

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen
Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Aik Loong Ong
aus
Klang
Malaysia

Tag der mündl. Prüfung: 12.2.02

Spektroskopie an matrixisolierten Kohlenstoffmolekülen

Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Krätschmer
Prof. Dr. Ulrich Platt

Spektroskopie an matrixisolierten Kohlenstoffmolekülen

Zum ersten Mal wurde die laserinduzierte Fluoreszenz des LeBlanc-Systems ($D^1\Sigma_u^+ \rightarrow B'^1\Sigma_g^+$) des Moleküls C_2 in einer festen Neon-Matrix beobachtet und gleichzeitig die Vibrationskonstanten ω_e und Anharmonizitäten $\omega_e x_e$ für die Zustände B' und A aus den gemessenen Spektren abgeleitet. Eine intensive UV-Absorption, die in Neon-Matrizen bei 235 nm auftritt, konnte durch laserinduzierte Photozerlegung des Absorbers als die des linearen C_6 Moleküls identifiziert, und damit eine bereits vermutete Zuordnung bestätigt werden. Unter erweiterten experimentellen Bedingungen könnte eine solche Photozerlegung auch zur spektroskopischen Identifizierung anderer C_n -Moleküle verwendet werden. Ebenso wurde die Chemilumineszenz während der chemischen Reaktion zur Produktion des C_2 -Moleküls, $C + C + M \rightarrow C_2^* + M \rightarrow C_2 + h\nu + M$ in der Argon-Matrix beobachtet (wobei M ein Stoßpartner ist). Die Geschwindigkeit dieser chemischen Reaktion stellt ein Maß für die Beweglichkeit des atomaren Kohlenstoffes in der Matrix dar. Ein Teil der Energie des Phasenübergangs $sp \rightarrow sp^2$, d.h. der Transformation der Kohlenstoffkettenmolekülen zu polykristallinem Graphit wurde in Form einer Schwarzkörper-Strahlung (entsprechen einer Temperatur von ca. 2500 K) in Argon-Matrizen gemessen. Diese Arbeit ermöglicht weitere Einsichten in die chemischen Reaktion zwischen Kohlenstoffatomen und trägt zum Verständnis des Phasenübergangs der linearen Kohlenstoffmoleküle in graphitische Strukturen bei.

Spectroscopy of matrix isolated carbon molecules

The laser induced fluorescence of the LeBlanc system ($D^1\Sigma_u^+ \rightarrow B'^1\Sigma_g^+$) of C_2 could be studied for the first time in a matrix of solid neon. The vibrational constants ω_e and anharmonicity $\omega_e x_e$ of the B' and A states were derived from the measured spectra. By laser induced photo fragmentation, an intense UV absorption which occurs at 235 nm in neon matrices could be identified as originating from linear C_6 , confirming an existing tentative assignment. Extending the conditions of photo fragmentation may help to identify also other C_n species by spectroscopy. The chemiluminescence going along with the production of C_2 from atomic carbon was studied in matrices for the first time. The reaction is given by $C + C + M \rightarrow C_2^* + M \rightarrow C_2 + h\nu + M$, where M is a third body collision partner. The speed of this reaction depends on the mobility of the atomic carbon in the matrix. Part of the energy of the $sp \rightarrow sp^2$ phase transition which takes place in the transformation of carbon chain molecules into polycrystalline graphite could be detected as black body radiation (radiating at about 2500 K temperature) in argon matrices. This work provides further basic insights into the chemical reactions between carbon atoms and contributes to the understanding of phase transitions within the carbon system.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Matrixisolations-Spektroskopie	2
1.2	Kohlenstoffmoleküle in der Matrix	2
2	Zielsetzung und Gliederung der Arbeit	4
3	Theoretische Beschreibung	7
3.1	Schrödinger Gleichung	7
3.1.1	Hartree-Fock-Methode	7
3.1.2	Konfigurationswechselwirkungsmethode	8
3.1.3	Basissätze	9
3.1.4	Lineare Kombination der Atomorbitale	11
3.1.5	Andere Methode	11
3.1.5.1	Semiempirische-Methode	12
3.1.5.2	Dichte-Funktional-Methode	12
3.1.6	Die Programme	12
3.2	Elektronische Übergänge	12
3.3	Lasieranregung	13
3.3.1	Elektronische Übergänge	14
3.4	Bindungsarten	15
3.4.1	sp-Hybridisierung $-C\equiv C-$, $=C=C=$	15
3.4.2	sp ² -Hybridisierung $>C=C<$	16
3.4.3	sp ³ -Hybridisierung $\triangleright C-C\triangleleft$	16
3.5	Phasenübergang der Kohlenstoffmoleküle	16
3.5.1	Carbine	17
3.6	Diffusion-Mechanismus in der Matrix	18
4	Experimentaufbau	20
4.1	Kohlenstoffverdampfer	21
4.2	Quadrupol-Massenspektrometer	21
4.3	Matrixisolationskammer	22
4.4	Zwei spektroskopische Meßsysteme	24
4.4.1	Fouriertransform-Spektrometer	24

4.4.1.1	Gitterspektrometer mit Diodenzeilendetektor	25
4.4.2	Lasersystem	26
4.5	Präparation der Edelgasmatrix	27
5	LIF der Systeme $D^1\Sigma_u^+ \rightarrow B'^1\Sigma_g^+$ und $C^1\Pi_g \rightarrow A^1\Pi_u$ des C_2	28
5.1	Einführung	28
5.2	Das Experiment	29
5.3	Ergebnisse	30
5.3.1	LIF-Spektren der Bandsysteme $D^1\Sigma_u^+ \rightarrow B'^1\Sigma_g^+$	30
5.3.2	Fluoreszenz-Anregungsspektren	34
5.4	Diskussion	35
5.4.1	Elektronische Konfiguration des Moleküls C_2	35
5.4.2	Vergleich zwischen den Anregungskurven der Übergänge $D \rightarrow B'$ und $C \rightarrow A$	37
5.4.3	Feinstruktur im System $D \rightarrow B'$	38
5.5	Zusammenfassung	40
6	Zerlegung des linearen C_6-Moleküls	41
6.1	Einführung	41
6.2	Das Experiment	42
6.3	Ergebnisse	42
6.4	Diskussion	44
6.5	Ausblick	46
7	Chemilumineszenz	47
7.1	Einführung	47
7.2	Das Experiment	48
7.3	Ergebnisse	49
7.3.1	Verschiedene Spektralbereiche	50
7.3.2	Die Zeitentwicklung der Chemilumineszenz des Moleküls C_2	54
7.4	Diskussion	56
7.4.1	Die Produktion des C_2 -Moleküls	56
7.4.2	Andere Emissionen zweiatomiger Moleküle	61
7.5	Zusammenfassung	62
8	$sp \rightarrow sp^2$-Phasenübergang im Kohlenstoffsystem	63
8.1	Einführung	63
8.2	Das Experiment	64
8.3	Die Ergebnisse	65
8.3.1	Zeitentwicklung des Lichtblitzes	65
8.3.2	Temperatur des Lichtblitzes	68
8.3.3	Temperatur des Verdampfungsprozesses	69
8.3.4	Der polykristalline Graphit nach dem Abtauen der Ar-Matrix	70

8.3.5	Abschätzung der Blitz-Energie und thermodynamische Überlegungen	71
8.4	Diskussion	72
8.5	Zusammenfassung	74
9	Zusammenfassung der Arbeit	75

Kapitel 1

Einleitung

Kohlenstoff ist nach Wasserstoff (H), Helium (He), und Sauerstoff (O) eines der häufigsten Elemente in unserer Milchstraße. Er gilt als das wichtigste Element für das terrestrische Leben.

Seit vielen Jahren werden reine Kohlenstoffmoleküle mit großem Interesse studiert, weil sie mit sich selbst zu vielen unterschiedlichen Bindungsformen bzw. Clustern reagieren können. Sie kommen z.B. als lineare, trigonale und tetraedrische Bindungen vor [1].

Die Existenz der Kohlenstoffmoleküle im Weltall ist seit mehr als einem Jahrhundert bekannt und wurde in Bezug auf die Chemie der Kohlenstoffsterne [2],[3], Kometen [4] und interstellaren Wolken [5] sehr intensiv erforscht. Besonders die linearen Kohlenstoffkettenmoleküle wurden vor kurzem als eine der möglichen Quellen für die diffusen interstellaren Banden (DIB) vorgeschlagen [6].

Ebenso existieren Kohlenstoffcluster auch in der Kohlenwasserstoffflamme und in Ruß-Systemen. Die Verbrennungsprozesse von Kohlenwasserstoffen laufen über sehr viele Teilschritte ab und sind insofern noch komplexer als die Fullerenentstehung, da noch mehr verschiedene Spezies beteiligt sein können (C-, H-, O-, N-haltige Moleküle) [7]. Einige dieser Schritte führen über reine Kohlenstoffmoleküle zu weiteren Produkten, wie z.B. Ruß, der im wesentlichen aus planaren graphitischen Schichten und PAHs besteht. Das Wissen über diesen Umwandlungsprozeß, in dem die sp^2 -Hybridisierung der Kohlenstoffmoleküle vorkommt, ist immer noch beschränkt.

Die Existenz der kleinen Kohlenstoffmoleküle C_n ($2 \leq n < 20$) in der Form von linearen Ketten und monozyklischen Ringen ist bekannt. Anders als Diamant, Graphit und Fullerene sind sie schwierig zu untersuchen, weil sie alle äußerst reaktiv sind. Das Wissen über die Schwingungsübergänge im Bereich der Infrarot- und Raman-Moden, sowie die elektronischen Übergänge in dem UV-sichtbaren (Uv-vis) Spektralbereich dieser Spezies ist jedoch leider noch sehr beschränkt [8], [9]. So wurde z.B. der angeregte elektronische Zustand B' des Moleküls C_2 erst neulich entdeckt [10].

Auch könnten lineare Kohlenstoffketten eine der Vorstufen für Fullerene oder andere geschlossene Käfigstrukturen, wie z.B. Kohlenstoffnanoröhrchen (*nanotubes*) sein. Die Untersuchung dieser Spezies ist notwendig für das Verständnis ihrer komplizierten chemischen und physikalischen Vielfalt.

Aufgrund dieser Vielfältigkeit und der Wichtigkeit von Kohlenstoffmolekülen in den oben vorgestellten Forschungsbereichen werden diese in der vorliegenden Arbeit intensiv spektroskopisch untersucht. Das gilt in besonderem Maße für die Spezies C_2 .

1.1 Matrixisolutions-Spektroskopie

Die Matrixisolationstechnik mit festen Argon als kryogene Matrix wurde ursprünglich von Pimentel [11] und seinen Mitarbeitern [12] in den 50er Jahren entwickelt. Besonders nützlich war diese Technik für die Untersuchung freier Radikale und kurzlebiger Spezies [13]. Diese werden in der Matrix isoliert und stabilisiert. Da die Matrix auch bei tiefen Temperaturen durchsichtig ist, ist sie für die optische Spektroskopie geeignet. Die Wechselwirkung der eingeschlossenen Atome und Moleküle mit den Matrixatomen führt zu einer *uneinheitlichen* Verschiebung der Spektralübergänge (Matrix shift) gegenüber der Gasphase. Diese Matrixverschiebung nimmt bei den Edelgasmatrizen von Xenon über Krypton und Argon zu Neon hin ab. Aufgrund der unterschiedlichen Platzbelegung in den Gittern der Matrix kommt es zu unterschiedlichen Wechselwirkungen mit den Matrixatomen. Dies verursacht eine Aufspaltung der Spektrallinien (Site-Effekt).

Die Meßdaten aus der Matrix-Methode können als ein Anhaltspunkt für detaillierte Untersuchungen in der Gasphase dienen, wenn die Spektrallinien in der Gasphase noch nicht bekannt oder nicht eindeutig zugeordnet sind. Die Beobachtung der Absorption in der Matrix kann für die Spektralzuordnung sehr nützlich sein, da die Beiträge der Heißen-Banden¹ wegen den tiefen Temperaturen ausgeschaltet werden. Im Allgemeinen kommt die molekulare Absorption bei diesen Temperaturen aus dem Grundzustand des Moleküls. Außerdem haben die Moleküle in der Matrix keine Rotation.

Bei einer Temperatur von 6 K kristallisieren die Edelgasatome in einer dichtesten Kugelpackung, so daß die Anzahl der nächsten Nachbaratome durch die van-der-Waal-Wechselwirkung maximal wird. Die Edelgase kristallisieren im Allgemeinen in einer flächenzentrierten (*fcc*) Struktur. Mit einer kleinen Menge von Unreinheiten kann auch eine hexagonale (*hcp*) Struktur kristallisieren [14]. Die Edelgasmatrix ist hier in *fcc*-Struktur kristallisiert, da der Kohlenstoff und die Edelgase ein Verhältnis von etwa 1:1000 haben.

1.2 Kohlenstoffmoleküle in der Matrix

Seit den 1960er Jahren wurden matrixisolierte Kohlenstoffmoleküle spektroskopisch untersucht [15],[16],[17],[18]. Damals wurden hauptsächlich C_2 und C_3 im ultravioletten und visuellen Spektralbereich spektroskopisch studiert. Seitdem wurden die Forschungen in den IR-Bereich und an größere Kohlenstoffmoleküle ausgedehnt.

¹Vom englischen Hot bands; Der Übergang erfolgt von einem (vibratorisch) angeregte Zustand aus.

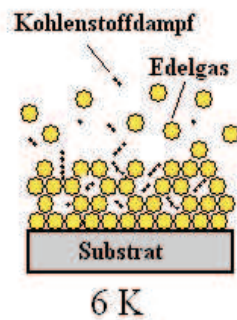


Abbildung 1.1: Der Kohlenstoffdampf kondensiert zusammen mit einem Überschuss an Edelgas auf einer kalten Fläche. Dadurch werden die Kohlenstoffmoleküle voneinander isoliert. Die Erwärmung der Matrix ermöglicht die Diffusion der Atome und später auch die der Moleküle. Gleichzeitig können auch die Chemilumineszenz und ein Phasenübergang ($sp \rightarrow sp^2$) beobachtet werden.

Kapitel 2

Zielsetzung und Gliederung der Arbeit

In diesem Abschnitt werden die Schwerpunkte und die Gliederung dieser Arbeit dargestellt. Bei der theoretischen Beschreibung wird die Hartree-Fock-Methode kurz erläutert, die auch als *ab initio*¹ Methode bekannt ist. Sie wird als Grundlage für die moderne Quantenchemische-Rechnung verwendet. Leider ist sie für eine exakte molekulare Rechnung nicht ausreichend. Um genaue Ergebnisse zu erzielen, werden im Allgemeinen die CI-Methode und die Methode der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) verwendet. Trotz der komplizierten Rechnung stimmen die gemessenen IR-Spektrallinien (Schwingungsübergänge) der C_n Moleküle in der Position nicht mit der berechneten überein. In dem UV-vis-Bereich können die berechneten Spektrallinien (elektronische Übergänge) nur schlecht mit den experimentellen Daten verglichen werden, da die Rechnung ungenau ist. Dies gilt insbesondere für die Spektrallinien, die aus dem angeregten elektronischen Zustand hervorgehen. Zum Beispiel können die angeregten elektronischen Zustand des Moleküls C_3 nicht vorhergesagt werden.

Danach wird der Experimentaufbau ausführlich dargestellt. Der Aufbau besteht aus einem Kohlenstoffverdampfer, einem Massenspektrometer, einem Kryostat, einer Laserlichtquelle, einem Pulsgenerator, einem OMA-Spektrometer, einem FTIR-Spektrometer, sowie aus einem System der optischen Strahlführung. Sowohl die Auflösungen als auch Empfindlichkeiten des Spektrometers werden angesprochen.

Die experimentellen Ergebnisse werden in vier Teilen getrennt dargestellt. Sie wurden alle mit dem gleichem Experimentaufbau aber mit unterschiedlicher Anordnung untersucht und gemessen.

Teil 1

Im ersten Teil wird die Beobachtung der laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) des Moleküls C_2 besprochen: Das Molekül C_2 ist seit langem bekannt und wurde in der

¹Bedeutet soviel wie 'von Anfang an'. Gemeint sind quantenchemische Programme zur Lösung der Schrödinger-Gleichung, in der keine experimentellen Daten sondern nur fundamentale physikalische Konstanten verwendet werden.

optischen Spektroskopie ausführlich untersucht. In diesem Abschnitt wird von der erstmaligen Beobachtung der Progressionen der Übergänge ($D \rightarrow B'$) und ($C \rightarrow A$) des Moleküls C_2 in einer Neon-Matrix (Ne-Matrix) berichtet.

Teil 2

Im zweiten Teil wird eine neue Methode zur Zuordnung der UV- und IR-Absorptionen des Kohlenstoffmoleküls C_6 vorgestellt: Die spektroskopische Untersuchung des linearen Kohlenstoffkettenmoleküls C_6 ist immer noch ein aktuelles Thema. Kürzlich haben Maier et al. eine Spektrallinie bei 235 nm dem Molekül C_6 zugeordnet. In dieser Arbeit wurde eine andere Methode verwendet, die zur gleichen Zuordnung dieser Spektrallinie des Moleküls C_6 in der Ne-Matrix geführt hat. Durch ein intensives Laserlicht auf die besagte UV-Spektrallinie wurde die Zerlegung des Moleküls C_6 beobachtet. Daraufhin nahm die Intensität der UV- und IR-Spektrallinien, die zu dem Molekül C_6 gehören, ab. Hieraus folgt eine Bestätigung dieser Linien des Moleküls C_6 . Leider konnte diese Methode der Zerlegung nicht auf andere kürzere oder längere Kohlenstoffkettenmoleküle übertragen werden.

Teil 3

Die Beobachtung der Chemilumineszenz stellt dem dritten Teil der experimentellen Ergebnisse dar: Die chemische Reaktion $C + C + M \rightarrow C_2^* + M \rightarrow C_2 + h\nu + M$, wobei M die Matrix bzw. der Stoßpartner ist, wurde zum ersten Mal durch die Beobachtung der Chemilumineszenz direkt in der Argon-Matrix (Ar-Matrix) nachgewiesen. Diese Reaktion zeigt eine Bildung der sp-Hybridisierung von zwei Kohlenstoffatomen. Die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. die Aktivierungsenergie dieser chemischen Reaktion in der Ar-Matrix wird hergeleitet. Die Beobachtung der Chemilumineszenz ist somit eine neue Methode der Matrixisolations-Spektroskopie in der Kohlenstoffchemie. Diese ist vor allem für die chemische Reaktion von Kohlenstoff mit anderen Spezies sehr interessant, da die Reaktion $C + X \rightarrow CX + E + h\nu$ in der Ar-Matrix präpariert werden kann, wobei X ein beliebiges Atom oder Molekül ist, das mit dem atomaren Kohlenstoff C reagieren kann.

Teil 4

Der letzte Teil dieser Arbeit befaßt sich mit dem Thema des Phasenübergangs $sp \rightarrow sp^2$ -Hybridisierung der Kohlenstoffmoleküle. Dieser Phasenübergang wurde in dieser Arbeit zum ersten mal näher beschrieben. Einige Lichtblitze (Schwarzkörper-Strahlungen) wurden bei der Erwärmung der Ar-Matrix beobachtet und gemessen. Alle diese Schwarzkörper-Strahlungen entsprechen typischerweise einer Temperatur von ca. 2500 K. Während des Beginns der Erwärmung (bis 18 K), bevor die Lichtblitze stattfinden, wird hauptsächlich die Chemilumineszenz des Moleküls C_2 beobachtet. Diese Reaktion wurde mit der Zeit immer schwächer, bis alle Atome verbraucht wurden. Bei einem bestimmten Zeitpunkt haben alle großen Kohlenstoffmoleküle C_n ($n \leq 2, 3, 4 \dots$) ebenfalls angefangen sich zu bewegen und miteinander zu reagieren ($C_m + C_n \rightarrow C_{m+n}$; n und $m \leq 2, 3, 4 \dots$). Dieser Übergang trägt wesentlich zum weiteren Verständnis der

C₆₀-Bildung bei. Dort wird eine Phasenumwandlung der sp → sp²-Hybridisierung indirekt beobachtet. Interessanterweise wird keine weitere Chemilumineszenz beobachtet, die zu Molekülen C_n (n>3) gehört.

Kapitel 3

Theoretische Beschreibung

3.1 Schrödinger Gleichung

3.1.1 Hartree-Fock-Methode

Die theoretischen Vorhersagen und Berechnungen der physikalischen und chemischen Größen für Moleküle werden im Allgemeinen durch die quantenmechanische Näherungsmethoden realisiert. In fast allen Berechnungen wird die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + V(x)\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (3.1)$$

verwendet, weil man an stationären Zuständen interessiert ist. In der Hartree-Fock-Methode (HF), die auch als *ab initio* Methode bezeichnet wird, wird die Schrödinger-Gleichung integriert und mit einem numerischen Verfahren umgesetzt. Eine wesentliche Voraussetzung des Hartree-Fock-Modells ist die Born-Oppenheimer-Approximation, welche dazu führt, daß die Schrödinger-Gleichung zu einer rein elektronischen Schrödinger-Gleichung wird.

$$H_{el}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el}, \quad (3.2)$$

wobei H_{el} und E_{el} der elektronische Hamiltonoperator und die elektronische Energie sind. Die Wellenfunktion Ψ_{el} einer Molekel kann für "restricted" Hartree-Fock (RHF)¹ durch ein Produkt von quadratintegrierbaren Einlektronfunktionen näherungsweise als Slaterdeterminante Φ ohne den Spin-Anteil dargestellt werden:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \approx \Phi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1), \varphi_2(r_1), \dots, \varphi_N(r_1) \\ \varphi_1(r_2), \varphi_2(r_2), \dots, \varphi_N(r_2) \\ \vdots \\ \varphi_1(r_N), \varphi_2(r_N), \dots, \varphi_N(r_N) \end{vmatrix},$$

¹Die Spin- \uparrow und Spin- \downarrow werden bei der Berechnung (geschlossenen Schalen) praktisch in gleichen Raumorbitalen festgehalten.

wobei $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ die Normierungsfaktor ist. Dies gilt exakt, wenn der Hamiltonoperator des Systems eine Summe von Einteilchenoperatoren

$$H(1, \dots, N) = \sum_i^N h(i) \quad (3.3)$$

ist. Dabei sind die Einteilchen-energie

$$\varepsilon_i = \frac{\langle \varphi_i | h(i) | \varphi_i \rangle}{\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle}. \quad (3.4)$$

Für chemisch relevante N -Elektronensysteme ist dies allerdings nicht erfüllt und es müsste mit einer Summe von Zweiteilchenoperatoren gearbeitet werden.

Der Operator des Hartree-Fock-Modells ist ein reiner Eielektronoperator, der ausschließlich auf Eielektronfunktionen wirkt.

$$H_{el} = [T_a + V_{eK}] \text{ (Einteilchenoperator) } + V_{ee} \text{ (Zweiteilchenoperator) } \quad (3.5)$$

Mit der Annahme, daß die Dichte des zweiten Elektrons als 'bekannt' in den Zweiteilchenoperator (V_{ee}) eingebaut und dieses dadurch zu einem neuen Pseudo-Einteilchenoperator wird, kann durch die Lösungsmethode die richtige Dichte des zweiten Elektrons bestimmt werden. Danach werden mit Hilfe des Variationsprinzips die Lösungen des Problems dargestellt.

$$E_{min} = \frac{\int \Psi^* H \Psi dV}{\int \Psi^* \Psi dV} \quad (3.6)$$

Die Hartree-Fock-Methode benutzt die Tatsache, daß die niedrigst mögliche Energie E_{min} von allen Zuständen im Grundzustand angenommen wird.

3.1.2 Konfigurationswechselwirkungsmethode

Die Konfigurationswechselwirkungsmethode (CI) ist eine der am häufigsten angewendeten Post-Hartree-Fock-Methoden. Diese Methode beseitigt die Unzulänglichkeiten des Eindeterminanten-Verfahrens², indem sie die sogenannte Elektronkorrelation mit berücksichtigt. Die CI-Methode baut hauptsächlich auf HF-Orbitalen auf und berücksichtigt die Wechselwirkung zwischen allen HF-Orbitalen. Die exakte Wellenfunktion wird also dargestellt durch eine Linearkombination von N -Elektron Slaterdeterminanten

$$|\Psi_0 \rangle = c_0 |\Phi_0 \rangle + \sum_{ar} c_a^r |\Phi_a^r \rangle + \sum_{a < b, r < s} c_{ab}^{rs} |\Phi_{ab}^{rs} \rangle + \dots, \quad (3.7)$$

wobei a, b, \dots besetzte und r, s, \dots unbesetzte Orbitale sind. Φ_a^r sind einfache angeregte und Φ_{ab}^{rs} doppelte angeregte Slaterdeterminanten [19]. Die Energiedifferenz zwischen

²In der Hartree-Fock-Methoden wird ein wechselwirkendes N -Teichensystem durch Einteilchenproblem ersetzt.

der Hartree-Fock-Methode und der CI-Rechnung wird als Korrelationsenergie E_{korr} (< 0) bezeichnet.

$$E_{korr} = E_{exakt} - E_{HF} < 0 \text{ (Variationsprinzip) ,} \quad (3.8)$$

wobei E_{HF} die Hartree-Fock-Energie ist. Da die vollständige CI-Rechnung sehr zeitintensiv ist, ist sie nur für kleine Moleküle realisierbar. Der Rechenaufwand ist proportional zu der Anzahl der Basisfunktionen (n^4) und zu der Molekülgröße.

3.1.3 Basissätze

Die Molekülorbitale kann durch eine Entwicklung von Atomorbitale approximiert werden, da das Atomorbital eine unendlich große Zahl von Basisfunktionen hat. In der Realität wird jedoch mit endlichen Basissätzen gearbeitet. Ein wasserstoffähnliches Orbital wird als ein Orbital von Slater-Typ bezeichnet. Wegen ihrer mathematischen Eigenschaften werden ausschließlich Gauss-Orbitale in *ab initio* Programmen verwendet, obwohl diese die Atomorbitale schlechter als Slater-Orbitale beschreiben. Slater-Orbital (wasserstoffähnliches Orbital) wird durch die Gleichung

$$N r^{n^*-1} \exp\left(-\left(\frac{Z-s}{n^*}\right) \frac{r}{r_0}\right) Y_{lm_l}(\theta, \phi) \quad (3.9)$$

dargestellt [20], wobei N der Normierungsfaktor und Y die Kugelfunktion sind.

Die effektive Hauptquantenzahl n^* und der Abschirmungsfaktor s sind Konstante, die Hauptquantenzahl abhängig sind.

Hauptquantenzahl n	1	2	3	4	5	6
Effektive Hauptquantenzahl n^*	1	2	3	3,7	4,0	4,2

Für das Kohlenstoffatom sind Slater-Exponenten ($\zeta = (Z - s)/n^*$):

$$\zeta_{1s}=5,70$$

$$\zeta_{2s}=1,625$$

$$\zeta_{2p}=1,625$$

STO-nG Basissätze

Die STO-nG-Basissätze stellen eine lineare Kombination der n ($2 \leq n \leq 6$) Gauss-Funktionen³ (GF) dar. Die beiden Funktionen haben den gleichen exponentialen Anteil, $e^{-\zeta \vec{r}}$ (Slater) und $e^{-\alpha \vec{r}^2}$ (Gauss). Der Unterschied zwischen den beiden Funktionen sind die Steigungen an der Stelle $\vec{r}=0$.

$$\left[\frac{d}{dr} e^{-\zeta \vec{r}}\right]_{\vec{r}=0} \neq 0$$

$$\left[\frac{d}{dr} e^{-\alpha \vec{r}^2}\right]_{\vec{r}=0} = 0$$

³Das Atomorbital wird durch eine Gauss-Funktion ($\exp(-(\alpha r^2/a_2^2)$) anstatt durch eine Slater-Funktion ($\exp(-(\zeta r/a_2)$) dargestellt.

Zusätzlich fällt die Gaussfunktion $e^{-\alpha \vec{r}^2}$ bei dem größeren \vec{r} schneller ab. Die minimalen⁴ Basissätze für die Berechnung sind STO-3G-Basissätze

$$\text{STO}(1s) = d_1 \text{GF}(\alpha_1) + d_2 \text{GF}(\alpha_2) + d_3 \text{GF}(\alpha_3),$$

wobei α_i Gauss-Exponent und d_i lineare Ausdehnungskoeffizienten der STO-3G-Basissätze sind [21]. Diese Basissätze wurden für die Elemente H-Xe in der Literatur publiziert [22]. Da ihre Flexibilität in radialer Richtung ungenügend ist, sind diese Basissätze für Berechnungen hoher Qualität nicht geeignet.

Pople-Basissätze

Bei den Pople-Basissätzen werden die inneren Atomorbitale durch STO-nG-Basissätze beschrieben, während die Valenzatomorbitale von zwei unabhängigen sp-Expansionen dargestellt (Split-Valenz-Basissätze) werden. Dies führt zu einer gegenüber den STO-nG-Basissätzen verbesserten radialen Flexibilität [22].

- Die n-31G⁵-Basissätze verwenden einen minimalen Basissatz für die inneren Atomorbitale mit n Gauss-Orbitalen pro Slater-Funktion und eine 2- ζ -Basis von Gauss-Orbitalen für die Valenz-Orbitale.
- Die n-31G*-Basissätze unterscheiden sich von den n-31G-Basissätzen durch zusätzliche Polarisationsfunktionen mit d-Symmetrie.
- Die n-31+G*-Basissätze enthalten zusätzliche diffuse Orbitale vom s- und p-Typ für die Beschreibung von elektronenreichen Systemen und Anionen.

Allgemeine Gauss-Basissätze

Flexiblere Basissätze werden für Rechnungen höchster Qualität verwendet [23],[24],[25],[26]. Die Anzahl der gesamten Basisfunktionen in Basissatz entscheiden allein über die Qualität und Rechenzeit. Inwiefern ein Basissatz genügend oder gut ist, hängt von der Fragestellung ab, ob Geometrie, Dipolmoment, Energie, Schwingungsspektren oder elektronische Spektren berechnet werden. Tabelle 3.1 zeigt einige oft benutzte Basissätze.

Atom	<i>Basissatz</i>						
	STO-3G	3-21G	3-21G*	3-21+G	3-31G*	3-31G**	3-311G*
H	1	2	2	2	2	5	3
Li-Ne	5	9	9	13	15	15	18
Na-Ar	9	13	18	17	19	19	22

Tabelle 3.1: Anzahl der Basisfunktionen pro Atom für einige geläufige Basissätze [22].

⁴Dies bedeutet, daß pro 'klassischem' Atomorbital ein Slater-Orbital existiert

⁵Die Basissätze 4-31G haben z.B. 4 innere Schalenfunktionen, 3 innere Valenzfunktionen und 1 äußere Valenzfunktion.

3.1.4 Lineare Kombination der Atomorbitale

In der Methode der linearen Kombination der Atomorbitale (LCAO) werden die Molekülwellenfunktionen

$$\psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + \dots c_n\chi_n = \sum_i c_i\chi_i \quad (3.10)$$

als lineare Kombination der Atomwellenfunktionen χ_i dargestellt, wobei c_i die Koeffizienten der Atomorbitale sind. Für eine effektive lineare Kombination müssen drei Bedingungen erfüllt sein:

- Die Energien der Atomorbitale müssen vergleichbar sein
- Die Atomorbitale sollen sich so viel wie möglich überlappen
- Die Atomorbitale sollen gleiche Symmetrie für bestimmte Symmetrieelemente der Moleküle haben

Zusätzlich muß für die Molekülwellenfunktion die Schrödinger-Gleichung

$$H\psi = E\psi \quad (3.11)$$

erfüllt sein.

Um die c_i und die Energie E des Molekülorbitals zu bestimmen, wird die Variationsmethode verwendet.

Tabelle 3.2 zeigt die Molekülorbitale des Moleküls C_2 , wie sie aus der Kombination der Atomorbitale mit Berücksichtigung der Orbitalsymmetrie entstanden sind.

<i>Getrennte Atome</i>	<i>Vereinigtes Atom</i>	<i>Molekülorbital</i>
$\sigma_g 1s$	$1s \sigma_g$	$1\sigma_g$
$\sigma_u^* 1s$	$2p \sigma_u^*$	$1\sigma_u$
$\sigma_g 2s$	$2s \sigma_g$	$2\sigma_g$
$\sigma_u^* 2s$	$3p \sigma_u^*$	$2\sigma_u$
$\pi_u 2p$	$2p \pi_u$	$1\pi_u$
$\sigma_g 2p$	$3s \sigma_g$	$3\sigma_g$
$\pi_g^* 2p$	$3d \pi_g^*$	$1\pi_g$

Tabelle 3.2: Molekülorbitale des Moleküls C_2 aus der Zusammensetzung der Atomorbitale.

3.1.5 Andere Methode

Außer der oben genannten Hartree-Fock-Methode, die nur für den Grundzustand zuständig ist, und der CI-Methode gibt es noch die semiempirische Methoden und die Dichte-Funktional-Methode.

