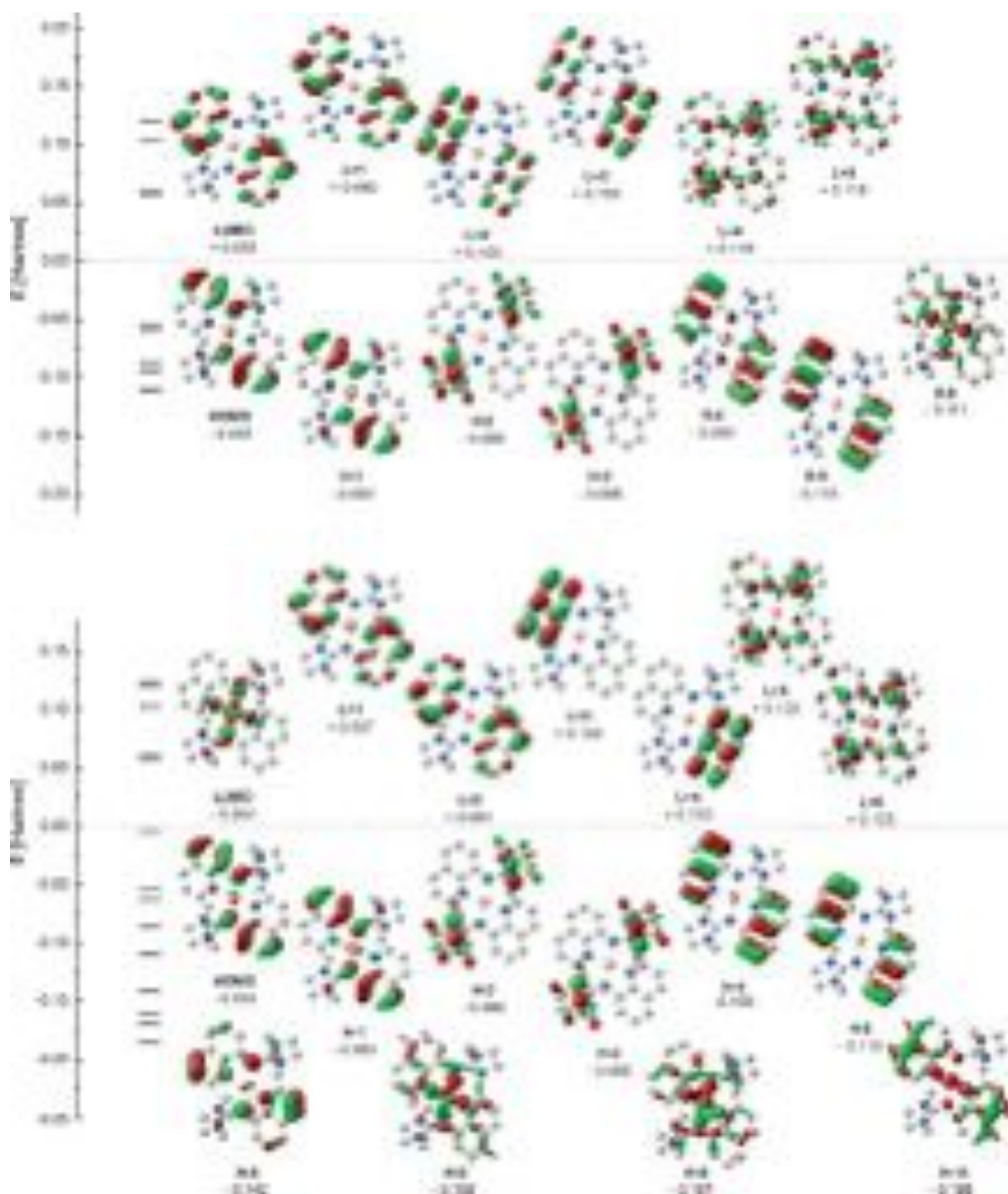


Figure 9. Frontier orbitals of the  $[\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2]^{2+}$  complex cation at the B3LYP/def2-TZVP level of theory (top:  $\alpha$ -spin, bottom:  $\beta$ -spin).

(270 nm) are dominated by the transfer of the  $\pi$ -electron density of the  $\pi$  orbitals of the quinoline moieties to their  $\pi^*$  counterparts. All of this MLCT and LMCT behaviour is similar to that already reported for the TMGqu complexes.<sup>[25]</sup>

## Discussion

The structural analysis of the three complexes **C1–C3** of the type  $[\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2]^+$  in the solid state and in solution demon-

strates that the distortion from the tetrahedral coordination is an inherent property of the complex that is caused by the large guanidine groups. No counterion or packing effects can be found for the cationic units. Complexes **C5** and **C6** possess the  $[\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2]^{2+}$  cation, which shows a similar distorted geometry as that for the  $\text{Cu}^{\text{I}}$  complexes, slightly twisted towards the square-planar environment. The loose coordination of a triflate anion in **C5** does not change the coordination, as proven by comparison with the single-crystal X-ray data for **C6**, different

EXAFS fits for **C5** and DFT studies. However, the observation of triflate coordination to such a sterically congested cation as  $[\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2]^{2+}$  indicates that the DMEG unit has a smaller steric encumbrance than TMG, as such a coordination has never been observed for TMG complexes.<sup>[10]</sup> The reversible electrochemical behaviour also confirms the unproblematic loose coordination.

In both complex types, the quinoline donor is a better donor than the guanidine donor. Through comparison with the reported TMGqu complexes, it has been determined that the DMEG unit is a weaker donor than the TMG unit. The optical transitions are dominated by MLCT for the  $\text{Cu}^{\text{I}}$  complex and LMCT as well as LC transitions for the  $\text{Cu}^{\text{II}}$  complex, similar to those observed for the TMG derivatives. The decrease of the  $\text{Cu}-\text{N}_{\text{imine, gua}}$  bond length is related directly to the  $\text{Cu}-\text{N}$  antibonding character of the HOMO. Upon oxidation, the  $\alpha$ -spin orbital is lowered to be HOMO-6, and the  $\beta$ -part forms the new LUMO.

## Conclusions

We have reported the synthesis and structural characterisation of six copper guanidine–quinoline complexes, which shed light on the intimate structural correlation of guanidine and quinoline donors in bis(chelate) complexes. The bis(chelate) complexes **C1–C3**, **C5** and **C6** possess rather similar structures; therefore, they are potential entatic-state models. Owing to the smaller steric encumbrance of the DMEG unit, the  $\text{Cu}^{\text{I}}$  complexes undergo larger structural changes upon oxidation than their TMG counterparts. Moreover, triflate coordination was possible for the  $\text{Cu}^{\text{II}}$  DMEG complexes.

DFT analyses reveal that structural and optical descriptions are possible with the hybrid functionals B3LYP and TPSSH in combination with the triple-zeta basis set def2-TZVP with the inclusion of empirical dispersion with Becke–Johnson damping and a suitable solvent model. The orbital analysis gives insights into the electronic structures of the complexes and their charge-transfer behaviour. Now, design principles for the synthesis of further entatic-state models can be derived through the combination of different donors and subtle steering of the steric encumbrance.

## Experimental Section

**Materials:** All manipulations involving air- and moisture-sensitive compounds were performed under pure  $\text{N}_2$ , dried with granulated  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , by Schlenk techniques or in a glovebox with dried solvents. Solvents were either distilled from sodium benzophenone ketyl radical [tetrahydrofuran (THF)] or from  $\text{CaH}_2$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ). Ferrocenium hexafluorophosphate (97%, Sigma–Aldrich) was used as purchased. The salts  $\text{Cu}(\text{OTf})$ ,<sup>[29]</sup>  $\text{Cu}(\text{PF}_6)$ ,<sup>[30]</sup>  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)$ ,<sup>[31]</sup>  $\text{Cu}(\text{BF}_4)$ <sup>[29]</sup> and  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ <sup>[32]</sup> were synthesised according to published procedures. The ligand DMEGqu was prepared according to a literature procedure.<sup>[17]</sup>

**General Analytical Methods:** Attenuated total reflectance IR (ATR-IR) spectra were measured with a Jasco FT/IR-460 instrument with a diamond ATR unit (**C1**, **C4–C6**) or with a Bruker IFS 28 instrument with the samples as KBr pellets (**C2** and **C3**). UV/Vis spectroscopy

was conducted with an Agilent Cary60 spectrometer with 1 mm MeCN solutions. Elemental analyses were performed with a Vario MICRO CHNS analyser (**C1**, **C4–C6**) or a LECO CHNS-932 analyser (**C2** and **C3**). ESI-MS was performed with a TSQ Thermoquest Finnigan instrument (4.5 kV, 240 °C, MeCN). The dissolved sample was injected directly into the ESI source with a syringe pump, and  $\text{N}_2$  was used as the sheath gas.

**CV Measurements:** The measurements were performed at room temperature with a Metrohm Autolab PGSTAT 101 potentiostat with a three-electrode arrangement with a Pt working electrode (1 mm diameter), a Ag/AgCl reference electrode (in saturated LiCl in ethanol) and a Pt wire counter electrode in  $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NBu}_4\text{PF}_6$  with a sample concentration of 1 mM. Ferrocene was added as an internal standard after the measurements of the sample, and all potentials are referenced relative to the  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  couple. The cyclic voltammograms were measured at scan rates of 100, 50, and 20  $\text{mV s}^{-1}$ .

**X-ray Absorption Spectroscopy:** Data collection: XAS<sup>[33]</sup> at the Cu *K*-edge was performed at beamline X1 at the DORIS-III storage ring of the Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY (Hamburg, Germany) as well as beamline B18 of the Diamond Light Source (Didcot, Oxfordshire, UK). Before the XAS experiments, powder samples of the studied complexes were mixed and homogenised with boron nitride to avoid thickness effects.<sup>[34]</sup> Powder samples were measured in transmission mode with gas-filled ion chambers as detectors. The XAS spectra of solutions of the complexes in MeCN (5–10 mM Cu concentrations) were recorded in fluorescence mode with a nine-element Ge solid-state detector. To reduce radiation damage and the damping of the XAS signals owing to thermal disorder, the samples were mounted in a liquid nitrogen cryostat and kept at temperatures below –110 °C. For energy calibration of the Cu *K*-edge spectra, the spectrum of a copper foil was measured simultaneously with every XAS scan.

