

**Gasphasen-Infrarot-  
Photodissoziationsspektroskopie von  
massenselektierten monohydrierten und  
nitrierten Kohlenstoffcluster-Anionen**

---

IM FACHBEREICH PHYSIK  
DER FREIEN UNIVERSITÄT BERLIN  
EINGEREICHTE DISSERTATION ZUR ERLANGUNG DES GRADES  
EINES DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFT

von  
Falko Schwaneberg

Berlin, Juli 2014



Hiermit erkläre ich, dass ich die vorgelegte Dissertation selbst verfasst und mich dabei keiner anderen als der von mir bezeichneten Quellen bedient habe. Weiterhin erkläre ich hiermit, dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt bzw. die Dissertation in dieser oder einer anderen Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Berlin, den

.....  
Unterschrift

Erstgutachter: Prof. Drs. Ludger Wöste

Zweitgutachter: Prof. Dr. Eckart Rühl

Datum der Disputation: 07.01.2015



## Nomenklatur

Für diese Arbeit wurden einige Formulierungen, Abkürzungen und Konzepte mit der Absicht gewählt, Sachverhalte knapp darzustellen. Es sollte aber auch eine gewisse Varianz erhalten bleiben, um bei sich ähnelnden Sachverhalten die Möglichkeiten der Sprache auszunutzen, Monotonien zu vermeiden.

Forschungsgegenstand sind dotierte anionische Kohlenstoffcluster  $C_xA_y^-$  ( $A=N,H$ ) bzw. die aus Ihnen gebildeten Komplexe  $C_xA_y^- \cdot (X)_m$  ( $X$  - Botenmolekül). Für die anionischen Cluster werden die Begriffe „Ionen“, „Anionen“, „Cluster“, „molekulares System“, „molekulare Ionen“ synonym verwendet, da weder neutrale Partikel noch Kationen in dieser Arbeit studiert wurden und daher eine Verwechslung nicht möglich ist. Die schwach gebundenen Ion-Dipol-Komplexe werden auch einfach als „Komplex“, „ionischer Komplex“ und manchmal als „System“ bezeichnet. Wobei die genaue Bedeutung vom zuletzt genannten Terminus dem Kontext zu entnehmen ist.

Durch die genutzten Technologien zur massenspektrometrischen Analyse (Quadrupol, TOF) kann grundsätzlich nur das Masse-zu-Ladung-Verhältnis bestimmt werden. Aus bestimmten, an dieser Stelle nicht weiter vertieften Gründen, kann davon ausgegangen werden, dass in diesen Experimenten nur einfach geladene Partikel vorliegen. In den Massenspektren wird die Einheit der Abszisse daher mit „u“ - *unified atomic mass unit* angegeben. Ein u entspricht 1/12 der Masse des Kohlenstoffisotops  $^{12}C$ . Der Teilchendetektor (MCP) und die verarbeitende Elektronik liefern ein zum Ionenstrom proportionales Signal, gestatten aber keine absolute Aussage zu Teilchenzahlen. Die Signalintensität des Ionenstroms wird daher in willkürlichen Einheiten (w.E.) angegeben.

Für diese Arbeit wurden eine Vielzahl an IR-PD-Spektren aufgezeichnet. Diese wurden berechneten IR-Frequenzen gegenübergestellt. Experimentell identifizierte IR-PD-Banden werden mit  $\nu_x$  bezeichnet, wobei mit dem Index  $x$  eine aufsteigende Nummerierung, beginnend bei der höchsten Wellenzahl, realisiert wird. Die theoretischen Schwingungsfrequenzen wurden, wenn nicht der Literatur entnommen, grundsätzlich im Rahmen der harmonischen Näherung berechnet und anschließend mit einem empirischen Faktor skaliert. Die berechneten Frequenzen wurden mit  $\omega_x$  bezeichnet. Wie im Fall der experimentellen Resonanzen dient der Index der Nummerierung der Schwingungen, beginnend bei der energetisch höchsten.

Es werden einige, im englischen Sprachraum übliche Begriffe benutzt, die in der wissenschaftlichen Diskussion auch im deutschen Sprachraum Verwendung finden. So werden Resonanzen in IR-Spektren oder Signale in Massenspektren häufig als „Peak“ bezeichnet. Statt Elektronenablösereaktion wird der englische Begriff „Photodetachment“ verwendet. Für das zu erodierende Sputtermaterial wird häufig der Begriff „target“ verwendet.

# Abkürzungsverzeichnis

**avtz** Augmented Correlation Consistent Polarized Valence Triple Zeta

**CID** Collision Induced Dissociation

**DC** Direct Current (Gleichstrom)

**DFM** Differenzfrequenzmischung

**DFT** Dichtefunktionaltheorie

**IR** Infrarot

**IR-PD** Infrarot-Photodissoziation

**IVR** Intramolekulare Vibrationelle Energieumverteilung

**KTP** Kalium Titanyl Phosphat

**KTA** Kalium Titanyl Arsenat

**MCP** Micro Channel Plate

**OPO** Optischer Parametrischer Oszillator

**OPA** Optischer Parametrischer Verstärker

**RF** Radiofrequenz

**TOF** Time Of Flight



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>iii</b>
<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
1.1 Quantenmechanische Beschreibung von Molekülen . . . . .	5
1.1.1 Die Schrödingergleichung . . . . .	5
1.1.2 Die Born-Oppenheimer-Näherung . . . . .	6
1.1.3 Der Harmonische Oszillator . . . . .	7
1.1.4 Infrarot-Schwingungs-Spektroskopie . . . . .	8
1.1.5 Abweichung vom idealisierten Modell: Anharmonizitäten . . . . .	9
1.1.6 Mehratomige Moleküle . . . . .	10
1.1.7 Die Fermi-Resonanz . . . . .	11
1.1.8 Die Ion-Molekül-Wechselwirkung nach P. Langevin . . . . .	11
1.2 IR-Spektroskopie von Ionen in der Gasphase . . . . .	13
1.2.1 Die direkte Absorptionsspektroskopie . . . . .	13
1.2.2 Wirkungsspektroskopie - Infrarot-Photodissoziations-Spektroskopie . . . . .	13
1.3 Strukturbestimmung aus den Infrarot-Spektren . . . . .	16
1.3.1 Dichtefunktionaltheorie und Hybridmethoden . . . . .	16
1.3.2 Basisfunktionen und Basissätze . . . . .	17
1.3.3 Optimierungsschritte zur Berechnung des IR-Spektrums . . . . .	19
<b>2 Aufbau und Funktionsweise der Apparaturen</b>	<b>21</b>
2.1 Magnetron-Sputterquelle . . . . .	21
2.1.1 Funktionsweise einer Magnetron-Sputterquelle . . . . .	22
2.1.2 Modellierung des reaktiven Sputterns . . . . .	23
2.1.3 Konstruktion der verwendeten Sputterquelle . . . . .	27
2.2 Tandem-Massenspektrometer . . . . .	28
2.2.1 Triple-Quadrupol-Massenspektrometer . . . . .	29
2.2.2 Quadrupol-Ringelektrodenfalle-TOF-Massenspektrometer . . . . .	32
2.3 Lasersetup . . . . .	36



<b>3</b>	<b>Massenspektrometrische Analysen</b>	<b>39</b>
3.1	Reaktives Sputtern mit Stickstoff auf Graphit . . . . .	39
3.1.1	Analyse des Massenspektrums . . . . .	40
3.1.2	Fragmentationsspektren von $C_xN^-$ . . . . .	42
3.1.3	Fragmentationsspektren von $C_xN_3^-$ . . . . .	44
3.2	Reaktives Sputtern mit Wasserstoff . . . . .	46
3.2.1	Einfluss der Isotopenverteilung . . . . .	48
<b>4</b>	<b>IR-PD Experimente an <math>C_xN^- \cdot (D_2)_m</math></b>	<b>49</b>
4.1	$C_3N^-$ . . . . .	51
4.1.1	Einfluss von $D_2$ auf die Struktur und Frequenzen . . . . .	54
4.1.2	Rotationsprofil der IR-Banden . . . . .	56
4.2	$C_4N^-$ . . . . .	58
4.3	$C_5N^-$ . . . . .	61
4.4	$C_6N^-$ . . . . .	64
4.4.1	Detektion der $D_2$ -Streckschwingung . . . . .	66
4.5	$C_7N^-$ . . . . .	69
4.6	$C_8N^-$ . . . . .	73
4.7	$C_9N^-$ . . . . .	75
4.7.1	Diskussion unbekannter Banden . . . . .	78
4.8	$C_{11}N^-$ . . . . .	80
4.9	Berechnung des Skalierungsfaktors für CCSD(T)/vqz+ -Methode . . . . .	82
4.10	Zusammenfassung: Strukturen und Grundzustände der $C_xN^-$ -Cluster . . . . .	83
<b>5</b>	<b>IR-PD Experimente an <math>C_xN_3^- \cdot (D_2)_m</math></b>	<b>87</b>
5.1	$C_2N_3^-$ . . . . .	88
5.2	$C_4N_3^-$ . . . . .	91
5.3	$C_6N_3^-$ . . . . .	94
5.4	$C_7N_3^-$ . . . . .	97
5.5	$C_8N_3^-$ . . . . .	99
5.6	$C_9N_3^-$ . . . . .	104
5.7	$C_{10}N_3^-$ . . . . .	106
5.8	Zusammenfassung: Strukturen und Grundzustände der $C_xN_3^-$ -Cluster . . . . .	109
<b>6</b>	<b>IR-PD Experimente an <math>C_xH^- \cdot (D_2)_m</math> und <math>C_yD^- \cdot (H_2)_n</math></b>	<b>111</b>
6.1	$C_5H^-$ . . . . .	113
6.2	$C_6H^-$ . . . . .	116
6.3	$C_7H^-$ . . . . .	118
6.3.1	Vergleich zwischen $C_7H^-$ und $C_7D^-$ . . . . .	121
6.4	$C_8H^-$ . . . . .	123
6.5	$C_9H^-$ . . . . .	125
6.5.1	Vergleich zwischen $C_9H^-$ und $C_9D^-$ . . . . .	128
6.6	$C_{10}H^-$ . . . . .	130
6.7	$C_{11}H^-$ . . . . .	132

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	vii
6.7.1 Vergleich zwischen $C_{11}H^-$ und $C_{11}D^-$ . . . . .	135
6.8 Zusammenfassung: Strukturen und Grundzustände der $C_xH^-$ -Cluster . . . . .	138
<b>7 Zusammenfassung</b>	<b>139</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>142</b>
<b>Anhang</b>	<b>153</b>



# Einleitung

Die Synthese komplexer Moleküle aus elementaren Bausteinen ist eine vielbeachtete Fragestellung und von herausragender Bedeutung für diverse Fachgebiete. Um die Weite dieses Themas zu eruieren, sei zu Beginn die Bildung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff mit dem Haber-Bosch-Verfahren genannt. Für diese Entdeckung, die heutzutage die Ernährung von weiten Teilen der Weltbevölkerung ermöglicht, wurden mehrfach Nobelpreise vergeben. Zuletzt im Jahre 2007 für Gerhard Ertl [1], der u.a. viele Elementarprozesse auf dem Weg vom Luftstickstoff bis zum Kunstdünger aufklärte.

Mit einer anderen Idee, experimentell die Frage nach dem Ursprung von Biomolekülen auf der prebiotischen Erde zu erörtern, machten Stanley Miller und Harold Urey ab 1953 auf sich aufmerksam. In ihrem berühmten Experiment ließen sie ein Gasgemisch aus Wasser, Methan, Ammoniak, Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid, das sie als hypothetische Uratmosphäre ansahen, durch eine elektrische Entladung zirkulieren und konnten anschließend mehrere Aminosäuren nachweisen [2]. Heute wird die Wahl des Gasgemisches als zu stark reduzierend kritisiert und eine nur leicht reduzierende Uratmosphäre angenommen [3]. Dennoch demonstrierte dieser Versuch erfolgreich die Erzeugung der elementaren Bausteine des Lebens aus einfachen Konstituenten. Da es nicht einfach ist, biologisch

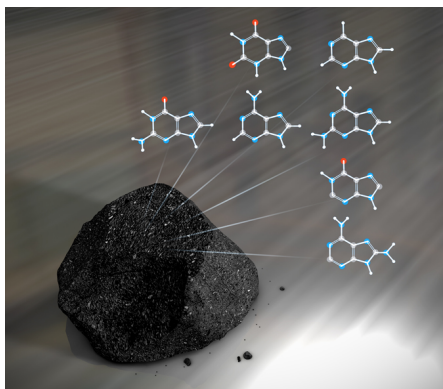


Abbildung 1: Meteoriten enthalten diverse Nucleobasen, essentielle Bausteine der DNA, von Chris Smith [4]

relevante Moleküle aus nur leicht reduzierenden Konstituenten ( $\text{CO}_2$  statt  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$  statt  $\text{NH}_3$ ) aufzubauen, versuchte man durch Beschuss des Gasgemisches mit hochenergetischen Teilchen eine entsprechende Synthese zu initiieren. Takahashi et al. konnten durch die Anwendung von Röntgenphotonen einer Synchrotron-Strahlungsquelle eine geringe Produktionsrate bioorganischer Komponenten erzielen [5]. Mit der gleichen Intention konnten auch Kobayashi et al. durch den Einsatz von beschleunigten Protonen, Heliumkernen und Elektronen die Formierung mehrerer Aminosäuren erreichen [6]. Wei et al. erhielten ähnliche Resultate durch die Implantierung von Stickstoffkationen in eine Ammoniaklösung in Anwesenheit einer Graphitelektrode [7]. Inzwischen wurden ähnliche Stoffe wie in den angesprochenen Experimenten auf Asteroiden nachgewiesen [8]. Dies forderte Wissenschaftler heraus zu prüfen, ob unter quasi-interstellaren Bedingungen ähnliche Reaktionsprodukte erhalten werden

könnten [9]. F. Marcel Devienne gelang es im Hochvakuum Moleküle ( $N_2$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ) auf kinetische Energien über 10 keV zu beschleunigen und in eine Graphitfläche einschlagen zu lassen. Unter den erzeugten und massenspektrometrisch analysierten Ionen wurden u.a. auch wieder diverse Aminosäuren identifiziert [10].

In der Astrochemie spielen Ionen inzwischen eine bedeutende Rolle [11]. Es wurde jedoch eine lange Zeit angenommen, dass die Produktionsraten für Anionen viel zu gering seien, als das sie jemals nachgewiesen werden könnten [12]. Um so überraschter war man, als in den Jahren 2006 bis 2008 die ersten Anionen in der Nähe von Kohlenstoffsternen nachgewiesen wurden [14–16].

Der Präsenz der Anionen wird mit effizienten Bildungsmechanismen begründet. Neben Elektroneneinfangreaktionen durch neutrale Partikel wie z.B.  $e^- + A \rightarrow A^- + h\nu$  wird oft ein dissoziativer Mechanismus angenommen [17]. Da die Elektronenaffinität normalerweise geringer als die Energie einer typischer kovalenten Bindungen ist, sind Reaktionen wie  $e^- + HCCCN \rightarrow CCCN^- + H$  dann normalerweise endotherm [18]. Bei Reaktionen mit hochenergetischen Partikeln, wie dem in der kalten Wolke TMC-1 nachgewiesenen Isomer von Cyanoacetylen HNCCC, kommt es jedoch zu einer exothermen Bildungsreaktion:  $HNCCC + e \rightarrow CCCN^- + H$  [19]. Die Bedeutung solcher Ionen zeigt sich z.B. bei der Aerosolbildung in der Atmosphäre des Saturnmondes Titan, die für dessen orangene Erscheinung mitverantwortlich ist. Von Žabka et al. [20] wird dies durch einen

Wachstumsmechanismus erklärt, bei dem ausgehend von  $C_3N^-$  durch Reaktion mit Cyanoacetylen sukzessiv immer größere  $C_xN^-$  ( $x=5,7,\dots$ ) gebildet werden. Ähnlich zu den Experimenten von F. M. Devienne wurde in den, dieser Arbeit zu Grund liegenden Experimenten, versucht durch reaktive Kathodenzerstäubung eines Graphittargets mit Molekülen ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ) möglichst komplexe molekulare Aggregate zu synthetisieren. Der Aussagekraft der Daten soll jedoch gegenüber den ausschließlich massenspektrometrischen Experimenten der französischen Gruppe durch spektroskopische Messungen erhöht werden. Auch hier wird ein breites Spektrum an Partikeln beobachtet. Wie im Ausschnitt des entsprechenden Massenspektrums in Abbildung 3 ersichtlich ist, wird für jede atomare Masseneinheit ein Peak detektiert. Unter diesen „chaotischen“ Bedingungen kann einem Massenpeak nicht ohne weiteres eine bestimmte molekulare Identität zugeordnet werden. Im Allgemeinen ist damit zu rechnen, dass ein Peak durch Signale unterschiedlicher Moleküle und Isomere überlagert wird. In dieser Situation wird ein systematischer Fortschritt durch eine Reduzierung der Komplexität erreicht, in dem vorerst nur ein Sputtergas, entweder Stickstoff oder Wasserstoff zur Anwendung kommt. Weiterhin wird sich auf die Charakterisierung der Anionen beschränkt. Obwohl sich dann noch immer viele Peaks vorfinden lassen, kann von diesen relativ leicht die Stöchiometrie bestimmt werden. In aktuellen Listen identifizierter Partikel im interstellaren Medium finden sich unter den wenigen Anionen  $C_3N^-$ ,  $C_4H^-$ ,  $C_5N^-$ ,  $C_6H^-$ ,  $C_8H^-$  [21]. Es zeigt sich also, dass auf Basis der aktuellen Datenlage die Teilchenauswahl zu keiner Einschränkung im Hinblick auf astrophysikalisch relevante Ionen führt. Die

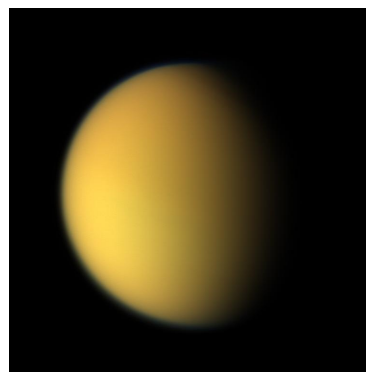


Abbildung 2: Foto des Saturnmondes Titan, aufgenommen von der Cassini-Sonde am 16. April 2005 [13]

Forderung, solche Partikel möglichst unter Bedingungen zu studieren, die den natürlichen Umweltfaktoren im Weltall ähnlich sind, ist wissenschaftlich leicht begründbar. In Tandem-Massenspektrometern ist es inzwischen sehr gut möglich, massenselektierte Ionen in der Gasphase unter definierten Druck- und Temperaturbedingungen zu untersuchen. Die Eigenschaften von Clustern sind nicht immer leicht vorherzusagen. Durch Hinzufügen oder Entfernen eines Atoms können sie sich sprunghaft verändern. Grundsätzlich sind spektroskopische Methoden ein geeignetes Instrument, eine Vielzahl charakteristischer Daten für einen Partikel zu ermitteln. Nicht zuletzt auch wegen des Vergleichs mit Weltraumobservationsdaten sind sie praktisch unersetzbar. Insbesondere die Infrarot-Spektroskopie in Verbindung mit quantenchemischen Rechnungen ist einer der unmittelbaren und universellen Ansätze, die Strukturen und andere molekulare Eigenschaften zu untersuchen. Der Vorteil bei der Analyse von kleinen Systemen ist, dass die Berechnungen mit einer hohen Genauigkeit durchgeführt werden können und damit eine bessere Vergleichbarkeit gewährleistet wird.

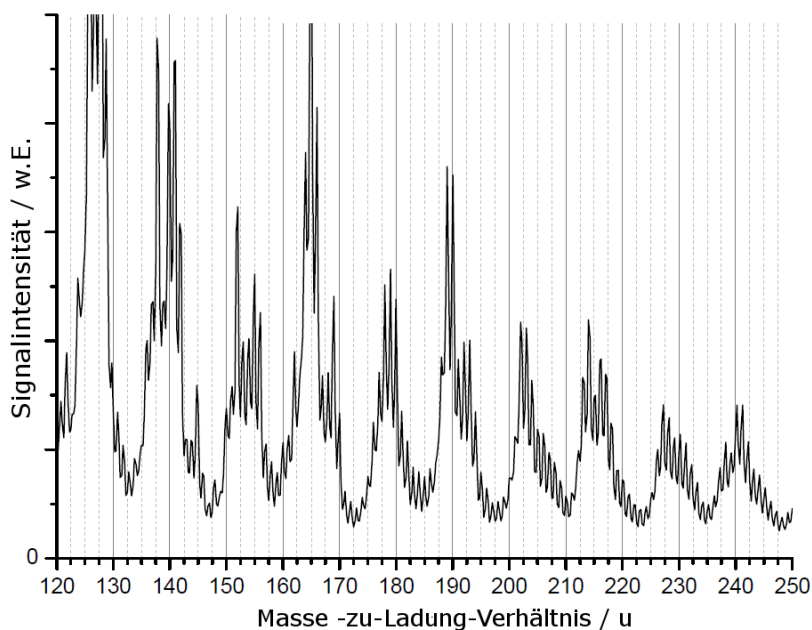


Abbildung 3: Ausschnitt eines Massenspektrums anionischer Partikel, entstanden aus der Kathodenzerstäubung von Graphit mit  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$

IR-Experimente von Ionen in der Gasphase sind jedoch selbst in Ionenfallen herausfordern, da aufgrund der Coulomb-Abstoßung keine hinreichende Teilchendichte generiert werden kann, um klassische Absorptionsspektren aufzeichnen zu können. In dieser Arbeit wird daher eine Methode der Wirkungsspektroskopie angewendet: die IR-Photodissoziation von schwach gebundenen Ion-Dipol-Komplexen. Anstatt die Reaktion des Lichtes auf die Materie zu evaluieren, wird die „Antwort“ der Materie auf das eingestrahlte Licht detektiert. Die resonante Absorption eines Photons führt zur Dissoziation der schwächsten Bindung und damit zum Verlust des vorher gebundenen Botenmoleküls(/-atoms.). In dieser Arbeit wer-

den auf diese Weise drei Typen von dotierten Kohlenstoffclustern untersucht:  $C_xN^-$ ,  $C_xN_3^-$ ,  $C_xH^-$ . Jedem Typus ist ein eigenes Kapitel gewidmet. Die Diskussion der besonderen Relevanz der jeweiligen Clusterspezies wird im entsprechenden Kapitel der Auswertung der experimentellen Daten vorangestellt. Diese Dissertationsschrift ist folgendermaßen gegliedert: An diese Einleitung schließt sich das Kapitel zu den theoretischen Grundlagen der quantenmechanischen Beschreibung von Molekülen sowie der IR-Schwingungsspektroskopie an. Danach erfolgt die Beschreibung der zwei Apparaturen und des Laseraufbaus, mit denen die Experimente durchgeführt wurden. Einen besonderen Stellenwert nimmt hier die Beschreibung des reaktiven Sputterprozesses ein, durch den die Ionen erzeugt wurden. In Kapitel 3 wird ein Versuch geschildert, die Cluster aufgrund ihrer Fragmente zu charakterisieren. Den Hauptteil der Arbeit bilden die Kapitel 4 bis 6. Hier werden die IR-PD-Spektren der massenselektierten Cluster beschrieben und durch den Vergleich mit publizierten Daten anderer Gruppen oder mit berechneten IR-Frequenzen verschiedener Isomere interpretiert. Eine Zusammenfassung aller Ergebnisse und Einschätzung zur Effizienz der Methode schließt die Arbeit ab.

# Kapitel 1

## Theoretische Grundlagen

Mit Infrarot (IR)-Spektroskopie meint man nach [22] das Studium von Molekülen, Ionen und Radikalen durch induzieren oder observieren von Übergängen zwischen Vibrationszuständen der Teilchen in einem bestimmten elektronischen Zustand. Meist wird die Absorption von Energie durch ein Molekül analysiert, wobei Photonenenergien im Bereich von 200 - 4000  $\text{cm}^{-1}$  typisch sind. Allgemein können IR-Absorptionstechniken auf Festkörper, Flüssigkeiten und Gase angewendet werden. Aus den gewonnenen Daten können durch Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen Rückschlüsse auf Kernabstände, Kraftkonstanten und damit die molekulare Struktur gezogen werden. Aber auch thermodynamische Größen wie die Entropie und Wärmekapazität können davon abgeleitet werden. Dieses Kapitel soll einen kurzen Überblick über die Grundlagen der Infrarotspektroskopie liefern, sofern sie für die Interpretation der Experimente, die dieser Arbeit zu Grund liegen, relevant sind. Ausgehend von der quantenmechanischen Darstellung des harmonischen Oszillators als einfachstes Modell für einen Dimer, werden einige anharmonische Effekte und Konzepte zur Beschreibung polyatomarer Systeme erläutert. Es schließt sich eine Schilderung zur zentralen technischen Herausforderung bei der IR-Spektroskopie von Ionen in der Gasphase und dem hier angewandten experimentellen Ansatz zur Realisierung eines solchen Vorhabens an. Ein kurzer Abriss zu den verwendeten numerischen Methoden schließt das Kapitel ab.

### 1.1 Quantenmechanische Beschreibung von Molekülen

Die nachfolgende Einführung in die quantenmechanische Beschreibung von Molekülen lehnt sich an die Darstellungen in *Modern Spectroscopy* von J. Michael Hollas [23] an.

#### 1.1.1 Die Schrödingergleichung

Nach der Entdeckung der Analogie zwischen der Wellennatur des Lichtes und des Elektrons wurde die Schrödingergleichung, wenn auch nicht streng bewiesen sondern eher postulatahaft, eingeführt, um die Materie mikroskopisch adäquat zu beschreiben. Dabei wird angenommen, dass sich Materie durch eine Wellenfunktion  $\Psi(x, y, z, t)$  beschreiben lässt, wobei gemäß Max Born (1926) das Betragsquadrat dieser Funktion  $\Psi(x, y, z, t)^*\Psi(x, y, z, t)$  die



Wahrscheinlichkeitsdichte zum Auffinden eines Partikels im Raum wiedergibt. Daher gilt:

$$\int \Psi^*(x, y, z, t) \Psi(x, y, z, t) d\tau = 1 \quad (1.1)$$

Hierbei ist  $d\tau$  das Volumenelement  $dx dy dz$ . Die Wellenfunktion ist allgemein die Lösung einer orts- und zeitabhängigen partiellen Differentialgleichung, der Schrödingergleichung:

$$\hat{H}\Psi(x, y, z, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (1.2)$$

mit  $\hbar = h/2\pi$  ( $h$  ist das plancksche Wirkungsquantum) und dem Hamilton-Operator

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \quad (1.3)$$

$V$  ist das Potential, dem das Quantenobjekt der Masse  $m$  ausgesetzt ist. Insofern für ein Problem die Betrachtung stehender Wellen hinreichend ist, lässt sich die Wellenfunktion in einen ausschließlich ortsabhängigen Anteil  $\psi(\vec{r})$  und einen rein zeitabhängigen Teil  $\theta(t)$  separieren:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m\psi(\vec{r})} \nabla^2 \psi(\vec{r}) + V(\vec{r}) = \frac{i\hbar}{\theta(t)} \frac{\partial \theta(t)}{\partial t} = E \quad (1.4)$$

Ausdruck 1.4 ist allgemein nur lösbar, wenn beide Seiten konstant sind, wobei die Konstante  $E$  die gleiche Dimension wie das Potential  $V(\vec{r})$  hat und sich mit der Energie identifizieren lässt, so dass gilt:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}) + V(\vec{r}) \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (1.5)$$

$$\hat{H} \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (1.6)$$

Soweit gilt das Konzept noch allgemein für einen quantenmechanischen Partikel.

### 1.1.2 Die Born-Oppenheimer-Näherung

Um auf dieser Basis eine Beschreibung von Molekülen zu ermöglichen, muss der Hamilton-Operator entsprechend konkretisiert werden. Für molekulare Systeme setzt sich die Energie aus Beiträgen der kinetischen Energie der Elektronen  $T_e$  und der Atomkerne  $T_N$ , dem attraktiven Coulomb-Potential zwischen den Elektronen und Nukleus  $V_{eN}$  und den abstoßenden Potentialen zwischen den Elektronen  $V_{ee}$  und den Kernen  $V_{NN}$  zusammen, so dass sich der Hamilton-Operator wie folgt zusammensetzt:

$$\hat{H} = T_e + T_N + V_{eN} + V_{ee} + V_{NN} \quad (1.7)$$

Dieses komplexe Vielteilchenproblem kann durch eine geeignete Näherung vereinfacht werden. Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung (1927) wird ausgenutzt, dass die Elektronen aufgrund der geringeren Masse der Kernbewegung instantan folgen können. Für den

Fall ortsfester Atomkerne ( $T_N = 0$ ,  $V_{NN} = \text{konst.}$ ) lassen sich elektronische Wellenfunktionen finden, die auch der Schrödingergleichung gehorchen und die Kernkoordinate  $\vec{R}$  nur noch als Parameter enthalten:

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (1.8)$$

$$\hat{H}_e = T_e + V_{eN} + V_{ee} \quad (1.9)$$

Für die Kernbewegung kann nun eine Gleichung, die die Schrödingergleichung erfüllt, aufgestellt werden, in dem die Elektronenenergie als Teil des Potentialfeldes behandelt wird, in dem sich die Kerne bewegen. Mit einem solchen Hamilton-Operator  $\hat{H}_N$  für die Kerne

$$\hat{H}_N = T_N + V_{NN} + E_e(\vec{R})$$

lässt sich eine Schrödingergleichung speziell für die Nuklei aufstellen:

$$\hat{H}_N \psi_N = E_N \psi_N \quad (1.10)$$

Sofern die Born-Oppenheimer-Näherung gilt, lässt sich auf diese Art und Weise die Wellenfunktion der Moleküle in einen elektronischen Anteil  $\psi_e$  und einen Kernanteil  $\psi_N$  separieren

$$\psi = \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \psi_N(\vec{R})$$

dem gemäß sich auch die Energieeigenwerte aus dem Anteil der Elektronen  $E_e$  und Kerne  $E_N$  zusammensetzen.

$$E = E_e + E_N$$

In ähnlicher Weise, ohne dass es an dieser Stelle ausgeführt wird, lässt sich die Kernwellenfunktion in einen Anteil der Vibration  $\psi_v$  und der Rotation  $\psi_r$  faktorisieren, sodass schlussendlich gilt:

$$\psi = \psi_e \psi_v \psi_r \text{ und } E = E_e + E_v + E_r \quad (1.11)$$

Dieses Ergebnis ist für die Spektroskopie von entscheidender Bedeutung. Denn dies zeigt, dass Elektronen-, Vibrations- und Rotationsspektroskopie separat durchgeführt werden können.

### 1.1.3 Der Harmonische Oszillator

Der harmonische Oszillator stellt ein instruktives Modellsystem für das einfachste Molekül dar. Die daran hergeleiteten Grundkonzepte zur Berechnung der Vibrationsniveaus lassen sich jedoch auf komplexere Systeme übertragen. In der harmonischen Näherung für ein zweiatomiges Molekül mit einem Atome der Masse  $m_1$  und dem zweiten Atomer der Masse  $m_2$  lässt sich die Balance aus Kernabstoßung, Elektronenabstoßung und Elektron-Kern-Anziehung durch ein Potential der Form

$$V(x) = \frac{1}{2} k x^2 \quad (1.12)$$

beschreiben. Dabei ist  $x = r - r_e$  die Auslenkung  $r$  aus der Gleichgewichtslage  $r_e$  und  $k$  die Kraftkonstante, die die Stärke der chemischen Bindung beschreibt und tendenziell mit der

Bindungsordnung zunimmt (für Dreifachbindungen ist sie größer als für Einfachbindungen). Führt man weiterhin die reduzierte Masse  $\mu = m_1 m_2 \cdot (m_1 + m_2)^{-1}$  ein, wird die stationäre Schrödingergleichung für den eindimensionalen harmonischen Oszillator wie folgt formuliert:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta\psi_v(x) + \frac{1}{2}k\hat{x}^2\psi_v(x) = E_v\psi_v(x) \quad (1.13)$$

Die Lösungen  $\psi_v(x)$  dieser linearen Differentialgleichung sind die Hermite-Funktionen. Mit diesem Ergebnis lassen sich die Eigenwerte dieses Hamiltonoperators ableiten. Sie entsprechen den Energieniveaus der vibrationellen Quantenzustände des Systems und können nur von der Quantenzahl  $v \in \mathbb{N}$  abhängige, diskrete Werte  $E_v$  annehmen.

$$E_v = \hbar\omega \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad (1.14)$$

Hierbei ist  $\omega = \sqrt{k/\mu}$  die Eigenkreisfrequenz des harmonischen Oszillators. Für die Charakterisierung der Vibrationsniveaus sind Angaben in Wellenzahlen  $\nu$  üblich, die in der Dimension inverser Zentimeter  $[\nu] = \text{cm}^{-1}$  angegeben werden und zu Termwerten  $G(v)$  führen.

$$\frac{E_v}{h \cdot c} = G(v) = \nu \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad (1.15)$$

#### 1.1.4 Infrarot-Schwingungs-Spektroskopie

Im spektroskopischen Experiment wird allerdings nicht das System im vibrationellen Grundzustand ( $v = 0$ ) gemessen, sondern die Reaktion des Systems beim Übergang zwischen zwei Vibrationszuständen, induziert durch die Absorption eines Photons, beobachtet. Die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Prozess ist direkt vom Übergangsmoment abhängig. Das Übergangsmoment für den Übergang zwischen einem niedrigerem Vibrationszustand  $\psi'_v$  und einem höheren Vibrationszustand  $\psi''_v$  durch Absorption eines Photons ist gegeben durch

$$\vec{R}_v = \int \psi''_v{}^* \vec{\mu} \psi'_v dx \quad (1.16)$$

mit dem Dipolmoment  $\mu$  und  $x$  als Auslenkung aus der Gleichgewichtslage. Für ein homonukleares Molekül ist das Dipolmoment für alle  $x$  gleich Null und alle Übergänge sind verboten. Da das Dipolmoment eine Funktion der Ortskoordinate  $x$  des Moleküls ist, kann es in den anderen Fällen durch eine Taylorreihe ausgedrückt werden:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_g + \left( \frac{d\vec{\mu}}{dx} \right)_g x + \frac{1}{2!} \left( \frac{d^2\vec{\mu}}{dx^2} \right) x^2 + \dots \quad (1.17)$$

Wegen der Orthonormalität der Wellenfunktionen

$$\int \psi''_v{}^* \psi'_v dx = 0 \Leftrightarrow v'' \neq v'$$

wird der erste Ausdruck in  $\vec{R}_v$  Null. Der restliche Term

$$\vec{R}_v = \left( \frac{d\mu}{dx} \right)_g \int \psi_v''^* x \psi_v' dx + \dots \quad (1.18)$$

ist ungleich Null, wenn  $\Delta v \neq 0$ . Die Intensität des Übergangs ist proportional zu  $\left| \vec{R}_v \right|^2$  und daher proportional zu

$$\left( \frac{d\mu}{dx} \right)_g^2$$

Die Intensität eines Übergangs kann daher zufällig Null sein, auch wenn er von den Auswahlregeln her erlaubt ist.

### 1.1.5 Abweichung vom idealisierten Modell: Anharmonizitäten

#### Die elektrische Anharmonizität

Wären in der Entwicklung des Dipolmoments  $\vec{\mu}$  in Formel 1.17 alle Terme mit einer höheren als der linearen Ordnung in  $x$  Null, würde  $\vec{\mu}$  in  $x$  harmonisch variieren. Können die höheren Entwicklungsterme nicht vernachlässigt werden, führt dies zu einer elektrischen Anharmonizität, welche die Auswahlregel für einen Vibrationsübergang  $\Delta v = \pm 1$  zu  $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$  erweitert. Üblicherweise sind die Intensitäten dieser vibrationellen Obertöne gering im Vergleich zu den Fundamentalschwingungen.

#### Die mechanische Anharmonizität

Die Näherung eines harmonischen Potentials gemäß Formel 1.12 beschreibt das molekulare System nur für kleine Auslenkungen gut. Der Einfluss der Kernabstoßung für kleine Kernabstände, welcher zu einem steileren Kurvenanstieg führen würde sowie das dissoziative Verhalten für große Kernabstände ( $k \rightarrow 0 \Leftrightarrow x \rightarrow \infty$ ) führen zu Abweichungen vom harmonischen Oszillator und werden mechanische Anharmonizität genannt. Wie auch bei der elektrischen Anharmonizität werden Übergänge  $\Delta v = \pm 1$  zu  $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$  erlaubt, wobei die Intensitäten der Obertöne (d.h.  $|\Delta v| > 1$ ) normalerweise klein sind gegenüber den Übergängen mit  $\Delta v = \pm 1$ . Anders

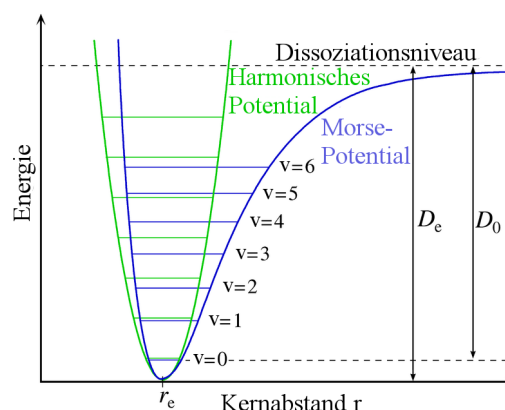


Abbildung 1.1: Beim harmonischen Oszillator (grün) sind die Energieniveaus äquidistant, während beim anharmonischen Oszillator (hier am Beispiel des Morse-Potentials, blau) die Energiedifferenzen bei der Annäherung an das Dissoziationsniveau gegen Null konvergieren. Die Dissoziationsenergie  $D_0$  entspricht der um die Nullpunktsenergie verringerten Bindungsenergie  $D_e$ , die vom Potentialminimum aus gerechnet wird. Die Abbildung wurde Referenz [24] entnommen und modifiziert.

als die elektrische Anharmonizität verändert die mechanische Anharmonizität die Wellenfunktion und Beträge der Übergangsfrequenzen. Die veränderten Termwerte werden durch eine Potenzreihe folgendermaßen dargestellt:

$$\Delta G_{v \rightarrow v+1} = G(v+1) - G(v) = \omega_g - \omega_g x_g (2v-2) + \omega_g y_g \left( 3v^2 + 6v + \frac{13}{4} \right) + \dots$$

Hierbei wäre  $\omega_g$  die Vibrationsfrequenz, die ein klassischer Oszillator für eine infinitesimale Auslenkung aus der Gleichgewichtslage hätte.  $\omega_e x_e$  und  $\omega_e y_e$  sind Konstanten der Anharmonizität. Als eine praktikable, wenn auch nicht ganz exakte, mathematische Beschreibung des anharmonischen Potentials schlug Morse 1929 die Funktion

$$V(x) = D_e [1 - e^{-ax}]^2$$

vor [25].  $x = r - r_g$  ist die Auslenkung aus der Gleichgewichtslage.  $D_e$  ist die Dissoziationsenergie und  $a$  eine Konstante, spezifisch für jedes Molekül und elektronischen Zustand.

### 1.1.6 Mehratomige Moleküle

Die Vibrationsbewegungen eines Moleküls mit  $N$  Atomen kann man als komplexe Lissajour-Bewegung auffassen, also als eine Überlagerung von harmonischen Schwingungen. Die diesen Bewegungen zugrunde liegenden gekoppelten Gleichungen lassen sich durch eine Koordinatentransformation entkoppeln. Dazu werden Normalkoordinaten  $Q_k$  eingeführt, die als Linearkombination der alten  $3N$  Koordinaten  $x_i$  multipliziert mit der Wurzel der Masse  $m_i$  dargestellt werden:

$$Q_k = \sum_i^{3N} c_{ji} \sqrt{m_i} x_i$$

Die Lösung für jeweils einen der damit assoziierten Hamiltonoperatoren  $\hat{h}_k$  ist schon bekannt, sodass sich das Ergebnis des mehrdimensionalen Problems analog zu Dimeren schreiben lässt als:

$$E = \hbar \sum_k^{3N} G(v_k) = \hbar \sum_k^{3N} \omega_k \left( v_k + \frac{1}{2} \right)$$

wobei  $v_k$  die Schwingungsquantenzahl der Normalmode  $k$  mit der Fundamentalschwingungsfrequenz  $\omega_k$  ist. In einer Normalmode oszillieren alle Nuklide harmonisch mit der gleichen Frequenz, bewegen sich in Phase aber haben im Allgemeinen unterschiedliche Amplituden. Wegen der Gewichtung mit den Atommassen werden schwere Atome weniger ausgelenkt als leichtere. Ein lineares Molekül besitzt  $3N - 5$  und ein nichtlineares Molekül  $3N - 6$  Normalschwingungen.

Übergänge, bei denen verschiedene Normalschwingungen angeregt werden können heißen Interkombinationsbanden. Solche Übergänge sind erlaubt, wenn sie zu einer Änderung des Dipolmoments führen. Ob dies der Fall ist, hängt von den Symmetrieeigenschaften des Moleküls ab.

### Vibrationen funktioneller Gruppen

Obwohl bei einer Normalmode im Allgemeinen alle Atome des Moleküls in Bewegung sind, gibt es Fälle, wo eine Schwingungsbewegung hauptsächlich auf einen Bereich des Moleküls lokalisiert ist. Die Schwingung einer  $-X-Y$ -Gruppe, wobei die Masse des Atoms  $X$  deutlich größer als die des Atoms  $Y$  ist, wird relativ unabhängig vom sonstigen Molekül schwingen, mit dem die Gruppe verbunden ist. Man unterscheidet zwischen Valenz- bzw. Streckschwingungen und Deformations- bzw. Biegeschwingungen. Bei Valenzschwingungen kommt es zu einer Änderung der Bindungslängen entlang der Kernverbindungsachse, während sich bei Deformationsschwingungen die Bindungswinkel ändern. Die beobachteten Schwingungsenergien sind charakteristisch für bestimmte Bindungen und Molekülgruppen. So liegen die gemessenen Banden von  $C-H$ -Streckschwingungen meist in einem Wellenzahlenbereich um  $3000\text{ cm}^{-1}$ , während  $C\equiv N$ -Valenzschwingungen bei etwa  $2250\text{ cm}^{-1}$  auftreten. Der so genannten *Fingerprint*-Bereich von ca.  $600 - 1500\text{ cm}^{-1}$  ist für die Identifikation von Molekülen in besonderer Weise von Interesse, da hier Gerüstschwingungen auftreten, die für ein Molekül charakteristisch sind. Treten in Kohlenstoffketten unterschiedliche Bindungsordnungen zwischen den Kohlenstoffatomen auf, werden aufgrund der unterschiedlichen Kraftkonstanten Schwingungen von unterschiedlich gebundenen Atomen nur schwach aneinander koppeln. Die sich aus den Kraftkonstanten herleitenden Frequenzen für  $C-C$  ( $800$  bis  $1200\text{ cm}^{-1}$ ),  $C=C$  (kumulierte Doppelbindungen um  $1950\text{ cm}^{-1}$ ),  $C\equiv C$  ( $2100$  bis  $2300\text{ cm}^{-1}$ )-gestatten die Zuordnung einer detektierten Bande zu einer kollektiven Streckschwingung einer dieser Gruppen. Die genannten Frequenzwerte fallen in den Spektralbereich der sogenannten IR-Strahlung.

#### 1.1.7 Die Fermi-Resonanz

Haben zwei Übergänge (zufällig) fast die gleiche Energie (Differenz weniger Wellenzahlen) und transformieren sich die Vibrationszustände gemäß der gleichen irreduziblen Repräsentation der Punktgruppe des Moleküls (beide Zustände haben die gleiche Symmetrie), so kann es zu einer Fermi-Resonanz (nach Enrico Fermi) kommen. Hierbei wird die energetisch höher liegende Mode zu noch höheren Energien und die tiefer liegende zu noch tieferen Energien verschoben. Die ursprünglich intensivere Bande verliert durch einen Intensitätstransfer Intensität an die schwächere Bande. Fermi-Resonanzen treten zwischen Fundamentalmoden und Obertönen bzw. Kombinationsbanden auf.

#### 1.1.8 Die Ion-Molekül-Wechselwirkung nach P. Langevin

Das erste Modell zur Beschreibung einer Wechselwirkung zwischen einem Ion und einem unpolaren Molekül wurde 1905 von P. Langevin vorgeschlagen [26]. In dieser Langevin-Theorie wird ein effektives, von dem Abstand  $r$  zwischen dem Ion und dem Molekül abhängiges Wechselwirkungspotential der Form

$$V(r) = -\frac{1}{2} \frac{\alpha e^2}{r^4} + \frac{L^2}{2\mu r^2} = -\frac{1}{2} \frac{\alpha e^2}{r^4} + E_{kin} \frac{b^2}{r^2}$$

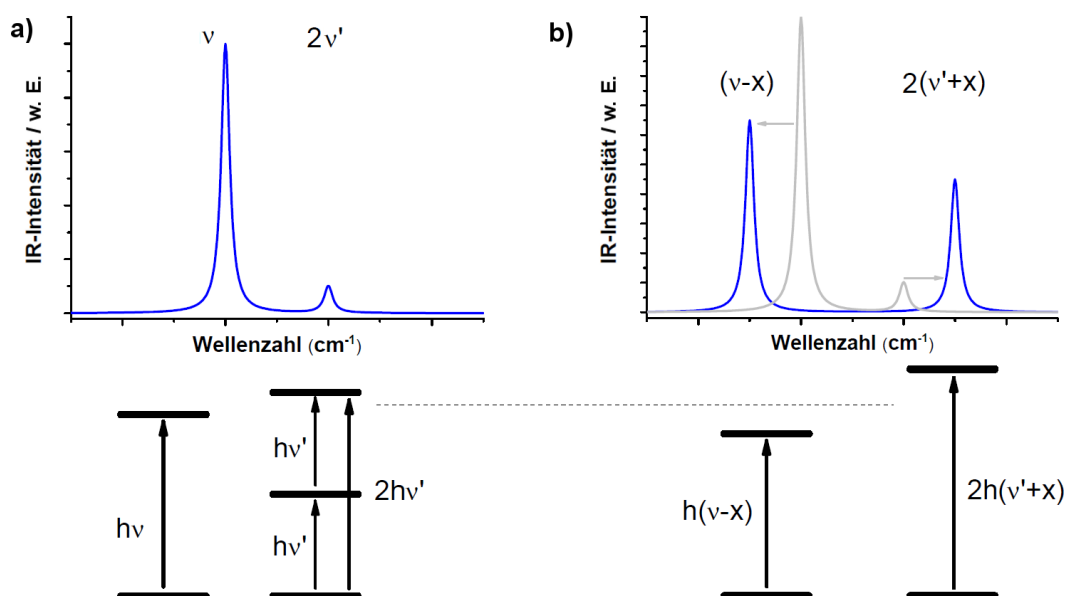


Abbildung 1.2: Schema zur Fermiresonanz: a) Theoretisches IR-Spektrum für eine Fundamentalmode  $\nu$  und die erste Oberschwingung  $2\nu'$  einer weiteren Mode. b) Das veränderte Spektrum unter Einbeziehung der Fermi-Resonanz. Unterhalb sind jeweils vereinfachte Termschemata abgebildet. Die Resonanz führt zu einer Frequenzverschiebung  $x$  für beide Moden in entgegengesetzter Richtung und zu einem Intensitätstransfer von der intensiveren zur schwächeren Mode.

angenommen. Hierbei ist  $e$  die Elementarladung,  $\alpha$  die Polarisierbarkeit des Moleküls,  $\mu$  ist die reduzierte Masse und  $L = \mu v b$  ist der klassische Drehimpuls mit der Relativgeschwindigkeit der beiden Partikel  $v$  und einem Reaktionsparameter  $b$ . Der zweite Term wird als Zentrifugalterm bezeichnet und bewirkt eine Abstoßung zwischen den zwei Partikeln. Man kann diesen Ausdruck auch in Abhängigkeit der kinetischen Energie  $E_{kin} = 1/2\mu v^2$  formulieren. Wird noch ein repulsiver Lennard-Jones-Term ( $ar^{-12}$ ) eingefügt, um die Kern-Abstoßung zu berücksichtigen, ergibt sich als gesamtes Langevin-Potential:

$$V_L(r) = \frac{a}{r^{12}} + -\frac{1}{2} \frac{\alpha e^2}{r^4} + E_{kin} \frac{b^2}{r^2}$$

Dieses Potential hat ein Maximum, die Zentrifugalbarriere, mit einem Wert von

$$V_{ZB} = \frac{1}{2} \frac{E^2 b^4}{\alpha e^2}$$

Diese Barriere ist zur kinetischen Energie proportional und geht wegen der Temperaturabhängigkeit der mittleren kinetischen Energie eines molekularen Ensembles  $E = 3/2k_B T$  für eine verschwindende Temperatur  $T \rightarrow 0$  auch gegen Null. Eine Reaktion findet statt, wenn der Reaktionsparameter  $b$  kleiner als der kritische Reaktionsparameter

$$b_{krit} = \left( \frac{2\alpha e^2}{E} \right)^{\frac{1}{4}}$$

ist. Der Langevin-Wirkungsquerschnitt ist definiert als

$$\sigma_{Lang} = \pi b_{krit}^2 = \pi \sqrt{\frac{2\alpha e^2}{E}}$$

Dies liefert einen Hinweis auf die Temperaturanforderungen des Wechselwirkungsvolumens von Ionen und neutralen Teilchen, will man in der Gasphase Komplexe aus ihnen bilden.

## 1.2 IR-Spektroskopie von Ionen in der Gasphase

### 1.2.1 Die direkte Absorptionsspektroskopie

Bei der klassischen Transmissions-Absorptionsspektroskopie wird zur Bestimmung der spektralen Position und Intensität von Vibrationsbanden der zu studierende Analyt in einer bekannten Konzentration  $c$  in einem Volumen der Länge  $l$  positioniert. Monochromatische und durchstimmbare Infrarotstrahlung einer wohldefinierten Intensität  $I_0(\nu)$  wird durch das Probenvolumen gestrahlt. Die transmittierte und im Falle einer Resonanz reduzierte Intensität  $I(\nu)$  wird aufgezeichnet. Sie gehorcht im Idealfall dem Lambert-Beer-Gesetz:

$$I(\nu) = I_0(\nu) \cdot e^{-\sigma(\nu) \cdot c \cdot l} \quad (1.19)$$

Hieraus kann der molekülspezifische Absorptionsquerschnitt  $\sigma(\nu)$  ermittelt werden. Unter anderem für den Vergleich mit berechneten Spektren ist die Bestimmung der zur Oszillatorstärke proportionalen absorbierten Infrarotintensität maßgeblich - dem Integral über den Absorptionsquerschnitt der jeweiligen Bande:

$$\sigma_0(\nu) = \frac{1}{c \cdot l} \int \ln \left( \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \right) d\nu \quad (1.20)$$

Für Moleküle in der Gasphase sind relativ hohe Teilchendichten notwendig, um aufgrund der üblicherweise relativ geringen IR-Absorptionsquerschnitte die nötige Sensitivität zum Aufzeichnen eines Spektrums zu erreichen. In Anwendung der *Cavity Ring Down*-Spektroskopie [27] zur Vermessung einer IR-Bande eines Kohlenstoffclusters in einem Molekularstrahl wurde eine minimal notwendige Teilchendichte von  $10^{10}$  Teilchen/ $cm^3$  bestimmt. Akkumuliert man Ionen in einer RF-Ionenfalle, kann jedoch aufgrund des Raumladungslimits von etwa  $10^8$  Ionen/ $cm^3$  [28] die notwendige Teilchendichte nicht erreicht werden.

### 1.2.2 Wirkungsspektroskopie - Infrarot-Photodissoziations-Spektroskopie

Anstatt die Änderung der Strahlungsintensität in Abhängigkeit der Materie zu messen, wurden verschiedene Techniken entwickelt die Antwort der Materie auf die Absorption elektromagnetischer Strahlung zu detektieren. Grundsätzlich kann die Emission von Photonen (Fluoreszenz), Elektronen (Ionisation) und Fragmenten (Dissoziation) auftreten. Da diese Technik von der Wirkung am bzw. des Mediums ausgeht, wird sie Wirkungsspektroskopie genannt. Analog zum Lambert-Beer-Gesetz, siehe Formel 1.19, lässt sich für diesen Fall der



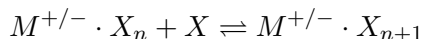
Zusammenhang zwischen der Population, die in Wechselwirkung mit der Strahlung stand  $N(\nu)$  und der ohne Wechselwirkung  $N_0$  gemäß [29] wie folgt herstellen:

$$N(\nu) \propto N_0 \cdot e^{-\sigma(\nu) \cdot \phi(\nu)} \quad (1.21)$$

Hierbei ist  $\sigma(\nu)$  der Wirkungsquerschnitt (in  $cm^2$ ) und  $\phi(\nu)$  die Laserfluenz (Photonen/ $cm^2$ ). Im Allgemeinen ist die Energie eines IR-Photons ( $3500\text{ cm}^{-1} \approx 0,43\text{ eV}$ ) nicht ausreichend, die Dissoziationsschwelle eines Moleküls zu überschreiten. So bewegen sich die Bindungsenergien heteronuklearer Dimere etwa zwischen 1,02 eV für  $Li_2$  und 11,09 eV für CO [30]. Einen Überblick über Methoden trotzdem die Antwort des Mediums auf IR-Photonen zu charakterisieren, liefert Referenz [31]. Steht z.B. eine Photonenquelle mit einer sehr hohen Fluenz (Freier Elektronen Laser) zur Verfügung, kann die Fragmentation durch mehrfache Absorption von Photonen induziert werden. Weiterhin kann statt der Fragmentation des Moleküls ein schwach gebundener Komplex aus dem Molekül und einem Botensystem dissoziiert werden. Letztere Variante ist die Methode, die im Rahmen dieser Dissertation angewendet wurde.

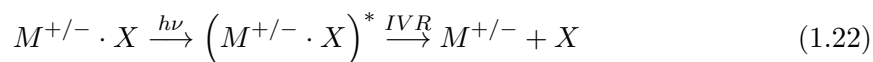
### Infrarot-vibrationelle Prädissoziation

Die 1986 von Okumura, Yeh, Myers und Lee eingeführte Boten-Technik [32] ermöglicht den massenspektrometrischen Nachweis der Absorption eines einzelnen IR-Photons durch ein molekulares System. Hierbei wird ein schwach gebundener Komplex aus einem molekularen Ion  $M^{+/-}$  und Botenatomen- oder Molekülen  $X$  (=Edelgasatom, inertes Molekül) präpariert. In der Praxis befindet sich das Ion einer Umgebung vieler Botensysteme, sodass Stoßpartner vorhanden sind, die die frei werdende Bindungsenergie bei der Formierung eines Komplexes durch Dreikörperstößen aufnehmen. Es stellt sich ein temperaturabhängiges Gleichgewicht ein [33]:



Es wird davon ausgegangen, dass das Botensystem den Analyten hinsichtlich dessen Struktur (und demzufolge auch der IR-Banden-Positionen) nur unwesentlich beeinflusst. Die Erfüllung dieser Bedingung hängt jedoch stark vom System ab. So zeigten Asmis und Sauer [34], dass der Einsatz von Argon als Botenatomen im Infrarot-Photodissoziation (IR-PD)-Spektrum von  $V_3O_6^+ \cdot (Ar)_2$  Bandenaufspaltungen bewirkte, während im Fall von  $V_3O_7^+ \cdot Ar$  das Argon-Botenatom die energetische Isomerreihenfolge dahingehend beeinflusste, dass statt der erwarteten Käfigstruktur für den freien Cluster eine Ringstruktur detektiert wird. Die gegenüber Helium achtfach höhere Polarisierbarkeit des Argon erklärt hier den stärkeren Einfluss auf die Cluster, der beim Einsatz von Helium nicht beobachtet wird. Die Bindung von Helium kann für andere Systeme auch zu schwach werden, als dass überhaupt ein Komplex gebildet werden könnte. Es gilt, das optimale Botensystem für das jeweilig zu untersuchende System zu ermitteln. Wird ein Photon  $\gamma$ , dessen Energie größer ist als die Bindungsenergie zwischen dem Ion  $M^{+/-}$  und dem Botensystem  $X$ , durch den Komplex absorbiert und damit eine Schwingungsnormalmode angeregt, kann diese durch anharmonische Kopplung die Energie an andere Vibrationsfreiheitsgrade verteilen (Interne Vibrations-Umverteilung (IVR)), sodass auf der Pikosekundenzeitskala die Schwingungsenergie

auf das gesamte Molekül verteilt ist. Durch Prädissociation wird die schwächste Bindung brechen.



Das IR-PD-Spektrum erhält man durch Aufzeichnen der Veränderung in der Signalintensität des Ions  $M^{+/-}$  (hier in der Bedeutung eines Fragments) oder des Komplexes in Abhängigkeit der Photonenwellenlänge. In Abbildung 1.3 ist dies beispielhaft für eine IR-PD-Messung am  $C_7N^- \cdot (D_2)_m$ -Komplex dargestellt.

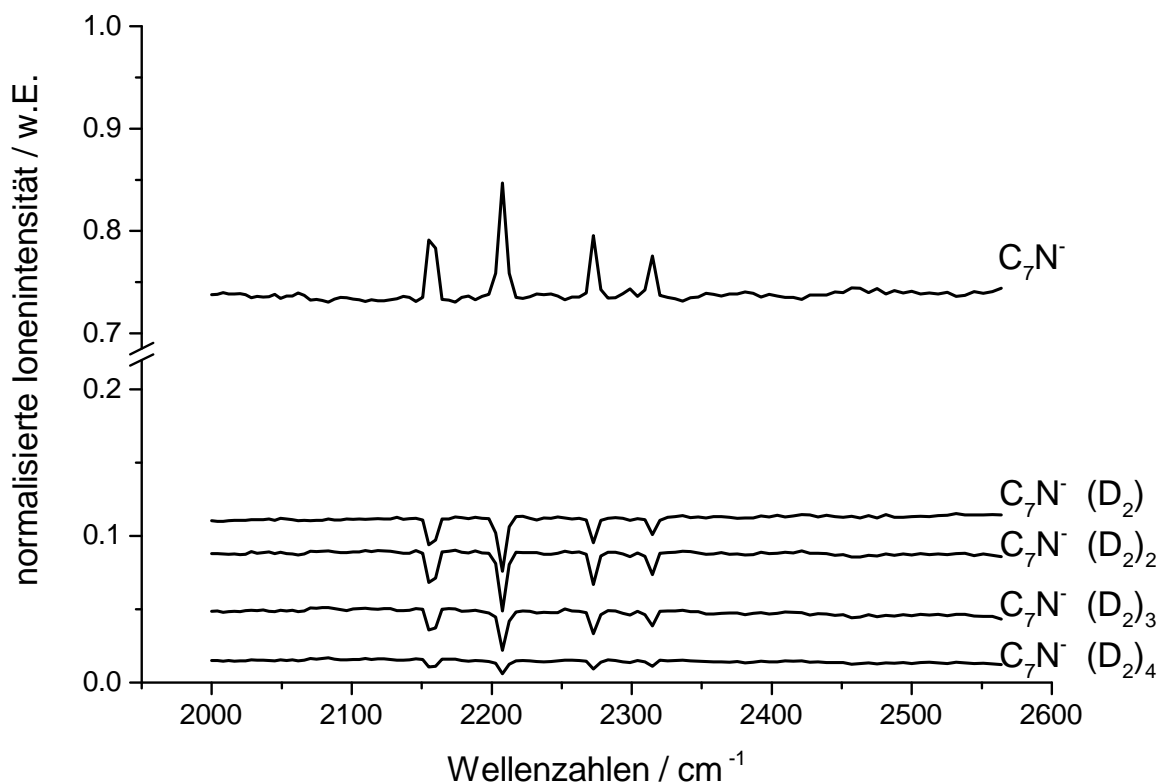


Abbildung 1.3: Normalisiertes IR-Photodissoziationssignal von  $C_7N^- \cdot (D_2)_m$ : Die unteren 4 Datenspurten stellen die Intensität je eines Komplexes des Ions  $C_7N^-$  mit einer bestimmten Anzahl an Botenmolekülen, hier  $D_2$ , dar. Die obere Spur ist die Signalintensität des Ions ohne Botenmolekül. Im Fall absorbierter Photonen fragmentieren die Komplexe und die Intensität des Fragmentes (Ion ohne Botenmolekül) steigt. In der Summe addieren sich beide Prozesse genau zur normalisierten Intensität von 1,0 auf, da keine Ladungen verloren gehen.

### 1.3 Strukturbestimmung aus den Infrarot-Spektren

Die Strukturbestimmung der mittels IR-Spektroskopie untersuchten Systeme basiert auf dem Vergleich zwischen gemessenen und berechneten IR-Banden. Im hier vorliegenden Fall massenselektierter Cluster ist die Stöchiometrie der zu messenden Systeme bekannt. Um für diesen Vergleich theoretische IR-Spektren zu generieren, werden auf Grundlage der Vorarbeiten von Theoriegruppen oder auf Basis einer gewissen chemischen Intuition verschiedene mögliche Isomere konstruiert. Diese grobe Anfangsstruktur wird in mehreren Schritten mit immer genaueren Methoden optimiert. Zu Beginn wurde die Teststruktur mit dem Programm *Avogadro* [35] mit einer Kraftfeldmethode (in der Regel *Merck Molecular Force Field MMFF94s* [36]) geometrisch im Hinblick auf die tiefste Energie mit der *steepest descent*-Methode qualitativ optimiert. Die erzeugte Geometrie dient als Eingabe für quantenchemische Rechnungen, die mit dem Softwarepaket *Gaussian* in der Version 09rev.A02 [37] auf den Hochleistungsrechenclustern der FU-Berlin („Abacus“ und „Soroban“) [38] durchgeführt wurden. Die häufigste eingesetzte Methode wird in den folgenden Abschnitten in knapper Form beschrieben.

#### 1.3.1 Dichtefunktionaltheorie und Hybridmethoden

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) entwickelte sich innerhalb der letzten Jahre zu einer kosteneffektiven Alternative zu *ab initio*-Methoden [39–43]. Der elektronische Zustand eines Systems wird hier durch die Elektronendichteverteilung  $\rho(\vec{r})$  ausgedrückt, nicht wie sonst in der Quantenchemie durch eine Wellenfunktion, die viele wechselwirkende Elektronen beschreibt  $\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots)$  [44]. Dass sich die totale Energie eines Systems aus  $n$  Elektronen auch ohne Kenntnis der elektronischen Wellenfunktion, sondern durch ein Funktional seiner Elektronendichte  $\rho(\vec{r})$  darstellen lässt, haben Hohenberg und Kohn gezeigt [45, 46]. Die totale Energie wird dabei in einen Anteil der kinetischen Energie der Elektronen  $E^T(\rho)$ , die Coulombabstoßung zwischen den Atomkernen und Coulombanziehung zwischen Kernen und der Elektronendichte  $E^V(\rho)$ , die Coulombabstoßung zwischen den Elektronen (Coulomb-Selbstwechselwirkung der Elektronendichte)  $E^J(\rho)$  und die Austauschwechselwirkung  $E^{XC}(\rho)$  zerlegt:

$$E(\rho) = E^T(\rho) + E^V(\rho) + E^J(\rho) + E^{XC}(\rho)$$

Während die ersten drei Beiträge klassischer Natur sind, besteht die Herausforderung in der Bestimmung eines physikalisch sinnvollen analytischen Ausdrucks, der als gute Näherung für die wahre Austauschwechselwirkung  $E^{XC}(\rho)$  dienen kann. Ein Ansatz in einigen Softwareimplementierungen wie auch *Gaussian* ist,  $E^{XC}(\rho)$  als Integral über Spin-Dichten und Gradienten anzunähern:

$$E^{XC}(\rho) = \int f(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \Delta\rho_\alpha(\vec{r}), \Delta\rho_\beta(\vec{r})) d^3\vec{r}$$

Hierbei meint  $\alpha$  Spin  $\uparrow$  und  $\beta$  Spin  $\downarrow$ . Hierdurch kann  $E^{XC}(\rho)$  in einen Anteile der Wechselwirkungen der gleichen Spins, das Austauschfunktional  $E^X$  und in einen Anteile gemischter

Spinwechselwirkung, dem Korrelationsfunktional  $E^C$  zerlegt werden:

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho)$$

Funktionale, die nur von der Elektronendichte  $\rho$  abhängen, nennt man lokal und solche, die sowohl von  $\rho$  als auch dessen Gradienten  $\Delta\rho$  abhängen, bezeichnet man als nicht-lokal oder gradientenkorrigiert. Das grundlegende lokale Austauschfunktional zur Beschreibung eines homogenen Elektronengases  $E_{LDA}^X$  wird definiert als [44]:

$$E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}} d^3\vec{r}$$

Für die Anwendung auf Moleküle wurde dieses Funktional 1988 durch Becke um Gradientenkorrekturen erweitert [47]. Das als Becke88 bekannte Funktional, welches in vielen DFT-Methoden als Akronym „B“ vorkommt lautet:

$$E_{Becke88}^X = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^4 |\Delta\rho|^2}{1 + 6\gamma \sinh^{-1} \left( \rho^{\frac{4}{3}} |\Delta\rho| \right)} d^3\vec{r}$$

Hierbei ist  $\gamma$  ein Fitparameter, der durch Anpassen an die Austauschenergien von Edelgasatomen bestimmt wurde. In gleicher Weise wurden eine Vielzahl an Korrelationsfunktionalen entwickelt, von denen das lokale Korrelationsfunktional VWN3 [48] und die Gradientenkorrekturen von Perdew-Wang PW91 [49] und Lee-Yang-Parr LYP [50] die populärsten sind. Da diese Methoden immer nur einen eingeschränkten Anwendungsbereich hatten, entwickelte Becke durch implementieren eines Hartree-Fock-Beitrags  $E_{HF}^X$  zum Austauschfunktional eine Fitprozedur um den idealen Beitrag verschiedener Austausch- und Korrelationsfunktionale zu ermitteln und fand das für viele Bereiche anwendbare Funktional B3LYP [51]:

$$E_{B3LYPXC} = (1 - c_0)E_{LDA}^X + c_0E_{HF}^X + c_X \Delta E_{B88}^X + (1 - c_0)E_{VWN3}^C + c_C E_{LYP}^C$$

Die Parameter  $c_0$ ,  $c_X$  und  $c_C$  wurden durch die Anpassung an verschiedene experimentelle Werte (Protonenaffinitäten, Atomisierungsenergien, Ionisationspotentiale, atomare Energien) gewonnen [51–53]. Dass Becke allerdings das PW91-Funktional statt VWN3 und LYP mit den gleichen Fitparametern nutzte, zeigt, dass dieser Ansatz physikalisch gerechtfertigt ist.

Die Berechnung der gesamten Energie  $E(\rho(\vec{r}))$  erfolgt iterativ. Da gemäß des Variationsprinzips die minimale Energie durch die physikalisch korrekte Funktion  $\rho(\vec{r})$  erzeugt wird, ist die Berechnung von  $E(\rho(\vec{r}))$  ein Minimierungsproblem. Man beginnt mit einer vermuteten Elektronendichte, berechnet dafür die Energie und modifiziert  $\rho(\vec{r})$  so lange bis ein stationärer Zustand erreicht ist. Dieser wird durch ein vorher festgelegtes Konvergenzkriterium definiert.

### 1.3.2 Basisfunktionen und Basissätze

Die mathematische Darstellung der Elektronendichte  $\rho(\vec{r})$  erfolgt durch einen Satz von Molekülorbitalfunktionen  $\Phi_i(\vec{r})$ , die durch eine Linearkombination von N Basisfunktionen

$X_j(\vec{r})$  ausgedrückt werden:

$$\Phi_i(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N c_{ji} X_j(\vec{r})$$

Die Energie  $E(\rho(\vec{r}))$  mit  $\rho(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r})|^2$  ist dann eine Funktion in Abhängigkeit der Parameter  $c_{ji}$ . Die Konstruktion der Basisfunktionen ist in quantenchemischen Programmen durch eine Komposition mehrerer, sogenannter atomzentrierter primitiver Gaussfunktionen (kurz GTOs)  $g(\xi, \vec{r}) = c \cdot x^{lx} y^{ly} z^{lz} \cdot e^{-\xi r^2}$  realisiert:

$$X_j(\vec{r}) = \sum_k d_{jk} g_k$$

Die radiale Ausdehnung wird durch den Parameter  $\xi$  bestimmt und die räumliche Symmetrie durch die Exponenten  $lx$ ,  $ly$ ,  $lz$ . Die Summe der Exponenten  $lx + ly + lz$  bestimmt den Typ des Orbitals (0 = s-Orbital, 1 = p-Orbital, ...).  $c$  ist ein Normierungsfaktor. Die Vorfaktoren  $d_{jk}$  sind innerhalb einer gegebenen Basisfunktion Konstanten. Ein Satz aus Basisfunktionen, die ein Atomorbital beschreiben, nennt man Basissatz. Für eine bessere Beschreibung der Anisotropie der Orbitale in Bindungsrichtung werden bei Doppel-Zeta-Basissätzen zwei Basisfunktionen mit unterschiedlichem  $\xi$  pro angefangenem Orbital genutzt. In der üblichen Nomenklatur der oft genutzten Pople-Basissätze [54] meint dann z.B. 6-31G für das Kohlenstoffatom: sechs GTOs werden zur Beschreibung der Rumpforbitale genutzt, zwei GTOs für den Anteil der Valenzschale mit fixem  $\xi$  und ein GTO für einen Anteil der Valenzschale mit diffusem  $\xi$ . Triple-Zeta-Basissätze verfügen dann über drei Basisfunktionen mit unterschiedlichem  $\xi$  pro angefangenem Orbital. Um weitere Effekte wie die Hybridisierung oder Polarisierung eines Orbitals adäquat zu beschreiben, kann zusätzlich eine Mischung mit einem Orbital erfolgen, dass ein höheres Winkelmoment hat. In der Nomenklatur wird dies entweder durch Anhängen eines Sternchens oder der in Klammern hinten angestellten Polarisationsfunktion dargestellt (6-31G\* = 6-31G(d)). Ist die Elektronendichte, wie bei Anionen oder nicht-bindenden Orbitale, eher weiter entfernt vom Kern vorhanden, kann sie durch zusätzlich diffuse Funktionen beschrieben werden.

Dies wird durch ein, dem „G“ vorangestelltes „+“ gekennzeichnet. So meint 6-31+G\* eine zusätzlich p-Funktion auf Schweratome und 6-31++G\*\* nochmal eine zusätzliche s-Funktion auf Wasserstoffatome. Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit werden weiterhin durch Rechnungen unterstützt, die die Dunning-Huzinaga-Basissätze [55] verwenden. Hier müssen s- und p-Funktionen nicht mehr die gleichen Exponenten haben. Die Rechnungen werden dadurch aber auch aufwendiger. Das Kürzel pVTZ meint „polarized valenc triple zeta“ und beschreibt damit einen Basissatz der etwa analog zu Poples 6-311G\*-Basissatz ist. Das Präfix „aug-“ steht für „augmented“ und entspricht den vorher besprochenen diffusen Funktionen („+“).

