

Arbeitsgruppe Prof. Dr. Karl-Michael Weitzel

Chemische Prozesse von Ionen: Erzeugung, Transport und Reaktivität

Einleitung

Chemische Prozesse von Ionen spielen eine große Rolle im Zusammenhang mit natürlichen Entladungsprozessen (Gewitter, etc.) aber insbesondere auch bei künstlich (technisch) herbeigeführten Prozessen (Plasmaätzen, etc.).

Die Arbeitsgruppe Weitzel untersucht eine Vielfalt chemischer Prozesse von Kationen (positiv geladene Ionen) von der Bildung der Ionen über chemische Reaktionen in der Gasphase hin zu chemischen Streuprozessen an Oberflächen und schließlich Transport der Ionen durch Feststoffe (Gläser und Polymerfilme).

Ziele unserer Arbeiten sind:

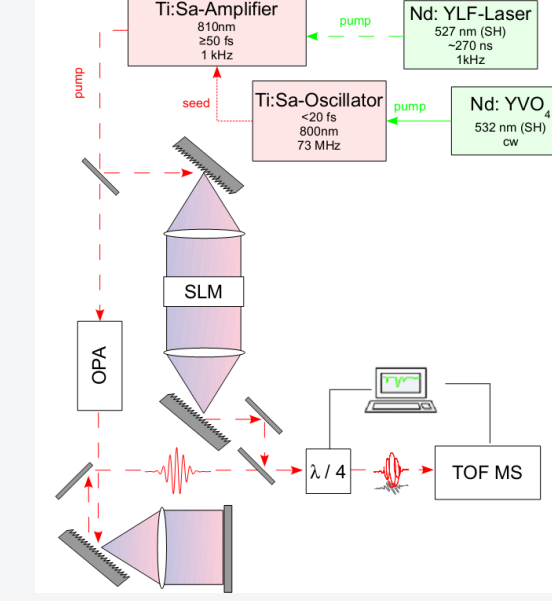
- ein besseres Verständnis der grundlegenden wissenschaftlichen Fragen
- Manipulation und Steuerung chemischer Prozesse
- Anwendungen in der chemischen Analytik
- Anwendungen in der Energiespeichertechnologie
- Anwendungen in der Biophysik (Signalübertragung durch Ionenkanäle)
- Anwendungen in der Plasmachemie (z.B. Oberflächenbearbeitung)

Kompetenzen der Arbeitsgruppe:

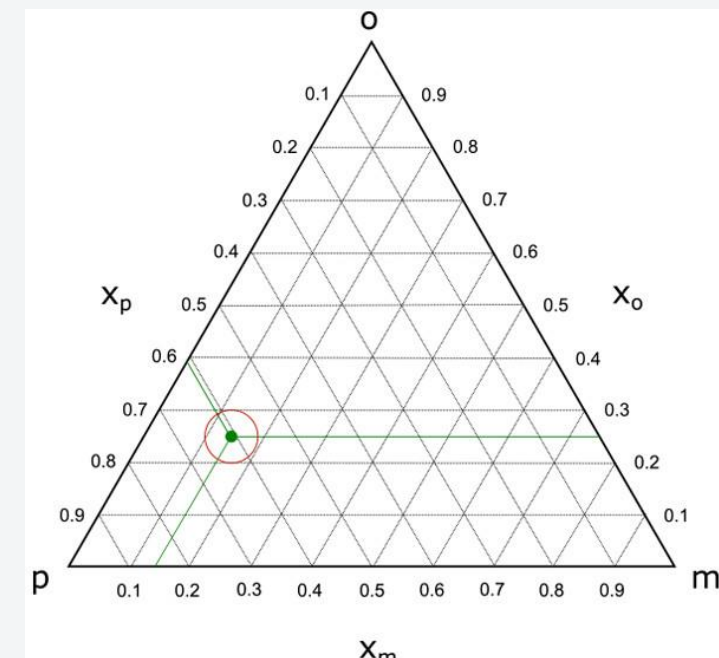
- Spektral hochauflösende Laserspektroskopie
- Ultra-Kurzpuls-Lasertechnologie (10 Femtosekunden)
- Thermionische Emission
- Reaktionskinetik auf der Zeitskala von Femtosekunden bis Stunden
- Zeitkorrelierter Nachweis einzelner Ionen
- Transport von Ladungsträgern
- Charge attachment induced transport (CAIT)

Femtosekunden-Laserionisations Massenspektrometrie

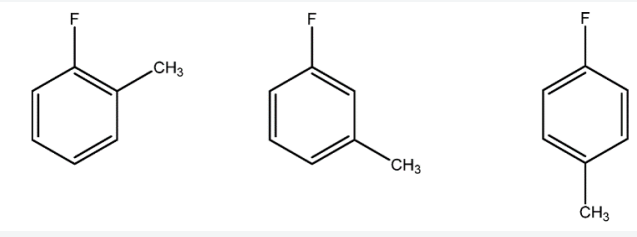
- Vorteile der fs-Laserionisations-Massen-spektrometrie (fs-LIMS)
- Besonders hohe Empfindlichkeit (Spurenanalytik)
 - Besonders hohe Selektivität (chemische Analytik)



Unterscheidung von Strukturisomeren (Isomerenanalyse)