3.1.5.1 Semiempirische-Methode

Die semiempirischen Methoden übernehmen grundsätzlich den Hartree-Fock-Formalismus der *ab initio* Technik. Diese Methoden werden durch die Reduktion der Dimensionalität vereinfacht, z.B. durch eine Beschränkung der Valenzelektronen. Es wird dabei davon ausgegangen, daß die interessierenden Eigenschaften von Molekülen im Wesentlichen durch die Valenzelektronen bestimmt sind. Dies ist für die meisten Moleküle aus Atomen der Hauptgruppenelemente bei normalen Bedingungen eine vernünftige Annahme. Der Vorteil dieser Methode ist eine erhebliche Reduktion der Rechenzeit.

3.1.5.2 Dichte-Funktional-Methode

Die Wellenfunktion der N Elektronen eines Moleküls hängt von $3N$ räumlichen und N Spin-Koordinaten ab. Da der Hamiltonoperator

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.12)$$

des mehratomigen Moleküls nur auf zwei-Elektronen wirkt, kann die Energie mit sechs räumlichen Koordinaten in der Integraldarstellung geschrieben werden. Die Wellenfunktion enthält mehr Informationen als benötigt. Es wäre von großem Vorteil, falls es eine Methode gäbe, die auf weniger Freiheitsgraden basierte. Die Dichte-Funktional-Methode ist aufgrund dieser Idee entstanden. 1964 haben Pierre Hohenberg und Walter Kohn bewiesen, daß die elektronischen Eigenschaften durch eine Wahrscheinlichkeitsdichte ρ_0 (x , y und z) des Elektrons, die nur von drei Variablen (x , y und z) abhängig ist, beschreiben können [27].

3.1.6 Die Programme

Die oben genannten Methoden sind in den meisten Programmpaketen wie GAUSSIAN 98, GAMESS, HYPERCHEM und CHEM3D integriert. Für diese Arbeit wird das GAUSSIAN 98-Programm für alle Berechnungen eingesetzt, weil es die umfangreichsten Methoden anbietet.

3.2 Elektronische Übergänge

Die Wellenzahlen der Linien in einem elektronischen Übergang eines Moleküls bestehen aus drei Anteilen, Elektronen-, Schwingungs- und Rotationsanteil:

$$\nu = \nu_{el} + \nu_{vib} + \nu_{rot} \quad (3.13)$$

ν_{el} , der Kopf des Bandensystems, wird durch die Differenz der Energien in den Minima der Potentialfunktionen der beiden Zustände

$$\nu_{el} = T'_{el} - T''_{el} \quad (3.14)$$

gegeben, wobei T'_{el} und T''_{el} zwei unterschiedliche elektronische Zustände sind. Die Schwingungs- und Rotationsanteile ν_{vib} und ν_{rot} sind durch

$$\nu_{vib} = G'(v') - G''(v'') \quad (3.15)$$

$$\nu_{rot} = F'(J') - F''(J'') \quad (3.16)$$

gegeben. Zu bemerken ist, daß $G'(v')$ und $F'(J')$, die Schwingungs- bzw. Rotationsquantenzahlen, zu einem anderen Elektronenzustand als $G''(v'')$ und $F''(J'')$ gehören. In der Edelgas-Matrix gibt es keinen Beitrag des Rotationsanteils ν_{rot} , da das Molekül in der Matrix nicht rotiert.

Die Banden eines Systems sind bei kleinen ν_{vib} durch diese Gleichung gegeben

$$\nu = \nu_{el} + \omega'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right) - \omega'_e x'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 - \left[\omega''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right) - \omega''_e x''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad (3.17)$$

wobei v' die Schwingungsfrequenz ist. ω'_e und $\omega'_e x'_e$ sind Molekularkonstanten, wobei x'_e der anharmonische Anteil ist. Es ist zu bemerken, daß v' , ω'_e und $\omega'_e x'_e$ zu einem anderen Elektronenzustand als v'' , ω''_e und $\omega''_e x''_e$ gehören [28].

3.3 Laseranregung

Eine besonders interessante Anwendungsmöglichkeit der laserinduzierten Fluoreszenz liegt in der Messung der selektiven Anregung atomaren und molekularen Anregungsniveaus. Durch einen durchstimmbaren schmalbandigen Laser kann jeder gewünschten Übergang $|i\rangle \rightarrow |k\rangle$ innerhalb des Durchstimmbereiches eingestellt werden. In der Edelgas-Matrix ist das Molekül in der Regel im elektronischen und vibrationalen Grundzustand. Wegen enger Plätze im Gitter haben die meisten Moleküle keine Rotation.

Nehmen wir an, ein Schwingungsniveau v'_k eines angeregten Molekülzustandes sei durch Absorption von Laserlicht durch den Übergang $v'_i \rightarrow v'_k$ selektiv bevölkert worden und habe die Besetzungsdichte N_k . Die angeregten Moleküle geben ihre Anregungsenergie nach einer mittleren Lebensdauer τ durch spontane Emission wieder ab. Die Fluoreszenzübergänge gehen dabei zu energetisch tiefer liegenden Niveaus v''_j , die mit dem Niveau $|k\rangle$ durch optisch erlaubte Übergänge verbunden sind.

Die Intensität I_{kj} einer Fluoreszenzlinie $|k\rangle \rightarrow |j\rangle$

$$I_{kj} \propto N_k A_{kj} h \nu_{kj} \quad (3.18)$$

ist dabei proportional zur entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeit A_{kj} . Sie ist wiederum proportional zum Quadrat des Matrixelements⁶ $\langle k | \vec{r} | j \rangle$

$$A_{kj} \propto \left| \int \psi_k^* \vec{r} \psi_j d\tau \right|^2, \quad (3.19)$$

⁶Auch als Übergangsdipolmoments $\vec{M}_{kj} = e \int \psi_k^* \vec{r} \psi_j d\tau$ genannt. Dabei ist Dipolmoment $\vec{p} = e\vec{r}$.

wobei ψ_k und ψ_j die Eigenfunktionen der Zustände E_k bzw. E_j sind.

Für zweiatomige Moleküle läßt sich im Rahmen der für die meisten Molekülzustände gültigen Born-Oppenheimer-Näherung die Gesamtwellenfunktion ψ eines Zustandes

$$\psi = \psi_{el}\psi_{vib}\psi_{rot} \quad (3.20)$$

schreiben. Setzt man Gl. 3.20 in Gl. 3.19 ein, so spaltet A_{kj} für verschiedene elektronischen Zustände (k und j) in drei Faktoren auf

$$A_{kj} \propto |R_{el}|^2 |R_{vib}|^2 |R_{rot}|^2 . \quad (3.21)$$

Das elektronische Matrixelement R_{el} beschreibt dabei die Kopplung zwischen den beiden am Fluoreszenzübergang beteiligten elektronischen Zuständen und ist ein Maß für die gesamte Übergangswahrscheinlichkeit, in der über alle erreichbaren Niveaus j im unteren Zustand $\sum_j A_{kj}$ summiert wird.

Der Schwingungsanteil

$$|R_{vib}|_{kj}^2 = \left| \int \psi_{vib,k}^*(\vec{R}) \psi_{vib,j}(\vec{R}) dV_{kerne} \right|^2 \quad (3.22)$$

heißt *Franck-Condon-Faktor*, wobei \vec{R} die Kernkoordinate sind. D.h. das Überlappungsintegral der Kernschwingungs-Funktion $\psi_{vib,j}$, die mit dem elektronischen Grundzustand E_j verknüpft ist, mit der Funktion $\psi_{vib,k}$, die zum elektronischen angeregten Zustand E_k gehört, bei der Auslenkung \vec{R} , integriert über das gesamte Molekül-Volumen [29].

3.3.1 Elektronische Übergänge

Da C_2 ein homonukleares Molekül ist, hat es kein permanentes Dipolmoment. Deshalb ist ein Schwingungs- oder Rotationsübergang innerhalb eines elektronischen Übergangs verboten.

Das elektronische Übergangsmoment ist [30]

$$\Sigma |R_{el}|^2 = K | \langle n'_{g'} | \Sigma_j e\vec{r}_j | n''_{g''} \rangle |^2 \quad (3.23)$$

$n'_{g'}$ und $n''_{g''}$ sind Wellenfunktionen zweier einzelner Subzustände⁷ und gehören jeweils zu g' - und g'' -fachen entarteten elektronischen Zuständen. $\Sigma_j e\vec{r}_j$ ist das gesamte des elektronischen Dipolmoment. Der Faktor K entspricht der Anzahl der erlaubten Übergänge zwischen zwei entarteten elektronischen Zuständen.

Die Übergangswahrscheinlichkeit für die Emission zwischen zwei elektronischen Zuständen der Quantenzahlen v' und v'' ist gegeben durch

$$A_{v'v''} = \frac{64\pi^4 (\nu_{v'v''})^3 (\Sigma |R_{el}(\vec{r}_{v'v''})|^2) R_{v'v''}}{3h (2 - \delta_{0, \Lambda'}) (2S' + 1)} . \quad (3.24)$$

⁷Der elektronische Zustand spaltet sich in $2S+1$ Spin-Subzustände auf. Λ ist der Drehimpuls entlang der Molekülachse und S ist das Gesamtspin aller Elektronen

$\nu_{v'v''}$ ist die Schwingungsenergie des Bandenkopfs als Wellenzahl ausgedrückt und $R_{v'v''}$ ist der Franck-Condon-Faktor für den Übergang $v' \rightarrow v''$.

Die Oszillationsstärke ist

$$f_{v'v''} = \frac{8\pi^2 m c \nu_{v'v''}}{3 h e^2} \frac{(\sum |R_{el}(\vec{r}_{v'v''})|^2) R_{v'v''}}{(2 - \delta_{0,\Lambda})(2S' + 1)} . \quad (3.25)$$

3.4 Bindungsarten

Kohlenstoff ist das sechste Element im Periodensystem der Elemente und als oberstes in der Spalte IV aufgelistet. Jedes Kohlenstoffatom C hat sechs Elektronen, die zu zweit jeweils ein Atomorbital $1s^2$, $2s^2$ und $2p^2$ besetzen. Das Orbital $1s^2$ enthält zwei stark gebundene Elektronen, die als Rumpfelektronen (*core electron*) bezeichnet werden. Die vier Elektronen, die in den Orbitalen $2s^2 2p^2$ enthalten sind, sind schwacher gebunden. Sie werden Valenzelektronen genannt. Da die Energiedifferenz zwischen den Orbitalen $2s$ und $2p$ sehr klein im Vergleich mit der chemischen Bindungsenergie ist [1], könnten die Wellenfunktionen der vier Elektronen miteinander gemischt werden. Die Mischung der atomaren Orbitale $2s$ und $2p$ heißt Hybridisierung sp^n , in der ein Elektron $2s$ und n ($n=1,2$ und 3) Elektronen $2p$ gemischt werden [1].

3.4.1 sp-Hybridisierung $-C \equiv C-$, $=C=C=$

sp-Hybridisierung, wie in dem Molekül C_2 , ist die Linearkombination **des** $2s$ -Orbitals und **eines** der $2p$ -Orbitale (z.B. $2p_x$). Aus zwei Elektronenorbitalen der Kohlenstoffatome werden zwei hybridisierte sp -Orbitale $|sp_a\rangle$ und $|sp_b\rangle$, die als Linearkombination der Wellenfunktionen $|2s\rangle$ und $|2p_x\rangle$ dargestellt werden können,

$$|sp_a\rangle = C_1 |2s\rangle + C_2 |2p_x\rangle \quad (3.26)$$

$$|sp_b\rangle = C_3 |2s\rangle + C_4 |2p_x\rangle , \quad (3.27)$$

wobei C_i Koeffizienten sind. Mit der Orthogonalitäts-Bedingung ergeben sich die Wellenfunktionen

$$|sp_a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|2s\rangle + |2p_x\rangle) \quad (3.28)$$

$$|sp_b\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|2s\rangle - |2p_x\rangle) . \quad (3.29)$$

Bei Hybridisierung zwischen $|sp_a\rangle$ und $|sp_b\rangle$ von zwei Kohlenstoffatomen ergibt sich eine σ -Bindung. Sie hat eine lineare (digonale) Geometrie mit einem Valenzwinkel von 180° . Die Wellenfunktionen $2p_y$ und $2p_z$ beider Kohlenstoffatome C stehen senkrecht auf der σ -Bindung und bilden eine π -Bindung. Zusammen werden σ - und π -Bindung in der Chemie als Dreifachbindung $C \equiv C$ bezeichnet. Die σ -Bindung befindet sich in der Verbindungssachse und die π -Bindung existiert senkrecht dazu.

3.4.2 sp^2 -Hybridisierung $>C=C<$

In sp^2 -Hybridisierung werden **ein** $2s$ -Orbital und **zwei** $2p$ -Orbitale, z.B. $2p_x$ und $2p_y$ zusammen gemischt. Ein Beispiel ist Graphit oder C_{60} . Diese Hybridisierung hat eine trigonale Geometrie in einer Ebene mit einem Valenzwinkel von 120° . Die Wellenfunktionen $|sp_i^2\rangle$ ($i=a, b$ und c) sind eine Linearkombination der $2s$ -, $2p_x$ - und $2p_y$ -Orbitale. Mit der Orthogonalitäts-Bedingung ergibt sich für die Wellenfunktionen

$$|sp_a^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}|2p_y\rangle \quad (3.30)$$

$$|sp_b^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}|2p_x\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|2p_y\rangle \quad (3.31)$$

$$|sp_c^2\rangle = -\frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|2p_x\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}}|2p_y\rangle \quad (3.32)$$

Die Orbitale haben die größte Amplitude in Richtung der drei Nachbaratome.

3.4.3 sp^3 -Hybridisierung $\Rightarrow C-C\Leftarrow$

Ein Diamant ist Beispiel einer sp^3 -Hybridisierung aus reinen Kohlenstoffatomen C. Sie bilden die tetraedrische Bindung C–C mit den vier benachbarten Atomen und haben einen Bindungswinkel von $109,5^\circ$. Die Wellenfunktionen der sp^3 -Hybridisierung in vier Richtungen sind

$$|sp_a^3\rangle = \frac{1}{2}\{|2s\rangle + |2p_x\rangle + |2p_y\rangle + |2p_z\rangle\} \quad (3.33)$$

$$|sp_b^3\rangle = \frac{1}{2}\{|2s\rangle - |2p_x\rangle - |2p_y\rangle + |2p_z\rangle\} \quad (3.34)$$

$$|sp_c^3\rangle = \frac{1}{2}\{|2s\rangle - |2p_x\rangle + |2p_y\rangle - |2p_z\rangle\} \quad (3.35)$$

$$|sp_d^3\rangle = \frac{1}{2}\{|2s\rangle + |2p_x\rangle - |2p_y\rangle - |2p_z\rangle\} \quad (3.36)$$

In Allgemeinen gehören für die sp^n -Hybridisierung $n+1$ Elektronen zur σ -Bindung und $4-(n+1)$ Elektronen zur π -Bindung. Im Falle der sp^3 -Hybridisierung besetzen vier Valenzelektronen die Zustände $2s^1$ und $2p^3$ als σ -Bindung.

3.5 Phasenübergang der Kohlenstoffmoleküle

Der Phasenübergang der Kohlenstoffmoleküle von sp zu sp^2 ist eine räumliche Veränderung der Bindungsgeometrie, die temperaturabhängig ist. Oberhalb der Temperatur 2500 K ($4,97\text{ kcal/mol}$ bzw. $0,22\text{ eV}$) wird die sp -Hybridisierung dominant, da die Bildung der sp^2 -Hybridisierung durch die thermische Molekülbewegung verhindert wird. In der Matrix werden die Kohlenstoffkettenmoleküle in Argongittern bei der tiefen

Temperatur von 6 K festgehalten. Wenn die Ar-Matrix erwärmt wird, findet eine Reaktion zu der Phasenumwandlung $sp \rightarrow sp^2$ -Hybridisierung statt.



Dabei wird die Anzahl der σ -Bindungen erhöht und die der π -Bindungen reduziert. Es ändert sich nicht nur die Bindungsenergie ($E_{sp} \rightarrow E_{sp^2}$; $E_{sp} > E_{sp^2}$) sondern auch die Molekülsymmetrie ($D_{\infty h} \rightarrow D_{3h}$) der Hybridisierung.

	σ -Bindung	π -Bindung
sp	2	2
sp ²	3	1
sp ³	4	0

Tabelle 3.3: Die Anzahl der σ - und π -Orbitale der sp^n -Hybridisierung, wobei $n=1, 2$ und 3 ist.

Die sp^n -Hybridisierung ist wesentlich für die Dimensionalität (1, 2, und 3) der kohlenstoffbasierten Moleküle und Festkörper verantwortlich. Es wird in sp^n -Hybridisierung $(n+1)$ σ -Bindungen geben. Sie geben die lokale Geometrie der n -dimensionalen Struktur. In sp -Hybridisierung gibt es nur zwei σ -Bindungen. Diese sind für eine Kettenstruktur (z.B. in den Molekülen C_n ; $n=2, 3, 4, \dots$) verantwortlich. Die sp^2 -Hybridisierung hat drei σ -Bindungen (planar dreieckig), wie in Graphit oder C_{60} . Genauso definieren die vier σ -Bindungen der sp^3 -Hybridisierung die tetraedrische Struktur (z.B. Diamant). Die Berechnung von Pitzer und Clementi [31] haben gezeigt, daß die Kohlenstoffmoleküle C_n ($n < 10$) eine lineare Struktur haben. Die linearen sp^2 -Kohlenstoffkettenmoleküle C_n ($n=2, 3, 4, \dots$) kommen in zwei Bindungsstrukturen vor. Diese Bindungen sind kumulenische Bindungen ($:C=C \cdot \cdot C=C:$), die ähnliche Bindungsabstände haben, und acetylenische Bindungen ($\cdot C \equiv C - C \cdot \cdot C \equiv C \cdot$), die alternierende Bindungsabstände haben. Es wurde festgestellt, daß die acetylenischen Bindungen der geradzahigen linearen Kettenmoleküle höhere Energien als kumulenische Bindungen haben. Wenn die Zahl der Atome in der linearen Kette *ungerade* ist, hat sie den elektronischen Grundzustand $^1\Sigma_g^+$. Für eine *gerade* Zahl von Atome hat die Kette den elektronischen Grundzustand $^3\Sigma_g^-$.

Alle Moleküle C_n ($n < 10$) haben in einer linearen Kettenstruktur eine niedrige Energie als in monozyklischer Ringsform. Die Moleküle C_n ($n > 10$), kommen in Form von monozyklischen Ringen vor, weil die Winkelspannung zwischen Atomen in Ringen kleiner wird und dadurch die Stabilität des Moleküls erhöht wird [32].

3.5.1 Carbine

Polymerisierte Kohlenstoffketten mit acetylenischen sp -Bindungen $[\cdot \cdot \cdot - C \equiv C \cdot \cdot \cdot]_n$ für $n > 10$ werden Carbine genannt. Sie haben die Farbe Silber-Weiß und kommen in kohlenstoffhaltigen geschockten Gesteinen zusammen mit Graphit vor. Carbine wurde

zuerst im Nördlinger-Ries-Krater in Bayern identifiziert [33] und später synthetisiert [34],[35]. Es wurde berichtet, daß diese Kohlenstoffmoleküle im Temperaturbereich $2700\text{ K} < T < 4500\text{ K}$ stabil sind [1],[36]. In fester Form haben sie eine Härte zwischen Diamant und Graphit. Da es allgemein schwierig ist, die Carbine zu isolieren, sind ihre detaillierten physikalischen Eigenschaften nicht bekannt. Es wird vermutet, daß in der Erwärmung der Matrix in dieser Arbeit die Carbine entstanden sind, kurz bevor der Phasenübergang $sp \rightarrow sp^2$ stattfindet. Dieser Phasenübergang wird im Kapitel 5 ausführlich beschrieben.

3.6 Diffusion-Mechanismus in der Matrix

In der Gasphase sind Atome sehr weit von einander getrennt und lassen sich durch die Theorie der Gaskinetik beschreiben. In Flüssigkeiten können sich die Atome nicht so frei bewegen. Im Kristallen kann die Diffusion der Atome wieder in relativ einfacher Weise beschrieben werden. Durch die Anordnung des Kristallgitters werden die Bewegungsmöglichkeiten der Atome beschränkt. Dies erlaubt eine einfache Beschreibung für die Bewegung einzelner Atome. Im Kristallstruktur gibt es eine regelmäßige Anordnung, in der das Atom energetisch günstige Positionen finden kann. Deshalb bewegt sich das Atom in einer Reihe von Sprüngen zwischen verschiedenen Gleichgewichtslagen des Gitters. Diese Sprünge des Atoms in alle beliebigen Richtungen erlauben eine Wanderung im Kristall. Es gibt eine Reihe von Modellen, die die Bewegungsart des Atoms im Kristall beschreiben [37].

Zwei Mechanismen, der Tausch-Mechanismus und der Zwischenraum-Mechanismus kommen zur Erklärung der Chemilumineszenz für die Kohlenstoffatome in Frage.

Tausch-Mechanismus

Im diesen Mechanismus findet ein direkter Austausch zwischen zwei benachbarten Atomen statt. Dieser Mechanismus ist nur möglich, wenn der Kristall nicht zu dicht und stark gepackt ist, da es sonst zum Tauschen zu eng ist.

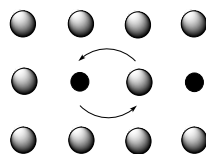


Abbildung 3.1: *Elementarprozeß bei Tausch-Mechanismus. Das Atom (schwarz) wechselt seinen Ort mit einem Atom des Kristallgitters.*

Zwischenraum-Mechanismus

Dieser Mechanismus funktioniert im perfekten Kristall. Hier springt das Atom durch die Zwischenräume der Gitterpunkte.

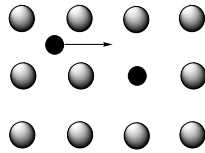


Abbildung 3.2: *Elementarprozeß bei Zwischenraum-Mechanismus. Wie oben sind die Fremdatome schwarz dargestellt.*

Aktivierungsenergie

In beiden Mechanismen ist die Diffusionsrate proportional zur Anzahl der fremden Atome im Kristall. Für eine feste Anzahl von fremden Atomen und im thermischen Gleichgewicht wird die Springrate ω (Frequenz), die proportional zum Boltzmann-Faktor ist, im Kristall durch

$$\omega = \omega'_0 \exp(-g_m/kT) , \quad (3.38)$$

gegeben. Dabei ist ω'_0 eine Konstante, k die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur und g_m die Gibb'sche-Freie-Energie des Kristalls. Wenn sich das Atom an der günstigsten Lage im Gitter befindet, ist

$$g_m = h_m - T s_m , \quad (3.39)$$

wobei h_m und s_m Enthalpie und Entropie der Bewegung sind. Deswegen ist

$$\omega = \omega_0 \exp(-E_m/kT) \quad (3.40)$$

wobei $\omega_0 = \omega'_0 \exp(s_m/k)$ und die meßbare Energie $E_a = h_m$ ist. Für unseren Fall ist E_a die Aktivierungsenergie der Diffusion. E_a kann im Experiment gemessen werden, indem $\ln I(\omega)$ als eine Funktion der $1/T$ aufgezeichnet und die Steigung der Kurve ausgewertet wird, wobei $I(\omega)$ gemessene Intensität ist.

Kapitel 4

Experimentaufbau

Der Experimentaufbau von unserer Matrixisoliations-Apparatur wurde in dem Bericht [38] ausführlich beschrieben. Zuerst sollen die jüngsten Verbesserungen und Erweiterungen beschrieben werden: Dieser Aufbau erlaubt eine gleichzeitige Messung der Absorptions- und Emissions-Spektren (Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Spektren), bei der dieselbe Matrixprobe in einem breiten Wellenlängenbereich untersucht werden kann. In einer Reihe von Experimenten wurden die Kohlenstoffspezies, die bei der Verdampfung in der Ar- und Ne-Matrix kondensiert sind, spektroskopisch sowohl in dem UV-vis als auch IR-Spektralbereich untersucht.

Vor kurzem wurde ein neuer Kühlfinger in der Apparatur installiert, der bis auf die Temperatur von 6 K (anstatt von 12 K bei der alten Anlage) kühlen kann. Die beiden Kühlfinger arbeiteten mit Helium in einem eingeschlossenen zyklischen System (closed cycle refrigerator). Auf diesem Kühlfinger kann das Neogas bei der Temperatur von 6 K zur Matrix kondensiert werden. Im Vergleich mit der Ar-Matrix hat die Spektrallinie der Kohlenstoffspezies in der Ne-Matrix im Allgemeinen eine schmale Linienbreite und eine kleine Matrix-Verschiebung. Eine weitere Modifikation ist der Einbau eines kleinen beweglichen Deckels, der genau auf der Öffnung des Strahlungsschilds eingebaut ist, so daß die unerwünschte Kondensation der Restgase (hauptsächlich H_2O) aus der Meßkammer auf das Substrat verhindert werden kann, wenn man die Matrix über längere Zeit stehen läßt. Am Kohlenstoffverdampfer ist ein neues elastisches Vorschubsystem (mit einer Feder) installiert. Es hat die mechanische Bewegung der Kohlenstoffstäbe ($\varnothing=3$ mm) verbessert, so daß sie optimal verdampfen können. Dadurch kann der Verdampfungsprozeß automatisch ununterbrochen zu Ende geführt werden. In unser Lasersystem haben wir ein Frequenz-Verdopplungskristall eingeführt. Damit ist die Anregung (Excitation) der Kohlenstoffmoleküle in dem Bereich kleiner als 320 nm zugänglich.

Der Experimentaufbau zur Messung optischer Spektren von Kohlenstoffmolekülen besteht aus mehreren Teilen, die zusammen nebeneinander eingebaut sind. Diese Anordnung ist in Abb. 4.1, 4.2 dargestellt:

- Kohlenstoffverdampfer

- Quadrupol-Massenspektrometer
- Matrixisolationskammer
- Zwei spektroskopische Meßsysteme
- Lasersystem

4.1 Kohlenstoffverdampfer

In dem Kohlenstoffverdampfer werden zwei isolierte Graphitstäbe elektrisch in Kontakt gebracht. Die Stäbe werden von zwei Kupferblöcken gehalten [39]. Diese Kupferblöcke dienen zum einen als elektrischer Kontakt für die Stäbe, zum anderen als Wärmeabfuhr für die massive Hitze bei der Verdampfung. Die Kupferblöcke wiederum werden mit fließendem Wasser gekühlt. Die beiden Kohlenstoffstäbe sind kommerziell erhältlich (von der Firma SGL, enthalten eine Unreinheit von 2 ppm) und haben jeweils unterschiedliche Durchmesser. Die Anode hat einen Durchmesser von $\phi=3$ mm und Kathode $\phi=6$ mm. Wegen des unterschiedlichen Durchmessers verdampft hauptsächlich der dünne Stab.

Ein regelbarer Transformator versorgt den Verdampfer mit Gleichstrom (DC). Durch eine hohe Stromstärke (120-150A, Leistung ca. 1500 W) wird die Kontaktstelle der beiden Stäbe verdampft. Bei der Verdampfung wird der kleinere Stab durch einen elektrischen Schritt-Motor langsam auf den größeren Stab (ca. 0,2-0,3 cm/min) geschoben. Dadurch wird ein fast kontinuierlicher Fluß des Kohlenstoffdampfes erzeugt, so daß eine relativ homogene Matrix erzeugt werden kann.

Die Temperatur des Verdampfungsprozesses beträgt $T>2500$ K. Der Druck P im Verdampfer liegt bei ca. 10^{-7} mbar im normalen Vakuumzustand und bei ca. 10^{-4} mbar während der Verdampfung. Bei zu hoher Stromstärke wird der Stromkreis regelmäßig in kurzen Abständen unterbrochen, da die Kontaktstelle an der Anode wegen erhöhter Temperatur schneller verdampft, als der Motor nachschieben kann. Daraus folgt eine unregelmäßige Kondensation des Kohlenstoffdampfes in der Matrix. Außerdem wird der Anteil der großen Kohlenstoffmoleküle in dem Kohlenstoffdampf mit zunehmender Temperatur erhöht [40].

4.2 Quadrupol-Massenspektrometer

Zwischen dem Kohlenstoffverdampfer und der Meßkammer ist ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMG421, Balzers) eingebaut. Er dient zur Überwachung sowohl der Restgaszusammensetzung im Verdampfer während des Verdampfungsprozesses, als auch der Meßkammer im normalen Vakuumzustand. Der Meßbereich des Spektrometers erstreckt sich bis zu 1024 amu (*atomic mass unit*). Für die Ionisation des neutralen Molekularstrahls und die anschließende Extraktion der geladene Ionen dient

eine *cross-beam Ionenquelle* des Massenspektrometers. Um einen Überzug der Ionenquelle und des Meßsystems durch den durchgehenden Kohlenstoffdampf zu verhindern, wird ein zylinderförmiges Metallschild mit zwei durchgehenden runden Öffnungen ($\phi=5$ mm) eingebaut, so daß der molekulare Strahl in die Meßkammer gelangen kann. Da dieser Zwischenraum bepumpt wird, bildet er eine differentielle Pumpenstufe. Alle unerwünschten Gasmoleküle, die nicht in Richtung der Strahlachse liegen, werden durch diese differentielle Pumpenstufe aufgefangen.

Im Verdampfer befindet sich außer den Graphitelektroden auch noch die Restgasatmosphäre in einem Druckbereich von 10^{-7} bis 10^{-8} mbar. Das Restgas hat die Zusammensetzung der Umgebungsluft. Bei dem Verdampfungsprozeß erwärmt sich nicht nur die Kontaktstelle beider Kohlenstoffstäbe, sondern auch die gesamte Elektrode und alle Gehäuseteile. In den Massenspektren erhöht sich nicht nur der Ionenstrom des Kohlenstoffdampfes, sondern auch der Ionenstrom der Restgasmoleküle, insbesondere von H_2O , CO , N_2 und CO_2 . Durch die differentielle Pumpenstufe wird der größte Teil dieser Restgasmoleküle aber zurückgehalten.

4.3 Matrixisolationskammer

In dieser Kammer (auch als Meßkammer genannt) wird die Edelgasmatrix erzeugt. Der Kohlenstoffdampf, der in dem Verdampfer produziert wird und in der Kammer angelangt ist, wird zusammen mit überschüssigem Edelgas auf einem kalten Substrat (ein mit Rhodium beschichteter Saphirspiegel mit einem Durchmesser von 20 mm) kondensiert. Das Substrat wird an dem Kühlfinger eines Kryostat mit geschlossenem Heliumgaskreislauf (Displex 202, Air Products) befestigt und auf die Temperatur von 6 K gekühlt. Es wurde Saphir als Substrat verwendet, da er eine sehr gute Wärmeleitfähigkeit hat. Außerdem ist er sehr hart, so daß er beim Entfernen des aufgedampften Kohlenstoffs nicht so leicht beschädigt wird. Die Saphirscheibe wurde mit Rhodium bedampft, weil Rhodium ebenfalls sehr hart ist und eine Reflektivität von mehr als 50 % für $\lambda > 200$ nm und mehr als 80 % für $\lambda > 350$ nm besitzt [42].

Zusätzlich wird eine Kryopumpe in dieser Kammer eingesetzt. Zusammen mit einer Turbomolekularpumpe wird der Druck in der Kammer bis auf 10^{-8} mbar evakuiert. Das Matrixgas (Argon oder Neon, 99,99990 %, Messer Griesheim) wird auf der hinteren Seite des Strahlungsschildes eingelassen. Die Temperatur dieses Schildes beträgt ca. 40 K, so daß die Verunreinigung (wie H_2O und CO_2) des Matrixgases schon auf dem Schild kondensiert wird. Der Fluß des Argongases wird durch einen Massenflußregler (Tylan General FC-280) auf 0,50-1,50 SCCM¹ (entsprechend einem Schichtdickenwachstum von 0,29-0,86 $\mu\text{m}/\text{min}$ [44]) geregelt. Bevor das Argon in die Kammer hineinfließt, wird die Gasleitung in ein flüssiges Stickstoffbad (N_2) eingetaucht, so daß Wasser und Kohlendioxid zusätzlich ausgefroren werden. Eine Lochblende ($\phi=50$ μm) sorgt am Einlaßeingang für eine Expansion des Matrixgases ins Vakuum (Kammer), so daß das Gas vorgekühlt (ca. 75 % der Anfangstemperatur [45]) wird.

¹Standard ($P=1013$ mbar, $T=0$ °C) Cubic Centermeter pro Minute [43].