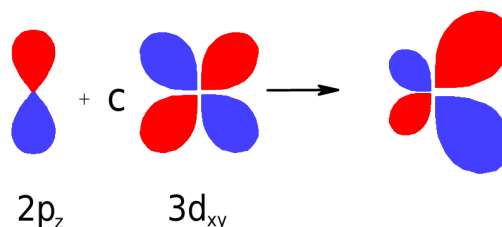


Abbildung 1.4: Eine d-Funktion polarisiert eine p-Funktion.

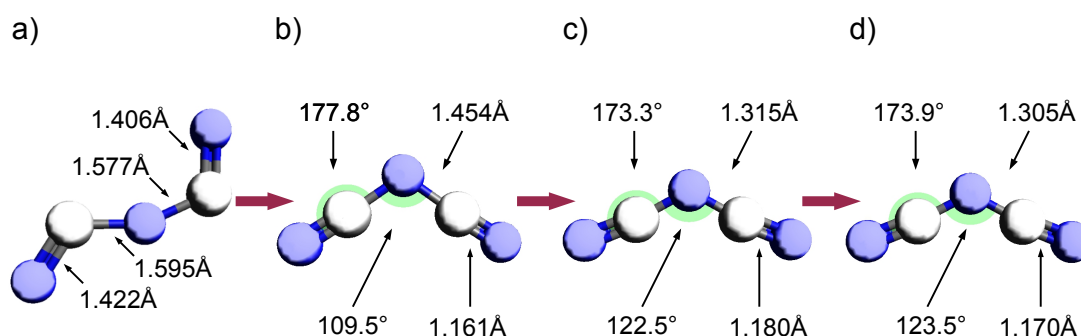


Abbildung 1.5: Schritte der Geometrieoptimierung an  $C_2N_3^-$ : a) Angenommene Anfangswerte für die Geometrieoptimierung mit der Kraftfeldmethode. b) Durch die Kraftfeldmethode optimierte Struktur. c) Mit B3LYP/6-31G(d) optimierte Struktur. d) Mit B3LYP/aug-cc-pVTZ optimierte Struktur.

### 1.3.3 Optimierungsschritte zur Berechnung des IR-Spektrums

In den meisten Fällen wurde die Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Methode [45,56,57] mit dem 3-Parameter Hybridfunktional von Becke *B3LYP* [58] genutzt. In einem ersten Schritt wurde die Eingabegeometrie mit dem Pople Basissatz 6-31G(d) [54] optimiert und das Resultat anschließend unter strengen Konvergenzkriterien (`opt=tight`, `Int(Grid=Ultrafine)`) mit Dunning's erweitertem korrelationskonsistenten Basissatz aug-cc-pVTZ fein optimiert. Auf Basis dieser elektronischen Struktur werden harmonische Frequenzen (Wellenzahlen) und Intensitäten berechnet. Werden imaginäre Frequenzen (als negative Frequenzen ausgegeben) berechnet, entspricht die zugrunde liegende Struktur keinem energetischen Minimum und die Geometrieoptimierung muss mit einer veränderten Anfangsstruktur wiederholt werden. In Abbildung 1.5 ist dieses Verfahren schematisch dargestellt.

Um dem Fehler der harmonischen Näherung Rechnung zu tragen, werden die harmonischen Frequenzen mit einem empirisch ermittelten Skalierungsfaktor multipliziert. Die Auflistung der für diese Arbeit genutzten Skalierungsfaktoren findet sich in Referenz [59]. Hier wurden auch der zu erwartende mittlere quadratische Fehler berechnet und für die Methode B3LYP/avtz mit  $32 \text{ cm}^{-1}$  angegeben. So lange man im Regime geringer Laserpulsenergien und damit der einphotonischen Absorption bleibt, sind gemessene und berechnete Spektren im Rahmen der Angabe von relativen Intensitäten qualitativ vergleichbar. Anschließend wird das gemessene Spektrum mit den berechneten verglichen und jenes bestimmt, dass die größte Übereinstimmung mit den Messdaten aufweist. Die Betrachtung relativer Energien der berechneten Isomere liefert ebenfalls einen Hinweis auf die Struktur des Grundzustandes, da in der Natur üblicherweise die energetisch tiefst liegenden Isomere vorliegen. Mehrere energetisch nah beieinander liegende Isomere können jedoch gleichzeitig auftreten.



## Kapitel 2

# Aufbau und Funktionsweise der Apparaturen

Der Hauptteil dieser Arbeit konzentriert sich auf die IR-spektroskopische Charakterisierung von anionischen, mit Stickstoff- oder Wasserstoff versetzten, Kohlenstoffclustern in der Gasphase. Die technischen Grundlagen der Partikelerzeugung, ihrer Selektion und zur Auswertung der Licht-Materie-Wechselwirkung werden in diesem Kapitel diskutiert. Die dieser Arbeit zugrunde liegenden Experimente wurden an zwei verschiedenen Apparaturen durchgeführt, die beide zum Zweck der Charakterisierung von Ionen in der Gasphase erstellt wurden. Das Tandem-Massenspektrometer im Labor der AG-Wöste am Fachbereich Physik der FU-Berlin wurde für alle rein massenspektrometrischen Experimente, insbesondere Fragmentationsanalysen, verwendet. Eine weitere Vakuumapparatur und zwei gepulste IR-Laser im Labor von Prof. Knut R. Asmis<sup>1</sup> am Fritz-Haber-Institut (FHI) Berlin-Dahlem konnten im Rahmen einer wissenschaftlichen Kooperation für spektroskopische Studien genutzt werden.

### 2.1 Magnetron-Sputterquelle

Um einen hohen und stabilen Fluss an geladenen Clustern zu erzeugen, wurde eine Magnetron-Sputterquelle eingesetzt, die sich für einen derartigen Zweck bereits bei Metallclustern bewährt hatte. Die Kathodenzerstäubung, meist *Sputtern* genannte, ist eine effiziente Technik um aus einem festen Material durch Bombardierung mit schnellen Ionen neutrale und auch einen hohen Anteil (bis 80%) geladene Atome und Cluster zu erzeugen und in die Gasphase zu überführen. Von Vorteil ist u.a., dass das Material für den Phasenübergang nicht makroskopisch auf seine Siedetemperatur erhitzt werden muss und der Zerstäubungsprozess in Sekunden gestartet und gestoppt werden kann. Inzwischen findet diese Technologie vielfältige kommerzielle Anwendungen bei der Präparation hochreiner Oberflächen. Dazu wird das zerstäubte Material im Feinvakuum auf einem Substrat kondensiert [60].

---

<sup>1</sup>Wilhelm-Ostwald-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Leipzig, Linnéstr. 2, D-04103 Leipzig



### 2.1.1 Funktionsweise einer Magnetron-Sputterquelle

An dieser Stelle wird das DC-Sputtern, also die Kathodenzerstäubung durch Anwendung eines konstanten elektrischen Potentials beschrieben. Die schematische Darstellung der elementaren Prozesse in Abbildung 2.1 soll die Erläuterung unterstützen. Für nichtleitende Materialien wurden auch andere Techniken wie das RF-Sputtern entwickelt. Diese wurden in dieser Arbeit nicht eingesetzt und werden daher auch nicht diskutiert.

Der Prozess beginnt durch Einlassen eines Gases in die Vakuumkammer oberhalb des zu zerstäubenden Materials, welches auf einem negativen Potential von mehreren hundert Volt liegt. Es wird das natürliche Vorkommen einiger Ionen im Gas angenommen. Die Ionen werden durch das Potential auf den Feststoff beschleunigt. Dieser entlässt beim Einschlag Elektronen, Atome und Cluster in unterschiedlichen Ladungszuständen aus der Oberfläche. Die Elektronen stoßen mehrfach mit Edelgasatomen und setzen dabei Sekundärelektronen frei. Die Argonkationen werden erneut zur Kathode beschleunigt. Ein starker Magnet direkt hinter dem Sputtermaterial erzeugt ein Feld, das die freien Elektronen auf Kreisbahnen zwingt und dadurch die Ionisationsrate des Edelgases, und damit den Sputterprozess insgesamt, wesentlich effizienter macht. So bildet sich eine Plasmawolke oberhalb der Kathode. Es stellt sich ein durch das Gas, den Gasfluss, das Potential und die Materialeigenschaften der Kathode determiniertes Gleichgewicht ein, was einen konstanten Fluss an Teilchen, so auch die hier diskutierten anionischen Cluster, bewirkt. Wird dem Edelgas ein reaktives Gas beigegeben, können sich zusätzlich heteronukleare Systeme bilden. Molekulare Gase werden im Plasma teils dissoziiert und/oder ionisiert und reagieren am Target oder in der Vakuumkammer. Dieser Prozess wird reaktives Sputtern genannt [61]. Die Reaktionsprodukte werden an den Kammerwänden abgeschieden oder, wie in diesem Experiment, durch ein elektrisches Potential extrahiert. Es wird in dieser Arbeit gezeigt, dass bei diesem reaktiven Sputtern das unter Normalbedingungen inerte Stickstoff dissoziiert wird und es zur Synthese einer Vielzahl unterschiedlicher Cluster des Typs  $C_xN_y^-$  kommt.

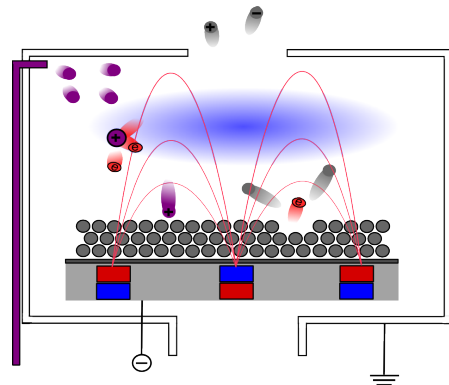


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Kathodenzerstäubung: In die Vakuumkammer eingelassene Edelgasatome (violett) werden durch Elektronenstoß ionisiert und setzen Sekundärelektronen (rot) frei. Die Edelgaskationen werden durch ein elektrisches Potential auf das Kathodenmaterial (grau) beschleunigt und setzen beim Einschlag neutrale und geladene Partikel frei. Durch ein Magnetfeld werden die Elektronen auf eine Kreisbahn gezwungen und ionisieren weitere Edelgasatome.

### 2.1.2 Modellierung des reaktiven Sputterns

Die Intensität der Reaktionsprodukte ist neben Erwägungen zur Gasphasenreaktivität und Teilchenstabilität vom Partialdruck des reaktiven Gases abhängig. Dieser Partialdruck  $P_r$  hängt von der eingestellten Sputterleistung an der Kathode sowie dem Gasfluss des Reaktivgases ab.

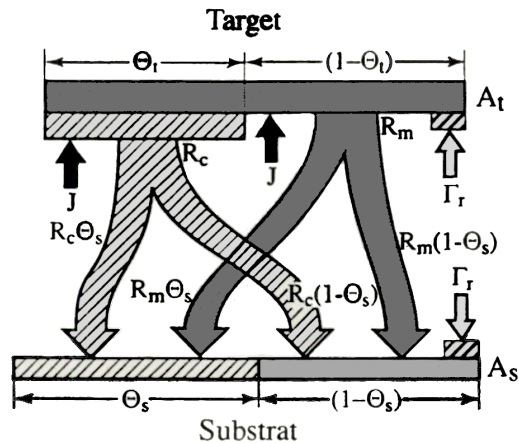


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Zerstäubungs- und Depositionsraten beim reaktiven Sputtern. Die Abbildung ist aus Referenz [62] übernommen.

Die Wechselwirkung zwischen diesen Größen führt zu einem stark nichtlinearen Verhalten mit einem häufigen Auftreten von Hystereseeffekten. Dies soll anhand des *Berg*-Modells erläutert werden, dass von Berg et al. 1987 entwickelt wurde [63]. Es beschreibt ein Szenario aus dem Sputtern eines Targetmaterials (elementare Atome) unter Anwesenheit eines reaktiven Gases und die Deposition von elementaren Atomen sowie Reaktionsprodukten auf einem Substrat. Die Variationen in der Depositionsrate, die Abhängigkeit vom Partialdruck des Reaktivgases, die Verunreinigung des Targets durch das Reaktivgas und den Verlauf der Hysteresis reproduziert dieses Modell qualitativ gut. Die nachfolgende Darstellung folgt den Ausführungen in Referenz [62], Kapitel A 5.3. Das Modell setzt eine Reihe von vereinfachenden Annahmen voraus:

- Das Target besteht aus einem elementaren Material.
- Ein Gemisch aus einem Edelgas (z.B. Argon) und einem reaktiven Gas (z.B. Sauerstoff oder Stickstoff) wird eingesetzt. Nur Ionen des inertes Gases erodieren das Target, der Effekt der Ionen des reaktiven Gases wird für die Kathodenzerstäubung vernachlässigt.
- Reaktionsprodukte in der Targetoberfläche werden als Moleküle gesputtert.
- Der Beitrag von Sekundärelektronen zum Kathodenstrom wird vernachlässigt.
- Der Ionenstrom ist homogen über die gesamte Targetfläche  $A_t$  verteilt.
- Das gesamte erodierte Material schlägt sich homogen auf der Substratfläche  $A_s$  nieder.
- Der Anteil der durch das reaktive Gas verunreinigten Targetoberfläche ist  $\Theta_t$ , die reine Targetoberfläche ist demzufolge  $1 - \Theta_t$ .
- An der Substratfläche  $A_s$  findet die gleiche Reaktion statt. Der Anteil  $\Theta_s$  der mit reagiertem Targetmaterial bedeckten Substratoberfläche ist jedoch i.A. von  $\Theta_t$  unterschiedlich.

- Das in die Kammer eingelassene reaktive Gas erhöht dessen Partialdruck  $P_r$ , der in der gesamten Vakuumkammer den gleichen Wert hat. Der Druck verursacht einen Gasfluss  $\Gamma_r$  an reaktiven Molekülen zu allen Oberflächen in der Kammer. Er ist gegeben durch

$$\Gamma_r = P_r / \sqrt{2\pi m k_B T} \quad (2.1)$$

Hierbei ist  $m$  die Masse des reaktiven Gasmoleküls,  $k_B$  ist die Boltzmann-Konstante und  $T$  die absolute Temperatur.

- Der Haftungskoeffizient ist als die Wahrscheinlichkeit eines Reaktivgasmoleküls definiert, beim Kontakt mit einer Oberfläche an dieser haften zu bleiben. Für Oberflächen, die mit den Reaktionsprodukte bedeckt sind, ist diese Wahrscheinlichkeit Null gesetzt.

Die Bildung von Reaktionsprodukten am Target kann nur zwischen dem reaktiven Gas und dem Anteil der noch freien Oberfläche  $(1 - \Theta_t)$  erfolgen. Die Formierungsrate am Target (Anzahl von gebildeten Molekülen pro Zeit) lässt sich als  $\Gamma_t \alpha_t (1 - \Theta_t) A_t b$  ausdrücken, wobei  $\alpha_t$  der Haftkoeffizient ist und  $b$  ein Faktor, der die Zahl der gebildeten Reaktionsprodukte pro Reaktivgasmolekül angibt. Die Rate, mit der die gebildeten Reaktionsprodukte von der Oberfläche gesputtert werden, lässt sich als  $(J/q) \Theta_t A_t \gamma_c$  ausdrücken. Hier ist  $J$  die Ionenstromdichte (der Argonionen) am Target,  $q$  die Elementarladung,  $\Theta_t A_t$  die beschichtete Fläche und  $\gamma_c$  ist die Sputterausbeute für eine bestimmte Ionenenergie. Im Gleichgewicht muss der Rate der Bildung der Reaktionsprodukte auf der Oberfläche gleich der Rate des Absputterns der Produkte sein. Es ergibt sich die erste Gleichgewichtsrelation:

$$\Gamma_t \alpha_t (1 - \Theta_t) A_t b = (J/q) \Theta_t A_t \gamma_c \quad (2.2)$$

Durch Anwendung von Gleichung 2.1 lässt sich für jeden Druck  $P_r$  der Anteil  $\Theta_t$  berechnen, da die sonstigen Größen vom Anwender vorgegeben werden können. Ergänzt man das Sputtern des noch nicht reagierten Targetmaterials mit der entsprechenden Ausbeute  $\gamma_m$  erhält man die totale Sputtererosionsrate  $R$

$$R = (J/q) (\Theta_t \gamma_c + (1 - \Theta_t) \gamma_m) A_t \quad (2.3)$$

Die bisherigen Überlegungen lassen sich in ganz ähnlicher Weise auf die Prozesse bei der Substratfläche  $A_s$  übertragen. Die Bildungsrate der Reaktionsprodukte muss im Gleichgewicht gleich der Eliminationsrate sein. Die Elimination geschieht hier zwar nicht durch eine Kathodenzerstäubung, es können sich jedoch gesputterte Targetatome auf den entstandenen Reaktionsprodukten  $\Theta_s$  ablagern. Die Rate für diesen Prozess ergibt sich aus dem Produkt der Sputterrate für das Targetmaterial  $R_m$  mit dem Flächenanteil  $\Theta_s$ , da sich das gesputterte, nicht reagierende, Targetmaterial gleichmäßig auf die gesamte Fläche  $A_s$  verteilt, der auf die nichtreagierende Fläche entfallende Anteil jedoch an dieser Stelle keine Rolle spielt (da adsorbiert gleiches Material auf gleiches Material).

$$R_m = (J/q) \gamma_m (1 - \Theta_t) A_t$$

Der Anschaulichkeit halber sind diese Größen in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt.

Reaktionsprodukte auf dem Substrat können entweder durch die direkte Reaktion von reaktiven Gasmolekülen mit der freien Fläche  $\Gamma_r \alpha_s (1 - \Theta_s) A_s b$  oder das Abscheiden von gesputterten Reaktionsprodukten vom Target ( $R_c = (J/q) \gamma_c \Theta_t A_t$ ) entstehen. Analog zum vorherigen Fall führt nur die Deposition von Reaktionsprodukten auf der Fläche  $(1 - \Theta_s)$  zu einer Änderung  $\Theta_s$ . Alle drei Prozesse zusammengeführt, lässt sich die Gleichgewichtsbedingung für das Substrat formulieren:

$$R_c(1 - \Theta_s) + \Gamma_r \alpha_s (1 - \Theta_s) A_s b = \frac{R_m \Theta_s}{d} \quad (2.4)$$

Dabei ist  $d$  die Anzahl an Targetatomen pro Reaktionsprodukt. Da  $\Theta_t$  durch Gleichung 2.2 berechnet werden kann, ist es auch möglich  $\Theta_s$  mit Gleichung 2.4 zu berechnen.

Da unter normalen experimentellen Bedingungen der Partialdruck des reaktiven Gases nicht gemessen werden kann, wird im Folgenden versucht, ihn durch den Gaszufluss  $Q$  (Moleküle pro Zeiteinheit), gesteuert durch einen Massenflussregler, auszudrücken. Der gesamte Gaszufluss teilt sich auf in den Anteil, der durch die Pumpen abgepumpt wird  $Q_p$ , den Teil der auf dem Target adsorbiert wird  $Q_t$  und den Teil, der chemisch an der Substratfläche gebunden wird  $Q_s$ .

$$Q = Q_p + Q_t + Q_s \quad (2.5)$$

Für alle drei Fälle lassen sich einfache Ausdrücken finden:

$$Q_p = k_1 P_r S \quad (2.6)$$

$$Q_t = \Gamma_r \alpha_t (1 - \Theta_t) A_t \quad (2.7)$$

$$Q_s = \Gamma_r \alpha_s (1 - \Theta_s) A_s \quad (2.8)$$

Neu eingeführt sind hier die Größen  $S$  für die Pumpgeschwindigkeit der Vakuumpumpe sowie der Faktor  $k_1$ , der den Ausdruck in die gewünschte Einheit konvertiert. Durch die Einstellung geeigneter Parameter  $J/q$ ,  $A_t$ ,  $A_s$ ,  $\gamma_m$ ,  $\gamma_c$ ,  $\alpha_t$ ,  $\alpha_s$ ,  $T$ ,  $m$ ,  $b$ ,  $d$  lassen sich für verschiedene Werte von  $P_t$  die Größen  $\Theta_t$ ,  $\Theta_s$ ,  $Q$ ,  $R$  berechnen. Dies ist in Abbildung 2.3 beispielhaft getan. Man erkennt, dass der Gasfluss eindeutig durch den Partialdruck des Reaktivgases  $P_r$  gegeben ist. Dies gilt jedoch nicht immer in umgekehrter Weise. In dem durch zwei gestrichelte Linien markierten Bereich erfüllen für einen bestimmten Gasfluss drei unterschiedliche Partialdrücke die formulierten Gleichgewichtsrelationen. Diese Region wird Hysterese-Bereich genannt. Der Kurvenverlauf erklärt sich wie folgt: Für kleine Gasflüsse werden fast alle reaktiven Moleküle an den Oberflächen  $A_t$  und  $A_s$  gebunden, sodass der Druck nicht ansteigen kann. Mit weiter steigendem Fluss wird die Substratoberfläche mehr beschichtet, sodass weniger reaktive Moleküle gebunden werden können und der Partialdruck steigt. Dies wirkt sich auf das Target aus, auf dessen Oberfläche ebenfalls immer weniger elementares Sputtermaterial verbleibt, dass zum Substrat propagieren könnte und mehr Reaktivgas binden würde. Auf diese Weise lässt ein selbstverstärkender lawinenartiger Prozess am Punkt  $P_1$  den Partialdruck deutlich schneller ansteigen. Dieser Prozess setzt sich, dem Pfeil in Abb. 2.3 a) folgend, bis zum nächsten Stabilitätspunkt  $P_2$  fort. Ab hier sind beide Oberflächen praktisch gesättigt und eine Erhöhung des Gasflusses überträgt sich fast linear in einen Anstieg des Partialdrucks. Es werden fast nur noch Reaktionsprodukte gesputtert. Reduziert man nun wieder den Gasfluss, sodass man zum Punkt  $P_2$

gerät, wird es nun jedoch nicht zu einem abrupten Abfall des Drucken nach  $P_1$  kommen, da noch kein elementares Material vorhanden ist, um den Druck signifikant zu senken.

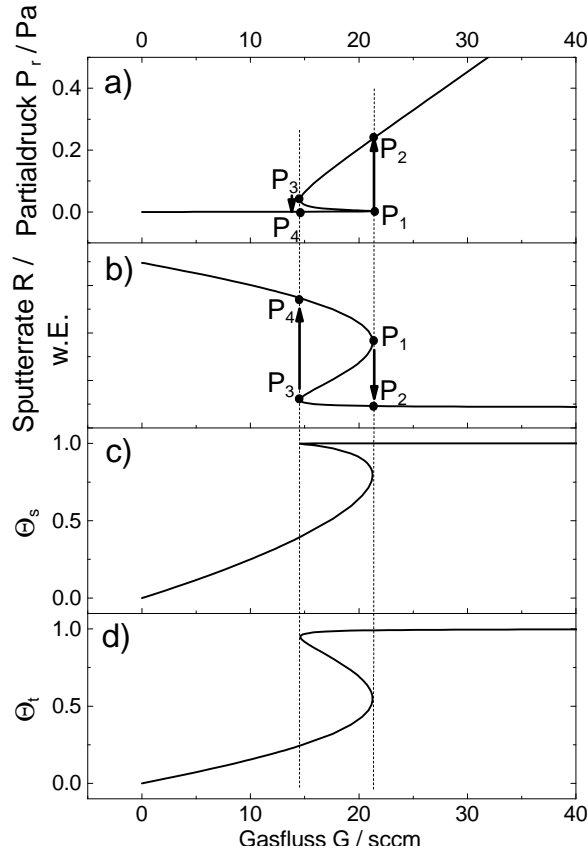


Abbildung 2.3: a) Simulation des Partialdrucks des reaktiven Gases in Abhängigkeit des Gasflusses für ein bestimmtes Set an Parametern; u.a.  $A_t = 1$ ,  $A_s = 2$ ,  $\alpha_t = 0,3$ ,  $\alpha_s = 0,8$ ,  $b = 2$ ,  $d = 2$ ,  $\gamma_c = 1$ ,  $\gamma_m = 8$ ,  $S = 1$ ,  $J/q = 1 \cdot 10^{19}$ ,  $m = 4,6 \cdot 10^{-26}$ ,  $T = 1000$  b) Simulierte Sputterrate, gleiche Parameter wie oben c) Anteil der Oberflächenbeschichtung durch Reaktionsprodukte am Target d) Anteil der Oberflächenbeschichtung durch Reaktionsprodukte am Substrat. Die Punkte  $P_1 - P_4$  werden im Text erläutert.

Experiment von innen stark mit dem gesputterten Kathodenmaterial beschichtet. Es wird daher angenommen, dass diese Oberfläche analog zur oben beschriebenen Substratfläche anzusehen ist. Die zentrische Zylinderöffnung ist im Vergleich zur gesamten Kathodenfläche ( $\varnothing 2$  Zoll) relativ klein, sodass nur ein Bruchteil der Ionen extrahiert wird und das Modell grundsätzlich seine Aussagekraft behält.

Am Punkt  $P_3$  ist jedoch nicht mehr genug reaktives Gas vorhanden, um die Targetoberfläche mit Reaktionsprodukten zu sättigen und es werden wieder viele elementare Targetatome freigesetzt, die dann auch die Fläche  $A_s$  populieren. Die Substratfläche  $A_s$  ist in der Praxis jedoch meist deutlich größer als die Targetfläche  $A_t$ , sodass die neu generierten und auf dem Substrat adsorbierten Targetatome sofort das reaktive Gas binden und zu einem Abfall des Partialdrucks  $P_r$  führen. Dann können um so mehr Targetatome gesputtert werden. Dieser lawinenartige Prozess führt zu einem abrupten Abfall des Drucks (gemäß des Pfeils von  $P_3 \rightarrow P_4$ ). Dies hat zur Folge, dass in Experimenten, wo nur der Gasfluss kontrolliert werden kann, eine Abhängigkeit zwischen Gasfluss und Partialdruck gemäß der eingezeichneten Pfeile in Abbildung 2.3 gefunden wird. Das Verhalten überträgt sich entsprechend auf die Sputterrate R, Abb. 2.3 b). Besteht die Möglichkeit, den Partialdruck direkt zu messen und über ein Feedback den Gasfluss zu steuern, kann auch die theoretische Kurve reproduziert werden [64].

Obwohl dieses Modell keinen Verlust an Reaktionsprodukten und explizit die Beschichtung einer Oberfläche  $A_s$  vorsieht, wird die Übertragung auf die hier gegebenen Bedingungen als möglich angesehen. Der in Abbildung 2.1 dargestellte äußere Zylinder, der den Sputterkopf fast vollständig umschließt, ist nach dem Ex-

### 2.1.3 Konstruktion der verwendeten Sputterquelle

Die in den Experimenten genutzte Magnetron-Sputterquelle wurde im Rahmen der Diplomarbeit von Juri Demuth [65] angefertigt und ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Sie wurde mit der Absicht gebaut, einen kontinuierlichen Fluss von Metallclusterionen zu generieren und ist an ein Design von H. Haberland [66, 67] angelehnt. Sie besteht aus einem kommerziellen Magnetron-Sputterkopf des Typs Torus® der Firma *Kurt J. Lesker* für zirkulares Probenmaterial mit einem Durchmesser von zwei Zoll. Montiert an einem Rohr, das durch den Vakuumflansch geführt ist, kann dessen Position in Vorwärtsrichtung auch während des Betriebs geändert werden. Durch das Rohr führen die Kühlwasserleitungen und die Spannungsversorgung. Der Sputterkopf befindet sich weiterhin in einem doppelwandigen Zylinder, dessen Zwischenvolumen mit flüssigem Stickstoff befüllt werden kann und in dessen Innenvolumen Helium eingelassen werden kann. Unter Betriebsbedingungen wird in diesem Zylindervolumen ein Druck von ca. 1 mbar eingestellt. Die gekühlten Atome wirken als Aggregationsmedium und unterstützen die Generation größerer Cluster. Die Sputterkopfposition bestimmt die Größe des Aggregationsvolumens. An der Frontplatte des Zylinders befindet sich zentrisch eine Öffnung mit einem Durchmesser von 7 mm, durch die die Cluster erst in die Hauptquellenkammer geraten, bevor sie durch einen Skimmer, welcher auf einem attraktiven elektrischen Potential liegt, propagieren. Das Hochvakuum in der Quel-

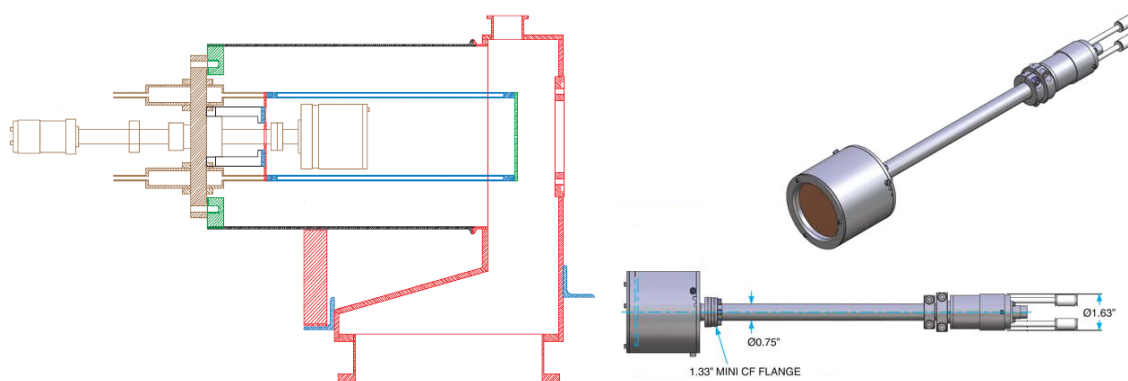


Abbildung 2.4: links: Querschnittsskizze (angefertigt von Ewald Janssens, Feinwerkstatt des Fachbereichs Physik der FU-Berlin) der Magnetron-Sputterquelle (braun) mit Vakuumkammer (rot) und zylindrischem doppelwandigem Reservoir für flüssigen Stickstoff (blau) [65] rechts: räumliche Schemazeichnung der Magnetron-Sputterquelle, Typ Torus® [68]

lenkammer wird mit einer Turbomolekularpumpe des Typs TMH 1601 P (*Pfeiffer Vacuum*) mit einem Saugvermögen von 1500 l/s ( $N_2$ ) realisiert, die über eine ISO-K Verbindung mit Viton-Dichtung an der Kammer befestigt ist. Das für den Betrieb der Turbopumpe notwendige Vorvakuum wird durch eine Drehschieberpumpe von *Edwards*, Typ E2M18, erzeugt. In der Quellenkammer wird nach mehrtägigem Abpumpen (und ohne Gaszufuhr) ein Druck von ca.  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar erreicht. In Abbildung 2.5 ist beispielhaft ein von Kohlenstoffclustern (Anionen) dominiertes Massenspektrum abgebildet, wie es durch Bombardieren von aus Argon (5.0, *Linde*) durch Elektronenstoß gebildeten Kationen auf eine Graphitoberfläche entsteht. Stickstoff reagiert unter diesen Bedingungen stark mit Kohlenstoff, sodass

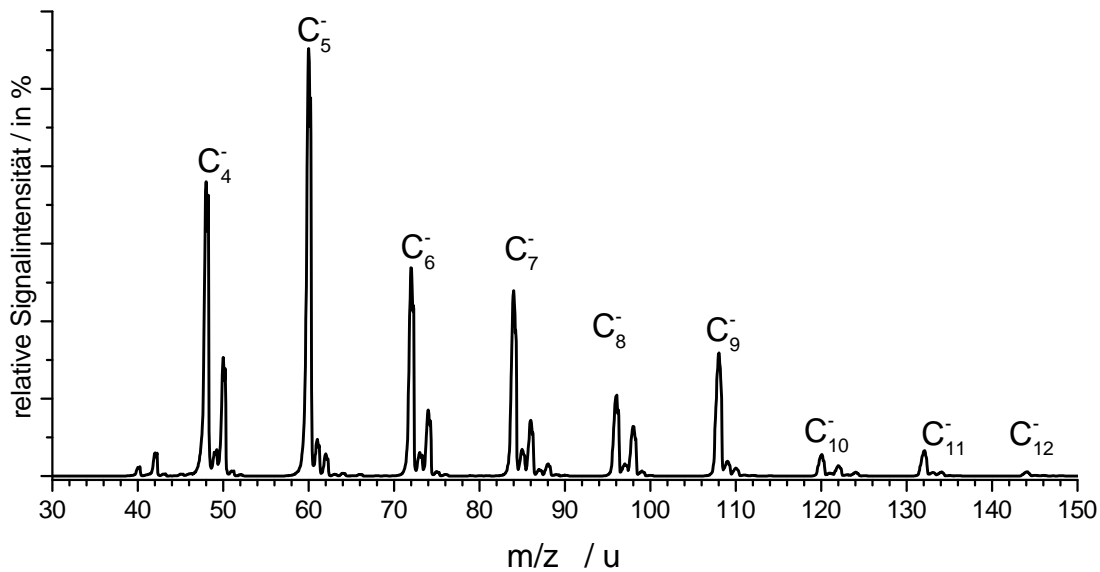


Abbildung 2.5: Beispiel eines Massenspektrums von Anionen, wie es aus dem Sputtern von Graphit mit Argon hervorgeht. Die Peaks mit den größten Signalintensitäten lassen sich als Kohlenstoffcluster identifizieren, während die jeweils um zwei Masseneinheiten größeren Partikel heteronukleare Cluster mit Stickstoff (Restgas) sind.

selbst kleine Verunreinigungen durch  $N_2$ -Restgas zu einer nachweisbaren Bildung von Clustern der Form  $C_xN_y^-$  führen, die relativ zu den Kohlenstoffclustern als um 2 u zu größeren Massen verschobene Peaks auftreten. Die um eine Masseneinheit erhöhten Signale, die als kleine Satellitenpeaks neben großen Peaks auftreten, lassen sich auf die natürliche Isotopenzusammensetzung (ca. 1.1%  $^{13}C$ ) des verwendeten Graphits zurückführen.

## 2.2 Tandem-Massenspektrometer

Ein Tandem-Massenspektrometer erlaubt, aus einem Ensemble von geladenen Partikeln eine Spezies zu selektieren, diese in einer Wechselwirkungszone wohldefinierten Einflüssen auszusetzen und die Reaktionsprodukte durch eine weitere Massenselektion zu charakterisieren. In Abbildung 2.6 wird dies schematisch für das Beispiel einer Fragmentation dargestellt. Viele Ionenquellen, so auch die Sputterquelle, generieren in der Regel ein Spektrum an geladenen Partikeln. Die erste Massenselektion erlaubt die Diskrimination aller bis auf eine Partikelspezies mit gleichem Masse-zu-Ladung-Verhältnis. Nach der Wechselwirkungszone passieren die Reaktionsprodukte eine zweite Massenselektion und propagiert zum Detektor. Dies gestattet das Aufzeichnen eines Massenspektrums der Fragmente. Die Produkte der kollisionsinduzierten Fragmentation unbekannter Partikel erlauben Rückschlüsse auf die Zusammensetzung und Struktur der Edukte. Die Produkte einer photoinduzierten Fragmentation geben Aufschluss über die Absorptionscharakteristik der Cluster.

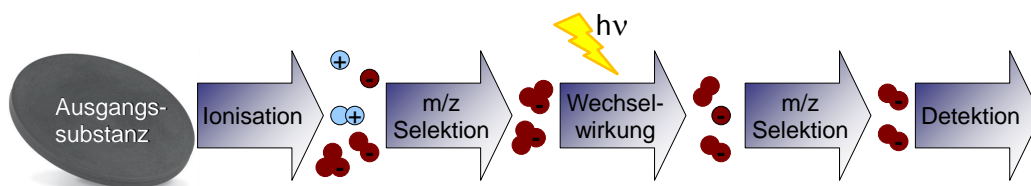


Abbildung 2.6: Sequenz zur Fragmentanalyse von Ionen in einem Tandem-Massenspektrometer: Durch den Sputter-Prozess entstehen aus einem Feststoff diverse Cluster unterschiedlicher Ladungszustände. Eine Partikelspezies mit einem bestimmten  $m/z$ -Verhältnis wird selektiert und in der Wechselwirkungszone (z.B. durch Stöße mit Edelgasatomen oder durch einen Laserpuls) fragmentiert. Geladene Fragmente werden separat detektiert.

### 2.2.1 Triple-Quadrupol-Massenspektrometer

Die ausschließlich massenspektrometrischen Studien (Fragmentationsanalyse) wurden an einem Tandem-Massenspektrometer durchgeführt. Diese Apparatur basiert auf einem Triple-Quad-Design. Die Massenselektion wird jeweils mit einem Quadrupol-Massenfilter (*Ex-trel ABB*), dessen Funktionsweise ausführlich in Referenz [69] beschrieben wird, realisiert, während die Wechselwirkungszone in Form einer linearen Radiofrequenz (RF)-Hexadekapol-Ionenfalle gestaltet wurde. Die Apparatur ist in Abbildung 2.7 schematisch dargestellt. Das

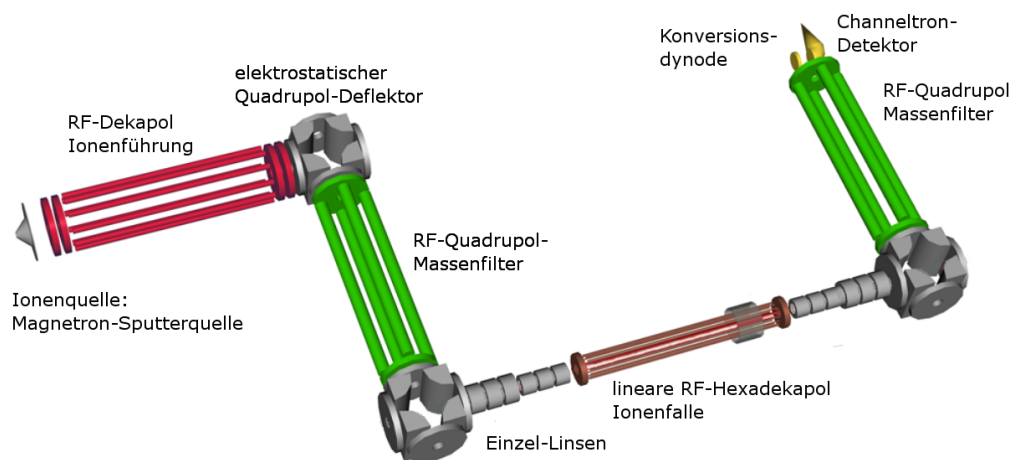


Abbildung 2.7: Schemazeichnung des Triple-Quad-Massenspektrometers, die Abbildung ist aus der Dissertationsschrift von Gabriele Santambrogio [70] entnommen und wurde nachträglich editiert.

von der Teilchenquelle generierte Spektrum an Partikeln unterschiedlicher Ladungszustände muss nach der Quellkammer einen Skimmer passieren, der entweder für Anionen oder Kationen auf einem attraktiven Potential liegt und die andere Ionenspezies diskriminiert. Anschließend propagieren die Ionen durch einen Dekapol, der auf eine optimale Iontentransmission eingestellt ist. Die Ionen weisen beim Eintritt in den Dekapol eine breite Verteilung der Translationsenergie auf. In den Dekapol kann Puffergas (Helium) eingelassen werden,



sodass die Ionen durch viele Stöße thermalisiert werden. Siehe dazu die Anmerkungen zu Abbildung 2.8. Nach dem Dekapol erreichen die Ionen den ersten elektrostatischen Quadrupol-Deflektor. Je nach eingestellter Polarität der Elektroden werden die Ionen des gewählten Ladungszustandes in die Apparatur hineingelenkt. Die neutralen Teilchen werden in dieser  $90^\circ$  Anordnung diskriminiert. Die Ionen passieren den ersten Quadrupol-Massenfilter. Dieser erlaubt eine Isotopen-genaue Massenselektion durch den Anwender. Durch einen weiteren Quadrupol-Deflektor werden die Ionen in eine lineare Anordnung aus Einzellinsen gelenkt, welche den divergenten Ionenstrahl in die Hexadekapol-Falle fokussiert. Spiegelsymmetrisch dazu folgen wieder Einzellinsen, Deflektor und ein Quadrupol-Massenfilter. Der Nachweis der bis zum Ende der Apparatur propagierten Teilchen erfolgt durch das Beschleunigen der Ionen mit einer Potentialdifferenz von 4 kV auf eine Konversionsdynode und Verstärken der dabei generierten Elektronen mit einem Channeltron ( $-2,4$  kV).

Die Quellenkammer lässt sich durch ein mechanisches Ventil von der restlichen Apparatur trennen, sodass erstere belüftet, gereinigt und mit neuem Material bestückt werden kann, ohne die gesamte Maschine belüften zu müssen. Der gesamte Bereich ab der Quellkammer ist auf einem Verschiebetisch gelagert, sodass der Dekapol bei geöffnetem Ventil dicht an den Skimmer herangefahren werden kann, um eine möglichst optimale Ionenführung zu erreichen. Das Hochvakuum wird durch vier Turbomolekularpumpen des Typs TMU 521 P (*Pfeiffer Vacuum*) erzeugt, die jeweils unterhalb der RF-Multipole montiert und mit einer Kupferdichtung an der Kammer befestigt sind. Der Druck wird an vier kritischen Positionen der Apparatur durch Kaltkathodensensoren des Typs IKR 251 (*Pfeiffer Vacuum*) überwacht. Das für den Betrieb notwendige Vorvakuum wird mit einer DUO 065 DC Drehschieberpumpe (*Pfeiffer Vacuum*) erzeugt. Wird kein Gas in die Vakuumkammer eingelassen, wird nach mehrtägigem Abpumpen ein Druck von etwa  $1 \cdot 10^{-9}$  mbar erreicht. Im Betrieb variiert der Druck in der Quellkammer je nach Gaszufluss zwischen  $4 \cdot 10^{-4} \dots 2 \cdot 10^{-3}$  mbar. Da durch den Skimmer Gas aus der Quelle in den Bereich des Dekapols strömt, entwickelt sich dort entsprechend den Quellenbedingungen ein Druck zwischen  $10^{-4} \dots 5 \cdot 10^{-4}$  mbar. Die Gasflüsse für die Quelle und Ionenfalle werden mit digitalen Massenflussregulatoren 1179B der Firma *MKS Instruments* eingestellt, wobei der Regler für die Ionenfalle einen maximalen Fluss von 50 sccm, der Regler für die Quelle einen maximalen Fluss von 10 sccm aufweist. Die Module werden mit einem Zweikanalbetriebsgerät des Typs PR 4000 F (*MKS Instruments*) gesteuert. Wurden für die Quelle mehrere Gase gleichzeitig verwendet, wurden zusätzlich Massenflussregler der Firma *Aera* (10 sccm, 50 sccm, 500 sccm) eingesetzt. Um das iner-



Abbildung 2.8: Durch viele Stöße mit dem Puffergas (Helium) im Dekapol werden die Ionen thermalisiert und verlieren interne Energie. Die Ionenwolke wird sowohl im Orts- als auch im Impulsraum komprimiert. Diese Phasenraumkompression ist für die weitere Ionenführung durch die Apparatur vorteilhaft [71, 72], da durch die schmalere Verteilung der kinetischen Energie enger definierte Anfangsbedingungen für das Fangen der Teilchen in der Ionenfalle gegeben sind. Die Abbildung stammt aus Referenz [73].

te Gas, dass in die Ionenfalle eingeleitet wird, kühlen zu können, wurde die Falle in ein Metallgehäuse eingekapselt, das direkt mit einem Heliumkryostaten (CTI-Cryogenics, Helix Technology Corporation U.S.A.) verbunden ist. Das Fallengehäuse kann so auf eine Temperatur von ca. 17 K heruntergekühlt werden. Durch Stöße mit der Wand thermalisiert das Gas auf eine ähnlich niedrige Temperatur. Es strömt jedoch permanent Gas von außen (Raumtemperatur) nach während durch Öffnungen, die dem Ein- und Auslass der Ionen dienen, Gas in die umgebende Vakuumkammer ausströmt. Der in der Ionenfalle, im Vergleich zur umgebenden Vakuumkammer deutlich erhöhte Druck, wird mit einem Kapazitätsmanometer (Baratron®-Druckaufnehmer, Model 627B, MKS Instruments) gemessen. Der vom Baratron® gemessene Druck ist gemäß Referenz [70] temperaturabhängig und gehorcht dem Zusammenhang

$$P_{\text{Falle}} = P_{\text{Baratron®}} \cdot \sqrt{\frac{T_{\text{Falle}}}{T_{\text{Baratron®}}}}$$

### Modus zum Aufzeichnen von CID-Spektren

Die Kollision von Ionen mit Atomen (in der Praxis meist Edelgasatome) führt zur partiellen Konversion der Translationsenergie in interne Energie des Ions, was zu einer Fragmentation des Ions (Collision Induced Dissociation (CID)) führen kann.

Im Betriebsmodus, der lediglich dem Aufzeichnen des Quellenmassenspektrums dient, ist nur der erste Quadrupol diskriminativ, während alle folgenden Ionenoptiken in einen Modus maximaler Transmission geschaltet werden. Zur Induzierung einer gewünschten Teilchenfragmentation wird die Ionenfalle mit Argon als Stoßgas bis zu einem angezeigten Druck von ca. 0,02 mbar befüllt. Um störendes Hintergrundgas (insbesondere H<sub>2</sub>O) möglichst auszufrieren, wurde die Ionenfalle auf eine möglichst niedrige Temperatur gekühlt, musste jedoch oberhalb der Siedetemperatur von Argon bleiben. Das Kapazitätsmanometer wird auf einer konstanten Temperatur  $T_{\text{Baratron®}}$  von 318 K gehalten. Bei einer Fallentemperatur  $T_{\text{Falle}}$  von 70 K muss der angezeigte Druck auf einen Wert von 0,01 mbar korrigiert werden. Dies entspricht einer mittleren freien Weglänge der Argonatome von

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} P_{\text{Falle}} \pi d^2}$$

von 1,5 mm, wobei  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $d/2$  der van der Waals-Radius des Argons mit 188 pm ist. Entsprechend ist der Teilchenfluss als im Wesentlichen molekular zu charakterisieren. Das Potential auf der Eingangslinse der Ionenfalle und die Fallen-Bias-Spannung werden so gewählt, dass die Ionen in die Falle gelangen und eine hinreichende kinetische Energie besitzen um durch die Kollision mit den Argonatomen in der Falle zu fragmentieren. Die kinetische Energie der Ionen direkt vor dem Eintritt in die Falle lässt sich bestimmen, in dem das Detektorsignal, wie in Abbildung 2.9 dargestellt, in Abhängigkeit des Potentials auf der Eingangslinse aufgetragen wird. Ein stark abstoßendes Potential kann von nur wenigen Ionen überwunden werden und führt zu einem verschwindend kleinen Signal. Wird das abstoßende Potential verringert, gelangen immer mehr Ionen über den Potentialwall, bis schließlich alle Ionen passieren können und das Signal gesättigt wird. Aus dieser

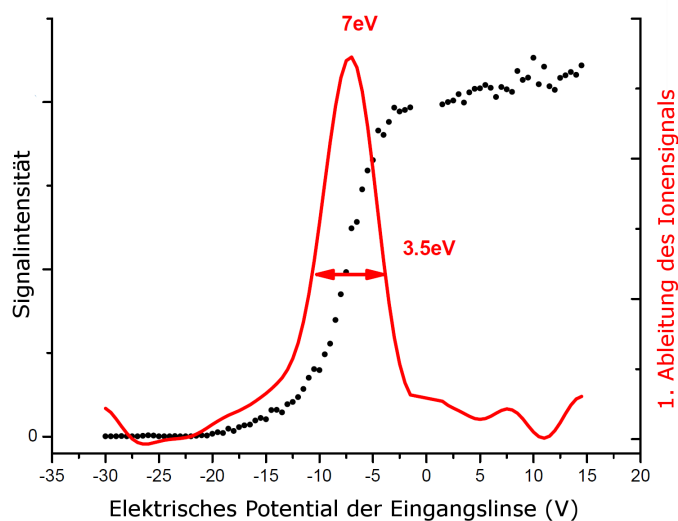


Abbildung 2.9: Aufzeichnung des Detektorsignals der Anionen (schwarze Punkte) in Abhängigkeit eines abstoßenden Linsenpotentials vor der Ionenfalle: Der Verlauf entspricht näherungsweise der Gaußschen Fehlerfunktion. Die Ableitung dieses Signals (rote Linie) erlaubt die Bestimmung des Mittelwertes der kinetischen Energie der Ionen kurz vor der Ionenfalle auf etwa 7,0 eV und die Abschätzung der Energieverteilung auf  $\Delta E \approx 3,5$  eV.

Datenkurve lässt sich die mittlere kinetische Energie der Ionen sowie die Verteilung der kinetischen Energie durch ableiten bestimmen. Damit die Ionen und deren Fragmente gefangen bleiben, muss die Bias-Spannung ( $\approx +1\text{V}$ ) relativ zur Eingangslinse ein entsprechend der Ionenpolarität attraktives Potential aufweisen. Die Ausgangslinse ist auf einem hohen repulsiven Potential ( $\approx -150\text{V}$ ). Der Potentialtopf muss so tief sein, dass die Ionen/Fragmente nach den Stößen hinreichend viel kinetische Energie verloren haben, um die Ionenfalle nicht wieder durch die Eingangslinse verlassen zu können. Nach einer Füll- und Reaktionszeit von 500 ms wird das Potential auf der Ausgangslinse zum Zweck der Extraktion der Ionen umgepolt. Durch eine aktivierte Massenselektion am zweiten Quadrupol-Massenfilter lässt sich nun ein Massenspektrum der geladenen Fragmente aufzeichnen.

### 2.2.2 Quadrupol-Ringelektrodenfalle-TOF-Massenspektrometer

Die Strukturaufklärung der Ionen erfolgte im Rahmen einer wissenschaftlichen Kooperation mit der Gruppe von Prof. K. R. Asmis am FHI in Berlin. Dafür wurde die in Abbildung 2.10 dargestellte Apparatur genutzt, die in der AG Asmis entwickelt wurde. Analog zur vorher beschriebenen Apparatur besteht nach den Referenzen [75, 76] auch bei dieser Apparatur die Möglichkeit, verschiedene Ionenquellen anzuschließen, die Ionen ihrer Masse nach mit einem Quadrupol-Massenfilter isotopengenau zu selektieren, sie in einer Ionenfalle zu speichern und gepulst als Ionenpaket zu extrahieren. Auf diese Weise können gepulste Laser effizient mit Ionen aus einer kontinuierlich arbeitenden Teilchenquelle zur Wechselwirkung gebracht werden. Die Ionenfalle kann mit einem Heliumkryostaten auf bis zu 10 K gekühlt werden, sodass gefangene Ionen über viele Stöße mit dem eingeleiteten Puffergas in ihren Freiheitsgraden gekühlt werden. Da ein Quadrupol-Massenfilter immer nur Teilchen einer Masse transmittiert, wurde hier ein Time Of Flight (TOF)-Massenspektrometer zur Fragmentanalyse gewählt, da es die parallele Messung aller Fragmente erlaubt. In einer linearen Ionenfalle sind üblicherweise die Ionen über einen Raumbereich von mehreren

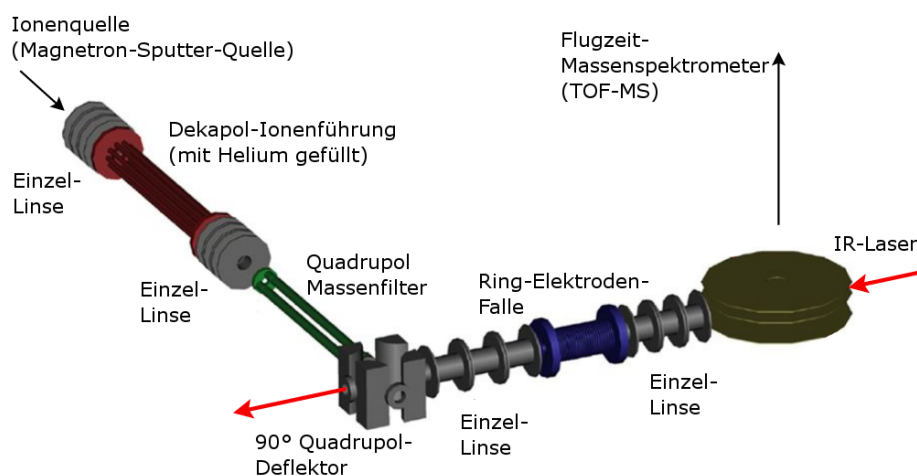


Abbildung 2.10: Tandem-Massenspektrometer (Die Abbildung wurde der Dissertationsschrift von Torsten Wende [74] entnommen und editiert.): Das in der Ionenquelle erzeugte Spektrum an Partikeln wird im Dekapol kollimiert und im Quadrupol-Massenfilter bis auf eine Spezies mit dem gleichen Masse-Ladung-Verhältnis diskriminiert. Mit dem Deflektor und Einzel-Linsen werden die selektierten Ionen in die RF-Ringelektroden-Ionenfalle gelenkt und dort akkumuliert. Nach einer Füllzeit von 99 ms wird das Ionenpaket extrahiert und mit den Einzellinsen ins Zentrum der TOF-MS-Elektroden fokussiert. Hier erfolgt die Einstrahlung des Laserpulses. Die Wechselwirkungsprodukte werden zum MCP beschleunigt und detektiert.

Kubikzentimetern verteilt. Um die diffuse Ionenwolke zwecks Detektion effizient durch die TOF-Apertur zu leiten, muss sie zeitlich und räumlich fokussiert werden. In der Gruppe von Dieter Gerlich wurde gezeigt [77], dass sich dies mit einer Ring-Elektronen-Falle umsetzen lässt, indem ein DC-Potentialgradient mit dem RF-Potential der Falle überlagert wird. Dies wird hier durch sechs unabhängig einstellbare Spannungen entlang der Ionenfallenachse realisiert. Das TOF-Massenspektrometer ist senkrecht zur Ionenfalle angeordnet, um den besten optischen Zugang zur Ionenfalle zu ermöglichen. Alle Ionenoptiken befinden sich in einem der fünf Bereiche, in die die Vakuumapparatur unterteilt ist, wobei jede Kammer durch eine eigene Turbomolekularpumpe evakuiert wird. Die Sputterquelle wurde

Vakuumkammer	Turbopumpe	Saugvermögen in l/s (N <sub>2</sub> )	Vorpumpe
Quelle	TMH 1601 P	1380	DUO 35 (Drehschieberpumpe)
Dekapol	TMU 521 P	520	HiCube 80
Quadrupol	TMU 521 P	520	Turbopumpenstand mit
Ionenfalle	TMU 251 P	230	HiPace 80 Turbopumpe und
TOF-MS	TMU 521 P	520	MVP 015-2 Membranpumpe

Tabelle 2.1: Pumpen der Vakuumapparatur in der AG-Asmis

im Modus konstanter Leistung betrieben. Bei einer eingestellten Leistung von 15 W wird am Skimmer, der auf einem für Anionen attraktiven Potential von 18 V gehalten wird, ein

Strom von 30 mA gemessen. Es ist davon auszugehen, dass ein geringerer Anteil der Ionen die Skimmeröffnung mit einem Durchmesser von 7 mm passieren, um im sich anschließenden 22 cm langen linearen RF-Dekapol kollimiert und durch Stöße mit Helium-Puffergas (3.9 MHz,  $p_{Deka} \approx 1 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ ) im Phasenraum komprimiert zu werden. Mit einem Quadrupol-Tri-Filter (2-2000 u) von der Firma *Extrel CMS* werden Ionen selektiert und anschließend mit einem  $90^\circ$ -Quadrupoldeflektor und Einzel-Linsen in die lineare RF-Ionenfalle fokussiert. Die Ionenfalle besteht aus 24 konzentrischen Molybden-Elektroden von 1 mm Dicke und einem Innendurchmesser von 10 mm, die durch Saphirscheiben voneinander isoliert sind. Das Ionenfangvermögen in radialer Richtung wird durch eine RF-Spannung (1,7 MHz) mit entgegengesetzter Phase auf den benachbarten Ringen erreicht. Die Spannung wird auf eine optimale Fangcharakteristik für bestimmte Ionen optimiert. Für die in dieser Arbeit untersuchten Ionen mit einer Masse um 100 u erwies sich eine Spannungsamplitude von 230 V als ideal. Schaltbare Gleichspannungen auf der Eingangs- und Ausgangslinse begrenzen die Ionen in axialer Richtung. Der Fangprozess verläuft analog zu Beschreibung in Abschnitt 2.2.1. In den IR-PD-Experimenten ist man jedoch darum bemüht, die kinetische Energie der Ionen schon vor Eintritt in die Ionenfalle auf ein Minimum zu reduzieren, um eine Fragmentation zu vermeiden. Um das Fang-, Speicher-, Aggregations- und Extraktionsverhalten zu optimieren, wird die RF-Spannung mit sechs separat einstellbaren Potentialen überlagert. Damit wird beim Fangprozess ein Potentialminimum (etwa) in der Mitte der Ionenfalle erzeugt, während für die Extraktion ein flacher Gradient eingestellt wird, der die Ionen nicht zu stark beschleunigen sollte, als dass sie durch Kollisionen mit dem Puffergas fragmentierten oder aufgeheizt würden. Die Falle ist mit einem Kühkopf eines *Sumitomo Heavy Industries* Heliumkryostaten verbunden. Ein Heizeinsatz erlaubt das Einstellen einer Falltemperatur zwischen 10 und 350 K. Mit Einzellinsen und zwei Elektrodenpaaren lässt sich das Ionenpaket in das Zentrum der Extraktionszone des orthogonal installierten TOF-Massenspektrometers fokussieren. Die Elektroden des linearen *Wiley-McLaren* TOF-MS haben zentrische Öffnungen mit einem Durchmesser von 2 cm um eine größtmögliche Sammeleffizienz zu ermöglichen. Zentrisch zwischen den Elektroden erfolgt die Wechselwirkung mit dem Laser. Ein Hochspannungspuls ( $\approx 3 \text{ kV}$ ) beschleunigt alle geladenen Wechselwirkungsprodukte durch die Apertur bevor die Teilchen in einer 55 cm langen feldfreien Flugregion gemäß ihres Masse-Ladung-Verhältnisses räumlich getrennt werden und den Detektor zu unterschiedlichen Zeiten erreichen. Die Teilchendetektion erfolgt mit einem Doppel Micro Channel Plate (MCP) in Pfeil-Anordnung. Die Signale werden nach einer schnellen Vorverstärkung mit einem 300 MHz, 12bit Analog-Digital-Konverter des Typs *Acqiris DP 310* in Echtzeit ausgewertet. Mit dem TOF-MS wird eine Auflösung von  $m/\Delta m = 55$  erreicht. Sollen Massenspektren der Sputterquelle aufgezeichnet werden, wird ein Channeltron mit Konversionsdynode genutzt, das sich hinter den TOF-Elektroden, leicht außerhalb der linearen Achse der Ionenfalle, befindet.

### Charakteristik der Komplexbildung

Bei tiefen Temperaturen um 20 K ließ sich die Bildung von Komplexen aus  $C_xN_y^-$ - bzw.  $C_xH^-$ -Clustern und dem als Puffergas in der Ionenfallen eingesetzten  $D_2$  bzw.  $H_2$  massenspektrometrisch nachweisen. In Abbildung 2.11 sind entsprechende TOF-Massenspektren

dargestellt, die in Abhängigkeit der Falltemperatur eine veränderliche Anzahl und Intensität an  $C_8H^- \cdot (D_2)_m$  Komplexen zeigen. Für tiefere Temperaturen nimmt die Komplexierung zu. Ab einer Falltemperatur von 30 K sind die schwachen Komplexe kaum

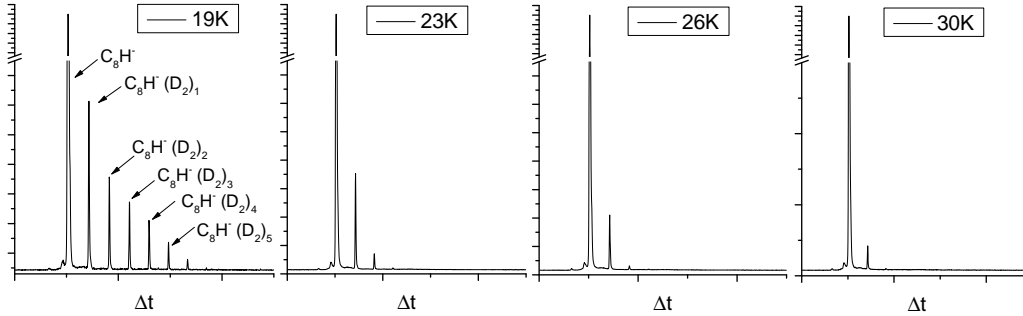
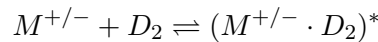
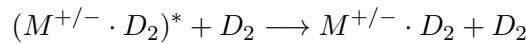


Abbildung 2.11: TOF-Massenspektren des Ions  $C_8H^-$  und Komplexen mit Deuterium-Molekülen. Das Signal, das den Detektor zu einer früheren Zeit erreicht entspricht dem leichtesten Partikel, also dem Ion ohne Liganden. Die nächsten Signalpeaks werden dementsprechend der nächst größeren Masse  $C_8H^- \cdot (D_2)_m$  zugeordnet. Die relativen Intensitäten der Komplexe ändern sich stark mit der Temperatur. I.A. führt eine geringere Falltemperatur zu einer verstärkten Komplexbildung.

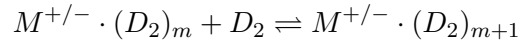
noch nachweisbar. Es wurde experimentell beobachtet, dass die Temperaturabhängigkeit der Ionen-Molekül-Reaktionen von Reaktionen des Typs der Arrhenius-Gleichung abweicht. Siehe dazu z.B. Referenz [78]. Dieses ungewöhnliche Verhalten wird versucht, durch eine Reaktion vom Lindemann-Typ [79] zu erklären, einem inversen Lindemann-Mechanismus oder Energietransfermechanismus [80]. In einem ersten Schritt wird davon ausgegangen, dass es durch eine bimolekulare Kollision zwischen dem Ion  $M$  und einem Molekül, z.B.  $D_2$  zur Bildung eines aktivierten Komplexes(\*) kommt:



Gemäß den Ausführungen zum Langevin-Wechselwirkungspotential in Kapitel 1.1.8 ist die Barriere bei tiefen Temperaturen für diesen Prozess niedrig bzw. der Wirkungsquerschnitt hoch. Durch einen weiteren Stoß kann dieser aktivierte Komplex stabilisiert werden:



Die Rückreaktion zu den Edukten konkurriert mit der Stabilisierungsreaktion, wobei letztere bei hohen Drücken dominieren wird. In weiteren Reaktionsritten können sich sukzessiv weitere neutrale Moleküle an den Komplex anlagern, bis sich ein Gleichgewicht in der Clusterung einstellt [33].



### Triggern des IR-PD-Experiments

Das Experiment zur Laserwechselwirkung der Ionen-Komplexe ist in einem 10 Hz-Rhythmus getaktet. Die RF-Falle wird 99 ms durch einen kontinuierlichen Ionenstrom gefüllt. Anschließend werden die Fallenpotentiale für 1 ms zwecks Extraktion des Ionenpakets umgepolt.

Das Experiment wird durch einen gütegeschalteten Nd:YAG-Laser getriggert, wobei die Blitzlampe des Lasers den Zeitnullpunkt definiert.  $255 \mu\text{s}$  später wird der Laserpuls aus der Kavität entlassen und erreicht praktisch ohne Verzögerung die Wechselwirkungszone. Die Ionen benötigen nach der Umpolung der Ionenfalle bis zur Wechselwirkungszone eine Flugzeit von  $\Delta t_{TOF}$ , die von ihrer Masse und dem eingestellten Potentialgradienten (zwecks Beschleunigung) abhängt, wobei Partikel einer größeren Masse immer eine längere Zeit  $50 \mu\text{s} \leq \Delta t_{TOF} \leq 90 \mu\text{s}$  benötigen. Die Ionenextraktion aus der Falle wird also zur Zeit  $\Delta t_{extr} = 255 \mu\text{s} - \Delta t_{TOF}$  nach dem Blitzlampentrigger geschaltet.

## 2.3 Lasersetup

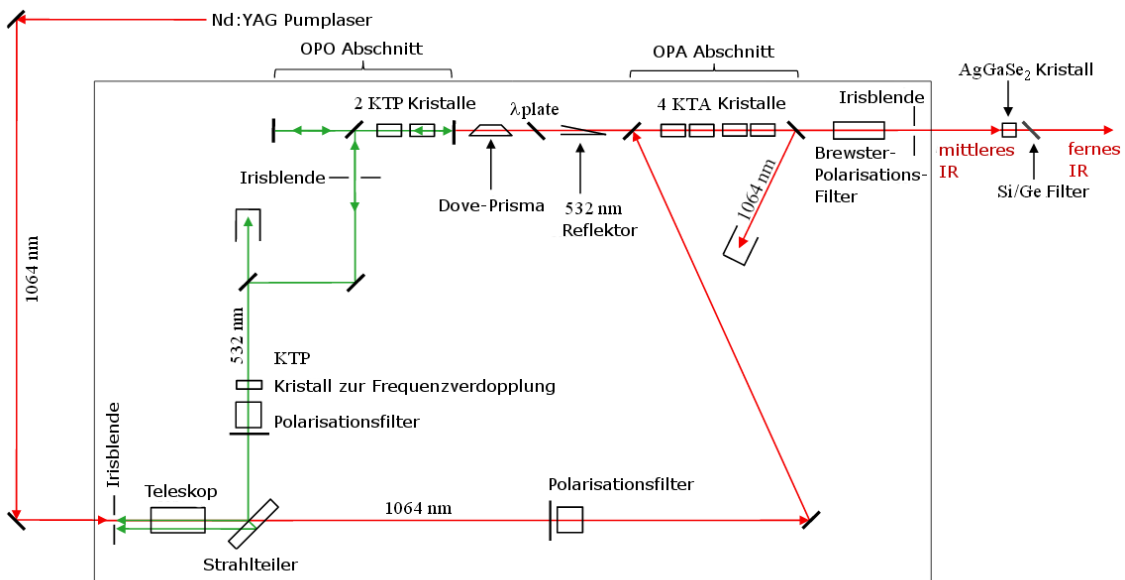


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung des Laser-Setups für das Double-OPO-System. Durch Bildung der Differenzfrequenz der zweiten Harmonischen der Nd:YAG-Fundamentalen wird im OPO Strahlung im mittleren Bereich des IR-Spektrums erzeugt. Diese wird im OPA durch Überlagerung mit der Nd:YAG-Fundamentalen verstärkt. Ein optional einzusetzender Kristall erlaubt die Erweiterung des Spektrums auf den Bereich der fernen IR-Strahlung.

Jeweils ein Optischer Parametrischer Oszillator (OPO) und ein Optischer Parametrischer Verstärker (OPA), nach einem Design von Dean Guyer (LaserVision) [81], werden zur Generierung der für die infrarotspektroskopischen Experimente verwendeten Laserstrahlung eingesetzt. Die Frequenzkonversion geschieht durch Differenzfrequenzmischung (DFM) in nichtlinearen Kristallen, wobei im OPO Kristalle des Typs ( $\text{KTiPO}_4$ ) - (Kalium Titanyl Phosphat (KTP)) und im OPA ( $\text{KTiOAsO}_4$ ) - Kalium Titanyl Arsenat (KTA) eingesetzt

werden. Aus dem Photon  $\lambda_{Pump}$  werden die zwei Photonen  $\lambda_{Signal}$  und  $\lambda_{Idler}$  gemäß

$$\frac{1}{\lambda_{Pump}} = \frac{1}{\lambda_{Signal}} + \frac{1}{\lambda_{Idler}} \text{ mit } \lambda_{Signal} < \lambda_{Idler}$$

nur dann effektiv generiert, wenn für den Prozess die Impulserhaltung  $\vec{k}_{Pump} = \vec{k}_{Signal} + \vec{k}_{Idler}$  gilt. Dies wird durch eine Rotation der Kristalle in der horizontalen Ebene mit Schrittmotoren erreicht. Der Puls  $\lambda_{Idler}$  ist senkrecht zu  $\lambda_{Pump}$  polarisiert.

Um in der Wellenlänge durchstimmbare IR-Pulse zu generieren, werden die Pulse eines Nd:YAG-Lasers (10 Hz, 7 ns Pulsdauer, 1064 nm) in einem Strahlteiler in zwei Pulse aufgeteilt. Ein Puls mit einem Drittel der Leistung wird in einem nichtlinearen Kristall frequenzverdoppelt (1064 nm  $\rightarrow$  532 nm). Durch DFM werden in den KTP-Kristallen aus den 532 nm je nach Kristallorientierung Wellenlängen von  $710 \text{ nm} < \lambda_{Signal} < 880 \text{ nm}$  und  $1350 \text{ nm} < \lambda_{Idler} < 2120 \text{ nm}$  erzeugt. Die Polarisation des  $OPO_{Idler}$ -Puls wird mit einer  $\lambda/2$ -Platte in die horizontale Richtung gedreht. Dieser Puls dient im OPA als Signal-Puls und wird mit dem verzögerten 1064 nm-Puls des Nd:YAG-Lasers in den KTA-Kristallen so zur Überlagerung gebracht, dass durch eine erneute Differenzfrequenzmischung gemäß

$$\frac{1}{\lambda_{Idler}^{OPA}} = \frac{1}{\lambda_{1064 \text{ nm}}} - \frac{1}{\lambda_{Idler}^{OPO}}$$

neue OPA-Idler-Pulse im mittleren IR-Bereich im Intervall von  $2136 \text{ nm} < \lambda_{Idler}^{OPA} < 5020 \text{ nm}$  erzeugt werden. Mit einem sich anschließenden Brewster-Fenster kann der Signal- oder Idler-Puls diskriminiert werden. Weiterhin besteht die Möglichkeit, beide Pulse passieren zu lassen und sie in einem zusätzlichen AgGaSe<sub>2</sub>-Kristall zu überlagern, sodass durch DFM Pulse im fernen IR-Wellenlängenbereich (hier 5.0... 16.0  $\mu\text{m}$  möglich) generiert werden können, wobei die OPA Signal- und Idler-Wellenlängen durch Filter von der fern-IR-Strahlung getrennt werden müssen (Si(< 10  $\mu\text{m}$ ), Ge(> 10  $\mu\text{m}$ )). Durch drehbare Polarisatoren in den zwei Strahlgängen nach dem Strahlteiler kann die Laserleistung reduziert werden.

Die Laserpulse gelangen durch KBr oder CaF<sub>2</sub>-Fenster in die Kammer, die jeweils entlang der Ionenfallenachse bzw. senkrecht zur Ionenfallen-TOF-Ebene montiert sind. Die wellenlängenabhängige Transmission dieser Fenster ist in Abbildung 2.13 dargestellt. Im von uns genutzten Wellenlängenintervall weist das Material eine sehr flache Transmissionscharakteristik auf. Es stehen zwei Lasersysteme zur Verfügung. Das erste System, im Weiteren „SingleOPO“ genannt, enthält im OPO-Bereich einen KTP-Kristall und wird durch einen Nd:YAG-Laser des Typs Spitlight 600 der Firma Innolas (max.