**Data processing:** The raw XAS data were reduced, averaged, calibrated and normalised with the ATHENA program, which uses the IFEFFIT code.<sup>[35]</sup> In detail, the signals of all channels were summed, and the background was removed with the Autobk algorithm. For energy calibration, all spectra were aligned with respect to the *K*-edge spectrum of Cu foil, and the *K* shell 1s electron-binding energy at 8979 eV is defined as the first maximum of the first derivative of the rising edge.<sup>[36]</sup> For the normalisation and EXAFS extraction,  $E_0$  values of ca. 8981 eV for  $\text{Cu}^{\text{I}}$  and ca. 8985 eV for  $\text{Cu}^{\text{II}}$  were used.

**Data analysis:** The resulting EXAFS spectra were  $k^3$ -weighted and fitted with the ARTEMIS program. The starting points for the fitting models were provided by the X-ray crystal structures with the inclusion of all neighbouring atoms within a radius of 4–5 Å from the central absorbing copper ion. The scattering paths were calculated by the FEFF code, which is implemented in the ARTEMIS program.<sup>[37]</sup> For the final fitting process, the relevance of all single and multiple scattering paths with rank more than 10 was tested. The refinement included the following parameters, which are presented in Table 2 for each complex:  $R(\text{Cu}-\text{N})$  = the distance of the first-shell nitrogen atoms,  $\sigma^2$  = the Debye–Waller factors for the first-shell nitrogen atoms and higher-shell nitrogen and carbon atoms, and a global  $E_0$  correction  $\Delta E_0$ . The *R* factor is a criterion for the quality of the fit and is defined as the sum of the square of the difference between the data and model divided by the sum of the square of the data.

**X-ray absorption edges:** The X-ray absorption near-edge spectra for all complexes are presented in Figures S1–S3. The edge positions and features clearly reveal two different categories, which correspond to the  $\text{Cu}^{\text{I}}$  and  $\text{Cu}^{\text{II}}$  states (see discussion in the main text).

**X-ray Diffraction Analysis:** The single-crystal diffraction data for **C1** to **C6** are presented in Table 8. The data for **C1**, **C4**, **C5** and **C6** were collected with a Bruker D8 Venture diffractometer with an APEX2 CCD detector with graphite-monochromated Mo- $K_{\alpha}$  radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) at 100 K. The data reduction and absorption correction was performed with the programs SAINT and SADABS.<sup>[38]</sup> The data for **C2** and **C3** were collected with an Oxford Diffraction Xcalibur diffractometer with a Sapphire3 CCD detector with graph-

ite-monochromated Mo- $K_{\alpha}$  radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) at 173 K. The data reduction and absorption correction were performed with the programs CRYCALIS (Oxford, UK, 2008) and CRYCALIS RED (Oxford, UK, 2008).

The structures were solved by direct and conventional Fourier methods, and all non-hydrogen atoms were refined anisotropically through full-matrix least-squares techniques on  $F^2$  (XPREP,<sup>[39]</sup>

Table 8. Crystallographic data and parameters of **C1–C6**.

	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>
Empirical formula	C <sub>29</sub> H <sub>32</sub> CuF <sub>3</sub> N <sub>8</sub> O <sub>3</sub> S	C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> CuF <sub>6</sub> N <sub>8</sub> P	C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> BCuF <sub>4</sub> N <sub>8</sub>
Formula mass [g mol <sup>-1</sup> ]	693.23	689.13	630.97
Crystal size [mm]	0.21 × 0.08 × 0.04	0.23 × 0.16 × 0.03	0.21 × 0.15 × 0.13
<i>T</i> [K]	100(2)	173(2)	173(2)
Crystal system	monoclinic	triclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2(1)/ <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2
<i>a</i> [Å]	14.0360(10)	8.2830(3)	13.7041(4)
<i>b</i> [Å]	18.5766(14)	8.5399(3)	9.3036(4)
<i>c</i> [Å]	27.2655(17)	23.0129(9)	44.5608(19)
$\alpha$ [°]	90	92.575(3)	90
$\beta$ [°]	120.037(3)	90.862(3)	90.107(3)
$\gamma$ [°]	90	112.202(4)	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	6154.5(7)	1504.72(10)	5681.4(4)
<i>Z</i>	8	2	8
$\rho_{\text{calcd.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.496	1.521	1.475
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.842	0.850	0.830
$\lambda$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>F</i> (000)	2864	708	2608
<i>hkl</i> range	−16/19, ±22, −30/32	±10, ±10, ±27	±16, −11/10, ±53
Reflections collected	112483	18023	29210
Independent reflections	10905	5576	10392
<i>R</i> <sub>int.</sub>	0.090	0.043	0.0484
Number of parameters	819	392	766
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0383	0.0325	0.0511
<i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)	0.1024	0.0620	0.0998
Goodness-of-fit	1.041	0.878	0.955
Largest diff. peak, hole [e Å <sup>-3</sup> ]	−0.453, 0.534	−0.312, 0.375	−0.987, 0.776
	<b>C4</b>	<b>C5</b>	<b>C6</b>
Empirical formula	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> CuF <sub>3</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub> S	C <sub>62</sub> H <sub>67</sub> Cu <sub>2</sub> F <sub>12</sub> N <sub>17</sub> O <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> CuF <sub>12</sub> N <sub>8</sub> P <sub>2</sub>
Formula mass [g mol <sup>-1</sup> ]	493.97	1725.65	834.10
Crystal size [mm]	0.14 × 0.06 × 0.04	0.07 × 0.04 × 0.02	0.22 × 0.13 × 0.05
<i>T</i> [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Crystal system	triclinic	triclinic	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	7.8197(3)	10.8579(4)	8.0544(2)
<i>b</i> [Å]	11.0586(5)	13.4497(6)	11.0621(3)
<i>c</i> [Å]	12.2962(5)	27.0254(12)	19.9747(6)
$\alpha$ [°]	106.081(22)	86.319(2)	98.1520(10)
$\beta$ [°]	101.831(2)	84.798(2)	100.4300(10)
$\gamma$ [°]	98.443(2)	67.271(2)	105.4760(10)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	976.28(7)	3623.4(3)	1652.57(8)
<i>Z</i>	2	2	2
$\rho_{\text{calcd.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.680	1.582	1.676
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.284	0.805	0.861
$\lambda$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>F</i> (000)	504	1768	846
<i>hkl</i> range	±9, ±13, ±15	±12, ±15, ±32	±9, ±13, ±24
Reflections collected	13795	84924	21573
Independent reflections	3968	12696	6067
<i>R</i> <sub>int.</sub>	0.0496	0.064	0.035
Number of parameters	274	991	510
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0400	0.0456	0.0364
<i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)	0.0844	0.1164	0.0900
Goodness-of-fit	1.079	1.027	1.027
Largest diff. peak, hole [e Å <sup>-3</sup> ]	−0.331, 0.778	−0.611, 1.368	−0.527, 0.756

SHELXS<sup>[40]</sup> and ShelXle.<sup>[41]</sup> Hydrogen atoms were derived from difference Fourier maps and placed at idealised positions riding on their parent C atoms with isotropic displacement parameters  $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$  and  $1.5U_{eq}(C)$  methyl). All methyl groups were allowed to rotate but not to tip.

CCDC 1478398 (for **C1**), 1478396 (for **C2**), 1478399 (for **C3**), 1478397 (for **C4**), 1478401 (for **C5**) and 1478400 (for **C6**) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre.

**Computational Details:** The geometries of the complex cations were optimised at different levels of DFT by using the Berny algorithm implemented in the Gaussian 09 program suite (Revision D.01).<sup>[42]</sup> The starting geometries of the complexes for the optimisation were generated from the X-ray crystal structures. All optimised geometries were characterised as stationary points on the potential-energy surfaces with vibrational-frequency calculations. The transitions of the electronic spectra were calculated through time-dependent DFT (TD-DFT) calculations on the equilibrium ground-state geometries with different DFT levels. For all calculations, we used the ultrafine grid.

The calculations were performed with the nonlocal hybrid meta-GGA TPSSH<sup>[43]</sup> and the nonlocal hybrid GGA B3LYP<sup>[44–47]</sup> with Ahlrichs-type def2-TZVP<sup>[48]</sup> basis set, as implemented in Gaussian09. As a solvent model, we used the polarisable continuum model (SMD), as implemented in Gaussian 09. For empirical dispersion correction, we used the D3 dispersion with Becke–Johnson damping, as implemented in Gaussian 09, Revision D.01.<sup>[26,49]</sup> Continuous UV/Vis spectra were plotted with the AOMix program<sup>[50]</sup> by using a Gaussian model. The half-bandwidths were taken to be equal to 3000.0  $\text{cm}^{-1}$ . For the doublet species  $[\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2]^{2+}$ , spin contamination of the transitions was checked, and only doublet transitions were analysed.

