Infrarot–Spektroskopie an kleinen Kohlenstoff–Clustern

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Ute Berndt
aus Krefeld

Köln 2000

Berichterstatter: Prof. Dr. R. Schieder
Prof. Dr. H. Heintzmann

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Dezember 2000

Kurzzusammenfassung

Während der hier dargestellten Arbeit wurde ein Experiment aufgebaut, mit dem hochaufgelöste Absorptionsspektren im infraroten Spektralbereich von Clustern in der Gasphase aufgenommen werden können. Die Cluster werden durch Laserverdampfung erzeugt und in einem kalten Überschall–Molekularstrahl auf wenige Kelvin abgekühlt. Mit dem in der Arbeit beschriebenen Aufbau konnten zum ersten Mal Gasphasen–Spektren von linearem C_{10} und linearem C_8 gemessen werden.
Mehr als 100 beobachtete Übergänge konnten einer antisymmetrischen Streckschwingung von linearem C_{10} in einem $^3\Sigma_g^-$–Grundzustand zugeordnet werden. Der Bandenursprung liegt bei $2074.4109(2)\,\mathrm{cm}^{-1}$ und die Rotationskonstante des Grundzustandes wurde zu B_0"=$0.010475(7)\,\mathrm{cm}^{-1}$ bestimmt. Im Spektrum ist die Triplett–Aufspaltung klar zu erkennen, die eine Spin–Spin–Wechselwirkungskonstante $\lambda'' = -1.79(3)\,\mathrm{cm}^{-1}$ bewirkt. Der elektronische Grundzustand ist ein invertierter $^3\Sigma$–Zustand nach dem Hund'schen Fall (a).
Etwa 43 Übergänge zwischen $2066\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $2070\,\mathrm{cm}^{-1}$ konnten einer antisymmetrischen Streckschwingung von linearem C_8 zugeordnet werden.

Abstract

A new experimental setup using high resolution infrared diode laser absorption spectroscopy of a supersonic carbon cluster beam is described in the present work. The clusters are produced by laser ablation of a graphite rod.
For the first time, rotationally resolved gas phase spectra of linear C_{10} and linear C_8 carbon clusters have been observed. More than 100 transitions have been assigned to the $^3\Sigma_g^-$ ground state of an antisymmetric stretching mode of linear C_{10}. The band origin is centered at $2074.4109(2)\,\mathrm{cm}^{-1}$ and the ground state rotational constant was found to be B_0"=$0.010475(7)\,\mathrm{cm}^{-1}$. The triplet structure has been clearly resolved in the spectra, and resulted in a large spin–spin coupling constant $\lambda'' = -1.79(3)\,\mathrm{cm}^{-1}$. The ground electronic state is found to be an inverted $^3\Sigma$ with Hund's coupling case (a).
About 43 transitions between $2066\,\mathrm{cm}^{-1}$ and $2070\,\mathrm{cm}^{-1}$ were tentatively assigned to the ν_5 antisymmetric streching vibration of linear C_8.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung **1**

1 Einleitung **3**

2 Experimenteller Aufbau **5**
2.1 Einleitung 5
2.2 Das Spektrometer 7
2.2.1 Der Infrarot–Laser 7
2.2.2 Die Herriott–Zelle 7
2.2.3 Frequenzselektion und Signalnachweis 10
2.3 Die Kohlenstoff–Clusterquelle 10
2.3.1 Der kalte Überschall–Jet 11
2.3.2 Der Überschall–Jet im Pulsbetrieb 15
2.3.3 Die Clustererzeugung 21
2.4 Meßmodus 24

3 Spektren linearer Kohlenstoff–Cluster **29**
3.1 Einleitung 29
3.2 Lineare Kohlenstoffketten 30
3.3 Spektren 31
3.3.1 Cluster mit einer ungeraden Anzahl an Atomen . . . 32
3.3.2 Cluster mit einer geraden Anzahl an Atomen 34
Auswahlregeln 38
3.4 Spinaufspaltung geradzahliger Kohlenstoffketten 40

4 Messungen an C_8 und C_{10} **45**
4.1 Einleitung 45
4.2 Messungen an C_{10} 47
4.2.1 Rohdaten 47
4.2.2 Analyse 47
4.2.3 Diskussion 51
4.3 Messungen an C_8 54
4.4 Spin–Spin–Wechselwirkung 58

5 Ausblick **65**

Literaturverzeichnis **67**

Abbildungsverzeichnis

2.1 Aufbau des Spektrometers 6
2.2 Schema der Herriott–Zelle 8
2.3 Schema der Reflexverteilung auf den Spiegeln 9
2.4 Schema der Jet–Expansion 13
2.5 Jet–Expansion, Seitenansicht 13
2.6 Reduktion der Linienbreiten durch eine Schlitzdüse 14
2.7 Jet–Expansion durch Schlitzdüse, Ansicht von oben. 14
2.8 Verlauf der Machzahl in Jetrichtung 16
2.9 Druckverlauf in Jetrichtung 16
2.10 Verteilung der Teilchendichte in Jetrichtung 17
2.11 Temperaturverteilung in Jetrichtung 17
2.12 Öffnungsverhalten des Ventils 20
2.13 Druck–Temperatur–Diagramm von Graphit 21
2.14 Aufbau der Laserverdampfungsquelle 23
2.15 Schema der Laserverdampfung 24
2.16 Zeitskala einer Messung 25
2.17 ’Screenshot’ eines Signals 26

3.1 Molekülstrukturen 30
3.2 Grundzustand linearer Kohlenstoff–Ketten 31
3.3 Rotationsniveaus ungeradzahliger Kohlenstoff–Cluster . . . 33
3.4 C_9: Spektrum der ν_5 35
3.5 Hund’sche Fälle (a) und (b) 36
3.6 Schema der Energieniveaus 39
3.7 Rotationsniveaus geradzahliger Kohlenstoff–Cluster 41

4.1 C_{10}: Rohdaten 48
4.2 C_{10}: Energietermschema 50
4.3 C_{10}: Daten und Fit 52
4.4 C_{10}: Schema der ν_6 53
4.5 C_{10}: P–Zweig 53
4.6 C_8: Daten 56
4.7 C_8: Daten und Linienspektrum 57

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Jet–Experiment aufgebaut, mit dem hochaufgelöste Absorptionsspektren im infraroten Spektralbereich an Clustern in der Gasphase aufgenommen werden können.
Cluster in der Gasphase werden hierzu durch Laserverdampfung verschiedener Materialien erzeugt, wobei die heißen Moleküle durch adiabatische Expansion in einem Molekularstrahl auf wenige Kelvin gekühlt werden. Anschließend werden ihre Rotations–Vibrations–Spektren in der Gasphase mit einem durchstimmbaren Infrarot–Diodenlaser aufgenommen, der den Molekularstrahl in einer Vielfachreflexionsoptik nach dem Herriott–Prinzip abtastet.
Die Erzeugung der Kohlenstoff–Cluster der vorliegenden Arbeit erfolgte durch Verdampfung von Graphit.

Mit dem neuen Aufbau konnte erstmalig ein Gasphasen–Spektrum von linearem C_{10} gemessen werden und dadurch der aus '*ab initio*'–Rechnungen vorhergesagte elektronische $^3\Sigma$–Grundzustand experimentell bestätigt werden.
Über 100 Linien einer antisymmetrischen Streckschwingung bei ν_0=2074.4109(2) cm^{-1} ermöglichten die Bestimmung der Rotationskonstanten in Grund– und erstem schwingungsangeregten Zustand: B"=0.010475(7) cm^{-1} und B'=0.010439(6) cm^{-1} sowie der Spin–Spin–Kopplungskonstanten $\lambda'' = -1.79(3)\,cm^{-1}$ und $\lambda' = -1.9834(2)\,cm^{-1}$. Die große negative Spin–Spin–Kopplungskonstante bedeutet eine Drehimpulskopplung von Rotationsdrehimpuls und elektronischem Spin nach dem invertierten Hund'schen Fall (a), dessen Spin–Komponenten deutlich getrennt zu beobachten sind.
Darüberhinaus wurde erstmals ein rotationsaufgelöstes Spektrum von linearem C_8 gemessen. Über vierzig zwischen 2066 cm^{-1} und 2070 cm^{-1} gemessene Übergänge konnten einer antisymmetrischen Streckschwingung von linearem C_8 zugeordnet werden.

1

Einleitung

Kohlenstoff ist in unserem Sonnensystem das vierthäufigste Element nach Wasserstoff, Helium und Sauerstoff. In der Vielzahl seiner möglichen Verbindungen sind kleinere Moleküle aus reinem Kohlenstoff, sogenannte Kohlenstoff–Cluster in mehrerer Hinsicht interessant.
Lineare Kohlenstoffketten mit 5–15 Atomen werden seit 1977 als Träger einiger diffuser interstellarer Absorptionsbanden (DIB's) angenommen. Diese DIB's sind bislang unidentifizierte interstellare Banden, die sich vom sichtbaren in den nahen infraroten Spektralbereich erstrecken [GHR75], [CWU72]. Charakteristisch für die DIB's sind speziell ihre Linienbreiten, die zwischen $1\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $100\,\mathrm{cm}^{-1}$ liegen. Nach Douglas wären lineare Kohlenstoffketten durch ihre Molekülstruktur in der Lage, unter anderem diese stark variierenden Linienbreiten zu erklären [ADO77].
Reine Kohlenstoff–Moleküle haben darüberhinaus noch andere astrophysikalische Relevanz. Bereits 1881 wurde im Spektrum eines Kometenschweifes eine Liniengruppe beobachtet, die 1965 linearem C_3 zugeordnet werden konnte [WHU82], [LGA65]. C_3 ist sowohl im Spektrum des Kohlenstoffsternes IRC+10216 als auch in der Region Sagittarius B2 nachgewiesen worden [KHI88], [AVO4], [JCE00]. In IRC+10216 konnte weiterhin lineares C_5 gemessen werden [PBE89]. Ein Teil des interstellaren Kohlenstoffes liegt demnach in reiner Form vor, wobei auch die Existenz längerer Kohlenstoff–Ketten und, in Anbetracht seines Bindungsreichtums, auch zahlreicher anderer Strukturen denkbar sind. Bei den heute gängigen Modellen des interstellaren Staubes geht man davon aus, daß sich dieser aus Kohlenstoff– und Kohlenstoff–Silizium–Strukturen zusammensetzt [AWI00].
Eine Vielzahl damit verbundener Fragestellungen können unter anderem aufgrund fehlender Labordaten nicht überprüft werden, Labormessungen an Molekülen aus reinem Kohlenstoff könnten dazu beitragen, diese Lücken zu schließen.
Die exakte Kenntnis der Molekülstruktur und der molekularen Bindungen der Kohlenstoff–Cluster ist darüberhinaus auf dem Gebiet der Materialforschung

interessant, da der Bindungsreichtum des Kohlenstoffes eine große Strukturvielfalt der Moleküle ermöglicht. Kleinere Cluster liegen als lineare Ketten und Ringe vor, die größeren bilden als Fullerene dreidimensionale Strukturen aus [JMA95], [NGO95]. Fullerene sind geschlossene Sphären, die aus einer geraden Anzahl an Kohlenstoffatomen bestehen und eine hohe Symmetrie besitzen. Seit ihrer Entdeckung als eine dritte stabile Modifikation des Kohlenstoffes neben Graphit und Diamant [HKR85], für die 1996 der Chemie–Nobelpreis an Sir H. W. Kroto, R. E. Smalley und R. F. Curl vergeben wurde, wird versucht, ihren Entstehungsprozeß zu entschlüsseln. Einen Erklärungsansatz bildet die Synthese der Fullerene aus kleineren Molekülen [DCO88].

Ein wichtiges Hilfsmittel der Strukturuntersuchung an Molekülen in der Gasphase stellt die Infrarot–Spektroskopie dar. Werden Moleküle in der Gasphase mit infraroter Strahlung untersucht, absorbieren sie die Photonen aus der Strahlung, die charakteristisch für ihre Rotations–Schwingungsniveaus sind. Wird diese Strahlung in der Frequenz durchgestimmt und die zugehörige Intensitätsverteilung aufgezeichnet, resultiert ein Absorptions–Spektrum, aus dem die Struktur der untersuchten Moleküle abgeleitet werden kann. Mit diesem Verfahren der hochauflösenden Absorptionsspektroskopie konnte die Linearität aller bisher gemessener Cluster gezeigt werden [AVO3].
In der Gasphase wurden bisher Kohlenstoff–Cluster mit einer Kettenlänge von bis zu dreizehn Atomen beobachtet [TGI94]. Die Moleküle können hierzu durch Laserverdampfung von Graphit erzeugt werden. Um verwertbare Spektren der sehr reaktiven Moleküle zu erhalten, müssen sie in einem Molekularstrahl auf wenige Kelvin gekühlt werden.
Die Kombination dieser Verfahren zu Herstellung und Untersuchung der Kohlenstoff–Cluster hat sich bewährt und wird in der vorliegenden Arbeit verwendet [JHE89], [GWI99].

2

Experimenteller Aufbau

2.1 Einleitung

In diesem Kapitel wird der Aufbau eines Infrarot–Diodenlaser–Spektrometers beschrieben, mit dem Untersuchungen am kalten Kohlenstoff–Molekularstrahl durchgeführt werden können. Abbildung 2.1 zeigt schematisch den Aufbau des Experiments. Ein durchstimmbarer IR–Diodenlaser wird in eine Vielfachreflexionsoptik gelenkt, die sich in einer evakuierten Kammer befindet. In der Kammer wird ein Kohlenstoff–Jet erzeugt, der zwischen die Spiegel der Optik strömt, sodaß Kohlenstoff–Moleküle Laserleistung absorbieren können. Der Laserstrahl verläßt die Kammer, wird frequenzselektiert und zweimal geteilt, bevor das Signal nachgewiesen und in einen Computer eingelesen wird. Die abgeteilte Strahlung wird zur Aufnahme eines Referenzspektrums und von Etalon–Interferenzmarken genutzt, die ebenfalls vom Computer aufgezeichnet werden und zur Kalibrierung der Spektren dienen.
Die für die Infrarot–Spektroskopie erforderlichen Teilchenzahlen der Kohlenstoff–Moleküle werden durch eine sehr effektive Laserverdampfungsquelle erzeugt. Hierzu wird der intensive Lichtpuls eines Excimerlasers auf einen rotierenden Graphitstab fokussiert, wodurch Kohlenstoff verdampft. Die heißen Atome werden durch einen Heliumstrahl in eine evakuierte Kammer adiabatisch expandiert, wodurch sie auf wenige Kelvin abkühlen und sich zu Molekülen verschiedener Größe und Geometrie zusammenschließen. Die Absorptionsspektren dieser kalten Moleküle werden durch das IR–Laserspektrometer aufgezeichnet.

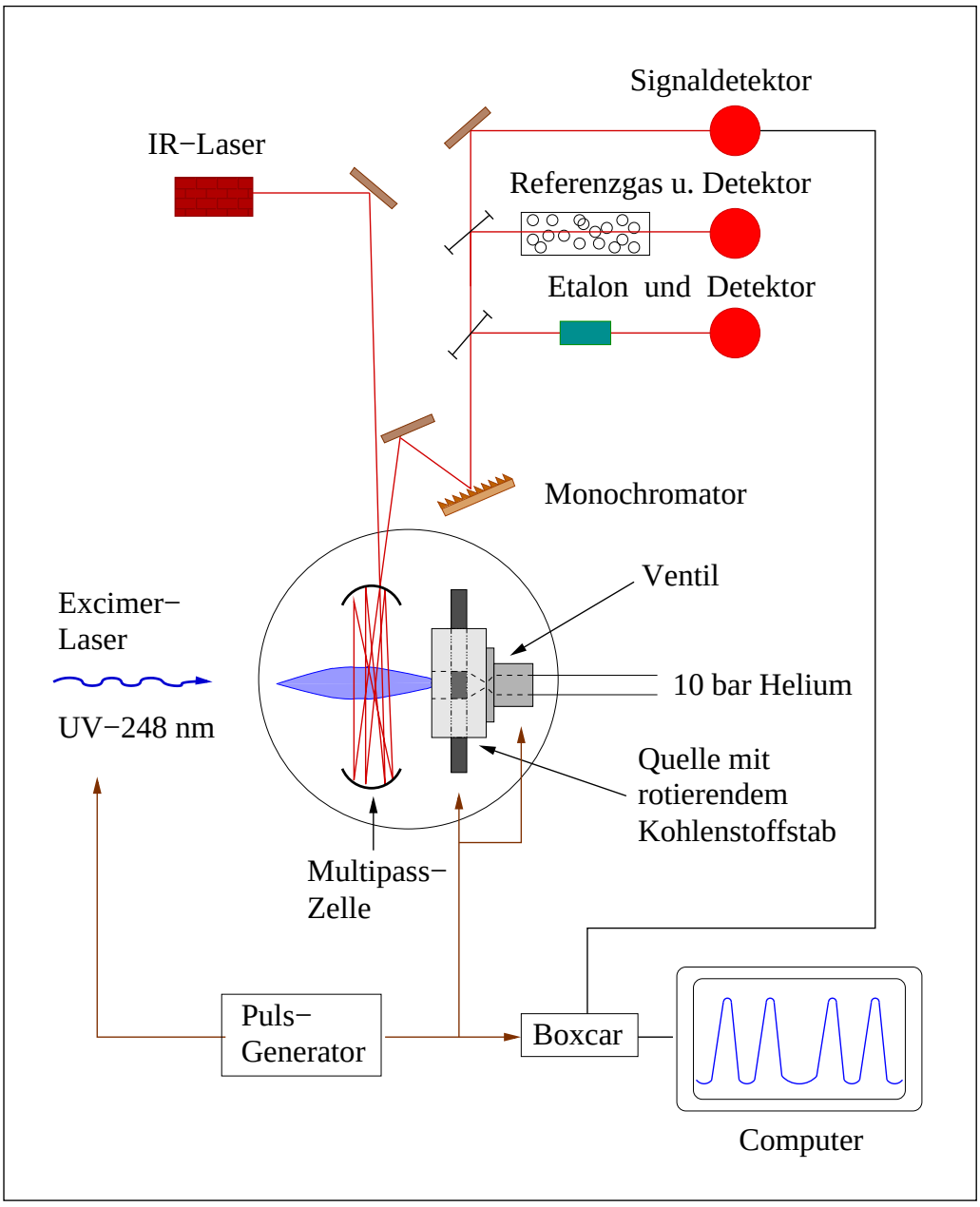

Abbildung 2.1: Aufbau des Diodenlaser-Spektrometers mit der Kohlenstoff–Jet–Apparatur.

2.2 Das Spektrometer

Im folgenden werden die Komponenten des Infrarot–Spektrometers dargestellt.

2.2.1 Der Infrarot–Laser

Die im Spektrometer verwendeten Laser sind durchstimmbare Bleisalzdioden, die für Wellenlängen zwischen 3 μm und 30 μm erhältlich sind [NSC93]. Diese Laser werden mit einem geschlossenen Helium–Kühlkreislauf auf Arbeitstemperaturen zwischen 25 K und 60 K gekühlt, wodurch der Frequenzbereich der Diode auf einige Wellenzahlen festgelegt wird. Die Feinabstimmung erfolgt durch den Diodenstrom, mit dem ein zusammenhängend durchstimmbarer Frequenzbereich bis zu einer Wellenzahl erreicht werden kann. Durch Variation von Temperatur und Strom kann mit einer Diode ein Frequenzbereich von etwa 100 Wellenzahlen abgedeckt werden, wobei die spektrale Linienbreite des Lasers etwa 30 MHz beträgt. Allerdings haben die Lasermoden typischerweise einen Abstand von ein bis zwei Wellenzahlen, und zumeist emittieren die Dioden bei mehreren Moden gleichzeitig, die emittierte Leistung liegt zwischen 0.1–10 mW.

Der aus der Diode divergent austretende Laserstrahl wird durch einen Off–Axis–Parabolspiegel mit 5 cm Brennweite auf einen Durchmesser von etwa 1 cm kollimiert. Dieser Strahl wird in die Mitte einer Vielfachreflexionszelle fokussiert.

2.2.2 Die Herriott–Zelle

Zur Verlängerung des Absorptionsweges wird der IR–Strahl mit Hilfe einer Vielfachreflexionsoptik bis zu 30 mal durch den Jet geführt. Hierfür ist die Bündelung der Teilstrahlen direkt vor der in Abschnitt 2.3.3 beschriebenen Kohlenstoff–Quelle wichtig, um mit dem Infrarotlaser die Fläche des Molekularstrahls möglichst gut abzudecken. Diese Eigenschaft erfüllt eine Herriott–Zelle durch ihren kompakten Aufbau, sie erzeugt idealerweise auch keine Abbildungsfehler. Die verwendete Optik ist daher nach dem Herriott–Prinzip aufgebaut worden [DHE64], [TGI92].

In Abbildung 2.2 ist schematisch eine Herriott–Zelle dargestellt.
Sie ist ein Resonator, in dem der IR–Strahl zwischen Spiegeln so reflektiert wird, daß er nach n Umläufen wieder in sich selbst überführt wird. Das heißt, er besitzt nach n Durchgängen dieselben Gauss'schen und geometrischen Strahlparameter wie zu Beginn der Umläufe. Die Auskoppelung des Diodenlaserstrahles aus der Zelle erfolgt daher nach n Durchgängen durch die Eintrittsöffnung, die sich in einem der Spiegel befindet.
Dazu muß für ein System aus zwei Spiegeln gleicher Brennweite f im Abstand d

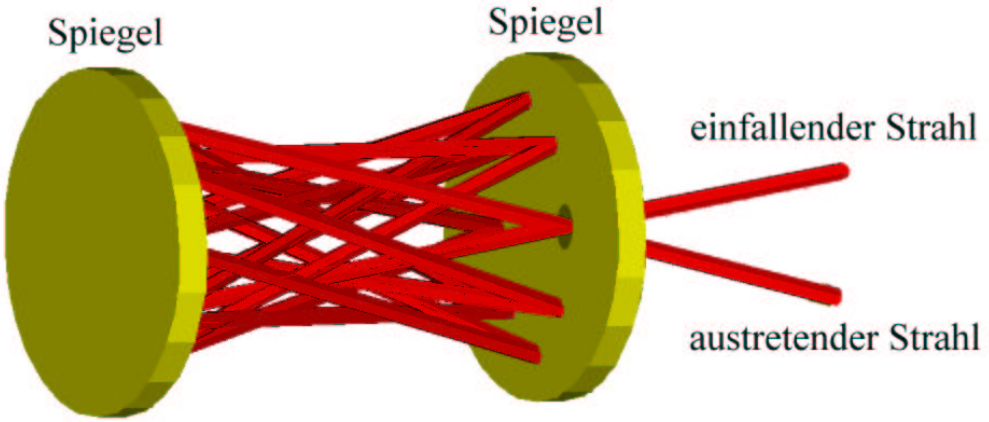

Abbildung 2.2: Schema der Herriott–Zelle, dargestellt für 20 Strahldurchgänge. Die Teilstrahlen sind gleichmäßig im Durchmesser ohne Berücksichtigung der Gauss'schen Strahlparameter gezeichnet.

das Resonatorkriterium

$$\frac{d}{f} = 2 - \sqrt{2(\cos\phi + 1)}$$

erfüllt sein. In der Formel ist ϕ der Winkel zwischen zwei beliebigen aufeinanderfolgenden Reflexen auf einem Spiegel nach einem Hin- und Rücklauf im Resonator. Die Anzahl der Durchgänge durch den Resonator hängt von Abstand und Brennweite der Spiegel sowie der Reflexverteilung auf den Spiegeln ab. Der in den Resonator eintretende Strahl verläßt diesen nach n Umläufen, wenn folgende Bedingung erfüllt ist: $n\phi = 2\pi k$ mit $k = 1, 2, \ldots, n$. In Abbildung 2.3 ist die Reflexverteilung auf den Spiegeln für $\phi \simeq 120°$ und 17 Durchläufe gezeichnet.

Die Optik sollte so aufgebaut sein, daß ein- und austretender Strahl gut zu trennen sind. Der größte Winkel zwischen diesen beiden Strahlen entsteht, wenn der Winkel ϕ möglichst nahe an 180° liegt.

Der Aufbau der Optik wird zusätzlich durch die Gauß'schen Strahlparameter des Infrarotlasers bestimmt. Der Strahlradius w auf den Spiegeln muß für einen gegebenen Wellenvektor k nach

$$w^2 = \left| \frac{2(2d - \frac{d^2}{f})}{k \sin\phi} \right|$$

angepaßt werden, um gleichmäßig große Reflexe zu erzeugen. Wenn dieses

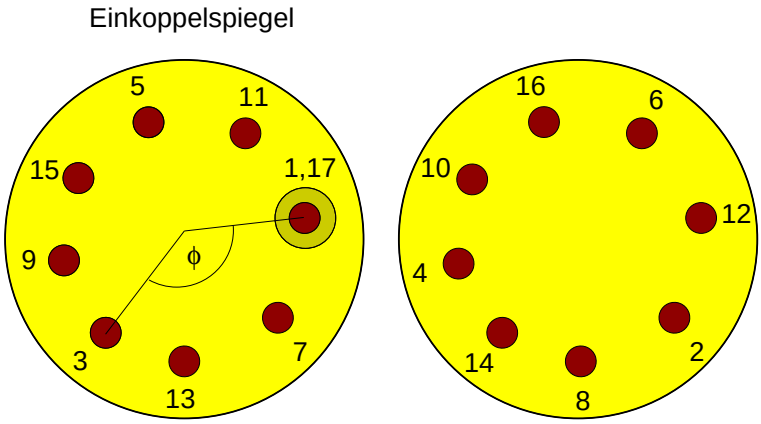

Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Reflexverteilung auf den Spiegeln der Herriott-Zelle für 17 Durchläufe und $\phi \simeq 120°$.

Tabelle 2.1: Herriott–Zelle mit zwei Spiegeln gleicher Brennweite

d	f	ϕ	2w
25 cm	6.5 cm	138.5°	2.2 mm

Kriterium erfüllt ist, liegt in einem symmetrisch aufgebauten Resonator der kleinste Strahldurchmesser, die ‘Strahltaille’, immer in der geometrischen Mitte des Resonators.
Die einzelnen Reflexe müssen auf den Spiegeln in ausreichendem Abstand zueinander liegen, um Überschneidungen mit dem Eintrittsloch zu vermeiden. Für den Aufbau einer kompakten Zelle sollte daher der Strahldurchmesser möglichst gering sein.