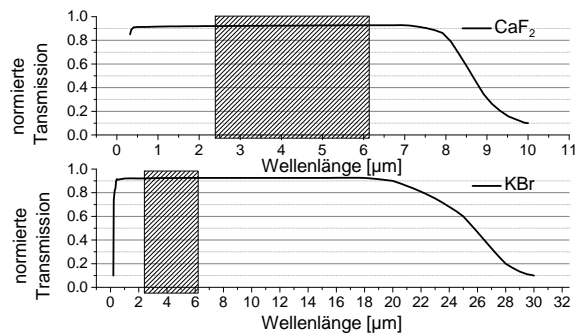


Abbildung 2.13: IR Transmission der Vakuumsfenster nach [www.ispoptics.com](http://www.ispoptics.com); Die Transmission ist im Messbereich (schraffierte Fläche) quasi konstant.



Pulsenergie 800 mJ - im Experiment auf 550 mJ reduziert) gepumpt. Im mittleren IR-Bereich können bei einer Bandbreite von etwa  $3,6 \text{ cm}^{-1}$  damit Pulsenergien bis maximal 12 mJ erreicht werden, wobei dies sehr stark von der gewählten Wellenlänge abhängt. Das zweite Lasersystem, im Weiteren als „DoubleOPO“ bezeichnet, verfügt im OPO über zwei sich synchron in jeweils entgegengesetzte Richtung drehende KTP-Kristalle und wird durch einen Nd:YAG-Laser des Typs PowerLite DLS 8000 der Firma Continuum (max. Pulsenergie 1050 mJ - im Experiment auf 580 mJ reduziert) gepumpt. Im mittleren IR-Bereich können bei einer Bandbreite von  $1,3 \text{ cm}^{-1}$  Pulse mit einer maximalen Pulsenergie von 35 mJ generiert werden. Nach Nutzung des  $\text{AgGaSe}_2$ -Kristalls werden bei einer Bandbreite von  $1,8 \text{ cm}^{-1}$  noch Pulsenergien bis 4 mJ erreicht. Um beim Wechsel des Wellenlängen-Messbereichs den Aufwand der Laserspiegel-Justage gering zu halten, nutzten wir für den mittleren IR-Bereich grundsätzlich den SingleOPO und für den fernen IR-Bereich den DoubleOPO mit  $\text{AgGaSe}_2$ -Kristall. In Abbildung 2.14 ist die in unseren Experimenten aufgezeichnete Pulsenergie in Abhängigkeit der Wellenlänge (bzw. der Wellenzahl) dargestellt. Diese Pulsenergien wurden jedoch nach Austritt des Lasers aus der Vakuumapparatur, also nach passieren eines weiteren Fensters nach der Ionen-Laser-Wechselwirkungszone, gemessen und sind demzufolge durch Reflexions- und Transmissionsverluste des Fensters verringert. Weiterhin entspricht die Darstellung dem Spezialfall einer bestimmten Kristall-Ensemble-Orientierung, die daraufhin optimiert wurde im Bereich um  $5 \mu\text{m}$  die maximalen Pulsenergien zu erzielen. Die Laserwellenlängenkalibration erfolgt durch das Aufzeichnen der rovibronischen Linien von  $\text{CH}_4$  mit einer photoakustischen Zelle, anschließendem Vergleich mit Messdatendaten eines geeichten FT-IR-Spektrometers und Interpolation auf das von uns genutzten Wellenlängenintervall sowie dem ergänzenden Einsatz eines Spektrometers.

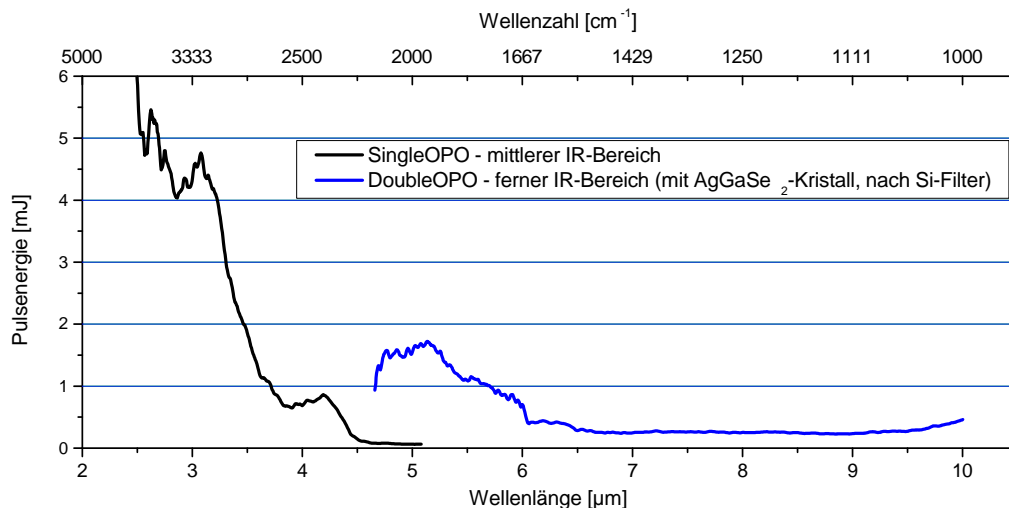


Abbildung 2.14: Die Abbildung veranschaulicht die Abhängigkeit der Laserpulsenergie von der Wellenlänge sowohl für den Single-OPO (schwarze Linie) als auch für den Double-OPO mit Erweiterungskristall (blaue Linie).

## Kapitel 3

# Massenspektrometrische Analysen

Alle Interpretationen zur Stöchiometrie der Teilchen basieren auf der Annahme, dass in diesen Experimenten grundsätzlich nur einfach geladene Ionen auftreten, sodass sich die Masse der Teilchen direkt aus dem Massenspektrum des Quadrupol-Massenfilters ablesen lässt. Diese Annahme begründet sich einerseits daraus, dass bislang bei keinem unserer Experimente mit der Magnetron-Sputterquelle Signale auftraten, die als vielfach geladene Ionen gedeutet hätten werden müssen. Dies trifft insbesondere auch auf die Arbeiten mit homonuklearen Metallclustern zu, die ein sehr leicht zu deutendes Massenspektrum liefern. Das Auflösungsvermögen des Massenspektrometers wäre hinreichend um „halbe“ Massen, wenigstens als inhomogene Verbreiterung eines Signalpeaks, darstellen zu können. Andererseits ist die Wahrscheinlichkeit der Aufnahme eines Elektrons durch ein Anion ohnehin gering. Da die untersuchten Cluster maximal 13 Atome aufweisen und in ihrer Zusammensetzung meist von Kohlenstoff dominiert sind, ist der Einfluss des Massendefektes hier noch gering genug, als dass er nicht in die Deutung einbezogen werden muss und im Rahmen des Auflösungsvermögens von  $m/\Delta m = 400$  (mit  $\Delta m$  als FWHM) auch nicht kann.

### 3.1 Reaktives Sputtern mit Stickstoff auf Graphit

Beim DC-Sputtern mit Argon weist Graphit im Vergleich zu diversen Metallen (Aluminium, Silber, Gold) eine mäßige Sputtereffizienz auf [82]. Dies betrifft die Ionenausbeute als auch die gesamte Erosionsrate. Das Zusetzen von Stickstoff zum Sputtergas, wie auch der alleinige Einsatz von  $N_2$  als Sputtergas, führen bei Einstellung des optimalen Gasflusses zu einem Anstieg des Ionenstroms um mehr als eine Größenordnung. Der nichtlineare Zusammenhang zwischen diesem experimentellen Parameter und der Ionenausbeute wurde versucht mit dem *Berg*-Modell in Kapitel 2.1.2 zu beschreiben. Grundsätzlich konnten dabei Hystereseeffekte beobachtet werden. Dies meint die Abhängigkeit des Ionenstroms von der zeitlichen Entwicklung des Gasflusses. Das direkte Einstellen eines Gasflusses führte nicht unbedingt zum gleichen Ionenstrom wie beim Annähern an diesen Werte von größeren oder kleineren Flüssen kommend. Zu den größeren Abweichungen zum *Berg*-Modell gehört, dass das eingelassene „reaktive Gas“ (hier also  $N_2$ ) nicht mit Graphit reagiert, sondern erst durch die Dissoziation/Ionisation im Plasma reaktiv wird. Über die Dissoziationsraten des

Stickstoffs im Plasma wird hier keine Vermutung geäußert.

### 3.1.1 Analyse des Massenspektrums

Das Sputtern mit Stickstoff auf Graphit generiert ein breites Spektrum an anionischen Partikeln. In Abbildung 3.1 ist ein typisches Massenspektrum gezeigt, wie es sich durch einen Gaszufluss von sechs sccm Argon und einen sccm Stickstoff in die Reaktionszone des Sputterkopfes und zwei sccm Helium als Aggregationsgas in den einhüllenden Zylinder entsteht. Das größte Signal bei Masse 26 ist dem Cyanid-Anion( $CN^-$ ) zuzuordnen und ist aufgrund der Detektorsättigung verbreitert, wodurch das weniger intensive Signal der Masse 24 ( $C_2^-$ ) nicht zu separieren ist. Alle weiteren Peaks lassen sich spektrometrisch trennen. Alle größeren Signale weisen eine gerade Massenzahl auf, sodass man jedem dieser Peaks eine Zusammensetzung der Art

$$m(C_xN_y^-) = x \cdot m_C + y \cdot m_N + m_e \text{ mit } x, y \in \mathbb{N}$$

zuordnen kann, wobei die Masse des Elektrons  $m_e$  vernachlässigbar ist. Da sieben Kohlenstoffatome die gleiche Masse aufweisen wie sechs Stickstoffatome ist eine Überlagerung verschiedener Signale ab der Masse von 84 u möglich. Abbildung 3.2 zeigt eine Matrix, in

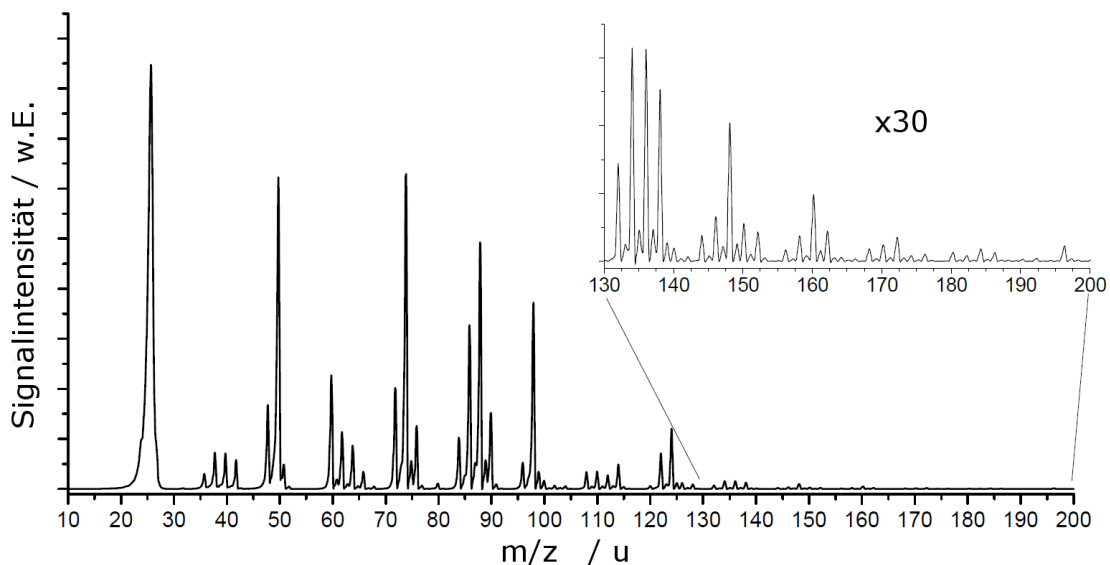


Abbildung 3.1: Massenspektrum nach einem reaktiven Sputterprozess eines Argon-Stickstoff-Gasgemisches mit Graphit. Die Peaks ab 130 amu sind zusätzlich vergrößert dargestellt.

der alle möglichen Massenkombinationen aus Kohlenstoff- und Stickstoffatomen aufgeführt sind, wobei in der Horizontalen die Anzahl der Stickstoffatome, in vertikaler Richtung die Anzahl an Kohlenstoffatome und in den Feldern die sich ergebende Masse in atomaren Einheiten eingetragen sind. Entsprechend der neben stehenden Grauskala sind die tatsächlich auftretenden Signale gemäß ihrer Intensität eingetragen. Im Fall einer zweideutigen Zuordnung sind beide Möglichkeiten eingetragen. Die bläulich markierten Felder kennzeichnen

lediglich die Felddiagonale, also Kompositionen mit der gleichen Anzahl an Kohlenstoff- wie Stickstoffatomen. In der Betrachtung des Schemas fällt auf, dass es zwar einige wenige Peaks schwacher bis mittlerer Intensität gibt, die einen Cluster mit einem Überschuss an Stickstoff repräsentieren, die Mehrzahl der eindeutig zuordenbaren Peaks, insbesondere die hoher Intensität, weisen einen Überschuss an Kohlenstoff im Vergleich zum Stickstoff auf. Weiterhin wurden zwar schon größere Stickstoffcluster wie  $N_8$  theoretisch als stabil vorhergesagt [83], und im Experiment konnte bislang das Anion  $N_3^-$ , der neutrale Cluster  $N_4$  [84] und das Kation  $N_5^+$  [85] nachgewiesen werden, jedoch gelten diese Systeme als hoch energetisch und metastabil. Aus diesem Befund und der Extrapolation der eindeutig identifizierbaren Cluster ergibt sich die Hypothese:

**These 1** Auch bei größeren Clustern  $C_xN_y^-$  sind jene mit  $x > y$  stabiler und im Sputterprozess mit wesentlich höherer Wahrscheinlichkeit erzeugt worden. Daher lässt sich jedem Massenpeak eine eindeutige Stöchiometrie zuweisen.

C \ N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0	0	14	28	42	56	70	84	98	112	126	140	154	168
1	12	26	40	54	68	82	96	110	124	138	152	166	180
2	24	38	52	66	80	94	108	122	136	150	164	178	192
3	36	50	64	78	92	106	120	134	148	162	176	190	204
4	48	62	76	90	104	118	132	146	160	174	188	202	216
5	60	74	88	102	116	130	144	158	172	186	200	214	228
6	72	86	100	114	128	142	156	170	184	198	212	226	240
7	84	98	112	126	140	154	168	182	196	210	224	238	252
8	96	110	124	138	152	166	180	194	208	222	236	250	264
9	108	122	136	150	164	178	192	206	220	234	248	262	276
10	120	134	148	162	176	190	204	218	232	246	260	274	288
11	132	146	160	174	188	202	216	230	244	258	272	286	300
12	144	158	172	186	200	214	228	242	256	270	284	298	312
13	156	170	184	198	212	226	240	254	268	282	296	310	324
14	168	182	196	210	224	238	252	266	280	294	308	322	336
15	180	194	208	222	236	250	264	278	292	306	320	334	348
16	192	206	220	234	248	262	276	290	304	318	332	346	360

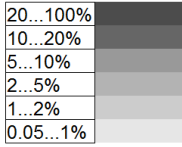


Abbildung 3.2: Auftragung von Molekülmassen (in u, auf ganze Zahlen abgerundet) wie sie sich aus der Zahl der Kohlenstoffatome (Vertikale) und Stickstoffatomen (Horizontale) ergeben. Die Grauschattierung entspricht der Intensität der tatsächlich gemessenen Peaks, wobei 100% dem Sättigungsniveau des Detektors entspricht. Blau unterlegte Felder entsprechen der Matrixdiagonalen.

Da sowohl das verwendete Graphit als auch die Gase in ihrer natürlichen Isotopenzusammensetzung vorliegen, treten zusätzlich zu den großen Signalen jeweils um 1 amu zu höheren Massen versetzte kleinere Signalpeaks auf. Die Überschneidung zwischen verschiedenen Clustern aufgrund ihrer Isotopenmassenverteilung ist jedoch gering. So beträgt die Intensität eines mit zwei  $^{13}\text{C}$  versetzten Kohlenstoffclusters  $^{13}\text{C}_2\text{C}_{10}^-$  ( $m=146$  u) nur noch 0,64% des Clusters, der sich ausschließlich aus  $^{12}\text{C}$  zusammensetzte ( $^{12}\text{C}_{12}$ ,  $m=144$  u). Im hier gemessenen Massenspektrum beträgt die Intensität des Peaks bei Masse  $m = 144$  u nur die Hälfte der Intensität des Peaks bei  $m = 146$  u ( $\text{C}_{11}\text{N}^-$ ). Zusammen mit der knappen Isotopenbetrachtung lässt sich sagen, ohne einen großen Fehler zu machen, dass der  $^{13}\text{C}_2\text{C}_{10}^-$ -Cluster nur 0,32% des Signals ausmacht, dass bei  $m = 146$  u als  $\text{C}_{11}\text{N}^-$  angenommen wird.

### 3.1.2 Fragmentationsspektren von $C_xN^-$

Um die genannte Hypothese über die Stöchiometrie der Cluster prüfen und erste Schlüsse über deren Struktur ziehen zu können, wurden an einigen  $C_xN_y^-$ -Clustern Fragmentationsstudien durchgeführt. Gemäß der Erläuterung in Kapitel 2.2.1 wurden die Cluster in der Ionenfalle mit Argonatomen zur Kollision gebracht, was zu einer charakteristischen Dekomposition der Cluster führte. In Abbildung 3.3 sind die CID-Spektren der nach These 1 einfach nitrierten Kohlenstoffionen dargestellt. In Tabelle 3.1 sind die Fragmente, unabhängig von ihrer Intensität aufgeführt. Hierbei sind in der Vertikalen die zu untersuchenden Cluster aufgelistet, in der Horizontalen alle auftretenden Fragmente, wobei auch hier alle Zuordnungen  $m < 84u$  eindeutig sind. Es lassen sich folgende Schlussfolgerungen zie-

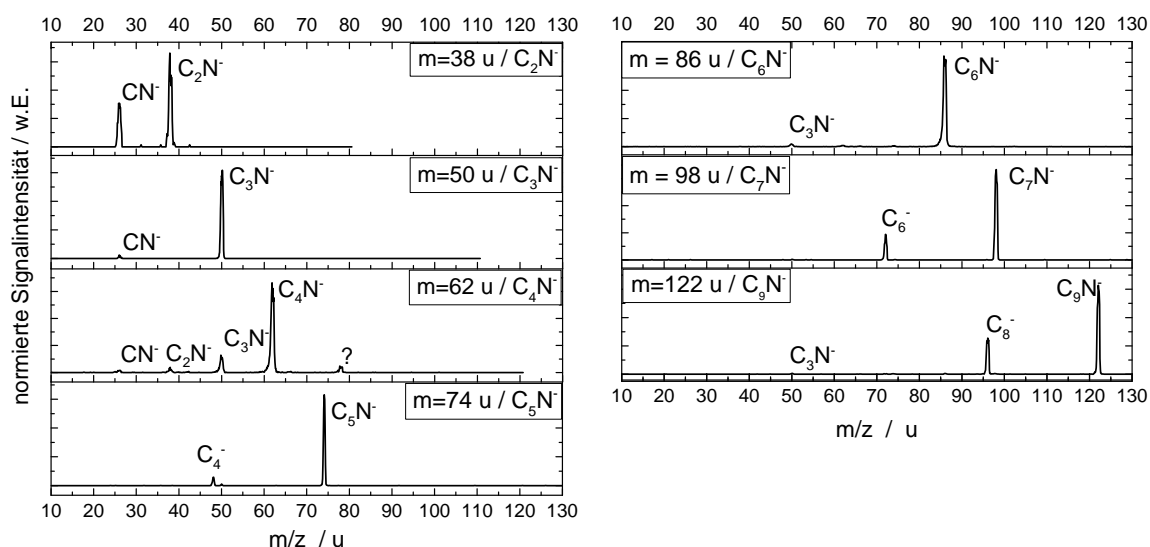


Abbildung 3.3: Fragmentations-Massenspektren (CID-Spektren) von Clustern, die potentiell der Stöchiometrie der einfach nitrierten Kohlenstoffcluster zuzuordnen sind. Die Ionen zerfallen nie vollständig und treten immer als größtes Signal im CID-Spektrum auf. Einige Fragmente sind gekennzeichnet und interpretiert.

hen. Für alle Cluster sind die meisten Fragmente direkt kompatibel mit der angenommenen Stöchiometrie, insofern, als sie sich intuitiv als Komponenten der Mutterionen auffassen lassen. Ungewöhnlich ist jedoch das Produkt von  $C_4N^-$  mit der Masse 78 u ( $C_3N_3^-$ ), dass sogar schwerer als das Mutterion ist. Mit jeweils 3 Fragmenten weisen  $C_4N^-$  und  $C_6N^-$  ohnehin mehr Fragmente auf, als die anderen hier gelisteten Systeme, die ein bis zwei Fragmente aufweisen. Schon im Massenspektrum, Abbildung 3.1 sind die Intensitäten der Cluster mit gerader Anzahl an C-Atomen geringer relativ zu den benachbarten Clustern mit einer ungeraden Anzahl an C-Atomen. Diese Beobachtung stimmt überein mit Experimenten von Wang et al. [86], wobei die Cluster hier wahlweise durch eine Bogenentladung an Graphit in einer Stickstoffatmosphäre, durch Laserverdampfung von KCN-getränktem Graphit oder Laserverdampfung an  $K_3(Fe(CN)_6)$  erzeugt wurden. Im zuletzt genannten Fall konnten

sogar die Cluster mit gerader Anzahl an Kohlenstoffatomen nicht nachgewiesen werden. Da die Cluster und deren Fragmente einige hundert Millisekunden in der Ionenfalle verbleiben, ist die Aggregation von Fragmenten nicht ausgeschlossen. Bei den beobachteten Fragmenten von  $C_{2x}N^-$  verbleibt die elektrische Ladung an Clustern, die Stickstoff enthalten. Umgekehrt verhält es sich mit den  $C_{2x+1}N^-$ -Systemen, bei denen sich mit Ausnahme von  $C_3N^-$  die Fragmentation durch Abspaltung des neutralen Cyanoradikals  $CN$  und Verbleib der Ladung am Kohlenstoffcluster darstellt. An einigen der hier untersuchten Cluster

Tabelle 3.1: Fragmente der Mononitrierten Kohlenstoff-Cluster: X sind die für die Cluster aus den Massenspektren in Abbildung 3.3 (vertikal) nachgewiesenen Fragmente (horizontal)

	26 $CN^-$	38 $C_2N^-$	48 $C_4^-$	50 $C_3N^-$	62 $C_4N^-$	72 $C_6^-$	74 $C_5N^-$	78 $C_3N_3^-$	86 $C_6N^-$	96 $C_8^-$	98 $C_7N^-$	122 $C_9N^-$
38/ $C_2N^-$	X	X										
50/ $C_3N^-$	X			X								
62/ $C_4N^-$	X	X		X	X			X				
74/ $C_5N^-$			X	X			X					
86/ $C_6N^-$				X	X		X		X			
98/ $C_7N^-$						X					X	
122/ $C_9N^-$				X						X		X

(bzw. Cluster der gleichen Stöchiometrie) wurden auch durch Tang et al. [87] CID-Studien durchgeführt. Die Teilchen wurden durch Laserverdampfung von  $K_3(Fe(CN)_6)$  erzeugt, anschließend massenselektiert und durch die Kollision mit einem senkrecht zur eigenen Trajektorie ausgerichteten Molekularstrahl ( $N_2$ ) zur Fragmentation gebracht. Für  $C_3N^-$  wird ebenfalls  $CN^-$  als einziges Fragment identifiziert. Für  $C_5N^-$  wird neben  $C_3N^-$  und  $CN^-$  als drittes Fragment mit einem Anteil von 10%  $C_3^-$  detektiert. Dies stellt einen Unterschied zum CID-Spektrum in dieser Arbeit dar, wo  $C_4^-$  als Fragment nachgewiesen wurde. Dieser Unterschied setzt sich systematisch fort. Für  $C_7N^-$  werden bei Tang et. al.  $C_5N^-$ ,  $C_5^-$ ,  $C_3N^-$ ,  $C_3^-$  und  $CN^-$ - Fragmente gefunden. In dieser Arbeit wird nur  $C_6^-$  nachgewiesen. Unter den Bedingungen der dieser Arbeit zu Grunde liegenden Experimente fragmentierte  $C_9N^-$  nur in  $C_8^-$  und  $C_3N^-$ , während dieses Ion bei Tang et al. in die 6 Fragmente  $C_7N^-$ ,  $C_5N^-$ ,  $C_5^-$ ,  $C_3N^-$ ,  $C_3^-$  und  $CN^-$  zerfällt. In ihrer Publikation wird angegeben, dass die kinetische Energie der Ionen vor der Fragmentation auf Werte zwischen 50 und 200 eV eingestellt wurde. Dies ist eine Größenordnung mehr als in unseren Experimenten und wird hier als Hauptgrund für die Unterschiede im Fragmentationsverhalten der Ionen angesehen. Grundsätzlich besteht auch die Möglichkeit, dass aufgrund der unterschiedlichen Erzeugungstechniken für die Cluster unterschiedliche Isomere vorliegen könnten. In diesem Experiment liegt allerdings das gleiche alternierende Intensitätsmuster im primären Massenspektrum zwischen den  $C_{2x+1}N^-$  und  $C_{2x}N^-$  vor, wie es auch in dieser und anderer Arbeiten beobachtet wurde. Auch wenn dies kein hinreichendes Kriterium ist, so spricht es eher für Ähnlichkeiten in den studieren Systemen zwischen den verschiedenen Experimenten.

Mit diesen Befunden wird These 1 bestätigt und eine neue These entwickelt:

**These 2** Die Cluster  $C_{2x}N^-$  und  $C_{2x+1}N^-$  sind jeweils untereinander in ihrer elektroni-

schen Struktur ähnlich. Zwischen diesen zwei Klassen besteht jedoch ein charakteristischer Unterschied.

### 3.1.3 Fragmentationsspektren von $C_xN_3^-$

In Abbildung 3.4 sind die CID-Spektren einiger Cluster aufgeführt, deren Massen gemäß These 1 mit den dreifach nitrierten Kohlenstoffclusteranionen zu identifizieren wäre und entsprechend gekennzeichnet sind. Die Auflistung der nachgewiesenen Fragmente findet sich in Tabelle 3.2, die analog zu Tabelle 3.1 aufgebaut ist. Im Prinzip besteht für die Systeme mit  $m \geq 126$  u eine zweideutige Zuordnungsmöglichkeit:

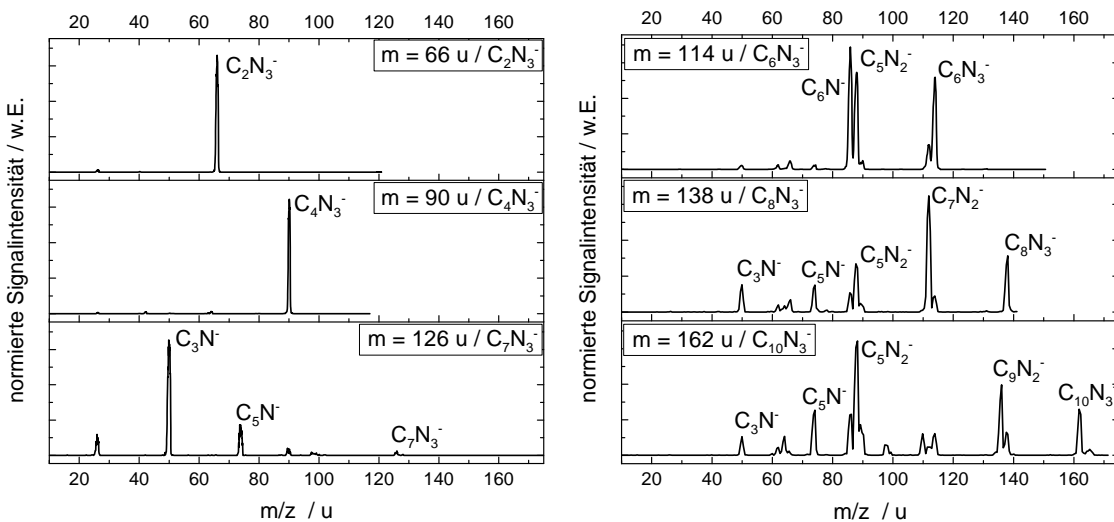
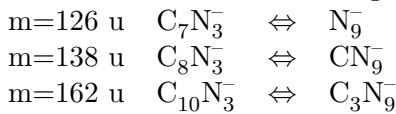


Abbildung 3.4: CID-Spektren von Clustern, die potentiell der Stöchiometrie der dreifach nitrierten Kohlenstoffcluster zuzuordnen sind. Die intensivsten Peaks sind markiert und gemäß der plausibelsten Fragmentzusammensetzung interpretiert.

Während die noch eindeutig interpretierbaren Systeme  $C_2N_3^-$  und  $C_4N_3^-$  kaum fragmentieren, zerfällt das System  $m = 126$  u praktisch vollständig in die Cluster  $CN^-$ ,  $C_3N^-$  und  $C_5N^-$ , die im vorherigen Kapitel bereits als relativ stabile Systeme identifiziert wurden. Im Quellenmassenspektrum finden sich Signale, die dem Cluster  $C_3N_3^-$  ( $m = 78$  u) zuzuordnen wäre, gar nicht, während das Signal für den Cluster  $C_5N_3^-$  ( $m = 102$  u) sehr schwach ist. Es ist davon auszugehen, dass es sich bei diesen Systemen um instabile Konfigurationen handelt. Die Cluster mit den Massen 114 u, 138 u und 162 u weisen sehr ähnliche CID-Signaturen auf. Diese drei Ionen weisen, bei veränderlichen Intensitäten, 9 gleiche Fragmente auf. Alle Fragmente, die bei  $m = 114$  u auftreten, finden sich auch bei den zwei Größeren. Für diese Clustern wird dann das CID-Spektrum hauptsächlich noch um einige Peaks (i.a. mit

Tabelle 3.2: Fragmente der dreifach-nitrierten Kohlenstoff-Cluster

	26 CN <sup>-</sup>	40 CN <sub>2</sub> <sup>-</sup>	42 N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	50 C <sub>3</sub> N <sup>-</sup>	62 C <sub>4</sub> N <sup>-</sup>	64 C <sub>3</sub> N <sub>2</sub> <sup>-</sup>	66 C <sub>2</sub> N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	74 C <sub>5</sub> N <sup>-</sup>	86 C <sub>6</sub> N <sup>-</sup>	88 C <sub>5</sub> N <sub>2</sub> <sup>-</sup>
66/ C <sub>2</sub> N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	X	X					X			
90/ C <sub>4</sub> N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	X		X			X				
114/ C <sub>6</sub> N <sub>3</sub> <sup>-</sup>				X	X		X	X	X	X
126/ C <sub>7</sub> N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	X			X				X		
138/ C <sub>8</sub> N <sub>3</sub> <sup>-</sup>				X	X	X	X	X	X	X
162/ C <sub>10</sub> N <sub>3</sub> <sup>-</sup>				X	X	X	X	X	X	X
	90 C <sub>4</sub> N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	98 C <sub>7</sub> N <sup>-</sup>	110 C <sub>8</sub> N <sup>-</sup>	112 C <sub>7</sub> N <sub>2</sub> <sup>-</sup>	114 C <sub>6</sub> N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	126 C <sub>7</sub> N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	136 C <sub>9</sub> N <sub>2</sub> <sup>-</sup>	138 C <sub>8</sub> N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	162 C <sub>10</sub> N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	166 C <sub>8</sub> N <sub>5</sub> <sup>-</sup>
66/ C <sub>2</sub> N <sub>3</sub> <sup>-</sup>										
90/ C <sub>4</sub> N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	X									
114/ C <sub>6</sub> N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	X			X	X					
126/ C <sub>7</sub> N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	X	X				X				
138/ C <sub>8</sub> N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	X			X	X			X		
162/ C <sub>10</sub> N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	X	X	X	X	X		X	X	X	X

größeren Massen) erweitert.

Alle Cluster, größer als C<sub>4</sub>N<sub>3</sub><sup>-</sup> fragmentieren in diesem Experiment relativ zu den C<sub>x</sub>N<sup>-</sup> stark. In den CID-Experimenten von Tang et. al. [87] wird eine Fragmentation von C<sub>4</sub>N<sub>3</sub><sup>-</sup> zu 73% in CN<sup>-</sup>, zu 5% in C<sub>2</sub>N<sup>-</sup> und zu je 11% in C<sub>3</sub>N<sup>-</sup> und C<sub>3</sub>N<sub>2</sub><sup>-</sup> beobachtet. Für C<sub>6</sub>N<sub>3</sub><sup>-</sup> werden bei Tang et al. die Fragmenten C<sub>3</sub>N<sub>2</sub><sup>-</sup>, C<sub>3</sub>N<sup>-</sup> und CN<sup>-</sup> nachgewiesen, während die hier intensiven Fragmente C<sub>5</sub>N<sub>2</sub><sup>-</sup> und C<sub>6</sub>N<sup>-</sup> nicht beobachtet werden. Die Unterschiede werden hier, wie auch bei C<sub>x</sub>N<sup>-</sup>, auf die deutlich höheren Kollisionsenergien (> 50eV) in den Messungen von Tang et. al. zurückgeführt.

Alle CID-Signaturen sind mit einer Stöchiometrie, die einen Kohlenstoffüberschuss voraussetzt, verträglich. Die eindeutig als kohlenstoffhaltig zu identifizierenden Fragmente der Masse 126 u (CN<sup>-</sup>, C<sub>3</sub>N<sup>-</sup>, C<sub>5</sub>N<sup>-</sup>) erlauben es, die Möglichkeit, es könne sich um N<sub>9</sub><sup>-</sup> handeln, streng auszuschließen. Der Cluster der Masse m = 114 u ist von vornherein als C<sub>6</sub>N<sub>3</sub><sup>-</sup> identifiziert. Dass unter den experimentellen Bedingungen durch Aggregation Cluster unerwarteter Zusammensetzung generiert werden können, zeigten schon Beobachtungen im vorherigen Kapitel und auch hier lässt sich, zwar mit geringer Intensität, im Fall des CID-Spektrums vom Cluster der Masse m = 162 u die Masse m = 166 u nachweisen, die ebenfalls auf einen derartigen Effekt zurückzuführen ist. Dennoch ist aufgrund der starken Ähnlichkeit der CID-Spektren die Extrapolation von C<sub>6</sub>N<sub>3</sub><sup>-</sup> auf die größeren Massen die fundiertere Annahme. Aus all den Befunden leitet sich die dritte These ab:

**These 3** Die Cluster der Zusammensetzung C<sub>2x+1</sub>N<sub>3</sub><sup>-</sup> sind weniger stabil als die Cluster mit 3 Stickstoffatomen und einer geraden Anzahl an Kohlenstoffatomen C<sub>2x</sub>N<sub>3</sub><sup>-</sup>. Weiterhin gilt:



- $m=138$  u entspricht  $C_8N_3^-$
- $m=162$  u entspricht  $C_{10}N_3^-$
- $C_6N_3^-$ ,  $C_8N_3^-$ ,  $C_{10}N_3^-$  sind in ihrer elektronischen Struktur ähnlich
- $C_4N_3^-$  hat eine kompakte Struktur

### 3.2 Reaktives Sputtern mit Wasserstoff

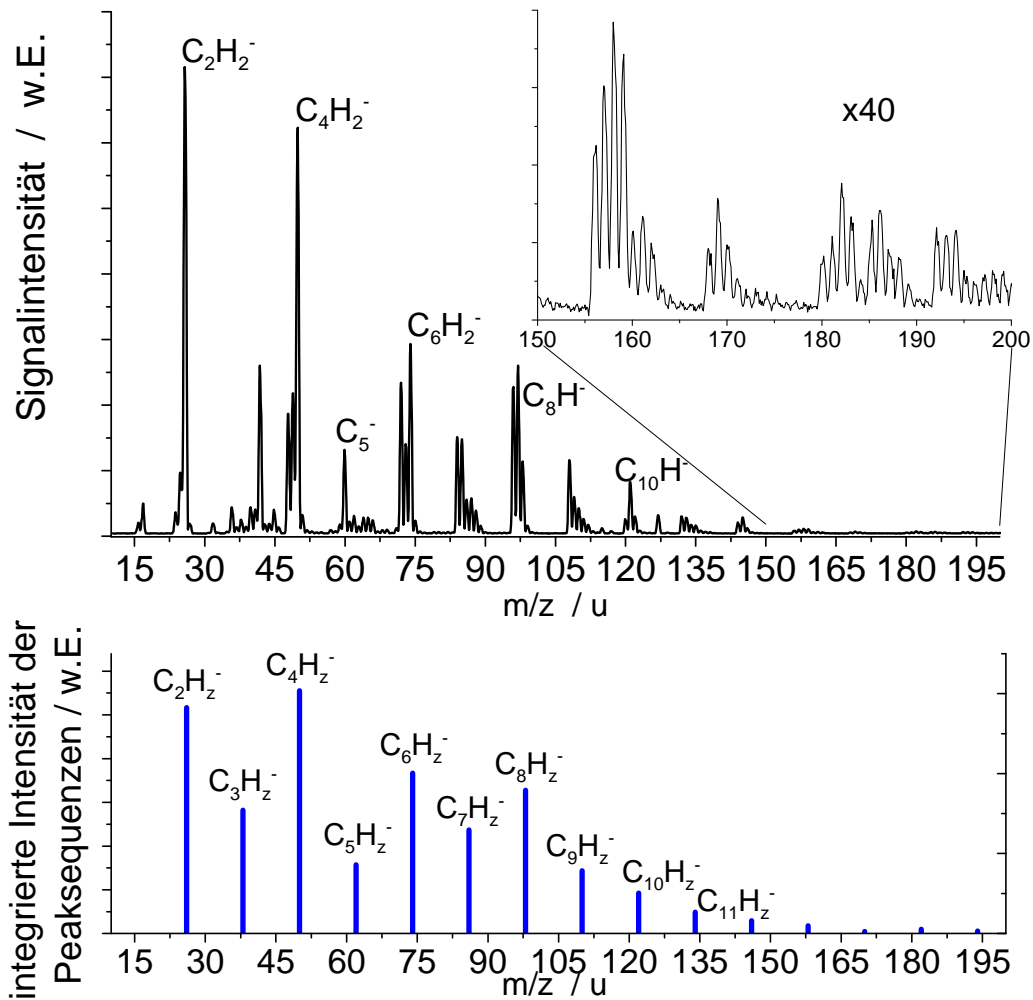


Abbildung 3.5: oben: Quadrupol-Massenspektrum nach reaktivem Sputtern mit Argon, Helium und Wasserstoff; unten: integrierte Signalintensitäten der Sequenzintervalle (blaue Balken), jeweils integriert von  $m(C_x^-) \leq m(C_xH_z^-) < m(C_{x+1}^-)$

Im Zuge der Studien wurde getestet, inwiefern durch die Magnetron-Sputterquelle anionische Kohlenwasserstoffe erzeugt werden können. Die Leistung der Sputterquelle und das Gasgemisch wurde auf eine maximale Intensität möglichst großer monohydrierter Cluster hin optimiert. Das Resultat eines reaktiven Sputterprozesses unter Einsatz von 4 sccm Argon, 20 sccm Helium und 10 sccm Wasserstoff bei einer Leistung von 30 W ist als Massenspektrum in Abbildung 3.5 dargestellt. Es zeigt sich eine große Vielfalt an Signalpeaks, wobei benachbarte Peaks einen Abstand von 1 u haben. Diese Signalpeaks lassen sich naheliegenderweise aus einer Anzahl  $x$  an Kohlenstoffatomen und einer Anzahl  $z$  an Wasserstoffatomen deuten, so dass gilt:

$$m(C_xH_z^-) = x \cdot m_C + z \cdot m_H + m_e \text{ mit } x, z \in \mathbb{N}$$

wobei die Elektronenmasse  $m_e$  vernachlässigbar ist ( $m_e/m_C \approx 5 \cdot 10^{-5}$ ). Erst wenn die Anzahl der Wasserstoffatome die Zahl 11 übersteigt, lassen sich einem Massenpeak verschiedene Stöchiometrien zuordnen. In Abbildung 3.6 sind analog zu Abbildung 3.2 die im Massenspektrum vorgefundenen Signale gemäß ihrer Zusammensetzung nach Anzahl der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome und nach ihrer relativen Intensität, in Grauschattierungen dargestellt, angeordnet. Das Massenspektrum ist in Sequenzen, dicht aufeinander

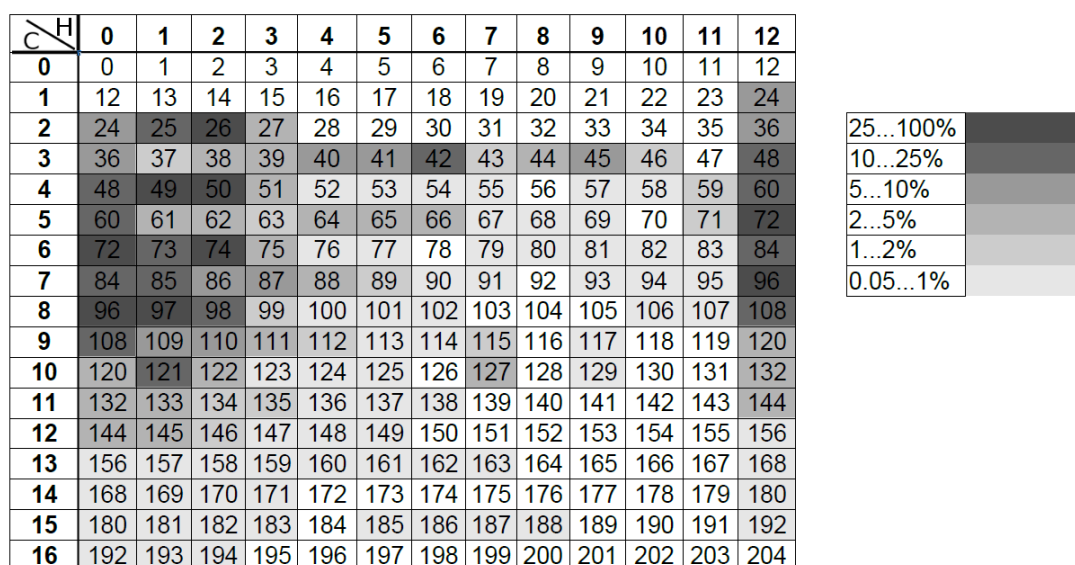


Abbildung 3.6: Auftragung von Molekülmassen (in amu, auf ganze Zahlen abgerundet) wie sie sich aus der Zahl der Kohlenstoffatome (Ordinate) und Wasserstoffatomen (Abszisse) ergeben. Die Grauschattierung entspricht der Intensität der tatsächlich gemessenen Peaks, wobei 100% dem Sättigungsniveau des Detektors entspricht.

folgender Peaks, gefolgt von quasi freien Intervallen, strukturiert. Die jeweils kleinsten Massen der Peaksequenzen sind 24 u, 36 u, 48 u 60 u, 72 u, 84 u, ... - also jeweils Vielfache von 12 u. Hieraus wird folgender Schluss gezogen:

**These 4** Die Signale, die in ihrer Masse Vielfachen von 12 entsprechen, werden anionischen Kohlenstoffclustern  $C_x^-$  zugeordnet. Jeweils um  $z \cdot 1$  u größere Massen werden mit der

*Stöchiometrie  $C_xH_z^-$  assoziiert.*

Die Peaksequenzen alternieren zwischen schmalen Verteilungen (das meint die maximale Anzahl von Wasserstoffatomen am C-Cluster) mit einer jeweils höheren Intensität der einzelnen Peaks und einer breiteren Peakverteilung mit einer geringeren Signalintensität der einzelnen Peaks. Auch die integrierten Intensitäten der einzelnen Sequenzen, wie sie als blaue Balken in Abbildung 3.5 dargestellt sind, geben diesen Trend wieder. Für Cluster mit einer geraden Anzahl an Kohlenstoffatomen ( $C_{2x}H_z^-$ ) zeigt sich, dass abgesehen von  $C_6H^-$  ( $m = 71$  u) die Intensitäten der monohydrierten Cluster größer sind als die Intensitäten der reinen Kohlenstoffcluster. Abgesehen von  $C_8H_2^-$  gilt dies auch für die doppelt hydrierten Kohlenstoffcluster. Betrachtet man die Signale von Clustern mit einer ungeraden Anzahl an Kohlenstoffatomen ( $C_{2x+1}H_z^-$ ) sind die Intensitäten für die kleinen Systeme ( $x \leq 5$ ) allgemein eher gering. Lediglich das Signal der Masse 42 ist relativ groß. Da es dem sonstigen Schema widerspricht, ist anzunehmen, dass es sich womöglich aus Restgasen zusammensetzt und Ionen wie  $N_3^-$  oder  $CNO^-$  entspricht. Für alle diese Sequenzen bis einschließlich  $C_{11}H_z^-$  ist jeweils die Intensität des reinen Kohlenstoffclusters am größten. Tendenziell nehmen die Signalstärken mit zunehmender Anzahl an Wasserstoffatomen ab, sodass Cluster mit mehr als 6 bis 7 Wasserstoffatomen kaum noch nachweisbar sind.

### 3.2.1 Einfluss der Isotopenverteilung

Die natürliche Isotopenverteilung der Nuklide hat zur Folge, dass z.B. im Falle des Kohlenstoffclusters  $C_{11}^-$  ein mit einem  $^{13}C$  versehenes Nuklid bereits mit einer Wahrscheinlichkeit von 11,9% vorkommt. Der Massenpeak bei  $m = 133$  u setzt sich also zu etwa 88% aus dem Cluster  $^{12}C_{11}H^-$  und zu etwa 12% aus dem Cluster  $^{13}C_1^{12}C_{10}H^-$  zusammen. Obwohl bei  $C_5^-$  ( $m = 60$  u) der mit einem  $^{13}C$ -Nuklid versetzte Cluster ( $m = 61$  u) nur mit einer Wahrscheinlichkeit von 5,4% vorkommt, wird dies Analysen am Cluster  $C_5H^-$  ( $m = 61$  u) stärker beeinflussen. Wie man im Spektrum in Abbildung 3.5 erkennt, ist die Intensität des Peaks bei  $m = 60$  u um den Faktor 7 größer als beim Peak  $m = 61$  u. Daher wird die Intensität des Peaks  $m = 61$  u zu  $5,4\% \cdot 7 = 37,8\%$  durch den mit einem  $^{13}C$  versetzten Kohlenstoffcluster dargestellt, während die restlichen 62,2%  $C_5H^-$  zuzuordnen sind. Da der  $^{13}C$ -Nuklid 5 verschiedene Positionen einnehmen kann, die in erster Näherung alle mit der gleichen Wahrscheinlichkeit besetzt sind, verteilen sich die 37,8% auf 5 Isotopomere. In Abhängigkeit der Symmetrieeigenschaften des Clusters können einige dieser Isotopomere zueinander identisch sein. So sind im Fall einer linearen Kette die erste und fünfte Position, sowie die zweite und vierte zueinander äquivalent. Ist die Besetzung jeder Position gleich wahrscheinlich, so tritt der Isotopomer mit einem  $^{13}C$  an einer der zwei äußeren Positionen mit einer Wahrscheinlichkeit von  $2/5$ , der Isotopomer mit einem  $^{13}C$  an Position zwei oder vier ebenfalls mit  $2/5$  und der Isotopomer mit dem  $^{13}C$  in der mittleren Position mit einer Wahrscheinlichkeit von  $1/5$  auf. Handelte es sich jedoch bei der Struktur um ein regelmäßiges Pentagon, so wären alle 5 Positionen zueinander äquivalent und man müsste nur ein Isotopomer berücksichtigen.

## Kapitel 4

# IR-PD Experimente an $C_xN^- \cdot (D_2)_m$

Innerhalb der letzten Jahre wurden unerwartet die Anionen  $C_3N^-$  [15] und  $C_5N^-$  [16] im interstellaren Medium durch radioastronomische Methoden detektiert und durch den Vergleich mit Laborexperimenten identifiziert. Die astrophysikalische Relevanz dieser Ionen rückte weiter in den Fokus, als durch die Cassini-Sonde in der oberen Atmosphäre des Saturnmondes Titan sehr schwere anionische Partikel ( $\approx 10000$  amu/ $q$ ) nachgewiesen wurden [88, 89]. Dieser Mond weist eine orangene Dunstcharakteristik auf und es wird untersucht, inwiefern diese Partikel die Aerosolbildung in der Titanatmosphäre beeinflussen. Aus den Ergebnissen der Gasphasenexperimenten von Ján Žabka et al. [20] wurde ein effizienter Mechanismus entwickelt, bei dem durch sukzessive Reaktionen von  $C_xN^-$  mit Cyanoacetylen ( $HC_3N$ ) mittels des Ionen-Dipol-Komplexe  $C_{2x+1}N^-(HC_3N)_y$  und  $C_{2x}N^-(HC_3N)_y$  immer größere Cluster des Typs  $C_xN^-$  gebildet werden. Die Autoren dieser Studie sehen in den Clustern bedeutende Konstituenten der anionischen Chemie der Titanatmosphäre. Zur Prüfung derartiger Thesen sowie für die radioastronomischen Identifikation dieser Ionen ist deren Struktur von entscheidender Bedeutung. Seit ihrer Entdeckung waren sie daher Gegenstand vieler experimenteller und theoretischer Untersuchungen und haben auch die Arbeiten in diesem Kapitel motiviert.

Bisher wurden elektronische und vibrationelle Absorptionsspektren von  $C_{2x+1}N^-$  hauptsächlich durch direkte Absorptionstechniken nach Einbettung der Ionen in feste Edelgasmatrizen durchgeführt [90–94]. Vorrangig wurde bislang der Cluster  $C_3N^-$  untersucht, der durch Dissoziation von Cyanoacetylen erzeugt wurde, wobei die Daten bezüglich der Zuordnung der IR-Absorptionen mit Unklarheiten behaftet waren [91, 92, 94]. Erst detailliertere Studien an  $C_3N^-$  in verschiedenen Edelgasmatrizen kombiniert mit aufwendigen Couple-Cluster-Rechnungen erlaubten eine zuverlässige Zuordnung der meisten gemessenen IR-Übergänge [93]. Das Anion  $C_5N^-$  wurde ebenfalls mittels Matrix-Isolations-Spektroskopie untersucht und durch Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen identifiziert [90]. Detaillierte experimentelle Untersuchungen an weiteren Ionen dieser Art sind rar. In Experimenten, die eigentlich auf die elektronischen Übergänge der  $C_{2x+1}N^-$  fokussiert waren, konnten Grutter et al. [94] auch einige IR-Übergänge von  $C_5N^-$ ,  $C_7N^-$  und  $C_9N^-$  nachweisen. Hoch

aufgelöste Photoelektronenspektren von  $C_3N^-$  und  $C_5N^-$  wurde von Yen et al. [95] mit der SEVI-Technik (*slow photoelectron velocity map imaging*) aufgezeichnet. Es wurden die Elektronenaffinitäten für  $C_3N^-$  ( $4,305 \pm 0,001 eV$ ) und  $C_5N^-$  ( $4,45 \pm 0,03 eV$ ), sowie die Vibrationsfrequenzen der entarteten cis ( $538 \text{ cm}^{-1}$ ) und trans ( $208 \text{ cm}^{-1}$ ) Biegeschwingungen für  $C_3N^-$  bestimmt.  $C_2N^-$ ,  $C_4N^-$ ,  $C_6N^-$  wurde von Garand et al. [96] mit der gleichen Technik untersucht und folgende Rückschlüsse auf den anionischen Ausgangszustand der untersuchten Spezies gemacht: Durch die Beobachtung von Übergängen in den Quartett-Zustand des Neutralteilchens und die geringe vibrationelle Aktivität bei der Photoionisation wurde für die  $C_{2x}N^-$  geschlossen, dass die untersuchten Systeme alle eine lineare Geometrien und  $^3\Sigma^-$  Grundzustände aufweisen.

In den Untersuchungen zu diesem Kapitel wurden IR-PD-Spektren zur Charakterisierung der Vibrationsübergänge von  $C_xN^-$ -Clustern ( $x = 3, \dots, 9, 11$ ) in der spektralen Region der  $C \equiv C$  und  $C \equiv N$  Streckschwingungen gemacht. Die Aktion-Spektren wurden durch Aufzeichnen des IR-photoinduzierten Verlusts von  $D_2$ -Botenmolekülen von  $C_xN^-(D_2)_m$ -Komplexen ( $m=1-3$ ) als Funktion der Photonenenergie gewonnen. Aufgrund der gegenüber bisherigen Veröffentlichung unterschiedlichen Erzeugungsmethode ist die Struktur der Cluster nicht von vornherein bekannt. Auch das eventuelle Auftreten verschiedener Isomere soll geprüft werden. Zwecks einer gründlichen Untersuchung wird daher jedem Cluster ein eigenes Unterkapitel gewidmet. Das experimentelle Spektrum wird erst phänomenologisch beschrieben und mit einem Set von simulierten IR-Spektren verschiedener Isomere verglichen. In diese Rechnungen wird (i.d.R.)  $D_2$  nicht mit einbezogen. Ob diese Vereinfachung gerechtfertigt ist, wird geprüft. Wenn es nicht explizit anders angegeben wird, wurden alle im Rahmen dieser Arbeit generierten Isomerstrukturen und harmonische IR-Spektren mit dem DFT-Funktional B3LYP und dem Basissatz aug-cc-pVTZ (kurz avtz) berechnet. Anschließend wurde ein empirischer, in Referenz [59] veröffentlichter Skalierungsfaktor (0,9687) zur Korrektur der harmonischen Frequenzen genutzt. Für einige gemessene Cluster sind IR-spektroskopische Daten aus Matrixisolationsexperimenten vorhanden, die den Vergleich zwischen Gasphase und Edelgasmatrix erlauben. Peter Botschwina et al. machte zu den Clustern des Typs  $C_{2x+1}N^-$  ( $x=1-6$ ) mit linearer Konfiguration Couple Cluster-Rechnungen (CCSD(T)) mit großen Basissätzen (vqz+) und berechnete neben anderen spektroskopischen Konstanten die Gleichgewichtsstruktur sowie harmonische ( $x=1-6$ ) und anharmonische ( $x=1-3$ ) Vibrationsfrequenzen [93,97]. Hierbei bedeutet vqz+, dass als Basissatz für alle Atome Dunning's korrelationskonsistente polarisierte Valenz-Quadrupel-Zeta Basis (cc-pVQZ) eingesetzt wurde und dieser für die äußeren Atome um diffuse s,p,d,f und g-Funktionen aus dem korrespondierenden erweiterten Basissatz (augmented-cc-pVQZ) erweitert wurden. Für Rechnungen an  $C_3N^-$  wurde der Basissatz aug-cc-pVQZ für alle Atome eingesetzt. Diese sehr exakte Methode erlaubt für den Fall, dass das gleiche System untersucht wurde, eine genaue Interpretation der IR-PD-Spektren inklusive anharmonischer Effekte und, als Referenz dienend, eine Evaluation der Zuverlässigkeit der B3LYP/avtz-Methode. Durch den Vergleich der hier gemessenen Daten und der von P. Botschwina berechneten harmonischen Frequenzen kann ein Skalierungsfaktor für seine CCSD(T)/vqz+-Methode berechnet werden. Eine Zusammenfassung schließt das Kapitel ab. Die Ergebnisse aus den IR-PD-Experimenten mit  $C_{2x+1}N^-$  sind veröffentlicht; siehe dazu Referenz [98]. Die Daten werden an dieser Stelle jedoch detaillierter analysiert.

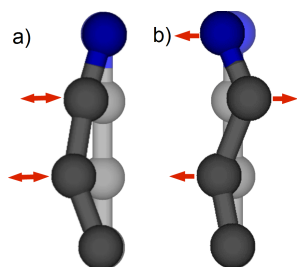


Abbildung 4.1: Darstellung der Biegeschwingungen von  $C_3N^-$ : a) zweifach entartete trans-Biegeschwingung ( $208\text{ cm}^{-1}$ ) b) zweifach entartete cis-Biegeschwingung ( $538\text{ cm}^{-1}$ )

## 4.1 $C_3N^-$

In diesem Unterkapitel wird das IR-PD-Spektrum des Komplexes  $C_3N^- \cdot (D_2)_m$  (mit  $m = 1-2$ ) im Bereich der  $C\equiv C$  und  $C\equiv N$ -Schwingungen diskutiert und durch den Vergleich mit berechneten IR-Spektren sowie experimentellen und theoretischen Befunden anderer Arbeitsgruppen interpretiert. Die geringe Größe dieses Cluster erlaubte im Vergleich zu DFT aufwendigere CC-Rechnungen, die herangezogen werden, um den Einfluss der schwachen Bindung des  $D_2$  auf das Ion zu beurteilen. Das Rotationsprofil des Komplexes wird evaluiert. Das IR-PD-Spektrum des Komplexes  $C_3N^- \cdot (D_2)_m$  (mit  $m = 1-2$ ) wurde im Bereich zwischen  $1850\text{ cm}^{-1}$  und  $2400\text{ cm}^{-1}$  gemessen und ist im oberen Bereich der Abbildung 4.2 dargestellt. Es wurden zwei Banden detektiert, deren Zentrum jeweils bei  $\nu_1 = 2180\text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_2 = 1952\text{ cm}^{-1}$  liegen und zwischen denen ein Intensitätsverhältnis von ca. 1:4 besteht. Beide Banden sind strukturiert und weisen jeweils ein in der Intensität verringertes Schulterprofil auf. Dies wird weiter unten im Rahmen der Rotationsstruktur diskutiert. Um auf Basis des gemessenen IR-PD-Spektrums die Struktur des Ions bestimmen zu können, wurden eine Serie möglicher Isomere konstruiert und mittels quantenchemischer Rechnungen (Gaussian 09 A.02, Funktional B3LYP, Basissatz: aug-cc-pvtz) in der Geometrie optimiert. In einem weiteren Schritt wurden die IR-Frequen-

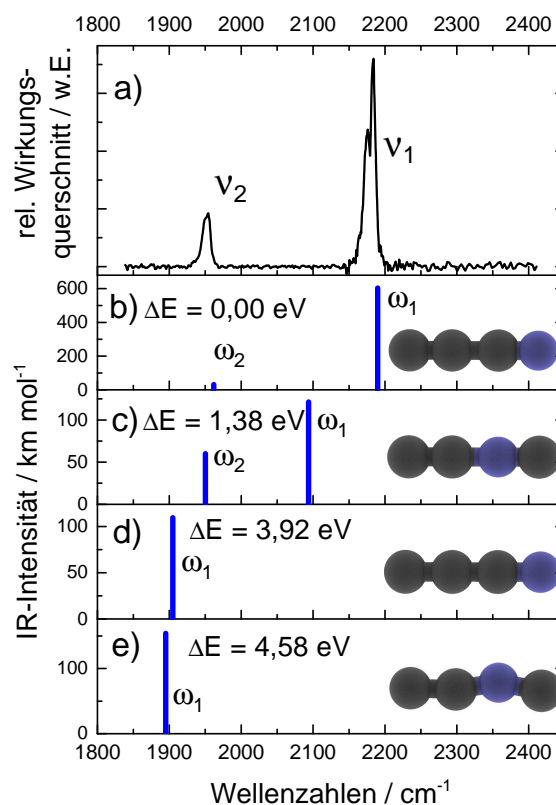


Abbildung 4.2: a) Auftragung des IR-PD-Spektrums von  $C_3N^- \cdot (D_2)_m$ ; b) - e) Simulierte IR-Strichspektren für vier energetisch niedrige Isomere von  $C_3N^-$  mit Angabe der relativen Energien (B3LYP, avtz). Stickstoffatome sind blau, Kohlenstoffatome sind schwarz dargestellt.

zählungen (Gaussian 09 A.02, Funktional B3LYP, Basissatz: aug-cc-pvtz) in der Geometrie optimiert. In einem weiteren Schritt wurden die IR-Frequen-

zen- und Intensitäten berechnet. Die IR-Spektren der vier, im Rahmen dieser Untersuchung als energetisch niedrigste bestimmte Isomere, sind zusammen mit grafischen Darstellungen ihrer atomaren Struktur und der relativen Energien ebenfalls in Abbildung 4.2 b) - e) aufgeführt. Bei den vier Isomeren handelt es sich um Kettenmoleküle, wobei die drei ersten b) - d) sogar eine perfekt lineare und e) eine fast lineare Struktur aufweist. Die energetisch niedrigste Struktur b) weist eine polyacetylenische Bindungscharakteristik (d.h. alternierende Dreifach- und Einfach-Bindungen und entsprechend alternierende kurze und lange Bindungslängen) mit einem terminalen und dreifach gebundene Stickstoffatom auf und ist im elektronischen Singulett-Zustand. Im Messbereich werden für diesen Isomer zwei Streckschwingungen vorhergesagt, wobei die energetisch höhere den zweiten in der Intensität um einen Faktor 20 übertreffen soll. Die Vibration der Mode  $\nu_1$  lässt sich als pseudosymmetrische Schwingung, die der Mode  $\nu_2$  lässt sich als pseudo-antisymmetrische Schwingungsbewegung der lokalen  $C\equiv C$  und  $C\equiv N$ -Schwingungen auffassen. Übertragen auf den Fall von  $NCCN$  wäre die Intensität der symmetrischen Schwingung exakt null. Die Symmetriebrechung durch die Substitution eines äußeren Kohlenstoffatoms durch ein Stickstoffatom bewirkt eine so große Dipolmomentänderung, dass die Intensität der pseudosymmetrischen Schwingung die der pseudo-antisymmetrischen Schwingung sogar übersteigt. Isomer d) entspricht in der atomaren Anordnung dem Grundzustand b). Die auf 3 veränderte Spinmultiplizität führt zu einer eher kumulenschen Bindungscharakteristik und erhöht die Energie des Systems um fast vier Elektronenvolt. Die IR-Frequenzen werden stark rotverschoben, sodass nur noch eine Mode im Messbereich zu detektieren wäre. Analog dazu wurden c) und e) mit der gleichen atomaren Anordnung, einem Stickstoffatom an der vorletzten Position, sowohl für eine Singulett(c) als auch für eine Triplett-Konfiguration (e) simuliert. Die Energien der Cluster werden durch den Positionswechsel des Stickstoffatoms signifikant erhöht. Um ein energetisches Minimum für e) zu finden, musste die Symmetrie von  $C_\infty$  auf  $C_S$  reduziert werden.

Die beste Übereinstimmung zwischen dem gemessenen IR-PD-Spektrum und der Rechnung besteht mit dem, hier als energetisch niedrigsten Isomer bestimmten, perfekt linearen  $C_3N^-$  im Singulett-Zustand b). In der Darstellung der einfachen Valenztheorie kann das gesamte System gemäß der Oktettregel abgesättigt und stabilisiert werden, indem das zusätzliche Elektron am terminalen Kohlenstoffatom lokalisiert  $N\equiv C-C\equiv C^-$  wird. Tatsächlich ergeben Rechnungen von Peter Botschwina [93] ein Dipolmoment von 3,101 Debye, mit dem negativen Ende an der Kohlenstoffseite. Übersichtshalber sind die für den Vergleich zwischen den Isomeren berechneten Frequenz- und Energiedaten in Tabelle 4.1 zusammengestellt. Es wurden jeweils die drei energetisch höchsten Vibrationsfrequenzen aufgeführt, da unterhalb dieser Biegeschwingungen auftreten, die energetisch definitiv außerhalb des Messbereichs liegen.

An dem molekularen System b) wurden bereits spektroskopische Studien in einer Edelgasmatrix durch die Gruppe von Robert Kolos durchgeführt sowie aufwendige quantenchemische CCSD(T)-Rechnungen mit einem großen Basissatz (avqz) durch Peter Botschwina [93] vorgenommen. In den Experimenten wurde Cyanoacetylen ( $N\equiv C-C\equiv C-H$ ) zusammen mit einem Edelgas in den Bereich einer elektrischen Entladung hinein expandiert und auf einem kryogenisch temperierten transparenten Substrat kondensiert. Auf diese Weise können über einen längeren Zeitraum so viele Ionen akkumuliert werden, dass direkte IR-Absorp-

Tabelle 4.1: Auflistung der Positionen der IR-PD-Bandenzentren und skalierten harmonischen Frequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) sowie relativer Energien von vier energetisch niedrigen Isomeren von  $C_3N^-$ . Die Zuordnung a) - e) entspricht der in Abbildung 4.2. Die Intensitäten sind in Prozent relativ zur jeweils stärksten Mode des Isomers (in Klammern unterhalb der zugehörigen Frequenz) angegeben. In die Auflistung wurden nur Streckschwingungen aufgenommen.

	a) Exp: IR-PD	IR-Mode	b)	c)	d)	e)
rel. Energie (eV)			0,00	1,38	3,92	4,58
Symmetrie			$C_\infty$	$C_\infty$	$C_\infty$	$C_S$
Zustand			$^3\Sigma^+$	$^3\Sigma^+$	$^3\Sigma^-$	$^3A'$
$\nu_1$	2180 (100%)	$\omega_1$	2190 (100%)	2094 (100%)	1905 (100%)	1895 (100%)
$\nu_2$	1952 (24%)	$\omega_2$	1962 (5%)	1950 (50%)	1402 (18%)	1334 (11%)
		$\omega_3$	875 (1%)	896 (4%)	862 (15%)	918 (1%)

tionsmessungen an den Ionen in einer Edelgasmatrix möglich sind. Nachteilig ist jedoch, dass das Vorkommen weiterer Dissoziationsprodukte nicht ausgeschlossen werden kann. Die Wiederholung des Experiments mit weiteren Isotopomeren gestattete jedoch die Zuordnung der meisten IR-Banden. Zum einfachen Vergleich zwischen IR-PD-Daten, den Matrix-Daten und den berechneten Werten sind die bestimmten Frequenzen und Intensitäten in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Zu den gemessenen Intensitäten werden nur relative Angaben gemacht, wobei die intensivste Bande 100% entspricht und nur Vergleiche innerhalb des gleichen Spektrums sinnvoll sind. Weiterhin sind die Differenzen zwischen den Frequenzen des IR-PD-Experiments und den anderen Befunden aufgelistet. In der *ab initio* Berechnungen von P. Botschwina wird der lineare Isomer mit terminalem Stickstoffatom im  $^1\Sigma^+$ -Zustand ebenfalls als die energetisch globale Minimumstruktur gefunden. Die Ergebnisse der anharmonischen Frequenzberechnung unterscheiden sich um weniger als  $12 \text{ cm}^{-1}$  von den Werten, die im Rahmen dieser Arbeit mit dem IR-PD-Experiment ermittelt wurden. Die skalierten harmonischen Frequenzwerte der DFT-Methode, für den gleichen Isomer berechnet, sind sogar innerhalb einer Fehlertoleranz von  $10 \text{ cm}^{-1}$  mit den experimentellen Werten verträglich. Die experimentellen Daten aus der Matrix-Isolationsspektroskopie befinden sich ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den Gasphasendaten, zeigen im Bereich von  $\nu_1$  aber zwei IR-Banden im Abstand von  $5,7 \text{ cm}^{-1}$  (Argon-Matrix). Dies wird mit einer Resonanz zwischen der dritten Harmonischen der Biegeschwingung  $\nu_4(\text{CCSD(T)}/\text{avqz}: 532,8 \text{ cm}^{-1})$  und der Streckschwingung  $\nu_1$  erklärt, die jedoch durch die Matrix-Umgebung durch eine Rotverschiebung der Streckschwingung und eine Blauverschiebung der Biegeschwingung induziert wird und daher beim IR-PD-Spektrum nicht auftritt. Die systematische Rotverschiebung zwischen Matrix- und Gasphasendaten entspricht Werten, wie sie auch für Streckschwingungen von CNCN gemessen wurden [99].



Tabelle 4.2: Zusammenstellung gemessener und berechneter Vibrationsfrequenzen des Ions  $C_3N^-$  sowie Abweichungen zu den IR-PD-Daten. Die Intensitäten (Angabe berechneter Werte in  $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$ , sonst nur relative Angaben in %) sind in Klammern unterhalb der Frequenz (in  $\text{cm}^{-1}$ ) angegeben. Die Matrix-Werte sowie Ergebnisse der CCSD(T)-Rechnungen sind Referenz [93] entnommen. In den Matrixisolationsexperimenten wird die Aufspaltung von  $\nu_1$  in zwei Banden durch eine Resonanz mit dem dritten Oberton der Biegeschwingung  $\nu_4$  beobachtet.

IRPD	Matrix Ar	$\Delta\nu$ in $\text{cm}^{-1}$	B3LYP,avtz skal. harmonisch	$\Delta\nu$ in $\text{cm}^{-1}$	CCSD(T),avqz anharmonisch	$\Delta\nu$ in $\text{cm}^{-1}$
2180 (100%)	2178,7 (52%) 2173 (100%)	-1,3 -7	2190 (604)	10	2182,3 (474,6)	2,3
1952 (24%)	1944 (14%)	-8	1962 (32)	10	1940,9 (46)	-11,1

#### 4.1.1 Einfluss von $D_2$ auf die Struktur und Frequenzen

Um den Einfluss auf die Geometrie und die harmonischen Vibrationsfrequenzen der Ionen durch die Komplexbildung mit  $D_2$  einschätzen zu können, wurden diese Größen für das freie Ion sowie zwei Komplexstrukturen auf Basis von CCSD/avtz-Rechnungen bestimmt. Gemäß [93] entspricht das globale Energieminimum der  $C_{2x+1}N^-$ -Cluster dem  $^1\Sigma^+$ -Zustand. Das Ergebnis dieser CCSD-Rechnung ist, dass das  $D_2$  an das Ion kollinear entweder an die C-Seite oder N-Seite bindet, wobei die C-Seite energetisch mit  $\approx 1\text{kJ/mol}$  bevorzugt wird. Bei der Platzierung des Deuteriums senkrecht zur Achse des Ions wird durch die Geometrieoptimierung kein energetisches Minimum gefunden. Es zeigt sich, siehe Tabelle 4.3, dass sich die Gleichgewichtsbindungsängen des Ions durch die Komplexbildung um weniger als  $0,01 \text{ \AA}$  verändern während die harmonischen Vibrationsfrequenzen der Streckschwingungen des Ions um weniger als  $2 \text{ cm}^{-1}$  verschoben sind (siehe Tabelle 4.4). Der Einfluss der Komplexbildung auf die IR-Spektren wird demzufolge als klein angenommen und liegt in der Größenordnung der Laserbandbreite (je nach Laser  $\approx 1,8 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $\approx 3,6 \text{ cm}^{-1}$ ). Beispielhaft sind  $D_2$ -Verlust-Spektren von  $C_3N^-(D_2)_m$  für eine unterschiedliche Anzahl an Deuteriummolekülen in Abbildung 4.3 a) dargestellt. Für das Deuteriummolekül führt die Komplexbildung jedoch zu einer erheblichen Rotverschiebung der Frequenzen, wobei eine deutliche Abhängigkeit von der Bindungsorientierung zum Ion besteht. Bei einer kollinearen Bindung an die Kohlenstoffseite wird die Fundamentalschwingungsfrequenz um  $87 \text{ cm}^{-1}$  rotverschoben, was eine fast doppelt so große Modifikation ist, als wäre  $D_2$  an die Stickstoffseite gebunden ( $\Delta\nu = -49 \text{ cm}^{-1}$ ), während der Bindungsabstand  $C \cdots D$  an Kohlenstoff mit  $2,74 \text{ \AA}$  gegenüber der einer  $N \cdots D$ -Bindungslänge mit  $2,60 \text{ \AA}$  als etwas erhöht berechnet wird. Für dieses Verhalten wird die hauptsächlich am Kohlenstoff lokalisierte negative Ladung verantwortlich gemacht. Die, unter Berücksichtigung des Basissatzsuperpositionsfehlers, mit der *counterpoise*-Option berechneten Dissoziationsenergien ( $D_0$ ) für die Abspaltung des  $D_2$  vom  $C_3N$  liegen unterhalb von  $350 \text{ cm}^{-1}$  und sind deutlich geringer

Tabelle 4.3: Gleichgewichtsbindungsabstände (in Å) für  $C_3N^-$ ,  $D_2$  und die Komplexe  $C_3N^- \cdot (D_2)$  mit der Bindung des Deuteriums an das Kohlenstoff- bzw. Stickstoffende.

