

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

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Roman Reusch
aus Grosny, Russ. Föderation

Tag der mündl. Prüfung: 30.November 2005

Absorptionsspektroskopie von langen Kohlenstoff-Kettenmolekülen und deren Oxide in kryogenen Matrizen

Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Krätschmer

Prof. Dr. Ulrich Platt

Absorptionsspektroskopie von langen Kohlenstoff-Kettenmolekülen und deren Oxide in kryogenen Matrizen.

Die langen linearen Kohlenstoff-Kettenmoleküle mit ungerader Atomzahl C_{17} , C_{19} , C_{21} und C_{23} werden mit der Methode der Absorptionsspektroskopie in kryogenen Matrizen untersucht. Die Absorptionen dieser Spezies im sichtbaren Bereich sind bekannt. Durch die Methode der Laser-induzierten Oxidation in sauerstoffhaltigen Matrizen werden diese Spezies mit Laserlicht entsprechender Wellenlänge selektiv photolysiert, d. h. die Träger der Absorptionen reagieren mit dem Matrixmaterial. Die IR-Absorptionen dieser Spezies werden ebenfalls schwächer. Das erlaubt die Zuordnung der bisher unbekannt IR-Absorptionslinien dieser Moleküle. Es ist gelungen, die IR-Linie bei 1443 cm^{-1} dem Molekül C_{19} und die IR-Linie bei 1283 cm^{-1} dem Molekül C_{21} zuzuordnen.

Die in der Matrix auftretenden Oxide der langen Kohlenstoffketten sind weitgehend unerforscht. Einige Absorptionslinien werden durch die isotopische Substitution des Matrixmaterials ($^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ und $^{12}\text{CO}/^{13}\text{CO}$) Oxiden bestimmter Kohlenstoffketten zugeordnet. Dabei ist es erstmals gelungen, einige Spezies als Dioxide zu erkennen. Quantenchemische Rechnungen zusammen mit unseren Daten zeigen, dass sich sowohl die UV/vis- als auch die IR-Absorptionen der Oxide $C_n\text{O}$ und $C_n\text{O}_2$ nahe den Absorptionen der entsprechenden (nicht oxidierten) C_n - Ketten befinden.

Absorption spectroscopy of long carbon chain molecules and their oxides in cryogenic matrices.

The long linear carbon molecules C_{17} , C_{19} , C_{21} and C_{23} were trapped in cryogenic matrices and investigated by means of absorption spectroscopy. The electronic absorptions of these species in the visible range are known. These molecules were selectively photolysed in oxygen enriched matrices using the laser-induced oxidation method. The selected molecules react with the surrounding oxygen forming oxides thus leading to a decrease of the IR-absorptions of the carbon chains. By this method, several unknown lines in the IR-spectrum could be assigned. The line at 1443 cm^{-1} was assigned to the IR-absorption of C_{19} and the line at 1283 cm^{-1} was assigned to the IR-absorption of C_{21} .

The absorptions of oxides of long carbon chains trapped in cryogenic matrices are not known at present. Some of the IR-lines were assigned to the oxides of certain carbon chains using the method of isotopic substitution of matrix material ($^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ and $^{12}\text{CO}/^{13}\text{CO}$). For the first time it was possible to distinguish monoxides from dioxides. Our data, along with quantum chemical calculations suggest that the positions of the UV/vis- and the IR-absorptions of oxides $C_n\text{O}$ and $C_n\text{O}_2$ are located near the absorptions of the parent carbon chains C_n .

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung der Arbeit	3
2	Absorptionsspektroskopie von Kohlenstoffmolekülen in kryogenen Matrizen	6
3	Experimenteller Aufbau	8
3.1	Die Anlage	8
3.2	Die Kohlenstoffquelle	11
3.3	Die Technik der Matrix-Isolierung	13
3.4	Das Fourier-Transform Infrarot Spektrometer	14
3.5	Das UV/vis - Spektrometer	17
3.6	Das Lasersystem	18
4	Das Experiment	20
4.1	Einige Bezeichnungen	20
4.2	Das Aufdampfen der Matrix	20
4.2.1	Die Aufdampfrate des Matrixgases	21
4.2.2	Die Aufdampfrate des Kohlenstoffs	22
4.3	Die Aufnahme von UV/vis - und IR-Absorptionsspektren	22
4.4	Verunreinigungen in der Matrix	25
4.5	Die Matrixeffekte	25
4.6	Das Aufwärmen der Matrix.....	26
4.7	Die Bestrahlung der Matrix	26
5	Spektroskopie der langen Kohlenstoffkettenmoleküle C_{17} , C_{19} , C_{21} , C_{23}	28
5.1	Experimente mit Argonmatrizen C_n/Ar	28
5.2	Die Krypton-Matrix C_n/Kr	31
5.3	Die Methode der selektiven Laser-induzierten Oxidation	34
5.4	Die geeigneten reaktiven Matrizen	37
5.5	Die Anwendung der Methode der Laser-induzierten Oxidation in sauerstoffhaltigen Matrizen	38
5.5.1	Das C_{17} - Molekül	40
5.5.2	Das C_{19} - Molekül	43
5.5.3	Das C_{21} - Molekül	47
5.6	Zur möglichen Position der IR-Absorption des C_{23} - Moleküls	52
5.7	Zur Anwendung der Methode der Laser-induzierten Oxidation in $C_n/CO/Ar$ Matrizen	53

6	Spektroskopie von Oxiden langer Kohlenstoffketten	57
6.1	Die UV-Absorption von Oxiden langer Kohlenstoffketten	57
	Die C _n /CH ₄ -Matrix	58
6.2	Die IR-Absorption der Oxide langer Kohlenstoffketten	63
6.2.1	Experimente mit sauerstoffhaltigen Matrizen C _n /O ₂ , C _n /O ₂ /Ar	63
6.2.1.1	Die IR-Spektren von C _n / ¹⁶ O ₂ und C _n / ¹⁸ O ₂ - Matrizen	65
6.2.1.2	Die IR-Spektren von C _n /15% ¹⁶ O ₂ /Ar - und C _n /15% ¹⁸ O ₂ /Ar - Matrizen. Die isotopische Substitution ¹⁶ O/ ¹⁸ O	67
6.2.1.3	Das IR-Spektrum der C _n /(7.5% ¹⁶ O ₂ + 7.5% ¹⁸ O ₂)/Ar – Matrix	73
6.2.2	Experimente mit C _n /CO/Ar-Matrizen	77
6.2.2.1	Die Reaktionen in den C _n /CO/Ar – Matrizen.....	77
6.2.2.2	Experimente mit C _n / ¹² CO/Ar und C _n / ¹³ CO/Ar – Matrizen. Die isotopische Substitution ¹² CO/ ¹³ CO	81
6.2.2.3	Das IR-Spektrum der C _n /(0.5% ¹² CO + 0.5% ¹³ CO)/Ar – Matrix.....	87
7	Quantenmechanische Rechnungen	91
7.1	Die Methoden	91
7.2	Die elektronische Absorption der Kohlenstoffmoleküle und deren Oxide	91
7.3	Die Absorption von Kettenmolekülen und deren Oxide im IR	93
7.4	Ergebnisse der Berechnungen der isotopischen Verschiebungen im IR	96
8	Diskussion. Zuordnung von Absorptionslinien	101
9	Zusammenfassung und Ausblick	106
9.1	Die IR-Absorptionen der langen Kohlenstoffketten.....	106
9.2	Die Absorptionslinien der Oxide	106
9.3	Offene Fragen und Ausblick.....	107
	Tabellenverzeichnis	109
	Abbildungsverzeichnis	110
	Literaturverzeichnis	114
	Danksagung	

1 Einleitung und Zielsetzung der Arbeit

Seit vielen Jahrzehnten werden aus reinem Kohlenstoff bestehende Moleküle intensiv erforscht. Besonderen Auftrieb bekamen diese Arbeiten nach der Entdeckung der neuen allotropen Formen von Kohlenstoff, nämlich der Fullerene, Nanoröhrchen und deren Derivate [1, 2, 3]. Eine Vielzahl von ketten- und ringförmigen Kohlenstoffmolekülen ist in Labors präpariert und untersucht worden, um die Bildung der großen und hochsymmetrischen Kohlenstoff Cluster besser zu verstehen. Des Weiteren sind Kohlenstoffmoleküle interessant bei Verbrennungsprozessen und in der Astrophysik- bzw. Chemie. Kohlenstoff ist das häufigste kondensierbare Element im Kosmos und wird bei der Bildung interstellarer Materie - etwa bei Molekülen und Staubeilchen- eine wichtige Rolle spielen. Kettenförmige Kohlenstoffmoleküle wurden im Weltraum vielfach beobachtet [4, 5, 6] und diese werden auch als Träger der diffusen interstellaren Bänder diskutiert [7, 8].

Ein Grund der Vielzahl der Verbindungen von Kohlenstoff ist eine kleine Energielücke zwischen den 2s- und 2p- Elektronenorbitalen der zweiten, äußeren Elektronenschale des Kohlenstoffatoms. Unter einer äußeren Störung können diese Orbitale kombinieren. Das Ergebnis dieser Kombination sind die sog. „hybridisierten“ Orbitale. Es muss unterschieden werden zwischen sp -, sp^2 - und sp^3 - Hybridisierung. Im Falle der sp - Hybridisierung bildet das Kohlenstoffatom eine lineare Verbindung z. B. mit zwei Wasserstoffatomen oder mit anderen sp - hybridisierten Kohlenstoffatomen. Die sp - hybridisierten Atome bilden Kohlenstoff-Ketten und - ab einer gewissen Größe - monozyklische Ringe [9]. Die Ketten bilden keine makroskopische Kohlenstoffform, obwohl man intensiv danach sucht und gesucht hat. Im Falle von sp^2 - Hybridisierung bindet ein Kohlenstoffatom drei weitere Kohlenstoffatome und es entsteht ein flaches hexagonales Netz aus so verbundenem Kohlenstoff - der Graphit. Die sp^3 - Hybridisierung führt zum tetraedrischen dreidimensionalen Gitter vom Diamant. Eine Mischung aus sp^2 - und sp^3 - hybridisierten Atomen findet man in einigen natürlichen sowie künstlich hergestellten Formen von amorphem Kohlenstoff oder Russ [10].

Das Verdampfen von Graphit, sei es durch Widerstandsheizung [11] oder mit der Technik der Laser-Ablation [12], erwies sich als eine fruchtbare Quelle für Kohlenstoff-Cluster. Der Kohlenstoffdampf kondensiert und polymerisiert im Vakuum zur langen Ketten und zyklischen Molekülen. Die UV/vis und IR spektroskopischen Untersuchungen an diesen Molekülen erlauben es, nach Kohlenstoff-Spezies im interstellaren Raum zu suchen. Paradoxerweise sind z. Z. vergleichsweise größere Kohlenstoff-Moleküle wie Fullerene und deren Derivate besser erforscht als die kleinen kettenförmigen ungesättigten Kohlenstoff-Moleküle C_n .

Die Kohlenstoff-Kettenmoleküle wurden sowohl in Gasphase als auch in sog. kryogenen Matrizen untersucht. Die Technik der Matrix-Isolation (eng. „matrix-isolation technique“) ist seit ca. 1960 eine etablierte Methode der Spektroskopie. Die Cluster werden zusammen mit einem Edelgas, vorzugsweise Argon oder Neon, auf eine Oberfläche kondensiert [13]. Infolge der inerten Matrix erlaubt diese Technik, auch so reaktive Spezies wie die ungesättigten Kohlenstoff-Ketten spektroskopisch zu untersuchen.

Die Vorteile der Messung in der Festkörperphase der Matrix sind vielfältig. Zum einen können höhere Dichten des zu messenden Stoffes erzeugt werden, was die Erhöhung der

Intensität der Absorption bedeutet und den Nachweis erleichtert, zum anderen verhindert die feste Struktur der Matrix die Rotation der eingeschlossenen Moleküle und vereinfacht somit die Spektren. Ganz wesentlich dabei ist auch die Tatsache, dass die Moleküle in den kryogenen Matrizen nicht nur nicht rotieren, sondern meist auch im elektronischen und vibratorischen Grundzustand sind. Die Matrix bietet ferner auch die Möglichkeit, etwa durch Erwärmen (engl. „Annealing“) chemischen Reaktionen zwischen den eingeschlossenen Spezies zu beobachten.

Die Technik der Matrix-Isolierung bringt auch Nachteile mit sich. Die, die untersuchten Moleküle umgebende Festkörperstruktur bewirkt eine komplizierte, auch inhomogene Verschiebung und Verformung deren spektralen Linien (Schultern, neue Linien „site peaks“ entstehen). Diese Wechselwirkung ist noch nicht komplett verstanden [13]. Auch das Fehlen der Rotationsstruktur birgt Nachteile: zur Identifikation der Linien müssen jetzt spezielle Experimente – ggf. Isotopen-Substitutionen - durchgeführt werden, wogegen in der Gasphasenmessung die ermittelten Rotationskonstanten unter Umständen schon die Struktur des Moleküls verraten [14-17].

Die Matrixisolation des Kohlenstoffdampfes erlaubte es bereits, viele Spezies zu identifizieren [9, 18, 19]. Die Arbeiten von der Gruppe von J. Maier in Basel [20 - 22] haben insbesondere dazu beigetragen, die elektronischen Absorptionen der ungeraden linearen Kohlenstoff-Cluster C_{2n+1} im UV/vis-Bereich zu ermitteln. Die optisch erlaubten Übergänge dieser Spezies ${}^1\Sigma_u \leftarrow X{}^1\Sigma_g$ führen zu einem charakteristischen Muster von Absorptionsstrukturen im UV/vis - Bereich. Diese Forschergruppe deponierte Massen-selektierte Spezies um die UV/vis Absorptionen der ungeraden Kettenmoleküle bis einschließlich C_{23} zu identifizieren.

Das primäre Ziel dieser Arbeit ist, die bisher nicht identifizierten Linien dieser C_{2n+1} Spezies im IR-Absorptionsspektrum der Kohlenstoff-Ketten in kryogenen Matrizen aufzuspüren und den C_{2n+1} -Molekülen zuzuordnen. Zu diesem Zweck verwendeten wir die Methode der selektiven Laser-induzierten Oxidation in reaktiven Matrizen. Das führt dazu, dass außer den ursprünglichen „reinen“, nur aus Kohlenstoffatomen bestehenden Kettenmolekülen, als Reaktionsprodukte auch andere Moleküle den Matrizen gebildet werden [24]. Es gibt Gründe zu vermuten, dass die Kohlenstoff-Ketten mit Sauerstoff in der Matrix diverse Oxide bilden. So wird es nötig sein, will man die reinen Kohlenstoffketten den IR-Linien zuzuordnen, diese von deren Oxiden zu unterscheiden. Die UV/vis – sowie die IR-Absorptionen der Oxide sind weitgehend unerforscht und daher auch an sich von Interesse. Das sekundäre Ziel dieser Arbeit ist, soweit möglich, auch diese Oxide zu identifizieren, also diesen Molekülen Absorptionslinien sowohl im UV/vis als auch im IR-Bereich zuzuordnen.

Im 2. Kapitel wird eine kurze phänomenologische Einführung in die Absorptionsspektroskopie gegeben.

Im 3. Kapitel wird der experimentelle Aufbau der Anlage dargestellt, die Spektrometer für die UV/vis- und IR-Strahlung werden vorgestellt und diskutiert. Das für die Methode der Laser-induzierten Oxidation verwendete Lasersystem wird beschrieben.

Im 4. Kapitel wird die Durchführung von Experimenten beschrieben, vom Deponieren einer Matrix bis zur Aufnahme von Spektren. Die Eigenschaften von Spektren und Matrizen werden diskutiert.

Das Kapitel 5 ist den spektroskopischen Untersuchungen der Kohlenstoff-Kettenmoleküle C_{17} , C_{19} , C_{21} und C_{23} gewidmet. Die bekannte elektronische Absorption

dieser Moleküle im sichtbaren Spektralbereich wird dazu verwendet, die unbekanntes IR-Absorptionslinien dieser Moleküle zu bestimmen.

Das Kapitel 6 ist der UV/vis- und IR-Spektroskopie der Oxide langer Kohlenstoffketten gewidmet. Die UV/vis-Absorption wird durch Photolyse mit einem Laser einer bestimmten IR-Absorption der Oxide zugeordnet. Im IR-Bereich hingegen wird die isotopische Substitution $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ und $^{12}\text{CO}/^{13}\text{CO}$ des reaktiven Matrixmaterials dazu verwendet, die IR-Absorptionen von Oxiden den Molekülen bestimmter Länge, also der bestimmter Anzahl von Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen im Molekül, zuzuordnen.

Das Kapitel 7 mit quantenmechanischen Rechnungen unterstützt die Zuordnung von sowohl UV/vis- als auch von IR-Absorptionen den bestimmten Spezies (Kohlenstoffketten C_{17} , C_{19} , C_{21} und C_{23} sowie der Oxiden C_9O bis C_{21}O_2).

Das Kapitel 8 mit Diskussion der Zuordnung der Linien und das Kapitel 9 mit Zusammenfassung und Ausblick schließen die Arbeit ab.

2 Absorptionsspektroskopie von Kohlenstoffmolekülen in kryogenen Matrizen

Die Kohlenstoffmoleküle, eingebettet in einem Festkörper aus gefrorenem Gas - in einer kryogenen Matrix – stellen im Folgenden das Objekt der Spektroskopie dar. Es werden die Absorptionsspektren der Matrizen aufgenommen, und zwar im UV/vis-Bereich und im mittleren Infrarot-Bereich.

Die charakteristischen Absorptionen im UV/vis-Bereich werden in unserem Fall von den Übergängen zwischen dem Grundzustand und dem ersten elektronisch angeregtem Zustand der in der Matrix eingeschlossenen Spezies hervorgerufen. Die Absorptionen in Bereich liegen bei ca. 300 – 700 nm für die für uns relevante Spezies (C₉ – C₂₃) [23].

Die charakteristischen Absorptionen der Spezies im IR-Bereich haben ihren Ursprung in den Übergängen zwischen dem Grundzustand und den vibronisch angeregten Zuständen des Moleküls. Dabei wird der elektronische Grundzustand nicht verlassen. In der üblichen IR-Spektroskopischen Notation wird die Position einer IR-Linie in Wellenzahlen pro cm angegeben, λ^{-1} (cm⁻¹). Der mittlere IR-Bereich geht von ca. 2.5 bis 25 μm , was in der Wellenzahlen-Skala dem Bereich von 400 bis 4000 cm⁻¹ entspricht. Die Absorption wird im UV/vis-Bereich durch die Größe

$$A_{\text{UV/vis}} = \int_{\text{UV/vis-Linie}} \log\left(\frac{I_0}{I}\right) d\lambda ,$$

wo λ - die Wellenlänge in nm bedeutet, definiert, (z. B. in [25]) und das Integral über dem ganzen Bereich der Absorption genommen wird, d.h. wo die Größe $\ln(I_0/I)$ nicht null ist.

Analog dazu wird die Absorption im IR – Bereich durch die Größe

$$A_{\text{IR}} = \int_{\text{IR-Linie}} \log\left(\frac{I_0}{I}\right) d(\lambda^{-1}) ,$$

bestimmt, wo λ^{-1} die Wellenzahl ist. Die Größe I_0 stellt die Intensität der auf die Probe einfallenden Strahlung, die I – die Intensität des durch die Probe durchgegangenen Lichts im jeweiligen Wellenlängenbereich in der Transmissions-Anordnung des Detektors (s. Abb. 1, links).

In der in dieser Arbeit verwendeten Reflektions-Anordnung (s. Abb. 1 rechts) bedeutet I die Intensität des Lichtes, das auf dem Weg von Quelle zum Detektor zweimal durch die Probe durchgeht, bedingt durch die Reflektion von einem Spiegel hinter der Probe (hier – eine kryogene Matrix). Man wird sehen, dass diese Definition der Absorption zu Problemen führen kann (s. Kap. 5), da die Intensität durch Reflektion vergrößert und durch Streuung vermindert werden kann (besonders im UV/vis - Bereich). Da aber die Reflektion klein ist und die Streuung nur schwach von der Wellenlänge abhängt, während die Absorption der in der Matrix eingebundenen Spezies dagegen ganz spezifisch ist, lässt sich diese Definition der Absorption auch im Fall der Reflektionsanordnung verwenden.

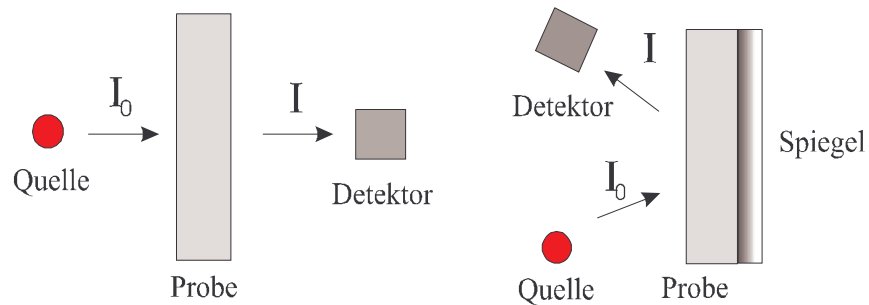


Abb. 1 Die Experimentelle Anordnung bei der Messung der Absorption:
links - die Transmissionsanordnung , rechts - die Reflektionsanordnung

In der einfacheren Transmissionsanordnung ist die Absorption proportional der Konzentration der Moleküle in der Matrix c und dem molaren Extinktionskoeffizienten $\varepsilon(\lambda)$ sowie der Dicke der Probe x : $A(\lambda) = \log(I_0/I) = \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot x$ (das Lambert-Beer'sche Gesetz [25]). In der Reflektionsanordnung muss noch der Einfallswinkel durch einen geometrischen Faktor berücksichtigt werden.

Die Größen $\varepsilon(\lambda)$ und c werden in dieser Arbeit nicht separat bestimmt, die Absorptionen $A_{UV/vis}$, A_{IR} sind dagegen für die Ziele dieser Arbeit maßgebliche Größen (s. Kap 5.3)

3 Experimenteller Aufbau

3.1 Die Anlage

Alle in dieser Arbeit durchgeführten Experimente sind auf der Anlage des „Infrarotlabors“ des Max-Planck-Institutes für Kernphysik in Heidelberg ausgeführt worden [11, 26, 27]. Diese wird hier schematisch in wichtigsten Punkten dargestellt.

Die Anlage besteht aus konventionellen vakuumtechnischen Bauelementen, d.h. ist mit Kupfer- und Gummidichtungen zusammengesetzt. Sie besteht im Wesentlichen aus zwei Kammern, die miteinander verbunden sind (s. Abb. 2). Die eine der Kammern, im weiteren „Ofen“ genannt, dient zur Produktion des Kohlenstoffdampfes aus zwei Graphitstäben, die, zusammen in Kontakt gebracht, mit einer Stromquelle als ein Widerstand geheizt werden.

Der Kohlenstoffdampf verbreitet sich annähernd isotrop im Ofen aus. Durch eine Rohrleitung gelangt der Dampf in die zweite Kammer, die zu spektroskopischen Untersuchungen der sich aus dem Kohlenstoffdampf formierenden Spezies dient. Die beiden Kammern können separat abgepumpt werden.

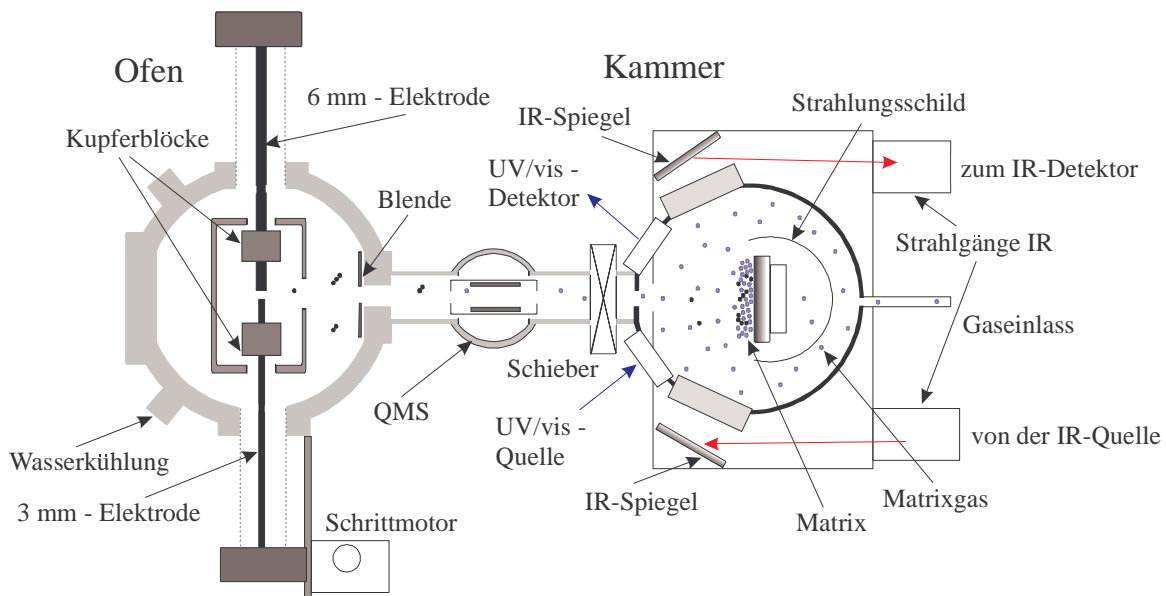


Abb. 2 Experimenteller Aufbau: Kohlenstoffquelle und spektroskopische Kammer
Es ist die Lage des Matrix-Spiegels gezeigt sowie die Strahlengänge von der Lichtquellen und zu den Detektoren. In der Leitung, die die beiden Kammern verbindet, befindet sich die Ionisationsquelle eines Quadrupol-Massenspektrometers (QMS).

Die Spektroskopie-Kammer (im weiteren „Kammer“ genannt, wenn es nicht zu Verwechslungen führen kann) ist von kompliziertem Aufbau, s. Abb. 2. In sie ist ein Teil der Strahlengänge des Infrarotspektrometers integriert. Die Fenster an den Seiten der Kammer sind über Spiegel der Lichtquelle bzw. dem Detektor des Spektrometers

zugewandt und richten das Licht auf den Spiegel, auf welchem die Matrix kondensiert wird.

Der Aufbau der Kammer mit den Fenstern für die UV/vis- und IR - Spektrometer entspricht der sog. Reflektionsanordnung (s. Abb 1, Kap. 2), in welcher das eingestrahlte Licht der Quellen von dem Spiegel reflektiert wird und somit die Matrix auf dem Weg zum Detektor zweimal passiert.

Der Spiegelhalter ist zusammen mit der dazugehörigen Heizung und dem sog. Strahlungsschild auf dem Kühlkopf des Kühlsystems aufgebaut, und das Ganze ist auf einem drehbaren Flansch montiert.

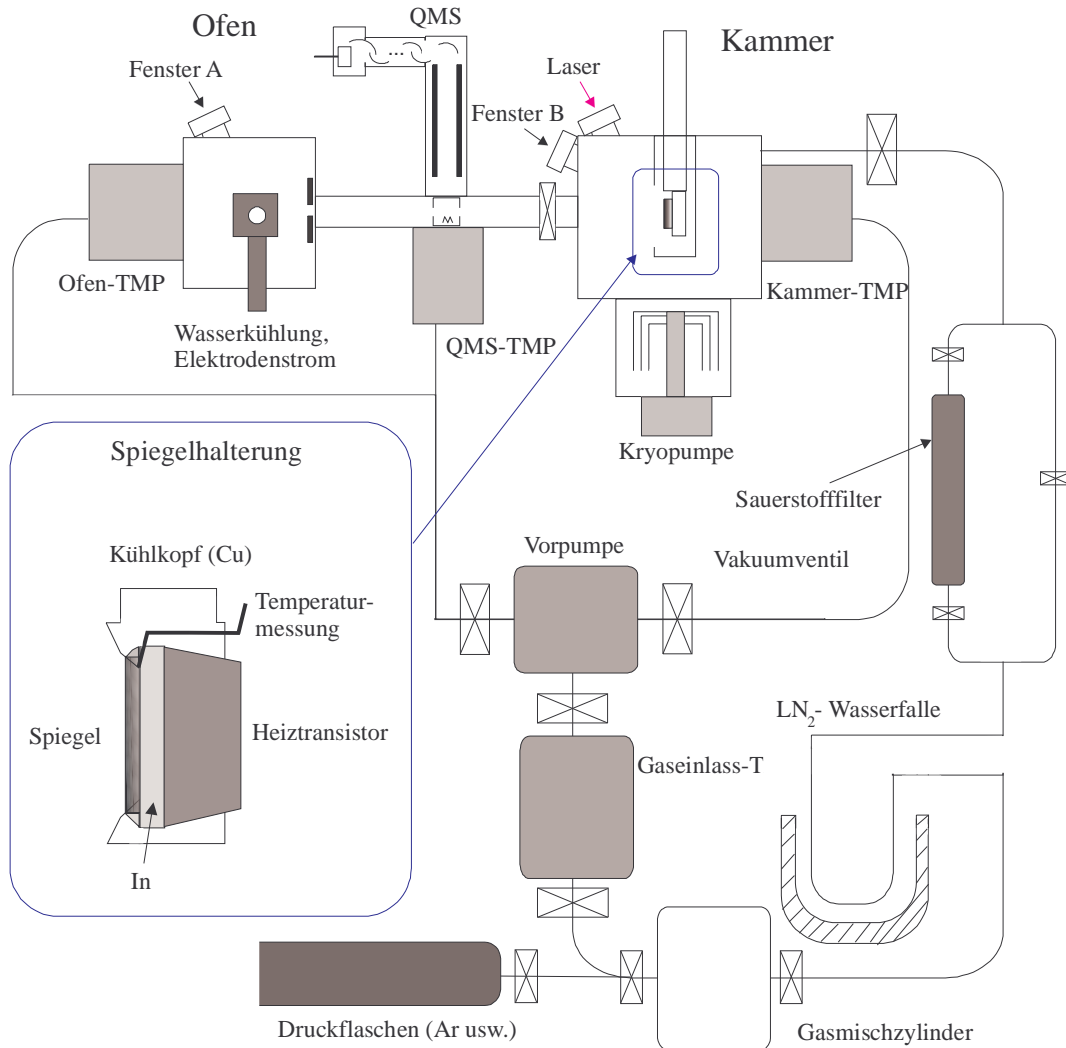


Abb. 3 Experimenteller Aufbau: Vakuumschema, Gaseinlasssystem, Spiegelhalterung. Das Fenster A im Ofen dient zur visuellen Kontrolle der Verdampfung, das Fenster B der spektroskopischen Kammer lässt die Beobachtung des Spiegels während des Aufdampfens zu. Das Laserfenster in der Kammer erlaubt es, die Matrix zu bestrahlen. Im Kasten u. l. ist der genaue Aufbau der Spiegelhalterung abgebildet. Der mechanische Schieber, der bei Bedarf die Öffnung im Strahlungsschild schließt, ist nicht abgebildet.

An der Leitung, die vom Ofen zur Kammer führt, ist ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) der Firma „Balzers“ (Modell Quadstar 421) angeschlossen. Damit können die Massen der Bestandteile des Kohlenstoffdampfes gemessen werden (s. Abb 2, 3, sowie Kap. 3.2).

Ein weiterer Teil der Anlage ist das System zum Gaseinlass. Die Gase oder die Gas-mischungen, die zu einer Matrix gefrieren sollen, werden in einem speziellen, separat abpumpbaren Mischzylinder für das jeweilige Experiment vorbereitet und gehalten. Dieser Behälter ist mit einer abpumpbaren Leitung mit der Spektroskopie-Kammer verbunden, siehe Abb. 3. Der Gasfluss wird mit einem Controller (Firma „Tylan“, Modell Ro-28) reguliert.

Das Matrixgas wird in die Kammer hinter dem Strahlungsschild eingelassen. Die Leitung besteht an einer Stelle aus gesintertem Kupfer, diese U-förmige Stelle wird bei Experimenten ins flüssige Stickstoff getaucht, so dass der Wasserdampf, der aus der Umgebungsluft in den Mischzylinder eindringt und eine häufige Verunreinigung darstellt, an dieser Stelle gefriert und nicht in die Kammer gelangt. Es besteht optional die Möglichkeit, das Gas durch einen besonderen Sauerstofffilter (Firma „Supelco“) hindurch fließen zu lassen. Dies ist in den Experimenten mit Edelgasen für das Reduzieren von Oxiden in der Matrix von großer Bedeutung (s. Kap. 5).

Die einzelnen Kammern sowie die Gasleitungen werden mit einer Drehschiebepumpe (Modell UNO 016B, Firma „Pfeiffer“) als Vorvakuum Pumpe, und mit mehreren Turbomolekularpumpen („TMP“, Abb. 2) abgepumpt. Das Schema (Abb. 2) zeigt das komplette Vakuumsystem der Anlage. Die Turbopumpe der Kammer (TPU 062H) hat eine Pumpleistung von 56 L/s. Die Turbopumpe des Ofens (TPU 170) hat eine Pumpleistung von 170 L/s. Die Turbopumpe in der Leitung zwischen Ofen und Kammer (TPU 520 M) hat eine Pumpleistung von 310 L/s. Die Turbopumpe des Gaseinlasses (TPU 170) hat eine Pumpleistung von 170 L/s. Alle Turbomolekularpumpen stammen von der Firma „Pfeiffer Vacuum“.

An die Spektroskopie-Kammer ist zusätzlich, als letzte Pumpstufe, eine Kryopumpe („Air Products“, Modell Displex HV202-8C), angeflanscht. Das Innere der Kryopumpe stellt, vereinfacht, eine große gekühlte Oberfläche dar, auf der die Gase kondensieren, deren Sublimationstemperatur höher liegt, als die minimale erreichbare Temperatur der Kryopumpe, die ca. 14 K beträgt. Damit werden die Reste der Hauptbestandteile der Luft kondensiert: Stickstoff (Sublimationstemperatur 25K bei dem Druck von $1.0 \cdot 10^{-7}$ mbar), Sauerstoff (30K), Argon (28K) und der Wasserdampf (150K). Die Temperatur der Innenoberfläche der Kryopumpe wird mit einem Gasthermometer (Inhalt: Wasserstoff) kontrolliert. Die Kryopumpe wird auch mit einem geschlossenen Kühlkreislauf mit dem gleichen Aufbau betrieben, der für die Kühlung der Matrix verwendet wird (s. Kap. 3.3).

Das Vorvakuum wird mit Pirani-Messröhren der Firma „Balzers“ gemessen (Messbereich zwischen 10^{-2} mbar und 100 mbar). Das Hochvakuum in der Kammer sowie im Ofen wird mit Penning-Messröhren dieser Firma gemessen. (Messbereich unter ca. 10^{-2} mbar).

Das beste erreichbare Vakuum in der Kammer betrug $1.0 \cdot 10^{-7}$ mbar; typisch sind Druckwerte $(3 - 5) \cdot 10^{-7}$ mbar. Ohne die Kryopumpe ist ein Druck von $1.0 \cdot 10^{-6}$ mbar erreichbar. Das Vakuum im Ofen ist von derselben Größenordnung wie in der Kammer: $(0.8 - 1.2) \cdot 10^{-7}$ mbar.

Das Gasfluss wird so eingestellt, dass sich während der Deponierung in der Kammer der Gleichgewichtsdruck von typischerweise $1.0 \cdot 10^{-3}$ mbar einstellt.

3.2 Die Kohlenstoffquelle

Die Kohlenstoffquelle (s. Abb. 2 und 3, im Ofen) dient der thermischen Erzeugung von Kohlenstoffdampf. Die Einfachheit der Konstruktion der Quelle lässt diese den anderen Arten, z. B. einer Laserablationsquelle [28, 29], vorziehen. Die Quelle ist im Ofen, einer Kammer mit wassergekühlten Wänden, aufgebaut und besteht aus zwei Kohlenstoffstäben, 6 mm bzw. 3 mm in Durchmesser. Diese werden von zwei massiven wassergekühlten stromleitenden Kupferblöcken gehalten. Die dünnere Elektrode stellt die Anode dar und wird schneller verbraucht. Dies wird noch dadurch unterstützt, dass, bedingt durch das kleinere Querschnittsfläche durch die Anode viermal weniger (also im Verhältnis der Querschnittsflächen) Wärme an ihre Kupferhalterung abgeleitet wird als durch die dickere Kathode; so ist die dünnere Elektrode auf relativ größeren Länge heißer als die dickere. Das kann man durch die unterschiedliche Farben bzw. Helligkeit der Elektroden beobachten. Die Beobachtung geschieht durch das Glasfenster im Deckel des Ofens (Fenster A, Abb. 3).

Die Kohlenstoffstäbe (Firma „Schuk GmbH“) sind hochrein. Die Verunreinigungen, hauptsächlich Metalle wie Eisen und Vanadium, sind in den Stäben im ppm -Bereich enthalten. Die Stäbe haben die Struktur von Graphit.

Während des Verdampfungsvorgangs bildet sich zwischen den Elektroden eine Schicht, härter als Graphit, deren Struktur nicht klar ist. Vermutlich besteht sie aus einem amorphen, ungeordneten Kohlenstoff, mit einer Mischung aus sp^2 - bzw. sp^3 - hybridisiertem Kohlenstoff. Dies ist die heißeste Stelle während der Verdampfung. Die Temperatur wurde mit dem Strahlungs-pyrometer (der Firma „Maurer GmbH“) gemessen und beträgt ca. 1700 - 2100 °C, abhängig vom Strom durch die Stäbe.

Die Stelle des Zusammentreffens der Elektroden wird durch Lochblenden im Ofen auf die Oberfläche des Spiegels projiziert und kann dabei justiert werden mit dem Ziel, die Menge von Kohlenstoff auf dem Spiegel zu maximieren.

Die dickere, langsam verdampfende Elektrode kann von Hand nachgestellt werden, die dünnere wird von einem Schrittmotor (Firma „McLennan“) gefahren. Die Stromquelle erzeugt eine Spannung zwischen 0-15 V, während des Verdampfungsvorgangs werden Stromstärken im Heizstromkreis von bis zu 100 A erreicht.

Durch die Massenspektrometrie des Kohlenstoffdampfes wurde ermittelt, dass der Kohlenstoffdampf überwiegend aus den folgenden Anteilen besteht: ca. 70% C_3 , ca. 20% C und ca. 10% C_2 . Die anderen, schwereren (z. B. C_4 , C_5) Moleküle bilden zusammen weniger als 1% des Dampfes. Dieses Verhältnis der Kohlenstoffdampfanteile bei dieser Temperatur entspricht den Literaturwerten, z. B. in [30].

Ein zeitaufgelöstes Massenspektrum für die Moleküle C_2 , C_3 sowie den atomaren Kohlenstoff ist in Abb 4. dargestellt. Das Signal des Massenspektrometer-Detektors (Strom im Detektor, hier - „Faraday-Cup“) ist proportional dem Ionenstrom der in der Ionisationskammer des QMS ionisierten Kohlenstoffmoleküle. Dieser Ionenstrom ist proportional der Konzentration der Teilchen und dem Ionisationsquerschnitt durch

Elektronenstoß (Energie der Elektronen 70 eV): $I(C_n) \propto n(C_n) \cdot \sigma(C_n)$. Der Ionisationsquerschnitt von kleinen Kohlenstoffmolekülen ist nach [30]
 $\sigma(C_n) = 0.75 \cdot n \cdot \sigma(C)$, $n > 1$, wo $\sigma(C)$ die Ionisationsquerschnitt des Kohlenstoffatoms. Der gewichtete Ionenstrom

$$I_{\text{gew.}} = I(C_n) \frac{\sigma(C_n)}{\sigma(C)}$$

ist deshalb proportional der Konzentration der ionisierten Moleküle. Die Spektren in Abb. 3 entsprechen deshalb in etwa dem Verhältnis der Konzentrationen der Kohlenstoffmoleküle zueinander.

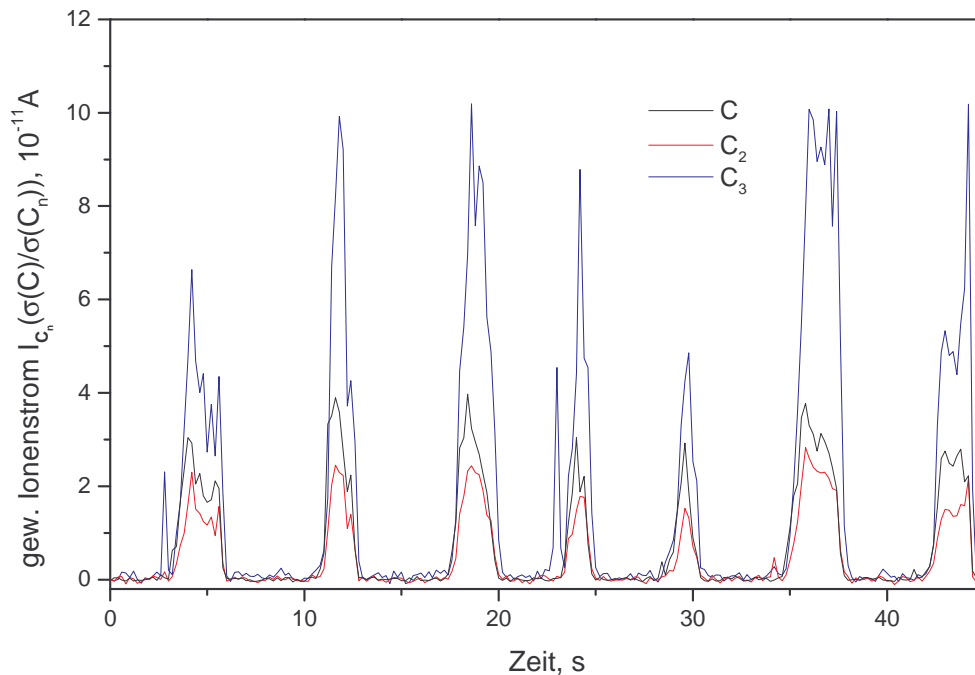


Abb. 4 Das zeitaufgelöste Massenspektrum des Kohlenstoffdampfes
 Die Größe des (gewichteten, s. Text) Ionenstromes der Molekülen C_2 , C_3 und des atomaren Kohlenstoffs in der Zeit während der Verdampfung

Man sieht, dass die Kohlenstoffmoleküle nicht kontinuierlich, sondern stoßweise aus der Quelle kommen, bedingt durch die veränderliche Heizstromstärke. (s. Kap. 4.2)

Außer Kohlenstoffmoleküle sind im Ofen immer Verunreinigungen anwesend, z.B. Wasser, das eine charakteristische Massenstruktur aufweist, weiterhin Stickstoff und Sauerstoff. Dass die beiden letzten Gase aus der Umgebungsluft kommen, sieht man am Verhältnis in dem O_2 zu N_2 steht (ca. $\frac{1}{4}$).

Außer den Kohlenstoffatomen und Molekülen besteht der Kohlenstoffdampf auch aus Kohlenstoffstaub – „makroskopischen“ Teilchen (der Größe im μm - Bereich), die nicht vom Massenspektrometer erfasst werden. Dieser Staub trägt zur Streuung des Lichts in der Matrix bei (s. Kap. 5).

3.3 Die Technik der Matrix-Isolierung

Für die Matrix-Isolation bedarf es einer sehr niedrigen Temperatur, so dass die in die Kammer eingelassene Gase, typischerweise Argon, auf dem Spiegel (s. Abb. 2 und Abb. 3, im Kasten) gefrieren können.

Zur Erzeugung solcher Temperaturen wird ein geschlossener Kühlkreislauf verwendet. Das konventionelle System, bestehend aus einem Kompressor (Firma „Air Products“), und dem mit dem Kompressor verbundene zweistufige Expander (Firma „APD Cryogenics“, Model DE-204SL), auf dem der Kühkopf mit dem Spiegelhalter aufgebaut ist, erzeugt in unserer Anlage eine Temperatur von typischerweise 10K bis 13K. Das im Kühlsystem enthaltene Helium kühlt in einem Joule–Thompson-Prozess den Kühkopf [31].

Der Spiegelhalter ist mit einem sog. Strahlungsschild – einem dünnwandigem Stahlzylinder der nur von der Seite des Spiegels geöffnet ist, umgeben. Der Strahlungsschild trägt dazu bei, eine möglichst niedrige Temperatur des Spiegels zu erreichen: die Schwarzkörperstrahlung, die von der Umgebung auf den Spiegel fällt, kommt jetzt vom kalten Strahlungsschild (ca. 40K) und nicht von den Wänden der Kammer, die Zimmertemperatur haben. Der Strahlungsschild ist auf der ersten Stufe des Kühkopfes montiert. Er schützt den Spiegel auch vor der Deponierung von Restgas in der Kammer. Aus demselben Grund wird die Öffnung im Strahlungsschild immer dann, wenn kein Experiment stattfindet, mit einem speziellen, über eine Vakuumdurchführung manuell zu betätigenden Schieber abgedeckt.

Die Kühlleistung der zweiten Stufe, auf der der Spiegelhalter platziert ist, beträgt bei der Temperatur 10 -13 K ca. 1 Watt [31].

Der Spiegel (s. Abb 3, im Kasten) besteht aus Saphir (einem Al_2O_3 - Einkristall), welcher eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit besitzt. Die Oberfläche des Spiegels ist mit Rhodium bedampft (Dicke mindestens 100 nm), einem Metall hoher Reflektivität im optischen wie auch im infraroten Bereich. Außerdem ist Rhodium mechanisch sehr widerstandsfähig was für den Verbleib der konstanten Reflektivität über lange Zeit und angesichts der vielfach nötigen Reinigung des Spiegels (mit einem Wattebausch) von Bedeutung ist.

Der Spiegel wird mit Indium – einem weichen Metall mit einer hohen Wärmeleitfähigkeit - in der Fassung festgehalten. Er ist gut formbar, der Spiegel bekommt damit den optimalen Kontakt mit der Fassung, die aus oxidfreiem Kupfer besteht und an dem Kühkopf des Kühlsystems montiert ist. Auf der anderen Seite der Fassung, hinter dem Spiegel, ist ein Transistor (BUZ45A) montiert, mit dem das Aufwärmen des Spiegels und damit der Matrix (s. Kap. 4.6) erfolgt. Der Transistor wird mit einer Spannungsquelle (von „Hewlett Packard“, Modell „DC Power Supply E3614A“, Spannung: 8 V) gespeist, die Wärmeleistung wird durch den zusätzlichen Widerstand im Bereich von ca. 0-10 Watt variiert. Damit ist eine gleichmäßige Erwärmung des Spiegels auf eine Temperatur von bis zu 120 K erreichbar.

Die Temperatur des Spiegels wird auf dessen Rückseite mit zwei unabhängigen Thermoelementen gemessen (beide Thermoelemente: Gold/Chromel, bis 4.2K kalibriert, Messgerät: „Lake Shore 330 Temperaturcontroller“). Die Messpunkte der Thermoelemente sind voneinander räumlich etwas getrennt und mit Indium an die Rückseite des Spiegels gedrückt. Die Messungen zeigen, dass die Temperaturen der

verschiedenen Bereiche des Spiegels sich um nicht mehr als 0.8 K voneinander unterscheiden. Der Temperaturunterschied ist auch ein Maß für den quasistationären Charakter bei dem Aufwärmen der Matrix mit dem Heiztransistor. Die Oberfläche des Spiegels hat natürlich eine andere Temperatur als die auf dessen Rückseite gemessene. Diese kann nicht direkt gemessen werden und wird indirekt ermittelt.

Die Sublimationstemperatur von Argon bietet die Möglichkeit einer Temperaturkalibrierung. Das Argon sublimiert bei 31 K (bei dem Druck von $1.0 \cdot 10^{-6}$ mbar), der erste Thermoelement zeigt dabei die Temperatur 32.1 K, der zweite 32.9 K. Der Fehler dieser Kalibrierung beträgt schätzungsweise 5% und ist mit der Tatsache verbunden, dass der Druck nicht exakt an der Stelle gemessen wird, wo die Sublimation stattfindet.

Es wurde festgestellt, dass diese Kalibrierung stabil bleibt, solange die Wärmeleistung des Heiztransistors konstant bleibt oder sich nur quasistationär ändert. Unter dieser Bedingung und bei unverändertem Aufbau des Spiegelhalters bleibt der Unterschied zwischen der tatsächlichen und der angezeigten Temperatur konstant.

In den Experimenten mit Sauerstoffmatrizen gibt es außerdem die Möglichkeit, die Temperatur des Phasenübergangs (α/β - Phasen, 23.8 K, s. [13]) als einen Kalibrierungspunkt zu verwenden. Diese Kalibrierung ist wesentlich präziser, die Temperatur kann bis auf 0.2 K genau gemessen werden, der relative Fehler beträgt 1%.

Überall im weiteren wird unter der Temperatur der Matrix immer die durch die Kalibrierung korrigierte Temperatur gemeint.

Die auf dem Spiegel deponierte Matrix wird spektroskopisch untersucht. Die Absorptionsspektren der Matrix werden gleichzeitig im UV/vis - Bereich mit einem UV/vis - Spektrometer und im mittleren Infrarotbereich mit einem Fourier-Transform IR-Spektrometer gemessen. Die zugängliche Apertur des Spiegels beträgt im Durchmesser 1.5 cm.

3.4 Das Fourier-Transform Infrarot Spektrometer

Das Fourier-Transform Infrarot Spektrometer (FTIR) stammt von der Firma „Bruker“ (Modell IFS-113v). Die Aufbau und die Funktionsweise von FTIR sind z. B. in [32] diskutiert. Hier wird sie kurz skizziert.

Das Gerät ist mit mehreren unterschiedlichen Lichtquellen und Detektoren ausgestattet, die die Messungen im breiten spektralen Bereich, vom nahen bis zum fernen Infrarot erlauben. Zur Messungen im mittleren Infrarot benutzen wir ein bestimmtes Quellen/Detektor - Paar, das im Folgenden beschrieben werden.

Das Gerät besteht aus einer Lichtquelle, einem Filter, Strahlteiler und einem Michelson'schen Interferometer im Strahlengang sowie schließlich einem Detektor.

Im Gegensatz zu einem Spektrometer mit einem dispersiven Element, typischerweise einem Gitter, das das einfallende Licht in dessen spektralen Bestandteile zerlegt, wird beim FTIR in einem Scan das ganze Spektrum aufgenommen. Das Scannen besteht in der Bewegung eines speziellen Spiegels des Interferometers, dabei wird laufend der Phasenunterschied zwischen zwei Strahlen in den zwei Interferometer-Armen verändert. Der Phasenunterschied zwischen dem Referenzstrahl und dem Strahl, in dem die Probe (hier – die Matrix) liegt, manifestiert sich in einer Interferogramm. Das Licht einer monochromatischen Quelle würde ein sinusförmiges Interferogramm erzeugen, hier,

wegen des Einsatzes einer Quelle mit dem kontinuierlichen Spektrum im Infraroten Bereich („Global“, s. u.), entsteht eine Summe solcher monochromatischen Interferogramme, das eine komplizierte Struktur hat. Die Abb. 5 zeigt ein solches Interferogramm: die veränderliche Lichtintensität in Abhängigkeit von der Lage des bewegten Spiegels, die in internen Einheiten (Schritte des Spiegels) gemessen wird.

Diese Interferogramm, wird vom IR-Detektor aufgenommen. Die Position des Spiegels wird durch die Abzählung der Interferenzmaxima des Lichtes eines eingebauten HeNe-Gaslasers, die in einem zweiten Interferometer entstehen, bewerkstelligt. Die Wellenlänge des Lasers beträgt 632.8 nm. Die Interferogramm stellt das Fourier-Transformierte Spektrum der Lichtquelle dar. Ein schneller Fourier-Transformations-Algorithmus zur Rücktransformation macht die Nutzung eines PCs mit entsprechender Software (hier das Programm „OPUS“ der Firma Bruker) unumgänglich.

Die Auflösung des Gerätes kann auf Werte zwischen $0.03 - 3 \text{ cm}^{-1}$ eingestellt werden. Maßgeblich dafür ist der Weg s , den der bewegliche Spiegel in einem Scan zurücklegt: die Auflösung $\Delta(\lambda^{-1}) = 1/(2 \cdot s)$ [32]. Es wurde in dieser Arbeit bei Auflösungen von 0.3 cm^{-1} und 0.1 cm^{-1} gemessen. Das Scannen kann mehrmals wiederholt werden, die Mittelung über diese einzelnen Messungen verbessern das Signal/Rauschen – Verhältnis. Typischerweise besteht in dieser Arbeit ein IR-Spektrum aus einer Mittelung über 1000 Scans (bei einer Auflösung von 0.3 cm^{-1}) bzw. über 2500 Scans (bei einer Auflösung von 0.1 cm^{-1}). Die noch höhere Auflösung (d. h. 0.03 cm^{-1}) bedarf einer inakzeptablen Messdauer und bringt bei den charakteristischen Breiten der IR-Linien von Kohlenstoffmolekülen in der Matrix ($1-2 \text{ cm}^{-1}$, s. Kap. 5) nicht viel mehr der zusätzlichen Informationen. Daher wurde die Möglichkeit der Messung mit einer Auflösung von 0.03 cm^{-1} nicht ausgenutzt.

Bei der gewählten Auflösung beträgt der systematische Fehler des Gerätes in der Linienposition weniger als 0.2 cm^{-1} . Die Linienposition des Wasserdampfes (bei 1554.353 cm^{-1}) wird zur Wellenzahl-Kalibrierung des Gerätes benutzt. (Eine geringe Menge des Wasserdampfes aus der Luft ist immer im Gehäuse des Gerätes vorhanden.)

Als Quelle des infraroten Lichts wird der so genannte Global (von engl. „glow bar“) eingesetzt. Ein Global hat die Form eines Stäbchens und besteht aus Siliziumcarbid (SiC), einer leitfähigen Keramik. Es ist ca. 50 mm lang und ca. 5 mm in Durchmesser. Er wird mit Strom geheizt, die typische Betriebstemperatur liegt bei etwa 800° C . Entsprechend des Plank'schen Strahlungsgesetzes steht zur Messung im mittleren IR-Bereich (MIR) ausreichend Energie zur Verfügung. Das ist der uns interessierenden Bereich zwischen ca. 400 und 4000 Wellenzahlen/cm (entsprechend $2.5 - 25 \mu\text{m}$). Die Global-Quelle wird, mittels eines Kühlkörpers gekühlt, der seinerseits mit Wasser gekühlt wird. Das „single - beam“ Spektrum der Global-Quelle ist in Abb. 6 präsentiert. Das infrarote Licht wird mit der Optik des FTIR-Spektrometers in die Kammer geleitet. Das von dem Spiegel, auf dem die Matrix deponiert wird, reflektierte Licht wird zum IR-Detektor geleitet. Die Fenster zwischen der Kammer und dem Strahlengang des IR-Spektrometers bestehen aus kristallinem NaCl, welches eine hohe Transparenz im breiten Wellenzahlbereich besitzt. Der Einfallswinkel des IR-Lichtes auf den Spiegel beträgt 65° .

Das Interferenzbild, als eine in der Zeit sich verändernde Lichtintensität, wird von dem IR-Detektor aufgenommen. Wir benutzen einen MCT-Detektor (von engl.: „mercury cadmium telluride“), der sehr schnell und sehr empfindlich für das infrarote Licht ist. Dieses Gerät gehört zur Klasse der photoelektrischen Detektoren, die aus einem Film

eines bestimmten Halbleitermaterials bestehen (hier: HgCdTe). Der Detektor ist in einem Vakuumgefäß untergebracht, er bedarf einer Kühlung mit flüssigem Stickstoff.

