

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Department Chemie

Lehrstuhl für Physikalische Chemie

Massenselektive Laserspektroskopie an  
negativ geladenen Schwefel-Wasserstoff-Verbindungen

*Protonen-Transfer-Übergangszustände, Mikrosolvatation und Strukturberechnungen*

Michaela Entfellner

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen  
Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Naturwissenschaften**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. U. K. Heiz

Prüfer der Dissertation:

1. apl. Prof. Dr. U. Boesl-von Grafenstein
2. Univ.-Prof. Dr. K. Köhler
3. Univ.-Prof. Dr. W. Domcke

Die Dissertation wurde am 17.06.2009 bei der Technischen Universität München  
eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 21.09.2009 angenommen.



# Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Ulrich Boesl-von Grafenstein für die interessante Aufgabenstellung, die freundschaftliche Betreuung und die Möglichkeit in einem hohen Maß selbstständig arbeiten zu können.

Ich danke meinen Arbeitskollegen in der Boesl-Gruppe, Herrn Alexander Bornschlegl, Herrn Rares Vintan, Herrn Stefan Sellmeier und Herrn Christoph Logé, die mir jederzeit mit Rat und Tat zur Seite standen.

Besonders bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Martin Tschurl, der mich in die Arbeit an der Anionen-PD-PES Apparatur eingeführt hat und bei Herrn Daniel Opalka für die Anfertigung der Simulationen zu den Photodetachment-Photoelektronenspektren der HS•(H<sub>2</sub>S)- und DS•(D<sub>2</sub>S)-Komplexe.

Herzlich bedanken möchte ich mich auch beim Personal der Mechanik- und Elektronikwerkstätten für die Anfertigung und Reparatur zahlreicher Teile und Geräte, sowie für die große Hilfsbereitschaft beim Auftreten von technischen Problemen.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie, für alles.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Methoden und Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Anionen .....	5
2.2	Definition des Begriffs „Elektronenaffinität“ .....	8
2.3	Der Photodetachment-Prozess.....	10
2.4	Spektroskopische Photodetachment-Methoden .....	12
2.5	Auswahlregeln beim Photodetachment .....	17
2.6	Schwellengesetze .....	19
2.7	Polarisationsabhängigkeit.....	21
<b>3</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>25</b>
3.1	Gesamtüberblick über die Apparatur .....	25
3.2	Ionenquelle und Anionenerzeugung.....	27
3.3	Anionen-Flugzeit-Massenspektrometer .....	28
3.4	Flugzeit-Elektronenspektrometer .....	31
3.5	Massenselektives Photodetachment .....	32
3.6	Lasersysteme .....	33
3.7	Messtechnik.....	34
<b>4</b>	<b>Grundlagen quantenchemischer Methoden</b>	<b>37</b>
4.1	Ab-initio Methoden .....	37
4.2	Dichtefunktionaltheorie.....	42
4.3	Berechnung von Molekülenergien und – strukturen .....	45
4.4	Simulation der Photodetachment-Photoelektronenspektren .....	48
<b>5</b>	<b>Spektroskopie des Übergangszustands von Protonen-Transfer-Reaktionen</b>	<b>53</b>
5.1	Protonen-Transfer-Reaktionen .....	53
5.2	Vorkommen von anionischen und neutralen S-H-S-Bindungen.....	55
5.3	Photochemie .....	57
5.4	Massenspektren .....	59

5.5	Struktur des anionischen HS <sup>•</sup> (H <sub>2</sub> S)-Komplexes .....	60
5.6	Struktur des neutralen HS <sup>•</sup> (H <sub>2</sub> S)-Komplexes .....	65
5.7	PD-Photoelektronenspektroskopie von HS <sup>-•</sup> (H <sub>2</sub> S) .....	68
5.8	Berechnung der vertikalen Detachmentenergien .....	75
5.9	Simulation des PD-Photoelektronenspektrums von HS <sup>-•</sup> (H <sub>2</sub> S) .....	77
5.10	PD-Photoelektronenspektroskopie von DS <sup>-•</sup> (D <sub>2</sub> S) .....	79
5.11	Simulation des PD-Photoelektronenspektrums von DS <sup>-•</sup> (D <sub>2</sub> S) .....	83
5.12	PD-Photoelektronenspektroskopie von HS <sup>-•</sup> (H <sub>2</sub> O).....	85
5.12.1	Strukturen der anionischen und neutralen HS <sup>•</sup> (H <sub>2</sub> O)-Komplexe	86
5.12.2	Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie von HS <sup>-•</sup> (H <sub>2</sub> O)	90
5.12.3	Berechnung der vertikalen Detachmentenergie	92
<b>6</b>	<b>Mikrosolvatisierte Protonen-Transfer-Übergangszustände</b>	<b>93</b>
6.1	Massenspektrum.....	96
6.2	Isomere Strukturen von HS <sup>-•</sup> (H <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> - und HS <sup>-•</sup> (H <sub>2</sub> S)•(H <sub>2</sub> O).....	98
6.3	PD-Photoelektronenspektroskopie von HS <sup>-•</sup> (H <sub>2</sub> S)•(H <sub>2</sub> O) .....	113
6.4	PD-Photoelektronenspektroskopie von HS <sup>-•</sup> (H <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> .....	118
<b>7</b>	<b>H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>•(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-Komplexe, n = 1 - 3</b>	<b>125</b>
7.1	Massenspektren .....	124
7.1.1	Erzeugung von H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> <sup>-</sup>	124
7.1.2	Erzeugung von H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> <sup>-•</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> -Komplexen	125
7.2	Anionische und neutrale Struktur von H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> .....	126
7.3	Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie von H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> <sup>-</sup> .....	130
7.3.1	Photodissoziation des H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> -Anions	131
7.3.2	Masseninterferenz von H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> <sup>-</sup> mit <sup>34</sup> SS <sup>-</sup>	133
7.4	Berechnung der vertikalen Detachmentenergie von H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> .....	135
7.5	Strukturen der nächst höheren angeregten neutralen Triplettzustände: das cis- und das trans-Isomer .....	136
7.6	Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie von H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> <sup>-</sup> : erster angeregter Triplettzustand.....	138
7.7	Anionische und neutrale H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> •(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> -Komplexe .....	142
7.7.1	Strukturen der anionischen und neutralen H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> •(H <sub>2</sub> O)-Komplexe	142
7.7.2	Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie von H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> <sup>-•</sup> (H <sub>2</sub> O)	146
7.7.3	Strukturen der anionischen H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> •(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> -Komplexe	148

7.7.4	Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie von $\text{H}_2\text{S}_2^{\cdot-}(\text{H}_2\text{O})_2$	153
7.7.5	Strukturen der anionischen $\text{H}_2\text{S}_2^{\cdot-}(\text{H}_2\text{O})_3$ -Komplexe	154
7.7.6	Ladungsverteilung in einigen ausgewählten anionischen Strukturen	159
7.7.7	Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie von $\text{H}_2\text{S}_2^{\cdot-}(\text{H}_2\text{O})_3$	162
<b>8</b>	<b>Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie von <math>\text{HS}_2</math> und <math>\text{DS}_2</math></b>	<b>171</b>
8.1	Erzeugung von $\text{HS}_2^-$ und $\text{DS}_2^-$ .....	171
8.2	Photodetachment in den Grundzustand von $\text{HS}_2$ .....	171
8.3	Photodetachment in den Grundzustand von $\text{DS}_2$ .....	175
8.4	Photodetachment in den ersten angeregten Zustand von $\text{HS}_2$ .....	176
8.5	Photodetachment in den ersten angeregten Zustand von $\text{DS}_2$ .....	178
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>185</b>
<b>10</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>193</b>



# 1 Einleitung

Seit ihrer Einführung 1967 [Bre 67] hat sich die Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie (PD-PES) zu einer Technik entwickelt, die auf vielen Gebieten Anwendung gefunden hat. Zum Beispiel kann sie dazu verwendet werden die elektronischen Zustände neutraler Metallcluster, bzw. ihre energetische Lage in Abhängigkeit von der jeweiligen Anzahl an Atomen im Cluster zu bestimmen. Auf diese Weise ist es möglich die Veränderungen in der elektronischen Struktur zu verfolgen, die beim Übergang von atomaren Strukturen zum Bulk auftreten. Ebenso lässt sich auch die Solvation von Elektronen und von diversen chemischen Verbindungen, mit den verschiedensten Solvent-Molekülen, wie z. B. Wasser, Ammoniak und vielen anderen klassischen Lösungsmitteln, untersuchen.