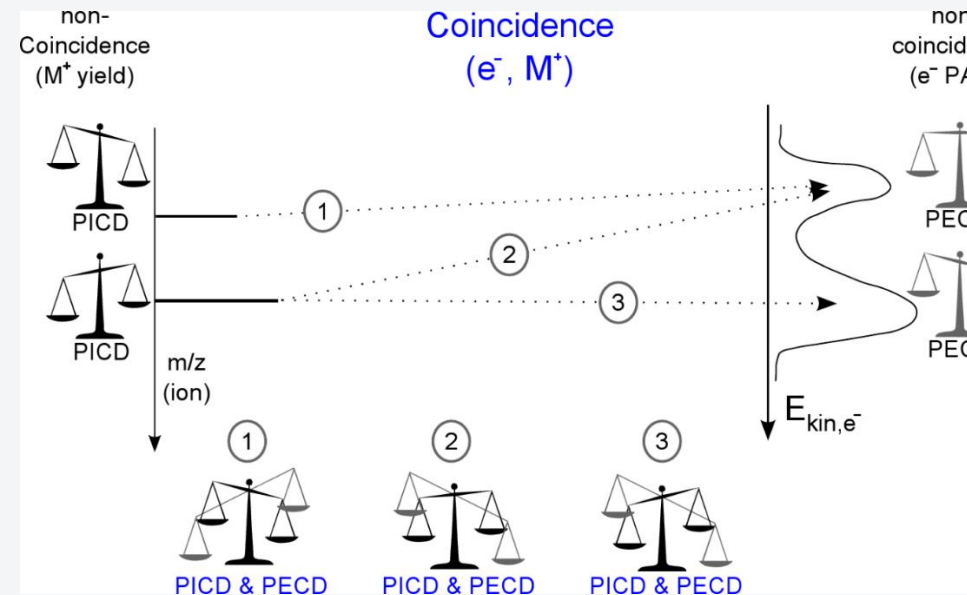


- Die bei konventioneller Elektronenstoßionisation (EI/MS) nicht unterscheidbaren Strukturisomere des Fluorotoluols (*o*-FT, *m*-FT, *p*-FT) können mittels Ionisation durch geformte Femtosekunden-laserpulse unterschieden werden
- Quantitative Analyse möglich



V. Schäfer, K.-M. Weitzel, Anal. Chem., **92**, 5492-5499 (2020)

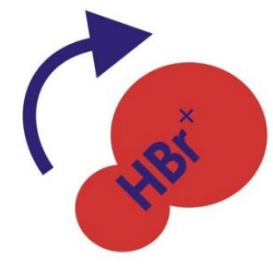
Unterscheidung von Enantiomeren (Chiralitätsanalyse)



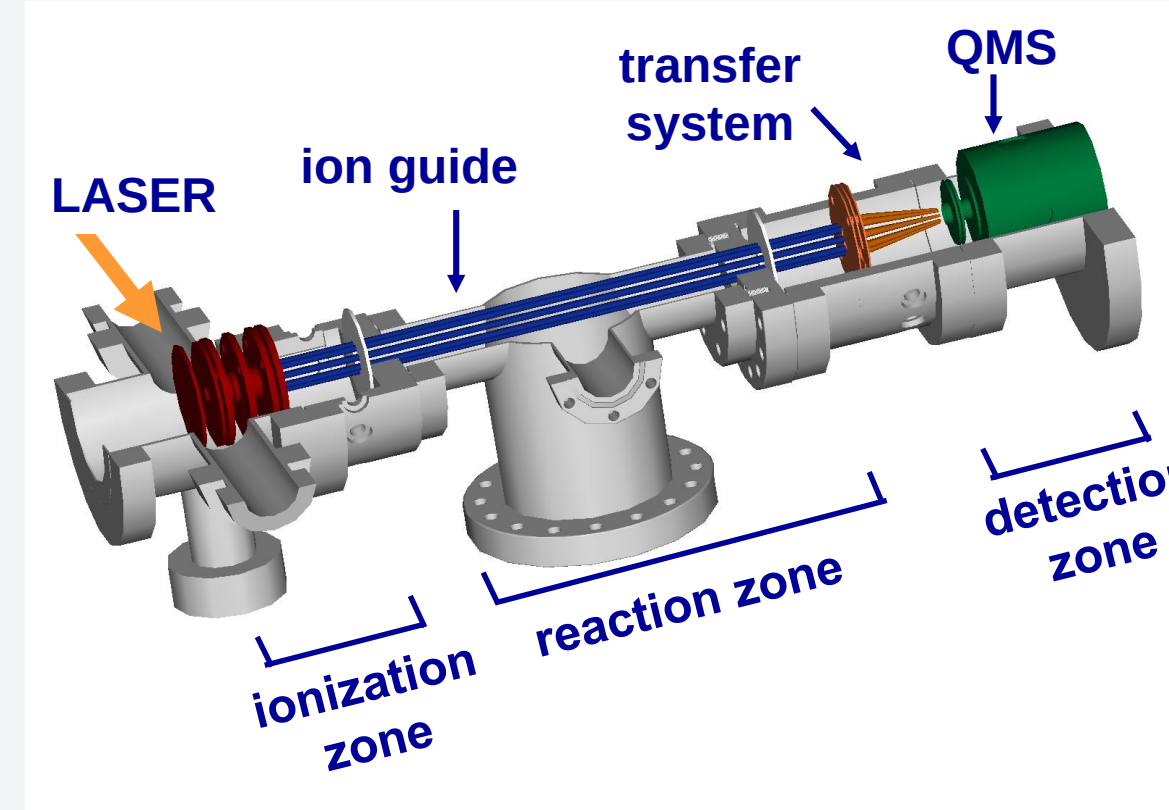
- Messung von Photoelektronen Circular dichroismus (PECD) und Photoionen Circular dichroismus (PICD) in Koizidenz
- Gleichzeitige chemische Identifikation und Bestimmung des CD
- Unterscheidung von Enantiomeren möglich

C.S. Lehmann, K.-M. Weitzel, PCCP, **22**, 13707 (2020)
C.S. Lehmann, D. Botros, K.-M. Weitzel, PCCP, **24**, 15904-15911 (2022)