For all orbitals, an isovalue of 0.04 was applied. For each of the orbitals, the relative energy is given with  $E = 0$  at half the distance between the HOMO and the LUMO [for the  $\text{Cu}^{\text{II}}$  complex, the HOMO and LUMO of the  $\alpha$ -spin orbitals]. NBO calculations were performed with the NBO 6.0 program suite.<sup>[27]</sup> Some of these calculations were performed within the MoSGrid environment.<sup>[51]</sup>

**$[\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2]\text{OTf}$  (**C1**):** The ligand DMEGqu (0.240 g, 1.00 mmol) and  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{OTf}$  (0.188 g, 0.50 mmol) were dissolved in acetonitrile (2 mL); after 30 min of stirring, diethyl ether (4 mL) was added. After several days, brown crystals were visible (0.25 g, 73 %). IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2924$  (vw), 2946 (vw), 2866 (w), 2363 (w), 2340 (vw), 2232 (vw), 1596 [m,  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ], 1565 [m,  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ], 1521 (m), 1496 (m), 1487 (m), 1456 (m), 1417 (m), 1405 (m), 1391 (m), 1371 (m), 1324 (w), 1263 [vs,  $\nu(\text{OTf})$ ], 1222 (m), 1202 (m), 1137 (s), 1101 (m), 1080 (w), 1031 [s,  $\nu(\text{OTf})$ ], 1020 (m), 968 (m), 903 (m), 826 (m), 809 (m), 798 (m), 769 (m), 758 (m), 749 (m), 669 (w), 661 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . MS (ESI+,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $m/z$  (%) = 545.2 (46)  $[\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_8^{65}\text{Cu}]^+$ , 543.1 (100)  $[\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_8^{63}\text{Cu}]^+$ , 346.1 (17)  $[\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_5^{65}\text{Cu}]^+$  [M – DMEGqu +  $\text{CH}_3\text{CN}]^+$ , 344.1 (37)  $[\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_5^{63}\text{Cu}]^+$  [M – DMEGqu +  $\text{CH}_3\text{CN}]^+$ , 241.2 (73)  $[\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_4] [\text{DMEGqu} + \text{H}]^+$ . MS (ESI–,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $m/z$  (%) = 148.9 (100)  $[\text{OTf}]^-$ . MS (ESI+, THF):  $m/z$  (%) = 545.2 (16)  $[\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_8^{65}\text{Cu}]^+$ , 543.1 (36)  $[\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_8^{63}\text{Cu}]^+$ , 346.1 (7)  $[\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_5^{65}\text{Cu}]^+$  [M – DMEGqu +  $\text{CH}_3\text{CN}]^+$ , 344.1 (14)  $[\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_5^{63}\text{Cu}]^+$  [M – DMEGqu +  $\text{CH}_3\text{CN}]^+$ , 241.2 (100)  $[\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_4] [\text{DMEGqu} + \text{H}]^+$ . MS (ESI–, THF):  $m/z$  (%) = 148.9 (100)  $[\text{OTf}]^-$ .  $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{CuF}_3\text{N}_8\text{O}_3\text{S}$  (693.2): calcd. C 50.25, H 4.65, N 16.16; found C 50.31, H 4.60, N 16.19.

**$[\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2]\text{PF}_6$  (**C2**):** The ligand DMEGqu (0.240 g, 1.00 mmol) and  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$  (0.186 g, 0.50 mmol) were dissolved in aceto-

nitrile (2 mL); after 30 min of stirring, diethyl ether (4 mL) was added. After several days, dark red crystals were visible (0.25 g, 72 %). IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2944$  (vw), 2874 (vw), 1596 (m), 1566 [s,  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ], 1521 (m), 1497 (m), 1489 (m), 1459 (m), 1418 (m), 1405 (w), 1393 (w), 1371 (w), 1324 (vw), 1288 (m), 1239 (w), 1204 (vw), 1170 (vw), 1139 (vw), 1103 (w), 1058 (w), 1023 (m), 971 (w), 910 (vw), 879 (m), 840 [vs,  $\nu(\text{PF}_6)$ ], 832 [vs,  $\nu(\text{PF}_6)$ ], 808 (m), 799 (m), 771 (m), 754 (m), 689 (w), 662 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ . MS (ESI+,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $m/z$  (%) = 545.2 (6)  $[\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_8^{65}\text{Cu}]^+$ , 543.1 (20)  $[\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_8^{63}\text{Cu}]^+$ , 346.1 (12)  $[\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_5^{65}\text{Cu}]^+$  [M – DMEGqu +  $\text{CH}_3\text{CN}]^+$ , 344.1 (28)  $[\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_5^{63}\text{Cu}]^+$  [M – DMEGqu +  $\text{CH}_3\text{CN}]^+$ , 241.2 (100)  $[\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_4] [\text{DMEGqu} + \text{H}]^+$ .  $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{CuF}_6\text{N}_8\text{P}$  (689.2): calcd. C 48.80, H 4.68, N 16.26; found C 48.95, H 4.80, N 16.39.

**$[\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2]\text{BF}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (**C3**):** The ligand DMEGqu (0.240 g, 1.00 mmol) and  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$  (0.157 g, 0.50 mmol) were dissolved in acetonitrile (2 mL); after 30 min of stirring, diethyl ether (4 mL) was added. After several days, brown crystals were obtained (0.22 g, 70 %).  $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{BCuF}_4\text{N}_8$  (630.9): calcd. C 53.30, H 5.11, N 17.76; found C 53.41, H 5.20, N 17.69.

**$[\text{Cu}(\text{DMEGqu})\text{CH}_3\text{CN}]\text{OTf}$  (**C4**):** The ligand DMEGqu (0.120 g, 0.50 mmol) and  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{OTf}$  (0.377 g, 1.00 mmol) were dissolved in acetonitrile (2 mL), and a black solid precipitated. A red solution was obtained after 5 min of stirring. Diethyl ether (3 mL) was added, and yellow needles formed (0.22 g, 89 %). IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2953$  (vw), 2926 (w), 2884 (vw), 1593 (w), 1554 [m,  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ], 1538 (m), 1500 (m), 1482 (m), 1463 (m), 1411 (m), 1391 (m), 1325 (w), 1263 [vs,  $\nu(\text{OTf})$ ]: 1224 (m), 1147 (s), 1140 (s), 1101 (m), 1027 [vs,  $\nu(\text{OTf})$ ], 978 (m), 943 (w), 909 (w), 858 (w), 830 (m), 816 (m), 799 (m), 787 (m), 760 (m), 707 (vw), 691 (w), 667 (w), 658 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . MS (ESI+,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $m/z$  (%) = 545.2 (46)  $[\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_8^{65}\text{Cu}]^+$ , 543.1 (100)  $[\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_8^{63}\text{Cu}]^+$ , 346.1 (10)  $[\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_5^{65}\text{Cu}]^+$  [M – DMEGqu +  $\text{CH}_3\text{CN}]^+$ , 344.1 (21)  $[\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_5^{63}\text{Cu}]^+$  [M – DMEGqu +  $\text{CH}_3\text{CN}]^+$ , 241.2 (16)  $[\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_4] [\text{DMEGqu} + \text{H}]^+$ . MS (ESI–,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $m/z$  (%) = 148.9 (100)  $[\text{OTf}]^-$ .  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{CuF}_3\text{N}_5\text{O}_3\text{S}$  (493.9): calcd. C 41.33, H 3.88, N 14.18; found C 41.15, H 3.81, N 14.17.

**$[\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2][\text{OTf}]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (**C5**):** The ligand DMEGqu (0.120 g, 0.50 mmol) and  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4][\text{OTf}]_2$  (0.131 g, 0.27 mmol) were dissolved in THF (3 mL), and a brown solid precipitated. This precipitate was dissolved in acetonitrile (2 mL), and diethyl ether (3 mL) was added. After several days, yellow-brown crystals were obtained (0.19 g, 84 %). IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2966$  (vw), 2896 (vw), 2361 (vw), 2339 (vw), 2332 (vw), 1570 [m,  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ], 1558 [m,  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ], 1519 (w), 1501 (m), 1467 (m), 1447 (vw), 1436 (vw), 1429 (vw), 1417 (w), 1408 (w), 1390 (m), 1328 (w), 1300 (w), 1258 [vs,  $\nu(\text{OTf})$ ], 1239 (m), 1226 (m), 1212 (m), 1156 (m), 1104 (w), 1083 (w), 1066 (w), 1050 (w), 1031 [s,  $\nu(\text{OTf})$ ], 978 (w), 957 (vw), 908 (w), 884 (vw), 832 (m), 807 (w), 792 (w), 777 (w), 763 (m), 708 (vw), 697 (w), 685 (w), 668 (w), 659 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . MS (ESI+, THF):  $m/z$  (%) = 543.2 (5)  $[\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_8^{65}\text{Cu}]^+$ , 241.2 (100)  $[\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_4] [\text{DMEGqu} + \text{H}]^+$ . MS (ESI–, THF):  $m/z$  (%) = 148.9 (100)  $[\text{OTf}]^-$ .  $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{CuF}_6\text{N}_8\text{O}_6\text{S}_2 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$  (842.3): calcd. C 43.15, H 3.91, N 13.80, S 7.43; found C 43.21, H 4.29, N 13.69, S 7.27.

**$[\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2][\text{PF}_6]_2$  (**C6**):** The ligand DMEGqu (0.120 g, 0.50 mmol) and  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$  (0.093 g, 0.25 mmol) were dissolved in acetonitrile (2 mL), and ferrocenium hexafluorophosphate (0.083 g, 0.25 mmol) was added with stirring. After 30 min, diethyl ether (25 mL) was added to the green-brown solution, and a brown powder precipitated. The brown powder was washed three times with diethyl ether until the organic phase was colourless. Then, the powder was dissolved in acetonitrile, and diethyl ether was added. After several days, brown crystals were obtained (0.16 g, 75 %). IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2915$  (vw), 2861 (vw), 2357 (vw), 2342 (vw), 1739 (vw), 1606 (vw), 1555 [m,  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ], 1504 [m,  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ], 1486 (w), 1470 (w),

1421 (w), 1390 (m), 1325 (w), 1299 (w), 1238 (w), 1216 (w), 1172 (vw), 1154 (vw), 1141 (vw), 1107 (w), 1084 (vw), 1048 (vw), 1024 (w), 976 (vw), 939 (vw), 923 (vw), 877 (w), 835 [vs,  $\nu(\text{PF}_6^-)$ ], 825 [vs,  $\nu(\text{PF}_6^-)$ ], 791 (m), 769 (m), 740 (m), 727 (w), 696 (m), 666 (w), 657 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . MS (ESI+,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $m/z$  (%) = 545.2 (10)  $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_8^{63}\text{Cu}$  [M]<sup>+</sup>, 543.2 (22)  $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_8^{63}\text{Cu}$  [M]<sup>+</sup>, 344.1 (7)  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_5^{63}\text{Cu}$  [M - DMEGqu +  $\text{CH}_3\text{CN}$ ]<sup>+</sup>, 241.2 (100)  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_4$  [DMEGqu + H]<sup>+</sup>. MS (ESI-,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $m/z$  (%) = 144.9 (100)  $[\text{PF}_6^-]$ .  $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{CuF}_{12}\text{N}_8\text{P}_2$  (834.1): calcd. C 40.32, H 3.87, N 13.43; found C 40.42, H 3.68, N 13.57.