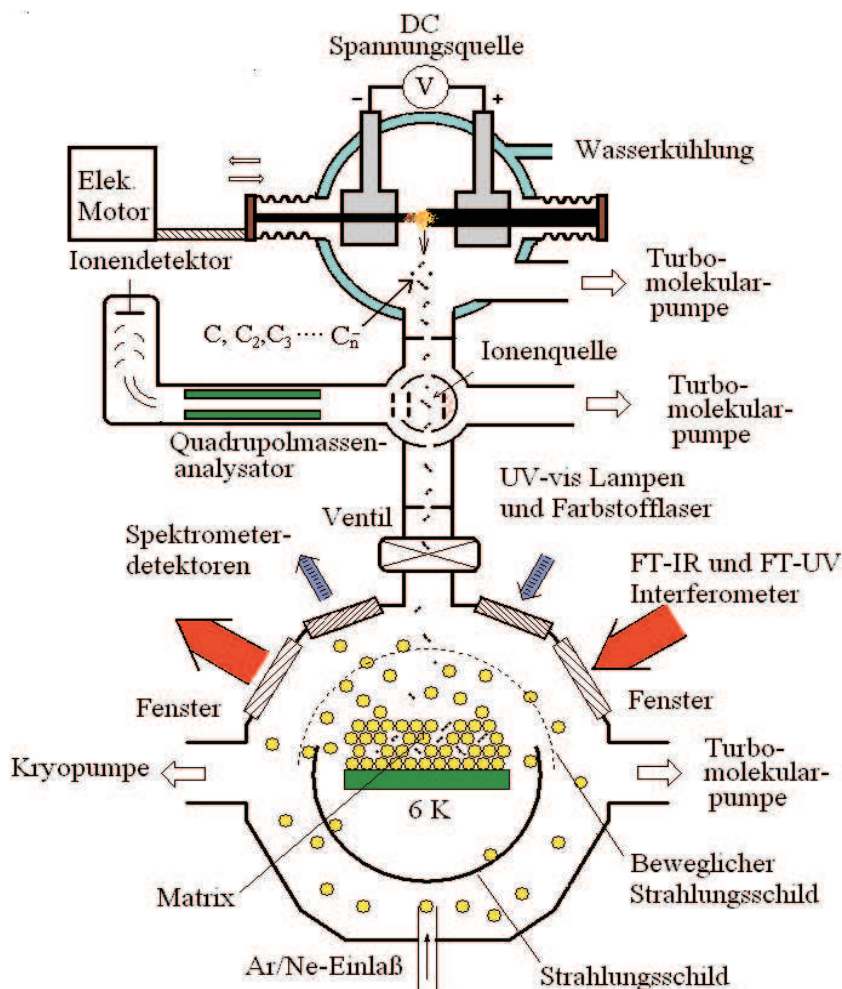


Abbildung 4.1: Der Experimentaufbau

Um das Wachstum der Edelgasschicht zu überwachen wird das FTIR-Spektrometer verwendet. Aufgrund der durchsichtigen Edelgasschicht und dem darunterliegenden Substrat kann das Licht vom Spektrometer gleichzeitig mit unterschiedlicher Weglänge reflektieren und Interferenzmuster bilden, so daß eine Abschätzung der Edelgasschichtdicke gemacht werden kann.

Die Temperatur des Substrats wird von zwei Thermoelementen (Mit dem Temperaturregler, Lake Shore's Modell 330) gemessen. Sie bestehen aus Eisen (Fe) mit 0,07 % Gold (Au) als negatives Thermoelement und Chromel (Metalllegierung Ni-Cr) als positives Thermoelement. Die Thermoelemente werden mit den Temperaturen des flüssigen Heliums, des flüssigen Stickstoffs und der Raumtemperatur geeicht. Die Temperaturgenauigkeit liegt bei $\pm 0,5$ K in dem Temperaturbereich von 2-30 K.

Um die Temperatur des Kühlfingers bzw. des Substrats bei dem laufenden Kryostat zu erhöhen, wird eine variable Heizung hinter dem Substrat eingebaut. Hierfür wird

ein Metalloxidschicht-Feldeffekt-Transistor (MOS-FET) des Typs BUZ 45 A in einem Metallgehäuse verwendet. Für die Steuerung des Transistors wird ein selbst gebauter Regelkreis mit einer Stromversorgung von 0-12 Volt (0-60 W) verwendet. Anhand der Spannungstärke wird die Temperatur des Substrats je nach Wunsch geregelt. Zwischen dem Metallgehäuse des Transistors und der Rückseite des Substrats wird eine Indiumfolie für den besseren thermischen Kontakt verwendet.

Das Substrat ist durch ein Strahlungsschild von der Wärmestrahlung aus der Umgebung (die Kammer) geschützt. Es ist mit der ersten Stufe des Kryostats in Kontakt. An der Öffnung, an der Kohlenstoffdampf und das Matrixgas auf das Substrat gelangen, wurde ein bewegliches Strahlungsschild eingebaut, so daß die Matrix von der Strahlung der Umgebung abgeschirmt wird. Dadurch kondensieren keine weiteren Restgase (H_2O) auf der Matrixoberfläche, da die mittlere freie Weglänge des Restgases bei dem Druck 10^{-7} mbar ca. 50 m beträgt.

4.4 Zwei spektroskopische Meßsysteme

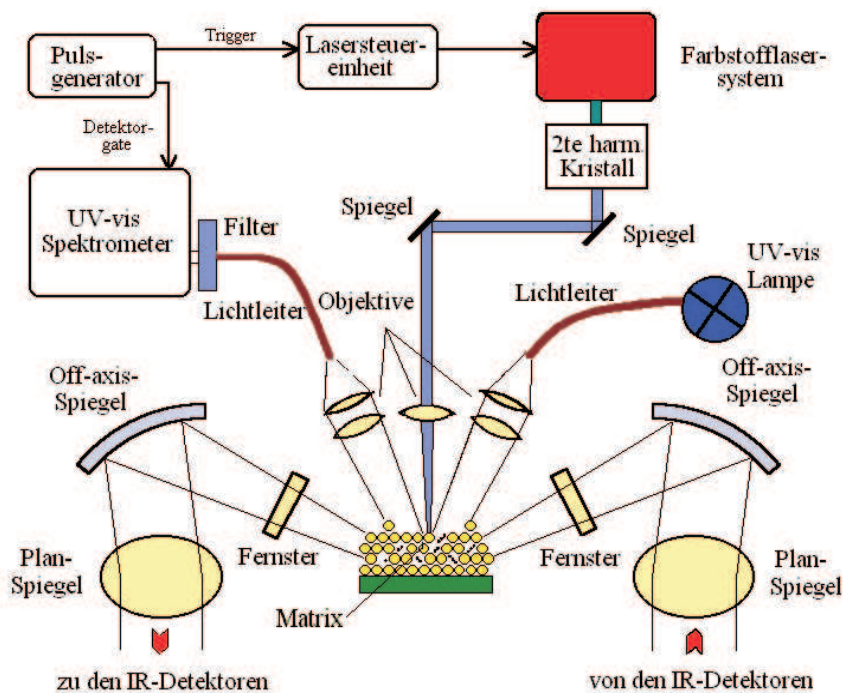


Abbildung 4.2: Die Spektroskopische Anordnung

4.4.1 Fouriertransform-Spektrometer

Die Messung der Absorptions- und Emissionsspektren der Kohlenstoffmoleküle in der kalten Matrix wird durch zwei optische Spektrometer durchgeführt. Das gesamte Ex-

periment ist mit einer Reflektionsanordnung aufgebaut, in der jeder Lichtstrahl durch mehre Spiegel reflektiert wird. Diese optische Anordnung ist in der Abb. 4.2 gezeigt. Für die Aufnahme der Absorptionsspektren im Infrarot (IR)-Spektralbereich wird ein Fouriertransform (FT)-Spektrometer (IFS 113v, Bruker) verwendet, das unter einem Vakuum von ca. 10^{-2} mbar arbeitet. Dieses Spektrometer ist zur Zeit mit einem mit Stickstoff gekühlten MCT-Detektor² ausgestattet. Der Spektralbereich des Spektrometers liegt im mittleren Infrarotbereich, zwischen $400-4000\text{ cm}^{-1}$. Die Auflösung des Spektrometers hängt von der Weglänge des Interferometer-Scanners ab. Für alle Messungen in dieser Arbeit wurde die Auflösung von $0,1\text{ cm}^{-1}$ verwendet.

Die Meßkammer ist durch vier Spiegel und zwei Kaliumbromid (KBr)-Fenster mit dem Spektrometer verbunden. Zwei *Off-Axis*-Spiegel ($f=50\text{ mm}$) und zwei Parabolspiegel ($f=62\text{ mm}$) sorgen für einen parallel eingehenden und herauskommenden Lichtstrahl zwischen der Meßkammer und dem Spektrometer. Die Größe des Lichtpunktes auf dem Substrat hängt von der Eigenschaft der optischen Anordnung und der Öffnung der optischen Blende ab. Der Lichtpunkt hat einen typischen Durchmesser von 5 mm . Der IR-Lichtstrahl wird von der Substratoberfläche mit einem Winkel von 25° reflektiert (siehe Abb.4.2).

4.4.1.1 Gitterspektrometer mit Diodenzeilendetektor

Für die Messungen der Absorptions- und Emissionsspektren im UV-vis-Spektralbereich wurde ein sehr lichtempfindliches Gitterspektrometer verwendet. Das Spektrometer und die Lichtquelle sind durch zwei Lichtleiter (waveguide Optran, CeramOptec) mit der Meßkammer verbunden. Wenn der Laser als Lichtquelle benutzt wird, wird der Laserstrahl durch zwei aluminiumbedampfte Spiegel in die Meßkammer reflektiert. Am Lichteingang der Meßkammer dient eine einfache Linse als Objektiv. Der Lichtstrahl wird auf die Matrix am Substrat fokussiert, absorbiert, von der Substratoberfläche mit dem Winkel von 65° reflektiert (siehe die Abb. 4.3) und von einer Linse am Ausgang gesammelt. Der Durchmesser des Lichtpunktes auf dem Substrat wird von dem Brennpunkt der Objektivs ($f=7\text{ mm}$) festgelegt.

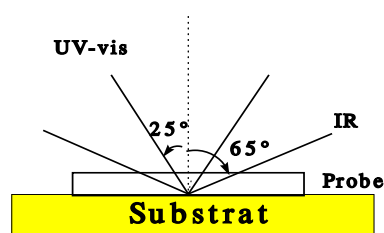


Abbildung 4.3: Strahlengang von UV-vis- und IR-Lichtquelle durch die Probe.

Für die Messungen der Absorptions- und Emissionsspektren im UV-vis-Spektralbereich wurde ein Gitterspektrometer mit Diodenzeilendetektor (*optical multichannel array*

²MCT ist die Abkürzung von *Mercury Cadmium Tellurite*.

spectrometer, kurz OMA-Spektrometer) verwendet. Er besteht aus dem Monocromator (SpectraPro-500, Modell 1236, EG&G) in einer *Czerny-Turner* Anordnung mit Brennweite 500 mm und ist mit einem Bildverstärker ICCD (*image-intensity-charge-coupled-device*, Modell 1456A, EG&G) verbunden. Der Bildverstärker enthält 1024 Photodioden (Pixels), die in einer Reihe angeordnet sind. Der Detektor ist in dem Spektralbereich 180-900 nm empfindlich. In dem Detektor werden drei verschiedene Gitter verwendet; 150, 600 und 1200 Striche/mm. Entsprechend ergibt sich die maximale Auflösung bzw. Halbwertsbreite (FWHM³) von 1,0 0,2 und 0,1 nm. Die höchste Auflösung des Spektrometers kann erreicht werden, wenn der Schlitz am Eingang des Spektrometers auf nicht größer als 50 μm (\sim drei Pixel) eingestellt wird.

Eine Deuteriumlampe (30 W, Hamamatsu L1626) sowie eine Wolfram-Halogenlampe (50 W), die nur bei 20 W zu Verbesserung der Lichtstabilität betrieben wird, dienen als Lichtquelle für die Absorptionmessung im Spektralbereich 200-900 nm.

Um das Signal-Rauschverhältnis in den gemessenen Spektren zu erhöhen, wird der Diodenzeilendetektor mit mehreren Peltier-Elementen stufenweise bis auf -40°C abgekühlt [39]. Um die Kondensation der Luftfeuchtigkeit zu Eis an der Photokathode des Detektors zu vermeiden, wird trockene Preßluft zugeführt. Die Empfindlichkeit jedes einzelnen Pixels im Diodenzeilendetektor muß durch die Schwarzkörper-Strahlung (Planck'sche Formel) eines Ofens (1000 K) bei einem festen Gitterwinkel bzw. Spektralbereich kalibriert werden, da nicht jedes einzelne Pixel die gleiche Signalintensität wiedergeben kann. Außerdem ist die Reflexion des Gitters von den Wellenlängen abhängig, so daß praktisch für jede Messung eine Kalibration benötigt wird.

Außer der Korrektur der Empfindlichkeit des OMA-Spektrometers muß auch die Position der Spektrallinien mit einer Quecksilber (Hg)-Lampe korrigiert werden, wenn das Gitter des Spektrometers einmal in einem anderen Spektralbereich gemessen wurde, weil die Position bei der Drehung des Gitters nicht reproduzierbar ist.

Beide FTIR- und OMA-Meßsysteme sind mit der Meßkammer verbunden und so eingebaut, daß die Anordnung der Systeme für die Messung unterschiedlicher Spektralbereiche nicht verändert werden muß. Leider können wir die beiden Systeme nicht immer gleichzeitig verwenden, wenn z.B. das Scannersystem des FTIR-Spektrometers durch den Excimer-Laser gestört wird.

Für die Zeitauf Lösungsmessung werden die Zeitfenster des Spektrometers durch einen Pulsgenerator (DG535, Stanford Research Systems) und einen Pulsverstärker (Modell 1304, EG&G) getriggert. Gleichzeitig synchronisiert der Pulsgenerator auch die Steuereinheit des Excimer-Lasers. Die kleinste Zeitfensterauflösung beträgt 20 ns und die Zeitauf Lösung ± 10 ns, so daß man im Allgemeinen zwischen der Fluoreszenz- und der Phosphoreszenz-Emission unterscheiden kann.

4.4.2 Lasersystem

Für eine gezielte Anregung eines in der Matrix kondensierten Kohlenstoffmoleküls wurde ein gepulstes Farbstofflasersystem verwendet. Der Farbstofflaser (FL3002, Lambda

³ Vom englischen *full width at half maximum*

Physik) wird von einem XeCl-Excimerlaser (EMG 201 MSC, Lambda Physik) mit der festen Wellenlänge (308 nm) gepumpt (angeregt). Die typische Laserpulsdauer ist kürzer als 20 ns und hat eine Linienbreite von 1 cm^{-1} [39]. Der Excimerlaser produziert eine feste Grundfrequenz von 308 nm, die dann in den Farbstofflaser eingelenkt wird. Im Farbstofflaser wird das ankommende Laserlicht in zwei Strahlenteile aufgespalten. Ein Teil wird in den primären Verstärker gelenkt und der andere Teil in den sekundären Verstärker. Auf diese Weise kann das Laserlicht, je nach eingesetztem Farbstoff, in den Frequenzbereichen zwischen 312-985 nm variiert werden. Die Intensität des Lasers hängt wiederum vom Wirkungsgrad bzw. von der Absorption des Farbstoffes ab. Um höhere Frequenzen zu erzielen, wird die Frequenzverdopplungstechnik (*frequency doubling*) verwendet. Die Frequenz des Farbstofflasers wird durch die Brechung zweiter Ordnung eines Kristalls verdoppelt, so daß die Wellenlänge halbiert, bzw. die Frequenz verdoppelt wird. Für diese Arbeit wird der enge Spektralbereich von 230-260 nm mit Hilfe des Farbstoffs Coumarin 47 und dem Kristall (FL-32) erzeugt. Das frequenzverdoppelte Laserlicht wird direkt mit zwei Spiegeln in die Meßkammer reflektiert, so daß eine Anregung der Kohlenstoffmoleküle in der Matrix-Probe möglich wird. Wegen der hohen Energie ($\sim 5.6 \text{ eV}$) des Lasers in dem Wellenlängenbereich von 220 nm kann kein Lichtleiter zur Einkopplung in die Meßkammer verwendet werden. Der Laserstrahl wird deshalb mit zwei Spiegeln in die Meßkammer reflektiert, da der Lichtleiter sonst verbrannt wird. Ein optischer Kantenfilter (Firma Schrott) wird verwendet, um das dispersierte Laserlicht möglichst gut zu unterdrücken, so daß sehr schwache Emissionen der Moleküle noch sichtbar gemacht werden können und nicht überdeckt sind. Für die laserinduzierte Fluoreszenz wird das emittierte Licht mit dem OMA-Spektrometer aufgenommen. Dagegen werden die UV- und IR-Absorptionsspektren vor und nach der Laserbestrahlung von den FTIR- und OMA-Spektrometern unabhängig aufgenommen und verglichen.

4.5 Präparation der Edelgasmatrix

Der Kohlenstoffdampf kondensiert zusammen mit dem überschüssigem Edelgas auf einem Saphirsubstrat (6 K). Es gibt verschiedene Edelgase, die als Matrixgas verwendet werden können. Es sind die Gase Ne und Ar. Zusätzlich kann N_2 als nicht Edelgas-Matrizen präpariert werden. Aufgrund verschiedener Phasenübergänge mit entsprechender Kondensationstemperatur ist die Wechselwirkung von Matrix und Probe kompliziert und schwer auszuwerten. Die Spektrallinie in der Ne-Matrix liegt am nächsten an den Daten der Gasphase. In dieser Arbeit wurden Kohlenstoffatome bzw. Kohlenstoffmoleküle in Ar- und Ne-Matrix untersucht. Dabei hatten beide Matrizen eine Temperatur von 6 K. Es zeigte sich, daß die Ar-Matrix bei der Kondensationstemperatur 6 K nicht so durchsichtig wie bei einer Temperatur von 13 K ist. Dagegen ist die optische Qualität (Durchsichtigkeit) der Ne-Matrix bei der Temperatur ca. 6 K sehr gut.

Kapitel 5

Laserinduzierte Fluoreszenz der Systeme $D^1\Sigma_u^+ \rightarrow B'^1\Sigma_g^+$ und $C^1\Pi_g \rightarrow A^1\Pi_u$ des C_2 -Moleküls

5.1 Einführung

Das Molekül C_2 ist bekannt für seine auffallenden Emissionsspektren in Kohlebögen, in der Verbrennungsflamme, in der Atmosphäre der Sonne, in Kohlenstoffsternen und Kometen [46],[8],[9]. Die umfangreichen Spektroskopien dieses Moleküls sind in den Artikeln von Herzberg [46], Weltner und Van Zee [8], Van Orden und Saykally [9] und Martin [30] ausführlich dargestellt. Seitdem wurde durch die Absorptions- und Emissionsspektroskopien mehr als 17 elektronische Zustände charakterisiert [8],[9],[30]. In früheren Untersuchungen wurden die starken Banden-Systeme häufig beobachtet und analysiert, wie z.B. das Mulliken-System in den 1930-igern. [47],[48],[49],[50]. Eines der Banden-Systeme, das LeBlanc-System [51], konnte jedoch erst 1991 mit Hilfe der Laserspektroskopie erforscht werden [52]. Die Abb. 5.5 (S. 38) zeigt einige der in dieser Arbeit diskutierten Zustände.

Der angeregte Zustand¹ B' des Moleküls wurde seit langem in den Arbeiten [53],[54],[55] vorhergesagt und schließlich 1988 von Bernath und seinen Mitarbeitern nachgewiesen. Durch die Mikrowellen-Entladung verschiedener Kohlenwasserstoffmischungen und die Messung mit einem FTIR-Spektrometer haben sie die hoch aufgelösten Emissionsspektren $B'^1\Sigma_g^+ \rightarrow A^1\Pi_u$ des Moleküls C_2 gemessen [10]. Jackson und seine Mitarbeiter haben den Zustand B' auch in den Fluoreszenz-Excitationsspektren (Anregungsspektren) durch Photo-Fragmentation des Acetylen beobachtet. Zuerst haben sie den Zustand $B'^1\Sigma_g^+$ des C_2 mit dem Laser (353-356 nm) auf den Zustand $D^1\Sigma_u^+$ angeregt und dann durch ein laserinduzierte Fluoreszenz (LIF)-Signal des Mulliken-Systems ($D^1\Sigma_u^+ \rightarrow$

¹Diese Notation ist aus der historischen Entwicklung entstanden [30]. In weiteren Abschnitten werden $X^1\Sigma_g^+$, $A^1\Pi_u$, $a^3\Pi_u$, $B'^1\Sigma_g^+$, $C^1\Pi_g$, $C'^1\Pi_g$, $D^1\Sigma_u^+$ und $d^3\Pi_g$ durch X, A, a, B', C, C', D und d ersetzt.

$X^1\Sigma_g^+$) den Zustand B' indirekt bestätigt [52]. Durch weitere Beobachtungen anderer vibronischer² Banden wurde die Lebensdauer des Zustands B' [56] und der Franck-Condon-Faktoren des Systems D-B' detailliert analysiert [57]. Zusätzlich wurden mit der gleichen Technik die relativen Zustand-Besetzungen zwischen den Zuständen A und B' durch 193 nm Photofragmentation des Moleküls C_2H erforscht [51].

Da der optische Übergang zwischen dem Grundzustand $X^1\Sigma_g^+$ und dem Zustand $D^1\Sigma_u^+$ erlaubt ist, wurde dieser Übergang (Mulliken-System) schon seit langem durch Emissionsspektroskopie von Kohlebögen [50] und vor kurzem auch durch die LIF der Photofragmentation von Acetylen umfassend studiert [58]. Als erster Schritt wurde deswegen in dieser Arbeit das Molekül C_2 durch Laserlicht in diesem System angeregt.

Für die Untersuchung des Moleküls C_2 wurde schon seit den 60er Jahren die Matrixisolationsspektroskopie verwendet. Barger und Broida haben die Absorptionen der Swan-Banden des Moleküls in Ar-, Kr-, Xe-, N_2 , CO_2 und SF_6 -Matrizen, sowie die Emissionen in der Xe-Matrix durch Elektronen-Beschuß studiert [59]. Mulliken et al. haben die Absorptionsspektren des Mulliken-Systems in Ar- und Ne-Matrizen beobachtet, in dem das Acetylen in der Matrix durch eine Vakuum-UV-Quelle bestrahlt wurde [60]. Frosch hat über die Emissionsspektren der Swan-Bande in Ar- und Kr-Matrizen durch die Röntgen-Bestrahlung des Acetylen berichtet [61]. Bondybey hat die Relaxationsdynamik des C_2 in Ar- und Ne-Matrizen untersucht. Durch eine Zwei-Photon-Laseranregung des Swan-Übergangs hat er festgestellt, daß das Molekül C_2 in mehr als einer Lage (*trappingsite*) in der Ne-Matrix sitzen kann [62].

In diesem Abschnitt werden die LIF-Spektren des Übergangs $D \rightarrow B'$ von Molekül C_2 in einer festen Ne-Matrix dargestellt. Bisher wurde dieser Übergang noch nicht in einem kondensierten Medium beobachtet.

5.2 Das Experiment

Der Experimentaufbau wurde in Kapitel 3 und in der Referenz [39] ausführlich dargestellt. Hier soll nochmals kurz die Vorgehensweise beim Experiment beschrieben werden. Durch Widerstandsheizung der Graphitstäbe wird Kohlenstoffdampf erzeugt, der anschließend zusammen mit überschüssigem Ne-Gas auf einem Saphirsubstrat (6 K) kondensiert. Die Matrixprobe wurde anschließend mit einem Strahl des Farbstofflasers bestrahlt. In dem Farbstofflaser wurde der Farbstoff Coumarin 47 und ein Frequenz-Verdopplungskristall³ Fl 32 verwendet. Alle Spektren wurden durch eine optische Reflektions-Anordnung aufgenommen. Die Fluoreszenz wurde zuerst von einem Linsensystem gesammelt, dann durch ein Gittermonochromator (1200 Striche/mm) dispersiert, und zum Schluß mit einem Diodenzeilendetektor (OMA-Spektrometer) gemessen, der ein Zeitfenster von einigen wenigen Millisekunden hat. Der Bildverstärker ICCD in dem Detektor wurde mit mehreren Peltier-Elementen stufenweise bis auf

²Die Übergänge der molekularen Schwingungen zwischen zwei elektronischen Zuständen

³In dem Kristall wird das eingehende Laserlicht in zweite Ordnung gestreut, d.h. die Frequenz des Laserlichtes wird verdoppelt.

-40°C abgekühlt, um den Dunkelstrom zu reduzieren [39]. Um das unvermeidliche gestreute Laserlicht zu eliminieren wurde ein geeignetes optisches Kantenfilter vor dem Eingang des OMA-Spektrometers verwendet. Die Anregungs- und Meß-Systeme wurden im 30 Hz Takt mit einem zeitverzögerten Pulsgenerator synchronisiert. Typische Spektren wurden ungefähr mit 36000 Laserpulsen gemessen. Die hier verwendete Spektralauflösung des OMA-Spektrometers beträgt 0,1 nm.

Um die Anregungsfunktion (*excitations function*) darstellen zu können, werden die unterschiedlichen Intensitäten einer Emissionslinie nacheinander bei einer festen Wellenlängenposition aufgenommen. Dabei wird der Laser über den gewünschten Anregungsbereich gescannt. Die unterschiedlichen Intensitäten der Spektrallinien werden dann gegen den gesamten Anregungswellenlängenbereich des Lasers aufgezeichnet.

5.3 Ergebnisse

5.3.1 LIF-Spektren der Bandsysteme $D^1\Sigma_u^+ \rightarrow B^1\Sigma_g^+$

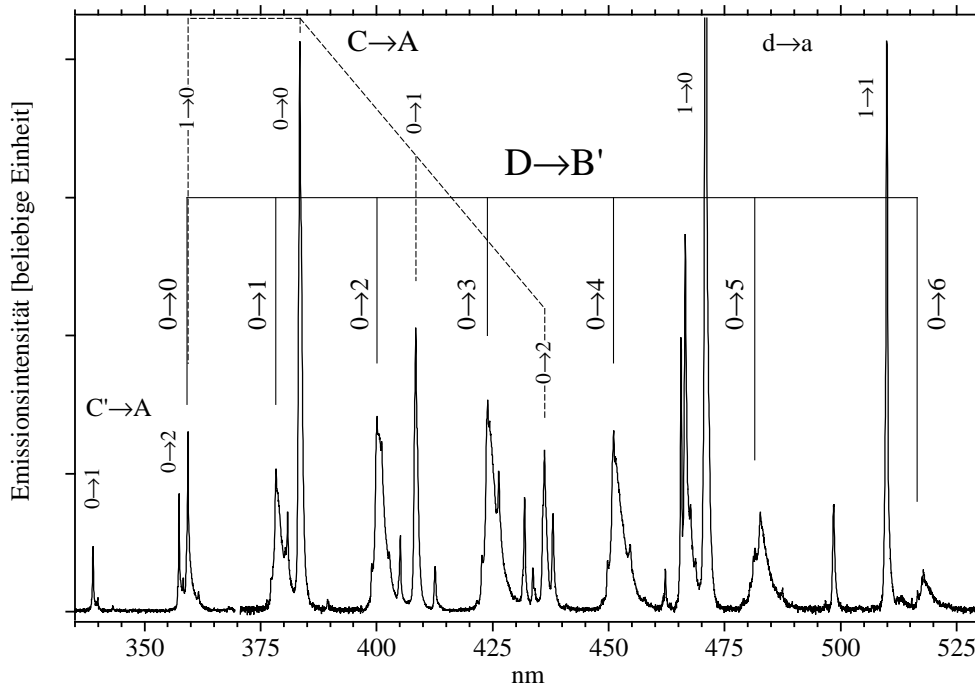


Abbildung 5.1: Laserinduziertes-Emissionsspektrum des Matrixisolierten Kohlenstoffmoleküls C_2 im festen Ne, in der sie mit einem Laser bei 232.2 nm photoangeregt wurden. Die Übergänge der $D \rightarrow B'$, Deslandres-D'Azambuja $C \rightarrow A$, Messerle-Krauss $C' \rightarrow A$, und $d \rightarrow a$ wurden beobachtet. Die Banden-Systeme wurden von vertikalen Linien und Schwingungsquantenzahlen der Anfangs- und Endzustände dargestellt.

Die Abb. 5.1 zeigt das Emissionsspektrum, das durch die Laseranregung bei der Wellenlänge 232 nm entstanden ist. In diesem Spektrum wurden verschiedene Banden-Systeme beobachtet. Die Zuordnungen der Bande werden durch vertikale Linien in Bezug auf die Schwingungsquantenzahlen für die Anfangs- und Endzustände markiert. Eine eindeutig erkennbare Reihe der Banden bei 359, 378, 400, 424, 451, 482 und 517 nm, wurde als Schwingungsprogression⁴ ($0 \rightarrow v'$; $v'=0-6$) des Banden-Systems $D \rightarrow B'$ des Moleküls C_2 zugeordnet [57]. Das ist das LeBlanc-System, das eine Matrixbedingte Rotverschiebung von $107-193 \text{ cm}^{-1}$ zeigt.

Andere Banden-Systeme, $C' \rightarrow A$ (Messerle-Krauss) [63], $C \rightarrow A$ (Deslandres-D'Azambuja) [63],[30], und $d \rightarrow a$ (Swan) [30],[62] werden ebenfalls beobachtet und sind ebenfalls in Abb. 5.1 aufgezeichnet. Die Linienbreite dieser drei Systeme ist relativ schmal. Manche von ihnen sind sogar ähnlich breit wie die Spektralaufösung des Spektrometers. Dagegen besitzen alle Banden des Systems $D \rightarrow B'$ breite Linien und zeigen kleine Feinstrukturen.

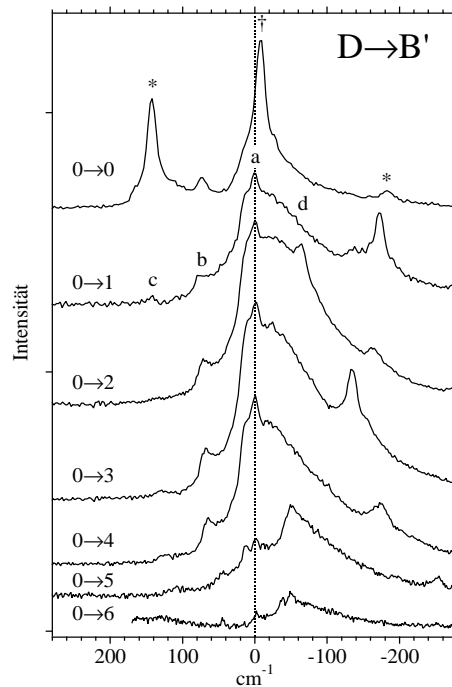


Abbildung 5.2: *Expandiertes Spektrum in Wellenzahlen der vibronischen Banden ($v' = 0 \rightarrow v'' = 0-6$) des $D \rightarrow B'$ System. In dieser Darstellung sind alle diesen Banden um Wellenzahlen 27840, 26434, 24998, 23593, 22172, 20771 und 19363 cm^{-1} gegenüber dem Nullpunkt horizontal verschoben. Außerdem sind sie der Deutlichkeit halber ebenfalls vertikal verschoben. Spektrallinien, die mit einem Kreuz und einem Stern markiert sind, gehören zu Übergängen anderer elektronischer Systeme (siehe Texte).*

⁴Eine Reihe von Übergängen, die in verschiedene Schwingungszustände relaxieren.

Um die Feinstrukturen dieser Banden ($v'=0 \rightarrow v''=0-6$) detailliert vergleichen zu können, werden ihren Positionen in der Abb. 5.2 mit entsprechenden 27840, 26434, 24998, 23593, 22172, 20771 und 19363 cm^{-1} horizontal gegen den Nullpunkt und vertikal zueinander verschoben, um deutlicher zu erscheinen.

Die größte Spektrallinie (Peak), die in der obersten Kurve liegt und mit dem Kreuz markiert ist, gehört zu den Heißen-Banden aus dem Übergang $1 \rightarrow 0$ des Systems $C \rightarrow A$ [63]. Die zwei Sternchen auf dem gleichen Spektrum markieren die beiden entsprechenden vibronischen Banden der Übergänge $0 \rightarrow 2$ und $0 \rightarrow 4$ des Systems $C' \rightarrow A$ [63], und zwar von hohen zu niedrigen Frequenzen. Der Bandenkopf (band origin)⁵ ($0 \rightarrow 0$) des Systems $D \rightarrow B'$ überlagert sich mit diesen Spektrallinien und ist in der Abb. 5.2 nicht klar erkennbar. Der Übergang kann jedoch durch die Intensitätskorrelation von unterschiedlichen Excitationswellenlängen des $D \rightarrow B'$ sichtbar gemacht werden. Eine kleine Spektrallinie bei +70 cm^{-1} , eine Schulter bei +10 cm^{-1} , sowie die Stelle zwischen -20 cm^{-1} und -150 cm^{-1} , beziehen sich auf den Bandenkopf des Systems $D \rightarrow B'$. Sie sind bei den unteren Kurven in der Abb. 5.2 nicht mehr von den Übergängen anderer elektronischer Systeme überlappt.

Ähnliche Feinstrukturen sind in den anderen Banden 0-1, 0-2, 0-3 und 0-4 ebenfalls zu beobachten, z.B. die Hauptspektrallinie "a", zwei Nebenspektrallinien "b" und "c" in höheren Frequenzen, sowie eine Nebenspektrallinie "d" in niedriger Frequenz auf dem zweiten Spektrum. Für die beiden Übergänge 0-5 und 0-6 in der unteren Abb. 5.2 sind die Spektrallinien an der entsprechenden Stelle "a" im Vergleich zu anderen Spektren (gleiche Positionen anderer Kurven) schwächer als die breite Bande an der Stelle -50 cm^{-1} .