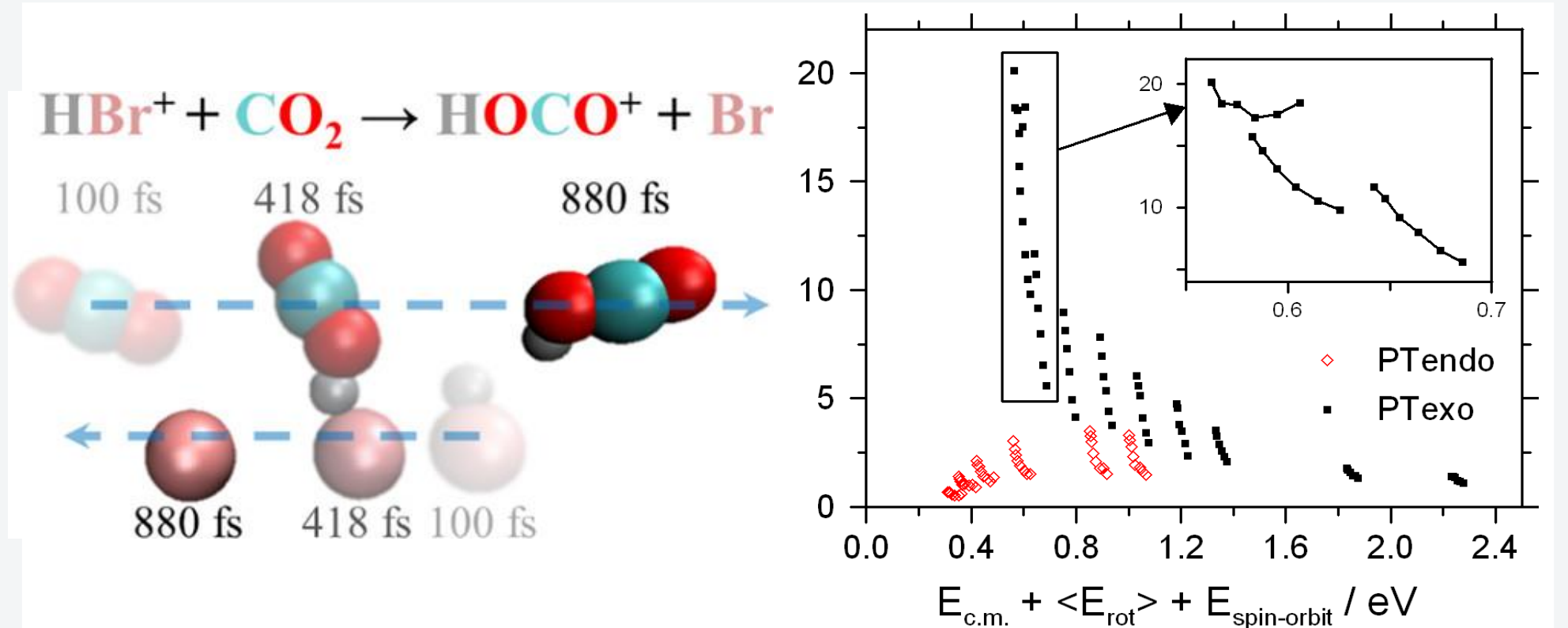
Ionen-Molekül-Reaktionen zustands- selektierter Molekül-Ionen



- Untersuchung der Reaktionskinetik von Ionen mit neutralen Molekülen
- Motivation ist die Relevanz dieser Reaktionen im interstellaren Raum, in der Plasmachemie und in der analytischen Chemie (Protonentransfer-MS)



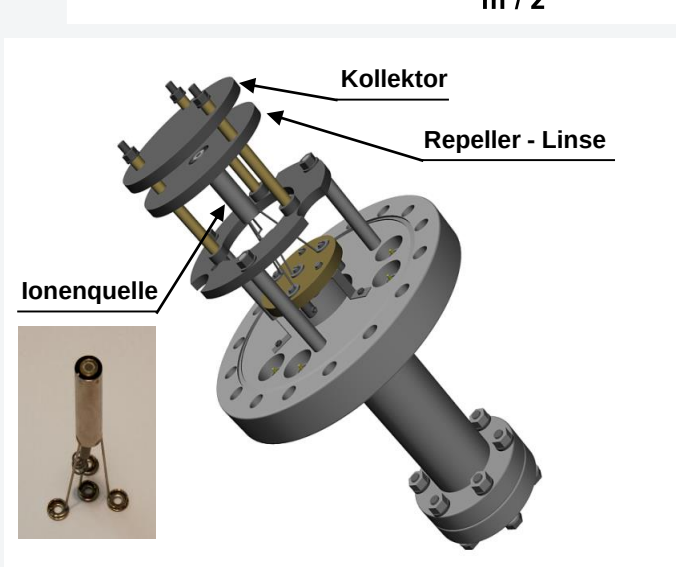
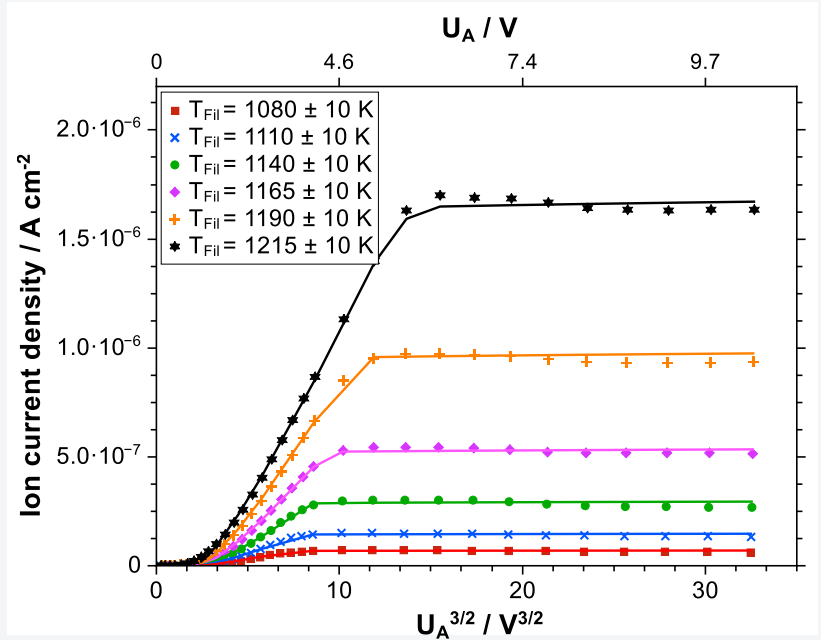
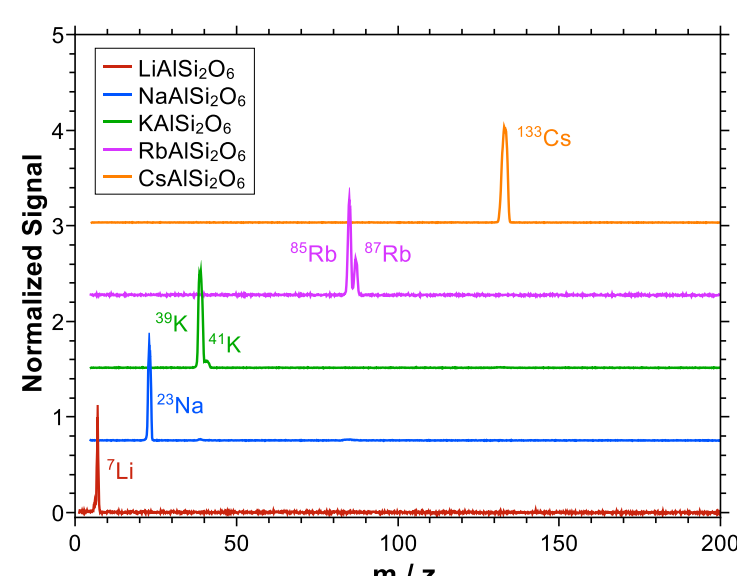
- Frage nach Einfluss von Rotation und Stoßenergie auf die Geschwindigkeit der Reaktionen
- Erzeugung zustands-selektierter Edukt-Ionen mittels REMPI (resonance enhanced multiphoton ionization)