Die im Experiment verwendeten Spiegel haben 5 cm Durchmesser und eine Brennweite von 6.5 cm. Eine optimale Ausnutzung der Spiegeloberflächen ergibt sich für n=13 Reflexionen pro Spiegel. Für einen Versatz von 140 ° aufeinanderfolgender Reflexe ergibt sich damit ein Spiegelabstand *d* von 25 cm. Das Eintrittsloch weist einen Durchmesser von 3.5 mm auf und befindet sich in 5 mm Abstand zum Spiegelmittelpunkt.
Die Spiegel sind goldbeschichtet mit einer weiteren Schutzbeschichtung aus Yttriumoxid (Y_2O_3), sodaß sie nach einigen Betriebsstunden der Kohlenstoffquelle gereinigt werden können.

2.2.3 Frequenzselektion und Signalnachweis

Da die Laserdiode bei mehreren Wellenlängen gleichzeitig emittieren kann, wird der Infrarotstrahl nach dem Durchlaufen der Herriott–Zelle zur Modenselektion auf einen Gittermonochromator gelenkt. Der Monochromator hat eine Strichdichte von 50 Linien pro Millimeter und besitzt bei 5 μm eine Frequenzauflösung von etwa zwei Wellenzahlen, wodurch Nebenmodenanteile des Lasers unterdrückt werden.
Um eine Frequenzeichung der Laserstrahlung durchzuführen, werden nach dem Monochromator etwa 40% des Strahls durch einen ZnSe–Strahlteiler abgeteilt. Von diesem Teil werden 10% durch einen BaF–Strahlteiler auf ein Ge–Etalon gelenkt, das Interferenzmarken mit einem Abstand von $0.015\,\mathrm{cm}^{-1}$ erzeugt. Optional kann ein Fabry-Perot–Etalon mit 300 MHz Abstand der Interferenzmarken verwendet werden. Durch die Interferenzmarken wird eine relative Frequenzeichung ermöglicht.
Die absolute Frequenzposition erhält man aus dem anderen Teil des abgeteilten Strahls, der durch eine Vielfachreflexionszelle mit 50 m Absorptionsweg geleitet wird. Diese Zelle ist ebenfalls als Herriott–Typ gebaut [TGI92], und enthält ein Referenzgas, dessen Spektren bekannt sind.
Zum Nachweis aller Teilstrahlen stehen InSb– oder HgCdTe–Detektoren mit Vorverstärkern zur Verfügung. Für den Frequenzbereich um $2000\,\mathrm{cm}^{-1}$ werden bevorzugt die in diesem Frequenzbereich empfindlicheren InSb–Detektoren verwendet.
Referenz- und Etalonstrahl werden mit Hilfe eines Choppers periodisch unterbrochen und ihre Detektorsignale durch zwei Log-In–Verstärker zur ADC–Karte eines PC's geleitet.

2.3 Die Kohlenstoff–Clusterquelle

Kalte Molekularstrahlen werden häufig genutzt, um reaktive Moleküle zu kühlen, oder komplexe Spektren durch Reduzierung der Besetzungszahlen höherliegender Niveaus zu vereinfachen. Ein Überschall–Düsenstrahl ist besonders geeignet, um Spektroskopie an reinen Kohlenstoffmolekülen in der Gasphase zu betreiben, da durch solche Überschall–Jets intensive kalte Molekularstrahlen entstehen. Für spektroskopische Untersuchungen ist eine genaue Charakterisierung der Strömung erforderlich, um Jetparameter wie Temperatur- und Dichteverlauf sowie die Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen entlang der Ausbreitungsrichtung des Jets abschätzen zu können. Daher erfolgt in den nächsten beiden Abschnitten eine Charakterisierung des Jets, zuerst nach allgemeinen Gesichtspunkten, dann speziell auf die verwendete gepulste Düse bezogen.
Im darauffolgenden Abschnitt wird die Laserverdampfung beschrieben, ein Ver-

fahren, das Kohlenstoff–Moleküle in für die Spektroskopie ausreichenden Mengen zur Verfügung stellt.

2.3.1 Der kalte Überschall–Jet

Ein Gas, das sich durch eine schmale Öffnung in eine evakuierte Kammer hinein ausdehnt, kühlt ab. In diesem Prozeß wird thermische Energie in gerichtete kinetische Energie umgewandelt [WDE93]. Die Kühlung während der Expansion erfolgt durch Stöße, wobei die Moleküle Impuls und Energie austauschen. Da die Dichte der Teilchen in Ausbreitungsrichtung abnimmt, wird die Anzahl der Stöße in einer bestimmten Entfernung von der Öffnung zu gering, um ein thermodynamisches Gleichgewicht aufrecht zu erhalten. Aufgrund der abnehmenden Stoßzahlen bleiben die Temperaturen der einzelnen Freiheitsgrade der inneren Energie konstant, sie "frieren ein" [PWA87], [JAN74]. Da verschiedene Freiheitsgrade unterschiedlich hohe Stoßraten zur Relaxation benötigen, erfolgt ihr "Einfrieren" bei verschiedenen Temperaturen. Translationsfreiheitsgrade erlangen tiefere Temperaturen als Rotations– oder Vibrationsfreiheitsgrade, weshalb die Temperaturen der einzelnen Freiheitsgrade unterschieden werden. Im folgenden ist daher die Translationstemperatur gemeint, wenn nicht anders angegeben.

Über ein Ventil werde Gas in eine Vakuumkammer expandiert, die ständig gepumpt wird, sodaß ein stationäres Druckgleichgewicht in der Kammer entsteht. Das expandierende Gas kann während einer adiabatischen Expansion lokal Überschallgeschwindigkeit erreichen, die Machzahl M, die das Verhältnis von Molekülgeschwindigkeit u zu lokaler Schallgeschwindigkeit v_s angibt, kann sehr große Werte annehmen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß durch die Expansion sehr niedrige Temperaturen erreicht werden. Da die Schallgeschwindigkeit $\sim \sqrt{T}$ ist, nimmt sie ebenfalls sehr kleine Werte an.
Damit das expandierende Gas mehr als Schallgeschwindigkeit erreichen kann, muß nach Miller [DMI88] folgendes Kriterium erfüllt sein:

$$G = ((\gamma+1)/2)^{\gamma/(\gamma-1)} < \frac{p_0}{p_b} \tag{2.1}$$

Dabei ist p_0 der Vordruck am Ventileingang, p_b der Hintergrunddruck, der sich in der Kammer einstellt, und γ ist das Verhältnis der spezifischen Wärmen $\frac{C_p}{C_v}$ des verwendeten Kühlgases. Für Helium ist zum Beispiel $\gamma_{\mathrm{He}} = \frac{5}{3}$ und dadurch G=2.05, weshalb Gleichung (2.1) leicht erfüllt ist.
Im Bereich der Überschallströmung findet die Ausbreitung der Moleküle ohne Beeinflussung durch das Kammermedium statt. Dieser Bereich wird 'zone of silence' genannt. Der Kammerdruck begrenzt allerdings die Größe der 'zos'. An den Jeträndern bilden sich Schockwellen aus, die die Geschwindigkeiten im Jet

an die thermischen Geschwindigkeiten des Hintergrundgases anpassen. So entsteht in Ausbreitungsrichtung die sogenannte ‘Mach–’ und an den Rändern die ‘Barrel–’Schockfront, wie in Abbildung 2.4 skizziert ist.

Die Lage der Mach–Schockfront läßt sich nach [HAS66] durch

$$\frac{x_m}{d} = 0.67 \cdot \left(\frac{p_0}{p_b}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{2.2}$$

berechnen. x_m ist der Abstand von der Ventilöffnung und d der Ventildurchmesser.

In Abbildung 2.4 ist eine schematische Darstellung der Jetströmung gezeigt, die einen kontinuierlichen Durchfluß und eine kreisförmige Ventilöffnung voraussetzt [DMI88]. In Abbildung 2.5 ist ein Helium/Kohlenstoff–Jet zu sehen, bei dem deutlich die ‘zos’ und die Schockfronten zu sehen sind. Der Jet leuchtet selbst, da aufgrund der Clusterbildung Bindungsenergien im Bereich von 4 eV bis 7 eV freiwerden [AVO3], wodurch sich optisch angeregte Moleküle bilden.

Aus einer kreisförmigen Öffnung und einer Schlitzdüse entsteht ein unterschiedlicher Molekularstrahl, da die Expansion durch einen runden Ventilquerschnitt in zwei Richtungen erfolgt, hingegen findet die Expansion durch einen Spalt im wesentlichen nur in einer Dimension statt. Durch diese Eigenschaft nimmt die Teilchendichte in Ausbreitungsrichtung des Jets nur linear ab. Für dieses Experiment ist eine Schlitzdüse daher von Vorteil, weil mehr Moleküle den Infrarotstrahl durchqueren. Im Vergleich zu einer kreisförmigen Düse haben die Absorptionslinien der Moleküle eine reduzierte Dopplerbreite, was in Abbildung 2.6 verdeutlicht ist.
In Abbildung 2.7 ist der Helium/Kohlenstoff–Jet einer Schlitzdüse mit der Blickrichtung senkrecht zum Spalt zu sehen. Die Strömung gleicht aus dieser Perspektive einer schmalen Stichflamme.

Unter der Annahme eines idealen Gases, Vernachlässigung von Wärmeleitungs- und Viskositätseffekten sowie einer laminaren Strömung läßt sich eine idealisierte Analyse der thermodynamischen Bedingungen im Jet nach der “method of characteristics” [DMI88] durchführen. Mit diesem Verfahren kann das Strömungsfeld durch sogenannte Charakteristiken berechnet werden, die die Richtung konstanter Änderung der Strömung beschreiben. Danach ergibt sich die Machzahl M entlang der Ausbreitungsrichtung des Jets zu:

$$M = \begin{cases} 1 + A\left(\frac{x}{d}\right)^2 + B\left(\frac{x}{d}\right)^3 & : \quad \text{für} \quad 0 < \frac{x}{d} < 1 \\ \left(\frac{x}{d}\right)^{\frac{1}{3}} \left[C_1 + \frac{C_2}{\frac{x}{d}} + \frac{C_3}{(\frac{x}{d})^2} + \frac{C_4}{(\frac{x}{d})^3}\right] & : \quad \text{für} \quad \frac{x}{d} \geq 1 \end{cases}$$

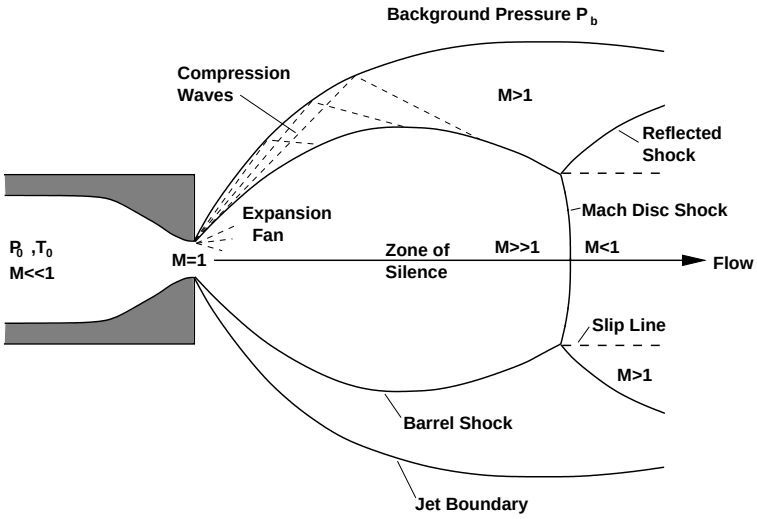

Abbildung 2.4: Jetexpansion für kontinuierlichen Durchfluß und runde Ventilöffnung, aus: [DMI88].

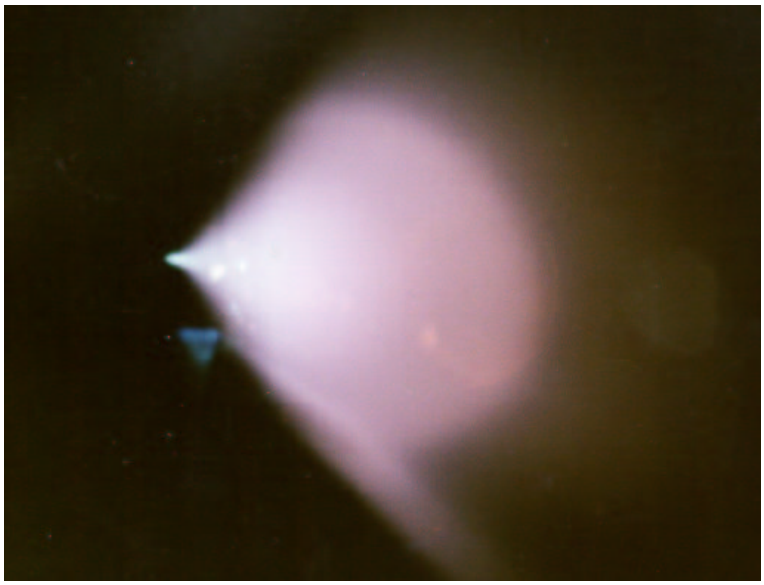

Abbildung 2.5: Jetexpansion, deren Strömung durch optisch angeregte Moleküle sichtbar ist.

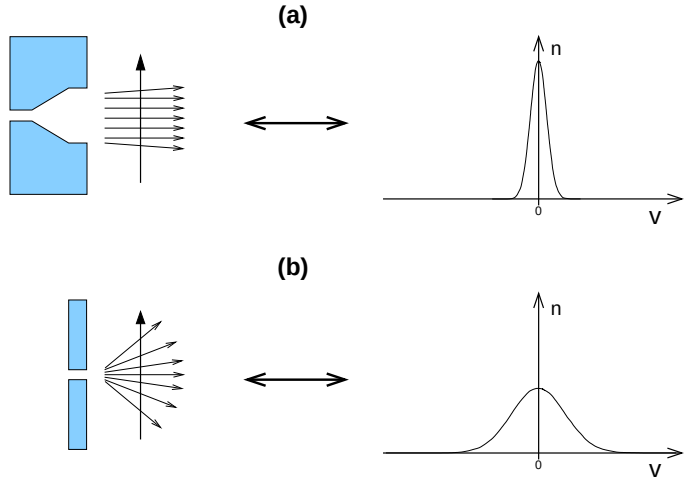

Abbildung 2.6: Die Geschwindigkeitskomponenten eines Gases während der Expansion durch eine Schlitzdüse (a) sind stärker entlang der Jet–Ausbreitungsrichtung orientiert als diejenigen einer Expansion durch eine einfache kreisförmige Blende. Sie haben nur noch geringe Anteile senkrecht zur Ausbreitungsrichtung.

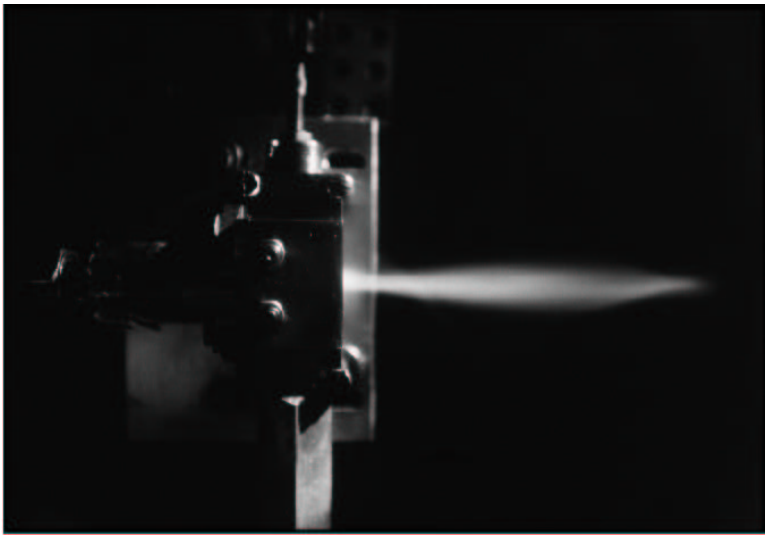

Abbildung 2.7: Jetexpansion durch die in Abschnitt 2.3.3 beschriebene Schlitzdüse mit Blickrichtung senkrecht zum Spalt.

Mit verschiedenen Werten für die einzelnen Konstanten gilt diese Gleichung sowohl für axialsymmetrischen Ventilquerschnitt als auch für eine Schlitzdüse, wenn der Abstand zum Spalt etwa gleich der Spaltbreite ist. Für $\gamma = \frac{5}{3}$ und eine Schlitzdüse macht [DMI88] folgende Angaben:

A	B	C_1	C_2	C_3	C_4
2.339	-1.194	3.038	-1.629	0.9587	-0.2229

Mit diesen Werten ist Abbildung 2.8 geplottet worden.
Unter Verwendung der Adiabatengleichungen ergeben sich nach [DMI88]:

$$\frac{p}{p_0} = \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2\right)^{-\frac{\gamma}{\gamma - 1}}$$

$$\frac{n}{n_0} = \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2\right)^{-\frac{1}{\gamma - 1}}$$

Für die Temperatur gilt:

$$\frac{T}{T_0} = \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2\right)^{-1}$$

So kann aus den Anfangsparametern wie Ausgangstemperatur T_0, Druck p_0 und Teilchendichte n_0 mit der Machzahl M die Jettemperatur T, die Teilchendichte n und der Druck p entlang der Jetrichtung berechnet werden. Diese Größen sind in den Abbildungen 2.8-2.11 für eine Schlitzdüse dargestellt, wobei der Abstand auf die Spaltbreite normiert wurde. Für diese Darstellungen wurden Anfangswerte benutzt, wie sie unter experimentellen Bedingungen vorliegen, zum Beispiel T_0=293 K, $p_0 = 10$ bar und $n_0 = 2.5 \cdot 10^{20}$ Teilchen/cm^3. Weiterhin ist neben der Lage des Infrarotstrahls die Entfernung des Graphitstabes und des Quellenausgangs zur Ventilöffnung eingezeichnet. Beide Komponenten werden im Abschnitt 2.3.3 beschrieben. Der Infrarotstrahl durchquert den Jet in etwa 30 mm Abstand zum Ventil. Mit den obigen Formeln ergibt sich an dieser Stelle eine Machzahl von 9 und eine Jettemperatur von 10 K.

2.3.2 Der Überschall–Jet im Pulsbetrieb

Da die Kohlenstoff–Clusterquelle nur für wenige Mikrosekunden Graphit verdampft, ist ein Pulsbetrieb des Jets sinnvoll. Durch einen gepulsten Düsenstrahl verringert sich der Hintergrunddruck in der Kammer, der die Jetbedingungen beeinflußt. Wie im vorigen Abschnitt beschrieben, hängt die Machzahl sowie die Lage der Mach–Schockfront vom verwendeten Druckgradienten ab, das heißt vom Quotienten aus Eingangsdruck am Ventil und Hintergrunddruck in der Vakuumkammer. Je größer dieser Quotient wird, desto ausgedehnter ist einerseits

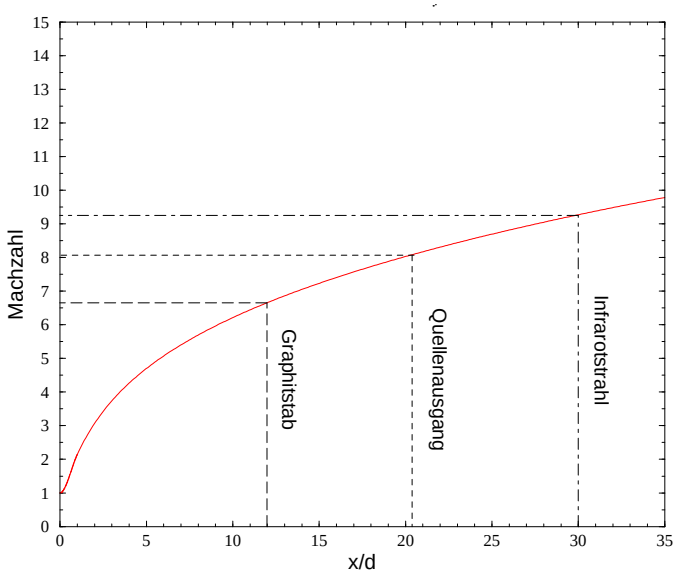

Abbildung 2.8: Verlauf der Machzahl entlang der Jetrichtung für eine planare Expansion, aufgetragen gegen den Abstand zur Ventilöffnung, der auf die Höhe der Schlitzdüse d normiert ist. Diese Lösung gilt im Bereich x/d≃L/d, wobei L die Schlitzbreite bezeichnet, und für Gase mit $\gamma = \frac{5}{3}$.

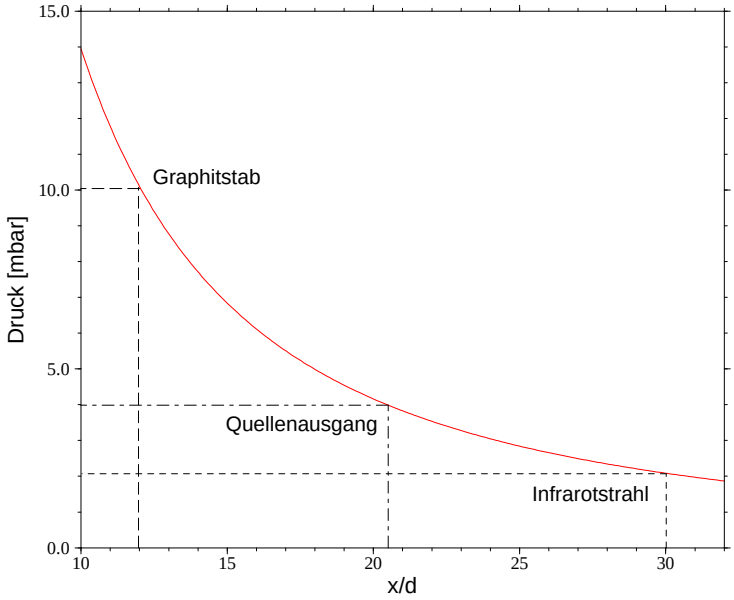

Abbildung 2.9: Druckverlauf entlang der Jetrichtung für eine planare Expansion, $\gamma = \frac{5}{3}$.

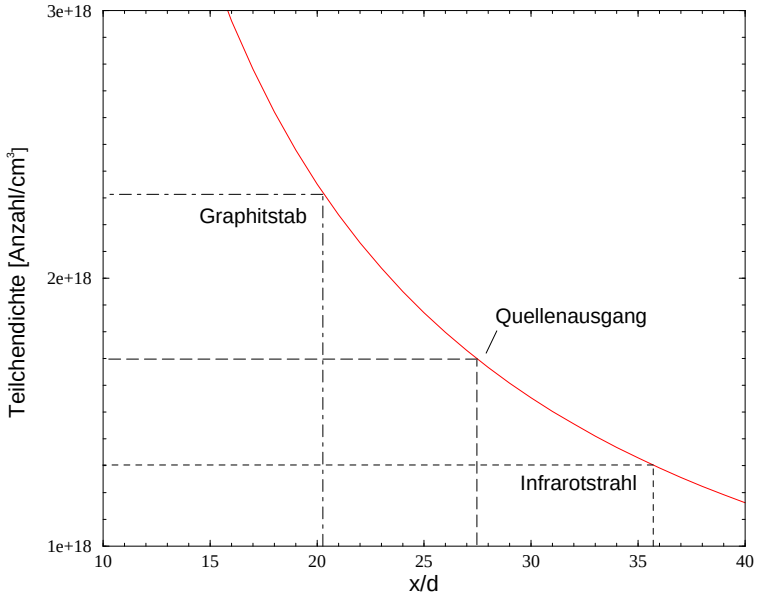

Abbildung 2.10: Verlauf der Teilchendichte entlang der Jetrichtung für eine planare Expansion, für Gase mit $\gamma = \frac{5}{3}$.

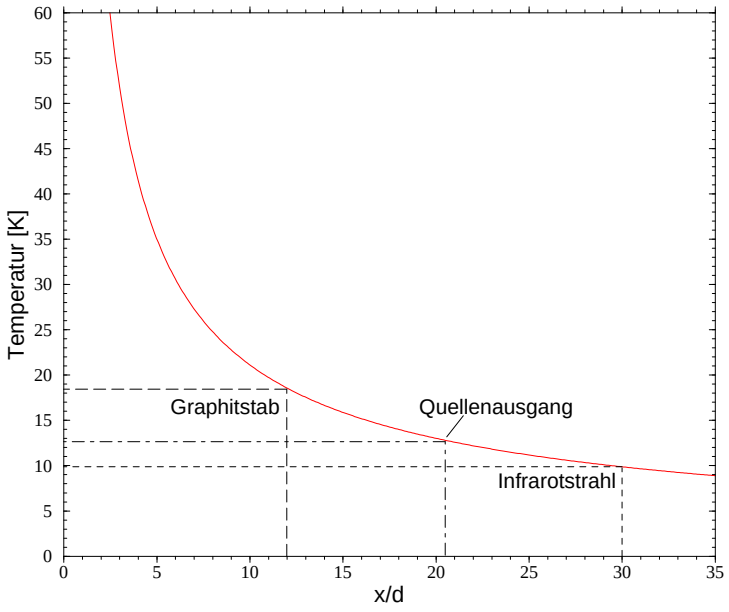

Abbildung 2.11: Temperaturverauf entlang der Jetrichtung für eine planare Expansion, für Gase mit $\gamma = \frac{5}{3}$.

die ‘zos’, das heißt der Bereich, in dem die Moleküle unbeeinflußt von der Umgebung vorliegen, andererseits die Machzahl, die für niedrige Temperaturen im Jet charakteristisch ist.
Wichtig ist ebenso ein großer Teilchenfluß, über den Anregungsenergien der Cluster durch genügend Stoßpartner ausgeglichen werden können.