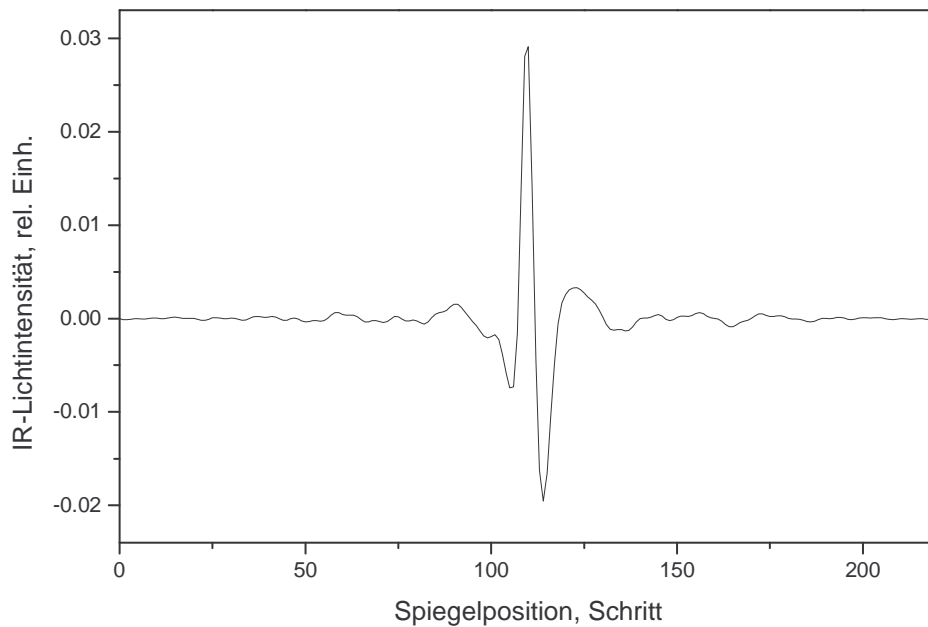


Abb. 5 Interferogramm im FTIR

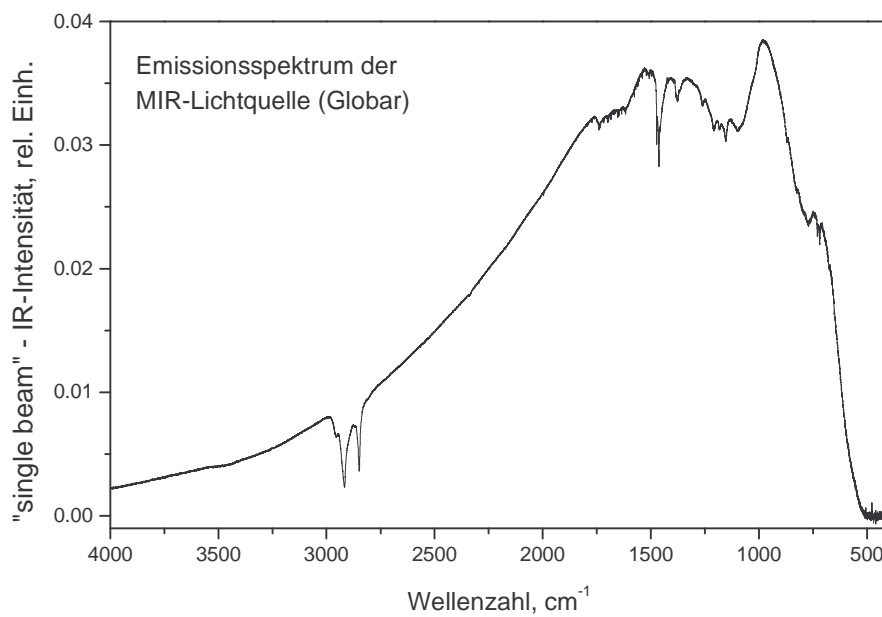


Abb. 6 Das IR- „single beam“ - Spektrum der Globar-Quelle, ermittelt aus der Interferogramm in Abb. 5

Die Funktion des IR-Detektors beruht auf dem inneren photoelektrischen Effekt: die Photonen des Signals übertragen die Energie an die Elektronen, dabei gehen sie aus dem nicht leitenden Valenzband in das energetisch höher liegende Leitungsband über. Durch

diese, jetzt (quasi)freie Elektronen wird das elektrische Widerstand des Materials abgesenkt, durch die Messung des Widerstandes erfolgt die Aufnahme des Signals.

Zur Justierung des Gerätes wurde auch eine andere Lichtquelle benutzt, die mehr Licht im sichtbaren Bereich abstrahlt (eine Wolframlampe), sowie ein anderer Detektor, welcher im sichtbaren Bereich empfindlicher ist, als der MCT-Detektor, und zwar ein DTGS-Detektor (von „deuterated triglycine sulfate“). Beide verwendeten Detektoren stammen von der Firma „EG&G Judson“.

3.5 Das UV/vis - Spektrometer

Das UV/vis - Spektrometer besteht aus einem Monochromator (Modell SpectraPro-500) in der Czerny-Turner-Anordnung mit drei auswechselbaren Gittern (147.5, 600 und 1200 Striche/mm), der von der Firma „Acton Research Corporation“ stammt, weiterhin aus einem Detektorblock, von der Firma „EG&G“. Der Detektorblock besteht aus einem Diodenarray aus 1024 Elementen (davon sind 900 mittig gelegene Elemente nutzbar). Diese Photodioden absorbieren das mit dem Monochromator dispergierte Licht, das zuvor durch einen Verstärker geht. Der Verstärker ist zusammengesetzt aus einer Mikrokanalplatte, einer Photokatode am Eingang und einer Phosphorbeschichteten Faseroptik am Ausgang. Die Mikrokanalplatte ist das Herzstück des Verstärkers: das vom Monochromator kommende wenig intensive Licht wird von der Photokatode absorbiert, die dabei emittierten Elektronen in den einzelnen Kanälen vervielfältigt und dann in viel intensiveres Licht konvertiert. Das charakteristische Verstärkungsverhältnis liegt in der Größenordnung von 10^7 .

Bei den Experimenten dieser Arbeit wird das erste Gitter, mit 147.5 Strichen/mm und einem Blazewinkel für 300 nm, benutzt. Die Eingangsöffnung des Spektrometers beträgt 5 μm , die apparative spektrale Breite wurde als die spektrale Breite des durch den Monochromator abgebildeten und abgeschwächten Lichtes des XeCl - Lasers ermittelt und beträgt ca. 1.6 nm. (Die Breite des 308 nm - Laserlichts ist sehr viel kleiner und beträgt ca. 0.01 nm []). Die Auflösung des UV/vis - Spektrometers beträgt dabei ca. 1.2 nm, was bei den spektralen Breiten der Linien der Kohlenstoffmoleküle in den UV/vis, die 10 - 20 nm betragen (s. Kap. 5.4), völlig ausreichend ist.

Das UV/vis – Spektrometer wurde mit dem Licht der Emissionslinien einer Hg/Ar – Lampe (Firma „L.O.T. Oriol GmbH“) nach Wellenlängen kalibriert.

Das zugängliche UV/vis - Spektrum erstreckt sich von ca. 190 nm, bedingt durch die Vakuum-UV Grenze bis ca. 850 nm, bedingt durch rote Kante der Empfindlichkeit der Photokatode des Spektrometer-Verstärkers. Auf dem Array kann bei der Verwendung des ersten Gitters ein Wellenlängenbereich der Breite von ca. 334 nm abgebildet werden. Bedingt durch die Dispersion des Gitters, braucht man für die Messung im ganzen Bereich zwei Messungen, und zwar bei den Lagen des Gitters, bei denen die Wellenlänge von 400 nm bzw. 600 nm auf der Mitte des Arrays projiziert wird. Im ersten Fall wird als Quelle des UV-Lichts die Deuterium-Hohlkatodenlampe (30 W, Firma „Hamamatsu“, Modell L1626) eingesetzt, im zweiten Fall, als Quelle des sichtbaren Lichts, benutzt man die konventionelle Wolfram-Halogenlampe (100 W). Das Licht der Lampen wird mit einem Lichtleiter durch das Fenster auf den Spiegel eingefädelt und das reflektierte Licht

wird wiederum mit einem anderen Lichtleiter von dem Austrittsfenster der Kammer auf den Eingangspalt des Monochromators geleitet (s. Abb. 1, die Strahlgänge). Der Einfallswinkel der UV/vis-Strahlung auf dem Matrix-Spiegel beträgt 25° .

Die zwei zusammengesetzten Messungen ergeben ein Absorptionsspektrum von ca. 233 - 766 nm. Der Bereich der kürzeren Wellenlängen ist unzugänglich wegen des in diesem Bereich schon deutlich schwachen Lichtes der Deuteriumlampe, der Bereich der längeren Wellenlängen ist für uns wenig relevant (s. Kap. 5.4). Der Bereich zwischen ca. 435 - 567 nm wird überlappend, d. h. mit zwei Quellen gemessen. Das Spektrometer wird mittels des Kontrollers der Firma „EG&G“ (Modell 1471A) mit dem Programm „Specvis“ (von „EG&G“) von einem PC gesteuert.

Das Gehäuse des Monochromators ist von der Umgebungsluft isoliert und wird mit trockener Luft gespült. Der Detektorblock wird mit mehreren Peltier-Elementen gekühlt: der Detektorarray auf -40°C , die Mikrokanalplatte auf -30°C , das Detektorgehäuse auf ca. 5°C . Die Kühlung des Detektors vermindert das elektronische Rauschen erheblich: von 10-20 Counts/sec. bei Zimmertemperatur zu 1-2 Counts/sec. bei der Temperatur des Detektors -40°C , beides Dunkelstrom. Das Gehäuse wird mit trockener Luft gespült, das erhält das Innere des Gerätes eisfrei.

3.6 Das Lasersystem

Zur Bestrahlung der Matrizen wird ein Lasersystem verwendet, bestehend aus einem Farbstofflaser, der mit dem XeCl-Excimerlaser „gepumpt“, d. h. angeregt wird. (Der Excimerlaser kann auch direkt zur Bestrahlung der Matrizen verwendet werden).

Eine solche Kombination ist konventionell und dient zur Erzeugung mittlerer bis hoher Strahlleistungen im UV/vis- bis hin zu IR-Bereich, d. h. im Bereich der Wellenlängen größeren als die Wellenlänge des „Pumpstrahls“. Beide Laser stammen von der Firma „Lambda-Physik“.

Der Excimerlaser ist ein impulsbetriebener Gasentladungslaser. Die Gasentladung zündet, von einer Hochspannungsquelle gespeist, in einer Oszillatorkammer zwischen zwei MgF_2 - Optiken: einem 100%-Spiegel und einem teildurchlässigen Austrittsfenster, in einer Gasmischung, die in unserem Fall die Gase Xenon und Chlor enthält. Die normalerweise inerten Xe-Atome verbinden sich bei den Bedingungen der Entladung mit den Chloratomen zu XeCl^* Molekülen, welche nur im angeregten Zustand existieren. Somit ist die Laser-Bedingung erfüllt, die besagt, dass die Verstärkung des Lichts nur dann stattfindet, wenn es zur Inversion der Besetzung des unteren und oberen Zustandes des optisch erlaubten Überganges kommt (im Fall von XeCl ist der untere Zustand leer).

Die Wellenlänge des XeCl-Excimerlaser beträgt 308 nm, die spektrale Breite ist kleiner als 0.01 nm [33].

Der Laser strahlt im Pulsbetrieb mit einer Frequenz von 50 Hz, die Dauer des Pulses beträgt ca. 10 ns. Die Strahlleistung des Excimerlasers beträgt am Austrittsfenster 0.5-1.6 Watt, abhängig vom Zustand der Gasmischung. Typisch ist das Abfallen der Leistung um 30% innerhalb einiger Tage, bei einigen Stunden Betrieb am Tag. Die Leistung des Lasers wird mit einem Bolometer der Firma „Coherent“ (Modell „Laser Mate-P“) gemessen. Die Gasmischungskomponenten Xe (99.99%), HCl (als 5%-Beimischung zu Helium) und Ne (99.999%) stammen von der Firma „Messer Griesheim“.

Der Farbstofflaser (Modell FL3001) besteht aus einem Oszillator und einem Verstärker, die im Wesentlichen Quarz-Küvetten darstellen, in welche die in organischen Lösungsmitteln gelösten speziellen Farbstoffe eingefüllt sind. Im Falle des Oszillators befindet sich die Küvette zwischen einem 100% - Spiegel und dem beweglichen Gitter, mit dessen Winkel die Wellenlänge eingestellt wird. Die ausgekoppelte Strahlung des ersten Diffraktionsmaximums des Gitters wird in der nachstehenden Küvette verstärkt. Die Leistung des Farbstofflasers wird mit dem oben erwähnten Bolometer gemessen.

Zur Bestrahlung der Matrizen wurden mehrere Farbstoffe [34] in verschiedenen Lösungsmitteln verwendet. Die verwendeten Lösungsmittel sind Methanol, Dioxan und Dimethylsulfoxyd. Diese wurden von der Firma „Sigma-Aldrich“ bezogen.

Die Farbstoffe stellen komplizierte organische Moleküle mit in der Regel aromatischen Bestandteilen dar [32]. Die π - Elektronensysteme dieser Konstituenten sind verantwortlich für die hohe optische Aktivität der Farbstoffe. Die Farbstoffe absorbieren das UV-Licht in einem breiten Bereich. Die Wellenlängen unterschiedlicher Laser, unter anderem die des XeCl-Lasers, eignen sich zur Anregung dieser Farbstoffe. Die induzierte Emission geschieht zwischen dem oberen Niveau, welcher vom Grundzustand (in unserem Fall vom XeCl-Excimerlaser) angeregt wird, und dem unteren Niveau, von welchem durch Stöße mit den Molekülen des Lösungsmittels strahlungslos der Übergang in den Grundzustand erfolgt. Der letzte Übergang findet sehr langsam statt, weil er mit einem Spinumklappen erfolgt. Deshalb muss der Farbstoff in der Küvette kontinuierlich ausgetauscht werden, so dass immer neue Portionen des Farbstoffes mit besetztem Grundzustand zu Anregung zur Verfügung steht. Die gelösten Farbstoffe werden daher mit speziellen Umwälzpumpen durch die Küvetten gepumpt.

Alle verwendeten Farbstoffe wurden von der Firma „Laser-Dyes“ bezogen. Die Tabelle 1 zeigt die Farbstoffe mit deren Lösungsmitteln und den Spektralbereichen, in denen sie eingesetzt werden. Die Lebensdauer eines Farbstoffes in gelöster Form hängt von der gesamten vom Pumpstrahl aufgenommenen Strahlungsenergie ab. Die Qualität der Farbstoffe verschlechtert sich aber auch ohne Bestrahlung. Die robusten unter ihnen können über Monate benutzt werden (z. B. „Rhodamin 6G“). Die Strahlungsleistung des Pumplasers sowie des Farbstofflasers wird stichprobenartig gemessen. Die Tabelle enthält die Wellenlängenbereiche, in denen die Leistung um nicht mehr als 30% abfällt. Die relative Leistung innerhalb eines Bereichs wird in diesem Fall mit dem UV/vis-Spektrometer gemessen (der Strahl wurde geeignet abgeschwächt); gleichzeitig wurde so auch die Kontrolle der Wellenlängen des Lasers durchgeführt.

Tabelle 1. Verwendete Farbstoffe

Farbstoffbezeichnung	Wellenlängenbereich, nm	Lösungsmittel
PBBO	388 - 400	Dioxan
DPS	399 - 408	Dioxan
Coumarin 102	460 - 510	Methanol
Coumarin 307	492 - 525	Methanol
Coumarin 153	522 - 600	Methanol
Rhodamin 6G	569 - 608	Dimethylsulfoxid

4 Das Experiment

4.1 Einige Bezeichnungen

In den Experimenten dieser Arbeit werden u. a. der Sauerstoff O_2 und das Kohlenmonoxid CO mit natürlicher Isotopen-Zusammensetzung verwendet. Außerdem kommen der schwere $^{18}O_2$ - Sauerstoff sowie Kohlenmonoxid mit isotopisch substituiertem Kohlenstoff ^{13}C , also $^{13}C^{16}O$, zum Einsatz.

Überall, wo im Text die chemischen Symbole für diese Stoffe ohne Isotopenbezeichnung stehen, ist die natürliche Isotopie gemeint, d.h. O_2 und CO für praktisch reines $^{16}O_2$ und $^{12}C^{16}O$, das gleiche gilt für die einzelne Atome dieser Moleküle. Andernfalls werden die Isotope ausgeschrieben in der Form $^{18}O_2$ bzw. ^{13}CO .

Die Matrix besteht aus dem deponierten Matrixgas oder Gasmischung, die zusammen mit dem Kohlenstoffdampf oder ohne Kohlenstoffdampf deponiert wird. Die Notation „Gas1/Gas2“ bezeichnet eine Gasmischung oder Matrix, die aus dieser Mischung entstanden ist. In der Regel ist der Partialdruck des ersten Gases kleiner, als der des zweiten, die genauere Bezeichnung lautet demnach z. B. 15% O_2 /Ar.

Ist die Matrix zusammen mit Kohlenstoffdampf deponiert worden, so wird das bezeichnet mit: „ C_n /Gas“ oder „ C_n /Gas#1/Gas#2“ bei einer Gasmischung als Matrix, also z. B. ist C_n /Ar eine kohlenstoffhaltige Argonmatrix und C_n /10% O_2 /Ar eine kohlenstoffhaltige Matrix aus einer Mischung von 10% O_2 und 90% Ar. Die Bezeichnung C_n soll verdeutlichen, dass im Kohlenstoffdampf sowie in der Matrix verschiedene Kohlenstoffmoleküle mit unterschiedlicher Anzahl von Kohlenstoffatomen zusammen existieren. Die Konzentration von Kohlenstoff in der Matrix ist immer sehr gering (s. Kap. 4.2.2).

Eine „UV/vis“-Messung bedeutet die spektroskopische Messung in den Bereichen vom ultravioletten und sichtbaren Licht. Die Grenze zwischen den Bereichen liegt bei ca. 400 nm, es kann u. U. gleichzeitig in beiden Bereichen gemessen werden.

Artefakte in den Spektren des UV/vis- bzw. des FTIR-Spektrometers sind zweimal durchgestrichen oder, bei solchen mit kleinen Amplituden, mit „x“ versehen.

Die Monoxide C_nO und die Dioxide OC_nO werden voneinander nur dann unterschieden, wenn es sinnvoll ist, andernfalls werden sie einfach als Oxide bezeichnet. Es geht dabei ausschließlich um die Oxide der Kohlenstoffketten. Für die Dioxide wird ggf. auch die Summenformel C_nO_2 verwendet, es geht dabei immer um die Spezies der Form OC_nO , wenn es nicht anders angegeben ist.

4.2 Das Aufdampfen der Matrix

Das Verdampfen der Graphitstäbe dauert typischerweise 50 - 60 Minuten; es werden ca. 10 cm des Anoden-Stabes verdampft. Die kontrollierbaren Parameter des Vorgangs sind die Spannung der Stromquelle (typisch sind die Werte von 12-15V) und die Geschwindigkeit des Schrittmotors (einige mm/min), der den dünneren Stab bewegt. Diese Parameter können nicht vollständig unabhängig gewählt werden, deren richtige Einstellung erfordert einiges Geschick. Bei hohen Strömen (bzw. Temperaturen) wurden

mehr kleine (C , C_2), bei niedrigen relativ mehr große (C_3) Kohlenstoffmoleküle erzeugt, wie wir mit dem Massenspektrometer feststellen konnten. Normalerweise betreibt man die Kohlenstoffquelle in einer Weise, die sich bei bestimmten Spannungs- und Geschwindigkeitswerten einstellt: die Quelle verdampft sehr intensiv 1-2 Sekunden, dann folgt die ungefähr genauso lange Pause, bis die kürzere Elektrode nachgefahren wird (s. dazu Abb. 4).

Der Vorgang kann visuell kontrolliert werden: durch das Fenster im oberen Deckel des Ofens (Fenster A, Abb. 3) kann man die Verdampfung der Elektroden beobachten und, wenn der Schieber zwischen dem Ofen und der Kammer (s. Abb. 2 u. 3) geöffnet ist – also beim eigentlichen Aufdampfen – wird durch das Fenster in der Kammer (Fenster B, Abb. 3) das Licht der glühenden Stäbe, projiziert auf den Spiegel, beobachtet. So kann man die Aufdampfstelle kontrollieren und bei Bedarf verändern. Der Durchmesser der von dem Kohlenstoffdampf bedeckten Oberfläche des Spiegels beträgt ca. 0.5 cm.

4.2.1 Die Aufdampfrate des Matrixgases

Es werden in dieser Arbeit folgende Gase als Matrixgase verwendet: Argon („Messer Griesheim“ (MG), 99,9999%), Sauerstoff $^{16}\text{O}_2$ (MG, 99,998%), Sauerstoff $^{18}\text{O}_2$ („Isotec“ 99%), Kohlenmonoxid CO (MG, 99,997%), Kohlenmonoxid ^{13}CO („Sigma-Aldrich“, 99%) und Krypton (MG, 99,99%).

Zur Herstellung der Argonmatrizen braucht man die Temperaturen von ca. 10-13 K, dagegen braucht man ca. 6-8 K für die Neonmatrizen. Dies hat dazu geführt, dass die Argonmatrizen auch häufig verwendet werden, obwohl die IR-Linien in einer Neonmatrix viel näher an denen in der Gasphase liegen. Eine Argonmatrix ist gewissermaßen die Standardmatrix im Feld der spektroskopischen Untersuchungen mit kryogenen Matrizen. Die Verschiebung der IR-Linien der Kohlenstoffmoleküle ist in einer Argonmatrix bezüglich der Gasphase etwas größer als die in einer Neonmatrix, die ist aber nicht so groß, dass die Zuordnung der Linien ein Problem darstellen könnte.

Die Geschwindigkeit des Anwachsens des Matrixfilms kann durch die Messung der Schichtdicken-Interferenzen im sichtbaren Spektralbereich ermittelt werden. Das Licht der Deuteriumlampe erfährt positive oder negative Interferenz auf den unterschiedlichen Wellenlängen auf der Matrixschicht. Das charakteristische Interferenzbild erscheint auf dem UV/vis - Detektor, die Interferenzfarben sind auch visuell auf dem Spiegel beobachtbar (durch das Fenster B, s. Abb. 3). In der Zeit zwischen dem Erscheinen des Interferenzmaximums auf einer bestimmten Wellenlänge λ wächst die Dicke der Matrix um den Betrag [11]

$$\Delta d = \frac{\lambda}{2\sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha}},$$

wobei n – der Brechungsindex des Matrixmaterials und α - der Einfallswinkel des UV/vis – Lichts zur Flächennormale (hier 25°) ist. Für festes Argon gilt $n = 1.29$ [13]. Das Argon wird auf dem Spiegel bei der Temperatur von ca. 25 K und einem Druck von $0.9 \cdot 10^{-3}$ mbar mit einer Geschwindigkeit von ca. 13 nm/sec. deponiert (Fehler: 10%). Die Dicke der Matrix nach 50 min Deponierung beträgt demnach 39 μm ($\pm 4 \mu\text{m}$) Das Interferenzbild verschwindet im Rauschen des Spektrums - die Maxima und Minima

werden nach ca. 15 - 20 min des Aufdampfvorgangs nicht mehr aufgelöst. Dem entspricht eine Dicke von ca. 12 μm .

4.2.2 Die Aufdampfrate des Kohlenstoffs

Die Aufdampfrate des Kohlenstoffs wird bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten durch die im Folgenden beschriebene indirekte Messung ermittelt.

Man nimmt an, dass der Kohlenstoffdampf sich von der Verdampfungsstelle isotrop in alle Richtungen ausbreitet. Die Bestandteile des Kohlenstoffdampfes bewegen sich, außer in der naher Umgebung (einige mm) der Quelle, stoßfrei (die Stöße mit dem Restgas können vernachlässigt werden, da die freie Weglänge $\lambda = (n \cdot \sigma)^{-1}$ bei Stößen mit neutralen Teilchen der Konzentration n bei dem Restdruck von ca. $1.0 \cdot 10^{-7}$ mbar ca. $\lambda = 10^7$ cm beträgt. Die Dichte der Kohlenstoffmoleküle fällt demnach wie R^{-2} , wobei R den Abstand von der Quelle ist.

Der Druck des Kohlenstoffdampfes wird bei der Deponierung mit einem Penning-Messrohr auf der Höhe des Massenspektrometers gemessen, 22 cm von der Quelle entfernt (Abb. 3), in den Maxima beträgt dieser $1.0 \cdot 10^{-6}$ mbar (bei dem Restdruck $1.0 \cdot 10^{-7}$ mbar). Damit ist der mittlere Druck des Kohlenstoffdampfes während der Verdampfung $4.5 \cdot 10^{-7}$ mbar in Abstand vom 22 cm von der Quelle (s. Abb. 4 zur Zeitmittelung). Dieser Druck und damit auch der Anzahl der Kohlenstoffmoleküle (deren Geschwindigkeit unveränderlich ist) fällt bis auf ca. $2 \cdot 10^{-7}$ mbar in der Höhe des Spektroskopie-Spiegels in der Kammer (dessen Abstand von QMS 32 cm beträgt). Das Verhältnis $2 \cdot 10^{-7} / 0.9 \cdot 10^{-3} = 2.2 \cdot 10^{-4}$ entspricht der Konzentration von Kohlenstoff zu der Matrix.

Die Aufdampfrate von Kohlenstoff wurde an dieser Anlage früher mit einem Schwingungsquarz gemessen, s. [35]. Diese Messungen wurden bei den Bedingungen der Verdampfung durchgeführt, die auch bei den Experimenten dieser Arbeit herrschten. Die in solcher direkter Messung ermittelte Konzentration von Kohlenstoff in der Matrix betrug $(1-10) \cdot 10^{-4}$. Diese direkte Messung ist also konsistent mit unserer Abschätzung, die aus einer indirekten Messung erfolgte.

4.3 Die Aufnahme von UV/vis - und IR-Absorptionsspektren

Die spektroskopischen Messungen stellen eine Mittelung über die Oberfläche des Spiegels dar. Die Absorptionsspektren sind faktisch die relativen Spektren von den zwei „single beam“ Messungen – bevor und nach dem Aufdampfen (die Messung während des Aufdampfens, die oft zur Prozesskontrolle aufgenommen wird, ist als Mittelung über die Zeit aufzufassen). Die erste „single beam“ Messung ist damit eine „background“ Messung, die zweite ist die eigentliche Absorptionmessung. Eine UV/vis- Messung dauerte typischerweise 1 min., insgesamt 2 min. mit zwei Lichtquellen. Die kurze Zeit hält die Einwirkung des Lichts auf die ggf. photochemisch aktive Matrix in Grenzen. Sonst induziert die unspezifische, breitbandige Strahlung, besonders die der Deuteriumlampe (UV), chemische Reaktionen, was die Interpretation der Spektren schwierig macht.

Der Fehler in der Intensität einer UV/vis- Messung ist durch das elektronische Rauschen des Detektors bestimmt. Durch die Kühlung wird diese unterdrückt, aber nicht komplett beseitigt. Bei den typisch sehr großen Absorptionen der Matrizen, in der Regel in der Höhe von 2-3, d. h. einem 100-1000 Fach schwächerem Signal der zweiten Messung gegenüber der ersten, beträgt das Rauschen 1.5% des Signals, bei den Wellenlängen, kleiner als 270 nm sogar bis zu 5%

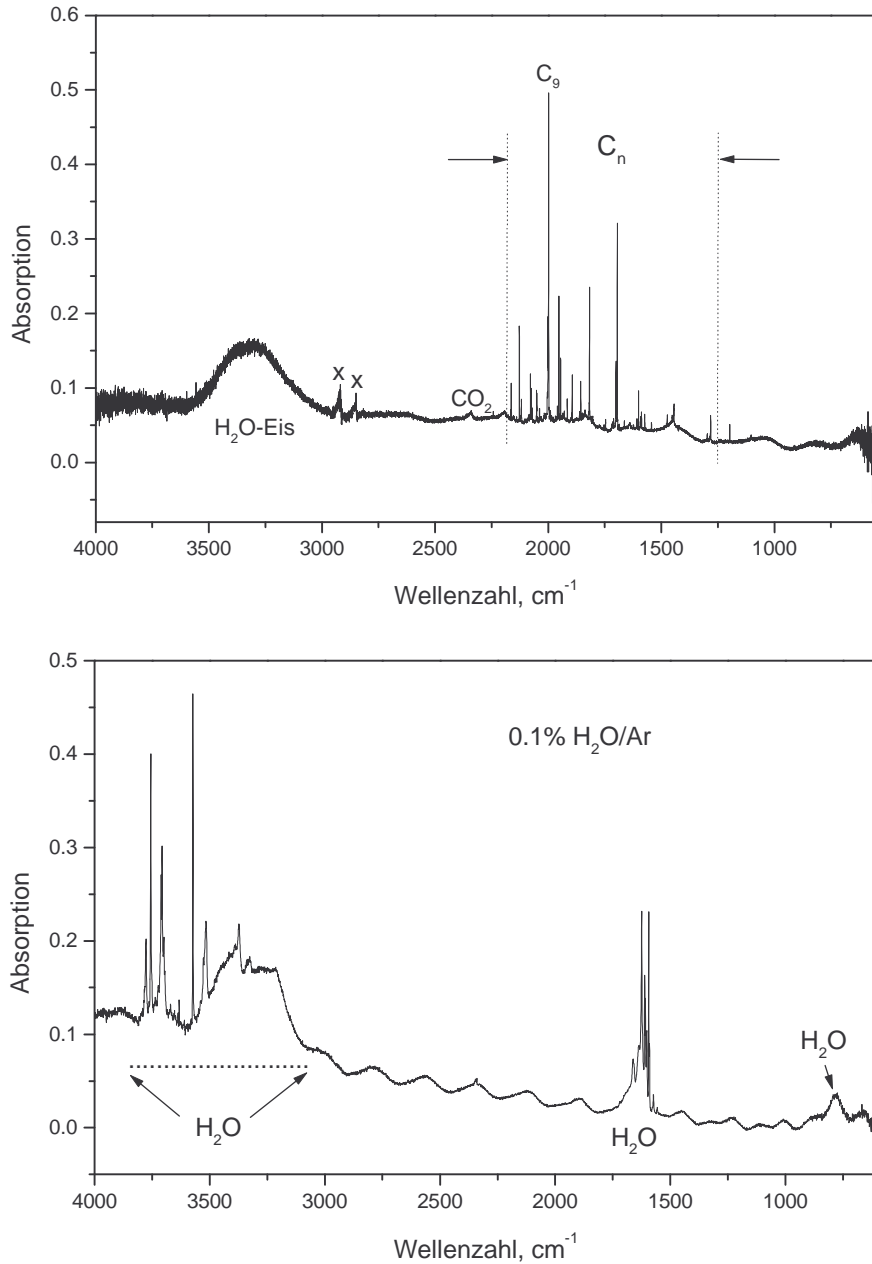


Abb. 7 Oben – das typische IR-Spektrum einer kohlenstoffhaltigen Ar-Matrix, unten – das IR-Spektrum von H₂O-haltigen Argonmatrizen.

Eine IR-Messung dauert ca. 50 min. Dabei werden 1000 Scans durchgeführt. Die IR-Spektren erstrecken sich im Bereich $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ (s. Abb. 7). Die kohlenstoffhaltigen Moleküle haben je eine oder mehrere detektierbare Absorptionslinien im mittleren infraroten Bereich, einige davon sind bereits identifiziert [19, 20, 23]. Die Linien konzentrieren sich im Bereich zwischen ca. 2344 cm^{-1} (CO_2) und ca. 900 cm^{-1} . Im Bereich von $3000 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ (Abb. 7, oben) und $750 - 900 \text{ cm}^{-1}$ (Abb. 7, unten) sind die Absorptionslinien der H_2O -Cluster und breite Absorptionen von Wassereis zu sehen [19].

Die Nulllinie des IR- Spektrums stellt keine Gerade, sondern eine periodisch verlaufende Linie dar. Das ist die Folge der Interferenz des IR-Lichts auf der ganzen Matrixschicht. Im Gegensatz zur Interferenz im UV/vis - Bereich, die mit UV-Detektor am Anfang des Aufdampfens beobachtet wird, ist die Interferenz im infraroten Bereich auch nach dem Ende der Deponierung sichtbar. Das ist damit verbunden, dass der kohärente Anteil des zurückgestrahlten IR-Lichts viel größer ist, als der kohärente Anteil des UV/vis Lichts. Nach dem Aufdampfen können die Extrema dieser Nulllinie zur Bestimmung der Dicke der Matrix benutzt werden. Die Dicke wächst während des Experiments durch die Deponierung des Restgases in der Kammer. Dies führt zu der Änderung der Dicke der Matrix: die Interferenzmaxima verschieben sich. Das kann zu Problemen sowohl bei den IR- als auch bei den UV/vis - Spektren führen, besonders bei lang andauernden Experimenten. Die Abb. 8 zeigt eine solche Verschiebung der Interferenzmaxima. In diesem Experiment ist die Änderung der Dicke der Matrix durch die zusätzliche Deponierung von $10 \mu\text{m}$ Sauerstoff dargestellt. Da die Intensität der Absorption einer IR-Linie davon abhängt, ob sie im Minimum oder Maximum der Interferenz liegt (was hier besonders an der Linie von Ozon, aber auch an den breiten Absorption vom Wassereis zu sehen ist), kann diese zusätzliche Schicht auf der Matrix zu Problemen bei der Ermittlung der relativen Abnahme der Linien führen. Das ist bei Verwendung der Methode der Laser-induzierten Oxidation zu beachten.

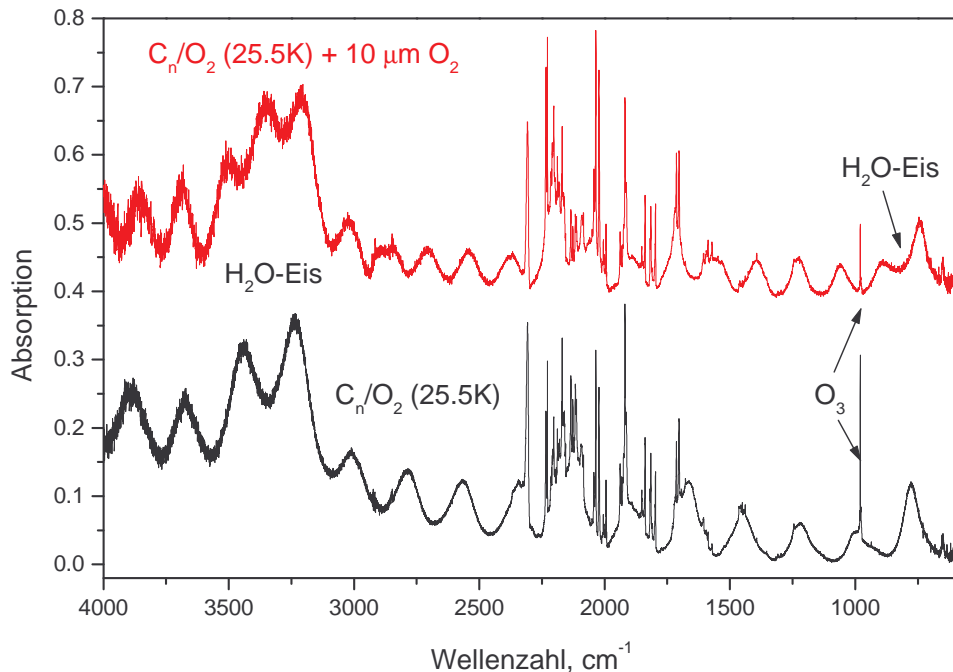


Abb. 8 Zum Interferenzeffekt in IR-Spektren

4.4 Verunreinigungen in der Matrix.

Die Verunreinigungen in Matrizen sind Wasser und die weiteren Bestandteile der Luft, die aus dem Restgas mitdeponiert werden.

Das Wassermolekül ist infrarotaktiv. Die einzelnen Wassermoleküle sowie H₂O-Cluster aus mehreren Wassermolekülen werden bei dem Aufdampfen mitdeponiert. Diese beobachtet man im IR-Spektrum in einem für uns relevanten Bereich um ca. 1600 cm⁻¹, die O-H Stretching im Bereich von 3600 cm⁻¹ ist dagegen für uns unkritisch.

Nach dem Aufdampfen der Matrix bildet das deponierte Restgas auf der Matrixoberfläche eine Schicht. Diese Eismischung enthält auch das infrarot-relevante Wassereis. Die Absorption von Wassereis verändert die Nulllinie im IR-Bereich bei 1600 cm⁻¹ mit der Zeit sehr stark, was den Vergleich der Kohlenstofflinien in diesem Bereich schwierig macht (s. Abb. 7).

Sauerstoff ist eine andere relevante Verunreinigung. Selbst nicht-infrarotaktiv, beeinflusst er die in Matrizen deponierten Kohlenstoffmoleküle durch seine chemische Aktivität. Die Bedeutung von Sauerstoff in Matrizen wird in Kap. 6 diskutiert.

Stickstoff und CO₂ spielen als Verunreinigung keine große Rolle.

4.5 Die Matrixeffekte

In die Matrix eingebettet, stellen die zu untersuchten Moleküle, genau betrachtet, schon ein anderes System dar, als in Vakuum. Die Moleküle länger als C₂ (Abstand der Atome ca. 1.29 Å [9]), passen z. B. nicht in die Lücken des fcc-Gitters von Ar (oktahedrische Lücke: 1.56 Å [13]). Die Struktur der Matrix ist polykristallin und enthält Defekte. Die Moleküle können in den unterschiedlichen nicht äquivalenten Stellen des Gitters eingebettet werden, die Gleichgewichtskonfiguration und die Abstände zwischen den Atomen können in der Matrix anders sein als im Vakuum.

Die Störung von der Seite des Matrixmaterials ist je stärker, je größer die Atommasse ist: weniger stark bei Neon und Argon, sehr stark bei Xenon [13]. Die Neonatome sind vergleichsweise klein und umgeben die Atome des Kohlenstoffmoleküls homogener als die großen Xenonatome.

Die Wechselwirkung der Spezies mit der umgebenen Matrix resultiert in Veränderungen im Spektrum im Vergleich zur Gasphase. Im UV/vis - Bereich findet man eine Verbreiterung der Linien um einige Nanometern (bis zur 10 nm bei C₁₅.) Weiterhin verschieben sich die Absorptionen in der Größenordnung von 10 nm abhängig davon, welches Matrixgas benutzt wird.

Im IR-Bereich findet man ebenfalls eine Verschiebung der Linien relativ zur Gasphase. Diese Matrixverschiebung ist abhängig von der Art des Matrixmaterials und von der Temperatur. Sie beträgt einige Wellenzahlen für die Linien der relativ kurzen Kohlenstoffmoleküle. Die Vibrationsübergänge werden insoweit von dem Matrixmaterial gestört, das zusätzliche anharmonische Beiträge in der Potentialkurve erscheinen. Außerdem findet eine Wechselwirkung mit den Phononen der Matrix statt. Die Form der Linie verändert sich, es erscheinen sog. Seitenlinien, („site peaks“), die zusätzlichen Absorptionslinien einer bestimmten Mode. So besteht die Absorption von C₁₁ in der Argonmatrix aus vier Linien (bei 1945.9 cm⁻¹, 1936.7 cm⁻¹, 1856.5 cm⁻¹ und 1850.1 cm⁻¹)

statt zwei in der Neonmatrix (bei 1853.4 cm^{-1} und 1938.6 cm^{-1}): in Argon ist je ein Seitenpeak zusätzlich entstanden [36, 37]. Die Wechselwirkung der Moleküle mit dem Matrixmaterial ist in vielen Aspekten noch unklar und bleibt der Gegenstand der aktuellen Forschung [13, 38].

4.6 Das Aufwärmen der Matrix

Die Matrix kann nur bei solchen Temperaturen des Spiegels deponiert werden, die niedriger sind als die Sublimations-Temperatur des jeweiligen Gases. Bei dem am häufigsten benutzten Argon liegt diese bei ca. 45 K, bei dem typischen Druck von $1.0 \cdot 10^{-3}$ mbar bei der Deponierung.

Die niedrigste erreichbare Temperatur des Matrix-Spiegels beträgt ca. 9K. So kann eine Kohlenstoffhaltige Argonmatrix zwischen diesen Temperaturen deponiert werden.

Die Spektren der bei höheren Temperaturen deponierten Matrizen weisen grundsätzlich stärkere Absorptionen der längeren Spezies auf. Das Aufwärmen nach der Deponierung verändert das Spektrum auch, allerdings sind die dadurch entstandenen Unterschiede kleiner, da die Diffusion in der Matrix sehr langsam abläuft. Diffusion von Kohlenstoffmolekülen in der Matrix war Gegenstand einiger Arbeiten. Es scheint gesichert, dass die Kohlenstoffatome durch die Matrix diffundieren [37]. Das sieht man an dem Wachstum von, z. B. C_9 und, andererseits, an dem Verschwinden von C_3 . Das letztere Molekül wird sukzessiv durch die Kohlenstoffatome verlängert.

Mit den Spektroskopie-Methoden ist es unmöglich, die nicht-infrarotaktive Stoffe wie Kohlenstoffatome oder Sauerstoffatome und Sauerstoffmoleküle zu beobachten. Sie spielen aber die wichtige Rolle bei dem Wachstum langen Kohlenstoffketten bzw. der Bildung von deren Oxiden. Daher bleiben die Überlegungen zu diesen Prozessen quantitativ.

4.7 Die Bestrahlung der Matrix

Die fertige Matrix wird mit dem oben beschriebenen Lasersystem auf spezifischen Wellenlängen oder Wellenlängenbereichen durch die zwei Umlenkspiegel (Aluminium) und das UV-durchlässiges Kammerfenster (Quarz, „fused silica“) bestrahlt. Die Strahlleistung ist farbstoffabhängig, sie beträgt typischerweise 1-3 mW, vor dem Kammerfenster gemessen (mit einem Bolometer, s Kap 3.6). Die Leistung des Excimerlasers beträgt vor dem Kammerfenster typischerweise 50 mW.

Die folgende Tabelle zeigt die Wellenlängen oder, ggf. Wellenlängenbereiche, in denen in dieser Arbeit die Matrizen bestrahlt wurden. Die Wellenlängen(bereiche) sind den Spezies zugeordnet, die dort Absorptionslinie haben; die benutzten Laserfarbstoffe sowie die Leistungswerte der Strahlung vor dem Kammerfenster sind ebenfalls vermerkt.

Tabelle 2. Die Wellenlängenbereiche der Laserbestrahlung

Wellenlänge, nm	C _n - Bereich	Farbstoff	Mittlere Leistung vor dem Kammerfenster, mW
308	C ₉	-	50
395 - 399	C ₁₃ – Oxid(e)	PBBO	2
405 - 410	C ₃ , C ₁₃	DPS	1-2
478 – 497	C ₁₇	Coumarin 102	1
520 – 525	C ₁₉	Coumarin 307	2
525 – 545	C ₁₉	Coumarin 153	2
581 – 590	C ₂₁	Rhodamin 6G	4

Weiterhin kann die Matrix von den Lichtquellen für die UV/vis-Messungen, z.B. der Deuteriumlampe und/oder Wolframlampe, unspezifisch, d. h. in deren ganzen Spektralbereichen, bestrahlt werden. Die Strahlleistung pro Wellenlängenbereich der Lampen ist viel niedriger, als die des Lasers und beträgt schätzungsweise $2.5 \cdot 10^{-5}$ Watt/nm im Bereich 300-700 nm. Die Bestrahlung kohlenstoffhaltiger Matrizen in einem breiten Spektralbereich wird von uns verwendet, wenn man unspezifisch Oxide erzeugen will.

5 Spektroskopie der langen Kohlenstoff-Kettenmoleküle C_{17} , C_{19} , C_{21} , C_{23}

5.1 Experimente mit Argonmatrizen C_n/Ar

Die Experimente in einer C_n/Ar -Matrix haben das Ziel, die für die Absorptionen der langen Kettenmoleküle in Frage kommenden Bereiche des IR-Spektrums zu bestimmen.

Die Abb. 9 zeigt das IR-Spektrum einer C_n/Ar -Matrix, in dem viele Linien bereits verschiedenen C_n -Kettenmolekülen zugeordnet worden sind. Einige Linien wurden in einer vorangegangenen Arbeit an dieser Anlage zugeordnet: die Linien im Bereich von 1700 cm^{-1} dem C_{15} -Molekül, die Linien im Bereich 1817 cm^{-1} dem C_{13} -Molekül. Im Bereich 1600 cm^{-1} sowie im Bereich noch kleineren Wellenzahlen bis hin zu ca. 1100 cm^{-1} sind viele Linien noch unidentifiziert. Man vermutet dort noch weitere, längere (als C_{15}) Kohlenstoffkettenmoleküle. Der Grund dafür ist, dass viele längere ungerade Kettenmoleküle wie C_{17} bis C_{23} in den korrespondierenden UV/vis-Spektren identifiziert wurden [20-22]. Die Abb. 10 zeigt das UV/vis-Spektrum einer C_n/Ar -Matrix.

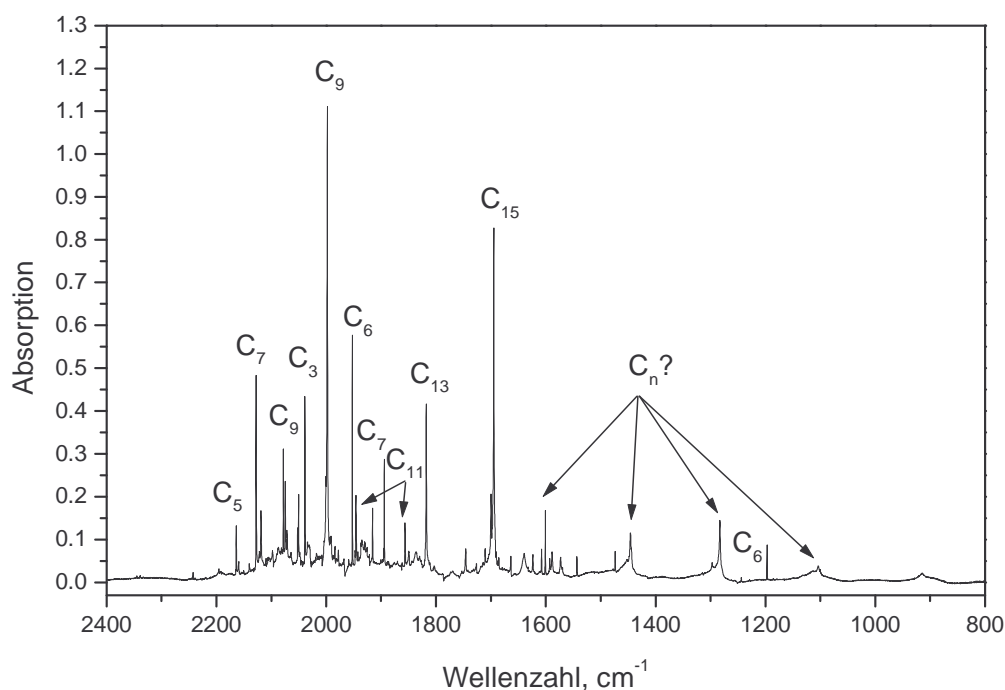


Abb. 9 Die IR-Linien von Kohlenstoffketten in der Argonmatrix. Die nichtidentifizierte IR-Linien, deren Träger möglicherweise C_n sind, sind mit (?) versehen.

Die in Wellenlänge äquidistante Abfolge der Absorptionen im UV/vis ist mit dem Modell des Elektrons in einem (eindimensionalen) Kasten (s. z. B. [39]) anschaulich zu verstehen: die Energie eines Elektrons im „Potentialkasten“ E_{el} ist umgekehrt proportional dem Quadrat der Kastenlänge L und dem Quadrat der Quantenzahl n^2 des Elektrons: $E_{el} \propto n^2 \cdot L^{-2}$. Bei den N (N - gerade) Elektronen im Kasten sind die ersten $N/2$ Niveaus besetzt (Pauliprinzip). Der Übergang des Elektrons vom höchsten besetzten

Zustand ($n = N/2$) in den benachbarten niedrigsten unbesetzten Zustand $n+1$ im Kasten repräsentiert die Absorption. Da die Energie dieses Übergangs proportional der Quantenzahl n ist, $\Delta E_{el} \propto n \cdot L^{-2} \propto N \cdot L^{-2}$, ist die Wellenlänge des Überganges $\lambda = (h \cdot c) / \Delta E_{el}$ proportional der Länge des Moleküls, $\lambda \propto L^2 / N \propto L$, weil die Zahl der Elektronen im linearen Molekül auch proportional dieser Länge ist.

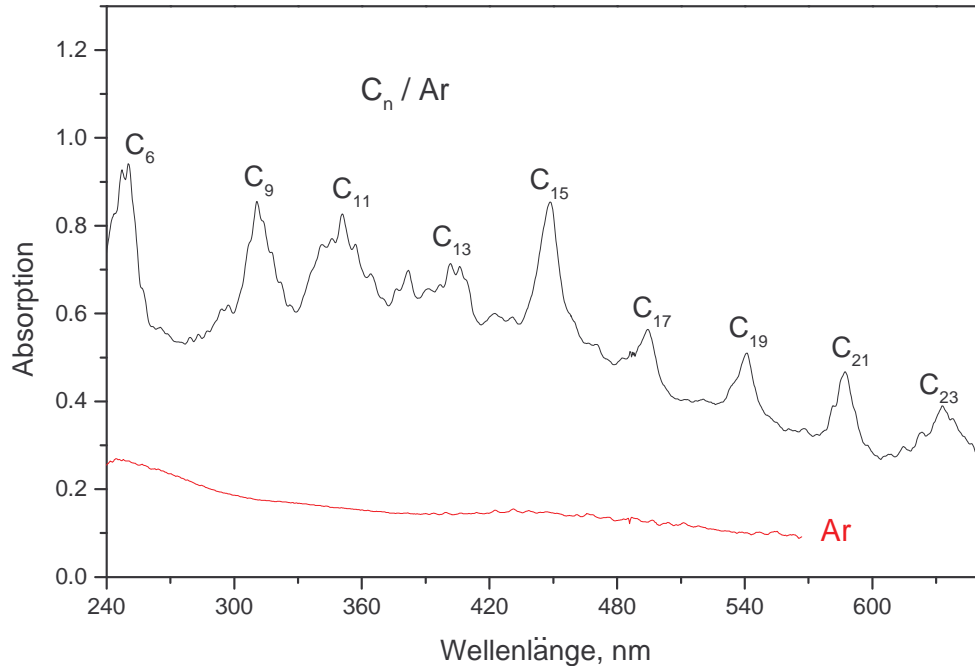


Abb. 10 Die Absorptionslinien von Kohlenstoffketten im UV/vis – Bereich. Die Positionen der elektronischen Absorptionen der C_n sind vermerkt. Zum Vergleich ist das UV/vis - Spektrum der reinen Argonmatrix abgebildet. Im Fall der Ar - Matrix ist die Streuung für die Minderung der Lichtintensität verantwortlich.

Ein aufwendigeres Zylindermodell [11, 35, 40] bestätigt diese Abhängigkeit.

Die Tabelle 3 zeigt die Positionen der UV/vis–Absorptionslinien der längeren (länger als C_9) ungeraden Kettenmolekülen und deren Abstände zu dem jeweiligen Nachbar.

Tabelle 3. Die elektronischen Absorptionen der langen ungeraden C_n

C_n	UV/vis - Position, nm	Abstand der IR-Positionen C_n von C_{n-1} , nm
C_9	311	-
C_{11}	351	40
C_{13}	402	51
C_{15}	448	46
C_{17}	495	47
C_{19}	540	45
C_{21}	587	47
C_{23}	633	46

Eine C_n/Ar -Matrix eignet sich nicht für die Zuordnung der IR-Linien mittels selektiver Photolyse. Die C_n -Moleküle, die mit dem spezifischen Laserlicht angeregt werden, können keine Reaktionen mit dem umgebenden Matrixmaterial eingehen. Die Anzahl der Träger und damit deren Intensität in UV/vis und IR bleiben konstant. Deshalb wurden andere Gase als Grundlage einer reaktiven Matrix ausprobiert. Die sauerstoffhaltigen Matrizen haben sich am besten bewehrt.

Die Argonmatrix dient als Referenz: viele Linien sind tatsächlich in der Argonmatrix identifiziert worden, und deren Positionen in der Argonmatrix wurden veröffentlicht [19]. Die Positionen der neu zugeordneten Linien in den reaktiven Gasen können auf solche in reinem Argon zurückgeführt werden, z. B. durch Messungen in Matrizen mit unterschiedlichen Anteilen der reaktiven Komponenten. Durch sukzessive Verminderung dieses Anteils wird der Matrixverschiebung bezüglich der reinen Argonmatrix immer kleiner [23].

Die IR-Absorptionslinien ungeraden Kettenmoleküle länger als C_9 zeigen im Spektrum eine in Wellenzahlen beinahe äquidistante Abfolge (wenn man von der Existenz zweier IR-Absorptionslinien von C_{11} absieht). Die folgende Tabelle zeigt diese Spezies, die Positionen ihrer IR Absorptionen und die Abstand zu den IR-Positionen der benachbarten Spezies (für C_{11} wird dazu der Mittelwert 1901 cm^{-1} verwendet).

Tabelle 4. Die IR – Absorptionen von C_9 , C_{11} , C_{13} , C_{15} in einer C_n/Ar - Matrix

C_n	IR- Position, cm^{-1}	Abstand der IR-Positionen C_n von C_{n-1} , cm^{-1}
C_9	1998	-
C_{11}	1945, 1856	97
C_{13}	1817	84
C_{15}	1695	122

Der Grund für diese näherungsweise äquidistante Abfolge wurde in [23, 24] diskutiert. Die Energie des Vibrationsübergangs ΔE_{vib} der stärksten IR-Absorption von C_n soll mit der Länge des Moleküls abnehmen (Die Länge des C_n – Moleküls ist für längere Moleküle proportional der Anzahl von Kohlenstoffatomen, deren Abstand zu den Nachbarn ca. 1.3 \AA beträgt). Dieser Abhängigkeit folgt die Position der Linie im IR-Spektrum $\lambda^{-1} = \Delta E_{\text{vib}} / (h \cdot c)$. Die Quantenmechanische Rechnung bestätigt diese Tendenz. Die Positionen von C_{17} , C_{19} , C_{21} und C_{23} werden demnach im Bereich der kleineren Wellenzahlen gesucht (s. Abb. 9). Der Abstand zwischen den Positionen der Linien kann ein Hinweis auf die wahrscheinlichen Positionen der noch längeren Kettenmoleküle sein.

Die Positionen der IR-Absorptionen können wegen der Wechselwirkung mit der Matrix verschoben werden. Diese Wechselwirkung kann theoretisch noch nicht komplett gefasst werden. Daher müssen die in Frage kommenden IR-Absorptionen von C_{17} , C_{19} , C_{21} und C_{23} möglichst genau experimentell ermittelt werden.

Erfahrungsgemäß sind die Intensitäten der IR-Linien in diesem Bereich in C_n/Kr -Matrizen größer als in Argonmatrizen. Wir werden uns im Folgenden damit befassen.

5.2 Die Krypton-Matrix C_n/Kr

Eine C_n/Kr -Matrix kann bis zur Temperatur von ca. 54 K aufgewärmt werden, ohne dass sie sublimiert. Dabei entstehen die langen ungeraden Kohlenstoffketten wie C_{13} , C_{15} ; die kürzeren ungeraden Ketten wie C_3 oder auch C_7 und C_9 dagegen werden kleiner in ihrer Häufigkeit. Die bekannten geraden Ketten werden auch dezimiert: C_4 und C_6 sind Beispiele dafür. Die Kettenmoleküle verbinden sich mit atomarem C und C_2 sukzessive zu den immer längeren Spezies. Die Abb. 11 zeigt die IR-Spektren einer C_n/Kr -Matrix bei der Temperatur der Deponierung, 25K und aufgewärmt bis auf 45 - 50 K (und danach gemessen bei 25 K, um die Temperaturverschiebung der IR-Linien zu vermeiden). Die Bedingungen der Deponierung entsprechen denen einer C_n/Ar - Matrix bei 25.5K.

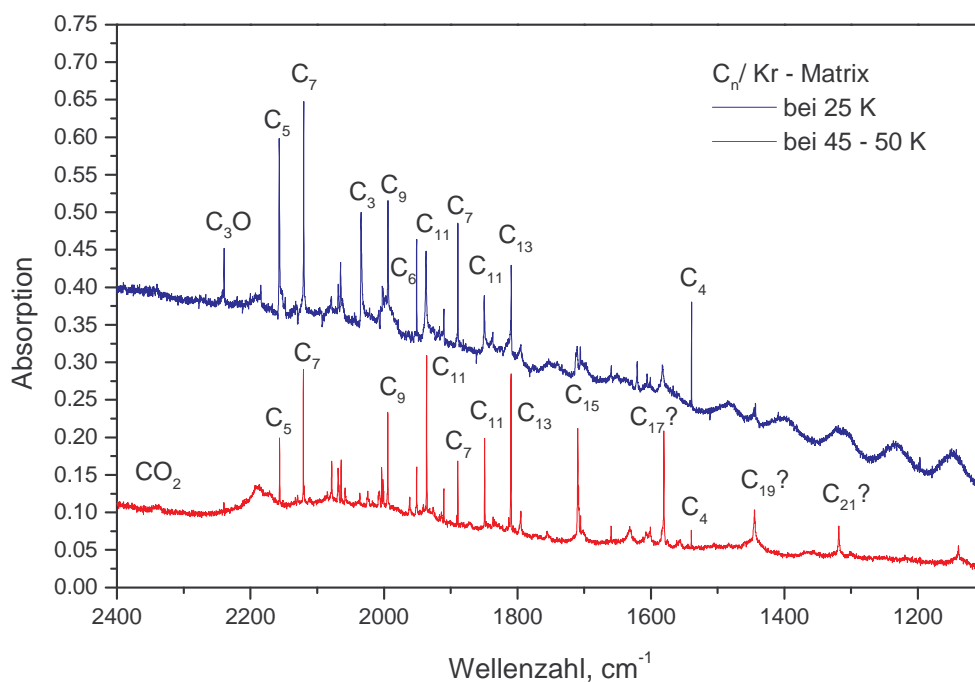


Abb. 11 Die IR-Spektren der Kryptonmatrix bei unterschiedlichen Temperaturen.