Bei den solvatisierten "Precursor"-Molekülen, kann es sich sowohl um atomare Anionen, wie z. B. Halogenide [Mar 94], aber auch um große Biomoleküle [Har 03] oder mehrfach geladene Anionen wie  $\text{SO}_4^{2-}$  [Wan 01] handeln. Heute werden sogar schon Komplexe, die aus über 100, ja teilweise aus 1000 Molekülen bestehen, mittels PD-PES untersucht. Indem man diese sehr großen, aber aus einer endlichen Anzahl von Molekülen bestehenden molekularen Komplexe als embryonale Vorläufer von flüssigen oder festen Phasen betrachtet, versucht man die Ionen-Solvation in molekularen Flüssigkeiten und die Ladungsträger-Lokalisation in molekularen Festkörpern zu verstehen – insbesondere den Übergang von molekularen zu flüssigen oder festen Systemen [Mit 07].

Auch instabile neutrale Spezies, die dem Übergangszustand einer bimolekularen chemischen Reaktion entsprechen, z. B. Übergangszustände von Protonentransfer-Reaktionen [Neu 05], sowie instabile neutrale Isomere [Erv 89] oder die Übergangszustandsregion von unimolekularen Isomerisierungsreaktionen [Wen 96] lassen sich mit Hilfe der Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie untersuchen.

In dieser Arbeit werden Moleküle bzw. Molekülkomplexe der Zusammensetzung  $\text{H}_x\text{S}_y \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 0-3$ ) mittels Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie untersucht. Besonders Protonen-Transferreaktionen in kleineren Modellsystemen, aber auch in größeren mikrosolvatisierten Systemen sind Gegenstand dieser Arbeit. Ebenfalls untersucht werden

kleinere schwefelhaltige Moleküle, die bei verschiedenen industriellen Prozessen oder in der Atmosphärenchemie eine bedeutende Rolle spielen. Da viele Reaktionen in Lösung ablaufen ist auch ihre Mikrosolvatation und die hierdurch erfolgte Geometrieänderung der kleinen Moleküle interessant.

Die Interpretation aller erhaltenen Spektren wird durch die Berechnung der verschiedenen anionischen Isomere, die ja die Ausgangssubstanzen bei der Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie darstellen, unterstützt. Mit Hilfe von Rechnungen ist es ebenfalls möglich, die vertikalen Detachmentenergien dieser isomeren Strukturen zu erhalten. Die in einem Spektrum auftretenden verschiedenen spektroskopischen Strukturen lassen sich auf diese Weise den einzelnen Isomeren zuordnen. Auch die Berechnung der neutralen Geometrien und ihrer Schwingungsfrequenzen ist essentiell, da man unter Umständen die experimentell ermittelten Frequenzen erst durch einen Vergleich mit den berechneten eindeutig einer bestimmten Schwingung im Molekül zuordnen kann.

### HS•(H<sub>2</sub>S) und DS•(D<sub>2</sub>S)

Vor kurzem wurde ein Mechanismus für die Proteinschädigung durch Cystein-SH-Radikale vorgeschlagen [Rau 98]. Um die Wasserstoffabstraktionsreaktion von einer SH-Gruppe in Proteinen durch z. B. Cystein-SH-Radikale zu untersuchen, wird hier als Modellsystem die einfachere Protonentransferreaktion von einem H<sub>2</sub>S-Molekül zu einem SH-Radikal verwendet. Hierzu wird Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie an den anionischen Systemen HS•(H<sub>2</sub>S) und DS•(D<sub>2</sub>S) durchgeführt.

Da sich für beide Verbindungen die Struktur des anionischen Komplexes und die des neutralen Protonentransfer-Übergangszustands sehr ähnlich sind, können hier durch Photodetachment die neutralen Übergangszustände der beiden Protonentransferreaktionen

$\text{SH} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow [\text{HSHSH}]^\ddagger \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{SH}$  und  $\text{SD} + \text{D}_2\text{S} \rightarrow [\text{DSDSD}]^\ddagger \rightarrow \text{D}_2\text{S} + \text{SD}$  erreicht werden.

### HS•(H<sub>2</sub>S)•(H<sub>2</sub>O) und HS•(H<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>

Da die meisten biochemischen Reaktionen in Lösung stattfinden und da bekannt ist, dass sich die energetische Barriere von Protonentransferreaktionen in Lösung drastisch ändern kann,

werden hier in der Gasphase, als Übergang zu Systemen in Lösung, quasi-mikrosolvatisierte Protonentransferzustände untersucht.

Auch bei diesen Systemen wird durch das Photodetachment die Übergangszustandsregion für den Protonentransfer erreicht. Um die für diese beiden Systeme existierenden isomeren Strukturen den entsprechenden spektroskopischen Strukturen im Spektrum zuordnen zu können, werden ihre jeweiligen vertikalen Detachmentenergien berechnet. Mit Hilfe von Rechnungen wird ebenfalls die Deformation des ursprünglichen  $\text{HS}^{\cdot-}(\text{H}_2\text{S})$ -Kerns, die durch die Anlagerung eines  $\text{H}_2\text{O}$ - bzw. eines  $\text{H}_2\text{S}$ -Moleküls entsteht, untersucht.

### $\text{H}_2\text{S}_2$ und $\text{H}_2\text{S}_2^{\cdot-}(\text{H}_2\text{O})_n$ ( $n = 1-3$ )

Nach neueren Simulationen scheint  $\text{H}_2\text{S}_2$  in größeren Mengen beim Claus-Prozess, einem industriellen Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus  $\text{H}_2\text{S}$ , zu entstehen. Deshalb wird neuerdings angenommen, dass dieses Molekül am molekularen Wachstum des Schwefels in der Gasphase beteiligt ist [Gar 05]. Auch für die Thermolyse von  $\text{H}_2\text{S}$  und die Sulfidierung von  $\text{H}_2$  wird ein Mechanismus vorgeschlagen, an dem maßgeblich die Verbindung  $\text{H}_2\text{S}_2$  Anteil hat [Sen 02].

Die  $\text{H}_2\text{S}_2^{\cdot-}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexe hingegen scheinen für die extreme Korrosion von Stahlpipelines bei der Förderung von  $\text{H}_2\text{S}$ -reichem Erdgas verantwortlich zu sein [Ste 03].

In dieser Arbeit werden diese Verbindungen zum ersten Mal mittels Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie untersucht. Besondere Bedeutung kommt hier dem ersten angeregten Zustand, einem Triplettzustand des  $\text{H}_2\text{S}_2$ -Moleküls zu, da dieser bisher nur durch Rechnungen nachgewiesen wurde. Auch auf die Photochemie des  $\text{H}_2\text{S}_2$ -Anions und der  $\text{H}_2\text{S}_2^{\cdot-}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexe wird eingegangen.

Da hier ebenfalls der  $\text{HS}^{\cdot-}(\text{H}_2\text{O})$ -Komplex eine wichtige Rolle als Photodissoziationsprodukt spielen könnte und für seine Detektion in den Spektren der  $\text{H}_2\text{S}_2^{\cdot-}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexe die vertikale Detachmentenergie dieses Komplexes von Bedeutung ist, wird ebenfalls Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie am  $\text{HS}^{\cdot-}(\text{H}_2\text{O})$ -Komplex durchgeführt.

## HS<sub>2</sub> und DS<sub>2</sub>

Die Schwefelchemie trug maßgeblich zur Atmosphärenchemie der frühen Erde bei.

In Gesteinen, die älter als 2090 Millionen Jahre sind, wurden masse-unabhängige Isotopenverteilungen gefunden, die nicht durch biologische Prozesse entstanden sein können. Damit diese spezielle Isotopenverteilung auftreten konnte, müssen Austauschreaktionen zwischen Schwefelverbindungen im festen und im gasförmigen Zustand stattgefunden haben. Da über das HS<sub>2</sub>-Radikal eine Isomerisierungsreaktion ablaufen kann, könnte dieses Radikal einen wichtigen Beitrag zu diesen Austauschreaktionen geliefert haben [Fra 07].

Photodetachment-Photoelektronenspektren [Mor 88] vom Grundzustand der beiden Moleküle HS<sub>2</sub> und DS<sub>2</sub> existieren zwar schon, allerdings wurden diese von einem S<sub>2</sub>/HS<sub>2</sub>- bzw. S<sub>2</sub>/DS<sub>2</sub>-Gemisch aufgenommen. Im damaligen Spektrum wurden deswegen S<sub>2</sub>- und HS<sub>2</sub>-Peaks detektiert.

In dieser Arbeit werden erstmals die reinen Substanzen im Grundzustand und im ersten angeregten Zustand untersucht.

Im folgenden Kapitel 2 wird zuerst auf die Grundlagen und dann auf die hier verwendete spektroskopische Methode, die Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie eingegangen. Danach folgen der experimentelle Aufbau und eine kurze Beschreibung von einzelnen wichtigen apparativen Komponenten (Kap. 3). In Kapitel 4 werden die quantenchemischen Grundlagen der hier für die Berechnung verwendeten Methoden kurz dargestellt und es wird auf einige Details eingegangen, die für die Rechenpraxis von Bedeutung sind. Am Ende des Kapitels wird die Simulation der Photodetachment-Photoelektronenspektren behandelt. In den Kapiteln 5 bis 8 werden schließlich die Ergebnisse der experimentellen und theoretischen Studien, sowie deren Interpretation dargelegt. In Kapitel 9 wird eine Zusammenfassung und ein Ausblick für weitere Studien zu schwefel- und wasserstoff-haltigen Komplexen gegeben.