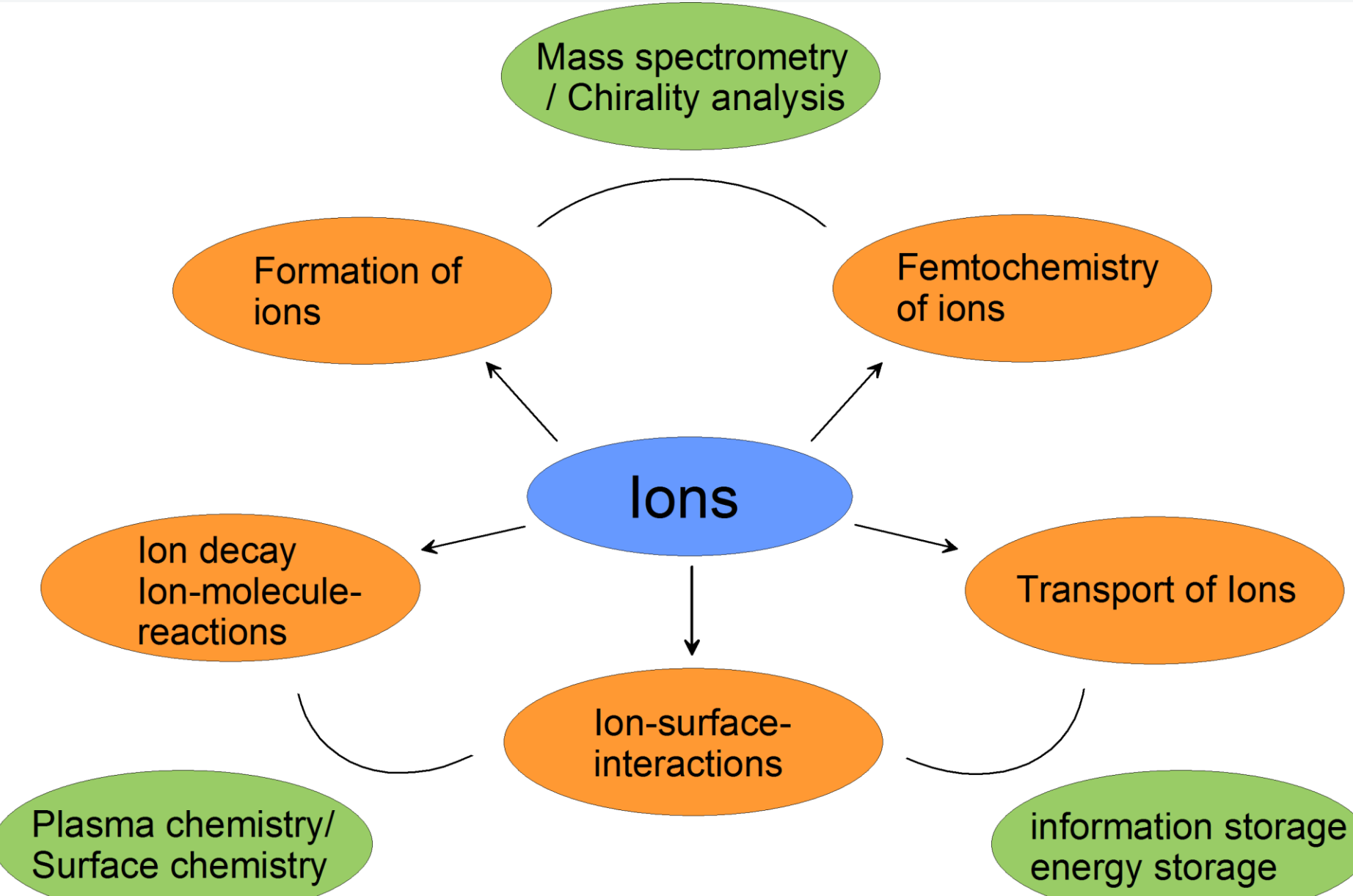
L. Paetow, F. Unger, W. Beichel, G. Frenking, K.-M. Weitzel, J. Chem. Phys., **132**, 174305 (2010)
L. Paetow, F. Unger, B. Beutel, K.-M. Weitzel, J. Chem. Phys., **133**, 234301 (2010)
Y. Luo, K. Fujioka, A. Shoji, W. L. Hase, K.-M. Weitzel, R. Sun, J. Phys. Chem. A, **124**, 9119 (2020)

Erzeugung von Alkali-Ionen Strahlen über thermionische Emission

- Erzeugung einer kontinuierlichen Glüh-emission durch Heizen von synthetischen Alkali-Alumosilikaten auf ca. 1000 K
- Untersuchung von Temperatur- und Feldabhängigkeit der Emission
- Optimierung der Emittier
- Verständnis des Prozesses der thermionischen Emission