Die Abb. 12 zeigt das UV/vis-Spektrum einer C_n/Kr -Matrix im Vergleich mit dem UV/vis-Spektrum einer C_n/Ar -Matrix. Das UV/vis-Spektrum der C_n/Kr -Matrix sieht, trotz des Rauschens (wegen der niedriger Intensität des UV/vis-Lichtes infolge starker Streuung), qualitativ ähnlich dem Spektrum in einer C_n/Ar -Matrix, was auf gleiche Träger der IR-Linien, nämlich ungerade Kohlenstoffketten, schließen lässt. Die Moleküle in einer C_n/Kr -Matrix können nicht, ähnlich wie in einer C_n/Ar -Matrix, durch das Laserlicht vernichtet werden, es fehlt die reaktive Komponente in der Matrix. Die IR-Positionen der langen Ketten C_{17} , C_{19} , C_{21} und C_{23} in der C_n/Kr -Matrix sind daher zunächst hypothetisch (s. Abb. 11). Für diese Zuordnung spricht nur die annähernd äquidistante Abfolge der IR-Positionen der bekannten ungeraden Kettenmoleküle (C_9 bis C_{15}), welche auf den Bereich kleinen Wellenzahlen ausgedehnt wurde, sowie die breite Form der Linien, die ebenfalls für Spezies mit einer großen Anzahl von Atomen spricht.

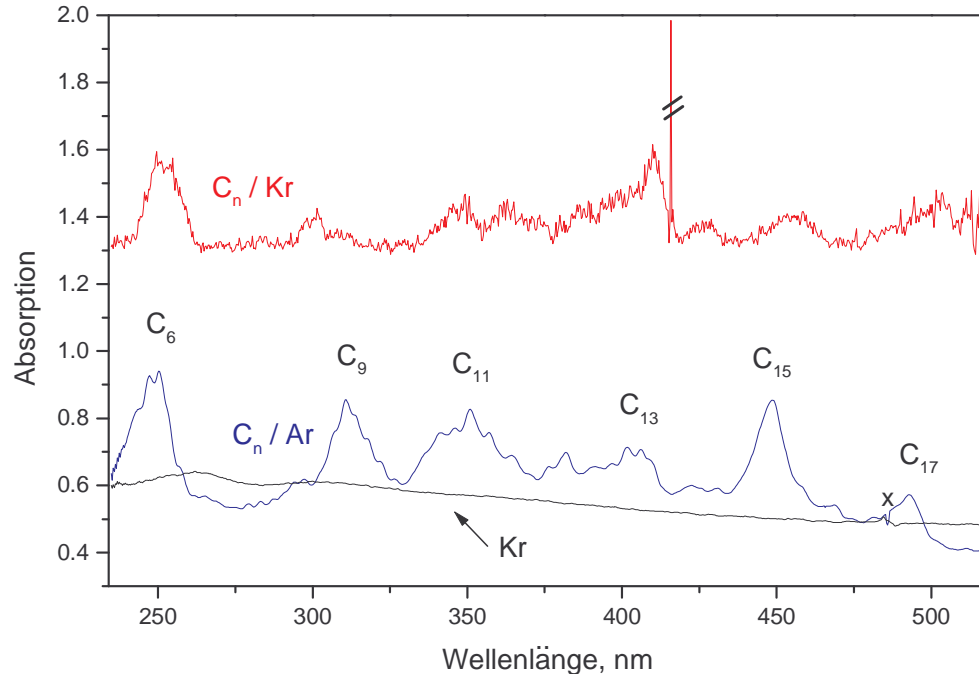


Abb. 12 Die UV/vis – Spektren einer C_n/Ar - und einer C_n/Kr - Matrix. Zum Vergleich ist das UV/vis - Spektrum einer reinen Kryptonmatrix abgebildet. Im Fall der Kr - Matrix ist die Streuung für die Minderung der Lichtintensität verantwortlich.

Abb. 13 zeigt die IR - Spektren einer C_n/Kr - und einer C_n/Ar -Matrix im Bereich von ca. $1300 - 1710 \text{ cm}^{-1}$. Die Linie bei 1709.5 cm^{-1} entspricht der Linie von C_{15} in Argon (C_{15} ist das bisher längste einer bestimmten IR-Linie zugeordnete Molekül, ca. 1695 cm^{-1} in einer C_n/Ar -Matrix, [23]). Ausgehend von der näherungsweise Äquidistanz der Positionen der weiteren starken Linien, von deren Form und Breite, sowie von Überlegungen über den Anwachsen der längeren Spezies bei dem Aufwärmen der Matrix, erscheint plausibel, dass die Linien in der C_n/Kr - Matrix bei 50 K den langen ungeraden Kettenmolekülen zuzuordnen sind, und zwar wie folgt: C_{17} der Linie bei 1580.6 cm^{-1} , C_{19} der Linie bei 1444.7 cm^{-1} , C_{21} der Linie bei 1318.4 cm^{-1} und C_{23} der Linie bei ca. 1139.2 cm^{-1} . Die Linie von C_9 im Bereich von 1600 cm^{-1} kann nicht die 1580.6 cm^{-1} - Linie sein, da diese mit der Erhöhung der Temperatur zunimmt, die stärkste C_9 - Linie bei 1994.2 cm^{-1} nimmt dagegen ab, was für eine Abnahme der Konzentration von C_9 spricht. Die starke und stark mit der Temperatur abnehmende schmale Linie bei 1539.2 cm^{-1} ist dem C_4 -Molekül zuzuordnen [39].

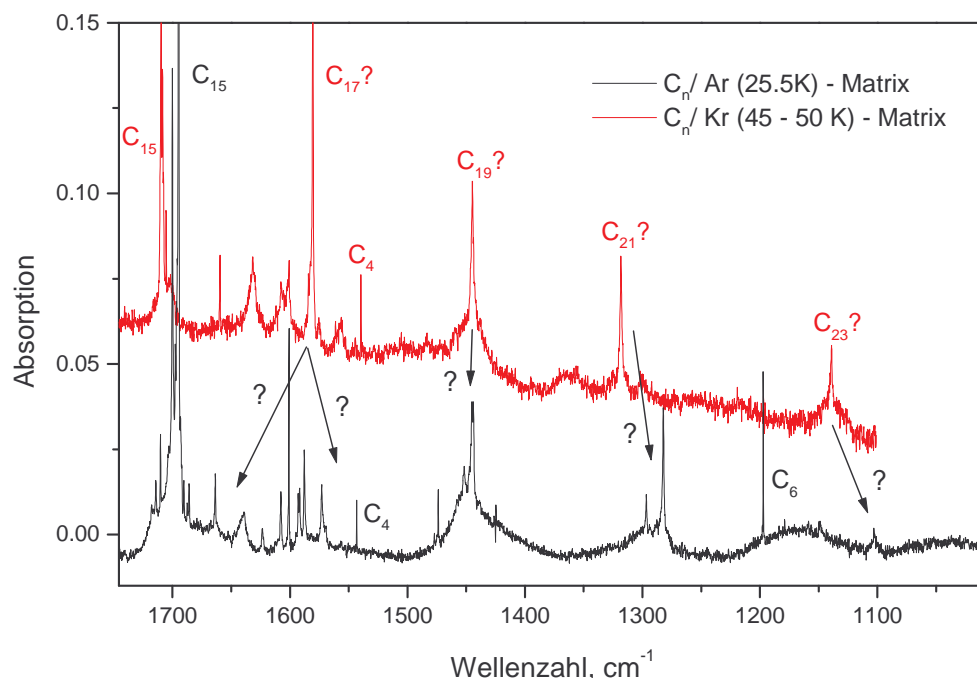


Abb. 13 Die IR-Spektren der Argon- und Kryptonmatrizen im Bereich der Absorptionslinien der langen Kohlenstoffketten. Die Pfeile markieren die korrespondierenden Linien der vorläufigen Zuordnung. Im Falle von C_{17} ist eine verlässliche Zuordnung nicht möglich.

Die Abb. 13 zeigt die Zuordnung der Linien in einer C_n/Kr -Matrix zusammen mit der der Linien in einer C_n/Ar -Matrix, die aufgrund der Intensitäten, Linienformen, sowie den Abständen zwischen den benachbarten Linien in beiden Matrizen gemacht wurde. Die Tabelle 5 zeigt diese vorläufige Zuordnung.

Tabelle 5 Die IR – Absorptionen von C_{13} , C_{15} , C_{17} , C_{19} , C_{21} und C_{23} in der C_n/Kr - und C_n/Ar - Matrix

C_n	IR- Position in C_n/Ar - Matrix, cm^{-1}	Abstand der IR-Positionen C_n von C_{n-1} , in C_n/Ar , cm^{-1}	IR- Position in der C_n/Kr - Matrix, cm^{-1}	Abstand der IR-Positionen C_n von C_{n-1} , in C_n/Kr , cm^{-1}
C_{13}	1817	84	1810	?
C_{15}	1695	122	1710	100
C_{17}	?	?	1580?	130
C_{19}	1444?	?	1445?	135
C_{21}	1282?	162	1318?	127
C_{23}	1103?	179	1139?	179

Die Übertragung der in einer C_n/Kr -Matrix gemachten provisorischen Zuordnung ist mit Einschränkungen für die Linien von C_{19} , C_{21} und C_{23} , nicht aber für C_{17} , möglich. Die komplizierte Struktur im Bereich von 1600 cm^{-1} in einer C_n/Ar - Matrix (viele Linien)

verhindert die Zuordnung von C_{17} . Die Einschränkung für die Linien von C_{19} , C_{21} und C_{23} besteht darin, dass die Linien von C_{19} , C_{21} und C_{23} in einer C_n/Ar – Matrix eine komplizierte Struktur zeigen. Die zusätzlichen benachbarten Linien können „site peaks“ sein oder auch von Oxiden stammen, s. Kap. 5.

Für die sichere Zuordnung der IR-Linien von C_{17} , C_{19} , C_{21} und C_{23} in einer C_n/Ar - Matrix sind weitere Experimente notwendig. Eine C_n/Kr -Matrix liefert lediglich Hinweise, wodurch die Bereiche weiter eingegrenzt werden, in denen die gesuchten Absorptionen der C_{17} , C_{19} , C_{21} und C_{23} liegen sollen.

5.3 Die Methode der selektiven Laser-induzierten Oxidation

Die Methode der Laser-induzierten Oxidation wurde in [23] vorgeschlagen und erfolgreich getestet. Damit wurde z. B. die Position der C_{15} Absorption den Linien im Bereich von 1700 cm^{-1} zugeordnet. In dieser Arbeit wird diese Methode zur Identifizierung noch längeren Ketten C_{17} , C_{19} , C_{21} und C_{23} verwendet.

Die Methode besteht im Induzieren einiger Reaktionen der Kettenmoleküle mit dem Matrixmaterial, was mit Hilfe von spezifischem Laserlicht geschieht. Wenn man mit dem Laserlicht einer bestimmten Wellenlänge, die mit der Absorption der Spezies in UV/vis - Bereich übereinstimmt, die elektronische Anregung der Moleküle einer bestimmten Länge tätigt, werden diese mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit sich mit den reaktiven Komponenten der Matrix zu einem neuen Molekül verbinden. Die Spezies selbst wird dezimiert, wodurch auch die charakteristische IR-Absorption kleiner wird. Die Korrelation zwischen der Abnahme der Linien in beiden Bereichen ist ein starkes Indiz für einen gemeinsamen Träger. So können die unbekanntes IR-Linien den Kettenmolekülen zugeordnet werden, deren UV/vis – Absorptionen bekannt sind.

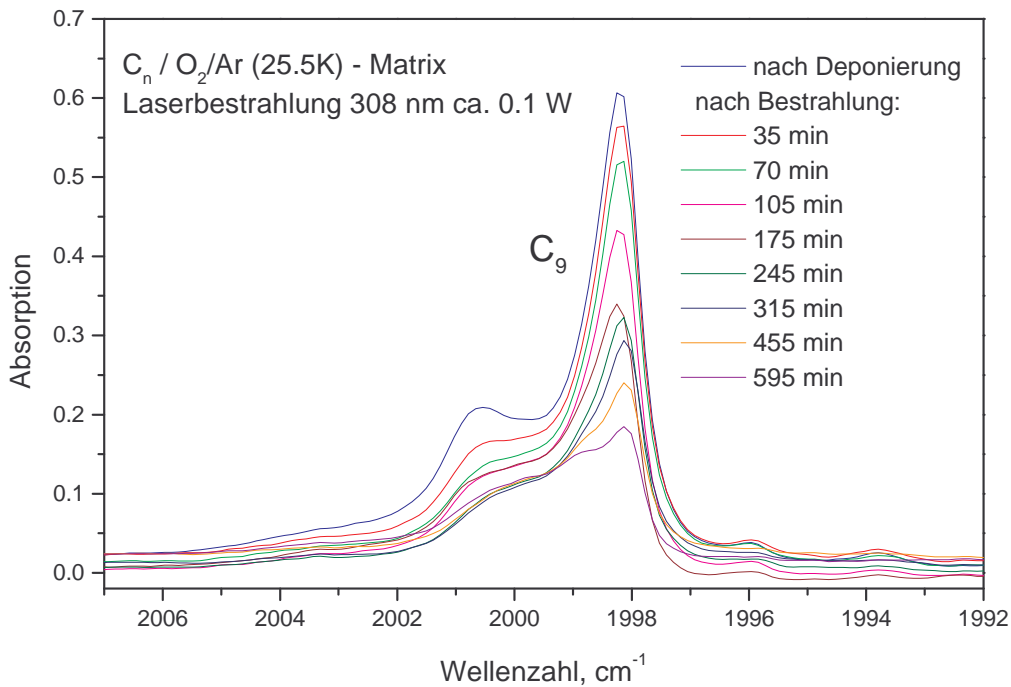


Abb. 14 Die Laser-induzierte Oxidation von C_9 (IR)

Im Folgenden wird der Korrelationsbegriff entsprechend unseren experimentellen Daten näher definiert. Die Abb. 14 zeigt die IR-Absorption des Moleküls C₉ in einer aus Sauerstoff bestehenden Matrix nach der Deponierung bei ca. 25 K sowie nach einigen Bestrahlungen mit Laserlicht der Wellenlänge 308 nm, die nahe der UV-Absorption des Moleküls ist (bei 308 nm).

Die Absorption von C₉ im IR-Bereich nimmt mit der Bestrahlungsdauer kontinuierlich ab. Die Abb. 15 zeigt die damit korrespondierende Abnahme der UV/vis-Absorption dieses Moleküls. Die Fläche unter der Linie (und über der gedachten Nulllinie) ist proportional der Anzahl der Moleküle, die das Licht in diesem Wellenlängenintervall absorbieren und zu deren Oszillatorstärke.

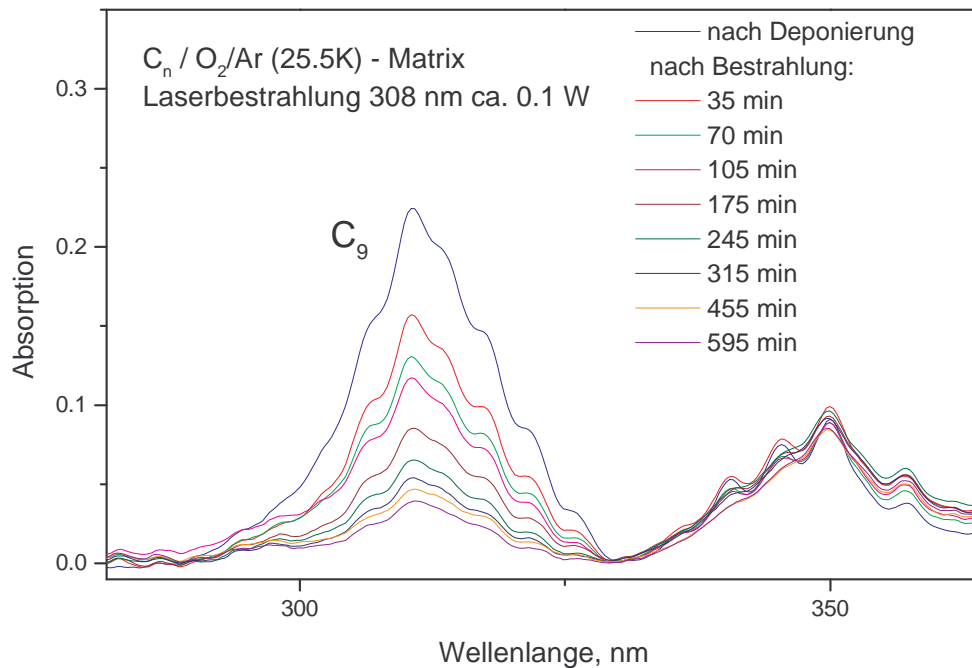


Abb. 15 Die Laser-induzierte Oxidation von C₉ (UV)

Die in Kap. 2 definierten Größen für die Absorption A_{UV/vis} und A_{IR} in den beiden Spektralbereichen können jeweils zu der Definition der Größe

$$\Delta A = \frac{100(A_i - A_f)}{A_i},$$

wo A_i die Absorption vor, und A_f die nach der Bestrahlung bedeutet, verwendet werden. Die Größe ΔA ist dimensionslos und stellt den Prozentsatz der Anzahl der durch die Bestrahlung vernichteten Moleküle zu der Anzahl der Moleküle vor der Bestrahlung, dar. Wir sagen, dass die eine IR-Linie mit der UV/vis - Linie korreliert, wenn das Verhältnis

$$\delta = \frac{\Delta A_{UV/vis}}{\Delta A_{IR}}$$

nahe 1 ist. Damit wird der Korrelationskoeffizient δ definiert. (Diese Definition gilt, wenn $\Delta A_{UV/vis} \approx \Delta A_{IR}$, andernfalls gilt $\delta = (\Delta A_{IR} / \Delta A_{UV/vis})$). So definiert, hat der Korrelationskoeffizient den maximalen absoluten Wert von 1) Wenn die Linien nicht

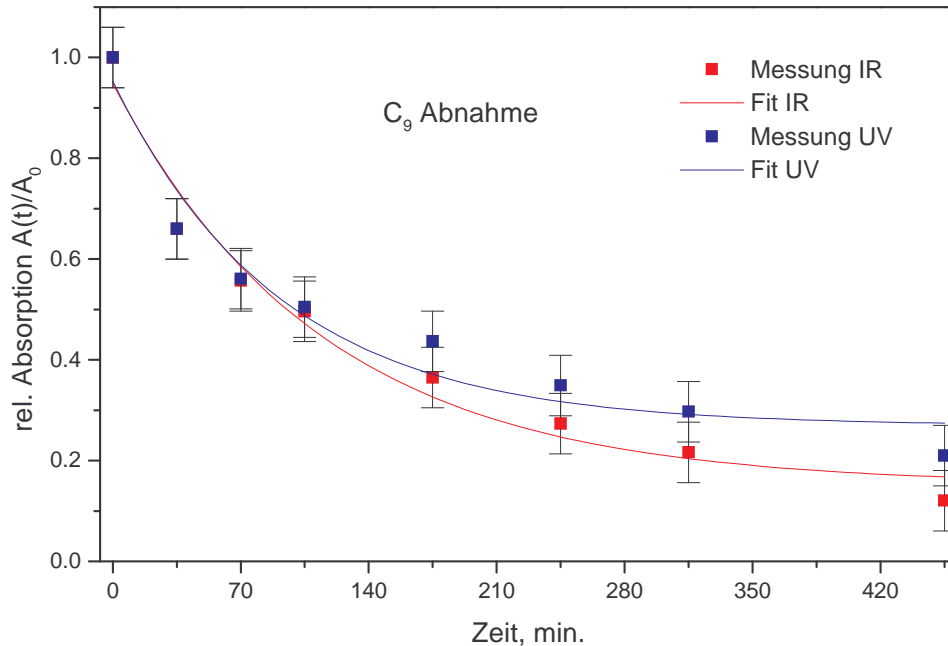


Abb. 16 Die relative Abnahme der Intensität der Absorptionslinien von C₉ in UV und IR

korrelieren, hat der Korrelationskoeffizient δ den Wert nahe 0 – die Linien haben unterschiedliche Träger. Die Antikorrelation (wenn der Wert nahe -1 liegt) zeigt, dass der Träger einer der Linien ein Produkt der Reaktion des Trägers der anderen Linie ist. Eine exakte Korrelation $\delta = 1$ ist ein stärkeres Zeichen der gemeinsamen Träger als die, deren Wert, z. B. 0.8 beträgt. Das letztere kann dann vorkommen, wenn, die IR-Linie tatsächlich aus mehreren Absorptionslinien besteht. Die Absorptionslinien in C₉ korrelieren relativ gut – der mittlere Korrelationskoeffizient beträgt 0.93

Die Abb. 16 zeigt die relative Abnahme der Linie C₉ in den beiden spektralen Bereichen als Funktionen der Zeit. Diese Funktionen werden ziemlich gut durch die e-Funktionen approximiert, das heißt, dass die Anzahl der vernichteten Moleküle proportional der Anzahl der in Matrix enthaltenen Moleküle ist. Dies entspricht einem phänomenologisch einfachem Bild der Reaktion: die nicht miteinander wechselwirkenden Kohlenstoffmoleküle werden bei konstanten Photonenfluss Φ_λ angeregt und reagieren dann mit der aktiver Komponente der Matrix, hier Sauerstoff. Die Reaktionsgeschwindigkeit ($n(O_2) \cdot F(T)$) ist bei gegebener Temperatur konstant und von der Konzentration der aktiven Substanz abhängig:

$$- \delta n(C_n) \propto n(C_n) \cdot n(O_2) \cdot \Phi_\lambda \cdot F(T).$$

5.4 Die geeigneten reaktiven Matrizen

Die Abb. 17 und 18 zeigen die UV/vis-Spektren von Matrizen C_n/Ar , $C_n/15\%O_2/Ar$ und C_n/O_2 . Die Absorptionslinien der elektronischen Absorption der Kohlenstoffmoleküle zeigen in diesem Spektralbereich eine qualitative Ähnlichkeit. Die UV/vis - Linien in der Argonmatrix sind den verzeichneten Kettenmolekülen C_9 , C_{11} , C_{13} , C_{15} , C_{17} , C_{19} , C_{21} und C_{23} zugeordnet. Die Maxima in der C_n/O_2 - Matrix zeigen dieselbe Abfolge, allerdings sind die Linien verschoben und besitzen manchmal eine ausgeprägte Struktur (Schulter, ggf. Nebenmaxima). Die Verschiebung ist ein Matrixeffekt, die Struktur kann aber auch von anderen Absorptionslinien stammen, die nicht aufgelöst werden. Die C_n/O_2 - Matrix zeigt eine starke Streuung (die Nulllinie, gedacht durch die Minima der Linien, verläuft bei der Höhe 1-2 im ganzen Spektralbereich). Die Methode der Laser-induzierten Oxidation beruht auf der gezielten Veränderung der Moleküle in der reaktiven Matrix. Wenn die Linien anderer Träger (z. B. die der spontan entstandenen Oxide) die UV/vis - Absorptionen der reinen Ketten überlagern, kann das zu Problemen bei der Identifikation führen. In den C_n/O_2 - Matrizen entstehen spontan schon bei der Deponierung viele Oxide. Deswegen, wie auch wegen der hohen Streuung im UV/vis - Bereich, sind die C_n/O_2 - Matrizen wenig für unsere Zwecke geeignet.

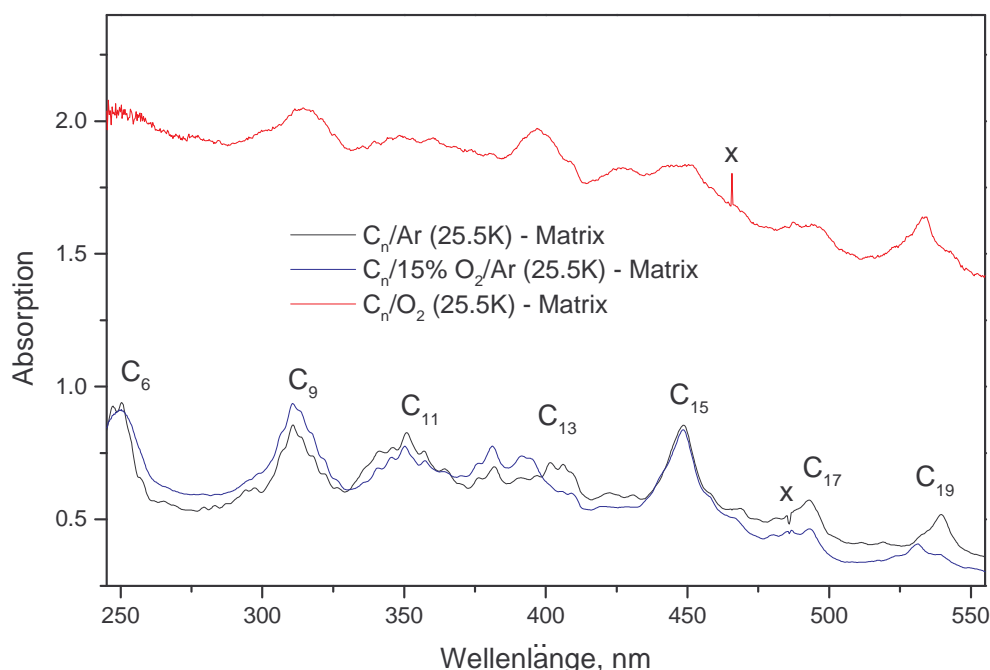


Abb. 17 Die UV/vis - Spektren von Argon-, Sauerstoff- und Sauerstoff/Argon-Matrix

Die Matrizen aus der Gasmischung von Argon und Sauerstoff stellen einen Kompromiss dar zwischen den einerseits sehr inerten Argonmatrizen, in welchen keine Reaktionen stattfinden und, andererseits, denen aus reinem Sauerstoff, in welchen u. U. zuwenig der reinen, langen Kettenmoleküle erhalten bleiben (s. Kap. 6.2.1)

Die Streuung einer $C_n/15\%O_2/Ar$ - Matrix ist vergleichbar mit der einer C_n/Ar -Matrix (ca. 0 - 0,5 im ganzen Spektralbereich, s. Abb. 17 und 18). Eine kleinere Sauerstoffkonzentration lässt weniger Oxide bei der Deponierung entstehen, deshalb

haben die C_n – Moleküle nur noch wenige Sauerstoffmoleküle als Nachbarn. Aus diesen Gründen ist die $C_n/15\%O_2/Ar$ -Matrix besser für die Methode der Laser-induzierten Oxidation geeignet. Die Struktur des Spektrums dieser Matrix ähnelt derjenigen der Argonmatrix auch quantitativ (Intensität der Linien ist annähernd gleich).

Das IR-Spektrum einer $C_n/15\%O_2/Ar$ -Matrix zeichnet sich auch durch kleinere Matrixverschiebungen der IR-Linien aus (bezüglich deren Positionen in einer C_n/Ar -Matrix im Vergleich zu einer C_n/O_2 -Matrix, s. Kap. 6.2.1.).

Die $15\%O_2/Ar$ - Mischung wurde nach mehreren Experimenten als am besten geeignete ausgewählt. Sie hat, genauso wie eine reine Argon-matrix, ein fcc-Gitter [13]. Es wurde experimentell festgestellt, dass eine $C_n/15\%O_2/Ar$ -Matrix bei einer Deponierungstemperatur von ca. 25 K am besten für die Methode der laser-induzierten Oxidation geeignet ist.

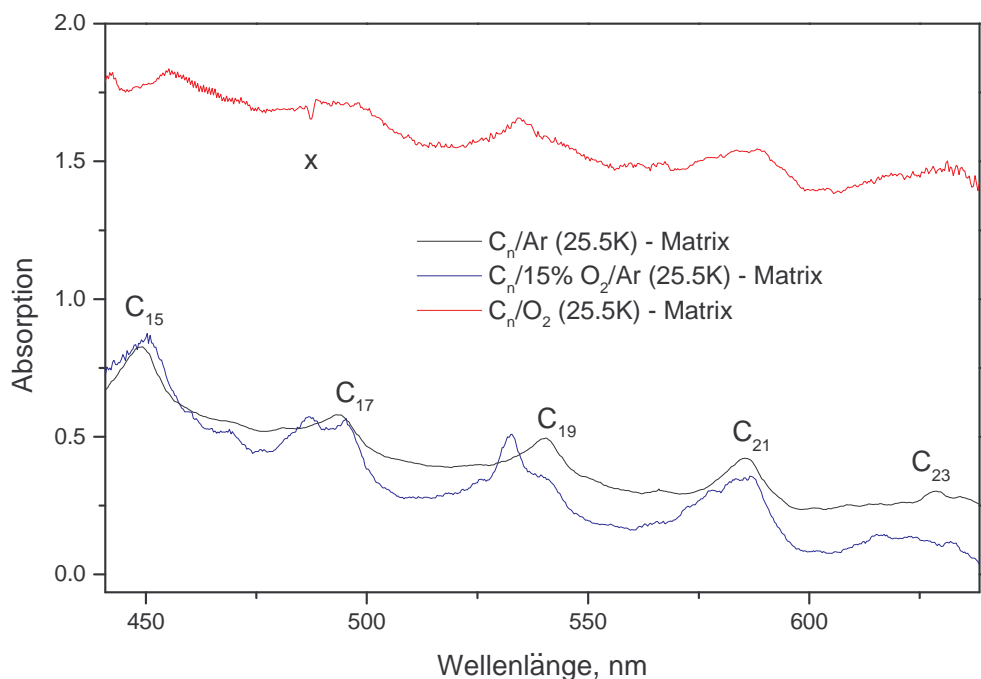


Abb. 18 Die Absorptionsspektren von Argon-, Sauerstoff- und Sauerstoff/Argon-Matrix im Bereich der Absorptionslinien von C_{17} , C_{19} und C_{21}

5.5 Die Anwendung der Methode der Laser-induzierten Oxidation in sauerstoffhaltigen Matrizen

Die elektronischen Absorptionen der sehr langen ungeraden Kohlenstoffketten C_{17} , C_{19} , C_{21} und C_{23} sind in Argonmatrizen bekannt. Die Abb. 19 zeigt die Umgebung der Linien von C_{17} , C_{19} und C_{21} in einem sichtbaren Bereich, ca. 475-600 nm in einer C_n/Ar -Matrix und in einer $C_n/15\%O_2/Ar$ -Matrix. Betrachten wir diese Linien ausführlich.

Die Linie bei 494 nm, die in einer C_n/Ar -Matrix dem Molekül C_{17} zugeordnet wurde, zeigt in einer $C_n/15\%O_2/Ar$ -Matrix eine ausgeprägte Struktur mit zwei Maxima: bei 487 nm und bei 495 nm. Diese Maxima entsprechen wahrscheinlich dem C_{17} -Molekül sowie einem oder mehreren Oxiden. Eine ähnliche Struktur

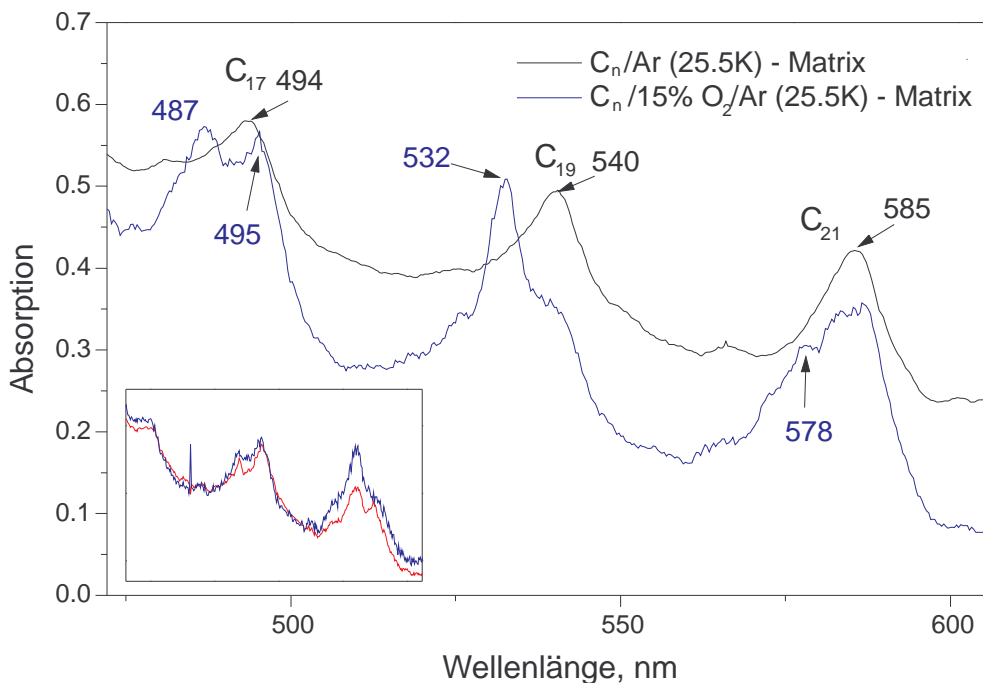


Abb. 19 Die Spektren von Argon und Sauerstoff/Argon-Matrix im Bereich der Absorptionslinien von C₁₇, C₁₉ und C₂₁ (elektronische Absorption) Im Kasten sieht man die Spektren vor (blau) und nach (rot) Bestrahlung mit der Licht der Wolframlampe. Die nahe liegenden Maxima sind nach der Bestrahlung besser aufgelöst.

hat z. B. die Linie bei 450 nm, die dem C₁₅-Molekül zugeordnet wurde. Eine Schulter dieser Linie in der Sauerstoffmatrix stammt definitiv von Oxiden. Das die zusätzlichen Linien oder die Änderung der Linienstruktur von Oxiden herrühren kann, wurde auch in den Experimenten mit einer C_n/CH₄-Matrix am Beispiel der Umgebung der UV/vis-Absorption von C₁₃ gezeigt (s. Kap. 6.1).

Die Linie bei 540 nm in einer C_n/Ar-Matrix, die dem C₁₉-Molekül zugeordnet wurde, entwickelt in einer C_n/15% O₂/Ar-Matrix ein Nebenmaximum bei 532 nm. Dass die Linie in einer C_n/15% O₂/Ar-Matrix tatsächlich aus zwei nicht aufgelösten Linien besteht, sieht man an dem Verhalten der Linie beim Aufwärmen und gleichzeitiger Bestrahlung mit dem Licht der Wolframlampe (Abb. 19, im Kasten). Ein nach dieser Prozedur aufgenommenes Spektrum zeigt die aufgelösten Maxima bei 532 nm und 539 nm (Abb. 19, im Kasten, rot). Es ist noch unklar, genau wie im Fall von C₁₇, welche der Linien von dem C₁₉-Molekül stammt und welche vom Oxid oder von den Oxiden.

Die Linie bei 585 nm, die in der C_n/Ar-Matrix dem C₂₁-Molekül zugeordnet wurde, besitzt in einer C_n/15% O₂/Ar – Matrix ein Nebenmaximum bei 578 nm.

Die C_n/15% O₂/Ar – Matrizen wurden mit der Methode der Laser-induzierten Oxidation ausführlich untersucht mit dem Ziel, die Linien der hier diskutierten langen ungeraden Kohlenstoff-Kettenmoleküle den Absorptionslinien im IR-Bereich zuzuordnen. Im Weiteren sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen präsentiert.

5.5.1 Das C₁₇ - Molekül

Die elektronische Absorption liegt im sichtbaren Bereich bei ca. 494 nm in C_n/Ar-Matrizen, die Breite der Linie beträgt ca. 10 nm (FWHM). Die damit korrespondierende Linie in der C_n/15%O₂/Ar-Matrix liegt im gleichen Bereich, besitzt jedoch eine ausgeprägte Struktur (s. Abb. 19). In diesem Bereich kann die Matrix bestrahlt werden.

Nach der Äquidistanz der Positionen der Kohlenstoffketten und der Messung in einer C_n/Kr-Matrix (Kap. 5.2) soll die IR-Absorption des C₁₇-Moleküls im Bereich um ca. 1600 cm⁻¹ liegen. In diesem Bereich, zwischen 1550-1650 cm⁻¹, liegen in einer C_n/Ar-Matrix die bekannten Linien von H₂O und H₂O-Cluster [41] (und zwar: H₂O: 1556.6cm⁻¹, 1572.9 cm⁻¹, 1593.0 cm⁻¹, 1601.9 cm⁻¹, 1607.7 cm⁻¹, 1612.0 cm⁻¹ und 1623.5 cm⁻¹; 2(H₂O): 1593.0 cm⁻¹, 1611.0 cm⁻¹ ; 3(H₂O): 1602.0 cm⁻¹, 1620.0 cm⁻¹, 1632.0 cm⁻¹). Weiterhin befindet sich hier die in einer C_n/Ar-Matrix vergleichsweise starke C₉-Linie bei 1600.8 cm⁻¹ [42]. Dies erschwert die Suche nach der Absorption von C₁₇, die eine sehr kleine Intensität haben soll.

Der in Frage kommende Bereich um 1600 cm⁻¹ wurde in verschiedenen Matrizen untersucht: C_n/15%O₂/Ar, C_n/15%¹⁸O₂/Ar, C_n/O₂, C_n/¹⁸O₂. Die Abb. 20 zeigt das IR-Spektrum einer C_n/15%O₂/Ar-Matrix vor und nach der Bestrahlung mit Laserlicht im Bereich 478-490 nm. Auch das Differenzspektrum ist abgebildet (Das Differenzspektrum ist hier und überall in den weiteren Grafiken mit einer entsprechenden Konstante addiert, so, dass es zusammen mit den eigentlichen Spektren betrachtet werden kann.). Die Bestrahlung dauerte 7 Stunden, die Leistung des Laserlichts betrug ca. 1 mW. Es ist weder im IR-Spektrum, noch im UV/vis-Spektrum eine Änderung in der Intensität der Linien im Bereich um ca. 1600 cm⁻¹ aufgetreten. Die relativen Veränderungen aller unbekannt Linien im ganzen zugänglichen IR-Bereich sind ebenfalls gering.

Um die Linie von C₉ sicher von den anderen Linien im Bereich von 1600 cm⁻¹ zu trennen, wurde diese Matrix mit 308 nm - Laserlicht bestrahlt (für 180 min, die Leistung betrug ca. 100 mW). Die Abb. 21 zeigt die IR-Spektren vor und nach dieser Bestrahlung sowie das Differenzspektrum. Die Linie bei 1600.8 cm⁻¹ nimmt ab, die Korrelation mit der Linie im UV/vis-Spektrum bei ca. 310 nm sowie mit der C₉-Linie bei 1998.2 cm⁻¹ ist signifikant, der Korrelationskoeffizient beträgt in beiden Fällen ca. 0.9 (± 20% UV/vis, ± 10% IR). So kann die Linie bei 1600.8 cm⁻¹ sicher dem Molekül C₉ zugeordnet werden. eine Überlagerung der Linie von C₉ mit einer Linie von C₁₇ wurde so ausgeschlossen für den Fall, dass die Linie von C₁₇ eine vergleichbare Intensität hat.

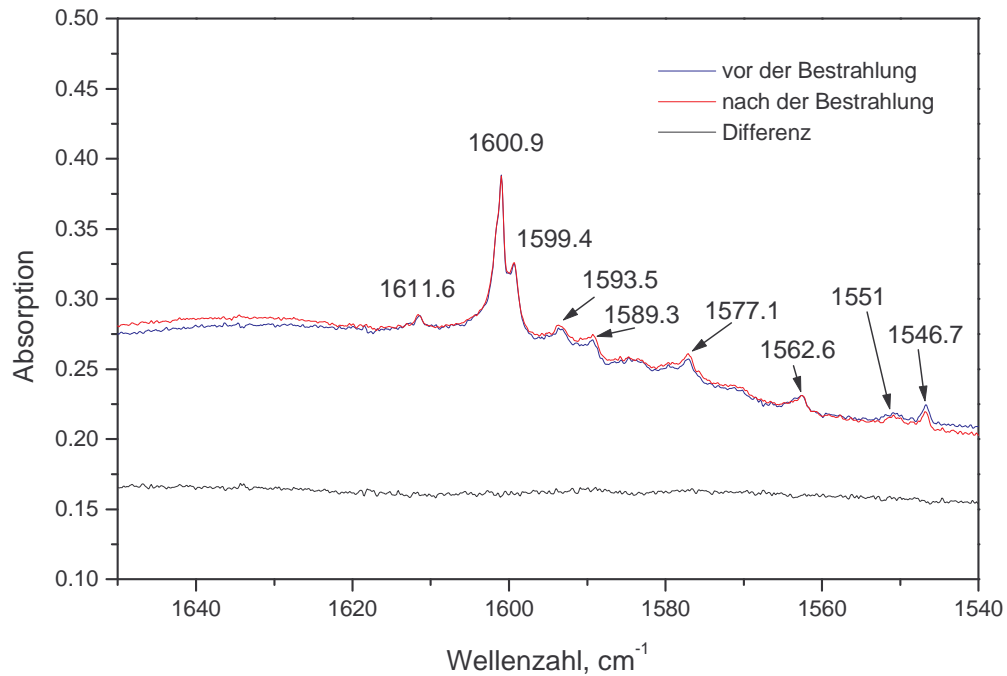


Abb. 20 Die IR-Spektren einer $C_n/15\%O_2/Ar$ – Matrix im Bereich 1600 cm^{-1} bei Bestrahlung mit Laserlicht der Wellenlängen $478 - 490\text{ nm}$ (C_{17})

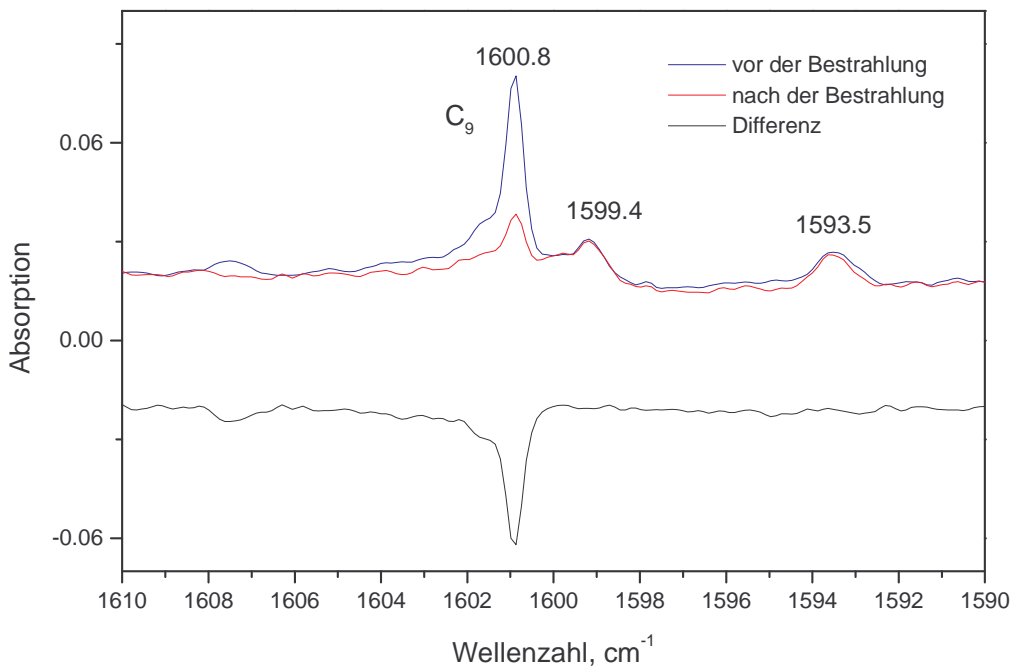


Abb. 21 Die IR-Spektren einer $C_n/15\%O_2/Ar$ – Matrix in der nahen Umgebung der Linie von C_9 bei der Bestrahlung mit Laserlicht der Wellenlänge 308 nm (C_9)

Eine C_n/O_2 -Matrix wurde mit Laserlicht der Wellenlängenbereich $480 - 491\text{ nm}$ bestrahlt (für insgesamt 7 Stunden, mit einer Leistung ca. 1 mW). Es wurde keine signifikanten

Veränderungen im UV/vis-Spektrum, sowie im IR-Spektrum (s. Abb. 22) beobachtet. Die Veränderung im IR-Spektrum im 1600 cm^{-1} -Bereich kommt von der Verschiebung der Interferenzmaxima im IR (s. Abb. 8, Kap. 4.3). So konnte auch in der C_n/O_2 -Matrix keine Linie im IR-Spektrum dem C_{17} - Molekül zugeordnet werden.

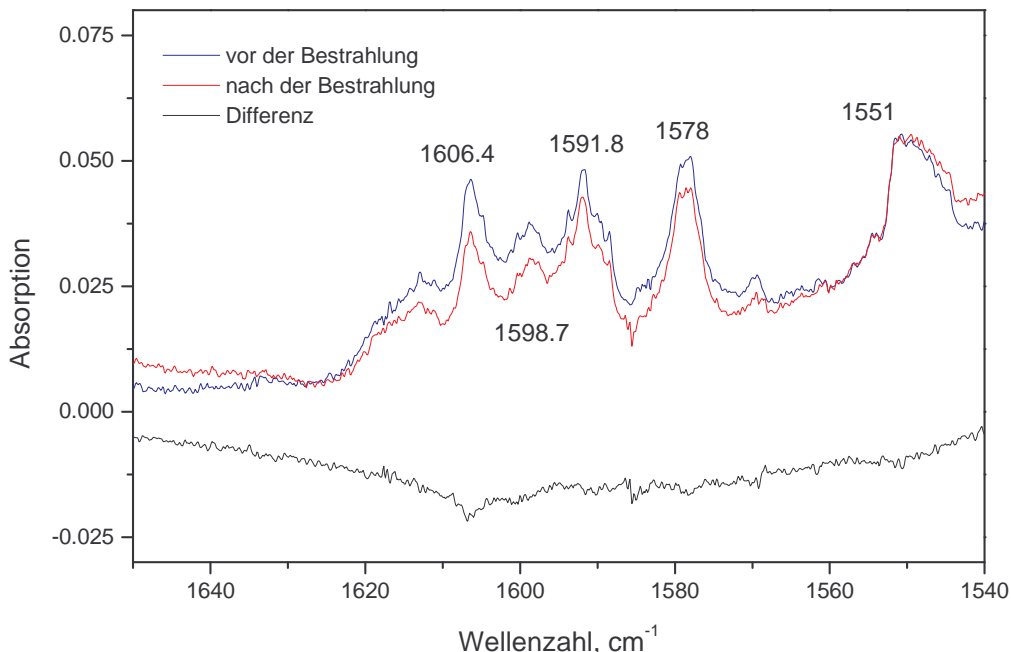


Abb. 22 Die IR-Spektren der $C_n/O_2/Ar$ – Matrix im Bereich 1600 cm^{-1} bei der Bestrahlung mit dem Laserlicht der Wellenlängen $480 - 491\text{ nm}$

Die Abb. 23 zeigt im Vergleich die Matrizen C_n/Ar , $C_n/15\%O_2/Ar$, C_n/O_2 , $C_n/^{18}O_2$ und $0.1\%H_2O/Ar$ im Bereich von 1600 cm^{-1} . (Die Matrizen C_n/O_2 , $C_n/^{18}O_2$ haben etwas unterschiedliche Schichtdicken, daher die Interferenz im IR, die den Spektren überlagert ist). Einige Linien in C_n/Ar und $C_n/15\%O_2/Ar$ sind gleich: die Linien bei 1600.8 cm^{-1} (C_9), bei 1607.6 cm^{-1} ($H_2O?$), und bei $1592/1593\text{ cm}^{-1}$. Die Linie bei 1587.7 cm^{-1} verschwindet, die breite Struktur bei 1584 cm^{-1} entsteht bei der Zugabe von Sauerstoff. Die Linien in diesem Bereich sind schlecht reproduzierbar. Die Linie bei 1605.8 cm^{-1} in den beiden Sauerstoffmatrizen $C_n/^{16}O_2$ und $C_n/^{18}O_2$ kann die verschobene Linie von C_9 darstellen. Viele kleine Linien im Bereich $1570 - 1595\text{ cm}^{-1}$ sind isotopisch verschoben, die stellen Oxide dar, die im Weiteren noch untersucht werden (Kap. 6).

Durch die Methode der Laser-induzierten Oxidation konnte keine IR-Linie dem Molekül C_{17} zugeordnet werden. Der Grund dafür mag mit der kleinen Laserleistung in diesem Spektralbereich zu tun haben (vgl. Tab. 2).

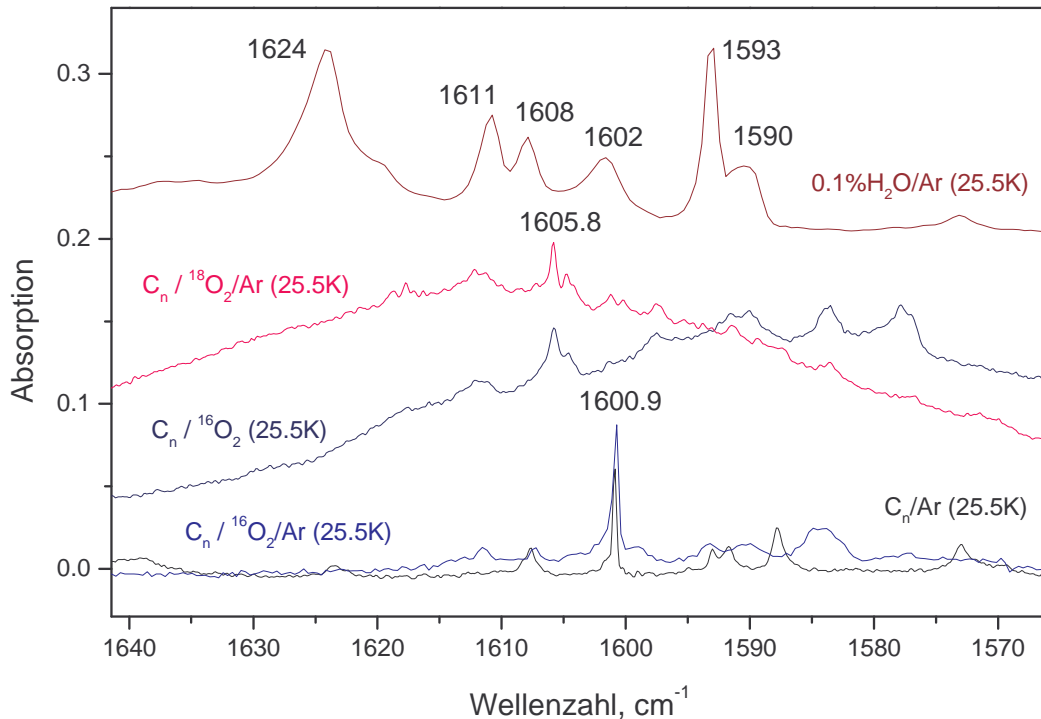


Abb. 23 Die IR-Spektren der unterschiedlichen Matrizen im Bereich 1600 cm^{-1} . Die Farbe der Bezeichnung der Matrix entspricht der Farbe des Spektrums.

5.5.2 Das C_{19} - Molekül

Die elektronische Absorption von C_{19} liegt im sichtbaren Bereich bei ca. 540 nm in C_n/Ar -Matrizen, die Breite der Linie ist ca. 15 nm (FWHM), s. Abb. 19. Im infraroten Bereich $1300\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ liegen außer der Linie von C_4 (1543.3 cm^{-1}) [43] einige nicht identifizierte Linien: bei 1546.7 cm^{-1} , bei 1473.8 cm^{-1} , sowie die Linie bei 1446.4 cm^{-1} mit einer ausgeprägten Struktur, und zwar mit einer Schulter bei 1448.0 cm^{-1} und einem nicht aufgelöstem Nebenmaximum bei 1444.2 cm^{-1} . Die Linie bei 1546.7 cm^{-1} verschwindet ohne Laserlichteinwirkung nach einigen Stunden, ähnlich wie die von C_6 , [23]. Dies korreliert nicht mit dem Verbleiben der Linie im sichtbaren Bereich bei 540 nm und es wird damit ausgeschlossen, dass die IR-Linie bei 1546.7 cm^{-1} die Absorption von C_{19} darstellt. Diese Linie könnte einem bisher nicht identifizierten geradzahligem Kohlenstoffmolekül angehören. Die Linie bei 1446.4 cm^{-1} wurde in C_n/Ar -Matrizen als C_5 identifiziert [44], die Struktur und die Breite der Linie ist aber untypisch für ein kurzes Molekül (s. Abb. 24). Die Linie von C_5 könnte sich mit einer oder mehreren anderen Linien überlagern. Es bleiben also als Kandidaten für C_{19} in diesem Bereich die Linien bei 1473.8 cm^{-1} und bei 1446.4 cm^{-1} .

Die IR-Spektren in diesem Bereich sind in einer C_n/O_2 und $C_n/15\%\text{O}_2/\text{Ar}$ unterschiedlich (s. Abb. 24): in der C_n/O_2 -Matrix entstehen im Bereich von $1458\text{ - }1464\text{ cm}^{-1}$ eine breite Absorptionsstruktur, sowie die Linie bei 1482.5 cm^{-1} , die in der C_n/Ar -Matrix nicht und in der $C_n/15\%\text{O}_2/\text{Ar}$ -Matrix kaum beobachtet wird. Die Linien um 1445 cm^{-1} werden dagegen in der C_n/O_2 -Matrix viel kleiner als in der C_n/Ar -Matrix. Es

erscheint plausibel anzunehmen, dass es sich bei den ersten um die Oxide, bei den zweiten um Kohlenstoffmoleküle handelt.

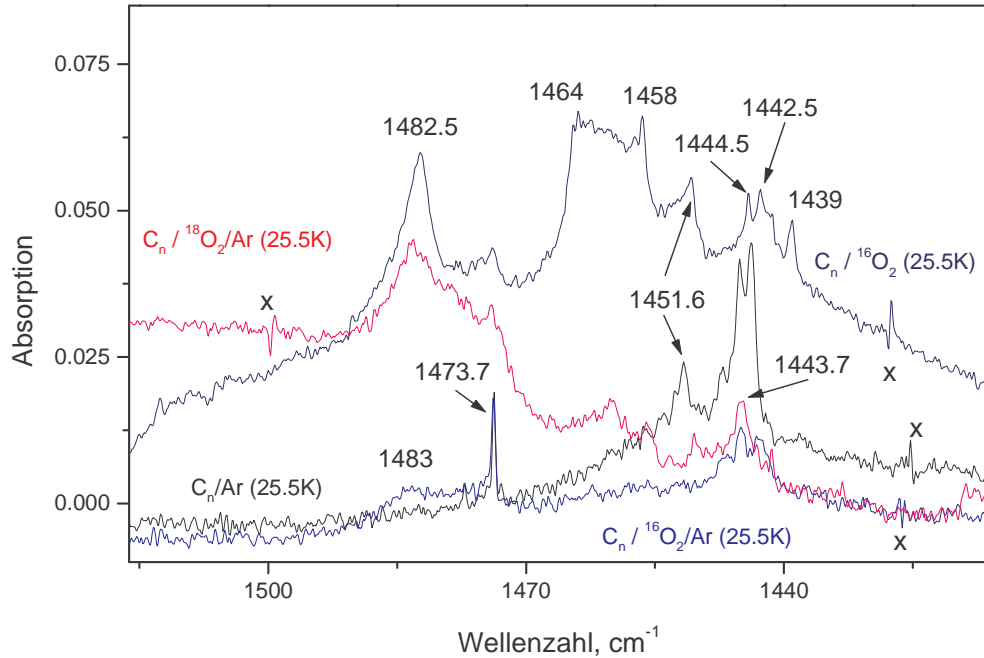


Abb. 24 Die IR-Spektren unterschiedlicher Matrizen im Bereich 1450 cm^{-1} . Die Farbe der Bezeichnung der Matrix entspricht der Farbe des Spektrums. Der Unterschied zwischen den Nulllinien der $\text{C}_n/^{16}\text{O}_2/\text{Ar}$ - und der $\text{C}_n/^{18}\text{O}_2/\text{Ar}$ - Matrix beruht auf Interferenz.

Die beiden aktiven Matrizen: C_n/O_2 und $\text{C}_n/15\% \text{O}_2/\text{Ar}$ – wurden mit Laserlicht bestrahlt. Die Ergebnisse der Bestrahlung der C_n/O_2 – Matrix im Bereich $531.5\text{--}539.5 \text{ nm}$ (2 Stunden, 2 mW) sind auf Abb. 25 (IR) und Abb. 26 (UV/vis) präsentiert. Bemerkenswert ist die starke Abnahme der IR-Linie bei 1482.4 cm^{-1} . Die relative Abnahme dieser Linie beträgt 92% (rel. Fehler $\pm 3\%$), dies ist die größte relative Abnahme unter allen unidentifizierten IR-Linien. Die relative Abnahme der 532 nm – Linie im UV/vis beträgt allerdings nur ca. 23% (rel. Fehler $\pm 10\%$). Der Korrelationskoeffizient beträgt 0.25. Der Grund für solche schwache Korrelation besteht vielleicht darin, dass die Oxide des Moleküls, welche elektronische Absorption bei 532 nm haben, ebenfalls Absorption in diesem Bereich zeigen. (s. Kap. 6.1).