## 2 Methoden und Grundlagen

Da Anionen die Ausgangssubstanzen des Photodetachment-Prozesses darstellen und ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften von denjenigen neutraler Moleküle und Kationen abweichen, werden hier auch kurz ihre Besonderheiten und ihre Darstellung behandelt. Im Anschluss daran wird der Begriff „Elektronenaffinität“ definiert, sowie auf den Photodetachment-Prozess selbst, auf einige wichtige thermochemische Zusammenhänge und auf die spektroskopischen Methoden, hier vor allem auf die Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie (PD-PES) eingegangen.

### 2.1 Anionen

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Anionen unterscheiden sich stark von denjenigen, die neutrale Moleküle oder Kationen besitzen. Durch ihre negative Ladung wechselwirken Anionen mit den sie umgebenden Molekülen völlig anders als neutrale oder kationische Spezies. Werden sie z. B. mit Wassermolekülen solvatisiert, so zeigt mindestens eines der positiven Enden der beiden O-H-Dipole im Wassermolekül auf das Anion.

Im Fall von Kationen richten sich die Dipole genau entgegengesetzt aus, während bei neutralen Molekülen die Polarisierbarkeit von funktionellen Gruppen im Molekül die lokale Orientierung der Lösungsmittelmoleküle bestimmt.

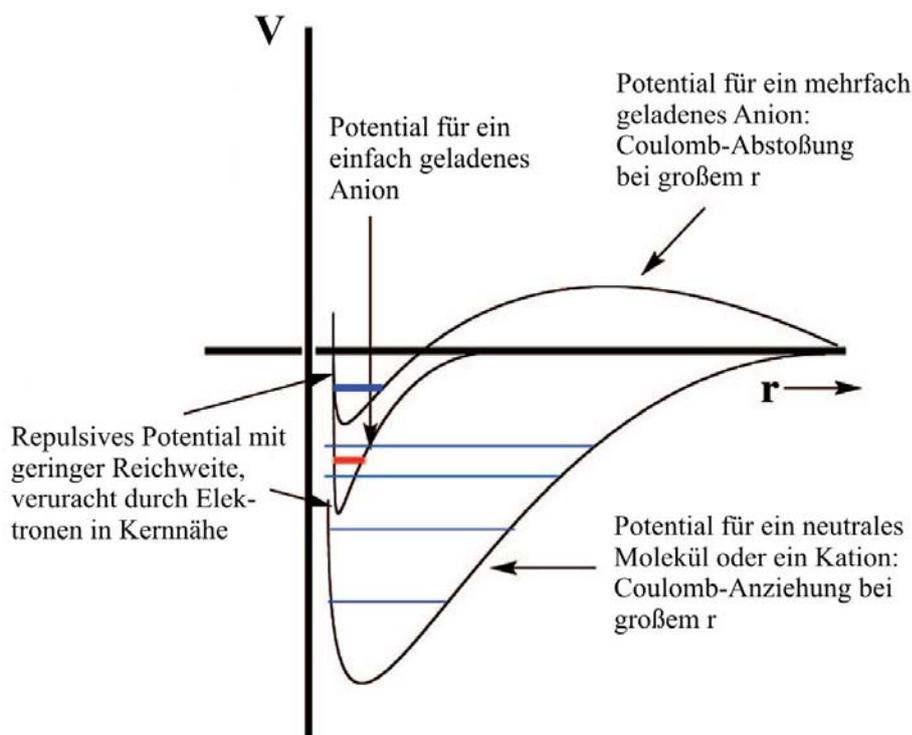
Oft ergeben sich also völlig unterschiedliche Strukturen, je nach Ladung des solvatisierten Moleküls.

Aufgrund ihrer nur schwach gebundenen Valenzelektronen besitzen Anionen eine grössere Polarisierbarkeit als die kompakteren neutralen und kationischen Spezies. Sie können deshalb stärkere Van-der-Waals-Bindungen zu den sie umgebenden Molekülen ausbilden.

Die Bindungsenergie von Valenzelektronen in Anionen ist allerdings meistens kleiner als diejenige in neutralen Molekülen und Kationen, zusätzlich besitzen Anionen nur sehr selten stabile angeregte Zustände, während neutrale bzw. kationische Verbindungen in der Regel viele gebundene Zustände besitzen. Diese ganzen Unterschiede lassen sich auf die

verschiedenen Potentiale, die auf die Valenzelektronen in den anionischen, kationischen und neutralen Substanzen einwirken, zurückführen.

Zum Beispiel wirkt auf Elektronen im Anion, wenn sie einen sehr großen Kernabstand besitzen keine Coulomb-Anziehungskrafts mehr, während die entsprechenden Elektronen in neutralen Molekülen und Kationen diese sehr wohl erfahren. Die anziehenden Kräfte mit der größten Reichweite, die auf ein Elektron mit einem sehr großen Kernabstand in einem einfach geladenen Anion wirken sind vielmehr Potentiale, die durch eine Wechselwirkung der Ladung mit einem permanenten Dipol- bzw. Quadrupolmoment, sowie mit einem induzierten Dipolmoment entstehen. In Abb. 2.1 sind die unterschiedlichen Potentiale, die auf die Valenzelektronen in Anionen, in neutralen Spezies bzw. in Kationen wirken, dargestellt.



**Abb. 2.1** Qualitative Darstellung der Potentiale, die auf Valenzelektronen in neutralen Molekülen, in Kationen und in ein- bzw. mehrfach geladenen Anionen wirken.  $V$ : Stärke des jeweiligen Potentials,  $r$ : Abstand des Elektrons vom Kern [Sim 08].

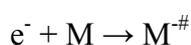
Der grösste Unterschied ist hier, dass das Potential, das auf Elektronen mit großem Kernabstand  $r$  wirkt, für neutrale Moleküle und Kationen mit  $-Ze^2/r$  abfällt ( $Z = 1$  für ein neutrales Molekül,  $Z = 2$  für ein Kation), während es für Anionen wesentlich schneller mit einer höheren Potenz in  $r$  abfällt. Für mehrfach geladene Anionen ist dieses Potential sogar repulsiv ( $(Z-1)e^2/r$ ) (hier:  $Z =$  Ladung des Anions) und es entsteht eine sog. Coulombbarriere.

Da das Coulombpotential, das für neutrale und kationische Moleküle charakteristisch ist, mit  $-1/r$  abfällt, besitzen diese Spezies sog. Rydbergzustände, hoch angeregte gebundene Zustände, die gegen die zugehörigen Ionisationspotentiale konvergieren.

Da das entsprechende Potential für Anionen wesentlich schneller abfällt, besitzen sie meistens nur einen gebundenen Zustand und keine Rydbergzustände. Allerdings existieren nicht nur Anionen bei denen das Elektron in einem Valenzorbital gebunden ist, sondern auch Anionen in denen das zusätzliche Elektron dipol-gebunden vorliegt. Die Bindungsenergie dieses Elektrons ist im Allgemeinen sehr klein (oft kleiner als 0,01 eV) und es existiert meistens ebenfalls nur ein einziger signifikant gebundener Zustand. In diesem Fall existieren also definitiv keine konvergierenden, gebundenen Rydbergzustände wie bei neutralen Molekülen [Sim 08].

### Generierung von Anionen

Wird ein freies Elektron durch ein Molekül eingefangen, entstehen transiente negative Ionen (TNI). Anschaulich betrachtet, befindet sich nun das zusätzliche Elektron temporär in einem der, normalerweise unbesetzten, Molekül-Orbitale der neutralen Verbindung:



Da diese transienten negativen Ionen sehr instabil sind, geben sie oft entweder das überschüssige Elektron durch Autodetachment wieder ab (Prozess 1) oder sie dissoziieren in ein anionisches und in ein bzw. mehrere neutrale Fragmente (Prozess 2), dieser Prozess wird auch dissoziative Elektronenanlagerung (DEA) genannt. Bei Prozess 3 schließlich relaxiert das TNI durch die Abgabe von Energie in den anionischen Grundzustand (nur möglich falls das Molekül eine positive Elektronenaffinität besitzt und falls es seine überschüssige Energie, z. B. in Form von Stößen oder als Strahlung abgeben kann):



Die Interaktion von Elektronen mit aggregierten Molekülen, z. B. Van der Waals-Aggregaten ist allerdings komplexer. Zum Beispiel kann das TNI hier seine überschüssige Energie durch Schwingungsrelaxation abgeben und in eine thermodynamisch stabile Konfiguration relaxieren. Auf diese Weise ist es also auch möglich anionische Muttermoleküle zu erzeugen, die bei einer einfachen Elektronenanlagerung, also ohne die zusätzliche Möglichkeit einer Stoßrelaxation, nicht stabil wären. Der Transfer der Relaxationsenergie innerhalb des Molekül-Aggregats führt in diesem Fall zu einem sog. „evaporativen Attachment“, d. h. monomere Moleküleinheiten werden abgedampft.