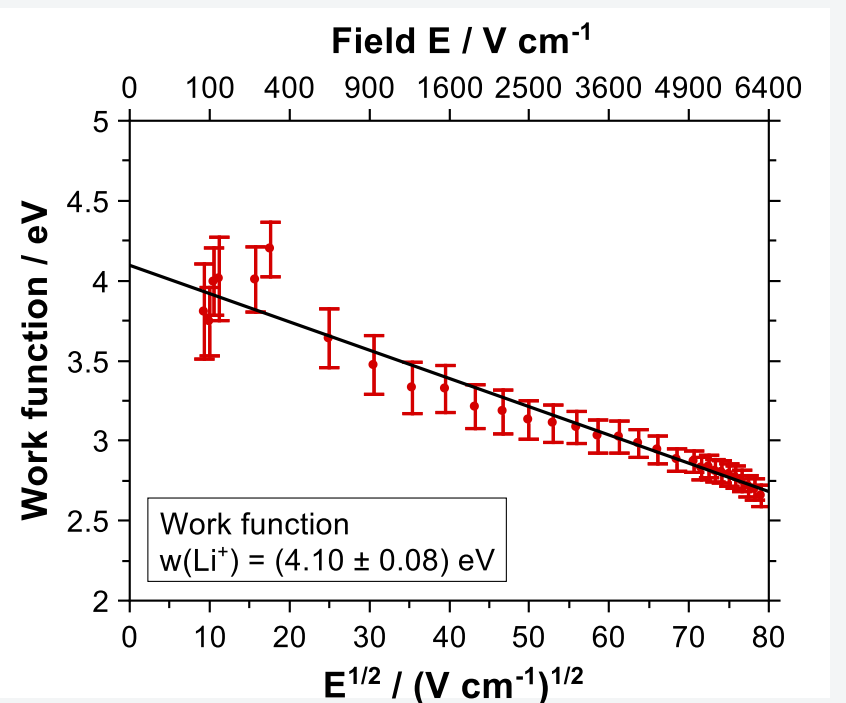
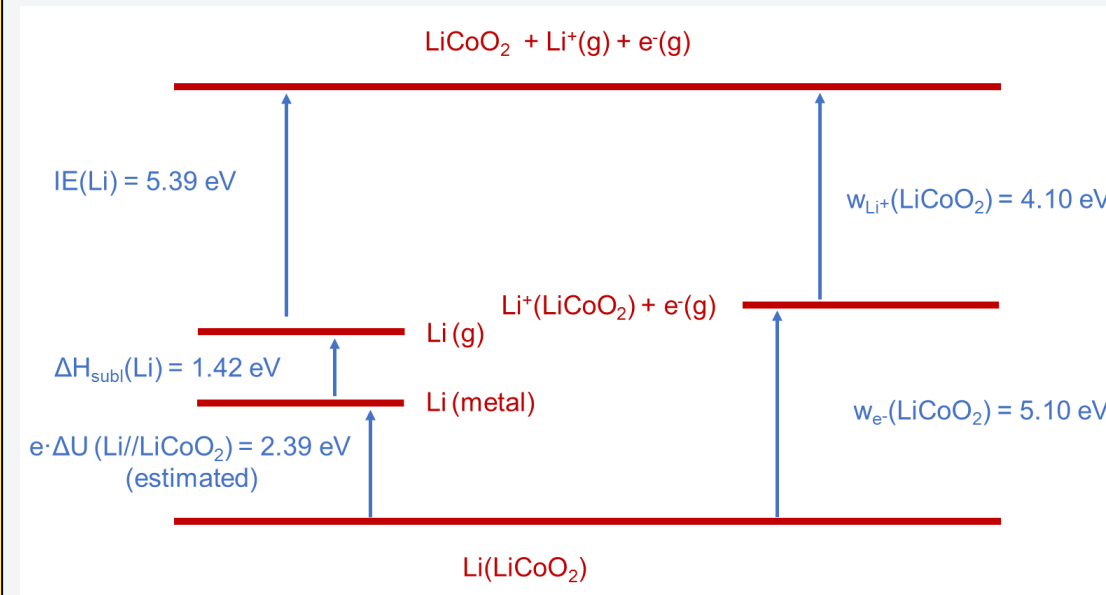


T. Kolling, A. Schlemmer, C. Pietzonka, B. Harbrecht, K.-M. Weitzel, J. Appl. Phys., **107**, 014105 (2010)
S. Schuld, Schuld, M. Diekmann, M. Schäfer, K.-M. Weitzel, J. App. Phys., **120**, 185102 (2016)



Bestimmung von Ionen-Austrittsarbeiten und Ableitung der „open circuit voltage“

- Bestimmung der Austrittsarbeit mit Hilfe thermionischer Emission von Li⁺ aus LiCoO₂ – einem typischen Elektrodenmaterial
- Zusammen mit der elektronischen Austrittsarbeit kann ein vollständiger thermodynamischer Bornzyklus abgeleitet werden.



- Bestimmung der „open circuit voltage“ mit Hilfe des Born Zyklus

S. Schuld, R. Hausbrand, M. Fingerle, W. Jaegermann, K.-M. Weitzel, Adv. Ener. Mat., **8**, 1703411, (2018)

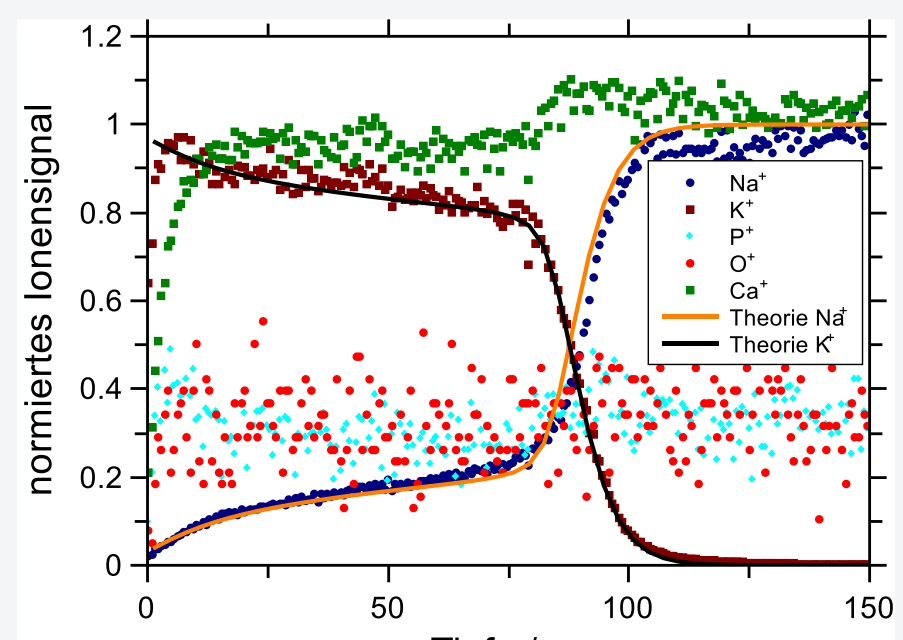
Transport von Ionen durch Gläser mittels CAIT

- Transporteigenschaften von ionenleitenden Gläsern von großem Interesse für Batterieentwicklung und Energiespeichemedien.
- Untersuchungen mittels Charge attachment induced transport (CAIT)

CAIT-Methode

- Probe mit Ionen (Elektronen) bescheiden
- Adsorption der Ionen an der Glasoberfläche und Aufbau eines Ladungs- und Konzentrationsgradienten
- Bestimmung von Oberflächenpotentialen und Diffusionskoeffizienten durch Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit Simulationen der Nernst-Planck-Poisson-Gleichung (NPP)
- Die Konzentrationsabhängigkeit von E_{akt} erlaubt Rückschlüsse auf die Platz-Energieverteilung
- Langzeit-Experimente führen zu Konzentrationsprofilen, die mit Time-of-flight secondary-ion mass-spectrometry (ToF-SIMS) analysiert werden können