Die Vibrationskonstante $\omega_e=1427 \text{ cm}^{-1}$ und die Anharmonizität $\omega_e x_e=2,1 \text{ cm}^{-1}$ für Zustand B' im festen Neon wurden mit der Methode der Kleinsten-Quadrate (*least-square-fit*) für die Hauptspektrallinien "a" aller 6 $D \rightarrow B'$ Kurven in Figur 5.2 ermittelt. Diese Molekularkonstanten stimmen mit der Messung in der Gasphase ($\omega_e=1424,1189 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_e x_e=2,57113 \text{ cm}^{-1}$) überein [30],[52],[10],[57]. Ähnlich wurden im Zustand A im festen Neon die Konstanten $\omega_e=1631,5 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_e x_e=18,5 \text{ cm}^{-1}$ hergeleitet, die mit den Werten aus der Gasphase ebenfalls übereinstimmen. Tabelle 5.1 faßt die Positionen aller beobachteten Spektrallinien zusammen.

In einer Analyse der Schwingungsspektren in der Gasphase [57] ist die Bindungslänge im Zustand B' ($r_e=1,38 \text{ \AA}$) größer als die in D ($r_e=1,24 \text{ \AA}$). Aus dem Unterschied dieser Bindungslänge ergibt sich ein maximaler Franck-Condon-Faktor für den 0-2 Übergang in dem $D-B'$ -System.

⁵Übergang von den unterschiedlichen elektronischen Zuständen von dem Schwingungsniveau $v'=0$ auf $v''=0$.

Ne ^a	Gas	Zuordnungen	
λ/nm	λ/nm	$v' \rightarrow v''$	elektronisches System
338,8	339,707 ^b	0 – 1	C'-A Messerle-Krauss
339,9	340,664 ^b	1 – 2	
357,4	358,704 ^b	0 – 2	
361,7	362,806 ^b	2 – 4	
359,2	356,728 ^c	0 – 0	D-B' LeBlanc
378,3	375,769 ^c	0 – 1	
400,0	396,942 ^c	0 – 2	
423,9	420,676 ^c	0 – 3	
451,0	447,521 ^c	0 – 4	
481,5	478,194 ^c	0 – 5	
516,5	513,650 ^c	0 – 6	
359,3	360,40 ^d	1 – 0	C-A Deslandres-D'Azambuja
383,4	385,07 ^d	0 – 0	
408,4	410,08 ^d	0 – 1	
436,1	438,11 ^d	0 – 2	
470,9	473,221 ^d	1 – 0	d-a Swan
509,9	512,459 ^d	1 – 1	
555,2	558,065 ^d	1 – 2	
608,7	611,706 ^d	1 – 3	

^a In dieser Arbeit in der Ne-Matrix

^b Bandenkopf in der Gasphase von Ref. [63]

^c Bandenpositionen in der Gasphase von Ref. [57]

^d Berechnete Bandenpositionen in der Gasphase von Molekularkonstanten in Ref. [30]

Tabelle 5.1: Die Tabelle zeigt die Positionen der Spektrallinien (Peaks) des beobachteten LIF-Emissionsspektrums des Moleküls C₂. Dabei wurde ein Laser mit der Wellenlänge 232,2 nm verwendet. Die Daten aus der Gasphase sind zum Vergleich aufgelistet.

Eine Franck-Condon-Intensitäts-Verschiebung⁶ ist in dem D-B'-System in der Abb. 5.1 erkennbar, in der die maximale Intensität bei dem Übergang 0-3 (anstatt beim Übergang 0-2 wie in der Gasphase) liegt. Trotz dieser Intensitäts-Verschiebung in der Ne-Matrix stimmen alle Positionen der Übergänge in Abb. 5.1 gut mit der Beobachtung in der Gasphase überein. Die Verminderung der Intensität des Übergangs 0-2 bei ~ 400 nm wird durch Absorption des C_3 ($A \leftarrow X$) in der Matrix verursacht [39].

5.3.2 Fluoreszenz-Anregungsspektren

Die Abb. 5.3 zeigt die Fluoreszenz-Anregungsspektren für die Intensität aller vibronischen Banden ($v'=0 \rightarrow v''=1-6$) des Systems $D \rightarrow B'$ (schwarze Punkte) und $C \rightarrow A$ (weiße Punkte). Beide Anregungsspektren in der Abb. 5.3 sind auf ihr Maximum normiert.

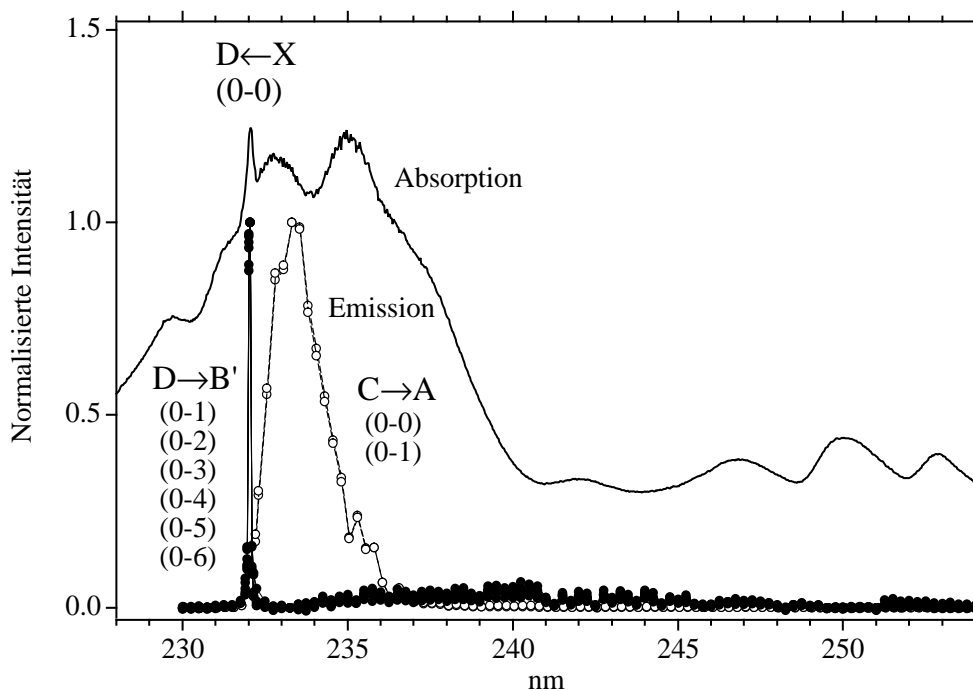


Abbildung 5.3: Fluoreszenz-Excitationspektren (Anregungsspektren) für ausgewählte vibronische Übergänge des Systems $D \rightarrow B'$ (schwarze Punkte) und des Systems $C \rightarrow A$ (weiße Punkte). Tatsächlich sind die $C \rightarrow A$ -Emissionen 10 mal größer als die $D \rightarrow B'$ -Emissionen. Ein typisches Absorptionsspektrum (durchgezogene Linien) der Matrix-Probe, in der sich alle Kohlenstoffcluster C_n befinden, wird zusätzlich als Vergleich gezeigt.

Die relativ schmale Linienbreite bei 232 nm ist charakteristisch für diesen elektroni-

⁶Das Minimum der Potentialkurve zwischen zwei elektronischen Zuständen ist in horizontalen Positionen versetzt. Dies bedeutet, daß r_0 der beiden Potentialkurven unterschiedlich groß ist.

schen Übergang. Bei der Laseranregung besitzt dieser Übergang eine Linienbreite von $\sim 0,2$ nm (~ 40 cm $^{-1}$). Zum Vergleich ist das Absorptionsspektrum der typischen Matrix-Probe in der Abb. 5.3 zu sehen (durchgezogene Linien). Eine schmale Absorption des Mulliken-Systems des Moleküls C₂ ist an der Stelle 232,2 nm [60] eindeutig sichtbar. Diese Absorptionsspektrallinie liegt innerhalb des breiten Absorptionsbereiches des Moleküls C₆, der zwischen 230 und 240 nm liegt [64],[65]. Die schmale Anregungsspektrallinie des Übergangs D→B' stimmt genau mit der schmalen Absorptionsposition des Übergangs D←X des Moleküls C₂ überein.

Das Anregungsspektrum des C→A wird gleichzeitig auch in der Abb. 5.3 gezeigt (weiße Punkte), in der sich eine breite Anregungsspektrallinie mit einem Maximum bei 233,5 nm befindetet. Sie ist um 1,5 nm von dem Absorptionsmaximum des Mulliken-Systems auf 232,2 nm verschoben. Dies bedeutet, daß die Anregungskurve, die diesem Absorptionsspektrum entspricht, sehr schwach und kaum zu erkennen ist. Das Intensitätsmaximum des LIF-Signals vom Übergang C→A bei 233,5 nm ist zehn Mal höher als D→B' bei 232,2 nm.

5.4 Diskussion

5.4.1 Elektronische Konfiguration des Moleküls C₂

Das Molekül C₂ hat die Symmetrie der Punktgruppe $D_{\infty h}$ [30],[55]. Die elektronische Konfiguration $(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_g)^4$ des Grundzustands X sorgt für eine Molekülsymmetrie $^1\Sigma_g^+$, mit einem Spin-Singulett-Zustand. Die Konfiguration $(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^2(3\sigma_g)^2$ des Zustands B' und die Konfiguration $(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^0(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2$ des höher gelegenen Zustands E (der ca. 1,5 eV höher als D ist und nicht gezeigt wird) haben die gleichen Molekülsymmetrien⁷, die aus unterschiedlichen Konfigurationen entstanden sind. Beide werden als sogenannte Doppeltangeregte-Konfiguration (*doubly excited configuration*)⁸ bezeichnet. In der Abb. 5.4 werden einige elektronische Konfigurationen des Moleküls C₂ gezeigt, die für dieser Arbeit wichtig sind.

Der Zustand D besitzt dagegen eine Konfiguration $(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^1(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^1$ mit der Molekülsymmetrie $^1\Sigma_u^+$. In dem D←X Übergang wird ein Elektron vom $2\sigma_u$ -Orbital auf das $3\sigma_g$ -Orbital angeregt. Dies ist ein Prozeß, der die optische Auswahlregel ($g \leftrightarrow u$ und $\Delta\Lambda=0$) erfüllt. Deshalb ist dieser Übergang vollkommen erlaubt. Dagegen bewegen sich im Übergang D→B' zwei Elektronen mit der gleichen Konfiguration $1\pi_u$, ein Elektron nach unten zum Niveau $2\sigma_g$ und das andere Elektron nach oben zum Niveau $3\sigma_g$ (siehe Abb. 5.4). Eine frühere theoretische Arbeit hat gezeigt, daß ein solcher doppelt angeregter Prozeß optisch verboten ist [66]. Bruna und Wright haben jedoch mit Hilfe der Multi-Referenzen-Konfiguration-Wechselwirkung-Methode (MRDCI)⁹ gezeigt, daß der D↔B' Übergang ($1\pi_u 1\pi_u \rightarrow 2\sigma_g 3\sigma_g$) die Intensität von dem erlaubten D↔X und

⁷Die Elektron-Dichteverteilung der beiden Zustände ist räumlich sehr ähnlich.

⁸Zwei Elektronen werden gleichzeitig auf ein anderes Orbital angeregt.

⁹multi reference configuration interaction methode

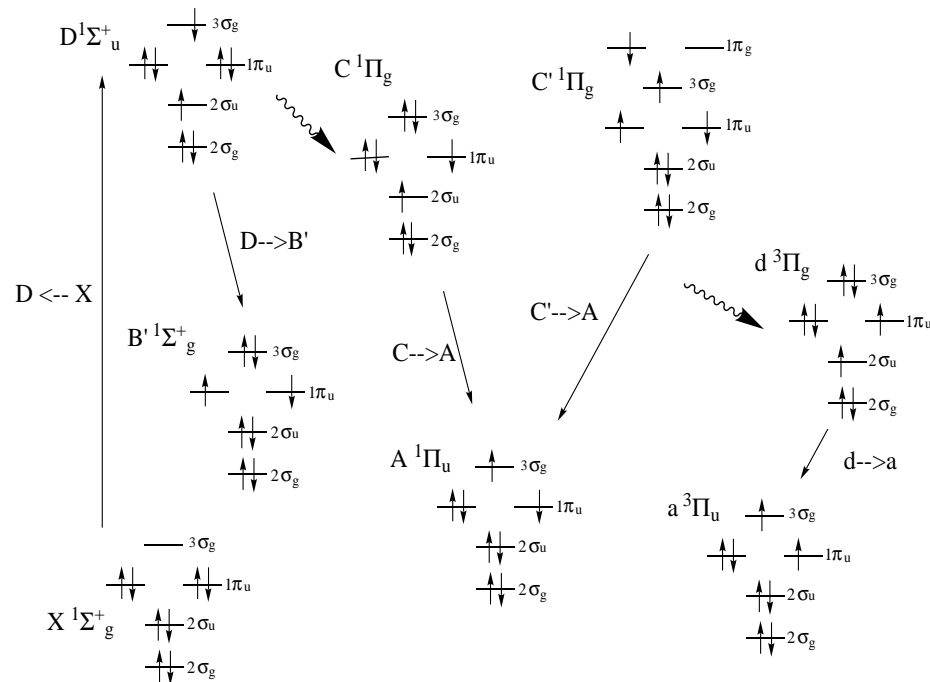


Abbildung 5.4: Das Diagramm zeigt die Übergänge verschiedener elektronischer Konfigurationen des Moleküls C_2 . Verschiedene Zustände haben eine unterschiedliche Elektronen-Spin-Konfiguration, die nach Singulett bzw. Triplett zugeordnet sind. Die durchgezogenen Pfeile entsprechen den beobachteten Übergängen in dieser Arbeit.

$E \leftrightarrow D$ Übergang durch Konfigurations-Mischung der B' , X und E Zustände übernehmen kann, weil alle diese Zustände die gleiche Symmetrie ($^1\Sigma_g^+$) [67] haben. Nach Bruna und Wright ändert sich der Charakter des E zu dem des B' , wenn die Bindungslänge kürzer wird. Als Folge wird die Intensität bzw. Übergangswahrscheinlichkeit des D - B' Systems mit Abnahme der Bindungslänge rasch zunehmen.

Die Abb. 5.5 zeigt einige elektronische und ihre dazugehörigen Schwingungs-Energieniveaus des Moleküls C_2 , die aus den Molekularkonstanten in der Gasphase [30] übernommen und in die Abbildung eingezeichnet sind. Es ist offensichtlich, daß der Übergang $D \rightarrow B'$ eine direkte Relaxation des Zustands D ist, nachdem das Molekül durch den Laser angeregt wurde (siehe die höchsten vertikalen Linien des Niveaus D in Abb. 5.5). Die Ähnlichkeit zwischen der Fluoreszenz-Anregungskurve und dem Absorptionsspektrum bei 232,2 nm in der Abb. 5.3 unterstützt diese Behauptung.

Die Intensität der LIF-Signalen, die von dem System $d \rightarrow a$ (Triplett) bei 471, 510, 555 und 609 nm beobachtet wurde, korreliert mit der Intensität des Systems $D \rightarrow B'$ (Singulett). Dies ist nur möglich, wenn der Zustand d durch eine Singulett-Triplett-Interkombination (intersystem crossing) bevölkert wird und danach durch den Übergang $d \rightarrow a$ zerfällt. Dies zeigt, daß eine starke Spin-Bahn-Kopplung oder eine signifikante Konfigurations-Mischung der Triplett- und Singulett-Zustände in diesem Zer-

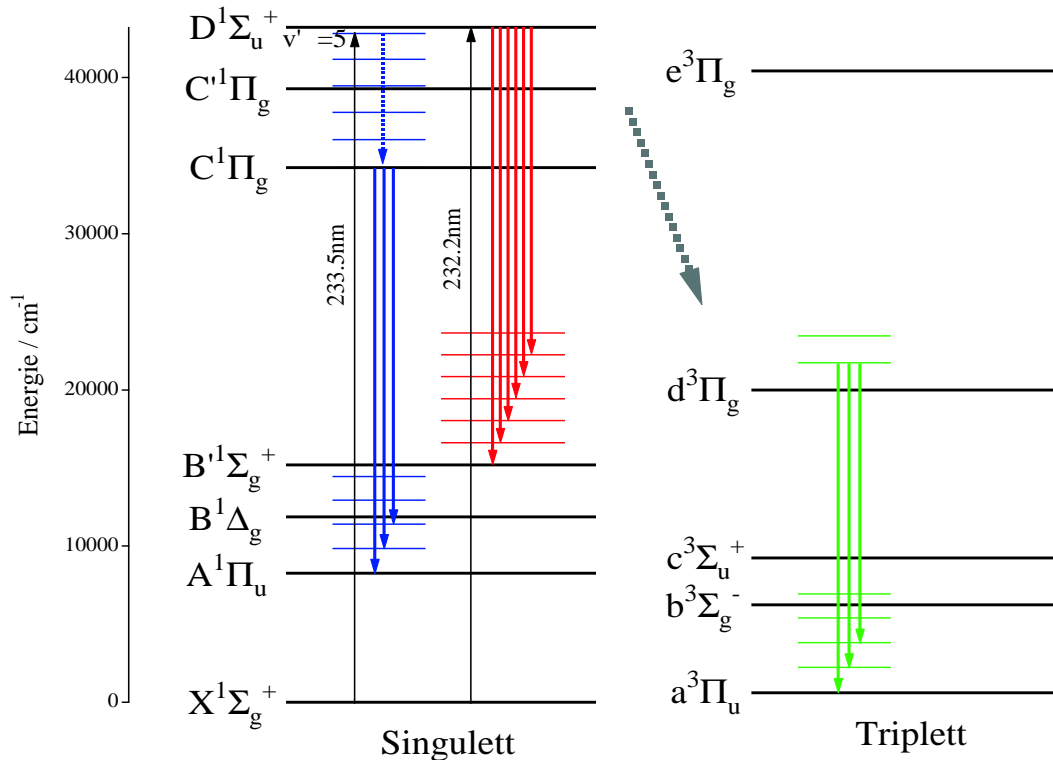


Abbildung 5.5: Eine schematische Darstellung des Termschemas von C_2 -Molekülen [30]. Vibratorische Niveaus der Zustände A, B', C, d und a sind ebenfalls gezeigt. Der Zustand $E^1\Sigma_g^+$ und weitere Zustände bei höherer Energie sind nicht gezeigt.

fallskanal stattgefunden hat.

5.4.2 Vergleich zwischen den Anregungskurven der Übergänge $D \rightarrow B'$ und $C \rightarrow A$

Die Fluoreszenz-Anregungskurven der Übergänge $C \rightarrow A$ und $D \rightarrow B'$ in Abb. 5.3 unterscheiden sich qualitativ in ihrer Position und Linienbreite. Das Intensitätsmaximum des Übergangs $C \rightarrow A$ befindet sich bei 233,5 nm. Es hat sich im Vergleich zu dem Intensitätsmaximum des Übergangs $D \rightarrow B'$ bei 232 nm um ca. 280 cm^{-1} zur niedrigen Energie hin verschoben. Offensichtlich ist die Anregungsenergie niedriger als für den Übergang $D \leftarrow X$. Die Breite der Anregungskurve von $C \rightarrow A$ beträgt ungefähr 400 cm^{-1} und ist damit eine Größenordnung breiter als die Anregungskurve von $D \rightarrow B'$.

Es ergeben sich zwei Fragen: Wie kann der vibronische angeregte Zustand im System C von dem Grundzustand X angeregt werden? Und welcher vibronische Zustand des Systems C muß angeregt werden, um den Fluoreszenz-Zerfall via den Übergang $C \rightarrow A$ zu erklären?

In der Gasphase ist der optische Übergang zwischen den Zuständen $C^1\Pi_g$ und $X^1\Sigma_g^+$

streng verboten, weil die beiden elektronischen Wellenfunktionen der Zustände die gleiche, *gerade* Symmetrie $D_{\infty h}$ haben. Deswegen gibt es keine Absorption dieses Übergangs. In der Matrix müssen jedoch die Felder des Neonkristalls, in denen sich das Molekül C_2 befindet, berücksichtigt werden. Das Molekül C_2 kann sich in der Matrix hin und her bewegen und schaukelnd um den Gitterpunkt schwingen. Daraus folgt, daß sich das Molekül C_2 zu manchen Zeitpunkten in einer symmetrischen Position in den Kristallfeldern befindet, in der die Symmetrie des Moleküls erhalten bleibt. So wird nur der erlaubte Übergang $D \leftarrow X$ wie in der Gasphase beobachtet. Zu anderen Zeitpunkten befindet sich das Molekül C_2 in einer asymmetrischen Position, in der die gesamte Symmetrie reduziert wird, so daß der verbotene Übergang erlaubt ($C \leftarrow X$) ist. Durch das Intensität-Ausleihen (*intensity borrowing*) von dem vollkommen erlaubten Übergang $D \leftarrow X$ sollte der Übergang $C \leftarrow X$ via dessen vibronische Absorption $5 \leftarrow 0$ auftreten. Es wird angenommen, daß das obere Niveau $v'=5$ des Zustands C (siehe Abb. 5.5) ein bißchen niedriger ist als der Schwingungs-Grundzustand des elektronischen Zustands D.

Eine effiziente vibratorische Relaxation (*internal conversion*), die strahlungslos erfolgt und sehr schnell geht, von $v=5$ zu $v=0$ innerhalb des Zustands C kann zu dem exklusiven Fluoreszenz-Zerfall via Übergang $C \rightarrow A$ führen.

Die ähnliche Breite der Anregungskurve des Übergangs $C \rightarrow A$ wurde sowohl in der Ne-Matrix als auch in der Ar-Matrix beobachtet. In Argon ist sie zum roten hin auf 238 nm verschoben (hier nicht gezeigt). Diese Anregungskurve ähnelt dem breiten Absorptionscharakter bei 238 nm mit der Breite von $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$, wie in der Arbeit von Milligan et al. [60] gezeigt. Durch Laseranregung an dieser breiten Absorptionsstelle in der Ar-Matrix konnte nur der Übergang $C \rightarrow A$ und der relativ schwache Swan-Übergang gemessen werden. Es wurde keine Spur des Übergangs $D \rightarrow B'$ in der Ar-Matrix beobachtet. Daraus läßt sich folgern, daß sich das Molekül C_2 in der Ar-Matrix nur in der *asymmetrischen Lage*¹⁰ befindet. Es zeigt deshalb einen breiten UV-Absorptionscharakter und eine entsprechend breite Anregungskurve des $C \rightarrow A$. Andererseits kann sich das Molekül C_2 in der Ne-Matrix sowohl in *asymmetrischer* als auch *symmetrischer Lage* befinden. Nur in der *symmetrischen Lage* wird der schmale Absorptionscharakter des Systems $D \leftarrow X$ und der Fluoreszenz-Zerfall via Übergang $D \rightarrow B'$ beobachtet.

5.4.3 Feinstruktur im System $D \rightarrow B'$

Die beobachteten Feinstrukturen des Fluoreszenzspektrums $D \rightarrow B'$ in Abb. 5.2 sind die Beiträge der Zusammenkopplung zwischen den schaukelnden bzw. translatorischen Bewegungen und dem Schwingungsübergang des Moleküls C_2 in der Ne-Matrix.

Die Abstände zwischen den Spektrallinien "b", "c" und "d" und der Hauptspektrallinie "a" liegen zwischen $10\text{-}150 \text{ cm}^{-1}$. Alle Abstände sind zehn Mal größer als die freie

¹⁰Die optischen Übergänge sind von der effektiven Symmetrie des Moleküls in seiner Umgebung abhängig. Zum Beispiel kann die Symmetrie $D_{\infty h}$ des Moleküls C_2 im Neonkristall in die effektive Symmetrie $C_{\infty v}$ übergehen, weil sich die Matrixatome entsprechend umordnen.

Rotation des Moleküls C_2 (Rotationskonstante $B_e=1,481 \text{ cm}^{-1}$ für den Zustand B' in der Gasphase [30],[10]). In der ersten Betrachtung könnte die Feinstruktur aus den Heißen-Banden des Systems $D \rightarrow B'$, z.B. 1-0, 1-1, ..., 2-0, 2-1, 2-2, ...u.s.w.. entstanden sein. Durch die langsame Wiederholungsrate des gepulsten Lasers werden jedoch in der Tieftemperaturmatrix die meisten angeregten Moleküle aufgrund der Boltzmann-Verteilung in ihren Grundzustand X ($v=0$) gezwungen, bevor der nächste Laserpuls kommt. Deshalb ist die Besetzungswahrscheinlichkeit in den Niveaus $v \geq 1$ des Zustands D vernachlässigbar klein. In der Tat wurden in den Messungen keine Heißen-Banden des $D \rightarrow B'$ beobachtet (siehe die Abb. 5.1).

Durch die große Franck-Condon-Verschiebung des Übergangs $D \rightarrow B'$ in Abb. 5.1 wird vermutet, daß die Bindungslänge-Differenz im System $D \rightarrow B'$ ($\Delta r_e = r_D - r_{B'}$) größer ist als die Differenz in den Systemen $C-A$, $C'-A$, $d-a$ und $D-X$. Durch die Kenntnis der Rotationskonstante aus der Gasphase [30] kann man die Differenz $\Delta r_e / r_e$ berechnen. Sie beträgt +13 % für $D \rightarrow B'$, +5 % für $C \rightarrow A$, +2,9 % für $C' \rightarrow A$, +3,6 % für $d \rightarrow a$ und -0,6 % für $D \rightarrow X$. Es folgt eine Vergrößerung der Bindungslänge für die C-C-Bindung beim Übergang $D \rightarrow B'$. Dadurch können die Phononen von den Ne-Atomen einfach angeregt und die Feinstruktur im Spektrum $D \rightarrow B'$ wie in der Abb. 5.2 und 5.1 beobachtet werden.

Es wird angenommen, daß die beobachtete Feinstruktur durch die schaukelnden Schwingungen und translatorischen Bewegungen in dem angeregten Zustand B' (nicht in dem angeregten Zustand D) verursacht wird. Diese Behauptung wird von den Anregungsspektren bestätigt, da die Absorptionslinienbreite des Zustands D (Mulliken-System) in der Ne-Matrix sehr schmal (ca. 40 cm^{-1}) ist.

Die vorläufige Berechnung für das in der Ne-Matrix eingebettete Molekül C_2 zeigt die Wechselwirkungsenergie zwischen C_2 und Ne-Atomen in einer Größenordnung von einigen 10 cm^{-1} Wellenzahlen [68],[69]. Es wurde bei der Berechnung angenommen, daß ein Molekül C_2 einen Gitterplatz im *fcc* Neonkristall annimmt. Für den elektronischen Grundzustand¹¹ liegen viele Schwingungen und translatorischen Bewegungen in dem Energiebereich unter 150 cm^{-1} Wellenzahlen. Diese Schwingungen und Bewegungen stellen die Schwingungsmoden der großen Cluster von C_2Ne_{12} dar, in der das Molekül C_2 von 12 nächsten Nachbarn der Ne-Atomen umgeben ist. Manche Moden sind mit der Rotation und andere mit den translatorischen Bewegungen des C_2 gekoppelt. Der Rest sind reine Schwingungen von Ne-Atomen, die der Symmetrie der Cluster entsprechen. Die Phononen-Frequenzen des reinen Neonkristalls liegen in gleicher Größenordnung zwischen $0-120 \text{ cm}^{-1}$ [70],[71]. Es wäre interessant, solche Berechnungen für die Schwingungsmoden im großen Neon-System mit geeigneten periodischen Randbedingungen zu erweitern, wobei die Moleküle C_2 kleine Verunreinigungen darstellen. Durch die Ausführung dieser Überlegung würde man ein mikroskopisches Bild der Molekularbewegung in schwach gebundenen Kristallen erhalten.

¹¹Die angeregten Zustände des Moleküls C_2 können zur Zeit nicht mit quantenchemischen Methoden berechnet werden. Deswegen gibt die Rechnung nur die Größenordnung wieder.

5.5 Zusammenfassung

Das Molekül C_2 wurde mit Laserlicht von 232 nm im Mulliken-System angeregt. Die laserinduzierten Fluoreszenzspektren (LIF) des Systems $D^1\Sigma_u^+ \rightarrow B^1\Sigma_g^+$ wurden in dieser Arbeit zum ersten Mal in der Ne-Matrix beobachtet. Eine Schwingungsprogression wurde direkt gemessen, in der das obere Schwingungsniveau $v'=0$ des elektronischen Zustands D in mehrere niedrigere Niveaus $v''=0-6$ des Zustands B' übergegangen ist. Diese Progression, die im sichtbaren Spektralbereich zwischen 359 und 517 nm liegt, hat eine große Verschiebung der Franck-Condon-Faktoren gezeigt, in dem das Intensitäts-Maximum von dem Übergang 0-2 in der Gasphase ist auf den Übergang 0-3 in der Matrix gewechselt.

Die Vibrationskonstante $\omega_e=1427 \text{ cm}^{-1}$ und die Anharmonizität $\omega_e x_e=2,1 \text{ cm}^{-1}$ für den Zustand B' wurden aus den gemessenen Spektren abgeleitet. Gleichzeitig wurden auch die Emissionen des Deslandres-D'Azambuja-Systems C→A und des Swan-Systems d-a beobachtet. Dies zeigt, daß der angeregte Zustand D durch interne Umwandlung und Singulett-Triplett-Interkombination auch in andere elektronische Zustände relaxieren kann. Die Molekularkonstante des Übergang C→A wurde hergeleitet ($\omega_e=1631,5 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_e x_e=18,5 \text{ cm}^{-1}$). Es hat sich herausgestellt, daß die Fluoreszenz-Anregungsspektren der vibronischen Übergänge von dem Übergang D→B' den relativen schmalen Absorptionscharakter des Mulliken-Systems D←X wiedergeben. Mögliche Gründe werden diskutiert, warum diese Übergang in Ar-Matrizen nicht auftritt.

Zustand	B'		A	
Molekularkonstante	ω_e	$\omega_e x_e$	ω_e	$\omega_e x_e$
Ne-Matrix [cm^{-1}]	1427	2,1	1631,5	18,5
Gasphase [cm^{-1}] [30]	1424,11890	12,0597	1608,1190	25,7133

Tabelle 5.2: Die gemessenen Molekularkonstanten von C_2 in eine Ne-Matrix werden mit den Daten der Gasphasen verglichen. Die gemessenen Vibrationskonstanten ω_e in der Ne-Matrix sind beide größer als die Werte in der Gasphase. Dagegen sind die gemessenen Anharmonizitäten $\omega_e x_e$ der Zustände B' und A schwächer als die in der Gasphase.

Kapitel 6

Zerlegung des linearen C₆-Moleküls durch Laserbestrahlung

6.1 Einführung

Ausreichende Konzentrationen von Kohlenstoffclustern, die mit der Widerstandsheizungs-Methode oder Laserverdampfungs-Methode produziert werden, sind ein entscheidender Faktor, um den Mechanismus des Clusterwachstums zu verstehen. Die aus der Spektroskopie gewonnene Information beschränkt sich immer noch auf kleine Moleküle [32]. Bisher werden die Zuordnungen der Absorptionen zu neutralen Kohlenstoffmoleküle C_n sowohl in der Matrixisoliations-Spektroskopie [72],[73],[74],[75],[76] als auch in der Hochauflösungs-Spektroskopie in der Gasphase, insbesondere im IR-Spektralbereich [32],[77], durchgeführt. Kurtz und Huffman haben eine Intensitätskorrelation zwischen einer UV-vis-Absorptionslinie bei 247 nm und einer IR-Absorptionslinie bei 1952 cm⁻¹ in Ar-Matrix [72] nachgewiesen. Nachfolgende Experimente ergeben Schwingungsspektren an der Stelle 1959,8585 cm⁻¹ in der Gasphase, dessen Träger als das lineare Kohlenstoffkettenmolekül C₆ festgestellt wurde [77]. Erst kürzlich ordneten Maier und seine Mitarbeiter mit der Massenselektions-Technik und *ab initio* quantenchemischen Rechnungen eine UV-vis-Spektrallinie bei 235 nm in der Ne-Matrix dem linearen Molekül C₆ (³Σ_u⁻ - X³Σ_g⁻) zu [73]. Mit der Massenselektions-Technik wurden auch andere Absorptionen in UV-vis und IR linearen Kohlenstoffkettenmoleküle zugeordnet.

Bei der Verwendung der Ne-Matrix für die laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) in dieser Arbeit, wurde festgestellt, daß die Intensität der Spektrallinie des Moleküls C₆ durch Bestrahlung mit Laserlicht verändert wurde. Dadurch entstand die Idee, ein Laserphotolyse-Experiment durchzuführen, das zur Identifizierung von IR- und UV-vis-Absorption von verschiedenen Kohlenstoffmolekülen beitragen kann. Dies setzt voraus, daß die Absorptionslinien in dem UV-vis-Spektralbereich eines Moleküls C_n bekannt sind.