Ebenfalls möglich ist hier die Entstehung von „solvatisierten Elektronen“, falls das Aggregat aus sehr polaren Molekülen, wie z. B.  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{NH}_3$  besteht [Bal 04].

## 2.2 Definition des Begriffs „Elektronenaffinität“

Die minimale Bindungsenergie eines zusätzlich gebundenen Elektrons in einem Atom, Molekül oder Molekülkomplex wird auch als Elektronenaffinität bezeichnet.

Aufgrund der Geometrieunterschiede zwischen anionischen und neutralen Strukturen erhält man jedoch, je nach verwendeter Meßmethode oder vermessenem Molekülsystem, verschiedene Arten von „Elektronenaffinitäten“ (siehe Abb. 2.2).

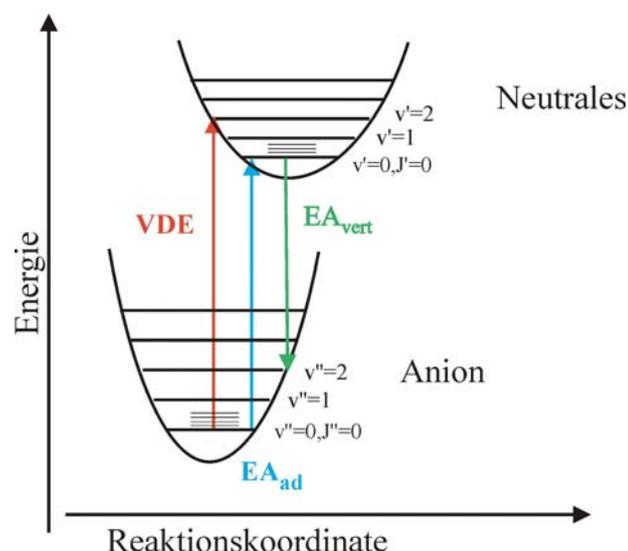


Abb. 2.2 Adiabatische Elektronenaffinität ( $EA_{ad}$ ), vertikale Elektronenaffinität ( $EA_{vert}$ ) und vertikale Detachmentenergie (VDE). Der 0-0-Übergang zwischen Anion und Neutrale Molekül (beide schwingungs- und rotations-unangeregt) entspricht der adiabatischen Elektronenaffinität. Die vertikale Detachmentenergie und die vertikale Elektronenaffinität entsprechen beide einem vertikalen Übergang, ausgehend vom Anion (VDE) oder vom neutralen Molekül im Grundzustand ( $EA_{vert}$ ).

Die adiabatische Elektronenaffinität ( $EA_{ad}$ ) entspricht dem Übergang vom Grundzustand des Anions in den Grundzustand des neutralen Moleküls. Hierbei liegen sowohl das Anion als auch das Neutalmolekül schwingungs- und rotations-unangeregt vor (siehe Abb. 2.2).

In Photodetachment-Photoelektronenspektren bezeichnet man oft den 0-0-Übergang als adiabatische Elektronenaffinität. Streng genommen ist dies nicht ganz korrekt, da die Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie keine Rotationen auflösen kann. Die aus dem 0-0-Übergang erhaltene Elektronenaffinität ( $EA_{PD}$ ) muss eigentlich noch durch einen Rotationsterm  $\Delta_{rot}$  (Differenz der Rotationsenergien im neutralen ( $\epsilon'_{rot}$ ) und im anionischen ( $\epsilon''_{rot}$ ) Zustand) korrigiert werden [Eng 86]:

$$EA_{PD} = EA_{ad} + \Delta_{rot}$$

Da hier zur Anionenerzeugung ein Überschallmolekularstrahl verwendet wurde, ist die Rotationskorrektur aufgrund der guten Kühlung der Moleküle sehr klein. Im Folgenden wird deshalb bei der Interpretation der Messergebnisse  $EA_{PD}$  gleich  $EA_{ad}$  gesetzt.

Der streng vertikale Übergang vom Anion (im schwingungslosen Grundzustand) ins neutrale Molekül mit der größten Übergangswahrscheinlichkeit wird auch als vertikale Detachmentenergie (VDE) bezeichnet. Die VDE entspricht also der Energie, die benötigt wird um ein Elektron aus einem Anion instantan abzulösen. Der Wert der vertikalen Detachmentenergie ist immer größer oder gleich dem der adiabatischen Elektronenaffinität.

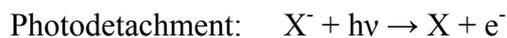
Die vertikale Elektronenaffinität ( $EA_{vert}$ ) entspricht der Energie, die bei der instantanen Anlagerung eines Elektrons an ein neutrales Molekül frei wird. Dieser Prozess findet im Allgemeinen so schnell statt, dass keine Geometrierelaxation eintreten kann. In Abb. 2.2 wird dieser Übergang deshalb ebenfalls als vertikal eingezeichnet. Der Wert der vertikalen Elektronenaffinität ist immer kleiner oder gleich dem der adiabatischen Elektronenaffinität.

Sind sich die anionische und die neutrale Molekülgeometrie sehr ähnlich, so ist der 0-0-Übergang der intensivste. Die beiden vertikalen Übergänge gehen dann ineinander über.

Wird in der vorliegenden Arbeit wieder der Terminus Elektronenaffinität verwendet, handelt es sich, falls nicht explizit darauf eingegangen wird, um die adiabatische Elektronenaffinität.

### 2.3 Der Photodetachment-Prozess

Bei diesem Prozess wird ein Elektron aus einem stabilen Anion durch die Absorption von Licht losgelöst und zurück bleibt das neutrale Teilchen. Einen analogen Prozess hierzu stellt die Photoionisation dar, bei der allerdings ein Kation und ein Elektron entstehen:



Da bei der Ionisation ein positiv und ein negativ geladenes Teilchen entstehen, die erst ihre Coulombanziehung überwinden müssen, sind die Ionisationsenergien (IE) von chemischen Verbindungen meist relativ groß (für die meisten Moleküle liegen sie zwischen ca. 7 eV und 14 eV). Beim Photodetachmentprozess hingegen reicht zur Ablösung des überschüssigen Elektrons schon eine Energie, die der Elektronenaffinität (EA) des neutralen Moleküls entspricht. Diese liegt, zumindest falls die neutrale Spezies eine positive Elektronenaffinität besitzt, d. h. ein stabiles Anion durch Elektronenanlagerung bilden kann, meistens zwischen ca. 0,01 eV und 5 eV.

Aus den Ionisationsenergien und Elektronenaffinitäten von Molekülen bzw. Molekülkomplexen und denjenigen ihrer jeweiligen Fragmente lassen sich z. B. die Dissoziationsenergien der korrespondierenden anionischen bzw. kationischen Spezies, sowie die der neutralen Moleküle selbst ermitteln.

Die folgende Abbildung (Abb. 2.3, links) zeigt schematisch den Zusammenhang zwischen anionischen, neutralen und kationischen Dissoziationsenergien. Mit Hilfe der Gasphasenacidität eines Moleküls  $\Delta_{\text{acid}}H(\text{RH})$ , der Elektronenaffinität des korrespondierenden Radikals  $EA(\text{R})$  und der Ionisierungsenergie des Wasserstoffatoms  $IE(\text{H})$ , ist es möglich speziell auch Dissoziationsenergien von R-H-Bindungen  $D(\text{RH})$  ( $\text{R} = \text{C}, \text{O}, \text{S} \dots$ ) in neutralen Molekülen zu ermitteln. Die zugehörigen thermochemischen Zusammenhänge lassen sich im sogenannten „Negative-ion Cycle“ zusammenfassen, siehe Abb. 2.3, rechts) [Erv 01].