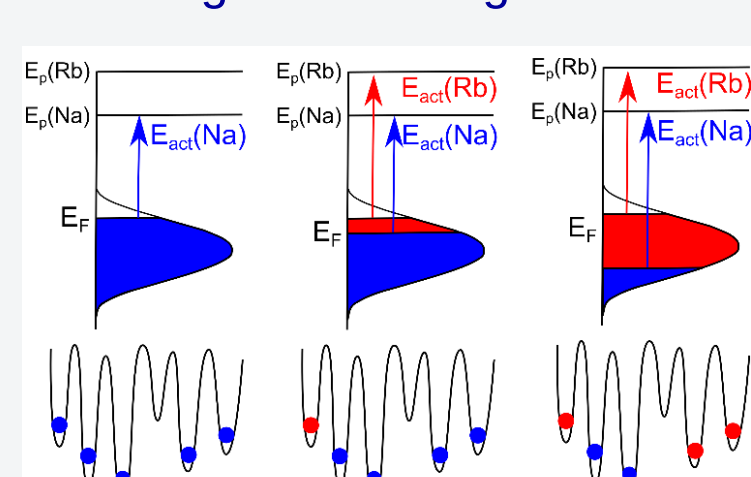
K⁺ Beschuss eines Na-Calciumphosphat Glases



- K⁺ ersetzt Na⁺ in einer Schicht unterhalb der Glasoberfläche
- Diffusionsprofile können theoretisch beschrieben werden → D
- D_{Na} ist konzentrationsabhängig
- Die Konzentrationsabhängigkeit von D beinhaltet implizit die Platz-Energieverteilung der Na-Ionen im Festkörper

Platzenergieverteilung

- Nativionen mit der kleinsten Aktivierungsenergie bewegen sich zuerst, Ionen mit größerer Barriere verweilen länger.
- Mit voranschreitender Verarmung nimmt E_{akt} zu und D ab
- Die Konzentrationsabhängigkeit von E_{akt} erlaubt Rückschlüsse auf die Platz-Energie-Verteilung

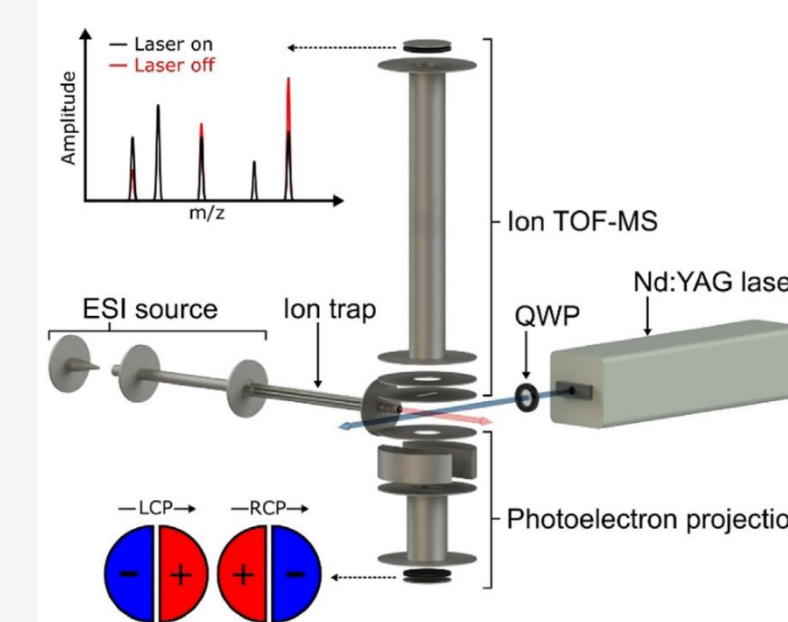


- Platzenergieverteilung des Fremdions nicht ermittelbar, weil die Zustände mit niedrigstem E_{akt} zuerst besetzt werden.

L. Rosscrucker, P. V. Menezes, J. Zakel, M. Schäfer, B. Röhling, K.-M. Weitzel, ZPC, **2012**, **226**, 341-353 (2012)
M. Schäfer, K.-M. Weitzel, Materials Today Physics, **5**, 12-19 (2018)
M. Schäfer, D. Budina, K.-M. Weitzel, PCCP, **21**, 26251 (2019)