Die Ergebnisse der Bestrahlung der $\text{C}_n/15\% \text{O}_2/\text{Ar}$ -Matrix mit Laserlicht im Bereich $527 - 544 \text{ nm}$ (für 17 Stunden, 2 mW) sind auf Abb. 27 (IR) und Abb. 28 (UV/vis) präsentiert. Die relative Abnahme der IR-Linie bei 1442.7 cm^{-1} beträgt 50% (rel. Fehler $\pm 10\%$), die relative Abnahme der Linie bei $530 - 540 \text{ nm}$ beträgt 40% (rel. Fehler $\pm 20\%$).

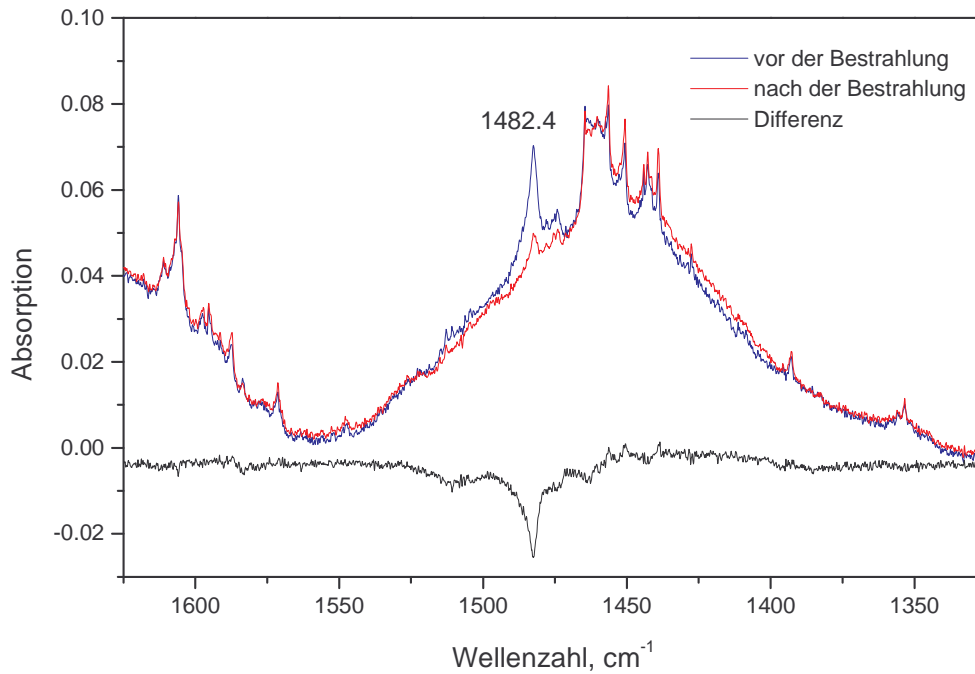


Abb. 25 Die IR-Spektren einer C_n/O_2 – Matrix im Bereich der Linie bei 1482.4 cm^{-1} bei der Bestrahlung mit Laserlicht der Wellenlängen $531.5 - 539.5\text{ nm}$

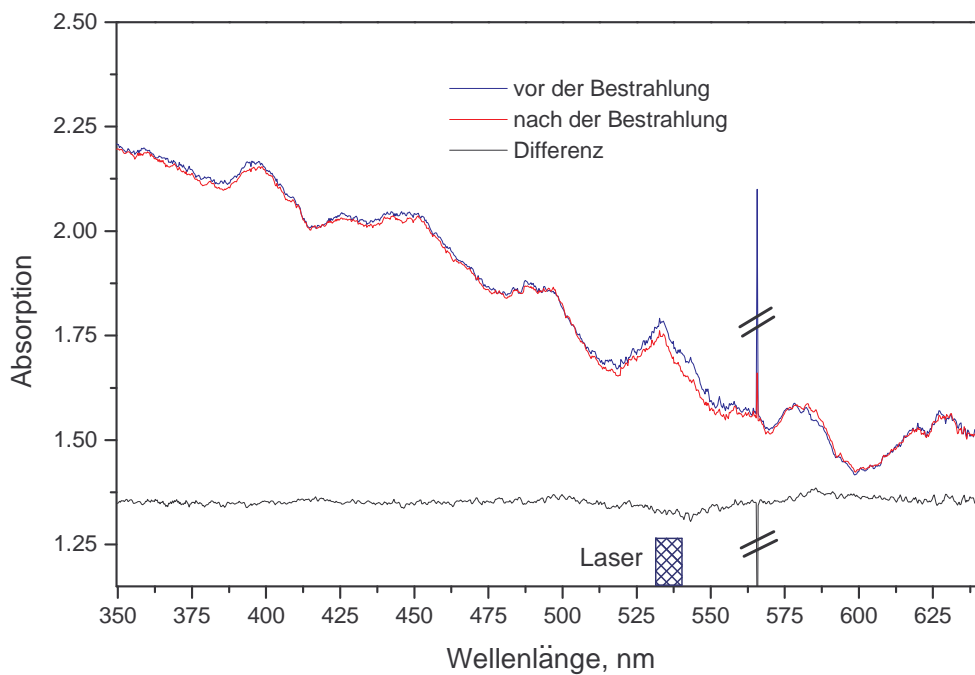


Abb. 26 Die UV/vis - Spektren einer C_n/O_2 – Matrix bei der Bestrahlung mit Laserlicht der Wellenlängen $531.5 - 539.5\text{ nm}$

Der Korrelationskoeffizient beträgt demnach 0.8. Der Fehler der Korrelation beträgt wegen des kleinen Signal/Rausch - Verhältnis in beiden Spektren ca. 30%.

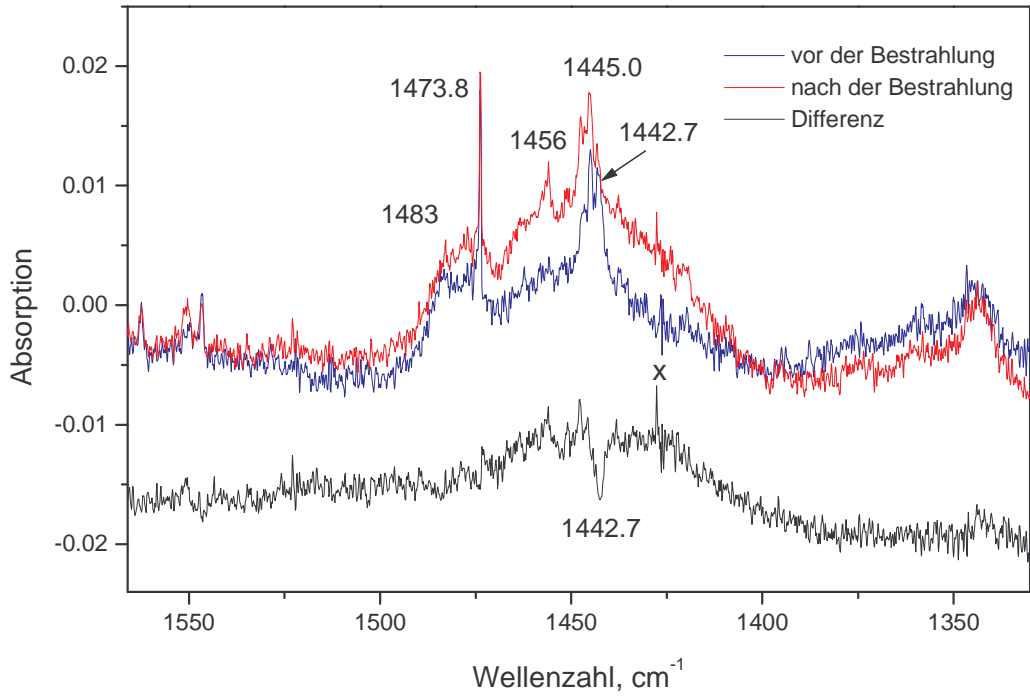


Abb. 27 Die IR-Spektren einer C_n/15%O₂/Ar – Matrix im Bereich der Linie bei 1445.0cm⁻¹ bei der Bestrahlung mit Laserlicht der Wellenlängen 527 – 544 nm

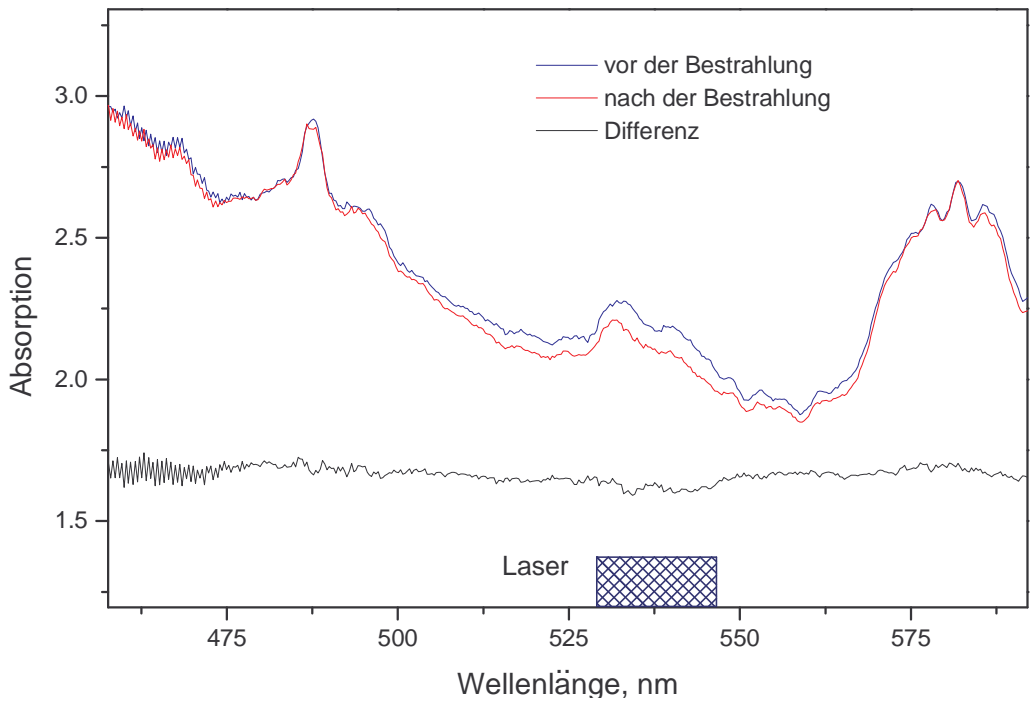


Abb. 28 Die UV/vis - Spektren einer C_n/15%O₂/Ar – Matrix im Bereich bei der Bestrahlung mit Laserlicht der Wellenlängen 527 – 544 nm

Es wird die IR-Linie bei 1442.7 cm^{-1} in der $C_n/15\%O_2/Ar$ -Matrix dem C_{19} -Molekül zugeordnet und die IR-Linie bei 1482.4 cm^{-1} einem Oxid zugeordnet, dessen elektronische Absorption nahe der Absorption von C_{19} liegt. Die Oxide im Bereich $1440\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ werden im Weiteren untersucht (Kap. 6.2).

Da die Matrixverschiebung der Linien in einer $C_n/15\%O_2/Ar$ -Matrix bezüglich der Positionen in der C_n/Ar -Matrix sehr gering ist, wird die IR-Linie bei 1443.9 cm^{-1} in einer C_n/Ar -Matrix, die mit der Linie 1442.7 cm^{-1} in der $C_n/15\%O_2/Ar$ -Matrix korrespondiert, der Absorption des C_{19} -Moleküls zugeordnet.

5.5.3 Das C_{21} - Molekül

Die elektronische Absorption von C_{21} in einer C_n/Ar -Matrix liegt im sichtbaren Bereich bei ca. 583 nm ; die Breite liegt bei 13 nm (FWHM). Im IR-Bereich $1100\text{--}1440\text{ cm}^{-1}$ liegt in einer C_n/Ar -Matrix, außer der Linie von C_6 bei 1197 cm^{-1} nur noch die nicht identifizierte Linie bei 1283.4 cm^{-1} . Diese ist daher ein Kandidat für die Absorption von C_{21} .

In der C_n/O_2 -Matrix liegen in dem in Frage kommenden Bereich von $1278\text{--}1323\text{ cm}^{-1}$ bis zu 5 Linien. Die zusätzlichen Linien können „site peaks“ von C_{21} sein, d. h. die C_{21} -Linie in der C_n/O_2 -Matrix wird wegen der anderen Matrixstruktur aufgespalten, oder sie könnten von Oxiden stammen. In der $C_n/15\%O_2/Ar$ -Matrix liegt wiederum nur eine einzelne Linie bei 1281.9 cm^{-1} vor.

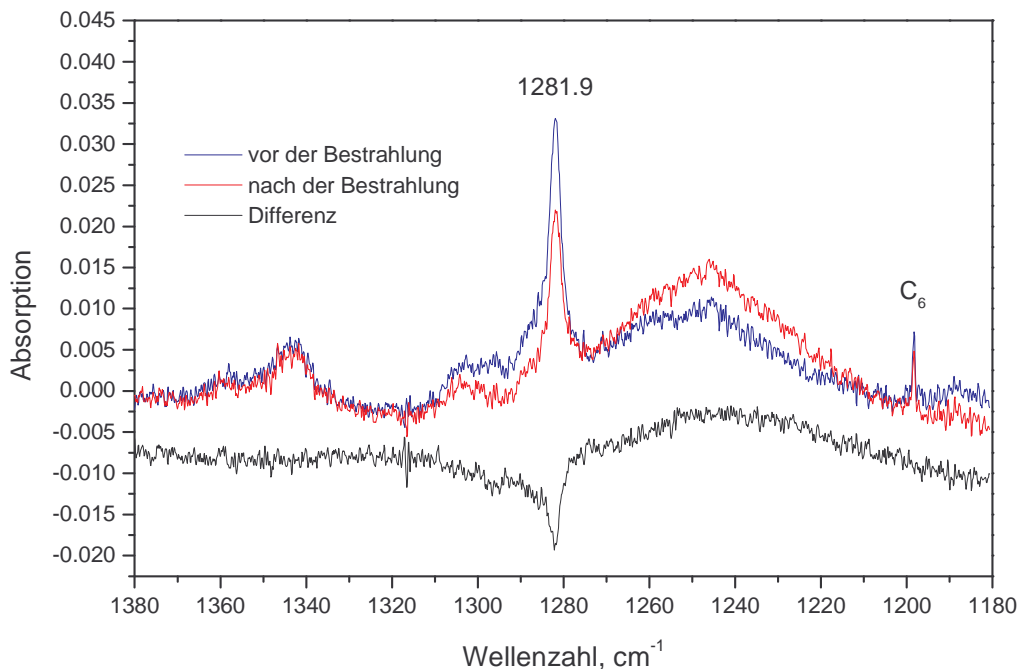


Abb. 29 Die IR-Spektren einer $C_n/15\%O_2$ -Matrix im Bereich der Linie bei 1281.9 cm^{-1} bei der Bestrahlung mit Laserlicht der Wellenlängen $581\text{--}583\text{ nm}$

Es wurden die C_n/O_2 - und $C_n/15\%O_2$ - Matrizen mit Laserlicht bestrahlt. Die Abb. 29 zeigt den IR-Bereich einer $C_n/15\%O_2/Ar$ -Matrix zwischen ca. $1180 - 1380\text{ cm}^{-1}$. Die Bestrahlung erfolgt mit Laserlicht der Wellenlängen $581 - 583\text{ nm}$ (2 Stunden, 4 mW). Die relative Abnahme der IR-Linie bei 1281.9 cm^{-1} beträgt 40% (rel. Fehler $\pm 3\%$), die relative Abnahme der Linie bei 585 nm (s. Abb. 30) beträgt 55% (rel. Fehler $\pm 5\%$). Somit korrelieren die relativen Abnahmen der Linien vergleichsweise gut (Korrelationskoeffizient 0.73 , $\pm 8\%$). Die relative Abnahme aller anderen unidentifizierten IR-Linien ist gering.

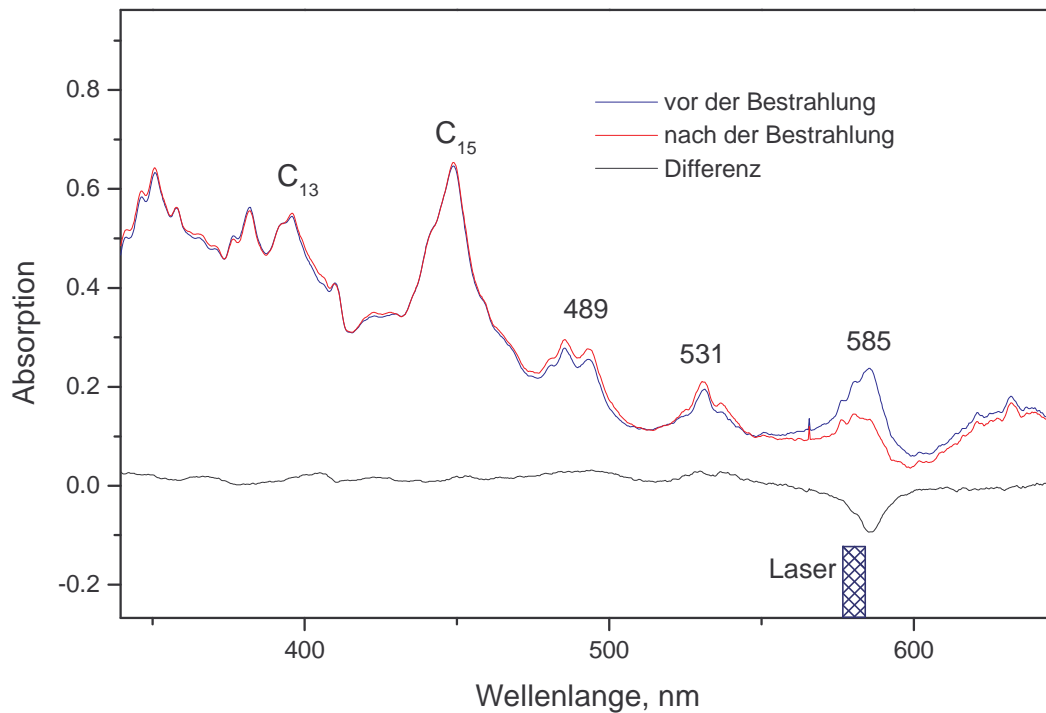


Abb. 30 Die UV/vis – Spektren einer $C_n/15\%O_2$ - Matrix bei der Bestrahlung mit dem Laserlicht der Wellenlängen $581 - 583\text{ nm}$

Die Abb. 31 und 33 zeigen die Abnahme einer Serie der IR-Linien in dem für C_{21} in Frage kommenden Bereich des IR-Spektrums einer C_n/O_2 - Matrix bei der Bestrahlung mit Laserlicht im Bereich $581 - 590\text{ nm}$. Die relative Abnahme der Gruppe der IR-Linien bei ca. $1278 - 1323\text{ cm}^{-1}$ ist die größte relative Abnahme aller Linien im IR-Spektrum und beträgt 85% (rel. Fehler $\pm 5\%$), s. Abb. 33, unten. Die relative Abnahme der Linie bei 588 nm (s. Abb. 32) beträgt 80% . Der Korrelationskoeffizient δ beträgt somit 0.94 .

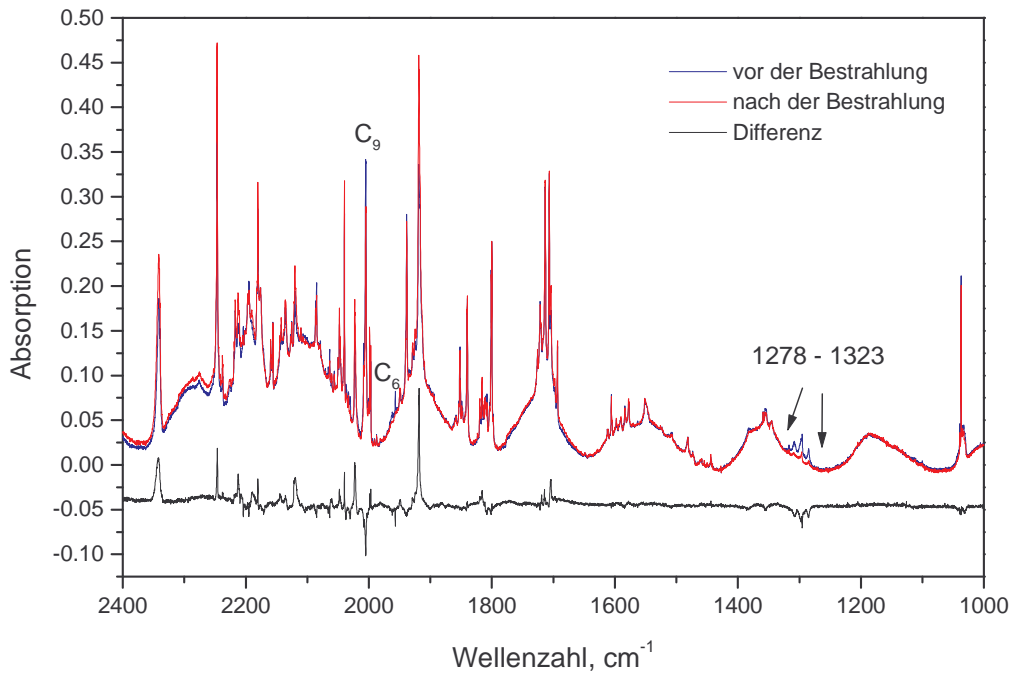


Abb. 31 Die IR-Spektren einer C_n/O_2 -Matrix bei der Bestrahlung mit Laserlicht der Wellenlängen 581 - 590 nm

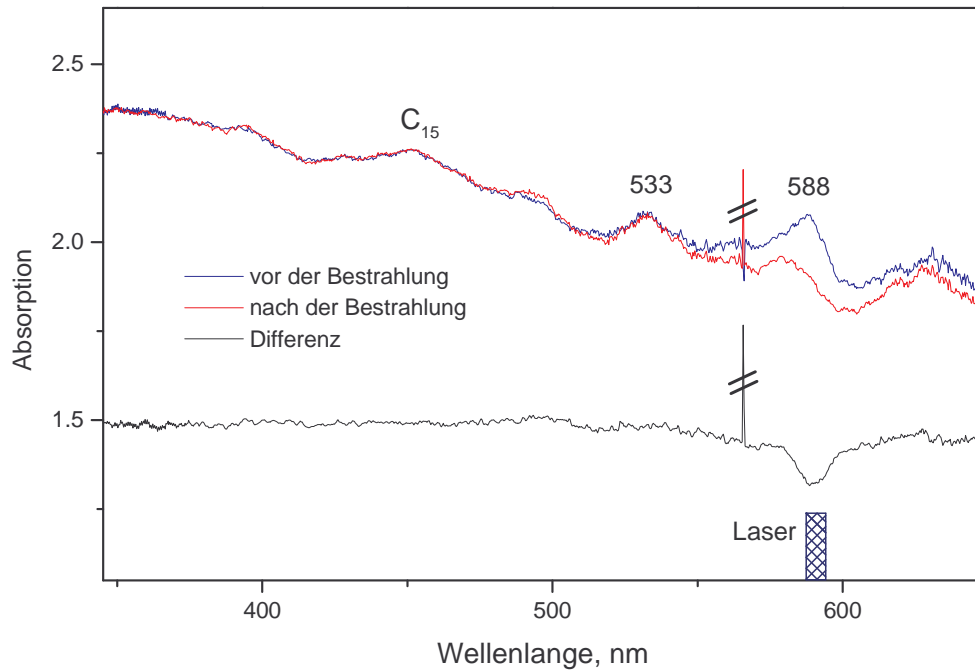


Abb. 32 Die UV/vis – Spektren einer C_n/O_2 -Matrix bei der Bestrahlung mit Laserlicht der Wellenlängen 581 – 590 nm

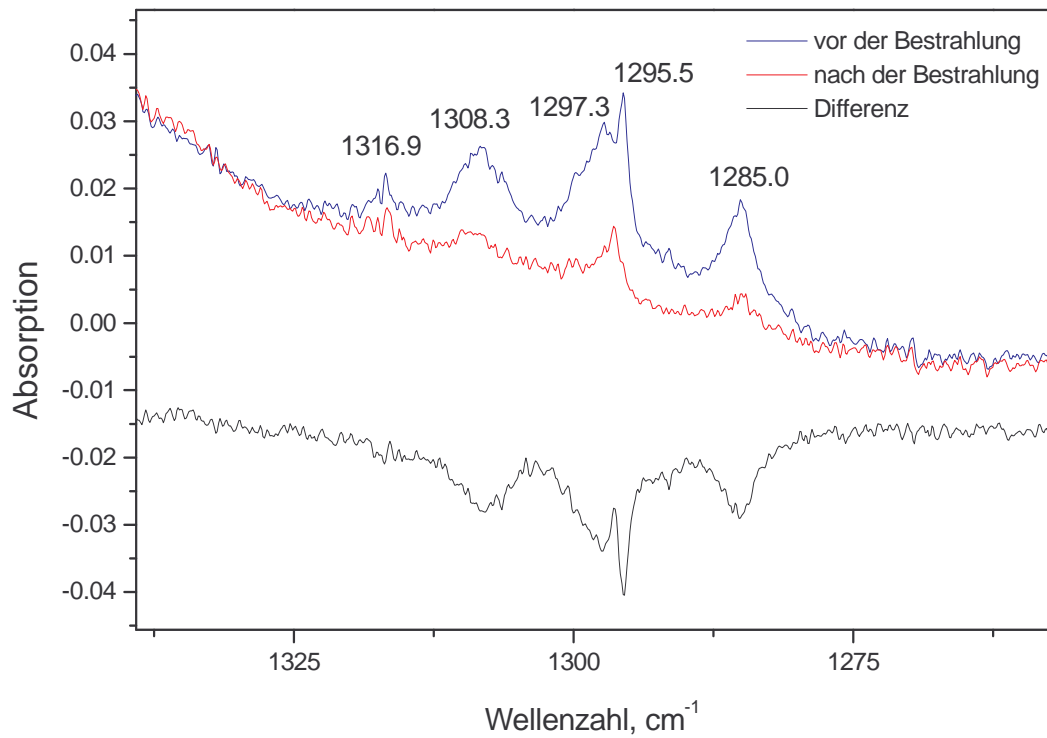
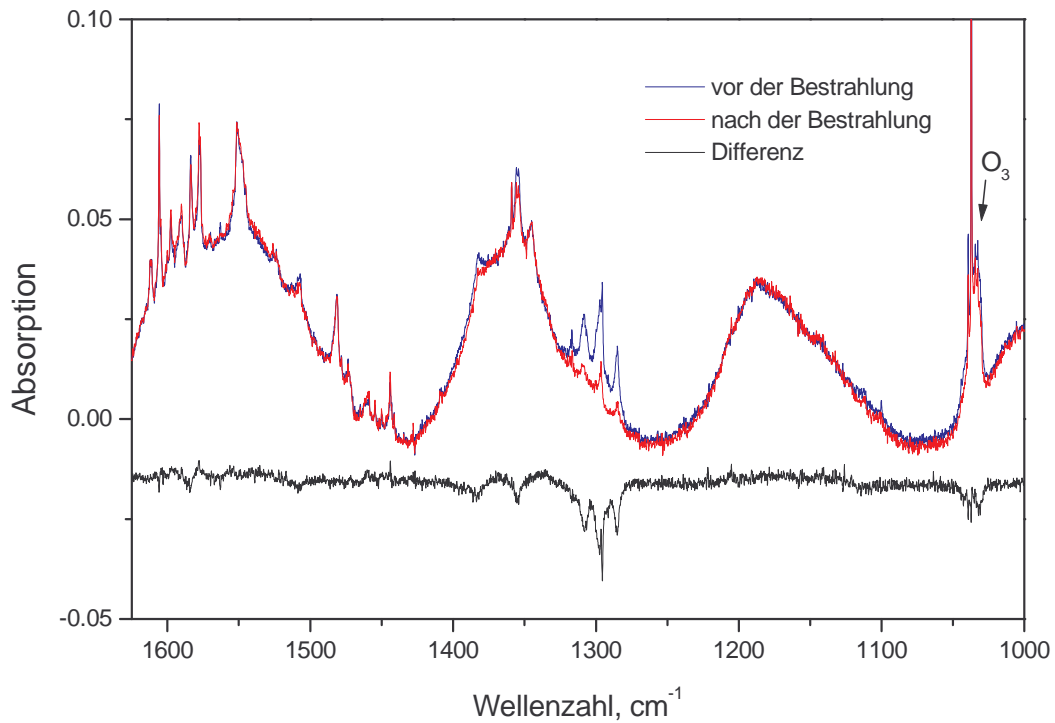


Abb. 33 Die IR – Spektren der C_n/O_2 - Matrix bei der Bestrahlung mit dem Laserlicht der Wellenlängen 581 – 590 nm: oben - im Bereich 1000 – 1600 cm^{-1} , unten - in der näheren Umgebung der abnehmenden Linien

Die Abb. 34 zeigt die IR-Spektren der Matrizen C_n/Ar , $C_n/15\%O_2/Ar$ (beide Isotopen von O_2), C_n/O_2 (beide Isotopen von O_2). Nach den Ergebnissen der Bestrahlungsexperimenten wird die IR-Linie bei 1281.9 cm^{-1} in der $C_n/15\%O_2/Ar$ -Matrix der Absorption des C_{21} -Moleküls zugeordnet. Diese Linie korrespondiert mit der IR-Linie bei 1283.2 cm^{-1} in einer C_n/Ar -Matrix, somit wird die letztere auch der IR-Absorption des C_{21} -Moleküls zugeordnet.

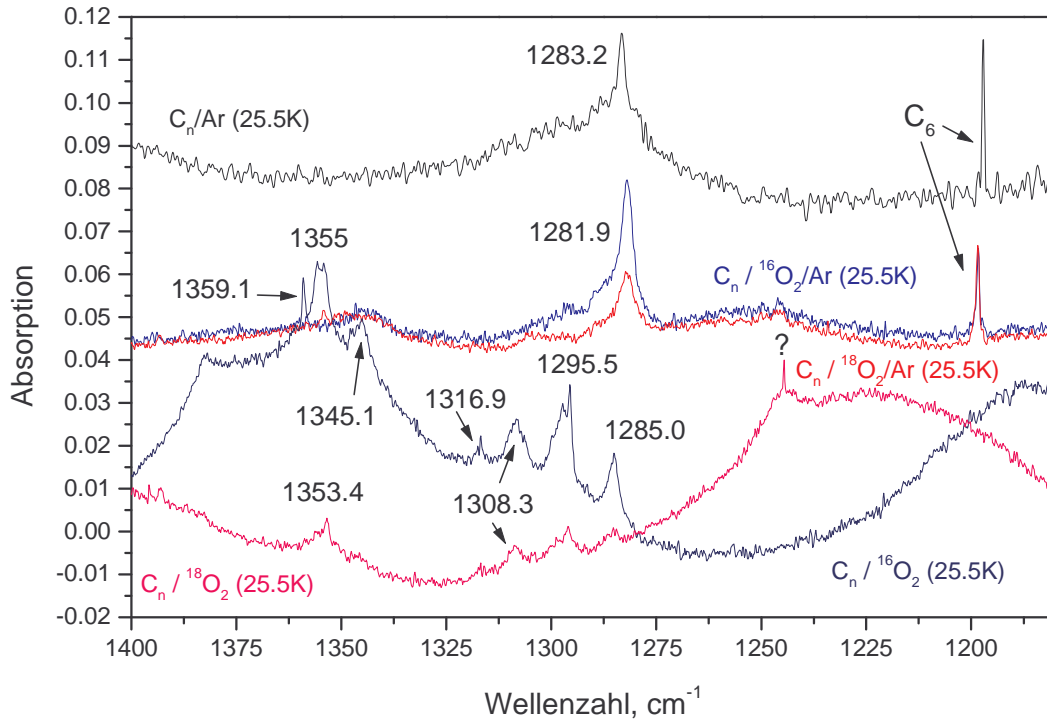


Abb. 34 Die IR – Spektren der unterschiedlichen Matrizen im Bereich 1300 cm^{-1} . Die Farbe der Bezeichnung der Matrix entspricht der Farbe des Spektrums. Die Nulllinien der Spektren der Matrizen $C_n/^{16}O_2/Ar$ und $C_n/^{18}O_2/Ar$ beruht auf der Interferenz im IR

In C_n/O_2 -Matrizen erscheint in dem in Frage kommenden Bereich des IR-Spektrums einige zusätzliche Linien und zwar bei ca. 1316 cm^{-1} , 1308 cm^{-1} , 1297 cm^{-1} , 1295 cm^{-1} , s. Abb. 33 und 34. Es könnten sowohl die in dieser Matrix existierenden „site peaks“ von C_{21} sein oder Linien von Oxiden sein, deren elektronische Absorption nahe der Absorption von C_{21} liegt (588 nm).

Für die Zuordnung dieser Linien sowie der Linie bei ca. 1355 cm^{-1} , die in der C_n/O_2 -Matrix neu entsteht, sollen zusätzliche Experimente durchgeführt werden (s. Kap. 6.2).

5.6 Zur möglichen Position der IR-Absorption des C₂₃- Moleküls

In einer Argonmatrix hat das C₂₃-Molekül die Absorption durch den Übergang in den ersten angeregten elektronischen Zustand im Bereich des sichtbaren Lichts bei ca. 633 nm (s. Abb. 35). Die IR-Absorption des Moleküls ist bisher nicht bekannt. Die nahezu kontinuierliche Abnahme der Intensitäten der in dieser Arbeit zugeordneten langen ungeraden Ketten macht es schwer, diese Absorption zu beobachten. Das Wachstum der Kette durch die Verbindung mit dem in der Matrix diffundierenden Kohlenstoff wird gestoppt durch die Oxidation mit dem immer in der Matrix vorhandenen Sauerstoff. Das macht den Prozess der weiteren Verlängerung der Kohlenstoffkette immer unwahrscheinlicher und deshalb wird die Konzentration der längeren Ketten in der Matrix immer kleiner.

Die nahezu äquidistante Abfolge der Positionen von langen Ketten im Infrarot lässt die IR-Position von C₂₃ bei ca. 1100 cm⁻¹ in der Argonmatrix zu vermuten. Tatsächlich, in sehr sauerstoffarmen C_n/Ar-Matrizen liegt eine schwache Absorption bei 1102.5 cm⁻¹ vor, die die charakteristische spektrale Breite der langen Ketten besitzt und mit der etwas stärkeren Linie bei 1139.0 cm⁻¹ in einer C_n/Kr-Matrix korrespondiert (s. Abb. 34).

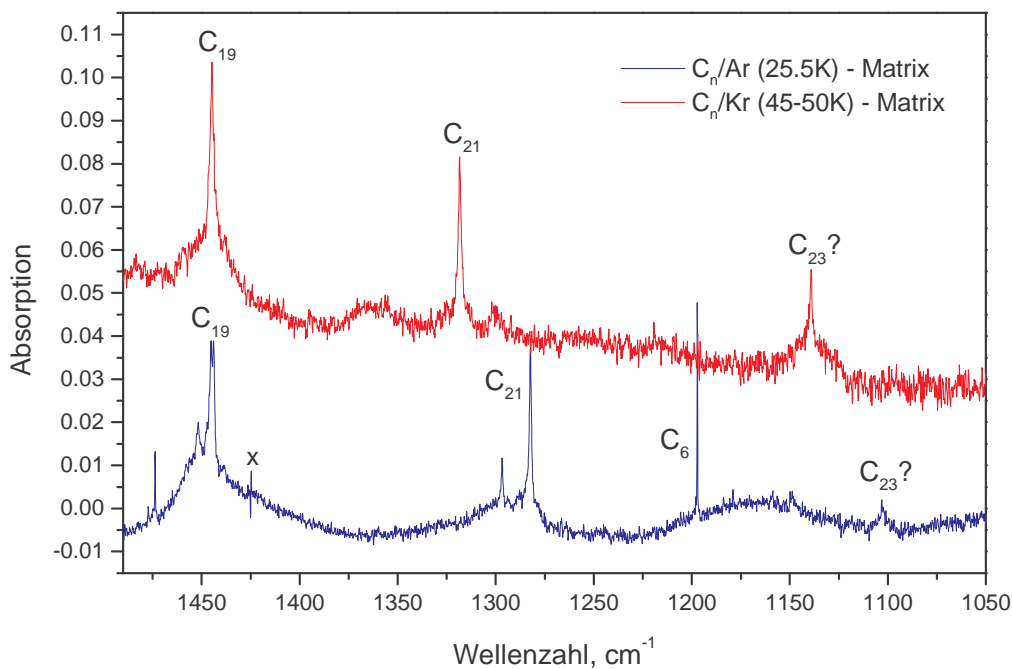


Abb. 35 Die IR- Spektren einer C_n/Ar- sowie einer C_n/Kr- Matrix im Bereich der IR-Absorptionslinien der langen Kohlenstoff-Kettenmoleküle

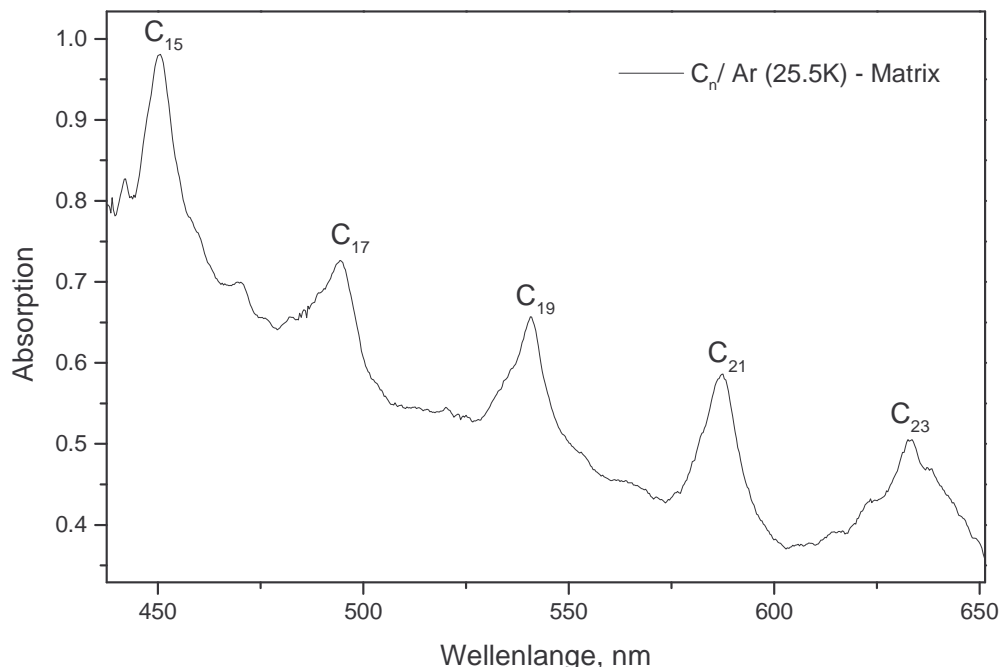


Abb. 36 Das UV/vis-Spektrum der C_n/Ar-Matrix im Bereich der UV/vis-Absorptionslinien der langen Kohlenstoff-Kettenmoleküle

Die Absorption im sichtbaren Bereich in den C_n/Ar und C_n/Kr - Matrizen zeigt, dass C₂₃ in der Matrix enthalten ist (s. Abb. 36). Die Linie im Bereich von 1100 cm⁻¹ lässt sich nicht in einer reaktiven Matrix wie C_n/O₂/Ar oder C_n/CO/Ar beobachten, deswegen war die Laser-induzierte Oxidation von C₂₃ nicht möglich. So bleibt die Zuordnung der 1102.5 cm⁻¹ - Linie dem C₂₃ - Molekül hypothetisch.

5.7 Zur Anwendung der Methode der Laser-induzierten Oxidation in C_n/CO/Ar – Matrizen

Wegen ihrer Reaktivität könnten sich die CO-haltigen Matrizen für die Methode der Laser-induzierten Oxidation eignen. Im positiven Fall kann man durch diese Methode in einer C_n/CO/Ar – Matrix die Positionen der langen Ketten C₁₇, C₁₉ und C₂₁ bestimmen, ähnlich wie es in der C_n/O₂/Ar – Matrizen gemacht wurde (Kap. 5.5).

Die Produkte der Reaktionen sind Oxide (s. Kap. 6.2.2), die Matrizen aus der Mischung CO/Ar enthalten jedoch noch genügend reiner Kohlenstoffketten (z. B. C_n/1%CO/Ar, s. Abb. 37). Für die Anwendung der Methode ist noch die Selektivität der induzierten Reaktionen von Bedeutung. Dies muss getestet werden.

Hierfür wurden C_n/1%CO/Ar - Matrizen bestrahlt. Die Abb. 37 zeigt das IR-Spektrum einer solchen Matrix vor und nach der Bestrahlung mit Laserlicht der Wellenlänge 308 nm (30 min, 100 mW). Auch das Differenzspektrum ist zu sehen. Die Abb. 38 zeigt die entsprechenden UV/vis -Spektren der Matrix, zusammen mit dem Differenzspektrum.

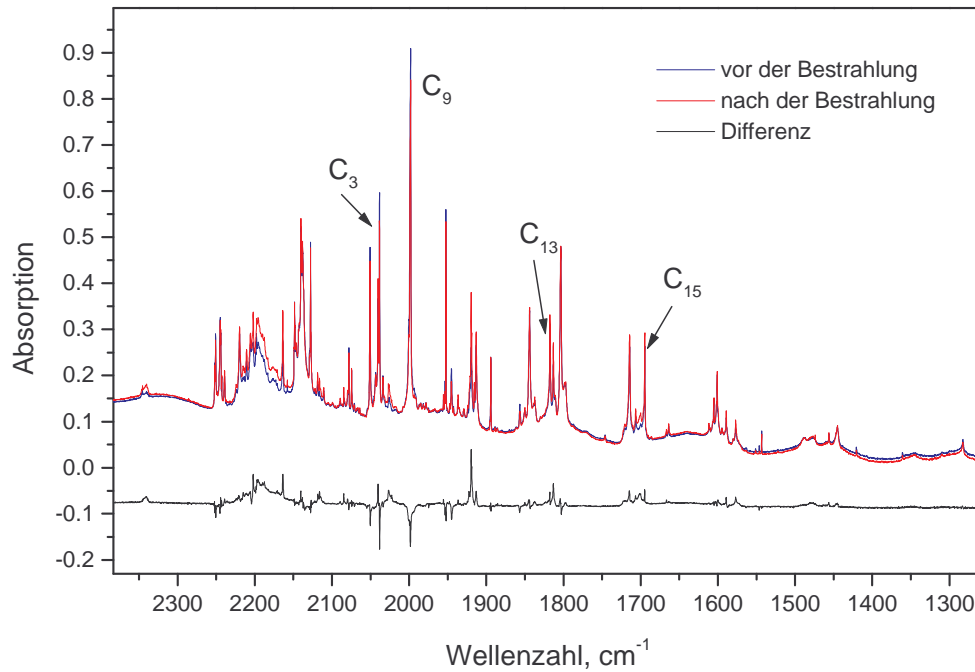


Abb. 37 Die IR – Spektren einer $C_n/1\%CO/Ar$ – Matrix bei der Bestrahlung mit Laserlicht der Wellenlänge 308 nm. In der Matrix sind genügend C_n Ketten geblieben, einige davon sind vermerkt.

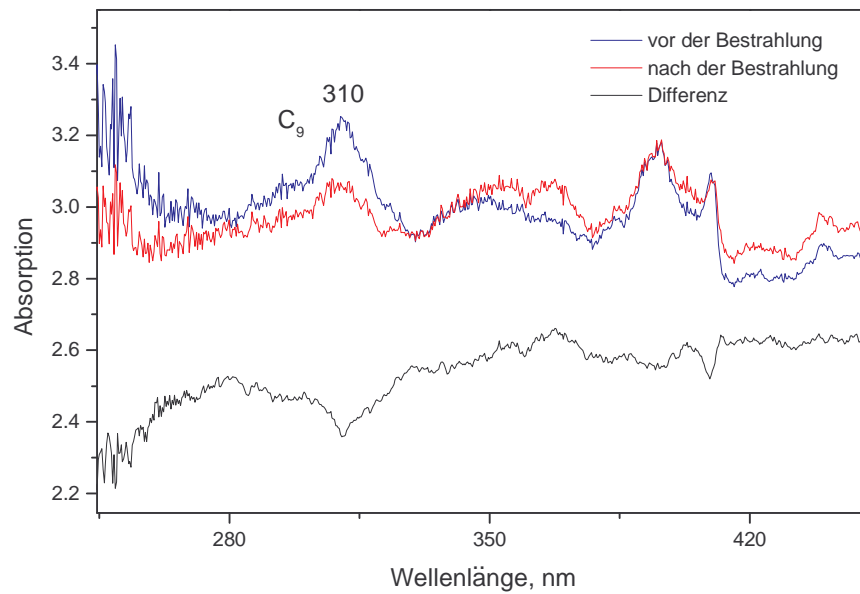


Abb. 38 Die UV/vis – Spektren der $C_n/1\%CO/Ar$ – Matrix bei der Bestrahlung mit Laserlicht der Wellenlänge 308 nm

Die größte relative Abnahme erfährt C₉, d. h. die IR-Linie bei 1998.0 cm⁻¹ (Abnahme um ca. 20%), die Linie bei 2078.1 cm⁻¹ (um ca. 19%), die Linie bei 1601.3 cm⁻¹ (Abnahme um ca. 19%). Im UV - Bereich beträgt die relative Abnahme der dem C₉ - Molekül zugeordneten Linie bei ca. 310 nm ca. 51%. Gleichzeitig nehmen bei der Bestrahlung mit dieser Wellenlänge die IR-Linien ab, die nachweislich anderen Spezies gehören. Die 1800/1840 - Oxide nehmen leicht ab (ca. 3% je Linie), während die Linien vieler anderen Oxide zunehmen: CO₂ (Zunahme ca. 60%), Oxide in der Gegend von 2200 cm⁻¹, die 1913/1919 cm⁻¹ - Linie (Zunahme ca. 25% für 1913 cm⁻¹ und ca. 40% für 1919 cm⁻¹), das Dioxid bei 1813 cm⁻¹ (Zunahme ca. 35%) usw. Die Bestrahlung induziert also viele Reaktionen, die zu vielen Oxiden führen. Auf den ersten Blick ist die Selektivität nicht gegeben. Wenn man aber nur die Linien betrachtet, die abnehmen, dann sind es nur wenige, die relativ stark abnehmen. Das sind außer C₉ und C₁₁ nur C₆, und die Linie, die im Weiteren dem Oxid C₉O zugeordnet werden wird (s. Kap. 7 und 8), (bei 2038.5 cm⁻¹, Abnahme um ca. 15%). Die Absorption von C₆ nimmt bei der 308 nm - Bestrahlung, auch in reinen Argonmatrizen, ab. Dies wurde hinreichend in [45] diskutiert. Dass C₁₁ auch gegenüber der Strahlung von 308 nm empfindlich ist, wurde in [23] diskutiert. Zusammenfassend kann man sagen, dass die relative Abnahme von C₉ im IR-Bereich mit der Abnahme von C₉ im UV-Bereich korreliert, wenn auch nicht stark: der Korrelationskoeffizient beträgt 0.4. Wenn man die Hypothese hinzuzieht, dass die UV/vis-Absorption von Oxiden nahe bei der Absorption der entsprechenden Kohlenstoffketten liegt (Kap. 6.1), dann korreliert in diesem Fall die gemeinsame Abnahme von C₉ und C₉O im IR mit der Abnahme der UV-Linie bei 310 nm deutlich besser: der Korrelationskoeffizient beträgt 0.8.

Die Laser-induzierte Oxidation kann also in einer C_n/1%CO/Ar - Matrix eingeschränkt verwendet werden, zur Interpretation der Daten müssen allerdings weitere Experimente hinzugezogen werden.

Zur Bestimmung der IR-Positionen der Kohlenstoffketten C₁₇ und C₁₉ mit der Methode der Laser-induzierten Oxidation wurde eine C_n/1%CO/Ar - Matrix verwendet. Die Matrix wurde bei 26K deponiert und bis zu 35K aufgewärmt. Dann wurde die Matrix mit dem 308 nm - Licht bestrahlt (insgesamt 2.5 Stunden mit der Leistung ca. 5 mW). Dies ermöglicht die Identifikation der Linie von C₉ im Bereich von 1600 cm⁻¹, ähnlich, wie es im Kap. 5.5.1 in den C_n/O₂/Ar-Matrizen gemacht wurde. Die Linie von C₉ liegt in der C_n/1%CO/Ar-Matrix bei 1601.3 cm⁻¹. Die so präparierte Matrix wurde zuerst im Bereich der Absorption von C₁₉ und dessen Oxide im Wellenlängenbereich 534 - 543 nm (4 Stunden, Leistung des Lasers 2 mW) bestrahlt. In diesem Bereich liegt nach den vorherigen Experimenten mit den sauerstoffhaltigen Matrizen die IR-Linie des C₁₉ - Moleküls. Die Abb. 39 zeigen die IR-Spektren der Matrix bevor und nach der Bestrahlung. Das Differenzspektrum ist ebenfalls abgebildet. Die Linie bei ca. 1489 cm⁻¹, die der IR-Linie bei 1482 cm⁻¹ in der C_n/15%O₂/Ar-Matrix entspricht, nimmt um ca. 70% (rel. Fehler ± 5%) ab. Das UV/vis-Spektrum zeigt dagegen keine Änderung. Deswegen liegt die Korrelation nahe 0. Dieses Verhalten wurde schon in der C_n/15%O₂/Ar-Matrix demonstriert. Die IR-Linie ist den Oxiden zuzuordnen, deren UV/vis-Absorptionen in der Nähe der Absorption von C₁₉-Molekül liegen.

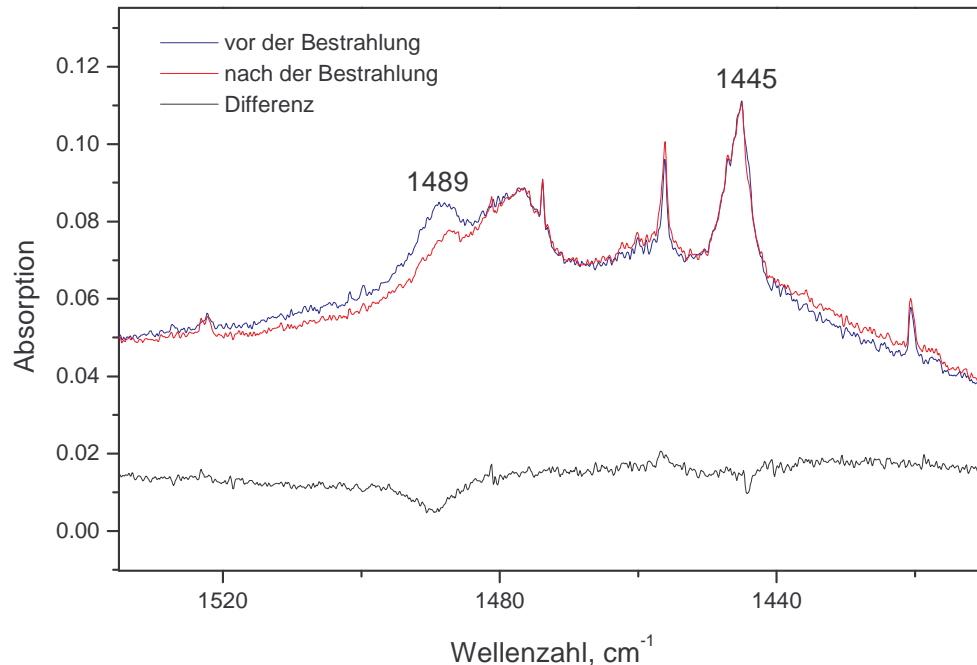


Abb. 39 Die IR-Spektren einer $C_n/1\%CO/Ar$ -Matrix im Bereich der Linie bei 1489cm^{-1} bei der Bestrahlung mit Laserlicht der Wellenlängen 534 - 543 nm

Danach wurde dieselbe Matrix im Bereich der Absorption von C_{17} bestrahlt. Diese Bestrahlung im Bereich 472 - 502 nm (C_{17} mit evtl. Oxiden) brachte keine Veränderung in den UV/vis- und IR-Spektren.

Die Methode der Laser-induzierten Oxidation bringt bei $C_n/1\%CO/Ar$ -Matrizen keine neuen Ergebnisse, die über die hinausgehen, welche man mit $C_n/15\%O_2/Ar$ -Matrizen erhält.

Matrizen mit höherem CO - Gehalt (2.3%, 5%, 10%) zeigen bei der Bestrahlung keine Selektivität, außerdem nimmt den Gehalt von bekannten reinen Kohlenstoffketten mit dem wachsenden Anteil von CO rasch ab. Dies macht diese Matrizen für die Methode der Laser-induzierten Oxidation ungeeignet. Die Matrizen mit einem Gehalt von CO, kleiner als 1%, zeigen keine Reaktivität.

6 Spektroskopie von Oxiden langer Kohlenstoffketten

Die UV/vis- sowie die IR-Spektren einer $C_n/15\%O_2/Ar$ -Matrix enthalten, außer den Absorptionslinien der reinen, nur aus Kohlenstoff bestehenden Kettenmolekülen noch die Linien der Produkte der Reaktionen dieser Ketten mit Sauerstoff [23], s. Abb. 19, 24, 25, 34.

Die Oxide der kurzen Kohlenstoffketten wurden zum Teil erforscht (z.B. C_3O in [46], C_5O_2 in [47]), die Oxide der langen Ketten sind jedoch noch unbekannt.

Es wurde gezeigt, dass auch im IR-Spektrum einer C_n/Ar -Matrix, deponiert bei den üblichen Bedingungen, Oxide enthalten sind. Tatsächlich, stellt Sauerstoff eine unvermeidbare Verunreinigung jeder Matrix dar: der Restgas, $(1-3) \cdot 10^{-7}$ mbar besteht zu 20% aus Sauerstoff, mindestens also $2 \cdot 10^{-8}$ mbar. Somit beträgt die Konzentration von Sauerstoff in der Matrix $2 \cdot 10^{-5}$. Bei der Konzentration vom deponierten Kohlenstoff $2.2 \cdot 10^{-4}$ (s. Kap. 4.2.2) kommt auf ein Kohlenstoffatom 0.1 Sauerstoffmolekül. Ein Kohlenstoffatom in der Argonmatrix hat also fast immer ein Sauerstoffmolekül als Nachbar.

Da die IR-Absorptionen der Oxide im Bereich der Absorptionen der Kohlenstoffmoleküle liegen, müssen diese sicher voneinander getrennt werden, wenn man die IR-Absorptionen den langen C_n -Molekülen zuordnen will. Die IR-Absorptionen der Oxide sind auch von Interesse im Hinblick auf die diffusen interstellaren Bänder (DIBs, [7]).

6.1 Die UV/vis - Absorption von Oxiden langer Kohlenstoffketten

Die elektronischen Absorptionen der Oxide der langen Kohlenstoffketten sind noch unbekannt. In der Arbeit [23] wurde durch Experimente plausibel dargestellt, dass diese in der Nähe der UV/vis - Absorptionen der entsprechenden nicht oxidierten Kettenmolekülen liegen können: die UV/vis-Absorption von $C_{13}O_{(2)}$ (bei ca. 397 nm) in der Nähe der UV/vis-Absorption von C_{13} (bei ca. 404 nm), die UV/vis-Absorption von $C_{15}O_{(2)}$ (bei ca. 452 nm) in der Nähe der UV/vis-Absorption von C_{15} (bei ca. 442 nm).

Es wurde gezeigt, dass die Bestrahlung in den Wellenlängenbereichen, in denen die UV/vis-Absorptionslinien der Oxide liegen, zur Ausbleichung bestimmten IR-Linien führt, über die es bekannt ist, dass deren Träger definitiv Oxide sind (z. B. die 1800/1840 - Linien). Die Nähe der UV/vis - Absorptionen der Oxide zu den Linien der entsprechenden Kohlenstoffketten erlaubte allerdings nicht, diese Oxide getrennt von den Kohlenstoff-Kettenmolekülen, mit Laserlicht anzuregen.

Im Bereich der UV/vis-Absorptionen von C_{17} und C_{19} manifestieren sich die Oxide als kaum aufgelöste Nebenmaxima, zu sehen erst nach der mehrstündigen Bestrahlung mit der Halogenlampe, s. Abb. 19, im Kasten.

Da der Matrixschicht im UV/vis-Bereich von der Art der Matrix abhängig ist, ist es sinnvoll, andere reaktive Matrizen zu benutzen in der Hoffnung, die Absorptionen von reinen Kohlenstoffketten und deren Oxide besser voneinander zu unterscheiden. Ein dafür geeignetes Matrixgas ist Methan, CH_4 .