$C_3N^-$ Spezies	Methode	$C_1C_2$	$C_2C_3$	$C_3N$	$N \cdots D$	$N \cdots C$	DD
$C_3N^-$	CCSD(T)/acv5z*	1,252	1,366	1,171			
	CCSD/avtz	1,249	1,376	1,171			
$C_3N^- \cdot (D_2)$ (N-Seite)	CCSD/avtz	1,249	1,375	1,167	2,597		0,747
$C_3N^- \cdot (D_2)$ (C-Seite)	CCSD/avtz	1,248	1,376	1,167		2,739	0,750
freies $D_2$	CCSD/avtz						0,743
	CCSD(T)/avqz**						0,741

acv5z - aug-cc-pCV5Z, avtz - aug-cc-pVTZ, avqz - aug-cc-pVQZ Basissatz; \* - empirisch korrigierte Werte von Referenz [93]; \*\* - von Referenz [100]

Tabelle 4.4: Harmonische Vibrationsfrequenzen (in  $cm^{-1}$ ) für  $C_3N^-$  und  $C_3N^- \cdot (D_2)$ 

$C_3N^-$ -Spezies	Methode	$\nu_{D-D}$	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	$\nu_a$	$\nu_5$	$\nu_b$	$\nu_c$
$C_3N^-$	CCSD/ avtz		2291	2027	882	542		201		
$C_3N^- \cdot (D_2)$ (N-Seite)	CCSD/ avtz	3064	2293	2029	884	544	351	205	129.5	18
$C_3N^- \cdot (D_2)$ (C-Seite)	CCSD/ avtz	3026	2292	2027	885	544	307	201,5	132	25
freies $D_2$	CCSD/ avtz	3113								

$\nu_a - N \cdots D - D$  Biegeschwingung,  $\nu_b - N \cdots D$ , bzw.  $C \cdots D$  Streckschwingung,  $\nu_c - C \equiv N \cdots D$  Biegeschwingung

als die in diesen Experimenten eingesetzten Photonenenergien ( $E_{min} \approx 1500\text{cm}^{-1}$ ). Hieraus wird geschlussfolgert, dass die Absorption eines einzelnen Photons für das Brechen der Ion- $D_2$ -Bindung hinreichend ist. Dadurch werden relative Intensitäten zwischen theoretischen linearen Spektren und diesen IR-PD-Spektren vergleichbar. Es ist anzumerken, dass im Falle aller hier untersuchten Ionenkomplexe mit mehreren  $D_2$  gebildet wurden. Für größere Kettenlängen werden dann auch deutlich höhere Dipolmomente der Ionen erwartet [93], was die Komplexbildung unterstützt und den Einfluss auf die IR-PD-Spektren verstärken könnte. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die experimentelle Parameter jedoch immer so eingestellt, dass der Komplex mit einem Deuterium in der Intensität den zweiten mindestens um einen Faktor 7 übertrifft und demzufolge auch das IR-PD-Spektrum dominiert.

#### 4.1.2 Rotationsprofil der IR-Banden

Die für beide IR-Banden in gleicher Art und Weise auftretende Strukturierung der IR-Banden, die sich insbesondere durch Doppelmaxima im Abstand von jeweils  $5\text{ cm}^{-1}$  zeigt ( $\nu_1$ :  $2177\text{ cm}^{-1}$  und  $2182\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2$ :  $1948\text{ cm}^{-1}$  und  $1953\text{ cm}^{-1}$ ), kann durch eine nicht genauer aufgelöste Rotationsstruktur erklärt werden. Die volle Halbwertsbreite beider Banden übersteigt mit ca.  $12\text{ cm}^{-1}$  deutlich die Laserbandbreite und wird auf den P- und R-Zweig der Schwingungs-Rotations-Übergänge des rotationsangeregten  $C_3N^-(D_2)$  zurückgeführt. Im Schaubild 4.3 b) wird die simulierte Rotationsbande zusammen mit vergrößerten Darstellungen der IR-PD-Signale dargestellt. Die Simulation wurde mit dem Programm *PGOPHER* [101] für ein lineares Molekül mit einer Rotationskonstante von  $2,5006\text{ GHz}$  im vibrationellen Grundzustand und einem um  $0,5\%$  verringerten Wert für den ersten angeregten Vibrationszustand durchgeführt. Die Rotationskonstante ist das Ergebnis der CCSD/avtz-Rechnung für den Komplex  $C_3N^-(D_2)$  mit  $D_2$  am Kohlenstoffende. Die Laserbandbreite wurde entsprechen den technischen Vorgaben (siehe Kapitel 2.3) mit einbezogen. Die Temperatur als freier Parameter wurde so gewählt, dass die beste Übereinstimmung zwischen dem simulierten und gemessenen Profil erreicht wurde. Unter der Annahme einer Boltzmann-Verteilung mit der mittleren Rotationstemperatur von  $75\text{ K}$  lässt sich das Profil reproduzieren. Diese Temperatur ist höher als die Temperatur der Ionenfalle, die in keinem der Experimente höher als  $21\text{ K}$  war. Vergleichbare Befunde wurden jedoch unter ähnlichen experimentellen Bedingungen schon früher gemacht [102]. Die erhöhte Rotationstemperatur wird auf die Summe verschiedener Effekte zurückgeführt:

- Die Ionen werden durch das RF-Feld der Ionenfalle aufgeheizt.
- Die Ionen werden durch Stöße mit dem Puffergas bei der Extraktion aus der Ionenfalle in ihren Rotationsfreiheitsgraden angeregt.
- Ionen, die am Ende des Füllzyklus in der Ionenfalle gespeichert werden, bleibt nicht genug Zeit zur vollständigen Thermalisierung.
- Es liegt eine von der Boltzmann-Distribution abweichende Verteilung der Rotationsenergie vor. [74]

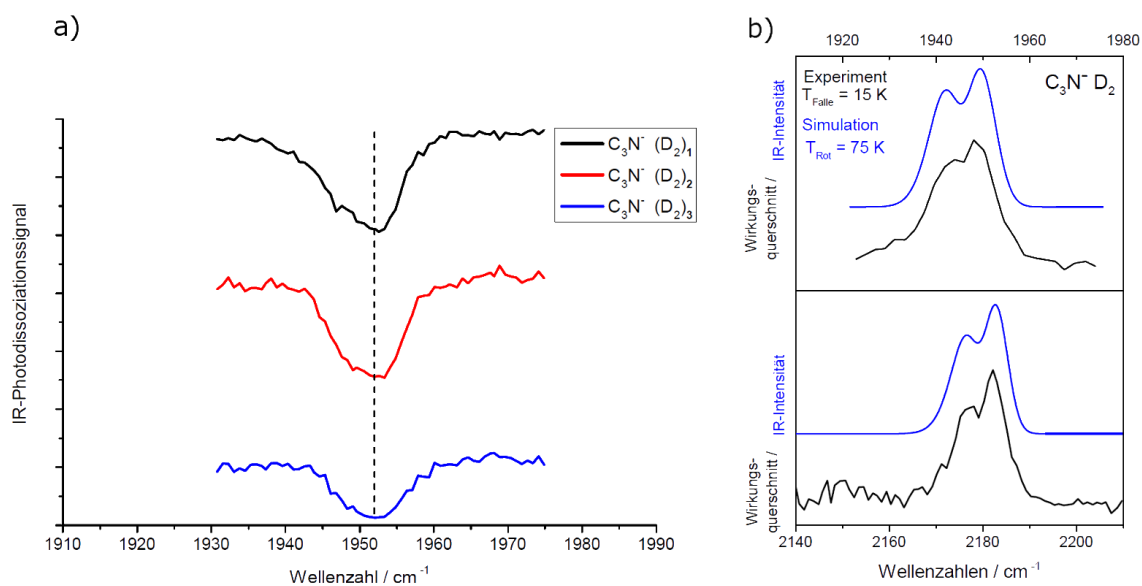


Abbildung 4.3: a) IR-PD-Signal nahe einer Resonanz von  $C_3N^-$  mit ein, zwei oder drei  $D_2$ . Im Rahmen des Auflösungsvermögens ist keine Verschiebung der Absorptionsfrequenz in Abhängigkeit der Anzahl der  $D_2$  nachweisbar. b) Um das simulierte Rotationsprofil für  $C_3N^-(D_2)$  ( $D_2$  am C-Ende) unter Berücksichtigung der Laserbandbreite an die gemessene Bandkontur anpassen zu können, muss eine Rotationstemperatur von etwa 75K angenommen werden.

## 4.2 $C_4N^-$

Der kleinste untersuchte Cluster in dieser Reihe mit einer geraden Anzahl an Kohlenstoffatomen ist  $C_4N^-$ . Dass andere IR-spektroskopische Experimente im Grundzustand des Anions, in einer Edelgasmatrix oder in der Gasphase, durchgeführt wurden, ist dem Autor nicht bekannt. Dieser Abschnitt konzentriert sich daher auf den Vergleich zwischen dem IR-PD-Spektrum des Clusters, berechneten Spektren feier Ionen und theoretischen Arbeiten anderer Gruppen. Das IR-PD-Spektrum von  $C_4N^-$  im Intervall von 1750 bis 2100  $\text{cm}^{-1}$  ist in Abbildung 4.4 zusammen mit berechneten Vibrationspektren dreier energetisch niedrig liegender Isomere von  $C_4N^-$  dargestellt. Die berechneten Frequenzen und Intensitäten wurden völlig analog zu den Ausführungen zu  $C_3N^-$  (siehe oben) bestimmt. Im experimentellen Spektrum hebt sich ein Peak vom Untergrund ab. Diese Bande hat eine Breite von 12  $\text{cm}^{-1}$ , wobei sich das Zentrum bei 1966  $\text{cm}^{-1}$  befindet. Bisher wurde das Ion  $C_4N^-$  experimentell nur durch Garand et al. [96] im Rahmen hochauflösender Photoelektronenspektroskopie betrachtet. Aus den Daten konnten auch Rückschlüsse auf den anionischen Ausgangszustand gezogen werden. Zwei wesentliche Beobachtungen dazu wurden gemacht. Spektroskopisch wurden Hinweise dafür gefunden, dass nach der Neutralisation einige neutrale Cluster im Dublett- andere jedoch auch im Quartett-Zustand vorhanden waren.

Da ein einzelnes Elektron nur den Spin von entweder  $+\hbar/2$  oder  $-\hbar/2$  aufnehmen kann und sich demzufolge die Multiplizität des Systems um  $\pm 1$  ändert, wird daraus geschlossen, dass das Ausgangsion im Triplet-Spinzustand war. Dass der neutrale  $C_4N$ -Cluster in der Gasphase eine lineare Grundzustandskonfiguration hat, wurde mittels Mikrowellenspektroskopie durch McCarthy et al. [103] bereits vorher nachgewiesen. Die schwache vibrationelle Aktivität beim Übergang vom Anion zum Quartett-Zustand des Neutralen lässt darauf schließen, dass es während der Ablösung des Elektrons zu keiner starken Strukturänderung kommt und demzufolge das Anion ebenfalls eine lineare Grundzustandskonfiguration aufweist. C.G. Zhan und S. Iwata beschrieben als Ergebnis ihrer Geometrieoptimierungen auf Basis einer MP2/6-31G(d)[END+] - Rechnungen ([END+] meint hier, dass nur die Atome an den äußeren Enden durch zusätzliche

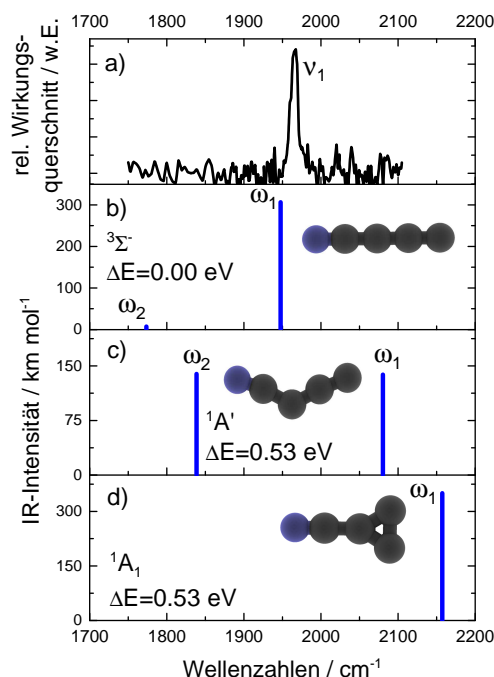


Abbildung 4.4: a) Auftragung des IRPD-Spektrums von  $C_4N^-(D_2)_m$ ; b)-d) Simulierte IR-Strichspektren für drei energetisch niedrige Isomere von  $C_4N^-$  mit Angabe der relativen Energien (B3LYP, avtz). a) lineare Struktur mit terminalem Stickstoff im Triplet-Zustand b) nicht-lineare Struktur terminalem Stickstoff im Singulett-Zustand c) T-Struktur mit terminalem Stickstoff im Singulett-Zustand. Stickstoffatome sind blau, Kohlenstoffatome sind schwarz dargestellt.

Diffus-Funktionen beschrieben wurden) eine Singulett-Konfiguration mit stark gebogener Geometrie als Grundzustand für  $C_4N^-$ , was mit den Ergebnissen des vorher genannten Experimentes nicht übereinstimmt. Spätere theoretische Studien von G. Pascoli und H. Lavendy [104], in denen zur Berechnung der elektronischen Struktur das DFT-Funktional B3LYP eingesetzt wurde, sagten jedoch eine perfekt lineare Geometrie des Clusters mit einem  $^3\Sigma^-$ -Grundzustand voraus. Garand et al. bestätigten diese Ergebnisse durch eigene Rechnungen, die die gleiche Methode aber eine spätere Implementierung nutzten. Eine umfassendere Untersuchung, in der man die Energien einer Vielzahl an Clustern und Isomeren im Rahmen einer G3 Studie berechnete, wurde durch M.M. Al Mogren et al. [105] veröffentlicht. Die  $^3\Sigma^-$ -Konfiguration wird hier zwar bestätigt, jedoch wurde eine T-förmige Struktur mit  $C_{2V}$ -Symmetrie im  $^1A_1$ -Zustand beschrieben, deren Energie lediglich 0,16 eV über dem Grundzustand liegt. In dieser Arbeit wurden die drei bisher zentral diskutierten Strukturen/Zustände ( $^3\Sigma^-$ ,  $^1A'$ ,  $^1A_1$ ) mit drei theoretischen Methoden geometrisch optimiert sowie relative Energien und skalierte harmonische Vibrationsfrequenzen bestimmt. Sie sind grafisch zusammen mit dem IR-PD-Spektrum in Abbildung 4.4 aufgeführt. Die Energiewerte und Vibrationsfrequenzen für die DFT-Methode sind zudem in Tabelle 4.5 aufgelistet. Um die unterschiedlichen bisher gefundenen Ergebnisse rekonstruieren und selbst

Tabelle 4.5: Vergleich der Position des gemessenen Vibrationsbandenzentrums und berechneter skaliertes Vibrationsfrequenzen verschiedener Zustände des Ions  $C_4N^-$ . Der Skalierungsfaktor für die harmonischen MP2/avtz-Frequenzen ist 0,9598 [59]. Die relativen Energien wurden mit verschiedenen Methoden (MP2, CCSD und DFT) berechnet. Die Struktur c) generiert in der CCSD/avtz-Rechnung kein stabiles energetisches Minimum. Entsprechend ist die Angabe der Energie oder Frequenzen zum Vergleich ungeeignet.

	a) Exp: IR-PD		b)		c)		d)	
Symmetrie			$C_\infty$		$C_S$		$C_{2V}$	
Zustand			$^3\Sigma^-$		$^1A'$		$^1A_1$	
$\Delta E(eV)$								
MP2/avtz			1,01		0,42		0,00	
CCSD/avtz			0,00		0,37		1 im.Freq.	
B3LYP/avtz			0,00		0,53		0,53	
			B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2
$\nu_1$	1966	$\omega_1$	1948	2342	2080	2010	2157	2014
	(100%)		(306)	(1805)	(138)	(73)	(350)	(221)
		$\omega_2$	1773	1628	1838	1868	1557	1518
			(7)	(8)	(139)	(199)	(75)	(78)

möglichst zuverlässige Angaben machen zu können, wurde das Ion sowohl mittels DFT als auch mit *ab initio* Methoden (MP2, CCSD) untersucht. Mit B3LYP und MP2 konnten für alle drei Symmetrien stabile elektronische Zustände berechnet werden. Die CCSD-Methode führte allerdings für Struktur c) zur Berechnung einer imaginären Frequenz -

ein Indikator, dass diese Struktur keinem energetischen Minimum entspricht. Die Ergebnisse unterschieden sich in der energetischen Reihenfolge teils erheblich. Die B3LYP und CCSD-Rechnungen sind in der energetischen Reihenfolge (soweit vorhanden) konsistent und weisen in Übereinstimmung mit schon veröffentlichten Resultaten die  $^3\Sigma^-$ -Konfiguration als Grundzustand aus. Die zwei anderen betrachteten Konfigurationen stellen relativ tief liegende angeregte Zustände mit einem Abstand von unter 0,6 eV zum Grundzustand dar. Folgte man den Ergebnisse der MP2-Rechnung, müsste man den T-förmigen Cluster als Grundzustand annehmen und den linearen Cluster energetisch etwa 1 eV erhöht erwarten. Das experimentelle Spektrum stimmt am besten mit der in Abbildung 4.4 b) gezeigten Struktur eines linearen Clusters mit terminalem Stickstoff im Triplet-Zustand überein. Die einzige im Messbereich nachgewiesene IR-Bande weicht von der mit B3LYP berechneten skalierten Vibrationsfrequenz der  $C\equiv N$ -Streckschwingung des linearen Isomers um  $18\text{ cm}^{-1}$  ab. Die berechneten Bindungslängen zwischen den Kohlenstoffatomen liegen im Bereich von  $1,29\dots 1,32\text{ \AA}$ , typisch für  $C=C$ -Bindungen, sodass der Cluster eine eher kumulenische Bindungscharakteristik aufweist. Auch der CN-Bindungsabstand ist mit  $1,187\text{ \AA}$  gegenüber einer reinen  $C\equiv N$ -Bindung verlängert, was auf eine partielle Doppelbindung hindeutet. Die MP2-Rechnung für diesen Isomer überschätzt relativ zu B3LYP die Intensität um einen Faktor 6 und berechnet die Vibrationsfrequenz mit einer Abweichung von mehreren hundert Wellenzahlen. Die zweite vorhergesagte und im Messbereich potentiell vorhandene Schwingung  $\omega_2$  wird aufgrund ihrer um den Faktor 44 geringeren Intensität nicht detektiert. Die Übereinstimmung mit dem Isomer c) im  $^1A'$ -Zustand ist hinsichtlich der berechneten Bandenpositionen und Intensitäten sehr schlecht. Vom Cluster im  $^1A_1$ -Zustand liegen keine berechneten Schwingungsfrequenzen im Intervall der Messung. Da dieses System energetisch allerdings ca. 0,5 eV höher liegt, existiert es wahrscheinlich nicht. Das parallelen Auftreten dieses Systems zum linearen Cluster kann jedoch nicht definitiv ausgeschlossen werden.

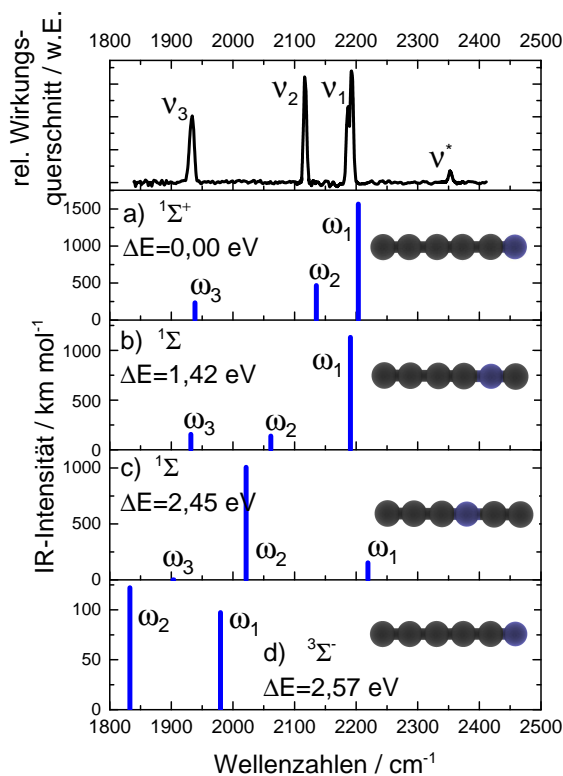
4.3  $C_5N^-$ 

Abbildung 4.5: a) IR-PD Spektrum von  $C_5N^-(D_2)_m$  b) - e) Berechneten IR-Strichspektren verschiedener Isomere und deren relative Energien (B3LYP/avtz). Stickstoffatome sind blau, Kohlenstoffatome sind schwarz dargestellt.

den.

In der Betrachtung der berechneten Spektren fällt auf, dass sich die Bande  $\nu^*$  durch keine harmonische Vibrationsmode irgendeines hier in Betracht gezogenen Isomers von  $C_5N^-$  reproduzieren lässt. Die Übereinstimmung für die anderen Bandenpositionen mit dem in Abbildung 4.5 a) abgebildeten linearen Isomer im  $^1\Sigma^+$ -Zustand liegt jedoch innerhalb von  $20\ cm^{-1}$ . Es gibt eine deutliche Diskrepanz im Verhältnis der Spitzenintensitäten zwischen  $\omega_1:\omega_2$  (3,4) und  $\nu_1:\nu_2$  (1,06). Betrachtet man jedoch die integrierten Bandenintensitäten, gleichen sich die Werte mehr einander an:  $\nu_1:\nu_2$  (1,7). Der in b) dargestellte Isomer, eine lineare Kette mit dem Stickstoffatom an der vorletzten Position, ist abgesehen von seiner mittleren abgebildeten Bande  $\omega_2$  (Abweichung vom Experiment  $\Delta\nu = 55\ cm^{-1}$ ) bezüglich seines IR-Spektrums ebenfalls in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Dieser Isomer liegt jedoch energetisch um  $1,42\ eV$  oberhalb der von a), sodass er nicht gleichbe-

Der nächstgrößere untersuchte Cluster der Kategorie  $C_{2x+1}N^-$  ist das Anion  $C_5N^-$ . Zur Identifikation dieses Systems wurden verschiedene Isomere simuliert. Für eines dieser Isomere sind experimentelle und theoretische Rechnung anderer Gruppen verfügbar, die hier ebenfalls zu Vergleichszwecken ausgewertet werden. Das IR-PD-Spektrum von  $C_5N^-(D_2)_m$  ( $m=1-2$ ) im Intervall von  $1840$  bis  $2400\ cm^{-1}$  ist in Abbildung 4.5 zusammen mit berechneten Vibrationspektren einiger Isomere von  $C_5N^-$  dargestellt. Die berechneten Frequenzen und Intensitäten wurden völlig analog zu den Ausführungen zu  $C_3N^-$  (siehe oben) bestimmt. Im experimentellen Spektrum heben sich 4 Banden deutlich vom Untergrund ab, wobei die zwei zentralen die intensivsten sind (siehe Tabelle 4.6). Beginnend bei den höchsten Wellenzahlen findet sich eine Bande geringer Intensität  $\nu^* = 2353\ cm^{-1}$  (FWHM  $6,5\ cm^{-1}$ ), gefolgt von  $\nu_1 = 2191\ cm^{-1}$  (FWHM  $11,5\ cm^{-1}$ ),  $\nu_2 = 2116\ cm^{-1}$  (FWHM  $5,8\ cm^{-1}$ ),  $\nu_3 = 1934\ cm^{-1}$  (FWHM  $9,2\ cm^{-1}$ ). Für die Bande  $\nu_1$  konnte eine Doppelpeaks-Struktur aufgelöst werden, wobei sich die zwei Maxima bei  $\nu_{1a} = 2193\ cm^{-1}$  und  $\nu_{1b} = 2187\ cm^{-1}$  befin-



rechtigt zu a) vorkommen sollte. Weiterhin ist Struktur a) im Rahmen der theoretischen Untersuchung auch als globales energetisches Minimum identifiziert. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit Couple-Cluster-Rechnungen von P. Botschwina [97], wo ebenfalls der  $^1\Sigma^+$ -Zustand des Ions mit terminalem Stickstoffatom als Grundzustand identifiziert wurde. Einige Resultate der Rechnungen von P. Botschwina sind zum Vergleich in Tabelle 4.7 mit den IR-PD-Daten, Matrix-Daten und skalierten Frequenzen aus eigenen DFT-Rechnungen zusammenfassend präsentiert.

Tabelle 4.6: Vergleichende Zusammenstellung der gemessenen Zentren der Vibrationsbanden und berechneter Vibrationsfrequenzen für verschiedene Isomere von  $C_5N^-$ , wie sie im Schaubild 4.5 abgebildet sind. Die harmonischen Vibrationsfrequenzen und -intensitäten wurden mit dem DFT-Funktional B3LYP und dem Basissatz avtz berechnet und anschließend mit einem empirischen Skalierungsfaktor (0,9687) [59] multipliziert. Die Angaben aller Frequenzen erfolgt in  $\text{cm}^{-1}$ , die Angabe der absoluten Intensitäten (in Klammern) in  $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

	a) Exp	b)	c)	d)	e)	
	IR-PD					
rel. Energie (eV)		0,00	1,42	2,45	2,57	
Symmetrie		$C_\infty$	$C_\infty$	$C_\infty$	$C_\infty$	
Zustand		$^1\Sigma^+$	$^1\Sigma^+$	$^1\Sigma^+$	$^3\Sigma^-$	
$\nu^*$	2353 (7%)					
$\nu_1$	2191 (100%)	$\omega_1$	2203 (1566)	2191 (1131)	2219 (153)	1980 (97)
$\nu_2$	2116 (59%)	$\omega_2$	2135 (465)	2061 (138)	2021 (1006)	1833 (122)
$\nu_3$	1934 (56%)	$\omega_3$	1938 (233)	1931 (156)	1903 (0)	1604 (46)

Alle Angaben von Frequenzen sind innerhalb eines Intervalls von maximal  $20 \text{ cm}^{-1}$  zueinander verträglich. Die Daten aus der Matrixisolationsspektroskopie zeigen, wie im Fall von  $C_3N^-$ , die typische Rotverschiebung um wenige Wellenzahlen gegenüber den Frequenzen aus dem Gasphasenexperiment, sodass davon ausgegangen werden kann, dass hier Ionen der gleichen geometrischen und elektronischen Struktur untersucht wurden. Folglich werden die Moden  $\nu_1$  bis  $\nu_3$  aus den IR-PD-Messungen den harmonischen Streckschwingungen des linearen Clusters  $N\equiv C-C\equiv C-C\equiv C^-$  zugeordnet, wobei  $\nu_1$  durch die  $N\equiv C$ -Lokalschwingung dominiert, für  $\nu_2$  die Elongation der mittleren  $C\equiv C$ -Bindung maßgeblich ist und bei  $\nu_3$  die größte Auslenkung aus der Gleichgewichtslage durch die terminale  $C\equiv C$ -Schwingung geleistet wird. Es wird angenommen, dass die durch harmonische Rechnungen nicht vorhergesagte Resonanz bei  $2353 \text{ cm}^{-1}$   $\nu^*$  mit ihrer, relativ zu den anderen Signalen geringen Intensität, auf einen anharmonischen Effekt beruht. Eine theoretische Vorhersage dazu liegt nicht vor und eigene anharmonische Rechnungen konnten nicht durchgeführt werden. Es kann daher nur eine vorläufige Zuordnung versucht werden. In Tabelle 4.7 sind die verdoppelten Frequenzwerte der Mode  $\nu_4$  sowohl für die harmonische DFT- als auch die anharmonische

CCSD(T)-Rechnung als Schätzwert für die Frequenz der ersten Oberschwingung von  $\nu_4$  neben dem gemessenen Wert für  $\nu^*$  aufgeführt. Für beide Fälle weicht jeweils der berechnete Wert vom gemessenen um weniger als  $20\text{ cm}^{-1}$  ab. Demzufolge wird vorgeschlagen  $\nu^*$  mit der ersten Oberschwingung der Streckschwingung  $\nu_4$  zu identifiziert. Für diesen Fall wäre intuitiv zu erwarten gewesen, dass aufgrund der mechanischen (positiven) Anharmonizität des Potentials, die experimentell gefundene Frequenz einen geringeren Wert aufweist, als die schlicht verdoppelte Frequenz der Fundamentalen. Der Fehler ist jedoch noch im Intervall der doppelten mittleren Abweichung der eindeutig zugeordneten Moden und daher verträglich mit der genannten Interpretation.

Tabelle 4.7: Zusammenstellung gemessener und berechneter Schwingungsfrequenzen des Ions  $C_5N^-$ , sowie Angabe der Abweichungen zu den IR-PD-Daten. Die Angabe aller Frequenzen erfolgt in  $\text{cm}^{-1}$ , die Angabe der absoluten Intensitäten (in Klammern) in  $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Die Matrixdaten sind Referenz [90], die CCSD(T)-Werte Referenz [97] entnommen. Die kursiv gesetzten Zahlen sind die verdoppelten Frequenzwerte von  $\nu_4$ .

Mode	IRPD rel. Int.	Matrix (Ar)	$\Delta\nu$ in $\text{cm}^{-1}$	B3LYP,avtz skalierte Freq.	$\Delta\nu$ in $\text{cm}^{-1}$	CCSD(T),avqz anharmonisch	$\Delta\nu$ in $\text{cm}^{-1}$
$\nu^*, 2 \cdot \nu_4$	2353 (7%)			<i>2352</i>	<i>-1</i>	<i>2335.4</i>	<i>-17.6</i>
$\nu_1$	2191 (100%)	2183,8	-7,2	2204 (1567)	13	2202.6 (1237)	11,6
$\nu_2$	2116 (59%)	2111	-5	2136 (465)	20	2128.6 (587)	12,6
$\nu_3$	1934 (56%)	1923,2	-10,8	1938 (233)	4	1927.2 (256)	-6,8
$\nu_4$				1176 (17)		1167.7 (13)	
$\nu_5$				618 b (11)		614.4 (22)	

## 4.4 $C_6N^-$

Das IR-PD-Spektrum des Komplexes  $C_6N^-(D_2)_m$  ( $m = 1-2$ ) im Bereich von 1550 bis  $2300\text{ cm}^{-1}$  ist im oberen Bereich von Abbildung 4.6 dargestellt. In diesem für  $C\equiv C$  und  $C\equiv N$ -Streckschwingungen typischen spektralen Bereich können zweifelsfrei zwei Resonanzen bei  $\nu_1 = 2049\text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_2 = 1909\text{ cm}^{-1}$  identifiziert werden. Sie weisen etwa die gleiche Intensität auf und haben die gleiche Halbwertsbreite von  $7\text{ cm}^{-1}$ . Die berechneten Frequenzen auf Basis der elektronischen Strukturen verschiedener Isomere von  $C_6N^-$  sind unterhalb des gemessenen Spektrums in Abbildung 4.6 b) bis e) dargestellt. Die Geometrien wurden im Wesentlichen durch Extrapolation der für  $C_4N^-$  gefundenen Isomere durch Verlängerung der Kohlenstoffketten konstruiert. Entsprechend weisen diese Isomere die gleiche Symmetrie und Zustand auf. Zusätzlich wird die in e) gezeigte Ringstruktur in die Prüfung mit einbezogen. Für einen Triplett-Zustand konnte in dieser Konfiguration eine stabile Struktur berechnet werden. Sie liegt energetisch jedoch mehr als  $4\text{ eV}$  über der in a) gezeigten Struktur. Die Zusammenfassung der Energie- und Frequenzdaten findet sich in Tabelle 4.8. In Übereinstimmung mit Pascoli et al. [104] wird der  ${}^3\Sigma^-$ -Zustand als Grundzustand identifiziert. Die in dieser Gruppe berechneten skalierten harmonischen Frequenzen weichen für diesen Isomer bei den Streckschwingungen um maximal  $19\text{ cm}^{-1}$  gegenüber den hier mit der gleichen Methode generierten Werten ab. Dies wird auf die hier neuere Softwareversion sowie strengere Konvergenzkriterien zurückgeführt. C. G. Zhan und S. Iwata [106] bestimmten jedoch im Rahmen ihrer MP2/6-31G(d)-Analyse (mit Diffuse-Funktionen für die Endatome) analog zu  $C_4N^-$  den nicht-linearen  ${}^1A'$ -Zustand ( $C_S$ -Symmetrie) als energetisch am tiefsten liegenden Zustand. Der mit der hier eingesetzten DFT-Methode berechnete Energieunterschied zwischen den zwei niedrigsten Isomeren ist mit  $\Delta E = 0,51\text{ eV}$  signifikant niedriger als die Differenz, die im Rahmen dieser MP2-

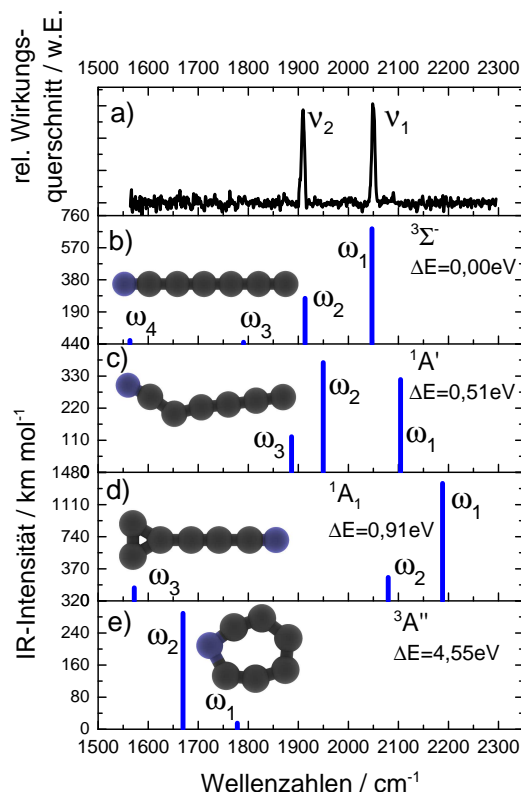


Abbildung 4.6: oben: Auftragung des IRPD-Spektrums von  $C_6N^-(D_2)_m$ ; Berechnete IR-Strichspektren für vier energetisch niedrige Isomere von  $C_6N^-$  mit skalierten harmonischen Vibrationsfrequenzen und Angabe der relativen Energien (B3LYP, avtz), : a) lineare Struktur mit terminalem Stickstoff im Triplett-Zustand b) nicht-lineare Struktur mit terminalem Stickstoff im Singulett-Zustand c) T-Struktur mit terminalem Stickstoff im Singulett-Zustand d) Ringstruktur - Triplett-Spinzustand

Studie für Systeme des Typs  $C_{2x}N^-$  gefunden werden und größer als 1,3 eV sind. Des weiteren werden hier ein Singulett- und ein Triplett-Zustand miteinander verglichen. Da aber auch die DFT-Methode nicht daraufhin optimiert ist, kleine Energieunterschiede mit hoher Genauigkeit wiederzugeben, wird die Energien zusätzlich mit der Couple-Cluster-Methode CCSD(T)/avtz bestimmt. Eine Geometrieoptimierung mit anschließender Frequenzberechnung mit dieser Methode würde jedoch einen unverhältnismäßigen Ressourcenaufwand bedeuten. Alternativ wird mit dieser Methode die elektronische Energie auf Basis der mit B3LYP/avtz optimierten Kernpositionen berechnet und die mit B3LYP/avtz bestimmte Nullpunktkorrektur addiert. Die Energieunterschiede zwischen dem linearen Isomer a), dem gebogenen Isomer b) und dem T-förmigen Isomer c) verringern sich auf 0,21 eV und 0,35 eV. Die energetische Reihenfolge bleibt aber erhalten.

Tabelle 4.8: Vergleichende Zusammenstellung der gemessenen Zentren der Vibrationsbanden und berechneter Vibrationsfrequenzen für die Isomere b) bis e) von  $C_6N^-$  aus Abbildung 4.6. Die harmonischen Vibrationsfrequenzen und -intensitäten wurden mit dem DFT-Funktional B3LYP und dem Basissatz avtz berechnet und anschließend skaliert. Die Angaben aller Frequenzen erfolgt in  $\text{cm}^{-1}$ , die Angabe der absoluten Intensitäten (in Klammern) in  $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$ . CCSD(T)/avtz-Energien basieren auf den mit B3LYP/avtz optimierten Geometrien und Nullpunktkorrekturen.

	a) Exp(IR-PD)	IR-Mode	b)	c)	d)	e)
rel. Energie (eV)						
CCSD(T)/avtz			0,00	0,21	0,35	4,02
B3LYP/avtz			0,00	0,51	0,91	4,55
Symmetrie Zustand			$C_\infty$ $^3\Sigma^-$	$C_S$ $^1A'$	$C_{2V}$ $^1A_1$	$C_S$ $^3A$
$\nu_1$	2049 (100%)	$\omega_1$	2047 (682)	2104 (318)	2188 (1355)	1178 (15)
$\nu_2$	1909 (86%)	$\omega_2$	1913 (270)	1950 (376)	2080 (271)	1670 (289)
		$\omega_3$	1790 (10)	1887 (122)	1572 (150)	1344 (34)
		$\omega_4$	1563 (21)	1481 (1)	1138 (90)	1158 (12)

In der Gegenüberstellung der berechneten und gemessenen IR-Banden wird das experimentelle Spektrum am besten durch das System in a), den Isomer im  $^3\Sigma^-$ -Zustand reproduziert. Während sich die relativen Bandenintensitäten nur qualitativ entsprechen, sie die Frequenzen der Zentren der Bandenpositionen mit den Theoriewerten innerhalb eines Intervalls von weniger als  $5 \text{ cm}^{-1}$  miteinander verträglich.

#### 4.4.1 Detektion der $D_2$ -Streckschwingung

Das als Botenmolekül eingesetzte Deuterium ist im ungebundenen Zustand ein total symmetrisches homonukleares Molekül und prinzipiell nicht IR-aktiv. Im Feld des Ions wird es jedoch polarisiert und damit potentiell auch IR-aktiv. Es wurde geprüft, ob die  $D_2$ -Schwingung des gebundenen Deuteriums detektiert werden kann. Daher wurde für den in diesem Kapitel untersuchten Komplex auch das IR-PD-Spektrum im Bereich von 2900 bis 3900  $cm^{-1}$  aufgezeichnet. Es ist in Abbildung 4.7 zusammen mit zwei Strichspektren gezeigt, die jeweils dem Komplex mit dem Deuterium entweder kollinear an der Kohlenstoff- oder Stickstoffseite gebunden, entsprechen. Unerwartet werden in diesem Intervall 5 IR-Banden bei  $\nu_e = 2936$ ,  $\nu_d = 3101$ ,  $\nu_c = 3311$ ,  $\nu_b = 3532$  und  $\nu_a = 3657$   $cm^{-1}$  gefunden. Die als  $\nu_a$  und  $\nu_c$  bezeichneten Moden haben eine Breite von etwas unter 8  $cm^{-1}$  während für  $\nu_b$ ,  $\nu_d$  und  $\nu_e$  eine Breite von 12  $cm^{-1}$  gemessen wird. Die Bande  $\nu_e$  ist mit 13  $cm^{-1}$  noch etwas breiter.  $\nu_b$  ist die intensivste Bande in diesem Messbereich.  $\nu_a$  und  $\nu_e$  weisen etwas halb so großen Spitzenintensitäten auf, während  $\nu_c$  und  $\nu_d$  weniger als ein Drittel so intensiv wie  $\nu_b$  sind. In diesem Bereich werden keine fundamentalen Frequenzen erwartet. Daher werden 4 der 5 Banden versuchsweise anharmonischen Effekten (Obertöne, Interkombinationsbanden) der fundamentalen Streckschwingungen des Ions zugeordnet. Die Zuordnung erfolgt auf Basis des Kriteriums, dass die Summe zweier skaliertes harmonischer Frequenzen um weniger als 50  $cm^{-1}$  vom assoziierten Peak-Zentrum abweichen und idealerweise, den erwarteten positiven Anharmonizität Rechnung tragend, größer als der gemessene Wert sein sollte. Anharmonische Wechselwirkungen zwischen Streck- und Biegeschwingungen wurden wegen der als gering angenommenen Wechselwirkung in der Gasphase nicht berücksichtigt. Die berechneten und gemessenen Frequenzen sowohl für den freien Cluster als auch den Komplex, sowie die auftretenden Differenzen, sind Tabelle ?? aufgelistet. Das DFT-Funktional B3LYP ist nicht die ideale Methode, schwache und langreichweitige Wechselwirkungen möglichst genau zu beschreiben. Es muss mit einem relativ großen Fehler gerechnet werden. Im Rahmen dieser B3LYP/avtz-Rechnungen sind trotzdem folgende Beobachtungen zu machen: Der Einfluss des schwach gebundenen  $D_2$  auf die fundamentalen Streckschwingungen des

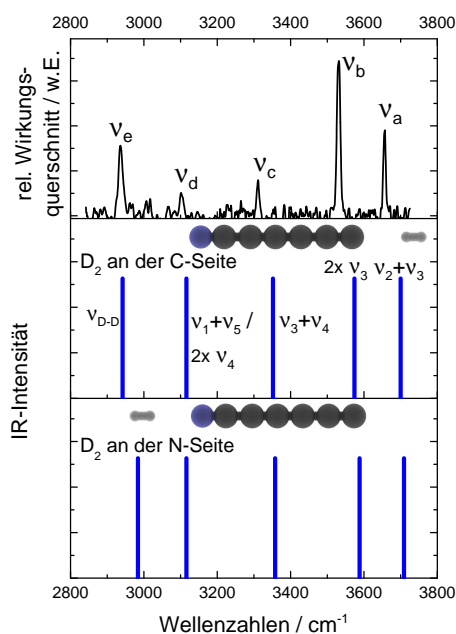


Abbildung 4.7: oben: Auftragung des IRPD-Spektrums von  $C_6N^-(D_2)_m$  in der  $D_2$ -Schwingungsregion; darunter: aus den Summen skaliertes harmonischer Fundamentalfrequenzen des Ions berechnete IR-Strichspektren für mögliche Interkombinationsbanden und Obertöne. a)  $D_2$  kollinear an das Kohlenstoffende gebunden b) kollinear an das Stickstoffende gebunden

$C_6N^-$ -Ions sind insofern gering, als dass die Frequenzen gegenüber dem freien Ion um maximal  $4\text{ cm}^{-1}$  verschoben werden. Umgekehrt jedoch ist der Einfluss des Ions auf das Deuterium, in Übereinstimmung mit ähnlichen Betrachtungen bei  $C_3N^-$ , relativ groß (siehe Kapitel 4.1.1). Die Polarisierung des Moleküls im Feld des Ions führt zu Frequenzrotverschiebungen von  $85\text{ cm}^{-1}$  ( $D_2$  an C-Seite) bzw. von  $43\text{ cm}^{-1}$  ( $D_2$  an N-Seite) und induziert eine so hohe Absorptionsintensität, dass die fundamentale D–D-Streckschwingung messbar wird. Bei  $2936\text{ cm}^{-1}$  wird ein Bande gemessen, die nur  $6\text{ cm}^{-1}$  von der berechneten Position der  $D_2$ -Schwingung (für den Fall der Bindung an die C-Seite) abweicht, jedoch  $48\text{ cm}^{-1}$  von der  $D_2$ -Schwingung in der Komplexstruktur in maximaler Nähe zur Stickstoffseite. Die mit einer genaueren Methode berechneten Frequenzverschiebungen des  $D_2$  im Falle einer Komplexbildung mit  $C_3N^-$  (siehe Tabelle 4.4) sind nahezu identisch mit den hier bestimmten Werten. Dort wurde eine geringe energetische Bevorzugung der Bindung an das Kohlenstoffende ermittelt. Aus beiden Befunden wird daher geschlossen, dass die Bande bei  $2936\text{ cm}^{-1}$  der Schwingung eines am Kohlenstoffende des Ions gebundenen Deuteriummoleküls zuzuordnen ist. Der tentative Zuordnung der anderen Banden zu bestimmten Obertönen und Interkombinationsbanden ist der Tabelle zu entnehmen. Hier findet sich, dass die Differenzen zwischen experimentellen und berechneten Werten für die Komplexkonfiguration mit  $D_2$  an der C-Seite systematisch geringer sind. Das oben definierte Kriterium für die Interpretation der Banden lässt keine eindeutige Zuordnung des Peaks bei  $3101\text{ cm}^{-1}$  zu. Hier kommt sowohl die zweite Harmonische der Streckschwingung  $\nu_4$  als auch die Kombinationsbande  $\nu_1 + \nu_5$  in Frage.

Tabelle 4.9: Banden von  $C_6N^-(D_2)_m$  im Bereich der  $D_2$ -Schwingung; Zusätzlich auftretende Banden werden als Obertöne oder Interkombinationsbanden gedeutet. Die Zuordnung erfolgt durch den Vergleich mit skalierten B3LYP/avtz-Frequenzwerten, die sowohl für das freie Ion als auch zwei Komplexe (jeweils beschränkt auf ein  $D_2$ ) berechnet wurden. Die Frequenzwerte für die anharmonischen Banden wurden durch Summenbildung der skalierten harmonischen Frequenzwerte generiert. Die relativen Intensitäten sind jeweils in Klammern angegeben.

IR-Mode	IR-PD Daten	freies $C_6N^-$		$D_2$ an C-Seite		$D_2$ an N-Seite	
		skalierte harm. Freq.	$\Delta\nu$	skalierte harm. Freq.	$\Delta\nu$	skalierte harm. Freq.	$\Delta\nu$
$\nu_a / \nu_2 + \nu_3$	<b>3657</b> (4%)	3703	+46	3700	+43	3709	+52
$\nu_b / 2x \nu_3$	<b>3532</b> (11%)	3580	+48	3574	+42	3588	+56
$\nu_c / \nu_3 + \nu_4$	<b>3311</b> (3.8%)	3352	+41	3352	+41	3358	+47
$\nu_d / \nu_1 + \nu_5 /$ $2x \nu_4$	<b>3101</b>	3114	+13	3116	+15	3116	+15
	<b>3101</b> (1%)	3124	+23	3130	+29	3128	+27
$\nu_e / \nu_{D-D}$	<b>2936</b> (3%)	3027 (0)	91	2942 (25)	6	2984 (10)	48
$\nu_1$	<b>2049</b> (96%)	2047 (100%)	-2	2048 (100%)	-1	2048 (100%)	-1
$\nu_2$	<b>1908</b> (100%)	1913 (40%)	+5	1913 (40%)	+5	1915 (37%)	+7
$\nu_3$	-	1790 (1%)	-	1787 (1%)	-	1794 (1%)	-
$\nu_4$		1563 (3%)		1565 (2%)		1564 (3%)	
$\nu_5$		1067 (2%)	-	1068 (2%)	-	1068 (2%)	-

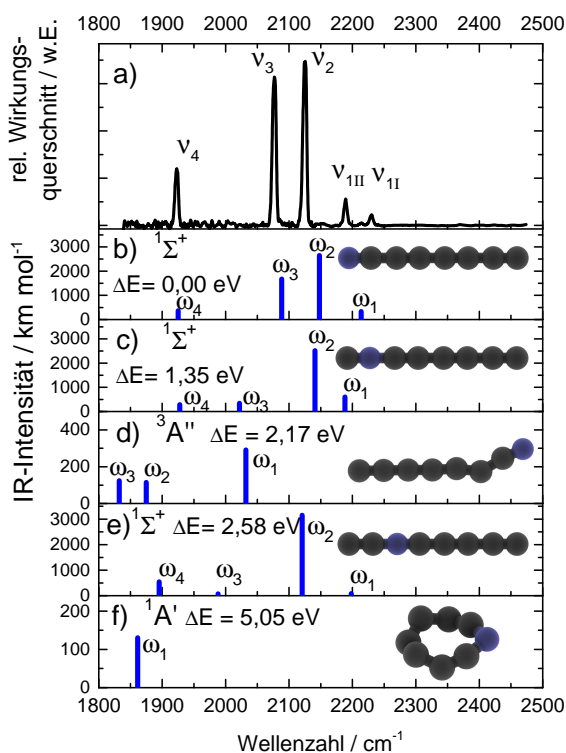
4.5  $C_7N^-$ 

Abbildung 4.8: oben: Auftragung des IRPD-Spektrums von  $C_7N^- \cdot (D_2)_m$ ; a) - f) Berechnete IR-Strichspektren für sechs energetisch niedrige Isomere von  $C_7N^-$  mit Angabe der relativen Energien (B3LYP, avtz) des jeweiligen Grundzustandes. Die harmonischen Vibrationsfrequenzen wurden mit dem Faktor 0,9687 [59] skaliert. Stickstoffatome sind blau, Kohlenstoffatome sind schwarz dargestellt.

Cluster mit terminalen Stickstoff im Singulett-Zustand (b) ergibt sich aus der Extrapolation der für  $C_3N^-$  und  $C_5N^-$  gefundenen energetisch tiefsten Strukturen. Ähnliche Cluster, wie in c), die gegenüber der energetischen Minimumstruktur die Position des terminalen Stickstoffatoms mit einem Kohlenstoff vertauscht haben, wurden schon früher, z.B. bei Guennou et al. [91] als Kandidaten für die Interpretation von UV-Photolyseprodukten des Dicyanoacetylen  $C_4N_2$  diskutiert. Für  $C_4N^-$  und  $C_6N^-$  wurden Triplett-Zustände als Grundzustände berechnet und experimentell bestätigt. Es ist daher zu prüfen, inwiefern auch für dieses System eine andere Spinkonfiguration in Frage kommt. Für eine lineare Struktur kann im Triplett-Zustand kein stabiles energetisches Minimum berechnet werden (es treten in der Frequenzberechnung imaginäre Frequenzen auf). Reduziert man die Symmetrieanforderun-

In der konsequenten Fortsetzung der bisherigen Folge wurde als fünftes System das IRPD-Spektrum des Komplexes  $C_7N^- \cdot (D_2)_m$  (mit  $m = 1-3$ ) im Bereich zwischen  $1840\ cm^{-1}$  und  $2470\ cm^{-1}$  gemessen und ist im Bereich a) der Abbildung 4.8 dargestellt. Es wurden fünf Banden detektiert, deren Zentrum jeweils bei  $\nu_{1I} = 2230\ cm^{-1}$ ,  $\nu_{1II} = 2190\ cm^{-1}$ ,  $\nu_2 = 2125\ cm^{-1}$ ,  $\nu_3 = 2077\ cm^{-1}$  und  $\nu_4 = 1923\ cm^{-1}$  liegt. Die Intensität der zwei erst genannten ist gegenüber den anderen Banden deutlich geringer, wobei die Intensitäten von  $\nu_2$  und  $\nu_3$  ungefähr gleich groß sind. Beide Banden weisen die etwa gleiche Halbwertsbreite von  $6,5\ cm^{-1}$  auf. Um auf Basis des gemessenen IRPD-Spektrums die Struktur des Ions bestimmen zu können, wurden eine Serie möglicher Isomere konstruiert und mittels DFT-Rechnungen analog zum vorherigen Vorgehen in der Geometrie optimiert, so dass anschließend die IR-Frequenzen- und Intensitäten berechnet werden konnten. Die IR-Spektren von sechs energetisch niedrig liegenden Isomeren sind zusammen mit grafischen Darstellungen ihrer atomaren Struktur und den relativen Energien ebenfalls in Abbildung 4.8 b) bis f) aufgeführt. Die Konstruktion der Isomere ergibt sich aus unterschiedlichen Motiven. Der lineare



gen in der Geometrieoptimierung relaxiert die Kette in eine gebogene Struktur (siehe d), für die dann auch nur reale harmonische Frequenzen berechnet werden. Die in e) gezeigte Struktur folgt lediglich der in c) begonnenen Idee, die Position des Stickstoffatoms bei Beibehaltung der Symmetrie zu permutieren. Die linearen Isomere weisen jeweils vier IR-aktive Normalmoden im Messbereich auf, wobei die intensivste immer eine Intensität von ungefähr  $3000 \text{ km} \cdot \text{mol}^{-1}$  hat. Die Intensitäten des einzigen diskutierten Triplett-Systems und des Rings-Systems sind eine Größenordnung geringer. Ringstrukturen wie in f) heben sich energetisch deutlich von den (fast) linearen Isomeren ab und verfügen über keine intensive IR-Absorptionscharakteristik im Messbereich. Die beste Übereinstimmung im Hinblick auf die Bandenpositionen und -intensitäten zwischen dem gemessenen Spektrum und den Rechnungen besteht mit dem energetisch niedrigsten Isomer, dem linearen  $C_7N^-$  mit dreifach gebundenem terminalen Stickstoffatom im  $^1\Sigma^+$ -Zustand. Das Ion weist wie schon  $C_3N^-$  und  $C_5N^-$  eine polyacetylenischen Bindungscharakteristik auf. Durch die harmonische Berechnung werden im Messbereich jedoch nur 4 statt 5 Banden vorhergesagt. Problematisch

Tabelle 4.10: Vergleichende Zusammenstellung der gemessenen Zentren der Vibrationsbanden und berechneter Vibrationsfrequenzen für verschiedene Isomere von  $C_7N^-$ . Die harmonischen Vibrationsfrequenzen und -intensitäten wurden mit dem DFT-Funktional B3LYP und dem Basissatz avtz berechnet und anschließend skaliert. Die Angaben aller Frequenzen erfolgt in  $\text{cm}^{-1}$ , die Angabe der absoluten Intensitäten (in Klammern) in  $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$

	a) Exp IR-PD	IR-Mode	b)	c)	d)	e)	f)
rel. Energie (eV)			0,00	1,35	2,17	2,58	5,05
Symmetrie			$C_{\infty v}$	$C_{\infty}$	$C_S$	$C_{\infty v}$	$C_S$
Zustand			$^1\Sigma^+$	$^1\Sigma^+$	$^3A''$	$^1\Sigma^+$	$^1A'$
$\nu_{1I}$	2230 (6%)						
$\nu_{1II}$	2190 (15%)	$\omega_1$	2214 (330)	2188 (600)	2032 (291)	2198 (83)	1861 (130)
$\nu_2$	2125 (100%)	$\omega_2$	2148 (2647)	2141 (2512)	1875 (115)	2121 (3146)	1752 (36)
$\nu_3$	2077 (90%)	$\omega_3$	2088 (1670)	2022 (339)	1832 (124)	1988 (75)	1334 (5)
$\nu_4$	1923 (33%)	$\omega_4$	1925 (364)	1928 (284)	1666 (136)	1895 (541)	1319 (38)

erscheint die Bande  $\omega_1$ , für die eine mittlerer Intensität bei  $2214 \text{ cm}^{-1}$  vorhergesagt wird, während im Experiment zwei Banden etwa symmetrisch ober- und unterhalb dieser Position gefunden werden. Dieses Phänomen wird durch in Betracht ziehen anharmonischer Wechselwirkungen weiter unten diskutiert. Durch die anderen Isomere kann das gemessene Spektrum, insbesondere das Auftreten zweier starker und ungefähr gleich intensiver Banden um  $2100 \text{ cm}^{-1}$  nicht reproduziert werden. Übersichtshalber sind die für den Ver-

gleich nützlichen Eckdaten in Tabelle 4.10 zusammengestellt. Es wurden jeweils die vier energetisch höchsten Vibrationsfrequenzen aufgeführt, da sich nur diese im relevanten Messintervall befinden. An dem Ion  $C_7N^-$  wurden bereits spektroskopische Studien durch die Gruppe von John P. Maier [94] durchgeführt. Hier wurde gasförmiges Cyanoacetylen durch Elektronenstoß dissoziiert und die Anionen nach einer Massenselektion in einem Quadrupol mit Neon auf einem kalten (6K) Substrat akkumuliert und kondensiert. Obwohl der Fokus dieser Studien auf elektronischen Übergängen lag, konnten die zwei intensivsten IR-Banden detektiert werden. Aufwendige quantenchemische Rechnungen (CCSD(T)/vqz+) wurden durch Peter Botschwina und Rainer Oswald [97] vorgenommen. Zum einfachen Vergleich zwischen IR-PD-Daten, den Matrix-Daten und den berechneten Werten sind die bestimmten Frequenzen und Intensitäten in Tabelle 4.11 zusammengefasst. Weiterhin sind die Differenzen zwischen den Frequenzen des IR-PD-Experiments und den anderen Angaben aufgelistet. In der anharmonischen Berechnungen von P. Botschwina et al. wird der lineare Isomer mit terminalem Stickstoffatom ebenfalls als die energetisch globale Minimumstruktur befunden. Die Interkombinationsbande  $(\omega_5 + \omega_6) = 2238 \text{ cm}^{-1}$  und die Fundamentale

Tabelle 4.11: Zusammenstellung gemessener und berechneter Schwingungsfrequenzen des Ions  $C_7N^-$ , sowie Angabe der Abweichungen zu den IR-PD-Daten. Die Angabe aller Frequenzen erfolgt in  $\text{cm}^{-1}$ . Die Matrixdaten sind Referenz [94], die Werte der anharmonischen CCSD(T)-Rechnung sind Referenz [97] entnommen. Die kursiv gesetzten Zahlen entsprechen den aus einer Fermi-Resonanz hervorgehenden Moden. Für die harmonische B3LYP/avtz-Rechnung können keine Werte für  $\nu_{II}$ ,  $\nu_{III}$  angegeben werden.

Mode	IR-PD	Matrix (Ne)	$\Delta\nu$	B3LYP,avtz skal., harm.	$\Delta\nu$	CCSD(T),vqz+ anharmonisch	$\Delta\nu$
$\nu_1/(\nu_5 + \nu_6)_I$	2230 (6%)					2247 (113)	17
$\nu_1/(\nu_5 + \nu_6)_{II}$	2190 (15%)			$(\nu_1 = 2214)$ (330)		2199,7 (251)	9,7
$\nu_2$	2125 (100%)	2123,8	-1,2	2148 (2647)	23	2145,6 (2417)	20,6
$\nu_3$	2077 (90%)	2073,7	-3,3	2088 (1670)	11	2086,5 (1924)	9,5
$\nu_4$	1923 (33%)			1925 (364)	2	1919,5 (514)	-3,5
$\nu_5$				1322 (0)		1312 (0)	
$\nu_6$				916 (32)		910,5 (29)	

$(\omega_1) = 2214\text{cm}^{-1}$  haben relativ nahe harmonische (skalierte) Frequenzwerte, was zu einer Wechselwirkung führen kann. Durch eine Fermiresonanz wird auf die Interkombinationsbande auf Kosten der Fundamentalen Intensität übertragen. Die Banden spalten sich auf, sodass eine zu höheren und die andere zu tieferen Frequenzen verschoben wird. Dieses

Verhalten wird durch die anharmonische Rechnung von P. Boschwina [97] bestätigt. Allgemein stimmen die berechneten anharmonischen Frequenzen innerhalb eines Fehlerintervalls von  $21\text{ cm}^{-1}$  mit den IR-PD-Daten überein. Die experimentellen Daten aus der Matrix-Isolationsspektroskopie befinden sich ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den Gasphasendaten, auch wenn nur die zwei intensivste Banden um  $2100\text{ cm}^{-1}$  detektiert wurden. Die systematische Rotverschiebung zwischen Matrix- und Gasphasendaten tritt auch hier auf, ist jedoch durch den Einsatz einer „weicheren“ Neon-Matrix geringer (etwa  $3\text{ cm}^{-1}$ ) als in vorher beschriebenen Fällen ( $C_3N^-$ ,  $C_5N^-$ ) mit einer Argon-Matrix. Folglich werden die Moden  $\nu_2$  bis  $\nu_4$  aus den IR-PD-Messungen den Streckschwingungen des linearen Clusters  $N\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C^-$  zugeordnet. Mit kleiner werdender Wellenzahl dominiert in der jeweiligen Normalmode immer mehr die Schwingung der  $C\equiv C$ -Bindung, die sich näher an der freien Kohlenstoffseite befindet.

4.6  $C_8N^-$ 

Der größte untersuchte Cluster der Spezies  $C_{2x}N^-$  ist  $C_8N^-$ . In der Literaturrecherche wurden keine spektroskopischen Vorarbeiten zu diesem System gefunden, sodass zur Identifikation nur der Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen herangezogen werden kann. Das IR-PD-Spektrum des anionischen Komplexes  $C_8N^- \cdot (D_2)_m$  ( $m=1-2$ ) wurde für den Bereich von 1830 bis 2290  $cm^{-1}$  aufgezeichnet und ist im Schaubild 4.9 dargestellt. Es heben sich drei Banden ( $\nu_1 = 2108\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 2002\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3 = 1906\text{ cm}^{-1}$ .) deutlich vom Untergrund ab. Diese drei Banden haben ähnliche maximale Intensitäten, unterscheiden sich jedoch in den Bandbreiten. Während  $\nu_1$  und  $\nu_3$  eine Halbwertsbreite von  $6\text{ cm}^{-1}$  aufweisen, hat die mittlere Bande  $\nu_2$  die volle Halbwertsbreite von  $10\text{ cm}^{-1}$ . Die Oszillatorstärken, also die integrierten Bandenintensitäten, stehen im Verhältnis 2:4:3.

Die hier bereits in Übereinstimmung zwischen Theorie und IR-PD-Spektren identifizierten Strukturen von  $C_4N^-$  und  $C_6N^-$  diene als Ausgangspunkt für eine Extrapolation auf mögliche  $C_8N^-$ -Strukturen. Entsprechend wurden aus den vorher gefundenen energetisch niedrigsten Zuständen unter Beibehaltung ihrer Symmetrien und Spinzustände Strukturen für  $C_8N^-$  entwickelt. Diese Geometrien wurden mit dem DFT-Funktion

B3LYP und mit dem Basissatz avtz optimiert. Auf Basis der energetisch niedrigsten Konfiguration wurden die IR-Frequenzen und -Intensitäten berechnet. Die Ergebnisse finden sich zwecks einfachen Vergleichs direkt unterhalb des experimentellen Spektrums in Abbildung 4.9. Zur Verifizierung der relativen Energien wurde auf Grundlage der mit B3LYP/avtz optimierten Geometrie für jeden der drei betrachteten Zustände  $^3\Sigma^-$ ,  $^1A'$ ,  $^1A_1$  die Summe aller elektronischer Energien (Single Point Energy) und der mit B3LYP/avtz berechneten vibrationellen Nullpunktkorrektur mit der CCSD(T)/avtz-Methode bestimmt. In Tabelle 4.12 sind die Zahlenwerte aufgeführt. Die energetische Reihenfolge ist sowohl für die DFT-

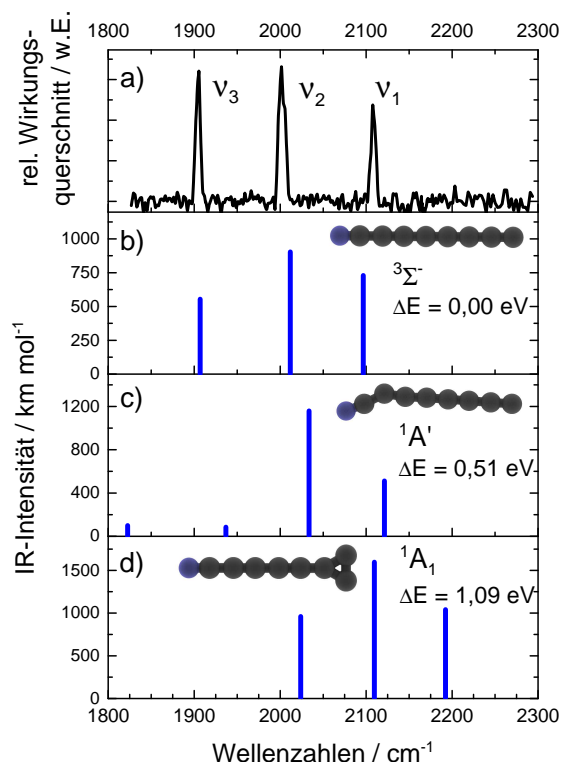


Abbildung 4.9: a) Auftragung des IRPD-Spektrums von  $C_8N^- \cdot (D_2)_m$ ; b) - d) Berechnete IR-Strichspektren für drei energetisch niedrige Isomere von  $C_8N^-$  mit Angabe der relativen Energien (B3LYP, avtz). Die harmonischen Vibrationsfrequenzen wurden skaliert: a) lineare Struktur mit terminalem Stickstoff im Triplet-Zustand b) nicht-lineare Struktur terminalem Stickstoff im Singulett-Zustand c) T-Struktur mit terminalem Stickstoff im Singulett-Zustand

Rechnung als auch die *ab initio* Methode identisch. Der  $^3\Sigma^-$ -Zustand repräsentiert den Grundzustand des Anions  $C_8N^-$ , während die Cluster im Singulettzustand weniger als 1 eV höhere elektronische Energien aufweisen. Durch die CCSD(T)-Rechnung stellt sich der

Tabelle 4.12: Vergleichende Zusammenstellung der gemessenen Zentren der Vibrationsbanden und berechneter Vibrationsfrequenzen für 3 Isomere von  $C_8N^-$ : Die harmonischen Vibrationsfrequenzen und -intensitäten wurden mit dem DFT-Funktional B3LYP und dem Basissatz avtz berechnet und skaliert. Die Angaben aller Frequenzen erfolgt in  $\text{cm}^{-1}$ , die Angabe der absoluten Intensitäten (in Klammern) in  $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Die mit CCSD(T)/avtz berechneten relativen Energien, wurden mit B3LYP/avtz-Geometrien und zugehöriger vibrationeller Nullpunktkorrektur berechnet.

	a) Exp(IR-PD)	IR-Mode	b)	c)	d)
$\Delta E$ (eV)					
B3LYP/avtz			0,00	0,51	1,09
CCSD(T)/avtz			0,00	0,19	0,46
Symmetrie			$C_\infty$	$C_S$	$C_{2V}$
Zustand			$^3\Sigma^-$	$^1A'$	$^1A_1$
$\nu_1$	2108	$\omega_1$	2097	2121	2192
	(72%)		(729)	(512)	(1040)
$\nu_2$	2002	$\omega_2$	2012	2034	2110
	(100%)		(903)	(1159)	(1597)
$\nu_3$	1905	$\omega_3$	1909	1937	2024
	(94%)		(554)	(84)	(960)
		$\omega_4$	1751	1823	1587
			(1)	(99)	(116)

energetische Unterschied zwischen Grundzustand und den zwei folgenden als signifikant geringer heraus und beträgt minimal 0,19 eV. In Übereinstimmung mit der energetischen Betrachtung weist das berechnete IR-Spektrum für den  $^3\Sigma^-$ -Zustand des freien  $C_8N^-$  die beste Übereinstimmung mit dem experimentellen IR-PD-Spektrum auf - sowohl hinsichtlich der Bandenpositionen als auch in Hinblick auf die relativen Bandenintensitäten. Die maximale Abweichung zwischen den berechneten skalierten harmonischen Frequenzen und gemessenen Bandenzentren beträgt  $11 \text{ cm}^{-1}$ . Es werden keine Peaks beobachtet, die nicht im Rahmen der harmonischen Frequenzberechnung beschrieben werden können. Es wird dementsprechend geschlussfolgert, dass der in der Sputterquelle erzeugte Cluster der Masse von 110 amu ausschließlich in Form einer linearen Kohlenstoffkette mit terminalem Stickstoff vorliegt (wie in Abb. 4.9 b). Die Bindungslängen zwischen den Kohlenstoffatomen werden mit Werten zwischen 1,25 und 1,33 Å berechnet, wodurch dieser Cluster wie auch  $C_4N^-$  und  $C_6N^-$  eine eher kumulenische Bindungscharakteristik aufweist. Einzig die erhöhte Bandbreiten der Mode  $\nu_2$  ist unerwartet. Es wird angenommen, dass dieses Phänomen auf Lebensdauerereffekte des prädissoziativen Zustandes des  $C_8N^- \cdot D_2$ -Komplexes oder auf Intramolekulare Vibrationelle Energieumverteilung (IVR) zurückzuführen ist. Genauere Angaben können jedoch durch zeitunabhängige Berechnungen nicht geleistet werden.