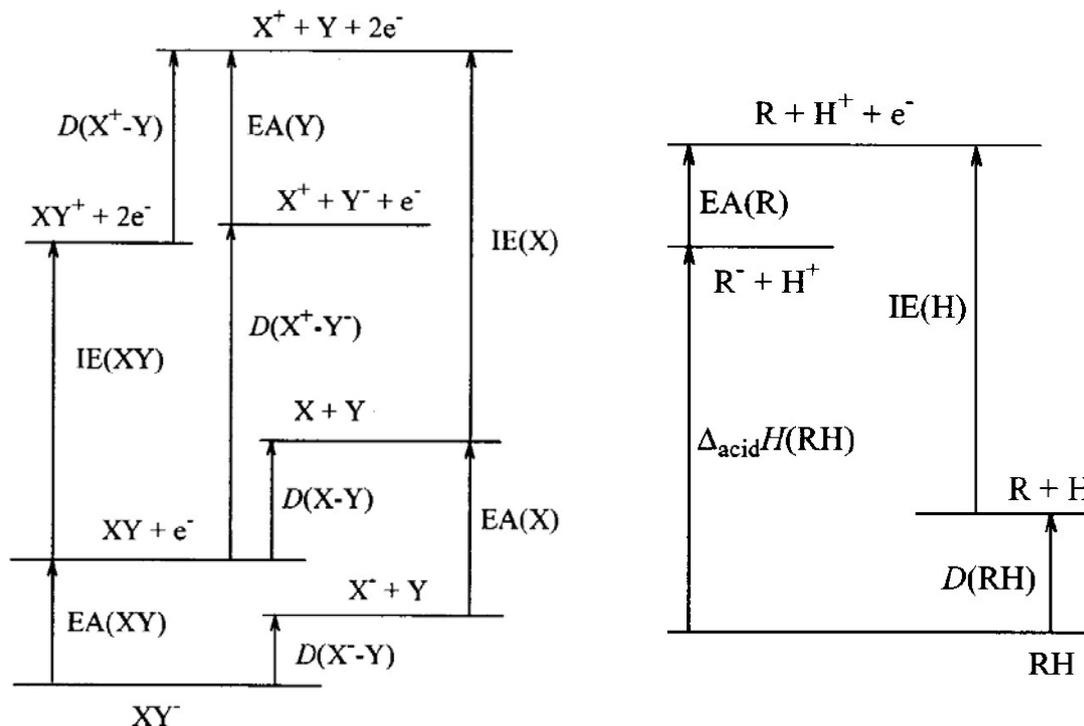


Abb. 2.3 Links: Schematisches Energiediagramm, das die Zusammenhänge zwischen anionischen  $D(X^-Y)$ , kationischen  $D(X^+Y)$  und neutralen  $D(X-Y)$  Dissoziationsenergien zeigt [Erv 01]. Rechts: „Negative-ion Cycle“, der den Zusammenhang zwischen der Dissoziationsenergie von R-H-Bindungen  $D(RH)$ , der Gasphasenacidität der entsprechenden Verbindung  $\Delta_{\text{acid}}H(RH)$ , der Ionisierungsenergie des Wasserstoffatoms  $IE(H)$  und der Elektronenaffinitäten des zugehörigen Radikals  $EA(R)$  zeigt [Erv 01].

Aus den beiden schematischen Energiediagrammen ergeben sich folgende Zusammenhänge (hierbei steht  $D$  für eine Dissoziationsenergie,  $IE$  für eine Ionisierungsenergie und  $EA$  für eine adiabatische Elektronenaffinität):

Aus Abb. 2.3, links:

- I.  $D(X-Y) = D(X^+Y) + IE(XY) - IE(X)$
- II.  $D(X-Y) = D(X^-Y) + EA(X) - EA(XY)$
- III.  $D(X-Y) = D(X^+Y^-) - IE(X) + EA(Y)$

Besonders Gl. II ist bei der Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie (PD-PES) von Bedeutung. Da sich mit dieser Methode (PD-PES) die Elektronenaffinität der ursprünglichen

Verbindung EA(XY), sowie die des Fragments EA(X) ermitteln lässt, können mit Gl. II Dissoziationsenergien von Anionen (hier:  $D(X^-Y)$ ) bestimmt werden, falls die Dissoziationsenergie ( $D(X-Y)$ ) der zugehörigen neutralen Verbindung bekannt ist.

Aus Abb. 2.3, rechts („Negative-ion Cycle“):

$$\text{IV. } D(\text{RH}) = \Delta_{\text{acid}}H(\text{RH}) + \text{EA}(\text{R}) - \text{IE}(\text{H})$$

Die so erhaltenen Dissoziationsenergien von R-H-Bindungen sind über die Bildungsenthalpien des Wasserstoffatoms und des Moleküls RH mit den Bildungsenthalpien der korrespondierenden Radikale R verknüpft [Ber 94]. Diese wiederum sind von großer Wichtigkeit bei der Simulation von komplexen chemischen Systemen, z. B. von Verbrennungsprozessen oder von Reaktionen in der Atmosphäre.

Wie aus den obigen Zusammenhängen zu sehen ist, spielt die Elektronenaffinität bei der Ermittlung von vielen thermochemischen Größen eine bedeutende Rolle.

Einige der wichtigsten Methoden zur Bestimmung der Elektronenaffinität, beruhen auf dem Photodetachment-Prozess.

Auf diese Methoden, besonders auf die Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie, soll nun im folgenden Kapitel genauer eingegangen werden.

## **2.4 Spektroskopische Photodetachment-Methoden**

Im Allgemeinen besitzen alle diese Methoden den Vorteil, dass vor der eigentlichen Spektroskopie, aufgrund der negativen Ladung der Anionen, eine Massenselektion durchgeführt werden kann. Insgesamt ergeben sich drei unterschiedliche Konzepte für die Photoelektronenspektroskopie an Anionen:

- Photodetachment-Spektroskopie (PDS),
- Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie (PD-PES) und
- Anionen-ZEKE-Spektroskopie (ZEKE steht hier für **zero kinetic energy**).

Mit all diesen Methoden lassen sich elektronische und vibronische Zustände von neutralen Atomen, Molekülen und Molekül-Komplexen untersuchen.

### **Photodetachmentspektroskopie (PDS)**

Bei dieser Methode wird die Wellenlänge des eingestrahltten Lichts variiert und der jeweils durch den Photodetachment-Prozess entstehende Elektronenstrom oder alternativ das Neutralensignal aufgezeichnet. Auf diese Weise können die verschiedenen neutralen Zustände eines Systems abgetastet werden. Immer wenn durch die Änderung der Photonenenergie ein Übergang erreicht wird, erhält man eine Stufe im PD-Spektrum.

### **Anionen-ZEKE-Spektroskopie**

Bei der Anionen-ZEKE-Spektroskopie verwendet man ebenfalls einen durchstimmbaren Laser, allerdings werden bei dieser Methode nur Elektronen ohne kinetische Energie, sog. ZEKE-Elektronen (**z**ero **k**inetic **e**nergy) nachgewiesen. Diese Elektronen treten nur auf, wenn durch die Photonenenergie gerade ein neutraler Zustand erreicht wird, so dass die Elektronen aus dem Anion entfernt werden können, aber keine bzw. eine verschwindend geringe Überschussenergie als kinetische Energie aufnehmen. Da der Detachment-Laser die neutralen Zustände über einen größeren Bereich absannt, entstehen natürlich auch Elektronen, die eine kinetische Energie besitzen. Sie müssen durch ein aufwändiges Verfahren (siehe z. B. [Sch 01]) von den ZEKE-Elektronen abgetrennt werden.

Da in dieser Arbeit hauptsächlich die Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie (PD-PES) angewendet wurde, soll auf diese Methode im Folgenden ausführlicher eingegangen werden.

### **Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie (PD-PES)**

Benutzt man für das Photodetachment einen festfrequenten Laser und detektiert die abgelösten Elektronen, nach ihrer kinetischen Energie aufgelöst, so führt man Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie (PD-PES) durch. Hierbei wird durch die Absorption eines Photons das anionische System aus dem Grundzustand ins Photodetachment-Kontinuum angeregt (PD-Kontinuum) und gibt dort das überschüssige Elektron ab (Abb. 2.4). Da das

neutrale Molekül, das durch die Emission des Elektrons entsteht, nicht nur im Grundzustand zurückbleiben kann, sondern bei ausreichender Energie des eingestrahnten Photons auch in angeregten Zuständen, besitzen die losgelösten Elektronen unterschiedliche kinetische Energien ( $E_{\text{kin.,e}}$ ) :

$$E_{\text{kin.,e}} = h\nu - EA_{\text{ad}} - T_{\text{vib.,el.}}(\text{N})$$

$h\nu$  : Energie des eingestrahnten Photons

$EA_{\text{ad}}$  : adiabatische Elektronenaffinität

$T_{\text{vib.,el.}}(\text{N})$ : Termenergie der neutralen Verbindung, wobei hier als Termenergie, die Energiedifferenz zwischen der neutralen Verbindung im schwingungslosen Grundzustand und in einem angeregten Zustand definiert ist. Dieser angeregte Zustand kann ein nur schwingungs- oder nur elektronisch angeregter sein, oder aber ein vibronischer Zustand mit Elektronenanregung.