## Acknowledgments

Financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG FOR 1405) is gratefully acknowledged. The authors thank the beamline staff at the Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY Photon Science, Germany) and the Diamond Light Source (UK) for assistance with XAS data collection. Calculation time at the Paderborn Cluster for Parallel Computing (PC2 Paderborn), MoSGrid project, and the Leibniz Rechenzentrum München is gratefully acknowledged.

**Keywords:** Copper · N ligands · Density functional calculations · Structure elucidation · Entatic state

- [1] a) J. Liu, S. Chakraborty, P. Hosseinzadeh, Y. Yu, S. Tian, I. Petrik, A. Bhagi, Y. Lu, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 4366–4469; b) M. Choi, V. L. Davidson, *Metalomics* **2011**, *3*, 140–151; c) J. J. Warren, M. E. Ener, A. Vlček Jr., J. R. Winkler, H. B. Gray, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 2478–2487.
- [2] P. Hosseinzadeh, N. M. Mashall, K. N. Chacon, Y. Yu, M. J. Nilges, S. Y. New, S. A. Tashkov, N. J. Blackburn, Y. Lu, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2016**, *113*, 262–267.
- [3] A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1271–1285.
- [4] D. B. Rorabacher, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 651–697.
- [5] a) P. Comba, M. Kerscher, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 564–574; b) H. B. Gray, B. G. Malmström, R. J. Williams, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2000**, *5*, 551–559; c) P. Comba, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200*, 217–245.
- [6] a) K. M. Lancaster, S. DeBeer George, K. Yokoyama, J. H. Richards, H. B. Gray, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 711–715; b) K. M. Lancaster, O. Farver, S. Wherland, E. J. Crane III, J. H. Richards, I. Pecht, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4865–4873; c) K. M. Lancaster, M.-E. Zaballa, S. Sproules, M. Sundararajan, S. DeBeer, J. H. Richards, A. J. Vila, F. Neese, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8241–8253; d) J. J. Warren, K. M. Lancaster, J. H. Richards, H. B. Gray, *J. Inorg. Biochem.* **2012**, *155*, 119–126; e) A. Potapov, K. M. Lancaster, J. H. Richards, H. B. Gray, D. Goldfarb, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4066–4075.
- [7] B. E. Bursten, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1299–1304.
- [8] P. M. H. Kroneck, M. E. Sosa Torres (Eds.), *Sustaining Life on Planet Earth: Metalloenzymes Mastering Dioxygen and Other Chewy Gases, Metals Ions in Life Sciences*, vol. 15, Springer, Cham, **2015**.
- [9] a) R. D. Hancock, A. E. Martell, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1875; b) S. Knapp, T. P. Keenan, X. Zhang, R. Fikar, J. A. Potenza, H. J. Schugar, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1882; c) P. Comba, M. Kerscher, A. Roodt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4640–4645; d) B. Xie, T. Elder, L. J. Wilson, D. M. Stanbury, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 12–19; e) Chaka, J. L. Sonnenberg, H. B. Schlegel, M. J. Heeg, G. Jaeger, T. J. Nelsen, L. A. Ochrymowycz, D. B. Rorabacher, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5217–5227.
- [10] A. Hoffmann, S. Binder, A. Jesser, R. Haase, U. Flörke, M. Gnida, M. Salomone Stagni, W. Meyer-Klaucke, B. Lebsanft, L. E. Grünig, S. Schneider, M. Hashemi, A. Goos, A. Wetzel, M. Rübhausen, S. Herres-Pawlis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 299–304–310; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 305.
- [11] a) P. Roquette, A. Maronna, A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, C. Hauf, V. Herz, E.-W. Scheidt, W. Scherer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1336–1350; b) M. Rohrmüller, A. Hoffmann, C. Thierfelder, S. Herres-Pawlis, W. G. Schmidt, *J. Comput. Chem.* **2015**, *36*, 1672–1685.
- [12] a) A. Peters, C. Trumm, M. Reinmuth, D. Emeljanenko, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3791; b) C. Trumm, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3102; c) S. Herres-Pawlis, G. Berth, V. Wiedemeier, L. Schmidt, A. Zrenner, H.-J. Warnecke, *J. Lumin.* **2010**, *130*, 1958–1962; d) S. Herres-Pawlis, T. Seshadri, U. Flörke, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1209–1214; e) A. Neuba, R. Haase, M. Bernard, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2511–2517; f) S. Herres-Pawlis, R. Haase, E. Akin, U. Flörke, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 295–298; g) A. Neuba, S. Herres-Pawlis, U. Flörke, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 771–777; h) A. Neuba, S. Herres-Pawlis, O. Seewald, J. Börner, A. J. Heuwing, U. Flörke, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2641–2649; i) D. Emeljanenko, A. Peters, N. Wagner, J. Beck, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1839; j) O. Bienemann, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, *Rev. Inorg. Chem.* **2011**, *31*, 83; k) A. Ziesak, T. Wesp, O. Hübner, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 19111–19125; l) S. Pohl, M. Harmjan, J. Schneider, W. Saak, G. Henkel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3473–3479; m) S. Herres, A. J. Heuwing, U. Flörke, J. Schneider, G. Henkel, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1089–1095; n) A. Neuba, R. Haase, W. Meyer-Klaucke, U. Flörke, G. Henkel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1714–1718; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1746–1750.
- [13] a) M. Schatz, V. Raab, S. P. Foxon, G. Brehm, S. Schneider, M. Reiher, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4360–4363; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4460; b) C. Würtele, E. Gaoutchenova, K. Harms, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3867–3869; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3951; c) S. Herres-Pawlis, R. Haase, G. Henkel, S. Binder, A. Eich, B. Schulz, M. Rübhausen, G. Wellenreuther, W. Meyer-Klaucke, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8678–8682; d) R. Haase, T. Beschmitt, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *374*, 546–557; e) D. Maiti, D.-H. Lee, K. Gaoutchenova, C. Würtele, M. C. Holthausen, A. A. Narducci Sarjeant, J. Sundermeyer, S. Schindler, K. D. Karlin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 82–85; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 88–91; f) J. S. Woertink, L. Tian, D. Maiti, H. R. Lucas, R. A. Himes, K. D. Karlin, F. Neese, C. Würtele, M. C. Holthausen, E. Bill, J. Sundermeyer, S. Schindler, E. I. Solomon, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9450–9459; g) D. Maiti, D.-H. Lee, A. A. Narducci Sarjeant, M. Y. Pau, E. I. Solomon, K. Gaoutchenova, J. Sundermeyer, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6700; h) C. Saracini, D. G. Liakos, J. E. Zapata Rivera, F. Neese, G. J. Meyer, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1260; i) S. Herres-Pawlis, U. Flörke, G. Henkel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3815–3824.
- [14] a) O. Bienemann, R. Haase, U. Flörke, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *Z. Naturforsch. B* **2010**, *65*, 798–806; b) O. Bienemann, R. Haase, A. Jesser, T. Beschmitt, A. Döring, D. Kuckling, I. dos Santos Vieira, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2367–2379; c) O. Bienemann, A.-K. Froin, I. dos Santos Vieira, R. Wortmann, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1683–1690; d) A. Hoffmann, O. Bienemann, I. dos Santos Vieira, S. Herres-Pawlis, *Polymers* **2014**, *6*, 995–1007; e) A. Hoffmann, O. Bienemann, I. dos Santos Vieira, S. Herres-Pawlis, *Z. Naturforsch. B* **2014**, *69*, 589–595; f) D. Petrovic, L. M. R. Hill, P. G. Jones, W. B. Tolman, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2008**, 887–894.
- [15] L. Garcia, F. Cisnetti, N. Gillet, R. Guillot, M. Aumont-Nicaise, J.-P. Piquemal, M. Desmadril, F. Lambert, C. Policar, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1141–1146.
- [16] E. W. Dahl, N. K. Szymczak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3101–3105; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 3153–3157.
- [17] A. Hoffmann, J. Börner, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 1185–1193.
- [18] M. Pasquali, C. Floriani, G. Venturi, A. Gaetani-Manfredotti, A. Chiesi-Villa, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4092–4099.
- [19] J. T. York, E. C. Brown, W. B. Tolman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7745–7748; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7923–7926.
- [20] L. Yang, D. R. Powell, R. P. Houser, *Dalton Trans.* **2007**, 955–964.
- [21] A. Gobbi, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2362–2372.
- [22] V. Raab, K. Harms, J. Sundermeyer, B. Kovacevic, Z. B. Maksic, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8790–8797.
- [23] T. Rösener, O. Bienemann, K. Sigl, N. Schopp, F. Schnitter, U. Flörke, A. Hoffmann, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *Chem. Eur. J.* **2016**; DOI: 10.1002/chem.201602223.
- [24] a) J. Stanek, T. Rösener, A. Metz, J. Mannsperger, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, *Topics in Heterocyclic Chemistry: Guanidine Metal Complexes for Bioinorganic Chemistry and Polymerisation Catalysis*, Springer, Berlin,