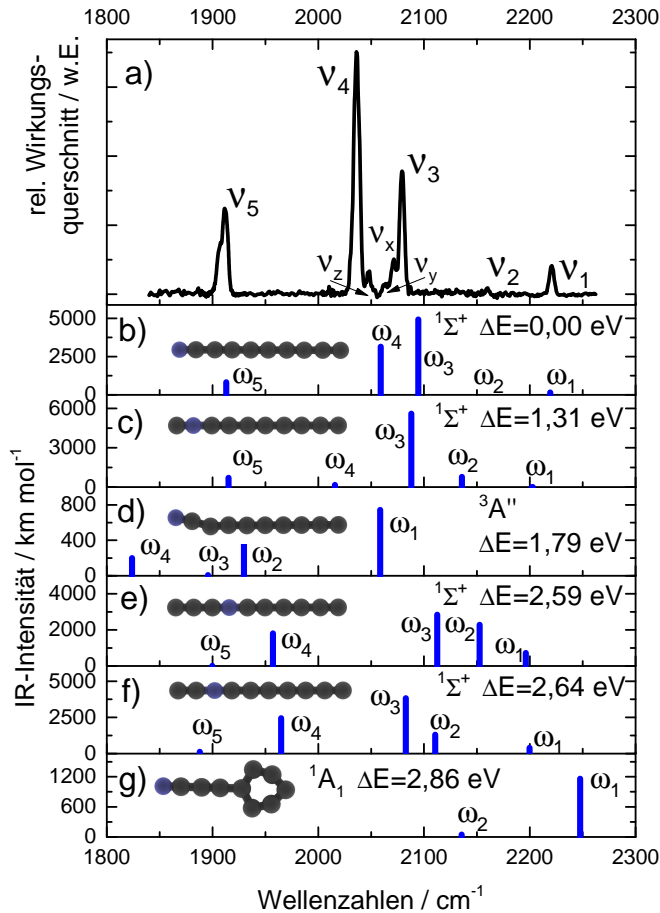
4.7  $C_9N^-$ 

Abbildung 4.10: a) Auftragung des IR-PD-Spektrums von  $C_9N^-(D_2)_m$ ; In b) - g) sind berechnete IR-Strichspektren für sechs energetisch tief liegende Isomere von  $C_9N^-$  mit Angabe der relativen Energien (B3LYP, avtz) dargestellt. Die harmonischen Vibrationsfrequenzen wurden skaliert. Stickstoffatome sind blau, Kohlenstoffatome sind schwarz dargestellt.

und einer quantenchemischen Geometrieoptimierung sowie Frequenzanalyse unterzogen. Die Strukturen aus Abbildung 4.10 b) bis f) wurden auf Basis von Überlegungen hergeleitet, wie sie in nahezu identischer Weise schon für die Isomerreihe von  $C_7N^-$  gegolten haben. Unter Beibehaltung der Symmetrie, der Bindungscharakteristik und der Spinzustandes werden die Kohlenstoffketten um 2 C-Atome verlängert. Insbesondere ist die in b) untersuchte Struktur eine um zwei Kohlenstoffatome verlängerte Version des für  $C_7N^-$  experimentell und theoretisch identifizierten Grundzustandes: ein linearer Kohlenstoffcluster im Singulett-

Das IRPD-Spektrum des Komplexes  $C_9N^-(D_2)_m$  ( $m = 1-3$ ) wurde im Bereich zwischen  $1840\text{ cm}^{-1}$  und  $2260\text{ cm}^{-1}$  gemessen und ist im oberen Bereich des Schaubildes 4.10 abgebildet. Es werden 7 Banden detektiert:  $\nu_1 = 2221\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 2160\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3 = 2079\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_x = 2072\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_y = 2064\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_z = 2048\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_4 = 2037\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_5 = 1909\text{ cm}^{-1}$ .  $\nu_x$  ist als energetisch um 7 Wellenzahlen verringerte Flanke von  $\nu_3$  gerade noch von dieser zu trennen und  $\nu_z$  erscheint als um 8 Wellenzahlen erhöhte Schulter von  $\nu_4$ . Die Bande  $\nu_4$  hat die höchste Intensität. Die Intensitäten von  $\nu_3$  und  $\nu_5$  sind jeweils etwa halb so stark. Die Banden von  $\nu_1$ ,  $\nu_x$ ,  $\nu_y$ ,  $\nu_z$  sind jeweils weniger als ein Fünftel so intensiv wie  $\nu_4$ . Die Bande  $\nu_2$  ist mit einer relativen Intensität von 3% sehr schwach und kann gerade noch identifiziert werden. Während die Banden  $\nu_1$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_4$  volle Halbwertsbreiten von  $5,5 \pm 0,5\text{ cm}^{-1}$  haben, ist  $\nu_5$  mit  $9,5\text{ cm}^{-1}$  deutlich gegenüber den erstgenannten verbreitert. Die Verbreiterung passiert jedoch asymmetrisch durch eine Schulter zu kleineren Wellenzahlen hin. Für die Zuordnung des IR-PD-Spektrums zu einer molekularen Struktur wurden sechs Isomere von  $C_9N^-$  konstruiert

Zustand mit polyacetylenischer Bindungscharakteristik und einem Stickstoffatom am Ende. Die langkettigen Isomere im Singulett-Zustand weisen teils mehrere Normalmoden mit IR-Intensitäten zwischen  $1000$  und  $5000 \text{ km} \cdot \text{mol}^{-1}$  auf. Davon grundsätzlich verschieden ist der einzige Isomer im Triplett-Zustand, der leicht gebogene Cluster in d), sowie der aus einer experimentierfreudigen chemischen Intuition heraus entstandene Cluster in g) - eine  $C_3N$ -Kette an einem  $C_6$ -Ring. Eine Bande bei  $2033,2 \text{ cm}^{-1}$  eines  $C_xN_y$ -Anions mit  $m/z=122$  amu konnte bereits in Matrix-Isolations-Experimenten durch die Gruppe von John P. Maier durch Absorption massenselektierter Ionen in einer auf  $6 \text{ K}$  temperierten Neonmatrix (analog zu  $C_7N^-$ ) nachgewiesen werden [94]. In diesem Experiment konnten nur sehr intensive IR-Moden nachgewiesen werden. Dies eröffnet zumindest die Vermutung, dass die hier als  $\nu_4$  bezeichnete und nur um  $4 \text{ cm}^{-1}$  relativ zum Matrixexperiment blau verschobene Mode beobachtet wurde. Diese eine Übereinstimmung lässt jedoch noch keine eindeutige Zuordnung zu einer bestimmten Struktur zu. So findet sich unter den berechnete IR-Spektren in Abbildung 4.10 sowohl eine mögliche Zuordnung des beschriebenen Signals zur Mode  $\omega_4$  des Ions b) als auch zur energetisch höchsten Schwingung  $\omega_1$  des Clusters im  ${}^3A''$ -Zustand (d), die beide die nahezu identische Vibrationsfrequenz liefern. Der erste wäre wegen seiner geringeren relativen Energie zwar zu bevorzugen, doch erst die Einbeziehung aller Peaks führt zu einer belastbaren Identifikation. Das lineare Kettenmolekül im  ${}^1\Sigma^+$ -Zustand mit

Tabelle 4.13: Vergleichende Zusammenstellung der gemessenen Zentren der Vibrationsbanden und berechneter Vibrationsfrequenzen für verschiedene Isomere von  $C_9N^-$ : Die harmonischen Vibrationsfrequenzen und -intensitäten wurden mit dem DFT-Funktional B3LYP und dem Basissatz avtz berechnet und anschließend skaliert. Die Angaben aller Frequenzen erfolgt in  $\text{cm}^{-1}$ , die Angabe der absoluten Intensitäten (in Klammern) in  $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

	a) Exp IR-PD	IR- Mode	b)	c)	d)	e)	f)	g)
rel. Energie (eV)			0,00	1,31	1,79	2,59	2,64	2,86
Symmetrie			$C_\infty$	$C_\infty$	$C_S$	$C_\infty$	$C_\infty$	$C_{2V}$
Zustand			${}^1\Sigma^+$	${}^1\Sigma^+$	${}^3A''$	${}^1\Sigma^+$	${}^1\Sigma^+$	${}^1A_1$
$\nu_1$	2221 (12%)	$\omega_1$	2219 (161)	2202 (0.4)	2058 (744)	2196 (721)	2200 (391)	2248 (1163)
$\nu_2$	2160 (3%)	$\omega_2$	2166 (0)	2136 (776)	1930 (369)	2152 (2284)	2111 (1309)	2136 (47)
$\nu_3$	2079 (57%)	$\omega_3$	2095 (4930)	2088 (5597)	1896 (8)	2112 (2845)	2083 (3832)	1702 (386)
$\nu_4$	2037 (100%)	$\omega_4$	2059 (3151)	2016 (163)	1824 (201)	1957 (1810)	1965 (2446)	1480 (146)
$\nu_5$	1909 (25%)	$\omega_5$	1913 (828)	1915 (709)	1745 (117)	1900 (9.6)	1888 (132)	1284 (4)

dem Stickstoffatom am äußeren Ende und einer polyacetylenischen Bindungscharakteristik wurde durch die DFT-Methode als Grundzustand identifiziert. Der in der energetischen

Reihung als nächste gefundene Isomer liegt um 1,3 eV höher. Die berechnete Grundzustandskonfiguration kann die Bandenzentren von  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_4$  und  $\nu_5$  mit einer maximalen Abweichung von  $22 \text{ cm}^{-1}$  analog durch  $\omega_1$  bis  $\omega_5$  reproduzieren. Die Intensitäten entsprechen den experimentellen Daten nur insofern, als dass eine Unterscheidung zwischen starken und schwachen Banden zuverlässig ermöglicht wird. Das berechnete Intensitätsverhältnis zwischen  $\omega_3:\omega_4(1,6)$  verhält sich fast umgekehrt zum Experiment ( $\nu_4:\nu_3(1,75)$ ). Und  $\omega_2$  hätte gemäß der DFT-Rechnung eine Intensität von  $0 \text{ km} \cdot \text{mol}^{-1}$  haben sollen. Diese Werte sind in der Tabelle 4.13 zusammengefasst. Durch CCSD(T)-Rechnungen von Peter Botschwina und Rainer Oswald [97] für diesen Zustand werden die Intensitäten besser wiedergegeben. So wird für  $\nu_2$  ein geringes, aber nicht verschwindendes Absorptionsvermögen vorherge-

Tabelle 4.14: Zusammenstellung gemessener und berechneter Schwingungsfrequenzen des Ions  $C_9N^-$ , sowie Angabe der Abweichungen zu den IR-PD-Daten. Die Angabe aller Frequenzen erfolgt in  $\text{cm}^{-1}$ , die Angabe der berechneten absoluten IR-Intensitäten in  $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Die Intensitäten der experimentellen Peaks werden in Prozent relativ zur stärksten Bande angegeben. Die Matrixdaten sind der Referenz [94] entnommen. Die harmonischen CCSD(T)-Werte stammen aus Referenz [97] und wurden für diese Vergleichsbetrachtung skaliert. Da bislang für diese Methode kein Skalierungsfaktor existierte, wurde er im Rahmen dieser Arbeit berechnet (0,9808). Siehe dazu Kapitel 4.9.

Mode	IR-PD	Matrix (Ne)	$\Delta\nu$	B3LYP,avtz skal. harm.	$\Delta\nu$	CCSD(T),vqz+ skal. harm.	$\Delta\nu$
$\nu_1$	2221 (12%)			2219 (161)	-3	2222 (3%)	+1
$\nu_2$	2160 (3%)			2166 (0)	+6	2157 (1%)	-3
$\nu_3$	2079 (57%)			2095 (4930)	+16	2083 (63%)	+4
$\nu_x$	2072 (17%)						
$\nu_y$	2064 (7%)						
$\nu_z$	2048 (10%)						
$\nu_4$	2037 (100%)	2033.2	-4	2059 (3151)	+22	2045 (100%)	+8
$\nu_5$	1909 (25%)			1913 (828)	+4	1897 (23%)	-12

sagt und das Verhältnis der zwei stärksten Banden  $\nu_3$  und  $\nu_4$  korrekt bestimmt ( $1,58 \approx 1,75$ ). In ihrer Veröffentlichung weisen Botschwina et al. darauf hin, dass die Berechnung der Dipolmomente für diese langkettigen Cluster mit dem DFT-Funktional B3LYP stark fehlerbehaftet ist, was zu einer ungenauen Berechnung der Intensitäten führen kann. Für Ionen dieser Größe wurde jedoch auch in diesen theoretischen Studien auf eine anharmonische Frequenzberechnung verzichtet. Es werden keine Hinweise für die Identifikation von  $\nu_x$ ,  $\nu_y$ ,



$\nu_z$  gegeben. Trotzdem wird die Übereinstimmung zwischen den hier gezeigten IR-PD-Daten, der in der Neonmatrix gemessenen Bande und den Rechnungen als hinreichend angesehen, die Struktur des Clusters mit der in Abbildung 4.10 b) abgebildeten und als energetisch am tiefsten liegenden Struktur zu identifizieren.

#### 4.7.1 Diskussion unbekannter Banden

Um die zwischen den Banden  $\nu_3$  und  $\nu_4$  auftretenden IR-Signale zu charakterisieren, wurde das IR-PD-Spektrum im relevanten Bereich mit verschiedenen Pulsenergien gemessen. Die zugehörigen Spektren sind im Schaubild 4.11 a) in einem Graphen dargestellt. Im Gegensatz zu den bisher gezeigten Spektren handelt es sich hier bewusst nicht um eine mit der Pulsleistung normierte Darstellung. Die frequenzabhängige Laserleistung ist direkt unterhalb

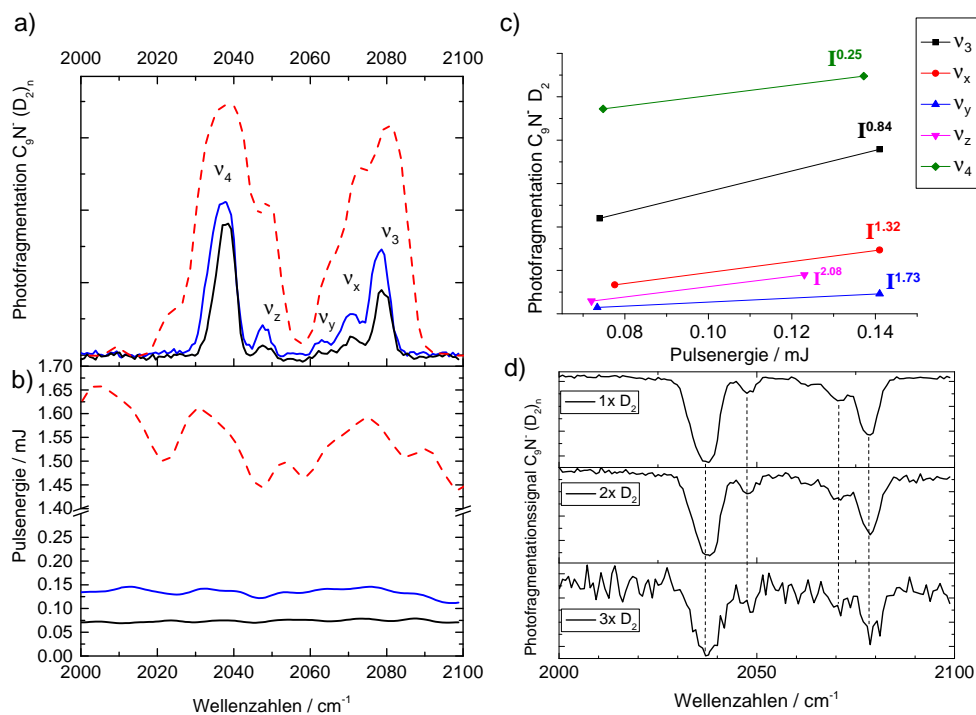


Abbildung 4.11: a) IR-PD-Spektrum von  $C_9N^-(D_2)_m$  im Bereich von 2000 bis 2100  $cm^{-1}$  für verschiedene Pulsenergien. Die zugehörigen Pulsenergien sind entsprechend des Farbcodes in b) abgebildet. c) Laserpulsintensitätsabhängigkeit des IR-PD-Signals für verschiedenen Peaks. d) Photofragmentationssignal für Komplexe mit ein, zwei oder drei  $D_2$ .

der Photofragmentationsspektren abgebildet. Vereinfacht ausgedrückt, war die Leistung für das in blau eingezeichnete Spektrum doppelt so groß wie für das Schwarze, während die Pulsenergie für die rot gestrichelte Kurve durchschnittlich mehr als 10 mal größer war als für die blaue Kurve. Dieses Spektrum zeigt durch Sättigungseffekte derartig stark verbreiterte Banden, dass die einzelnen Peaks kaum mehr aufgelöst werden können. Daher wird dieses Spektrum in die weitere Betrachtung nicht mit einbezogen. Um beurteilen zu können,

ob die Banden  $\nu_x$ ,  $\nu_y$ ,  $\nu_z$  von anharmonischen Wechselwirkungen herrühren, wurde für jede Bande die Abhängigkeit der Signalstärke von der Intensität des Lasers ermittelt (siehe c)). Hierbei wurde angenommen, dass die Intensität des Laserpulses direkt zur Pulsenergie (die eigentlich Messgröße) proportional ist. Es zeigt sich, dass das Signal von  $\nu_3$  und  $\nu_x$  ungefähr in einer linearen Abhängigkeit zur Pulsintensität steht, während das Signal der intensivste Bande  $\nu_4$  bei der Verdoppelung der Pulsenergie kaum noch zunimmt, jedoch sichtbar verbreitert wird. Offenbar können diese Moden, die über berechneten IR-Intensitäten von mehreren tausend  $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$  verfügen, bereits mit geringen Pulsenergien gesättigt werden.  $\nu_y$  und  $\nu_z$  weisen eine eher zweiphotonische Absorptionscharakteristik auf, wenngleich diese Werte auch auf Basis eines sehr niedrigen Ausgangssignals bestimmt wurden und daher mit einem relativ großen Fehler behaftet sind. In Abbildung 4.11 d) sind die Signale der Photodissoziation für den Komplex  $C_9N^- \cdot (D_2)_m$  mit einem, zwei oder drei Deuteriummolekülen dargestellt und zum einfacheren Vergleich normiert. Soweit es die Genauigkeit der Darstellung zulässt, kann keine Verschiebung der Bandenpositionen von mehr als einer Wellenzahl beobachtet werden. Eine Abhängigkeit der relativen Intensitäten von der Anzahl der  $D_2$  kann ebenfalls nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Allerdings kann vermutet werden, dass der Einfluss der  $D_2$  auf das Ion im Komplex  $C_9N^- \cdot (D_2)_m$  beim Übergang von  $m = 0 \rightarrow 1$  größer ist, das bei einer Vergrößerung des Komplexes von  $m = 1 \rightarrow 2$ . Peter Botschwina findet als ein weiteres Ergebnis seiner theoretischen Untersuchungen eine nichtlineare Zunahme des Dipolmoments von der Anzahl der Kohlenstoffatome. So hat  $C_3N^-$  noch ein Dipolmoment von etwas mehr als 3 Debye,  $C_9N^-$  hat jedoch eines von 10,17 Debye. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Wechselwirkung mit den komplexgebundenen Deuteriummolekülen entsprechend stärker wird und deren Beeinflussung des IR-Spektrums gegenüber kleineren Clustern ebenfalls zunimmt. Weiter reichende Aussagen zu  $\nu_x$ ,  $\nu_y$ ,  $\nu_z$  erscheinen schwierig. Für einen deutlichen Einfluss multiphotonischer Absorptionen (ähnlich zur IR-MultiPhotonenDissoziation) ist die Laserleistung mindestens eine Größenordnung zu niedrig.

4.8  $C_{11}N^-$ 

Als das größte Anion der mononitrierten Kohlenstoffcluster wurde  $C_{11}N^-$  untersucht. Das IR-PD-Spektrum des Komplexes  $C_{11}N^-(D_2)_m$  (mit  $n = 1-3$ ) wurde im Bereich zwischen  $1920\text{ cm}^{-1}$  und  $2350\text{ cm}^{-1}$  gemessen und ist im oberen Bereich des Schaubildes 4.12 abgebildet. Das Signal-zu-Rauschverhältnis gestattete die Identifikation von drei Banden:  $\nu_1 = 2224\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 2046\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3 = 1986\text{ cm}^{-1}$ . Die Bande  $\nu_3$  hat die höchste Intensität, die Intensitäten von  $\nu_2$  beträgt etwa ein Drittel dieser und  $\nu_1$  ist derartig schwach, dass sie gerade noch nachgewiesen werden kann. Für  $\nu_2$  wird die volle Halbwertsbreiten von  $4\text{ cm}^{-1}$  gemessen und die Bandbreite von  $\nu_3$  ist mit  $6\text{ cm}^{-1}$  signifikant gegenüber der erstgenannten verbreitert. In Abbildung 4.12 sind die simulierten IR-Strichspektren und relativen Energien von sieben Isomeren des  $C_{11}N^-$  aufgeführt. Die Zahlenwerte sind in Tabelle 4.15 zusammengefasst. Die Isomere wurden durch Variationen der für  $C_9N^-$  theoretisch getesteten konstruiert. So wurde die in Abbildung 4.12 b) dargestellte Struktur, eine lineare Kohlenstoffkette im Singulett-Zustand mit einem dreifach gebundenen Stickstoffatom an der Endposition, durch Verlängerung der für  $C_9N^-$  berechneten Grundzustandsgeometrie um zwei Kohlenstoffatome entwickelt. Für die Strukturen c) bis e) wurde gegenüber b) unter Beibehaltung der Symmetrie die Position des Stickstoffatoms verändert. Der Isomer f) ist das Ergebnis mehrerer Versuche, eine Struktur mit einem  $C_6$ -Ringelement bei einer möglichst niedrigen Energie zu finden. Mit den Isomeren g) und h) wird die Möglichkeit des Vorkommens eines Clusters mit einem anderen Spinzustand geprüft. Die Cluster aus linearen Ketten im Singulett-Zustand weisen im Messbereich 5 IR-aktive Moden auf, von denen immer eine ( $\omega_4$  oder  $\omega_5$ ) eine besonders hohe IR-Intensität von über  $8000\text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$  aufweist, während die anderen Moden kleine bis mittlere Intensitäten haben. Die Cluster im Triplett-Zustand weisen generell kleinere Inten-

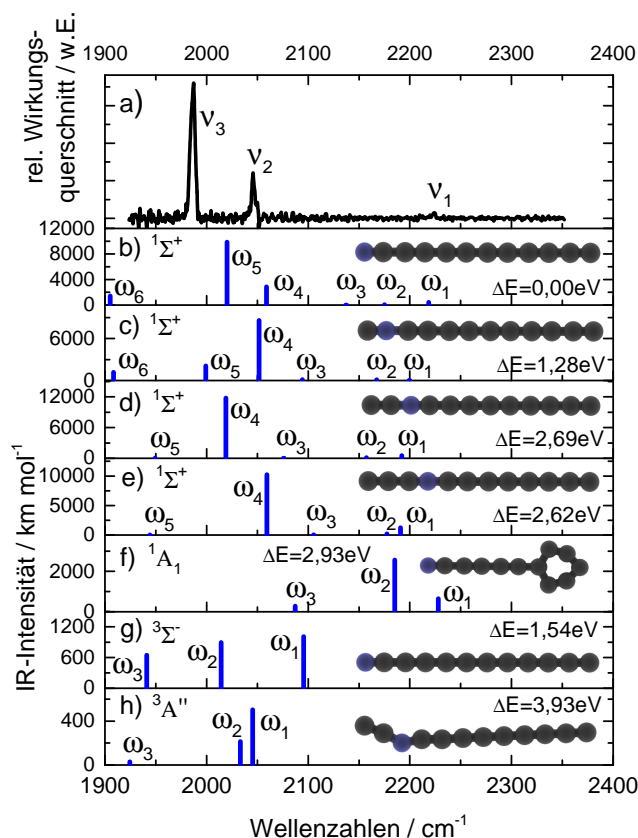


Abbildung 4.12: a) Auftragung des IR-PD-Spektrums von  $C_{11}N^-(D_2)_m$ ; b) - h) Simulierte IR-Strichspektren für sieben energetisch niedrig liegende Isomere von  $C_{11}N^-$  mit Angabe der Energien (B3LYP, avtz) relativ zum energetisch niedrigsten Isomer. Die harmonischen Vibrationsfrequenzen wurden skaliert.

Tabelle 4.15: Vergleichende Zusammenstellung der gemessenen und berechneter Vibrationsfrequenzen für sieben Isomere von  $C_{11}N^-$ . Die harmonischen Vibrationsfrequenzen und -intensitäten wurden mit dem DFT-Funktional B3LYP und dem Basissatz avtz berechnet skaliert. Die Angaben aller Frequenzen erfolgt in  $\text{cm}^{-1}$ , die Angabe der absoluten Intensitäten (in Klammern) in  $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$

	a) Exp IR-PD	IR- Mode	b)	c)	d)	e)	f)	g)	h)
$\Delta E$ (eV)			0,00	1,28	2,69	2,62	2,93	1,54	3,93
Symmetrie			$C_\infty$	$C_\infty$	$C_\infty$	$C_\infty$	$C_{2V}$	$C_\infty$	$C_S$
Zustand			$1\Sigma^+$	$1\Sigma^+$	$1\Sigma^+$	$1\Sigma^+$	$1A_1$	$3\Sigma^-$	$3A''$
$\nu_1$	2224 (4)	$\omega_1$	2219 (424)	2199 (5)	2192 (521)	2191 (1223)	2228 (646)	2095 (1009)	2045 (503)
$\nu_2$	2046 (34)	$\omega_2$	2175 (67)	2167 (93)	2157 (146)	2178 (190)	2185 (2566)	2014 (895)	2033 (213)
$\nu_3$	1986 (100)	$\omega_3$	2137 (5)	2094 (113)	2075 (13)	2105 (52)	2087 (280)	1941 (645)	1924 (29)
		$\omega_4$	2059 (2861)	2052 (8608)	2019 (11783)	2059 (10215)	1699 (286)	1875 (20)	1864 (1727)
		$\omega_5$	2020 (9837)	1999 (2104)	1949 (52)	1944 (26)	1477 (130)	1774 (101)	1730 (442)
		$\omega_6$	1905 (1425)	1909 (1180)	1886 (1541)	1895 (1542)	1348 (2)	1756 (218)	1693 (3478)

sitäten auf. Die beste Übereinstimmung besteht zwischen dem experimentellen Spektrum und Spektrum a), obwohl die maximale Differenz zwischen der skalierten harmonischen Frequenz der B3LYP/avtz-Rechnung und den IR-PD-Daten mit  $34 \text{ cm}^{-1}$  relativ zu den vorherigen Vergleichsrechnungen eher groß ist. Der Vergleich zwischen Experiment und den skalierten Frequenzwerten aus der theoretischen Studie von Botschwina und Oswald [97] führt zu einer besseren Übereinstimmung. In Tabelle 4.16 sind die diesbetreffenden Daten aufgelistet.

Tabelle 4.16: Zusammenstellung gemessener und berechneter Schwingungsfrequenzen des Ions  $C_{11}N^-$ , sowie Angabe der Abweichungen zu den IR-PD-Daten. Die Angabe aller Frequenzen erfolgt in  $\text{cm}^{-1}$ , die Angabe der berechneten absoluten IR-Intensitäten in  $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Die Intensitäten der experimentellen Peaks werden in Prozent relativ zur stärksten Bande angegeben. Es liegen keine experimentellen Vergleichsdaten vor. Die harmonischen CCSD(T)-Werte sind [97] entnommen und wurden skaliert. Die Berechnung des Skalierungsfaktors (0,9808) erfolgt in dieser Arbeit. Siehe dazu Kapitel 4.9.

Mode	Exp IR-PD	B3LYP,avtz skal. harm.	$\Delta\nu$	CCSD(T),vqz+ skal. harm.	$\Delta\nu$
$\nu_1$	2224	2219	-5	2226	+2
	(4%)	(424)		(225)	
		2175		2172	
		(67)		(5)	
		2137		2131	
		(5)		(15)	
$\nu_2$	2046	2059	+13	2057	+11
	(34%)	(2861)		(1670)	
$\nu_3$	1986	2020	+34	2004	+18
	(100%)	(9837)		(13048)	

## 4.9 Berechnung des Skalierungsfaktors für CCSD(T)/vqz+-Methode

Die Vernachlässigung der mechanischen und elektrischen Anharmonizität bei der Berechnung von Vibrationsfrequenzen führt zu einem nicht vernachlässigbaren Fehler. Für den in diesem Kapitel relevanten Messbereich liegt dieser grob im Bereich von  $50$  bis  $80 \text{ cm}^{-1}$  und würde eine zuverlässige Interpretation experimenteller Spektren erheblich erschweren. Für Streckschwingungen werden in der Regel zu hohe Werte berechnet. Es zeigt sich allerdings, dass für eine bestimmte Methode und einen bestimmten Basissatz eine systematische Diskrepanz zwischen Theoriewerten und experimentellen Befunden besteht, die durch multiplizieren der berechneten harmonischen Frequenz mit einem konstanten Skalierungsfaktor  $\lambda$  kompensiert werden kann. Dieser Faktor wird durch Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Frequenzen für einen möglichst großen Datensatz bestimmt und kann anschließend zur Korrektur von nicht im Datensatz enthaltenen Systemen (bzw. ihren Vibratio-

nen) eingesetzt werden. Dieser Ansatz, IR-Spektren zu simulieren die mit dem Experiment vergleichbar sind, verlangt gegenüber anharmonischen Frequenzberechnungen einen deutlich verringerten Einsatz von Ressourcen (CPU-Zeit, Arbeitsspeicher) und erklärt seinen häufigen Einsatz. Für die in diesem Kapitel untersuchten Cluster des Typs  $C_{2x+1}N^-$  mit  $x = 1, 2, \dots, 5$  wurden in der Arbeit von Botschwina und Oswald [97] harmonische Vibrationsfrequenzen mit der Couple-Cluster Variante CCSD(T) und dem Basissatz vqz+ berechnet. Für diese Kombination aus Methode und Basissatz wurde vor diesen Arbeiten (sofern bekannt) noch kein Skalierungsfaktor veröffentlicht. Er kann jedoch auf Grundlage der hier gewonnenen Daten berechnet werden. Weiterhin wurden für Cluster größer als  $C_7N^-$  in der genannten Arbeit keine anharmonischen Rechnungen gemacht, sodass die Berechnung eines entsprechenden Skalierungsfaktors nicht nur für andere Rechnungen nützlich sondern auch für die Einbeziehung der harmonischen Rechnungen für größere  $C_{2x+1}N^-$ -Cluster in die Vergleichsbetrachtung notwendig ist. Die Ergebnisse der Messungen an  $C_3N^-$  können hierfür nicht genutzt werden, da in den Rechnungen für dieses Ion [93] der Basissatz aug-cc-pVQZ für alle Atome eingesetzt wurde. Der optimale Skalierungsfaktor  $\lambda$  kann durch Vergleich dieser Frequenzwerte mit den experimentell bestimmten Werten für die Positionen der Bandenzentren bestimmt werden. Hierzu wird  $\lambda$  so gewählt, dass ein Residuum  $\gamma$  mit der gausschen Methode der kleinsten quadratischen Abweichung minimiert wird [59]:

$$\gamma = \sum_{i=1}^n \left( \nu_i^{exp} - \lambda \cdot \nu_i^{theor} \right)^2 \quad (4.1)$$

Die in diese Rechnung einbezogenen Daten sind in Tabelle 4.17 aufgeführt. Es wurden nur IR-Banden in die Betrachtung mit einbezogen, die durch harmonische Frequenzberechnungen beschrieben werden. Insbesondere höhere Harmonische, Interkombinationsbanden oder durch eine Fermiresonanz modifizierte IR-Signaturen werden nicht mit einbezogen.

Diese Berechnung führt zu einem optimierten Skalierungsfaktor von  $\lambda = \mathbf{0.9808}$ . Nach Anwendung dieses Skalierungsfaktors beträgt die mittlere Abweichung zwischen skaliertem und experimentellen Frequenzwert

$$\text{rms} = \left( \sum_1^n \gamma/n \right)^{1/2} \quad (4.2)$$

$$= 10,6 \text{ cm}^{-1} \quad (4.3)$$

## 4.10 Zusammenfassung: Strukturen und Grundzustände der $C_xN^-$ -Cluster

Es wurden IR-PD-Spektren für die  $C_xN^-$  in der  $C\equiv C$  bzw.  $C\equiv N$  Streckschwingregion gemessen und es konnten für alle Ionen IR-Absorptionsbanden identifiziert werden, welche die Strukturaufklärung ermöglichten. Die Bandenpositionen wie auch die Intensitäten der Banden wurden mit theoretischen IR-Absorptionsspektren verglichen. Diese wurden entweder im Rahmen dieser Arbeit mit dem DFT-Funktional B3LYP und dem Basissatz avtz berechnet oder, soweit vorhanden, Vorarbeiten von Theoriegruppen entnommen. Für alle

Tabelle 4.17: In die Berechnung des Skalierungsfaktors für die harmonischen CCSD(T)/vqz+ - Frequenzen einbezogene experimentelle und theoretische Daten.

		$\nu^{exp}$	$\nu^{theo}$
		IR-PD	CCSD(T)/vqz+
$C_5N^-$	$\nu_1$	2191	2235.5
	$\nu_2$	2116	2155.8
	$\nu_3$	1934	1951.1
$C_7N^-$	$\nu_2$	2125	2172.3
	$\nu_3$	2077	2113.9
	$\nu_4$	1923	1942.7
$C_9N^-$	$\nu_1$	2221	2265.4
	$\nu_3$	2079	2123.4
	$\nu_4$	2037	2085.2
$C_{11}N^-$	$\nu_5$	1909	1933.7
	$\nu_1$	2224	2269.9
	$\nu_4$	2046	2097.7
	$\nu_5$	1986	2042.9

Ionen konnte eine gute Übereinstimmung zwischen den meisten Resonanzen des IR-PD-Spektrums und dem simulierten Spektrum gefunden werden, dass auf Basis der energetisch niedrigsten elektronischen Struktur berechnet wurde. Ob die Ionen das Plasma der Sputterquelle schon in diesem Zustand verlassen, kann nicht mit Sicherheit ausgesagt werden. Bis zur Evaluierung des IR-Signals zwischen den Extraktionselektroden des TOF-MS finden bereits eine Vielzahl an Stößen zwischen dem Cluster und Heliumatomen (im Dekapol) sowie Deuteriummolekülen (in der Ionenfalle) statt, sodass Ionen nur dann in lokalen Minima gefangen werden könnten, wenn sie dem globalen Minimum sehr nahe wären oder innerhalb hoher energetischer Barriere gefangen wären. Es ist plausibel anzunehmen, die Teilchen hauptsächlich in der Struktur ihres globalen energetischen Minimums vorzufinden. In Matrixisolationsexperimenten wurden auch einige der hier studierten Cluster untersucht. Diese mussten allerdings durch andere Mechanismen erzeugt werden, wie die Dissoziation von Polyacetylen. Sofern Vergleichsdaten vorhanden sind, ist die Übereinstimmung zwischen den hier bestimmten Gasphasendaten und den IR-Absorptionsspektren der Ionen in der kryogenen Edelgasmatrix bis auf eine zu erwartenden Rotverschiebung um wenige Wellenzahlen ( $\Delta\nu \approx -5\text{cm}^{-1}$ ) sehr gut. Die Auswertung der Rotationsstruktur des  $C_3N^-$  ermöglichte, die Rotationstemperatur auf einen, für dieses Experiment nicht unüblichen, Wert von 75 K abzuschätzen. Der Einfluss des Deuteriums auf die Cluster wurde für  $C_3N^-$  durch eine CCSD-Rechnung als gering nachgewiesen. Messungen an  $C_9N^-$  unterstützen diese Einschätzung. Zusätzlich kann für die meisten Messungen ein direkter Vergleich zwischen dem experimentellen Spektrum (des Komplexes) und dem berechneten Spektrum für das freie Ion gezogen werden. Das Deuterium hat sich also für diese Klasse von Anionen als ideale Messsonde erwiesen, da es den Zugriff auf die IR-Charakteristik der Clusterionen

ermöglicht, ohne diese wesentlich zu verfälschen. In dieser Studie konnten auch eine Vielzahl bisher nicht detektierte wenig intensive IR-Banden nachgewiesen werden, von denen einige auf anharmonischen Effekten beruhen. So konnte z.B. für  $C_7N^-$  die Bandenaufspaltung einer theoretisch vorhergesagte Fermi-Resonanz beobachtet werden. Bezüglich der Diskussion „Are  $C_nN^-$  clusters really bent?“ [104] lassen sich die Ergebnisse dieser Messungen dahingehend interpretieren, dass alle untersuchten Cluster im anionischen Grundzustand eine lineare Geometrie haben. Dies wird auch durch die Breiten der IR-Banden bestätigt. Unter der Voraussetzung, dass diese im Wesentlichen durch das Rotationsprofil bestimmt werden, sollten die Banden für größere Kettenlängen (= höheres Trägheitsmoment) immer kleiner werdende Rotationskonstanten besitzen und, eine vergleichbare Temperatur vorausgesetzt, auch schmalere Banden. Ein solches Verhalten lässt sich innerhalb gewisser Schwankungen beobachtet. Haben die Banden von  $C_3N^- \cdot (D_2)$  noch eine Breite von  $12 \text{ cm}^{-1}$ , findet man bei  $C_6N^- \cdot (D_2)_m$  eine Breite von  $7 \text{ cm}^{-1}$  und bei  $C_{11}N^- \cdot (D_2)_m$  eine minimale Breite von  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Cluster mit einer geraden Anzahl an Kohlenstoffatomen  $C_{2x}N^-$  befinden sich im  $^3\Sigma^-$ -Zustand und die Cluster mit einer ungeraden Anzahl an Kohlenstoffatomen  $C_{2x+1}N^-$  im  $^1\Sigma^+$ -Zustand. Dies bestätigt die in Kapitel 3.1.2 formulierte und aus dem unterschiedlichen Fragmentationsverhalten dieser zwei Klassen von Clustern abgeleitete Hypothese 2 und bringt sie mit den unterschiedlichen Spinzuständen der Teilchen in einen Zusammenhang. So sind die im Singulett-Zustand befindlichen Partikel mit einer polyacetylenischen Bindungscharakteristik stabiler als jene im Triplett-Zustand mit einer eher kumulischen Bindungscharakteristik.





## Kapitel 5

# IR-PD Experimente an $C_xN_3^- \cdot (D_2)_m$

Weniger relevant für astrophysikalische Forschungen als umso mehr für die Materialwissenschaft, wo Stoffe mit außergewöhnlichen physikalischen Eigenschaften gesucht werden, gerieten C–N-Verbindungen in den Fokus, als für den Festkörper  $\beta$ - $C_3N_4$ , für den auf einer theoretischen Basis eine größere Härte als für Diamant vorhergesagt wurde [107]. Von der Gruppe um Niu et al. wurde berichtet, dass bei der Dünnschichtherstellung durch eine Laserverdampfungstechniken partiell auch dieses Material hergestellt wurde [108]. Das neue Interesse an dieser Substanzklasse führte zu einer Reihe theoretischer und experimenteller Untersuchungen an verschiedenen binären C–N-Clustern, wobei der Fokus eher auf den einfach oder zweifach nitrierten Kohlenstoffclustern lag (siehe dazu Kapitel 4). Es wurden aber auch theoretische Untersuchungen an  $C_3N_4$  mit *ab initio*-Rechnungen durch BelBruno [109] durchgeführt.  $C_2N_3^-$ ,  $C_4N_3^-$  und andere polynitrierte Cluster des Typs  $C_xN_y^-$  werden in der Publikation von Shkrob et al. [110] als Konstituenten hydrophober, bei Raumtemperatur flüssiger, ionischer Lösungsmittel diskutiert. Diese hätten eine niedrige Protonenaffinität und eine hohe Resistenz gegen Strahlung und seien demzufolge für die Wiederaufbereitungszyklen radioaktiver Substanzen geeignet und möglicherweise den bisher verwendeten Chemikalien in mehreren Belangen überlegen. Weitere Fragmentationsstudien an den Cluster  $C_{2x}N_3^-$  ( $x=1-3$ ) wurden neben jenen von fünffach, siebenfach und neunfach nitrierte Cluster von Tang et al. präsentiert [87]. Soweit Überschneidungen bestanden, wurden diese Daten mit eigenen Fragmentationsspektren in Kapitel 3.1.3 verglichen. Bisher haben sich nur Chen et al. [111] ausführlich theoretisch mit den dreifach nitrierten Clustern  $C_xN_3^-$  ( $x=1-8$ ) befasst. In dieser DFT-Studie werden zahlreiche Strukturen und relative Energien berechnet. Auf diese Rechnungen wird in diesem Kapitel mehrfach Bezug genommen. Diese Vorarbeiten müssen allerdings an mehreren Stellen ergänzt werden, sodass es sinnvoll erschien, alle Rechnungen einheitlich auf einem etwas höheren Theorieniveau B3LYP/avtz zu reproduzieren und ggf. mit CCSD(T)/avtz *Single Point*-Rechnung zu verifizieren. Spektroskopische Studien an diesen Clustern liegen bislang nicht vor. In den Untersuchungen zu diesem Kapitel wurden IR-PD-Spektren zur Charakterisierung der Vibrationsübergänge von  $C_xN_3^-$ -Clustern ( $x=2,4,6-10$ ) in der spektralen Region der  $C\equiv C$  und  $C\equiv N$  Streckschwin-

gungen durchgeführt. Die vibrationellen Aktion-Spektren wurden durch Aufzeichnen des IR-photoinduzierten Verlusts von  $D_2$ -Botenmolekülen von  $C_XN_3^-(D_2)_m$ -Komplexen ( $m=1-3$ ) als Funktion der Photonenenergie gewonnen. Die Spektren werden mit einem Set von simulierten IR-Spektren verschiedener Isomere verglichen. Einige der hier gezeigten Cluster sind erstmalig Gegenstand der Forschung.

## 5.1 $C_2N_3^-$

In diesem Abschnitt wird das Ion der Masse 66 u untersucht. Es stellte sich heraus, dass es im IR-Spektrum neben einer Bande des erwarteten  $C_2N_3^-$  auch den Beitrag einer Bande gibt, die eher dem massengleichen Ion  $NC_3O^-$  zuzuordnen ist. Dies wird weiter unten diskutiert. Als kleinstes der dreifach nitrierten Kohlenstoffcluster war zu Beginn  $C_2N_3^-$  Gegenstand der Untersuchung. Das IR-PD-Spektrum des Komplexes Anion  $\cdot (D_2)_m$  (mit  $m = 1-2$ ), wobei das Anion durch die Massenselektion auf die Masse  $m = 66$  u bestimmt ist, wurde im Bereich zwischen  $2050\text{ cm}^{-1}$  und  $2300\text{ cm}^{-1}$  gemessen und ist im oberen Bereich der Abbildung 5.1 dargestellt. Es wurden zwei Banden detektiert, deren Zentrum jeweils bei  $\nu_1 = 2220\text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_2 = 2127\text{ cm}^{-1}$  liegen und zwischen denen ein Intensitätsverhältnis von ca. 2:3 besteht. Beide Banden weisen eine Bandbreite von etwa  $10\text{ cm}^{-1}$  auf. In ihren ausschließlichen theoretischen Arbeiten bestimmen sowohl Al Mogren [105] als auch Mingdan Chen [111] das hier im Schaubild 5.1 b) dargestellte Isomer von  $C_2N_3^-$  als energetisch tiefst liegenden Zustand. Dieser Isomer besitzt eine  $C_{2v}$ -Symmetrie und liegt im  $^1A_1$ -Zustand vor. Auf Basis einer harmonischen Frequenzberechnung mit dem bewährten B3LYP-Funktional, diesmal jedoch dem größeren Basissatz aug-cc-pVQZ (avqz), wurden für den Messbereich zwei IR-Resonanzen mit sehr unterschiedlicher Intensität ( $\omega_1 = 2191\text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_2 =$

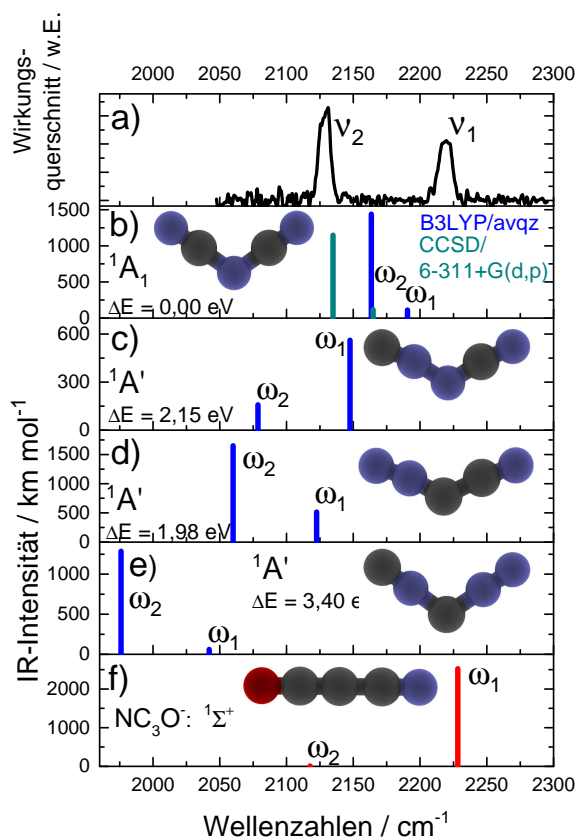


Abbildung 5.1: a) IR-PD-Spektrum des Ions der Masse 66 amu; b) - e) Simulierte IR-Strichspektren für vier energetisch niedrige Isomere von  $C_2N_3^-$  mit Angabe der relativen Energien (B3LYP, avqz) und Grundzuständen, die harmonischen Vibrationsfrequenzen wurden skaliert (siehe Tabelle 5.1. f) Struktur und skalierte IR-Frequenzen von  $NC_3O^-$ . Kohlenstoffatome sind schwarz, Stickstoffatome sind blau und Sauerstoff ist rot dargestellt.

$\omega_2 = 2191\text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_1 =$

2164 $\text{cm}^{-1}$ ; Verhältnis 1:13) und einem Abstand von 27  $\text{cm}^{-1}$  vorhergesagt. Dies stellt einen signifikante vom Experimente abweichenden Befund dar. Es wurden zwei ähnlich intensiven Banden mit einen Abstand von 93  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet. Es wurden drei Ansätze verfolgt, dieses Missverhältnis aufzulösen. Um zu klären, ob die Bindungsverhältnisse dieses Systems durch die DFT-Methode evtl. nicht korrekt beschrieben werden, wurde Rechnung mit der gleichen Anfangsgeometrie mit der genaueren CCSD-Methode wiederholt. Da diese Methode wesentlich mehr Ressourcen in Anspruch nimmt, musste sich hier auf den Basissatz 6-311+G(d,p) beschränkt werden. Diese Rechnung führt jedoch zu keinem grundsätzlich veränderten Spektrum, siehe Abbildung 5.1 a) - die türkisen Linien. Der Bandenabstand und die Intensitätsverhältnisse entsprechen etwa der vorhergehenden Berechnung ( $\Delta\nu = 30\text{cm}^{-1}$ , Verhältnis 1:10). Beide skalierten Banden sind jedoch rotverschoben, sodass es zu einer verbesserten Überlappung zwischen der gemessenen Mode  $\nu_2$  und der intensiveren der zwei berechneten IR-Linien kommt ( $\omega_2^{CCSD} - \nu_2^{IRPD} = 8\text{cm}^{-1}$ ). Diese werden demzufolge einander zugeordnet. Es wird weiterhin angenommen, dass die um den Faktor 10 schwächere Bande nicht detektiert wurde und  $\nu_1$  auf einen anderen Ursprung zurückzuführen ist. In einem zweiten Ansatz wurden daher die Strukturen und harmonischen Frequenzen von drei weiteren Isomeren, siehe dazu Abbildung 5.1 c) - e), mit der DFT-Methode berechnet. Diese liegen energetisch mindestens 2 eV oberhalb des Grundzustands und weisen keine IR-Banden auf, die weniger als 70  $\text{cm}^{-1}$  von  $\nu_1$  abweichen. Sie werden daher zur Interpretation von  $\nu_1$  nicht weiter herangezogen. In einem dritten Ansatz wird die Präsenz eines anderen anionischen Clusters gleicher Masse angenommen, der seinen Ursprung ebenfalls in der Magnetron-Sputterquelle hat und durch den Quadrupol-Massenfilter nicht diskriminiert wird. Obwohl kein Sauerstoff in die Quelle eingelassen wurde, sind Sauerstoffverbindungen denkbar, falls sie in einem sehr effizienten Mechanismus aus Restgas gebildet werden. Die berechnete und skalierte IR-Frequenz der C=O-Streckschwingung des linearen Clusters  $NC_3O^-$ , abgebildet in f), weicht nur um 8  $\text{cm}^{-1}$  vom Zentrum der Bande  $\nu_1$  ab. Aufgrund der hohen IR-Intensität dieser Bande kann dieser Cluster mit dieser experimentellen Methode auch nachgewiesen werden, wenn sein Vorkommen in der Ionenfalle gering ist. Eine zweite berechnete Bande bei 2118  $\text{cm}^{-1}$  ist mit einer Intensität von 7  $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$  zu gering um detektiert werden zu können. Es ist demzufolge schlüssig, dass Vorkommen von  $NC_3O^-$  in der Ionenfalle parallel zu  $C_2N_3^-$  anzunehmen. Zusammenfassend wird festgehalten, dass die gemessene Bande  $\nu_1$  einer Streckschwingung von  $NC_3O^-$  und  $\nu_2$  der asymmetrischen Streckschwingung der zwei äußeren  $C\equiv N$ -Bindungen entspricht.



5.2  $C_4N_3^-$ 

Der Forschungsgegenstand in dieser Reihe der dreifach nitrierten Kohlenstoffcluster ist das Ion  $C_4N_3^-$ . Das IR-PD-Spektrum von  $C_4N_3^- \cdot (D_2)_m$  ( $m = 1-2$ ) im Intervall von 2090 bis 2300  $cm^{-1}$  ist in Abbildung 5.2 zusammen mit berechneten Vibrationsspektren von vier energetisch niedrig liegenden Isomeren von  $C_4N_3^-$  dargestellt. Da im vorherigen Abschnitt das sauerstoffhaltige Ion  $NC_3O^-$  in die Interpretation des IR-PD-Spektrums mit einbezogen werden musste, wird auch für diesen Fall das zu  $C_4N_3^-$  massengleiche System  $NC_5O^-$  in die Betrachtungen mit einbezogen. Im experimentellen Spektrum lässt sich ein einziger Peak vom Untergrund unterscheiden, der mit  $\nu_1$  bezeichnet ist. Diese Bande hat eine Breite von 9  $cm^{-1}$ , wobei sich das Zentrum bei 2167  $cm^{-1}$  befindet. Chen et al. untersuchen in ihren DFT-Studien [111] auch verschiedene Isomere von  $C_4N_3^-$  und bestimmen den planaren Cluster mit  $D_{3h}$ -Symmetrie als energetisch am tiefsten liegenden Zustand. Dieses Ergebnis wird durch Rechnungen in dieser Arbeit, unter Verwendung einer neueren Softwareversion, eines größeren Basissatzes, strenger Konvergenzkriterien und Einbeziehung weiterer Isomere bestätigt. Da die symmetrische Streckschwingung oder Atemmode ( $a_1'$ -Schwingung), zu keiner Änderung des molekularen Dipolmoments führt, ist die energetisch höchste Vibrationsmode IR-inaktiv. Die zwei energetisch niedrigeren Moden, die asymmetrischen Streckschwingungen ( $e'$ -Schwingung), sind entartet und IR-aktiv. Sie sind der einzigen im Messintervall beobachteten Bande  $\nu_1$  zuzuordnen. Da gemäß der Rechnung alle weiteren Isomere zusätzliche Banden, die von  $\nu_1$  unterscheidbar wären, generieren würden, kann das Vorhandensein dieser ausgeschlossen werden. Ausgehend von

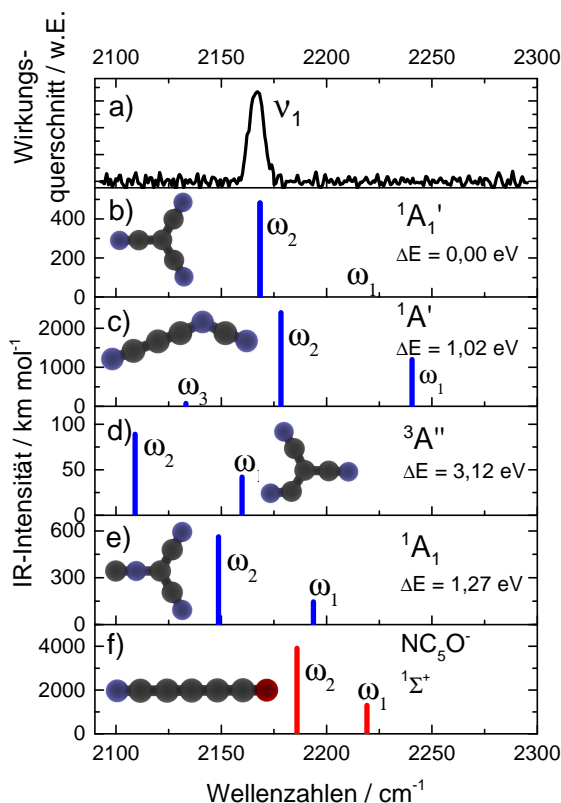


Abbildung 5.2: a) IR-PD-Spektrum des Ions der Masse  $C_4N_3^-$ ; b) - e) Simulierte IR-Strichspektren für vier energetisch niedrige Isomere von  $C_4N_3^-$  mit Angabe der relativen Energien (B3LYP, avtz) und Grundzuständen, die harmonischen Vibrationsfrequenzen wurden skaliert (Faktor 0.9687 [59]). f) Struktur und skalierte IR-Frequenzen von  $NC_5O^-$ . Kohlenstoffatome sind schwarz, Stickstoffatome blau und Sauerstoff ist rot dargestellt.

der Beobachtung eines sauerstoffhaltigen Clusters im vorherigen Unterkapitel wurde hier auch das IR-Spektrum des zu  $C_4 N_3^-$  masseanalogen Clusters  $NC_5 O^-$  aufgeführt. Für diesen würden zwei Banden mittlerer bis hoher Intensität erwartet werden. Die Abwesenheit solcher Resonanzen erlaubt das Vorhandensein relevanter Mengen dieser Spezies in diesem Experiment auszuschließen. Einen Überblick über die berechneten Frequenzwerte der verschiedenen Isomere, die IR-Intensitäten und einen einfachen Vergleich mit den experimentellen Daten ermöglicht die Zusammenstellung in Tabelle 5.2. Die einzige detektierte Bande  $\nu_1$  wird der asymmetrischen Streckschwingung  $\omega_2$  der drei symmetrisch und planar angeordneten  $C\equiv N$ -Bindungen zugeordnet.

Tabelle 5.2: Vergleichende Auflistung von Zentren der gemessenen IR-PD-Banden und berechneten IR-Frequenzen von  $C_4N_3^-$ . Die obere Tabellenhälfte dient dem Vergleich zwischen den gemessenen Frequenzen und assoziierten berechneten IR-Moden und gibt die entsprechende Differenzen  $\Delta\nu$  an. Die untere Tabellenhälfte enthält eine Auflistung aller berechneter Isomere, inkl. der relativen Energien, Symmetrien und Zuständen. Alle harmonischen IR-Frequenzen wurden auf dem Theorieniveau B3LYP/avtz berechnet und skaliert (Skalierungsfaktor 0,9687). Alle Frequenzen sind in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. Die Angabe berechneter Intensitäten (in Klammern) erfolgt in  $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$

a) IR-PD-Bande		b) $C_4N_3^-$		$\Delta\nu$	f) $NC_5O^-$		$\Delta\nu$
		IR-Mode					
		$\omega_1$	2220 (0)				
$\nu_1$	2167 (100%)	$\omega_2$	2168 (482)	+1	$\omega_1$	2228 (2524)	+61
		$\omega_3$	2168 (482)	+1	$\omega_2$	2118 (7)	

Isomere v. $C_4N_3^-$	b)	c)	d)	e)
$\Delta E(\text{eV})$	0,00	1,02	3,12	1,27
Symmetrie	$D_{3h}$	$C_S$	$C_S$	$C_{2V}$
Zustand	$^1A'_1$	$^1A'$	$^3A''$	$^1A_1$
IR-Mode				
$\omega_1$	2220 (0)	2241 (1197)	2160 (42)	2194 (145)
$\omega_2$	2168 (482)	2178 (2396)	2109 (89)	2149 (563)
$\omega_3$	2168 (482)	2133 (74)	1467 (29)	2081 (28)



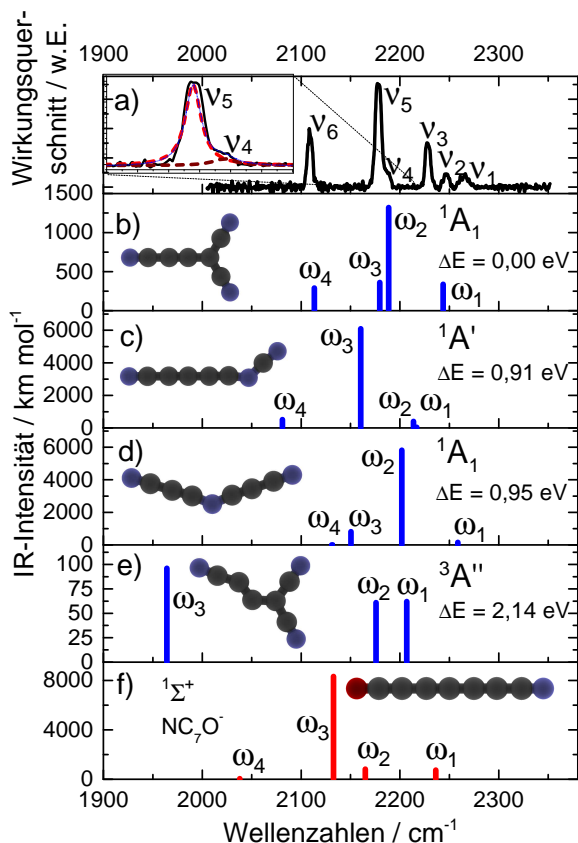
5.3  $C_6N_3^-$ 

Abbildung 5.3: a) IR-PD-Spektrum des Komplexes  $C_6N_3^-(D_2)_m$   $m = 1-2$ , Inset: Anpassung zweier Lorentzkurven an die Datenkurve; b) - e) Simulierte IR-Strichspektren für vier energetisch niedrige Isomere von  $C_6N_3^-$  mit Angabe der relativen Energien (B3LYP, avtz) und Grundzuständen, die harmonischen Vibrationsfrequenzen wurden skaliert (Faktor 0,9687 [59]). f) Struktur und skalierte IR-Frequenzen von  $NC_7O^-$ . Kohlenstoffatome sind schwarz, Stickstoffatome sind blau und Sauerstoff ist rot dargestellt.

Abbildung 5.3 zeigt das IR-PD-Spektrum des Komplexes  $C_6N_3^-(D_2)_m$  ( $m=1-2$ ) im Intervall von 1900 bis 2300  $cm^{-1}$ . Das Diagramm ist in sechs Panels (a-f) unterteilt:

Als dritter Cluster der dreifach nitrierten Kohlenstoffcluster mit einer geraden Anzahl an Kohlenstoffatomen wurde  $C_6N_3^-$  studiert. Das IR-PD-Spektrum des Komplexes  $C_6N_3^-(D_2)_m$  ( $m=1-2$ ) im Intervall von 2000 bis 2350  $cm^{-1}$  ist in Abbildung 5.3 zusammen mit berechneten Vibrationspektren von vier Isomeren von  $C_6N_3^-$  und einem Isomer von  $NC_7O^-$  dargestellt. Im experimentellen Spektrum (a) heben sich 6 Banden deutlich vom Untergrund ab, wobei die zwei um 2170  $cm^{-1}$  gemessene Resonanzen ( $\nu_4$  und  $\nu_5$ ) im Rahmen des Auflösungsvermögens nicht getrennt werden können. Die Positionen der Bandenzentren und die relativen Intensitäten von den mit  $\nu_4$  und  $\nu_5$  bezeichneten Moden wird durch anpassen zweier Lorentz-Funktionen an den Bereich des Spektrums zwischen 2150 und 2210  $cm^{-1}$  bestimmt. Beginnend bei den höchsten Wellenzahlen finden sich zwei Banden geringer Intensität  $\nu_1 = 2265$   $cm^{-1}$  (FWHM 11  $cm^{-1}$ ) und  $\nu_2 = 2247$   $cm^{-1}$  (FWHM 9  $cm^{-1}$ ) gefolgt von  $\nu_3 = 2228$   $cm^{-1}$  (FWHM 6  $cm^{-1}$ ). Als Ergebnis der rechnerischen Einpassung wurden zwei Peaks mit einem Abstand von 10  $cm^{-1}$  bestimmt, wobei die weniger intensive Bande mit  $\nu_4 = 2188$   $cm^{-1}$  (FWHM  $9 \pm 3$   $cm^{-1}$ ) und die intensivste Bande mit  $\nu_5 = 2178$   $cm^{-1}$  (FWHM  $6 \pm 0,2$   $cm^{-1}$ ) ermittelt wurde. Als letzte wurde eine Resonanz  $\nu_6$  mit 2178  $cm^{-1}$  und einer vollen Halbwertsbreite von 6  $cm^{-1}$  bestimmt. Erneut erfolgt die Zu-

ordnung der IR-Resonanzen über die Vergleiche mit berechneten IR-Spektren verschiedener Isomere von  $C_6N_3^-$  und dem linearen Isomer von  $NC_7O^-$ . Eine Zusammenstellung der Frequenz- und Intensitätsdaten erfolgt in Tabelle 5.3. Die Geometrien der Isomere in Abbildung 5.3 b), c) und e) wurden Referenz [111], der Veröffentlichung von Chen et al., entnommen. Sie werden dort als die drei energetisch niedrigsten Isomere für  $C_6N_3^-$  präsentiert. Im Versuch, diese Resultate zu reproduzieren, konnte jedoch die hier in d) gezeigte Struktur als

weiterer energetisch niedrig liegender Isomer gefunden werden. Die Grundzustandsstruktur wird in den Rechnungen zu dieser Arbeit jedoch bestätigt. Dabei handelt es sich um ein planares System in einer  $C_{2V}$ -Symmetrie aus 2 kurzen und einer längeren linearen Kette, die über ein zentrales  $sp^2$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom miteinander verbunden sind. Es entspricht dem Grundzustand von  $C_4N_3^-$ , mit der Verlängerung eines Zweiges um 2 Kohlenstoffatome. Die Isomere in c) und d) sind Ergebnisse eines Versuchs, ein unverzweigtes Kettenmolekül zu konstruieren. Dafür muss mindestens ein Stickstoffatom innerhalb der Kette an zwei Atome gebunden werden. Eine energetisch stabile lineare Geometrie konnte für eine solche Konfiguration nicht ermittelt werden. Das mit einem Sauerstoffatom versetzte System hat die gleiche Masse wie  $C_6N_3^-$ . Die Struktur wurde durch Extrapolation der für  $NC_3O^-$  gefundenen Symmetrie bestimmt. Der in Abbildung 5.3 e) dargestellte Isomer im  $^3A''$ -Zustand wird aus dem Isomer b) durch den Übergang von Singulett in den Triplett-Zustand gebildet. Er weist im Messbereich nur Banden geringer Intensität auf (kleiner als  $80 \text{ km} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) und wäre so kaum detektierbar. Er wird in die weiteren Überlegungen nicht weiter miteinbezogen. Alle Systeme weisen maximal 4 harmonische IR-aktive Moden im Messbereich auf, sodass die 6 nachgewiesenen Resonanzen entweder nicht nur durch einen Isomer zu erklären sind oder auf anharmonische Effekte zurückgeführt werden müssen. Die beste Übereinstimmung zwischen den IR-PD-Daten und einem berechneten Spektrum findet sich mit den in Abbildung 5.3 b) gezeigten Frequenzen.

Die Genauigkeit der Methode (harmonische Frequenzberechnung und empirischer Skalierungsfaktor) erlaubt keine zweifelsfreie Zuordnung der energetisch höchsten Vibrationsfrequenz  $\omega_1$  zu einer der Resonanzen  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  oder  $\nu_3$ . Während sich die Bandenposition von  $\nu_4$  und  $\nu_5$  und der Abstand zwischen ihnen sehr gut reproduzieren lässt, erscheint die IR-Intensität vertauscht. Einerseits könnten diese falsch berechnet sein (siehe dazu das Beispiel von  $C_9N^-$  in Kapitel 4.7). Ein Fehler um  $10 \text{ cm}^{-1}$  in der Berechnung der Bandenpositionen mit der DFT-Methode wäre zwar im Rahmen dieser Methode möglich, die Vertauschung von Bandenpositionen wäre jedoch recht ungewöhnlich. Die Assoziation von  $\nu_6$  zu einer berechneten Bande ( $\omega_4$ ) ist unproblematisch. Trotz der verbleibenden Unklarheiten wird es als plausibelste Lösung angesehen, das IR-PD-Spektrum auf den Isomer im  $^1A_1$ -Zustand zurückzuführen. Die anderen Isomeren liegen energetisch fast ein 1 eV höher in der Energie. Deren paralleles Auftreten wird nicht erwartet. Der Vergleich der Bandbreiten ist hier interessant. Die Banden  $\nu_3$ ,  $\nu_5$  und  $\nu_6$  weisen mit  $6 \text{ cm}^{-1}$  die gleiche Bandbreite auf. Obwohl schon an Beispielen gezeigt wurde, dass nicht immer alle Banden eines Ions die gleiche Bandbreite aufweisen (siehe dazu z.B.  $C_5N^-$  oder  $C_8N^-$ ), wird das Vorfinden gleicher Bandbreiten für einen Isomer dennoch, wenn auch mit Vorsicht, als Normalfall angenommen. Also wird  $\nu_3$  und nicht  $\nu_2$  oder  $\nu_1$  der energetisch höchsten berechneten Vibrationsmode  $\omega_1$  zugeordnet. Die Breite von  $\nu_4$  wäre mit  $9 \text{ cm}^{-1}$  zwar deutlich höher, doch aufgrund des großen Fehler von  $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$  im Fit kann auf Grundlage dieses Wertes kein klarer Widerspruch zur Behauptung aufgestellt werden. Die Banden  $\nu_1$  und  $\nu_2$  können keinem Isomer zugeordnet werden. Die Verbreiterung könnte ein Hinweis auf Resonanzen höherer Harmonischer sein, die durch das anharmonische Potential unterschiedliche Wellenzahlen für die einzelnen Übergänge akzeptieren. Offensichtliche Kandidaten für eine tentative Zuordnung waren nicht ersichtlich. Es kann hier nur vorgeschlagen werden, anharmonische Rechnungen an diesem System unter Einbeziehung von Kombinationsbanden und Obertönen durchzuführen.

Tabelle 5.3: Vergleichende Auflistung von Zentren der gemessenen IR-PD-Banden und berechneten IR-Frequenzen von  $C_6 N_3^-$ . Die obere Tabellenhälfte dient dem Vergleich zwischen den gemessenen Frequenzen und assoziierten berechneten IR-Moden und gibt die entsprechenden Differenzen  $\Delta\nu$  an. Die untere Tabellenhälfte enthält eine Auflistung aller berechneter Isomere, inkl. der relativen Energien, Symmetrien und Zuständen. Alle harmonischen IR-Frequenzen wurden auf dem Theorieniveau B3LYP/avtz berechnet und skaliert (Skalierungsfaktor 0,9687). Alle Frequenzen sind in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. Die Angabe berechneter Intensitäten (in Klammern) erfolgt in  $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$

a) IR-PD-Bande	IR-Mode	b)	$\Delta\nu$		
$\nu_1$	2265 (11%)				
$\nu_2$	2247 (12%)				
$\nu_3$	2228 (43%)	$\omega_1$	2244 (339)	+16	
$\nu_4$	2188 (7%)	$\omega_2$	2188 (1320)	0	
$\nu_5$	2178 (100%)	$\omega_3$	2179 (361)	+1	
$\nu_6$	2109 (50%)	$\omega_4$	2113 (291)	+4	

Isomere v. $C_6 N_3^-$ :	b)	c)	d)	e)	f) $NC_7 O^-$
$\Delta E$ (eV)	0,00	0,91	0,95	2,14	
Symmetrie	$C_{2V}$	$C_S$	$C_{2V}$	$C_S$	$C_{\infty v}$
Zustand	$^1 A_1$	$^1 A'$	$^1 A_1$	$^3 A''$	$^1 \Sigma^+$
IR-Mode					
$\omega_1$	2244 (339)	2217 (44)	2259 (158)	2207 (62)	2236 (746)
$\omega_2$	2188 (1320)	2214 (403)	2202 (5809)	2176 (61)	2165 (816)
$\omega_3$	2179 (361)	2160 (6091)	2151 (820)	1964 (96)	2133 (8330)
$\omega_4$	2113 (291)	2081 (516)	2131 (2)	1550 (89)	2038 (45)

5.4  $C_7N_3^-$ 

In diesem Abschnitt wird die Struktur und das IR-Spektrum des über drei Stickstoffatome verfügenden anionischen Kohlenstoffclusters  $C_7N_3^-$  diskutiert. Das IR-PD-Spektrum des Komplexes  $C_7N_3^- \cdot (D_2)_m$  ( $m=1-2$ ) ist in Abbildung 5.4 a) dargestellt. Man erkennt vier IR-Resonanzen, die beginnend mit der energetisch am höchsten liegenden mit  $\nu_1$  bis  $\nu_4$  bezeichnet sind. Die zwei energetisch höchsten Frequenzen  $\nu_1 = 2256 \text{ cm}^{-1}$  (FWHM  $16 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\nu_2 = 2216 \text{ cm}^{-1}$  (FWHM  $6 \text{ cm}^{-1}$ ) weisen jeweils eine Intensität von 10% relativ zur stärksten Bande auf, wobei die erste gegenüber den drei anderen stark verbreitert ist. Die Intensität der vierten Mode  $\nu_4 = 2034 \text{ cm}^{-1}$  (FWHM  $6 \text{ cm}^{-1}$ ) entspricht etwa einem Fünftel der stärksten Mode  $\nu_3 = 2171 \text{ cm}^{-1}$  (FWHM  $7 \text{ cm}^{-1}$ ). Unterhalb des IR-PD-Spektrums sind in Abbildung 5.4 die Zustände, IR-Spektren, Strukturen und relativen Energien (B3LYP/avtz) von vier Isomeren von  $C_7N_3^-$  dargestellt. Zusätzlich finden sich die entsprechenden Daten in f) auch für den linearen Cluster  $NC_8O^-$  im  $^3\Sigma^-$ -Zustand. Dieser weist die gleiche Masse von 126 u auf und könne, unter Bedingungen wie im Fall von  $C_2N_3^-$ , eventuell parallel existieren. Die Isomere von  $C_7N_3^-$  sind in ihren relativen Energien maximal um 1 eV verschieden. Die Systeme in b)

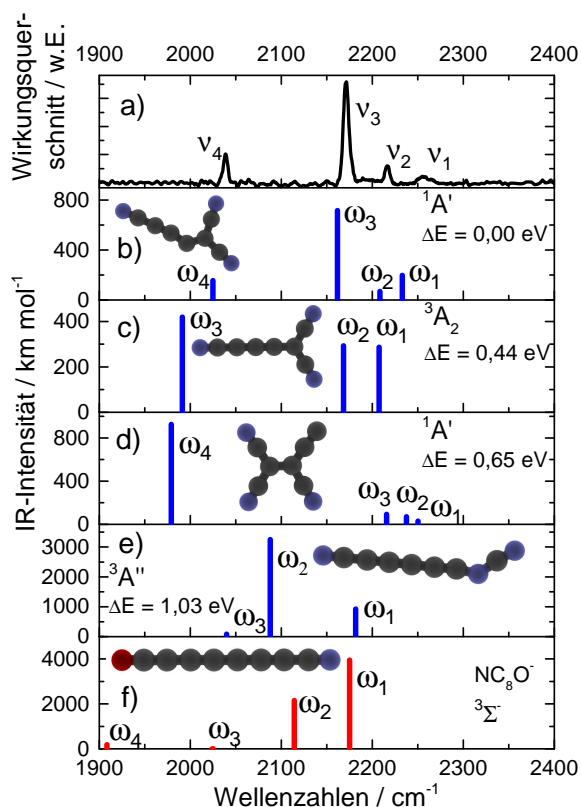


Abbildung 5.4: a) IR-PD-Spektrum des Ions  $C_7N_3^-$ ; b) - e) Simulierte IR-Strichspektren für vier energetisch niedrige Isomere von  $C_7N_3^-$  mit Angabe der relativen Energien (B3LYP, avtz) und Grundzuständen, die harmonischen Vibrationsfrequenzen wurden skaliert. f) Struktur und skalierte IR-Frequenzen von  $NC_8O^-$ . Kohlenstoffatome sind schwarz, Stickstoffatome sind blau und Sauerstoff ist rot dargestellt.

und d) sind im Singulett-Zustand, die Systeme in c) und e) befinden sich in einem Triplett-Zustand. Für alle Isomere liegen die Atome in einer Ebene. Das System in c) hat sogar zwei Spiegelebenen. Die atomaren Verknüpfungen zwischen b) und c) sind ähnlich. Im Fall einer quantenchemischen Geometrieoptimierung geht beim Wechsel des vorgegebenen Spin-Zustandes von Singulett zu Triplett das System b) in den Zustand von c) über. Die Clusterkonfiguration in c) im  $^3A_2$ -Zustand stellt demzufolge einen tief liegenden angeregten Zustand vom System in b) im  $^1A'$ -Zustand dar. Die Reproduktion des gemessenen IR-PD-Spektrums durch die anderen berechneten Konfigurationen in Abbildung 5.4 c) - f) ist nie für alle Linien des jeweiligen Systems gleichzeitig möglich. Das gesamte Spektrum, sowohl

in Hinsicht auf die Position der Banden als auch ihre Intensitäten wird nur durch das Spektrum b) reproduziert. Die zu Grunde liegende elektronische Struktur wurde sowohl in dieser Arbeit als auch durch Vergleichsrechnungen an 20 Isomeren durch Chen et al. [111] als globales energetisches Minimum bestätigt. Die skalierten harmonischen Frequenzen weichen um maximal  $23 \text{ cm}^{-1}$  von den gemessenen Peakpositionen ab. Unerwartet ist letztlich nur die stark verbreiterte und in ihrer Intensität etwas geringer als erwartet ausgefallene Bande  $\nu_1$ . Sie lässt sich mit einer quasi-symmetrischen Streckschwingung der zwei  $C\equiv N$ -Verbindungen am kurzen verzweigten Ende des Clusters assoziieren. Es gibt keinen Hinweis auf das Vorkommen von  $NC_8O^-$ . Zwar könnte sich die Frequenz  $\omega_1$  zufällig mit  $\omega_3$  des Isomers in b) überlappen, doch dann müsste  $\omega_2$  von  $NC_8O^-$  eine Resonanz zwischen  $\nu_3$  und  $\nu_4$  erzeugen, die jedoch im Rahmen des Signal-zu-Rauschverhältnisses bei dieser Messung nicht beobachtet wurde.