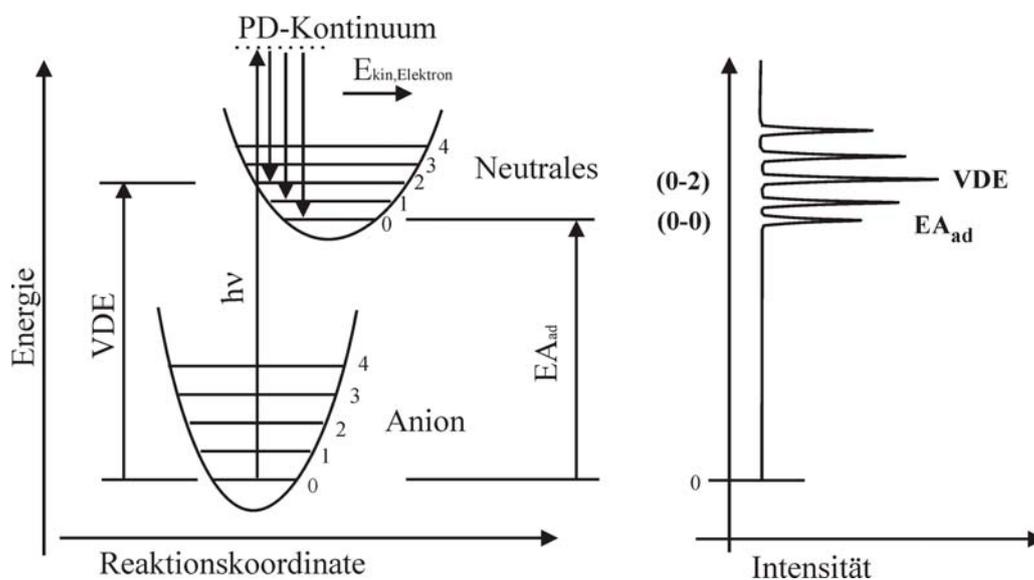
Die beiden Terme  $EA_{\text{ad}}$  und  $T_{\text{vib.,el.}}(\text{N})$  lassen sich zur Bindungsenergie ( $E_{\text{Bind.}}$ ) des jeweils detektierten Elektrons zusammenfassen. Diese Bindungsenergie des Elektrons, anhand derer oft das Photodetachment-Photoelektronenspektrum dargestellt wird, liefert also Informationen über die Zustände in denen das neutrale Molekül zurückbleibt. Nach diesen Vereinfachungen ergibt sich dann folgende Formel:

$$E_{\text{Bind.}} = h\nu - E_{\text{kin.,e}}$$

Damit die durch das Photodetachment abgelösten Elektronen noch nachgewiesen werden können, müssen sie, in der hier verwendeten PD-PES-Anlage, mindestens eine kinetische Energie von 0,18 eV [Dre 95] besitzen (sie benötigen genügend Überschussenergie, um auf dem Weg durch die feldfreie Driftstrecke zum Detektor – auf Grund von Störeinflüssen – nicht verloren zu gehen). Demzufolge sollte auch die Energie des festfrequenten Photodetachment-Lasers deutlich größer als die adiabatische Elektronenaffinität des untersuchten Moleküls sein, vor allem wenn auch angeregte Zustände des neutralen Moleküls untersucht werden sollen. Da das Auflösungsvermögen durch eine zu große kinetische Energie der

Elektronen allerdings wieder limitiert wird, sollte diese einen Betrag von 1 eV aber auch nicht überschreiten [Ueb 04].

In Abb. 2.4, links ist der zur PD-Photoelektronenspektroskopie gehörende Photodetachment-Prozess schematisch dargestellt. Da dieser Prozess auf einer sehr kurzen Zeitskala stattfindet (ca.  $10^{-15}$  s), müssen die Atome im Molekül als ruhend während des entsprechenden Übergangs angenommen werden. Nach dem Franck-Condon-Prinzip wird dieser Übergang dann als vertikal in das korrespondierende Potentialkurvenschema eingezeichnet. Der streng vertikale Übergang vom Anion (im schwingungslosen Grundzustand) ins neutrale schwingungsangeregte Molekül mit der größten Übergangswahrscheinlichkeit wird auch als vertikale Detachmentenergie (VDE) bezeichnet.



**Abb. 2.4 Links:** Vereinfachtes Potentialkurvenschema zur Erklärung der Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie (PD-PES). Durch die Absorption eines Photons wird das Anion aus dem Grundzustand in das Photodetachment (PD)-Kontinuum angeregt, wo es das überschüssige Elektron abgibt. Die kinetische Energie dieser abgegebenen Elektronen ist hierbei abhängig vom Zustand, in dem das neutrale Molekül zurückbleibt. Der 0-0-Übergang entspricht der adiabatischen Elektronenaffinität ( $EA_{ad}$ ). Der vertikale Übergang aus der Gleichgewichtslage des Anions, mit der größten Übergangswahrscheinlichkeit, wird als vertikale Detachmentenergie (VDE) bezeichnet. **Rechts:** typische Schwingungs-progression in einem PD-PE Spektrum, falls sich die Anionengeometrie und die Geometrie des neutralen Moleküls deutlich unterscheiden.

In Abb. 2.4, rechts ist schematisch ein PD-Photoelektronen-Spektrum gezeigt. Wie zuvor schon erwähnt, entspricht der 0-0-Übergang der (rotationsunkorrigierten) adiabatischen

Elektronenaffinität ( $EA_{ad}$ ). Unterscheiden sich die anionische und die neutrale Geometrie einer Spezies zu stark voneinander, so wird der Franck-Condon-Faktor für den 0-0-Übergang allerdings verschwindend gering. Dieser Übergang ist im Spektrum dann nicht mehr sichtbar. Eine Bestimmung der adiabatischen Elektronenaffinität ( $EA_{ad}$ ) mit der PD-PES ist in diesem Fall also nicht mehr möglich. Für Van-der-Waals-Komplexe ist dies oft der Fall. Zusätzlich werden hier durch den Photodetachment-Prozess viele verschiedene niederfrequente Schwingungen angeregt, die einander überlagern.

In diesen Fällen wird dann die, aus dem zugehörigen PD-PES-Spektrum ermittelte, vertikale Detachmentenergie (VDE) einer Verbindung, statt der adiabatischen Elektronenaffinität  $EA_{ad}$  angegeben.

Außer dem oben beschriebenen Photodetachment-Prozess, können noch andere Prozesse auftreten. Zum Beispiel kann bei geeigneter Photonenenergie eine resonante Anregung innerhalb des Anions, in höhere elektronische oder vibronische Zustände, stattfinden. Liegen diese Zustände oberhalb der Photodetachmentschwelle, so besitzen sie meist nur eine kurze Lebensdauer und das angeregte Anion gibt in einem Autodetachment-Prozess das überschüssige Elektron wieder ab.

Regt man allerdings resonant einen dissoziativen Anionenzustand an, fragmentiert das Anion und es entstehen anionische und neutrale Fragmente. Da die hier entstehenden anionischen Dissoziationsprodukte am PD-Prozess ebenfalls teilnehmen können, werden sie oft auch im PD-Photoelektronen-Spektrum des anionischen Muttermoleküls nachgewiesen.

Vorraussetzung hierfür ist allerdings, dass die Dissoziation auf einer kürzeren Zeitskala stattfindet, als der Photodetachment-Laserpuls lang ist (ca. 3 – 12 ns).

## 2.5 Auswahlregeln beim Photodetachment

Photodetachment-Prozesse werden hier in erster Näherung als Ein-Elektronen-Prozesse betrachtet, d. h. ein Elektron wird aus dem Anion entfernt ohne die anderen Elektronen zu beeinflussen.

Elektronische Übergänge werden im Wesentlichen durch drei Typen von Auswahlregeln bestimmt. Einer betrifft die Spin-Multiplizität  $M$ , einer die Orbitalsymmetrien der beteiligten elektronischen Zustände und da viele der elektronischen Zustände eine Schwingungsfeinstruktur aufweisen, muss auch die Anregung von Schwingungen mitberücksichtigt werden.

Mit der Born-Oppenheimer-Näherung (Elektronen und Kerne lassen sich getrennt voneinander betrachten) und unter Vernachlässigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung, sowie mit der Annahme, dass der Dipolmomentoperator keinen Einfluss auf die Spinwellenfunktionen und, bei hohen Frequenzen, auch nicht auf die Schwingungswellenfunktionen ausübt, erhält man für das Übergangsmoment  $\vec{R}$ :

$$\vec{R} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_s^* \psi_s d\tau_s \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_v^* \psi_v d\tau_v \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_e^* \hat{\mu}_e \psi_e d\tau_e$$

- $\hat{\mu}_e$  : elektrischer Dipolmomentoperator
- $\psi$  : Wellenfunktion des jeweiligen Zustands,
- $s$  : kennzeichnet die Spinwellenfunktionen,
- $v$  : die Schwingungswellenfunktionen und
- $e$  : die elektronischen Wellenfunktionen.

Ein Strich kennzeichnet den angeregten Zustand, zwei Striche den Grundzustand. Die Wellenfunktion des angeregten Zustands wird aus mathematischen Gründen komplex konjugiert formuliert, gekennzeichnet durch  $*$ .

Die obigen Integrale lassen sich nun getrennt betrachten und können dazu verwendet werden die Auswahlregeln herzuleiten.