Für diesen Zweck wurden die bekannten UV-vis-Übergänge der Kohlenstoffmoleküle von C₆ bis zu C₁₃ mit starkem Laserlicht bestrahlt und nach Veränderungen, besonders

in dem IR-Spektralbereich (siehe Abb. 6.1), gesucht. Schließlich wurde festgestellt, daß eine effiziente Photozerlegung des linearen Moleküls C₆ bei der Bestrahlung des Laserlichtes stattgefunden hat, bei der die Wellenlänge des Lasers auf 235 nm (5,3 eV) eingestellt wurde. Durch UV-vis- und IR-Korrelation wurde die Wellenlänge 235 nm als UV-vis-Spektrallinie des Moleküls C₆ bestätigt.

Darüber hinaus wurden Änderungen in der Feinstruktur der IR-Absorption aufgrund von Matrixeffekten gefunden. Dies ist möglich, weil die IR-Spektrallinien in der Ne-Matrix Strukturen (einige Linien) zeigen, während in den Ar-Matrizen nur breite Linien zu sehen sind.

6.2 Das Experiment

Der Experimentaufbau ist wie in Kapitel 2 beschrieben. Der Kohlenstoffdampf wird von der Widerstandsheizung produziert. Er kondensiert zusammen mit überschüssigem Neogas auf einem mit Rhodium beschichteten Saphirsubstrat bei der Temperatur von 6 K. Die UV-vis- und IR-Absorptionsspektren werden von einer Reflektionsgeometrie aufgenommen. Die Spektralaufösung des OMA-Spektrometers beträgt 0,2 nm (600 Striche/mm) für den UV-vis-Spektralbereich (mit einer Deuteriumlampe als Lichtquelle) und 0,1 cm⁻¹ für den IR-Spektralbereich (Bruker IFS 113v) mit einer Lichtquelle (Halogenlampe) und einem mit Stickstoff (N₂) gekühlten MCT-Detektor. Der Excimerlaser SMG 201 diente als Laserquelle für den einstellbaren Farbstofflaser. Mit dem Farbstoff Coumarin 47 wird die Frequenz des Laserlichtes im Farbstofflaser durch einen Kristall (FL-32) verdoppelt. Durch zwei Spiegel wird der Laserlichtstrahl anschließend direkt in die Meßkammer auf die Matrixprobe reflektiert. Die UV-vis- und IR-Absorptionen vor und nach der Laserbestrahlung werden aufgenommen und verglichen.

6.3 Ergebnisse

Die Abb. 6.1 zeigt die UV-vis-Absorptionsspektren vor (dünne Linie) und nach (dicke Linie) der Laserbestrahlung bei 235,0 nm ($\sim 0,5$ mJ/Puls für zwei Stunden). Die linearen Kettenmoleküle C_n ($n=6-9, 11$ und 13) zeigen eine starke Absorptionsspektrallinie in diesem Spektralbereich [73],[74]. Eine Spektrallinie an der Stelle von 317 nm gehört vermutlich zum zyklischen C₁₀ [73]. Die Intensität der Spektrallinie bei 235 nm in Abb. 6.1 ist um ca. 20 % reduziert, während die anderen fast unverändert geblieben sind. Dies deutet daraufhin, daß eine selektive Zerlegung des linearen Moleküls C₆ durch Laserlicht stattgefunden hat.

Abb. 6.2 zeigt zwei IR-Absorptionsspektren (a) vor und (b) nach der Laserbestrahlung. Alle Zuordnungen der linearen Kohlenstoffmoleküle C_n wurden aus der Literatur entnommen [75],[76]. Die beiden Spektren entsprechen den UV-vis-Spektren in Abb. 6.1. Das lineare Molekül C₆ hat zwei Infrarotmoden, nämlich ν_4 bei 1958,7 cm⁻¹ und ν_5 bei 1199,3 cm⁻¹ in der Ne-Matrix [75]. Die erkennbare Intensitätsabnahme des ν_4 im

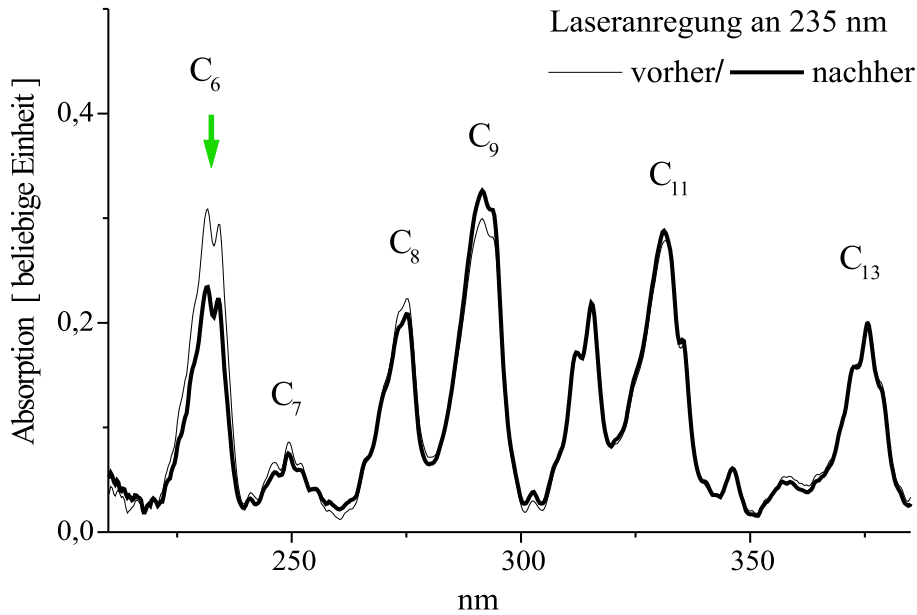


Abbildung 6.1: UV-vis-Absorptionsspektren des linearen Kohlenstoffmoleküls C_6 in der Ne-Matrix vor (dünne Linie) und nach (dicke Linie) einem Laserbestrahlungs-Experiment. Der Pfeil zeigt den Übergang ${}^3\Sigma_u^- - {}^3\Sigma_g^-$ des C_6 . Die anderen Linien gehören zu den angegebenen linearen Molekülen C_7 - C_{13} .

Spektrum (b) in der Abb. 6.2 nach der Laserbestrahlung bestätigt die Zuordnung der UV-vis-Spektrallinie bei 235 nm zu dem linearen Molekül C_6 .

Die Abb. 6.3 (a) zeigt einen vergrößerten Teil der Abb. 6.2, in der die Streckschwingungsmode ν_4 des linearen Moleküls C_6 untersucht wird. Die obere Kurve in der Abb. 6.3 (a) zeigt das Spektrum vor der Laserbestrahlung. Die untere (b) das nach der Laserbestrahlung (235 nm). Die Spektren bestehen aus einer Hauptspektrallinie bei $1959,7 \text{ cm}^{-1}$ mit einer Schulter bei $1958,9 \text{ cm}^{-1}$ und mehreren Nebenspektrallinien (einer bei hoher Frequenz bei $1960,5 \text{ cm}^{-1}$ und zwei bei niedrigen Frequenzen $1957,9$ und $1957,7 \text{ cm}^{-1}$). Alle diese Spektrallinien gehören zum linearen Molekül C_6 . Nach der Laserbestrahlung hat sich die Intensität der Hauptspektrallinie und die der Nebenspektrallinien in dem niedrigen Frequenzbereich erkennbar reduziert. Dagegen hat die Intensität der Nebenspektrallinien bei der höheren Frequenz zugenommen (siehe den Pfeil in Figur 6.3 (a)). Die Schulter in der Hauptspektrallinie ist unverändert geblieben.

Die Abb. 6.3 (b) zeigt den Streckschwingungsmode ν_5 des linearen Moleküls C_6 vor (obere Kurve) und nach (untere Kurve) der Laserbestrahlung. Eine ähnliche Absorptionsstruktur ist in den Abb. 6.3 (a) und 6.3 (b) zu beobachten, obwohl in der ν_5 -Mode der Abstand zwischen der Nebenspektrallinie bei $1200,4 \text{ cm}^{-1}$ und der Hauptspektrallinie bei $1199,3 \text{ cm}^{-1}$ kleiner als der entsprechende Abstand in der ν_4 -Mode ist. Die Spektraländerung (Intensitätsveränderung) für die ν_5 -Mode in Abb. 6.3 (b) ist nach der Laserbestrahlung ähnlich wie bei der ν_4 -Mode in Abb. 6.3 (a).

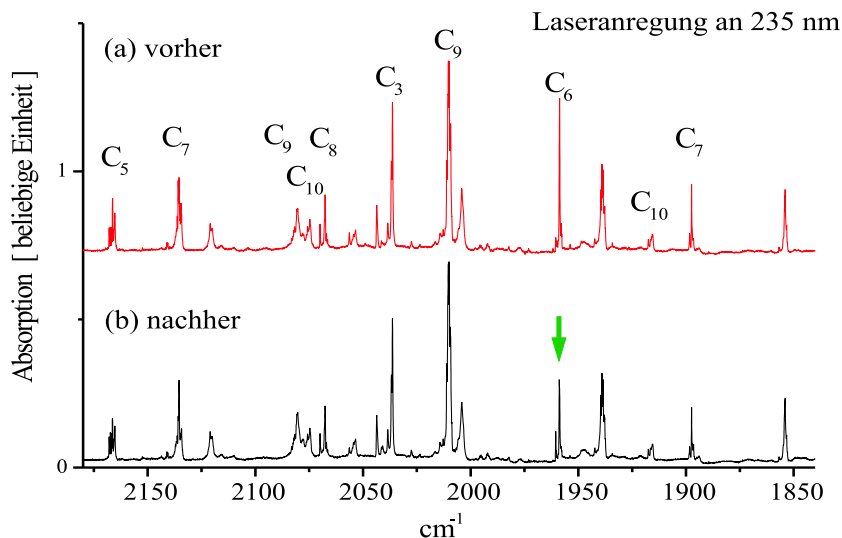


Abbildung 6.2: Die IR-Absorptionsspektren der linearen Kohlenstoffmoleküle C_n in der Neon-Matrix (a) vor und (b) nach der Laserbestrahlung mit 235 nm. Der Pfeil zeigt die Spektrallinie der Streckschwingungsmode ν_4 des linearen Moleküls C_6 . Die Spektren entsprechen den Spektren in Abb. 6.1. Nach der Laserbestrahlung hat die Intensität der UV-vis-Absorptionsspektrallinie bei 235 nm und der IR-Absorptionsbande bei 1959 cm^{-1} erkennbar abgenommen (Pfeil). Diese Bande ist bekannt, da sie dem linearen Molekül C_6 zugeordnet ist. Folglich muß die UV-vis-Absorptionsspektrallinie zu diesen Molekülen zugehören.

6.4 Diskussion

Nach der Laserbestrahlung wurde die Intensität der beiden Hauptspektrallinien, ν_4 -Mode und ν_5 -Mode, um 50 % reduziert. Dieser Tatsache widerspricht auf den ersten Blick die Beobachtung der UV-vis-Spektren in der Abb. 6.1, wo die Abnahme der Intensität nur ca. 20 % beträgt. Wenn alle Beiträge der Hauptspektrallinie und der beiden Nebenspektrallinien jedoch zusammenaddiert werden, stimmt die totale Intensitätsabnahme ungefähr mit der Beobachtung in dem UV-vis-Spektrum überein. Eine mögliche Erklärung dafür ist, daß ein Teil (ca. 20 %) der linearen Moleküle C_6 in kleine Moleküle zerlegt wurden und der anderen Teil (ca. 30 %) nicht. Bei dem letzteren Teil haben sich die benachbarten Neonatome umorganisiert, so daß eine Verschiebung der Frequenz bzw. Veränderungen der Intensität der Haupt- und Nebenspektrallinie im IR-Spektrum entstanden ist.

Im Allgemeinen wird die Geometrie des Moleküls durch eine elektronische Anregung verändert. In der Matrix findet eine solche Geometrieveränderung des Moleküls C_6 durch eine elektronische Anregung des Lasers statt. Diese Veränderung verursacht eine Umorganisation, eine Vergrößerung der Lage (*trappingsite*) in der Matrix, da das Molekül C_6 in der Matrix in unterschiedlicher Ausrichtung eingebettet wird. Als Kon-

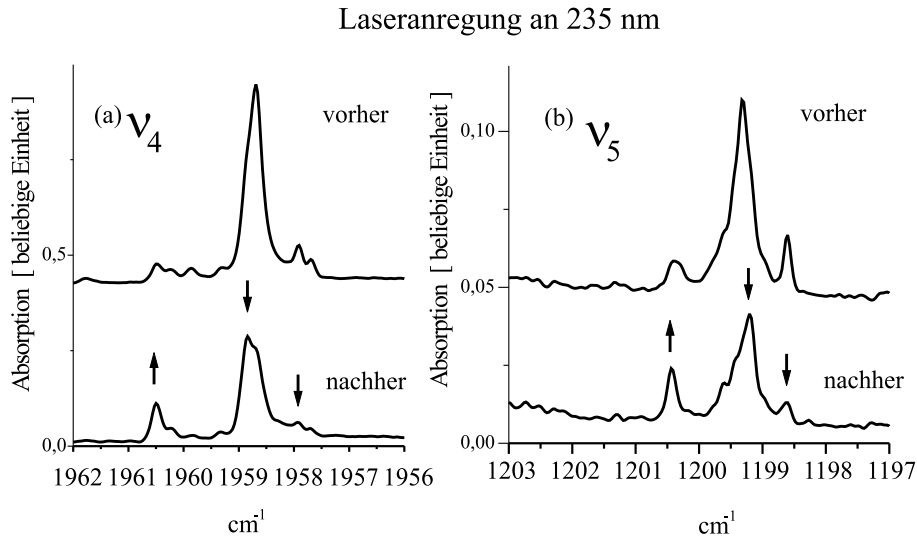


Abbildung 6.3: IR-Absorptionsspektren der Streckschwingungsmoden ν_4 und ν_5 des linearen Moleküls C_6 in festem Neon vor und nach der Laserbestrahlung mit 235 nm. Der nach unten (oben) gerichtete Pfeil zeigt die Abnahme (Zunahme) der Intensität der Spektrallinie nach der Bestrahlung.

sequenz wird die Schwingungsfrequenz ($1958,7 \text{ cm}^{-1}$) des Moleküls C_6 in die Richtung des blauen Spektralbereichs ($1960,5 \text{ cm}^{-1}$) verschoben. Dazwischen liegt der Gasphasewert bei $1959,8585 \text{ cm}^{-1}$.

Um die Größe dieser Lage einzuschätzen werden der typische van-der-Waals-Durchmesser für die Bindung sp^2 des Kohlenstoffs ($3,5 \text{ \AA}$) und eine Bindungslänge C-C ($\sim 1,3 \text{ \AA}$) für die Berechnung des molekularen Volumens des linearen Moleküls C_6 verwendet. Nach der Berechnung mit solchen Annahmen beträgt das Volumen $\sim 84 \text{ \AA}^3$.

In der Matrix kann das Volumen der n-Neonatome, die in der Reihe des Gitterplatzes sitzen, ähnlich berechnet werden. Mit dem van-der-Waals-Durchmesser von $3,15 \text{ \AA}$ beträgt das Volumen der Neonatomen $\sim 66 \text{ \AA}^3$ für $n=3$ und $\sim 90 \text{ \AA}^3$ für $n=4$. Deshalb kann ein lineares Molekül C_6 an der leeren Stelle untergebracht werden, wo mindestens vier Neonatome sitzen sollten. In diesem Fall ist die Länge der leeren Stelle $\sim 12,6 \text{ \AA}$ ausreichend für ein lineares C_6 ($\sim 10 \text{ \AA}$). Andere leere Stellenformen sind jedoch auch möglich, z.B. eine leere Stelle mit rhombischer Form. Für diese Lage müssen mehr als vier Neonatome entfernt werden, weil die Länge der leeren Stelle länger ist als die Länge des linearen Moleküls C_6 .

Welche der oben genannten leeren Stellen für die entsprechend gemessene Hauptspektrallinie und Nebenspektrallinie des linearen Moleküls C_6 verantwortlich ist, kann in dieser Arbeit nicht spezifiziert werden. Es lohnt sich jedoch, die oben genannte Vermutung in experimenteller und theoretischer Hinsicht weiter zu untersuchen, da dies vielleicht einen Schlüssel für das Verständnis der Feinstrukturen (Wechselwirkung zwi-

schen Kohlenstoffmolekülen und Matrixatomen) in IR-Absorptionsspektren und molekularen Bewegungen in der Matrix sein kann. Wie in dem Fall des Moleküls C₆ könnte die selektive Anregung des Lasers für die UV-vis-Absorptionsspektrallinie für andere Kohlenstoffmoleküle erweitert werden. Vielleicht entspricht eine der Bindungsenergien der C-C Bindung des Moleküls C₆ gerade der Energie des Lasers. Deshalb könnte diese Methode (die Zerlegung des Moleküls C₆) zufällig funktionieren.

6.5 Ausblick

Dieses Laserphotolyse-Experiment wurde auch für größere lineare Kohlenstoffmoleküle C_n ($n=7, 8, 9, 10, 11, 12$ und 13 .) gemacht. Weder den UV-vis-Spektren noch den IR-Spektren wurden deutliche Veränderung beobachtet.

Kohlenstoffmoleküle	Laserwellenlänge [nm]	Zerlegung
C ₇	250	keine
C ₈	277	keine
C ₉	295 und 308	keine
C ₁₀	308	keine
C ₁₁	333	keine
C ₁₃	376, 7	keine

Für die Zukunft sind einige Veränderungen der experimentellen Bedingungen vorgesehen. Zum Beispiel sollte bei der Bestrahlung des Lasers die Temperatur des Substrats höher sein als die bisherige Temperatur von 6 K. Dadurch wird die Matrix nicht so fest (Übergang zur flüssigen Form). Die Kohlenstoffmoleküle C_n in der Matrix könnten dann möglicherweise leichter mit Laserlicht zerlegt werden. Eine andere Möglichkeit ist die Einmischung kleiner Unreinheiten in das Neongas wie O₂ oder H₂O. Bei der Bestrahlung des Lasers könnten die zerlegten Teile der Kohlenstoffmoleküle sofort mit der Unreinheit reagieren, so daß die Wirkung der Zerlegung leichter erkennbar gemacht werden könnte.

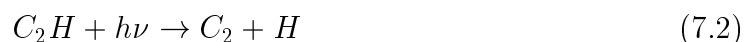
Kapitel 7

Chemilumineszenz

7.1 Einführung

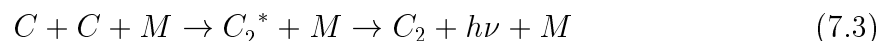
Das Molekül C_2 ist längst bekannt, z.B. sein Vorkommen in der Atmosphäre der Kohlenstoffsterne [2],[3] und in der Sonne [81] sowie in Kometen [4] und diffusen interstellaren Wolken [5]. Seine Existenz wird im Labor z.B. bei Hochfrequenzentladung von C_2H_2 , CH_4 , CO_2 , CCl_4 , CH_3OH oder C_2H_5OH usw. beobachtet [93]. Bisher werden die Übergänge des Moleküls C_2 z.B. in Emission durch Zerfall seiner angeregten Zustände in niedrigere Zustände beobachtet [30]. Diese angeregten Zustände sind von der Methode der Produktionsbedingungen abhängig.

Im Schweif von Kometen kommt die Emission der Swan-Banden ($d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$) des Moleküls C_2 immer vor. Es wird vermutet, daß das Molekül¹ C_2^* aus einem komplizierten chemischen Prozeß entstanden ist. Jackson hat zuerst vorgeschlagen, daß C_2H_2 eine mögliche Quelle des Moleküls C_2 in Kometen sein kann [78]. Seine Theorie wird in folgenden Gleichungen wiedergegeben:



In diesem Schema beschreiben die Schritte 7.1 und 7.2 die Produktion des Moleküls C_2 durch eine UV-Bestrahlung $h\nu$.

Es wurde zum ersten Mal in dieser Arbeit festgestellt, daß das Molekül C_2 in der Matrix durch



entstanden ist, wobei $h\nu$ die Bindungsenergie bzw. Chemilumineszenz und M der Stoßpartner sind.

Hierzu wurde der Graphit bei einer Temperatur von $T \geq 2500$ K verdampft. Über die Verdampfung des Graphits in diesen Temperaturbereich wurde von Weltner ausführlich

¹in elektronisch angeregtem Zustand

berichtet, wonach der gesättigte Kohlenstoffdampf aus 30% C, 10% C₂ und 60% C₃ besteht [79]. Es werden ähnliche Verhältnisse der C-, C₂- und C₃-Anteile in dem gesättigten Kohlenstoffdampf in dieser Arbeit angenommen. Bei der Verdampfung entstehen neben dem Kohlenstoffdampf auch unerwünschte Verunreinigungen wie atomarer Sauerstoff und Stickstoff. Sie werden gleichzeitig zusammen mit Argon bei 6 K eingefroren. In diesem Temperaturbereich werden alle Atome, die miteinander reagieren können, in ihren elektronischen Grundzustand relaxiert. Der atomare Kohlenstoff C hat bei dieser Temperatur den Grundzustand ³P.

Mit ansteigender Temperatur² bewegt sich der eingeschlossene atomare Kohlenstoff C langsam in Kristallgittern der Ar-Matrix. Eine chemische Reaktion zwischen den Atomen C (³P) und C (³P) wird durch eine Chemilumineszenz des Moleküls C₂ vom OMA-Spektrometer gemessen. Zusätzlich werden auch die Emissionen der Moleküle C₃, CO, und N₂ beobachtet.

Erreicht die Substrattemperatur ungefähr 40 K, wird eine Schwarzkörper-Strahlung beobachtet. Auch wenn schon vorher bei der Erwärmung der Matrix Lichtblitze beobachtet wurden, führt die jetzige Arbeit zu neuen Erkenntnissen in der Matrixisolations-Spektroskopie.

In den meisten Fällen verschwinden die Chemilumineszenz-Emissionen nachdem die Temperatur des Substrats auf 18 K erhöht wurde. Das deutet darauf hin, daß alle Atome bei dieser Temperatur verbraucht wurden. Diese Beobachtung muß in Zusammenhang mit der Arbeit von Maier [80] diskutiert werden, in der nur von der Diffusion des atomaren Kohlenstoffs C in der Ar-Matrix bei ähnlichen Bedingungen berichtet wurde.

In seltenen Fällen konnte das Emissionsspektrum bis zum Zeitpunkt bei der Temperatur von T < 40 K beobachten werden. Eine so langanhaltende Emission findet nur dann statt, wenn die Ar-Matrix stark verdünnt ist. Daraus folgt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von der Matrixpräparation abhängt. Deshalb ist der einzig sinnvolle Parameter die Aktivierungsenergie der chemische Reaktion.

Die Diffusion bzw. Beweglichkeit der Atome in der Matrix kann leider nicht ermittelt werden. In dieser Arbeit wurde jedoch die Aktivierungsenergie der chemischen Reaktion gemessen.

7.2 Das Experiment

Für dieses Experiment wurde der gleiche Aufbau verwendet, wie in Kapitel 4 beschrieben. Durch die Widerstandsheizung der Graphitstäbe wird Kohlenstoffdampf produziert, der anschließend mit überschüssigem Argongas auf einem Saphirsubstrat bei 6 K kondensiert. Während der Verdampfung wird die Konzentration der Kohlenstoffmoleküle C_n auf dem Substrat durch das IR-Spektrometer IFS 113v von Bruker überwacht, so daß das Wachstum des Argonkristalls bzw. der Kohlenstoffmoleküle C_n kontrolliert

²Dazu haben wir die Stromversorgung des Kryostats abgeschaltet.

werden kann. Je nach Anzahl der verdampften Graphitstäbe wird die Dicke des Argonkristalls einige hundert μm betragen. Die Temperaturmessung wird von einem Steuerungsgerät der Firma *Lake Shore Cryotronics* mit zwei Thermoelementen gemessen. Die beiden Thermoelemente wurden zuvor mit flüssigem Helium auf 4 K, Stickstoff auf 77 K und auf Zimmertemperatur geeicht. Für die Kühlung des Substrats wurde ein Kryostat (Firma, Air Products) eingesetzt.

Die Emissionsspektren der chemischen Reaktion wurden von einem OMA-Spektrometer gemessen, in dem die Spektren als Funktion der Temperatur aufgezeichnet wurden. Diese Emission findet schon ganz am Anfang der Erwärmung statt, wenn die Temperatur schon leicht über der Kondensationstemperatur (6 K) liegt. Sie tritt vor allem an der Oberfläche der Matrix auf, wo der Temperaturgradient aufgrund der Wärmestrahlung aus der Umgebung am größten ist. Deswegen können alle Messungen nur in dem Temperaturbereich oberhalb von 6 K gemacht werden, obwohl die chemische Reaktion in noch tieferer Temperatur vermutet wird. Es wird angenommen, daß die Matrix trotz der Veränderung der Temperatur im UV-vis- und IR-Bereich genügend durchsichtig bleibt, so daß die gemessene Intensität auch während der Messungen konstant bleibt. Die Spektralaufösung des OMA-Spektrometers beträgt 0,2 nm (600 Striche/mm) für den UV-vis-Spektralbereich

7.3 Ergebnisse

Die Abb. 7.1 zeigt ein Spektrum des OMA-Spektrometers, das beim Verdampfungsprozeß im sichtbaren Bereich aufgenommen wurde. Es wurde an den Kontaktstellen der Kohlenstoffstäbe bei der Verdampfung gemessen. Die Spektrallinien bei 193,09 nm und bei 247,85 nm gehören zu den Übergängen $3^1P^0 \rightarrow 2^1D$ und $3^1P^0 \rightarrow 2^1S$ des angeregten atomaren Kohlenstoffs C. Diese deuten darauf hin, daß der angeregte atomare Kohlenstoff C bei dem Verdampfungsprozeß produziert wurde. In der selben Abb. 7.1 wird auch das Mulliken-System des Moleküls C_2 gezeigt. Es liefert ebenfalls einen Nachweis für die Existenz des Moleküls C_2 beim Verdampfungsprozeß.

Die Abb. 7.2 zeigt die Chemilumineszenz im Spektralbereich von 180-900 nm beim Abtauen der Ar-Matrix (6-18 K). Hauptsächlich wurden die Spektrallinien der Moleküle C_2 , C_3 , CO und N_2 gemessen. Die Emission von größeren Molekülen C_n ($n > 3$) in diesem Spektralbereich des OMA-Spektrometers wurde dagegen nicht beobachtet. Auch in dem IR-Bereich (FTIR-Spektrometer) wurde keine Veränderung der molekularen Zusammensetzung C_n ($n \geq 3$) registriert, die Intensität der IR-Spektrallinien bleibt unverändert, wenn die Ar-Matrix in dem Temperaturbereich $T \leq 18$ K liegt.

Alle Emissionen der Chemilumineszenz in der Matrix zeigen ungefähr das gleiche Intensitätsprofil $I(t)$ bzw. $I(T)$, wobei t die Zeit und T die Temperatur ist. Außer dem UV-vis-Bereich wurde auch der IR-Bereich hinsichtlich des CO und C_3 analysiert. Mit der Zunahme der Matrixtemperatur wurde eine erhöhte Intensität der Spektrallinie von CO registriert. Die Intensität bleibt allerdings oberhalb einer Temperatur von ca. 28 K konstant. Im Gegensatz dazu geht die Intensität der Spektrallinie C_3 mit anstei-

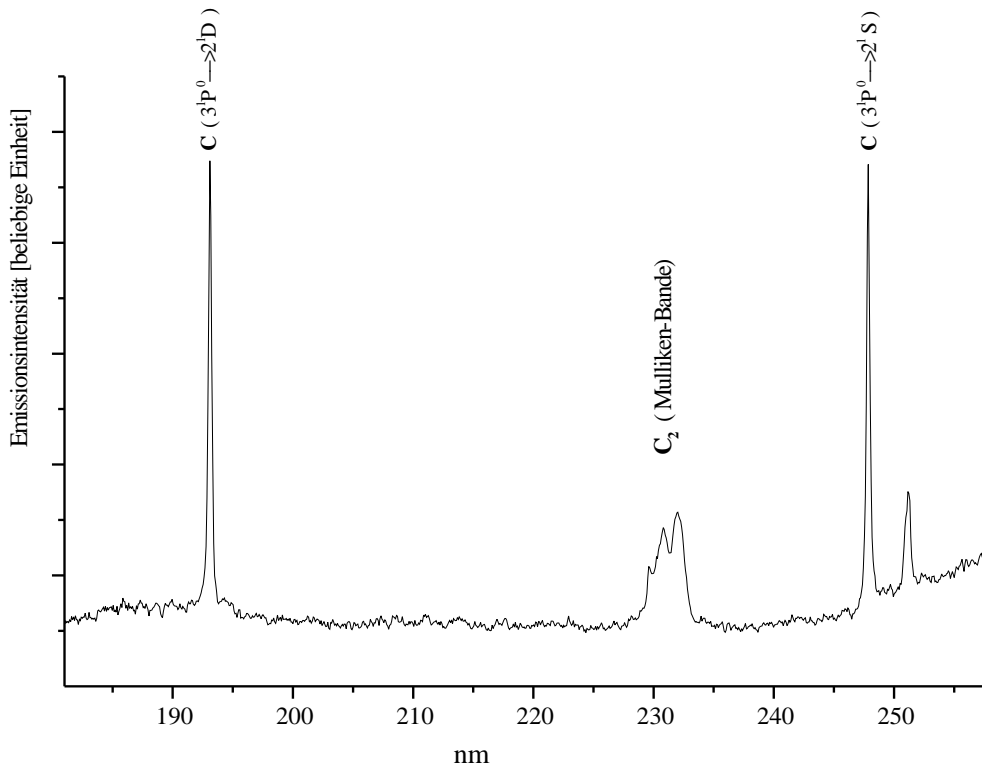


Abbildung 7.1: Die Emission der Übergänge $3^1P^0 \rightarrow 2^1D$ (bei 193,09 nm) und $3^1P^0 \rightarrow 2^1S$ (bei 247,85 nm) des Kohlenstoffatoms C. Das Mulliken-System des Moleküls C_2 wird auch gezeigt.

gender Temperatur zurück. Dies liegt daran, daß das Molekül C_3 für eine Bildung von großen Kettenmolekülen C_n bei der Temperatur $T > 28$ K verantwortlich ist. In diesem Temperaturbereich beginnen die großen Kohlenstoffmoleküle ($C_n; n \geq 2$), sich langsam zu bewegen [44].

7.3.1 Verschiedene Spektralbereiche

CO: In dem Spektralbereich zwischen 210-290 nm (Abb. 7.2) wurden dem Kohlenmonoxid CO drei schwache Phosphoreszenz-Spektrallinien (Cameron-Banden) zugeordnet [82]. Dieser elektronische Übergang $a^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma$ (Singulett \rightarrow Triplets) ist ein Beispiel für die leichte Verletzung der Spin-Auswahlregel $\Delta S = 0$ [89]. Die gemessenen Intensitätsverhältnisse zwischen den Spektrallinien bei 209,4 nm, 219,4 nm und 230 nm ($0 \rightarrow v''; v'' = 0-3$) in diesem Experiment weichen von dem beobachteten Intensitätsmuster anderer Autoren [83],[84],[82] ab. Der Grund liegt darin, daß verschiedene Techniken für die Produktion des Moleküls CO verwendet wurden. In dieser Arbeit wird Kohlenmonoxid CO in der Reaktion



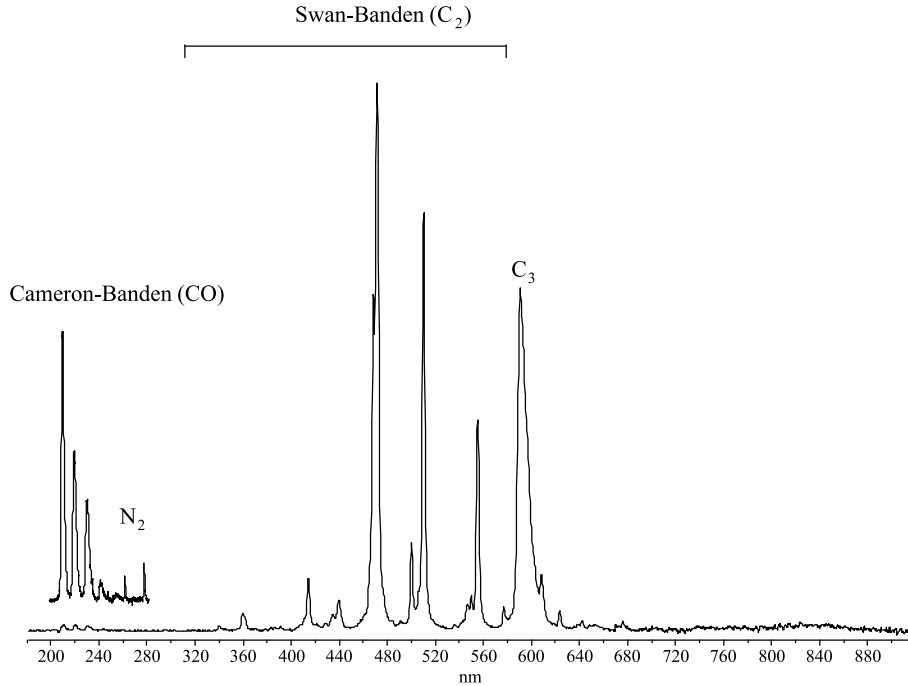
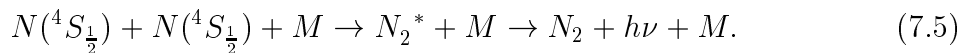


Abbildung 7.2: Die Spektren der Chemilumineszenz in einer Ar-Matrix im Temperaturbereich zwischen 5-40 K

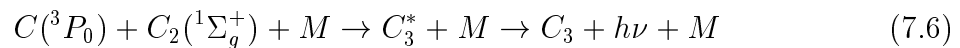
beobachtet, wobei sich der atomare Kohlenstoff C und Sauerstoff O in ihren Grundzuständen befinden. Der Stoßpartner M ist das Argonatom in der Matrix. Die Abweichung der Intensitäten weist darauf hin, daß der Franck-Condon-Faktor des Moleküls CO von den Produktionsbedingungen abhängig ist.