- 2015**, DOI: 10.1007/7081\_2015\_173; b) S. Herres-Pawlis, R. Haase, P. Verma, A. Hoffmann, P. Kang, T. D. P. Stack, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 5426–5436.
- [25] a) A. Jessor, M. Rohrmüller, W. G. Schmidt, S. Herres-Pawlis, *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 1–17; b) A. Hoffmann, R. Grunzke, S. Herres-Pawlis, *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 1943–1950; c) A. Hoffmann, M. Rohrmüller, A. Jessor, I. dos Santos Vieira, W. G. Schmidt, S. Herres-Pawlis, *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 2146–2161.
- [26] a) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456; b) L. Goerigk, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 6670.
- [27] a) F. Weinhold, C. Landis, *Valency and Bonding – A Natural Bond Orbital Donor–Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, New York, **2005**; b) E. D. Glendening, C. R. Landis, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1429; c) E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis, F. Weinhold, *NBO 6.0*, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, **2013**, available at [www.chem.wisc.edu/nbo6](http://www.chem.wisc.edu/nbo6); d) F. Weinhold, C. Landis, *Discovering Chemistry With Natural Bond Orbitals*, John Wiley & Sons, Hoboken, **2012**.
- [28] R. L. Martin, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 4775.
- [29] G. J. Kubas, B. Monzyk, A. L. Crumblis, *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 90–92.
- [30] G. J. Kubas, B. Monzyk, A. L. Crumblis, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 68–69.
- [31] B. J. Hathaway, D. G. Holah, J. D. Postlethwaite, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3215–3218.
- [32] Y. Inada, Y. Nakano, M. Inamo, M. Nomura, S. Funahashi, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4793–4801.
- [33] B. K. Teo, *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*, Springer, Berlin, **1986**.
- [34] E. A. Stern, K. Kim, *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 3781–3787.
- [35] a) B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, *12*, 537–541; b) M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.* **2001**, *8*, 322–324.
- [36] X-ray data booklet: <http://xdb.lbl.gov/>.
- [37] a) J. J. Rehr, J. J. Kas, M. P. Prange, A. P. Sorini, Y. Takimoto, T. D. Vila, *C. R. Phys.* **2009**, *10*, 548–559; b) J. J. Rehr, R. C. Albers, *Rev. Mod. Phys.* **2000**, *72*, 621–654.
- [38] SMART (version 5.62), SAINTE (version 8.18C, **2011**), SHELXTL (version 6.10), SADABS (version V2012/1), Bruker AXS Inc., Madison, WI, **2002**.
- [39] XPREP, Bruker AXS Inc., Madison, WI, **2007**.
- [40] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, *46*, 467–473.
- [41] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [42] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09*, revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2013**.
- [43] J. M. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- [44] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [45] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200–206.
- [46] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [47] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [48] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [49] For TPSSh, the values of the original paper have been substituted by the corrected values kindly provided by S. Grimme as a private communication.
- [50] a) S. I. Gorelsky, *AOMix: Program for Molecular Orbital Analysis*, version 6.80, University of Ottawa, Canada, **2013**; <http://www.sg-chem.net/>; b) S. I. Gorelsky, A. B. P. Lever, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 187.
- [51] a) J. Krüger, R. Grunzke, S. Gesing, S. Breuers, A. Brinkmann, L. de la Garza, O. Kohlbacher, M. Kruse, W. Nagel, L. Packschies, R. Müller-Pfefferkorn, P. Schäfer, C. Schärfe, T. Steinke, T. Schlemmer, K. Warzecha, A. Zink, S. Herres-Pawlis, *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 2232; b) S. Herres-Pawlis, A. Hoffmann, A. Balasko, P. Kacsuk, G. Birkenheuer, A. Brinkmann, L. de la Garza, J. Krüger, S. Gesing, R. Grunzke, G. Terstjansky, N. Weingarten, *Concurrency Computat.: Pract. Exper.* **2015**, *27*, 344; c) S. Gesing, R. Grunzke, J. Krüger, G. Birkenheuer, M. Wewior, P. Schäfer, B. Schuller, J. Schuster, S. Herres-Pawlis, S. Breuers, Á. Balaskó, M. Kozlovsky, A. Szikszay Fabri, L. Packschies, P. Kacsuk, D. Blunk, T. Steinke, A. Brinkmann, G. Fels, R. Müller-Pfefferkorn, R. Jäkel, O. Kohlbacher, *J. Grid Computing* **2012**, *10*, 769–790.

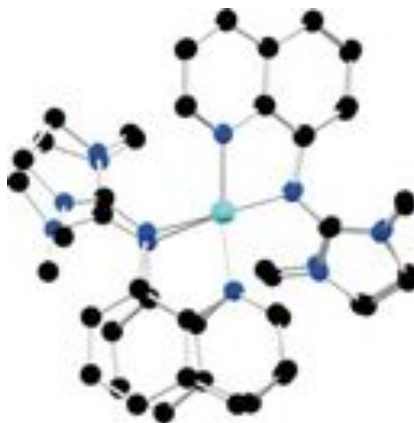
Received: June 2, 2016

Published Online: ■

### Entatic State Models

A. Hoffmann, J. Stanek, B. Dicke,  
L. Peters, B. Grimm-Lebsanft, A. Wetzels,  
A. Jesser, M. Bauer, M. Gnida,  
W. Meyer-Klaucke, M. Rübhausen,  
S. Herres-Pawlis\* ..... 1–14

 **Implications of Guanidine Substitution on Copper Complexes as Entatic-State Models**



A series of guanidine–quinoline copper complexes reveals that subtle influences such as the change in guanidine substitution have a large impact on the coordination distortion between tetrahedral and square-planar environments and the role of these complexes as entatic-state models.

DOI: 10.1002/ejic.201600655





**A.3. Publikation 3:  
Jet Delivery System for Raman Scattering on Bio-Inorganic  
Compounds**



# Jet Delivery System for Raman Scattering on Bio-Inorganic Compounds

A. Wetzel,<sup>1,a)</sup> F. Biebl,<sup>1</sup> K.R. Beyerlein<sup>2</sup>, J. Stanek<sup>3</sup>, L. Gumprecht<sup>2</sup>, A. Hoffmann<sup>3</sup>, S. Herres-Pawlis<sup>3</sup>, S. Bajt<sup>4</sup>, H.N. Chapman<sup>2,5,6</sup>, B. Grimm-Lebsanft<sup>1</sup>, D. Rukser<sup>1</sup>, and M. Rübhausen<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institut für Nanostruktur- und Festkörperphysik, Universität Hamburg, Notkestrasse 85, 22607, Hamburg, Germany.*

<sup>2</sup>*Center for Free-Electron Laser Science, Deutsches Elektronen-Synchrotron, Notkestrasse 85, 22607, Hamburg, Germany.*

<sup>3</sup>*Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen University, Landoltweg 1, 52074, Aachen, Germany.*

<sup>4</sup>*Photon Science, DESY, Notkestrasse 85, 22607, Hamburg, Germany.*

<sup>5</sup>*Centre for Ultrafast Imaging, Luruper Chaussee 149, 22761, Hamburg, Germany.*

<sup>6</sup>*Department of Physics, Universität Hamburg, Luruper Chaussee 149, 22761 Hamburg, Germany*

We present a micro-jet based method to perform Raman measurements of bio-inorganic liquid samples that provides a significantly enhanced Raman signal compared to conventional methods. The samples can be delivered under vacuum conditions allowing control of their oxidation state. This method avoids sample damage effects by using a continuously replenished sample and requires a small amount of the sample for extensive measurements because we can match the diameter of the jet to the effective scattering volume. With a sample volume of 60 ml at a concentration of 2 mM, a typical flow rate of 70  $\mu\text{l}/\text{min}$ , and with a jet diameter of 10  $\mu\text{m}$  a continuous measurement time of 15 h is possible. This consumed sample volume is small compared to conventional liquid flow measurements. Furthermore, the micro-jet conditions can be controlled to allow transient Raman scattering to detect the structural dynamics of the sample. The behavior of the Raman signal on relevant parameters such as the liquid flow parameters, sample concentration, and laser power is described.

## Introduction

Copper is an important redox-active metal in many biological processes.<sup>1-13</sup> The structural imitation of active centers in bioinorganic chemistry allows the development of a synthetic catalyst inspired by an enzymatic mechanism.<sup>1-10</sup> The structure of many bioinorganic metal complexes is strongly connected with the charge-transfer mechanisms between different metal oxidation states.<sup>1</sup> The ligand-to-metal coordination can be studied by Raman spectroscopy.<sup>1,14</sup> UV Resonance Raman provides detailed information on donor-metal vibrations and insights into electronic and structural degrees of freedom. Since these samples are usually in solution, conventional methods of Raman measurements utilize a cuvette<sup>1</sup> or a flow cell selection. This results in small signals and a strong sensitivity to sample damage effects with relatively low laser powers. Also, the glass surface of a cuvette or flow cell is in direct contact to the liquid surface, resulting in distortions of the signal. In our new sample delivery system we eliminate the interface between glass and cuvette under vacuum conditions, which

leads to a significant signal improvement in a controlled sample environment. This makes it possible to achieve good signals at low sample concentrations resulting in low sample consumption during the Raman measurements. The sample damage effects are avoided by continuously replenishing the sample. These advantages allow us to perform longer measurements with many accumulations, which is necessary for the study of resonance and transient Raman measurements.