### Elektronische Auswahlregel

Die mögliche Drehimpuls-Änderung des Gesamtsystems, von Anion + Photon in neutrales Molekül + Elektron, wird zwar durch die Auswahlregeln bestimmt (für Atome muss z. B. für die Drehimpulsänderung gelten:  $\Delta l = \pm 1$ ), da allerdings das entstehende Elektron jeden Drehimpuls, der nötig ist um die Auswahlregeln zu erfüllen, mitnehmen kann, sind Übergänge in alle elektronischen Zustände des neutralen Moleküls erlaubt.

### Spin-Auswahlregel

Da Spinfunktionen von Systemen mit unterschiedlichen Spins zueinander orthonormal sind, muss der Spin des Anions dem Gesamtspin des photoneutralisierten Systems, d. h. der Summe aus dem Neutramolekül-Spin und dem Elektronenspin, entsprechen ( $\Delta S = 0$ ).

Da aus dem Anion beim Photodetachment ein Elektron mit dem Spin  $\pm 1/2$  entfernt wird, ergibt sich für diesen Prozess automatisch eine Regel für die Änderung der Multiplizität M:

$$\Delta M = \pm 1.$$

### Auswahlregel für Schwingungen

Die erreichbaren Schwingungszustände hängen, da das Photodetachment in alle elektronischen Zustände des neutralen Moleküls erlaubt ist, allein vom Überlappintegral der Schwingungswellenfunktionen ab. Da die Schwingungszustände in zwei verschiedenen elektronischen Zuständen lokalisiert sind, sind ihre Wellenfunktionen eigentlich nicht orthonormal zueinander und das obige Integral hätte einen von Null verschiedenen Wert, unabhängig von seiner Symmetrie. Trotzdem gelten hier sog. Vorzugsauswahlregeln.

Hierbei geht man einfach in erster Näherung davon aus, dass sich die Schwingungswellenfunktionen in zwei verschiedenen elektronischen Zuständen trotzdem sehr ähnlich sind und folglich auch (fast) orthonormal zueinander. Damit nun das Überlappintegral ungleich Null wird, muss der Integrand symmetrisch bezüglich aller Symmetrioperationen einer Punktgruppe sein, d. h. die Verknüpfung der beiden Schwingungszustände muss der totalsymmetrischen Darstellung angehören.

Da das Detachment bei ausreichend guter Kühlung meistens vom anionischen Grundzustand ausgeht und dieser der totalsymmetrischen Darstellung angehört, sind folglich nur Übergänge

in totalsymmetrische Schwingungszustände des neutralen Moleküls erlaubt. Da selbst jede zweite Mode einer antisymmetrischen Schwingung dieses Auswahlkriterium erfüllt, lassen sich die Schwingungsauswahlregeln, ausgehend von einem schwingungslosen Anionengrundzustand, wie folgt zusammenfassen:

$$\Delta v = \begin{cases} 0, 1, 2, \dots & \text{für totalsymmetrische Schwingungen} \\ 0, 2, 4, \dots & \text{für alle anderen Schwingungen} \end{cases}$$

Das Quadrat des Überlappintegrals wird auch als Franck-Condon-Faktor bezeichnet und ist ein Maß für den Überlapp der Schwingungswellenfunktionen [Rab 77] [Eng 92].

## 2.6 Schwellengesetze

Die Wignerschen Schwellengesetze [Wig 48] beschreiben die Energieabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts für den Photodetachment-Prozess in der Nähe einer Photodetachment-Schwelle:

$$\sigma \sim (E - E_{\text{th}})^{l+1/2}$$

$\sigma$  : Detachment-Wirkungsquerschnitt

$E$  : Photonenenergie

$E_{\text{th}}$  : Schwellenenergie

$l$  : Drehimpuls des auslaufenden Elektrons

Die Abhängigkeit des Wignerschen Gesetzes vom Drehimpuls  $l$  lässt sich darauf zurückführen, dass für  $l > 0$  das abgelöste Elektron durch eine Potentialbarriere tunneln muss, bevor es frei von allen Wechselwirkungen ist.

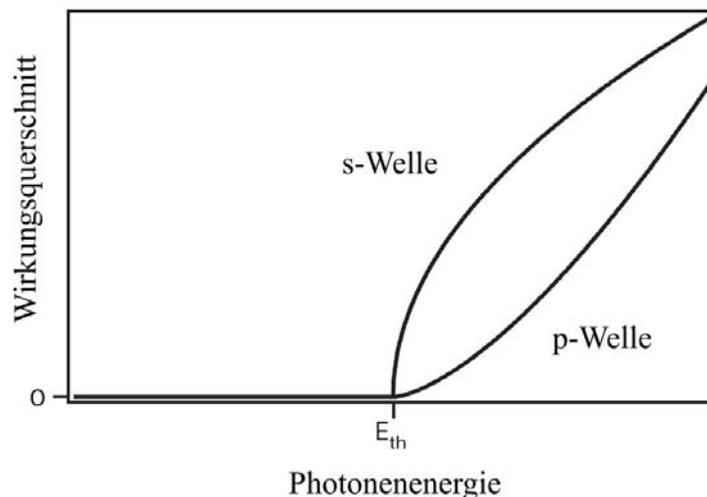
Aufgrund von Auswahlregeln erhält man für den Drehimpuls des auslaufenden Elektrons  $l = l_0 \pm 1$ , wobei hier  $l_0$  den Drehimpuls des gebundenen Elektrons (im Anion) vor dem

Detachment bezeichnet. Abhängig vom Drehimpuls des freiwerdenden Elektrons  $l = 0, 1, 2, \dots$  spricht man auch von s-, p-, d-... Wellendetachment.

Wird nun das Elektron aus einem s-Orbital abgelöst, so kann das Elektron als p-Welle ( $l = 1$ ) auslaufen, löst man es aus einem p-Orbital, kann es hingegen als s- oder d-Welle ( $l = 0$  bzw.  $l = 2$ ) auslaufen.

In Abb. 2.5 ist der Detachment-Wirkungsquerschnitt in Abhängigkeit von der Photonenenergie, nach der Formel von Wigner, für s- und p-Wellendetachment dargestellt.

Besonders gut ist hier zu sehen, dass beim p-Wellendetachment der Anstieg an der Schwelle sehr flach ist ( $\sigma \sim E^{3/2}$ ), in diesem Fall kann also die Schwellenenergie nur sehr ungenau bestimmt werden, während beim s-Wellen-detachment ein scharfer Anstieg beobachtet wird ( $\sigma \sim E^{1/2}$ ). In letzterem Fall ist also z. B. eine sehr genaue Ermittlung der Elektronenaffinität eines Atoms/Moleküls möglich.



**Abb. 2.5 Energieabhängigkeit des Detachment-Wirkungsquerschnitts für s- und p-Wellendetachment. Beim s-Wellendetachment wird ein scharfer Anstieg an der Schwelle beobachtet ( $\sigma \sim E^{1/2}$ ), beim p-Wellendetachment ein eher flacher Verlauf an der Schwelle ( $\sigma \sim E^{3/2}$ ) [Peg 04].**

Das Wignersche Gesetz wurde ursprünglich unter der Annahme hergeleitet, dass keine Wechselwirkungen zwischen den entstandenen Partikeln in ihrem Endzustand (hier: Elektron und neutrales Atom) mehr vorliegen.

Sollte hier allerdings doch eine Wechselwirkung vorhanden sein, so behält das Wignersche Gesetz seine Gültigkeit, wenn diese Wechselwirkung schneller als  $1/r^2$  abfällt.

Wechselwirkungen mit geringer Reichweite, verursacht z. B. durch die Polarisierbarkeit des neutralen Atoms oder durch ein Atom mit einem permanenten Quadrupolmoment, ändern folglich nicht die Form des Wignerschen Schwellengesetzes, aber sie limitieren den Bereich, in dem dieses Gesetz Gültigkeit besitzt.

Um den Gültigkeitsbereich zu vergrößern wurde von O`Malley der Einfluss von Multipolkräften, die zwischen dem abgelösten Elektron und dem neutralen Atom wirken, in das Schwellengesetz integriert [O`Ma 65]. Allerdings behandelte er die Polarisierbarkeit des neutralen Atoms nicht explizit.

Neuere Theorien von Watanabe und Greene [Wat 80] bzw. von Fabrikant [Fab 82] beziehen diese jedoch vollständig mit ein. Mit Hilfe dieser neuen Theorien lassen sich experimentelle Daten nun über einen viel größeren energetischen Bereich fitten und machen so eine genauere Bestimmung der Schwellenenergien, auch von angeregten atomaren Zuständen mit großer Polarisierbarkeit, möglich [Peg 04].