Tabelle 5.4: Vergleichende Auflistung von Zentren der gemessenen IR-PD-Banden, berechneten IR-Frequenzen und der Differenzen zwischen experimentellen und assoziierten theoretischen Werten ( $\Delta\nu$ ). Alle Strukturen und Frequenzen wurden mit der DFT-Methode B3LYP/avtz berechnet. Harmonische Frequenzwerte wurden mit dem Skalierungsfaktor 0.9687 [59] multipliziert. Die IR-Intensitäten werden jeweils unterhalb der Frequenzwerte in Klammern, bei experimentellen Daten in Prozent und bei berechneten Daten in  $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$  angegeben.

	a) IR-PD-Bande	b)	c)	d)	e)	f) $NC_8O^-$
$\Delta E$ (eV)		0,00	0,44	0,65	1,03	
Symm.		$C_S$	$C_{2V}$	$C_S$	$C_S$	$C_{\infty v}$
Zustand		$^1A'$	$^3A_2$	$^1A'$	$^3A''$	$^3\Sigma^-$
		IR-Mode	$\Delta\nu$			
$\nu_1$	2256 (10%)	$\omega_1$ 2233 (197)	-23 (287)	2208 (30)	2250 (927)	2182 (3953)
$\nu_2$	2216 (11%)	$\omega_2$ 2208 (68)	-8 (293)	2168 (70)	2238 (3248)	2088 (2149)
$\nu_3$	2171 (100%)	$\omega_3$ 2162 (716)	-9 (419)	1991 (92)	2216 (84)	2040 (0,3)
$\nu_4$	2034 (20%)	$\omega_4$ 2025 (155)	-9 (29)	1872 (926)	1979 (15)	1845 (188)

5.5  $C_8N_3^-$ 

Das IR-PD-Spektrum des Komplexes  $C_8N_3^- \cdot (D_2)_m$  (mit  $m = 1-3$ ) wurde im Intervall zwischen  $1960 \text{ cm}^{-1}$  und  $2350 \text{ cm}^{-1}$  gemessen und ist im Bereich a) der Abbildung 5.5 dargestellt. Die identifizierten IR-Resonanzen wurden, beginnend bei der energetisch höchsten, mit  $\nu_1$  bis  $\nu_{10}$  benannt. Der relevante Bereich des Spektrums ist noch einmal vergrößert in Abbildung 5.5 g) gezeigt. Es lassen sich zwei wenig intensive Bande  $\nu_1 = 2238 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_2 = 2209 \text{ cm}^{-1}$  mit Intensitäten von 7% und 10% relativ zur stärksten Mode auflösen. In energetisch absteigender Folge schließen sich drei Banden mittlerer Intensität  $\nu_3 = 2199 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_4 = 2180 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_5 = 2172 \text{ cm}^{-1}$  an, bevor eine weitere Bande  $\nu_6 = 2157 \text{ cm}^{-1}$  mit geringer Intensität folgt. Mit  $\nu_7 = 2125 \text{ cm}^{-1}$  wird die deutlich intensivste Bande detektiert, an die sich direkt ein schwaches Feature  $\nu_8 = 2116 \text{ cm}^{-1}$  anschließt. Davon kann die Bande  $\nu_9 = 2106 \text{ cm}^{-1}$  gerade noch separiert werden. Der mit einer mittleren

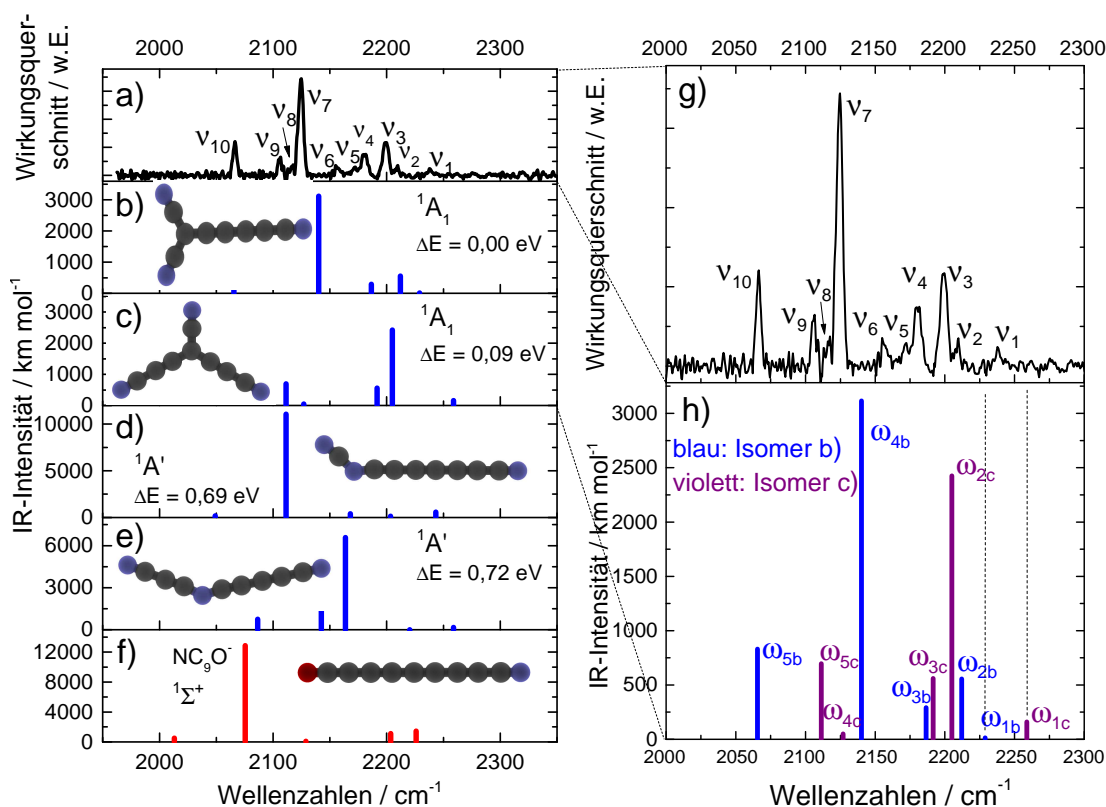


Abbildung 5.5: a) IR-PD-Spektrum des Ions  $C_8N_3^- \cdot (D_2)_m$ . b) - e) Simulierte IR-Strichspektren für vier energetisch niedrige Isomere von  $C_8N_3^-$  mit Angabe der relativen Energien (B3LYP, avtz) und Grundzuständen, die harmonischen Vibrationsfrequenzen wurden skaliert. f) Struktur und skalierte IR-Frequenzen von  $NC_9O^-$ . g) Das vergrößerte dargestellte IR-PD-Spektrum von  $C_8N_3^- \cdot (D_2)_m$ . h) Die vergrößerte dargestellten IR-Spektren der Zustände von b) in blau und c) in violetter Farbe. Kohlenstoffatome sind schwarz, Stickstoffatome sind blau und Sauerstoff ist rot dargestellt.

Intensität von 34% letzte Peak ist  $\nu_{10}$  bei  $2067 \text{ cm}^{-1}$ . Soweit die Intensität und das Profil

der einzelnen Moden Aussagen über deren Bandbreite zulassen, lässt sich die Halbwertsbreite von  $\nu_3$  und  $\nu_4$  mit  $\text{FWHM} = 7\text{cm}^{-1}$  und die von  $\nu_7$  und  $\nu_{10}$  mit  $\text{FWHM} = 4,5\text{cm}^{-1}$  angeben. Unterhalb des experimentellen Spektrums sind in Abbildung 5.5 b) - f) die mit der DFT-Methode B3LYP und dem Basissatz avtz berechnete IR-Spektren aufgeführt, die aus den zugehörigen elektronischen Strukturen und Zuständen generiert wurden und durch den Vergleich mit dem experimentellen Spektrum die Identifikation des gemessenen Isomers ermöglichen sollen. Das zu  $C_8 N_3^-$  mit 138 u in der Masse identische Ion  $NC_9 O^-$  ist zusätzlich aufgeführt, um die Wahrscheinlichkeit für das Vorkommen dieser Spezies qualifiziert beurteilen zu können. Die Anzahl von 10 IR-aktiven Banden kann allein von keinem der, im Rahmen einer harmonischen Näherung, berechneten Isomere reproduziert werden. Bisher hat es sich in der Auswertung der Spektren bewährt, von energetisch am tiefsten liegenden Struktur auszugehen. Die vielen Stöße mit Helium, die das Fangen der Ionen in seichten lokalen Minima verhindern sowie die niedrige Temperatur in der Ionenfalle machen diesen Ansatz plausibel. In diesem Fall finden sich jedoch zwei, mit einer Differenz von 0,09 eV energetisch sehr nah beieinander liegende Isomere. Diese wurden von Chen et al. [111] vorgeschlagen. Trotz eines kleineren verwendeten Basissatzes wurde auch hier mit 95 meV ebenfalls ein ähnlich geringer energetischer Unterschied ermittelt. Die Genauigkeit der DFT-Methode wird jedoch als nicht hinreichend erachtet, bei derartig geringen Differenzen zuverlässige Aussagen über die energetische Reihenfolge zu machen. Daher wurden, analog zum Vorgehen in Referenz [112], für beide Isomere die gesamte elektronische Energie für die mit B3LYP/avtz optimierte Geometrie mit der CC-Methode CCSD(T)/avtz berechnet. Die Ergebnisse wurden um die B3LYP-Nullpunktsenergie korrigiert. Dieses Verfahren wurde gewählt, da eine vollständige Geometrieoptimierung mit anschließender Frequenzberechnung mit der CC-Methode die Ressourcen des universitären Hochleistungsrechenzentrums in unangemessener Weise beansprucht hätten. Für dieses Verfahren wird für die in Abbildung 5.5 b) und c) gezeigten Isomere (ab jetzt der Kürze halber einfach Struktur/Isomer b) bzw. Struktur/Isomer c) genannt) bei Beibehaltung der Reihenfolge ein energetischer Unterschied von 0,04 eV bestimmt und damit der Isomer in b) als Grundzustandskonfiguration bestätigt. Es ist zwar evident, dass einige wesentliche Charakteristika des IR-PD-Spektrums allein auf das in b) gezeigte Spektrum zurückzuführen sind, in Abbildung 5.5 h) wird jedoch der Versuch unternommen, durch Überlagerung der beiden Spektren der zwei energetisch kaum zu priorisierenden Isomere das gesamte experimentelle Spektrum zu reproduzieren. Die skalierten Werte der harmonischen Frequenzen für alle berechneten Isomere sind zusammen mit den aus dem Spektrum abgelesenen Positionen der Bandenzentren in Tabelle 5.5 aufgelistet. Die berechneten Frequenzen werden für beide Isomere mit  $\omega_1$  bis  $\omega_5$  angegeben und sind in der Abbildung h) farblich unterschieden. Nachfolgend wird eine möglichst konsistente Zuordnung der berechneten skalierten harmonischen Vibrationsfrequenzen  $\omega_{1b/c}$  bis  $\omega_{5b/c}$  der zwei Isomere b) und c) zu den experimentellen Peakwerten  $\nu_1$  bis  $\nu_{10}$  unter Berücksichtigung der Frequenzen, relativen Peakpositionen und Intensitäten zu erreichen versucht. Beginnend bei den höchsten Wellenzahlen kann nicht zweifelsfrei entschieden werden, ob  $\nu_1$  durch  $\omega_{1c}$ ,  $\omega_{1b}$  oder eine zufällige Überlagerung beider zu erklären ist, da die Differenz mit 21 bzw.  $10\text{cm}^{-1}$  für beide verträglich mit dem zu erwartenden Fehler der DFT-Methode sind. Dies gilt zwar in ähnlicher Weise auch für die nachfolgenden vier IR-Resonanzen, jedoch besteht hier eine hohe Ähnlichkeit in den relativen Peakpositionen- und

Tabelle 5.5: Vergleichende Zusammenstellung der berechneten Vibrationsfrequenzen für verschiedene Isomere von  $C_8N_3^-$ . Die harmonischen Vibrationsfrequenzen und -intensitäten wurden mit dem DFT-Funktional B3LYP und dem Basissatz avtz berechnet und anschließend mit einem empirischen Skalierungsfaktor (0,9687) [59] multipliziert. Die Angaben aller Frequenzen erfolgt in  $\text{cm}^{-1}$ , die Angabe der absoluten Intensitäten (in Klammern) in  $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

	b)	c)	d)	e)	f) $NC_9O^-$
$\Delta E / \text{eV}$					
CCSD(T)/avtz	0,00	0,04			
B3LYP/avtz	0,00	0,09	0,69	0,72	
Symmetrie	$C_{2V}$	$C_{2V}$	$C_S$	$C_S$	$C_{\infty v}$
Zustand	$^1A_1$	$^1A_1$	$^1A'$	$^1A'$	$^1\Sigma^+$
IR- Mode					
$\omega_1$	2229 (13)	2259 (161)	2243 (29)	2259 (586)	2226 (1439)
$\omega_2$	2212 (556)	2205 (2425)	2203 (145)	2220 (12)	2204 (1108)
$\omega_3$	2187 (291)	2192 (561)	2168 (432)	2164 (6572)	2129 (80)
$\omega_4$	2140 (3116)	2127 (50)	2111 (11043)	2142 (3386)	2076 (12874)
$\omega_5$	2066 (832)	2111 (696)	2049 (177)	2086 (751)	2013 (505)



Intensitäten zwischen  $\nu_2$  bis  $\nu_5$  und  $\omega_{2b}$  bis  $\omega_{3b}$ , sodass diese in stringenter Folge mit einander assoziiert werden. Folgt man der bisherige Zuordnung und verknüpft  $\nu_7$  mit  $\omega_{4b}$ , lässt sich keine Zuordnung mehr für  $\nu_6$  finden. Die Reihenfolge einhaltend werden die Resonanzen  $\nu_8$ ,  $\nu_9$  und  $\nu_{10}$  den berechneten Frequenzen  $\omega_{4c}$ ,  $\omega_{5c}$ , und  $\omega_{5b}$ , zugeordnet. In Tabelle 5.6 sind die Zuordnungen und Differenzen zwischen berechneten und experimentellen Frequenzwerten aufgelistet. Für  $\omega_{1c}$  beträgt die Differenz  $21 \text{ cm}^{-1}$ , für die anderen liegen sie bei  $\pm 16 \text{ cm}^{-1}$ . Es wird davon ausgegangen, dass gleiche Halbwertsbreiten bei Banden in einem Isomergemisch auf gleiche Strukturen hinweisen.

Tabelle 5.6: Gegenüberstellung der IR-PD Frequenzen für  $C_8 N_3^-(D_2)_m$  und der mittels B3LYP/avtz berechneten skalierten harmonischen Frequenzen der zwei Isomere b) und c) aus Abbildung 5.5, die beide zur Identifikation der experimentellen Resonanzen herangezogen werden. Weiterhin sind die Differenzen zwischen den experimentellen Werten und den zugeordneten theoretischen Frequenzen angegeben. Zum einfacheren Vergleich sind hier alle Angaben der Intensitäten (jeweils in Klammern unterhalb des Frequenzwertes) als prozentuale Werte relativ zur stärksten Bande des jeweiligen Isomers gemacht worden. Alle IR-Frequenzen werden in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) angegeben.

	IR-PD		Isomer b)		Isomer c)		
	Bandpos.	Mode	skal. Freq.	$\Delta\nu$	Mode	skal. Freq.	$\Delta\nu$
$\nu_1$	2238 (7%)	$\omega_1$	2229 (1%)	-9	$\omega_1$	2259 (7%)	+21
$\nu_2$	2209 (10%)	$\omega_2$	2212 (18%)	+3			
$\nu_3$	2199 (34%)				$\omega_2$	2205 (100%)	+6
$\nu_4$	2180 (22%)				$\omega_3$	2192 (23%)	+12
$\nu_5$	2172 (7%)	$\omega_3$	2187 (9%)	+15			
$\nu_6$	2157 (10%)	-	-				
$\nu_7$	2125 (100%)	$\omega_4$	2140 (3116)	+15			
$\nu_8$	2116 (9%)				$\omega_4$	2127 (2%)	+11
$\nu_9$	2106 (17%)				$\omega_5$	2111 (29%)	+5
$\nu_{10}$	2067 (35%)	$\omega_5$	2066 (27%)	-1			

So wird die Zuordnung dadurch unterstützt, dass die hier dem Isomer b) zugeordneten Banden  $\nu_7$  und  $\nu_{10}$  die gleiche Breite von etwa  $5 \text{ cm}^{-1}$  aufweisen, während die dem Isomer c) zugeordneten Banden  $\nu_3$  und  $\nu_4$  jeweils eine Bandbreite von etwa  $7 \text{ cm}^{-1}$  zeigen. Nach

der Assoziation aller gemessenen Banden zu einer Frequenz eines Isomers besteht keine Notwendigkeit, das Vorhandensein von  $NC_9O^-$  in Betracht zu ziehen.

## 5.6 $C_9N_3^-$

Das IR-PD-Spektrum des anionischen Komplexes  $C_9N_3^-(D_2)_m$  wurde für den Bereich von 1890 bis 2350  $\text{cm}^{-1}$  aufgezeichnet und ist im Schaubild 5.6 dargestellt. Es heben sich drei Banden ( $\nu_1 = 2183 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 2083 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3 = 1981 \text{ cm}^{-1}$ ) vom Untergrund ab. Die zwei erstgenannten Banden haben sehr ähnliche maximale Intensitäten und Bandbreiten von 5 bzw 4  $\text{cm}^{-1}$ . Im Gegensatz dazu ist die Bande  $\nu_3$  mit einer Halbwertsbreite von  $\text{FWHM} = 17 \text{ cm}^{-1}$  deutlich verbreitert. Die integrierten Bandenintensitäten, stehen im Verhältnis 10:8:9. Um den energetisch am tiefsten liegende Isomer zu bestimmen, wurde die verzweigte Geometrie von des für  $C_7N_3^-$  bestimmten Grundzustandes als Ausgangsbasis für die Konstruktion diverser Isomere gewählt. Die neuen Isomere wurden durch Variation der Kettenlängen generiert. In Abbildung 5.6 sind die vier energetisch niedrigsten dargestellt. Die Berechnung der relativen Energien führt für die DFT-Methode B3LYP/avtz zum Ergebnis, dass die in b) gezeigte Struktur die elektronische Struktur mit der niedrigsten Energie darstellt. Unter der Annahme, dass die zwei Moden mit den höchsten Wellenzahlen aufgrund ihrer zu geringen Intensitäten nicht detektiert wurden, lassen sich die gemessenen Peaks  $\nu_1$  bis  $\nu_3$  mit den berechneten Moden  $\omega_3$  bis  $\omega_4$  identifizieren. Die relativen Intensitäten zwischen den integrierten Bandenintensitäten und berechneten IR-Intensitäten sind qualitativ miteinander verträglich. Die Differenz zwischen  $\nu_3$  und der Assoziierten Mode  $\omega_5$  ist mit 43  $\text{cm}^{-1}$  relativ groß. Die Differenzen in den anderen Zuordnungen liegen jedoch mit 14 bzw. 8  $\text{cm}^{-1}$  im akzeptierten Fehlerintervall für diese Methode. Für diesen Cluster liegen keine theoretischen Vorarbeiten anderer Gruppen vor. Es besteht prinzipiell die Möglichkeit, dass weitere, energetisch niedrig liegende Isomere von  $C_9N_3^-$  existieren, die in dieser Arbeit nicht berücksichtigt wurden und z.B. für zusätzliche Banden bei  $\nu_3$  verantwortlich sind. Die von  $NC_{10}O^-$  am ehesten in Frage kommende Mode um  $\nu_3$  zu reproduzieren ist  $\omega_3$ . Die Differenz zwischen diesen ist jedoch mit 56  $\text{cm}^{-1}$  noch größer als für  $\omega_5$  von Isomer b). Im Rahmen der zur Verfügung ste-

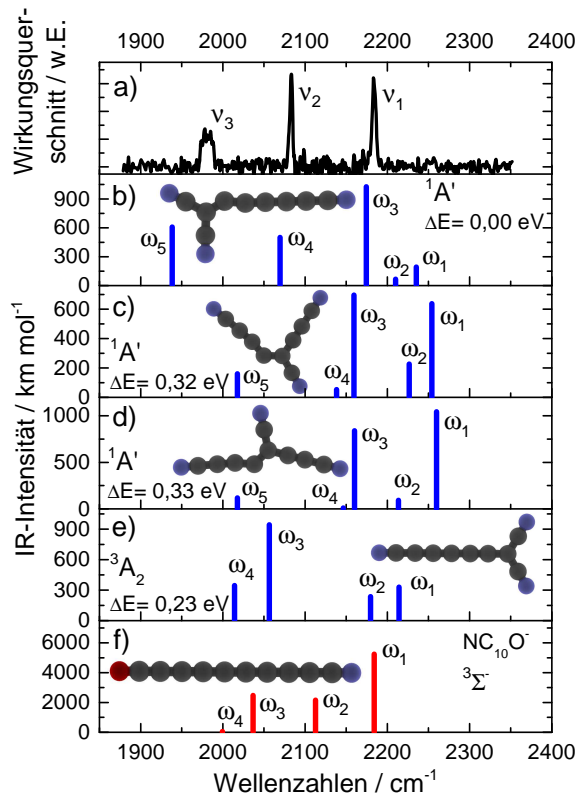


Abbildung 5.6: a) Auftragung des IRPD-Spektrums von  $C_9N_3^-(D_2)_m$  ( $m=1-2$ ); b) - e) Simulierte IR-Strichspektren und Strukturen für vier energetisch niedrige Isomere von  $C_9N_3^-$  mit Angabe der relativen Energien (B3LYP, avtz), die harmonischen Vibrationsfrequenzen wurden mit dem Faktor 0,9687 [59] skaliert; f) berechnetes IR-Spektrum von  $NC_{10}O^-$ .

Abbildung 5.6: a) Auftragung des IRPD-Spektrums von  $C_9N_3^-(D_2)_m$  ( $m=1-2$ ); b) - e) Simulierte IR-Strichspektren und Strukturen für vier energetisch niedrige Isomere von  $C_9N_3^-$  mit Angabe der relativen Energien (B3LYP, avtz), die harmonischen Vibrationsfrequenzen wurden mit dem Faktor 0,9687 [59] skaliert; f) berechnetes IR-Spektrum von  $NC_{10}O^-$ .

henden Informationen erscheint es als die beste Schlussfolgerung, dass der Cluster  $C_9N_3^-$  in der Konformation des in Abbildung 5.6 b) gezeigten Zustandes vorliegt. Einzig die erhöhte Bandbreite der Mode  $\nu_3$  ist unerwartet. Es kann auch angenommen werden, dass dieses Phänomen auf Lebensdauereffekte des prädissoziativen Zustandes oder internen vibrationalen Umverteilung (IVR) des  $C_9N_3^- \cdot (D_2)_m$ -Komplexes zurückzuführen ist. Dies ist jedoch durch die hier gemachte Messung nicht zu unterscheiden.

Tabelle 5.7: Tabellarische Auflistung der experimentell bestimmten Bandenzentren aus dem IR-PD-Experiment für  $C_9N_3^- \cdot (D_2)_m$  ( $m=1-2$ ) sowie berechneter harmonischer skaliertes IR-Schwingungsfrequenzen. Weiterhin sind für die berechneten Isomere die Symmetriegruppe, Zustand und relative Energien angegeben. Harmonische Frequenzwerte wurden mit dem Skalierungsfaktor 0.9687 [59] multipliziert. Die IR-Intensitäten werden jeweils unterhalb der Frequenzwerte in Klammern und bei experimentellen Daten in Prozent und bei berechneten Daten in  $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$  angegeben.

a)Exp: IR-PD		b)	c)	d)	e)	f) $NC_{10}O^-$		
$\Delta E$ /eV		0,00	0,33	0,32	0,23			
Symmetrie		$C_S$	$C_S$	$C_S$	$C_{2V}$	$C_{\infty v}$		
Zustand		$^1A'$	$^1A'$	$^1A'$	$^3A_2$	$^3\Sigma^-$		
		IR- Mode	$\Delta\nu$					
		$\omega_1$	2235 (193)	-	2260 (1044)	2254 (638)	2214 (331)	2184 (5249)
		$\omega_2$	2210 (67)	-	2213 (93)	2227 (227)	2180 (237)	2113 (2157)
$\nu_1$	2183 (100%)	$\omega_3$	2175 (1026)	-8	2160 (839)	2159 (695)	2056 (944)	2037 (2473)
$\nu_2$	2083 (77%)	$\omega_4$	2069 (500)	-14	2146 (9)	2138 (53)	2014 (345)	1999 (53)
$\nu_3$	1981 (94%)	$\omega_5$	1938 (609)	-43	2018 (119)	2018 (160)	1794 (53)	1785 (74)

5.7  $C_{10}N_3^-$ 

Das größte untersuchte Ion in dieser Studie ist mit  $m = 162$  u der Cluster  $C_{10}N_3^-$ . Das IRPD-Spektrum des Komplexes  $C_{10}N_3^-(D_2)_m$  (mit  $m = 1-3$ ) und berechnete Vibrationsfrequenzen wurde im Bereich zwischen  $1920\text{ cm}^{-1}$  und  $2410\text{ cm}^{-1}$  gemessen und sind im oberen Bereich des Schaubildes 5.7 abgebildet. Das Signal-zu-Rauschverhältnis ermöglicht die Identifikation von 7 Banden, die in absteigender energetischer Folge mit  $\nu_1$  bis  $\nu_7$  bezeichnet wurden. Die ersten vier Banden geringer bis mittlerer Intensität  $\nu_1 = 2239\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 2210\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3 = 2184\text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_4 = 2143\text{ cm}^{-1}$  verfügen über eine ähnliche Halbwertsbreite von etwa  $6\text{ cm}^{-1}$ . Es folgt  $\nu_5 = 2110\text{ cm}^{-1}$ , für die eine etwas geringere Breite von  $5\text{ cm}^{-1}$  gemessen wird. Demgegenüber ist die intensivste Bande im Spektrum,  $\nu_6 = 2068\text{ cm}^{-1}$ , mit einer Breite von  $7\text{ cm}^{-1}$  sichtbar breiter. Die letzte im Intervall detektierte Resonanz ist  $\nu_7 = 2036\text{ cm}^{-1}$ , die zwar eine fast ebenso hohe Spitzenintensität wie  $\nu_6$  aufweist, jedoch nur etwa halb so breit ist.

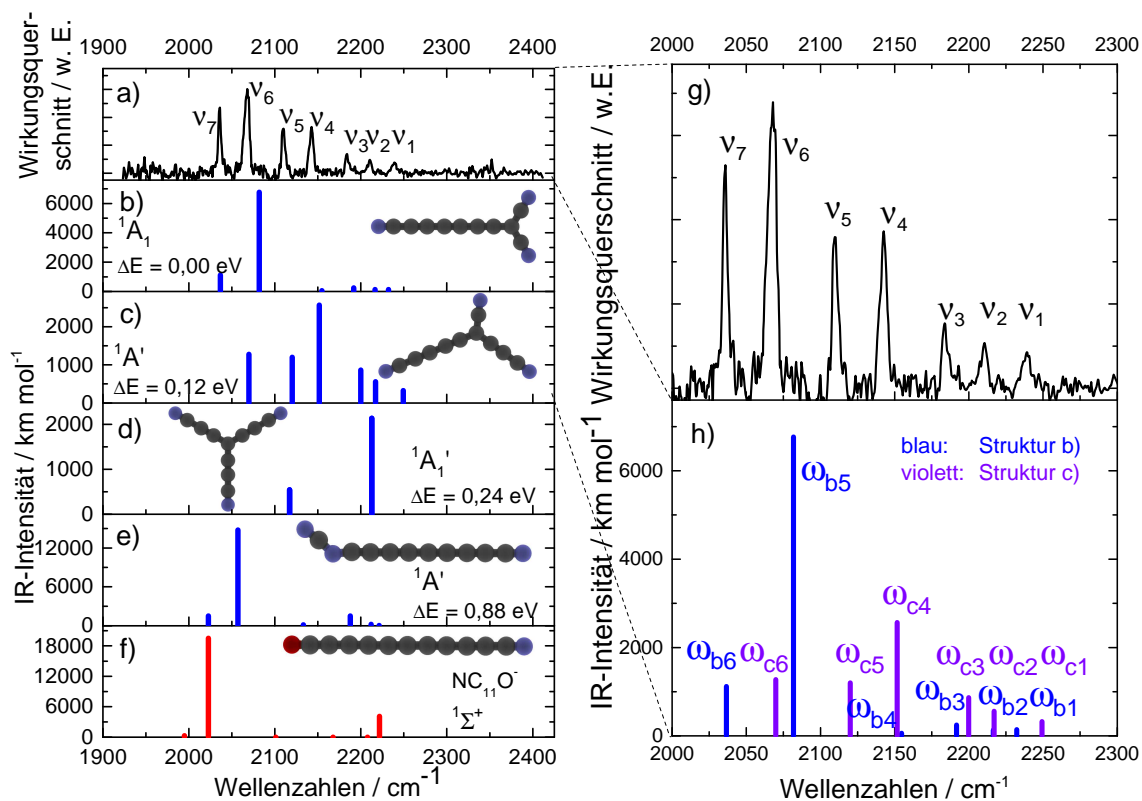


Abbildung 5.7: a) Auftragung des IR-PD-Spektrums von  $C_{10}N_3^-(D_2)_m$ ; b) - e) Simulierte IR-Strichspektren für vier energetisch niedrig liegende Isomere von  $C_{10}N_3^-$  mit Angabe der gesamten elektronischen Energien (B3LYP, avtz) relativ zum energetisch niedrigsten Isomer. Die harmonischen Vibrationsfrequenzen wurden skaliert. f) simuliertes IR-Spektrum für  $NC_{11}O^-$  auf Basis einer B3LYP/6-311+G(3df,p)-Rechnung (Skalierungsfaktor 0.9683 [59]). g) vergrößerte Darstellung von Spektrum a) h) gemeinsame Darstellung von den Spektren b) und c)

Tabelle 5.8: Tabellarische Auflistung der experimentell bestimmten Bandenzentren aus dem IR-PD-Experiment für  $C_{10}N_3^- \cdot (D_2)_m$  ( $m=1-2$ ) sowie berechneter harmonischer skaliertes IR-Schwingungsfrequenzen. Weiterhin sind für die berechneten Isomere die Symmetriegruppe, Zustand und relative Energien angegeben. Harmonische Frequenzwerte wurden mit dem Skalierungsfaktor 0.9687 [59] multipliziert. Die IR-Intensitäten werden jeweils unterhalb der Frequenzwerte in Klammern und bei experimentellen Daten in Prozent und bei berechneten Daten in  $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$  angegeben.

		a)		b)			c)		f)	
$\Delta E$ (eV)										
CCSD(T)				0,00			0,02			
B3LYP				0,00			0,00			
Symm.				$C_{2V}$			$C_S$		$C_{\infty v}$	
Zust.				$^1A_1$			$^1A'$		$^1\Sigma^+$	
	IR-PD	IR-			IR-		IR-			
	Bande	Mode	$\Delta\nu$		Mode	$\Delta\nu$	Mode	$\Delta\nu$		
$\nu_1$	2239 (13%)	$\omega_1$	2232 (142)	-7	$\omega_1$	2249 (326)	10	$\omega_1$	2222 (4048)	-17
$\nu_2$	2210 (16%)	$\omega_2$	2217 (131)	7	$\omega_2$	2217 (559)	7	$\omega_2$	2207 (0)	-3
$\nu_3$	2184 (23%)	$\omega_3$	2192 (246)	8	$\omega_3$	2200 (866)	16	$\omega_3$	2168 (0)	-16
$\nu_4$	2143 (55%)	$\omega_4$	2155 (62)	12	$\omega_4$	2152 (2566)	9			
$\nu_5$	2110 (53%)				$\omega_5$	2120 (1200)	10	$\omega_4$	2101 (8)	-9
$\nu_6$	2068 (100%)	$\omega_5$	2082 (6764)	14	$\omega_6$	2070 (1277)	2			
$\nu_7$	2036 (78%)	$\omega_6$	2037 (1118)	1				$\omega_5$	2023 (19503)	-13
								$\omega_6$	1995 (306)	-
		IR-	d)	e)						
$\Delta E$ (eV)		Mode	0,24	0,88						
Symm.			$D_{3h}$	$C_S$						
Zust.			$^1A'_1$	$^1A'$						
		$\omega_1$	2271 (0)	2221 (43)						
		$\omega_2$	2213 (2133)	2212 (231)						
		$\omega_3$	2213 (2133)	2188 (1526)						
		$\omega_4$	2138 (0)	2133 (134)						
		$\omega_5$	2117 (543)	2057 (14775)						
		$\omega_6$	2117 (543)	2023 (1517)						

In Abbildung 5.7 b) bis f) sind die aus den elektronischen Strukturen verschiedener Isomere von  $C_{10}N_3^-$  und einem Isomer von  $NC_{11}O^-$  berechneten Schwingungsspektren dargestellt, die durch den Vergleich mit dem IR-PD-Spektren die Identifikation der Clusterstruktur und Interpretation der IR-Banden unterstützen sollen. Für dieses System wurden noch keine theoretischen Vorarbeiten durch andere Arbeitsgruppen durchgeführt. Die Isomere wurden u.a. durch Modifikation der zwei für  $C_8N_3^-$  ermittelten energetisch am tiefsten liegenden Strukturen durch Verlängerung der Kohlenstoffketten konstruiert. In der Auswertung der in dieser Arbeit üblichen DFT-Rechnungen wird der Isomer b) mit einem gegenüber c) um lediglich 0,12 eV geringeren Energiewert als globale Minimumstruktur bestimmt. Hierbei handelt es sich um ein planares System mit einer  $C_{2V}$ -Symmetrie aus 2 kurzen und einer längeren Kohlenstoffkette, wobei sich an jedem Kettenende ein dreifach gebundenes Stickstoffatom befindet. Der Cluster ist im Singulett-Zustand. Das zentrale, alle Ketten verbindende Kohlenstoffatom ist  $sp^2$ -hybridisiert und führt wie bei  $C_6N_3^-$  und  $C_8N_3^-$  entsprechend zu Bindungswinkeln von nahezu  $120^\circ$  zwischen den Ketten. Die längere Kette weist stark alternierende Bindungslängen auf und hat damit eine polyacetylenische Bindungscharakteristik. Der Isomer in c) ist dem erstgenannten ähnlich. Ein  $sp^2$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom verbindet drei, in einer Ebene befindliche und mit einem Stickstoff terminierte Kohlenstoffketten, die hier jedoch alle eine unterschiedliche Länge von 1, 3 oder 5 C-Atomen aufweisen. Die polyacetylenische Bindungscharakteristik wird für diese Ketten ebenfalls berechnet. Der sich in analoger Weise gebildete Isomer in  $D_{3h}$ -Symmetrie in d) liegt schon 0,24 eV über dem Grundzustand. Die gemessenen und berechneten IR-Frequenzen und Energien sind in Tabelle 5.8 einander gegenübergestellt. Der geringe energetische Unterschied zwischen den Isomeren b), c) und d) motivierte die Verifizierung mit einer CCSD(T)/avtz-Energieberechnung auf Grundlage der B3LYP/avtz-Geometrie. Die Energiedifferenzen verringern sich auf derart geringe Werte(c): 0,12  $\rightarrow$  0,02 eV d): 0,24  $\rightarrow$  0,07 eV), dass im Rahmen der Genauigkeit der Methode, eine energetische Rangfolge gar nicht mehr mit Gewissheit zu bestimmen ist.

Die Zuordnung der IR-PD-Resonanzen zu einer berechneten Struktur gestaltet sich nicht trivial. Sowohl der Isomer in Abbildung 5.7 b) als auch c) verfügen im Rahmen der harmonischen Näherung über jeweils 6 IR-aktive Moden im Messbereich, im Experiment wurden jedoch 7 voneinander unterscheidbare Banden gemessen. Die berechneten Moden überlappen bis auf einen Peak jeweils gut mit dem experimentellen Spektrum. Einfach ausgedrückt, reproduziert (in Hinblick auf die Linienpositionen) Spektrum b) bis auf  $\nu_5$  das IR-PD-Signal und Spektrum c) alle Banden außer  $\nu_7$ . Die zwei Banden  $\nu_5$  und  $\nu_7$  sind zu prominent, als dass sie ignoriert werden sollten und im Vergleich zu den anderen zu intensiv um sie unmotiviert anharmonischen Phänomenen zuzuschreiben. Ein einfacher Komplementäransatz wie im Fall von  $C_8N_3^-$  ist aufgrund der Differenz in der Anzahl gegebener und gesuchter Moden problematisch. Dennoch wird es als plausibelster Ansatz angesehen, eine Überlagerung der Spektren b) und c) vorauszusetzen, wie sie im Schaubild 5.7 h) abgebildet ist. Es wird angenommen, dass dann die Banden  $\nu_1$  bis  $\nu_5$  wesentlich durch die Moden  $\omega_{c1}$  bis  $\omega_{c5}$  der Struktur c) bestimmt sind, während die 5 energetisch höchsten Vibrationsmoden von Struktur b) aufgrund der signifikant geringeren Intensität nicht detektiert werden können oder überlagert werden.  $\nu_6$  wird durch die Mode  $\omega_{b5}$  dominiert und muss mit  $\omega_{c6}$  zufällig so gut überlagert sein, dass es außer einer Bandenverbreiterung zu keiner Profilbeeinflussung

kommt. Die Bande  $\nu_7$  entspricht  $\omega_{b6}$ . Diese Zuordnungen bewirken eine Abweichung zwischen berechneten(+skalierten) und gemessenen IR-Resonanzen von maximale  $\pm 16\text{cm}^{-1}$ . Eine zweite Variante der Zuordnung der IR-PD-Peaks soll auch diskutiert werden. Die skalierte Schwingungsfrequenz der intensivsten Mode von  $NC_{11}O^-$  ist von  $\nu_7$  nur  $13\text{cm}^{-1}$  verschieden und könnte entsprechend assoziiert werden. Die zweite starke Resonanz  $\omega_1 = 2222\text{cm}^{-1}$  wäre von  $\nu_2$  nur  $12\text{cm}^{-1}$  verschieden und könnte mit einer Bande von  $C_{10}N_3^-$  überlagert sein. Die Intensitäten der anderen Moden dieses Clusters sind womöglich gering genug, um nicht detektiert zu werden. So wären die sieben Bande des IR-PD-Spektrums durch eine Überlagerung des Spektrums c) und f) zu erklären. Dafür spricht, dass die Bande  $\nu_7$  eine geringere Bandbreite als die anderen sechs aufweist und dementsprechend einer anderen Spezies zugeordnet werden könnte. Zwingend ist diese Deutung jedoch nicht. Wie schon vorher bemerkt, wurde für  $C_8N^-$  beispielhaft gezeigt, dass in bestimmten Fällen auch Banden unterschiedlicher Breite praktisch zweifelsfrei einem Isomer/Cluster zugeordnet werden können. Gegen einen Beitrag durch  $NC_{11}O^-$  spricht, dass lediglich für die Deutung des Spektrums von  $C_2N_3^-$  die parallele Präsenz eines sauerstoffhaltigen Clusters in Betracht gezogen werden musste. Für alle größeren Systeme wurde dies geprüft und ausgeschlossen. Der für diese Fragestellung relevante Bereich des Spektrums wurde im Abstand von mehreren Monaten mehrmals gemessen. Das Spektrum wurde jeweils reproduziert. Dass in all diesen Fällen die gleiche Konzentration an Verunreinigungen durch Sauerstoff vorhanden sein sollte ist unwahrscheinlich. Schlussendlich sind für beide Thesen Koinzidenzen anzunehmen, die auf Grundlage der bestehenden Datenlage nicht falsifiziert werden können. Die Aufklärung dieser Frage wäre aber zukünftig durch ein isomeraselektives Doppelresonanzexperiment möglich.

## 5.8 Zusammenfassung: Strukturen und Grundzustände der $C_xN_3^-$ -Cluster

In diesem Kapitel wurden die IR-PD-Spektren von Komplexen der Ionen  $C_{2x}N_3^-$  (1-5), sowie  $C_7N_3^-$  und  $C_9N_3^-$  mit  $D_2$  im IR-spektroskopischen Intervall, typisch für  $C\equiv C$  bzw.  $C\equiv N$ -Streckschwingungen präsentiert und beschrieben. Für jedes Ion wurden die Strukturen theoretischen Vorarbeiten entnommen oder, einer gewissen chemischen Intuition folgend, konstruiert. Mit dem DFT-Funktional B3LYP und (meistens) mit Dunning's Basissatz aug-cc-pVTZ wurden für jeden Cluster mehrere Isomere optimiert. Die jeweiligen IR-Frequenzen wurden durch eine harmonische Frequenzberechnung mit anschließender Skalierung mit einem empirischen Faktor bestimmt. Die Assoziation des experimentellen Spektrums mit einer molekularen Struktur erfolgte über den Vergleich zwischen dem gemessenen und den berechneten IR-Frequenzen. Die Reihenfolge der relativen Energien der Isomere wurde in die Interpretation mit einbezogen. Wo die berechneten energetischen Differenzen gering waren, wurde zusätzlich eine *Single Point*-Berechnung mit der genaueren CCSD(T)/avtz-Methode durchgeführt. Einen Überblick über die den experimentellen Spektren zu Grund liegenden Clusterstrukturen bietet das Schaubild 5.8. Folgende Beobachtungen zu diesen Systemen wurden gemacht: Alle Ionen liegen im Singulett-Zustand vor und sind planar. Bis auf  $C_2N_3^-$  stellen die Grundzustandsstrukturen ein System aus molekularen Ketten dar, die



an einem zentralen  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatom verbunden sind. Diese Ketten stehen zueinander in einem Winkel von  $120^\circ$ . Die Bindung der drei Stickstoffatome an die jeweils äußeren Enden dieser Kettenelemente ist energetisch gegenüber Isomeren, die eine Bindung eines Stickstoffatoms innerhalb einer Kette enthalten, um 0,7 bis 1 eV bevorzugt. Bis auf  $C_2N_3^-$ , wo dieses Konzept prinzipiell nicht realisiert werden kann, wird daher auch immer eine solche Konfiguration vorgefunden. Die mit B3LYP/avtz berechneten energetisch niedrigsten Isomere von  $C_{2x}N_3^-$  ( $x=2-5$ ), die im Experiment auch vorgefunden werden, sind in ihrer Struktur zueinander ähnlich. Ausgehend von der  $D_{3h}$ -Symmetrie des  $C_4N_3^-$  werden die größeren einfach durch Verlängerung einer Kette um jeweils zwei Kohlenstoffatome gebildet. Dies reduziert die Symmetrie auf  $C_{2v}$  und erlaubt die Aufrechterhaltung der besonders stabilen polyacetylenischen Bindungscharakteristik. Beim Übergang  $C_6N_3^-$  zu  $C_7N_3^-$  kann diese Logik nicht aufrecht erhalten werden. Die Verlängerung des langen Zweigs um nur ein Kohlenstoffatom führt nur dann zur Berechnung eines energetischen Minimums, wenn das System im Triplett-Zustand angenommen wird. Der lange Zweig dieses Clusters bekommt dann eine eher kumulenische Bindungscharakteristik. Energetisch leicht bevorzugt ist jedoch die Beibehaltung einer Molekülstruktur mit einer abgeschlossenen Schalenstruktur. Das Kohlenstoffatom, das im langen Zweig auf das zentrale C-Atom folgt, ist ebenfalls  $sp^2$ -hybridisiert und bewirkt so den „Knick“ in der Kette. Die p-Orbitale, senkrecht zur Molekülebene überlappen dann zu einem delokalisierten  $\pi$ -Molekülorbitalsystem und minimieren die Energie [111]. Für  $C_9N_3^-$  gilt die gleiche Überlegung sinngemäß. Für  $C_8N_3^-$  und  $C_{10}N_3^-$  wird das parallele Auftreten von jeweils zwei Isomeren als wahrscheinlichste Erklärung angesehen, um die theoretischen Modelle mit dem Experiment in Deckung zu bringen. Wenn die IR-Intensitäten ungefähr richtig berechnet sind, müssen in beiden Fällen die zwei Isomere in einer ähnlichen Häufigkeit auftreten. Die CCSD(T)/avtz-Rechnungen ergeben energetische Differenzen von jeweils unter 50 meV zwischen den zwei in Betracht gezogenen Isomeren. Ein derartig geringer Wert unterstützt diese Annahme. Die zusätzlich angenommenen Isomere sind in ihren wesentlichen Eigenschaften zu den vorher beschriebenen sehr ähnlich und stellen alternative Variationsformen der 3 Kettenlängen dar. Um das IR-PD-Spektrum des Ions der Masse  $m = 66$  u zu erklären, musste ein Beitrag des massengleichen Ions  $NC_3O^-$  zum Spektrum von  $C_2N_3^-$  angenommen werden. Dass für größere Cluster kein Beitrag eines sauerstoffhaltigen Systems nachgewiesen wurden, könnte mit Intensität der  $NC_xO^-$  ( $x=1,2,\dots$ ) begründet sein, die womöglich mit steigender Clustergröße  $x$  abfällt.

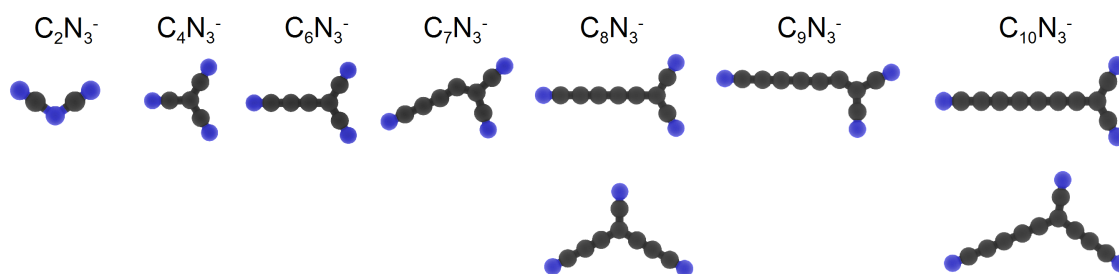


Abbildung 5.8: Durch den Vergleich experimenteller und berechneter IR-Spektren ermittelte Strukturen der Cluster  $C_xN_3^-$

## Kapitel 6

# IR-PD Experimente an $C_xH^- \cdot (D_2)_m$ und $C_yD^- \cdot (H_2)_n$

Die hohe astrophysikalische Relevanz dieser Ionen hat eine Reihe von Experimenten an den  $C_xH^-$ -Systemen nach sich gezogen, von denen sich die meisten auf die UV-VIS-Übergänge oder Photoelektronenspektroskopie konzentrieren. Durch Woon et al. [113] wurden auf dem RCCSD(T)/cc-pVTZ-Theorieniveau die Geometrien, Rotationskonstanten und Dipolmomente einiger  $C_xH^-$ -Systeme berechnet. Er ermittelte eine lineare Grundzustandsgeometrie für  $C_2H^-$  und erhielt für  $C_3H^-$  einen nicht linearen Grundzustandskonfiguration im  $^1A'$ -Zustand und fand einen um nur  $481\text{ cm}^{-1}$  höher liegenden  $^3A''$ -Zustand. Taylor et al. [114] untersuchten die Systeme mit einer geraden Anzahl an Kohlenstoffatomen  $C_{2n}H^-$  und  $C_{2n}D^-$  mittels Photoelektronenspektroskopie. Sie erkannten, dass diese Systeme über eine geschlossene Schalenstruktur verfügen und nahmen an, dass es sich bei diesen Ionen um  $^1\Sigma$ -Systeme handeln müsste. Ein Jahr später, 1999, wurden durch Grutter [94] et al. elektronische Absorptionsspektren von  $C_{2n}H^-$  ( $n = 4-7$ ) veröffentlicht, die nach einer Massenselektion in einer kryogenen Neonmatrix akkumuliert wurden. Ausgehend von der Überlegung, diese Cluster seien isoelektronisch zu den polyacetylenischen  $HC_{2x}H$ , wurde ebenfalls argumentiert, dass der Grundzustand dieser Systeme ein  $^1\Sigma^+$ -Zustand sein müsse. Von zwei Ionen konnten auch einige IR-Absorptionsfrequenzen detektiert werden ( $C_8H^-$ :  $2106,5\text{ cm}^{-1}$  und  $2021,2\text{ cm}^{-1}$ ;  $C_{10}H^-$ :  $2039,6\text{ cm}^{-1}$ ). Die Schlussfolgerung über den Grundzustand der  $C_{2x}H^-$  wurde in den folgenden Jahren bestätigt. So z.B. in den *Photodetachment*-Experimenten von Pino et al. [115]. 2011 konnten Best et al. [116] experimentell absolute *Photodetachment*-Wirkungsquerschnitte für  $C_{2x}H^-$  ( $x=1-3$ ) bestimmen.

Über den elektronischen Grundzustand der monohydrierten Kohlenstoffcluster mit einer ungeraden Anzahl an Kohlenstoffatomen kam man in der Vergangenheit nicht so rasch zu einem einheitlichen Ergebnis. Blanksby et al. [112] veröffentlichten 1999 u.a. die Berechnung von 7 stabilen Isomeren von  $C_5H^-$ . Es wurden die Geometrien mit einer B3LYP/avdz-Rechnung optimiert und die relativen Energien mit einer RCCSD(T)/avdz-Rechnung auf Basis der DFT-Geometrie ermittelt. Auf diese Weise wurde der  $^1A_1$ -Zustand des Isomers, bei dem das Wasserstoffatom an das zentrale C-Atom einer mittig geknickten C-Kette aus 5 Atomen gebunden ist, als Grundzustand berechnet. Auf diesen Zustand folgte nur  $0,34\text{ eV}$

höher ein Isomer im  $^1A'$ -Zustand mit einer zyklischen Struktur aus 3 Kohlenstoffatomen. An eine Ecke dieses Dreiecks war das Wasserstoffatom gebunden, an die andere Ecke die zwei C-Atome. Durch Tuley et al. [117] wurden 1999 elektronische Spektren mittels resonanter zwei-Farben Elektronen-*Detachment*-Spektroskopie, für  $C_{2x-1}H^-$  ( $x = 5-9$ ) in der Gasphase veröffentlicht. Sie deuteten ihre Daten als Beobachtung von zwei Übergängen:  $^3\Sigma^- \leftarrow X^3\Sigma^-$  und  $^1A' \leftarrow X^1A'$ . Dies setzt sowohl eine lineare Anfangsgeometrie im Triplett-Zustand voraus als auch zusätzlich gebogene Ionen im Singulett-Zustand. Ähnliche Experimente von Sheehan et al. [118] an  $C_5H^-$  wiesen ebenfalls auf mehrere energetisch nah beieinander liegende Isomere hin. Diese Gruppe unterstützte die Deutung ihrer experimentellen Daten mit B3LYP/avdz-Rechnungen. Daraus wurden harmonische Frequenzen und relative Energien berechnet. Das Gesamtergebnis dieser Arbeit ist, dass ein zyklischer Isomer (ein Dreieck aus 3 C-Atomen, an eine Ecke ist gemäß der  $C_{2V}$ -Symmetrie die lineare  $C\equiv C-H$ -Kette gebunden) im  $^1A_1$ -Zustand noch 0,163 eV unterhalb einer quasi-linearen Struktur im  $^3A$ -Zustand existiert. Durch Herbst und Osamura werden 2008 diese Rechnungen mit einem vergrößerten Basissatz (avtz) wiederholt [17]. Ihr Ergebnis ist, dass der Grundzustand des  $C_5H^-$  der (quasi-lineare)  $^3A''$ -Zustand ist. Für  $C_7H^-$  wird schon der perfekt lineare  $^3\Sigma^-$ -Zustand als Grundzustand identifiziert. In Übereinstimmung mit früheren Rechnungen und Experimenten liegen im Rahmen dieser Methode die  $C_{2x}H^-$  im  $^1\Sigma^+$ -Zustand vor. 2010 werden durch Garand et al. [119] hoch aufgelöste SEVI-Spektren von  $C_5H^-$ ,  $C_7H^-$  und  $C_9H^-$  publiziert. Die experimentellen Daten werden durch B3LYP/avtz-Rechnungen unterstützt. Die gewonnenen Daten sind mit der Annahme verträglich, dass die studierten Ionen im  $^3\Sigma^-$ -Zustand vorliegen. In dieser Veröffentlichung wird die Diskrepanz in der Bestimmung des energetisch tiefsten liegenden Zustandes auf die Anwendung unterschiedlicher Basissätze zurückgeführt.

Zu den angesprochenen Ionen liegen fast keine experimentellen Daten zu IR-Frequenzen der anionischen Grundzustände vor. In diesem Kapitel werden IR-PD-Spektren von  $C_xH^-(D_2)_m$  ( $x=5$  bis 11) vom Bereich der  $C\equiv C$ -Streckschwingregion (um  $2000\text{ cm}^{-1}$ ) bis in den Bereich der  $C-H$ -Streckschwingregion (um  $3300\text{ cm}^{-1}$ ) präsentiert. Wie in den vorangegangenen Kapiteln auch, wurden auf der Grundlage energieminimierter elektronischer Strukturen Vibrationsfrequenzen- und Intensitäten mit dem DFT-Funktional B3LYP berechnet. Aus der vorangegangenen Diskussion um eine adäquate Berechnung des wahren Grundzustandes wird geschlossen, dass kein geringerer als der avtz-Basissatz eingesetzt werden sollte. Die beste Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretischen Daten führte jeweils zur Identifikation der Clusterstruktur und seines Zustandes. Insbesondere für die Cluster mit einer ungeraden Anzahl an Kohlenstoffatomen  $C_7H^-$ ,  $C_9H^-$  und  $C_{11}H^-$  wurden diverse Peaks gemessen, die durch die harmonische Frequenzberechnung nicht reproduziert werden können. Um den Ursprung dieser Phänomene zu klären, wurde in einem ersten Schritt das Botenmolekül  $D_2$  durch  $H_2$  ersetzt. In einem zweiten Schritt wurde in der Magnetron-Sputterquelle Wasserstoff durch Deuterium ersetzt um die Frequenzverschiebungen durch Deuterierung auswerten zu können.

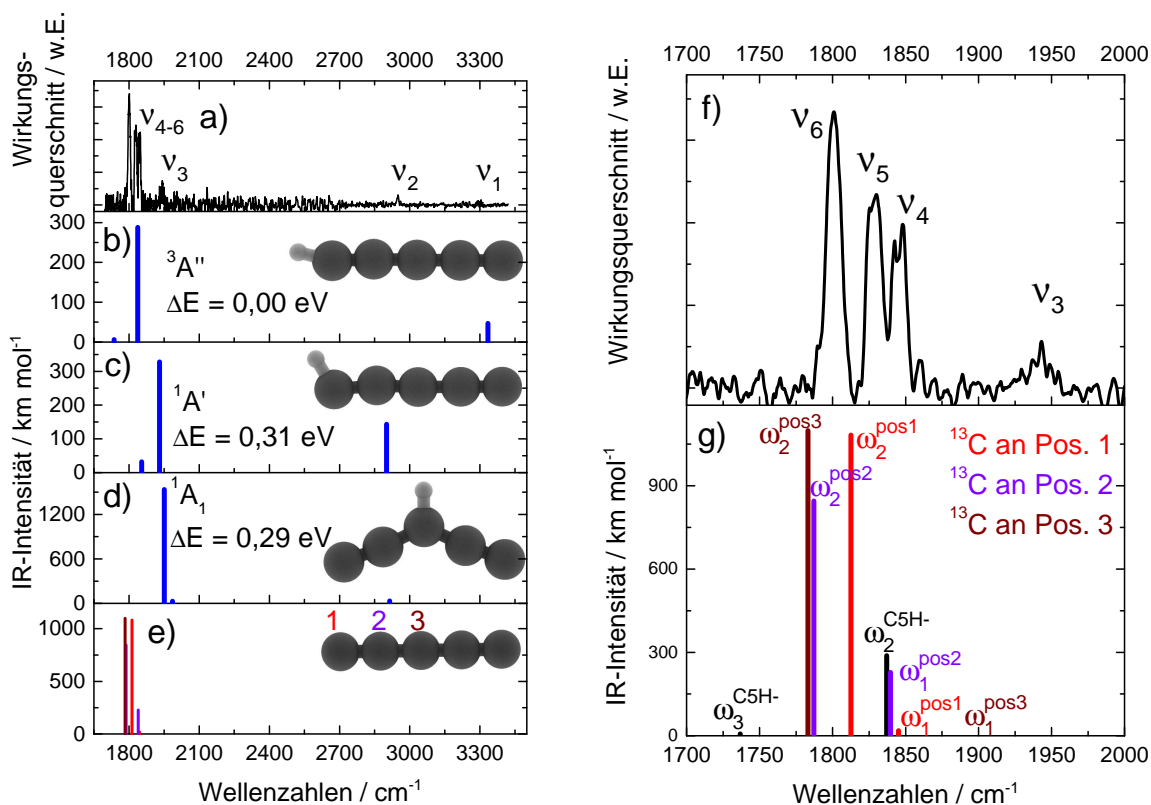
6.1  $C_5H^-$ 

Abbildung 6.1: a) IR-PD-Spektrum eines Anion-Komplexes mit  $(D_2)_m$  mit  $m = 61$  u - das Signal wird auf eine Überlagerung von  $C_5H^- \cdot (D_2)_m / {}^{13}C_1 {}^{12}C_4 \cdot (D_2)_m$  hin geprüft b) bis d) Berechnete skalierte harmonische Frequenzen (B3LYP/avtz) und Intensitäten als Strichspektrum für verschiedene Isomere des Clusters  $C_5H^-$ . Die Zustände und relativen Energien sind mit aufgeführt. In den Strukturdarstellungen sind die Kohlenstoffatome schwarz und die Wasserstoffatome hellgrau dargestellt. e) IR-Frequenzen dreier Isotopomere des linearen  ${}^{13}C_1 {}^{12}C_4$ . Die Frequenzen sind noch einmal vergrößert in g) zusammen mit Frequenzen von  $C_5H^-$  dargestellt, um sie möglichst einfach mit f), dem in C-C-Streckschwingregion vergrößerten Teil des Spektrums a), vergleichen zu können.

Der erste monohydrierte Kohlenstoffcluster mit einer ungeraden Anzahl an Kohlenstoffatomen, der im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde, ist  $C_5H^-$ . Das IR-PD-Spektrum des Komplexes  $C_5H^- \cdot (D_2)_m$  ( $m=1-2$ ) wurde im Intervall von 1700 bis 3400  $cm^{-1}$  aufgezeichnet. Die entsprechende grafische Darstellung findet sich in Abbildung 6.1 a). Hier werden 6 Banden identifiziert. An die zwei ersten, sich in der C-H-Streckschwingregion befindlichen Banden geringer Intensität  $\nu_1 = 3304$   $cm^{-1}$  und  $\nu_2 = 2950$   $cm^{-1}$  schließen sich in einem Abstand von ca. 1000  $cm^{-1}$  die Banden  $\nu_3 = 1943$   $cm^{-1}$  an. Es folgt ein Triplet von ähnlich intensiven und ungefähr äquidistanten Banden  $\nu_4 = 1848$   $cm^{-1}$ ,  $\nu_5 = 1829$   $cm^{-1}$ ,  $\nu_6 = 1802$   $cm^{-1}$ .

Theoretisch wurden drei mögliche Konfigurationen von  $C_5H^-$  mit der Absicht modelliert,

das experimentelle Spektrum zu reproduzieren. In Abbildung 6.1 b), c) und d) finden sich zusätzlich zu den grafischen Darstellungen der molekularen Struktur dünne Balken, die die Position und Intensität der skalierten harmonischen Frequenzen wiedergeben. Mit einem Triplett-Zustand als Eingabeparameter, wird eine quasi-lineare Clustergeometrie als stabiles Minimum berechnet (b). Auch mit einem Wasserstoff an einer Endposition, aber einen Singulett-Zustand vorausgesetzt, wird das Kohlenstoffatom, an dem der Wasserstoff gebunden ist,  $sp^2$ -hybridisiert, sodass die Bindung zum Wasserstoff in einem Azimutwinkel von  $122^\circ$  ( $\approx$  trigonal) zur Achse der Kohlenstoffkette ausgerichtet ist (c). Der Cluster im Singulett-Zustand liegt gemäß der B3LYP/avtz-Rechnung 0,31 eV oberhalb der Triplett-Struktur. Zusätzlich wurde eine Konfiguration geprüft, bei der das Wasserstoffatom an das mittlere Kohlenstoffatom der Fünferkette gebunden ist. Dies führt zu einem symmetrischen Knick in der Kette und generiert ein System in  $C_{2V}$ -Symmetrie, das energetisch um 0,29 eV oberhalb des Systems in b) liegt. In Kapitel 3.2.1 wurde darauf hingewiesen, dass der natürliche Isotopenanteil des Kohlenstoffs in Verbindung mit den Signalverhältnissen im Sputterquellen-spektrum dazu führen, dass das Signal der Masse 61 u zu etwa 38% durch den Cluster  $^{13}C_1^{12}C_4^-$  bestimmt wird. Ist die Komplexbildung dieses Clusters mit  $D_2$  in der Ionenfalle ähnlich effektiv wie für  $C_5H^-$ , sind sichtbare Beiträge des reinen Kohlenstoffclusters im IR-PD-Spektrum zu erwarten. Daher wurden zusätzlich 3 IR-Spektren für den C-Cluster berechnet, die jeweils einer anderen Position des  $^{13}C$ -Nuklids in der Kette entsprechen e). Der Bereich der  $C\equiv C$ -Schwingung ist für das experimentelle Spektrum in f) und für die Summe aus den Spektren in b) und e) in Abbildung 6.1 g) zusammengetragen und über ihre Farbe den Systemen zugeordnet.

Die Überlagerung der in g) zusammengestellten Linien bietet eine mögliche Interpretation für die Banden  $\nu_4$  bis  $\nu_6$ . Sie lässt sich auch der Darstellung in Tabelle 6.1 entnehmen. So lässt sich  $\nu_4$  durch eine Überlagerung der zweiten Fundamentalschwingung von  $C_5H^-$  und der ersten Fundamentalschwingung von  $^{12}C^{13}C^{12}C^{12}C^-$ .  $\nu_5$  wird allein durch die zweite Fundamentalmode des Kohlenstoffclusters dargestellt, bei dem sich der  $^{13}C$ -Nuklid am äußeren Ende der Kette befindet. In dieser Logik ist  $\nu_6$  das Ergebnis der Überlagerung von den jeweils zweiten Fundamentalmoden zweier Kohlenstoffcluster.

Die sich kaum vom Untergrund abhebende und etwas breiter erscheinende Bande  $\nu_3$  könnte sich durch Beiträge der intensiven Banden der Cluster in c) und d) zusammensetzen. Die Differenz in den Frequenzen liegt für beide Optionen unterhalb von  $14\text{ cm}^{-1}$ . Für beide Systeme sind die Intensitäten der anderen Moden deutlich geringer. Dies würde erklären, warum sonst keine Beiträge dieser Cluster im IR-PD-Spektrum sichtbar sind.

Die Lokalmode  $\omega_1$  der C–H-Streckschwingung ist von  $\nu_1$  um  $30\text{ cm}^{-1}$  verschieden. Diese Frequenzen werden miteinander assoziiert. Im Bereich der C–H-Streckschwingung wurden statt der erwarteten einen Bande eine zweite,  $\nu_2$  identifiziert. Durch den Wechsel von  $D_2$  zu  $H_2$  als Botenmolekül wird den Abschnitten zu  $C_7H^-$  gezeigt, dass es sich bei dieser Bande um die Streckschwingung des polarisierten  $D_2$  handelt.

Tabelle 6.1: Auflistung gemessener IR-PD-Frequenzen für den Komplex eines Anion der Masse von 61 u mit  $D_2$ . Da eine Überlagerung von  $C_5H^- \cdot (D_2)_m$  und  $^{13}C_1^{12}C_4^- \cdot (D_2)_m$  ( $m=1-2$ ) angenommen wird, werden neben zwei energetisch niedrigen Zuständen von  $C_5H^-$  auch die harmonischer Frequenzen (Angaben in Wellenzahlen ( $cm^{-1}$ )) für drei Isotopomere von  $^{13}C_1^{12}C_4^-$  angegeben. Das zugehörige experimentelle Spektrum sowie die grafische Gegenüberstellung mit den Theoriewerten findet sich in Abbildung 6.1. Die Intensitäten des experimentellen Spektrums werden in % relativ zur intensivsten Bande angegeben, die berechneten Intensitäten in  $km \cdot mol^{-1}$ . Die mit den Funktional B3LYP und dem Basissatz avtz berechneten Frequenzen wurden mit dem Faktor 0,9687 [59] skaliert. Die berechneten Frequenzen  $\omega_i$  des energetisch niedrigeren Zustandes von  $C_5H^- \ ^3\Sigma^-$  und der drei Isotopomere von  $C_5^-$  wurden, wenn möglich, den Zentren der IR-PD-Banden  $\nu_j$  zugeordnet und in der gleichen Tabellenzeile platziert.

a)		b)	e) rot	e) violett	e) braun	c)	d)
$C_5H^- \cdot (D_2)_m$		$C_5H^-$	$C_5^-$ $^{13}C$ an Pos.1	$C_5^-$ $^{13}C$ an Pos.2	$C_5^-$ $^{13}C$ an Pos.3	$C_5H^-$	$C_5H^-$
$\Delta E / eV$		0,00				0,31	0,29
Symmetrie		$C_{\infty v}$	$D_{\infty h}$	$D_{\infty h}$	$D_{\infty h}$	$C_S$	$C_{2v}$
Zustand		$^3\Sigma^+$	$\Sigma_u^+$	$\Sigma_u^+$	$\Sigma_u^+$	$^1A'$	$^1A_1$
IR-PD- Bande		assozi. Mode	assozi. Mode	assozi. Mode	assozi. Mode	Mode	Mode
$\nu_1$	3304 (4%)	3334[+30] (47)				2901 (143)	2914 (34)
$\nu_2$	2950 (9%)					1930 (328)	1986 (30)
$\nu_3$	1943 (22%)					1854 (32)	1951 (1536)
$\nu_4$	1848 (65%)	1837[-11] (288)	1845[-3] (18)	1840[-8] (228)	1855[+7] (0)		
$\nu_5$	1829 (72%)		1813[-16] (1082)				
$\nu_6$	1802 (100%)			1787[-15] (845)	1783[-19] (1099)		
-	-	1737 (6)	1405 (31)	1417 (33)	1401 (12)		

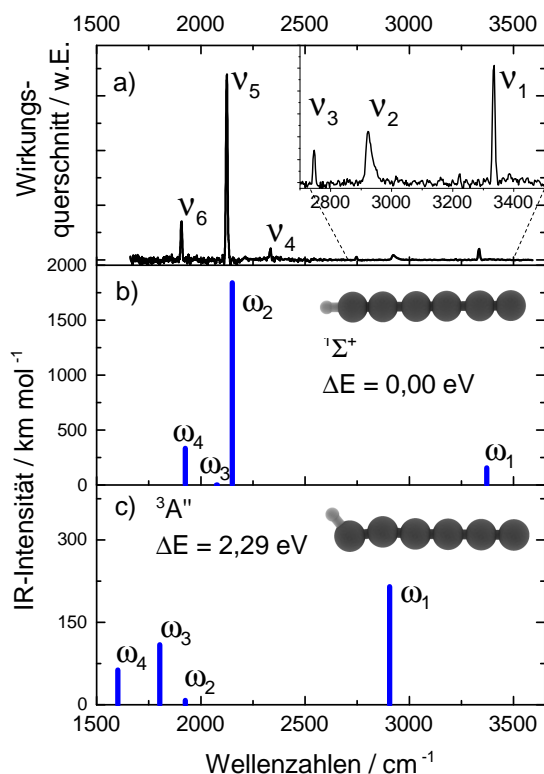
6.2  $C_6H^-$ 

Abbildung 6.2: a) IR-PD-Spektrum von  $C_6H^-(D_2)_m$ ; der Bereich wenig intensiver Banden ist zusätzlich vergrößert dargestellt. b) und c) Berechnete skalierte harmonische Frequenzen (B3LYP/avtz) und Intensitäten als Strichspektren für den (quasi-)linearen Singulett- und Triplett-Zustand des Clusters  $C_6H^-$ . Die Zustände und relativen Energien sind mit aufgeführt. In den Strukturdarstellungen sind die Kohlenstoffatome schwarz und die Wasserstoffatome hellgrau dargestellt.