N₂: Die Chemilumineszenz des Moleküls N₂ liegt in dem Spektralbereich 240-280 nm (siehe die Abb. 7.2). Diese Spektrallinien wurden als die Progressionen 0-5 (261,7 nm) und 0-6 (277,5 nm) des Übergangs $A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ identifiziert [83]. Normalerweise sind sie sehr schwach. Erst nach dem Verdampfen mehrerer Kohlenstoffstäbe sind sie in der Chemilumineszenz sichtbar. Sehr wahrscheinlich sind die beiden Stickstoffatome N bei der Erzeugung des Moleküls N₂ ebenfalls in ihrem Grundzustand:



Der Stoßpartner M ist das Argonatom in der Matrix.

C₃: Die Phosphoreszenz des Moleküls C₃ bei 590 nm ($\tilde{a}^3\Pi_u \rightarrow \tilde{X}^1\Sigma_g^+$) ist deutlich zu sehen [39]. Sie ist relativ breit (Halbwertsbreite ~ 10 nm) und hat eine kleine Überlappung mit der Spektrallinie des Moleküls C₂. Diese Spektrallinie ist noch nach der Erwärmung auf ~ 18 K zu sehen. Die chemische Reaktion zur Bildung des Moleküls C₃ findet in der Ar-Matrix im Temperaturbereich bis 40 K statt.



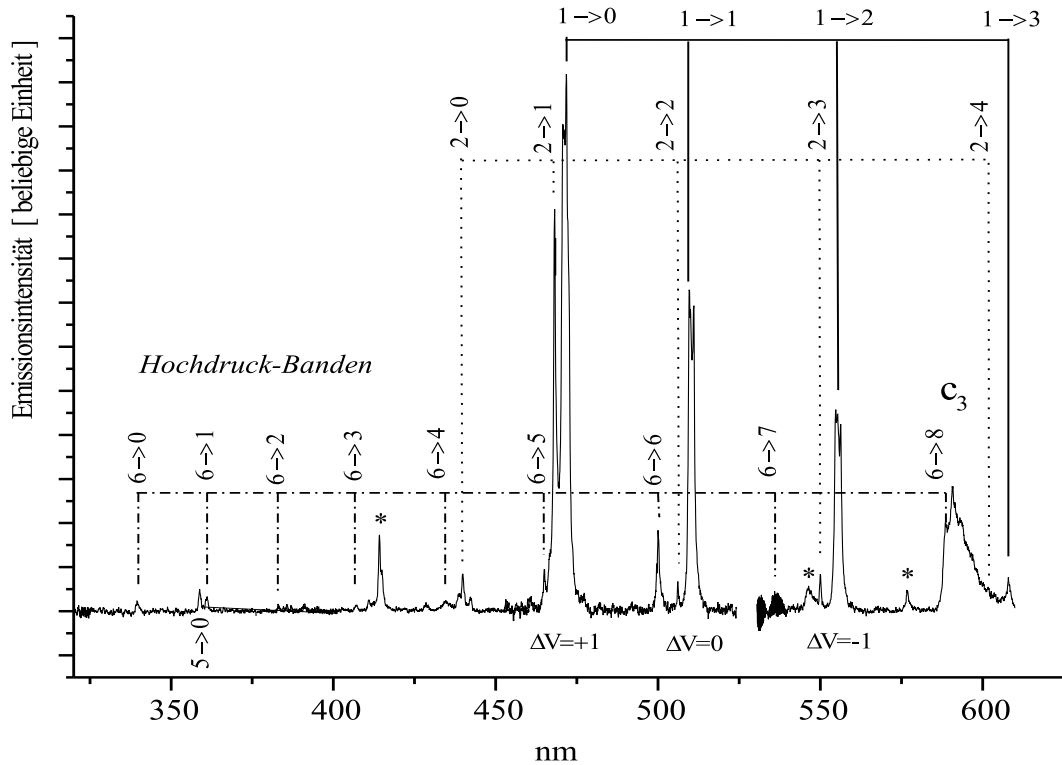


Abbildung 7.3: Die Chemilumineszenz kommt hauptsächlich vom Swan-System, zu der auch Hochdruck-Banden (High-pressure bands) ($v' = 6; v' \rightarrow v'' = 0-6$) beigetragen haben. Die Schwingungsquantenzahlen $\Delta v = v' - v'' = 1, 0$ und -1 haben die stärkste Intensität. Die drei Banden (*) sind nicht zugeordnete Banden. Zur Verdeutlichung sei auf das Termschema Abb. 7.4 hingewiesen.

Hier sind das Atom C und das Molekül C_2 wegen der Temperatur von 6 K in ihren Grundzuständen. Der Stoßpartner M ist das Argonatom in der Matrix.

C_2 : Zu dem Spektralbereich von 330-570 nm tragen hauptsächlich die Swan-Banden $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$ des Moleküls C_2 bei. Die Abbildung 7.3 ist der vergrößerte Ausschnitt des Spektralbereichs von 340-620 nm der Abb. 7.2. Sie zeigt hauptsächlich die Swan-Banden; $v' = 6; v' \rightarrow v'' = 0-9$, $v' = 2; v' \rightarrow v'' = 0-4$, und $v' = 1; v' \rightarrow v'' = 0-3$.

Die Progressionen $v' = 6; v' \rightarrow v'' = 0-8$ sind die sogenannten Hochdruck-Banden (*High-pressure Bands*) [85]. Sie wurden 1910 zum ersten Mal von Fowler [86] durch die elektrische Entladung des CO mit relativ hohem Druck (ca. 13 kPa) beobachtet. Seitdem wurde dieses Bandensystem bei vielen verschiedenen experimentellen Bedingungen untersucht [88]. Seine Erforschung ist noch immer ein aktuelles Thema, da es Informationen über die Entstehung des Moleküls C_2 geben kann. In dieser Arbeit wurden die Banden der Übergänge ($v' = 6; v' \rightarrow v'' = 0-6$) 6-0, 6-1, 6-2, 6-3, 6-4, 6-5, 6-6 und 6-7

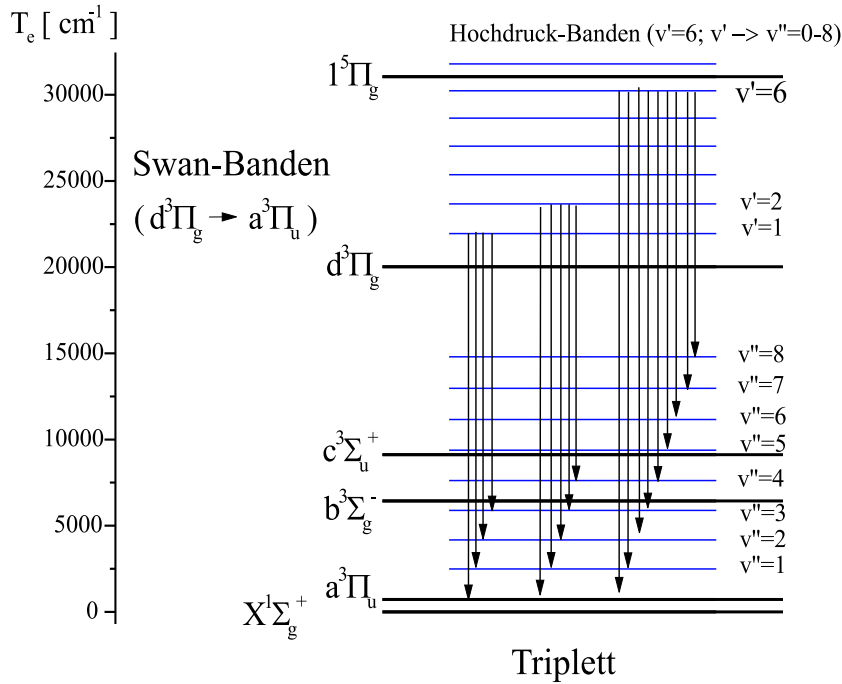


Abbildung 7.4: Der Termschema der Swan-Banden und dazugehörige Hochdruck-Banden sind in einem Diagramm dargestellt.

gemessen (siehe Tab. 7.1). Ihre Positionen wurden den Daten aus der Gasphase zugeordnet [87],[30]. Die Intensität der Hochdruck-Banden ist viel kleiner (ca. 50 Mal) als die der Banden von den Übergängen $v'=1$.

Fünf Banden der Übergänge $v'=2; v' \rightarrow v''=0-4$ (Swan-Banden), deren Intensität ebenfalls stärker als die der oben genannten Hochdruck-Banden waren, wurden in niedrigem Energiespektralbereich (Abb. 7.3) beobachtet. Die Zuordnung dieser Banden wurde durch die Daten aus LIF des Moleküls C₂ in der Ar-Matrix (Kapitel 5) und aus der Gasphase [30] ermittelt.

Die Banden mit der stärksten Intensität im Spektrum sind die aus den Übergängen $v'=1; v' \rightarrow v''=0-3$. Im Allgemeinen sind diese Übergänge typisch für die Fluoreszenz des Moleküls C₂. Alle Bandenpositionen der Swan-Banden, die in der Chemilumineszenz des Moleküls C₂ beobachtet wurden, sind in Tab. 7.1 aufgelistet. Die gemessenen Bandenpositionen entsprechen ziemlich gut den Daten in der Gasphase. Ihre Abweichung beträgt ca. $\pm 1,5$ nm. Die Werte in Klammern sind die berechneten Swan-Banden aus der Gasphase [30].

Aus den Progressionszahlen ergeben sich drei Zahl-Differenzen $\Delta v=1$, $\Delta v=0$ und $\Delta v=-1$ des Swan-Systems. Sie sind die drei Spektrallinienbereiche mit der höchsten Intensität in dem System. Diese Spektrallinien werden später mit dem Swan-System der Kometen verglichen.

Andere Progressionen des Moleküls C₂ wie Messerle-Krauss C' \rightarrow A und Deslandres-

D'Azambuja C→A sind vermutlich für die nicht identifizierten Spektrallinien (*) in der Abb. 7.2 verantwortlich.

v'/v''	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0									
1	471,73 (473,22)	510,97 (512,46)	556,22 (558,06)	607,90 (611,71)					
2	439,90 (437,56)	468,12 (470,89)	506,06 (509,13)	549,99 (553,40)	601,54 (605,25)				
3									
4									
5	358,82 (359,40)								
6	339,92 (339,96)	361,08 (359,75)	383,04 (381,64)	406,99 (406,00)	434,59 (433,22)	464,98 (463,85)	500,07 (498,58)	537,94 (538,24)	588,69 (583,96)

Tabelle 7.1: Die gemessenen Swan-Banden aus der Chemilumineszenz sind in der Deslandres-Tabelle aufgelistet. Die Werte in Klammern sind die berechneten Schwingungsübergänge aus der Gasphase [30]

7.3.2 Die Zeitentwicklung der Chemilumineszenz des Moleküls C₂

Die Aktivierungsenergie bzw. Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion kann von einer Auswertung des zeitlichen Verlaufs hergeleitet werden.

Wenn am Anfang die Konzentration der reagierenden Spezies (hier der atomare Kohlenstoff C) so groß ist, daß diese sich bei der Reaktion nicht merklich ändert (abnimmt), ist die Reaktion von Dichte bzw. Konzentration des atomaren Kohlenstoffs C in der Matrix unabhängig. Danach durchläuft die Intensität der Spektrallinien ein Maximum. Sie nimmt anschließend langsam wieder ab, da die Dichte des atomaren Kohlenstoffs C kleiner wird. Ist die Konzentration des atomaren Kohlenstoffs C in der Matrix niedrig, hält die Chemilumineszenz manchmal bis zum Auftreten der Schwarzkörper-Strahlung an.

Mit der Annahme, daß am Anfang eine unendlich große Menge der zu reagierenden Spezies (hier der atomare Kohlenstoff C) vorhanden ist, ist die Reaktion von der Dichte bzw. Konzentration des atomaren Kohlenstoffs C in der Matrix unabhängig. Die Intensität der Spektrallinie erreicht ihr Maximum und nimmt anschließend langsam wieder ab, da die Dichte des atomaren Kohlenstoffs C kleiner wird. Ist die Konzentration des atomaren Kohlenstoffs C in der Matrix niedrig, hält die Chemilumineszenz manchmal bis zum Auftreten der Schwarzkörper-Strahlung an.

In der Abb. 7.5 sind die unterschiedlichen Relaxationszeiten der Übergänge der Swan-Banden in der Chemilumineszenz dargestellt. Oben links wird der Zusammenhang des Drucks in der Meßkammer und der Anstieg der Temperatur in der Matrix gezeigt. Wenn

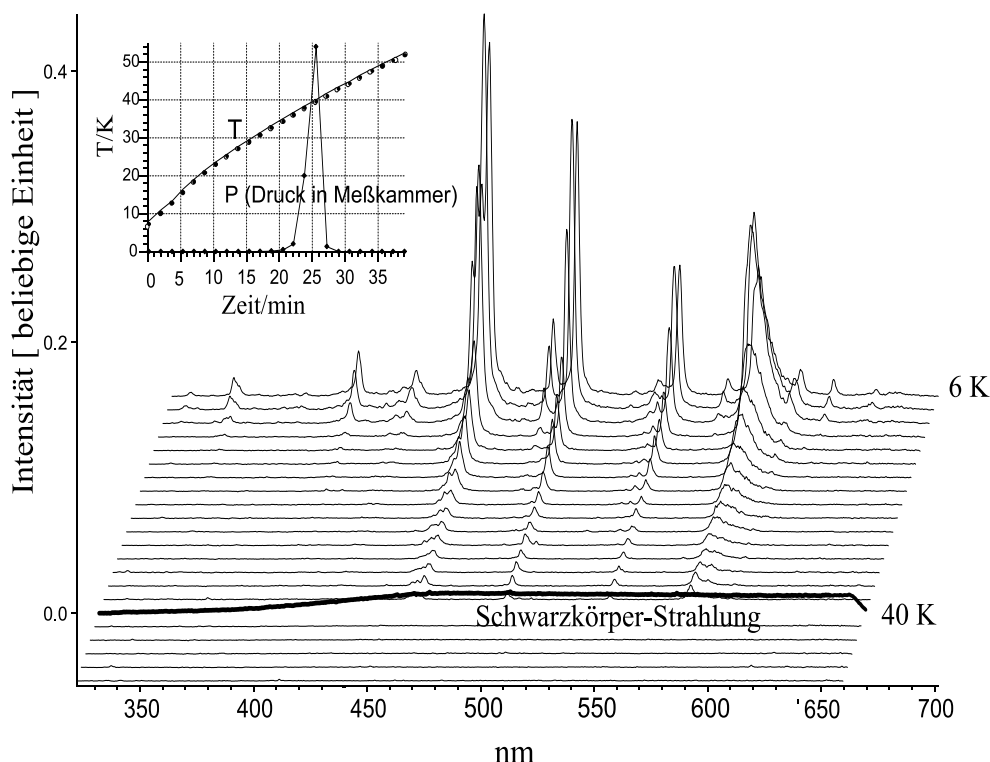


Abbildung 7.5: Die Chemilumineszenzen sind im zeitlichen Verlauf aufgezeichnet. Die kleine Abbildung links zeigt die Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Reaktion. Der Druck in der Meßkammer wird spontan erhöht, wenn die meisten Argonatome auf einmal aus dem Substrat verdampfen.

die Temperatur 40 K erreicht, erhöht sich plötzlich der Druck in der Meßkammer. Dies ist ein Hinweis darauf, daß das feste Argon bei dieser kritischen Temperatur verdampft.

Die Reaktionsgeschwindigkeit des C₂-Moleküls

Das Massenwirkungsgesetz besagt: Die Reaktionsgeschwindigkeit $v = \kappa[A][B]$ ist direkt proportional zum Produkt der Konzentration der Ausgangsstoffe, wobei κ Geschwindigkeitskonstant ist. Die Arrhenius-Gleichung gibt die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wieder:

$$\kappa = A \exp \frac{-E_a}{kT} \quad (7.7)$$

Dabei ist gegeben, A eine Konstante, E_a Aktivierungsenergie, k Boltzmann-Konstante und T absolute Temperatur. Daher hängt die Reaktionsgeschwindigkeit v von der Aktivierungsenergie E_a ab.

In der Abb. 7.6 ist die Intensität der Chemilumineszenz vom Übergang 2-1 ($\Delta v=1$) einer der Swan-Banden gegen die Inverse der Matrixtemperatur aufgezeichnet. Die che-

mische Reaktion, $C + C + M \rightarrow C_2^* + M \rightarrow C_2 + h\nu + M$, läuft spontan (ohne Barriere) ab. Es wurden nur die drei Punkte am Anfang der Kurve mit Hilfe der Regressionsgeraden $y=a+bx$ abgeschätzt. Dies entspricht der Annahme, daß am Anfang der Reaktion eine große Menge des atomaren Kohlenstoffs C vorhanden ist. Die daraus hergeleitete Aktivierungsenergie $E_a=8,8 \pm 1,5$ meV ist die Diffusionsenergie des Kohlenstoffatoms C in der Ar-Matrix. Sie hängt von der Art und der Lage des eingefangenen Moleküls in der Matrix ab (*trappingsite*).

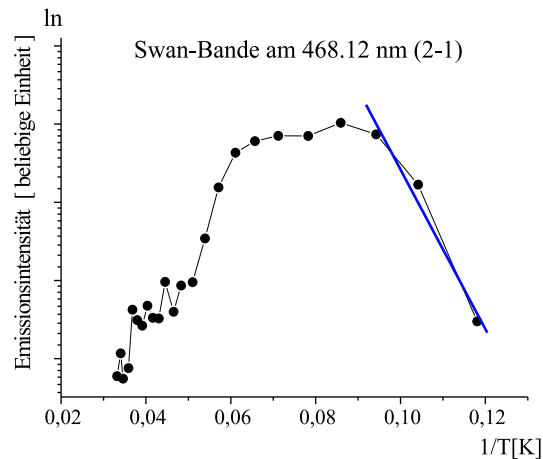
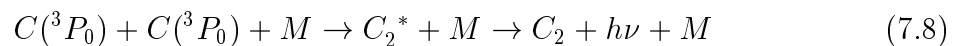


Abbildung 7.6: Die Chemilumineszenz der Swan-Bande bei 468,12 nm ist im Temperaturverlauf aufgezeichnet. Aus den Anfangsdaten bei niedriger Temperatur (rechte Teil des Diagramms) wird die Aktivierungsenergie der Reaktion berechnet.

7.4 Diskussion

7.4.1 Die Produktion des C₂-Moleküls

In diesem Abschnitt wird unter anderem die Argumentation für die Reaktion



in der Ar-Matrix begründet.

Folgende Punkte werden ausführlich diskutiert:

- Der atomare Kohlenstoff C existiert in großer Menge in der Ar-Matrix.
- Die gemessenen Hochdruck-Banden sind der direkte Nachweis für die Produktion des Moleküls C₂.
- In der Matrix (12-32 K) kann sich nur der atomare Kohlenstoff C bewegen.

Die Existenz des atomaren Kohlenstoffs C in der Ar-Matrix

Der atomare Kohlenstoff C wird zum Teil im Verdampfungsprozeß in seinem angeregten Zustand 3^1P^0 produziert. Durch zwei Zerfallskanäle geht dieser Zustand in die energetisch tieferliegenden Zustände 2^1D (193,09 nm) und 2^1S (247,85 nm) über (siehe Abb. 7.1). Nach der Kondensation ist der atomare Kohlenstoff C aufgrund der Temperatur von 6 K in der Ar-Matrix in seinem Grundzustand $3P_0$. Ebenso sind alle Moleküle C_2 , die zum Teil aus der C_2 -Produktion und zum Teil aus dem Kohlenstoffdampf entstanden sind, bei dieser Temperatur auch im Grundzustand. Ein Beweis hierfür ist die Anregung des Mulliken-Systems ($X^1\Sigma_g^+ \rightarrow D^1\Sigma_u^+$).

Die Hochdruck-Banden und die Entstehung des C_2 -Moleküls

Bei der Chemilumineszenz ist die Intensität der Swan-Banden am stärksten. Zu diesen Banden gehören auch die Hochdruck-Banden ($v'=6; v' \rightarrow v''=0-8$), die in ihrer Intensität nicht so stark ist. Sie wurden von Herzberg in Zusammenhang mit der Entstehung des Moleküls C_2 [87] untersucht. Allerdings liegt das Energieniveau bei der Entstehung (6,2 eV) höher als der Ursprung der Hochdruck-Banden $d^3\Pi_g$ (3,6 eV). Später wurde festgestellt, daß die Hochdruck-Banden ein Teil des Relaxationsprozesses zwischen den angeregten Zuständen $d^3\Pi_g$ und $a^3\Pi_u$ bei der Entstehung des Moleküls C_2 sind (vgl. Abb. 7.8).

Der Relaxationsprozeß des C_2 -Moleküls

Der atomare Kohlenstoff C befindet sich in der Matrix im Grundzustand (Triplet $3P_0$). Durch das Zusammenkommen von zwei getrennten Kohlenstoffatomen C ergeben sich aufgrund des Gesamtspins³ S die Zustände Singulett, Triplet und Quintett (S=2, 1 und 0). Der Gesamtdrehimpuls⁴ Λ von den Zuständen $3P_0 + 3P_0$ ist ein Δ -, zwei Π - und drei Σ -Zustände, wie sie in der Abb. 7.7 als Vektorgramme dargestellt sind. Nach Wigner und Witmer ergibt sich ein positives Zeichen (z.B. Σ^+), wenn $L_1+L_2+\Sigma l_{i1}+\Sigma l_{i2}$ (1,2 bezieht sich auf das erste bzw. zweite Atom) gerade ist. Ist $L_1+L_2+\Sigma l_{i1}+\Sigma l_{i2}$ ungerade, folgt ein negatives Zeichen (z.B. Σ^-) [89].

Die Summe aller Drehimpulse Σl_i der Elektronen eines einzelnen Atoms legt die Parität g (gerade) und u (ungerade) fest. Die möglichen elektronischen Zustände [30], die bei einer Reaktion des atomaren Kohlenstoffs C ($3P_0$) mit C ($3P_0$) entstehen können, werden in der Tabelle 7.2 gezeigt.

Little und Browne [88] haben in ihrer Arbeit aufgrund der Energie und der Symmetrie des Moleküls C_2 vorgeschlagen, daß zunächst der elektronische Zustand $1^5\Pi_g$ bei der Produktion des Moleküls C_2 durch eine Reaktion des atomaren Kohlenstoffs C ($3P_0$)

³Die gesamte Spinquantenzahl S = $(S_1 + S_2), (S_1 + S_2 - 1), (S_1 + S_2 - 2), \dots, |(S_1 - S_2)|$, wobei S_1 und S_2 die Spins des einzelnen Atoms sind.

⁴Die gesamte Drehimpulsquantenzahl $\Lambda = |M_{L1} + M_{L2}| = +2, +1, 0, +1, 0, -1, 0, -1, -2$, wobei $M_{L1}=M_{L2}=+1, 0, -1$ die Drehimpulse des einzelnen Atoms sind.

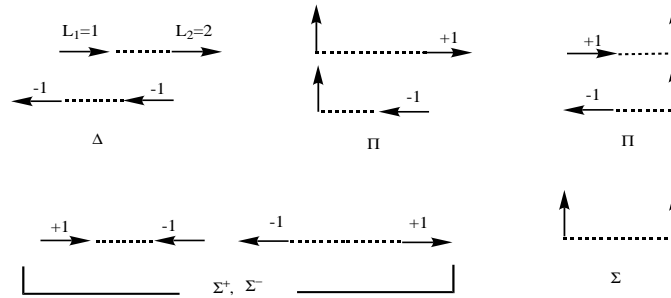


Abbildung 7.7: Das Vektordiagramm zeigt die Kombination der Zustände $P + P$ des Moleküls C_2 . Die Pfeile stellen die Richtung des Drehimpulses L_i der einzelnen getrennten Atome dar. Die Zahlen $+2$, $+1$, 0 , -1 , -2 sind die Werte von M_{L1} und M_{L2} . Dieses Diagramm ist aus Herzberg [89] entnommen.

Singulett	Triplet	Quintett
$C^1\Pi_g$	$d^3\Pi_g$	$1^5\Pi_g$
$B^1\Sigma_g^+$	$c^3\Sigma_u^+$	
$B^1\Delta_g$	$b^3\Sigma_g^+$	
$A^1\Pi_u$	$a^3\Pi_u$	
$X^1\Sigma_g^+$		

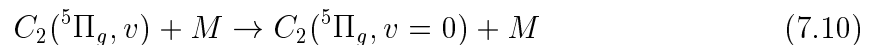
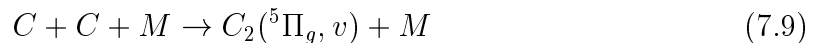
Tabelle 7.2: Einige der möglichen angeregten elektronischen Zustände des Moleküls C_2 , die aus der Reaktion des atomaren Kohlenstoffs $C(^3P_0)$ und $C(^3P_0)$ entstehen können. Der lateinische Buchstabe bezieht sich auf die Reihenfolge (X ist der Grundzustand.)

mit $C(^3P_0)$ bevölkert wird.

Das Molekül C_2 stößt mit Molekülen aus der Umgebung zusammen. Es wird dadurch entlang seiner Potentialkurve in den Grundzustand $1^5\Pi_g$ relaxiert (siehe die Abb. 7.8). Da der Zustand $1^5\Pi_g$ aufgrund seiner Symmetrie nicht direkt in den Grundzustand X des Moleküls C_2 relaxieren kann, wird seine Energie durch eine Störung an den Schwingungszustand $v'=6$ des elektronischen Zustands $d^3\Pi_g$ übertragen. Dieser hat zufällig das gleiche Energieniveau wie der Grundzustand. Es folgt dann die Relaxation über die Hochdruck-Banden (Swan-Banden).

Die Abb. 7.9 zeigt Potentialkurven die veranschaulichen, wie die Energierelaxation des Moleküls C_2 aus der Reaktion zweier Kohlenstoffatome $C(^3P_0)$ verlaufen kann. Die Potentialkurve des Zustands $1^5\Pi_g$ schneidet sich mit der Kurve des Zustands $d^3\Pi_g$, an der Stelle, an der eine Störung der beiden Kurven zu erwarten ist [88].

Little und Browne haben folgende Reaktionsgleichungen vorgeschlagen:



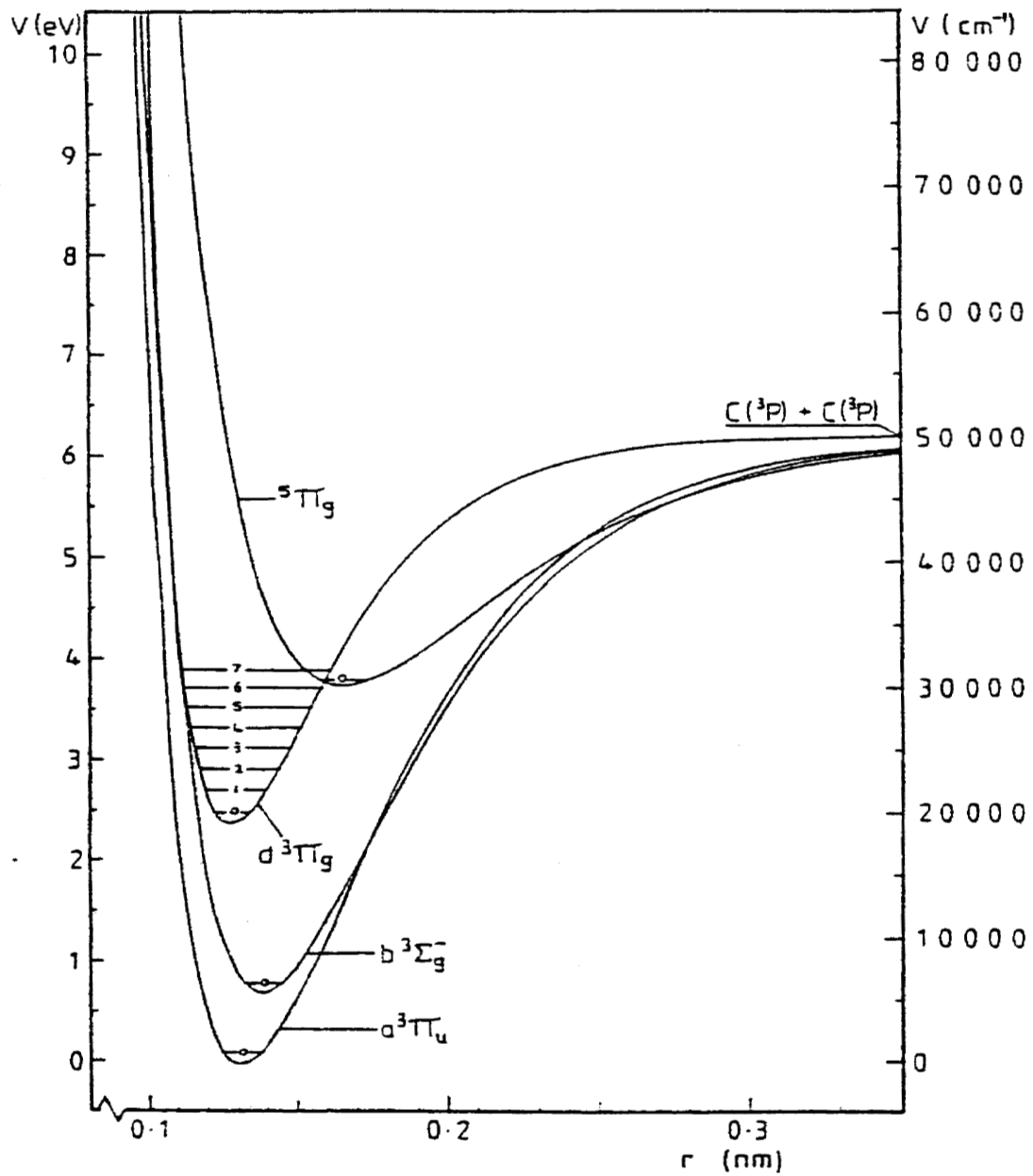
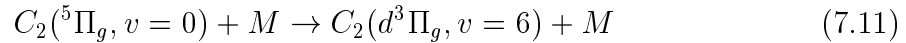


Abbildung 7.8: Ein Teil des Energie-Diagramms des Moleküls C_2 . Die Energieskala bezieht sich auf $v=0$ des elektronischen Zustands $X^1\Sigma_g^+$, der in diesem Diagramm nicht eingezeichnet ist. Dieses Diagramm wurde aus der Literatur entnommen [88].



Dabei ist der M Stoßpartner. Daraus entstehen die Swan-Banden bzw. Hochdruck-Banden, wie die Beobachtung der Chemilumineszenz in der Ar-Matrix zeigt.

Nur der atomare Kohlenstoff C ist in der Ar-Matrix beweglich

Mit der Massenselektions-Methode hat die Gruppe Maier et al. [80] das negative Kohlenstoffion C^- in die Ar-Matrix eingebettet. Dieses wurde anschließend durch die Photonen einer Quecksilber-Lampe neutralisiert. Bei der Erwärmung der Matrix wurde die Reaktion des atomaren Kohlenstoffs C (nicht aber C_n ; $n \geq 2, 3, \dots$) mit anderen größeren Kohlenstoffmolekülen beobachtet und festgestellt, daß sich **nur** der atomare Kohlenstoff C in der Ar-Matrix bei einer Temperatur zwischen 12-32 K bewegen kann.



Der Stoßpartner M ist das Argonatom in der Matrix. Die Ergebnisse dieser Arbeit deuten in dieselbe Richtung, denn nur die Chemilumineszenz $C + C \rightarrow C_2$ und $C + C_2 \rightarrow C_3$ wird beobachtet. Da Lumineszenz von $C + C_n$ ($n > 2$) nicht gemessen wurde, diese größeren Spezies aber ohne Zweifel gebildet werden, scheint auf strahlungslose Relaxation bei der größeren Spezies C_n ($n > 3$) hinzuweisen.