Die C_n/CH₄-Matrix

Das Methanmolekül ist infrarotaktiv: die C-H Schwingungsmoden liegen bei 2917 cm⁻¹ und 3019 cm⁻¹ in der Gasphase, Winkel-Deformationsmoden liegen bei 1534 cm⁻¹ und 1306 cm⁻¹ [48]. Man kann in der festen Matrix-Phase die Verschiebung der Positionen dieser Linien sowie deren Verbreiterung, bzw. das Entstehen weiterer Linien (z. B. Kombinations-übergänge) erwarten. Um zu untersuchen, ob Methan für unsere Experimente geeignet ist, d. h. möglichst keine eigene IR - Linien im Bereich der langen Kohlenstoffketten besitzt und möglichst durchsichtig im UV/vis-Bereich ist, wurde eine CH₄-Matrix deponiert, s. Abb. 40. Man sieht, dass eine Vielzahl der Linien im IR-Bereich entstehen, darunter einige im unkritischen Bereich, bei 2500 - 3500 cm⁻¹, aber auch einige Linien bei 1280 - 1320 cm⁻¹. Die letzteren machen Messungen im Bereich des C₂₁-Moleküls unmöglich. Im weiten Bereich zwischen ca. 1400 - 2400 cm⁻¹ ist die Methanmatrix dagegen im Infrarot durchsichtig. Die Linie bei 2145 cm⁻¹ gehört zu CO, der Verunreinigung von Methan.

Die Abb. 41 zeigt das UV/vis-Spektrum einer CH₄-Matrix. Sie zeigt eine größere Streuung, als z. B. die Argonmatrix; sie ist vergleichbar der in einer C_n/O₂-Matrix (s. Abb. 17 und 18).

Methan ist also begrenzt für unsere Ziele geeignet, insbesondere für die Bereiche der Absorptionen von C₁₇ und C₁₉.

Man erwartet, dass Methan etwas weniger reaktiv ist, als Sauerstoff, es könnten Produkte der Form C_nH, HC_nH, C_nCH₃, HC_nCH₃ entstehen. Einige davon sind anderweitig bekannt [49-51].

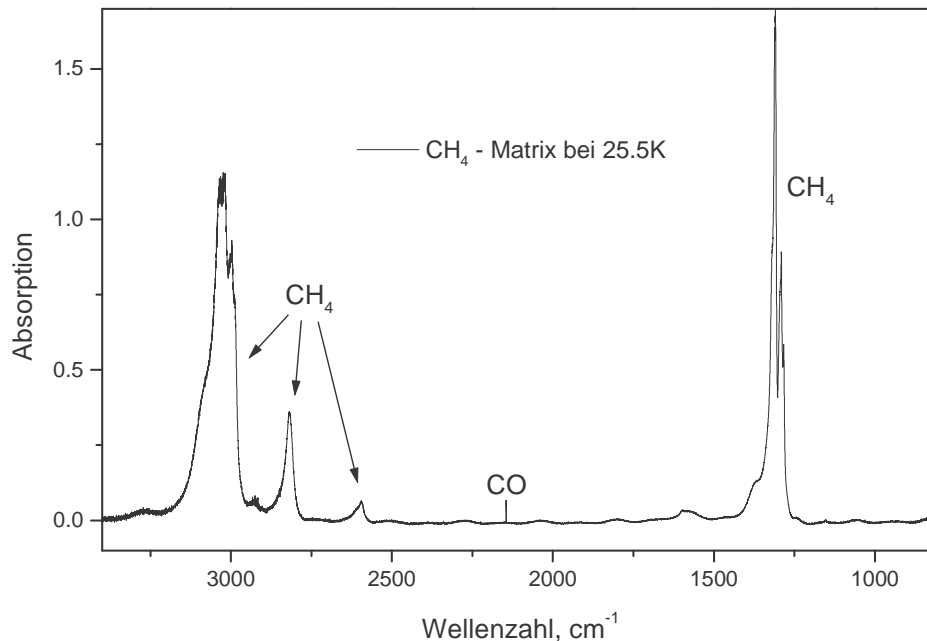


Abb. 40 Das IR-Spektrum der Methanmatrix

Die C_n/CH_4 -Matrix wird bei den Bedingungen einer C_n/O_2 -Matrix deponiert. Es wurde Methan der Firma „Westfalen AG“ verwendet, (99,998%). Das Methan wurde mit dem Sauerstofffilter gereinigt. Nach der Deponierung wurde die Matrix auf 35K aufgewärmt.

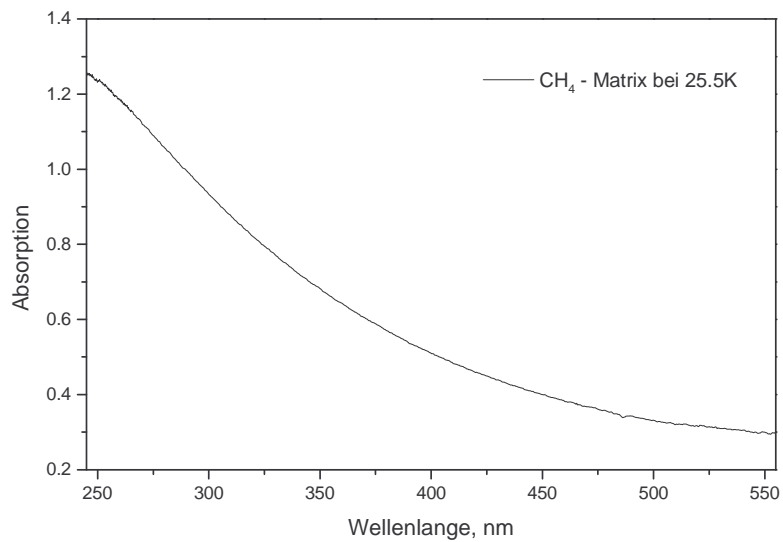


Abb. 41 Das UV/vis -Spektrum der Methanmatrix

Abb. 42 zeigt die IR-Spektren dieser Matrix bei den beiden Temperaturen. Die Positionen der IR-Linien der Kohlenstoffketten wie C_6 , C_9 , C_{13} , verschieben sich nicht weit bezüglich deren Positionen in C_n/Ar - oder C_n/O_2 -Matrizen. Die Zuordnung der IR-Linien in einer C_n/CH_4 - Matrix ist daher unproblematisch.

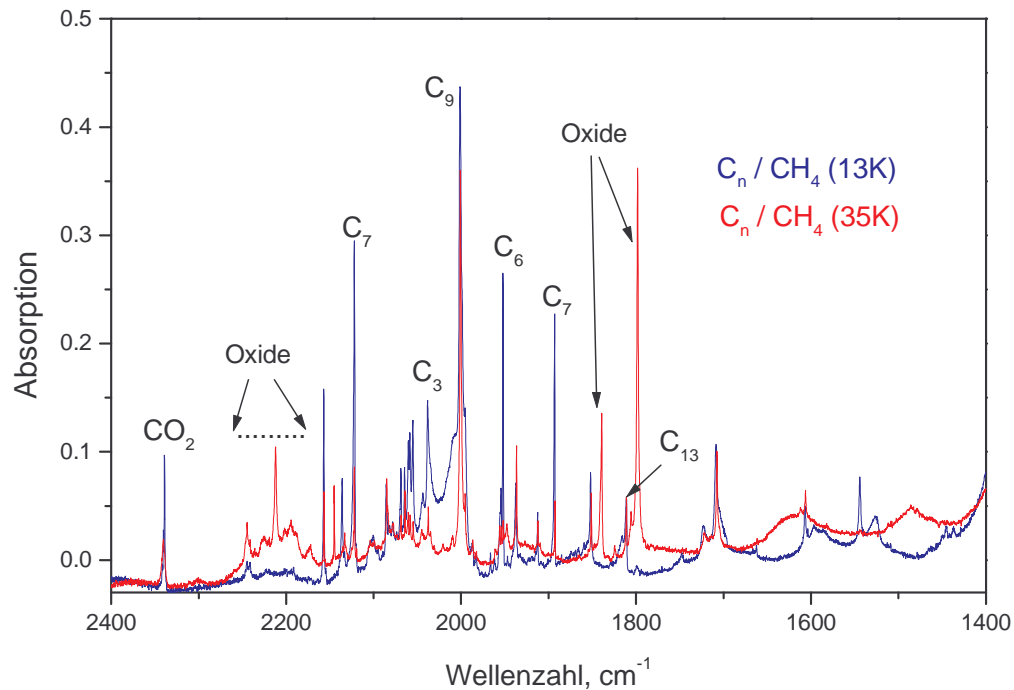


Abb. 42 Die IR-Spektren der C_n/CH_4 – Matrix bei unterschiedlichen Temperaturen.

Außer den reinen Kohlenstoffketten beobachtet man in der Methanmatrix bei 25 K einige bekannte Oxide der kurzen Kohlenstoffketten, wie CO_2 bis C_5O_2 . Weiterhin sind bei der 35K-Matrix auch die längeren Oxide zu sehen (darunter die markanten 1800/1840 - Linien). Offenbar bilden sich die Oxide spontan bei der Deponierung wegen des im Restgas enthaltenen Sauerstoffs (s. o. in diesem Kapitel). Die Erhöhung der Temperatur der Matrix auf 35K induziert offenbar die Oxidation.

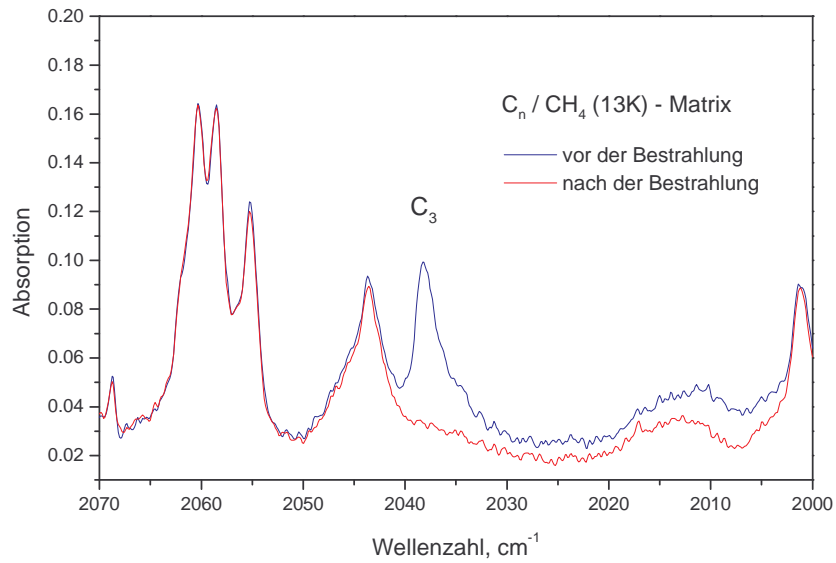


Abb. 43 Die IR – Spektren der C_n/CH_4 – Matrix im Bereich der Absorptionslinie von C_3 vor und nach der Bestrahlung im Wellenlängenbereich 405.5 – 409.5 nm

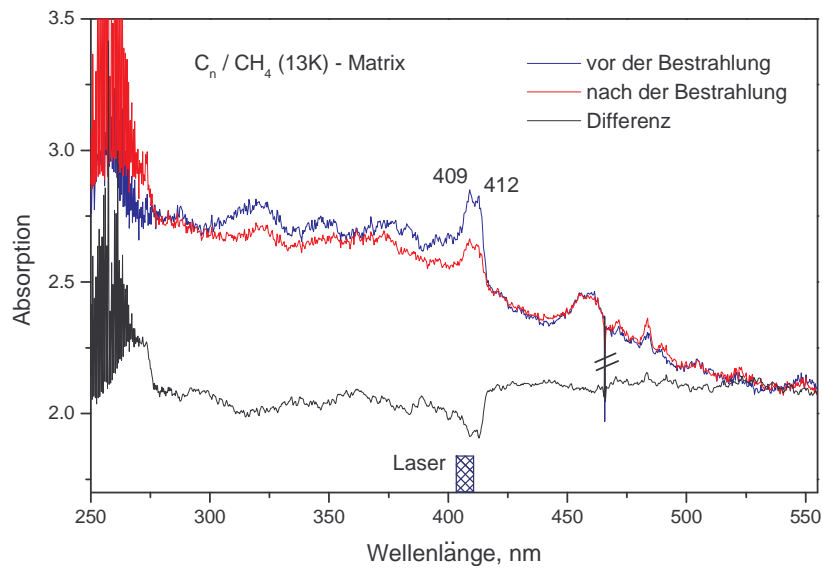


Abb. 44 Das UV/vis – Spektren der C_n/CH_4 – Matrix bei der Bestrahlung im Wellenlängenbereich 405.5 – 409.5 nm

Eine bei der Temperatur von 13K deponierte C_n/CH_4 -Matrix enthält C_3 , welches erfolgreich oxidiert wurde (bei der Bestrahlung mit Laserlicht im Wellenlängenbereich 405.5 – 409.5 nm, s. Abb. 43). Die Absorption von C_3 in UV/vis - Bereich wird ebenfalls ausgebleicht (bei ca. 406 nm, nicht aufgelöst von der UV/vis – Absorption von C_{13} , s. Abb. 44).

Die Zunahme von C_3O im IR – Spektrum (in der Abbildung nicht gezeigt) bestätigt, dass es sich wirklich um eine Oxidation handelt. Die Reaktivität der Matrix basiert also auf den Verunreinigung der Matrix mit Sauerstoff.

Abb. 45 zeigt die UV/vis-Spektren von C_n/CH_4 -Matrizen, deponiert bei den unterschiedlichen Temperaturen, zusammen mit dem UV/vis-Spektrum einer C_n/Ar -Matrix bei ca. 25K. Die UV/vis – Absorptions-Linienstruktur der C_n/CH_4 -Matrizen ist die gleiche wie im Falle der C_n/Ar - Matrix, außer in der Gegend der Absorption von C_{13} (s. Abb 45, ausgezeichneter Bereich). Das C_{13} - Molekül wurde in [23] ausführlich untersucht. Die UV/vis-Absorption von C_{13} liegt sehr nahe der UV-Absorption der 1800/1840-Oxide. Diese UV/vis-Linien werden in einer C_n/O_2 -Matrix nicht aufgelöst.

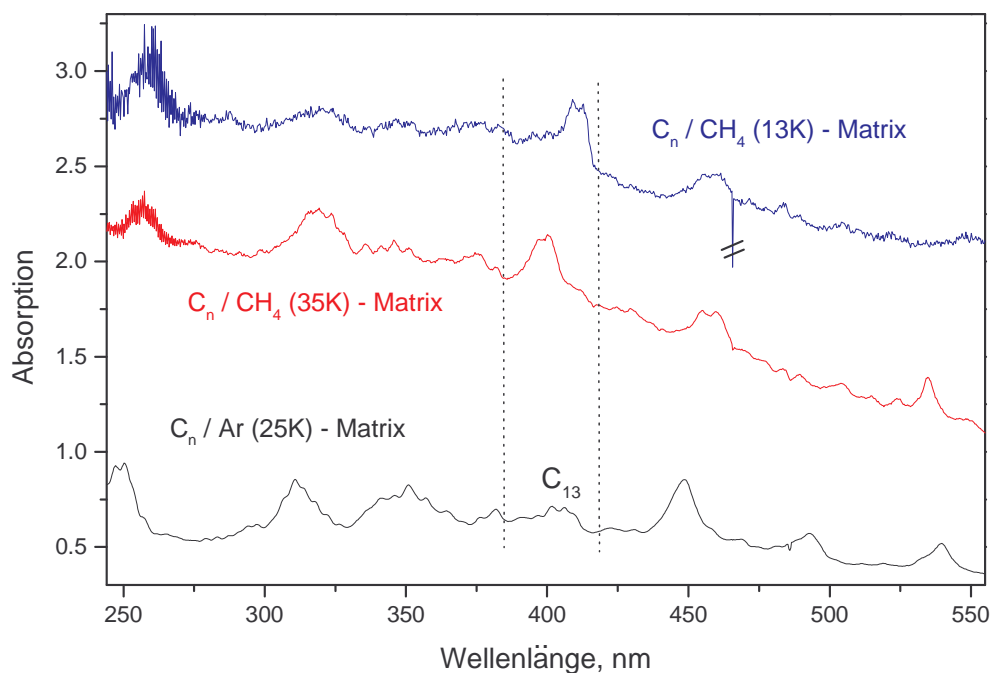


Abb. 45 Die UV/vis – Spektren den Matrizen C_n/CH_4 bei unterschiedlichen Temperaturen (s. Farb-Bezeichnungen) sowie das UV/vis – Spektrum einer C_n/Ar – Matrix bei 25 K.

In der C_n/CH_4 -Matrix dagegen verschiebt sich die UV-Absorption von C_{13} ins Rote auf ca. 412 nm (s. Abb. 45, die „kalte“ C_n/CH_4 -Matrix), die Absorption der 1800/1840-Oxide bleibt dagegen bei ca. 400 nm (s. Abb. 45, die „warme“ C_n/CH_4 -Matrix). Die Bestrahlung im Wellenlängenbereich 395 - 399 nm zeigt eine klare korrelierte Reduktion dieser Linie (bei ca. 400 nm) und der der 1800/1840-Oxide (s. Abb. 46, 47). Die dem C_{13} -Molekül zugeordnete Linie bei 1816 cm^{-1} sowie deren UV/vis - Absorption bei 412 nm bleiben davon unberührt. Das Fehlen kommerziell erhältlicher Farbstoffe für den Bereich

zwischen 405 - 425 nm erlaubte uns nicht, die C_{13} -Linie bei 412 nm in der Methan-Matrix auszubleichen.

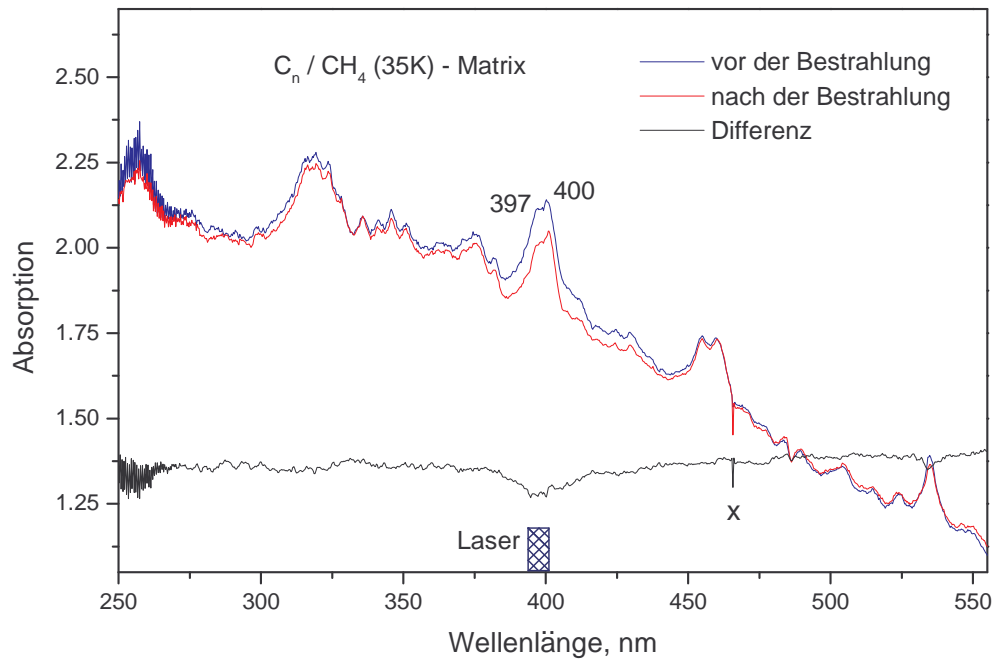


Abb. 46 Die UV/vis – Spektren der C_n/CH_4 – Matrix bei 35 K bei der Bestrahlung im Wellenlängenbereich 395 - 399 nm

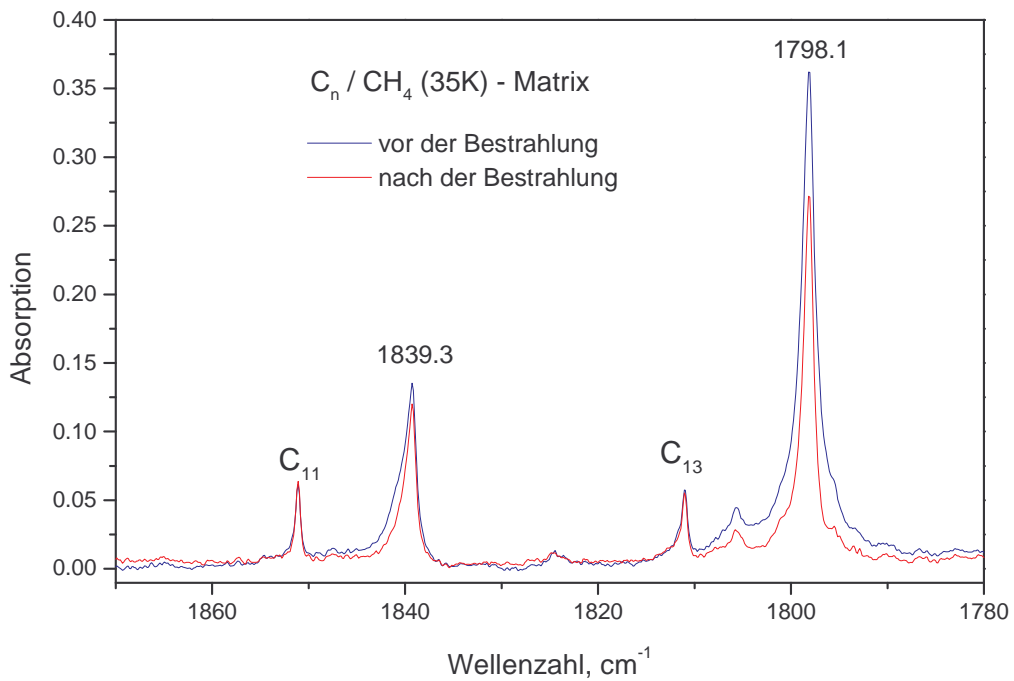


Abb. 47 Die IR – Spektren der C_n/CH_4 – Matrix bei 35 K bei der Bestrahlung im Wellenlängenbereich 395 - 399 nm

Mit einer C_n/CH_4 -Matrix wurde am Beispiel von C_{13} gezeigt, dass die zusätzlichen Linienstrukturen im UV/vis - Spektren die Absorptionen von Oxiden darstellen können.

Die Rechnungen (Kapitel 7) bestätigen, dass die Absorptionen von Oxiden und der entsprechenden nichtoxidierten Kohlenstoffmoleküle im UV/vis-Bereich benachbart sind (s. Kap 7.2).

Eine C_n/CH_4 -Matrix bietet keine Vorteile in der Unterscheidung von UV/vis-Absorptionen der reinen Ketten und deren Produkte im Bereich der Absorptionen von C_{17} , C_{19} , C_{21} sowie C_{23} ; die Linien von Oxiden und Kohlenstoffketten bleiben nicht aufgelöst. Die Bestrahlungen von C_n/CH_4 -Matrizen weisen eine ungenügende Selektivität der Reaktionen von C_n mit O_2 und CH_4 auf. Deshalb wurden C_n/CH_4 -Matrizen nicht weiter erforscht.

6.2 Die IR-Absorptionslinien der Oxide langer Kohlenstoffketten.

6.2.1 Experimente mit sauerstoffhaltigen Matrizen C_n/O_2 , $C_n/O_2/Ar$

Abb. 48 zeigt das IR-Spektrum einer C_n/O_2 -Matrix. Zum Vergleich ist auch das Spektrum einer C_n/Ar -Matrix abgebildet. Beide Matrizen sind unter den gleichen Bedingungen aufgedampft: die Stromstärke der Kohlenstoffquelle 80 A, die Temperatur 25.5 K, die Dauer der Aufdampfung ca. 50 min. Die Vakuumverhältnisse waren gleich: Druck in der Kammer bei der Aufdampfung $9 \cdot 10^{-4}$ mbar (bei dem Restdruck in der Kammer $1 \cdot 10^{-7}$ mbar). Das Argon wurde von Restsauerstoff mit Hilfe des O_2 - Filters gereinigt. Man sieht, dass die Spektren sich sehr gut ähneln; und, abgesehen von einer kleiner Verschiebung, sind viele IR-Linien, die in der Argonmatrix den Kohlenstoffketten zugeordnet waren, auch in der Sauerstoffmatrix zu sehen. Die Zuordnung der Linien in der Sauerstoffmatrix beruht auf den charakteristischen Formen der Linien (Breite, eventuell Schulter) sowie auf dem gleichen Verhalten beim Aufwärmen der Matrix. Ein weiteres Werkzeug ist die Korrelation der Linien, die zu einer Spezies gehören. Ein Beispiel dafür sind die IR-Linien von C_9 . In Argonmatrizen sind deren Positionen wie folgt: 1998 cm^{-1} ; 2078 cm^{-1} ; 1601 cm^{-1} . In der Sauerstoffmatrix sind die Positionen 2004 cm^{-1} ; 2084 cm^{-1} ; 1606 cm^{-1} . Bei Laserbestrahlung mit der Wellenlänge 308 nm nehmen die Linien gleichermaßen ab.

Die Absorptionslinie bei 1037 cm^{-1} ist die der asymmetrischen Schwingung von Ozon O_3 [48]. Diese Linie wächst bei der Zugabe von Ozon zum Sauerstoff der Matrix an und zeigt eine charakteristische Isotopenstruktur. Das Auftreten von Ozon zeigt, dass in der O_2 - Matrix Reaktionen ablaufen, die zur Bildung von atomarem Sauerstoff führen.

Einige zusätzliche Linien, die in der Sauerstoffmatrix entstehen, gehören den spontan entstehenden Oxiden, manche davon, wie die von CO_2 und C_3O , sind schon identifiziert, andere, wie z. B. die markanten „1800/1840“-Linien wurden noch keinem bestimmten Träger zugeordnet. Durch die Experimente mit den Methanmatrizen (s. Kap 6.1) wurde gezeigt, dass die UV/vis – Absorption von Träger dieser Linien nahe der UV/vis – Absorption von C_{13} liegt. Den Bereich um C_{13} ist in Abb. 48, im Kasten, zu sehen. Die Intensität der „1800/1840“ – Linien ist größer als die der C_{13} – Linie bei ca. 1816 cm^{-1} .

Abb. 49 zeigt das IR-Spektrum einer $C_n/15\%O_2/Ar$ -Matrix im Vergleich zu dem Spektrum einer C_n/Ar -Matrix. Die Verschiebungen der Linien der Kohlenstoffketten in der $C_n/15\%O_2/Ar$ -Matrix bezüglich der IR-Positionen in der Argon-Matrix sind geringer, als in der C_n/O_2 - Matrix, die Oxide haben kleinere Intensität (z. B. die 1800/1840 - Linien s. Abb 49, im Kasten).

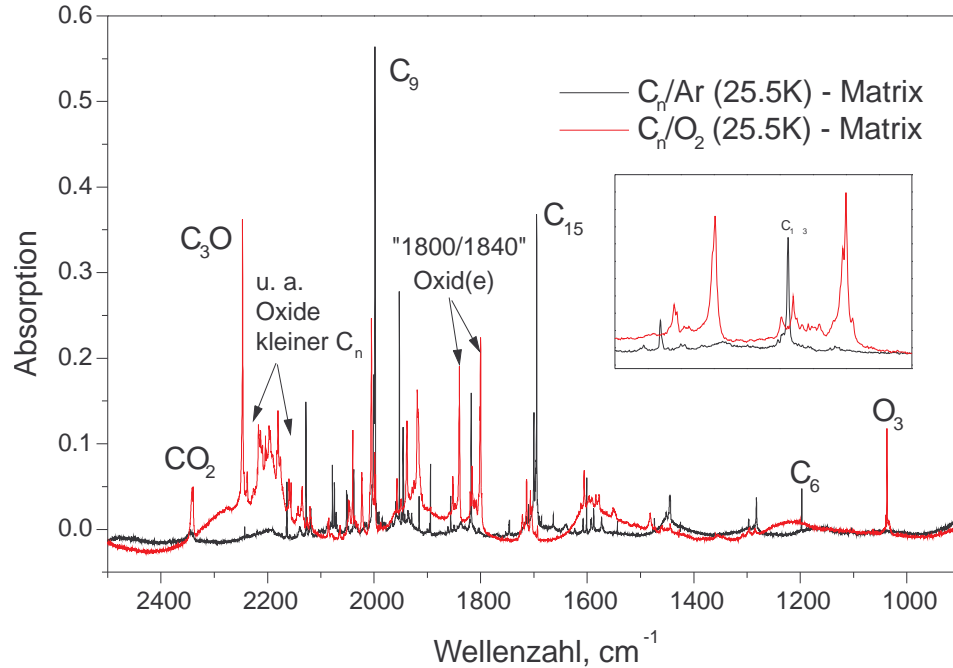


Abb. 48 Die IR-Spektren einer C_n/O_2 - und einer C_n/Ar -Matrix. Im Kasten: der Bereich um die IR-Absorption des C_{13} - Moleküls

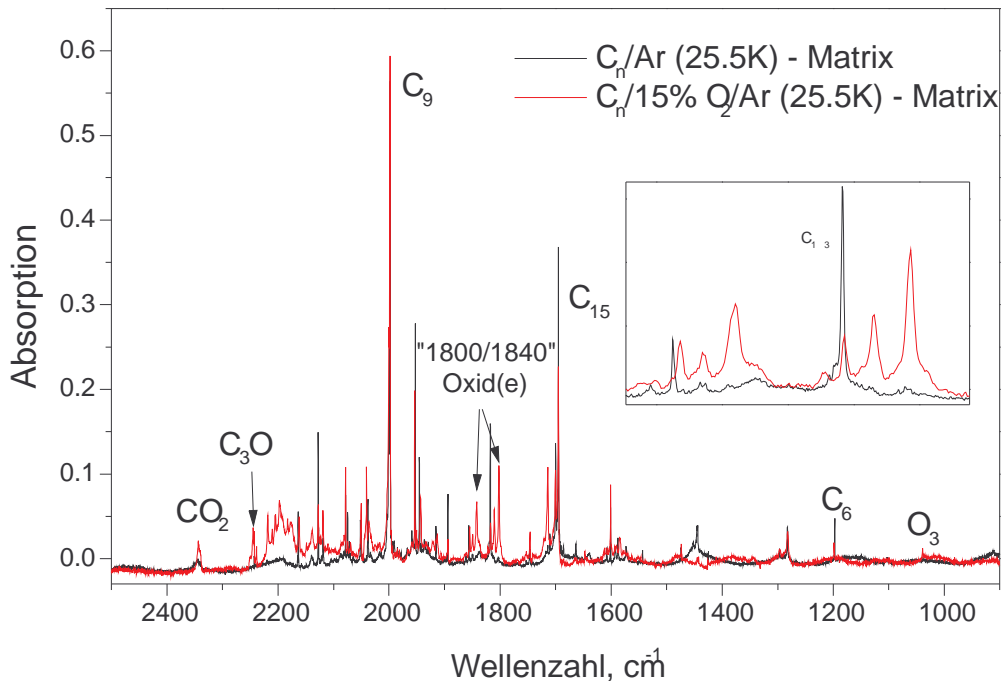


Abb. 49 Die IR-Spektren einer $C_n/15\%O_2/Ar$ - und einer C_n/Ar -Matrix. Im Kasten: der Bereich um die IR-Absorption des C_{13} - Moleküls

C_n/O_2 -Matrizen haben also den Vorteil, dass die Oxide zahlreich vorhanden sind. Deren Intensitäten sind vergleichsweise groß. In $C_n/15\%O_2/Ar$ -Matrizen bilden sich weniger Oxide, dafür sind die Matrixverschiebungen der Linien von C_n bezüglich deren Positionen in einer C_n/Ar -Matrix kleiner und können leichter von denen der Oxide unterschieden werden.

Die Messung der isotopischen Verschiebung der IR-Linien ist ein geeignetes Mittel der Zuordnung von Oxiden der langen Kohlenstoffketten. Es stehen zur Verfügung die Sauerstoffmatrizen als reaktive Medien. Im Weiteren wird untersucht, welche Matrizen (C_n/O_2 oder $C_n/15\%O_2/Ar$) für diese Methode besser geeignet sind.

Vom besonderen Interesse sind für uns die IR-Positionen von langen Oxiden der ungeraden Kohlenstoffketten $C_{2n+1}O$, $C_{2n+1}O_2$, $n \geq 4$. Für die kleineren Oxide sind die Verschiebungen zu groß, dass sie in der Matrix mit gleichzeitig vielen $C_{2n+1}^{16}O$, $C_{2n+1}^{18}O$, $C_{2n+1}^{16}O_2$, $C_{2n+1}^{18}O_2$ sicher einander (d. h. zu den Spezies mit gleichen n) zugeordnet werden können (außer CO_2 und C_3O , s. u.). Andererseits sind viele der relativ kurzen Oxide wie z. B. C_5O_2 schon identifiziert [45].

6.2.1.1 Die IR-Spektren von $C_n/^{16}O_2$ und $C_n/^{18}O_2$ - Matrizen

Die Oxide können im Prinzip durch spektroskopische Messungen im IR-Bereich von den reinen Kohlenstoffketten unterschieden werden, und zwar durch die Methode der isotopischen Substitution. Da die Oxide durch die Reaktionen der Kettenmoleküle mit dem die umgebenden Matrixsauerstoff entstehen, z. B. durch



hat das Ersetzen von $^{16}O_2$ durch das schwere Isotop $^{18}O_2$ zur Folge, dass statt Monoxiden $C_n^{16}O$ und Dioxiden $C_n^{16}O_2$ jetzt die Moleküle $C_n^{18}O$ und $C_n^{18}O_2$ entstehen. Die letzteren haben natürlich eine andere Schwingungsfrequenz, so dass der Unterschied zwischen den Oxiden also spektroskopisch beobachtbar sein wird. Es wurden die IR-Spektren zweier Matrizen aufgenommen, die eine $^{16}O_2$ -haltig, die andere $^{18}O_2$ -haltig. Die beiden Matrizen wurden bei der Temperatur 25.5K deponiert

Man erwartet, dass die isotopische Verschiebung der IR-Linien bei der Substitution $^{16}O/^{18}O$ mit zunehmender Anzahl der Kohlenstoffatomen in der Kette immer geringer wird, da der Beitrag von Sauerstoff zur reduzierten Masse immer kleiner wird. Tatsächlich zeigen die IR-Messungen dieses Verhalten für die bekannten Oxide: die $^{16}O/^{18}O$ - Verschiebung liegt bei 35 cm^{-1} für CO_2 ($C^{16}O_2$: 2344 cm^{-1} ; $C^{18}O_2$: 2309 cm^{-1}), verkleinert sich bis auf ca. 13 cm^{-1} für C_3O ($C_3^{16}O$: 2245 cm^{-1} , $C_3^{18}O$: 2232 cm^{-1}). Die einigen zusätzlich in Sauerstoffmatrizen auftretenden Linien, mit viel kleineren Wellenzahlen, als 1998 cm^{-1} (C_9), z. B. die 1714.5 cm^{-1} - Linie, werden bei der $^{16}O/^{18}O$ -Substitution nicht verschoben. Die kleine Verschiebung dieser Linien, die wahrscheinlich zu Oxiden gehören, kann nicht aufgelöst werden.

Der Nachweis einer kleinen isotopischen Verschiebung stellt erfahrungsgemäß strenge Anforderungen an das Signal/Rausch - Verhältnis, so dass die Anzahl der Interferometer-Scans erhöht werden muss von den sonst üblichen 1000 auf 2500. In den Experimenten mit $C_n/^{16}O_2$ und $C_n/^{18}O_2$ -Matrizen wurde die Auflösung des IR-Spektrometers auf 0.1 cm^{-1}

¹ eingestellt. Die Dauer eines Scans verlängert sich entsprechend von ca. 3 sec. auf ca. 7 sec. Die Dauer einer IR-Messung vergrößert sich dadurch auf ca. 6 Stunden.

Es wurde experimentell festgestellt, dass die Temperaturverschiebung der IR-Linien unterschiedlich in den beiden Matrizen ($C_n/^{16}O_2$ und $C_n/^{18}O_2$) ist. Diese Verschiebung kommt zusätzlich zur isotopischen Verschiebung der Oxide dazu. Zu Vermeidung dieser Temperaturverschiebung müssen die Spektren in der $C_n/^{16}O_2$ -Matrix und in der $C_n/^{18}O_2$ -Matrix bei etwas unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen werden. Diese Temperaturen sollen experimentell bestimmt werden.

Die Abb. 50 demonstriert die Temperaturverschiebung der IR-Linie des C_{11} -Moleküls (bei 1938.4 cm^{-1} [34]), die Abb. 51 zeigt der Verschiebung des C_{13} -Moleküls (bei 1815.99 cm^{-1} [23]). Diese Spezies wurden ausgewählt, da sie eine einfache Struktur im IR-Spektrum haben und keine „intrinsische“ Verschiebung (da keine Oxide sind) haben.

Die Positionen der Linien wurden in mehreren Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen in den beiden Matrizen aufgenommen, mit Auflösungen 0.3 cm^{-1} und 0.1 cm^{-1} des FTIR. Es lässt sich für die jeweilige Matrix eine solche Temperatur finden, bei der die Linie C_{11} dieselbe Position in der $C_n/^{16}O_2$ und in der $C_n/^{18}O_2$ -Matrix besitzt (Abb. 50). Diese Temperatur beträgt ca. 25.5 K in der $C_n/^{16}O_2$ -Matrix und ca. 29.5 in der $C_n/^{18}O_2$ -Matrix.

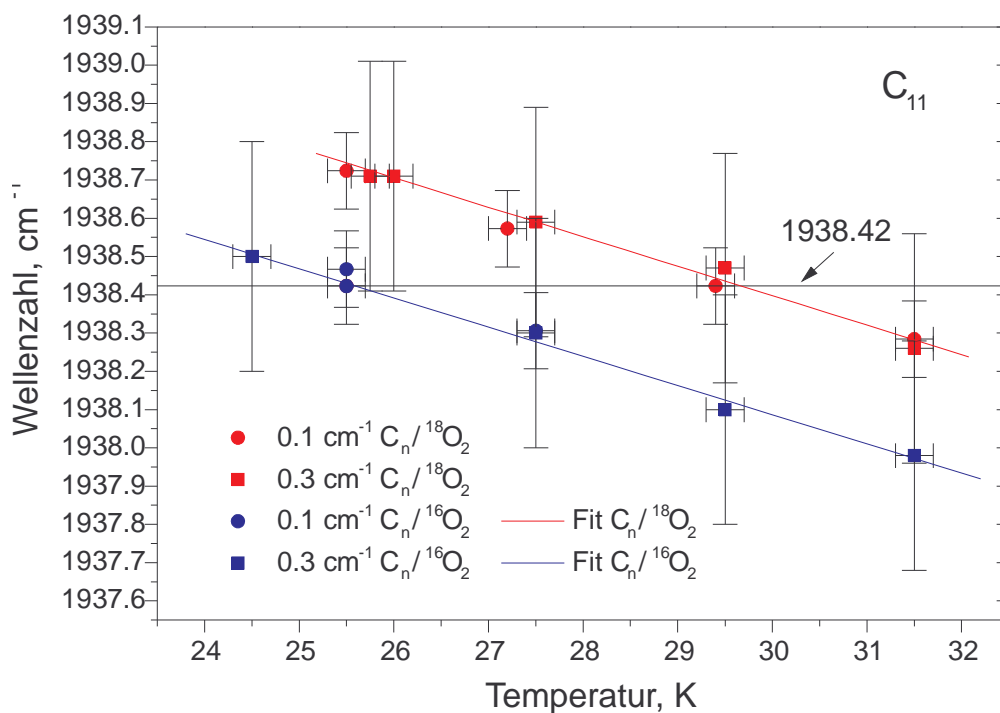


Abb 50. Die Temperaturverschiebungen der IR - Linie von C_{11} in den Matrizen $C_n/^{16}O_2$ und $C_n/^{18}O_2$.

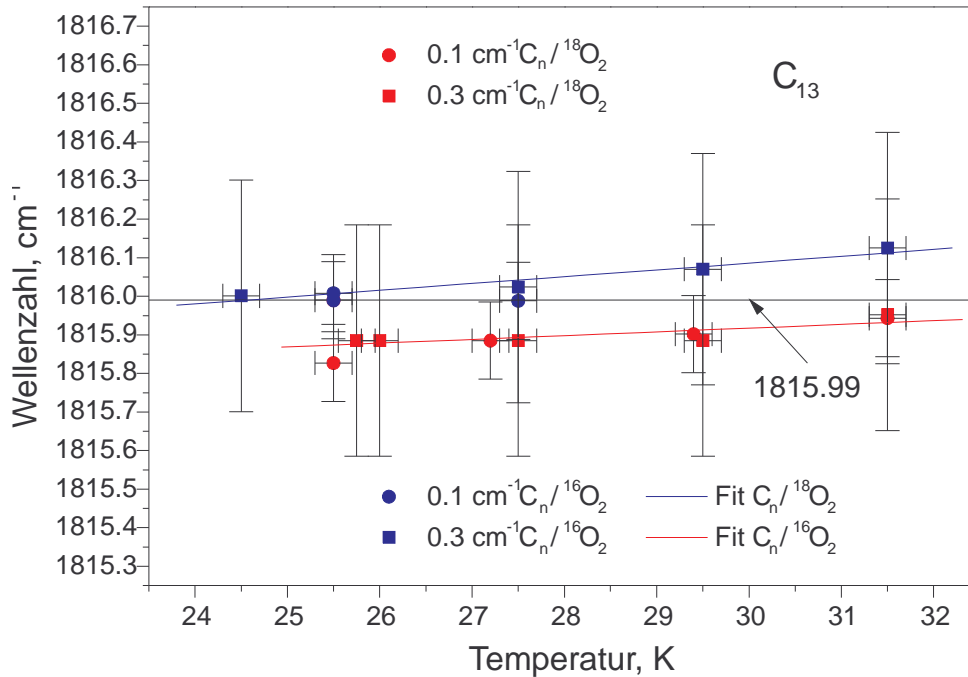


Abb 51. Die Temperaturverschiebungen der IR - Linie von C₁₃ in den Matrizen C_n/16O₂ und C_n/18O₂.

Diese Temperaturen sind aber anders für die C₁₃-Linie (s. Abb. 51). Man sieht, dass sich für die C_n/18O₂-Matrix keine Temperatur im gemessenen Bereich finden lässt, bei der die Position der C₁₃-Linie gleich ist der Position dieser Linie in einer C_n/16O₂-Matrix bei ca. 25.5 K. Nach linearer Extrapolation liegt diese Temperatur in einer C_n/18O₂-Matrix bei ca. 35K. Die Temperaturverschiebung in den beiden Matrizen ist also auch abhängig von der Länge des Moleküls: es lassen sich keine Temperaturen finden, bei denen alle bekannten Kettenmoleküle in den beiden Matrizen nicht gegeneinander verschoben wären. Demzufolge kann bei einem unbekanntem Oxid diese Temperaturverschiebung nicht von einer „intrinsischen“ ¹⁶O/¹⁸O - Verschiebung unterschieden werden.

Diese „isotopische“ Temperaturverschiebung der IR-Absorptionen der Kohlenstoff-Ketten-moleküle wurde, soweit bekannt, hier zum ersten Mal beobachtet und analysiert.

6.2.1.2 Die IR-Spektren von C_n/15% ¹⁶O₂/Ar- und C_n/15% ¹⁸O₂/Ar-Matrizen.

Die isotopische Substitution ¹⁶O/¹⁸O

Um die Probleme der isotopischen Temperaturverschiebung zu umgehen, werden die ¹⁶O/¹⁸O- Verschiebungen in C_n/15% ¹⁶O₂/Ar- und C_n/15% ¹⁸O₂/Ar-Matrizen gemessen: die Eigenschaften dieser Matrizen werden nun von Argon bestimmt, so dass die isotopische Temperaturverschiebung vernachlässigbar sein sollte. Die Abb. 52 zeigt die IR-Spektren der höheren Auflösung (d. h. 0.1 cm⁻¹) einer C_n/15% ¹⁶O₂/Ar-Matrix und einer C_n/15% ¹⁸O₂/Ar-Matrix bei 25.5 K. Diese Matrizen wurden bei 25.5 K deponiert und danach bis auf 34 K aufgewärmt wurden, um Oxide entstehen zu lassen.

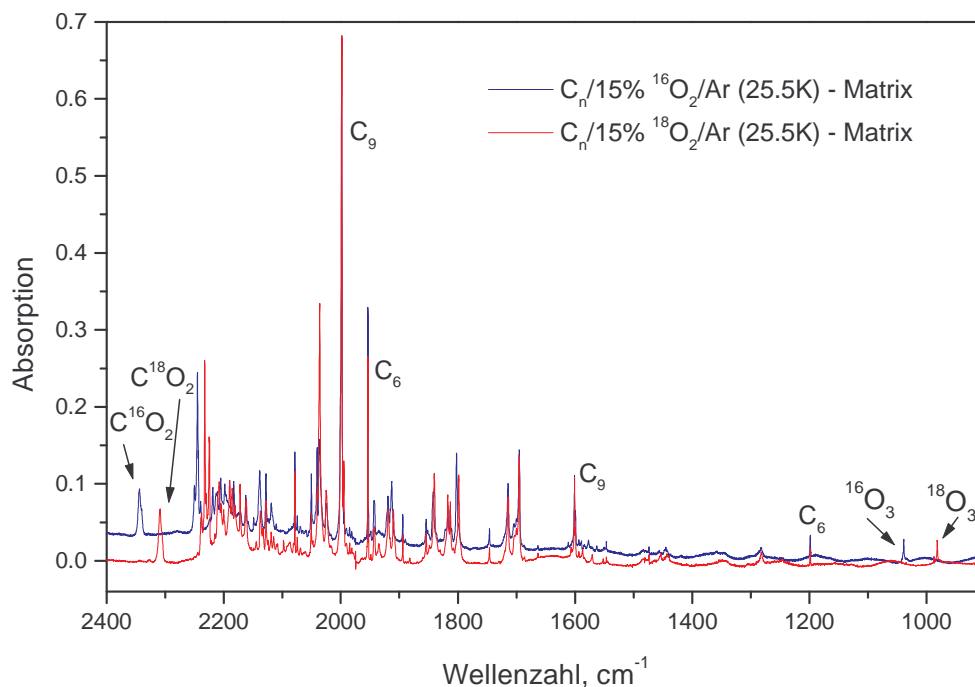


Abb. 52 Die IR-Spektren der Matrizen $C_n/15\% \text{}^{16}\text{O}_2/\text{Ar}$ und $C_n/15\% \text{}^{18}\text{O}_2/\text{Ar}$.

Das Auftreten der Isotopen von CO_2 und O_3 bestätigt die Reaktivität der Matrizen (Abb. 52). Die Abb. 53 – 58 zeigen die IR-Spektren beider Matrizen in Bereichen der IR-Absorptionen von C_9 , C_{11} , C_{13} , C_{15} und in den Bereichen, wo nach den Experimenten in Kap. 5 die IR-Absorptionen von C_{17} , C_{19} und C_{21} vermutet werden. Viele Linien bleiben unverschoben, das sind, einerseits, die reinen Kohlenstoffketten, und, andererseits, im Bereich der kleinen Wellenzahlen können es auch Oxide der sehr langen Kohlenstoffketten sein, deren isotopische Verschiebung auch bei der Messung mit der Auflösung von 0.1 cm^{-1} nicht nachgewiesen werden kann. Die Tabelle 6 zeigt diese nicht verschobenen Linien mit deren Trägern, falls bekannt.

Tabelle 6 Die nichtverschobene Spezies in den Matrizen $C_n/15\% \text{}^{16}\text{O}_2/\text{Ar}$ und $C_n/15\% \text{}^{18}\text{O}_2/\text{Ar}$.

Linienposition im IR, cm^{-1}	Molekül
2050.3	?
2040.4	?
2025.0	?
1998.4	C_9
1953.7	C_6
1943	C_{11}
1948.7	?
1894.0	C_7
1854.3	C_{11}

Fortsetzung - Tabelle 6	
Linienposition im IR, cm^{-1}	Molekül
1817.3	C_{13}
1813.1	?
1714.5	?
1700	?
1695.4	C_{15}
1601.0	C_9
1599.3	?
1593.5	?
1546.7	?
1473.8	?
1281.9	?

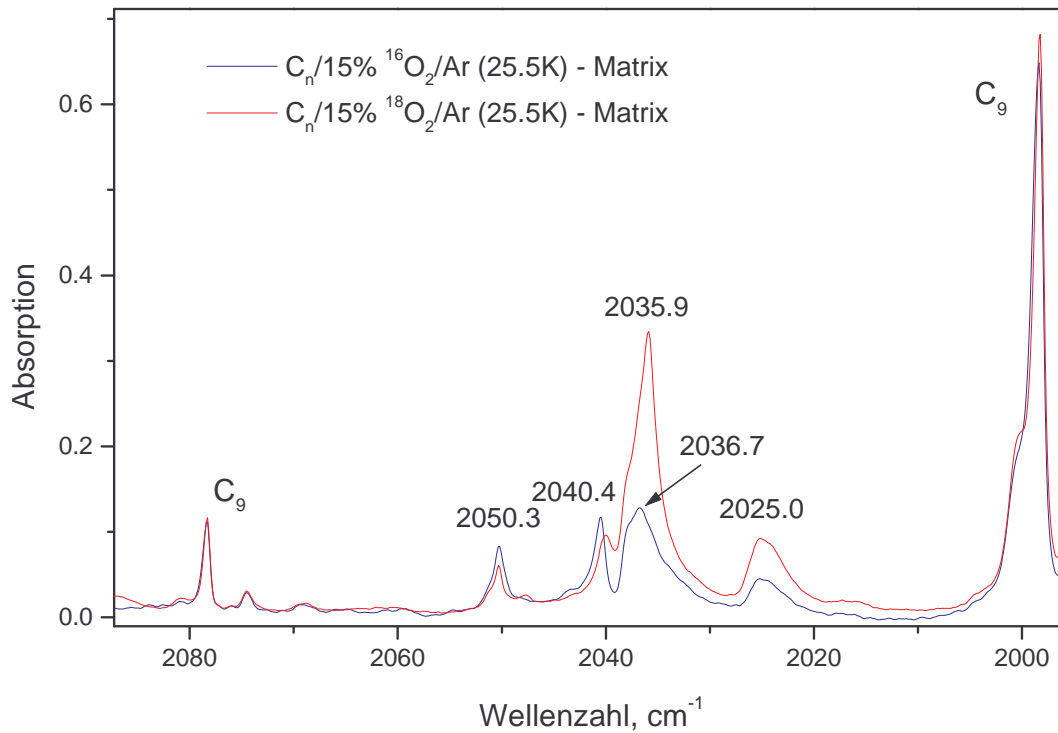


Abb. 53 Die IR-Spektren der Matrizen $\text{C}_n/15\% \text{}^{16}\text{O}_2/\text{Ar}$ und $\text{C}_n/15\% \text{}^{18}\text{O}_2/\text{Ar}$ im Bereich ca. 2000 – 2080 cm^{-1}

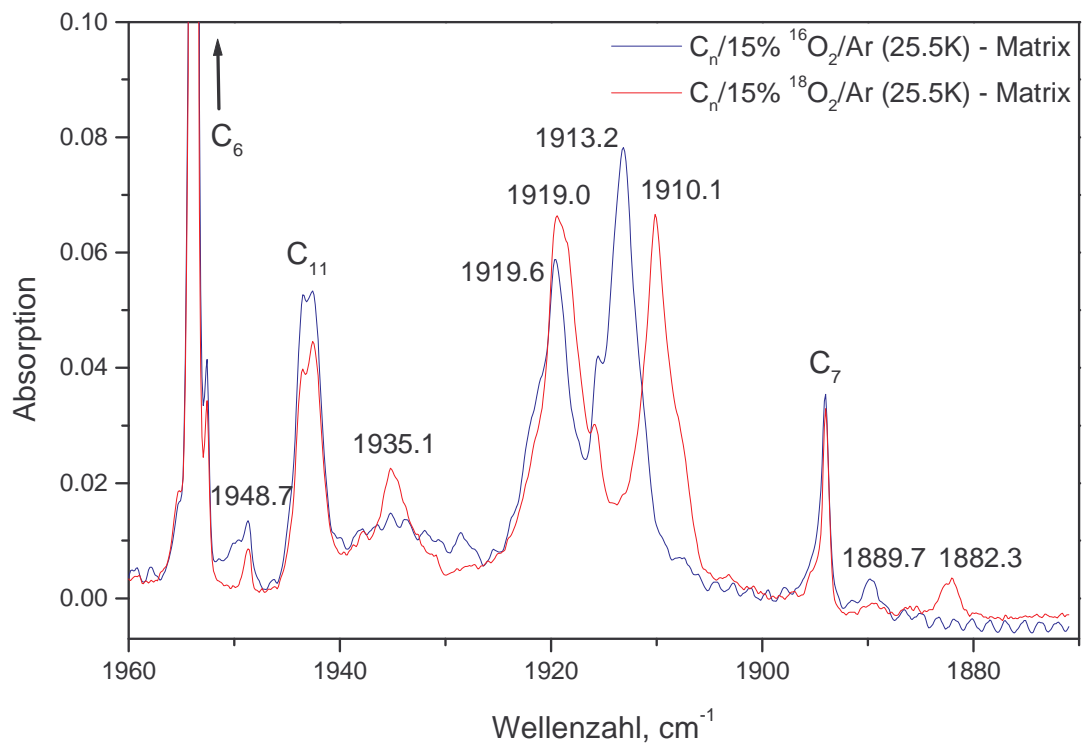


Abb. 54 Die IR-Spektren der Matrizen $C_n/15\% \text{}^{16}\text{O}_2/\text{Ar}$ und $C_n/15\% \text{}^{18}\text{O}_2/\text{Ar}$ im Bereich ca. 1880 – 1960 cm^{-1}

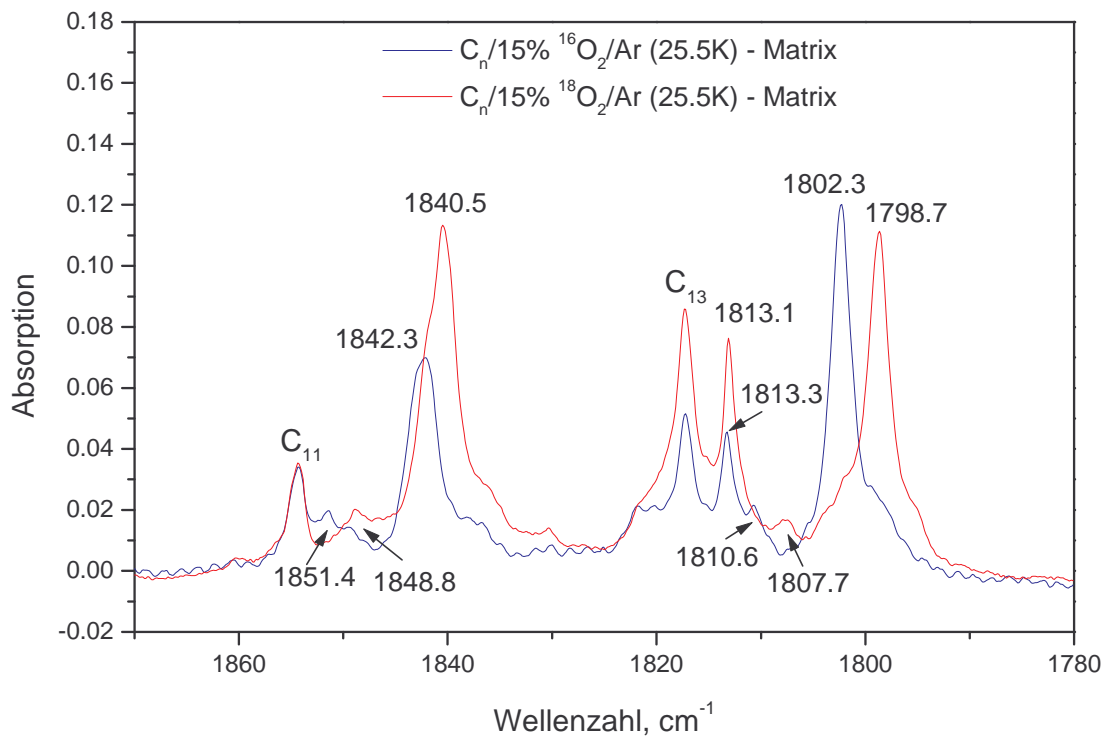


Abb. 55 Die IR-Spektren der Matrizen $C_n/15\% \text{}^{16}\text{O}_2/\text{Ar}$ und $C_n/15\% \text{}^{18}\text{O}_2/\text{Ar}$ im Bereich ca. 1780 – 1670 cm^{-1}