Als Kühlgas wird in diesem Experiment Helium verwendet. Das Gas wird durch ein Ventil der Firma General Valve der Serie 9 in die Kammer eingelassen, das eine kreisförmige Öffnung von einem Millimeter Durchmesser besitzt. Die Öffnungsdauer des Ventils wird durch einen Spannungspuls zwischen 0.5 ms und 1 ms vorgegeben.
Die Vakuumkammer hat einen Durchmesser von 42 cm bei einem Volumen von etwa $0.024\,\mathrm{m}^3$. Angeschlossen sind eine Drehschieber–Vorpumpe mit $60\,\mathrm{m}^3/\mathrm{h}$ Nennsaugvermögen und zwei Wälzkolbenpumpen mit einem Nennsaugvermögen von $230\,\mathrm{m}^3/\mathrm{h}$ und $2065\,\mathrm{m}^3/\mathrm{h}$.
Das Saugvermögen des Gesamtsystems und der Teilchenfluß, der pro Puls das Ventil durchströmt, können experimentell bestimmt werden. Am Druckmeßgerät der Vakuumkammer wird hierzu der Druck abgelesen und gleichzeitig das ausgestoßene Gasvolumen pro Zeit an einem Meßzylinder.
Das Saugvermögen ergibt sich aus dem Verhältnis von Saugleistung zu Kammerdruck. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.2 zusammengestellt. In der letzten Zeile wurde die Saugleistung aus dem mittleren Saugvermögen der Messungen berechnet, das mit 390 l/s angegeben werden kann. Die Pulsraten der Messungen sind bis 50 Hz beschränkt, da die Pulsrate des zur Verdampfung verwendeten Excimers maximal 50 Hz beträgt.
Die Zahl an Heliumteilchen N pro Puls kann über $N = \frac{pV/s}{k_B T Pulsrate}$ abgeschätzt werden, p bezeichnet den Kammerdruck, V/s das Saugvermögen, k_B die Boltzmannkonstante und T die absolute Temperatur. Die Teilchenzahl pro Puls beträgt demnach ca. $2{\cdot}10^{19}$ Atome.

Der Teilchenfluß läßt sich auch folgendermaßen bestimmen. In einer adiabatischen Expansion errechnet sich der Massenfluß nach [BSC] folgendermaßen:

$$\dot{m} = A\sqrt{2\rho_0 p_0 \frac{\gamma}{\gamma-1}\left[\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{2}{\gamma}} - \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma}}\right]}$$

Hierbei sind ρ_0 und p_0 Dichte und Druck des Trägergases Helium in der Zuleitung, die sich auf Raumtemperatur befindet, und γ das Verhältnis aus den spezifischen Wärmen, es gilt: $\gamma = \frac{5}{3}$. p_0 beträgt 10 bar, weshalb die Dichte des Heliums mit $\rho_0 = \frac{p\,m_{\mathrm{He}}}{k_B T}$ zu $1.61\,\frac{kg}{m^3}$ ausgerechnet wird. Als Druck p und Fläche A wird der Druck an der Ventilöffnung und ihre Fläche eingesetzt. Der Druck p ist nach

Tabelle 2.2: Bestimmung des Saugvermögens des Gesamtsystems und des Heliumflusses pro Puls aus experimentellen Daten. Der Heliumdruck in der Zuleitung beträgt 10 bar. Die Ventilöffnungszeit wird über einen Spannungspuls eingestellt: 290 V$\simeq$ 0.8 ms, 340 V$\simeq$ 1 ms.

Puls-rate Hz	Puls-dauer $[ms]$	Kammerdruck gemessen $[mbar]$	Saugleistung gemessen $[mbar \cdot l/s]$	Saugvermögen berechnet $[l/s]$	Teilchenzahl pro Puls
50	0.8	0.054-0.06	22.3	391	$1.1 \cdot 10^{19}$
50	0.8	0.054-0.06	22.6	396	$1.2 \cdot 10^{19}$
25	0.8	0.041	15.2	371	$1.6 \cdot 10^{19}$
25	0.8	0.043	17.5	407	$1.8 \cdot 10^{19}$
20	0.8	0.037	14.3	386	$1.8 \cdot 10^{19}$
			Saugleistung berechnet	mittleres Saugvermögen	
50	1	0.25	97.5	390	$6.3 \cdot 10^{19}$

[BSC] gegeben durch:

$$p = p_0 \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}}$$

Mit diesen Angaben resultiert ein Massenfluß $\dot{m}$ von $7.3 \cdot 10^{-4} \frac{kg}{s}$. Mit 50 Hz Pulsrate und einer Ventilöffnungszeit von 0.8 ms ergibt sich ein Teilchenfluß von $8.7 \cdot 10^{19}$ Teilchen pro Puls. Nimmt man diesen Wert als Abschätzung für ideale Bedingungen, stimmt er mit dem gemessenen Teilchenfluß gut überein.

Nach [DMI88] kann ein effektiver Ventilquerschnitt berechnet werden, wenn man den gemessenen Gasfluß durch die Düse mit dem berechneten vergleicht. Der verminderte Gasfluß durch die Düse entsteht aus nicht idealen Strömungsbedingungen, die durch den Einfluß der Ventilwände entstehen. Reale Gase besitzen eine Viskosität, die an den Leitungswänden zu Reibung führt und den Massenfluß vermindert. Der Massenfluß, der pro Puls durch das Ventil strömt, bleibt erhalten und ist nach [DMI88] proportional zur durchsetzten Fläche. Darüber läßt sich nach

$$A_{\text{real}} = \frac{\dot{m}_{\text{gem}}}{\dot{m}_{\text{rechn}}} \cdot A_{\text{rechn}}$$

aus der durchströmten Fläche am Ventilausgang A der Ventildurchmesser $d_{real} \cong 0.5$ mm angeben, der dem wirklichen Massenfluß entspricht. Mit diesem Ventilquerschnitt ergibt sich nach Gleichung (2.2) die Lage der Mach–Schockfront in 12 cm Abstand zum Ventil.

Das Öffnungsverhalten des Ventils ist in Abbildung 2.12 dargestellt. Die obere Kurve gibt den Spannungspuls wieder, der das Ventil öffnet, die untere Linie beschreibt den Teilchenfluß, sichtbar gemacht durch ein Infrarotabsorptionssignal. Für die Abbildung wurde als Trägergas Ammoniak verwendet, das um 980 cm^{-1} starke Absorptionslinien besitzt. Die Frequenz des Infrarotlasers wurde auf einer NH_3-Linie gehalten, sodaß die Absorption während des gesamten Gaspulses zu sehen war. Die Stärke der Absorption ist proportional zur Ammoniak–Teilchenzahl.

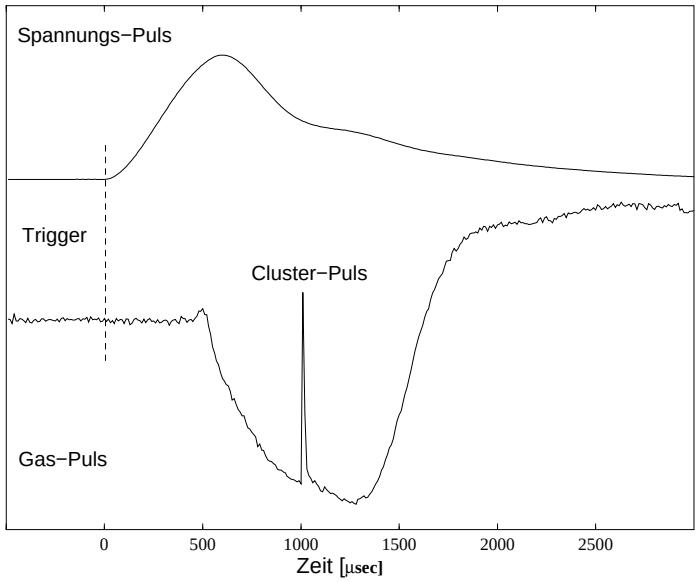

Abbildung 2.12: Öffnungsverhalten des Ventils; obere Kurve: Spannungspuls zur Ventilöffnung, untere Kurve: Absorptionssignal des NH_3-Trägergases, aus:[GFU99].

Der Zeitversatz zwischen dem Spannungspuls und dem Beginn der Strahlungsabsorption entstand durch die Strecke zwischen Ventilausgang und Herriott–Zelle.
An das Ventil war die nachfolgend beschriebene Clusterquelle angebracht, in der sich ein Silberstab befand. Während des NH_3–Pulses wurde der Excimerstrahl auf den Stab fokussiert, wodurch ausgelöste Silberatome zu Clustern reagierten. Der Clusterpuls verdrängte den Ammoniak während seiner Flugzeit durch die Herriott–Zelle, weshalb er im Bild deutlich als Signalspitze zu erkennen ist.
Das Ventil wird nach dem vorgegebenen Öffnungspuls durch den Druck in der Zuleitung geschlossen. So entsteht trotz des langsamen Abklingens der Ventilspannung ein relativ scharf umrissener Gaspuls. Aus Abbildung 2.12 wird weiterhin deutlich, daß die Dauer eines Clusterpulses mit weniger als 20 μs nur ungefähr 2 % des Gaspulses beträgt. Das bedeutet für die Kühlung der Cluster

durch Stöße mit Helium, daß nur etwa $4.6 \cdot 10^{17}$ Teilchen des Trägergases zur Kühlung beitragen.

2.3.3 Die Clustererzeugung

Graphit liegt unter Normaldruck im festen Zustand vor und geht erst für Temperaturen oberhalb 4000 K in die Gasphase über, wie aus dem Phasendiagramm in Abbildung 2.13 ersichtlich ist. Um diese hohen Temperaturen zu erreichen und eine große Kohlenstoffdampfdichte zu erhalten, wird in diesem Experiment eine Laserverdampfungsquelle eingesetzt.

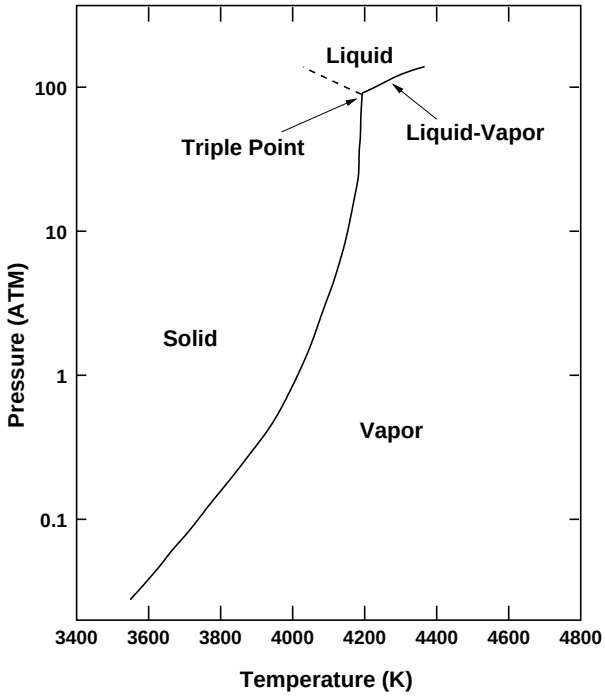

Abbildung 2.13: Druck–Temperatur–Diagramm von Graphit; aus: [WKO], [HPI].

Der Name Laserverdampfung bezeichnet das Materialabtragen von einem Target durch einen intensiven Lichtpuls. Das Einwirken intensiver Laserstrahlung führt sowohl zur thermischen Anregung von Gitterschwingungen als auch zu elektronischer Anregung oder direkter Ionisation, wodurch Bindungen im bestrahlten Festkörper aufbrechen können. Je nach eingestrahlter Leistung wird im Laserfokus Material verdampft oder es entsteht eine Schmelze. Für Strahlungsintensitäten oberhalb $10^8 \frac{W}{cm^2}$ wird mehr Material verdampft als aufgeschmolzen [GHE]. Der erzeugte Dampf kondensiert im allgemeinen nicht wieder an der

Oberfläche sondern strömt ab. Hierdurch werden die Bedingungen für ein lokales thermodynamisches Gleichgewicht gestört, sodaß physikalische Parameter wie die Temperatur unter Vorbehalt definiert sind.

Die Zahl an ausgelösten Kohlenstoffatomen hängt von der eingestrahlten Laserenergie und der Verdampfungsenergie von Graphit ab. Allerdings hängt die Einkopplung der Laserstrahlung in den Graphit von seinen optischen Eigenschaften bei der eingestrahlten Wellenlänge ab, nur ein Teil der Strahlung wird direkt absorbiert. Bezeichnet n den Real- und κ den Imaginärteil des komplexen Brechungsindexes, errechnet sich der Reflexionsgrad R für senkrechten Lichteinfall auf den Graphit nach $R = \frac{(n-1)^2+\kappa^2}{(n+1)^2+\kappa^2}$. Die Werte liegen zwischen $R = 0.1 - 0.5$, da n und κ von der Orientierung des Lichtes zur Graphitstruktur abhängen [ABO91]. Der Anteil $A := 1 - R = 50 - 90\%$ der Strahlung wird absorbiert. Die absorbierte Intensität hängt auch von der eingestrahlten Laserleistung ab [CGR], [GHE]. Übersteigt diese Leistung einen kritischen Wert von etwa $10^8 \frac{W}{cm^2}$, bildet sich ein Plasma an der Staboberfläche. Dieses Plasma absorbiert in der Nähe des Targets die Laserstrahlung nahezu vollständig und überträgt die Energie teilweise auf den Graphitstab. Der Energieübertrag erfolgt durch Strahlung im sichtbaren oder ultravioletten Spektralbereich [GHE] oder durch Kompressionswellen [CGR], der Plasmadruck kann einige 100 kbar erreichen. Hierdurch wird eine höhere Verdampfungsrate erzeugt. Aus Untersuchungen der Materialforschung [PBE] ist bekannt, daß typischerweise 30 ng Kohlenstoff pro Puls abdampfen, das sind etwa $1.5 \cdot 10^{15}$ Kohlenstoffatome.

Zur Verdampfung des Graphits kommt ein Excimerlaser der Firma Lambda Physics zum Einsatz. Er wird mit einem Gasgemisch aus Krypton und Fluor betrieben, das eine Laserwellenlänge von 248 nm erzeugt. Der Excimer kann nur gepulst betrieben werden und ist auf eine Wiederholrate bis 50 Hz beschränkt. Die Pulsbreite beträgt ca. 25 ns. Die in diesem Experiment zum Verdampfen des Graphits verwendeten Energien betragen bis 200 mJ, obwohl bis zu 500 mJ pro Puls zur Verfügung stehen, höhere Energien bewirken keine größere Molekülausbeute. Mit der Verdampfungswärme $\lambda = 716.9 \frac{kJ}{mol}$ von Graphit [HPI] errechnet sich eine Teilchenzahl von $1.7 \cdot 10^{17}$ Atomen, die maximal ausgelöst werden können, unter der Annahme, daß die Laserleistung vollständig zur Verdampfung zur Verfügung steht.
Da der Excimerlaser ein ‘rechteckiges’ Strahlprofil hat, wird er durch eine MgF–Linse mit 50 cm Brennweite auf etwa $3 \times 0.5\,mm^2$ fokussiert. So entstehen auf dem Graphit Energiedichten von $5 \cdot 10^8\,W/cm^2$.

Der verwendete Graphit hat die Form eines 1 cm dicken Stabes und besteht zu mehr als 99.5% aus ^{12}C mit einer Dichte von $2.25\,g/cm^3$, Lieferant ist die Firma Goodfellow aus Cambridge. Der Graphit wird in einem Pyrolyse-Verfahren her-

gestellt, sodaß er über keine durchgehend regelmäßige Kristallstruktur verfügt.
Für die Laserverdampfung ist wichtig, den Stab zu rotieren. Eine effektive Abtragung des Kohlenstoffes läßt sich erfahrungsgemäß nur bewirken, wenn für jeden Excimerpuls ein anderes Stück der Staboberfläche zur Verfügung steht.

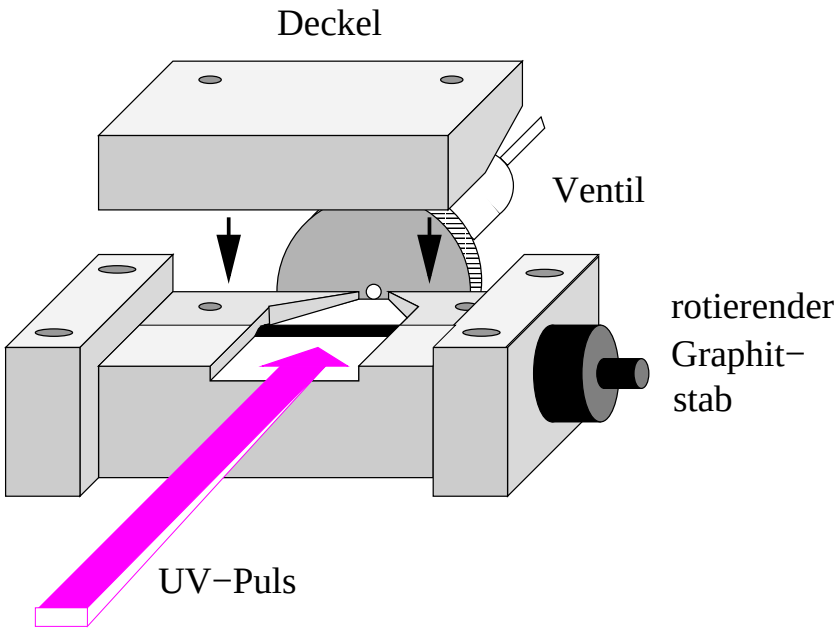

Abbildung 2.14: Aufbau der Laserverdampfungsquelle, nach:[GFU99].

Die verwendete Quelle wurde bereits bei [AVO2] und [GFU99] beschrieben. Sie besteht aus Edelstahl und wurde aus Fertigungsgründen aus zwei Teilen gebaut, wie in Abbildung 2.14 zu sehen ist. Sie kann daher gut gereinigt werden, nach längerem Betrieb würde sie durch abgedampften Kohlenstoff zugesetzt.
An einer Längsseite kann das Ventil angeschlossen werden. Zum Trägergaseinlaß existiert eine Öffnung von $2 \times 2\,\mathrm{mm}^2$. Das Gas wird innerhalb der Quelle auf eine Breite von 12 mm vorexpandiert. Bei erreichen dieser Breite streicht es über den Graphitstab, von dem etwa $70\,\mathrm{mm}^2$ Oberfläche aus dem Quellenboden hervorstehen. Den Quellenausgang bildet ein 8 mm langer und 0.9 mm hoher Reaktionskanal. Von dieser Seite wird der Excimerstrahl auf den Graphit fokussiert, dessen Linienfokus durch den schlitzförmigen Quellenausgang optimal ausgenutzt wird.

In Abbildung 2.15 ist der Ablauf der Laserverdampfung sowie die Kühlung der Moleküle dargestellt. Zuerst wird das Ventil geöffnet, sodaß Helium mit einem Vordruck von 10 bar in die Quelle strömt. Während dieser Strömung wird der Excimerpuls ausgelöst, der ein Plasma direkt vor dem Graphitstab erzeugt und

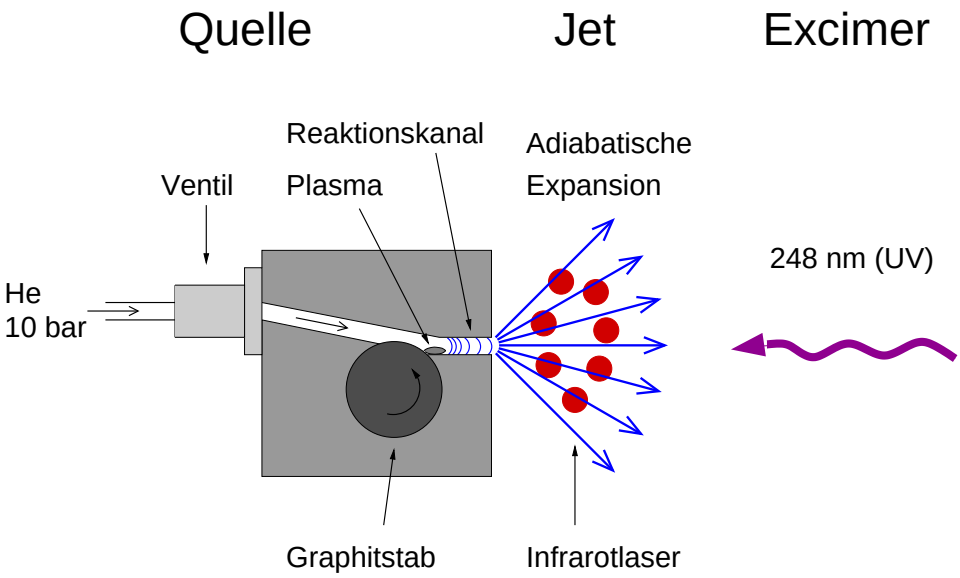

Abbildung 2.15: schematische Darstellung der Laserverdampfung

dadurch Kohlenstoffatome und -Ionen aus dem Graphit verdampft. Die Zeitverzögerung zwischen dem Öffnen des Ventils und dem Excimerpuls wird für jede Messung auf optimale Jetbedingungen angepaßt. Eine falsche Einstellung reduziert die Clusterausbeute, da die Moleküle nicht mehr optimal gekühlt werden. Der atomare Kohlenstoffdampf wird durch das Helium aus der Quelle gestoßen und abgekühlt. Vorher finden jedoch innerhalb des Reaktionskanales Stöße zwischen den Kohlenstoffatomen statt, nur hier ist die Dichte des Dampfes hoch genug, sodaß er zu Molekülen kondensiert. Anschließend expandieren Gas und Cluster in die evakuierte Kammer zwischen die Spiegel der Herriott–Zelle.

2.4 Meßmodus

Nach Auslösen des Excimerpulses benötigen die kalten Kohlenstoff–Cluster 10 μs bis 20 μs Flugzeit, bis sie die Vielfachreflexionszelle des IR–Lasers für 5 μs bis 10 μs durchqueren und IR–Laserstrahlung absorbieren. Während der Dauer dieser Absorption wird das Detektorsignal durch zwei Boxcar–Integratoren nachgewiesen. Ein Boxcar ist ein zeitlich einstellbarer Integrator. Er ermöglicht die Vorgabe eines Zeitintervalles und eines Zeitpunktes, ab dem das Detektorsignal für die Dauer des Zeitintervalles integriert wird. Im Experiment werden zwei Boxcar–Integratoren verwendet. Ihre Meßzeit und –dauer wird gemäß dem zeitlichen Verlauf der Molekülabsorption eingestellt. Das Meßintervall des ersten Boxcars wird auf die Absorptionszeit und -dauer des Clusters eingestellt, dasjenige des zweiten Boxcars auf die gleiche Dauer ca. 20 μs nach der

Clusterabsorption. Beide Signale werden 30–fach gemittelt und anschließend voneinander subtrahiert, woraus das Clustersignal ohne Diodenlaseruntergrund resultiert. Das Differenzsignal wird integriert und verstärkt, bevor es durch die ADC–Karte eines PC's eingelesen wird. In Abbildung 2.16 ist schematisch der zeitliche Ablauf einer Messung vom Öffnen des Ventils bis einschließlich des zweiten Boxcar–Intervalls dargestellt.

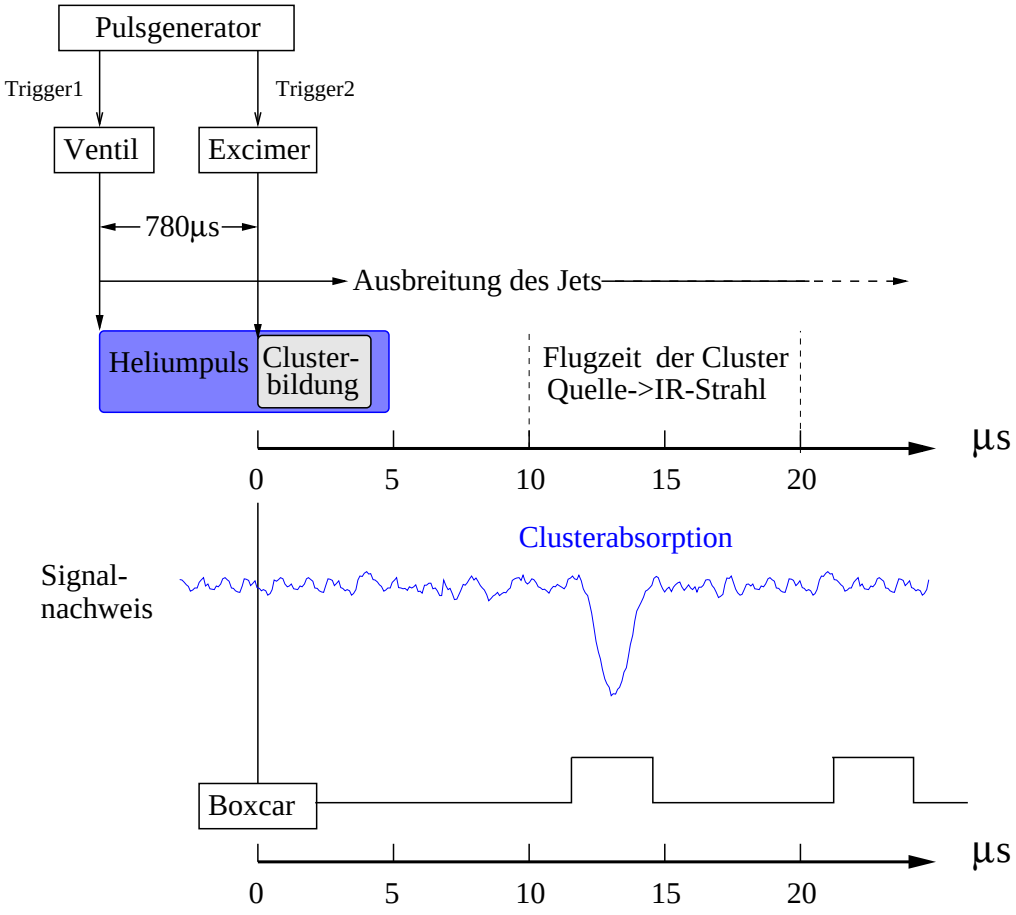

Abbildung 2.16: Schematische Darstellung der Zeitskala einer Messung.

Die Flugzeit, die die kalten Cluster bis zum Durchqueren des IR–Strahles benötigen, hängt sowohl vom Abstand der Quelle zur Infrarotoptik ab, als auch von der Molekülgeometrie und -masse. Je nach Struktur des Clusters besitzt er einen anderen Stoßquerschnitt, wodurch er eine andere Geschwindigkeit erhält. Mit diesem Experiment sind bisher nur lineare Moleküle beobachtet worden, daher konnte eine Variation der Geschwindigkeit nur in Abhängigkeit von der Kettenlänge beobachtet werden. Nimmt man an, daß alle linearen Moleküle dieselbe kinetische Energie besitzen, skaliert ihre Ausbreitungsgeschwindigkeit mit $\sqrt{m}$, kleinere Cluster durchfliegen die Zelle früher und schneller als längere Kettenmoleküle, wie in Abbildung 2.17 zu sehen ist.