Vergleich mit den Swan-Banden in dem Kometen Halley

Ein anderer Hinweis, daß das Molekül C_2 in der Matrix durch Bildung von zwei einfachen Kohlenstoffatomen C entstanden ist, ergibt der Vergleich der Swan-Banden des Kometen z.B. Kometen Halley. Es wird davon ausgegangen, daß in den meisten Kometen das Molekül C_2 durch Photodissoziation der schweren und komplexen Moleküle entsteht. Nach der Absorption der solaren Photonen und der anschließenden Resonanzfluoreszenz wird das Spektrum des Moleküls C_2 beobachtet [90].

Die Abb. 7.9 zeigt das Spektrum der Chemilumineszenz (oben) in dieser Arbeit und das Spektrum des Kometen Halley (unten). Letzteres wurde aus der Arbeit von O'Dell et al. am Lick-Observatorium (Teleskop, 3 m) entnommen [90].

Die Intensität der Swan-Banden mit der Schwingungsquantenzahlen $\Delta v = v' - v'' = 1, 0$ und -1 sind in beiden Swan-Banden dominant. Allerdings die Verhältnisse dieser Intensität sind unterschiedlich. Sehr Wahrscheinlich ist die Potentialkurve der elektronischen Zustände des Moleküls C_2 in der Ar-Matrix anders als in der Gasphase. Dies verursacht eine Verschiebung des Franck-Condon-Faktors.

Unsere Matrix-Daten und die Spektren von Kometen zeigen die Gegenwart des C_2 -Moleküls. Allerdings deuten die Details in den Spektren auf unterschiede in der Entstehung von C_2 : in unsere Matrizen durch die Reaktion $C + C \rightarrow C_2$ und in Kometen durch die Photolyse von größeren kohlenstoffhaltige Vorgängermolekülen.

Aufgrund der oben genannten Argumentationen gibt es keinen Zweifel daran, daß die von uns in der Ar-Matrix beobachtete Chemilumineszenz von folgender Reaktion der

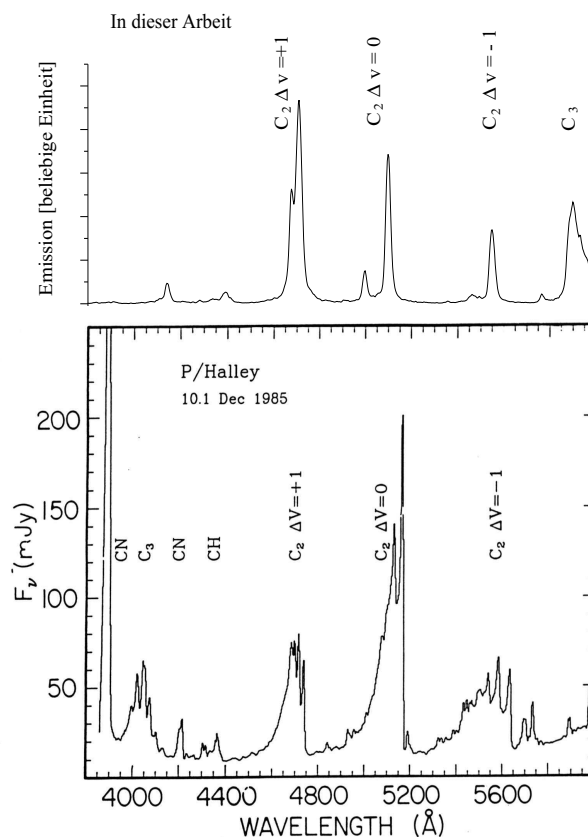
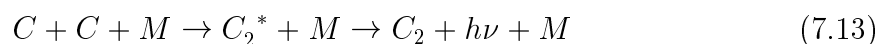


Abbildung 7.9: Das Emissionsspektrum (unten) der Swan-Banden des Kometen Halley 1985. Zum Vergleich sind darüber die Swan-Banden (oben) dieser Arbeit plaziert [90].

Kohlenstoffatome C verursacht wurde:



7.4.2 Andere Emissionen zweiatomiger Moleküle

Atome und Moleküle wie O, N, H, CO, CO₂...usw. sind als Nebenprodukte bei der Verdampfung entstanden, da zum einen die Kohlenstoffstäbe verschmutzt waren und zum anderen kein Hochvakuum in der Meßkammer möglich war. Die Chemilumineszenzen von C₂, CO und N₂ haben gezeigt, daß außer dem atomaren Kohlenstoff C noch atomarer Sauerstoff O und atomarer Stickstoff N in der Matrix vorhanden sein musste. Es wurde deshalb auch erwartet, daß die Spektrallinien von den Molekülen CN, O₂ und NO im UV-vis-Spektralbereich vorhanden sind.

Die elektronischen Übergänge des Moleküls CN in der Gasphase [87] liegen bei den Wellenlängen 388,3 nm und 421,6 nm. In der Ar-Matrix wurden sie in den Chemilumineszenz nicht beobachtet.

Der niedrigste Energieübergang (1262,9 nm) des Moleküls O_2 liegt im nahen Infrarotbereich, in dem in diesem Experiment nicht gemessen werden kann.

Genauso wurde auch das Molekül NO nicht gemessen. Vielleicht lag es daran, daß die Konzentration dieses Moleküls in der Matrix sehr niedrig ist.

7.5 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde hauptsächlich die Chemilumineszenz des Moleküls C_2 gezeigt. Die chemische Reaktion $C + C + M \rightarrow C_2^* + M \rightarrow C_2 + h\nu + M$, die zur Bildung des Moleküls C_2 in der Matrix führt, wurde aufgrund der Beweglichkeit des atomaren Kohlenstoffs C in der Tieftemperaturmatrix (6-20 K) festgestellt. Der Stoßpartner M ist das Argonatom in der Matrix. Die Swan-Banden des Moleküls C_2 tragen hauptsächlich zu Chemilumineszenz bei. Zusätzlich wurde das Spektrum der Hochdruck-Banden gemessen, die bei der Bildung des Moleküls C_2 entstanden sind. Anhand dieser Beobachtungen wird die Entstehung des Moleküls C_2 aus atomarem Kohlenstoff in der Ar-Matrix bestätigt.

Kapitel 8

sp→sp²-Phasenübergang im Kohlenstoffsystem

8.1 Einführung

Wie in dem Experiment für die Beobachtung der Chemilumineszenz (6-18 K) wird die Erwärmung der Matrix weiter in dem Temperaturbereich $T \geq 30$ K verfolgt. Bei der Substrattemperatur von ca. 40 K verdampft das feste Argon aus der Matrixoberfläche. Dadurch werden die Kohlenstoffkettenmoleküle frei beweglich, so daß sie spontan miteinander nach folgenden Gleichungen



reagieren können, wobei n und $m = 1, 2, 3, \dots$ sind. Je nach Produktionsbedingungen, z.B. Substrattemperatur, Raten des Matrixgases und Stromstärke der Widerstandsheizung, ist die Zusammensetzung und Verteilung der Kohlenstoffmoleküle (C_n) in der Matrix unterschiedlich.

Diese Reaktion wird als ein Phasenübergang sp→sp² der linearen Kohlenstoffkettenmoleküle (sp), im wesentlichen C_n ; $n \leq 20$, in den polykristallinen Graphit (sp²) beobachtet. Die Energie, die durch diese Phasenumwandlung frei wird, heizt die Moleküle auf ca. 2500 K auf. Diese Temperatur wird zum Teil von OMA-Spektrometer in Form eines Lichtblitzes (Schwarzkörper-Strahlung) gemessen. Sie stellt eine Temperatur $T \geq 2500$ K für diesen Phasenübergang dar. Er wurde schon in der Arbeit [91] vermutet und z.B. in Zusammenhang mit der Fullerenbildung studiert.

Umgekehrt wurde bei der Verdampfung der Kohlenstoffstäbe (Graphit) der Phasenübergang mit der Hybridisierung sp²→sp beobachtet. Durch die Widerstandsheizung der Kohlenstoffstäbe (sp²) in diesem Experiment wird der Kohlenstoffdampf C, C₂, C₃ und C_n (sp) bei der Temperatur von ca. 2500 K produziert [79],[9], wobei $n \geq 4$ nur weniger als 0,1 % ist.

Die Phasenumwandlungen in diesem Experiment stellen einen geschlossenen Zyklus der Hybridisierungen dar, nämlich sp^2 (Graphit) \rightarrow sp (Kettenmoleküle) \rightarrow sp^2 (Polykristallinen Graphit). Dieser Prozeß könnte für die Schwarzkörper-Strahlung in der Astrophysik eine wichtige Quelle sein. Vermutlich ist er eine der Energiequellen für die Energieerzeugung in Sterne, deren Massen kleiner als 8 % der Sonnenmasse sind, z.B. das *Brown Dwarfs* [92]. dwarfs

In dem Verbrennungsprozeß wurde die Existenz des Moleküls C_2 (Swan-System) zum ersten Mal im Kerzenlicht von Wollaston [94],[93] und in der Bunsenbrennerflamme von W. Swan [95],[93] gemessen. Weitere Reaktionen des Moleküls C_2 führen vermutlich zur Bildung von polykristallinem Graphit, d.h. zu einem Phasenübergang.

8.2 Das Experiment

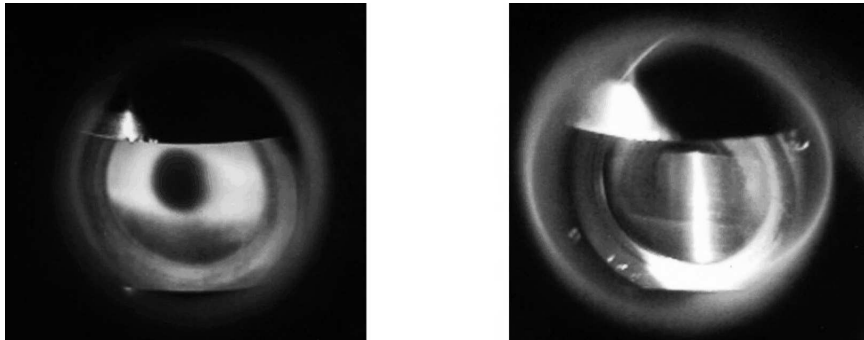
In diesem Experiment wird die Ar-Matrix wie im Experiment der vorherigen Kapitel präpariert. Der Kohlenstoffdampf wird zusammen mit überschüssigem Argon bei 6 K auf einem Substrat eingebettet. Am Anfang der Messung wird der Kryostat abgeschaltet. Durch die Wärmestrahlung aus der Meßkammer bzw. der Laborumgebung wird die Ar-Matrix langsam erwärmt. Die Temperatur steigt fast linear mit der Zeit (ca. 1,1 K/min) an.

Zusätzlich zu dem gleichen Experimentaufbau wie im vorherigen Kapitel wird eine Videokamera (Panasonic NVDX-100), eine digitale Hochgeschwindigkeitskamera und ein Photomultiplier in den Messungen verwendet. Die Videokamera hat eine Bildauflösung von 40,0 ms und Belichtungszeit von 1,0 ms pro Bild. Die Hochgeschwindigkeitskamera ist für die genaue Beobachtung einer Blitzausbreitung eingesetzt. Sie liefert eine Zeitauflösung von 75 μ s pro Bild, so daß der zeitliche Verlauf der Lichtblitze nachvollzogen werden kann. Ein Photomultiplier (HAMATMATSU R928 /185-900 nm) ist vor dem Austrittfenster der Meßkammer installiert. Er ist an eine Hochspannungsquelle (1 kV, 1 mA) und an ein Oszilloskop (LeCoy 9350L) angeschlossen. Wegen Platzmangels können nicht alle Meßgeräte gleichzeitig eingebaut werden. Ein Pyrometer (Chino IR-AHIS/600 \sim 3000°C) wird für die Messung der Schwarzkörper-Strahlung eines Ofens (Heraeus) verwendet. Der Ofen dient als Quelle für die Eichung des OMA-Spektrometers. Die Spektralauflösung beträgt 0,2 nm (600 Striche/mm) für den UV-vis-Spektralbereich.

Als eine Alternative zur Erwärmung durch die Wärmestrahlung aus der Meßkammer dient eine Heizung durch einen FET-Transistor, der auf der Rückseite des Substrats befestigt ist. Dies ermöglicht eine regulierbare Erwärmung durch die Spannungszufuhr des Transistors.

Das linke Bild in der Abb. 8.1 zeigt die mit dem Kohlenstoffdampf kondensierte Matrix auf dem Substrat (6 K) in der Meßkammer. Die Matrix hat einen Durchmesser von 1 cm und ist von dunkelbrauner Farbe. Der Beobachtungswinkel ist ca. 65° zur Substratoberfläche. Das rechte Bild in der gleichen Abbildung zeigt das Substrat nach der Erwärmung der Matrix bei Zimmertemperatur. Die Matrix und der Kohlenstoff

sind nicht mehr zu sehen. Bei beiden Bildern wurde die Kammer von einem künstlichen Licht beleuchtet.



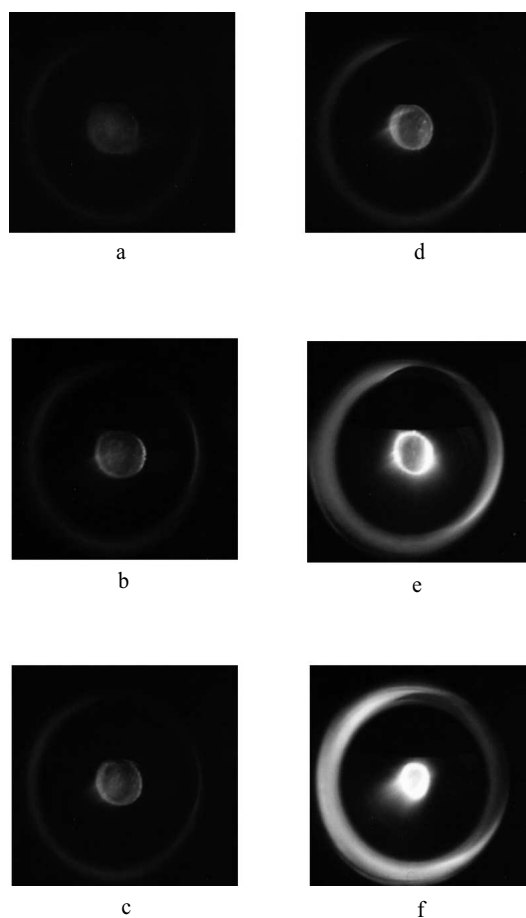
←1cm→

Abbildung 8.1: Das Foto auf der linken Seite zeigt eine runde schwarze Fläche (Durchmesser $\phi=1$ cm), wo der Kohlenstoffdampf (C_n) und Argon gleichzeitig auf dem Substrat (6 K) zu sehen sind. Das rechte Foto zeigt das Substrat ohne Matrix bei Zimmertemperatur. Für beide Fotos wurden das Matrixsubstrat von einem künstlichen Licht beleuchtet.

8.3 Die Ergebnisse

8.3.1 Zeitentwicklung des Lichtblitzes

Die Temperatur der Matrix war der wichtigste Parameter in diesem Experiment. Bei der Temperatur von 6-40 K wurde die Chemilumineszenz beobachtet, die im letzten Kapitel beschrieben wurde. Nach der Temperatur $T > 40$ K bis zu der vollständigen Argonverdampfung aus der Ar-Matrix werden einige Lichtblitze (Schwarzkörper-Strahlung) gesehen, deren Anzahl und Intensität von den Präparationsbedingungen der Ar-Matrix abhängig sind. Solche Bedingungen sind z.B. der Anteil des Argongases in der Matrix, die Dichte des Kohlenstoffdampfes (C_n) bei der Kondensation und die Anzahl der verbrannten Kohlenstoffstäbe. Die beobachteten Lichtblitze haben meistens eine Lebensdauer von $\sim 750 \mu\text{s}$. Die Abb. 8.2 zeigt sechs Lichtblitze in einer Ar-Matrix bei der Temperatur von ca. 41,5 K, wobei alle Lichtblitze in der zeitlichen Abfolge von a bis f innerhalb eine Minute vorgekommen sind. Diese Lichtblitze haben eine zunehmende Intensität. Anhand der Beschränkung der Kameraauflösung (20 ms) wird vermutet, daß die Reaktion der Phasenumwandlung mit der Zeit stärker wird. Zusätzlich kann bei der genauen Betrachtung der Substratoberfläche das Herausfliegen einiger heißer Fragmente (Kohlenstoffmaterial) gesehen werden. Dies zeigt, daß die Phasenübergangsenergie zum Teil durch die heißen Fragmente wegtransportiert wird. Dadurch sind am Ende dieses Prozesses nur wenige polykristalline Graphit auf der Substratoberfläche



←2cm→

Abbildung 8.2: Die sechs Fotos zeigen den zeitlichen Verlauf (a – f) der verschiedenen Lichtblitze des Kohlenstoffmoleküls C_n mit steigender Temperatur. Jedes Foto hat eine Auflösung von 20 ms.

geblieben. Die Häufigkeit der Lichtblitze ist von der Menge der Ar-Matrix abhängig. Je dicker die Matrix ist, desto mehr Lichtblitze gibt es. Auf den Fotos ist zu erkennen, daß der Lichtblitz am Rand der Ar-Matrix in allen Reaktionen am stärksten ist.

Nach diesen Beobachtungen wurde die Hochgeschwindigkeitskamera für die noch genauere Untersuchung eines Lichtblitzes eingesetzt. Diese Kamera hat eine Auflösung von 13500 Bilder pro Sekunde, also ca. $75 \mu\text{s}$ pro Bild. In der Abb. 8.3 wird der Verlauf eines Lichtblitzes in fünf Bildern gezeigt. Zur Zeit $t=0$ wird der Lichtblitz gezündet, bei $t=75 \mu\text{s}$ hat er sich in der gesamten kohlenstoffhaltigen Matrix gleichmäßig ausgebreitet. Nach weiteren $75 \mu\text{s}$ verkleinert sich der Durchmesser bis bei $t=300 \mu\text{s}$ nur noch eine schwache Restbeleuchtung zu erkennen ist. Die Bilderfolge zeigt, daß eine ungleichmäßige chemische Reaktion der Kohlenstoffmoleküle C_n in der Matrix innerhalb der $400 \mu\text{s}$ stattgefunden hat.

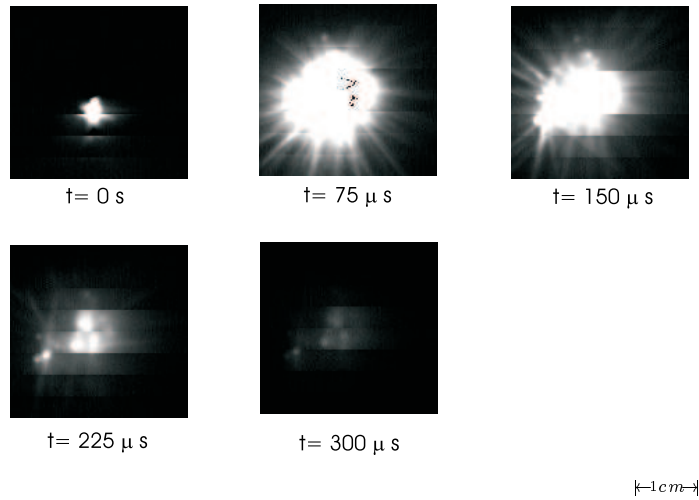


Abbildung 8.3: Die fünf Fotos wurden von einer Hochgeschwindigkeitskamera aufgenommen. Der Zeitabstand jedes Fotos beträgt $75 \text{ } \mu\text{s}$. Sie zeigen den Verlauf des Lichtblitzes, der in der Ar-Matrix räumlich ungleich verteilt ist.

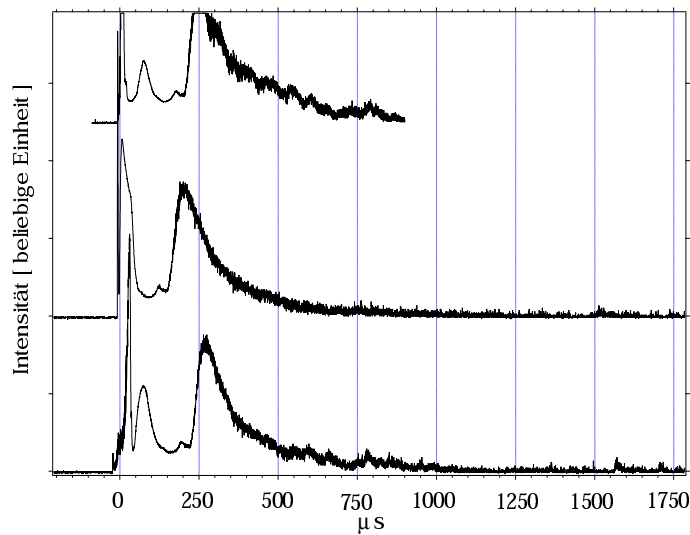


Abbildung 8.4: Die Graphik zeigt den zeitlichen Verlauf verschiedener Lichtblitzemissionen der Moleküle C_n bei steigender Temperatur. Die Spektren wurden von einem Photomultiplier (PM) ohne Monochromator gemessen. Die Zeitauflösung beträgt einige $10 \text{ } \mu\text{s}$. Die drei Kurven haben am Anfang eine scharfe Intensität, dann folgen verzögerte Emissionen, die ca. 300 ms andauern.

Gleichzeitig zur Aufnahme der Hochgeschwindigkeitskamera wurde ein Photomultiplier eingesetzt. Er liefert eine höhere Zeitaufösung und ist für den Vergleich verschiedener Lichtblitze besser geeignet. Die Abb. 8.4 zeigt anhand von drei Kurven den zeitlichen Ablauf der Blitzintensität. Jede dieser Kurven entspricht einem Lichtblitze, wie er schon in Abb. 8.3 gezeigt wird.

Eine Zündung wird bei der Zeit $t=0$ gegeben, wo die Intensität am stärksten ist. Diese Zündung dauerte bis ungefähr $t=50 \mu\text{s}$. Danach ist in der Zeitraum $t=50-150 \mu\text{s}$ als die Ausbreitungsphase des Lichtblitzes verstanden. Zum Schluß die Blitzintensität bis zu der Zeit von $t=900 \mu\text{s}$ exponentiell abgefallen. Dieser Art der Blitzausbreitung deutet darauf, daß die chemische Reaktion in Schichtweise abläuft. Dadurch wird die Dicke der Matrix immer kleiner und hört dann auf zu blitzen, wenn es keine Kohlenstoffkettenmoleküle auf dem Substrat mehr gibt.

8.3.2 Temperatur des Lichtblitzes

Die Spektren des Lichtblitzes bzw. der Schwarzkörper-Strahlung wurden vom OMA-Spektrometer gemessen. Um den Wellenlängenbereich (230-900 nm) abzudecken, wurden insgesamt drei Spektren der verschiedenen Spektralbereiche aufgenommen.

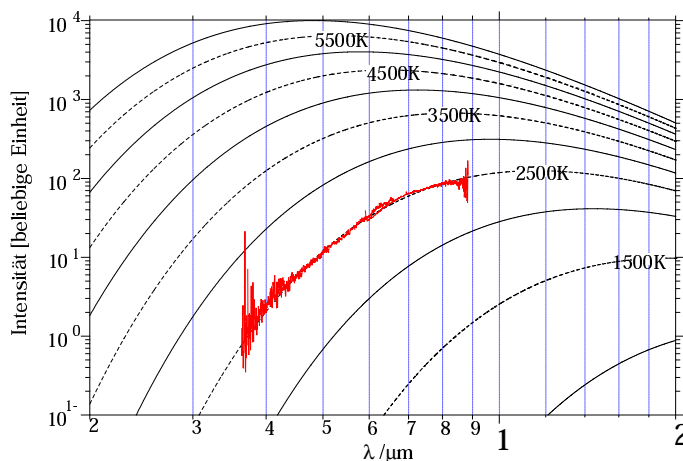


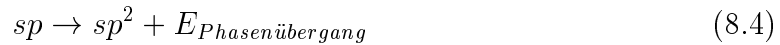
Abbildung 8.5: Die Kurven zeigen die berechneten Temperaturverteilungen der Schwarzkörper-Strahlung. Für die Berechnung wurde ein aus einem Ofen bei der Temperatur 1000 K gemessenes Spektrum verwendet und mit der Planckschen Formel in verschiedene zu erwartende Temperaturen extrapoliert. Bei der Temperaturkurve von 2500 K wurden drei gemessene Blitzspektren eingezeichnet. Sie wurden in drei verschiedenen Spektralbereichen gemessen.

Die Abb. 8.5 zeigt mehrere berechnete Kurven der Temperaturverteilung der Schwarzkörper-Strahlung. Mit der Planckschen Formel

$$\rho(\nu, T)d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/KT} - 1} d\nu \quad (8.3)$$

wurden aus einer Temperaturverteilung, die in einem Ofen (1000 K) mit dem OMA-Spektrometer gemessen wurde, mehrere Kurven berechnet. Es wird angenommen, daß der Ofen ein idealer Schwarzstrahler ist. Die drei Blitzspektren wurden nacheinander auf eine der berechneten Temperaturkurven in der Abb. 8.5 eingezeichnet. Bei diesen drei gemessenen Blitzspektren wurde festgestellt, daß die Temperatur ca. 2500 K entspricht.

Die Temperatur ca. 2500 K des Lichtblitzes bzw. der Schwarzkörper-Strahlung in der Ar-Matrix wird als einen Teil der Phasenübergangsenergie, die bei der Phasenumwandlung der sp -Hybridisierung (Kettenmoleküle) zu der sp^2 -Hybridisierung (polykristallinen Graphit) frei. Die Reaktion für die Emission des Lichtblitzes wird in folgender Gleichung dargestellt:



8.3.3 Temperatur des Verdampfungsprozesses

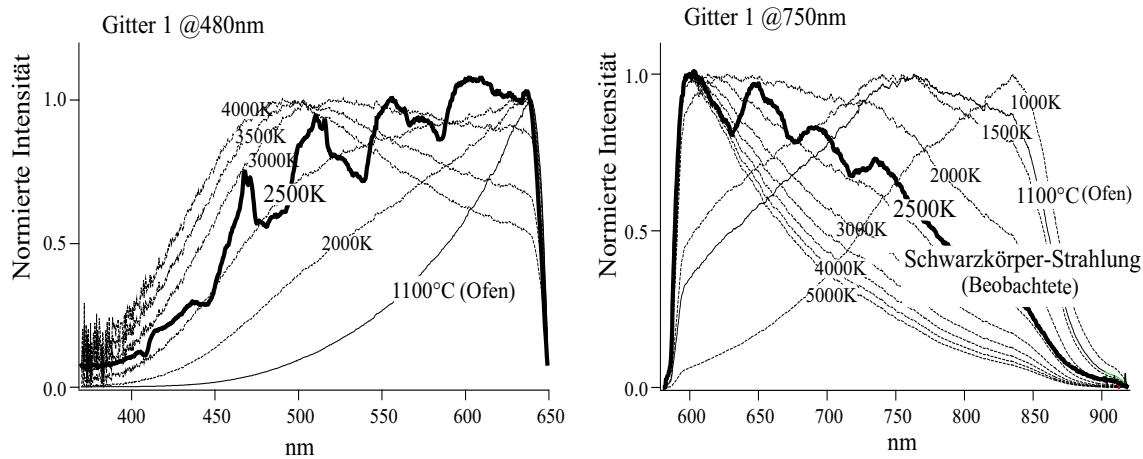


Abbildung 8.6: Vergleich zwischen den Spektren der Schwarzkörper-Strahlung des Verdampfungsprozesses (dick durchgezogene Linie). Die verschiedenen berechneten Temperaturkurven sind aus der Planckschen Formel hergeleitet. Die Ausgangstemperatur für die Berechnung war die Temperatur 1100 K eines Ofens, die mit einem Pyrometer gemessen wurde.

In dieser Arbeit wurde die Temperatur des Verdampfungsprozesses spektroskopisch mit dem OMA-Spektrometer gemessen. An der Kontaktstelle der Graphitstäbe wurde durch den elektrischen Widerstand ein helles Licht erzeugt. Das Licht wurde zuerst von der Matrix reflektiert und dann gemessen. Die Messung dieses Lichtspektrums in dem sichtbaren Bereich wurde für die Bestimmung der Temperatur verwendet. Dies war nur möglich, weil diese Lichtquelle an der Kontaktstelle näherungsweise wie ein schwarzer Strahler ist. Durch das Einzeichnen der gemessenen Spektren auf der be-

rechneten Temperaturkurve, die im letzten Abschnitt beschrieben wurde, wurde eine Temperatur von mindesten ca. 2500 K festgestellt.

Beide Teile der Abbildung 8.6 zeigen die gemessenen Temperaturkurven des Verdampfungsprozesses (dick durchgezogene Linien). Die gemessenen Spektren waren in zwei unterschiedliche Spektralbereiche aufgeteilt, links zwischen 350-650 nm und rechts zwischen 600-950 nm. Sie wurden mit dem ersten Gitter des OMA-Spektrometers gemessen. Zum Vergleich sind mehrere berechnete Kurven der Schwarzkörper-Strahlung (dünne gezogene Linien), die aus der gemessenen Temperatur (1100 K) eines Ofens hergeleitet wurden, in der Abbildung dargestellt. Die "Wellen" in dem gemessenen sind Kohlenstoff-Molekülabsorptionen in der Matrix. Die Temperaturen von ca. 2500 K wurden aus der Abbildung abgelesen.

8.3.4 Der polykristalline Graphit nach dem Abtauen der Ar-Matrix

In dem Temperaturbereich $T > 40$ K, nachdem es keine Lichtblitze mehr gibt, wird das Argon verdampft. Am Ende der Erwärmung erreicht das Substrat Zimmertemperatur. Zwischen 40 K bis zur Zimmertemperatur wurden keine optische Emission oder andere Aktivitäten beobachtet. Nach dem Abtauen der Ar-Matrix haben sich nur wenig Graphit-Flocken auf dem Substrat befunden (siehe die Abb. 8.7). Das lag daran, daß die meisten Graphit-Flocken während des Lichtblitzes als Fragmente in das Vakuum expandiert wurden. Weder in der Messung des FTIR-Spektrometers ($400-4000\text{ cm}^{-1}$), noch in der des OMA-Spektrometers (230-900 nm) konnte die Spur der Kohlenstoffmoleküle C_n in den Graphit-Flocken identifiziert werden.

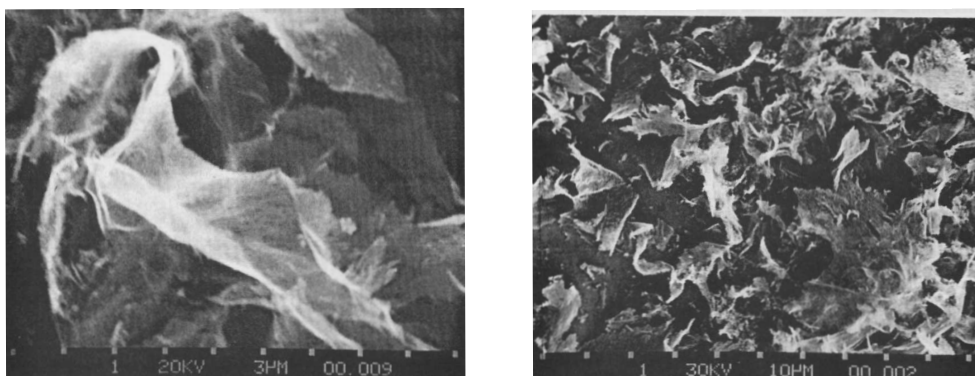


Abbildung 8.7: Die Raster-Elektronmikroskop-Aufnahmen des polykristallinen Graphit auf dem Substrat nach dem Abtauen des festen Argons in Zimmertemperatur. Die Bildvergrößerung (links). Die Übersichtsdarstellung (rechts).

Diese Graphit-Flocken wurden in den Raman-Spektren (1580 und 1360 cm^{-1}) als polykristalliner Graphit identifiziert [96].

G. Moninger hat in seiner Doktorarbeit¹ den Kohlenstoffrest auf dem Substrat nach dem Abtauen der Ar-Matrix untersucht. Die Aufnahmen von einem Raster-Elektronenmikroskop (siehe die Abb. 8.7) haben gezeigt, daß der Kohlenstoffrest Graphit-Flocken waren [44]. Die Abb. 8.7 zeigt die schwarzen polykristallinen Graphit-Flocken mit dem Durchmesser $\phi = 5-20 \mu\text{m}$.

8.3.5 Abschätzung der Blitz-Energie und thermodynamische Überlegungen

Der Lichtblitz beim Abtauen der Matrix wird als Phasenübergang der Kohlenstoffkettenmoleküle (sp-Hybridisierung) in den polykristallinen Graphit (sp²-Hybridisierung) betrachtet. Unter der Voraussetzung, daß der Lichtblitz eine ideale Schwarzkörper-Strahlung ist, wird die Übergangsenergie damit abgeschätzt.