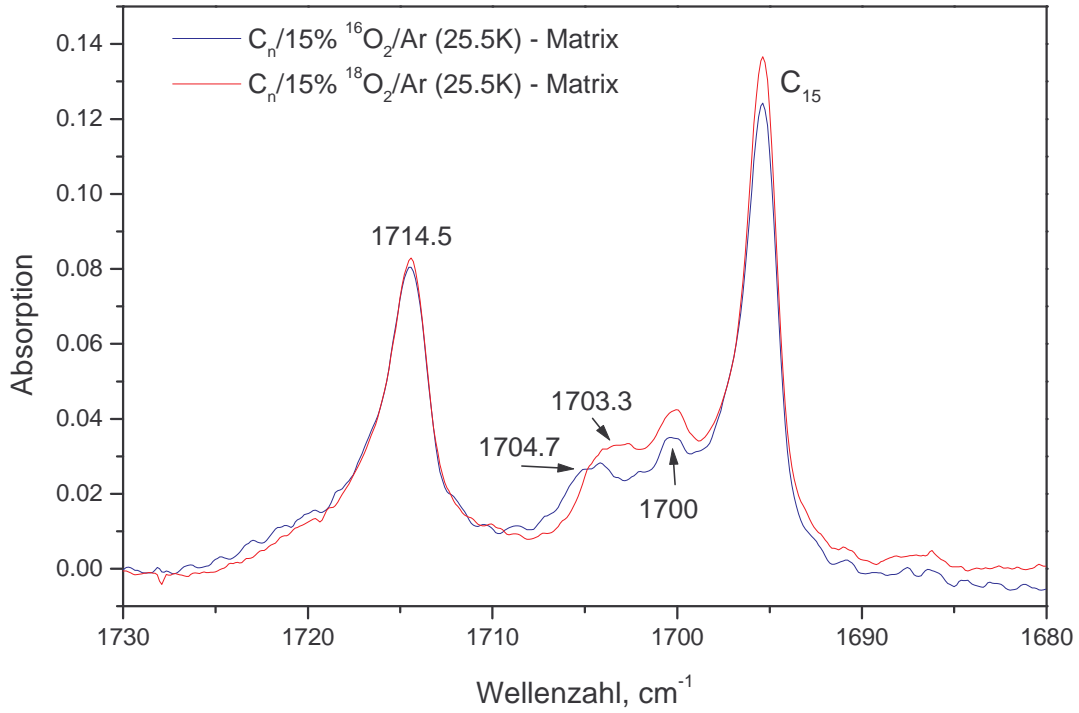


Abb. 56 Die IR-Spektren der Matrizen $\text{C}_n/15\% \text{}^{16}\text{O}_2/\text{Ar}$ und $\text{C}_n/15\% \text{}^{18}\text{O}_2/\text{Ar}$ im Bereich ca. 1680 – 1730 cm^{-1}

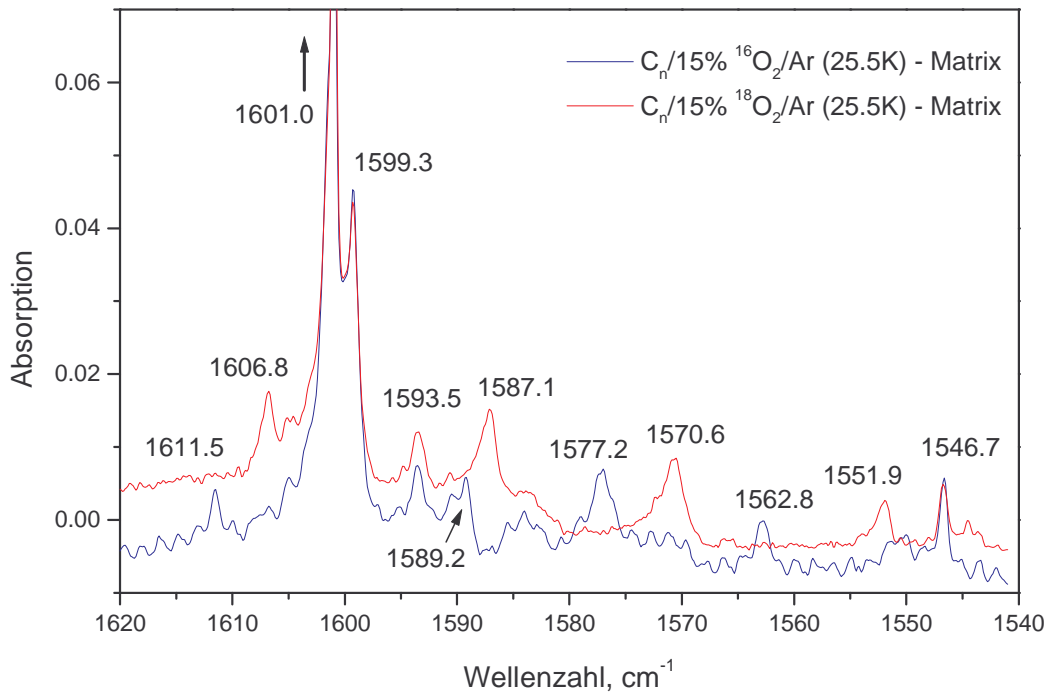


Abb. 57 Die IR-Spektren der Matrizen $\text{C}_n/15\% \text{}^{16}\text{O}_2/\text{Ar}$ und $\text{C}_n/15\% \text{}^{18}\text{O}_2/\text{Ar}$ im Bereich ca. 1540 – 1620 cm^{-1}

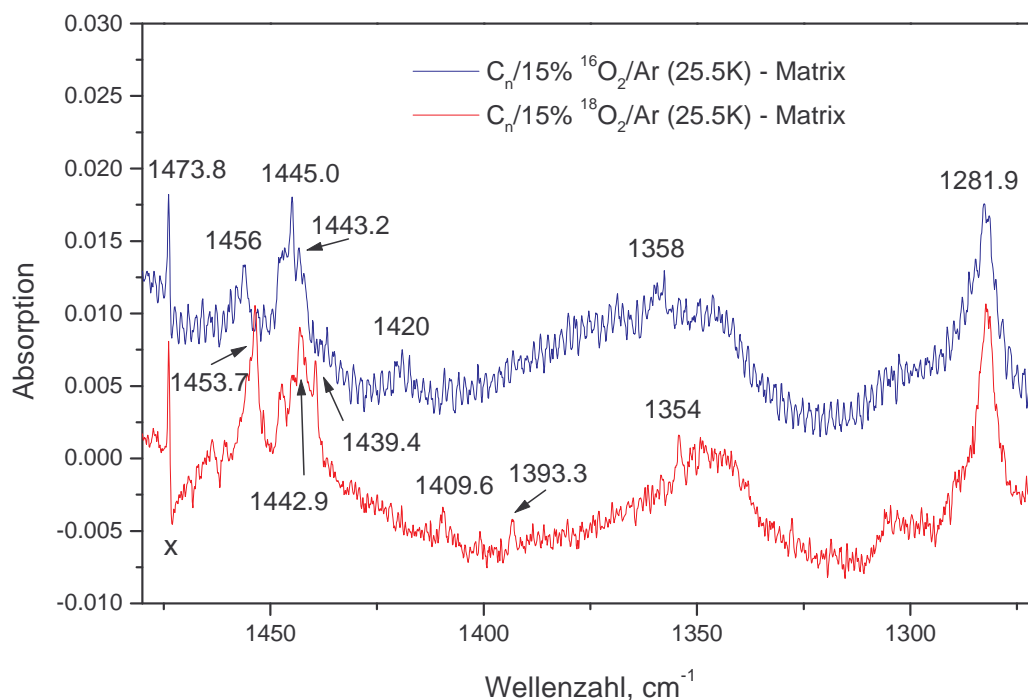


Abb. 58 Die IR-Spektren der Matrizen $C_n/15\% \text{}^{16}\text{O}_2/\text{Ar}$ und $C_n/15\% \text{}^{18}\text{O}_2/\text{Ar}$ im Bereich ca. 1280 – 1470 cm^{-1}

Die Tabelle 7 zeigt die Positionen aller unidentifizierten Linien in beiden Matrizen, die eine isotopische Verschiebung aufweisen, sowie die Größe dieser Verschiebung der Positionen der Linien in einer $C_n/15\% \text{}^{18}\text{O}_2/\text{Ar}$ -Matrix gegenüber ihren Positionen in einer $C_n/15\% \text{}^{16}\text{O}_2/\text{Ar}$ -Matrix. Es wird angenommen, dass diese Verschiebung nur „intrinsisch“ ist, also von den Isotopen des Sauerstoffatoms (oder von den Atomen bei Dioxiden) herrührt, die in das Molekül eingebaut ist (sind). Mit „w“ („weak“) sind die Linien vermerkt, deren Intensität viel niedriger ist, als die der benachbarten Linien, mit „vw“ („very weak“) sind die Linien vermerkt, deren Intensität so niedrig ist, dass sie sich nur minimal vom verrauschten Untergrund hervorheben. Mit „?“ sind die Linien vermerkt, deren Zuordnung zueinander wegen der kleiner Intensität (Bereich 1300-1400 cm^{-1}) nicht klar ist. Die Notation der Spezies $C_n\text{O}_{(2)}$ lässt Monoxide und Dioxide zu. „Shift“ (engl.: „Verschiebung“) bedeutet hier und im Weiteren die isotopische Verschiebung.

Tabelle 7. Die verschobene Spezies in den Matrizen $C_n/15\% \text{}^{16}\text{O}_2/\text{Ar}$ und $C_n/15\% \text{}^{18}\text{O}_2/\text{Ar}$

$C_n \text{}^{16}\text{O}_{(2)}, \text{cm}^{-1}$	$C_n \text{}^{18}\text{O}_{(2)}, \text{cm}^{-1}$	Shift ... $\text{}^{16}\text{O}_{(2)}/\dots \text{}^{18}\text{O}_{(2)}, \text{cm}^{-1}$
2036.7	2035.9	0.8
1919.6	1919.0	0.6
1913.2	1910.1	3.1
1889.7 w	1882.3 w	7.4

Fortsetzung - Tabelle 7		
$C_n^{16}O_{(2)}, \text{cm}^{-1}$	$C_n^{18}O_{(2)}, \text{cm}^{-1}$	Shift ... $^{16}O_{(2)}/\dots^{18}O_{(2)}, \text{cm}^{-1}$
1851.4 w	1848.8 w	2.6
1842.3	1840.5	1.8
1810.6 vw	1807.7 vw	2.9
1802.3	1798.7	3.6
1704.7 vw	1703.3 vw	1.4
1611.5 w	1606.8 w	4.7
1589.2 w	1587.1 w	2.1
1577.2 w	1570.6 w	6.6
1562.8 w	1551.9 w	10.9
1456.0 vw	1453.7 vw	2.3
1445.0 w	1442.9 w	2.1
1443.2 vw	1442.9 vw	0.3
1420 vw	1409.6 vw ?	10.4
1358 vw	1354 vw?	4

Es muss noch geklärt werden, welche Oxide sich bilden, da die Kohlenstoff-Ketten mit einem oder zwei Sauerstoffatomen reagieren können.

6.2.1.3 Das IR-Spektrum der $C_n/(7.5\%^{16}O_2 + 7.5\%^{18}O_2)/Ar$ - Matrix

Mit Hilfe der Mischmatrix $C_n/(7.5\%^{16}O_2 + 7.5\%^{18}O_2)/Ar$ kann zwischen den Mono- und Dioxiden der ungeraden Kettenmoleküle unterschieden werden. Die Rechnungen zeigen (Kap. 7.4), dass die stärkste IR-Mode der Dioxide bei der vollständigen Substitution $^{16}O_2/^{18}O_2$ (d. h. wenn an den beiden Enden des OC_nO - Moleküls ^{16}O durch ^{18}O ersetzt werden) stärker ins Rote verschoben wird als im Fall, wenn nur ein Ende substituiert wird. Anschaulich ist es klar, wenn man die Bewegung der Atome im vibratorisch angeregten Zustand beobachtet. Die an den Enden stehenden Sauerstoffatome bewegen sich gemeinsam immer in eine Richtung in der absolut antisymmetrischen Schwingungsmode, die die größte Intensität hat. Die Atome tragen also additiv zu der Änderung des Dipolmomentes bei. Der Shift bei dem vollständig substituierten Dioxid ist etwa zweimal so groß wie bei dem einfach substituierten Dioxid. In der Matrix, wo die beiden Sorten von Sauerstoff, $^{16}O_2$ und $^{18}O_2$, zusammen existieren, können beide Sorten der Dioxide entstehen: zweifach und einfach substituierte. In der Mischmatrix aus $C_n/(7.5\%^{16}O_2 + 7.5\%^{18}O_2)/Ar$ entstehen also die Monoxide beider Sorten $C_n^{16}O$, $C_n^{18}O$; im Falle der Dioxide entstehen jetzt drei Sorten: $^{16}OC_n^{16}O$, $^{18}OC_n^{18}O$ und, neu - $^{16}OC_n^{18}O$. Im Falle von Dioxiden entsteht zwischen der IR-Linie von nicht substituiertem Dioxid $^{16}OC_n^{16}O$ und der IR-Linie von zweifach substituiertem Dioxid $^{18}OC_n^{18}O$ jeweils die Linie des einfach substituierten Dioxides $^{16}OC_n^{18}O$.

Die Abb. 59 zeigt diese Matrix, deponiert bei 25.5 K. Die isotopische Aufspaltung von CO_2 und O_3 zeigt, dass die Reaktionen mit beiden Isotopen von Sauerstoff gleichzeitig ablaufen (Abb. 60).

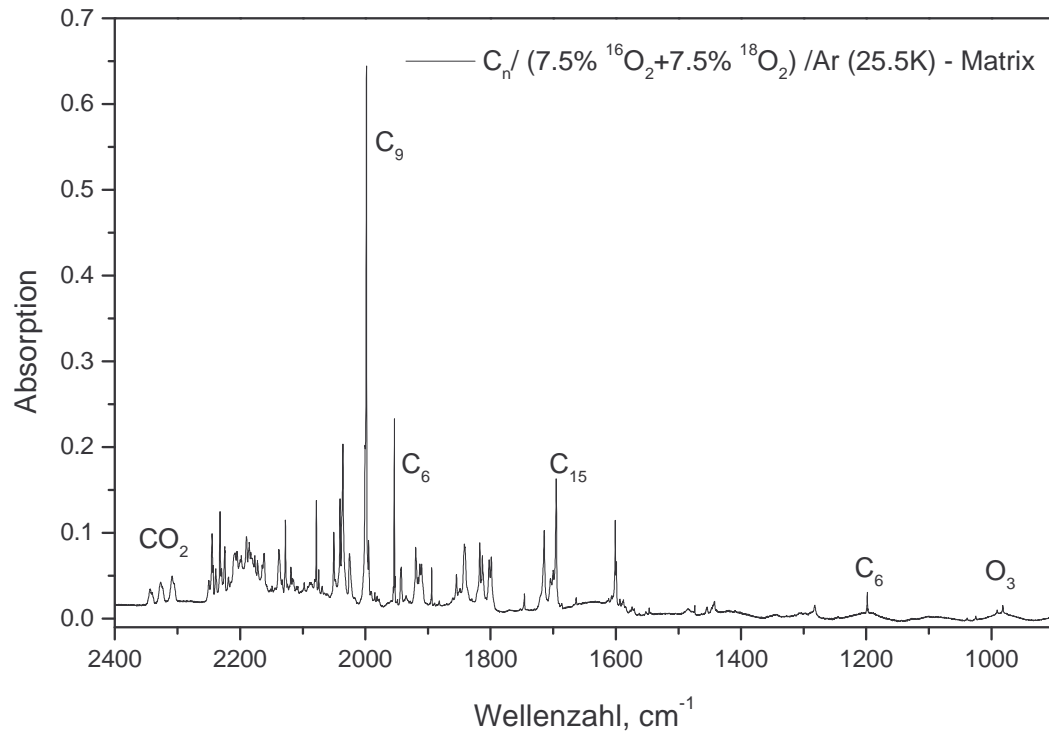


Abb. 59 Das IR-Spektrum der $\text{C}_n / (7.5\% \text{}^{16}\text{O}_2 + 7.5\% \text{}^{18}\text{O}_2) / \text{Ar}$ - Matrix

Abb. 61 zeigt das IR-Spektrum der Mischmatrix zusammen mit den Spektren der $\text{C}_n / 15\% \text{}^{16}\text{O}_2 / \text{Ar}$ - und $\text{C}_n / 15\% \text{}^{18}\text{O}_2 / \text{Ar}$ -Matrizen im Bereich ca. 1800-1900 cm^{-1} . Man sieht, dass in der Mischmatrix die IR-Absorptionen der beiden Arten von Oxide entstehen, beispielsweise die Linien bei ca. 1800 cm^{-1} , ca. 1840 cm^{-1} und bei ca. 1910 cm^{-1} - die Linien mit den größten isotopischen Verschiebungen in diesem Bereich. Es sind keine zusätzlichen Linien zwischen den Linien dieser Oxide in der Mischmatrix entstanden. Das spricht dafür, dass die Träger dieser Linien Monoxide sind.

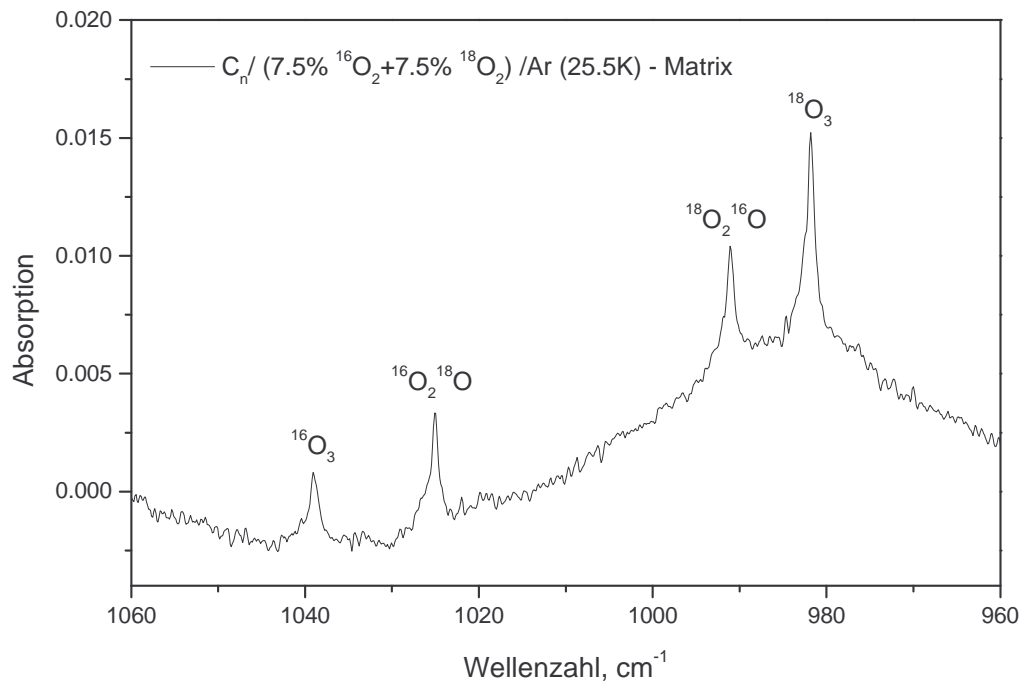
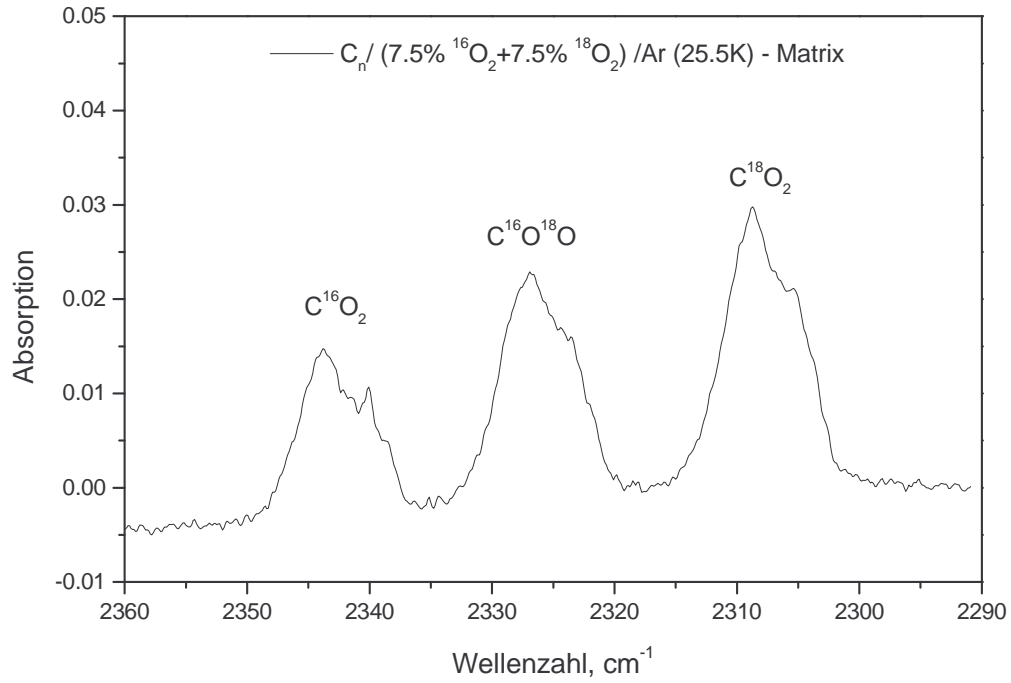


Abb. 60 Das IR-Spektrum der $C_n / (7.5\% \text{ } ^{16}\text{O}_2 + 7.5\% \text{ } ^{18}\text{O}_2) / \text{Ar}$ – Matrix, oben - im Bereich von IR - Absorptionslinien von CO_2 , unten - im Bereich von IR-Absorptionslinien von O_3

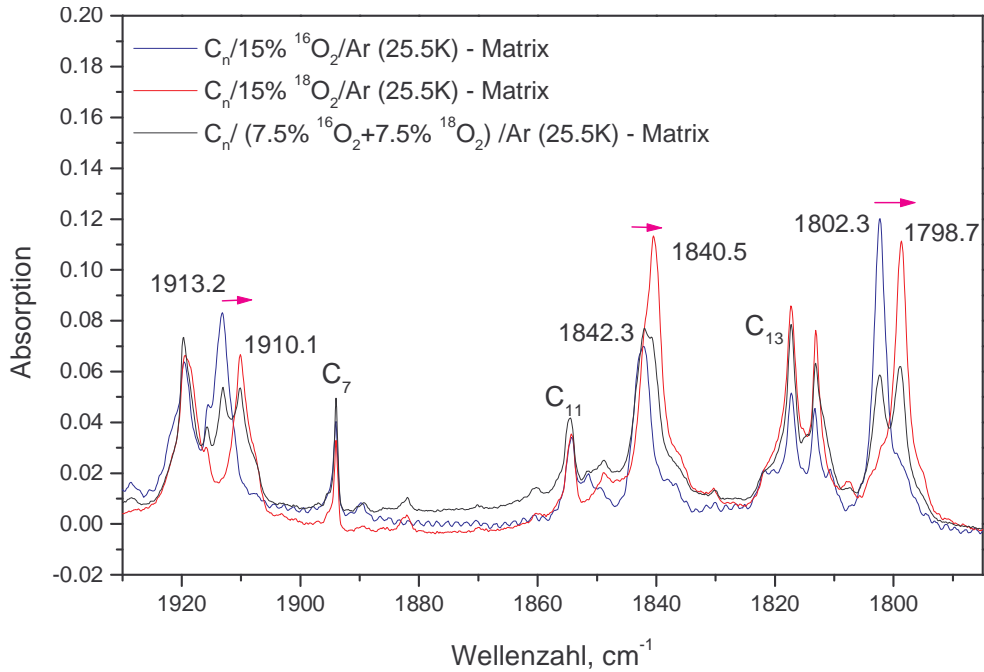


Abb. 61 Die IR-Spektren der Matrizen $C_n/(7.5\% \text{ }^{16}\text{O}_2 + 7.5\% \text{ }^{18}\text{O}_2)/\text{Ar}$, $C_n/15\% \text{ }^{16}\text{O}_2/\text{Ar}$ und $C_n/15\% \text{ }^{18}\text{O}_2/\text{Ar}$ im Bereich ca. $1790 - 1930 \text{ cm}^{-1}$. Die Pfeile verdeutlichen die isotopische Verschiebung einiger gut aufgelöster Monoxide

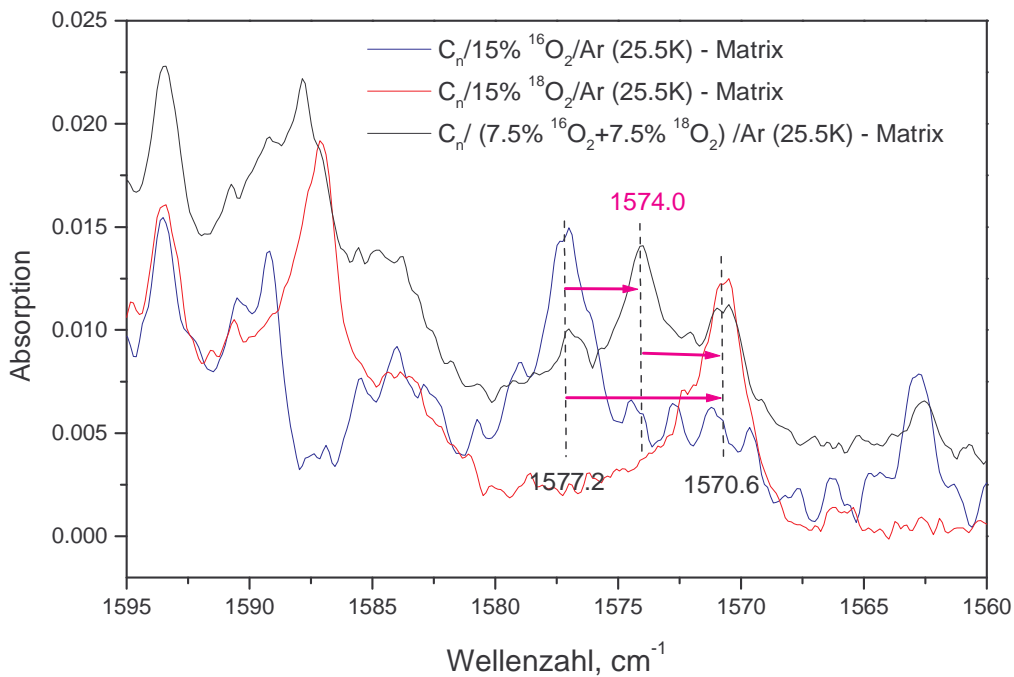


Abb. 62 Die IR-Spektren der Matrizen $C_n/(7.5\% \text{ }^{16}\text{O}_2 + 7.5\% \text{ }^{18}\text{O}_2)/\text{Ar}$, $C_n/15\% \text{ }^{16}\text{O}_2/\text{Ar}$ und $C_n/15\% \text{ }^{18}\text{O}_2/\text{Ar}$ im Bereich ca. $1560 - 1595 \text{ cm}^{-1}$. Die neu entstandene Linie bei 1574.0 cm^{-1} ist farblich hervorgehoben. Die Pfeile verdeutlichen die Größe der isotopischen Verschiebung bei einfacher und vollständiger Substitution $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$.

Genau wie in diesem Bereich lassen sich im ganzen Spektrum der Mischmatrix keine zusätzlich entstandene Linien finden, mit einer Ausnahme: die Linie bei 1574.0 cm^{-1} entsteht zwischen den Linien bei 1577.2 cm^{-1} und bei 1570.6 cm^{-1} , s. Abb. 62. Dies spricht dafür, dass es sich bei der 1577.2 cm^{-1} - Linie um ein Dioxid handelt, $\text{C}_n^{16}\text{O}_2$, in dem einmal ($\text{C}_n^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, 1574.0 cm^{-1}) und zweimal ($\text{C}_n^{18}\text{O}_2$, 1570.6 cm^{-1}) das Sauerstoffatom ^{16}O durch das ^{18}O -Isotop ersetzt wurde. Die Pfeile verdeutlichen die isotopische Verschiebungen.

Demzufolge sind alle andere Spezies, die sich bei der $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$ - Substitution verschieben (s. Tab. 7), Monoxide.

6.2.2 Experimente mit $\text{C}_n/\text{CO}/\text{Ar}$ -Matrizen

Bisher wurde bei den Experimenten die Tatsache ausgenutzt, dass die Oxide der Kohlenstoffketten durch die Reaktionen mit dem Sauerstoff der Matrix entstehen, und zwar durch die Bindung der Sauerstoffatome an das Ende/die Enden der Kettenmoleküle,



An die Anwesenheit des atomaren Sauerstoffs weist das in der Matrix enthaltene Ozon (s. Kap. 6.2.1). Die ungeraden Mono- und Dioxide entstehen aus den ungeraden Ketten, die geraden Oxide – aus den geraden Ketten.

Man erwartet, dass auch eine Kohlenmonoxyd (CO) enthaltende Matrix aktiv ist. Wir werden sehen, dass in $\text{C}_n/\text{CO}/\text{Ar}$ -Matrizen die Reaktionen ablaufen, die zu Oxiden der Form C_nO und C_nO_2 in der Matrix führen. Die Experimente mit $\text{C}_n/\text{CO}/\text{Ar}$ -Matrizen klären auch die Frage, ob in sauerstoffhaltigen Matrizen die Verbindungen mit molekularem Sauerstoff entstehen: C_nO_2 (hier O_2 – an einem Ende von C_n) und $\text{O}_2\text{C}_n\text{O}_2$.

Da in den Experimenten mit $\text{C}_n/\text{CO}/\text{Ar}$ -Matrizen keine solche Spezies entstehen können und die IR-Positionen der entstehenden Spezies die gleichen sind wie in $\text{C}_n/15\%\text{O}/\text{Ar}$ -Matrizen, kann die Frage nach der Existenz der Moleküle C_nO_2 bzw. $\text{O}_2\text{C}_n\text{O}_2$ negativ beantwortet werden (s. Spektren weiter unten).

6.2.2.1 Die Reaktionen in den $\text{C}_n/\text{CO}/\text{Ar}$ - Matrizen

Die Mischung aus maximal 10% von CO und Ar hat die fcc-Gitterstruktur [13]. Die Sublimationstemperatur von CO ist nahe der Sublimationstemperatur von Ar im relevanten Druckbereich, so können diese Gase gemeinsam deponiert werden. Das CO-Molekül hat eine Schwingungsmode, die infrarot-aktiv ist (2138.4 cm^{-1} in CO/Ar-Matrix). Die Abb. 63 zeigt die IR-Spektren von Matrizen $1\%^{13}\text{CO}/\text{Ar}$ und $(0.5\%^{12}\text{CO} + 0.5\%^{13}\text{CO})/\text{Ar}$. Die Linie bei 2138.4 cm^{-1} gehört zu ^{12}CO , die Linie bei 2091.1 cm^{-1} gehört zu ^{13}CO [20]. Die Linien sind ca. 4 cm^{-1} breit (FWHM). Außerdem sind in den Spektren die Linien von H_2O (Gegend bei ca. 1600 cm^{-1}), sowie die Linie bei 2038.9 cm^{-1} (möglicherweise $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$) anwesend.

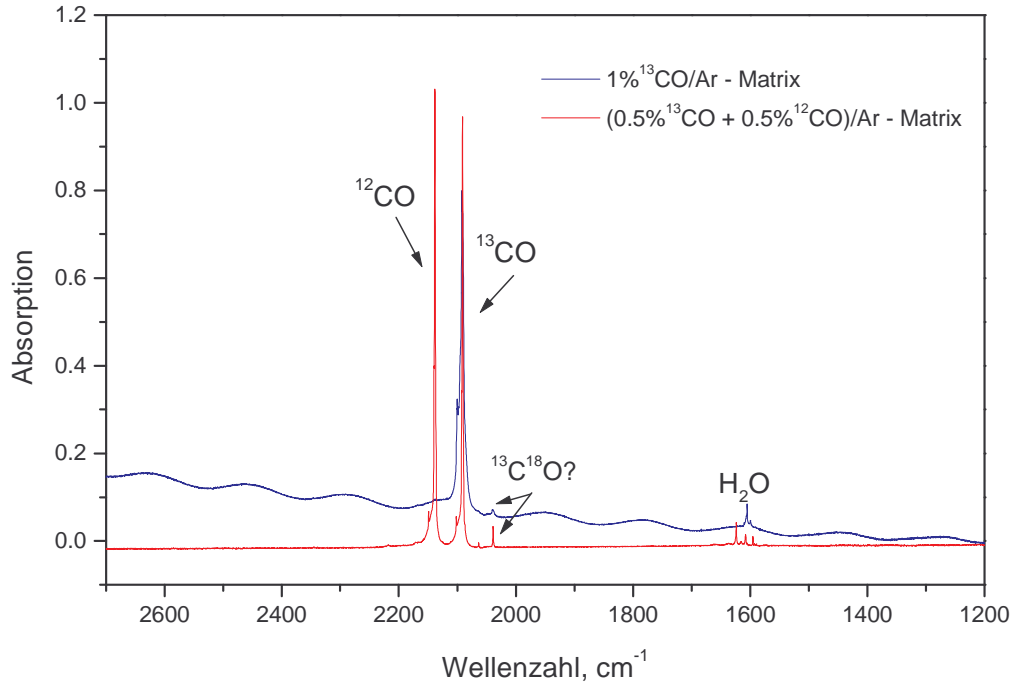


Abb. 63 Die IR-Spektren der Matrizen 1% ¹³CO/Ar und (0.5% ¹²CO + 0.5% ¹³CO)/Ar

Eine C_n/1% ¹²CO/Ar-Matrix zeigt dieselben Strukturen im UV/vis – Spektrum wie auch eine C_n/15% O₂/Ar-Matrix, (s. Abb. 64 und 65; vgl. Abb. 17 und 18 sowie Tab. 3).

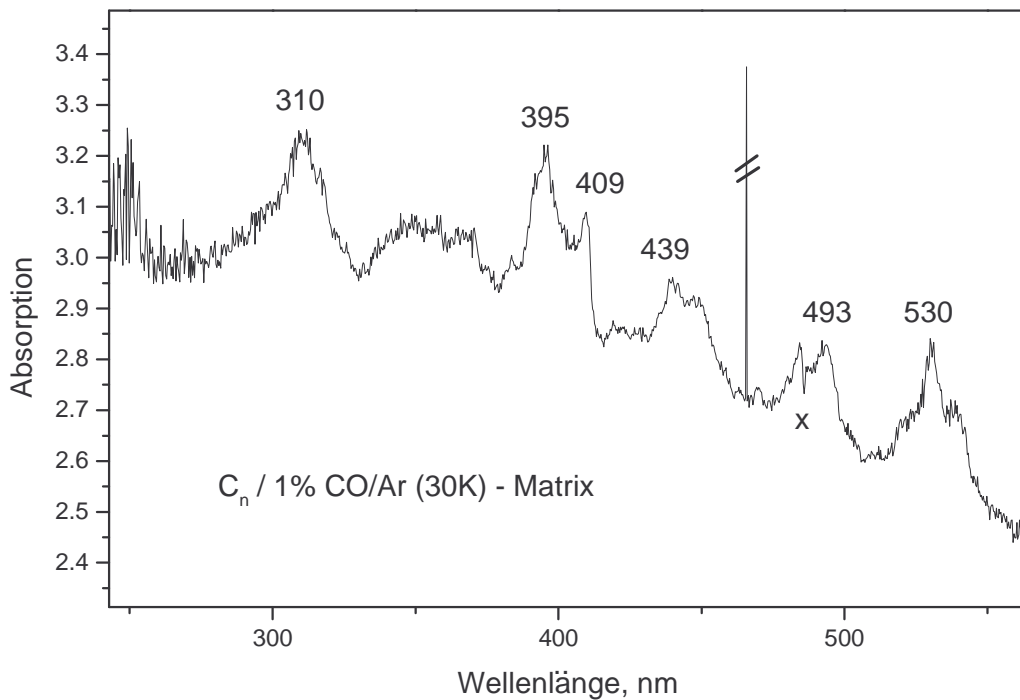


Abb. 64 Das UV/vis – Spektrum einer C_n/1% ¹²CO/Ar - Matrix

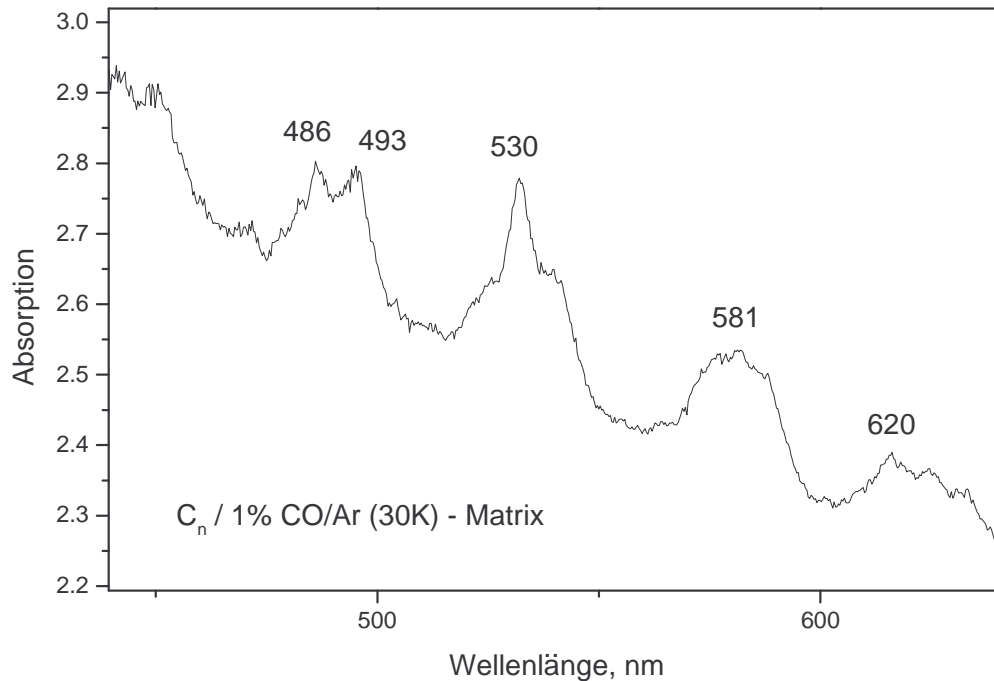


Abb. 65 Das UV/vis – Spektrum einer $C_n/1\%^{12}CO/Ar$ - Matrix im Bereich der elektronischen Absorptionen von C_{17} , C_{19} , C_{21} und C_{23} .

Es ist plausibel, dass die Träger dieser Linien die gleichen sind wie in einer $C_n/15\%O_2/Ar$ – Matrix. Dies können sowohl die reinen Kohlenstoffketten als auch die Produkte der Reaktionen mit Matrix-CO sein, entstanden z. B. durch



(Zu bemerken ist, dass im Falle dieser Reaktionen die ungeraden Ketten in die geraden Monoxide und die ungeraden Dioxide übergehen, die geraden Ketten gehen dagegen in ungerade Monoxide und geraden Dioxide über.)

Eine C_n/CO -Matrix zeigt große, zum Teil stark inhomogene Verschiebungen von IR-Linien. Die Linien sind breit, manche haben ausgeprägte Strukturen (s. Abb. 66). Die polare CO - Moleküle verursachen anscheinend starke Matrixeffekte, die Zuordnung der Linien in einer C_n/CO -Matrix mit den Linien einer C_n/Ar -Matrix ist daher problematisch. Eine C_n/CO -Matrix ist deshalb für die Zuordnung der Oxide nicht geeignet.

Eine Mischung aus CO und Ar kann dagegen verwendet werden, ähnlich wie die Mischung O_2/Ar . Eine $C_n/1\%CO/Ar$ -Matrix zeigt kleine Verschiebungen von IR-Linien bezüglich der Positionen in einer C_n/Ar -Matrix, die sind vergleichbar mit denen in Sauerstoffmatrizen (Abb. 66). die Zuordnung der Mehrzahl von IR-Linien ist unproblematisch.

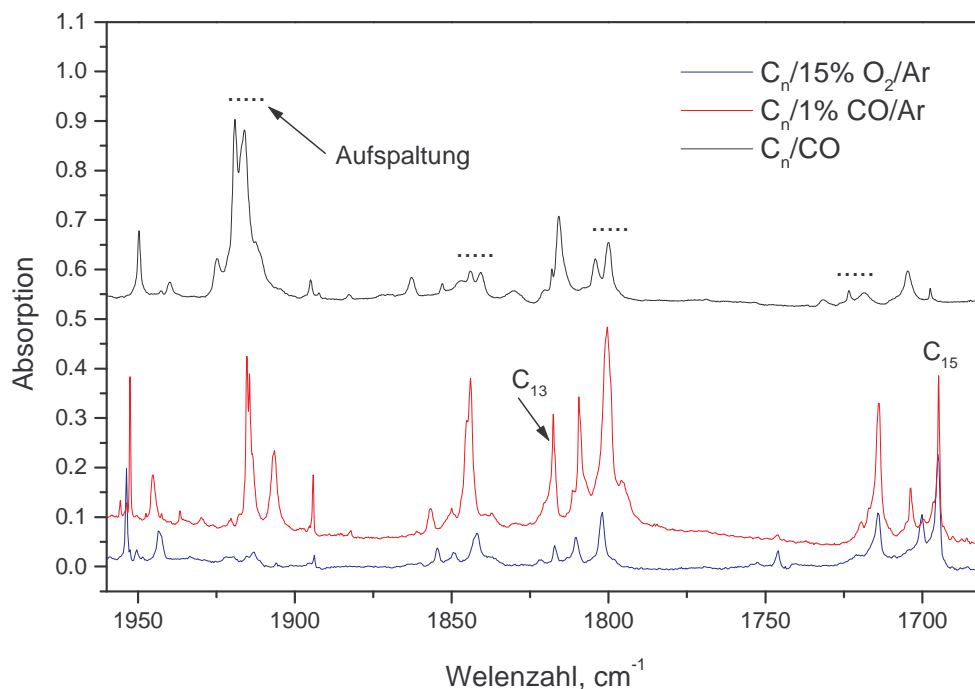


Abb. 66 Die IR-Spektren der Matrizen $C_n/15\% O_2/Ar$, $C_n/1\% CO/Ar$ und C_n/CO im Bereich ca. $1700 - 1950 \text{ cm}^{-1}$. Es sind die Aufspaltungen der Linien im Spektrum der C_n/CO verdeutlicht.

Eine bei einer niedrigen Temperatur deponierte $C_n/1\% CO/Ar$ -Matrix zeigt beim Aufwärmen dasselbe Verhalten der IR-Linien wie auch eine $C_n/15\% O_2/Ar$ -Matrix: die Linien, die den reinen Kohlenstoffketten zugeordnet werden, werden kleiner; diejenige Linien, die Oxide zugeordnet werden, wachsen. Diese Korrelation ist ein weiteres Argument dafür, dass in einer $C_n/CO/Ar$ -Matrix sich dieselben Oxide bilden, wie in einer O_2 -haltigen Matrix.

Es muss noch gezeigt werden, dass die Reaktionen, die in einer $C_n/CO/Ar$ -Matrix ablaufen, tatsächlich den Schemata $C_n + CO \rightarrow C_{n+1}O$ und $C_n + 2(CO) \rightarrow OC_{n+2}O$ entsprechen. Dafür wurde eine $C_n/1\% ^{13}CO/Ar$ -Matrix bei einer Temperatur von ca. 9 K deponiert. Bei den tiefen Temperaturen werden meistens nur kurze Spezies gebildet, darunter auch Oxide der kurzen Kohlenstoffketten. Die Linie von C_3O ist bekannt, diese tritt in einer $C_n/15\% O_2/Ar$ -Matrix bei ca. 2245 cm^{-1} auf. Die Abb. 67 zeigt die IR-Spektren einer $C_n/1\% CO/Ar$ (25K)-Matrix und einer $C_n/15\% O_2/Ar$ (9K)-Matrix im Bereich ca. $2075 - 2275 \text{ cm}^{-1}$. Die Linie bei 2193.9 cm^{-1} gehört zu $C_2^{13}CO$ (nach skaliertes PM3 – Rechnung (s. Kap. 7)). Diese Linie zeigt, dass die Reaktionen



in der Matrix ablaufen. Das Fehlen von $^{12}C_3O$ sowie Ozon zeigt, dass die Reaktionen mit O_2 (Verunreinigung) vernachlässigt werden können. Es sind keine Linien vergleichbarer Intensität bei 2171 cm^{-1} bzw. 2190 cm^{-1} aufgetreten, die auf die Anwesenheit von $C^{13}C^{13}CO$ bzw. $^{13}CC^{13}CO$ in der Matrix hindeuten würden, d. h. das ^{13}CO -Molekül wird in der Reaktionen mit den Kohlenstoffketten nicht gebrochen.

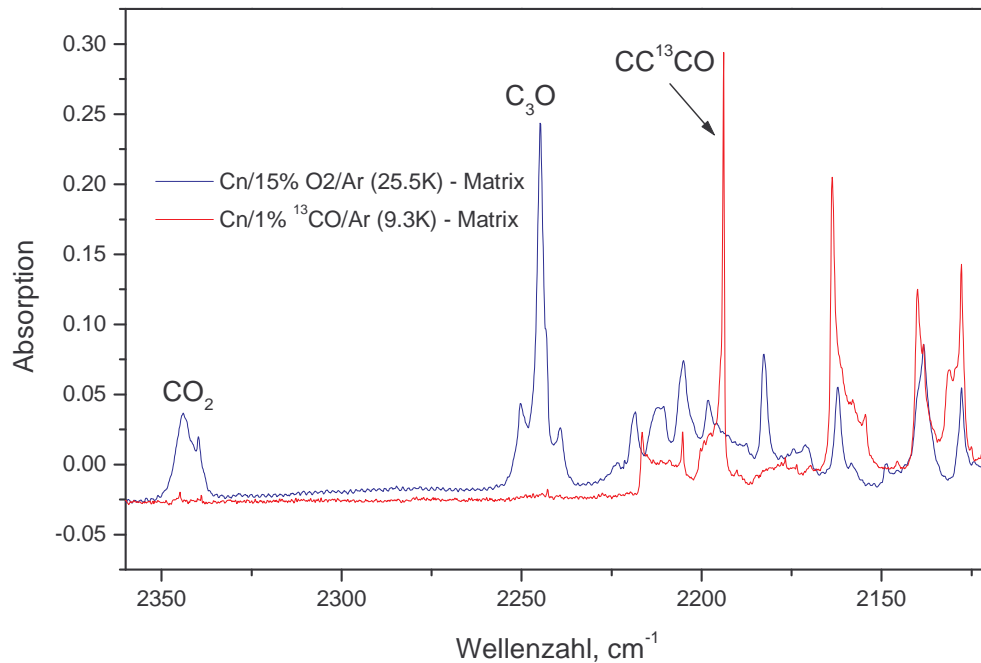


Abb. 67 Die IR-Spektren der Matrizen $C_n/15\%O_2/Ar$ und $C_n/1\%^{13}CO/Ar$ im Bereich der Absorption von C_3O .

6.2.2.2 Experimente mit $C_n/^{12}CO/Ar$ und $C_n/^{13}CO/Ar$ - Matrizen. Die isotopische Substitution $^{12}CO/^{13}CO$

Wir haben gezeigt, dass in einer $C_n/CO/Ar$ -Matrix sich dieselben Oxide bilden, wie in einer $C_n/15\%O_2/Ar$ -Matrix. Die isotopische Substitution von ^{12}CO durch ^{13}CO hilft, ähnlich der Sauerstoffsubstitution (s. Kap. 6.2.1.2), diese Oxide von den reinen Kohlenstoffketten zu unterscheiden und die IR-Linien von Oxiden bestimmten Molekülen zuzuordnen. Genauso wie im Falle von sauerstoffhaltigen Matrizen erwartet man, dass die isotopische $^{12}C/^{13}C$ - Verschiebung mit der zunehmenden Anzahl der Kohlenstoffatome immer kleiner wird. Tatsächlich, bei der $^{12}C/^{13}C$ - Substitution beträgt die Verschiebung für CO_2 ca. 66 cm^{-1} , für C_3O – ca. 53 cm^{-1} . Die Rechnungen bestätigen diese Tendenz auch für die längeren Oxide (s. Kap. 7.4).

Die breiten Absorptionslinien von CO und ^{13}CO sowie die Vielzahl der vergleichsweise kurzen Kettenoxide im Bereich $2150 - 2250\text{ cm}^{-1}$ erlauben es nicht, die in einer $C_n/1\%^{12}CO/Ar$ - und der $C_n/1\%^{13}CO/Ar$ -Matrix neu entstandene Linien in diesem Bereich verlässlich zuzuordnen. Tatsächlich, der Abstand zwischen den Linien von C_6O_2 und $O^{13}CC_4^{13}CO$ beträgt nach PM3- Rechnung ca. 40 cm^{-1} (Die IR-Position von C_6O_2 ist 2182 cm^{-1} , die IR-Position von $O^{13}CC_4^{13}CO$ ist nach PM3- Rechnung 2143 cm^{-1}). Diese große Lücke ist von vielen Linien „bevölkert“, sodass die Zuordnung nicht möglich ist. Die Methode der Mono- und Dioxid-Erkennung durch die Substitution von CO funktioniert also nur gut im Bereich von ca. $1450 - 2050\text{ cm}^{-1}$, d. h. im Bereich der Oxide der langen Ketten.

Die Abb. 68 zeigt die IR-Spektren in zwei unterschiedlichen Matrizen, die bei gleichen Bedingungen aufgenommen wurden. Als Matrixgas dient einmal die Gasmischung 1% $^{12}\text{CO}/\text{Ar}$, das andere Mal 1% $^{13}\text{CO}/\text{Ar}$.

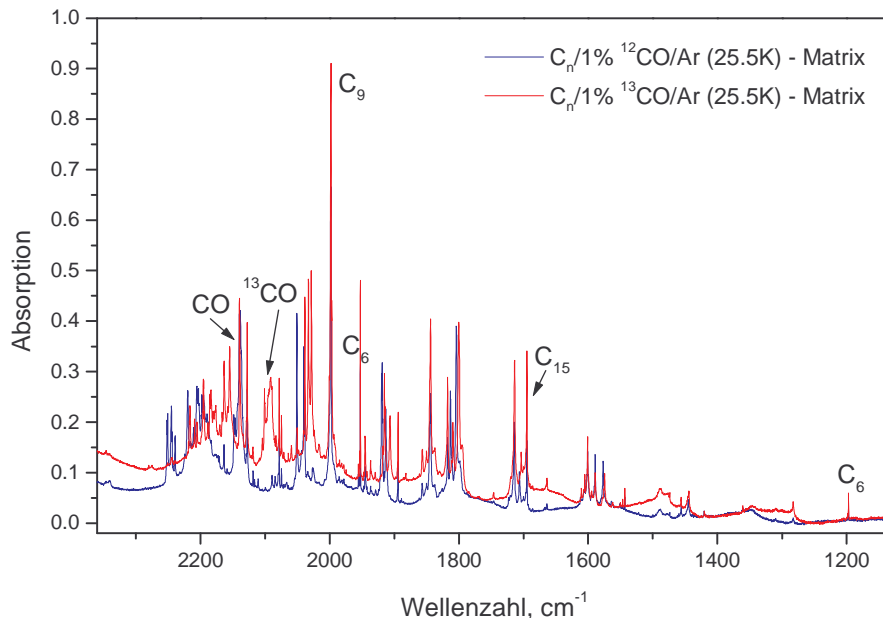


Abb. 68 Die IR-Spektren der Matrizen $\text{C}_n/1\% \text{ }^{12}\text{CO}/\text{Ar}$, $\text{C}_n/1\% \text{ }^{13}\text{CO}/\text{Ar}$.

Viele Linien bleiben unverschoben, darunter die Linien der schon bekannten reinen Ketten: C_5 , C_6 , C_7 , C_9 , C_{11} usw. (s. Tabelle 8). Da die Verschiebung mit der Zunahme der Anzahl der Kohlenstoffatome in den Molekülen der Oxide immer kleiner wird, können die sehr langen Kettenoxyde u. U. nicht mehr von den reinen Ketten unterschieden werden: die isotopische Verschiebung wird nicht mehr aufgelöst. Die Tabelle 8 zeigt die unverschobenen IR-Linien (von der IR-Position von C_9 an abwärts) mit deren Träger, falls diese schon identifiziert sind.

Tabelle 8 Die nicht verschobene Spezies in den Matrizen $\text{C}_n/1\% \text{ }^{12}\text{CO}/\text{Ar}$ und $\text{C}_n/1\% \text{ }^{13}\text{CO}/\text{Ar}$

Linienposition im IR, cm^{-1}	Molekül
1998.0	C_9
1952.5	C_6
1945.2	C_{11}
1936.7	?
1894.1	C_7
1856.7	C_{11}
1843.9	?
1817.6	C_{13}
1700	?

Fortsetzung - Tabelle 8	
Linienposition im IR, cm ⁻¹	Molekül
1694.7	C ₁₅
1605.3	?
1600.9	C ₉
1594.7	?
1589.3	?
1546.6	?
1543.3	C ₄
1473.8	?
1456.2	?
1420.4	?
1360.8	?
1309.8	?
1282.7	?

Einige Linien im IR-Spektrum einer C_n¹³CO/Ar-Matrix sind erwartungsgemäß ins Rote, zu kleinen Wellenzahlen hin verschoben. Wie üblich, stellt die Form und die Breite der Linien eine verlässliche Orientierung zur Identifikation gleicher Linien in den unterschiedlichen Matrizen dar. So ist die Zuordnung der IR-Linien in einer C_n¹³CO/Ar-Matrix und einer C_n¹²CO/Ar-Matrix im Bereich ca. 2050 – 1450 cm⁻¹ unproblematisch. Die Verschiebung der Spezies in diesem Bereich zeigt eindeutig, dass es sich dabei um Oxide handelt.

Die Abb. 69 - 74 zeigen die Spektren dieser beiden Matrizen in den Bereichen der IR-Absorptionen von C₉, C₁₁, C₁₃, C₁₅ und in den Bereichen, in denen die Absorptionen von C₁₇, C₁₉ und C₂₁ vermutet werden.

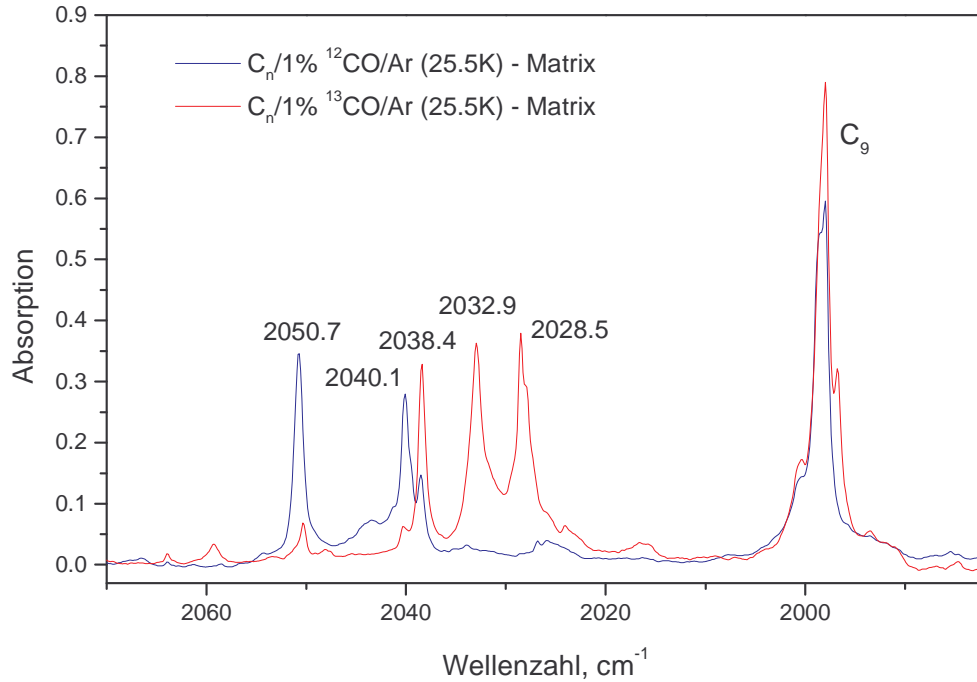


Abb 69 Die IR-Spektren der Matrizen C_n/1% ¹²CO/Ar, C_n/1% ¹³CO/Ar im Bereich ca. 1990 – 2070 cm⁻¹.