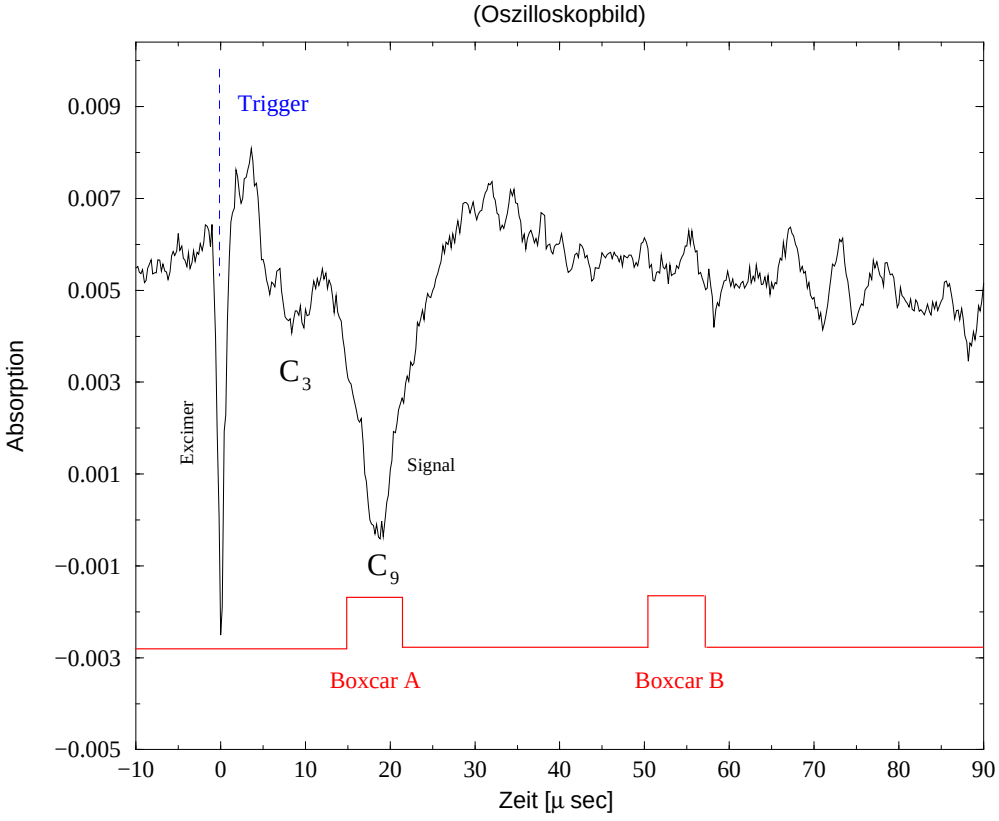

Abbildung 2.17: In dieser Abbildung ist noch einmal die Lage der Boxcarfenster relativ zum Signal zu sehen. Das Bild zeigt einen “Screenshot” des Oszilloskopes während der Messung. Die Entladung im Excimer verursacht einen Störimpuls. Die kleinere Linie nach der Störung wird durch eine abklingende C_3–Absorption verursacht, die gemessene Absorptionslinie hingegen durch lineares C_9.

Abbildung 2.17 zeigt das Diodenlasersignal während einer Messung mit zwei Clusterabsorptionen und die Lage der Boxcarfenster. Bei den Absorptionslinien handelt es sich direkt nach der Störung, die durch die Entladung im Excimer ausgelöst wird, um C_3. Dessen Übergangsfrequenz ist zur Frequenz des Infrarotlasers etwas verstimmt, daher erscheint seine Absorption als schwächere Linie vor der C_9–Absorption, die sich in Resonanz zum IR–Laser befindet. Der C_9–Übergang wird vom ersten Boxcar gemessen, der zweite Boxcar integriert, wie vorher beschrieben, etwa 30 μs später über den Laseruntergrund. Das beobachtete Band war die ν_6, antisymmetrische Streckschwingung von C_9 mit Bandenursprung um 2014.3 cm^{-1} [JHE90]. Die Frequenzen dieser Clusterabsorptionen überlappen zufällig, trotzdem kann aufgrund der kürzeren Flugzeit kleinerer Cluster die C_3–Absorption früher und deutlich von der C_9–Absorption getrennt beobachtet werden. Durch Anpassung der Lage und Breite der Boxcarfenster an die jeweiligen Flugzeiten können verschiedene Moleküle gemessen werden, auch wenn ihre Übergangsfrequenzen zufällig übereinstimmen sollten.

Der beschriebene Vorgang entspricht einem Meßzyklus für die Erzeugung eines Clusterpulses. Die Aufnahme eines Spektrums erfolgt durch langsames erhöhen des Diodenstromes. Hierdurch steigt die Laserfrequenz der Diode kontinuierlich, während zeitgleich, über mehrere Clusterpulse pro Frequenzpunkt gemittelt, das Absorptionssignal aufgezeichnet wird.
Die Abstimmrate ist für jede Laserdiode verschieden, typische Werte liegen zwischen 0.02 cm^{-1}/mA und 0.08 cm^{-1}/mA. Weiterhin ist die Geschwindigkeit, mit der das Steuergerät den Diodenstrom heraufsetzt, durch die Temperaturregelung des Kaltkopfes und durch das Steuergerät selbst nach unten auf ca. 0.01 mA/s begrenzt. Daher hat man eine Auflösung von etwa $2 \cdot 10^{-4}$ cm^{-1} oder 6 MHz, für die maximal 50 Verdampfungszyklen erfolgen.

3

Spektren linearer Kohlenstoff–Cluster

3.1 Einleitung

Das Element Kohlenstoff ist einzigartig in seinem Verbindungsreichtum und den natürlich vorkommenden Modifikationen, die sich zudem in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften völlig unterscheiden.
Ebenso wird für Strukturen kleiner Kohlenstoff–Moleküle mit nur wenigen Atomen bereits ein vielfältiges Bild gezeichnet. Strukturberechnungen durch *'ab initio'*, wie den Dichtefunktional–Verfahren ergeben in Abhängigkeit von der Molekülgröße sehr unterschiedliche Clustergeometrien. So werden als energetisch günstigste Strukturen für kleine Cluster, die aus bis zu n=10 Atomen bestehen, lineare Ketten oder einfache Ringe angenommen [QFA89], [JMA96]. Demnach entstehen für $10 \leq n \leq 20$ bevorzugt Ringe, die für größer werdendes n auch aus mehreren zusammengesetzten planaren Ringen bestehen können. Um n=20 werden neben den Ringen bereits dreidimensionale Strukturen ähnlich einer Schüssel sowie erste Fullerene in Betracht gezogen [RJO97], [JMA95], [AOT98]. Experimentelle Hinweise auf diese Molekülformen entstehen aus Ionen–Chromatographie Messungen, in denen unterschiedliche Driftgeschwindigkeiten verschiedener Isomere massenselektierter Clusterionen gemessen werden [NGO95]. In Abbildung 3.1 sind schematisch einige mögliche Clustergeometrien skizziert.
Durch Infrarot–Spektroskopie wurden in der Gasphase bisher nur lineare Ketten bis C_{13} nachgewiesen [AVO3], [TGI94]. Die in dieser Arbeit vorgestellten Spektren lassen sich ebenfalls linearen Molekülen zuordnen. Einen spektroskopischen Nachweis für Ringstrukturen gibt es für C_6 und C_8, die in einer Edelgasmatrix ausgefroren wurden [SWA1], [SWA2].

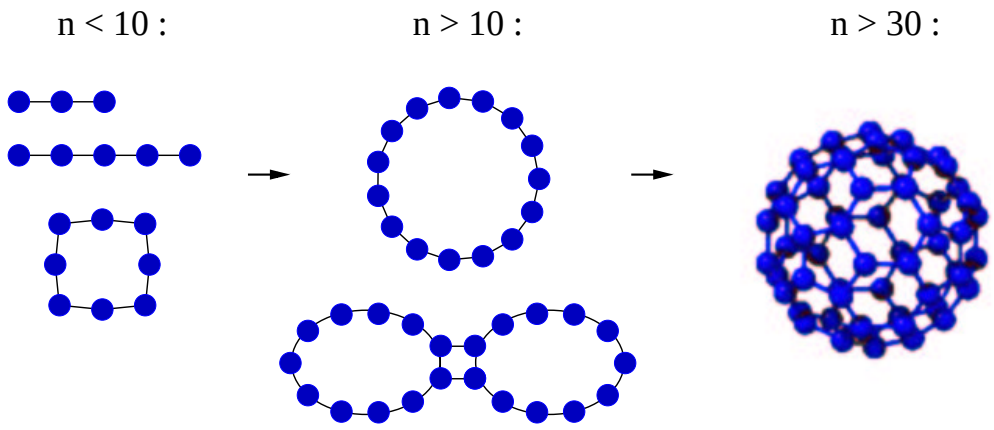

Abbildung 3.1: Für zunehmende Clustergröße ändern sich die Molekülformen. Das Bild wurde nach [NGO95], [JMA96] gezeichnet.

3.2 Lineare Kohlenstoffketten

Aus Infrarotspektren und Rechnungen zu linearen Kohlenstoff–Clustern geht hervor, daß die Moleküle als geradlinige Ketten vorliegen, in denen die Atome kumulen gebunden sind. Acetylenische Konfigurationen werden in Betracht gezogen, liegen jedoch energetisch höher.
Atomarer Kohlenstoff liegt im Grundzustand in einer $1s^2 2s^2 2p^2$ Elektronenkonfiguration vor, eine Bindung gehen nur die vier 2s– und 2p–Elektronen ein. Wie bereits 1959 von Pitzer und Clementi berechnet [KPI59], befinden sich in der kumulenen Bindung zwei Elektronen eines Atoms innerhalb der Kette in einer σ–Bindung mit den beiden benachbarten Kohlenstoffen, zwei weitere Elektronen liegen in einer π–Bindung vor. Die Atome am Rande binden mit nur einer σ– und einer π–Bindung an die Kette, zwei Elektronen erzeugen ein freies Elektronenpaar. Von den 4n Valenzelektronen eines Clusters C_n gehen daher 2n-2 σ– und 2n-2 Elektronen π–Bindungen ein, vier Elektronen bilden zwei freie Paare, deren Orbitale an den Kettenrändern die höchste Aufenthaltswahrscheinlichkeit haben.
σ–Orbitale sind mit je 2 Elektronen abgeschlossen, π–Bindungen können bis zu vier Elektronen aufnehmen. Cluster mit einer ungeraden Anzahl an Atomen verfügen über vollständig aufgefüllte π–Orbitale, das höchste π–Orbital eines geradzahligen Clusters ist dagegen nur halb gefüllt. Da alle Orbitale der ungeradzahligen Cluster vollständig besetzt sind, befinden sich diese Moleküle in einem elektronischen $^1\Sigma$–Grundzustand. Die Elektronenkonfiguration der geradzahligen Cluster nimmt dagegen nach der Hund'schen Regel den größtmöglichen Wert der Spin–Quantenzahl für zwei ungepaarte Elektronen an, woraus ein $^3\Sigma$–Grundzustand folgt.

Die genaue Bezeichnung des elektronischen Grundzustandes, in der auch Symmetrieüberlegungen einbezogen sind, ist $^1\Sigma_g^+$ für ungeradzahlige Cluster und $^3\Sigma_g^-$ für geradzahlige Cluster, wie in Abbildung 3.2 angegeben. Hier ist der elektronische Grundzustand für die Cluster von C_3–C_8 dargestellt, sowie das HOMO, das ist das höchste besetzte Molekülorbital, und berechnete Bindungslängen [QFA89]. π_u–Orbitale bewirken eine festere Bindung als π_g–Orbitale, weshalb Cluster mit einem abgeschlossenen π_u–HOMO stabiler sind als diejenigen mit einem π_g–HOMO [RDK].

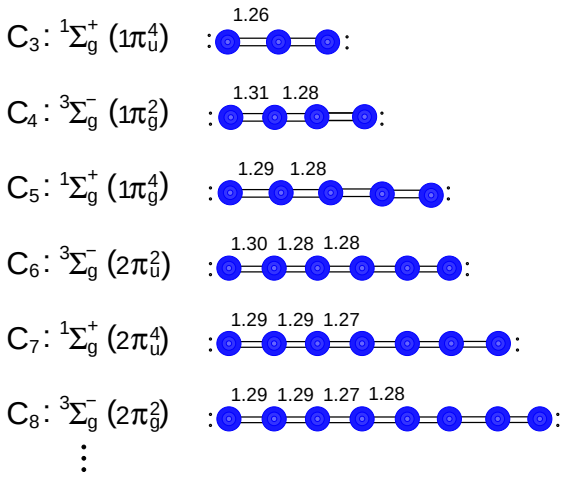

Abbildung 3.2: Für lineare Cluster wechselt der elektronische Grundzustand zwischen $^1\Sigma_g^+$ für n ungerade und $^3\Sigma_g^-$ für n gerade. Die Atome sind kumulen gebunden. Bindungslängen sind in Å nach [QFA89] angegeben.

3.3 Spektren

Infrarotspektren geben Aufschluß über die Energieniveaus E eines Moleküls, die sich durch den Hamiltonoperator $\hat{H}$ beschreiben lassen:

$$\hat{H}\psi = E\psi. \tag{3.1}$$

Nach der Born–Oppenheimer–Näherung läßt sich die Wellenfunktion ψ des Moleküls in Beiträge separieren, die nur von den Koordinaten der betrachteten Teilchen oder des Moleküls abhängen und damit von den entsprechenden Quantenzahlen [GHE]. Genähert besteht eine Molekülwellenfunktion aus dem Produkt der Elektroneneigenfunktion ψ_e, Schwingungs- und Rotationseigenfunktion ψ_{vib} und ψ_{rot}, sowie der Eigenfunktion, die den Kernspin berücksichtigt ψ_{ns}:

$$\psi = \psi_{el}\,\psi_{vib}\,\psi_{rot}\,\psi_{ns}. \tag{3.2}$$

Die Wellenfunktion der Elektronen bewirkt aufgrund der unterschiedlichen Symmetrie des Grundzustandes einen prinzipiellen Unterschied in den Clusterspektren.
Alle Kohlenstoffketten gehören als lineare, zentrosymmetrische Moleküle zur $D_{\infty h}$–Symmetriegruppe. Der Kernspin der ^{12}C–Atome ist $I = 0$, weshalb die Gesamtwellenfunktionen die von Bosonen und daher symmetrisch sein müssen. ψ_{ns} selbst ist symmetrisch und kann nur mit einem symmetrischen Produkt aus $\psi_{el}\psi_{vib}\psi_{rot}$ kombiniert werden. Bezeichnet N den Rotationsdrehimpuls, dann sind die Rotationswellenfunktionen ψ_{rot} symmetrisch, wenn N gerade ist, und antisymmetrisch, wenn N ungerade ist. Für eine gegebene Symmetrie des Produktes aus $\psi_{el}\psi_{vib}$ fehlt daher die Hälfte der Rotationsniveaus, die eine antisymmetrische Gesamtwellenfunktion erzeugen würde. Im Falle des symmetrischen $^1\Sigma_g^+$–Grundzustandes der ungeradzahligen Cluster fehlen für eine symmetrische Vibrationswellenfunktion, wie der Schwingungsgrundzustand immer ist, die Rotationsniveaus mit ungerader Rotationsquantenzahl, im Falle des $^3\Sigma_g^-$–Grundzustandes der geradzahligen Cluster fehlen im symmetrischen Vibrationszustand die Rotationsniveaus mit gerader Rotationsquantenzahl. Die Symmetrie der Vibrationswellenfunktion hängt von der jeweiligen Schwingung ab.
Moleküle der $D_{\infty h}$–Gruppe besitzen kein permanentes Dipolmoment und ein Schwingungsdipolmoment kann nur für eine antisymmetrische Streckschwingung oder eine Knickschwingung entstehen, weshalb nur diese Übergänge infrarotaktiv sind.

3.3.1 Cluster mit einer ungeraden Anzahl an Atomen

Abgesehen von C_3, von dem bereits einige Knickschwingungsübergänge sowohl im Labor [CSC90] als auch interstellar [JCE00], [AVO4] gemessen wurden, sind rotationsaufgelöste Spektren der Fundamentalbanden von Kohlenstoffmolekülen in der Gasphase nur von antisymmetrischen Streckschwingungen bekannt. Das Dipolmoment einer Streckschwingung liegt parallel zur Molekülachse, woraus das Spektrum eines Parallelbandes entsteht.
Bezeichnet l die Quantenzahl des Vibrations–Drehimpulses, J diejenige des Rotationsdrehimpulses, dann gelten für Parallelbanden die folgenden Auswahlregeln: mit $l = 0$ im oberen und unteren Zustand ist $\Delta J = \pm 1$ erlaubt; wenn $\Delta l = 0$ aber $l \neq 0$ ist, gilt $\Delta J = 0, \pm 1$.
Eine Knickschwingung erzeugt ein Senkrechtband, für das $\Delta l = \pm 1$ und $\Delta J = 0, \pm 1$ ist.
Allgemein müssen die folgenden Symmetrie–Auswahlregeln infrarotaktiver Rotations–Vibrations–Übergänge beachtet werden, aus [GHE] erhält man:

$$\Sigma^- \leftrightarrow\!\!\!\!\!\!+\!\!\!\!\!\!\rightarrow \Sigma^+;\ \Delta v = 1;\ g \leftrightarrow\!\!\!\!\!\!+\!\!\!\!\!\!\rightarrow g,\ u \leftrightarrow\!\!\!\!\!\!+\!\!\!\!\!\!\rightarrow u,\ + \longleftrightarrow -,\ s \leftrightarrow\!\!\!\!\!\!+\!\!\!\!\!\!\rightarrow a. \qquad (3.3)$$

In Abbildung 3.3 sind mögliche Energieniveaus, die Symmetrie–Eigenschaften ihrer Wellenfunktionen und mögliche Übergänge schematisch dargestellt. Die in der Zeichnung gestrichelt angedeuteten Niveaus fehlen aufgrund der Spinstatistik.

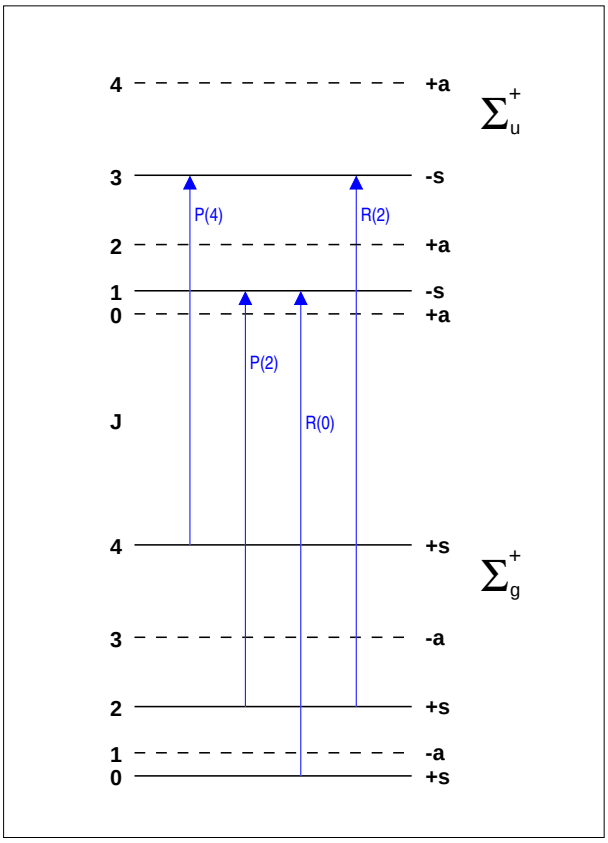

Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Rotationsniveaus ungeradzahliger Kohlenstoff–Cluster. Mögliche Rotations–Vibrationsübergänge sind eingezeichnet, wobei gestrichelt angedeutete Rotationsniveaus aufgrund der Spinstatistik fehlen.

Die Rotations–Energiezustände erhält man, indem der Ausdruck:

$$E_{rot} = B_v[J(J+1) - l^2] - D_v[J(J+1) - l^2]^2 + H_v[J(J+1) - l^2]^3 - \cdots + f(l,J) \qquad (3.4)$$

an die gemessenen Übergänge angepaßt wird. B_v bezeichnet die Rotationskonstante, D_v und H_v sind Korrekturterme, die die Zentrifugalverzerrung annähern, da Moleküle im allgemeinen nicht als starre Rotatoren angesehen werden können. Der Term $f(l,J)$ berücksichtigt die Kopplung zwischen Rotations–

und Vibrations–Drehimpuls. Im Falle der Streckschwingungen ist $l = 0$ und $f(l,J) = 0$.

In Abbildung 3.4 ist ein Teil des Spektrums der antisymmetrischen Streckschwingung ν_5 von linearem C_9 abgebildet. Diese Schwingung wurde in der Gasphase zuerst von [AVO1] nachgewiesen, das abgebildete Spektrum wurde mit dem in Kapitel 2 beschriebenen Aufbau gemessen. Die Rotationskonstante des Grundzustandes beträgt nach [AVO1] B"=0.0142867(75) cm^{-1}. Gemäß den Auswahlregeln besitzt das Spektrum einer reinen Streckschwingung keinen Q–Zweig, es besteht aus einem P– und einem R–Zweig. Weiterhin fehlt jede zweite Linie aufgrund der oben beschriebenen Spinstatistik, die Abstände der einzelnen Linien betragen nicht das doppelte der Rotationskonstanten sondern das vierfache. Aus dem gleichen Grund wird im Bandenursprung an Stelle einer 4B–Differenz zwischen P(1) und R(0) ein 6B–Abstand zwischen P(2) und R(0) beobachtet, da die P(1) nicht vorkommt.

3.3.2 Cluster mit einer geraden Anzahl an Atomen

Geradzahlige Kohlenstoff–Cluster haben aufgrund ihres nur halb gefüllten π–HOMOs einen resultierenden Elektronenspin der Größe eins, der zum Rotationsdrehimpuls hinzukommt. Im Falle mehrerer Drehimpulse muß berücksichtigt werden, daß ihre magnetischen Momente miteinander in Wechselwirkung treten können.

In einem $^3\Sigma$–Zustand können die magnetischen Momente der Spins untereinander koppeln. Diese Spin–Spin–Wechselwirkung richtet sie entlang der Molekülachse aus, um die der Gesamtspin $\hat{S}$ präzediert. Die Kopplung an die Molekülachse kann durch eine Wechselwirkung mit einem energetisch höheren Zustand, der über einen elektronischen Bahndrehimpuls verfügt, verstärkt werden. Diese Kopplung ist um so stärker, je niedriger der energetische Abstand der betrachteten Zustände ist. Beide Einflüsse werden durch eine gemeinsame Kopplungskonstante λ_v beschrieben.
Die Drehimpulskopplung führt dazu, daß der entlang der Molekülachse ausgezeichnete Drehimpuls und damit die Molekülachse gemeinsam mit dem Rotationsdrehimpuls $\hat{N}$ um den Gesamtdrehimpuls $\hat{J}$ präzedieren. Die beschriebene Kopplung ist ein Idealfall, der als “Hund’scher Fall (a)” bezeichnet wird, wie im linken Teil der Abbildung 3.5 eingezeichnet. Die Charakterisierung der Zustände erfolgt im Hund’schen Fall (a) nach $^{(2S+1)}\Lambda_{|\Omega|}$. Der Term $(2S+1)$ gibt die Multiplizität des Zustandes an, Λ die Projektion des elektronischen Bahndrehimpulses auf die Molekülachse und $|\Omega|$ bezeichnet die Summe der Projektionen des Bahndrehimpulses und des Spins auf die Molekülachse. Im allgemeinen wird

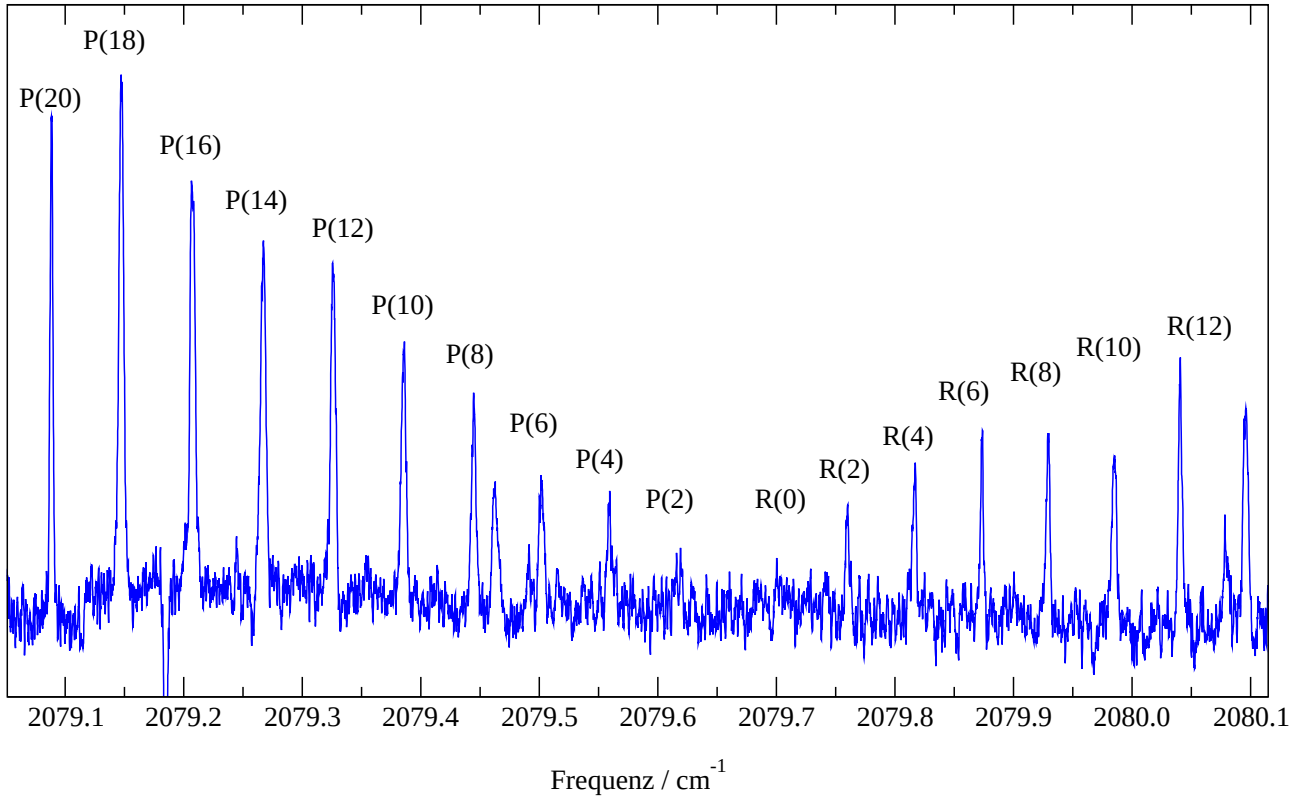

Abbildung 3.4: Spektrum der ν_5 von C_9 bei 2079.67358(17) cm^{-1}. Der erste Nachweis dieser Übergänge in der Gasphase erfolgte durch [AVO1], wonach auch die Zuordnung vorgenommen wurde. Das abgebildete Spektrum wurde mit dem Kölner Cluster–Experiment aufgenommen.