## Experimental Details

The experimental configuration used in our experiments is shown in Fig. 1a), depicting the positioning of the chamber into the focal point of the UT-3 Raman spectrometer inside the reflecting achromatic entrance optics.<sup>15</sup> The reflection of the direct laser light from the jet was blocked by a beam block inside the entrance optics. The vacuum chamber consisted of a stainless steel main body with an adapter for the entrance optics in front of it. The detailed picture of the vacuum jet chamber is shown in Fig. 1b). A fused silica window at a distance of 5 mm from the jet was mounted in front of the adapter enabling an unhampered beam penetration into the chamber but still allowed a good focusing onto the jet. A vacuum pump (Hi Pace 80, Pfeiffer) on the right side of the chamber generated a vacuum. Alternatively, a controlled He/N<sub>2</sub> atmosphere in the chamber could be established. While there was no sample catcher inside the chamber, the vacuum pump also assured the evacuation of used sample. The measurement of the vacuum inside the chamber was carried out by a Pirani cold cathode (PKR 251, Pfeiffer). Fig. 1 c) shows the sample delivery system to the nozzle. Liquid was supplied to the nozzle using a middle-pressure syringe pump (Nemesys, cetoni) via a PEEK capillary. A pressure regulator controlled the pressure of the He gas supplied to the nozzle via a second PEEK capillary. The nozzle was located behind the window and was connected via a stainless bolt to an xyz-stage (Multi Base XY14). This stage was controlled by a micrometer screw enabling a precise manual movement to facilitate an overlap of the jet with the UT-3 focal point (see Fig. 1 a). An endoscope camera mounted behind the jet nozzle allowed the observation of the jet stability during the measurement. A picture of a jetting nozzle, recorded with the endoscope camera is shown in Fig. 1 d). Fig. 1 e) displays a jetting nozzle within the focus point of the UT-3 inside the entrance optics. Hence, the endoscope camera facilitated the adjustment of the jet focus point. We used ceramic-based gas dynamic virtual nozzles<sup>16</sup> for generation of the micro jet<sup>17-27</sup>. To fit the nozzle to the jet chamber, we designed a special short nozzle with a 10-mm long ceramic piece. For the Raman measurements, we used a Millennia-Tsunami system (Spectra Physics) with a repetition rate of 80 MHz and a pulse energy of 15 nJ including flexible harmonic generation as a source for the photons incident on the sample and a UT-3 Raman spectrometer as analyzer of the scattered light. For steady state measurements a wavelength of 425 nm [full width at half maximum (FWHM) is 1.8 ps, pulse energy = 0.9 nJ] for the Raman

probe was used. In pump-probe configuration we used a pump wavelength of 283 nm (FWHM = 1.7 ps, pulse energy = 0.29 nJ) and a probe wavelength of 425 nm (FWHM = 1.8 ps, pulse energy = 0.31 nJ). To validate the Raman setup we used biomimetic model complexes for the entatic state which have been prepared after literature procedures<sup>1,28</sup>. These complexes consist of a Cu<sup>I</sup> center with the hybrid guanidine-quinoline ligands TMGqu or DMEGqu<sup>1,28</sup>. The center ion is bound to four nitrogen atoms, which belong to two quinoline and two guanidine groups. The dominant copper-core related vibration modes at 530 cm<sup>-1</sup> (Cu-N<sub>qu</sub>) and 645 cm<sup>-1</sup> (Cu-N<sub>gua</sub>+Cu-N<sub>qu</sub>) are highly relevant as they yield information on the structural distortions of the Cu-center<sup>1,6,28-31</sup>.

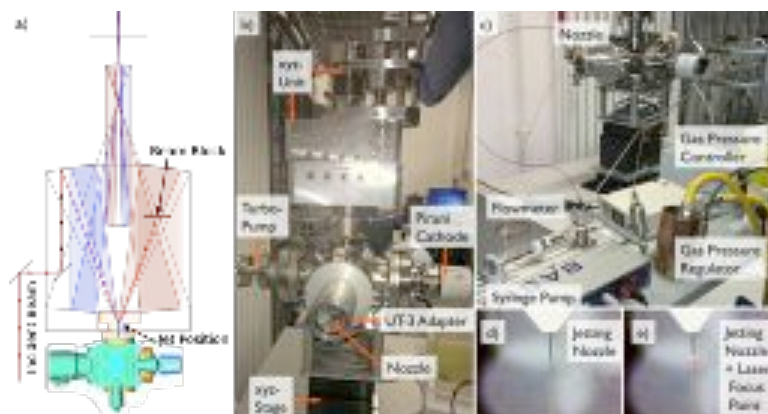


FIG. 1. a) CAD drawing of the jet chamber constructed for Raman measurements using the UT-3 Raman spectrometer. We display the entrance optics of UT-3 Raman spectrometer. This setup allows a sample delivery via a micro jet into the entrance optics of spectrometer. b) Vacuum jet chamber. c) A sample delivery system to the nozzle for the sample injection inside the entrance optics. d) A jetting gas dynamic virtual nozzle with a jet diameter of 10  $\mu\text{m}$ , recorded with the endoscope camera inside the jet chamber. d) A jetting nozzle with the focus point of UT-3 spectrometer inside the entrance optics.

## Results and Discussion

For the optimization of the Raman signal it was important to fit the jet size to the optical Raman spot size with regard to the measurements with the UT-3. We needed to optimize the laser power deposited into the jetting sample without disrupting the jet. The spot size of the UT-3 Raman setup was adjusted to 20  $\mu\text{m}$ . In order to increase the original micro-jet diameter of 2-5  $\mu\text{m}$ <sup>16</sup>, we systematically changed certain jetting parameters. The micro jet diameter  $D_j$  is given by<sup>16-25</sup>

$$D_j = \left[ \frac{8\rho_l}{\pi^2(\alpha\rho_g - P_0)} \right]^{1/4} Q_l^{1/4} \quad (1)$$

with  $\rho_l$  the liquid viscosity,  $\alpha$  the special velocity,  $Q_l$  the liquid flow rate,  $P_0$  pressure outside the nozzle and  $\rho_g = \frac{Q_g}{A}$  momentum of the gas flow through the aperture per unit volume. The first step for jet diameter optimization was an

optimization of gas flow and outer room parameters. For the constant  $\rho_1$  and  $P_0$  we needed a minimization of the term  $\alpha\rho_g$ , where

$$\alpha = \sqrt{\frac{RT}{km_g} \frac{\left(1 + \frac{k-2}{2}M^2\right)^{\frac{k+1}{2(k-1)}}}{M}} \quad (2)$$

with M as the Mach number of the gas flow through the aperture

$$M = \left( \left( \left( \frac{P_i}{P_0} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right) \frac{2}{k-1} \right)^{1/2} \quad (3)$$

and  $k = \frac{c_p}{c_v}$  the ratio of specific heats of the gas.  $P_i$  is the pressure inside the nozzle, R denotes the ideal gas constant, T the temperature and  $m_g$  the molar mass of the gas. To maximize  $D_j$  we decreased  $\alpha\rho_g$  by decreasing  $Q_g$  and  $\alpha$  (Eq. 1-3). This resulted in minimizing M and  $\frac{P_i}{P_0}$  by increasing  $P_0$  (Eq.3). For this reason we have decreased the gas pressure to a minimum value of 200 Psi still allowing the formation of the jet. To make the ambient pressure jet possible, we have built a sample unloading system consisting of a sample catcher under the nozzle, a sample transporting pipe and a reservoir for the used sample. For the further optimization of jet diameter, we have increased the liquid flow rate systematically. With a sample volume of 60 ml and a typical flow rate of 70  $\mu\text{l}/\text{min}$  a continuous measurement time of 15 h was possible. The optical spot diameter of 20  $\mu\text{m}$  and the jet diameter of 10  $\mu\text{m}$  resulted in a homogeneous illumination of the jet in our setup. The resulting Raman signal as a function of flow rate is shown in Fig. 2 a).

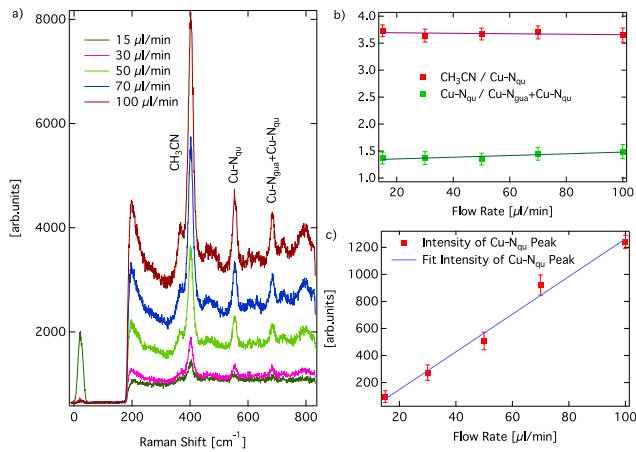


FIG. 2. a) Flow rate dependence of Raman spectra of  $\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2\text{PF}_6$ . b) The ratio between the solvent peak ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) and the first sample peak ( $\text{Cu-N}_{\text{qu}}$  mode) (red dots) with a linear fit (red line) and the ratio between the first ( $\text{Cu-N}_{\text{qu}}$ ) and the second ( $\text{Cu-N}_{\text{gua}}+\text{Cu-N}_{\text{qu}}$ ) sample peaks (green dots) with a linear fit (green line). c) Absolute intensity of  $\text{Cu-N}_{\text{qu}}$  mode in dependence on the flow rate (red dots) with a linear fit (blue line). The signal increases with the increasing liquid flow rate wherein the relation between the sample peaks remains constant. Measurements are performed with laser energy of 2.92 eV (425 nm).