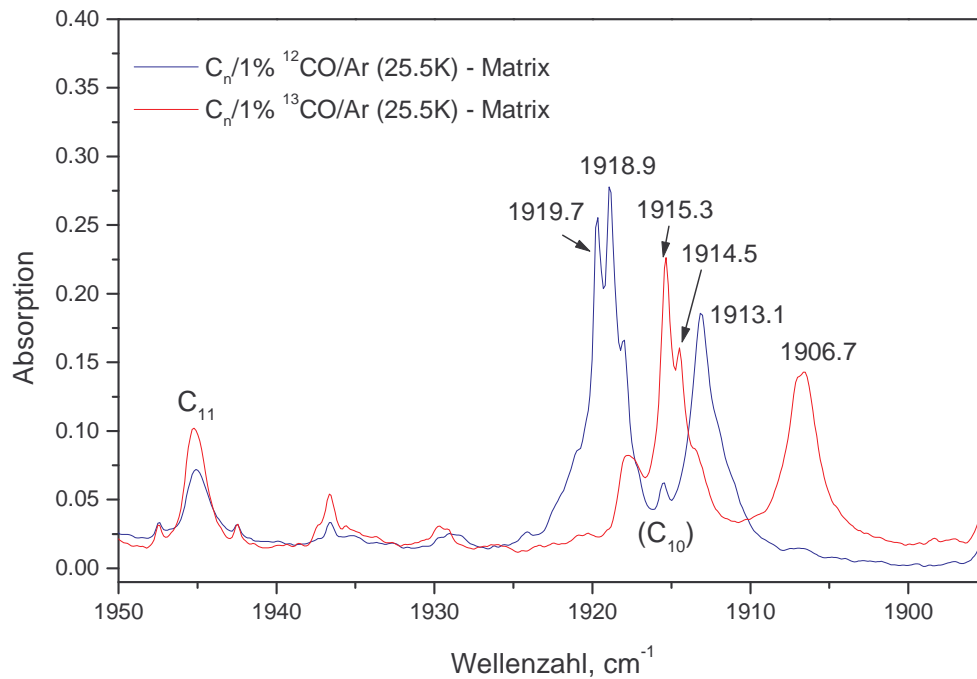


Abb 70 Die IR-Spektren der Matrizen C_n/1% ¹²CO/Ar, C_n/1% ¹³CO/Ar im Bereich ca. 1900 – 1950 cm⁻¹. Die Linien überlagern die Linie von C₁₀

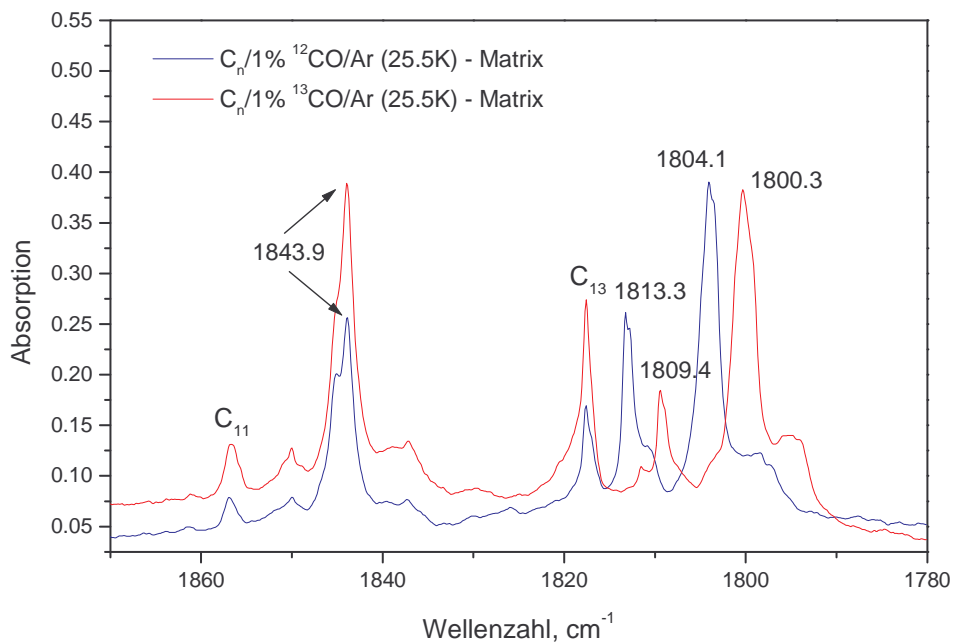


Abb. 71 Die IR-Spektren der Matrizen C_n/1% ¹²CO/Ar, C_n/1% ¹³CO/Ar im Bereich ca. 1780 – 1870 cm⁻¹.

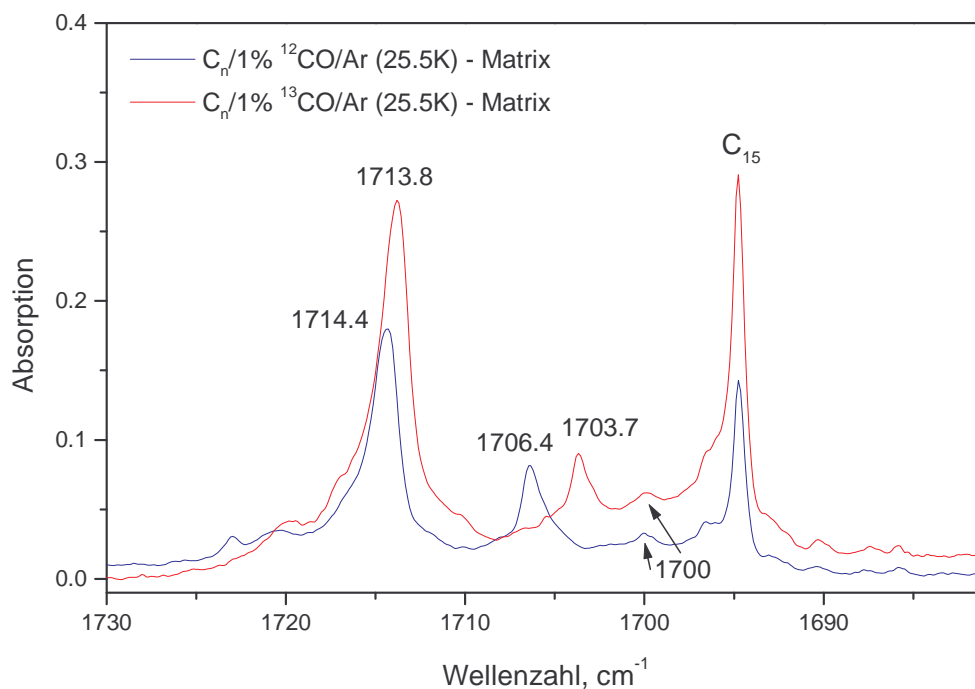


Abb. 72 Die IR-Spektren der Matrizen C_n/1% ¹²CO/Ar, C_n/1% ¹³CO/Ar im Bereich ca. 1680 – 1730 cm⁻¹.

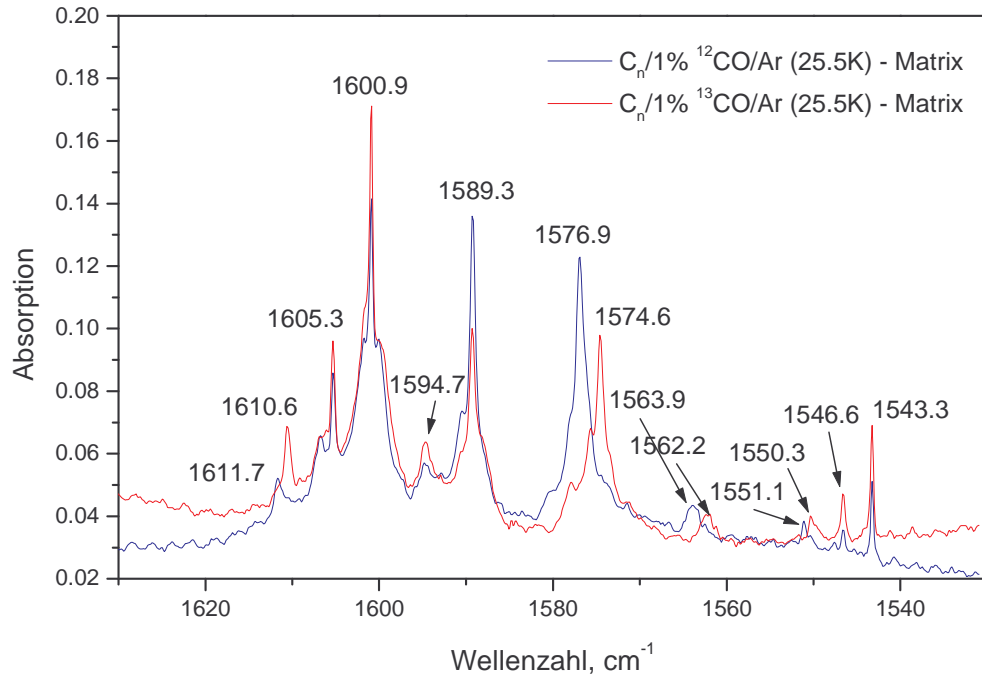


Abb. 73 Die IR-Spektren der Matrizen C_n/1% ¹²CO/Ar, C_n/1% ¹³CO/Ar im Bereich ca. 1540 – 1630 cm⁻¹.

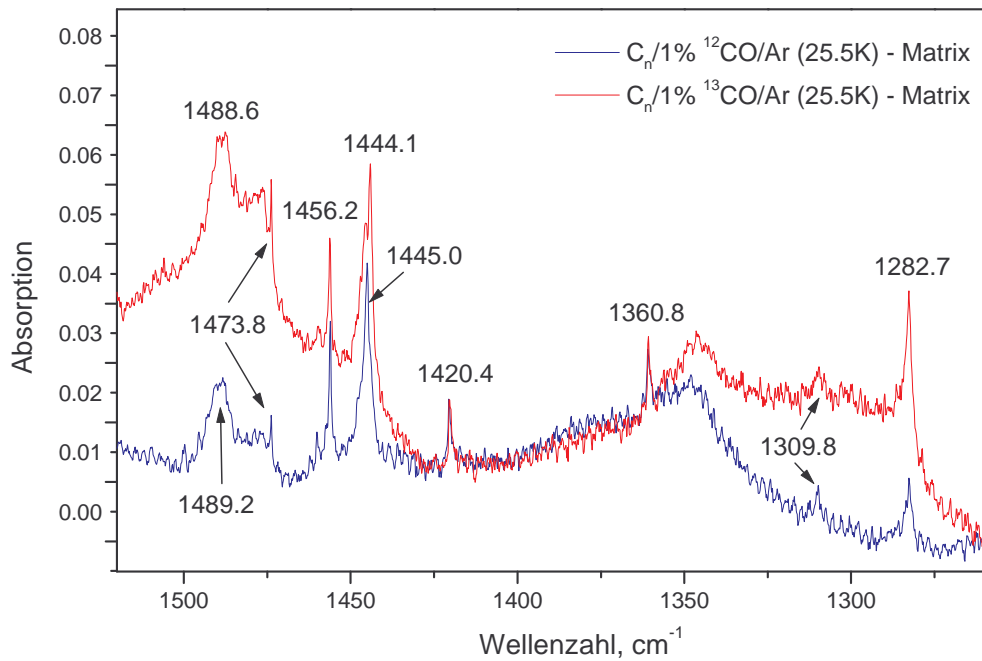


Abb. 74 Die IR-Spektren der Matrizen C_n/1% ¹²CO/Ar, C_n/1% ¹³CO/Ar im Bereich ca. 1280 – 1500 cm⁻¹.

Die Tabelle 9 zeigt die Positionen der Linien, die bei der CO-Substitution eine isotopische Verschiebung erfahren sowie deren isotopische Verschiebung („Shift“). Die Notation „w“ und „vw“ entspricht den für die sauerstoffhaltigen Matrizen aufgestellten Regeln. Mit „?“ sind, außer den Linien im Bereich der kleinen Wellenzahlen auch die Linien im Bereich von C₉ versehen. Die Zuordnung dieser Linien ist nicht eindeutig.

Tabelle 9 Die verschobene Spezies in den Matrizen
C_n/1% ¹²CO/Ar und C_n/1% ¹³CO/Ar

C _n O/C _n O ₂ , cm ⁻¹	C _{n-1} ¹³ CO/C _{n-2} ¹³ C ₂ O ₂ , cm ⁻¹	Shift, cm ⁻¹
2050.7	2038.4	12.3
2040.1	2032.9/2028.5 ?	7.2/11.6
1985.5 vw	1984.6 vw	0.9
1919.7/1918.9	1915.3/1914.5	4.4
1913.1	1906.7	6.4
1813.3	1809.4	3.9
1804.1	1800.3	3.8
1720.5 vw	1719.4 vw	1.1
1714.4	1713.8	0.6
1706.4	1703.7	2.7
1700.1 vw	1699.6 vw	0.5
1611.7 w	1610.6 w	1.1
1576.9	1574.6	2.3
1563.9 w	1562.2 w	1.7
1551.1 w	1550.3 w	0.8
1522.1 vw	1520.2 vw	1.9
1489.2	1488.6	0.6
1445.0	1444.1	0.9
1205.3 vw?	1204.0 vw?	1.3

Die isotopische Verschiebungen werden mit abnehmender Wellenzahl immer kleiner, zumindest für die starken Linien; von ca. 12 cm⁻¹ im Bereich von C₉ (2000 cm⁻¹) bis zu ca. 1 cm⁻¹ im Bereich von C₁₉ (1445 cm⁻¹).

6.2.2.3 Das IR-Spektrum einer C_n/(0.5% ¹²CO + 0.5% ¹³CO)/Ar - Matrix

Mit Hilfe einer C_n/(0.5% ¹²CO + 0.5% ¹³CO)/Ar-Matrix kann zwischen den Mono- und Dioxiden der ungeraden Kettenmoleküle unterschieden werden, ähnlich wie es bei der Matrix C_n/(7.5% ¹⁶O₂ + 7.5% ¹⁸O₂)/Ar gemacht wurde (Kap. 6.2.1.3). Die Rechnungen zeigen, dass die stärkste IR-Mode der Dioxide bei der vollständigen Substitution von den äußeren letzten Kohlenstoffatomen (d. h. wenn beide letzten ¹²CO durch ¹³CO ersetzt werden) stärker ins Rote verschoben wird als im Fall, wenn nur ein Ende substituiert wird. Anschaulich ist es klar, wenn man die Bewegungen der Atome im vibratorisch angeregten Zustand beobachtet. Bei der total antisymmetrischen Schwingungsmode, die

die größte Intensität hat [] bewegen sich die den Enden am nächsten stehende Kohlenstoffatome gemeinsam immer in eine Richtung. Die tragen also additiv zu der Änderung von dem Dipolmoment bei. Die isotopische Verschiebung bei dem vollständig substituierten Dioxid ist etwa zweimal so groß wie bei dem einfach substituierten Dioxid. In der Matrix, wo die beiden Sorten von Kohlenmonoxyd, ^{12}CO und ^{13}CO , zusammen existieren, können beide Sorten der Dioxide entstehen: zweifach und einfach substituierte. In der $\text{C}_n/(0.5\% \text{ }^{12}\text{CO} + 0.5\% \text{ }^{13}\text{CO})/\text{Ar}$ -Matrix entstehen also die Monoxide beider Sorten $\text{C}_{n-1}^{12}\text{CO}$, C_n^{13}CO ; im Falle der Dioxide entstehen jetzt drei Sorten: $\text{O}^{13}\text{C}_{n-1}^{13}\text{CO}$, $\text{O}^{12}\text{C}_{n-2}^{13}\text{CO}$ und $\text{O}^{13}\text{C}_{n-2}^{13}\text{CO}$. Im Falle von Monoxiden entstehen keine weiteren Absorptionslinien als in den Matrizen $\text{C}_n/1\% \text{ }^{12}\text{CO}/\text{Ar}$ und $\text{C}_n/1\% \text{ }^{13}\text{CO}/\text{Ar}$, zusammen. Im Falle der Dioxiden entstehen dagegen zur jeden Kette eine neue Spezies: einfach substituiertes $\text{O}^{12}\text{C}_{n-2}^{13}\text{CO}$, welches in der Matrizen $\text{C}_n/1\% \text{ }^{12}\text{CO}/\text{Ar}$ und $\text{C}_n/1\% \text{ }^{13}\text{CO}/\text{Ar}$ nicht entstehen kann. Im Falle von Dioxiden entsteht also zwischen den Linien für nicht substituiertes und zweifach substituiertes Dioxid jeweils die Linie des einfach substituierten Dioxides. Die Verhältnisse in dieser Matrix entsprechen also formell denen in einer $\text{C}_n/(7.5\% \text{ }^{16}\text{O}_2 + 7.5\% \text{ }^{18}\text{O}_2)/\text{Ar}$ -Matrix, s. Kap 6.2.1.3.

Die Abb. 75 - 77 zeigt die $\text{C}_n/(0.5\% \text{ }^{12}\text{CO} + 0.5\% \text{ }^{13}\text{CO})/\text{Ar}$ -Matrix in den Bereichen, wo die zusätzlichen Linien der einfach substituierten Dioxid sicher aufgelöst sind, zusammen mit den Spektren der $\text{C}_n/1\% \text{ }^{12}\text{CO}/\text{Ar}$ - und der $\text{C}_n/1\% \text{ }^{13}\text{CO}/\text{Ar}$ -Matrix.

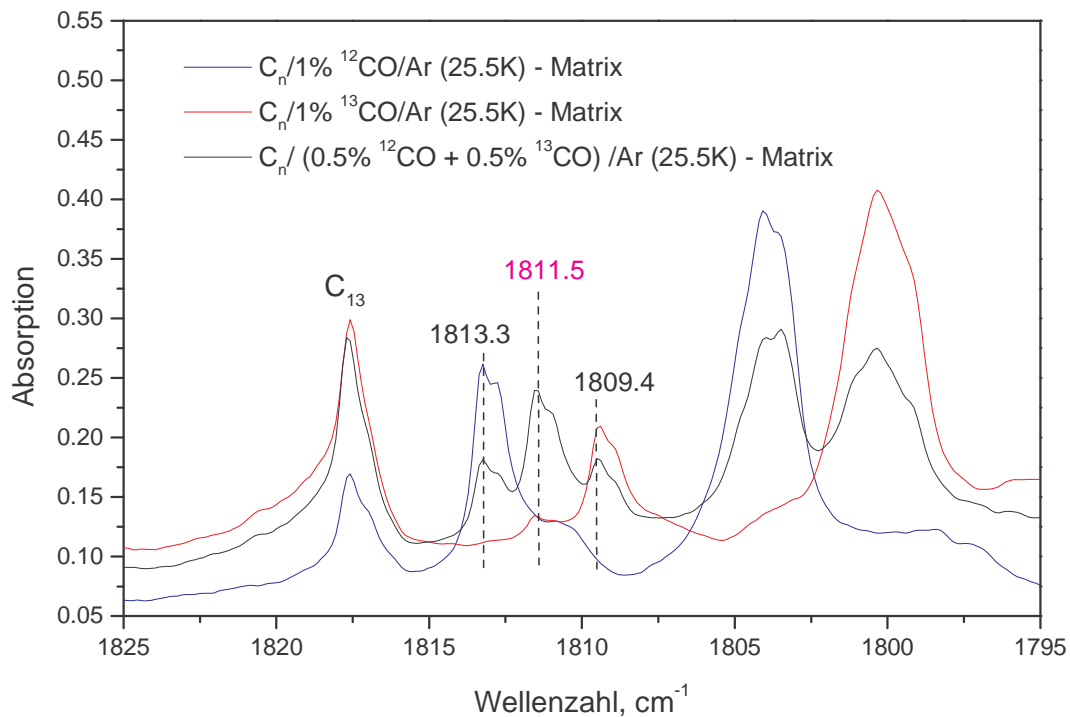


Abb. 75 Die IR-Spektren der Matrizen $\text{C}_n/1\% \text{ }^{12}\text{CO}/\text{Ar}$, $\text{C}_n/1\% \text{ }^{13}\text{CO}/\text{Ar}$ und $\text{C}_n/(0.5\% \text{ }^{12}\text{CO} + 0.5\% \text{ }^{13}\text{CO})/\text{Ar}$ im Bereich ca. $1795 - 1820 \text{ cm}^{-1}$. Die neu entstandene Linie bei 1811.5 cm^{-1} ist farblich hervorgehoben.

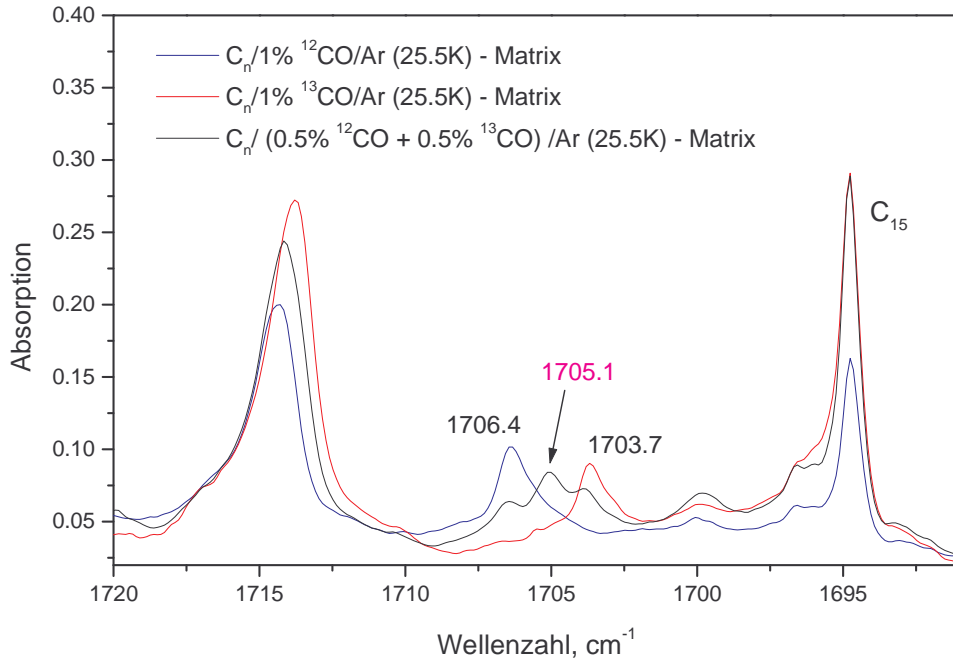


Abb. 76 Die IR-Spektren der Matrizen $C_n/1\% \text{ }^{12}\text{CO}/\text{Ar}$, $C_n/1\% \text{ }^{13}\text{CO}/\text{Ar}$ und $C_n/(0.5\% \text{ }^{12}\text{CO} + 0.5\% \text{ }^{13}\text{CO})/\text{Ar}$ im Bereich ca. $1690 - 1720 \text{ cm}^{-1}$. Die neu entstandene Linie bei 1705.1 cm^{-1} ist farblich hervorgehoben

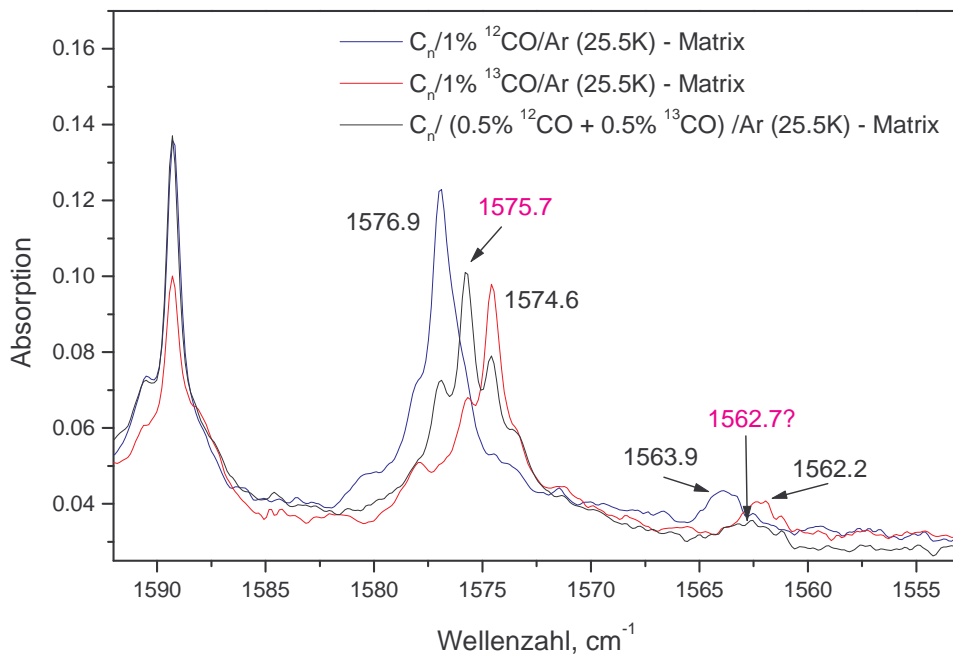


Abb. 77 Die IR-Spektren der Matrizen $C_n/1\% \text{ }^{12}\text{CO}/\text{Ar}$, $C_n/1\% \text{ }^{13}\text{CO}/\text{Ar}$ und $C_n/(0.5\% \text{ }^{12}\text{CO} + 0.5\% \text{ }^{13}\text{CO})/\text{Ar}$ im Bereich ca. $1690 - 1720 \text{ cm}^{-1}$. Die neu entstandene Linien bei 1705.1 cm^{-1} und $1562.7(?) \text{ cm}^{-1}$ sind farblich hervorgehoben.

Die Tabelle 10 zeigt die IR-Positionen von allen sicher auflösbaren Dioxidien im Bereich von $1200\text{-}2050 \text{ cm}^{-1}$ in einer $C_n/1\% \text{ }^{12}\text{CO}/\text{Ar}$ -Matrix, in einer $C_n/(0.5\% \text{ }^{12}\text{CO} +$

0.5% ^{13}CO /Ar-Matrix (nur die zusätzlich entstehende Linien) sowie in einer $\text{C}_n/1\% \text{ }^{13}\text{CO}$ /Ar-Matrix. Die isotopische Verschiebung der Linie $\text{O}^{12}\text{C C}_{n-2} \text{ }^{13}\text{CO}$ relativ zu der Linie von OC_nO (einfache substitution) ist als „...CO/... ^{13}CO - Shift“ bezeichnet, die isotopische Verschiebung der Linie von $\text{O}^{13}\text{CC}_{n-2} \text{ }^{13}\text{CO}$ relativ zu der Linie von OC_nO (zweifache, vollständige Substitution) ist als „ $\text{OC}\dots\text{CO}/\text{O}^{13}\text{C}\dots \text{ }^{13}\text{C}$ - Shift“ bezeichnet.

Tabelle 10 Dioxide der langen Kohlenstoffketten

OC_nO cm^{-1}	$\text{O}^{13}\text{C C}_{n-2} \text{ CO}$ cm^{-1}	$\text{O}^{13}\text{CC}_{n-2} \text{ }^{13}\text{CO}$ cm^{-1}	Shift ...CO/... ^{13}CO cm^{-1}	Shift $\text{OC}\dots\text{CO}/$ $\text{O}^{13}\text{C}\dots \text{ }^{13}\text{CO}$ cm^{-1}
1813.3	1811.5	1809.4	1.7	3.8
1706.4	1705.1	1703.7	1.4	2.8
1577.0	1575.8	1574.5	1.2	2.5

Die Form der IR-Linie bei 1562.7 cm^{-1} (s. Abb. 77) in der $\text{C}_n/(0.5\% \text{ }^{12}\text{CO} + 0.5\% \text{ }^{13}\text{CO})/\text{Ar}$ -Matrix (Maximum dieser Linie liegt zwischen den IR-Linien in den $\text{C}_n/1\% \text{ }^{12}\text{CO}/\text{Ar}$, $\text{C}_n/1\% \text{ }^{13}\text{CO}/\text{Ar}$ -Matrizen, obwohl diese selbst gut aufgelöst sind) verleitet zu der Annahme, dass es sich bei der Linie bei 1563.9 cm^{-1} um ein Dioxid handelt.

Die folgende Tabelle 11 zeigt die Positionen solcher Linien im Bereich von $1200\text{-}2050 \text{ cm}^{-1}$, deren Träger möglicherweise Dioxide der langen Kohlenstoffketten darstellen. Das kleine Signal/Rausch-Verhältnis bzw. die geringe Verschiebung machen die Zuordnung dieser Linien zu den Dioxyden weniger sicher als die der in der Tabelle 10 aufgelisteten Spezies.

Tabelle 11 Die IR-Positionen der möglichen weiteren Dioxiden der langen Kohlenstoffketten

OC_nO cm^{-1}	$\text{O}^{13}\text{CC}_{n-2} \text{ CO}$ cm^{-1}	$\text{O}^{13}\text{CC}_{n-2} \text{ }^{13}\text{CO}$ cm^{-1}	Shift ...CO/... ^{13}CO cm^{-1}	Shift $\text{OC}\dots\text{CO}/$ $\text{O}^{13}\text{C}\dots \text{ }^{13}\text{CO}$ cm^{-1}
1720.5 vw	1719.9 vw	1719.4 vw	0.6	1.1
1563.9 w	1562.7 w	1562.2 w	1.2	1.7

Es wurden in einer $\text{C}_n/(0.5\% \text{ }^{12}\text{CO} + 0.5\% \text{ }^{13}\text{CO})/\text{Ar}$ -Matrix die folgenden IR-Linien Dioxiden zugeordnet und zwar die Linien bei 1813.3 cm^{-1} , 1706.4 cm^{-1} , und 1577.0 cm^{-1} . Die Linie bei 1577.2 cm^{-1} ist die einzige, die auch in einer $\text{C}_n/(7.5\% \text{ }^{16}\text{O}_2 + 7.5\% \text{ }^{18}\text{O}_2)/\text{Ar}$ -Matrix einem Dioxid zugeordnet werden konnte. Da die Linie bei 1813.1 cm^{-1} in einer $\text{C}_n/15\% \text{ O}_2/\text{Ar}$ -Matrix, (Dioxid bei 1813.3 cm^{-1} in einer $\text{C}_n/1\% \text{ CO}/\text{Ar}$ -Matrix) deutlich aufgelöst wurde, kann die kleine Intensität der Linien von Dioxiden nicht der Grund sein für das Fehlen dieser Linien in der $\text{C}_n/15\% \text{ O}_2/\text{Ar}$ -Matrix. Wir vermuten, dass dies ein Matrixeffekt darstellt, indem nämlich die Bewegung der Sauerstoffatome in einem OC_nO -Molekül in einer $\text{C}_n/15\% \text{ O}_2/\text{Ar}$ -Matrix behindert wird, so dass der Beitrag der Bewegung dieser äußeren Atome zum Dipolmoment der Schwingung gemindert wird.

7 Quantenmechanische Rechnungen.

7.1 Die Methoden

Die Grundlage einer Quantenmechanischen Rechnung ist eine numerische Lösung der nichtrelativistischen Schrödingergleichung, weil eine analytische Lösung für die uns interessierenden Systeme, die aus mehreren Atomen bestehen, nicht erhalten werden kann.

Mittlerweile stehen mehrere Computerprogramm-Pakete zur Berechnung der Molekül-eigenschaften zur Verfügung [52]. Es wurden in dieser Arbeit die Programmpakete HyperChem 6 [53] und Gaussian 98 [54] verwendet. Es stehen verschiedenen Methoden innerhalb dieser Pakete zur Verfügung, unter anderem die semiempirische PM3-Methode, die DFT-Methode (von „density functional theory“) sowie die CI-Methode (von „configuration interaction“).

Die Hartree-Fock-Approximation wird zur Berechnung der Molekülorbitale verwendet, wobei diese durch eine geeignete Linearkombination von Atomorbitalen dargestellt werden. Die Korrelation der Elektronen wird nur in der Form berücksichtigt, dass die Lösungen der Hartree-Fock-Gleichung konsistent dem von ihnen gebildetem Feld sind. Dem Pauliprinzip wird dadurch entsprochen, dass man nur antisymmetrische Kombinationen von Atomorbitalen als Lösungen zulässt (sog. Slater-Determinanten). Die verwendeten Atomorbitale bilden den sog. Basissatz, dessen Größe die Güte der Methode bestimmt.

Die Schwingungsfrequenzen und deren Intensitäten lassen sich mit der PM3-Methode und mit der DFT-Methode berechnen. Diese gehen aus der Elektronenkonfiguration des Grundzustandes hervor. Die PM3-Methode verwendet, außer den Parametern des Basissatzes auch andere Parameter, die durch eine Anpassung der berechneten an die gemessenen Eigenschaften vieler Moleküle ermittelt wurden, woher diese Methode als semi-empirisch klassifiziert wird. Die DFT-Methode berücksichtigt die Elektronenkorrelationen durch einen Funktional, welches von der Elektronendichte und dem Gradienten der Dichte abhängig ist.

Die CI-Methode approximiert die elektronisch angeregte Zustände durch *virtuelle* Molekülorbitale. Diese sind Lösungen der Schrödinger Gleichung mit Wellenfunktionen, die aus einer Kombination von Slater-Determinanten bestehen während der Grundzustand des Moleküls durch eine einzelne Slater-Determinante dargestellt wird. Die Methoden werden z. B. in [52] ausführlich diskutiert.

Mann sollte erwarten, dass die Multiplizität des Grundzustandes der ungeraden Kettenmoleküle C_{2n+1} sowie deren Oxide einen Singulett Zustand ist. Rechnungen mit Hilfe des Programmes HyperChem (mit der PM3 - Methode) geben das wieder und zeigen auch dass die Oxide der ungeraden Ketten den Singulett-Grundzustand haben.

7.2 Die elektronische Absorption der Kohlenstoffmoleküle und deren Oxide

Die Positionen und die Intensität der elektronischen Absorptionen der Kohlenstoffketten in UV/vis-Bereich wurden mit dem Programm HyperChem berechnet (CI-Methode).

Durch die PM3-Methode werden zuerst die Gleichgewichtskonfigurationen der C_n , C_nO , C_nO_2 - Moleküle im Grundzustand (im Vakuum) berechnet und dann mit der CI - Methode der erste elektronisch angeregten Zustände. Man findet Übergänge dazwischen, die optisch erlaubt sind und die Wellenlänge der entsprechenden Absorption besitzen.

Die Tabelle 12 zeigt die berechnete Position der stärksten elektronischen Absorption der ungeraden Kettenmoleküle, von C_9 bis C_{21} sowie deren Mono- und Dioxide, deren berechneten Oszillatorenstärken sowie die gemessene Positionen der Absorption der Kohlenstoffmoleküle in einer Argonmatrix. Der Vergleich der berechneten und der gemessenen Positionen der C_n - Linien zeigt eine gute Übereinstimmung. Deshalb wird angenommen, dass auch die berechneten UV/vis - Positionen der Absorptionslinien der Oxide sich nahe den tatsächlichen Positionen befinden. Die letzte Spalte der Tabelle 12 zeigt die „skalierten“ Positionen der Mono- und Dioxide. Die Skalierung besteht in einer Korrektur der berechneten UV/vis - Positionen der Art

$$\lambda_{\text{exp}} = A\lambda_{\text{rechn.}} + B,$$

wo A und B Koeffizienten der linearen Beziehung zwischen den berechneten und experimentell bestimmten Werten für die C_n -Moleküle darstellen. In unserem Fall betragen die Werte dieser Koeffizienten $A = 1.033$, $B = -1.56$ nm. Die skalierten Werte für die C_nO , und die C_nO_2 sollten besser mit den Experimentellen Werten übereinstimmen. Für das C_{23} - Molekül sowie für $C_{23}O$ und $C_{23}O_2$ war eine Berechnung aus methodischen Gründen nicht möglich.

Tabelle 12 Die elektronischen Absorptionen der ungeraden Kohlenstoff-Kettenmoleküle und deren Oxide.

Molekül	Berechnete Position der elektronischen Absorption, $\lambda_{\text{rechn.}}$, nm	Berechnete Oszillator-Stärke, rel. Einh.	Position der Absorption, gemessen in C_n/Ar - Matrix (nur C_n), $\lambda_{\text{exp.}}$, nm	Positionen der Absorptionslinien von C_nO , C_nO_2 , skaliert, nm
C_9	300	5.9	310	-
C_9O	308	5.8	-	317
C_9O_2	312	6.5	-	321
C_{11}	344	6.9	350	-
$C_{11}O$	352	6.7	-	362
$C_{11}O_2$	357	7.4	-	367
C_{13}	389	7.8	400	-
$C_{13}O$	398	8.2	-	409
$C_{13}O_2$	402	7.3	-	414
C_{15}	434	8.5	448	-
$C_{15}O$	443	7.6	-	456

Fortsetzung - Tabelle 12				
Molekül	Berechnete Position der elektronischen Absorption, $\lambda_{\text{rechn.}}$, nm	Berechnete Oszillator-Stärke, rel. Einh.	Position der Absorption, gemessen in C_n/Ar – Matrix (nur C_n), $\lambda_{\text{exp.}}$, nm	Positionen der Absorptionslinien von C_nO , C_nO_2 , skaliert, nm
$C_{15}O_2$	447	8.9	-	460
C_{17}	479	9.1	494	-
$C_{17}O$	491	6.9	-	505
$C_{17}O_2$	493	7.1	-	508
C_{19}	523	9.7	540	-
$C_{19}O$	540	6.9	-	556
$C_{19}O_2$	545	9.5	-	561
C_{21}	570	8.5	585	-
$C_{21}O$	572	9.1	-	589
$C_{21}O_2$	640	9.5	-	659

7.3 Die Absorption von Kettenmolekülen und deren Oxide im IR

Die Infrarotabsorptionen der Kettenmoleküle sowie deren Oxide werden mit dem Programm HyperChem (PM3-Methode) sowie mit dem Programm Gaussian (DFT-Methode) berechnet. Es werden alle Schwingungsmoden (Eigenfrequenzen und Eigenvektoren) und deren Intensitäten berechnet. Die meiste Spezies haben nur eine einzige starke infrarot-aktive Linie; wenige Linien, deren Intensität je maximal 10% der Intensität dieser stärksten Linie beträgt und einige mit sehr geringer Intensität. Die IR-Spektren enthalten nur wenige bekannte Spezies mit mehr als einer intensiven Linie, wie z.B. C_9 (3 Linien), C_6 und C_7 (je 2 Linien). Deshalb sind für uns nur die berechneten Linien von Interesse, die eine starke Intensität haben: man geht davon aus, dass nur diese Linien in verrauschten IR-Spektren beobachtbar sein werden.

Die Tabelle 13 zeigt die nach beiden Methoden berechneten IR-Positionen aller relevanten Spezies (jeweils stärkste Linien je Spezies). Für die Moleküle C_{23} , $C_{23}O$ und $C_{23}O_2$ war auch diese Rechnung nicht möglich. In der DFT-Methode wurde mit dem Basissatz 6-31+G(d) gerechnet, und das B3LYP-Funktional verwendet [52]. In der Regel sind die DFT-Rechnungen aufwendiger als PM3-Rechnungen für das gleiche Molekül.

In [55] ist angegeben, dass der maximale absolute Fehler der Frequenzen dieser Methoden ca. 50 cm^{-1} beträgt. Bei der IR-Position von 1500 cm^{-1} ergibt sich der relative Fehler von 3.3%. Da die experimentell ermittelten IR-Absorptionslinien der ungeraden Kohlenstoffmoleküle typischerweise 100 cm^{-1} voneinander getrennt liegen (z. B. C_{13} und C_{15} , s. Tab. 4 u. 5), können die berechneten IR-Positionen für die Zuordnung der Linien der Moleküle verwendet werden, allerdings nur wenn diese IR-Linien sicher von den

Linien der Oxide unterschieden werden können (das Dioxid bei ca. 1813 cm^{-1} liegt nahe der IR-Linie von C_{13} bei 1817 cm^{-1}).

Bei den Unsicherheiten der jeweiligen Methoden scheint eine Skalierung sinnvoll (vgl. Kap. 7.2). Ähnlich wie im Fall der UV/vis-Absorptionen benutzt man für die Skalierung die IR-Positionen die schon identifizierten Spezies, (z. B. C_9 , C_{13}). Wir verwenden für die beiden Methoden die lineare Skalierung

$$W_{\text{exp}} = A \cdot W_{\text{rechn.}} + B,$$

wo $W = \lambda^{-1} (\text{cm}^{-1})$ - die IR-Positionen, A und B - Skalierungskoeffizienten sind.

Die Skalierung der IR-Positionen wird oft verwendet, auch sehr genaue Rechnungsmethoden (wie z. B. die „coupled cluster“-Methoden) werden mit einer Skalierung (üblicherweise der Art $W_{\text{exp}} = C \cdot W_{\text{rechn.}}$, wo $C = 0.9\dots$) an die experimentell ermittelte Ergebnisse angepasst [55].

Die Abb. 78 verdeutlicht die Skalierung der mit PM3-Methode berechneten IR-Positionen der Kohlenstoffketten und deren Oxide.

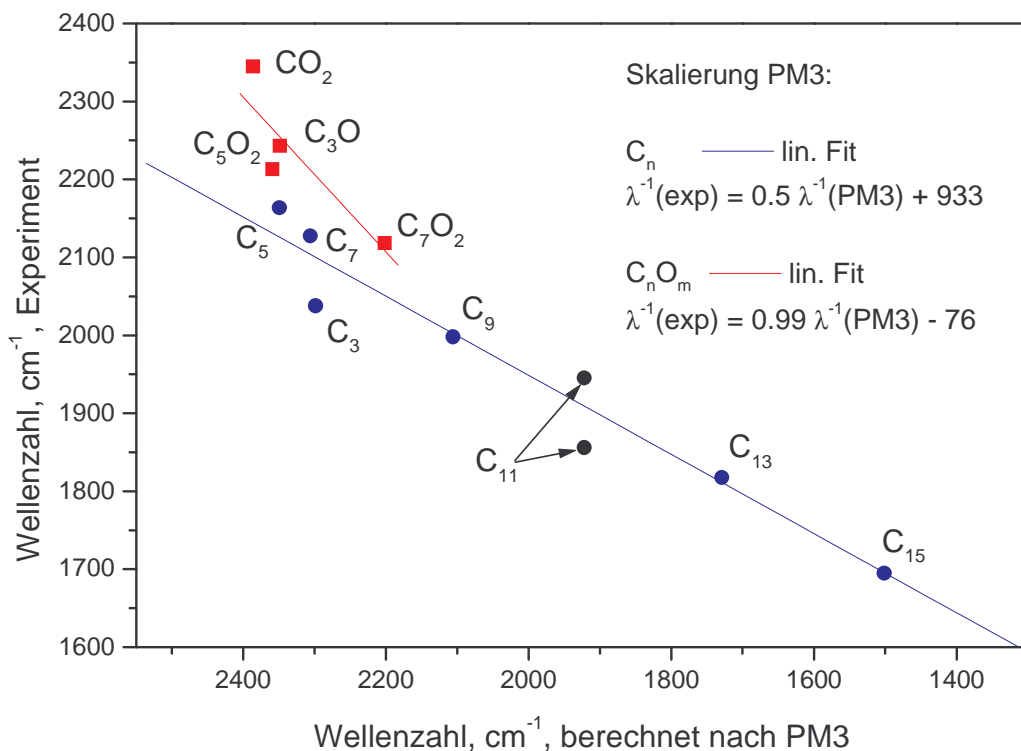


Abb. 78 Die Skalierungskurven der PM3 - Skalierung von C_n sowie deren Oxide. Die Absorptionen von C_{11} wurden nicht für die Skalierung verwendet.

Die Tabelle 13 zeigt die mit beiden Methoden berechnete IR-Positionen aller relevanten Moleküle (d. h. C_n , $C_n O$, $C_n O_2$, für $n = 9, 11, 13, 15, 17, 19, 21$). In unserem Fall haben die Skalierungskoeffizienten die folgende Werte: $A_{\text{PM3}, C_n} = 0.5$; $B_{\text{PM3}, C_n} = 933 \text{ cm}^{-1}$; $A_{\text{PM3}, \text{Oxide}} = 0.99$, $B_{\text{PM3}, \text{Oxide}} = -76 \text{ cm}^{-1}$; $A_{\text{DFT}} = 2.08$; $B_{\text{DFT}} = -2425 \text{ cm}^{-1}$. Die Skalierungskoeffizienten werden im Falle der PM3-Methode mit den Werten für die IR-Positionen von C_n , $n = 3, 5, 7, 9, 13, 15$, berechnet, die Werte für zwei Absorptionen von

C₁₁ wurden nicht verwendet. Im Falle der C_nO, C_nO₂ wurden die Skalierungskoeffizienten mit den Werten für die IR-Positionen von CO₂, C₃O, C₅O₂ und C₇O₂ berechnet. Die Skalierungskoeffizienten für die PM3-Methode sind also unterschiedlich für C_n und deren Oxide, bei der DFT-Methode sind die Skalierungskoeffizienten gleich für alle Spezies.

Tabelle 13 Die berechnete Positionen der IR-Absorptionen der ungeraden Kohlenstoff-Kettenmolekülen und deren Oxide.

Molekül	IR-Position, DFT-Rechnung, cm ⁻¹	IR-Position, PM3-Rechnung, cm ⁻¹	DFT, skaliert, cm ⁻¹	PM3, skaliert *), cm ⁻¹	Experiment, cm ⁻¹
C ₉	2127.80	2105.80	2000.82	1985.90	1998
C ₉ O	2194.14	2038.13	2138.81	1941.74	?
C ₉ O ₂	2187.29	2044.98	2124.56	1948.53	?
C ₁₁	2112.30	1921.74	1968.58	1893.50	1945/1856
C ₁₁ O	2129.70	1926.46	2004.78	1831.19	?
C ₁₁ O ₂	2093.60	1866.78	1929.69	1772.11	?
C ₁₃	2026.60	1729.71	1790.33	1802.50	1817.5
C ₁₃ O	2064.00	1753.92	1868.12	1660.38	?
C ₁₃ O ₂	2047.20	1661.18	1833.18	1568.56	?
C ₁₅	1982.83	1501.44	1699.29	1683.72	1694.7
C ₁₅ O	1964.00	1587.94	1660.12	1496.06	?
C ₁₅ O ₂	1963.70	1411.77	1659.50	1321.65	?
C ₁₇	1911.56	1211.99	1551.04	1538.99	1600?
C ₁₇ O	1888.76	1506.12	1503.62	1415.05	1570-
C ₁₇ O ₂	1877.02	1080.88	1479.20	994.07	1590
C ₁₉	1847.53	755.43	1417.86	1310.72	1445
C ₁₉ O	1847.57	1579.97	1417.95	1488.17	1460-
C ₁₉ O ₂	1842.21	534.07	1406.79	452.72	1480
C ₂₁	1799.17	776.69	1317.27	1321.34	1282
C ₂₁ O	1749.94	1751.44	1214.88	1657.92	1316-
C ₂₁ O ₂	1783.29	1129.59	1284.24	1042.29	1350

*) Die Kohlenstoffketten und deren Oxide werden in PM3-Methode unterschiedlich skaliert (s. Abb. 78).

In der Tabelle sind die experimentell ermittelten Positionen der IR-Absorptionen enthalten auch die im Kapitel 5.5 durch die Laser-induzierte Oxidation zugeordnete IR-Positionen von C₁₉ (1445 cm⁻¹) und C₂₁ (1282 cm⁻¹). Die Übereinstimmung mit den nach der DFT-Methode berechneten Positionen dieser Moleküle 1417.86 cm⁻¹ bzw. 1317.27 cm⁻¹ ist sehr gut, gemessen an dem maximalen absoluten Fehler dieser Methode. Es wird angenommen, dass auch die nach der DFT-Methode berechneten skalierten Positionen

von Oxiden ähnlich gut mit ihren tatsächlichen IR-Positionen übereinstimmen. Die Übereinstimmung der PM3-Rechnung ist dagegen etwas schlechter.

Die Abb. 79 zeigt die nach der DFT- Methode berechneten (und skalierten) IR-Positionen der Moleküle aus Tab. 13, graphisch dargestellt. Die Oxide haben annähernd gleiche Oszillatorstärke wie die entsprechenden nichtoxidierten Spezies. Die Oszillatorstärke nimmt erwartungsgemäß mit der Länge des Moleküls zu.

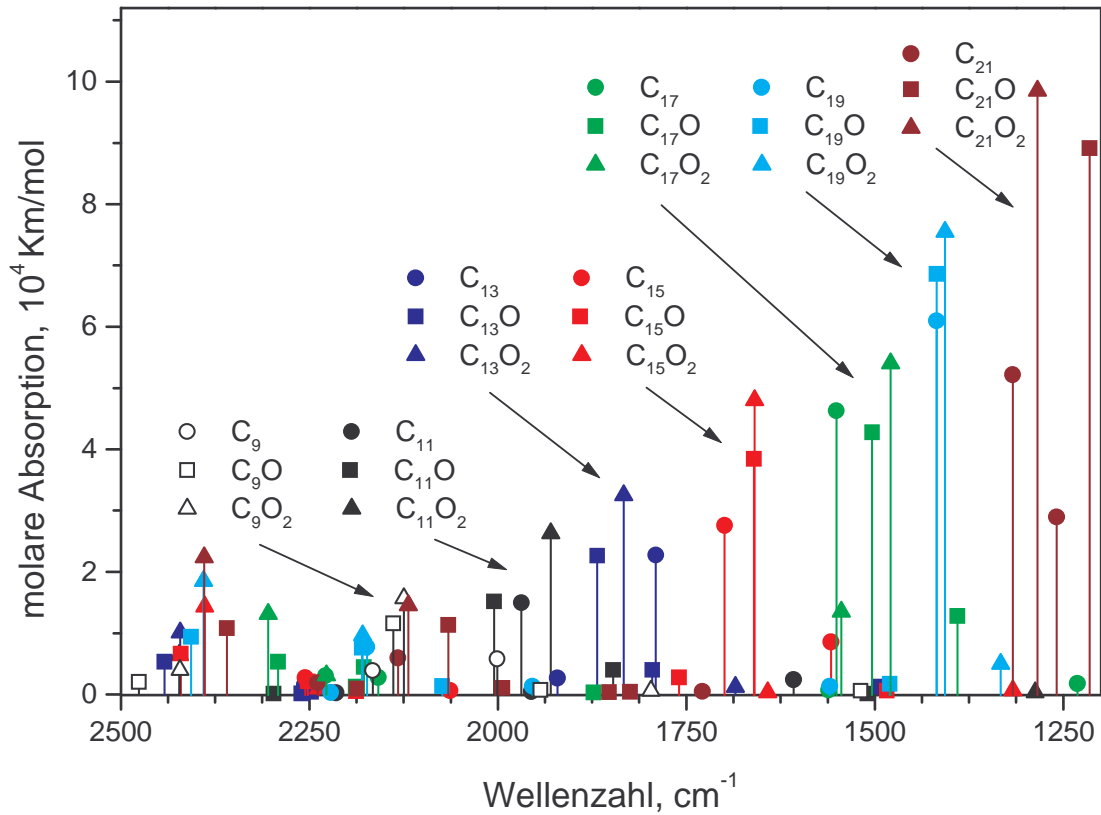


Abb. 79 Die Intensitäten IR-Absorptionen aller nach der DFT-Methode berechneten Spezies. Die Moleküle, die die gleiche Anzahl der Kohlenstoffatome haben, sind mit gleicher Farbe gezeigt.

7.4 Ergebnisse der Berechnungen der isotopischen Verschiebungen im IR

Die chemischen Reaktionen der C_n - Spezies mit dem isotopisch substituierten Matrixmaterial (Kap. 6.2.1 und 6.2.2) macht es notwendig, neben den IR-Schwingungsfrequenzen der Oxide der Form C_nO, OC_nO, auch die der isotopischen Varianten (C_n¹⁸O, ¹⁸OC_n¹⁸O, C_{n-1}¹³CO, O¹³CC_{n-2}¹³CO, ¹⁶OC_n¹⁸O, OCC_{n-2}¹³CO) zu berechnen.

Die Quantenmechanische Rechnung erfolgt mit Hilfe der Programm HyperChem, mit der PM3-Methode. Diese ist weniger aufwendig als die DFT-Methode. Da bei der

Skalierung nur die Neigung der Skalierungskurve zu berücksichtigen ist ($\Delta W_{\text{exp}} = A \cdot \Delta W_{\text{pm3}}$, $W = \lambda^{-1}$ (cm^{-1})), sind die skalierten Werte der Verschiebungen mit kleineren Fehlern behaftet, als die Linienpositionen selbst (Der Koeffizient $B_{\text{PM3,Oxide}}$ hat den relativen Fehler von 30%, der Koeffizient $A_{\text{PM3,Oxide}}$ hat den relativen Fehler von 10%).

Die folgenden Tabellen (Tab. 14 bis Tab. 19) zeigen die Ergebnisse dieser Rechnungen. Die berechneten isotopischen Verschiebungen („Shifts“) werden für die Identifikation der Oxide verwendet (Kap. 8). Die Skalierung erfolgt mit dem Skalierungskoeffizienten $A = 0.99$ für die PM3-Skalierung der Oxide.

Es sind pro Molekül je eine oder mehrere Linien der Streckschwingungen aufgelistet. Normalerweise ist die zweitstärkste Linie um vielfaches kleiner als die stärkste Linie. Die Linien, deren Intensität 3-10-mal kleiner ist, als die der stärksten Linie sind in den Tabellen mit „w“ („weak“) versehen. Mit „vw“ („very weak“) sind die Linien versehen, wenn deren Intensität 10-100-mal kleiner ist, als die der stärksten Linie.

Tabelle 14 Isotopische Verschiebungen der Monoxiden der ungeraden Kohlenstoffketten bei der Substitution $^{12}\text{CO}/^{13}\text{CO}$

N	IR-Position von C_nO , cm^{-1}	IR-Position von $\text{C}_{n-1}^{13}\text{CO}$, cm^{-1}	Shift $\dots\text{CO}/\dots^{13}\text{CO}$, cm^{-1}	Shift $\dots\text{CO}/\dots^{13}\text{C O}$, cm^{-1} , skaliert
9	2038.13	2028.39	9.74	9.64
	2129.53	2129.35	0.18	0.18
11	1926.46	1922.76	3.7	3.66
	1756.23 vw	1755.02 vw	1.21	1.20
	2085.18 vw	2079.36 vw	5.82	5.76
13	1753.92	1751.65	2.27	2.25
	1796.72 w	1794.95 w	1.77	1.75
15	1587.94	1586.62	1.32	1.31
	1612.71	1611.78	0.93	0.92
17	1506.12	1504.62	1.50	1.48
	1646.61 vw	1646.58 vw	0.03	0.03
	1444.05 vw	1443.96 vw	0.09	0.09
19	1579.97	1578.60	1.37	1.36
	1494.25 vw	1494.25 vw	0	0
	1664.85 vw	1664.69 vw	0.16	0.16
21	1751.44	1750.09	1.35	1.34
	1768.91 vw	1768.57 vw	0.34	0.34

Tabelle 15 Isotopische Verschiebungen der Dioxide der ungeraden Kohlenstoffketten bei der vollständigen (zweifachen) Substitution $^{12}\text{CO}/^{13}\text{CO}$

n	IR-Position von C_nO_2 , cm^{-1}	IR-Position von $\text{O}^{13}\text{C C}_{n-2}^{13}\text{CO}$, cm^{-1}	Shift $\text{OC}\dots\text{CO}/\text{O}^{13}\text{C}\dots^{13}\text{CO}$ cm^{-1}	Shift $\text{OC}\dots\text{CO}/\text{O}^{13}\text{C}\dots^{13}\text{CO}$ cm^{-1} , skaliert
9	2044.98	2027.03	17.95	17.77
11	1866.78	1854.69	12.09	11.97
13	1661.19	1654.33	6.86	6.79
15	1411.71	1407.94	3.77	3.73
17	1080.84	1078.72	2.12	2.10
19	533.80	533.56	0.24	0.24
21	1129.55	1128.00	1.55	1.53

Tabelle 16 Isotopische Verschiebungen der Dioxide der ungeraden Kohlenstoffketten bei der einfachen Substitution $^{12}\text{CO}/^{13}\text{CO}$

n	IR-Position von C_nO_2 , cm^{-1}	IR-Position von $\text{OC}_{n-1}^{13}\text{CO}$, cm^{-1}	Shift $\dots\text{CO}/\dots^{13}\text{CO}$ cm^{-1}	Shift $\dots\text{CO}/\dots^{13}\text{CO}$ cm^{-1} , skaliert
9	2044.98	2036.11	8.87	8.78
11	1866.78	1860.65	6.13	6.07
13	1661.19	1657.71	3.48	3.45
15	1411.71	1409.80	1.91	1.89
17	1080.84	1079.72	1.12	1.11
19	533.80	533.69	0.11	0.11
21	1129.55	1128.38	1.17	1.16

Tabelle 17 Isotopische Verschiebungen der Monoxide der ungeraden Kohlenstoffketten bei der Substitution $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$

n	IR-Position von C_nO , cm^{-1}	IR-Position von $\text{C}_n\ ^{18}\text{O}$, cm^{-1}	Shift $\dots^{16}\text{O}/\dots^{18}\text{O}$, cm^{-1}	Shift $\dots^{16}\text{O}/\dots^{18}\text{O}$, cm^{-1} , skaliert
9	2038.13	2031.24	6.89	6.82
	2129.53	2128.79	0.74	0.73
11	1926.46	1926.13	0.33	0.33
	1756.23 vw	1749.00 vw	7.23	7.16
	2085.18 vw	2078.81 vw	6.37	6.31
13	1753.99	1753.96	0.03	0.03
	1796.72 w	1790.62 w	6.10	6.04
15	1587.94	1587.76	0.18	0.18
	1612.71 w	1606.73 w	5.98	5.92
17	1506.12	1504.63	1.49	1.48
	1646.61 vw	1642.70 vw	3.91	3.88
	1444.05 vw	1439.60 vw	4.45	4.41
19	1580.12	1580.06	0.06	0.06
	1494.25 vw	1489.83 vw	4.42	4.38
	1664.85 vw	1661.09 vw	3.76	3.72
21	1751.70	1751.52	0.18	0.18
	1768.91 vw	1767.00 vw	1.91	1.89

Tabelle 18 Isotopische Verschiebungen der Dioxide der ungeraden Kohlenstoffketten bei der vollständigen (zweifachen) Substitution $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$

n	IR-Position von C_nO_2 , cm^{-1}	IR-Position von $^{16}\text{O C}_n\ ^{18}\text{O}$, cm^{-1}	Shift $^{16}\text{O}\dots^{18}\text{O}/^{18}\text{O}\dots^{18}\text{O}$, cm^{-1}	Shift $\dots^{16}\text{O}/\dots^{18}\text{O}$, cm^{-1} , skaliert
9	2045.04	2040.39	4.65	4.60
	2213.35 vw	2200.70	12.65	12.52
11	1866.96	1861.22	5.74	5.68
	1942.01 w	1933.26	8.75	8.66
13	1661.45	1656.69	4.76	4.71
	1722.28 w	1713.59	8.69	8.60
15	1412.42	1410.54	1.88	1.86
	1541.49	1531.08	10.41	10.31
17	1082.32	1081.43	0.89	0.88
19	537.96	536.99	0.97	0.96
	863.02 vw	853.83 vw	9.19	9.10
21	1129.57	1127.32	2.25	2.23
	1156.33 w	1149.15 w	7.18	7.11

Tabelle 19 Isotopische Verschiebungen der Dioxide der ungeraden Kohlenstoffketten bei der einfachen Substitution $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$

n	IR-Position von C_nO_2 , cm^{-1}	IR-Position von $\text{C}_n^{18}\text{O}_2$, cm^{-1}	Shift $^{16}\text{O}\dots^{16}\text{O}/^{18}\text{O}\dots^{18}\text{O}$, cm^{-1}	Shift $^{16}\text{O}\dots^{16}\text{O}/^{18}\text{O}\dots^{18}\text{O}$, cm^{-1} , skaliert
9	2045.04	2042.88	2.16	2.14
	2213.35 vw	2206.8	6.55	6.48
11	1866.96	1864.29	2.67	2.64
	1942.01 w	1937.45	4.56	4.51
13	1661.45	1659.27	2.18	2.16
	1722.28 w	1717.75	4.53	4.48
15	1412.42	1411.55	0.87	0.86
	1541.49	1536.24	5.25	5.20
17	1082.32	1081.83	0.49	0.49
19	537.96	537.44	0.52	0.51
	863.02 vw	858.41 vw	4.61	4.56
21	1129.57	1128.83	0.74	0.73
	1156.33 w	1152.37 w	3.96	3.92

8 Diskussion und Zuordnung der Absorptionslinien.

Die Experimente mit der Methode der selektiven Laserinduzierten Oxidation erlaubten uns, die Positionen der IR-Absorptionslinien der Moleküle C_{19} und C_{21} zu bestimmen (Kap. 5.5). Die Ergebnisse der quantenmechanischen Rechnungen der Absorptionen für diese Moleküle zeigen eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen IR-Positionen (Tabelle 13). Dieselben Rechnungen platzieren die IR-Positionen der Oxide C_nO und C_nO_2 nahe den IR-Absorptionen von C_n . Wir nehmen an, dass dies tatsächlich so ist. Dies erlaubt uns, die Oxide, deren IR-Absorptionen im Bereich der Absorptionen von C_n liegen, als Oxide der jeweiligen C_n -Spezies zuzuordnen.