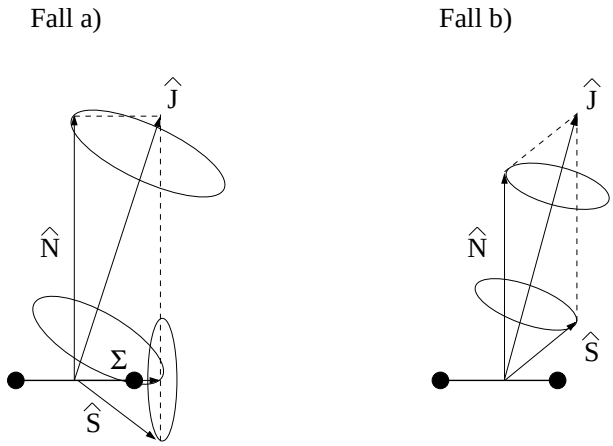

Abbildung 3.5: Hund'scher Fall (a) und (b); Die Zeichnungselemente wurden aus [WGO] übernommen. Beide Kopplungsfälle sind idealisiert. Im Fall (a) koppelt der Spin $\hat{S}$ vollständig an die Molekülachse, um danach mit dem Rotationsdrehimpuls $\hat{N}$ um den Gesamtdrehimpuls $\hat{J}$ zu präzedieren. Im Fall (b) koppeln $\hat{N}$ und $\hat{S}$ zu $\hat{J} = \hat{S} + \hat{N}$.

im Hund'schen Fall (a) mit einem elektronischen Bahndrehimpuls gerechnet, der für einen $^3\Sigma$–Zustand nicht existiert. Die Zeichnungselemente wurden aus [WGO] genommen.

Der Spin kann statt an die Molekülachse genauso an das magnetische Moment koppeln, das durch die Rotation erzeugt wird. Die Stärke dieser Wechselwirkung nimmt linear mit der Rotation zu, da das erzeugte Magnetfeld stärker wird. Für ansteigende Rotationsquantenzahl N wird der Gesamtspin in zunehmendem Maße mit dem Rotationsdrehimpuls um den Gesamtdrehimpuls $\hat{J}$ präzedieren. Diese Kopplung entspricht dem idealisierten "Hund'schen Fall (b)", der im rechten Teil der Abbildung 3.5 dargestellt ist [WGO].
Neben den Fällen (a) und (b) gibt es auch andere Kopplungsschemata, die zum Beispiel bei [GHE] beschrieben sind.

Die beschriebenen Kopplungsfälle sind idealisiert. In einem $^3\Sigma$–Zustand wird für gar nicht oder nur schwach angeregte Rotation der Fall (a) überwiegen, der mit steigender Rotation in einen gemischten Kopplungsfall übergeht. Erst wenn die Rotation der stärkste Einfluß ist, wechselt die Drehimpulskopplung in den reinen Typ (b). Welche Kopplung einsetzt, hängt von den Molekülkonstanten sowie dem Anregungszustand ab.
Die Energieniveaus können für Moleküle in einem $^3\Sigma$–Zustand nach [JWA68] durch den in Gleichung (3.5) angegebenen Hamiltonoperator beschrieben werden:

$$\hat{H} = B_v \hat{N}^2 + \gamma_v \hat{N}\hat{S} + 2\lambda_v \hat{S}_z^2. \tag{3.5}$$

Der erste Term beschreibt die Rotationsenergie im Schwingungszustand v, B_v ist die Rotationskonstante, $\hat{N}$ der Drehimpulsoperator der Rotation, der sich aus $\hat{N} = \hat{J} - \hat{S}$ bestimmt. $\hat{S}_z$ beschreibt die Projektion des Spins auf die Molekülachse. Die Wechselwirkung zwischen Spin und Rotation wird durch die Spin–Rotations-–Kopplungskonstante γ_v beschrieben, die im allgemeinen klein gegenüber B_v ist. λ_v bezeichnet die bereits erwähnte Spin–Spin–Wechselwirkungskonstante.
Der Ansatz dieses Hamiltonoperators vernachlässigt der Klarheit halber die Zentrifugalverzerrung und einen Term $\sim \hat{S}^2$, der zur elektronischen Energie gerechnet werden kann [JWA68].
Als Energieeigenwerte des Hamiltonoperators in Gleichung (3.5) erhält man die folgenden Funktionen [JTA71], die zu den möglichen Werten von $N = J-1$, $N = J$ und $N = J+1$ gehören und nach ansteigender Energie der einzelnen Terme bezeichnet werden.

$$\begin{aligned}
F_1(J) &= B_v J(J+1) + (2\lambda_v - \gamma_v) - (\lambda_v - B_v + \frac{1}{2}\gamma_v) \\
&\quad - \sqrt{(\lambda_v - B_v + \frac{1}{2}\gamma_v)^2 + 4J(J+1)(B_v - \frac{1}{2}\gamma_v)^2} \\
F_2(J) &= B_v J(J+1) + (2\lambda_v - \gamma_v) \\
F_3(J) &= B_v J(J+1) + (2\lambda_v - \gamma_v) - (\lambda_v - B_v + \frac{1}{2}\gamma_v) \\
&\quad + \sqrt{(\lambda_v - B_v + \frac{1}{2}\gamma_v)^2 + 4J(J+1)(B_v - \frac{1}{2}\gamma_v)^2}
\end{aligned} \tag{3.6}$$

Alle Drehimpulse sind in Einheiten von $\bar{h}$ angegeben.
Die Funktionen (3.6) sind von Molekülparametern und vom Anregungszustand abhängig.
Für kleine J, kleines B_v und großes λ_v überwiegt der erste Term unter der Wurzel und genähert entsprechen die Energieterme der Typ (a) Kopplung. Sie wird daran deutlich, daß abhängig vom Vorzeichen des Ausdruckes $(\lambda_v - B_v + \frac{\gamma_v}{2})$ jeweils eine der Funktionen F_1 oder F_3 mit F_2 stark korreliert ist. Wenn $(\lambda_v - B_v + \frac{\gamma_v}{2}) > 0$ gilt, wird (3.6) näherungsweise zu:

$$\begin{aligned}
F_1 &= B_v J(J+1) + (2\lambda_v - \gamma_v) - 2(\lambda_v - B_v + \frac{\gamma_v}{2}) \\
F_2 &= B_v J(J+1) + (2\lambda_v - \gamma_v) \\
F_3 &= B_v J(J+1) + (2\lambda_v - \gamma_v)
\end{aligned} \tag{3.7}$$

F_2 und F_3 sind entartet und entsprechen nach der Notation im Hund'schen Fall (a) den $^3\Sigma_1$–Komponenten. F_1 bildet den $^3\Sigma_0$–Anteil, der energetisch tiefer als F_2 und F_3 liegt, woraus eine sogenannte reguläre Aufspaltung entsteht. Die invertierte Aufspaltung ergibt sich aus $(\lambda_v - B_v + \frac{\gamma_v}{2}) < 0$:

$$
\begin{aligned}
F_1 &= B_v J(J+1) + (2\lambda_v - \gamma_v) \\
F_2 &= B_v J(J+1) + (2\lambda_v - \gamma_v) \\
F_3 &= B_v J(J+1) + (2\lambda_v - \gamma_v) + 2 \mid \lambda_v - B_v + \frac{\gamma_v}{2} \mid,
\end{aligned}
\tag{3.8}
$$

hier nehmen die beiden entarteten Energiefunktionen F_1 und F_2 niedrigere Werte als die dritte Komponente an.
Mit ansteigendem J oder kleinem λ_v wird (3.6) näherungsweise zu:

$$
\begin{aligned}
F_1 &= B_v J(J+1) + (2\lambda_v - \gamma_v) + (2J+1)(B_v - \frac{\gamma_v}{2}) \\
F_2 &= B_v J(J+1) + (2\lambda_v - \gamma_v) \\
F_3 &= B_v J(J+1) + (2\lambda_v - \gamma_v) - (2J+1)(B_v - \frac{\gamma_v}{2}).
\end{aligned}
\tag{3.9}
$$

In diesem Fall unterscheiden sich alle drei Funktionen voneinander und entsprechen dadurch dem Hund'schen Fall (b).
Der Übergang zwischen den Fällen (a) und (b) tritt nach [JTA71] ein, wenn $J \approx \frac{|\lambda_v|}{2B_v}$, das heißt, wenn beide Terme der Wurzel vergleichbare Werte annehmen.

In Abbildung 3.6 ist das Aufspalten der Niveaus für den invertierten und regulären Fall (a) sowie die Niveauabfolge im Fall (b) für kleine Werte von J und N dargestellt. Exemplarisch für $N = 3$ ist das Verhalten der Funktionen F_1–F_3 für veränderliches λ grob skizziert. Nimmt λ große negative Werte an, ergibt sich eine Aufspaltung der Niveaus nach dem invertierten Fall (a), für kleine λ resultiert Fall (b), der für große positve λ in den regulären Fall (a) wechselt. Die eingezeichneten Kurven geben den qualitativen Verlauf der Niveau–Aufspaltung wieder. Von γ wurde in der ganzen Ableitung angenommen, daß sein Wert zu vernachlässigen ist.

Auswahlregeln

Die erlaubten Infrarot–Übergänge entstehen nach denselben Kriterien wie diejenigen der ungeradzahligen Cluster. Zu beobachten sind nur antisymmetrische Streck– oder Knickschwingungen, da nur sie ein Dipolmoment erzeugen. Im folgenden werden nur Streckschwingungen berücksichtigt. Unabhängig von den jeweiligen Kopplungsfällen gilt [GHE]:

$$
\Sigma^- \longleftrightarrow \Sigma^+;\ \Delta v = 1;\ g \longleftrightarrow g,\ u \longleftrightarrow u,\ + \longleftrightarrow -,\ s \longleftrightarrow a. \tag{3.10}
$$

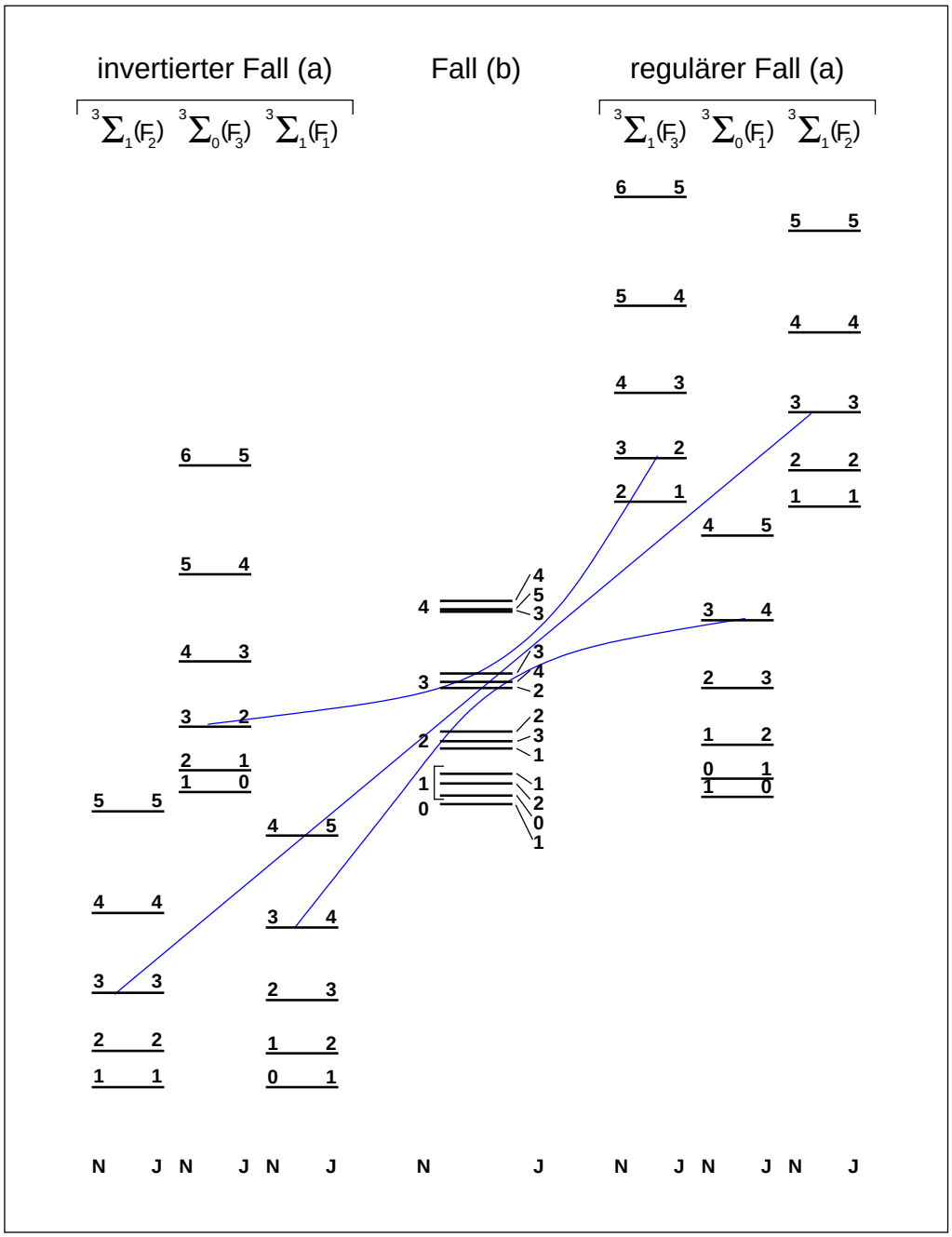

Abbildung 3.6: Hier ist die Lage der Energiefunktionen F_1–F_3 für verschiedene Werte von λ angegeben. Für negative λ ordnen sich die Niveaus nach dem invertierten Fall (a) und für kleine Werte von λ gehorcht die Aufspaltung der Typ (b)–Abfolge. Nimmt λ große positive Werte an, liegt der reguläre Fall (a) vor. Für $N = 3$ ist die Niveaufolge skizziert, würde λ kontinuierlich verändert. Nach: [JTA71].

Zusätzlich gelten für J und N die folgenden Auswahlregeln [WGO]:

$$\Delta N = \pm 1,\ \Delta J = 0, \pm 1. \tag{3.11}$$

Die nach Gleichung (3.11) möglichen Übergänge zwischen den Energieniveaus sind in Figur 3.7 eingezeichnet. Die gestrichelt angedeuteten Niveaus sind analog zu den ungeradzahligen Clustern aufgrund der Spinstatistik verboten.

Tatum und Watson berechnen in [JTA71] die Hönl–London Faktoren, die proportional zur Linienstärke der Übergänge sind. Für nicht zu starke Kopplung des $^3\Sigma$–Zustandes mit anderen Zuständen durch die Spin–Bahn–Wechselwirkung resultieren die in Tabelle 3.1 angegebenen Werte. Hierbei wurde das vom Molekül abhängige Betragsquadrat des Dipolmomentes unterdrückt. Um die realen Intensitäten zu erhalten, müssen Besetzungsfaktoren wie die Boltzmann-verteilung oder die Spinstatistik noch berücksichtigt werden. In der Tabelle wird nach den Kopplungsfällen (a) und (b) unterschieden, für Moleküle, die dem Hund'schen Fall (a) folgen, wird zusätzlich zwischen invertiertem oder regulärem Fall differenziert. Die Bezeichnungen der ersten Spalte geben die Änderung der jeweiligen Quantenzahlen eines Überganges nach dem Schema $^{\Delta N}\Delta J_{ij}$ an. Die Indizes i und j beschreiben dabei den Übergang zwischen den Funktionen F_1, F_2 oder F_3. Im reinen Fall (b) sind Übergänge mit $\Delta N = 3$ verboten, was an der verschwindenden Intensität der Faktoren zu sehen ist.
Selbst für lineare Moleküle in einer reinen Streckschwingung sind demnach bis zu zwölf verschiedene Übergänge sowie Q–Zweige erlaubt. Die Intensität der Q–Zweige nimmt jedoch etwa mit $\frac{1}{J}$ ab. Die stärksten Linienintensitäten entstehen mit der Auswahlregel $\Delta N = \Delta J$, wenn λ das Vorzeichen bei dem betrachteten Übergang nicht ändert. Wechselt λ das Vorzeichen, treten starke Übergänge für $\Delta N = \pm 3$ oder $\Delta J = \pm 1$ und $\Delta N = \mp 1$ auf.

3.4 Spinaufspaltung geradzahliger Kohlenstoffketten

Den '*ab initio*'–Studien und dem Aufbau der Molekülorbitale zufolge ist der Grundzustand der geradzahligen Kohlenstoffketten $^3\Sigma_g^-$. C_4 und C_6 wurden bereits in der Gasphase gemessen, jedoch war für C_4 die Aufspaltung der Spinkomponenten kaum zu beobachten [JHE91.2],[HHW93]. Im C_4–Spektrum konnte eine Aufspaltung nur für einen einzigen Übergang gemessen werden, sodaß eine Bestimmung von λ oder γ nicht möglich war. Einen Wert für λ von $0.128(3)\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $\gamma = 0.0006(2)\,\mathrm{cm}^{-1}$ geben Graham et al. an, die Elektronen–Spinresonanz–Messungen an C_4 durchführten, das in einer kalten Matrix ausgefroren wurde

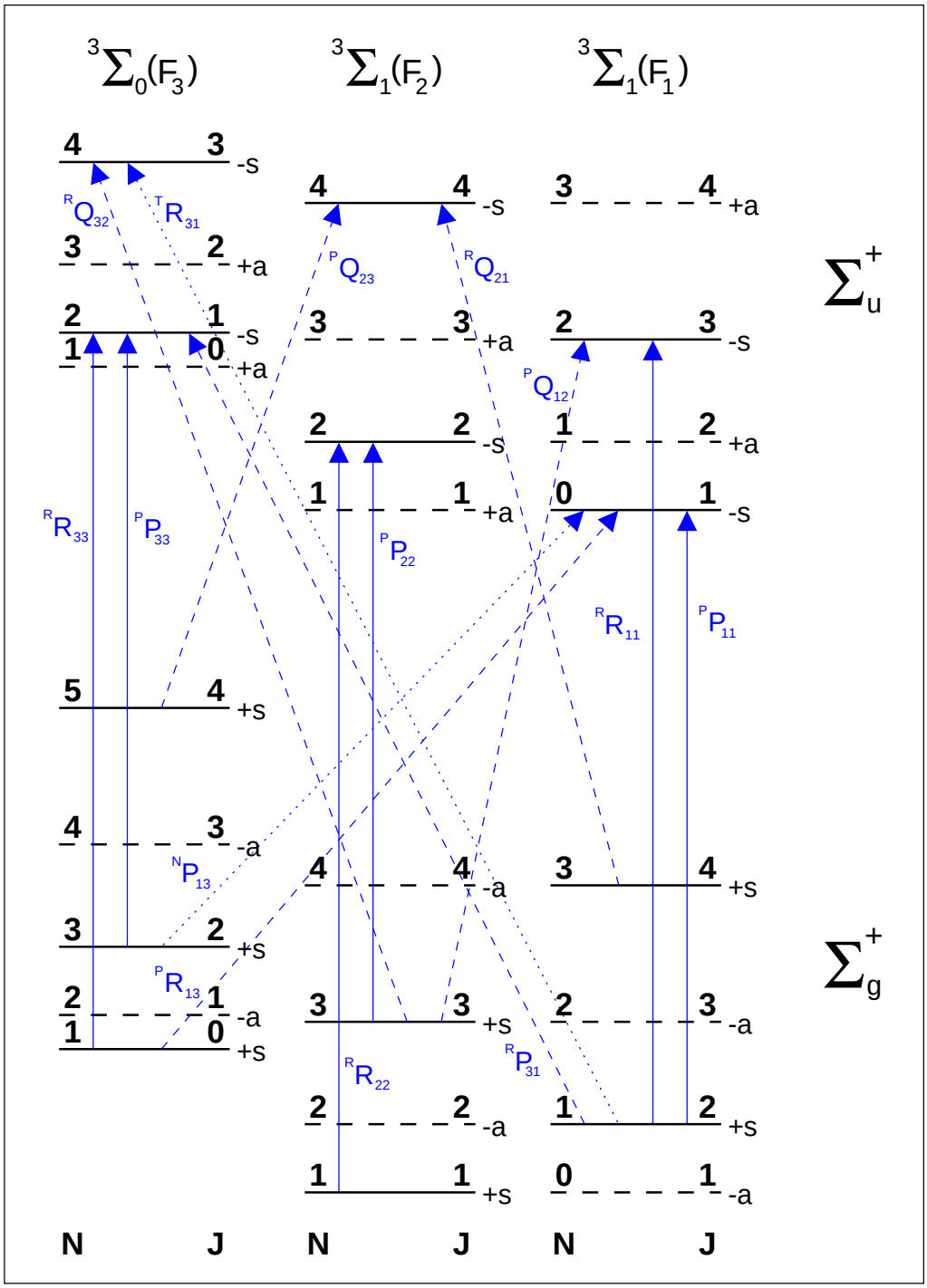

Abbildung 3.7: Analog zu Abbildung 3.3 sind hier mögliche Energieniveaus und Übergänge der geradzahligen Cluster dargestellt. Gestrichelt gezeichnete Niveaus sind aufgrund der Spinstatistik verboten. Σ_u^+ und Σ_g^+ bezeichnet die Symmetrie des jeweiligen Vibrationszustandes.

Tabelle 3.1: Hönl–London–Faktoren für den Hund'schen Fall (b) und (a). Für den Fall (a) sind mögliche Übergänge in Abhängigkeit von einer invertierten oder regulären Aufspaltung angegeben, aus: [JTA71].

Übergang	Fall (b)	Fall (a) (a_{reg})-(a_{reg})	(a_{inv})-(a_{reg})	(a_{reg})-(a_{inv})	(a_{inv})-(a_{inv})
${}^{P}P_{11}(J)$	$\frac{(J-1)(2J+1)}{(2J-1)}$	J	0	0	$\frac{(J-1)(J+1)}{J}$
${}^{P}P_{22}(J)$	$\frac{(J-1)(J+1)}{J}$	$\frac{(J-1)(J+1)}{J}$	$\frac{(J-1)(J+1)}{J}$	$\frac{(J-1)(J+1)}{J}$	$\frac{(J-1)(J+1)}{J}$
${}^{P}P_{33}(J)$	$\frac{(J+1)(2J-1)}{(2J+1)}$	$\frac{(J-1)(J+1)}{J}$	0	0	J
${}^{R}P_{31}(J)$	$\frac{1}{J(2J-1)(2J+1)}$	0	J	$\frac{(J-1)(J+1)}{J}$	0
${}^{N}P_{13}(J)$	0	0	$\frac{(J-1)(J+1)}{J}$	J	0
${}^{P}Q_{12}(J)$	$\frac{1}{J}$	0	$\frac{(2J+1)}{J(J+1)}$	0	$\frac{(2J+1)}{J(J+1)}$
${}^{P}Q_{23}(J)$	$\frac{1}{(J+1)}$	$\frac{(2J+1)}{J(J+1)}$	$\frac{(2J+1)}{J(J+1)}$	0	0
${}^{R}Q_{32}(J)$	$\frac{1}{(J+1)}$	$\frac{(2J+1)}{J(J+1)}$	0	$\frac{(2J+1)}{J(J+1)}$	0
${}^{R}Q_{21}(J)$	$\frac{1}{J}$	0	0	$\frac{(2J+1)}{J(J+1)}$	$\frac{(2J+1)}{J(J+1)}$
${}^{R}R_{11}(J)$	$\frac{J(2J+3)}{(2J+1)}$	$(J+1)$	0	0	$\frac{J(J+2)}{(J+1)}$
${}^{R}R_{22}(J)$	$\frac{J(J+2)}{(J+1)}$	$\frac{J(J+2)}{(J+1)}$	$\frac{J(J+2)}{(J+1)}$	$\frac{J(J+2)}{(J+1)}$	$\frac{J(J+2)}{(J+1)}$
${}^{R}R_{33}(J)$	$\frac{(J+2)(2J+1)}{(2J+3)}$	$\frac{J(J+2)}{(J+1)}$	0	0	$(J+1)$
${}^{P}R_{13}(J)$	$\frac{1}{(J+1)(2J+1)(2J+3)}$	0	$\frac{J(J+2)}{(J+1)}$	$(J+1)$	0
${}^{T}R_{31}(J)$	0	0	$(J+1)$	$\frac{J(J+2)}{(J+1)}$	0

[WGR76]. Durch ESR–Messungen kann allerdings nur der Betrag von $|\lambda|$ bestimmt werden, sodaß keine Aussage über das Vorzeichen möglich ist.
Eine etwas bessere Situation stellt sich für C_6 dar. Eine Aufspaltung der Linien konnte im Gasphasenspektrum der ν_4 von C_6 für kleine N beobachtet werden [HHW93]. Mit diesen Daten konnte für den unteren Zustand $\lambda'' = 0.1875(16)\,\mathrm{cm}^{-1}$ und für den oberen Zustand $\lambda' = 0.1854(16)\,\mathrm{cm}^{-1}$ bestimmt werden. Der Parameter γ wurde auf -0.0001 cm^{-1} nach den ESR–Messungen an C_6 in der Matrix festgehalten [QJI91]. Der Wert für λ des Gasphasenspektrums stimmt gut mit dem Resultat der ESR–Messung an C_6 in der Matrix von $|\lambda| = 0.1815(5)\,\mathrm{cm}^{-1}$ überein [RVZ88].
Vergleicht man die Rotationskonstante B"=0.16542(5) cm^{-1} [JHE91.2] des Grundzustandes von C_4 mit der Spinkonstanten der ESR–Messung, ergibt sich eine Drehimpulskopplung gemäß dem Hund'schen Fall (b), der für ein lineares Molekül in einem Σ–Grundzustand im allgemeinen erwartet wird. Im Vergleich hierzu überschreitet die Größe der Spinkonstanten von C_6 den von Hwang erhaltenen Wert der Rotationskonstanten B"=0.048479(10) cm^{-1} des Grundzustandes von C_6 deutlich. Gemäß dem oben gesagten deutet sich eine Abweichung der Drehimpulskopplung vom Hund'schen Fall (b) an. Die ESR–Messungen ergeben für C_8 einen Wert von $|\lambda| = 0.392\,\mathrm{cm}^{-1}$ [RVZ88], die Rotationskonstante kann aus '*ab initio*'–Berechnungen mit B_e=0.02065 cm^{-1} angegeben werden [CLI90]. Die Tendenz einer wachsenden Spin–Konstanten bei abnehmender Rotationskonstanten legt eine zunehmende Abweichung der Kohlenstoffketten von der Hund'schen Typ (b)–Kopplung zur Typ (a)–Kopplung nahe.