Zuordnung der  $C\equiv C$ -Schwingungen  $\omega_2$  zu  $\nu_5$  und  $\omega_4$  zu  $\nu_6$  führt zu Differenzen von weniger als  $30\ cm^{-1}$ . Die Mode  $\omega_3$  wird wahrscheinlich aufgrund ihrer geringen Intensität nicht detektiert. Es verbleiben die drei Peaks  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_4$  ohne Zuordnung zu einer harmonischen Frequenz des Ions  $C_6H^-$ . Es lässt sich jedoch recht zwanglos eine Zuordnung der Bande  $\nu_2$

Der kleinste monohydrierte anionische Kohlenstoffcluster mit einer geraden Anzahl an Kohlenstoffatomen, der in dieser Reihe untersucht wurde, ist  $C_6H^-$ . Das IR-PD-Spektrum dieses Clusters wurde im Bereich von  $1650$  bis  $3550\ cm^{-1}$  gemessen und ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Es konnten 6 Peaks unterschiedlicher Intensität detektiert werden die als  $\nu_1$  bis  $\nu_6$ , beginnend mit der energetisch höchsten, bezeichnet sind. Die Banden  $\nu_1 = 3336\ cm^{-1}$ ,  $\nu_2 = 2922\ cm^{-1}$ ,  $\nu_3 = 2747\ cm^{-1}$  und  $\nu_4 = 2335\ cm^{-1}$  weisen alle eine geringe Intensität, relativ zu stärksten Bande  $\nu_5 = 2125\ cm^{-1}$  auf. Eine Bande mittlerer Intensität wird bei  $1907\ cm^{-1}$  nachgewiesen und als  $\nu_6$  markiert. Alle Banden bis auf  $\nu_2$  sind schmal.  $\nu_2$  ist asymmetrisch zu größeren Wellenzahlen hin verbreitet.

Für zwei optimierte elektronische Strukturen, die in Abbildung 6.2 in b) und c) dargestellt sind, wurden IR-Frequenzen berechnet. Die perfekt lineare Konfiguration eines Clusters im Singulett-Zustand liegt energetisch gegenüber einem Cluster ähnlicher Struktur im Triplett-Zustand um  $2,29\ eV$  tiefer (auf dem B3LYP/avtz-Theorieniveau). Drei der vier harmonischen (und skalierten) Frequenzen für den Cluster in b) lassen sich hinsichtlich ihrer Position als auch ihrer Intensität gemessenen Peaks zuordnen. Die Mode  $\omega_1$ , die der C–H-Streckschwingung entspricht, überlappt gut mit  $\nu_1$ . Die Zuord-

zur Streckschwingung des, im Feld des Ions polarisierten, Deuteriummoleküls machen. Für den Komplex  $C_6N^-(D_2)_m$  in Kapitel 4.4 wurde bereits, unterstützt von DFT-Rechnungen, gezeigt, dass sich eine Bande bei  $2936\text{ cm}^{-1}$  der D–D-Schwingung zuordnen lässt.

Tabelle 6.2: Auflistung gemessener IR-PD-Frequenzen für  $C_6H^-(D_2)_m$  ( $m=1-3$ ) und berechneter harmonischer Frequenzen (Angaben in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ )) für zwei Zustände von  $C_6H^-$  unter Angabe deren Symmetrie und relativer Energie (in eV). Das zugehörige experimentelle Spektrum sowie die grafische Gegenüberstellung mit den Theoriewerten findet sich in Abbildung 6.2. Die Intensitäten des experimentellen Spektrums werden in % relativ zur intensivsten Bande angegeben, die berechneten Intensitäten in  $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Die mit den Funktional B3LYP und dem Basissatz avtz berechneten Frequenzen wurden mit dem Faktor 0,9687 [59] skaliert. Die berechneten Frequenzen  $\omega_i$  des energetisch niedrigeren Zustandes  $^1\Sigma^+$  wurden, wenn möglich, den Zentren der IR-PD-Banden  $\nu_j$  zugeordnet und in der gleichen Tabellenzeile platziert. Die Differenzen  $\Delta\nu$  zwischen den assoziierten Frequenzwerten sind jeweils aufgeführt.

	a) $C_6H^-(D_2)_m$	b) DFT $C_6H^-$	$\Delta\nu$	c) DFT $C_6H^-$
$\Delta E / \text{eV}$		0,00		2,29
Symmetrie		$C_{\infty v}$		$C_S$
Zustand		$^1\Sigma^+$		$^3A''$
	IR-PD- Bande	asoz. Mode		Mode
	$\nu_1$	$\omega_1$		$\omega_1$
	3336 (6%)		3372 (155)	2905 (215)
	$\nu_2$			$\omega_2$
	2922 (5%)			1925 (8)
	$\nu_3$			$\omega_3$
	2747 (2%)			1803 (109)
	$\nu_4$			$\omega_4$
	2335 (6%)			1601 (63)
	$\nu_5$	$\omega_2$		
	2125 (100%)		2151 (1841)	+26
	-	$\omega_3$		
			2075 (0)	
	$\nu_6$	$\omega_4$		
	1907 (21%)		1926 (333)	+19

Im Kapitel 4.1.1 wurde für  $C_3N^-$  mit einer CCSD/avtz-Rechnung die Position der  $D_2$ -Schwingungen mit Bindung an der C-Seite des Clusters bei  $3026\text{ cm}^{-1}$  vorhergesagt. Brannon et al. geben für die  $Q_1(0)$ -Linie des freien  $D_2$  einen Wert von  $2993,60 \pm 0,02\text{cm}^{-1}$  an [120]. Diese Werte sind zur hier gefunden Peakposition  $\nu_2 = 2922\text{cm}^{-1}$  sehr ähnlich. Der Ursprung von  $\nu_3$  und  $\nu_4$  wird in anharmonischen Effekten gesehen. Alle Frequenz- und Intensitätsangaben sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.



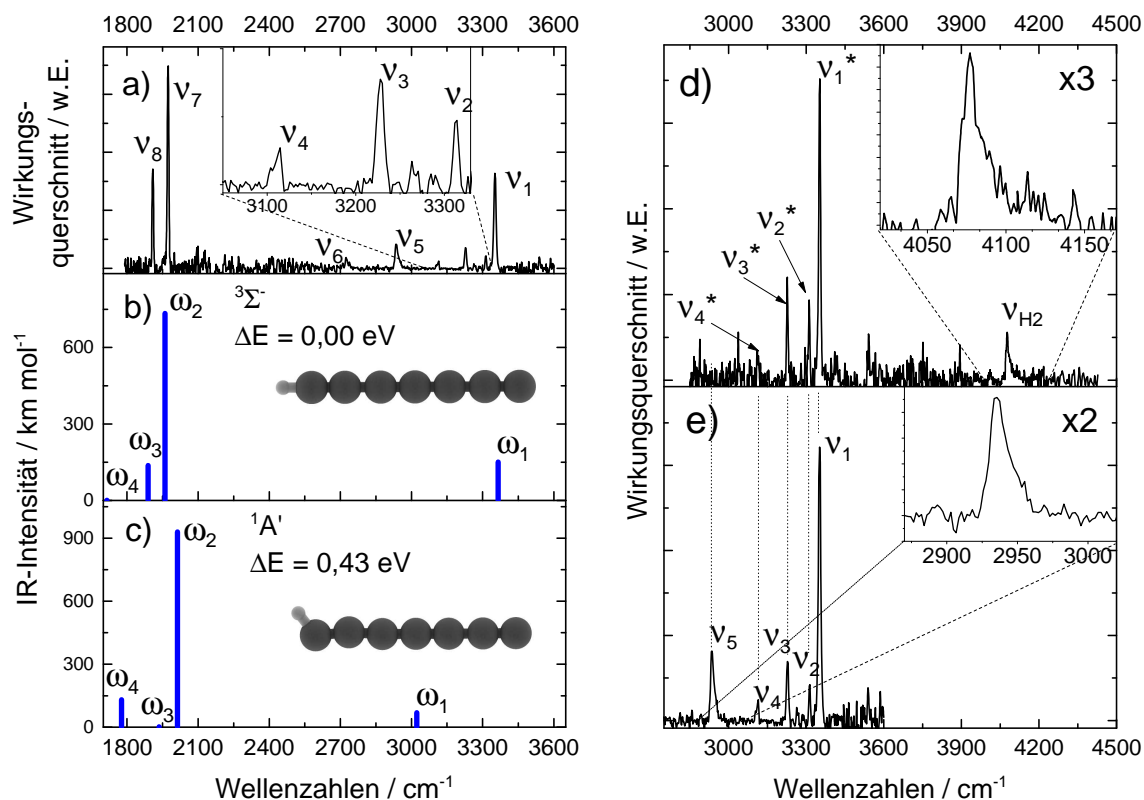
6.3  $C_7H^-$ 

Abbildung 6.3: a) IR-PD-Spektrum von  $C_7H^-(D_2)_m$ ; der Bereich wenig intensiver Banden ist zusätzlich vergrößert dargestellt. b) - c) Berechnete skalierte harmonische Frequenzen (B3LYP/avtz) und Intensitäten als Strichspektren für den (quasi-)linearen Triplet- und Singulett-Zustand des Clusters  $C_7H^-$ . d) IR-PD-Spektrum von  $C_7H^-(H_2)_m$  in der C–H-Streckschwingregion,  $\nu_{H_2}$  ist zusätzlich vergrößert dargestellt e) IR-PD-Spektrum von  $C_7H^-(D_2)_m$  in der C–H-Streckschwingregion,  $\nu_5 = \nu_{D-D}$  ist zusätzlich vergrößert dargestellt.

Der zweite monohydrierte Kohlenstoffcluster mit einer ungeraden Anzahl an Kohlenstoffatomen, der im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde, ist  $C_7H^-$ . Das IR-PD-Spektrum des Komplexes  $C_7H^-(D_2)_m$  ( $m=1-3$ ) wurde im Intervall von 1800 bis 3600  $cm^{-1}$  aufgezeichnet. Die entsprechende grafische Darstellung findet sich in Abbildung 6.3 a). Hier werden 8 Banden identifiziert. An eine erste Bande mittlerer Intensität  $\nu_1 = 3351\text{ cm}^{-1}$  schließen sich 5 Banden geringer Intensität an:  $\nu_2 = 3314\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3 = 3228\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_4 = 3115\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_5 = 2936\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_6 = 2724\text{ cm}^{-1}$ . Zwei intensivere Banden  $\nu_7 = 1974\text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_8 = 1909\text{ cm}^{-1}$  schließen das Spektrum ab.

Theoretisch wurden zwei Konfigurationen des  $C_7H^-$  modelliert, um das experimentelle Spektrum zu reproduzieren. In Abbildung 6.3 b) und c) finden sich neben einer Grafik der Struktur dünne Balken, die die Position und Intensität der skalierten harmonischen Frequenzen wiedergeben. Wird dem quantenchemischen Optimierungsalgorithmus der Triplet-

Zustand als Eingabeparameter übergeben, wird durch die Energieminimierung eine perfekt lineare Clustergeometrie als stabiles Minimum berechnet (b). Wird hingegen ein Singulett-Zustand vorausgesetzt, wird das Kohlenstoffatom, an dem der Wasserstoff gebunden ist,  $sp^2$ -hybridisiert, sodass die Bindung zum Wasserstoff in einem Azimutwinkel von  $122^\circ$  ( $\approx$  trigonal) zur Achse der Kohlenstoffkette ausgerichtet ist (c). Um den letztgenannten Zustand zu realisieren, müssen gemäß der B3LYP/avtz-Rechnung 0,43 eV mehr Energie aufgewendet werden. Der Vergleich der experimentellen Daten mit der energetisch niedrigeren Struktur b) erlaubt die unproblematische Zuordnung dreier Banden. Die Lokalmode  $\omega_1$  der C–H-Streckschwingung ist von  $\nu_1$  nur um  $14\text{ cm}^{-1}$  verschieden, liegt jedoch auch nur  $51\text{ cm}^{-1}$  von  $\nu_2$  entfernt. Im Bereich der  $C\equiv C$ -Streckschwingungen sind  $\omega_2$  mit  $\nu_7$  und  $\omega_3$  mit  $\nu_8$  innerhalb eines Fehlerintervalls von  $20\text{ cm}^{-1}$  miteinander verträglich. Alle numerischen Werte sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst.

Im Bereich der C–H-Streckschwingung wurden statt der erwarteten einen Bande fünf Peaks,  $\nu_1$  bis  $\nu_5$ , identifiziert. Um die Interpretation durch zusätzliche Daten zu vereinfachen, wurde die Messung durch den Einsatz von  $H_2$  statt  $D_2$  als Botenmolekül wiederholt. Das entsprechende Spektrum findet sich in Abbildung 6.3 d) und ist zwecks einfachen Vergleichs direkt oberhalb einer vergrößerten Darstellung der spektralen C–H-Streckschwingregion von  $C_7H^- \cdot (D_2)_m$  (e) angeordnet. In jedem Spektrum findet sich eine asymmetrisch verbreiterte Bande. Diese ist jeweils noch einmal vergrößert dargestellt. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis ist in d) etwas schlechter als in e). Unterstützt durch die gepunkteten Leitlinien lässt sich dennoch schnell erkennen, dass die Banden  $\nu_1^*$  bis  $\nu_4^*$  des  $H_2$ -Komplexes gegenüber den korrespondierenden Banden des  $D_2$ -Komplexes praktisch nicht verschoben sind. Auch die Intensitätsverhältnisse übertragen sich quasi unverändert. Beim Übergang von  $D_2$  zu  $H_2$  verschwindet jedoch die Bande  $\nu_5$  und eine Bande mit einer sehr ähnlichen Kontur, suggestiv als  $\nu_{H_2}$  bezeichnet, wird detektiert. Im vorherigen Abschnitt wurde für  $C_6H^- \cdot (D_2)_m$  die Bande bei  $2922\text{ cm}^{-1}$  mit der Streckschwingung des polarisierten  $D_2$  assoziiert. Es ist naheliegend, dies ebenfalls hier für  $\nu_5 = 2936\text{ cm}^{-1}$  zu tun. Für das freie Wasserstoffmolekül geben Brannon et al. [120] einen Wert für die  $Q_1(0)$ -Linie von  $4161,16 \pm 0,02\text{ cm}^{-1}$  an. Identifiziert man  $\nu_{H_2} = 4077\text{ cm}^{-1}$  mit der Streckschwingung des Wasserstoffmoleküls würde dies eine Rotverschiebung von  $84\text{ cm}^{-1}$  durch die Bindung an das Ion bedeuten. Da für den analogen  $D_2$ -Fall eine Rotverschiebung von  $54\text{ cm}^{-1}$  festgestellt wurde, erscheint auch diese Zuordnung akzeptabel. Wenn  $\nu_5$  mit dem Q-Zweig des  $D_2$  in Verbindung zu bringen ist, so lässt sich die Möglichkeit diskutieren, es könne sich bei  $\nu_2$  bis  $\nu_4$  um Linien des R-Zweiges dieser Schwingung handeln. Die kleinen Trägheitsmomente bzw. großen Rotationskonstanten dieser Moleküle würden durchaus Linienabstände ( $D_2$ :  $\nu(S_1(0)) - \nu(Q_1(0)) = 172,7\text{ cm}^{-1}$ ) [120] in der hier gefundenen Größenordnung  $\nu_5 - \nu_4 = 179\text{ cm}^{-1}$  bewirken. Die Beibehaltung der Positionen von  $\nu_2^*$  bis  $\nu_4^*$  beim Wechsel des Botenmoleküls lässt jedoch die Möglichkeit, es könne sich um Vibrations-Rotationslinien des  $D_2$  bzw.  $H_2$  handeln, auszuschließen. Auch die Bande  $\nu_6$  bleibt bis hierhin ohne konkrete Zuordnung.

Da der Wechsel des Botenmoleküls keine Klärung über die Identität der Banden  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_4$  erbrachte, wird im nächsten Schritt versucht, durch die Substitution des kovalent an der Kohlenstoffkette gebundenen Wasserstoffatoms mit einem Deuteriumatom, eine stärkere Manipulation zu induzieren.

Tabelle 6.3: Auflistung gemessener IR-PD-Frequenzen für  $C_7H^-(D_2)_m$  und  $C_7H^-(H_2)_m$  ( $m=1-3$ ) und berechneter harmonischer Frequenzen (Angaben in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ )) für zwei Zustände von  $C_7H^-$  unter Angabe deren Symmetrie und relativer Energie (in eV). Das zugehörige experimentelle Spektrum sowie die grafische Gegenüberstellung mit den Theoriewerten findet sich in Abbildung 6.3. Die Intensitäten des experimentellen Spektrums werden in % relativ zur intensivsten Bande angegeben, die berechneten Intensitäten in  $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Die mit den Funktional B3LYP und dem Basissatz avtz berechneten Frequenzen wurden mit dem Faktor 0,9687 [59] skaliert. Die berechneten Frequenzen  $\omega_i$  des energetisch niedrigeren Zustandes  ${}^3\Sigma^-$  wurden, wenn möglich, den Zentren der IR-PD-Banden  $\nu_j$  zugeordnet und in der gleichen Tabellenzeile platziert. Die Differenzen  $\Delta\nu$  zwischen den berechneten Frequenzwerten und denen von  $C_7H^-(D_2)_m$  sind jeweils aufgeführt. Die Unterschiede zwischen Komplexen mit  $D_2$  oder  $H_2$  werden im Text diskutiert.

a) IR-PD $C_7H^-(D_2)_m$		d) IR-PD $C_7H^-(H_2)_m$		b) DFT $C_7H^-$		$\Delta\nu$ zu a)	c) DFT $C_7H^-$	
$\Delta E$				0,00			0,43	
Symmetrie				$C_{\infty v}$			$C_S$	
Zustand				${}^3\Sigma^-$			${}^1A'$	
IR-PD Bande		IR-PD Bande		assoz. Mode			Mode	
		$\nu_{H_2}$	4077					
$\nu_1$	3351 (47%)	$\nu_1^*$	3353	$\omega_1$	3365 (151)	+14	$\omega_1$	3022 (69)
$\nu_2$	3314 (6%)	$\nu_2^*$	3312				$\omega_2$	2013 (930)
$\nu_3$	3228 (10%)	$\nu_3^*$	3227				$\omega_3$	1935 (2)
$\nu_4$	3115 (4%)	$\nu_4^*$	3110				$\omega_4$	1777 (131)
$\nu_5$	2936 (12%)							
$\nu_6$	2724 (5%)							
$\nu_7$	1974 (100%)			$\omega_2$	1960 (734)	-14		
$\nu_8$	1909 (49%)			$\omega_3$	1889 (137)	-20		
-	-			$\omega_4$	1715 (0)			

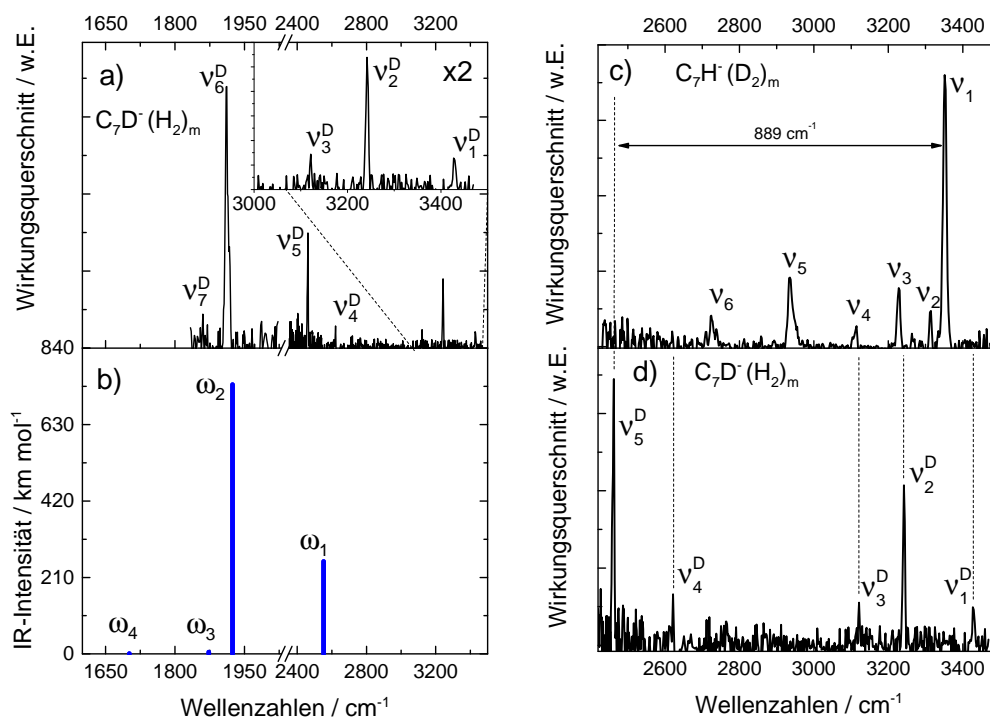
6.3.1 Vergleich zwischen  $C_7H^-$  und  $C_7D^-$ 

Abbildung 6.4: a) IR-PD-Spektrum von  $C_7D^-(H_2)_m$ ; der Bereich wenig intensiver Banden ist zusätzlich vergrößert dargestellt. b) Berechnete skalierte harmonische Frequenzen (B3LYP/avtz) und Intensitäten als Strichspektren für den linearen Triplet-Zustand des Clusters  $C_7D^-$ . c) IR-PD-Spektrum der C-H-Streckschwingungsregion von  $C_7H^-(D_2)_m$  d) IR-PD-Spektrum der C-H-Streckschwingungsregion von  $C_7D^-(H_2)_m$

Um zusätzlich Informationen über einige nicht zugeordnete IR-Banden zu erhalten, wurde als Ergänzung zu  $C_7H^-$  das IR-PD-Spektrum  $C_7D^-(H_2)_m$  ( $m=1-3$ ) aufgezeichnet. Es wurde im Bereich von 1830 bis  $3500\ cm^{-1}$  gemessen und ist in Abbildung 6.4 a) dargestellt. Es konnten sieben Peaks unterschiedlicher Intensität detektiert werden. Die Banden  $\nu_1^D = 3427\ cm^{-1}$  und  $\nu_3^D = 3121\ cm^{-1}$  weisen eine sehr geringe, die Banden  $\nu_2^D = 3242\ cm^{-1}$ ,  $\nu_4^D = 2462\ cm^{-1}$  und  $\nu_7^D = 1860\ cm^{-1}$  weisen eine mittlere Intensität, relativ zu stärkster Bande  $\nu_6^D = 1911\ cm^{-1}$  auf. Für  $C_7H^-$  wurde die lineare Konfiguration eines Clusters im Triplet-Zustand als Grundzustand identifiziert. Die Geometrie und der Zustand wurde hier direkt für die Bestimmung der elektronischen Struktur für  $C_7D^-$  übernommen. Drei berechnete IR-Frequenzen können mit den gemessenen IR-PD-Banden in einen Zusammenhang gestellt werden. Die Mode  $\omega_1$ , die der C-D-Streckschwingung entspricht, weicht mit einer Differenz von  $91\ cm^{-1}$  von der Position des Peaks  $\nu_5^D$  ab. Diese Diskrepanz ist relativ groß. Bessere Zuordnungsmöglichkeiten sind in diesem Frequenzintervall aber nicht vorhanden. Die Zuordnungen der Frequenzen in der C $\equiv$ C-Schwingungsregion  $\omega_2$  zu  $\nu_6^D$  und  $\omega_3$  zu  $\nu_7^D$  führen zu einer Differenz von jeweils  $13\ cm^{-1}$ . Dadurch wird

die den berechneten Frequenzen zugrunde liegende Struktur als geeignete Wahl angesehen. Die Banden  $\nu_1^D$  bis  $\nu_3^D$  werden durch diese harmonische Rechnung nicht beschrieben. Alle Frequenz- und Intensitätsangaben, sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst. Bei der Gegenüberstellung der IR-PD Spektren c) und d) sind folgende Beobachtungen zu machen:  $\nu_3$  und  $\nu_4$  werden durch die Deuterierung um wenige Wellenzahlen blau-verschoben. Dies schließt die Möglichkeit aus, es handle sich um C–H-Streckschwingungen, die durch die Komplexbildung mit  $D_2$  verschoben sind.  $\nu_2$  ist verschwunden oder um  $113 \text{ cm}^{-1}$  zu  $\nu_1^D$  blau-verschoben. Vermutlich handelt es sich bei  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_4$  und  $\nu_6$  um Höhere Harmonische oder Kombinationsbanden von Schwingungen, die durch die Deuterierung nur wenig modifiziert werden. Die intensivste Bande  $\nu_1$  wird um  $889 \text{ cm}^{-1}$  rotverschoben und bestätigt die Zuordnung zur C–H bzw. C–D-Streckschwingung  $\nu_5^D$ .

Tabelle 6.4: Auflistung gemessener IR-PD-Frequenzen für  $C_7D^-(H_2)_m$  ( $m=1-3$ ) und berechneter harmon. u. skalierten Frequenzen (Faktor 0,9687 [59], B3LYP/avtz; in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ )) für den  $^3\Sigma^-$ -Zustand von  $C_7D^-$ . Die Gegenüberstellung von IR-PD-Daten u. Theoriewerten findet sich in Abbildung 6.4. Die Intensitäten des experimentellen Spektrums werden in % relativ zur intensivsten Bande angegeben, die berechneten Intensitäten in  $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Die berechneten Frequenzen  $\omega_i$  wurden, wenn möglich, den Zentren der IR-PD-Banden  $\nu_j^D$  zugeordnet und in der gleichen Tabellenzeile platziert. Die Frequenzdifferenzen  $\Delta\nu$  zwischen  $C_7H^-(D_2)_m$  und  $C_7D^-(H_2)_m$  sind entsprechend aufgeführt.

	a) / c) IR-PD $C_7D^-(H_2)_m$	assoziierte IR-Mode	b) DFT $C_7D^-$	$\Delta\nu$ zu a)	d) IR-PD $C_7H^-(D_2)_m$	$\Delta\nu$ zu a)
					$\nu_1$	3351
						(47%)
$\nu_1^D$	3427				$\nu_2$	3314
	(6%)					(6%)
						-113
$\nu_2^D$	3242				$\nu_3$	3228
	(26%)					(10%)
$\nu_3^D$	3121				$\nu_4$	3115
	(7%)					(4%)
					$\nu_5$	2936
						(12%)
$\nu_4^D$	2622				$\nu_6$	2724
	(8%)					(5%)
$\nu_5^D$	2462	$\omega_1$	2553	+91		
	(44%)		(254)			
$\nu_6^D$	1911	$\omega_2$	1924	+13	$\nu_7$	1974
	(100%)		(740)			(100%)
$\nu_7^D$	1860	$\omega_3$	1873	+13	$\nu_8$	1909
	(13%)		(5)			(49%)

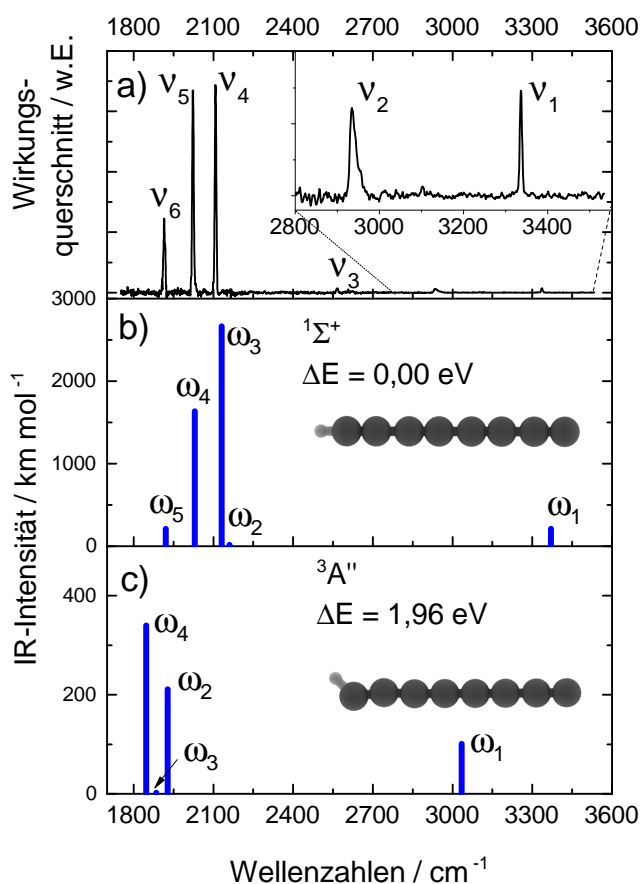
6.4  $C_8H^-$ 

Abbildung 6.5: a) IR-PD-Spektrum von  $C_8H^- \cdot (D_2)_m$ ; der Bereich wenig intensiver Banden ist zusätzlich vergrößert dargestellt. b) und c) Berechnete skalierte harmonische Frequenzen (B3LYP/avtz) und Intensitäten als Strichspektren für den (quasi-)linearen Singulett- und Triplett-Zustand des Clusters  $C_8H^-$ . Die Zustände und relativen Energien sind mit aufgeführt. In den Strukturdarstellungen sind die Kohlenstoffatome schwarz und die Wasserstoffatome hellgrau dargestellt.

als auch ihrer Intensität den meisten gemessenen Peaks zuordnen. Die Mode  $\omega_1$ , die der C–H-Streckschwingung entspricht, überlappt mit einer Differenz von  $34 \text{ cm}^{-1}$  dem Peak  $\nu_1$ . Die Zuordnung der C≡C-Schwingungen  $\omega_3$  zu  $\nu_4$ ,  $\omega_4$  zu  $\nu_5$  und  $\omega_5$  zu  $\nu_6$  führt zu Differenzen von weniger als  $24 \text{ cm}^{-1}$ . Die Intensität der Mode  $\omega_3$  ist wahrscheinlich zu gering um hier nachgewiesen werden zu können. Grutter et al. [94] veröffentlichten als Ergeb-

Der zweite monohydrierte anionische Kohlenstoffcluster mit einer geraden Anzahl an Kohlenstoffatomen, der in dieser Reihe untersucht wurde, ist  $C_8H^-$ . Das IR-PD-Spektrum dieses Clusters wurde im Bereich von  $1800$  bis  $3550 \text{ cm}^{-1}$  gemessen und ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Es konnten 6 Peaks unterschiedlicher Intensität detektiert werden die als  $\nu_1$  bis  $\nu_6$ , beginnend mit der energetisch höchsten, bezeichnet sind. Die Banden  $\nu_1 = 3336 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 2935 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_3 = 2567 \text{ cm}^{-1}$  weisen alle eine geringe Intensität, relativ zur stärksten Bande  $\nu_4 = 2108 \text{ cm}^{-1}$  auf. Es folgen die nahezu gleich intensiven Bande  $\nu_5 = 2023 \text{ cm}^{-1}$  und die Bande  $\nu_6 = 1915 \text{ cm}^{-1}$  mit einer mittleren Intensität. Alle Banden bis auf  $\nu_2$  sind schmal.  $\nu_2$  ist asymmetrisch zu größeren Wellenzahlen hin verbreitet.

Für zwei optimierte elektronische Strukturen, die in Abbildung 6.5 in b) und c) dargestellt sind, wurden IR-Frequenzen berechnet. Die perfekt lineare Konfiguration eines Clusters im Singulett-Zustand liegt energetisch gegenüber einem Cluster ähnlicher Struktur im Triplett-Zustand um  $1,96 \text{ eV}$  tiefer (B3LYP/avtz). Vier der fünf harmonischen (und skalierten) Frequenzen für den Cluster in b) lassen sich hinsichtlich ihrer Position

nis ihrer Absorptionsmessungen von  $C_8H^-$  in Neon zwei IR-Bande bei  $2106,5 \text{ cm}^{-1}$  und  $2021,2 \text{ cm}^{-1}$ . Eine matrixbedingte Rotverschiebung um wenige Wellenzahlen miteinbezogen, ist eine Identifikation mit  $\nu_4$  und  $\nu_5$  sehr gut möglich, zumal es sich hierbei auch um die intensivsten Banden handelt.

Die noch nicht zugeordnete Bande  $\nu_2$  weist die gleiche Peakform auf wie die Bande  $\nu_2$  im Fall von  $C_6H^-(D_2)_m$  und liegt mit  $\nu_2^{C_8H^-} = 2935 \text{ cm}^{-1}$  fast an der gleichen Position wie  $\nu_2^{C_6H} = 2922 \text{ cm}^{-1}$ . Der Analogie folgend, wird die Bande  $\nu_2$  daher der Streckschwingung des polarisierten Deuteriums zugeordnet. Der Ursprung von  $\nu_3$  wird in anharmonischen Effekten gesehen. Alle Frequenz- und Intensitätsangaben sind in Tabelle 6.5 zusammengefasst.

Tabelle 6.5: Auflistung gemessener IR-PD-Frequenzen für  $C_8H^-(D_2)_m$  ( $m=1-3$ ) und berechneter harmonischer Frequenzen (Angaben in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ )) für zwei Zustände von  $C_8H^-$  unter Angabe ihrer Symmetrie und relativer Energie (in eV). Das zugehörige experimentelle Spektrum sowie die grafische Gegenüberstellung mit den Theoriewerten findet sich in Abbildung 6.5. Die Intensitäten des experimentellen Spektrums werden in % relativ zur intensivsten Bande angegeben, die berechneten Intensitäten in  $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Die mit den Funktional B3LYP und dem Basissatz avtz berechneten Frequenzen wurden mit dem Faktor 0,9687 [59] skaliert. Die berechneten Frequenzen  $\omega_i$  des energetisch niedrigeren Zustandes  $^1\Sigma^+$  wurden, wenn möglich, den Zentren der IR-PD-Banden  $\nu_j$  zugeordnet und in der gleichen Tabellenzeile platziert. Die Differenzen  $\Delta\nu$  zwischen den assoziierten Frequenzwerten sind jeweils aufgeführt.

	a) $C_8H^-(D_2)_m$	b) DFT $C_8H^-$	$\Delta\nu$	c) DFT $C_8H^-$
$\Delta E$ /eV		0,00		1,96
Symmetrie		$C_{\infty v}$		$C_S$
Zustand		$^1\Sigma^+$		$^3A''$
	IR-PD- Bande	asso- z. Mode		Mode
	$\nu_1$	$\omega_1$		$\omega_1$
	3336 (2%)	$\omega_1$	3370 (212)	$\omega_1$
	$\nu_2$			$\omega_2$
	2935 (4%)			$\omega_2$
	$\nu_3$			$\omega_3$
	2567 (2%)			$\omega_3$
	-	$\omega_2$	2160	$\omega_4$
	-		(16)	$\omega_4$
	$\nu_4$	$\omega_3$	2131 (2664)	$\omega_5$
	2108 (100%)	$\omega_3$	2131 (2664)	$\omega_5$
	$\nu_5$	$\omega_4$	2030 (1636)	
	2023 (97%)	$\omega_4$	2030 (1636)	
	$\nu_6$	$\omega_5$	1920 (210)	
	1915 (36%)	$\omega_5$	1920 (210)	

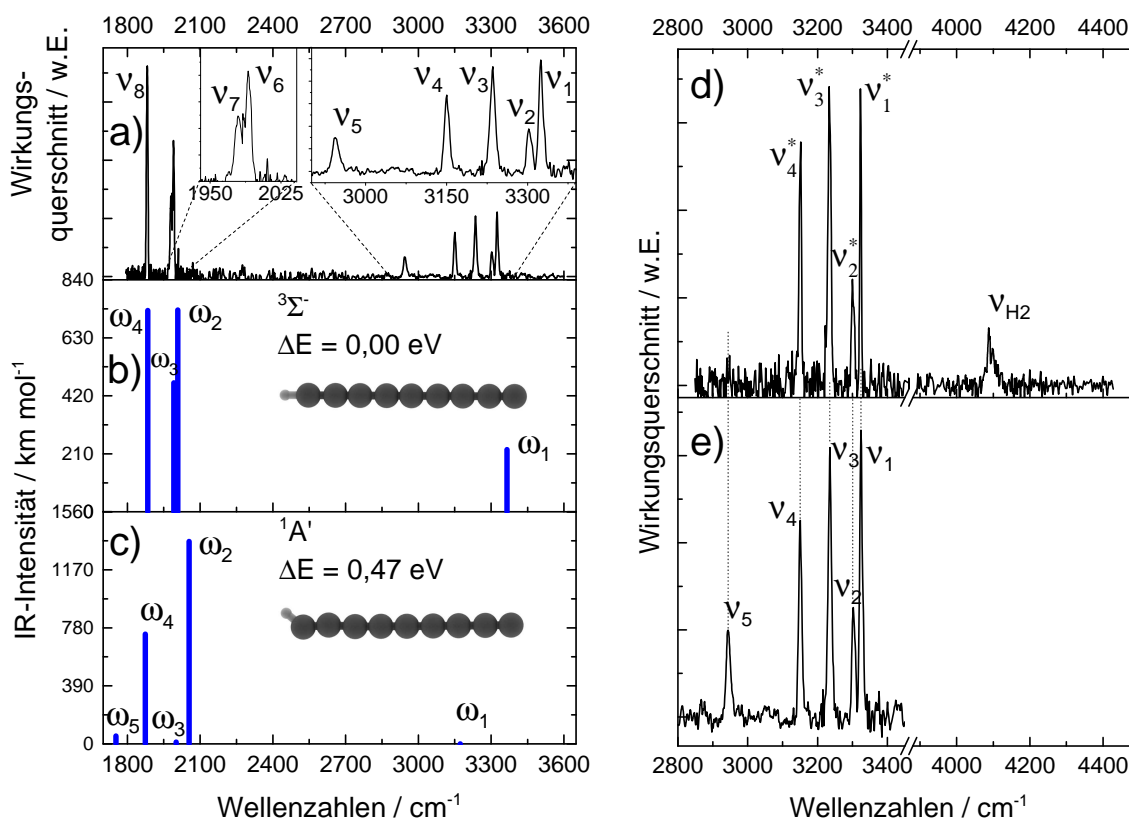
6.5  $C_9H^-$ 

Abbildung 6.6: a) IR-PD-Spektrum von  $C_9H^- \cdot (D_2)_m$ ; der Bereich wenig intensiver Banden ist zusätzlich vergrößert dargestellt. b) - c) Berechnete skalierte harmonische Frequenzen (B3LYP/avtz) und Intensitäten als Strichspektrum für den (quasi-)linearen Triplett- und Singulett-Zustand des Clusters  $C_9H^-$ . d) IR-PD-Spektrum von  $C_9H^- \cdot (H_2)_m$  in der C-H-Streckschwingregion e) IR-PD-Spektrum von  $C_7H^- \cdot (D_2)_m$  in der C-H-Streckschwingregion.

Der dritte monohydrierte Kohlenstoffcluster mit einer ungeraden Anzahl an Kohlenstoffatomen, der im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde, ist  $C_9H^-$ . Das IR-PD-Spektrum des Komplexes  $C_9H^- \cdot (D_2)_m$  ( $m=1-3$ ) wurde im Intervall von 1800 bis 3600  $cm^{-1}$  aufgezeichnet. Die entsprechende grafische Darstellung findet sich in Abbildung 6.6 a). Hier werden 8 Banden identifiziert. An drei Banden mittlerer Intensität  $\nu_1 = 3325$   $cm^{-1}$ ,  $\nu_3 = 3236$   $cm^{-1}$  und  $\nu_4 = 3150$   $cm^{-1}$  und zwei Banden geringer Intensität  $\nu_2 = 3302$   $cm^{-1}$  und  $\nu_5 = 2943$   $cm^{-1}$  schließen sich 3 Banden mittlerer bis hoher Intensität in der  $C\equiv C$ -Streckschwingregion  $\nu_6 = 1990$   $cm^{-1}$ ,  $\nu_7 = 1979$   $cm^{-1}$  und  $\nu_8 = 1882$   $cm^{-1}$  an.

Auf der Basis von DFT-Rechnungen wurden zwei Konfigurationen des  $C_9H^-$  modelliert, um das experimentelle Spektrum zu reproduzieren. In Abbildung 6.6 b) und c) finden sich neben den Strukturen die skalierten harmonischen Frequenzen und IR-Intensitäten. Im Triplett-Zustand wird eine perfekt lineare Clustergeometrie berechnet (b). Im Singulett-Zustand wird durch das Auslenken des Wasserstoffatoms aus der Achse der Kohlenstoffkette eine



$C_S$ -Symmetrie erreicht (c). Um den Singulett-Zustand zu realisieren, müssen gemäß der B3LYP/avtz-Rechnung 0,47 eV mehr Energie aufgewendet werden. Der Vergleich der Peaks des IR-PD-Spektrums mit der Grundzustandsstruktur b) erlaubt die Zuordnung von vier Banden. Die Lokalmode  $\omega_1$  der C–H-Streckschwingung ist um  $40 \text{ cm}^{-1}$  größer als der experimentelle Wert  $\nu_1$ . Im Bereich der C $\equiv$ C-Streckschwingungen sind  $\omega_2$  mit  $\nu_6$ ,  $\omega_3$  mit  $\nu_7$  und  $\omega_4$  mit  $\nu_8$  innerhalb eines Fehlerintervalls von  $18 \text{ cm}^{-1}$  miteinander verträglich. Alle numerischen Werte sind in Tabelle 6.6 zusammengefasst.

Die sich im C–H-Streckschwingbereich befindlichen Banden  $\nu_2$  bis  $\nu_5$  konnten durch die harmonische Vibrationsberechnung nicht reproduziert werden. Dieses Phänomen wurde analog bei  $C_7H^-$  beobachtet. Daher wurde hier entsprechend dem Vorgehen bei  $C_7H^-$  weiter verfahren.  $H_2$  wurde statt  $D_2$  als Botenmolekül eingesetzt. Das entsprechende Spektrum findet sich in Abbildung 6.6 d) und ist zwecks einfachen Vergleichs direkt oberhalb einer vergrößerten Darstellung der spektralen C–H-Streckschwingregion von  $C_9H^-(D_2)_m$  (e) angeordnet. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis ist in d) schlechter als in e). Unterstützt durch die gepunkteten Leitlinien lässt sich erkennen, dass die Banden  $\nu_1^*$  bis  $\nu_4^*$  des  $C_9H^-(H_2)_m$ -Komplexes gegenüber den korrespondierenden Banden des  $C_9H^-(D_2)_m$ -Komplexes nicht sichtbar verschoben sind. Die Intensitätsverhältnisse bleiben im wesentlichen unverändert.  $\nu_5$  verschwindet beim Übergang von  $D_2$  zu  $H_2$ . Wie vorher wird diese Bande mit der  $D_2$ -Streckschwingung assoziiert.  $\nu_{H_2}$  wird  $10 \text{ cm}^{-1}$  blauverschoben zur Position detektiert, wo für  $C_7H^-(H_2)_m$  eine Bande gemessen wurde, die mit der Streckschwingung des Wasserstoff-Botenmoleküls identifiziert wurde. Die fast gleiche Frequenz bei einer sehr ähnlichen Bandkontur und unter ähnlichen experimentellen Bedingungen muss hier zur gleichen Schlussfolgerung führen. Die Beibehaltung der Positionen von  $\nu_2^*$  bis  $\nu_4^*$  beim Wechsel von  $D_2$  zu  $H_2$  schließt die Möglichkeit, es könne sich um eine Eigenschaft des Botenmoleküls handeln, praktisch aus.

Da der Wechsel des Botenmoleküls keine Klärung über die Identität der Banden  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_4$  erbrachte, wird im nächsten Schritt des kovalent an der Kohlenstoffkette gebundenen Wasserstoffatom mit einem Deuteriumatom ersetzt. Die zu erwartenden Frequenzverschiebungen sollten sich in einer systematischen Art und Weise auch auf anharmonische Effekte auswirken.

Tabelle 6.6: Auflistung gemessener IR-PD-Frequenzen für  $C_9H^- \cdot (D_2)_m$  und  $C_9H^- \cdot (H_2)_m$  ( $m=1-3$ ) und berechneter harmonischer Frequenzen (Angaben in Wellenzahlen ( $cm^{-1}$ )) für zwei Zustände von  $C_9H^-$  unter Angabe ihrer Symmetrie und relativer Energie (in eV). Das zugehörige experimentelle Spektrum sowie die grafische Gegenüberstellung mit den Theoriewerten findet sich in Abbildung 6.6. Die Intensitäten des experimentellen Spektrums werden in % relativ zur intensivsten Bande angegeben, die berechneten Intensitäten in  $km \cdot mol^{-1}$ . Die mit den Funktional B3LYP und dem Basissatz avtz berechneten Frequenzen wurden mit dem Faktor 0,9687 [59] skaliert. Die berechneten Frequenzen  $\omega_i$  des energetisch niedrigeren Zustandes  $^3\Sigma^-$  wurden, wenn möglich, den Zentren der IR-PD-Banden  $\nu_j$  zugeordnet und in der gleichen Tabellenzeile platziert. Die Differenzen  $\Delta\nu$  zwischen den berechneten Frequenzwerten und denen von  $C_9H^- \cdot (D_2)_m$  sind jeweils aufgeführt. Die Unterschiede zwischen Komplexen mit  $D_2$  oder  $H_2$  werden im Text diskutiert.

a) $C_9H^- \cdot (D_2)_m$		d) $C_9H^- \cdot (H_2)_m$		b) DFT $C_9H^-$		$\Delta\nu$ zu a)	c) DFT $C_9H^-$	
$\Delta E / eV$				0,00			0,47	
Symmetrie				$C_{\infty v}$			$C_S$	
Zustand				$^3\Sigma^-$			$^1A'$	
IR-PD- Bande		IR-PD Bande		asso- z. Mode			Mode	
		$\nu_{H_2}$	4087 (38%)					
$\nu_1$	3325 (31%)	$\nu_1^*$	3323 (99%)	$\omega_1$	3365 (225)	+40	$\omega_1$	3173 (1)
$\nu_2$	3302 (12%)	$\nu_2^*$	3300 (35%)				$\omega_2$	2055 (1361)
$\nu_3$	3236 (29%)	$\nu_3^*$	3233 (100%)				$\omega_3$	2001 (12)
$\nu_4$	3150 (21%)	$\nu_4^*$	3152 (81%)				$\omega_4$	1874 (738)
$\nu_5$	2943 (10%)						$\omega_5$	1753 (52)
$\nu_6$	1990 (64%)			$\omega_2$	2008 (731)	+18		
$\nu_7$	1979 (38%)			$\omega_3$	1991 (467)	+12		
$\nu_8$	1882 (100%)			$\omega_4$	1884 (729)	+2		
				$\omega_5$	1683 (1)			

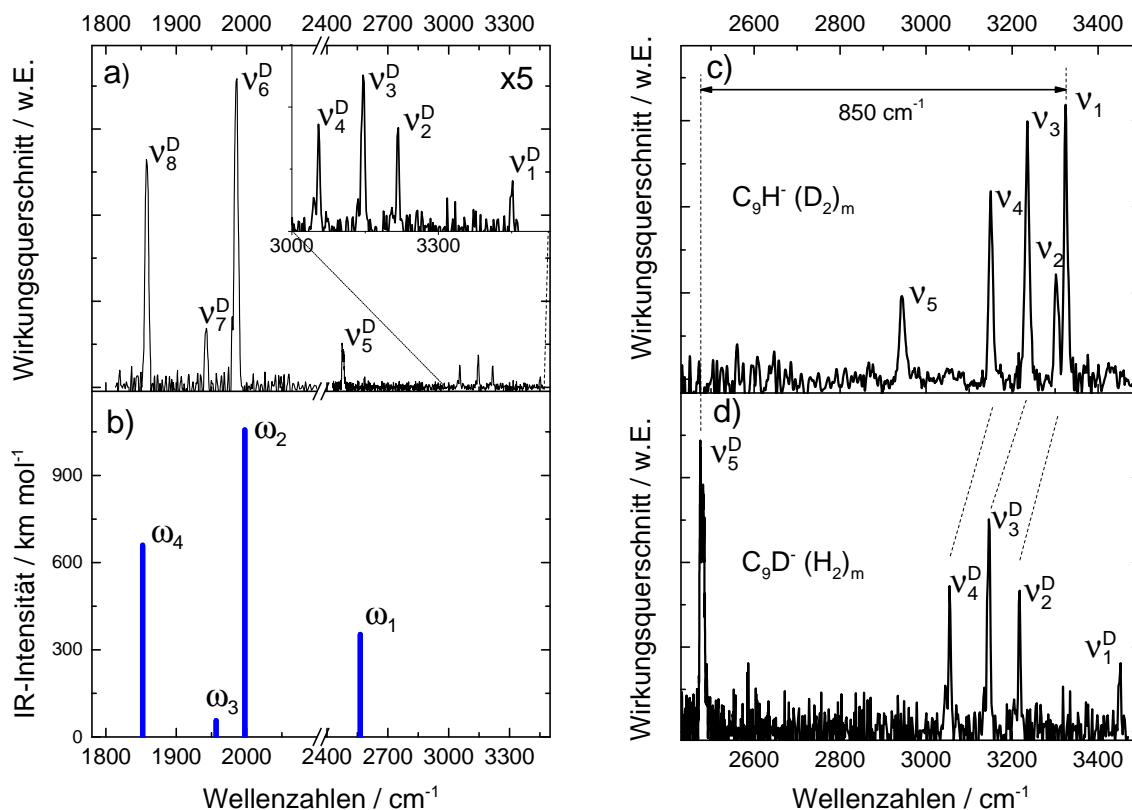
6.5.1 Vergleich zwischen  $C_9H^-$  und  $C_9D^-$ 

Abbildung 6.7: a) IR-PD-Spektrum von  $C_9D^-(H_2)_m$ ; der Bereich wenig intensiver Banden ist zusätzlich vergrößert dargestellt. b) Berechnete skalierte harmonische Frequenzen (B3LYP/avtz) und Intensitäten als Strichspektren für den linearen Triplet-Zustand des Clusters  $C_9D^-$ . c) IR-PD-Spektrum der C-H-Streckschwingungsregion von  $C_9H^-(D_2)_m$  d) IR-PD-Spektrum der C-H-Streckschwingungsregion von  $C_9D^-(H_2)_m$

Es wurde weiterhin das IR-PD-Spektrum  $C_9D^-(H_2)_m$  ( $m=1-3$ ) im Bereich von 1820 bis 3350  $cm^{-1}$  gemessen und ist in Abbildung 6.7 dargestellt. Es konnten 8 Peaks unterschiedlicher Intensität detektiert werden. Die Banden  $\nu_1^D = 3452\ cm^{-1}$ ,  $\nu_2^D = 3218\ cm^{-1}$ ,  $\nu_3^D = 3149\ cm^{-1}$  und  $\nu_4^D = 3054\ cm^{-1}$  weisen eine geringe Intensität, relativ zu stärksten Bande  $\nu_6^D = 1986\ cm^{-1}$  auf. Mittlere Intensitäten zeigen die Banden  $\nu_5^D = 2475\ cm^{-1}$  und  $\nu_7^D = 1943\ cm^{-1}$ . Den Abschluss bildet die ebenfalls intensive Bande  $\nu_8^D = 1858\ cm^{-1}$ . Die für  $C_9H^-$  als Grundzustand identifizierte lineare Konfiguration eines Clusters im Triplet-Zustand wurde hier direkt für die Bestimmung der elektronischen Struktur für  $C_9D^-$  übernommen. Die Assoziation der berechneten IR-Frequenzen mit den gemessenen IR-PD-Banden gelingt schnell. Die Mode  $\omega_1$ , die der C-D-Streckschwingung entspricht, überlappt mit einer Differenz von 89  $cm^{-1}$  dem Peak  $\nu_5^D$ . Die Zuordnung der C≡C-Schwingungen  $\omega_2$  zu  $\nu_6^D$ ,  $\omega_3$  zu  $\nu_7^D$  und  $\omega_4$  zu  $\nu_8^D$  führt zu Differenzen von weniger als 15  $cm^{-1}$ . Die sehr gute Übereinstimmung in Wellenzahlen und Intensitäten für die letzten 3 Werte deutet

darauf hin, dass für den Vergleich der richtige Isomer im richtigen Zustand gewählt wurde und die DFT-Methode das System adäquat beschreibt. Daher wird die Interpretation von  $\nu_5$  als C–D-Streckschwingung trotz des relativ große Fehlers aufrecht erhalten. Die Banden  $\nu_1^D$  bis  $\nu_4^D$  werden durch die harmonische Rechnung nicht beschrieben. Alle Frequenz- und Intensitätsangaben sind in Tabelle 6.7 zusammengefasst. Bei der Gegenüberstellung der IR-PD Spektren c) und d) sind, ähnlich zu  $C_7D^-$  einige Beobachtungen zu machen: Die intensivste Bande  $\nu_1$  wird um  $850\text{ cm}^{-1}$  rotverschoben und bestätigt die Zuordnung zur C–H- bzw. C–D-Streckschwingung ( $\nu_5^D$ ).  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  und  $\nu_4$  sind, unter Beibehaltung der Intensitätsverhältnisse, durch die Deuterierung um  $90 \pm 6\text{ cm}^{-1}$  fast parallel zu kleineren Frequenzen verschoben. Wie bei  $C_7H^-$  wird geschlussfolgert, dass diese Banden von der C–H-Schwingung nahezu unabhängig sind.  $\nu_1^D$  erscheint als neue Bande und wird wie  $\nu_2^D$ ,  $\nu_3^D$  und  $\nu_4^D$  auf anharmonische Wechselwirkungen (Höhere Harmonische, Kombinationsbanden) zwischen Schwingungsmoden zurückgeführt.

Tabelle 6.7: Gemessene IR-PD-Frequenzen für  $C_9D^- \cdot (H_2)_m$  ( $m=1-3$ ) und berechnete harmon. u. skal. Frequenzen (0,9687 [59], B3LYP/avtz; in  $\text{cm}^{-1}$ ) für den  $^3\Sigma^-$ -Zustand von  $C_9D^-$ . Die Gegenüberstellung von IR-PD- u. Theoriewerten findet sich in Abbildung 6.7. Die Intensitäten des exp. Spektrums werden in % relativ zur intensivsten Bande angegeben, die berechneten Intensitäten in  $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Die berechneten Frequenzen  $\omega_i$  wurden, wenn möglich, den Zentren der IR-PD-Banden  $\nu_j^D$  zugeordnet und in der gleichen Tabellenzeile platziert. Die Frequenzdifferenzen  $\Delta\nu$  zwischen  $C_9H^- \cdot (D_2)_m$  und  $C_9D^- \cdot (H_2)_m$  sind zusätzlich aufgeführt.

	a) /c) IR-PD $C_9D^- \cdot (H_2)_m$	assoziierte IR-Mode	b) DFT $C_9D^-$	$\Delta\nu$ zu a)	d) IR-PD $C_9H^- \cdot (D_2)_m$	$\Delta\nu$ zu a)
$\nu_1^D$	3452 (3%)				$\nu_1$ 3325 (31%)	
$\nu_2^D$	3218 (7%)				$\nu_2$ 3302 (12%)	+84
$\nu_3^D$	3146 (10%)				$\nu_3$ 3236 (29%)	+90
$\nu_4^D$	3054 (7%)				$\nu_4$ 3150 (21%)	+96
$\nu_5^D$	2475 (14%)	$\omega_1$	2564 (353)	+89	$\nu_5$ 2943 (10%)	
$\nu_6^D$	1986 (100%)	$\omega_2$	1997 (1057)	+11	$\nu_6$ 1990 (64%)	+4
$\nu_7^D$	1943 (19%)	$\omega_3$	1957 (57)	+14	$\nu_7$ 1979 (38%)	+36
$\nu_8^D$	1858 (74%)	$\omega_4$	1852 (660)	-6	$\nu_8$ 1882 (100%)	+24

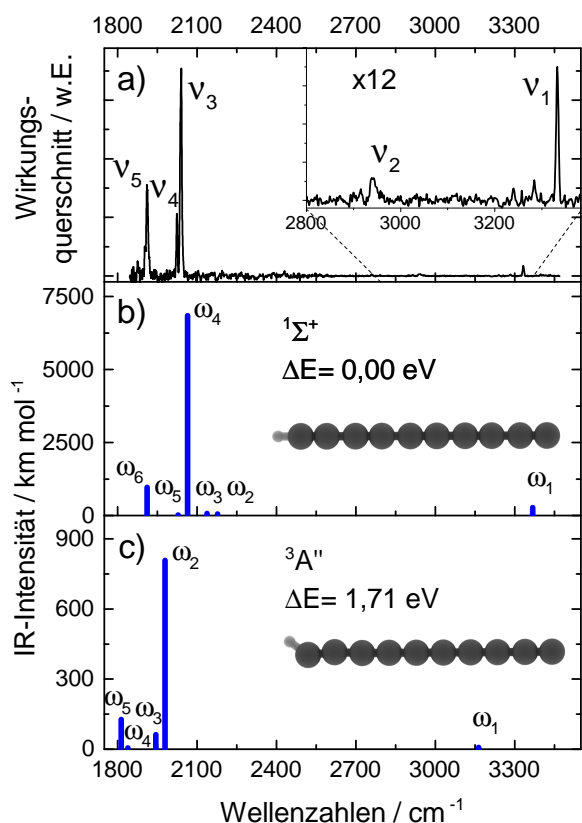
6.6  $C_{10}H^-$ 

Abbildung 6.8: a) IR-PD-Spektrum von  $C_{10}H^-(D_2)_m$ ; der Bereich wenig intensiver Banden ist zusätzlich vergrößert dargestellt. b) und c) Berechnete skalierte harmonische Frequenzen (B3LYP/avtz) und Intensitäten als Strichspektren für den (quasi-)linearen Singulett- und Triplett-Zustand des Clusters  $C_{10}H^-$ . Die Zustände und relativen Energien sind mit aufgeführt. In den Strukturdarstellungen sind die Kohlenstoffatome schwarz und die Wasserstoffatome hellgrau dargestellt.

(B3LYP/avtz). Vier der fünf harmonischen (und skalierten) Frequenzen für den Cluster in b) lassen sich hinsichtlich ihrer Position und bedingt auch hinsichtlich ihrer Intensität den meisten gemessenen Peaks zuordnen. Die Mode  $\omega_1$ , die der C–H-Streckschwingung entspricht, unterscheidet sich um  $35 \text{ cm}^{-1}$  von der Position des Peaks  $\nu_1$ .  $\omega_2$  und  $\omega_3$  werden wahrscheinlich aufgrund ihrer geringen Intensität (unter  $75 \text{ km} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) nicht detektiert. Bezüglich der Positionierung auf der Wellenzahlachse kann eine schnelle Zuordnung von

Der größte monohydrierte anionische Kohlenstoffcluster mit einer geraden Anzahl an Kohlenstoffatomen, der in dieser Reihe untersucht wurde, ist  $C_{10}H^-$ . Das IR-PD-Spektrum dieses Clusters wurde im Bereich von 1850 bis  $3550 \text{ cm}^{-1}$  gemessen und ist in Abbildung 6.8 dargestellt. Es konnten 5 Peaks unterschiedlicher Intensität detektiert werden, die als  $\nu_1$  bis  $\nu_5$ , beginnend mit der energetisch höchsten, bezeichnet sind. Die Banden  $\nu_1 = 3333 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_2 = 2939 \text{ cm}^{-1}$  weisen eine geringe Intensität, relativ zu stärksten Bande  $\nu_3 = 2041 \text{ cm}^{-1}$  auf. Es folgen in der energetischen Reihung die zwei Banden mittlerer Intensität  $\nu_4 = 2024 \text{ cm}^{-1}$  und die Bande  $\nu_6 = 1911 \text{ cm}^{-1}$ . Alle Banden bis auf  $\nu_2$  sind schmal.  $\nu_2$  ist asymmetrisch zu größeren Wellenzahlen hin verbreitet. Peakform und -position von  $\nu_2$  verhalten sich völlig analog zu sehr ähnlichen Beobachtungen bei  $C_6H^-(D_2)_m$  und  $C_8H^-(D_2)_m$ . Die dort getroffene Interpretation, es handle sich um die  $D_2$ -Streckschwingung, kann demzufolge direkt übernommen werden. Für zwei optimierte elektronische Strukturen, die in Abbildung 6.8 in b) und c) dargestellt sind, wurden IR-Frequenzen berechnet. Die perfekt lineare Konfiguration eines Clusters im Singulett-Zustand liegt energetisch gegenüber einem Cluster ähnlicher Struktur im Triplett-Zustand um  $1,71 \text{ eV}$  tiefer

$\omega_4$  zu  $\nu_3$  gemacht werden. Grutter et al. [94] veröffentlichten als Ergebnis ihrer Matrixisolationsmessungen für  $C_{10}H^-$  eine IR-Bande bei  $2039,6\text{cm}^{-1}$ . Diese ließe sich, eine leichte matrixbedingte Rotverschiebung miteinbezogen, sehr gut mit der hier gemessenen Bande  $\nu_3$  identifizieren. Weiterhin kann die Zuordnung von  $\omega_5$  zu  $\nu_4$  und  $\omega_6$  zu  $\nu_6$  erfolgen. Die Abweichungen liegen in einem Intervall von  $24\text{ cm}^{-1}$ . Alle Frequenz- und Intensitätsangaben sind in Tabelle 6.8 zusammengefasst. Ungewöhnlich ist hier, dass die Intensität von  $\omega_5$  laut DFT-Rechnung noch geringer sein sollte als die von  $\omega_2$  und  $\omega_3$  und dementsprechend auch nicht detektierbar sein könnte. Eventuell zeigt sich hier, wie schon in Kapitel 4.7 bei  $C_9N^-$  der potentiell große Fehler bei der Intensitätsberechnung mit DFT-Methoden.

Tabelle 6.8: IR-PD-Frequenzen für  $C_{10}H^- \cdot (D_2)_m$  ( $m=1-3$ ) und berechnete harmonische Frequenzen (B3LYP/avtz, Skalierungsfaktor 0,9687 [59], Angabe in  $\text{cm}^{-1}$ ) für zwei Zustände von  $C_{10}H^-$  unter Angabe ihrer Symmetrie und relativer Energie. Die grafische Gegenüberstellung von experimentellen und Theoriewerten findet sich in Abbildung 6.8. Die Intensitäten des experimentellen Spektrums werden in % relativ zur intensivsten Bande angegeben, die berechneten Intensitäten in  $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Die berechneten Frequenzen  $\omega_i$  des energetisch niedrigeren Zustandes  $^1\Sigma^+$  wurden, wenn möglich, den Zentren der IR-PD-Banden  $\nu_j$  zugeordnet und in der gleichen Tabellenzeile platziert. Die Differenzen  $\Delta\nu$  zwischen den assoziierten Frequenzwerten sind jeweils aufgeführt.

a) IR-PD $C_{10}H^- \cdot (D_2)_m$		b) DFT $C_{10}H^-$		$\Delta\nu$	c) DFT $C_{10}H^-$		
$\Delta E$ (eV)			0,00			1,71	
Symmetrie			$C_{\infty v}$			$C_S$	
Zustand			$^1\Sigma^+$			$^3A''$	
	gemessene Bande		assoz. Mode			Mode	
	$\nu_1$	3333 (5%)	$\omega_1$	3368 (271)	+35	$\omega_1$	3164 (8)
	$\nu_2$	2939 (2%)				$\omega_2$	1980 (808)
	-	-	$\omega_2$	2178 (54)		$\omega_3$	1944 (62)
	-	-	$\omega_3$	2138 (74)		$\omega_4$	1839 (5)
	$\nu_3$	2041 (100%)	$\omega_4$	2064 (6844)	+23	$\omega_5$	1813 (127)
	$\nu_4$	2024 (30%)	$\omega_5$	2029 (14)	+5	$\omega_6$	1736 (302)
	$\nu_5$	1911 (44%)	$\omega_6$	1912 (966)	+1		

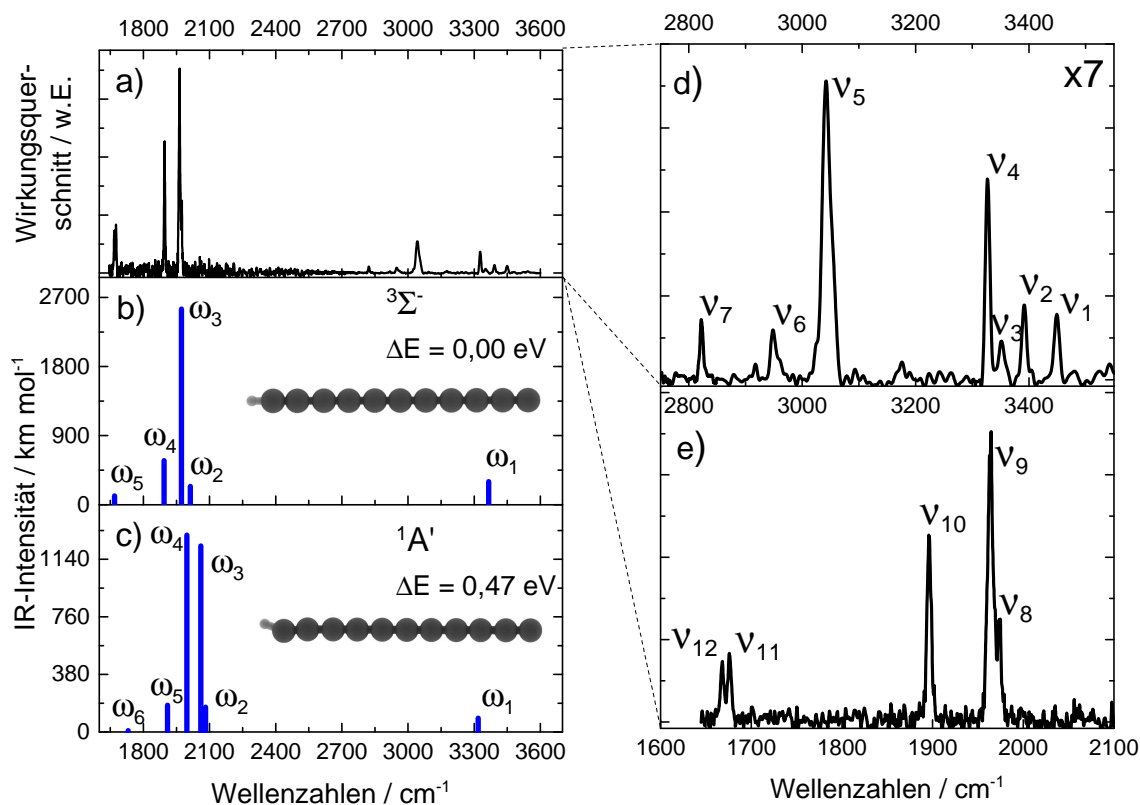
6.7  $C_{11}H^-$ 

Abbildung 6.9: a) IR-PD-Spektrum von  $C_{11}H^-(D_2)_m$ ; Der Bereich ab  $2750\ cm^{-1}$  ist in d) vergrößert dargestellt. Der Bereich bis  $2100\ cm^{-1}$  ist in e) vergrößert dargestellt. b) - c) Berechnete skalierte harmonische Frequenzen (B3LYP/avtz) und Intensitäten als Strichspektren für den (quasi-)linearen Triplett- und Singulett-Zustand des Clusters  $C_{11}H^-$ .

Der größte monohydrierte Kohlenstoffcluster, der in dieser Arbeit untersucht wurde, ist  $C_{11}H^-$ . Das IR-PD-Spektrum des Komplexes  $C_{11}H^-(D_2)_m$  ( $m=1-3$ ) wurde im Intervall von  $1650$  bis  $3600\ cm^{-1}$  aufgezeichnet. Die entsprechende grafische Darstellung findet sich in Abbildung 6.9 a). Hier werden 12 Banden identifiziert. An drei Banden geringer Intensität  $\nu_1 = 3448\ cm^{-1}$ ,  $\nu_2 = 3393\ cm^{-1}$  und  $\nu_3 = 3351\ cm^{-1}$  und zwei Banden mittlerer Intensität  $\nu_4 = 3328\ cm^{-1}$  und  $\nu_5 = 3042\ cm^{-1}$  schließen sich 2 Banden geringer Intensität  $\nu_6 = 2948\ cm^{-1}$ ,  $\nu_7 = 2822\ cm^{-1}$  an. In der  $C\equiv C$ -Streckschwingregion finden sich anfangs zwei kaum voneinander trennbare Banden  $\nu_8 = 1975\ cm^{-1}$  und  $\nu_9 = 1965\ cm^{-1}$ , wobei die zweite eine um den Faktor drei höhere Intensität aufweist. Etwas mehr als halb so intensiv wie  $\nu_9$  ist  $\nu_{10} = 1896\ cm^{-1}$ . Den Abschluss bildet ein Doublett zweier fast gleich intensiver Banden im Abstand von  $8\ cm^{-1}$ ,  $\nu_{11} = 1676\ cm^{-1}$  und  $\nu_{12} = 1668\ cm^{-1}$ .

Mit dem DFT-Funktional B3LYP wurden zwei Konfigurationen von  $C_{11}H^-$ , analog zu denen von  $C_9H^-$ , modelliert, um das experimentelle Spektrum zu reproduzieren. In Abbildung

6.9 b) und c) finden sich neben den Strukturen die skalierten harmonischen Frequenzen und IR-Intensitäten. Im Triplett-Zustand weist der Cluster eine perfekt lineare Geometrie auf (b). Im Singulett-Zustand zeigt der Cluster eine  $C_S$ -Symmetrie (c). Der Cluster im Triplett-Zustand liegt gegenüber dem Singulett-Zustand energetisch um 0,50 eV tiefer (B3LYP/avtz). Der Vergleich der Peaks des IR-PD-Spektrums mit dem energetisch tiefer liegenden Zustand b) erlaubt die Zuordnung von fünf Banden. Die Lokalmode  $\omega_1$  der C–H-Streckschwingung ist um  $37\text{ cm}^{-1}$  größer als der assoziierte experimentelle Wert  $\nu_4$ . Im Bereich der C $\equiv$ C-Streckschwingungen ist die Intensität von  $\omega_2$  (zufällig) Null. Insofern  $\omega_3$  ein kleiner Seitenpeak gegenüber der deutlich intensivsten Mode  $\omega_4$  erscheint, findet sich das gleiche Muster mit  $\nu_8$  im Verhältnis zur stärksten Bande  $\nu_9$ . In der Reihung lässt sich  $\omega_5$  der Bande  $\nu_{10}$  zuordnen.  $\nu_{11}$  und  $\nu_{12}$  überlappen beide mit  $\omega_6$ . Während es in der Assoziation von  $\omega_3 \Leftrightarrow \nu_8$  zu einer Diskrepanz von  $38\text{ cm}^{-1}$  kommt, sind die drei letzteren Zuordnungen innerhalb einer Fehlergrenze von  $\pm 8\text{ cm}^{-1}$  miteinander verträglich. Alle numerischen Werte sind in Tabelle 6.9 zusammengefasst. Aufgrund des Wertes des Bandenzentrums und wegen der Bandenkontur wird  $\nu_6 = 2948\text{cm}^{-1}$  mit der D $_2$ -Streckschwingung assoziiert. Die sonstigen Banden  $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_5, \nu_7$  werden durch die harmonische Rechnung nicht reproduziert. Es folgt die Auswertung zu  $C_{11}D^-$ .