Die Linien im Bereich der IR-Absorption von C_{19} (s. Abb. 24, Kap. 5.5.2) werden den Oxiden von C_{19} , und zwar $C_{19}O$ und $C_{19}O_2$ (Linien bei 1482.5 cm^{-1} und im Bereich ca. $1458 - 1464\text{ cm}^{-1}$), zugeordnet. Diese Linien sind nur in einer C_n/O_2 -Matrix anwesend (Abb. 24), was dafür spricht, dass dies Oxide sind. Das Fehlen dieser Linien in einer $C_n/15\%O_2/Ar$ -Matrix erlaubt uns nicht, die genauere Zuordnung des Mono- und Dioxides zu treffen, da die Messung der isotopischen Verschiebung bei der Substitution $^{16}O/^{18}O$ in einer C_n/O_2 -Matrix wegen des Effektes der isotopischen Temperaturverschiebung nicht möglich ist (s. Kap. 6.2.1.1). Bemerkenswert ist, dass die elektronische Absorption von den Oxiden $C_{19}O$ und $C_{19}O_2$ im sichtbaren Bereich nahe der Absorption von C_{19} liegt. Dies wird auch von den Rechnungen (Kap. 7.2) bestätigt.

Die Linien bei ca. $1345 - 1359\text{ cm}^{-1}$ (Abb. 34, Kap. 5.5.3) werden den Oxiden von C_{21} – $C_{21}O$ und $C_{21}O_2$ zugeordnet. Diese Linien werden sehr stark in C_n/O_2 -Matrizen, deren Intensität in der $C_n/15\%O_2/Ar$ -Matrix ist dagegen klein. Das erlaubte uns nicht, genau wie im Fall von $C_{19}O$ und $C_{19}O_2$, die genauere Zuordnung zu treffen.

Die UV/vis-Absorptionen von Oxiden der langen Kohlenstoffketten sind noch unbekannt. Durch die Experimente mit der C_n/CH_4 -Matrix wurde am Beispiel von C_{13} gezeigt, dass die UV/vis-Absorptionen der Oxide nahe der entsprechenden Absorptionen der nichtoxidierten Kohlenstoffketten liegen. Die Experimente an $C_{19}O$ und $C_{19}O_2$ (s. o.) sowie die Rechnungen der elektronischen Absorptionen bestätigen diese Tendenz.

Die IR-Positionen der Mono- und Dioxide der langen Kohlenstoff-Kettenmoleküle wurden in dieser Arbeit durch die isotopische Substitutionen ($^{16}O/^{18}O$ und $^{12}CO/^{13}CO$) bestimmt (Kap. 6). Diese Positionen, sowie die isotopische Verschiebung, erlaubt es uns, die IR-Linien von Monoxiden und Dioxiden bestimmten C_nO - und C_nO_2 -Spezies zuzuordnen. Diese Zuordnung wird im Weiteren beschrieben.

Die Rechnung von IR-Positionen für Monoxide C_nO zeigt eine insgesamt gute Übereinstimmung (innerhalb deren Fehler, Kap. 7.3) mit den experimentellen Ergebnissen der beiden Substitutionsarten. Eine Ausnahme ist der Fall $C_{21}O$ bei der Substitution $^{12}CO/^{13}CO$ (s. Abb 80). Da die Intensität der IR-Linien in diesem Bereich sehr schwach und die Zuordnung nicht so sicher wie bei den anderen Molekülen ist, sollte man diese Diskrepanz nicht überbewerten. Weitere Untersuchungen zu diesem Problem sind notwendig.

Die Resultate erlauben uns, die IR-Linien bestimmten Monoxiden zuzuordnen.

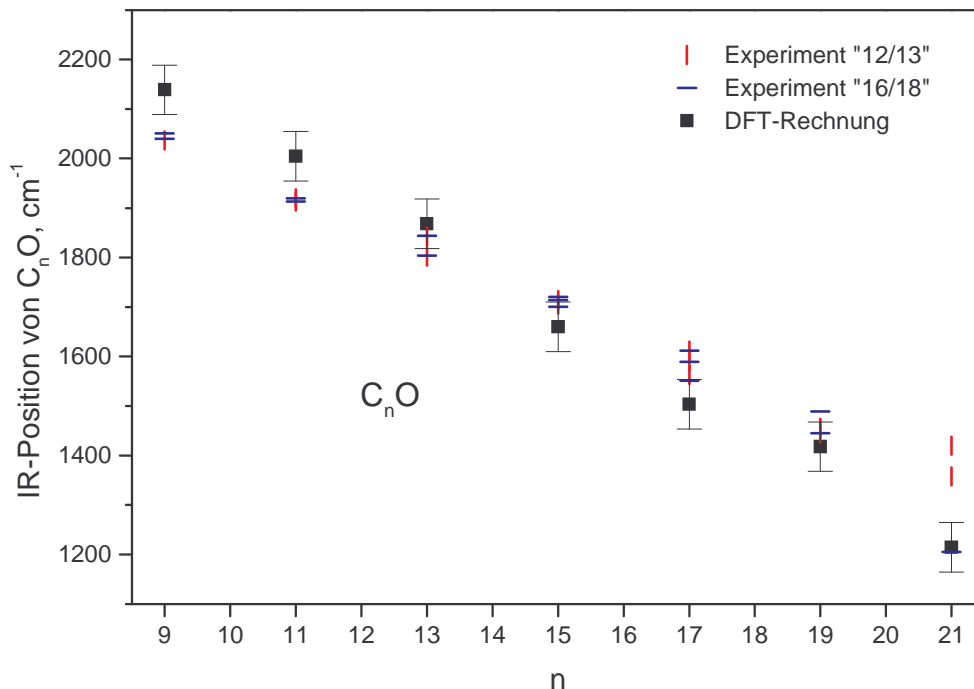


Abb. 80 Der Vergleich der berechneten und der experimentell ermittelten IR-Positionen der C_nO – Moleküle. Die Bezeichnung „Experiment 12/13“ bedeutet die IR-Positionen der Oxide, ermittelt bei der Substitution $^{12}CO/^{13}CO$; Die Bezeichnung „Experiment 16/18“ bedeutet die IR-Positionen der Oxide, ermittelt bei der Substitution $^{16}O/^{18}O$.

Die PM3 - Rechnung der isotopischen Verschiebungen $^{12}CO/^{13}CO$ von C_nO zeigen auch eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Experimenten mit den isotopisch substituierten CO, zumindest für die berechnete Moden, die die größte Intensität aufweisen (s. Abb. 81). Wir sehen also, dass die Zuordnung der Linien zu bestimmten Monoxiden gemäß ihrer IR-Positionen die Zuordnung nach ihrer isotopischen Verschiebung ($^{12}CO/^{13}CO$) unterstützt.

Die nach PM3 berechneten isotopischen Verschiebungen von Monoxiden bei der Substitution $^{16}O/^{18}O$ zeigen weniger gute, nur qualitative Übereinstimmungen mit den in Experimenten gefundenen Werten. Die berechneten Werte (Tab. 17) unterscheiden sich von den gemessenen Werten (Tab. 7), dabei zeigen die Messungen keine reguläre Abhängigkeit der Verschiebung der Linien von der Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül, was im Gegensatz zu den berechneten Werten steht. Es wird vermutet, dass diese Diskrepanz eine Wechselwirkung mit der Matrix signalisiert, die möglicherweise die Bewegung der letzten Atome im Molekül (also der O - Atome) beeinflusst, so dass deren Bewegung bei der Schwingung der total antisymmetrischen Mode des Moleküls im Vakuum nicht entspricht. Die Modellierung von Matrixeffekten, die das Vibrationsverhalten der Moleküle beeinflussen, bedarf einer speziellen Untersuchung, die die Rahmen dieser Arbeit überschreitet.

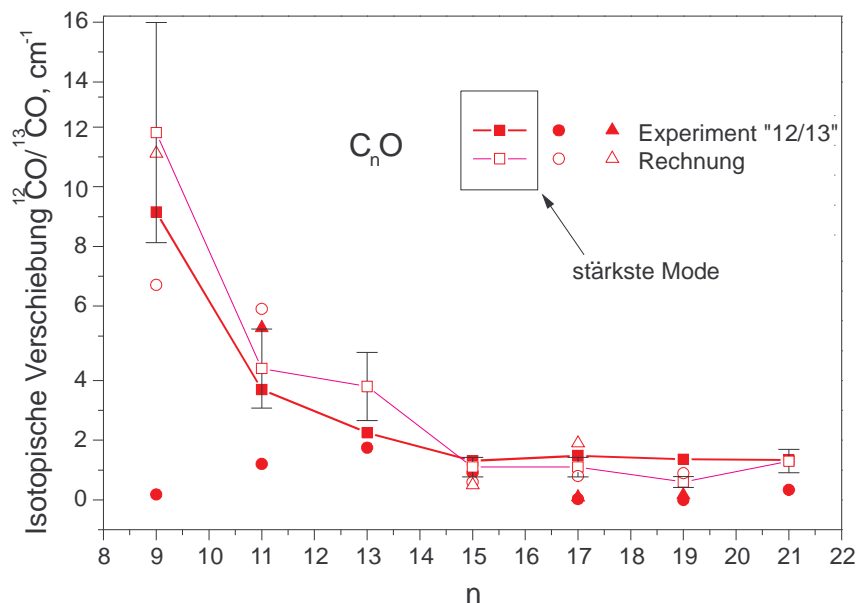


Abb. 81 Der Vergleich der berechneten und der experimentell ermittelten isotopischen Verschiebungen der C_nO – Molekülen bei der Substitution $^{12}CO/^{13}CO$.

Die berechneten IR-Positionen von C_nO_2 – Dioxiden stimmen mit den experimentell ermittelten Werten bei den beiden Substitutions-Arten qualitativ gut überein. Die berechneten Werte für die IR-Positionen von $C_{13}O_2$ und $C_{15}O_2$ stimmen innerhalb ihrer Fehler auch quantitativ mit der experimentell ermittelten Werten überein (s. Abb. 82) Durch diese Übereinstimmung erfolgt die Zuordnung der IR-Absorptionslinien von Dioxiden $C_{13}O_2$ $C_{15}O_2$ und $C_{17}O_2$.

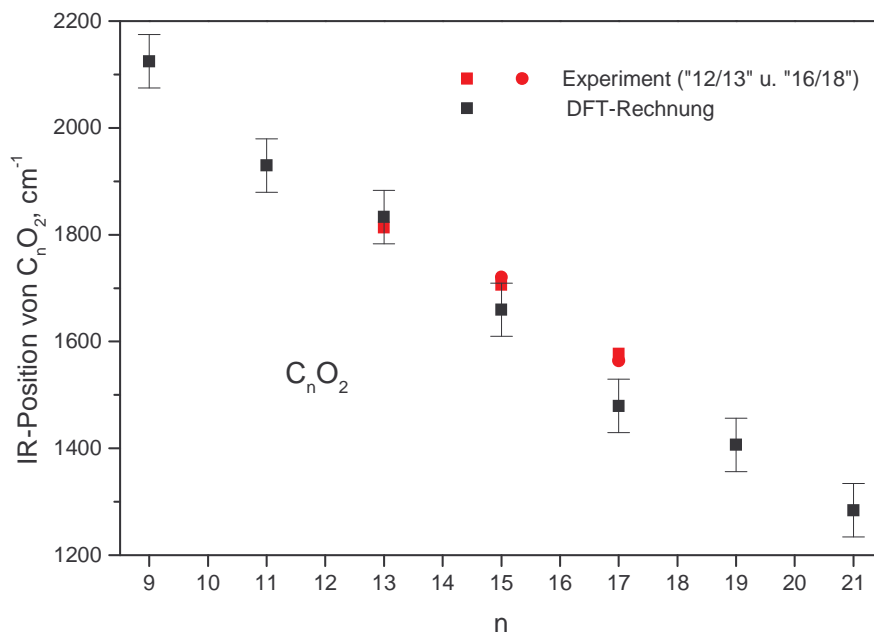


Abb. 82 Der Vergleich der berechneten und der experimentell ermittelten IR – Positionen der C_nO_2 – Molekülen bei der vollständigen Substitution $^{16}O_2/^{18}O_2$.

Die berechnete isotopische Verschiebung der vollständig substituierten Dioxide $C_{13}O_2$, $C_{15}O_2$ und $C_{17}O_2$ für die beiden Substitutionsarten (CO und O_2) zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten der Verschiebungen, die bei der CO-Substitution sicher aufgelöst wurden. Das einzige bei der O_2 – Substitution gefundene Dioxid stimmt mit der Rechnung nicht überein (Abb. 83).

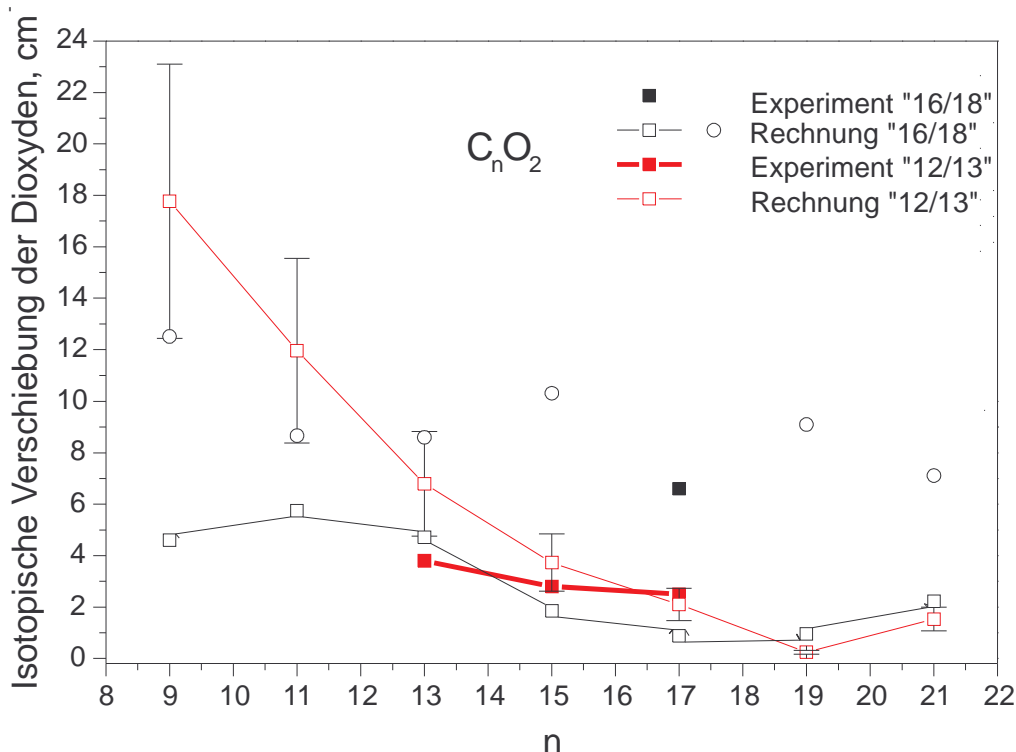


Abb. 83 Der Vergleich der berechneten und der experimentell ermittelten isotopischen Verschiebungen der C_nO_2 – Molekülen bei der vollständigen Substitution $^{12}CO/^{13}CO$. Die Werte der Verschiebung der intensivsten Mode verschiedener Moleküle sind für die Rechnung und Experiment „12/13“ jeweils miteinander verbunden.

Wir sehen also auch hier, dass die Zuordnung der Linien zu bestimmten Dioxiden, gemäß ihrer IR-Positionen die Zuordnung nach ihrer isotopischen Verschiebung ($^{12}CO/^{13}CO$) unterstützt. Die Nichtübereinstimmung der isotopischen Verschiebung des einzigen in der $C_n/15\%O_2/Ar$ -Matrix gefundenen Dioxides mit dem berechneten Wert hat ihren Ursprung möglicherweise in einer Wechselwirkung mit der Matrix, wie im Falle der Monoxide.

Nach den Rechnungen sollten alle Oxide jeweils eine IR-Absorptionslinie mit größter Intensität besitzen, die einer total antisymmetrischen Schwingungsmode entspricht. Die Experimente zeigen jedoch für die von uns zugeordnete Moleküle: C_9O , $C_{11}O$, $C_{13}O$, $C_{17}O$ jeweils zwei Absorptionslinien annähernd gleicher Intensität (s. Tab. 20). Die IR-Linien, die zu einer Spezies gehören, können einerseits „site peaks“ sein, oder unterschiedliche Moden darstellen, die in der Matrix annähernd gleiche Intensität aufweisen. In beiden Fällen ist wahrscheinlich die Wechselwirkung mit der Matrix für die Diskrepanz der Beobachtung und der Rechnung verantwortlich.

Da die Linienpaare in allen bisher gemachten Experimenten korrelieren, werden sie weiterhin zu jeweils einer Spezies zugeordnet (s. Tab. 20).

In der Tabelle 20 sind alle Linien präsentiert, die anhand der Experimente dieser Arbeit bestimmten Molekül zugeordnet werden konnten.

Tabelle 20 Die Zuordnung der IR-Linien

Position der IR-Linie(n) , cm^{-1}	Zugeordnetes Molekül
2040/2050	C_9O
1920/1913	C_{11}O
1842/1802	C_{13}O
1813	C_{13}O_2
1714	C_{15}O
1706	C_{15}O_2
1611/1589/1562	C_{17}O
1577	C_{17}O_2
1443	C_{19}
1482	$\text{C}_{19}\text{O}_{(2)}$
1283	C_{21}
1355	$\text{C}_{21}\text{O}_{(2)}$
1103	C_{23}

9 Zusammenfassung und Ausblick

9.1 Die IR-Absorptionen der langen Kohlenstoffketten

Der erste Teil dieser Arbeit ist der Zuordnung einiger bisher nicht identifizierter Absorptionslinien sehr langer ungerader Kohlenstoffketten C_{2n+1} ($n > 7$) im infraroten Bereich (zwischen ca. $1200\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$) gewidmet. Die Spezies sind in kryogene Matrizen eingebettet.

Zum Zweck dieser Zuordnung wurde die Methode der selektiven Laser-induzierten Oxidation verwendet, die in einer vorangegangenen Arbeit vorgeschlagen und getestet worden war. Die in einer reaktiven Matrix eingebetteten Spezies werden mit Laserlicht, entsprechend deren Absorptionen im UV/vis-Bereich, bestrahlt. Die dadurch angeregten Moleküle gehen eine Verbindung mit der reaktiven Komponente der Matrix (O_2 oder CO) ein. Die Korrelation zwischen dem Ausbleichen der Absorptionen im UV/vis- bzw. IR-Bereich zeigt, welche Absorptionen zu einem bestimmten Träger gehören. Da die UV/vis – Absorptionen der langen ungeraden Ketten in den kryogenen Matrizen bekannt sind, lassen sich die IR-Linien dieser Moleküle zuzuordnen.

In dieser Arbeit wurden mit dieser Methode die IR-Linien bei 1443.9 cm^{-1} und bei 1283.2 cm^{-1} (beide IR-Positionen gelten in einer C_n/Ar -Matrix) den linearen Molekülen C_{19} bzw. C_{21} zugeordnet. Die Rechnungen bestätigen diese Zuordnung.

Die Zuordnung der Absorption von C_{17} ist mit dieser Methode nicht gelungen, wahrscheinlich wegen der schwachen Laserleistung im Bereich der UV/vis-Absorption von C_{17} (ca. 495 nm). Nach den Experimenten mit einer C_n/Kr -Matrix soll die IR-Absorption von C_{17} im Bereich um ca. 1600 cm^{-1} liegen.

Die Zuordnung der Absorption von C_{23} war mit dieser Methode ebenfalls nicht möglich wegen der zu kleiner Intensität der IR-Linien im entsprechenden Bereich in reaktiven Matrizen. Nach den Experimenten mit einer C_n/Kr -Matrix soll die IR-Absorption von C_{23} bei 1102.5 cm^{-1} liegen.

9.2 Die Absorptionslinien der Oxide

Der zweite Teil der Arbeit betrifft die Zuordnung von UV/vis- und IR-Absorptionslinien der Oxide der langen Kohlenstoffketten. Außer den „reinen“, nur aus Kohlenstoff bestehenden Kettenmolekülen bilden sich bei der Deponierung in den reaktiven Matrizen auch spontan deren Oxide. Da die Rechnungen und die Experimente zeigen, dass sowohl die elektronische Absorptionen (UV/vis-Bereich) als auch die vibronische Absorptionen (IR-Bereich) der Oxide nahe den Absorptionen der entsprechenden nichtoxidierten Kohlenstoffketten liegen, ist es notwendig, die Absorptionslinien von Oxide und Nicht-Oxide zu unterscheiden. Die Absorptionen von Oxiden sind auch an sich von Interesse, insbesondere im Hinblick auf die Träger der diffusen interstellaren Bänder.

In zwei Fällen ist es in dieser Arbeit gelungen, die Absorptionslinien im UV/vis-Bereich den Oxiden zuzuordnen. Erstens, es wurde festgestellt, dass die UV/vis-Absorption eines Oxides, das den Träger der IR-Absorptionen bei ca. $1800/1840\text{ cm}^{-1}$ darstellt, nahe der UV/vis-Absorption von C_{13} liegt. Die Rechnungen unterstützen die Annahme, das es sich dabei um die UV/vis-Absorption eines Oxides von C_{13} handelt.

Zweitens wurde gezeigt, dass die IR-Absorption bei 1482 cm^{-1} zu einem Oxid gehört, dessen UV/vis-Absorption nahe der UV/vis-Absorption von C_{19} liegt. Die Rechnungen unterstützen die Annahme, dass es sich dabei um die UV/vis-Absorption eines Oxides von C_{19} handelt.

Die isotopische Substitution des Matrixmaterials ($^{16}\text{O}_2$ durch $^{18}\text{O}_2$ und ^{12}CO durch ^{13}CO) lassen eine verlässliche Unterscheidung der IR-Linien von Oxiden und reinen Kohlenstoffketten im infraroten Bereich von ca. 2040 cm^{-1} (Bereich von C_9O) bis hin zu ca. 1480 cm^{-1} (Bereich von C_{19}O), zu.

Es wurde durch die Experimente an gemischten Matrizen, die die beiden Isotope $^{16}\text{O}_2$ und $^{18}\text{O}_2$ bzw. ^{12}CO und ^{13}CO erhalten, zum ersten Mal eine klare Unterscheidung der IR-Absorptionen von Mono- und Dioxiden in diesem IR-Bereich erreicht.

Die Größe der isotopischen Verschiebungen, die IR-Positionen der Oxide, die Korrelation von IR- und UV/vis-Absorptionen, die Berechnungen dieser Absorptionen erlaubt uns, viele IR-Linien bestimmten Oxiden der langen linearen Kohlenstoff-Molekülen zuzuordnen (s. Tab. 20).

9.3 Offene Fragen und Ausblick

Es bleiben noch viele Linien in den IR-Spektren von Kohlenstoff-Molekülen in kryogenen Matrizen unidentifiziert. Die IR-Absorptionslinien von Kohlenstoff-Ringen sowie vielen Ketten mit gerader Atomzahl sind noch nicht gefunden worden. Die fehlenden Informationen über die UV/vis-Absorptionen dieser Spezies erlaubt es nicht, die in dieser Arbeit verwendete Methode der Laser-induzierten Oxidation für die Zuordnung dieser Spezies auszunutzen.

Diese Methode kann, bei Verbesserung des Vakuums (folglich der Vermeidung von Restgas-Deponierung von O_2 in der Matrix) sowie durch Einsatz eines leistungsstärkeren Lasers und eines sauerstofffreien reaktiven Matrixmaterials (z. B. CH_4), zur Zuordnung der IR-Linien von C_{17} und C_{23} führen.

Die Methode stößt an ihre Grenzen, wenn im UV/vis-Spektrum viele Absorptionslinien sehr nahe beieinander liegen. Die Wechselwirkung mit der Matrix, die zur Verbreiterung und demzufolge zur Überlagerung der Linien führt, erlaubt es nicht, die Moleküle selektiv anzuregen. Der Einsatz eines IR-Lasers würde erlauben, die Vibrationsmoden einer Kohlenstoffkette in der Matrix selektiv anzuregen, da die IR-Linien einander nur selten überlagern. Im Falle, dass die IR-Anregung zu Reaktionen mit dem reaktiven Matrixmaterial führt, wie es im Falle der elektronischen Anregung geschieht, kann eine solche selektive IR-Bestrahlung zum Ausbleichen bestimmten IR-Linien verwendet werden. Der Nachweis der IR-Absorptionen der Produkte der Reaktionen kann ggf. zur Identifikation der so angeregten Spezies führen. Die Möglichkeit der Nutzung eines Quantenkaskadenlasers für die selektive Ausbleichung der IR-Absorptionslinie von C_{13} wird derzeit diskutiert.

Bei dem Einsatz von anderen reaktiven Matrixmaterialien, z. B. CH_4 oder H_2 , kann die Methode der Induzierung von Reaktionen zwischen Kohlenstoffketten und Matrix verwendet werden, um die Produkte der Reaktionen der C_n - Ketten, z. B. HC_nH , HC_nH_3 zu erzeugen und zu studieren. Von diesen Spezies sind noch viele, insbesondere solche mit großen n , noch nicht charakterisiert worden. Diese können auch interessant im

Hinblick auf die Absorptionen im interstellaren Raum sein. Die Experimente mit H_2 -Matrizen werden zurzeit diskutiert.

Tabellenverzeichnis

1.	Verwendete Farbstoffe.....	19
2.	Die Wellenlängenbereiche der Laserbestrahlung	27
3.	Die elektronischen Absorptionen der langen ungeraden C_n	29
4.	Die IR – Absorptionen von $C_9, C_{11}, C_{13}, C_{15}$ in der C_n/Ar – Matrix	30
5.	Die IR – Absorptionen von $C_{13}, C_{15}, C_{17}, C_{19}, C_{21}$ und C_{23} in der C_n/Kr – und C_n/Ar - Matrix	33
6.	Die nicht verschobene Spezies in den Matrizen $C_n/15\%^{16}O_2/Ar$ und $C_n/15\%^{16}O_2/Ar$	68,69
7.	Die verschobene Spezies in den Matrizen $C_n/15\%^{16}O_2/Ar$ und $C_n/15\%^{16}O_2/Ar$	72,73
8.	Die nicht verschobene Spezies in den Matrizen $C_n/1\%^{12}CO/Ar$ und $C_n/1\%^{13}CO/Ar$	82,83
9.	Die verschobene Spezies in den Matrizen $C_n/1\%^{12}CO/Ar$ und $C_n/1\%^{13}CO/Ar$	87
10.	Dioxide der langen Kohlenstoffketten	90
11.	Die IR-Positionen der möglichen weiteren Dioxiden der langen Kohlenstoffketten	90
12.	Die elektronischen Absorptionen der ungeraden Kohlenstoff- Kettenmoleküle und deren Oxide	92,93
13.	Die berechnete Positionen der IR-Absorptionen der ungeraden Kohlenstoff- Kettenmolekülen und deren Oxyden	95
14.	Isotopische Verschiebungen der Monoxiden der ungeraden Kohlenstoffketten bei der Substitution $^{12}CO/^{13}CO$	97
15.	Isotopische Verschiebungen der Dioxiden der ungeraden Kohlenstoffketten bei der vollständigen (zweifachen) Substitution $^{12}CO/^{13}CO$	98
16.	Isotopische Verschiebungen der Dioxiden der ungeraden Kohlenstoffketten bei der einfachen Substitution $^{12}CO/^{13}CO$	98
17.	Isotopische Verschiebungen der Monoxiden der ungeraden Kohlenstoffketten bei der Substitution $^{16}O/^{18}O$	99
18.	Isotopische Verschiebungen der Dioxiden der ungeraden Kohlenstoffketten bei der vollständigen (zweifachen) Substitution $^{16}O/^{18}O$	99
19.	Isotopische Verschiebungen der Dioxide der ungeraden Kohlenstoffketten bei der einfachen Substitution $^{16}O/^{18}O$	100
20.	Die Zuordnung der IR-Linien	105

Abbildungsverzeichnis

1. Die Experimentelle Anordnung bei der Messung der Absorption	7
2. Experimenteller Aufbau: Kohlenstoffquelle und spektroskopische Kammer	8
3. Experimenteller Aufbau: Vakuumschema, Gaseinlasssystem, Spiegelhalterung	9
4. Das zeitaufgelöste Massenspektrum des Kohlenstoffdampfes	12
5. Interferogramm im FTIR	16
6. Das IR- „single beam“ - Spektrum der Globar-Quelle.....	16
7. Links – das typische IR-Spektrum der kohlenstoffhaltigen Ar-Matrix, rechts – das IR-Spektrum von H ₂ O-haltigen Argonmatrix.....	23
8. Zum Interferenzeffekt im IR-Spektrum.....	24
9. Die IR-Linien von Kohlenstoffketten in der Argonmatrix.....	28
10. Die Absorptionslinien von Kohlenstoffketten im UV/vis – Bereich.....	29
11. Die IR-Spektren der Kryptonmatrix bei unterschiedlichen Temperaturen.....	31
12. Die UV/vis – Spektren der C _n /Ar- und C _n /Kr - Matrix.....	32
13. Die IR-Spektren der Argon- und Kryptonmatrizen im Bereich der Absorptionslinien der langen Kohlenstoffketten.....	33
14. Die Laser-induzierte Oxidation von C ₉ (IR).....	34
15. Die Laser-induzierte Oxidation von C ₉ (UV).....	35
16. Die relative Abnahme der Intensität der Absorptionslinien von C ₉ in UV und IR.....	36
17. Die UV/vis - Spektren von Argon-, Sauerstoff- und Sauerstoff/Argon-Matrix.....	37
18. Die Absorptionsspektren von Argon-, Sauerstoff- und Sauerstoff/Argon-Matrix im Bereich der Absorptionslinien von C ₁₇ , C ₁₉ und C ₂₁	38
19. Die Spektren von Argon und Sauerstoff/Argon-Matrix im Bereich der Absorptionslinien von C ₁₇ , C ₁₉ und C ₂₁ (elektronische Absorption)	39
20. Die IR-Spektren der C _n /15%O ₂ /Ar – Matrix im Bereich 1600 cm ⁻¹ bei der Bestrahlung mit dem Laserlicht der Wellenlängen 478 – 490 nm.....	41
21. Die IR-Spektren der C _n /15%O ₂ /Ar – Matrix in der nahen Umgebung der Linie von C ₉ bei der Bestrahlung mit dem Laserlicht der Wellenlänge 308 nm.....	41
22. Die IR-Spektren der C _n /O ₂ /Ar – Matrix im Bereich 1600 cm ⁻¹ bei der Bestrahlung mit dem Laserlicht der Wellenlängen 480 – 491 nm.....	42
23. Die IR-Spektren der unterschiedlichen Matrizen im Bereich 1600 cm ⁻¹	43
24. Die IR-Spektren der unterschiedlichen Matrizen im Bereich 1450 cm ⁻¹	44
25. Die IR-Spektren der C _n /O ₂ – Matrix im Bereich der Linie bei 1482.4 cm ⁻¹ bei der Bestrahlung mit dem Laserlicht der Wellenlängen 531.5 – 539.5 nm	45
26. Die UV/vis - Spektren der C _n /O ₂ – Matrix bei der Bestrahlung mit dem Laserlicht der Wellenlängen 531.5 – 539.5 nm	45
27. Die IR-Spektren der C _n /15%O ₂ /Ar – Matrix im Bereich der Linie bei 1445.0cm ⁻¹ bei der Bestrahlung mit dem Laserlicht der Wellenlängen 527 – 544 nm	46

28. Die UV/vis - Spektren der $C_n/15\%O_2/Ar$ – Matrix im Bereich bei der Bestrahlung mit dem Laserlicht der Wellenlängen 527 – 544 nm	46
29. Die IR – Spektren der $C_n/15\%O_2$ – Matrix im Bereich der Linie bei 1281.9 cm^{-1} bei der Bestrahlung mit dem Laserlicht der Wellenlängen 581 – 583 nm	47
30. Die UV/vis – Spektren der $C_n/15\%O_2$ – Matrix bei der Bestrahlung mit dem Laserlicht der Wellenlängen 581 – 583 nm	48
31. Die IR-Spektren der C_n/O_2 - Matrix bei der Bestrahlung mit dem Laserlicht der Wellenlängen 581 – 590 nm	49
32. Die UV/vis – Spektren der C_n/O_2 - Matrix bei der Bestrahlung mit dem Laserlicht der Wellenlängen 581 – 590 nm	49
33. Die IR – Spektren der C_n/O_2 - Matrix bei der Bestrahlung mit dem Laserlicht der Wellenlängen 581 – 590 nm	50
34. Die IR – Spektren der unterschiedlichen Matrizen im Bereich 1300 cm^{-1}	51
35. Die IR – Spektren der C_n/Ar – sowie der C_n/Kr – Matrix im Bereich der IR-Absorptionslinien der langen Kohlenstoff-Kettenmolekülen	52
36. Der UV/vis – Spektrum der C_n/Ar – Matrix im Bereich der UV/vis -Absorptionslinien der langen Kohlenstoff-Kettenmolekülen	53
37. Die IR – Spektren der $C_n/1\%CO/Ar$ – Matrix bei der Bestrahlung mit dem Laserlicht der Wellenlänge 308 nm.	54
38. Die UV/vis – Spektren der $C_n/1\%CO/Ar$ – Matrix bei der Bestrahlung mit dem Laserlicht der Wellenlänge 308 nm	54
39. Die IR – Spektren der $C_n/1\%CO/Ar$ – Matrix im Bereich der Linie bei 1489cm^{-1} bei der Bestrahlung mit dem Laserlicht der Wellenlängen 534 – 543 nm	56
40. Das IR-Spektrum der Methanmatrix	58
41. Das UV/vis -Spektrum der Methanmatrix	59
42. Die IR-Spektren der C_n/CH_4 – Matrix bei den unterschiedlichen Temperaturen	59
43. Die IR – Spektren der C_n/CH_4 – Matrix im Bereich der Absorptionslinie von C_3 vor und nach der Bestrahlung im Wellenlängenbereich 405.5 – 409.5 nm	60
44. Das UV/vis – Spektren der C_n/CH_4 – Matrix bei der Bestrahlung im Wellenlängenbereich 405.5 – 409.5 nm	60
45. Die UV/vis – Spektren den Matrizen C_n/CH_4 bei den unterschiedlichen Temperaturen sowie das UV/vis – Spektrum von der C_n/Ar – Matrix bei 25 K.	61
46. Die UV/vis – Spektren der C_n/CH_4 – Matrix bei 35 K bei der Bestrahlung im Wellenlängenbereich 395 - 399 nm	62
47. Die IR – Spektren der C_n/CH_4 – Matrix bei 35 K bei der Bestrahlung im Wellenlängenbereich 395 - 399 nm	62
48. Die IR-Spektren von Argon- und Sauerstoffmatrix. Im Kasten: der Bereich um die IR- Absorption des C_{13} – Moleküls	64
49. Die IR-Spektren von Argon- und Sauerstoff/Argon-Matrix. Im Kasten: der Bereich um die IR- Absorption des C_{13} – Moleküls	64

50. Die Temperaturverschiebungen der IR - Linie von C ₁₁ in der Matrizen C _n / ¹⁶ O ₂ und C _n / ¹⁸ O ₂	66
51. Die Temperaturverschiebungen der IR - Linie von C ₁₃ in der Matrizen C _n / ¹⁶ O ₂ und C _n / ¹⁸ O ₂	67
52. Die IR-Spektren der Matrizen C _n /15% ¹⁶ O ₂ /Ar und C _n /15% ¹⁸ O ₂ /Ar.	68
53. Die IR-Spektren der Matrizen C _n /15% ¹⁶ O ₂ /Ar und C _n /15% ¹⁸ O ₂ /Ar im Bereich ca. 2000 – 2080 cm ⁻¹	69
54. Die IR-Spektren der Matrizen C _n /15% ¹⁶ O ₂ /Ar und C _n /15% ¹⁸ O ₂ /Ar im Bereich ca. 1880 – 1960 cm ⁻¹	70
55. Die IR-Spektren der Matrizen C _n /15% ¹⁶ O ₂ /Ar und C _n /15% ¹⁸ O ₂ /Ar im Bereich ca. 1780 – 1670 cm ⁻¹	70
56. Die IR-Spektren der Matrizen C _n /15% ¹⁶ O ₂ /Ar und C _n /15% ¹⁸ O ₂ /Ar im Bereich ca. 1680 – 1730 cm ⁻¹	71
57. Die IR-Spektren der Matrizen C _n /15% ¹⁶ O ₂ /Ar und C _n /15% ¹⁸ O ₂ /Ar im Bereich ca. 1540 – 1620 cm ⁻¹	71
58. Die IR-Spektren der Matrizen C _n /15% ¹⁶ O ₂ /Ar und C _n /15% ¹⁸ O ₂ /Ar im Bereich ca. 1280 – 1470 cm ⁻¹	72
59. Das IR-Spektrum der C _n /(7.5% ¹⁶ O ₂ + 7.5% ¹⁸ O ₂)/Ar – Matrix	74
60. Das IR-Spektrum der C _n /(7.5% ¹⁶ O ₂ + 7.5% ¹⁸ O ₂)/Ar – Matrix, oben – im Bereich von IR – Absorptionslinien von CO ₂ , unten – im Bereich von IR – Absorptionslinien von O ₃	75
61. Die IR-Spektren der Matrizen C _n /(7.5% ¹⁶ O ₂ + 7.5% ¹⁸ O ₂)/Ar, C _n /15% ¹⁶ O ₂ /Ar und C _n /15% ¹⁸ O ₂ /Ar im Bereich ca. 1790 – 1930 cm ⁻¹	76
62. Die IR-Spektren der Matrizen C _n /(7.5% ¹⁶ O ₂ + 7.5% ¹⁸ O ₂)/Ar, C _n /15% ¹⁶ O ₂ /Ar und C _n /15% ¹⁸ O ₂ /Ar im Bereich ca. 1560 – 1595 cm ⁻¹	76
63. Die IR-spektren der Matrizen 1% ¹² CO/Ar und (0.5% ¹² CO + 0.5% ¹³ CO)/Ar	78
64. Das UV/vis – Spektrum der C _n /1% ¹² CO/Ar-Matrix	78
65. Das UV/vis – Spektrum der C _n /1% ¹² CO/Ar - Matrix im Bereich der elektronischen Absorptionen von C ₁₇ , C ₁₉ , C ₂₁ und C ₂₃	79
66. Die IR-spektren der Matrizen C _n /15% O ₂ /Ar, C _n /1% CO/Ar und C _n /CO im Bereich ca. 1700 – 1950 cm ⁻¹	80
67. Die IR-Spektren der Matrizen C _n /15% O ₂ /Ar und C _n /1% ¹³ CO/Ar im Bereich der Absorption von C ₃ O.	81
68. Die IR-Spektren der Matrizen C _n /1% ¹² CO/Ar, C _n /1% ¹³ CO/Ar.	82
69. Die IR-Spektren der Matrizen C _n /1% ¹² CO/Ar, C _n /1% ¹³ CO/Ar im Bereich ca. 1990 – 2070 cm ⁻¹	84
70. Die IR-Spektren der Matrizen C _n /1% ¹² CO/Ar, C _n /1% ¹³ CO/Ar im Bereich ca. 1900 – 1950 cm ⁻¹	84
71. Die IR-Spektren der Matrizen C _n /1% ¹² CO/Ar, C _n /1% ¹³ CO/Ar im Bereich ca. 1780 – 1870 cm ⁻¹	85
72. Die IR-Spektren der Matrizen C _n /1% ¹² CO/Ar, C _n /1% ¹³ CO/Ar im Bereich ca. 1680 – 1730 cm ⁻¹	85
73. Die IR-Spektren der Matrizen C _n /1% ¹² CO/Ar, C _n /1% ¹³ CO/Ar im Bereich ca. 1540 – 1630 cm ⁻¹	86

74. Die IR-Spektren der Matrizen $C_n/1\%^{12}CO/Ar$, $C_n/1\%^{13}CO/Ar$ im Bereich ca. $1280 - 1500\text{ cm}^{-1}$	86
75. Die IR-Spektren der Matrizen $C_n/1\%^{12}CO/Ar$, $C_n/1\%^{13}CO/Ar$ und $C_n/(0.5\%^{12}CO + 0.5\%^{13}CO)/Ar$ im Bereich ca. $1795 - 1820\text{ cm}^{-1}$	88
76. Die IR-Spektren der Matrizen $C_n/1\%^{12}CO/Ar$, $C_n/1\%^{13}CO/Ar$ und $C_n/(0.5\%^{12}CO + 0.5\%^{13}CO)/Ar$ im Bereich ca. $1690 - 1720\text{ cm}^{-1}$	89
77. Die IR-Spektren der Matrizen $C_n/1\%^{12}CO/Ar$, $C_n/1\%^{13}CO/Ar$ und $C_n/(0.5\%^{12}CO + 0.5\%^{13}CO)/Ar$ im Bereich ca. $1690 - 1720\text{ cm}^{-1}$	89
78. Die Skalierungskurven der PM3- Skalierung von C_n sowie deren Oxide.....	94
79. Die Intensitäten der IR-Absorptionen aller nach der DFT-Methode berechneter Spezies.....	96
80. Der Vergleich der berechneten und der experimentell ermittelten IR-Positionen der C_nO – Molekülen.....	102
81. Der Vergleich der berechneten und der experimentell ermittelten isotopischen Verschiebungen der C_nO – Molekülen bei der Substitution $^{12}CO/^{13}CO$	103
82. Der Vergleich der berechneten und der experimentell ermittelten IR – Positionen der C_nO_2 – Molekülen bei der vollständigen Substitution $^{16}O_2/^{18}O_2$	103
83. Der Vergleich der berechneten und der experimentell ermittelten isotopischen Verschiebungen der C_nO_2 – Molekülen bei der vollständigen Substitution $^{12}CO/^{13}CO$	104

Literaturverzeichnis

- [1] H.W. Kroto, R.J. Heath, S.C. Brien, R.F. Curl, and R.E. Smalley. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042):162-163, 1985.
- [2] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D.R. Huffman. Solid C₆₀: a new form of carbon. *Nature*, 347(6291):354-358, 1990.
- [3] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348):56-58, 1991.
- [4] A.E. Douglas. Laboratory studies of the λ 4050 group of cometary spectra. *Nat. Res. Council*, 2503:466-468, 1951.
- [5] K.H. Hinkle, J.J. Keady, and P.F. Bernath. Detection of C₃ in the circumstellar shell of IRC+10216. *Science*, 241:1319-1322, 1988.
- [6] D.L. Lambert, Y. Sheffer, and S.R. Federman. Hubble space telescope observations of C₂ molecules in diffuse interstellar clouds. *Astrophysical Journal*, 438: 740-749, 1995.
- [7] G.H. Herbig. The diffuse interstellar bands. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 33:359, 1995.
- [8] A.E. Douglas. Origin of diffuse interstellar lines. *Nature*, 269:130-132, 1997.
- [9] A. Van Orden and R. Saykally. Small carbon clusters. *Chemical Reviews*, 98(6):2314-2357, 1998.
- [10] Yoshikawa M., Katagiri G., Ishitani A., Akamatsu T. Raman spectra of diamondlike amorphous carbon films. *J.Appl.Phys.* 64(11): 6464-6468, 1988.
- [11] Monninger G. Optische Spektroskopie von matrixisolierten Kohlenstoff-Clustern Dissertation, Universität Heidelberg 1995.
- [12] Campbell E.E.B., Ulmer G., Hasselberger B., Busmann H.-G., and Hertel I.V. An intense, simple carbon cluster source *J. Chem. Phys.* 93(9): 6900-6907. 1990.
- [13] L. Andrews, M. Moskovits (Eds.) Chemistry and Physics of matrix-isolated species. North-Holland, 1989.
- [14] J.R. Heath and R.J. Saykally. The C₉ cluster: Structure and infrared frequencies. *J. Chem. Phys.*, 93:8392-8394, 1990.

- [15] T.F. Giesen, U. Berndt, K.M.T. Yamada, G. Fuchs, R. Schieder, G. Winnewisser, R.A. Provencal, F.N. Keutsch, A. Van Orden, and R.J. Saykally. Detection of the linear carbon cluster C_{10} : rotationally resolved diode-laser spectroscopy. *Chem. Phys. Chem.*, 2:242-247, 2001.
- [16] T.F. Giesen, A. Van Orden, H.J. Hwang, R.S. Fellers, R.A. Provencal, and R.J. Saykally. Infrared laser spectroscopy of the linear C_{13} carbon cluster. *Science*, 265:756-759, 1994.
- [17] P. Neubauer-Guenther, T. F. Giesen, U. Berndt, G. Fuchs, and G. Winnewisser. The cologne carbon cluster experiment: ro-vibrational spectroscopy on C_8 and other small carbon clusters. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 59:431-441, 2003.
- [18] W. Weltner and R.J. Van Zee. Small carbon clusters. *Chemical Reviews*, 89:1713-1747, 1989.
- [19] NIST Chemistry WebBook. <http://webbook.nist.gov>.
- [20] P. Freivogel, J. Fulara, D. Lessen, D. Forney, and J.P. Maier. Absorption spectra of conjugated hydrocarbon cation chains in neon matrices. *Chemical Physics*, 189:335-341, 1994.
- [21] M. Wyss, M. Grutter, and J.P. Maier. Electronic spectra of long odd-number carbon chains C_{17} - C_{21} and C_{13}^- - C_{21}^- . *Chemical Physics letters*, 304:35-38, 1999.
- [22] D. Forney, P. Freivogel, M. Grutter, and J.P. Maier. Electronic absorption spectra of linear carbon chains in neon matrices. IV. C_{2n+1} $n = 2-7$. *J. Chem. Phys.*, 104(13):4954-4960, 1996.
- [23] D. Strelnikov Selective Laser-Induced Oxidation of Carbon Chain Molecules in Cryogenic Matrices Dissertation, Universität Heidelberg, 2004.
- [24] Dmitry Strelnikov, Roman Reusch, and Wolfgang Krätschmer Assignment of Carbon Chain Molecules in Cryogenic Matrices by Selective Laser-Induced Oxidation. *J. Phys. Chem. A*; 109(34) pp 7708 - 7713, 2005.
- [25] Werner Schmidt Optische Spektroskopie. VCH. Weinheim. 1994.
- [26] I. Cermak, G. Monninger, and W. Krätschmer. Absorption spectra of matrix-isolated small carbon molecules. *Advances in Molecular Structure Research.*, 3:117-146, 1997.
- [27] S. Kahlhofer. Absorptions-, Emissions- und Anregungsspektren von linearen Kohlenstoffmolekülen in Edelgasmatrizen. PhD thesis, Heidelberg, 2000.

- [28] Y.-M. Koo, Y.-K. Choi, K.H. Lee, and K.-W. Jung. Mass spectrometric study of carbon formation in laser ablation of graphite at 355 nm. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 23(2):309-314, 2002.
- [29] L.A. Bloomfeld, M.E. Geusic, R.R. Freeman, and W.L. Brown. Negative and positive cluster ions of carbon and silicon. *Chemical Physics Letters*, 121:33-37, 1991.
- [30] K. Gingerich, H. Finkbeiner, and R. Schmude, Jr. Enthalpies of Formation of small linear carbonclusters. *J. Am. Chem. Soc.* 116, 3884-3888, 1994.
- [31] APD Cryogenics. Advancing the technology of cryogenic systems. Technical manual. 1995.
- [32] L. Genzel. Fourier-Transform-Spektroskopie im Infraroten. *Z. Anal. Chem.* 273: 391-400, 1975.
- [33] Lambda Physik Excimer Laser EMG201-204 MSC. Instruction manual. Göttingen 1985.
- [34] U. Brackmann. Lambdachrome Laser Dyes. Lambda Physik GmbH Edition, 1994.
- [35] Ch. Stellmach. Optische Spektroskopie von kleinen Kohlenstoffclustern. Diplomarbeit. Universität Heidelberg. 1994.
- [36] P. Freivogel, M. Grutter, D. Forney, and J.P. Maier. Infrared bands of mass-selected carbon chains C_n ($n= 8 - 12$) and C_n^- ($n= 5 - 10, 12$) in neon matrices. *Chem. Phys.*, 216:401-406, 1997.
- [37] M. Grutter, P. Freivogel, D. Forney, and J.P. Maier. Diffusion of mass-selected carbon atoms and molecules in argon and neon matrices. *J. Chem. Phys.*, 107:5356-5360, 1997.
- [38] Y. Haas and U. Samuni. Reactions in rare gas matrix and site effects. *Progress in Reaction Kinetics. Science and Technology Letters* Vol. 23, pp211-280, 1998.
- [39] L Landau. E. Lifshitz. Quantum mechanics. Pergamon Press. 1965
- [40] N. Sorg; Laborspektroskopie astrophysikalisch interessanter Stoffe: Wassereisteilchen, Kohlenstoffstaub und Kohlenstoffmoleküle; Diplomarbeit, Universität Heidelberg. 1984
- [41] E. Honegger and S. Leutwyler. Intramolecular vibrations of small water clusters *J. Chem. Phys.* 88(4): 2582-2595, 1988.

- [42] R.H. Kranze, P.A. Withey, C.M.L. Rittby, and W.R.M.Graham. Fourier transform infrared observation of the ν_7 stretching of linear C_9 in Ar at 10K. *J. Chem. Phys.*, 103:6841-6850, 1995.
- [43] L.N. Shen and W.M. Graham. Observation of an infrared frequency of the C_4 molecule. *Journal of Chemical Physics*, 91(8):5115-5116, 1989.
- [44] R.H. Kranze and W.R.M. Graham. Fourier transform infrared observation of the ν_4 stretching of linear C_5 in Ar at 10K. *J. Chem. Phys.*, 96:2517-2521, 1992.
- [45] T.Wakabayashi et al. Laser induced dissociation of linear C_6 and reorientation of trapping sites in solid Neon. In *Nanonetwork materials*, volume CP590, page 513. AIP, 2001.
- [46] R.L. DeKock, W. Weltner, Jr.; C_2O , CN_2 , and C_3O molecules. *J. Am. Chem. Soc.* 93(25): 7106-7107, 1971.
- [47] G. Maier, H. P. Reisenauer, U. Schafer, H. Balli. C_5O_2 (1,2,3,4-Pentatetraene-1,5-dione), a New Oxide of Carbon. *Angew. Chem.*, 100, 590, 1988.
- [48] T. Shimanouchi. Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated. Volume I, National Bureau of Standards, 1972, 1-160.
- [49] J. Fulara, P. Freivogel, D. Forney, and J. P. Maier
Electronic absorption spectra of linear carbon chains in neon matrices. III. $HC_{2n+1}H$ *J. Chem. Phys.*, 1995, 103, 8805-8810
- [50] G. Maier, H. P. Reisenauer, W. Schwab, P. Carsky, B. A. Hess, Jr. L. J. Schaad; Vinylidene carbene: a new C_3H_2 species *J. Am. Chem. Soc.*, 109(17): 5183-5188, 1987
- [51] C. Zhang, Z. Cao, H. Wu, Q. Zhang. Linear and Nonlinear Feature of Electronic Excitation Energy in Carbon Chains $HC_{2n+1}H$ and $HC_{2n}H$ *International Journal of Quantum Chemistry*, 98(3):299-308, 2004.
- [52] A. Szabo and M.S. Ostlund. Modern quantum chemistry. Introduction to advanced electronic structure theory. Dover Publications, Inc., 1996.
- [53] Hyperchem for Windows. Release 6.02.

- [54] 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, and J. A. Pople. *Gaussian 98, Revision A.9*. Gaussian, inc., pittsburgh pa edition, 1998.
- [55] James. B. Foresman and Aeleen Frisch. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Gaussian, Inc. PA. 1996.

Danksagung

Diese Arbeit wurde möglich durch die finanzielle Unterstützung von der Seite der Max-Planck-Gesellschaft.

Ich fühle mich zutiefst zum Dank verpflichtet meinem Doktorvater, dem Herrn Professor Dr. Wolfgang Krätschmer für die Möglichkeit, unter seiner Führung diese Arbeit zu verwirklichen, eine interessante Fragestellung und lehrreiche Diskussionen.

Herrn Professor Dr. Ulrich Platt danke ich für die Erstellung des zweiten Gutachtens.

Ich bedanke mich bei meinem Kollegen Dr. Dmitry Strelnikov für die Hilfe bei den Experimenten und wertvolle Diskussionen. Die Zusammenarbeit mit ihm war sehr angenehm und lehrreich.

Unserer Chemieassistentin Frau Ruth Alberts danke ich für die Unterstützung in den Versuchen, organische und analytische Chemie zu verstehen, die Übernahme von vielen Sorgen um die Lösungsmittel und ständige Hilfsbereitschaft.

Herrn F. Kleinbongardt danke ich für Hilfe, wertvolle Ratschläge und die Anfertigung der vielen mechanischen Teile.

Den zahlreichen Mitarbeiter der verschiedenen Abteilungen des Instituts, von der Bibliothek bis zur Glaswerkstatt danke ich für Hilfe in der Durchführung dieser Arbeit. Namentlich möchte ich dabei insbesondere den Herrn K. Hallatschek, Herrn K. Hahn und Herrn M. Frauenfeld von der Werkstatt besonders danken für Reparaturen des Kryosystems.