4

Messungen an C_8 und C_{10}

4.1 Einleitung

Spektroskopie an Molekülen in der Gasphase ist die einzige Möglichkeit, Daten über sie zu erhalten, die nicht durch Wechselwirkungen der Moleküle mit einem umgebenden Medium verändert wurden. Kohlenstoff–Cluster sind sehr reaktive Moleküle und daher in der Gasphase nicht dauerhaft stabil. Nur wenige Verfahren sind geeignet, sie in Mengen zu erzeugen, die für die Absorptions–Spektroskopie ausreichen. Eine Methode, Kohlenstoff–Cluster anzureichern, ist, sie in einer kalten Edelgasmatrix auszufrieren.
Im Verfahren der Matrix–Spektroskopie werden die Cluster zusammen mit einem Edelgas auf einem wenige Kelvin kalten Substrat ausgefroren [WKR87]. Durch geeignete Verfahren lassen sich auch massenselektierte Matrizen herstellen [PFR97]. Das Edelgas bildet auf der kalten Fläche eine Gitterstruktur aus, in deren Fehlstellen die Kohlenstoff–Cluster eingebaut sind. Infrarot–Absorptionsmessungen an diesen Matrizen haben kein rotationsaufgelöstes Spektrum, weshalb eine Zuordnung der erhaltenen Schwingungsübergänge in erster Linie durch *‘ab initio’*–Rechnungen und Korrelationen der Linien unter Erwärmung der Matrix erfolgt. Das kontrollierte Erwärmen der Matrix leitet Reaktionen der Cluster zu größeren Molekülen ein.
In der Matrix sind analog zur Gasphase die antisymmetrischen Streckschwingungen infrarotaktiv, da nur sie ein Dipolmoment erzeugen, wie in Kapitel 3 erwähnt. Die Frequenzen der beobachteten Vibrations–Übergänge sind gegenüber denjenigen der Gasphase im allgemeinen zu niedrigeren Werten verschoben. Die Stärke der Verschiebung hängt vom verwendeten Edelgas und der Clustergröße ab. Matrizen aus leichteren Gasen wie Neon erzeugen kleinere Frequenzverschiebungen als zum Beispiel Argonmatrizen, für kleinere Cluster ist die Verschiebung im allgemeinen geringer als für größere.
In Tabelle 4.1 sind Schwingungsübergänge für verschiedene Cluster angegeben, die in Argon– und Neonmatrizen gemessenen wurden, sowie bereits bekannte

Tabelle 4.1: Schwingungsübergänge linearer Kohlenstoff–Cluster in der Argonmatrix und Neonmatrix im Vergleich zu den Übergängen in der Gasphase; alle Angaben sind in cm^{-1}. Die Matrixdaten sind aus [GMO95] und [PFR97] entnommen, bzw. aus dort angegebenen Referenzen. Die Zuordnung der ν_6 und der ν_7 von C_{10} erfolgte nach [RJO99], [KYA00].

Molekül	Schwingungs–bande	Argon–matrix	Neon–matrix	Gasphase
C_3	ν_2	83	75	63.416529(40)[CSC90]
	ν_3	2038.9	2036.4	2040.0198(8) [KMA88]
C_4	ν_3	1543.4	1547.2	1548.9368(21)[JHE91.2]
C_4	ν_5	172.4		
C_5	ν_3	2164.3	2166.4	2169.44041(9)[JHE89]
	ν_4	1446.6	1444.3	
C_6	ν_4	1952.5	1958.7	1959.85852(18)[HHW93]
	ν_5	1197.3	1199.4	
C_7	ν_4	2127.8	2134.6	2138.1951(10)[JHE90.1]
	ν_5	1894.3	1897.5	1898.3758(8)[JHE91.3]
C_8	ν_5	2063.9	2067.8	
	ν_6	1705.6	1707.4	
C_9	ν_5	2077.9	2081.1	2079.673 6(2)[AVO1]
	ν_6	1998.0	2010.0	2014.338(1)[JHE90]
	ν_7	1601.0		
C_{10}	ν_6		2074.5	
	ν_7		1915.4	
C_{11}	ν_7		1938.6	
	ν_8		1853.4	
C_{12}			2003.9	
C_{13}	ν_9			1808.96399(7)[TGI94]

Gasphasenübergänge.
Von den Clustern bis zur Größe von C_{13} sind C_8, C_{10}, C_{11} und C_{12} bisher noch nicht in der Gasphase beobachtet worden, von den geradzahligen Clustern ist nur je eine Bande von C_4 und C_6 bekannt. Von C_8 und C_{10} wurden in der Neonmatrix dicht beieinanderliegende Übergänge bei $2067.8\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $2074.5\,\mathrm{cm}^{-1}$ gemessen, die als grobe Frequenzvorgabe bei der Suche nach den Gasphasenübergängen geeignet sind.

4.2 Messungen an C_{10}

4.2.1 Rohdaten

Messungen im Frequenzbereich zwischen $2073\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $2075.6\,\mathrm{cm}^{-1}$ ergaben das Spektrum eines Moleküls, das im folgenden linearem C_{10} zugeordnet wird. Zur Frequenzkalibrierung der Spektren wurde als Referenzgas OCS verwendet, das im betrachteten Intervall starke Übergänge besitzt [NHU85].

Im Spektrum der Abbildung 4.1 ist eine deutliche Gliederung der über 100 Übergänge in den P– und den R–Zweig eines linearen Moleküls zu erkennen. Ein Q–Zweig ist nicht ausgeprägt, was auf eine Streckschwingung eines linearen Moleküls in einem Σ–Grundzustand hindeutet. Gut zu erkennen ist die hohe Liniendichte, die auf eine längere Kohlenstoffkette hinweist, da die Rotationskonstante recht klein scheint.

4.2.2 Analyse

Die Auswertung der Daten erfolgte mit einem Fit–Programm von K.M.T. Yamada [KYA00]. An Stelle der in Gleichung (3.5) angegebenen Spin–Spin–Wechselwirkungskonstanten λ_v des Hamiltonoperators wird hier ein erweiterter Term $\lambda_v = \lambda + \lambda_d N(N+1)$ berücksichtigt, in dem der Einfluß der Zentrifugalverzerrung auf die Spin–Spin–Wechselwirkung enthalten ist [WGO].
Hiermit konnten 134 der beobachteten Linien zu drei Spin–Komponenten von linearem C_{10} mit einer Rotationskonstanten von B"=0.010475(7) cm^{-1} im Grundzustand zugeordnet werden. Aus '*ab initio*'–Berechnungen der Bindungslängen r_e im Potentialminimum kann für die Rotationskonstante von linearem C_{10}, das sich in einem $^3\Sigma_g^-$–Grundzustand befindet, ein Wert von B_e=0.01046 cm^{-1} berechnet werden [CLI90]. Dieser Wert weicht nur etwa 0.1 % von der gemessenen Rotationskonstanten ab. Der aus dem Fit bestimmte Bandenursprung $\nu_0 = 2074.4109(2)\,\mathrm{cm}^{-1}$ stimmt ebenfalls gut mit dem in der Neonmatrix gemessenen Wert von $\nu_0 = 2074.5\,\mathrm{cm}^{-1}$ überein [PFR97]. Bei der

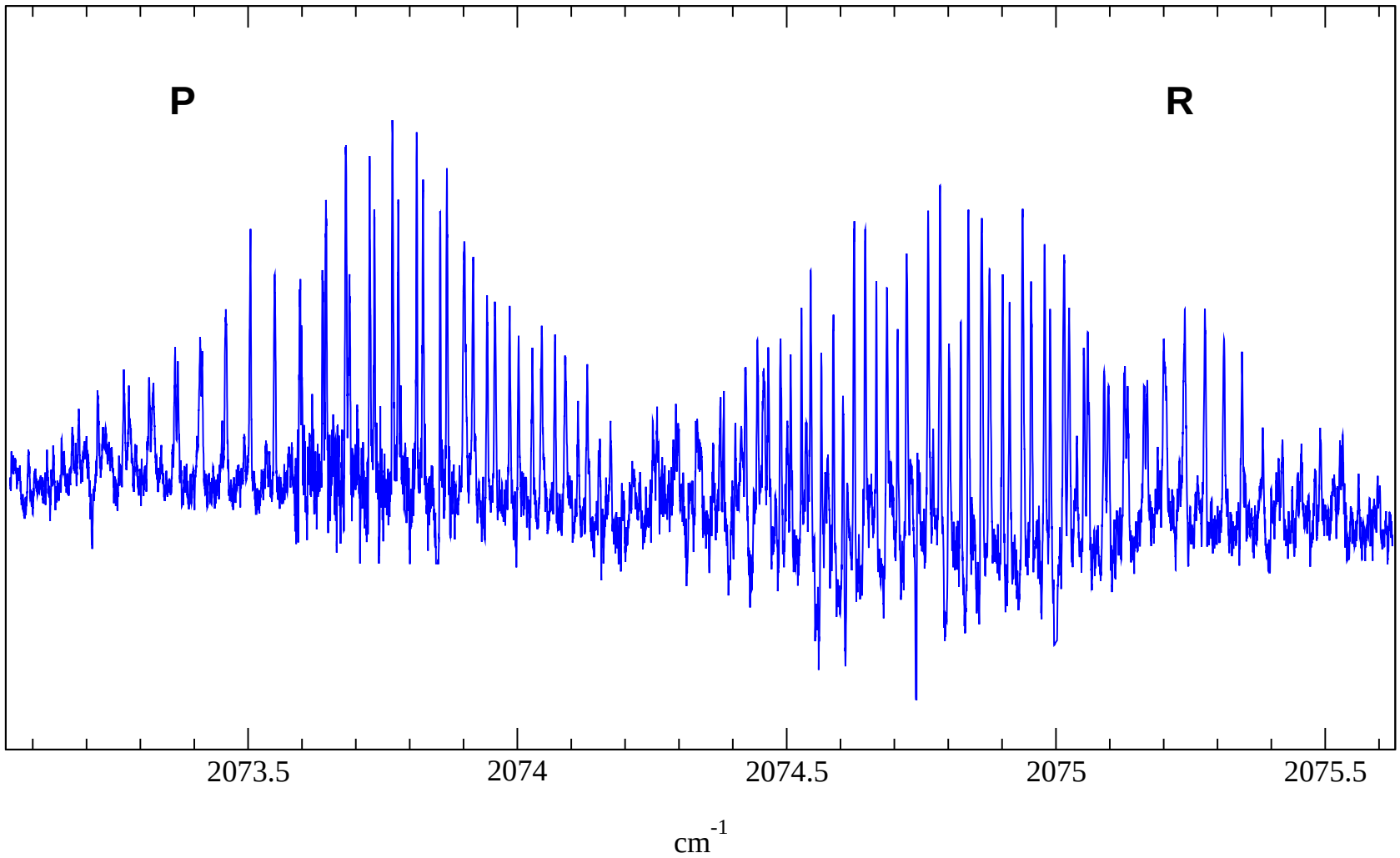

Abbildung 4.1: Hier ist das vollständige Spektrum eines Kohlenstoffmoleküls zwischen 2073 cm^{-1} und 2075.5 cm^{-1} abgebildet. Deutlich ist die Aufteilung des Spektrums in den P– und R–Zweig eines linearen Moleküls zu erkennen. Die hohe Liniendichte läßt auf eine längere Kohlenstoffkette schließen, die im folgenden linearem C_{10} zugeschrieben wird.

Schwingung handelt es sich um die antisymmetrische Streckschwingung ν_6 von linearem C_{10}, die in Abbildung 4.4 schematisch dargestellt ist [KYA00], [RJO99].

Aus dem Fit ergibt sich eine große Spin–Spin–Kopplungskonstante λ von $-1.78(2)\,\mathrm{cm}^{-1}$. Diese starke Spin–Spin–Wechselwirkung relativ zu der kleinen Rotationskonstanten führt zu der in Kapitel 3 beschriebenen Kopplung der Drehimpulse nach dem invertierten Hund'schen Fall (a). Das heißt für die $^3\Sigma_1$–Komponenten, daß sie energetisch niedriger als die $^3\Sigma_0$–Komponente liegen. Die Aufspaltung der Niveaus ist in Abbildung 4.2 für den Vibrationsgrundzustand schematisch dargestellt. Die $^3\Sigma_1$–Komponenten werden nach [JBR75] in $^3\Sigma_{1e}$ und $^3\Sigma_{1f}$ unterschieden. Für hohe J–Quantenzahlen geht das Kopplungsschema vom Hund'schen Fall (a) in den Fall (b) über, dieser Übergang würde nach dem in Kapitel 3 angegebenen Kriterium $J \approx \frac{|\lambda|}{2B}$ für C_{10} etwa bei $J = 90$ erfolgen.
Der Parameter der Spin–Rotations–Wechselwirkung, γ wurde in dem Fit konstant gleich Null gehalten, da er in jedem Fit, in dem er berücksichtigt wurde, von verschwindender Größe war und keinen Einfluß auf das Fitergebnis hatte.

In Abbildung 4.3 ist ein Vergleich zwischen dem gemessenen Spektrum und einem aus den Molekülparametern berechneten Spektrum zu sehen. Die verwendeten Parameter sind in der Tabelle 4.2 aufgeführt. Die Linienintensitäten sind für eine Rotations–Temperatur von 10 K dargestellt und wurden unter Verwendung der Hönl–London–Faktoren für einen invertierten Hund'schen Fall (a) berechnet, die in Tabelle 3.1 angegeben sind. Klar im Spektrum zu erkennen sind P–Zweig und R–Zweig Übergänge der $^3\Sigma_1$–Komponenten. Sie erzeugen zwei starke Banden, die um $2074.28\,\mathrm{cm}^{-1}$ einen gemeinsamen Bandenursprung besitzen. Aufgrund der Spinstatistik sind von der $^3\Sigma_{1f}$–Komponente nur Übergänge ungeradzahliger J zu beobachten, aus der $^3\Sigma_{1e}$–Bande dagegen nur solche mit geradzahligem J. In der Nähe des Bandenursprungs folgen die Übergänge daher in einem scheinbaren $2B$–Abstand aufeinander, da durch diese Banden gerade und ungerade J erlaubt sind. Der Frequenzabstand in einer Bande eines Kohlenstoffmoleküls beträgt $4B$, der auch für die $^3\Sigma_{1f}$– und $^3\Sigma_{1e}$–Banden jeweils gegeben ist. In Abbildung 4.5 ist der P–Zweig beider Banden mit den zugeordneten Quantenzahlen dargestellt. Gut zu sehen ist das Ineinanderlaufen der beiden Komponenten für höhere J.

Die dritte Spin–Komponente, $^3\Sigma_0$ hat ihren Bandenursprung um $2074.67\,\mathrm{cm}^{-1}$. Sie liegt energetisch höher als die beiden anderen Komponenten und ist daher thermisch schwächer besetzt. Von ihr ist lediglich der R–Zweig gut zu beobachten, da hier die Linienintensitäten der anderen Banden abnehmen. Die stärksten P–Zweig Übergänge der $^3\Sigma_0$–Komponente werden von einer Wasser–Absorption bei $2074.23580\,\mathrm{cm}^{-1}$ überdeckt, da der in der Laborluft enthaltene Wasserdampf

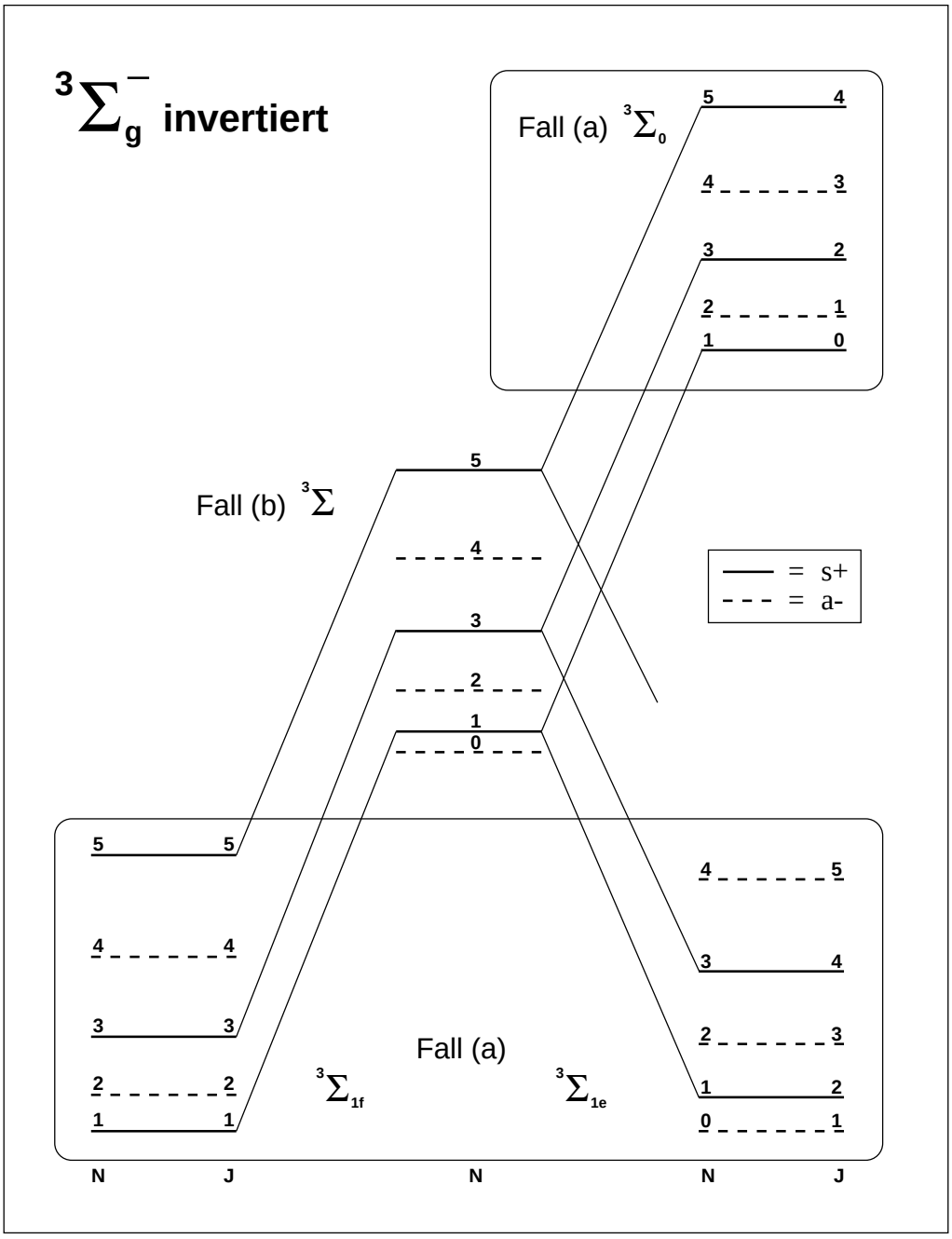

Abbildung 4.2: Die große negative Spin–Spin–Kopplungskonstante relativ zu der kleinen Rotationskonstanten führt zu der Drehimpulskopplung nach dem Hund'schen Fall (a). In der Abbildung ist schematisch die Aufspaltung der Niveaus vom Fall (b) zum Fall (a) wiedergegeben. Gestrichelt angedeutet sind die aufgrund der Spinstatistik verbotenen Niveaus.

Tabelle 4.2: Aus dem Fit bestimmte Molekül–Konstanten von linearem C_{10} in einem $^3\Sigma_g^-$–Zustand, alle Angaben bis auf $\bar{r}_0$ [Å] sind in [cm^{-1}].

Parameter	Grundzustand	$\nu_6 = 1$–Zustand	
ν_0	0.0	2074.4109(2)	2074.5[a]
B	0.010475(7)	0.010439(6)	0.01046[b]
D [10^{-8}]	0.2(1)	0.2(1)	
λ	-1.79(3)	-1.9834(2)	
λ_d [10^{-4}]	0.2(1)	0.239(5)	
$\bar{r}_0$ [Å]	1.27(3)		

[a] in der Neonmatrix gemessen [PFR97]

[b] B_e aus den Bindungslängen nach [CLI90] berechnet.

etwa 20% der Laserleistung absorbiert [KYA93].

Die im Fit berücksichtigten Linien sind in den Tabellen 4.5–4.7 am Ende dieses Kapitels mit zugeordneten Quantenzahlen und Abweichungen des Fits aufgelistet. Die Standardabweichung der gemessenen Übergänge von den berechneten beträgt $\sigma = 0.0014\,cm^{-1}$.
Die aus dem Fit bestimmten Parameter sind in Tabelle 4.2 angegeben. Der mittlere Bindungsabstand $\bar{r}_0$ wurde aus der gemessenen Rotationskonstanten des Grundzustandes berechnet und ist typisch für kumulenisch gebundenen Kohlenstoff.

4.2.3 Diskussion

Mit den vorliegenden Daten konnten beide $^3\Sigma_1$–Komponenten der drei möglichen Spin–Komponenten verläßlich zugeordnet werden. Die Zuordnung der $^3\Sigma_0$–Übergänge erweist sich als etwas schwieriger, weil viele der Linien mit den stärkeren $^3\Sigma_1$–Übergängen überlappen. Die angegebenen J–Quantenzahlen können daher nur mit einer Unsicherheit von vier zugeordnet werden. Der Fit dieser Bande erfordert den zusätzlichen Parameter λ_d im Grund– und angeregten Zustand, der sonst nicht notwendig wäre. Die Zuordnung der $^3\Sigma_0$–Komponente erfolgte nach den Kriterien, die Standardabweichung des Fits vergleichbar mit den experimentellen Unsicherheiten zu machen, sowie die Werte für λ_d so klein wie möglich zu halten.

Die erhaltene Spin–Spin–Kopplungskonstante λ ist sehr groß und sowohl im Grundzustand als auch im angeregten Schwingungszustand negativ. Daher liegt lineares C_{10} in einem elektronischen invertierten $^3\Sigma$–Grundzustand vor. Da der Betrag von λ wesentlich größer als die Rotationskonstante ist, entspricht die

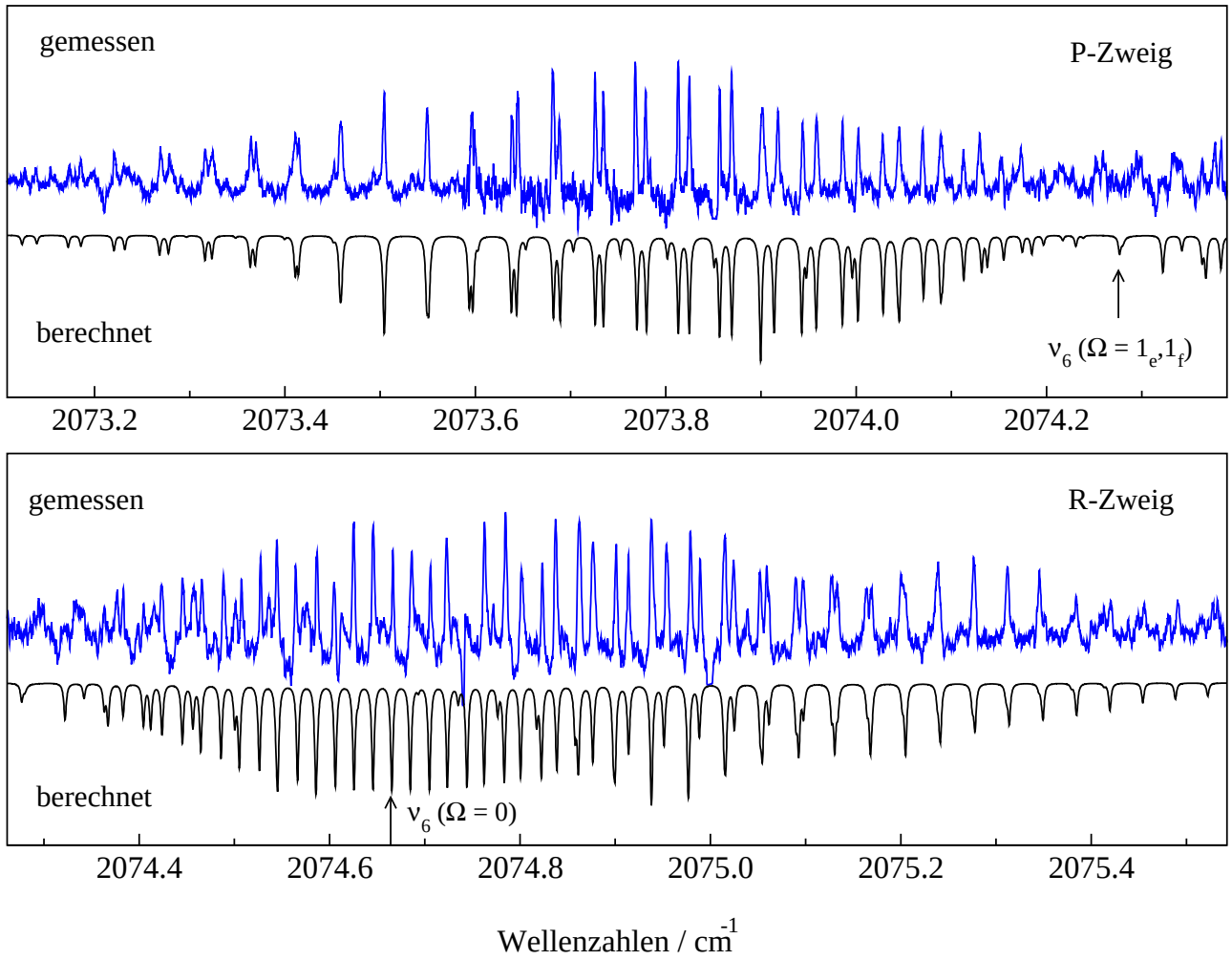

Abbildung 4.3: In dieser Abbildung ist das Spektrum aus Abbildung 4.1 mit höherer Auflösung dargestellt, zusätzlich wurde hier ein für 10 K aus den Fit–Parametern berechnetes Spektrum unterlegt. Der Bandenursprung der Σ_1–Banden sowie der Σ_0–Bande bei 2074.28 cm^{-1} und 2074.67 cm^{-1} sind ebenfalls eingezeichnet.