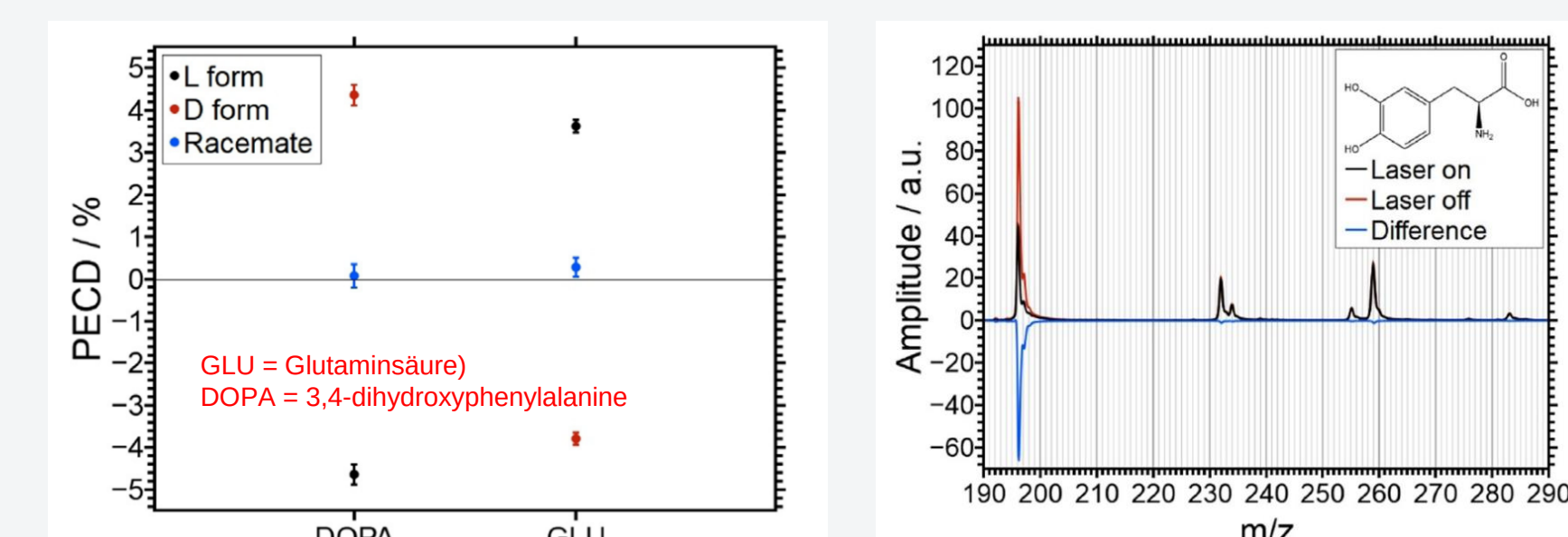
Chiralitäts-Analyse von Biomolekülen

- Circularpolarisation des Laserlichts mittels λ/4-Wellenplatte (QWP)
- Photodetachment an elektrogesprayten Anionen mit einem Laser
- Time-of-flight Analyse der photodetachten Anionen → PICD
- Analyse der Winkelverteilung der Elektronen → PECD



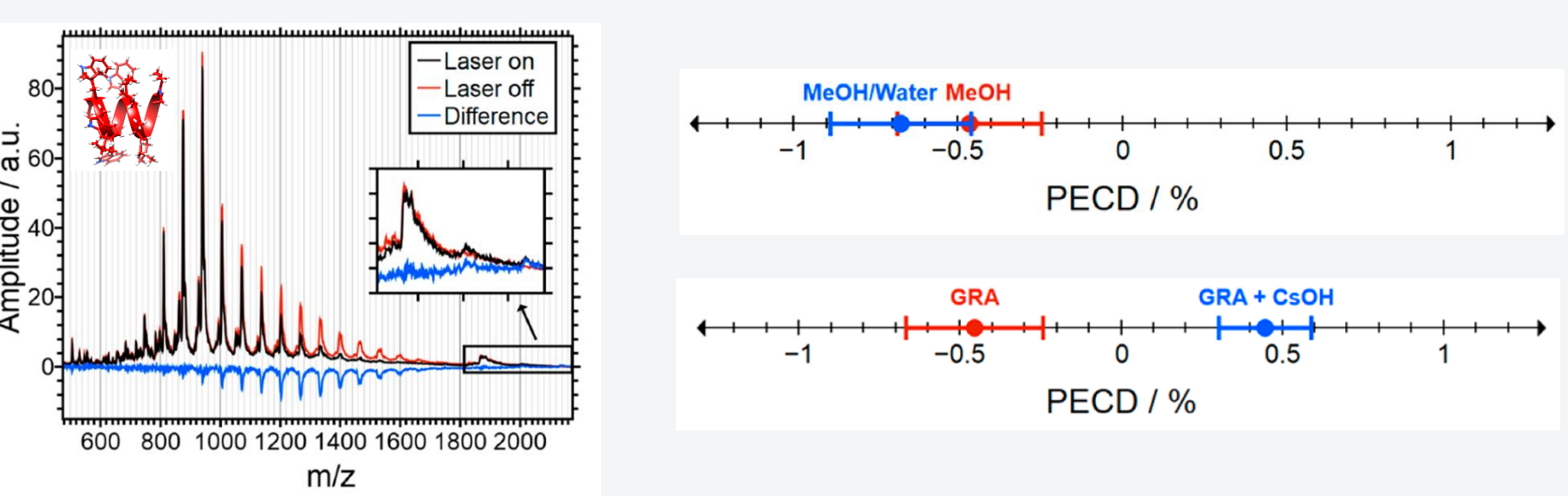
PECD des Photodetachments von Aminosäureanionen

- Laser aus: Nur elektrogesprayte Anionen sind im Massenspektrum sichtbar
- Laser an: Depletion von Anionen durch Photodetachment
- PECD-Werte unterschiedlich, je nach Chiralität des Moleküls
- Nullsymmetrie der PECD-Werte
- Racemate weisen einen PECD-Wert von 0 auf



PECD von elektrogesprayten Gramicidin Anionen

- Photodetachment an Gramicidin in Abhängigkeit des Lösungsmittels
- MeOH und MeOH/H₂O Mischungen geringer Einfluss auf PECD
- CsOH im Lösungsmittel bildet Addukte mit den elektrogesprayten Anionen
- PECD-Werte sind unterscheidbar (Vorzeichenwechsel), Einfluss von Cs auf Sekundärstruktur

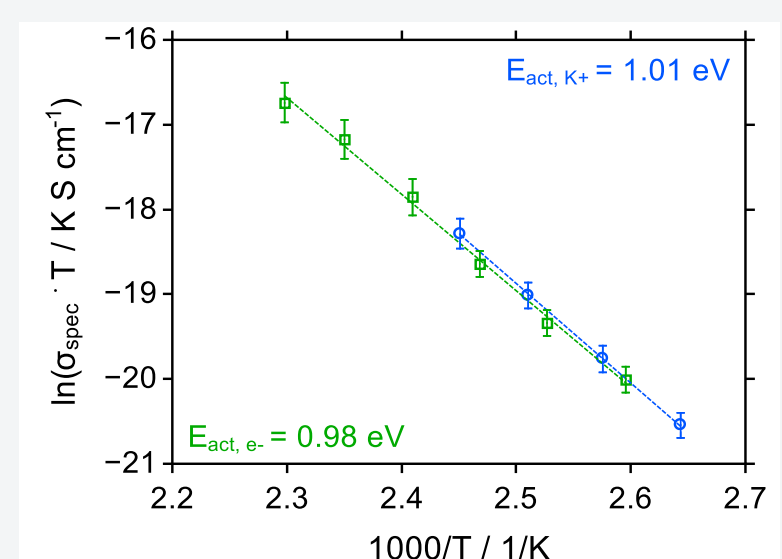


P. Krüger, K.-M. Weitzel, Angew. Chem. Int. Ed., **60**, 17861-17865 (2021)
P. Krüger, J.H. Both, U. Linne, F. Chiroi, K.-M. Weitzel, J. Phys. Chem. Lett., **13**, 6110-6116 (2022)