Only sample flow rates in the range of 15 to 100  $\mu\text{l}/\text{min}$  were achievable by the syringe pump used for the sample delivery. Elastic scattering can be seen in the measurement at low flow rates of 15  $\mu\text{l}/\text{min}$ . This suggests that the jet starts to generate single drops at very low flow rates leading to scattering of the laser light in all directions, which can not be blocked with a beam block inside the entrance optics (see Fig.1a)). As shown in the Fig. 2 we observe a continuous rise of Raman signal with increasing flow rates. The sample peaks become sharper and rise from the background continuously. The typical structure of the Raman spectra for  $\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2\text{PF}_6$  is clearly visible at 70  $\mu\text{l}/\text{min}$  and at 100  $\mu\text{l}/\text{min}$  in the figure. We have decided to use a 70  $\mu\text{l}/\text{min}$  flow rate in the following measurements as a reasonable compromise between a signal quality and a possible jetting time, defined by the syringe volume and optimal working conditions of the syringe pump. We have analyzed three relevant vibration modes of the sample: solvent ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) mode at 375  $\text{cm}^{-1}$  and two core vibration modes:  $\text{Cu-N}_{\text{qu}}$  at 530  $\text{cm}^{-1}$  and  $\text{Cu-N}_{\text{gua}}+\text{Cu-N}_{\text{qu}}$  at 645  $\text{cm}^{-1}$ . The ratio between the solvent peak ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) and the first  $\text{Cu-N}_{\text{qu}}$  mode is constant as shown in Fig. 2b). The ratio between the first  $\text{Cu-N}_{\text{qu}}$  mode and the second  $\text{Cu-N}_{\text{gua}}+\text{Cu-N}_{\text{qu}}$  mode is also constant in the Fig. 2b). This provides information about the sample stability during the change of the flow rate. The peak intensity of the first  $\text{Cu-N}_{\text{qu}}$  mode rises with the rising flow rate directly proportional as shown in Fig. 2c). To optimize the intensity of the sample peaks in comparison to the solvent peaks, we have changed the concentration of the sample in the jet. As shown in the Fig. 3, a low sample signal at 0.1 mM concentration develops to a strong signal at 3 mM. We were limited by nozzles clogging with sample concentrations above 3 mM with our test sample. The ratio between the solvent peak ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) and the first  $\text{Cu-N}_{\text{qu}}$  mode is constant as shown in Fig. 3b). The ratio between the first  $\text{Cu-N}_{\text{qu}}$  mode and the second  $\text{Cu-N}_{\text{gua}}+\text{Cu-N}_{\text{qu}}$  mode is also constant in Fig. 3b) indicating that sample characteristic peaks are not modified by the

changing concentrations. The peak intensity of the first Cu-N<sub>qu</sub> mode rises linearly with the increasing sample concentration as shown in Fig. 3c).

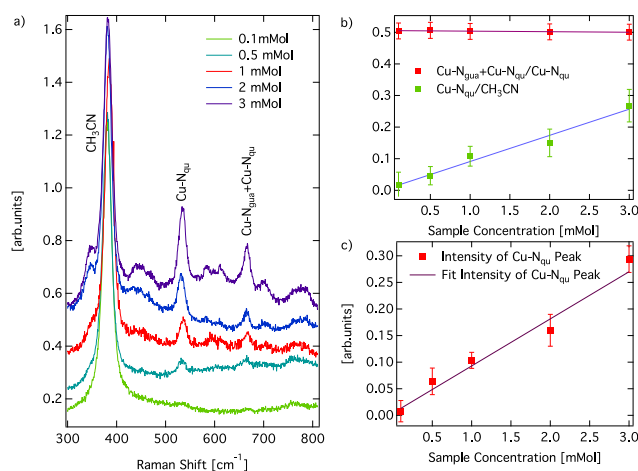


FIG. 3 a). Steady-state Raman measurements of Cu(DMEGqu)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> in jet with sample concentrations of 0.1 mM, 0.5mM, 1 mM, 2 mM and 3 mM. b) The ratio between solvent peak (CH<sub>3</sub>CN) and first sample peak (Cu-N<sub>qu</sub>) (red dots) with a linear fit (red line) and the ratio between first (Cu-N<sub>qu</sub>) and second (Cu-N<sub>gua</sub>+Cu-N<sub>qu</sub>) sample peak (green dots) with a linear fit (blue line). c) Absolute intensity of Cu-N<sub>qu</sub> mode in dependence of the sample concentration (red dots) with a linear fit (black line). The signal increases with the increasing liquid flow rate wherein the relation between the sample peaks remains constant. Measurements have been performed with a laser energy of 2.92 eV (425 nm).

The non-linear increasing proportion of solvent peak to sample peak for lower sample concentrations might be explained by coordination of solvent with the sample. The penetration depth of laser at 425 nm and the maximum sample concentration is approximately 100 μm, which is at least one order of magnitude larger than the jet diameter. For all further measurements we have decided to use a 2 mM concentration of the Cu<sup>I</sup> sample to allow an optimized sample delivery through the nozzle and also to minimize the clogging processes. To determine damage thresholds, we have recorded the dependence of steady state Raman spectra on laser power in the power range from 8 mW to 60 mW. As shown in the Fig. 4 a) and b) the laser signal increases linearly without signal saturation directly proportional to the laser power. The ratios between sample characteristic peaks and solvent peaks are also not affected by the changed laser power as shown in the Fig.4 b).



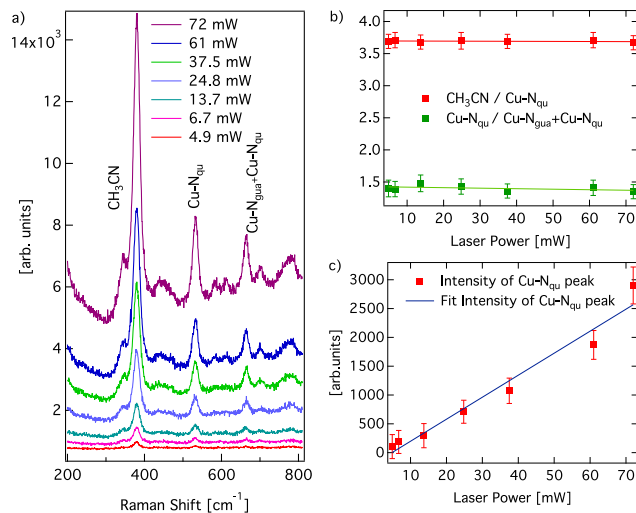


FIG. 4 a). Dependence of the steady-state Raman spectra of  $\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2\text{PF}_6$  of the laser power. b) The ratio between solvent peak ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) and first sample peak ( $\text{Cu-N}_{\text{qu}}$ ) (red dots) with a linear fit (red line) and the ratio between first ( $\text{Cu-N}_{\text{qu}}$ ) and second sample peak ( $\text{Cu-N}_{\text{qua}}+\text{Cu-N}_{\text{qu}}$ ) (green dots) with a linear fit (green line). c) Absolute intensity of  $\text{Cu-N}_{\text{qu}}$  mode in dependence of the laser power (red dots) with a linear fit (blue line). The signal increases with the increasing laser power wherein the relation between the sample peaks remains constant.

For our conditions we expect a power deposition of the laser beam into the jetting sample of about 50%. Fig. 5 a) shows a comparison between Raman measurements recorded in jet and in a cuvette. The red curve shows a Raman spectrum of the  $\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2\text{PF}_6$  sample in cuvette with a sample concentration of 10 mM, 19 mW laser power and 15 min accumulation time. The blue curve shows a Raman spectrum that has been measured in a jet with 2 mM concentrated sample, 70 mW laser power and 3 min accumulation time. For better comparison, the spectra have been normalized to laser power, sample concentration, accumulation time and the irradiated volume.

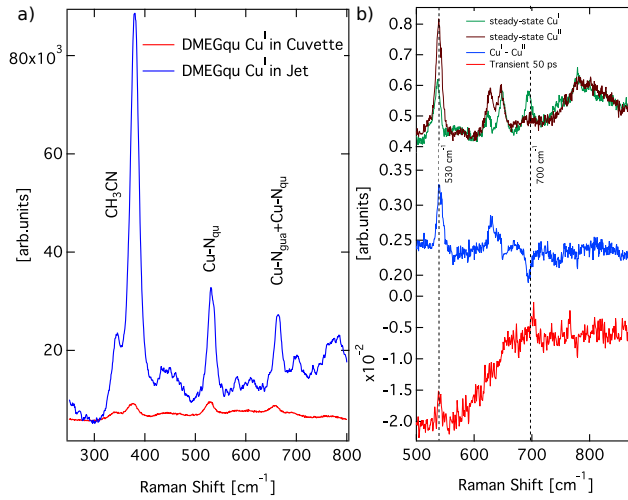


FIG. 5. a) Comparison between the steady-state Raman spectra of  $\text{Cu}(\text{DMEGqu})_2\text{PF}_6$  measured in the glass cuvette (red) and in the liquid jet (blue). For better comparison, the spectra were normalized to laser power, sample concentration, accumulation time and the irradiated volume. Raman signal, observed in the jet is 27 times stronger than the signal in the cuvette. b) Steady state Raman spectrum of  $\text{Cu}^{\text{I}}$  TMGqu (green) and  $\text{Cu}^{\text{II}}$  TMGqu (brown) with a difference spectrum of  $\text{Cu}^{\text{I}}$  TMGqu and  $\text{Cu}^{\text{II}}$  TMGqu (blue), experimental difference Raman spectrum at 50 ps delay time (red). The experimental Raman spectra are recorded with pump energy of 4.38 eV and probe energy of 2.92 eV.

The observed Raman signal in the jet (Fig. 5a) is approx. 27 times enhanced compared to the cuvette. Besides this, the sample peaks behavior in jet is clearly more pronounced than in the cuvette and allows a precise extraction of the information on the measured sample. We have achieved a significantly enhanced resolution of the Raman spectra as the source is defined by the jet diameter, which is magnified 6 times, yielding an effective slit image of only 60  $\mu\text{m}$ , which is smaller than the effective image of the cuvette that is about 120  $\mu\text{m}$ .