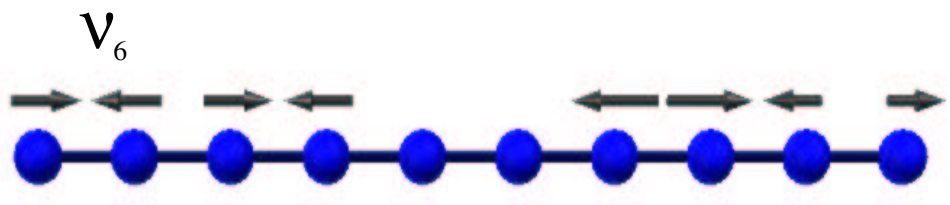

Abbildung 4.4: Die ν_6–Schwingung von linearem C_{10}, schematisch dargestellt; nach [KYA00], [RJO99].

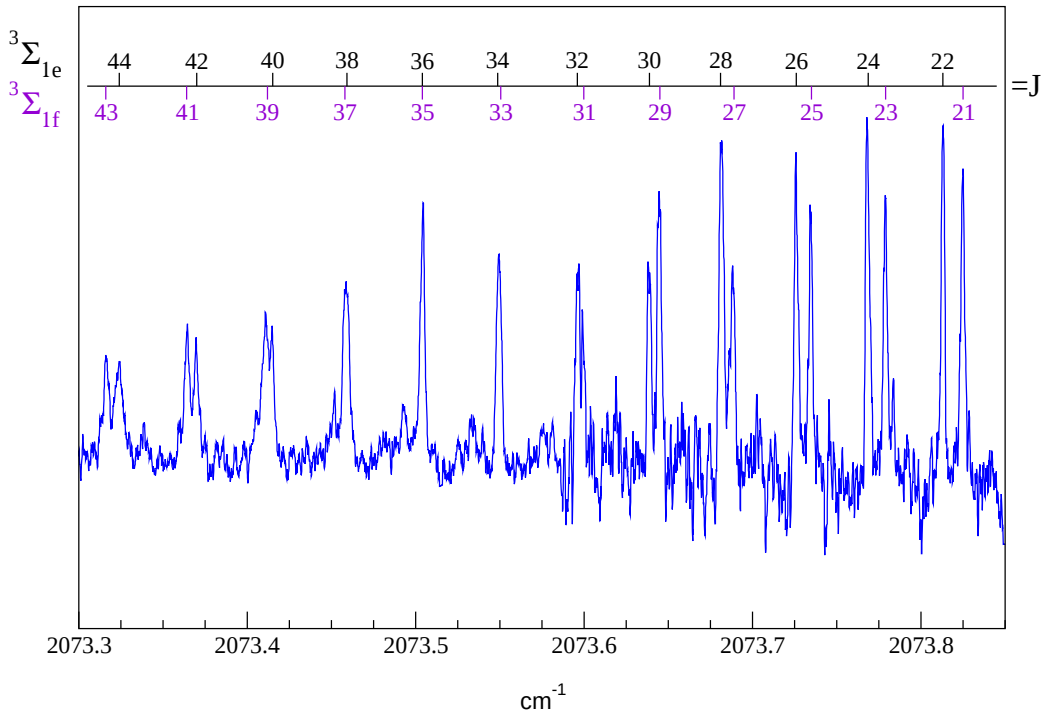

Abbildung 4.5: In dieser Abbildung ist der P–Zweig des C_{10}–Spektrums dargestellt. Die ineinanderlaufenden Linien der beiden starken $^3\Sigma_1$–Banden sind hier mit der im Text beschriebenen Zuordnung der Rotationsquantenzahlen angegeben.

Drehimpulskopplung dem Hund'schen Fall (a).

In einem Molekül mit elektronischem $^3\Sigma$–Zustand, dessen ungepaarte Elektronen sich in einem delokalisierten π–Orbital befinden, nimmt die Spindichte mit der Kettenlänge ab, weshalb auch die Spin–Spin–Kopplungskonstante $|\lambda|$ rasch abnimmt. Da zu der Spin–Spin–Wechselwirkung genauso eine Spin–Bahn–Wechselwirkung zwischen einem $^3\Sigma^-$ und einem angeregten elektronischen Zustand mit geeigneter Symmetrie beitragen kann, sollte λ größere Werte annehmen, wenn die Energiedifferenz zwischen diesen Zuständen kleiner wird, was für längere Ketten der Fall ist. ESR–Messungen an den Clustern C_4, C_6 und C_8 in der Matrix [WGR76], [RVZ88] sowie der aus einem Gasphasen–Spektrum erhaltene Wert für λ von C_6 [HHW93] ergeben einen Anstieg der Spin–Spin–Kopplung. Die ESR–Messung an C_{10} ist zurückgezogen worden [YOH95], jedoch kann durch eine Extrapolation der Daten der kleineren Cluster ein Wert für $\lambda_{C_{10}}$ beträchtlich größer als $0.31\,\mathrm{cm}^{-1}$ angenommen werden.

Der Anstieg der Spin–Spin–Wechselwirkung ist in guter Übereinstimmung zu bisherigen Messungen an Kohlenstoff–Clustern. Die beobachtete Inversion der Ω=0 und der *1e*– und *1f*–Niveaus legt den Schluß nahe, daß ein benachbarter elektronisch angeregter Zustand die $|\Omega|$=1–Niveaus energetisch absenkt, was zu einem negativen Vorzeichen von λ führt. Dieser Zustand ist vermutlich ein $^3\Pi$–Zustand. Aus der Photoelektronen–Spektroskopie erhaltene Daten zeigen, daß der niedrigste angeregte $^3\Pi$–Zustand etwa 1 eV, das sind ca. $8000\,\mathrm{cm}^{-1}$, über dem Grundzustand der Cluster bis C_8 liegt [CXU97]. Für eine längere Kette ist zu erwarten, daß die Energiedifferenz zwischen dem $^3\Pi$ und dem Grundzustand abnimmt, sodaß die beobachtete Wechselwirkung eintritt und die große Aufspaltung erzeugt wird.

Die starke Schwingungsabhängigkeit von λ sowie der recht große Korrekturterm λ_d lassen einen sehr niedrigen energetischen Abstand zwischen dem Grund– und dem angeregten $^3\Pi$–Zustand vermuten. Da durch die ESR–Messungen, die an Edelgasmatrizen durchgeführt werden, das Vorzeichen von λ nicht ermittelt werden kann, wären hochauflösende Infrarot–Messungen an C_8 und C_{12} sehr aufschlußreich, um Erkenntnisse über die Größe und das Vorzeichen der Spin–Spin–Kopplungskonstanten dieser Cluster zu erhalten.

4.3 Messungen an C_8

Messungen im Frequenzbereich von $2066\,\mathrm{cm}^{-1}$ bis $2070\,\mathrm{cm}^{-1}$ zeigen Rotations–Vibrations–Übergänge, die linearem C_8 in einem $^3\Sigma_g^-$–Grundzustand zugeordnet

Tabelle 4.3: Aus dem Fit bestimmte Molekülkonstanten von linearem C_8 in einem $^3\Sigma_g^-$–Zustand, alle Angaben sind in cm^{-1}.

Parameter	Grundzustand	$v_5 = 1$–Zustand	
ν	0.0	2068.0134(4)	2067.8[a]
B	0.01894(2)	0.01890(2)	0.02065[b]
D [10^{-6}]	0.86(3)	0.92(3)	
λ	-0.727(1)	-0.728(1)	
$\bar{r_0}$ [Å]	1.33(4)		

[a] in der Neonmatrix gemessen, [PFR97]

[b] B_e aus den Bindungslängen nach [CLI90] berechnet

werden können. Die ν_5–Bande von linearem C_8 wurde in der Neonmatrix bei 2067.8 cm^{-1} beobachtet [PFR97] und legt diese Zuordnung nahe.

Die Analyse der Daten erfolgte mit dem Programm von H. Pickett, das zum Beispiel in [HPT91] beschrieben ist.

In den Fit gingen 43 Linien ein, die in den Tabellen 4.8 und 4.9 am Ende dieses Kapitels mit zugeordneten Quantenzahlen aufgeführt sind. Die Standardabweichung der gemessenen Übergänge von den berechneten beträgt $\sigma = 0.004\,cm^{-1}$, wodurch allerdings keine Aussage über die Zuordnung getroffen wird. Die erhaltenen Parameter sind in der Tabelle 4.3 angegeben. $\bar{r_0}$ gibt die mittlere Bindungslänge der Atome im Grundzustand an, die aus der Rotationskonstanten des Grundzustandes berechnet wurde.

Die beobachteten Absorptionen sind deutlich schwächer als die unter 4.2 beschriebenen C_{10}–Übergänge. Wenn man von einer etwa gleichen Produktionsrate der Moleküle ausgeht, hat die beobachtete Schwingung von C_8 daher ein schwächeres Schwingungsdipolmoment als C_{10}.

Die beobachtete deutliche Aufspaltung der Linien in Tripletts ermöglicht, einen Wert für die Spin–Spin–Wechselwirkung anzugeben. Dieser ist, wie erwartet, deutlich kleiner als der entsprechende Wert für C_{10}. Das Vorzeichen ist allerdings nicht eindeutig bestimmbar, da der Fit sowohl mit positivem als auch mit negativem λ konvergiert.

Die in den Tabellen 4.8 und 4.9 angegebenen Quantenzahlen beschreiben das Molekül nach dem Hund'schen Fall (b). Diese Beschreibung ist für Moleküle in einem $^3\Sigma$–Grundzustand üblich, wird von dem verwendeten Fitprogramm benutzt und daher hier beibehalten. Die aus dem Fit resultierenden Molekülparameter

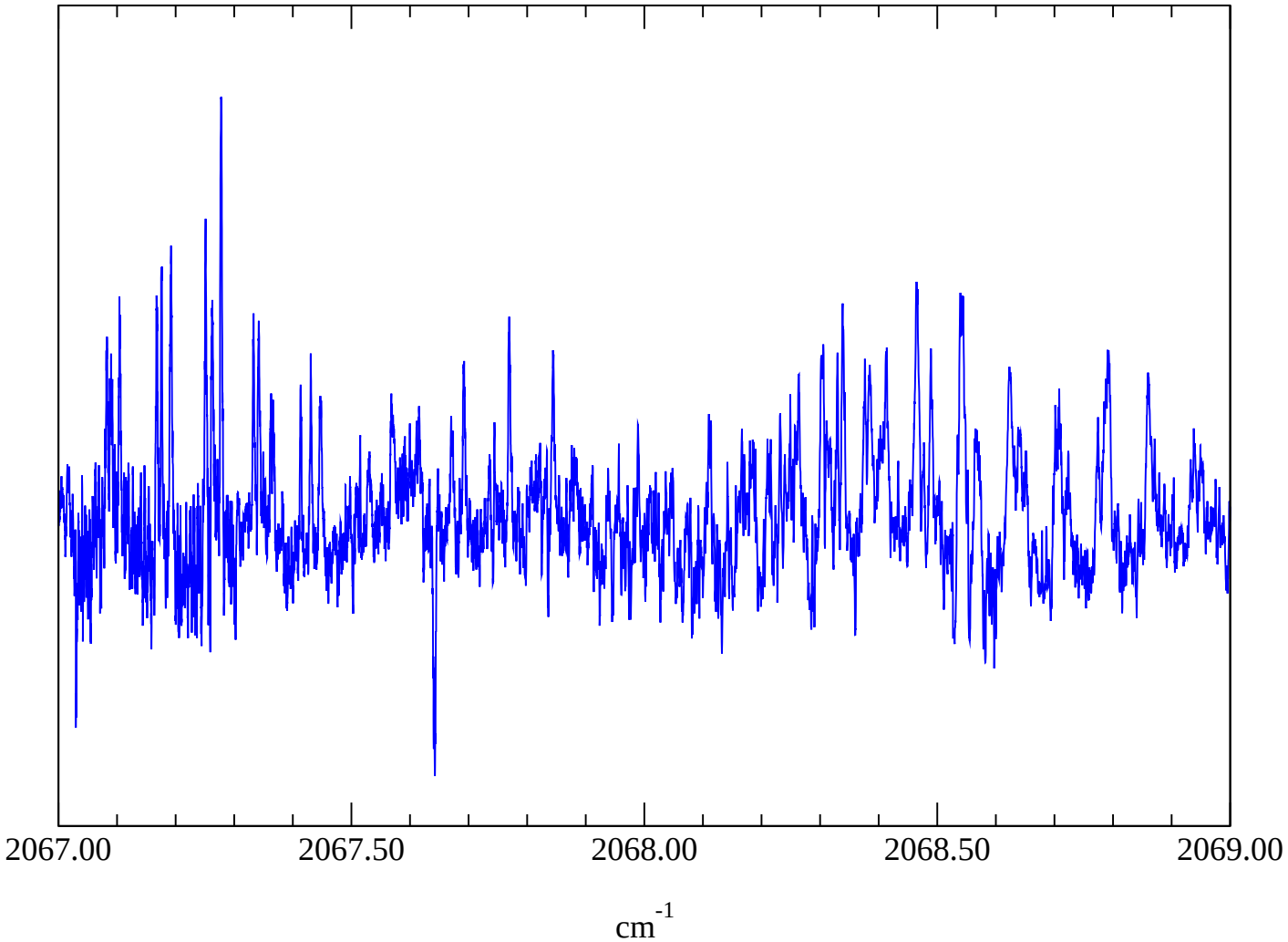

Abbildung 4.6: In diesem Bild ist das bisher gemessene Spektrum von linearem C_8 zu sehen.

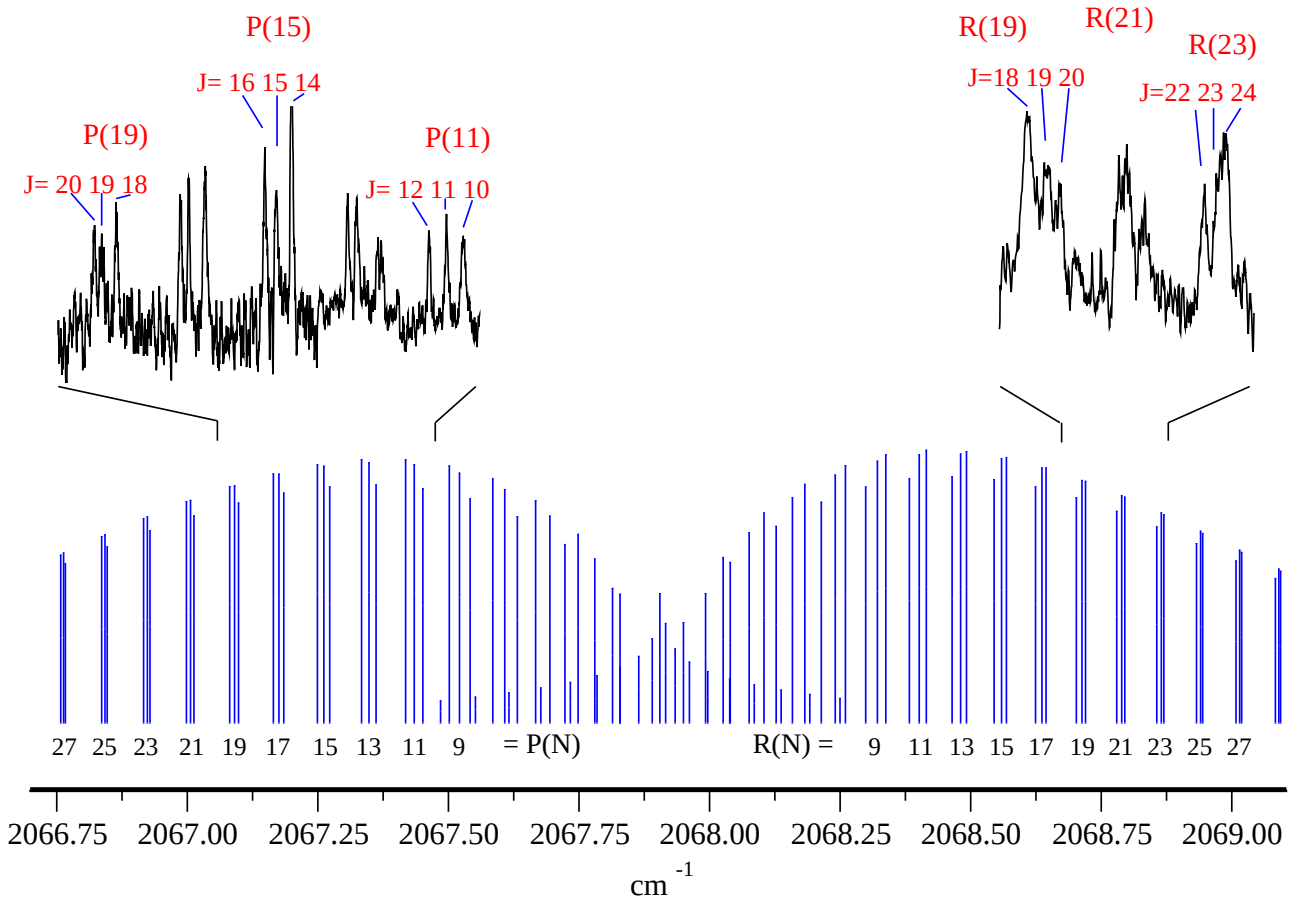

Abbildung 4.7: Diese Abbildung zeigt ein Linienspektrum von linearem C_8, das aus den Parametern berechnet wurde, die in Tabelle 4.3 angegeben sind. Zusätzlich eingezeichnet sind zwei Ausschnitte des gemessenen Spektrums.

sind von der Wahl der Darstellung, ob Fall (a) oder (b), unabhängig.
Nach dem in Kapitel 3 angegebenen Kriterium setzt für eine große Spin–Spin–Wechselwirkung der Übergang von der Drehimpulskopplung vom Hund'schen Fall (a) zum Hund'schen Fall (b) ein, wenn $J \approx \frac{|\lambda|}{2B}$. Mit den für C_8 erhaltenen Parametern ergibt sich daraus $J \approx 19$.
Für die genauere Bestimmung der Molekülparameter sind weitere Messungen erforderlich, für die uns derzeit keine geeigneten Diodenlaser zur Verfügung stehen.

In Abbildung 4.6 ist das gemessene C_8–Spektrum abgebildet, von dem in Abbildung 4.7 zwei Ausschnitte aus R–Zweig und P–Zweig mit höherer Auflösung dargestellt sind. Deutlich zu sehen ist die dreifache Aufspaltung der Linien, anhand der $|\lambda|$ bestimmt werden kann. Das eingezeichnete Strichspektrum wurde mit den in Tabelle 4.3 angegebenen Werten für eine Temperatur von 10 K berechnet.

4.4 Spin–Spin–Wechselwirkung

Die Ergebnisse bisher erfolgter Messungen der Spin–Spin–Kopplungskonstanten λ der geradzahligen Kohlenstoff–Cluster sind in Tabelle 4.4 gegenübergestellt.
Mit zunehmender Kettenlänge erfolgt ein starker Anstieg von $|\lambda|$. Dieses Verhalten zeichnet sich durch die ESR–Messungen ab und wird durch die Messungen an den Clustern in der Gasphase bestätigt. Wie im Abschnitt 4.2.3 beschrieben, trägt die Spin–Spin–Wechselwirkung selbst weniger zu λ bei, da sich die Spindichte mit zunehmender Kettenlänge verringert. Der beobachtete Anstieg von λ ist vermutlich auf die Wechselwirkung mit benachbarten elektronisch angeregten Zuständen zurückzuführen, deren Einfluß mit zunehmender Kettenlänge größer wird. Messungen der Photoelektronen–Spektroskopie an C_4^-, C_6^- und C_8^- bestätigen indirekt dieses Ergebnis, da die Energiedifferenzen nahezu aller gemessenen höheren Zustände zum Grundzustand mit der Kettenlänge geringer werden [CXU97].
Den Einfluß eines angeregten elektronischen Zustandes machen auch Ohshima et al. für die große Spin–Spin–Wechselwirkung in $C_{2n}O$–Molekülen verantwortlich. Von Ohshima et al. wurden Gasphasen–Spektren von C_2O, C_4O, C_6O und C_8O im Mikrowellenbereich mit einem Fourier–Transform–Spektrometer gemessen [YOH95]. Bei diesen Messungen ergab sich ein kontinuierlicher Anstieg der Spin–Spin–Wechselwirkung von λ_{C_2O}=0.383229 cm^{-1} auf 1.136533 cm^{-1} für λ_{C_8O}. $C_{2n}O$–Moleküle befinden sich analog zu den geradzahligen Kohlenstoff–Clustern in einem $^3\Sigma^-$–Grundzustand.

Tabelle 4.4: Aus ESR–Messungen und durch Gasphasen–Spektroskopie erhaltene Werte der Spin–Spin–Kopplungskonstanten geradzahliger Kohlenstoff–Cluster.

Cluster	λ ESR $[cm^{-1}]$	λ Gasphase Grundzustand $[cm^{-1}]$	λ Gasphase, vibrations–angeregter Zustand $[cm^{-1}]$
C_4	0.128 [WGR76]		
C_6	0.182 [RVZ88]	0.1875(16) [HHW93]	0.1854(16) [HHW93]
C_8	0.392 [RVZ88]	-0.727(1)	-0.728(1)
C_{10}		-1.79(3)	-1.9834(2)

Die Gasphasenmessungen an C_{10} ergaben einen relativ großen negativen Wert von $\lambda_{C_{10}}$. Dieser kann durch die Wechselwirkung mit einem benachbarten elektronischen Zustand entstehen, der erst für eine Kette von zehn Atomen dicht genug am Grundzustand liegt. Genauso denkbar ist allerdings ein gleichmäßiger Anstieg von λ_{C_4}–$\lambda_{C_{10}}$ mit einem negativen Vorzeichen, analog dem kontinuierlichen Anstieg der Spin–Spin–Wechselwirkung der $C_{2n}O$–Moleküle.
Zu der Betrachtung des Vorzeichens können ESR–Messungen nicht beitragen, da sie nur eine Aussage über den absoluten Betrag von λ machen. Aus dem Gasphasen–Spektrum von C_4 war keine Aussage über λ möglich, da nur für einen Übergang eine Aufspaltung beobachtet wurde [JHE91.2]. Im Gasphasen–Spektrum von C_6 sind bis $N = 7$ zweifache– und dreifache Aufspaltungen beobachtet worden, denen zufolge ein λ_{C_6} von $0.1875(16)\,cm^{-1}$ angefittet wurde [HHW93]. Eine neue Analyse der von [HHW93] angegebenen Daten im Hinblick auf das negative $\lambda_{C_{10}}$ ergibt, daß die beobachtete Aufspaltung genauso mit einer negativen Spin–Spin–Konstanten beschrieben werden kann. Ein ähnliches Ergebnis wird für C_8 erhalten, da der Fit sowohl mit positivem λ als auch mit negativem λ konvergiert, der Fit allerdings bessere Resultate mit einem negativen λ_{C_8} ergibt.

Diese Eigenschaften der bisher gemessenen Gasphasen–Spektren lassen einen stetigen Anstieg der Spin–Spin–Wechselwirkungskonstanten mit einem negativen Vorzeichen möglich erscheinen. Mit Diodenlaser–Spektrometern könnte das Vorzeichen von λ_{C_8} durch Messung der fehlenden Übergänge der ν_5–Bande geklärt werden. Interessant zu beobachten wäre auch eine Fortsetzung der Reihe durch lineares C_{12}.

Tabelle 4.5: Beobachtete Linienpositionen der ν_6–Bande von C_{10}, die Angaben sind in cm^{-1}; Teil 1: $^3\Sigma_{1f}$–Übergänge.

J	P(J) Obs.	Obs.–Calc.	R(J) Obs.	Obs.–Calc.
1			2074.3212	-0.0007
3	2074.2151	-0.0019	2074.3634	0.0001
5	2074.1730	-0.0015	2074.4039	-0.0006
7	2074.1297	-0.0021	2074.4455	0.0001
9	2074.0889	0.0002	2074.4886	0.0026
11	2074.0452	-0.0002	2074.5275	0.0012
13	2074.0022	0.0003	2074.5642	-0.0022
15	2073.9583	0.0003	2074.6047	-0.0014
17	2073.9179	0.0041	2074.6456	0.0000
19	2073.8692	-0.0002	2074.6863	0.0015
21	2073.8247	0.0000	2074.7229	-0.0008
23	2073.7789	-0.0009	2074.7627	0.0004
25	2073.7344	-0.0001	2074.8015	0.0009
27	2073.6880	-0.0011	2074.8374	-0.0013
29	2073.6446	0.0013	2074.8766	0.0001
31	2073.5960	-0.0013	2074.9140	-0.0001
33	2073.5494	-0.0016	2074.9539	0.0026
35	2073.5043	-0.0002	2074.9891	0.0007
37	2073.4583	0.0005	2075.0243	-0.0008
39	2073.4108	0.0000	2075.0597	-0.0019
41	2073.3642	0.0007	2075.0974	-0.0004
43	2073.3162	0.0002	2075.1327	-0.0011
45	2073.2692	0.0009	2075.1688	-0.0008
47	2073.2210	0.0006	2075.2042	-0.0009
49	2073.1736	0.0013	2075.2393	-0.0011
51	2073.1263	0.0024	2075.2765	0.0011
53	2073.0753	-0.0001	2075.3121	0.0019
55			2075.3454	0.0006

Tabelle 4.6: Beobachtete Linienpositionen der ν_6–Bande von C_{10}, die Angaben sind in cm^{-1}; Teil 2: $^3\Sigma_{1e}$–Übergänge.