Tabelle 6.9: Auflistung gemessener IR-PD-Frequenzen für  $C_{11}H^-(D_2)_m$  und  $C_{11}H^-(H_2)_m$  ( $m=1-3$ ) und berechneter harmonischer Frequenzen (Angaben in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ )) für zwei Zustände von  $C_{11}H^-$  unter Angabe ihrer Symmetrie und relativer Energie (in eV). Das zugehörige experimentelle Spektrum sowie die grafische Gegenüberstellung mit den Theoriewerten findet sich in Abbildung 6.9. Die Intensitäten des experimentellen Spektrums werden in % relativ zur intensivsten Bande angegeben, die berechneten Intensitäten in  $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Die mit den Funktional B3LYP und dem Basissatz avtz berechneten Frequenzen wurden mit dem Faktor 0,9687 [59] skaliert. Die berechneten Frequenzen  $\omega_i$  des energetisch niedrigeren Zustandes  $^3\Sigma^-$  wurden, wenn möglich, den Zentren der IR-PD-Banden  $\nu_j$  zugeordnet und in der gleichen Tabellenzeile platziert. Die Differenzen  $\Delta\nu$  zwischen den berechneten Frequenzwerten und denen von  $C_{11}H^-(D_2)_m$  sind jeweils aufgeführt. Die Unterschiede zwischen Komplexen mit  $D_2$  oder  $H_2$  werden im Text diskutiert.

	a) IR-PD $C_{11}H^-(D_2)_m$		b) DFT $C_{11}H^-$		$\Delta\nu$	c) DFT $C_{11}H^-$	
$\Delta E/\text{eV}$				0,00			0,47
Symmetrie				$C_{\infty v}$			$C_S$
Zustand				$^3\Sigma^-$			$^1A'$
	IR-PD-		assoz.			Mode	
	Bande		Mode				
	$\nu_1$	3448 (3%)				$\omega_1$	3317 (91)
	$\nu_2$	3393 (4%)				$\omega_2$	2082 (164)
	$\nu_3$	3351 (2%)				$\omega_3$	2060 (1228)
	$\nu_4$	3328 (10%)	$\omega_1$	3365 (300)	+37	$\omega_4$	1998 (1299)
	$\nu_5$	3042 (31%)				$\omega_5$	1909 (176)
	$\nu_6$	2948 (3%)				$\omega_6$	1731 (8)
	$\nu_7$	2822 (3%)					
	-	-	$\omega_2$	2055 (0)			
	$\nu_8$	1975 (36%)	$\omega_3$	2013 (238)	+38		
	$\nu_9$	1965 (100%)	$\omega_4$	1973 (2547)	+8		
	$\nu_{10}$	1896 (64%)	$\omega_5$	1894 (574)	-2		
	$\nu_{11}$	1676 (24%)	$\omega_6$	1669 (113)	-7		
	$\nu_{12}$	1668 (19%)					

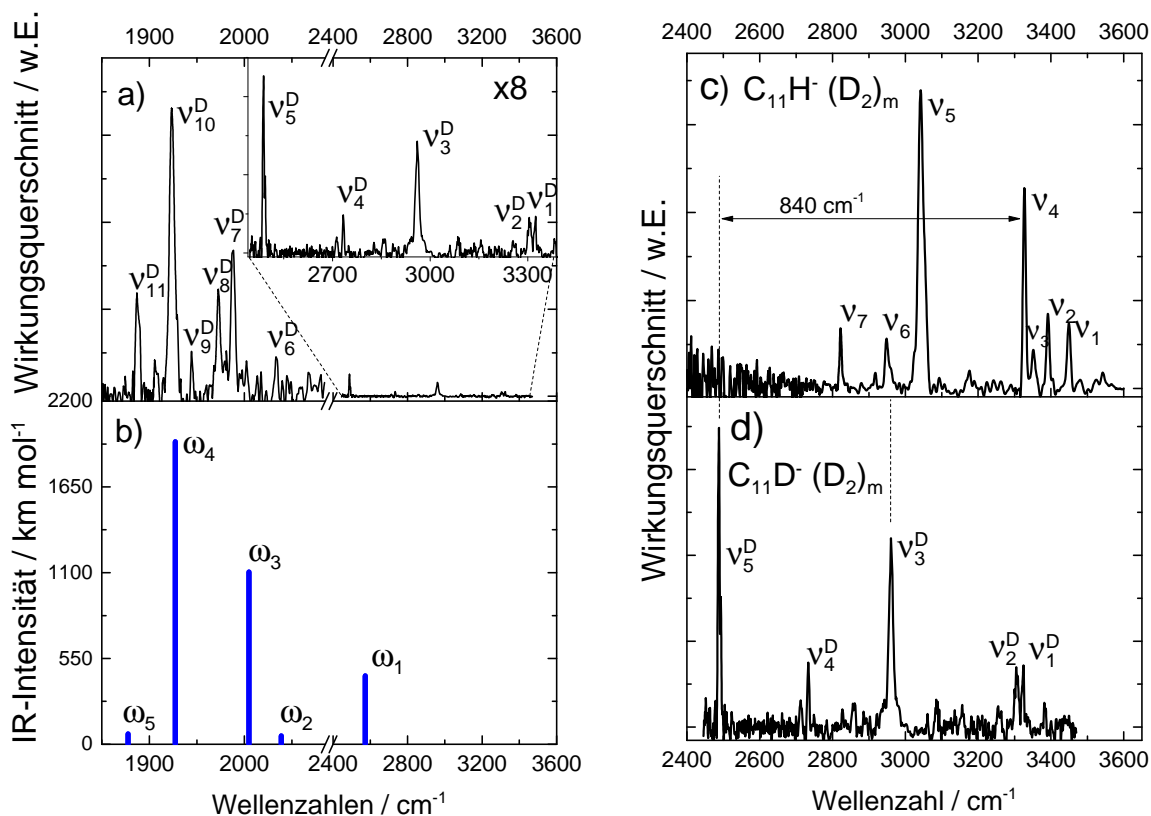
6.7.1 Vergleich zwischen  $C_{11}H^-$  und  $C_{11}D^-$ 

Abbildung 6.10: a) IR-PD-Spektrum von  $C_{11}D^- \cdot (D_2)_m$ ; der Bereich wenig intensiver Banden ist zusätzlich vergrößert dargestellt. b) Berechnete skalierte harmonische Frequenzen (B3LYP/avtz) und Intensitäten als Strichspektren für den linearen Triplet-Zustand des Clusters  $C_{11}D^-$ . c) IR-PD-Spektrum der C-H-Streckschwingregion von  $C_{11}H^- \cdot (D_2)_m$  d) IR-PD-Spektrum der C-H-Streckschwingregion von  $C_{11}D^- \cdot (D_2)_m$

Als Ergänzung zu  $C_{11}H^-$  wurde das IR-PD-Spektrum  $C_{11}D^- \cdot (D_2)_m$  ( $m=1-3$ ) aufgezeichnet. Es wurde im Bereich von  $1850$  bis  $3500\ cm^{-1}$  gemessen und ist in Abbildung 6.10 dargestellt. Es konnten 11 Peaks detektiert werden. Das Bandenpaar  $\nu_1^D = 3325\ cm^{-1}$  und  $\nu_2^D = 3305\ cm^{-1}$  weisen zusammen mit  $\nu_4^D = 2733\ cm^{-1}$  eine sehr geringe Intensität auf. Die Banden von  $\nu_3^D = 2960\ cm^{-1}$  und  $\nu_5^D = 2488\ cm^{-1}$  sind etwas stärker. In der spektralen  $C\equiv C$ -Streckschwingregion folgen auf die relativ schwache Bande  $\nu_6^D = 2034\ cm^{-1}$  die gut detektierbaren zwei Banden  $\nu_7^D = 1988\ cm^{-1}$  und  $\nu_8^D = 1972\ cm^{-1}$ . Es schließen sich der in der Intensität mit  $\nu_6^D$  vergleichbare Peak  $\nu_9^D = 1944\ cm^{-1}$  und die intensivste Bande in diesem Spektrum  $\nu_{10}^D = 1923\ cm^{-1}$  an. Die letzte im Messbereich nachgewiesene Bande ist die in der Intensität mit  $\nu_7^D$  und  $\nu_8^D$  vergleichbare Bande  $\nu_{11}^D = 1887\ cm^{-1}$ . Für die theoretische Beschreibung des Spektrums wurde die für  $C_{11}H^-$  ermittelte lineare Grundzustandsgeometrie auf  $C_{11}D^-$  übertragen. Die fünf für den Messbereich relevanten (skalierten) harmonischen Frequenzen der DFT-Rechnung können Peaks des IR-PD-Spektrums zuge-

ordnet werden. Trotz einer Differenz von  $84 \text{ cm}^{-1}$  zwischen der Lokalmode  $\omega_1$ , die der C–D-Streckschwingung entspricht, und der Position des Peaks  $\nu_5^D$ , werden die zwei Frequenzen miteinander identifiziert. Die Abweichung liegt in der gleichen Größenordnung wie entsprechende Assoziationen bei  $C_9D^-$  und  $C_7D^-$ . In der  $C\equiv C$ -Schwingungsregion werden  $\omega_2$  mit  $\nu_6^D$ ,  $\omega_3$  mit  $\nu_7^D$ ,  $\omega_4$  mit  $\nu_{10}^D$  und  $\omega_5$  mit  $\nu_{11}^D$  assoziiert, um ein die beste Übereinstimmung in den Frequenzen ( $\pm 17 \text{ cm}^{-1}$ ) und Intensitäten zu erreichen. Die zwei Banden  $\nu_8^D$  und  $\nu_9^D$  können innerhalb dieser Modellrechnung nicht erklärt werden.  $\omega_3$  wird aufgrund seiner Position und wegen der sichtbaren Verbreiterung gegenüber den benachbarten Banden der  $D_2$ -Schwingung zugeordnet. Die Banden  $\nu_1^D$ ,  $\nu_2^D$  und  $\nu_4^D$  werden durch die harmonische Rechnung nicht beschrieben und werden auf anharmonischen Effekten zurückgeführt. Alle Frequenz- und Intensitätsangaben sind in Tabelle 6.10 zusammengefasst. Das relativ schlechte Signal-zu-Rausch-Verhältnis in Spektrum d) macht die zuverlässigen Identifikation der Peaks schwieriger. Wie in den vorher diskutierten Fällen zu  $C_7H^-$  und  $C_9H^-$  wird für einen intensiven Peak  $\nu_4$  durch die Substitution des kovalent gebundenen Wasserstoffatoms durch das Wasserstoffisotop Deuterium eine Rotverschiebung um über 800 Wellenzahlen bewirkt. Dieser Befund bestätigt die Assoziation von  $\nu_5^D$  zu  $\omega_1$  trotz der vorher genannten großen Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment. An dieser Stelle werden Daten von Komplexen verglichen, die beide mit  $D_2$  gebildet wurden.  $\nu_6$  und  $\nu_3^D$  befinden sich beide in dem Spektralbereich, der in anderen Messungen als typisch für die fundamentale D–D-Streckschwingung identifiziert wurde. Diese Zuordnung wird auch hier vorgenommen. Die Deuterierung bewirkt eine Blauverschiebung dieser Bande um  $12 \text{ cm}^{-1}$ . Unerwartet ist, dass die für  $C_{11}H^-(D_2)_m$  überraschend starke Bande  $\nu_5$  (intensiver als die fundamentale C–H-Streckschwingung) im Vergleichsexperiment mit Deuterium nicht sichtbar ist. Die Deuterierungsexperimente zu  $C_7H^-$  und  $C_9H^-$  zeigten ja gerade, dass die, vermutlich auf nicht näher erörterte anharmonische Effekte zurückzuführenden Banden um  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , in ihrer Intensität erhalten bleiben und um Frequenzwerte in der Größenordnung von  $100 \text{ cm}^{-1}$  verschoben sind. In diesem Experiment, im Gegensatz zu fast allen vorherigen dieses Kapitels, ist allerdings schon der Vergleich zwischen Theorie und Experiment in der  $C\equiv C$ -Streckschwingungsregion problematisch. Obwohl die Daten den meisten bis hierhin beobachteten Leitlinien folgen, muss für das Zustandekommen dieser Daten mit Beiträgen weiterer Phänomene gerechnet werden, die bisher nicht miteinbezogen wurden. So ist die z.B. Präsenz weiterer Isomere prinzipiell möglich (obwohl man diese dann auch für  $C_{11}H^-$  erwartet hätte).

Tabelle 6.10: Auflistung gemessener IR-PD-Frequenzen für  $C_{11}D^- \cdot (D_2)_m$  ( $m=1-3$ ) und berechneter harmonischer Frequenzen (Angaben in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ )) für den linearen Triplet-Zustand von  $C_{11}D^-$ . Das zugehörige experimentelle Spektrum sowie die grafische Gegenüberstellung mit den Theoriewerten findet sich in Abbildung 6.10. Die Intensitäten des experimentellen Spektrums werden in % relativ zur intensivsten Bande angegeben, die berechneten Intensitäten in  $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Die mit dem Funktional B3LYP und dem Basissatz avtz berechneten Frequenzen wurden mit dem Faktor 0,9687 [59] skaliert. Die berechneten Frequenzen  $\omega_i$  wurden, wenn möglich, den Zentren der IR-PD-Banden  $\nu_j$  zugeordnet und in der gleichen Tabellenzeile platziert. Die Differenzen  $\Delta\nu$  zwischen den berechneten Frequenzwerten und denen von  $C_{11}D^- \cdot (D_2)_m$  sind jeweils aufgeführt.

	a) IR-PD $C_{11}D^- \cdot (D_2)_m$	assoziierte IR-Mode	b) DFT $C_{11}D^-$	$\Delta\nu$ zu a)	c) IR-PD $C_{11}H^- \cdot (D_2)_m$	$\Delta\nu$ zu a)
$\nu_1^D$	3325 (2%)				$\nu_2$ 3393 (4%)	+68
$\nu_2^D$	3305 (2%)				$\nu_3$ 3351 (2%)	+46
$\nu_3^D$	2960 (5%)				$\nu_6$ 2948 (3%)	-12
$\nu_4^D$	2733 (2%)				$\nu_7$ 2822 (3%)	+89
$\nu_5^D$	2488 (8%)	$\omega_1$	2572 (439)	+84	$\nu_4$ 3328 (10%)	+840
$\nu_6^D$	2034 (13%)	$\omega_2$	2039 (54)	+5		
$\nu_7^D$	1988 (51%)	$\omega_3$	2005 (1105)	+17		
$\nu_8^D$	1972 (37%)					
$\nu_9^D$	1944 (16%)					
$\nu_{11}^D$	1923 (100%)	$\omega_4$	1927 (1939)	+4		
$\nu_{12}^D$	1887 (36%)	$\omega_5$	1878 (-67)	-9		

## 6.8 Zusammenfassung: Strukturen und Grundzustände der $C_xH^-$ -Cluster

Es wurden die IR-PD-Spektren von  $C_xH^-(D_2)_m$  ( $x = 5 - 11$ ,  $m = 1-3$ ) und  $C_xD^-(D_2)_m$  ( $x=7,9,11$ ) im Bereich der  $C\equiv C$  bis zu den  $C-H$ -Streckschwingungen gemessen. Für jedes System wurden mehrere Banden detektiert und berechneten Vibrationsfrequenzen eines bestimmten elektronischen Zustandes zugeordnet. Es konnte in den meisten Fällen eine belastbare Zuordnung eines theoretischen IR-Spektrums zu einem experimentellen Spektrum gemacht werden. Der Fall von  $C_5H^-$  war allerdings wegen der massenspektrometrischen Überlagerung mit  $^{13}C_1^{12}C_4^-$  problematisch. Für  $C_7H^-$  und  $C_9H^-$  wurde das Botenmolekül  $D_2$  bei einigen Messungen durch  $H_2$  ersetzt. Dadurch konnte eine Bande (um  $2950\text{ cm}^{-1}$ ) sicher der Streckschwingung des Deuteriummoleküls zugeordnet werden, dass durch das Feld des Ions so stark polarisiert wurde, dass seine fundamentale Mode IR-aktiv geworden ist.

Die Ergebnisse dieser Messungen und Rechnungen bestätigen die Erkenntnisse, die innerhalb der letzten Jahre zu diesen Systemen gewonnen wurden. Wie es allgemein erwartet worden wäre, wurden für die Cluster mit einer geraden Anzahl an Kohlenstoffatomen  $C_{2x}H^-$  lineare Grundzustandsgeometrien und  $^1\Sigma^+$ -Grundzustände ermittelt, um die beste Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie herzustellen. Der Vergleich der hier gewonnenen Daten mit den wenigen bisher publizierten IR-Frequenzen anderer Gruppen gelingt in exzellenter Art und Weise. In späteren und genaueren Experimenten und Rechnungen [17, 119] kristallisierten sich für die  $C_{2x+1}H^-$ -Cluster (quasi-)lineare Strukturen und  $^3\Sigma^-$ -Grundzustände heraus. Die Zuordnungen der IR-PD-Banden dieser Cluster zu den skalierten harmonischen IR-Frequenzen bestimmter Konfigurationen bestätigt diese These (ab  $C_7H^-$ ) ohne Ausnahme. Im  $C-H$ -Streckschwingbereich wurden eine Vielzahl nicht klar zuordenbarer Peaks gemessen. Die Resonanzen im  $C\equiv C$ -Streckschwingbereich lassen jedoch keinen großen Zweifel an der geeigneten Bestimmung des elektronischen Zustandes zu.

## Kapitel 7

# Zusammenfassung

Während Magnetron-Sputterquellen weltweit im großindustriellen Maßstab eingesetzt werden, um durch Zerstäubung von Feststoffen in möglichst elementare Bestandteile homogene Beschichtungen zu generieren, wurde hier geprüft, inwiefern durch die Technik des reaktiven Sputterns aus den elementaren Komponenten komplexere Strukturen generiert werden können. Der Synthesversuch aus Graphit, molekularem Stickstoff und kinetischer Energie unter den Rahmenbedingungen des reaktiven Sputterns führte zur Bildung eines Spektrums an anionischen Partikeln unterschiedlicher Massen von 24 u bis knapp 200 u. Dieses Massenspektrum ist in Peaksequenzen, meist aus vier Peaks bestehend, gegliedert, wobei jede Sequenz mit einem reinen  $C_x^-$ -Cluster ( $x = 2, 3, \dots$ ) beginnt. Bis zur Masse 82 ist ein Massenspektrum aus den Komponenten Kohlenstoff und Stickstoff eindeutig interpretierbar. Das bis dahin entworfene Deutungsmuster wird auf das restliche Spektrum extrapoliert. Die Analyse stoßinduzierter Fragmente für einige Ionen unterstützt die Annahme, dass es sich bei den Massen  $m = (12 \cdot x + 14)$  u um Cluster der Form  $C_x N^-$  und bei den Massen  $m = (12 \cdot x + 42)$  u um  $C_x N_3^-$  handelt. Die Fragmentationsmassenspektren der  $C_{2x} N_3^-$  ( $x \geq 3$ ) haben eine sehr große Ähnlichkeit. Es wird im Massenspektrum ein alternierendes Verhalten in den Peakintensitäten beobachtet. Für die  $C_x N^-$ -Cluster ist die relative Häufigkeit der Systeme mit einer ungeraden Anzahl an Kohlenstoffatomen höher während der umgekehrte Fall für die  $C_x N_3^-$ -Cluster zu beobachten ist. Wird als reaktives Sputtergas Wasserstoff statt Stickstoff eingesetzt, entsteht im Bereich von 16 u bis 200 u erneut ein vielfältiges Spektrum unterschiedlicher Partikel, wobei wieder mit  $C_x^-$ -Clustern einsetzende Peaksequenzen alternierender Breite und Intensität auftreten. Die relative Häufigkeit der Cluster mit einer geraden Anzahl an Kohlenstoffatomen ist gegenüber jenen mit einer ungeraden Anzahl höher.

Detaillierte Strukturinformationen wurden durch die Infrarot-Photodissoziationsspektroskopie von schwach gebundenen Komplexen aus den dotierten Kohlenstoffclusterionen und Botenmolekülen ( $D_2$  oder  $H_2$ ) gewonnen. Um auch die aufgezeichneten Intensitäten auswerten zu können, ist es vorteilhaft, wenn die Fragmentation  $C_x A_y^- \cdot D_2 \rightarrow C_x A_y^- + D_2$  ( $A = N, H, D$ ) durch die Absorption eines IR-Photons geschieht. Dies stellt Anforderungen an die maximale Bindungsstärke des Komplexes. Helium allerdings war als Botensystem für diese Ionen zu schlecht polarisierbar und die Bildung von Komplexen war nicht möglich.

$D_2$  bzw.  $H_2$  stellten sich hingegen für dieses Experiment als ideales Botensystem heraus. Die aufgezeichneten IR-PD-Spektren wurden, soweit vorhanden, mit anderen experimentellen Resultaten sowie berechneten IR-Frequenzen und -Intensitäten verglichen. Dabei wurde entweder auf die Berechnungen anderer Theoriegruppen zurückgegriffen oder eigene DFT-Rechnungen (meist B3LYP/avtz) durchgeführt. Die elektronische Struktur dieser Cluster wurde trotz theoretischer und experimenteller Vorarbeiten zu derartigen Systemen als quasi unbekannt angenommen, insofern, als das die Möglichkeit erhalten bleiben sollte, dass aufgrund des ungewöhnlichen Erzeugungsmechanismus andere Cluster als die bisher diskutierten erzeugt werden könnten. Wenn energetisch tief liegende Isomere für einen bestimmten Cluster veröffentlicht wurden, so wurden diese grundsätzlich berücksichtigt und um weitere Konfigurationen ergänzt. Es zeigte sich bald, dass für manche Substanzklassen tief liegende Triplett-Zustände eine wesentliche Rolle spielen und in die Isomersuche mit einbezogen werden müssen. Die Auswertung wurde nach Substanzklassen sortiert.

Die IR-PD-Messungen an  $C_{2x+1}N^-(D_2)_m$  ( $x=1-5$ ;  $m=1-3$ ) waren in sehr guter Übereinstimmung mit publizierten IR-Absorptionsmessungen aus Matrix-Isolations-Experimenten und harmonischen sowie anharmonischen CCSD(T)/vqz+-Rechnungen. Alle diese Systeme sind lineare Ketten mit einem terminalen Stickstoffatom und einer polyacetylenischen Bindungscharakteristik und liegen im  $^1\Sigma^+$ -Grundzustand vor. Aus dem partiell auflösbaren Rotationsprofil für  $C_3N^-$  ließ sich eine Rotationstemperatur der Komplexe von 75 K abschätzen. Die Vielzahl der detektierten und zugeordneten IR-Banden ermöglichte die Berechnung eines Faktors  $\lambda$  für die Skalierung der harmonischen Frequenzen der CCSD(T)/vqz+-Methode. Die  $C_{2x}N^-$ -Cluster ( $x=2-4$ ) sind in Übereinstimmung mit Rückschlüssen aus Photoelektronen-Messungen und entgegen einiger früherer theoretischer Vorhersagen im Triplett-Zustand  $^3\Sigma^-$  vorliegende lineare Ionen mit einer eher kumulischen Bindungscharakteristik. Es gibt spektroskopische Hinweise, dass sich die Botenmoleküle  $D_2$  vorwiegend an die C-Seite der Cluster binden.

Für die Cluster des Typs  $C_xN_3^-(D_2)_m$  ( $x=2,4,6,7-10$ ;  $m=1-3$ ) wurden ebenfalls IR-PD-Spektren im Bereich der  $C\equiv C$ -Streckschwingungen aufgezeichnet. Es gelang für die meisten Systeme, eine gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen Daten und den berechneten Frequenzen eines Isomers der zugehörigen Stöchiometrie herzustellen und so Angaben zur Struktur machen zu können. Alle Cluster mit einer geraden Anzahl an Kohlenstoffatomen  $C_{2x}N_3^-$  haben (mindestens) eine  $C_{2V}$ -Symmetrie, die anderen eine  $C_S$ -Symmetrie. Alle untersuchten Cluster größer als  $C_2N_3^-$  sind ein System aus drei, an einem  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatom verknüpften Zweigen, wobei Strukturen mit terminalen Stickstoffatomen energetisch immer bevorzugt sind. Für  $C_8N_3^-$  und  $C_{10}N_3^-$  wird jeweils die Präsenz zweier energetisch kaum unterscheidbarer Isomere angenommen. Die IR-PD-Spektren dieser Cluster können Überlagerung der IR-Signale jeweils beider Isomere interpretiert werden. Es wird jedoch empfohlen dieses Experiment mit einer isomeraselektiven Messmethode wie der Doppelresonanzspektroskopie zu wiederholen (siehe dazu z.B. Referenz [121]). Für alle diese Cluster ging aus den Vergleichen von Berechnungen und Experiment ein Singulett-Zustand als Grundzustand hervor.

Für die Komplexe der einfach hydrierten Kohlenstoffcluster  $C_xH^-(D_2)_m$  ( $x=5,\dots,11$ ;  $m=1-3$ ) wurden IR-PD-Spektren vom spektralen Bereich der  $C\equiv C$ -Streckschwingungen bis in den Bereich der  $-CC-H$ -Streckschwingungen aufgezeichnet. Während im Bereich um

$3000\text{ cm}^{-1}$ , insbesondere für die Cluster mit einer ungeraden Anzahl an Kohlenstoffatomen  $\text{C}_{2x+1}\text{H}^-$ , statt der erwarteten einen C–H-Schwingung eine Sequenz von 4-5 Banden beobachtet wurden, erfolgte die Identifikation der Struktur durch die Resonanzen im  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bereich meist eindeutig. Bis auf  $\text{C}_5\text{H}^-$  sind alle untersuchten Ionen linear, wobei Cluster mit einer geraden Anzahl an C-Atomen im  $^1\Sigma^+$ -Grundzustand und jene mit einer ungeraden Zahl an Kohlenstoffatomen im  $^3\Sigma^-$ -Grundzustand vorliegen. Durch den Wechsel des Botenmoleküls von  $\text{D}_2$  zu  $\text{H}_2$  für  $\text{C}_7\text{H}^-$  und  $\text{C}_9\text{H}^-$  konnte eine Linie als  $\text{D}_2$ - bzw.  $\text{H}_2$ -Strettschwingung des im Feld des Ions polarisierten homonuklearen Dimers identifiziert werden. Das Messen einiger deuterierter Cluster  $\text{C}_x\text{D}^-\cdot(\text{D}_2)_m$  ( $x=11$ ;  $m=1-3$ ) und  $\text{C}_x\text{D}^-\cdot(\text{H}_2)_m$  ( $x=7,9$ ;  $m=1-3$ ) ermöglichte die Identifikation der C-H-Schwingung in der dichten Sequenz der Banden. Die IR-PD-Technik hat sich in Verbindung mit quantenchemischen Rechnungen als wirkungsvolle Methode herausgestellt (u.a.) astrophysikalisch relevante Kohlenstoffcluster zu analysieren. Nahezu alle intensiven und auch viele schwächere Banden konnten Vibrationen bestimmter Isomere zugeordnet werden. Die bislang kurze Liste gemessener IR-Banden von Anionen, die im interstellaren Medium nachgewiesen wurde, konnte so erheblich erweitert werden. Es wurden auch die zu den schon nachgewiesenen Ionen strukturell sehr ähnlichen Cluster studiert, was deren Identifikation in der Weltraumobservation zukünftig vereinfachen könnte.





# Literaturverzeichnis

- [1] The Nobel Prize in Chemistry 2007 Nobel Media ab 2014. web. 22 jul 2014. [www.nobelprize.org/nobel-prizes/chemistry/laureates/2007](http://www.nobelprize.org/nobel-prizes/chemistry/laureates/2007).
- [2] Stanley L. Miller, Harold C. Urey, and Oró. Origin of organic compounds on the primitive earth and in meteorites. *Journal of Molecular Evolution*, 9(1):59–72, 1976.
- [3] James F. Kasting. Bolide impacts and the oxidation state of carbon in the earth's early atmosphere. *Origins of life and evolution of the biosphere*, 20(3-4):199–231, 1990.
- [4] DNA Building Blocks Can Be Made in Space. <http://www.nasa.gov/topics/solarsystem/features/dna-meteorites.html>, 2014.
- [5] Jun-ichi Takahashi, Teruo Hosokawa, Hitomi Masuda, Takeo Kaneko, Kensei Kobayashi, Takeshi Saito, and Yuichi Utsumi. Abiotic synthesis of amino acids by x-ray irradiation of simple inorganic gases. *Applied Physics Letters*, 74(6):877–879, 1999.
- [6] Kensei Kobayashi, Takeo Kaneko, Takeshi Saito, and Tairo Oshima. Amino acid formation in gas mixtures by high energy particle irradiation. *Origins of life and evolution of the biosphere*, 28(2):155–165, 1998.
- [7] Wang Wei, Shi Huaibin, Wang Xiangqin, and Yu Zengliang. Nitrogen deposition via  $N^+$  implantation: Implications for primordial amino acids synthesis revisited. *Plasma Sci. Technol.*, (9):252, 2007.
- [8] Michael P. Callahan, Karen E. Smith, H. James Cleaves, Josef Ruzicka, Jennifer C. Stern, Daniel P. Glavin, Christopher H. House, and Jason P. Dworkin. Carbonaceous meteorites contain a wide range of extraterrestrial nucleobases. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(34):13995–13998, 2011.
- [9] F. Marcel Devienne, Christiane Barnabé, Myriam Couderc, and Guy Ourisson. Synthesis of biological compounds in quasi-interstellar conditions. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC-Chemistry*, 1(7):435 – 439, 1998.
- [10] F. Marcel Devienne, Christiane Barnabé, and Guy Ourisson. Synthesis of further biological compounds in interstellar-like conditions. *Comptes Rendus Chimie*, 5(10):651 – 653, 2002.

- [11] Simon Petrie and Diethard Kurz Bohme. Ions in Space. *Mass Spectrometry Reviews*, 26:258–280, 2007.
- [12] Simon Petrie. Novel pathways to  $\text{CN}^-$  within interstellar clouds and circumstellar envelopes: implications for IS and CS chemistry. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 281(1):137–144, 1996.
- [13] Cassini's View of Titan: Natural Color Composite. <http://photojournal.jpl.nasa.gov/catalog/?IDNumber=PIA06230>, 2014.
- [14] J. Cernicharo, M. Guélin, M. Agúndez, K. Kawaguchi, M. McCarthy, and P. Thaddeus. Astronomical detection of  $\text{C}_4\text{H}^-$ , the second interstellar anion. *A&A*, 467(2):L37, May 2007.
- [15] P. Thaddeus, C.A. Gottlieb, H. Gupta, S. Brünken, M. C. McCarthy, M. Agúndez, M. Guélin, and J. Cernicharo. Laboratory and astronomical detection of the negative molecular ion  $\text{C}_3\text{N}^-$ . *The Astrophysical Journal*, 677:1132, 2008.
- [16] J. Cernicharo, M. Guélin, M. Agúndez, M.C. McCarthy, and P. Thaddeus. Detection of  $\text{C}_5\text{N}^-$  and vibrationally excited  $\text{C}_6\text{H}$  in irc +10216. *The Astrophysical Journal*, 688:L83, 2008.
- [17] E.a Herbst and Y.b Osamura. Calculations on the formation rates and mechanisms for  $\text{C}_n\text{H}^-$  anions in interstellar and circumstellar media. *Astrophysical Journal*, 679(2):1670–1679, 2008. cited By (since 1996)62.
- [18] K. Graupner, T.L. Merrigan, T.A. Field, T.G.A. Youngs, and P.C. Marr. Dissociative electron attachment to HCCCN. *New J. Phys.*, 8:117, 2006.
- [19] Simon Petrie and Eric Herbst. Some interstellar reactions involving electrons and neutral species: Attachment and isomerization. *The Astrophysical Journal*, 491(1):210, 1997.
- [20] Ján Žabka, Claire Romanzin, Christian Alcaraz, and Miroslav Polášek. Anion chemistry on titan: A possible route to large n-bearing hydrocarbons. *Icarus*, 219(1):161–167, 2012.
- [21] Molecules in Space. <http://www.astro.uni-koeln.de/cdms/molecules>, 2014.
- [22] B. P. Straughan and S. Walker. *Spectroscopy*, volume 2. John Wiley & Sons inc., New York, 1976.
- [23] J. Michael Hollas. *Modern Spectroscopy*. Wiley, 4th edition, November 2003.
- [24] Somoza. Anharmonischer Oszillator. [http://de.wikipedia.org/wiki/-Anharmonischer\\_Oszillator](http://de.wikipedia.org/wiki/-Anharmonischer_Oszillator), 07 2014.
- [25] P. M. Morse. Diatomic molecules according to the wave mechanics. ii vibrational levels. *Physical Review*, 34:57, 1929.

- [26] P. Langevin. Sur une formule fondamentale de théorie cinétique. *Annales de chimie et de physique*, 5:245–288, 1905.
- [27] G. Berden, R. Peeters, and G. Maijer. Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 19:565, 2000.
- [28] D. Gerlich. Inhomogeneous RF Fields - A Versatile Tool for the Study of Processes with Slow Ions. *Adv. Chem. Phys.*, 82:1, 1992.
- [29] P. Gruene, J. Lyon, and A. Fielicke. *Vibrational Spectroscopy of Strongly Bound Clusters*, volume 2. CRC Press, 2010.
- [30] Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik 3*. Number 2. Springer-Verlag, 2000.
- [31] Knut R. Asmis. Structure characterization of metal oxide clusters by vibrational spectroscopy: possibilities and prospects. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14:9270–9281, 2012.
- [32] M. Okumura, L.I. Yeh, J.D. Myers, and Y.T. Lee. Infrared spectra of the cluster ions  $\text{H}_7\text{O}^+ 3\text{H}_2$  and  $\text{H}_9\text{O}^+ 4\text{H}_2$ . *J. Chem. Phys.*, 85:2328, 1986.
- [33] Evan J. Bieske. Spectroscopic studies of anion complexes and clusters: A microscopic approach to understanding anion solvation. *Chem. Soc. Rev.*, 32:231–237, 2003.
- [34] Knut R. Asmis and Joachim Sauer. Mass-selective vibrational spectroscopy of vanadium oxide cluster ions. *Mass Spectrometry Reviews*, 26(4):542–562, 2007.
- [35] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, and Geoffrey R. Hutchison. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of Cheminformatics*, 4:17, 2012.
- [36] Thomas A. Halgren. Merck molecular force field. i. basis, form, scope, parameterization, and performance of MMFF94. *Journal of Computational Chemistry*, 17(5-6):490–519, 1996.
- [37] 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, Jr. J. A. Montgomery, 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, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox. Gaussian 09, Revision A.02. Technical report, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

- [38] Das Hochschulzentrum der Freien Universität Berlin. HPC systems. <http://www.zedat.fu-berlin.de/Compute/EN/Systems>, 03 2014.
- [39] C. Møller and M. S. Plesset. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Phys. Rev.*, 46:618–22, 1934.
- [40] R.J. Bartlett and G.D. Purvis. Many-body perturbation-theory, coupled-pair many-electron theory, and importance of quadruple excitations for correlation problem. *Int. J. Quantum Chem.*, 14:561– 581, 1978.
- [41] J.A. Pople, R. Krishnan, H.B. Schlegel, and J.S. Binkley. Electron correlation theories and their application to the study of simple reaction potential surfaces. *Int. J. Quantum Chem.*, 14(545):60, 1978.
- [42] G.D. Purvis III and R.J. Bartlett. A full coupled-cluster singles and doubles model - the inclusion of disconnected triples. *J. Chem. Phys.*, pages 1910–18, 1982.
- [43] J.A. Pople, M. Head-Gordon, and K. Raghavachari. Quadratic configuration interaction - a general technique for determining electron correlation energies. *J. Chem. Phys.*, 87:5968–5975, 1987.
- [44] W. Kohn, A. D. Becke, and R. G. Parr. Density functional theory of electronic structure. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(31):12974–12980, 1996.
- [45] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.
- [46] Tom. Ziegler. Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics. *Chemical Reviews*, 91(5):651–667, 1991.
- [47] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38:3098–3100, Sep 1988.
- [48] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58(8):1200–1211, 1980.
- [49] K. Burke, J. P. Perdew, and Y. Wang. Electronic density functional theory: Recent progress and new directions. *Ed. J. F. Dobson, G. Vignale, and M. P. Das (Plenum)*, 1998.
- [50] Chengteh Lee, Weitao Yang, and Robert G. Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37:785–789, Jan 1988.
- [51] Axel D. Becke. Density functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7):5648–5652, 1993.

- [52] John A. Pople, Martin Head-Gordon, Douglas J. Fox, Krishnan Raghavachari, and Larry A. Curtiss. Gaussian 1 theory: A general procedure for prediction of molecular energies. *The Journal of Chemical Physics*, 90(10):5622–5629, 1989.
- [53] Larry A. Curtiss, Christopher Jones, Gary W. Trucks, Krishnan Raghavachari, and John A. Pople. Gaussian 1 theory of molecular energies for second row compounds. *The Journal of Chemical Physics*, 93(4):2537–2545, 1990.
- [54] W. J. Hehre, R. Ditchfield, and J. A. Pople. Self consistent molecular orbital methods. xii. further extensions of gaussian type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 56(5):2257–2261, 1972.
- [55] Rick A. Kendall, Thom H. Dunning, and Robert J. Harrison. Electron affinities of the first row atoms revisited. systematic basis sets and wave functions. *The Journal of Chemical Physics*, 96(9):6796–6806, 1992.
- [56] W. Kohn and L. J. Sham. Self consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [57] R. G. Parr and W. Yang. *Density-functional theory of atoms and molecules*. Oxford Univ. Press, Oxford, 1989.
- [58] Axel D. Becke. Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals. *The Journal of Chemical Physics*, 107(20):8554–8560, 1997.
- [59] Jeffrey P. Merrick, Damian Moran, and Leo Radom. An evaluation of harmonic vibrational frequency scale factors. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(45):11683–11700, 2007.
- [60] Peter Gawlitza, Stefan Braun, Andreas Leson, Sebastian Lipfert, and Matthias Nestler. Herstellung von präzisionsschichten mittels ionenstrahlputtern. *Vakuum in Forschung und Praxis*, (2):37–43, 2007.
- [61] William D. Westwood, Stephen M. Rossnagne, and Jerome J. Cuomo. *Handbook of Plasma Processing Technology*. pp 233. Park Ridge, NJ: Noyes Publications, 1989.
- [62] D.A. Glocker and S.I. Shah. *Handbook of Thin Film Process Technology*. Number Bd. 2 in Handbook of Thin Film Process Technology. Institute of Physics Publishing, 1995.
- [63] S. Berg, H-O. Blom, T. Larsson, and C. Nender. Modeling of reactive sputtering of compound materials. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 5(2):202–207, 1987.
- [64] Hidetoshi Sekiguchi, Atsushi Kanzawa, Takahiro Imai, and Takuya Honda. Enhancement of the deposition rate of TiO<sub>2</sub> film in radio frequency reactive sputtering. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 12(6):3176–3179, 1994.

- [65] Juri Demuth. Pulszuanregung im Rahmen der Ladungsumkehrspektroskopie. Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, November 2007.
- [66] H. Haberland, M. Karrai, and M. Mall. A new type of cluster and cluster ion source. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 20(1):413–415, 1991.
- [67] Hellmut Haberland, Martin Mall, Michael Moseler, You Qiang, Thomas Reiners, and Yonca Thurner. Filling of micron sized contact holes with copper by energetic cluster impact. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 12(5):2925–2930, 1994.
- [68] Kurt J. Lesker. Circular HV (high vacuum) Magnetron Sputtering Sources. [www.lesker.com/newweb/Deposition\\_Sources/TORUS\\_SputterCathodes\\_CircularHV.cfm](http://www.lesker.com/newweb/Deposition_Sources/TORUS_SputterCathodes_CircularHV.cfm), 03 2014.
- [69] Wolfgang Paul and Helmut Steinwedel. Apparatus for separating charged particles of different specific charges, 06 1960.
- [70] Gabriele Santambrogio. *Infrared Spectroscopy of Gas Phase Cluster Ions*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 2007.
- [71] S. Wolf, G. Sommerer, S. Rutz, E. Schreiber, T. Leisner, L. Wöste, and R. Stephen Berry. Spectroscopy of size-selected neutral clusters: Femtosecond evolution of neutral silver trimers. *Phys. Rev. Lett.*, 74:4177–4180, May 1995.
- [72] Luke Hanley, Stephen A. Ruatta, and Scott L. Anderson. Collision-induced dissociation of aluminum cluster ions: Fragmentation patterns, bond energies, and structures for  $Al_2^+$  -  $Al_7^+$ . *The Journal of Chemical Physics*, 87(1):260–268, 1987.
- [73] Feinwerktechnik. Projekte: Phasenraumkompressor. [www.physik.fu-berlin.de/service/fwt/projekte](http://www.physik.fu-berlin.de/service/fwt/projekte), 07 2014.
- [74] Torsten Wende. *Gas Phase Infrared Photodissociation Spectroscopy of Mass-Selected Ionic Clusters: Metal Oxides and Microhydrated Anions*. PhD thesis, Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin, 2012.
- [75] Daniel J. Goebbert, Gerard Meijer, and Knut R. Asmis. 10 K ring electrode trap tandem mass spectrometer for infrared spectroscopy of mass selected ions. *AIP Conference Proceedings*, 1104(1):22–29, 2009.
- [76] K. R. Asmis, M. Brummer, C. Kaposta, G. Santambrogio, G. von Helden, G. Meijer, K. Rademann, and L. Wöste. Mass-selected infrared photodissociation spectroscopy of  $V_4O_{10}^+$ . *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4:1101–1104, 2002.
- [77] Alfonz Luca, Stephan Schlemmer, Ivo Ermak, and Dieter Gerlich. On the combination of a linear field free trap with a time-of-flight mass spectrometer. *Review of Scientific Instruments*, 72(7):2900–2908, 2001.

- [78] H. Böhringer and F. Arnold. Temperature dependence of three-body association reactions from 45 to 400 k. the reactions  $\text{N}_2^+ + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_4^+ + \text{N}_2$  and  $\text{O}_2^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_4^+ + \text{O}_2$ . *The Journal of Chemical Physics*, 77(11):5534–5541, 1982.
- [79] F. A. Lindemann, Svante Arrhenius, Irving Langmuir, N. R. Dhar, J. Perrin, and W. C. McC. Lewis. Discussion on the "radiation theory of chemical action". *Trans. Faraday Soc.*, 17:598–606, 1922.
- [80] Eric Herbst. A statistical theory of three-body ion-molecule reactions. *The Journal of Chemical Physics*, 70(5):2201–2204, 1979.
- [81] W. R. Bosenberg and Dean R. Guyer. Broadly tunable, single-frequency optical parametric frequency-conversion system. *J. Opt. Soc. Am. B*, 10(9):1716–1722, Sep 1993.
- [82] Kurt J. Lesker. Material deposition table. [http://www.lesker.com/newweb/-deposition\\_materials/materialdeposition.cfm?pgid=0](http://www.lesker.com/newweb/-deposition_materials/materialdeposition.cfm?pgid=0), 07 2014.
- [83] Matthew L. Leininger, Timothy J. Van Huis, and Henry F. Schaefer. Protonated high energy density materials:  $\text{N}_4$  tetrahedron and  $\text{N}_8$  octahedron. *The Journal of Physical Chemistry A*, 101(24):4460–4464, 1997.
- [84] Jun Ping Zheng, Jacek Waluk, Jens Spanget-Larsen, Daniel M. Blake, and J. George Radziszewski. Tetrazete ( $\text{N}_4$ ). can it be prepared and observed? *Chemical Physics Letters*, 328(1 - 2):227 – 233, 2000.
- [85] Karl O. Christe, William W. Wilson, Jeffrey A. Sheehy, and Jerry A. Boatz.  $\text{N}_5^+$ : A Novel Homoleptic Polynitrogen Ion as a High Energy Density Material. *Angewandte Chemie International Edition*, 38(13-14):2004–2009, 1999.
- [86] Chun-Ru Wang, Rong-Bin Huang, Zhao-Yang Liu, and Lan-Sun Zheng. Laser generation and ab initio studies of  $\text{C}_n\text{N}^-$  clusters. *Chemical Physics Letters*, 237:463–467, 1995.
- [87] Zichao Tang, Rong bin Huang, Lei Shi, and Lan sun Zheng. Mass spectrometry studies of carbon-nitrogen cluster anions produced by laser ablation mass distribution and collision induced dissociation. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 173(1-2):71–79, 1998.
- [88] A. J. Coates, F. J. Crary, G. R. Lewis, D. T. Young, J. H. Waite, and E. C. Sittler. Discovery of heavy negative ions in titan's ionosphere. *Geophysical Research Letters*, 34(22), 2007.
- [89] A.J. Coates, A. Wellbrock, G.R. Lewis, G.H. Jones, D.T. Young, F.J. Crary, and J.H. Waite Jr. Heavy negative ions in titan's ionosphere: Altitude and latitude dependence. *Planetary and Space Science*, 57(14-15):1866 – 1871, 2009.



- [90] Anne Coupeaud, Michał Turowski, Marcin Gronowski, Nathalie Piétri, Isabelle Couturier-Tamburelli, Robert Kolos, and Jean-Pierre Aycard.  $C_5N^-$  anion and new carbenic isomers of cyanodiacetylene: A matrix isolation ir study. *The Journal of Chemical Physics*, 128(15):–, 2008.
- [91] Z. Guennoun, I. Couturier-Tamburelli, N. Piétri, and J.P. Aycard. {UV} photoisomerisation of cyano and dicyanoacetylene: the first identification of {CCNCH} and {CCCNCN} isomers: a matrix isolation, infrared and ab initio study. *Chemical Physics Letters*, 368(6):574 – 583, 2003.
- [92] Leonid Khriachtchev, Antti Lignell, Hanna Tanskanen, Jan Lundell, Harri Kiljunen, and Markku Räsänen. Insertion of noble gas atoms into cyanoacetylene: An ab initio and matrix isolation study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(42):11876–11885, 2006. PMID: 17048820.
- [93] Robert Kolos, Marcin Gronowski, and Peter Botschwina. Matrix isolation ir spectroscopic and ab initio studies of  $C_3N^-$  and related species. *The Journal of Chemical Physics*, 128(15):–, 2008.
- [94] Michel Grutter, Muriel Wyss, and John P. Maier. Electronic absorption spectra of  $C_{2n}H^-$ ,  $C_{2n-1}N^-$  ( $n=4-7$ ), and  $C_{2n-1}N^-$  ( $n=3-7$ ) chains in neon matrices. *The Journal of Chemical Physics*, 110(3):1492–1496, 1999.
- [95] Terry A. Yen, Etienne Garand, Alexander T. Shreve, and Daniel M. Neumark. Anion Photoelectron Spectroscopy of  $C_3N^-$  and  $C_5N^-$ . *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(9):3215–3220, 2010. PMID: 20000480.
- [96] Etienne Garand, Tara I. Yacovitch, and Daniel M. Neumark. Slow photoelectron velocity-map imaging spectroscopy of  $C_2N^-$ ,  $C_4N^-$ , and  $C_6N^-$ . *The Journal of Chemical Physics*, 130(6):–, 2009.
- [97] Peter Botschwina and Rainer Oswald. Carbon chains of type  $C_{2n+1}N^-$  ( $n=2-6$ ): A theoretical study of potential interstellar anions. *The Journal of Chemical Physics*, 129(4):–, 2008.
- [98] E. Cristina Stanca-Kaposta, Falko Schwaneberg, Matias R. Fagiane, Torsten Wende, Franz Hagemann, Annett Wünschmann, Ludger Wöste, and Knut R. Asmis. Infrared Photodissociation Spectroscopy of  $C_{2n-1}N^-$  Anions with  $n = 1-5$ . *Z. Phys. Chem.*, 228(4):351–368, 2014.
- [99] F. Stroh, B.P. Winnewisser, M. Winnewisser, H.P. Reisenauer, G. Maier, S.J. Goede, and F. Bickelhaupt. Matrix-isolation infrared investigation of the flash vacuum thermolysis of norbornadienone azine. *Chemical Physics Letters*, 160(2):105 – 112, 1989.
- [100] B. L. J. Poad, V. Dryza, J. Klos, A. A. Buchachenko, and E. J. Bieske. Rotationally resolved infrared spectrum of the  $Na^+D_2$  complex: An experimental and theoretical study. *The Journal of Chemical Physics*, 134(21):–, 2011.

- [101] C. M. Western. PGOPHER - a program for simulating rotational structure. Software, University of Bristol, School of Chemistry, <http://pgopher.chm.bris.ac.uk>, 2010.
- [102] Asbjorn M. Burow, Torsten Wende, Marek Sierka, Radoslaw Wlodarczyk, Joachim Sauer, Pieterjan Claes, Ling Jiang, Gerard Meijer, Peter Lievens, and Knut R. Asmis. Structures and vibrational spectroscopy of partially reduced gas-phase cerium oxide clusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13:19393–19400, 2011.
- [103] M. C. McCarthy, G. W. Fuchs, J. Kucera, G. Winnewisser, and P. Thaddeus. Rotational spectra of  $C_4N$ ,  $C_6N$ , and the isotopic species of  $C_3N$ . *The Journal of Chemical Physics*, 118(8):3549–3557, 2003.
- [104] G. Pascoli and H. Lavendy. Are  $C_nN^-$  clusters really bent? *Chemical Physics Letters*, 312(2-4):333 – 340, 1999.
- [105] Muneerah M. Al Mogren, Adel A. El-Azhary, Wad Z. Alkiali, and Majdi Hochlaf. A G3 study of the structure of carbon-nitrogen nanoclusters. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(46):12258–12268, 2010.
- [106] Chang-Guo Zhan and Suchiro Iwata. Ab initio studies on the structures, vertical electron detachment energies, and fragmentation energies of  $C_nN^-$  clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 104(22):9058–9064, 1996.
- [107] Amy Y. Liu and Marvin L. Cohen. Prediction of new low compressibility solids. *Science*, 245(4920):841–842, 1989.
- [108] Chunming Niu, Yuan Z. Lu, and Charles M. Lieber. Experimental realization of the covalent solid carbon nitride. *Science*, 261:334, 1993.
- [109] Joseph J. BelBruno. Ab initio calculations of the structures and energies of gas phase isomeric  $C_3N_4$  molecules. *Chemical Physics Letters*, 270(1-2):99 – 102, 1997.
- [110] Ilya A. Shkrob, Timothy W. Marin, and James F. Wishart. Ionic liquids based on polynitrile anions: Hydrophobicity, low proton affinity, and high radiolytic resistance combined. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117(23):7084–7094, 2013.
- [111] Mingdan Chen, Jianwen Liu, Li Dang, Qianer Zhang, and C. T. Au. A density functional study on nitrogen-doped carbon clusters  $C_nN_3^-$  ( $n=1-8$ ). *The Journal of Chemical Physics*, 121(23):11661–11667, 2004.
- [112] Stephen J. Blanksby, Suresh Dua, and John H. Bowie. Generation of two isomers of  $c_5h$  from the corresponding anions. a theoretically motivated mass spectrometric study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103(26):5161–5170, 1999.
- [113] David E. Woon. A correlated ab initio study of linear carbon-chain radicals  $C_nH$  ( $n = 2-7$ ). *Chemical Physics Letters*, 244(1-2):45 – 52, 1995.

- [114] Travis R. Taylor, Cangshan Xu, and Daniel M. Neumark. Photoelectron spectra of the  $C_{2n}H^-$  ( $n=1-4$ ) and  $C_{2n}D^-$  ( $n=1-3$ ) anions. *The Journal of Chemical Physics*, 108(24):10018–10026, 1998.
- [115] T. Pino, M. Tulej, F. Güthe, M. Pachkov, and J. P. Maier. Photodetachment spectroscopy of the  $C_{2n}H^-$  ( $n=2-4$ ) anions in the vicinity of their electron detachment threshold. *The Journal of Chemical Physics*, 116(14):6126–6131, 2002.
- [116] T. Best, R. Otto, S. Trippel, P. Hlavenka, A. Von Zastrow, S. Eisenbach, S. Jézouin, R. Wester, E. Vigren, M. Hamberg, and W.D. Geppert. Absolute photodetachment cross-section measurements for hydrocarbon chain anions. *Astrophysical Journal*, 742(2), 2011. cited By (since 1996)5.
- [117] M. Tulej, M. Schnaiter, M. V. Pachkov, D. A. Kirkwood, J. P. Maier, and G. Fischer. Electronic spectra of the carbon chain anions  $C_{2n-1}H^-$  ( $n = 5-8$ ) in the gas phase. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103(48):9712–9716, 1999.
- [118] S.M.a Sheehan, B.F.a c Parsons, T.A.a Yen, M.R.a d Furlanetto, and D.M.a b Neumark. Anion photoelectron spectroscopy of  $C_5H^-$ . *Journal of Chemical Physics*, 128(17), 2008. cited By (since 1996)4.
- [119] E.a Garand, T.I.a Yacovitch, J.a Zhou, S.M.a Sheehan, and D.M.a b Neumark. Slow photoelectron velocity-map imaging of the  $C_nH^-$  ( $n = 5-9$ ) anions. *Chemical Science*, 1(2):192–201, 2010. cited By (since 1996)8.
- [120] P.J. Brannon, C.H. Church, and C.W. Peters. Electric field induced spectra of molecular hydrogen, deuterium and deuterium hydride. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 27(1-4):44 – 54, 1968.
- [121] Ben M. Elliott, Rachael A. Relph, Joseph R. Roscioli, Joseph C. Bopp, George H. Gardenier, Timothy L. Guasco, and Mark A. Johnson. Isolating the spectra of cluster ion isomers using ar-mediated ir-ir double resonance within the vibrational manifolds: Application to  $NO_2^- * H_2O$ . *The Journal of Chemical Physics*, 129(9):–, 2008.

# Anhang

## Kurzfassung

Das Bedürfnis, die mikroskopischen Systeme im Übergangsbereich zwischen Molekülen und Festkörpern aufgrund ihrer vermuteten Nützlichkeitswerte der allgemeinen Anwendung in Forschung und Industrie zugänglich zu machen, motivierte innerhalb der letzten Jahrzehnte die Entwicklung effizienter Technologien und aussagekräftiger Methoden, die das Studium an massenselektierten Clustern in der Gasphase ermöglichten. Die neuen Handlungsoptionen, Drücke und Temperaturen im Aufenthaltsbereich der studierten Ionen über weite Bereiche definieren zu können, und so z.B. Umweltbedingungen des interstellaren Mediums zu simulieren, gestattete es Systeme von potentiell astrophysikalischer Relevanz zum Messgegenstand zu machen. Reine und dotierte Kohlenstoffclusteranionen gehören zu den ersten elektrisch geladenen Systemen, die im Weltall identifiziert wurden und sind seit ihrer Entdeckung Bestandteil von Modellen zur Chemie von interstellaren Gaswolken und Planetenatmosphären.

In dieser Arbeit wurden anionische Cluster durch einen reaktiven Sputterprozess mit einer Magnetron-Sputterquelle erzeugt, massenselektiert und in einer Ionenfalle durch verschiedene Wechselwirkungsprozesse analysiert. Das Einbringen von Stickstoff in den Sputterprozess führte zur Bildung eines weiten Spektrums an Partikeln. Es wurden Systeme der Form  $C_xN^-$  und  $C_xN_3^-$  ( $x \in \mathbb{N}$ ) als Messgegenstand ausgewählt. In einem ersten Schritt wurden die Fragmente dieser Ionen nach der Kollision mit Argonatomen in der Ionenfalle analysiert und erste Rückschlüsse auf Ähnlichkeiten zwischen den Systemen gezogen. Um genauere Aussagen treffen zu können, musste eine struktursensitive Methode angewendet werden. Da die Infrarotspektroskopie als Mittel zur Strukturaufklärung allgemein anerkannt ist, die Teilchendichte in der Ionenfalle jedoch für direkte Absorptionsmessungen zu gering ist, wurden Infrarot-Photodissoziationsexperimente (IR-PD) mit schwach gebundenen Komplexen  $C_xN_y^- * (X)_m$  (mit  $x,y,m \in \mathbb{N}$ ,  $X = D_2, H_2$ ) durchgeführt, um indirekt die IR-Signatur der Cluster zu ermitteln. Um die detektierten Resonanzen besser interpretieren und einer Struktur zuordnen zu können, wurden quantenchemische Rechnungen, meist mit dem DFT-Funktional B3LYP, durchgeführt.

In einem weiteren Experiment wurde Wasserstoff als reaktives Gas in der Kathodenzerstäubung eingesetzt. Aus den vielen entstehenden Ionen wurden die monohydrierten Cluster des Typs  $C_xH^-$  als Untersuchungsgegenstand ausgewählt. Da einige der gemessenen Resonanzen den Ergebnissen der harmonischen Frequenzberechnung nicht zugeordnet werden konnten, wurden für einige Cluster die Experimente mit Deuterium als Sputtergas wiederholt um aus den erwarteten Frequenzverschiebungen neue Rückschlüsse ziehen zu können.

Einige der hier studierten Systeme waren bereits zuvor Bestandteile theoretischer und experimenteller Untersuchungen. Diese führten teilweise zu Kontroversen über die Identität der elektronischen Grundzustände und assoziierter Geometrien. Zu den Ergebnissen dieser Arbeit gehören belastbare Daten zur Klärung einiger dieser diskutierten Fragen.

Die Resultate, die in dieser Arbeit präsentiert werden, entstanden im Rahmen einer wissenschaftlichen Kooperation zwischen der Arbeitsgruppe von Prof. Wöste am Fachbereich Physik der FU-Berlin und der Arbeitsgruppe von Prof. Knut R. Asmis am Fritz-Haber-Institut in Berlin-Dahlem.

## Abstract

The growing interest of science and industry in the extraordinary features of microscopic systems in the intermediate between molecules and bulk lead recently to the development of efficient technologies and meaningful methods enabled the investigation of mass selected clusters in the gas phase. Furthermore, the ability to control ambient pressure and temperature of the trapped ions made it possible to simulate conditions of interstellar medium and allowed to investigate systems of potential astrophysical relevance under realistic conditions. Pure and doped carbon clusters are among the first ionic species found in space. Since their discovery they are part of simulations modelling the chemistry in interstellar gas clouds or planet atmospheres. Within the last years, some  $C_xN_y$ -clusters attained the attention of the material science community.

In this work, anionic clusters created via a reactive sputtering process with a magnetron sputter source are analyzed after mass selection by using several interaction processes within the ion trap. The inlet of nitrogen into the sputtering region leads to the formation of a wide spectrum of particles. Among those, the systems  $C_xN^-$  and  $C_xN_3^-$  ( $x \in \mathbb{N}$ ) were chosen for further investigation. As a first step the ions undergo collision-induced dissociation with argon atoms. The fragment patterns allowed to draw conclusions considering similarities between cluster structures. For more precise statements, a structure sensitive method was needed. IR-spectroscopy is a widely used and accepted tool for molecular structure determination. Here the density of particles in the ion trap is not sufficient for direct absorption measurements. Therefore infrared photo-dissociation experiments (IR-PD) of weakly bound complexes  $C_xN_y^- * (X)_m$  (mit  $x,y,m \in \mathbb{N}$ , X - tagging) of an ion and a tagging system were performed to determine the vibrational characteristics of the cluster a non direct way. In order to interpret the detected resonances and to assign these bands to a specific isomer, quantum chemical calculations were made (usually at B3LYP/avtz level of theory).

In another experiment, hydrogen was used as sputtering agent. The monohydrated clusters of the type  $C_xH^-$  were chosen among the various appearing peaks in the mass spectrum. Some measured bands could not be assigned to calculated harmonic frequencies. To support the interpretations of the unexpected bands in the C–H-stretching region the ir-pd-experiments have been repeated with deuterium instead of hydrogen as sputtering agent. The frequency shifts due to deuteration enabled to distinguish between the fundamental vibration from anharmonic effects.

Some of the systems studied here have been under theoretical and experimental investigation earlier. These publications lead to controversies concerning the true identity of the electronic ground states and associated geometries. Substantial contributions in the clarification of these issues are part of this thesis.

The results reported in this thesis were obtained in the framework of a scientific cooperation between the work group of Prof. Ludger Wöste at the physics department of the Free University Berlin and Prof. Knut R. Asmis at the Fritz-Haber-Institut in Berlin-Dahlem.

## Publikationen

- Stanca-Kaposta, E., Schwaneberg, F., Fagiani, M. R., Wende, T., Hagemann, F., Wünschmann, A., Wöste, L., Asmis, K.R.; *Infrared Photodissociation Spectroscopy of  $C_{2n+1}N^-$  Anions with  $n = 1 - 5$* ; Zeitschrift für physikalische Chemie, 228(4-5), 351-367, 2014
- Schwaneberg, F., Stanca-Kaposta, E., Fagiani, M. R., Hagemann, F., A., Wöste, L., Asmis, K.R.; *Infrared Photodissociation Spectroscopy of  $C_{2n}N^-$  Anions with  $n = 2 - 4$* ; (in preparation)
- Schwaneberg, F., Stanca-Kaposta, E., Fagiani, M. R., Lalanne, M., Wöste, L., Asmis, K.R.; *Infrared Photodissociation Spectroscopy of branched  $C_nN_3^-$  Anions with  $n = 2, 4, 6, 7 - 10$* , (in preparation)
- Schwaneberg, F., Stanca-Kaposta, E., Fagiani, M. R., Lalanne, M., Song, X., Wöste, L., Asmis, K.R.; *Infrared Photodissociation Spectroscopy of  $C_nH^*(D2)_m$  ( $n = 6 - 10$ ) and  $C_nD^-(H_2)_m$   $n = 7, 9$  complexes with  $m = 1 - 3$* , (in preparation)

## Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten



## Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle allen Menschen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Gern beginne ich meine Aufzählung unterstützender Personen mit Prof. Ludger Wöste, der mir die Möglichkeit gab, diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen. Mit gelebter Freude an der Physik und Enthusiasmus in der Forschung gelang es ihm immer wieder zu motivieren, wo alte Wege verlassen werden mussten und ein langer Atem gebraucht wurde. Für die gute Arbeitsatmosphäre, viele Ideen und das Vertrauen bedanke ich mich herzlich. Das Engagement meiner direkten Betreuerin, Dr. Eva-Cristina Stanca-Kaposta ist nicht in wenigen Worten zu beschreiben. Für die viele Kraft und viel geopfert Freizeith für das Labor, Gespräche und Korrekturen gilt dir mein Dank. Weiterhin freute es mich die Gelegenheit zu bekommen, mit Prof. John P. Maier hilfreiche Gespräche über astrophysikalisch relevante Moleküle führen zu können.

Mein besonderer Dank gilt natürlich Prof. Knut R. Asmis für die Möglichkeit, an seiner Apparatur am FHI in Berlin-Dahlem die IR-PD-Experimente durchführen zu können. Durch seinen Mitarbeiter, Torsten Wende, erhielt ich eine Einführung in den Umgang mit der Apparatur. Matias Fagiani danke ich für sein ungewöhnliches Ausmaß an Geduld und die immer sehr schnelle Problemlösung an Laser und Maschine sowie seine Bereitschaft zu diversen Nachtschichten. Ich danke Nadja Heine für ihre Hilfe bei der Laserjustage, Tim Esser für die schnelle und zuverlässige Behebung sämtlicher Computerprobleme und Xiaowei Song für ihre Unterstützung in Wort und Tat. Es sei auch an das Kickerteam der Abteilung Molekülphysik des FHI gedacht, die für den erquickenden kleinen Ausgleich bei langen Messkampagnen sorgten.

Ich danke Franz Hagemann für eine produktive und freundschaftliche Zusammenarbeit an Triple-Quad und Sputterquelle, Annett Wünschmann für ihre Unterstützung bei den CID-Messungen, Georg Achazi für seine klare Art und Weise, Dinge auf den Punkt zu bringen und Mathieu Lalanne für die zuverlässige Vertreibung der Ordnung und Alltagseintönigkeit sowie die Hinterfragung aller Dinge. Dank auch an Alexander Patas und Virginia Frey für die freundliche Büroatmosphäre sowie Dr. Albrecht Lindinger für unterstützende Hinweise und aufbauende Worte. Unbedingt ist Brigitte Odeh zu nennen, für ihre immer freundliche Hilfe bei allen formalen Angelegenheiten und ihren Einsatz für ein harmonisches Gruppenleben. Ich danke auch den anderen Mitgliedern der AG-Wöste, die mich in verschiedenster Weise begleitet haben: Monika Pawłowska, Oliver Gause, Jörg Wichmann, Kamil Stelmaszczyk, Nona Rahmat und Torsten Siebert. Für die drei Jahre andauernde ideelle und finanzielle Unterstützung danke ich dem Evangelischen Studienwerk Villigst.

Abschließend danke ich meinen Eltern, die mich immer unterstützt haben und meiner Familie, der ich diese Arbeit widme. Ihr musstet in den letzten Monaten oft viel auf mich verzichten und wart mir doch immer die größte Motivation. Ich danke dir, geliebte Bekki, für deine Liebe und dass du meine mangelhafte Unterstützung in den letzten Wochen ausgehalten hast. Ich danke dir, Noemi, für dein Lachen.

SDG

# Abbildungsverzeichnis

1	Nukleobasen auf Meteoriten . . . . .	1
2	Foto des Saturnmondes Titan . . . . .	2
3	Quellen-Massenspektrum . . . . .	3
1.1	Vergleich zwischen einem harmonischen und dem Morse-Potential . . . . .	9
1.2	Schema zur Fermiresonanz . . . . .	12
1.3	Beispiel eines IR-PD-Spektrums von $C_7N^-(D_2)_m$ . . . . .	15
1.4	Eine d-Funktion polarisiert eine p-Funktion. . . . .	18
1.5	Schritte der Geometrieoptimierung . . . . .	19
2.1	schematische Darstellung der Kathodenzerstäubung . . . . .	22
2.2	Zerstäubungs- und Depositionsraten beim reaktiven Sputtern . . . . .	23
2.3	Simulation zum reaktiven Sputtern . . . . .	26
2.4	Skizze der Magnetron-Sputterquelle . . . . .	27
2.5	Massenspektrum, dominiert von Kohlenstoffclustern . . . . .	28
2.6	Funktionsweise eines Tandem-Massenspektrometers . . . . .	29
2.7	Schemazeichnung des Triple-Quad-Massenspektrometers . . . . .	29
2.8	Foto des Dekapols, einsetzbar als Phasenraumkompressor . . . . .	30
2.9	Potentialscan an der Eingangslinse der Ionenfalle . . . . .	32
2.10	Tandem-Massenspektrometer . . . . .	33
2.11	TOF-Massenspektren des Ions $C_8H^-$ und Komplexen mit $D_2$ . . . . .	35
2.12	Laser-Setups für das Double-OPO-System . . . . .	36
2.13	IR-Transmission der IR-Fenster . . . . .	37
2.14	Die Abbildung veranschaulicht die Abhängigkeit der Laserpulsenergie von der Wellenlänge sowohl für den Single-OPO(schwarze Linie) als auch für den Double-OPO mit Erweiterungskristall (blaue Linie). . . . .	38
3.1	Massenspektrum nach reaktivem Sputtern . . . . .	40
3.2	Matrix der Molekülmassen $C_xN_y^-$ . . . . .	41
3.3	CID-Spektren mononitrierter C-Cluster . . . . .	42
3.4	CID-Spektren dreifach nitrierter C-Cluster . . . . .	44
3.5	Massenspektrum hydrierter Kohlenstoffcluster . . . . .	46
3.6	Matrix hydrierter Kohlenstoffcluster . . . . .	47

4.1	Darstellung der Biegeschwingungen von $C_3N^-$ : a) zweifach entartete trans-Biegeschwingung ( $208\text{ cm}^{-1}$ ) b) zweifach entartete cis-Biegeschwingung ( $538\text{ cm}^{-1}$ ) . . . . .	51
4.2	IRPD-Spektrum von $C_3N^- \cdot (D_2)_m$ und berechnete IR-Spektren . . . . .	51
4.3	simuliertes Rotationsprofil und IR-PD-Spektren in Abhängigkeit der Anzahl der $D_2$ . . . . .	57
4.4	IRPD-Spektrum von $C_4N^- \cdot (D_2)_m$ und berechnete IR-Spektren . . . . .	58
4.5	IR-PD Spektrum von $C_5N^- \cdot (D_2)_m$ und berechneten IR-Strichspektren . . . . .	61
4.6	IR-PD-Spektrum von $C_6N^- \cdot (D_2)_m$ . . . . .	64
4.7	IRPD-Spektrum von $C_6N^- \cdot (D_2)_m$ in der $D_2$ -Region . . . . .	66
4.8	IRPD-Spektrum von $C_7N^- \cdot (D_2)_m$ . . . . .	69
4.9	IRPD-Spektrum von $C_8N^- \cdot D_2$ . . . . .	73
4.10	IR-PD-Spektrum von $C_9N^- \cdot (\cdot (D_2))_m$ . . . . .	75
4.11	Leistungsabhängigkeit des IR-PD-Spektrums von $C_9N^- \cdot (D_2)_m$ . . . . .	78
4.12	IRPD-Spektrum von $C_{11}N^- \cdot (D_2)_m$ . . . . .	80
5.1	IRPD-Spektrum des Ions der Masse 66 u und berechnete IR-Frequenzen . . . . .	88
5.2	IRPD-Spektrum von $C_4N_3^- \cdot (D_2)_m$ und berechnete IR-Frequenzen . . . . .	91
5.3	IRPD-Spektrum von $C_6N_3^- \cdot (D_2)_m$ und berechnete IR-Frequenzen . . . . .	94
5.4	IRPD-Spektrum von $C_7N_3^- \cdot (D_2)_m$ und berechnete IR-Frequenzen . . . . .	97
5.5	IRPD-Spektrum von $C_8N_3^- \cdot (D_2)_m$ und berechnete IR-Frequenzen . . . . .	99
5.6	IR-PD-Spektrum von $C_9N_3^- \cdot (D_2)_m$ und berechnete IR-Spektren . . . . .	104
5.7	IRPD-Spektrum von $C_{10}N_3^- \cdot (D_2)_m$ und berechnete IR-Spektren . . . . .	106
5.8	Überblick über die Strukturen der $C_xN_3^-$ . . . . .	110
6.1	IR-PD-Spektrum von $C_5H^- \cdot (D_2)_m / {}^{13}C_1 {}^{12}C_4^- \cdot (D_2)_m$ . . . . .	113
6.2	IR-PD-Spektrum von $C_6H^- \cdot (D_2)_m$ . . . . .	116
6.3	IR-PD-Spektrum von $C_7H^- \cdot (D_2)_m$ . . . . .	118
6.4	IR-PD-Spektrum von $C_7D^- \cdot (H_2)_m$ . . . . .	121
6.5	IR-PD-Spektrum von $C_8H^- \cdot (D_2)_m$ . . . . .	123
6.6	IR-PD-Spektrum von $C_9H^- \cdot (D_2)_m$ . . . . .	125
6.7	IR-PD-Spektrum von $C_9D^- \cdot (H_2)_m$ . . . . .	128
6.8	[IR-PD-Spektrum von $C_{10}H^- \cdot (D_2)_m$ . . . . .	130
6.9	IR-PD-Spektrum von $C_{11}H^- \cdot (D_2)_m$ . . . . .	132
6.10	IR-PD-Spektrum von $C_{11}D^- \cdot (D_2)_m$ . . . . .	135