As a result of the signal improvements, time-resolved Raman measurements have become possible. In Fig. 5b) we show a comparison between the difference spectrum of steady state Raman measurements of  $\text{Cu}^{\text{I}}$  and  $\text{Cu}^{\text{II}}$  (blue line) and an experimental difference Raman spectrum at 50 ps delay time (red line). The experimental Raman spectrum has been recorded using a  $3\omega$  beam with pump energy of 4.38 eV (283 nm, FWHM = 1.7 ps, pulse energy = 1.29 nJ) and a  $2\omega$  beam with probe energy of 2.92 eV (425 nm, FWHM = 1.8 ps, pulse energy = 0.31 nJ). The effective laser power of the pump beam is 25 mW and the power of the probe beam is 23 mW. These values were recorded by a power meter in front of the entrance optics. To create a time delay of pump and probe beam paths, a motorized delay line with 70 mm travel has been used. The position and time difference calibration of the observed delay has been measured with an UPD-30 fast photo diode (ALPHALAS GmbH) inside the entrance optics employing a 20 GHz Oscilloscope (Picoscope Modell 4312, Pico Technology). The overlap of spots of both lasers on the sample has been controlled using the periscope inside of the first monochromator of the UT-3 Raman spectrometer<sup>3</sup>. The theoretical difference spectrum has been created by the difference between the steady state Raman spectra of  $\text{Cu}(\text{TMGqu})_2\text{PF}_6$  (green) and  $\text{Cu}(\text{TMGqu})_2(\text{OTf})_2$  (brown). Because of the Metal-

to-Ligand-Charge-Transfer (MLCT) process, the oxidation state of copper changes during the excitation with the pump laser from Cu<sup>I</sup> to Cu<sup>II</sup>. In Fig. 5b) we can see that the peak structure of both spectra are similar. The relevant core vibration modes monitoring the structurally related catalytic activity of the complex at 530 cm<sup>-1</sup> and 700 cm<sup>-1</sup> are also clearly visible. These modes are difficult to observe as transient IR probes higher and transient THz probes lower energies.

## Conclusions

In conclusion we have developed a micro-jet-sample delivery system for Raman measurements. The observed Raman signal is enhanced by more than one order of magnitude and the signal stability of repeated measurements is enhanced due to reduced sample damage effects and the absence of signal distortions at the liquid-glass interface. We match the effective source point of the Raman instrument with the diameter of the jet, which allows controlled experiments using beams at different wavelengths. Moreover the setup allows the study of samples that can only be produced in lower concentrations. Finally, the controlled sample environment, which can be either under vacuum or an exchange gas, allows the study of samples that are unstable in air. We see future applications of our setup for resonance Raman or time resolved Raman measurements of bioinorganic samples.

## Acknowledgements

We acknowledge financial support by DFG FOR 1405 “BioCTDyn” and the BMBF 05K12GUI1. We acknowledge discussions with Miles Klein.

---

<sup>a)</sup>Electronic mail: [atittel@physnet.uni-hamburg.de](mailto:atittel@physnet.uni-hamburg.de)

## References:

- <sup>1</sup> A. Hoffmann et.al. *Catching an entatic state-a pair of copper complexes*, *Angew. Chem. Int. ed.*, 53 (2014) 299-304
- <sup>2</sup> P. Comba, M. Kerscher, A. Roodt, *Slow Electron Self-Exchange in Spite of a Small Inner-Sphere Reorganisation Energy The Electron-Transfer Properties of a Copper Complex with a Tetradentate Bispidine Ligand* *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4640-4645
- <sup>3</sup> H. B. Gray et. *Copper coordination in blue proteins*, *J. Biol. Inorg. Chem.* 2000, 5, 551-559

- <sup>4</sup> M. Rolff et al. *Copper-O<sub>2</sub> reactivity of tyrosinase models towards external monophenolic substrates: molecular mechanism and comparison with the enzyme*, Chem. Soc. Rev. 2011, 40, 4077–4098.
- <sup>5</sup> C. Citek et al. *Low Temperature Syntheses and Reactivity of Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Active-Site Models*, Acc. Chem. Res. **2015**, 48, 2424 – 2433.
- <sup>6</sup> S. Herres-Pawlis et al. *Formation of Hybrid Guanidine-Stabilized Bis(μ-oxo)dicopper Cores in Solution: Electronic and Steric Perturbations*, Eur. J. Inorg. Chem. 2015, 5426-5436.
- <sup>7</sup> E. I. Solomon et al. *Electronic Structures of Metal Sites in Proteins and Models: Contributions of Function in Blue Copper Proteins*, Chem. Rev. 104.2, 1487-1131, (2004)
- <sup>8</sup> E. A. Lewis et al. *Reactivity of Dioxygen-Copper Systems*, Chem. Rev. 104.2, 1487-1149 (2004)
- <sup>9</sup> E. I. Solomon et al. *Copper active sites in biology*, Chem. Rev. 114, 3659-3853, (2014)
- <sup>10</sup> Y. Matoba et al. *Crystallographic Evidence That the Dinuclear Copper Center of Tyrosinase Is Flexible during Catalysis*, J. Biol. Chem. 281, 89818990, (2006)
- <sup>11</sup> A. Bijelic et al. *The Structure of a Plant Tyrosinase from Walnut Leaves Reveals the Importance of "Substrate-Guiding Residues" for Enzymatic Specificity*, Ang. Chem. Int. Ed. 54, 14677-14680, (2015)
- <sup>12</sup> T. D. P. Stack *Dalton Trans.*, Chem. Rev. 1881-1889, (2003)
- <sup>13</sup> L. M. Mirica et al. *Tyrosinase reactivity in a model complex: an alternative hydroxylation mechanism*, Science, 308, 1890-1892, (2005)
- <sup>14</sup> E. I. Solomon, A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy, Volume I: Methodology*, ISBN: 978-0-471-97124-5
- <sup>15</sup> B. Schulz et al. *Fully reflective deep ultraviolet to near infrared spectrometer and entrance optics for resonance Raman spectroscopy*, Review of Scientific Instruments 76 (2005)
- <sup>16</sup> K. Beyerlein et al. *Ceramic micro-injection molded nozzles for serial femtosecond crystallography sample delivery* Review of Scientific Instruments 86 (2015)
- <sup>17</sup> D.P. DePonte et al. *Gas dynamic virtual nozzle for generation of microscopic droplet streams*, J. Phys. D. 41, 195505 (2008)
- <sup>18</sup> U. Weierstall et al. *Liquid sample delivery techniques for serial femtosecond crystallography*, Philos. Trans. R. Soc., B 369, 20130337 (2014)
- <sup>19</sup> A. M. Gañán-Calvo *Generation of steady liquid microthreads and micron-sized monodisperse sprays in gas streams*, Phys. Rev. Lett. 80, 285 (1998)
- <sup>20</sup> E. J. Vega et al. *Global and local instability of flow focusing: The influence of the geometry*, Phys. Fluids. 22, 064105 (2010)
- <sup>21</sup> U. Weierstall et al. *Injector for scattering measurements on fully solvated biospecies*, Rev. Sci. Instrum., 83, 035108 (2012)

- <sup>22</sup> J. M. Montanero et. al. *Micrometer glass nozzles for flow focusing*, J. Micromech. Microeng., 20, 075035 (2010)
- <sup>23</sup> A. M. Gañán-Calvo *Revision of capillary cone-jet physics: Electrospray and flow focusing*, Phys. Rev. E 79, 066305 (2009)
- <sup>24</sup> A. J. Acero et. al. *Focusing liquid microjets with nozzles*, J. Micromech. Microeng. 22, 065011 (2012)
- <sup>25</sup> T. Si et. al. *Modes in flow focusing and instability of coaxial liquid-gas jets*, J. Flui. Mech., 629, (2009)
- <sup>26</sup> M. Trebbin et. al. *Microfluidic liquid jet system with compability for atmospheric and high-vacuum conditions*, Lab on a Chip, 14, 1733, (2010)
- <sup>27</sup> J. M. Montanero et. al. *Global stability of the focusing effect of fluid jet flows*, J. Micromech. Microeng., 20, 075035 (2011)
- <sup>28</sup> A. Hoffmann et. al. *Implications of Guanidine Substitution on Copper Complexes as Entatic-State Models*, Eur. J. Inorg. Chem. (2016) DOI: 10.1002/ejic.201600655
- <sup>29</sup> E. Solomon et. al. in *Electron Transfer Reactions*, (Ed.: S. Isied), ACS, Washington, DC, chap. 19 (1997)
- <sup>30</sup> P. Comba, *Coordination compounds in the entatic state*, Coord. Chem. Rev., 200-202, 217-245 (2000)
- <sup>31</sup> B. L. Vallee, R. Williams, *Metalloenzymes: the entatic nature of their active sites*, Biochem., Vol. 59, 498-505, (1968)



## Publikationsliste

1. Alexander Hoffmann, Stephan Binder, Anton Jesser, Roxana Haase, Ulrich Flörke, Manuel Gnida, Marco Salomone Stagni, Wolfram Meyer-Klaucke, Benjamin Lebsanft, Lara Elena Grünig, Simon Schneider, Maryam Hashemi, Arne Goos, Alina Wetzel, Michael Rübhausen, Sonja Herres-Pawlis „Catching an Entatic State - A Pair of Copper Complexes“. In: *Angewandte Chemie International Edition* 53.1 (2014), pp. 299-304
2. Alexander Hoffmann, Julia Stanek, Benjamin Dicke, Laurens Peters, Benjamin Grimm-Lebsanft, Alina Wetzel, Anton Jesser, Matthias Bauer, Manuel Gnida, Wolfram Meyer-Klaucke, Michael Rübhausen, Sonja Herres-Pawlis „Implications of Guanidine Substitution on Copper Complexes as Entatic-State Models“ *Eur. J. Inorg. Chem.* doi:10.1002/ejic.201600655
3. Alina Wetzel, Florian Biebl, Kenneth R. Beyerlein, Julia Stanek, Lars Gumprecht, Alexander Hoffmann, Sonja Herres-Pawlis, Sasa Bajt, Henry N. Chapman, Benjamin Grimm-Lebsanft, Dieter Rukser, Michael Rübhausen „ Jet Delivery System for Raman Scattering on Bio-Inorganic Compounds“ (Submitted to APL)

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertationsschrift selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmitteln benutzt habe.

Hamburg, den 11.10.2016

Alina Wetzel