Die Beobachtung des Lichtblitzes erfolgt in drei Schritten, nämlich der Zündung, die Ausbreitung und der Zerfallprozesse. Diese Stufen dauern jeweils ungefähr 50, 200 und 500 μs , wobei der Ausbreitungsprozeß die längste Emissionszeit hat. Das Emissionsspektrum des Lichtblitzes stimmt mit der Annahme überein, daß es sich bei dem Lichtblitz um eine Schwarzkörper-Strahlung handelt, die eine Temperatur von 2500 K hat. Der Einfachheit halber wird angenommen, daß der Lichtblitz 100 μs gedauert hat. Unter Verwendung des Stefan-Boltzmann-Gesetzes, kann seine Emissionsenergie eingeschätzt werden;

$$\varepsilon = \sigma T^4 S \Delta t = 5,67 \times 10^{-8} \times 2500^4 \times \pi \times 100 \times 10^6 = 0,011 \text{ J/Lichtblitz} , \quad (8.5)$$

wobei σ die Stefan-Boltzmann-Konstante ist und die Blitzoberfläche in der Matrix einen kreisförmigen Durchmesser von 8 mm hat. Außerdem wird angenommen, daß die Dichte des Kohlenstoffmaterials innerhalb des Kreises gleichmäßig verteilt ist.

Im idealen Fall kann die emittierte Maximalenergie unabhängig von gemessenen Spektren geschätzt werden. Dafür müssen alle Kohlenstoffatome bzw. Kohlenstoffmoleküle bei der Verdampfung auf der Matrix kondensieren und sich in Graphit (polykristallinen Graphit) umwandeln. Die Menge des Kohlenstoffmaterials muß bekannt sein. Die gesamte Menge des Kohlenstoffdampfes beträgt

$$M = \rho \pi r^2 l = 2,4 \times \pi \times 0,15^2 \times 10 = 1,7 \text{ g} . \quad (8.6)$$

Dabei wird angenommen, daß ein 10 cm langer Kohlenstoffstab mit einem Durchmesser von 3 mm verbraucht wurde. In dem Experiment wird nur ein Teil des Kohlenstoffdampfes auf der Matrix kondensiert. Der Verminderungsfaktor ergibt sich aus der Berechnung des festen Winkels und des festen Abstands in der Verdampfungsanlage,

$$f = \pi \frac{r^2}{4\pi R^2} = \left(\frac{0,4}{50}\right)^2 \times \frac{1}{4} = \frac{1}{62500} \quad (8.7)$$

¹Gleiche experimentelle Bedingungen für die Präparation der Ar-Matrix wie in dieser Arbeit.

wobei r der kreisförmige Durchmesser (8 mm) des Kohlenstoffmaterials in der Matrix und R der feste Abstand (50 cm) zwischen den Kohlenstoffstäben und der Substratoberfläche ist.

Damit wird die Menge m des Kohlenstoffs und die Anzahl n der Kohlenstoffatome in einer Matrix geschätzt,

$$m = \frac{1,7}{62500} = 27 \mu\text{g} \quad (8.8)$$

$$n = \frac{27 \times 10^{-6} \times 6,02 \times 10^{23}}{12,0} = 1,35 \times 10^{18} \text{ C Atome} . \quad (8.9)$$

Da die Bildungsenergie des Graphits 7,4 eV/Atom [97] ist, kann die Maximalenergie aus der Matrix errechnet werden.

$$E_{max} = 1,35 \times 10^{18} \times 7,4 \times 1,60 \times 10^{-19} = 1,6 \text{ J} \quad (8.10)$$

Dies ist die Umwandlungsenergie von den Atomen zum Graphit.

Nun wurde die Maximalenergie $E_{max}=1,6 \text{ J}$ mit der Energie eines Lichtblitzes $\varepsilon=0,011 \text{ J/Lichtblitze}$ verglichen. Es wurden ca. vier Lichtblitze pro Kohlenstoffstab gemessen. Deshalb ist die Energie pro Kohlenstoffstab $4\varepsilon=0,028 \text{ J}$ (ca. 2,8 % von E_{max}). Dies entspricht 1/36 der Bildungsenergie des Graphits, nämlich **0,21 eV/Atom**. Diese Werte sind eine Größenordnung kleiner als die Bildungsenergie, die typischer Weise einige eV ist. Es läßt sich vermuten, daß sie tatsächlich einem Phasenübergang entspricht.

8.4 Diskussion

In Abb. 8.2 werden die Bilder von sechs Lichtblitzen in der Matrix gezeigt. Für die Matrixpräparation wurden vier Kohlenstoffstäbe verdampft. Jedes Foto hat eine Auflösung von 20 ms. Sie zeigen, daß der Durchmesser der Matrix mit zunehmender Zeit abgenommen hat. Anhand dieser Bilder wird vermutet, daß eine größere Menge der Kohlenstoffmoleküle bei jeder Lichtblitzerzeugung schichtweise reagiert. Während des Lichtblitzes flogen Fragmente der Matrix explosionsartig aus dem Substrat heraus. Dabei wurde die Matrix abgekühlt. Erwärmt sie sich wieder durch die Umgebungstemperatur, verdampft die nächste Argonschicht. Dadurch wird wieder ein Lichtblitz ausgelöst. Es wiederholt sich so lange, bis auf dem Substrat kein Argon mehr vorhanden ist. Die Dicke der Matrixschicht hängt von der Aufdampfungszeit ab. In diesem Experiment wird der eingefangene Kohlenstoffdampf in der Ar-Matrix erwärmt. Dadurch hat ein Phasenübergang der Kohlenstoffkettenmoleküle aufgrund der Lockerung des Argongitters stattgefunden. Die Kohlenstoffkettenmoleküle (sp-Hybridisierung) werden in polykristallinen Graphit umwandelt. Der polykristalline Graphit in diesem Experiment ist grundsätzlich sp^2 hybridisiert, weil dies der niedrigste Energiezustand ist. Da es auf dem Substrat und in der Meßkammer keine andere Materialien außer den Kohlenstoffmolekülen gibt, sind Produkte z.B. aus Kohlenwasserstoffmolekülen CH, CO, CO₂...usw. nicht zu erwarten.

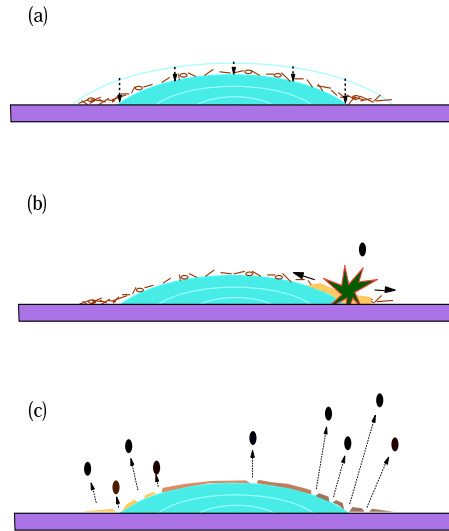


Abbildung 8.8: Der Verlauf der Blitzentwicklung durch die chemische Reaktion der Moleküle C_n , die hauptsächlich von der Temperatur der Matrix abhängig ist. (a) Die Ablagerung der sp -Kohlenstoffmoleküle auf der Oberfläche bei der Kondensation zusammen mit dem Argongas. (b) Zündung und Ausbreitung des Lichtblitzes wodurch eine Umwandlung der Hybridisierung $sp \rightarrow sp^2$ in einer Argon- bzw. Kohlenstoffmolekülschicht ausgelöst wird. (c) Die Explosion der sp^2 Bruchstücke (Fragmente) und die Kühlung durch Blitzstrahlung. Der Prozeß dauert weniger als 1 ms.

Die Bilder der Videokamera haben bei jedem Lichtblitz unterschiedliche Blitzstärke. Dies ergibt sich aus der ungleichmäßigen Kondensation der Kohlenstoffmoleküle bei dem Verdampfungsprozeß auf dem Substrat (6 K), wenn die Verdampfung des Argons in dem Temperaturbereich ca. 40 K linear angenommen wird. Die Intensitätsverteilung eines Lichtblitzes spiegelt den Temperaturgradienten auf dem Substrat wieder. Besonders am Rand der Matrix, wo der Temperaturgradient auf dem Substrat am größten ist, ist die Blitzintensität am stärksten. Das bedeutet, daß es am Rand der Matrix wärmer als in der Mitte ist, da das Argon schnell verdampft (siehe Abb. 8.8).

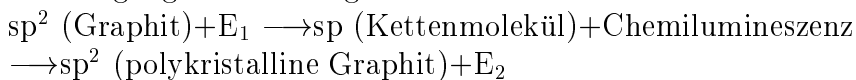
Die Bilder der Hochgeschwindigkeitskamera zeigen die zeitliche Entwicklung eines einzigen Lichtblitzes in der Matrix. Die Blitzentwicklung wird innerhalb von $300 \mu\text{s}$ verfolgt. Die Zündung und die Ausbreitung des Lichtblitzes zeigen, daß das Verhältnis (ca. 1:1000) der Kohlenstoffmoleküle und der Argonatome nicht überall in der Matrix gleich sind. Diese Zeitentwicklung der Lichtblitze wird von der Aufzeichnung des Photomultipliers in der Abb. 8.4 unterstützt.

8.5 Zusammenfassung

Bei der Erwärmung der Matrix wird das feste Argon aus dem Substrat direkt in das Vakuum verdampft. Da das Argon mit einer niedrigeren Temperatur (Festkörper \rightarrow Gasphase) als die Kohlenstoffmoleküle verdampft, bleiben diese auf dem Substrat zurück. Nach kurzer Zeit beginnt die erste Phasenumwandlung der Kohlenstoffkettenmoleküle (sp-Hybridisierung) in den polykristallinen Graphit (sp²-Hybridisierung). Dabei wird ein Teil der Energie in Form von Temperatur T_{Blitz} ca. 2500 K (0,21 eV) frei. Die Abgabe dieser Wärmeenergie verzögert den nächsten Lichtblitz bzw. Phasenumwandlung. Es ergibt sich eine nicht kontinuierliche Reaktionen, in der das Argon schichtweise verdampft wird. Mit dem Lichtblitz verlassen die heißen Fragmente des polykristallinen Graphits (sp²) explosionsartig aus dem Substrat und dabei wird die Matrix abgekühlt. Diese Reaktion dauert nur weniger als 1 ms.

Wegen des unterschiedlichen Temperaturgradienten wird das Argon hauptsächlich von der Oberfläche der Matrix verdampft. Das ist der Grund, daß eine Zündung zuerst am Rande der Matrix (Erstes Bild, Abb. 8.3) gesehen wird. Von dieser Stelle breitet sie sich auf der restlichen Substratoberfläche aus. Das zeigt, daß die Zündung des Phasenübergangs sp \rightarrow sp² von der Matrixtemperatur abhängig ist.

Der Vorgang des Verdampfungsprozesses des Graphits bis zu der Kondensation der Kohlenstoffkettenmoleküle in der Matrix und schließlich zur polykristallinen Graphitbildung nach der Erwärmung der Matrix wird als einen geschlossenen Zyklus der Phasenübergänge zusammengefaßt.



wobei die Energie E_1 endothermisch und E_2 exothermisch sind.

Es läßt sich vermuten, daß ein Phasenübergang dieser Art in den meisten Verbrennungsprozessen bei der Temperatur $T > 2500$ K eine wichtige Rolle spielt, wie z.B. bei den weiteren chemischen Reaktionen zwischen den Molekülen C_2 , C_3 und C_n zur polykristallinen Graphitproduktion unter Anwesenheit anderer Atome.

Kapitel 9

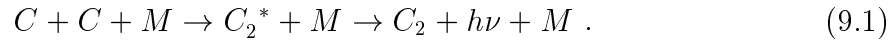
Zusammenfassung der Arbeit

Der Mulliken-Übergang $D^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ des Moleküls C_2 wurde durch Laserlicht bei 232 nm angeregt. Durch Relaxation dieser Anregung wurde eine Fluoreszenz des sogenannten LeBlanc-Systems $D^1\Sigma_u^+ \rightarrow B'^1\Sigma_g^+$ zum ersten Mal in der Ne-Matrix gemessen und präsentiert. Dieses System wurde mit Hilfe der bekannten Absorptionsdaten in der Gasphase zugeordnet. Eine Schwingungsprogression wurde gemessen, in der das obere Schwingungsniveau $v'=0$ des elektronischen Zustands D in mehrere niedrigere Niveaus $v''=0-6$ des Zustands B' übergegangen ist. Diese Progression zeigt in der Ne-Matrix eine Verschiebung der Franck-Condon-Faktoren, was man daran erkennt, daß das Intensitäts-Maximum von dem Übergang 0-2 in der Gasphase auf den Übergang 0-3 in der Matrix gewechselt ist. Die Vibrationskonstanten ω_e und die Anharmonizitäten $\omega_e x_e$ wurden für die Zustände B' und A aus den gemessenen Spektren abgeleitet. Gleichzeitig wurden auch die Emissionen des Systems C \rightarrow A und des Swan-Systems d-a beobachtet. Die gemessenen Excitationsspektren für die Übergänge D \rightarrow B' und C \rightarrow A ergeben interessante Einblicke in die Relaxationsmechanismen von C_2 in Ne-Matrizen. Mögliche Gründe werden diskutiert, warum der Übergang D \rightarrow B' in Ar-Matrizen nicht auftritt.

Nach längerer Laserbestrahlung bei der Wellenlänge 235 nm (5,3 eV) fand eine effiziente Photozerlegung des linearen Moleküls C_6 in Ne-Matrizen statt. Die korrelierte Abnahme der Intensitäten der Absorptionen dieses Moleküls im UV (235 nm) und im IR (1958,7 sowie 1199,3 cm^{-1}) zeigt, daß alle diese Absorptionen zum gleichen Molekül gehören müssen. Die Zuordnung der UV-Spektrallinie bei 235 nm zu linearem C_6 wurde dadurch bestätigt. Die Photozerlegung stellt eine neue Methode dar, die vielleicht unter erweiterten experimentellen Bedingungen auch für die spektrale Zuordnung weiterer C_n -Moleküle anwendbar ist. In dieser Arbeit wurde allerdings die Photozerlegung nur bei linearem C_6 erreicht.

Zur Zeit sind verschiedene Produktionsmethoden des Moleküls C_2 bekannt, z.B. die Hochfrequenzentladung durch C_2H_2 , CH_4 , CO_2 , CCl_4 , CH_3OH oder C_2H_5OH u.a.m. In dieser Arbeit wurde erstmalig die Produktion dieses Moleküls in einer Ar-Matrix

durch Chemilumineszenz (hauptsächlich in den Swan-Banden) beobachtet. Die zugrundeliegende chemische Reaktion ist



Dabei ist $h\nu$ die Bindungsenergie, von der ein Teil als Chemilumineszenz beobachtbar ist, und M ein Stoßpartner (Argonatom). Drei Argumente unterstützen diese Behauptung:

- Die Messung der sog. Hochdruck-Banden, die bei der Produktion des Moleküls C_2 üblicherweise beobachtet werden.
- Nur der atomare Kohlenstoff kann sich in Ar-Matrizen in diesem Temperaturbereich (6-20 K) bewegen.
- Die beobachteten Swan-Banden weisen auf das in der Ar-Matrix produzierte Molekül C_2 hin, da das aus der Verdampfung stammende C_2 nicht emittieren kann, weil es sich in Ar-Matrizen (6 K) ausschließlich im Grundzustand befindet.

Anhand dieser Beobachtungen wird die Entstehung des Moleküls C_2 in der Ar-Matrix bestätigt. Die Chemilumineszenz stellt eine chemische Reaktion des atomaren Kohlenstoffs dar, die von der Matrixtemperatur abhängig ist. Dies eröffnet die Möglichkeit zur Untersuchung der chemischen Dynamik und der Reaktionen in Ar-Matrizen, bei denen atomarer Kohlenstoff beteiligt ist.

Während des Abtauens bzw. Sublimierens der Ar-Matrix, in der der Kohlenstoffdampf eingebettet war, wurden bei einer Matrixtemperatur von ca. 41 K einige Lichtblitze beobachtet. Diese Emissionen wurde mit einer Videokamera, einem Photomultiplier, einer Hochgeschwindigkeitskamera und einem OMA-Spektrometer untersucht. Durch die Messungen des OMA-Spektrometers wurde festgestellt, daß die Blitze ein kontinuierliches Planck-Spektrum besitzen, das der Emission eines schwarzen Körpers bei ca. 2500 K Temperatur entspricht. Es wurde festgestellt, daß es gleichzeitig in den wegsublimierten Bereichen der Ar-Matrix zu einem Phasenübergang der Kohlenstoffkettenmoleküle (sp-Hybridisierung) in polykristallinen Graphit (sp²-Hybridisierung) gekommen ist. Ein Teil der Energie des Phasenübergangs sp→sp² wurde vermutlich frei und hat die zu Graphit polymerisierenden Moleküle auf eine Temperatur von ca. 2500 K aufgeheizt. Es wäre wichtig zu wissen, welcher Anteil der Kohlenstoffcluster an diesem Phasenübergangsprozeß teilgenommen hat und es wäre auch interessant, die genaue Energie des Phasenübergangs zu messen. Bisher wurde dieser Phasenübergang noch nicht genauer untersucht. Interessanterweise stellt der Verdampfungsprozeß des Graphits, die Kondensation der Kohlenstoffkettenmoleküle in der Matrix und die Graphitbildung beim Sublimieren der Matrix einen kompletten Zyklus dar:

sp² (polykristalliner Graphit)+E₁→sp (Kettenmoleküle)+E₂→sp² (polykristalliner Graphit)+E₃ ,

wobei die Energien E_1 endothermisch und E_3 exothermisch sind. E_2 ist die freiwerdende Bindungsenergie, die z.T. als Chemilumineszenz beobachtet werden kann. Vermutlich treten solche $sp \rightarrow sp^2$ Phasenübergänge auch bei vielen anderen Hochtemperaturprozessen auf, bei denen Kohlenstoffmoleküle eine Rolle spielen, etwa in der Verbrennung oder in den Atmosphären kohlenstoffreicher Sterne.

Literaturverzeichnis

- [1] R. Saito, G. Dresselhaus und M. S. Dresselhaus ' Physical Properties of Carbon Nanotubes' Imperial College Press, London (1999).
- [2] Y. Fujita, *Mem. Soc. R. Sci. Lieg, Collect. 4* **18**, 297 (1957).
- [3] A. McKellar, *J. R. Astron. Soc. Can.* **54**, 97 (1960). ; *J. Astron.* **65**, 350 (1960).
- [4] P. Swings, *Publ. Astron. Soc. Pac.* **54**, 123 (1942).
- [5] E. F. Van Dishoeck, *Ned. Tijdschr. Natuurkd. A A* **51**, 38 (1985).
- [6] M. Tulej, D. A. Kirkwood, M. Pachkov und J. P. Maier, *Astrophys. J.* **506**, L69-73 (1998).
- [7] K. H. Homann, *Angew. Chemie* **110**, 2572-2590 (1998).
- [8] W. Weltner, Jr. und R. Van Zee, *Chem. Rev.* **89**, 1713 (1989).
- [9] A. Van Orden und R. J. Saykally, *Chem. Rev.* **98**, 2313 (1998).
- [10] M. Douay, R. Nietmann und P. F. Bernath, *J. Mol. Spectrosc.* **131**, 261 (1988).
- [11] E. Whittle, D. A. Dows und G. C. Pimentel *J. Chem. Phys.* **22**, 1943 (1954).
- [12] G. C. Pimentel, *J. Am. Soc.* **80**, 62 (1958a).
- [13] H. J. Jodl, 'Solid-State Aspects of Matrices, Chemistry and Physics of Matrix-Isolated Species' Edit. von L. Andrews und M. Moskovits, Elsevier Science Publishing Company (Amsterdam) Inc. S. 109 (1989).
- [14] V. E. Bondybey, 'Solid-State Aspects of Matrices, Chemistry and Physics of Matrix-Isolated Species' Edit. von L. Andrews und M. Moskovits, Elsevier Science Publishing Company (Amsterdam) Inc. S. 109 (1989).
- [15] R. L. Berger und H. P. Broida, *J. Chem. Phys.* **37**, 1152 (1962).
- [16] W. Weltner und P. N. Walsh, *J. Chem. Phys.* **37**, 1153 (1964).
- [17] R. L. Barger und H. P. Broida, *J. Chem. Phys.* **43**, 2371 (1965).

- [18] D. E. Millgan, E. E. Jacox und L. Abouaf-Marguin, *J. Chem. Phys.* **46**, 4562 (1967).
- [19] A. Szabo und N. S. Ostlund, 'Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic Structure Theory' Dover Publications, Inc., New York (1996).
- [20] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **36**, 57 (1930).
- [21] W. J. Hehre, R. F. Stewart und J. Pople, *J. Chem. Phys.* **51**, 2657-2665 (1969).
- [22] R. W. Kunz, 'Molecular Modelling für Anwender' Teubner Stuttgart, S. 122 (1991).
- [23] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **53**, 2823 (1970).
- [24] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **55**, 716 (1971).
- [25] A. D. McLean und G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **72**, 5639 (1971).
- [26] R. Krishnan et al., *J. Chem. Phys.* **72**, 650 (1980).
- [27] P. Hohenberg und W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [28] G. Herzberg, 'The spectra and structures of simple free radicals, An introduction to molecular spectroscopy' Dover Publications, Inc., New York (1971)
- [29] W. Demtröder, 'Laser-Spektroskopie, Grundlagen und Techniken' Springer-Verlag, S. 275 (1991).
- [30] M. Martin, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **66**, 263 (1992).
- [31] K. S. Pitzer und E. J. Clementi, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4477 (1959).
- [32] A. Van Orden, und R. J. Saykally, *Chem. Rev.* **98**, 2313-2357 (1998).
- [33] A. El Gorsej und G. Donnary, *Science* **363** (1968).
- [34] V. I. Kasatochkin, V. V. Korshark, Y. P. Kuddryavtsev, A. M. Sladkov und I. E. Sterenberg, *Carbon* **11**, 70 (1973).
- [35] V. I. Kasatochkin, M. E. Kasakov, V. A. Savransky, A. P. Nabatnikov und N. P. Radimov, *Dokl. Akad. Nauk. USSR* **201**, 1104 (1971).
- [36] A. G. Whittaker, E. J. Watts, R. S. Lewis und E. Anderes, *Science* **209**, 1512 (1980).
- [37] J. R. Manning, 'Diffusion kinetics for atoms in crystals' D. Van Nostrand Company (Canada) Ltd. (1968).

- [38] I. Čermak, S. Kalhofer, I. Čermakova, M. Förderer und W. Krätschmer 'Laser-Induced Emission Spectroscopy of Carbon Molecules' Jahresbericht MPI-K, 163-167 (1997/98)
- [39] I. Čermak, M. Förderer, I. Čermakova, S. Kalhofer, H. Stopka-Ebeler, G. Morningner und W. Krätschmer, *J. Chem. Phys.* **108**, 10129 (1998).
- [40] H. B. Palmer und M. Shelef, *Chem. and Phys. of Carbon* **4**, 85-153 (1967).
- [41] M. D. Allendorf, *J. Elektrochem. soc.* **140**, 747 (1993).
- [42] H. Stopka-Ebeler, 'Laboruntersuchungen an Kohlenstoff in Wassereismatrizen' Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Heidelberg (1997).
- [43] C. Stellmach, 'Optische Spektroskopie von kleinen Kohlenstoffclustern' Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Heidelberg (1994).
- [44] G. Monniger, 'Optische Spektroskopie von Matrix-isolierten Kohlenstoff-Clustern' Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Heidelberg (1995).
- [45] S. Kalhofer, 'Absorptions-, Emissions- und Anregungsspektren von linearen Kohlenstoffmolekülen in Edelgasmatrizen' Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Heidelberg (2000).
- [46] G. Herzberg, 'Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules' D. Van Nostrand Company (Canada) Ltd. (1950).
- [47] R. S. Mulliken, *Zeits. f. Elektrochemie.* **63**, 603 (1930).
- [48] T. Hori, *Zeits. f. Physik.* **88**, 495 (1930).
- [49] J. G. Fox und G. Herzberg, *Phys. Rev.* **52**, 638 (1937).
- [50] O. G. Landsverk, *Phys. Rev.* **50**, 769 (1939).
- [51] O. Sorkhabi, V. M. Blunt, H. Lin, D.D. Xu, J.D. Wrobel, R. Price und W.M. Jackson, *J. Mol. Spectrosc.* **107**, 9842 (1997).
- [52] Y. Bao, R. S. Urdahl und W. M. Jackson, *J. Chem. Phys.* **94**, 808 (1988).
- [53] P. F. Fougere und R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **44**, 285 (1966).
- [54] J. Barsuhn, *Naturforsch. Teil A* **27**, 1031 (1972)
- [55] K. Kirby und B. Liu, *J. Chem. Phys.* **70**, 893 (1979).
- [56] M. Gong, Y. Bao, R. S. Urdahl und W. M. Jackson, *Chem. Phys. Lett.* **217**, 210 (1994).

- [57] O. Sorkhabi, D. Xu, V.M. Blunt, H. Lin, R. Price, J. D. Wrobel und W. M. Jackson, *J. Mol. Spectrosc.* **188**, 200 (1998).
- [58] V. M. Blunt, H. Lin, O. Sorkhabi und W. M. Jackson, *J. Mol. Spectrosc.* **174**, 274 (1995).
- [59] R. L. Barger und H. P. Broida, *J. Chem. Phys.* **43**, 2371 (1965).
- [60] D. E. Millgan, E. E. Jacox und L. Abouaf-Marguin, *J. Chem. Phys.* **46**, 4562 (1967).
- [61] R. P. Frosch, *J. Chem. Phys.* **54**, 2260 (1971).
- [62] V. E. Bondybey, *J. Chem. Phys.* **65**, 2296 (1976).
- [63] G. Messerle und L. Krauss, *Z. Naturforschung* **22a**, 2015 (1967).
- [64] M. Grutter, M. Wyss, E. Riaplov, J. P. Maier, S.D. Peyerimhoff und M. Hanrath *J. Chem. Phys.* **111**, 7397 (1999).
- [65] T. Wakabayashi, A. L. Ong und W. Krätschmer, 'Laser Induced Dissociation of Linear C₆ and Reorientation of Trapping Sites in Solid Neon', *AIP Conference Proceedings* **590**, 'Nanonetwork Materials: Fullerenes, Nanotubes and Related Systems; ISNM 20001' Edit. von S. Saito *et. al.*(2001).
- [66] H. H. Jaffe und M. Orchin, 'Theory and Application of Ultraviolet Spektroskopie', Wiley, New York (1962).
- [67] P. J. Bruna und J. S. Wright, *J. Chem. Phys.* **96**, 1630 (1992).
- [68] Die Schwingungsmoden des C₂Ne₁₂-Cluster wurden jeweils mit der Symmetrie der Punktgruppe D_{4h} und der Symmetrie der Punktgruppe D_{3d} berechnet. Das Gaussian 98[69] wurde dafür mit dem Niveau der Theorie B3LYP/cc-pVDZ verwendet. Um reines Neonkristall (fcc) simulieren zu können, wurden Positionen der 13 Ne-Atomen festgehalten. In der Mitte des Kristalls wurde das Ne-Atom durch ein C₂ Molekül ersetzt. Die Molekülachse der Ne₁₂-Cluster waren wegen zweier Punktgruppen entlang der C₄ und C₃ Achse eingerichtet.
- [69] Gaussian 98, Revision A.9, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.

- M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle und J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (1998).
- [70] M. L. Klein und T. R. Koehler, 'Lattice Dynamics of Rare Gas Solids, Rare Gas Solids I.' Edit. von M. L. Klein und J. A. Venables, Academic Press Inc. (London) Ltd. S. 301-381 (1976).
- [71] H. J. Jodl, 'Solid-State Aspects of Matrices, Chemistry and Physics of Matrix-Isolated Species' Edit. von L. Andrews und M. Moskovits, Elsevier Science Publishing Company (Amsterdam) Inc. S. 343-415 (1989).
- [72] J. Kurtz und D. R. Huffman, *J. Chem. Phys.* **92**, 30-35 (1990).
- [73] M. Grutter, E. Riaplov, J. P. Maier, S. D. Peyerimhoff und M. Hanrath, *J. Chem. Phys.* **111**, 7397-7401 (1999).
- [74] D. Forney, P. Freivogel, M. Grutter und J. P. Maier, *J. Chem. Phys.* **104**, 4954-4960 (1996).
- [75] A. M. Smith, J. Agreiter, M. Härtle, C. Engel und V. E. Bondybey, *Chem. Phys.* **189**, 315-334 (1994).
- [76] P. Freivogel, M. Grutter, D. Forney und J. P. Maier, *Chem. Phys.* **216**, 401-406 (1997).
- [77] H. J. Hwang, A. Van Orden, K. Tanaka, E. W. Kuo, J. R. Heath und R. J. Saykally, *J. Mol. Spectrosc.* **79**, 769-776 (1993).
- [78] W. M. Jackson, *J. Photochem.* **5**, 107-118 (1976).
- [79] W. Weltner, P. N. Walsh und C. L. Angell, *J. Chem. Phys.* **40**, 1299 (1964).
- [80] M. Grutter, P. Freivogel, D. Forney und J. P. Maier, *J. Chem. Phys.* **107**, 5356 (1997).
- [81] J. W. Brault, L. Delbouille, N. Grevesse, G. Roland, A. J. Sauval und L. Testerman, *Astron. Astrophys.* **54**, 97 (1960).
- [82] R. Wagner et al., *J. Phys. Chem. A* **104**, No 16, 3539 (2000).
- [83] C. E. P. M. Van de Bult et al., *J. Mol. Struct.* **61**, 235, (1980).
- [84] J. Fournier et al., *J. Chem. Phys.* **73**, No 12, 6039 (1980).
- [85] G. Herzberg, *Phys. Rev.* **70**, 762 (1946).
- [86] A. Fowler, *Monthly Notices Roy. Astron. Soc.* **70**, 484 (1910).

- [87] G. Herzberg, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 762 (1964).
- [88] C. E. Little und P. G. Browne *chem. phys. Lett.* **134**, 560 (1987).
- [89] G. Herzberg, 'Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules' D. Van Nostrand Company (Canada) Ltd. 275 (1950).
- [90] C. R. Q'Dell, K. S. Krishna Swamy, P. J. McCarthy und H. Spindrad, *J. Astrophys.* **334**, 467-488 (1988).
- [91] T. Ishigaki, 'In-situ obserbation of laser ablation processes of graphite' Dissertation, Tokyo Metropolitan University, Tokyo (1999).
- [92] G. Basri, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **38**, 485-591 (2000).
- [93] R. J. Meyer und E. H. E. Pietsch 'Gmelins Handbuch der Anorganische Chemie' Heraus. A. Kotowski, 8te Auf., Lfg. 1, Verlag Chemie GmbH Weinheim/Bergstr. S. 163 (1967).
- [94] W. Wh. Wallaston, *Phi. Trans. Roy. Soc. London.* **11**, 365/80 (1802).
- [95] W. Swan, *Ann. Physik. Chem.* **100**, 306/35, 320 (1857).
- [96] S. Lebedkin, Forschungszentrum Kalsruhe, Kalsruhe; Private Mitteilung (2001).
- [97] M. S. Dresselhaus et al. 'Science of Fullerenes and Carbon' Academic Press, S. 17 (1995).

Danksagung

Die Durchführung dieser Arbeit wäre nicht möglich gewesen ohne die Unterstützung zahlreicher Personen, bei denen ich mich aufs herzlichste bedanken möchte.

An erster Stelle danke ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. W. Krätchmer für die Möglichkeit, diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe am Max-Planck-Institut für Kernphysik durchzuführen. Ich bedanke mich für seine ausgezeichnete wissenschaftliche Betreuung und Unterstützung im Laufe der letzten Jahre.

Bei Herrn Prof. Dr. U. Platt bedanke ich mich für seine Interesse und seine Bereitschaft, die Aufgabe als zweiter Gutachter zu übernehmen.

Dr. T. Wakabayashi danke ich für die Einführung des Lasersystems und besonders für die zahlreichen physikalischen Diskussionen und für die vielfältige Hilfe, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Dr. I. Cěrmark danke ich für die Motivation vor Beginn der Arbeit mit seinem Wort "Es macht nichts, wenn Du Dich in dem Forschungsgebiet nicht gut auskennst. Hauptsache Du bist interessiert".

Dr. S. Kalhofer danke ich für seine Unterstützung am Anfang der Arbeit, für fruchtbaren Diskussionen und technische Hilfestellung, sowie für das Korrektur lesen meiner Arbeit.

Frau Ruth Alberts danke ich für ihre freundschaftliche Unterstützung und in nicht physikalischen Angelegenheit, sowie für das Korrektur lesen meiner Arbeit.

Frau Z. Papp-Krätchmer, W. Hornung, R. Schwan und U. Schwan danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und motivierende Begleitung im Laufe dieser Arbeit.

Herrn J. Janicke und Herrn Thomas Remor danke ich für die Hilfestellung am Computer.

Herrn G. Vogt danke ich für seine schnelle Hilfe bei der Suche wichtiger Literatur.

Herrn Menzer, Herrn Nouvel, Herrn Dörflinger danke ich für die technische Hilfestellung.

Allen Mitarbeitern des Instituts danke ich für das angenehme Arbeitsklima.

Dank sagen möchte ich auch Milena Franz, Jochen Thäder, Jan-Hendrik Prinz und Anja Haussmann für das Korrektur lesen des Manuskripts.

Ramona Lubanski danke ich für die Unterstützung bei der englischen Sprache.

Diese Arbeit wurde mit Mitteln der Max-Planck-Gesellschaft gefördert.