J	P(J) Obs.	Obs.–Calc.	R(J) Obs.	Obs.–Calc.
2	2074.2388	0.0002	2074.3414	-0.0007
4	2074.1959	-0.0010	2074.3833	0.0002
6	2074.1520	-0.0030	2074.4235	-0.0005
8	2074.1126	-0.0004	2074.4657	0.0010
10	2074.0697	-0.0010	2074.5074	0.0022
12	2074.0279	-0.0004	2074.5446	-0.0009
14	2073.9856	0.0000	2074.5865	0.0009
16	2073.9437	0.0009	2074.6251	-0.0005
18	2073.9015	0.0017	2074.6665	0.0011
20	2073.8566	0.0000	2074.7059	0.0010
22	2073.8130	-0.0002		
24	2073.7681	-0.0016	2074.7849	0.0014
26	2073.7257	-0.0002	2074.8234	0.0009
28	2073.6813	-0.0007	2074.8623	0.0010
30	2073.6385	0.0007	2074.9010	0.0011
32	2073.5960	0.0025	2074.9380	-0.0003
34	2073.5494	0.0005	2074.9789	0.0024
36	2073.5043	0.0001	2075.0150	0.0005
38	2073.4583	-0.0010	2075.0519	-0.0004
40	2073.4147	0.0005	2075.0896	-0.0003
42	2073.3695	0.0007	2075.1273	0.0000
44	2073.3235	0.0002	2075.1637	-0.0009
46	2073.2787	0.0011	2075.2006	-0.0010
48	2073.2317	-0.0001	2075.2393	0.0009
50	2073.1855	-0.0002	2075.2765	0.0015
52	2073.1384	-0.0010	2075.3121	0.0007
54	2073.0922	-0.0008	2075.3454	-0.0023
56			2075.3841	0.0004
58			2075.4202	0.0006
60			2075.4557	0.0005
62			2075.4907	0.0000

Tabelle 4.7: Beobachtete Linienpositionen der ν_6–Bande von C_{10}, die Angaben sind in cm^{-1}; Teil 3: $^3\Sigma_0$–Übergänge.

Übergang	Obs.	Obs.–Calc.	Übergang	Obs.	Obs.–Calc.
P(14)	2074.3639	-0.0034	R(20)	2075.0896	-0.0032
P(12)	2074.4151	0.0030	R(22)	2075.1273	-0.0033
P(10)	2074.4571	0.0007	R(24)	2075.1688	0.0008
P(8)	2074.5010	0.0006	R(26)	2075.2045	-0.0005
P(6)	2074.5446	0.0006	R(28)	2075.2399	-0.0017
P(4)	2074.5865	-0.0007	R(30)	2075.2765	-0.0014
R(8)	2074.8623	0.0044	R(32)	2075.3121	-0.0018
R(10)	2074.9010	0.0029	R(36)	2075.3841	-0.0006
R(12)	2074.9380	0.0002	R(38)	2075.4201	0.0005
R(14)	2074.9789	0.0017	R(40)	2075.4557	0.0015
R(16)	2075.0150	-0.0011	R(42)	2075.4907	0.0023
R(18)	2075.0519	-0.0027			

Tabelle 4.8: Beobachtete C_8–Übergangsfrequenzen. Der Grundzustand wird als $^3\Sigma_g^-$ angenommen, alle Frequenzangaben sind in cm^{-1}.

N'	J'	N"	J"	ν_{obs}	$\nu_{obs} - \nu_{calc}$
28	29	29	30	2066.84060	0.01292
26	27	27	28	2066.90940	-0.00458
26	26	27	27	2066.91690	-0.00378
26	25	27	26	2066.92850	-0.00171
24	25	25	26	2066.99510	-0.00443
24	24	25	25	2067.00520	-0.00195
24	23	25	24	2067.01650	-0.00123
22	23	23	24	2067.08240	-0.00179
22	22	23	23	2067.08980	-0.00306
22	21	23	22	2067.10430	-0.00032
20	21	21	22	2067.16750	-0.00035
20	20	21	21	2067.17590	-0.00181
20	19	21	20	2067.19180	0.00096
18	19	19	20	2067.25081	0.00039
18	18	19	19	2067.26210	0.00045
18	17	19	18	2067.27793	0.00161
16	17	17	18	2067.33290	0.00106
16	16	17	17	2067.34170	-0.00291
16	15	17	16	2067.36450	0.00345
14	15	15	16	2067.41310	0.00105
14	14	15	15	2067.43070	0.00412
14	13	15	14	2067.44720	0.00218
12	13	13	14	2067.48740	-0.00361
12	12	13	13	2067.51480	0.00725
12	11	13	12	2067.53060	0.00234
10	11	11	12	2067.56900	0.00027
10	10	11	11	2067.59100	0.00346
10	9	11	10	2067.61330	0.00250
8	9	9	10	2067.64600	0.00077
8	8	9	9	2067.67130	0.00471

Tabelle 4.9: Beobachtete C_8–Übergangsfrequenzen, Fortsetzung der Tabelle 4.8. Der Grundzustand wird als $^3\Sigma_g^-$ angenommen, alle Frequenzangaben sind in cm^{-1}.

N'	J'	N"	J"	ν_{obs}	$\nu_{obs} - \nu_{calc}$
8	7	9	8	2067.69180	-0.00088
6	6	7	7	2067.74010	-0.00465
6	5	7	6	2067.76900	-0.00495
4	3	5	4	2067.84410	-0.01056
10	9	9	8	2068.37580	0.00506
10	10	9	9	2068.38450	-0.00662
10	11	9	10	2068.41310	0.00227
18	17	17	16	2068.70190	0.00694
18	18	17	17	2068.70820	0.00124
18	19	17	18	2068.72330	0.00384
20	19	19	18	2068.77370	-0.00596
20	20	19	19	2068.79220	0.00194
20	21	19	20	2068.79220	-0.00936

Die Standardabweichung des Fits beträgt σ=0.0042 cm^{-1}.

5

Ausblick

In dieser Arbeit konnten erstmalig lineares C_8 und C_{10} in der Gasphase nachgewiesen werden.
Um die geradzahligen Kohlenstoff–Cluster besser charakterisieren zu können, wird daher eines der nächsten Ziele die Messung von C_{12} in der Gasphase sein. In der Neonmatrix konnte bereits ein Schwingungsübergang beobachtet werden, der linearem C_{12} zugeordnet wurde [PFR97]. Durch Matrixmessungen sind ebenso die zyklischen Formen von C_6 und C_8 beobachtet worden [SWA1], [SWA2], jedoch fehlt bislang der Nachweis von zyklischen Strukturen der Kohlenstoff–Cluster in der Gasphase. Vielen '*ab initio*'–Rechnungen zufolge sollten zyklische Geometrien für Cluster ab einer Länge von zehn Atomen und für geradzahlige Cluster auch unterhalb von zehn Atomen energetisch günstiger oder den linearen gleichwertig sein [QFA89], [JMA96].
Das Experiment ermöglicht weiterhin den Einbau anderer Quellen, so könnten mit einer Gasentladungsquelle Messungen von HC_nH–Clustern durchgeführt werden, über deren Infrarot–Spektren bisher sehr wenig bekannt ist, die aber im interstellaren Medium genauso häufig vertreten sein können wie Ketten aus reinem Kohlenstoff.

Die kritischen Größen dieser Vorhaben sind die Clusterausbeute sowie die Nachweisempfindlichkeit.
Zur Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit sind bereits optische Resonatoren in der Entwicklung, die die Vielfachreflexionsoptik ersetzen sollen [PNE00]. Eine Verbesserung kann auch durch eine Frequenzstabilisierung des Lasers oder den Einsatz von 'Quantum–Cascade–Lasern' erfolgen, die über sehr hohe Leistungen verfügen.
Um den Clusterausstoß der Quelle kontrollieren und optimieren zu können, ist ein weiteres Experiment im Aufbau [GFU99], in dem ein Quadrupol–Massenspektrometer an verschiedene Quellen angeschlossen werden kann. Mit diesem

Aufbau sollen insbesondere neue Quellen und deren Produktionsbedingungen getestet werden.

Literaturverzeichnis

[ABO91] A. Borghesi and G. Guizetti: *(c) Graphite,Handbook of Optical Constants of Solids II,* Ed: E.D. Palik, Academic Press, Inc., (1991).

[ADO77] A.E. Douglas: *Origin of interstellar lines,* Nature **269** (1977), 130.

[AOT98] A.K. Ott, et al: *Raman spectra and calculated vibrational frequencies of size-selected C_{16}, C_{18}, and C_{20} clusters,* J. Chem. Phys. **109**(22) (1998).

[AVO1] A. Van Orden, R. Saykally: *Infrared laser spectroscopy of jet-cooled carbon clusters: The ν_5 band of linear C_9,* J. Chem. Phys. **105**(15) (1996).

[AVO2] A. Van Orden, PhD. Thesis: *Direct Infrared Laser Absorption Spectroscopy of Jet-Cooled Carbon and Silicon-Carbon Clusters,* Berkeley, (1996).

[AVO3] A. Van Orden, R.J. Saykally: *Small Carbon Clusters: Spectroscopy, Structure, and Energetics,* Chem. Rev. **98** (1998), 2313.

[AVO4] A. Van Orden, R.T. Boreiko et al.: *A Search for the C_3 Carbon Cluster in the Interstellar Medium,* Proceedings of the 1994 Kuiper Airborne Astronomy Symposium, NASA-Ames Research Center, Moffett Field, CA, (1994).

[AVO5] A. Van Orden: *Infrared laser spectroscopy of jet–cooled carbon clusters: The bending dynamics of linear C_9,* J. Chem. Phys. **98** (1993), 6678.

[AWI00] A. N. Witt:*Overview of Grain Models,* Astrochemistry: From Molecular Clouds to Planetary Systems, Eds.:Y. C. Minh, E. F. van Dishoek, IAU Symposium, 197, (2000).

[BSC] Bergmann-Schäfer: Band I: *Mechanik,* Walter de Gruyter, Berlin, (1975).

[CGR] C.P. Grigoropoulos: *Lasers,Optics and Thermal Considerations in Ablation Experiments*, Experimental Methods in the Physical Sciences **30**, Ed: J.C. Miller and R.F. Haglund, Academic Press, San Diego, (1998).

[CLI90] C. Liang, H.F. Schaefer III: *Electronic Structures of Linear C_4, C_6, C_8, and C_{10} Carbon Clusters: and a Symmetry Breaking Phenomenon*, Chem. Phys. Lett. **169**, No. 1,2, (1990), 150.

[CSC90] C. Schmuttenmaer, R. Saykally: *Tunable Far-IR Laser Spectroscopy of Jet-Cooled Carbon Clusters: The ν_2 Bending Vibration of C_3*, Science **249** (1990) ,897.

[CWU72] C. Wu: *A Study of the Unidentified Interstellar Diffuse Features*, Astrophys. J. **178** (1972), 681.

[CXU97] C. Xu, G.R. Burton, T.R. Taylor, and D.M. Neumark: *Photoelectron spectroscopy of C_4^-, C_6^-, and C_8^-*, J. Chem. Phys., **107**(9), (1977), 3428.

[DAR91] D.W. Arnold,S.E. Bradforth,T.N. Kitsopoulos, D.M. Neumark: *Vibrationally Resolved Spectra of C_2–C_{11} by anion Photoelectron Spectroscopy*, J. Chem. Phys. **95**(12) (1991), 8753.

[DCO88] D.M. Cox, K.C. Reichmann, A. Kaldor: J. Chem. Phys. **88** (1988).

[DHE64] D. Herriott, H. Kogelnik, R. Kompfner, Appl. Opt. **3** (1964), 523-526.

[DMI88] D.R. Miller: *Free Jet Sources* in: Atomic and Molecular Beam Methods, Volume I, Ed.: Giacinto Scoles, Oxford University Press, (1988).

[GFU99] G. Fuchs: *Charakterisierung einer Kohlenstoff-Cluster-Quelle*, Diplomarbeit, I.Physikalisches Institut der Universität zu Köln, (1999).

[GHE] G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Bände I–III, Van Nostrand Reinhold Company Inc., (1945).

[GHE1] G. Herziger: *Lasertechnik*, Skript zur Vorlesung an der Rheinisch–Westfälischen Technischen Hochschule Aachen.

[GHR75] G.H. Herbig: *The Diffuse Interstellar Bands. IV. The Region 4400–6850 Å*, Astrophys. J. **196** (1975), 129.

[GMO95] G. Monninger: Dissertation an der Ruprecht–Karls–Universität Heidelberg, (1995).

[GWI99] G. Winnewisser, T. Drascher, T. Giesen, I. Pak, F. Schmülling, R. Schieder: *The Tunable Diode Laser: A Versatile Spectroscopic Tool*, Spectrochimica Acta, Part A **55** (1999), 2121.

[HAS66] H. Ashkenas, F.S. Sherman, Proc. of the 4th International Symposium on Rarefied Gasdynamics, Vol. II, Ed. J.H. de Leeuw, Academic Press, (1966).

[HHW93] H.J. Hwang et al.: *Infrared Laser Spectroscopy of Jet–Cooled Carbon Clusters, Structure of Triplet C_6*, J. Mol. Phys. **79** (1993), 769.

[HKR85] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brian, R.F. Curl, R.E. Smalley: Nature **318** (1985), 162.

[HPI] H.O. Pierson: *Handbook of Carbon, Graphite Diamond and Fullerenes*, Ed: H.O. Pierson, Noyes Publications, (1993).

[HPT91] H.M. Pickett: *The Fitting and Prediction of Vibration–Rotation Spectra with Spin Interactions*, J. Mol. Spect. **148** (1991), 371.

[JAN74] J.B. Anderson: in *Gasdynamics* Vol. 4, *Molecular Beams and Low Density Gas Dynamics*, ed. P.P. Wegener, Marcel Dekker Inc., New York, (1974).

[JBR75] J.M. Brown, J.T. Hougen, K.-P. Huber, J.W.C. Johns, I. Kopp, H. Lefebre–Brion, A.J. Merer, D.A. Ramsay, J. Rostas, and R.N. Zare: J. Mol. Spectrosc., **55** (1975), 500.

[JCE00] J. Cernicharo, J.R. Goicoechea and E. Caux: *Far–Infrared Detection of C_3 in Sagittarius B2 and IRC +10216*, Astrophys. J. **534**: L100-L202, (2000).

[JED74] J.B. Edwards: *Combustion: Formation and Emission of Trace Species*, Ann Arbor Science, Ann Arbor, (1974).

[JHE89] J.R. Heath et al: *Diode–Laser Absorption Spectroscopy of Supersonic Carbon Cluster Beams: The ν_3 Spectrum of C_5*, Science, Reprint Series **244** (1989), 564.

[JHE90] J.R. Heath and R. Saykally: *The C_9 Cluster: Structure and infrared frequencies*, J. Chem. Phys. **93** (11), (1990), 8392.

[JHE90.1] J.R. Heath: *The C_7 Cluster: Structure and Infrared Frequencies*, Science **249** (1990), 895.

[JHE91.1] J.R. Heath: *Infrared laser absorption spectroscopy of the $\nu_4(\sigma_u)$ fundamental and associated $\nu_{11}(\pi_u)$ hot band of C_7: Evidence for alternating rigidity in linear carbon clusters*, J. Chem. Phys. **94** (1991), 1724.

[JHE91.2] J.R. Heath and R. Saykally: *The Structure of the C_4 Cluster Radical*, J. Chem. Phys. **94**(4) (1991), 3271.

[JHE91.3] J.R. Heath: *The ν_5 Band of C_7*, Chem. Phys. Lett. **182** (1991), 17.

[JMA95] J.M.L. Martin, J. El-Yazal, J-P. François: *Structure and vibrational spectra of Carbon Clusters C_n (n=2-10,12,14,16,18) using density functional theory including exact exchange contributions*, Chem. Phys. Lett. **242** (1995), 570.

[JMA96] J.M.L. Martin, P.R. Taylor: *Structure and Vibrations of Small Carbon Clusters from Coupled Cluster Calculations*, J. Phys. Chem. **100** (1996), 6047-6056.

[JSZ97] J. Szczepanski, S. Ekern, M. Vala: *Vibrational Spectroscopy of Small Matrix–Isolated Linear Carbon Cluster Anions*, J. Phys. Chem. A **101**, No. 10 (1997), 1841-1847.

[JTA71] J.B. Tatum, J.K.G. Watson: *Rotational Line Strength in $^3\Sigma^{\pm} - ^3\Sigma^{\pm}$ Transitions with Intermediate Coupling*, Can. J. Phys. **49** (1971), 2693.

[JWA68] J.K.G. Watson: *Rotational Line Intensities in $^3\Sigma^{\pm} - ^1\Sigma^{\pm}$ Electronic Transitions*, Can. J. Phys. **46** (1968), 1637.

[KHI88] K.W. Hinkle, J.J. Keady, P.F. Bernath: *Detection of C_3 in the Circumstellar Shell of IRC+10216*, Science **242** (1988), 1319.

[KKA89] K. Kawaguchi: J. Chem. Phys. **91** (1989), 1953.

[KMA88] K. Matsumura: *Infrared diode laser spectroscopy of the ν_3 band of C_3*, J. Chem. Phys. **89** (1988), 3491.

[KPI59] K.S. Pitzer and E. Clementi: *Large Molecules in Carbon Vapor*, J. Am. Chem. Soc., **81** (1959), 4477.

[KYA93] K.M.T. Yamada, M. Harter and T.F. Giesen: *Survey Study of Air–Broadened Water Vapor Lines in the ν_2 Band by High–Resolution FTIR–Spectroscopy*, J. Mol. Spectr. **157** (1993), 84.

[KYA00] K.M.T Yamada, priv. comm.

[LGA65] L. Gausset, G. Herzberg, A. Lagerqvist, B. Rosen: *Analysis of the 4050 Å group of the C_3 Molecule*, Astrophys. J. **142** (1965), 45; **269** (1977), 130.

[MTU98] M. Tulej, D.A. Kirkwood, M. Pachkov, J.P. Maier: *Gas-Phase Electronic Transitions of Carbon Chain Anions Coinciding with Diffuse Interstellar Bands.*, Astrophys. J. **506** (1998), 69-73.

[NGO95] N.G. Gotts, G. von Helden, M.T. Bowers: *Carbon cluster anions: structure and growth from C_5^- to C_{62}^-*, Int. J. Mass Spectr. Ion Proc. **149/150** (1995), 217.

[NHU85] N. Hunt, S.C. Foster, J.W.C Johns and A.R.W. McKellar: J. Mol. Spect. **111** (1985), 42.

[NMO89] N. Moazzen–Ahmadi: J. Chem. Phys. **91**(10) (1989), 2140.

[NMO91] N. Moazzen–Ahmadi: *Diode laser spectroscopy of the ν_3 band of $^{13}C_5$*, Chem. Phys. Lett. **186** 2,3, 291, (1991)

[NMO93] N. Moazzen–Ahmadi, A.R.W. McKellar: *Infrared diode laser spectroscopy of the ν_3 fundamental and $\nu_3+\nu_2-\nu_2$ sequence bands of $^{13}C_3$ and of the ν_3 fundamental band of $^{12}C^{12}C^{13}C$*, J. Chem. Phys. **98**(10) (1993), 7757.

[NSC93] N. Schmücker: *Einfluß optischer Rückkopplung auf die Modenstruktur eines Diodenlasers*, Diplomarbeit, I.Physikalisches Institut der Universität zu Köln, (1993).

[PBE] P.S. Bechtold und M. Neeb: *B4: Struktur und elektronische Eigenschaften von Clustern*, Vortrag zum 28. IFF Ferienkurs 1997 über die “Dynamik und Strukturbildung in kondensierter Materie”, Institut für Festkörperforschung Forschungszentrum Jülich GmbH (1997).

[PBE89] P.F. Bernath, K.W. Hinkle, J.J. Keady: *Detection of C_5 in the Circumstellar Shell of IRC+10216*, Science **244** (1989), 562.

[PFR97] P. Freivogel et al: *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** (1997), 401-406.

[PNE00] P. Neubauer–Guenther: *Untersuchungen zur Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit eines Diodenlaserspektrometers mit einem externen Resonator*, Diplomarbeit, I.Physikalisches Institut der Universität zu Köln, (2000).

[PWA87] P. Wallraff: *Diodenlaser–Spektroskopie von Molkülen im kalten Düsenstrahl*, Dissertation, Köln, (1987).

[QFA89] Q. Fan, G.V. Pfeiffer: *Theoretical Study of Linear C_n (n=6-10) and HC_nH (n=2-10) Molecules*, Chem. Phys. Lett. **162**, No.6 (1989), 472.

[QJI91] Q. Jiang and W.R.M. Graham: *Electron-paramagnetic-resonance study of the structure of C_4 in solid Ne*, J. Chem. Phys. **95** (1991), 3129.

[RDK] R.L. DeKock, H.B. Gray: *Chemical Structure and Bonding*, The Benjamin / Cummings Publishing Company, Inc., (1980).

[RJO97] R.O. Jones, G. Seifert: *Structure and Bonding in Carbon Clusters C_{14} to C_{24}: Chains, Rings, Bowls, Plates, and Cages*, Phys. Rev. Lett. **79**(3) (1997), 443.

[RJO99] R.O. Jones, priv. comm.

[RVZ88] R.J. van Zee, R.F. Ferrante, K.J. Zeringue, W. Weltner, Jr.: *Electron Spin Resonance of the C_6, C_8, and C_{10} molecules*, J. Chem. Phys. **88** (1988), 3465.

[SWA1] S.L. Wang, C.M.L. Rittby, W.R.M. Graham: *Detection of cyclic carbon clusters. I. Isotopic study of the $\nu_4(e')$ mode of cyclic C_6 in solid Argon.*, J. Phys. Chem. **107**(16) (1997), 6032.

[SWA2] S.L. Wang, C.M.L. Rittby, W.R.M. Graham: *Detection of cyclic carbon clusters. II. Isotopic study of the $\nu_{12}(e_u)$ mode of cyclic C_8 in solid Argon.*, J. Phys. Chem. **107**(18) (1997), 7025.

[TGI92] T.F. Giesen: *Druckverschiebung und -verbreiterung an H_2O–Infrarot-Übergängen*, Dissertation, I. Physikalisches Institut der Universität zu Köln, (1992).

[TGI94] T.F. Giesen et al.: *Infrared laser spectroscopy of the linear C_{13} carbon cluster*, Science, Reprint Series **265** (1994).

[WDE93] W. Demtröder: *Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken,* Springer Verlag, Berlin (1993).

[WGO] W. Gordy, R.L. Cook: *Microwave Molecular Spectra,* John Wiley and Sons Inc., (1984).

[WGR76] W.R.M. Graham, K.I. Dismuke, W. Weltner, Jr.: *The C_4–Molecule,* Astrophys. J. **204** (1976), 301.

[WHU82] W. Huggins: Proc. Roy. Soc. (London) **33**, 1, (1882).

[WKO] W.H. Kohl: *Handbook of Materials and Techniques for Vacuum Devices,* Reinhold Publishing, New York, (1967).

[WKR87] W. Krätschmer, K. Nachtigall: *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Astrophysics,* A. Léger, et al., Eds.; Reidel: Dordrecht, (1987), 75.

[YOH95] Y. Ohshima, Y. Endo, T. Ogata: *Fourier–Transform Microwave Spectroscopy of Triplet Carbon Monoxides, C_2O, C_4O, C_6O and C_8O,* J. Chem. Phys. **102**(4) (1995), 1493.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die mich während dieser Arbeit unterstützt haben, insbesondere bei

Herrn Prof. Dr. R. Schieder für seine engagierte Betreuung. Seine wertvollen Ratschläge und interessanten Diskussionen haben sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Prof. Dr. G. Winnewisser, der mir ermöglichte, die vorliegende Arbeit an diesem Institut durchzuführen, stets ein offenes Ohr für Probleme hatte und am Fortgang der Arbeit interessiert war.

Herrn Prof. Dr. H. Heintzmann und Herrn Prof. Dr. A. Ebel für die Übernahme des Zweitgutachtens bzw. des Vorsitzes der Prüfungskomission während der Disputation.

Herrn Dr. T. F. Giesen für seine ständige Gesprächsbereitschaft, seine Unterstützung im Labor und bei der Analyse der Daten sowie für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Herrn Dr. K. M. T. Yamada für seine Fitprogramme und seine Hilfe bei der Interpretation der Daten.

Herrn Dr. T. Drascher für physikalische und nichtphysikalische Diskussionen und Gespräche und für zwei gemeinsame Semester Betreuung der Spektroskopie–Übungen.

Ulrike und Guido Fuchs für das Korrekturlesen der Arbeit und die schöne private wie Labor–Zeit mit ihnen.

meinen Zimmer– und Laborgenossen Guido Sonnabend, Daniel Wirtz und Petra Neubauer–Guenther für die angenehme und witzige Zusammenarbeit.

der Spektroskopie–Gruppe für das gute Arbeitsklima und die freundliche Atmosphäre.

Herrn M. Mondt und dem Team der Mechanik–Werkstatt des I. Physikalischen Institutes für die schnelle und effektive Hilfe bei mechanischen Problemen. Genauso danke ich Herrn P. Paffhausen und dem Team der Elektronikwerkstatt des I. Physikalischen Institutes.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Thomas Schabacher, Marianne Berndt und meinen Eltern, deren Unterstützung gerade innerhalb der letzten Wochen dieser Arbeit für mich sehr wichtig war.

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich der Tabellen und Abbildungen –, die anderen Werken in Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; daß diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; daß sie abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen noch nicht veröffentlicht worden ist; sowie dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. R. Schieder betreut worden.

Teilpublikationen:

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* , submitted to ChemPhysChem. 2001

G. Winnewisser, T. Drascher, T. F. Giesen, I. Pak, F. Schmülling, R. Schieder, *The tunable diode laser: a versatile spectroscopic tool*, Spectrochimica Acta Part A 55, 2121–2142, (1999)

T. F. Giesen, U. Berndt, G. Fuchs, R. Schieder, G. Winnewisser, *IR Laser spectroscopy of carbon clusters* , submitted to World Scientific, June 2000

Lebenslauf

Name:	Ute Berndt Rembrandtstr. 10 50733 Köln
geboren am	18.12.1965 in Krefeld
Familienstand	unverheiratet
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schulausbildung:

1972-1976	Gemeinschafts Grundschule, Kempen
1976-1985	Luise-von-Duesberg-Gymnasium, Kempen Abschluß: Abitur

Studium:

10/85	Aufnahme des Physikstudiums an der Universität zu Köln
01/89	Vordiplom in Physik
03/94	Diplomhauptprüfung in Physik
04/94-10/95	Diplomarbeit an der Universität zu Köln Thema: ‘Aufbau eines Laser-Scan-Mikroskops zur Untersuchung von Gewebedurchblutung’
10/96-07/99	Fernstudium Medizinische Physik und Technik an der Universität Kaiserslautern

Promotion:

10/95	Beginn des Promotionsstudiums am I. Physikalischen Institut der Universität zu Köln
09/2000	Auszeichnung mit dem Josef Pliva Preis
12/2000	Abschluß der Doktorarbeit: Infrarot–Spektroskopie an kleinen Kohlenstoff–Clustern

Beschäftigung:

04/94-09/95	Studentische Hilfskraft am I.Physikalischen Institut der Universität zu Köln
10/94-07/99	Wissenschaftliche Hilfskraft ebd.
seit 08/99	Wissenschaftlicher Mitarbeiter ebd.