CAIT Experimente mit Elektronen und Plasma, APS

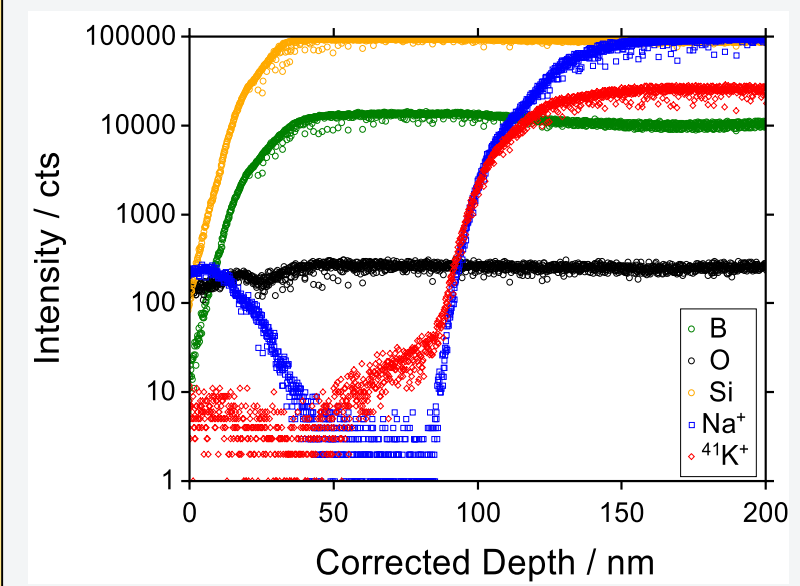
Elektronenanlagerungsexperimente

- Elektronenstrahl beschießt Glasoberfläche
- Transport der Kationen zur bestrahlten Oberfläche
- Transiente Ausbildung einer negativ geladenen Zone nahe der Rückseitenelektrode



Kleine geflossene Ladungsmenge

- Keine Blockade des Transports
- Leitfähigkeiten und Aktivierungsenergien messbar

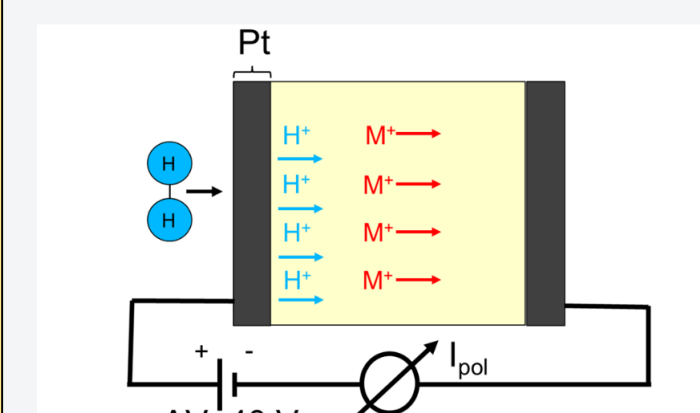


Große geflossene Ladungsmenge

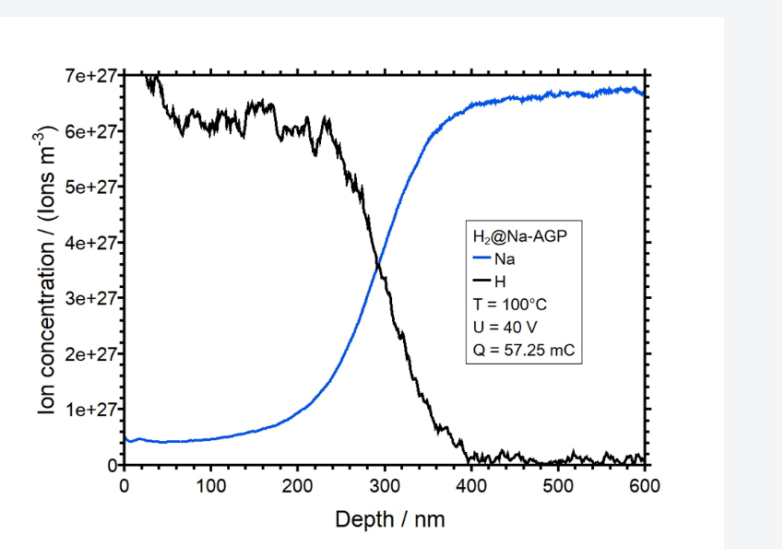
- Aufbau einer ausgedehnten Alkaliverarmungszone in der Nähe der Rückseitenelektrode
- Ausbildung einer Ladungsträger-Blockade
- elektrischer Durchbruch kompensiert Gegenfeld
- Blockade abhängig vom Elektrodenmaterial

APS

- Glas wird mit Elektroden (Pt) kontaktiert
- In H₂-Atmosphäre wird eine Gleichspannung angelegt

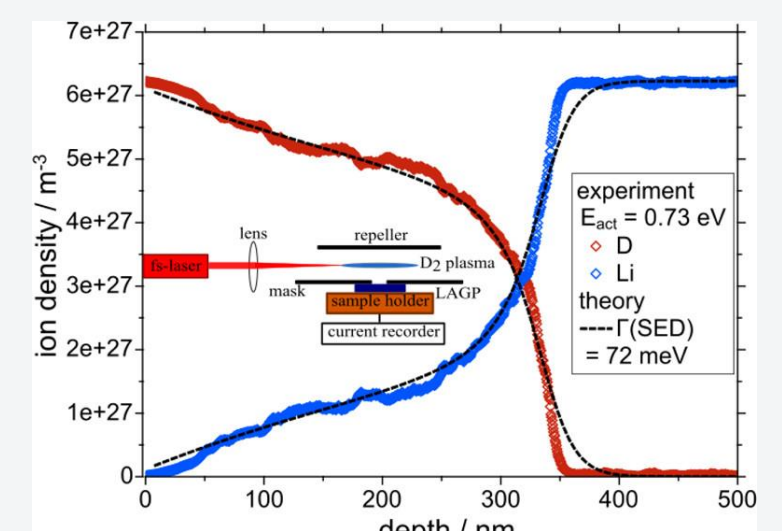


- H⁺ wird in das Glas hineintransportiert
- M⁺ wird dadurch verdrängt
- Verarmungszone von M⁺ bildet sich aus
- H⁺ wird eingetragen und angereichert



Plasma-CAIT

- Femtosekundenlaser erzeugt Plasma
- Plasma vor der Probe führt zu Plasmawiderstand
- Kalibration dieses Widerstands erlaubt berührungslose Bestimmung der Probenleitfähigkeit



A. Hein, M. Schäfer, K.-M. Weitzel, SSI, **339**, 114996 (2019)
J. L. Wiener, K. Rein, K.-M. Weitzel, Z. Phys. Chem., **236**, 1001 (2021)
J. L. Wiener, M. Schäfer, K.-M. Weitzel, J. Phys. Chem. C, **125**, 4977, (2021)