## 2.7 Polarisationsabhängigkeit

Da die zum Photodetachment eingesetzten Lasersysteme entweder horizontal oder vertikal polarisiertes Licht liefern, wird der Detachmentquerschnitt winkelabhängig. Der differentielle Detachmentquerschnitt wird hierbei durch folgende Formel beschrieben [Coo 68]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim \frac{\sigma_{tot}}{4\pi} \left[ 1 + \beta \cdot P_2(\cos \Theta) \right]$$

$\frac{d\sigma}{d\Omega}$	differentieller Detachmentquerschnitt
$\sigma_{tot}$	Gesamtdetachmentquerschnitt
$\beta$	Anisotropie-Parameter
$P_2(\cos \Theta)$	Legendre-Polynom 2. Ordnung
$\Theta$	Winkel zwischen der Polarisationssebene des einfallenden Lichts und der Richtung des emittierten Elektrons

Da hier gilt  $P_2(\cos \Theta) = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \Theta - 1)$  und dieser Ausdruck für  $\Theta = 54,7^\circ$  gleich Null wird, verschwindet in diesem Fall die Winkelabhängigkeit des differentiellen Detachmentquerschnitts und die Verteilung der Photoelektronen wird isotrop.

Im Allgemeinen kann der Anisotropie-Parameter  $\beta$  Werte von -1 bis +2 annehmen.

Nimmt man ein Spektrum bei  $\Theta = 0^\circ$  ( $\mathbf{E}_{\text{Laser}}$  und Richtung des emittierten Elektrons parallel) und eines bei  $\Theta = 90^\circ$  ( $\mathbf{E}_{\text{Laser}}$  und Richtung des emittierten Elektrons senkrecht) auf, so kann man den Wert des Anisotropie-Parameters für jeden aufgelösten Peak im Spektrum ermitteln [Sch 99]:

$$\beta = \frac{I_{0^\circ} - I_{90^\circ}}{\frac{1}{2}I_{0^\circ} + I_{90^\circ}}$$

$I_{0^\circ}$  : Intensität des untersuchten Peaks bei  $\Theta = 0^\circ$

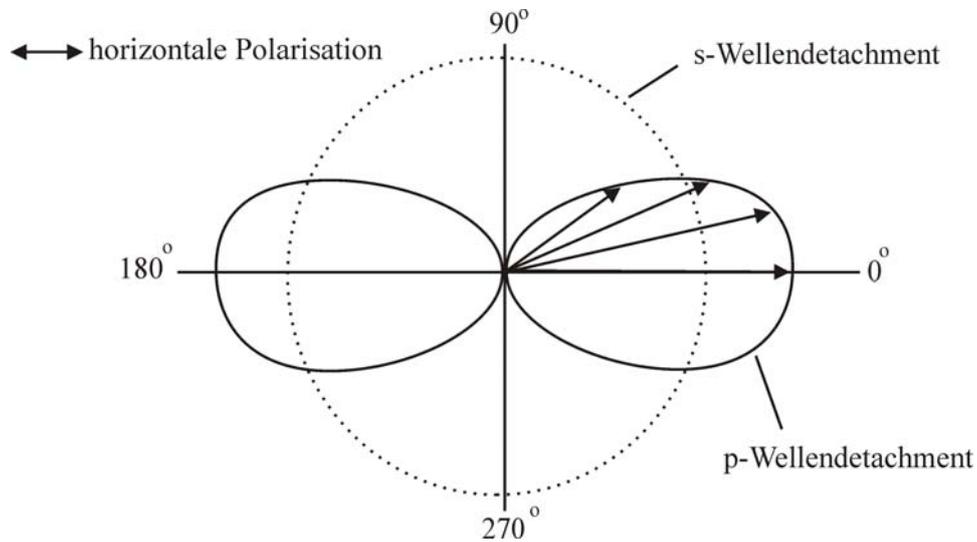
$I_{90^\circ}$  : Intensität des untersuchten Peaks bei  $\Theta = 90^\circ$

Der Wert von  $\beta$  liefert also wichtige Informationen über die emittierten Photoelektronen die zu einem bestimmten Peak im Spektrum beitragen. In Atomen führt das Detachment eines s-Elektrons zu einer p-Welle und  $\beta = +2$ , unabhängig von der kinetischen Energie des Photoelektrons (siehe Abb. 2.6).

Detachment eines p-Elektrons führt zu einer Mischung von sich überlagernden s- und d-Wellen und somit zu einer Energieabhängigkeit des Parameters  $\beta$ . An der Photodetachmentschwelle dominiert das s-Wellendetachment ( $\beta = 0$ ) und führt zu einer isotropen Verteilung der Photoelektronen (siehe Abb. 2.6). Bewegt sich die kinetische Energie der Photoelektronen auf 1 eV zu, so gewinnt das d-Wellendetachment an Bedeutung und es gilt  $\beta \rightarrow -1$ . Bei noch größeren kinetischen Energien kann  $\beta$  sogar einen Wert von 2 annehmen.

Für Moleküle ist das Ganze etwas komplizierter, aber im Allgemeinen ist  $\beta$  positiv für das Detachment aus  $\sigma$ -Orbitalen (s-ähnlich) und negativ für das Detachment aus  $\pi$ -Orbitalen (p-ähnlich). Durch die Ermittlung des Parameters  $\beta$  sind also Rückschlüsse auf die Orbitale möglich aus denen die Photoelektronen, die zu einem bestimmten Peak beitragen, stammen. Dies macht es auch möglich verschiedene Schwingungsprogressionen auf Grund ihres unterschiedlichen Verhaltens zu trennen und zuzuordnen.

In Abb. 2.6 ist für eine horizontale Polarisation des Lasers die Winkelabhängigkeit des Detachmentquerschnitts für s- und p-Wellendetachment dargestellt.



**Abb. 2.6** Winkelabhängigkeit des Detachmentquerschnitts bei horizontaler Polarisation für s- und p-Wellendetachment. Für s-Wellendetachment erhält man eine isotrope ( $\beta = 0$ ) während man für p-Wellendetachment ( $\beta = 2$ ) eine keulenförmige ( $\sim \cos^2\Theta$ ) Abstrahlcharakteristik erhält. Diese führt nun dazu, dass z. B. in einem Detektionswinkel von  $90^\circ$ , die Wahrscheinlichkeit ein emittiertes Photoelektron nachzuweisen nahezu Null ist.



## 3 Experimenteller Aufbau

Da die Apparatur schon in vielen Doktorarbeiten [Dre 95] [Bäß 97] ausführlich beschrieben wurde, soll in diesem Kapitel nur kurz auf das Wesentliche eingegangen werden.

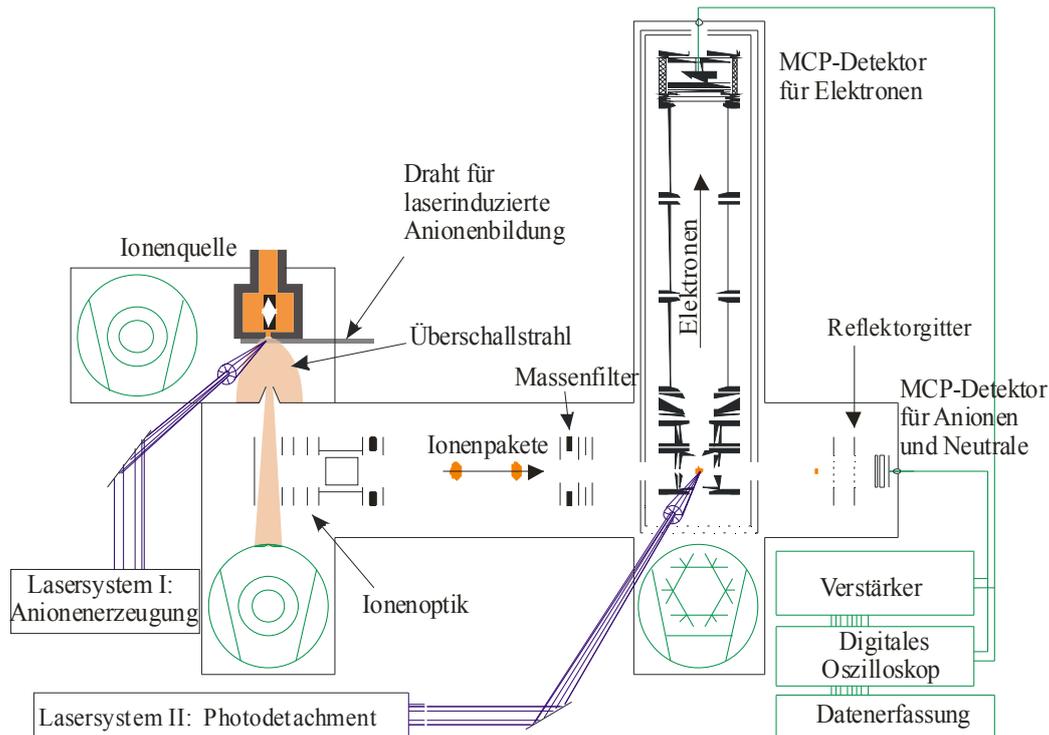
### 3.1 Gesamtüberblick über die Apparatur

In Abb. 3.1 ist die Apparatur mit ihren Einzelkomponenten schematisch dargestellt.

Im Wesentlichen besteht sie aus drei Teilen:

- Ionenquelle
- Anionen-Flugzeit-Massenspektrometer
- Flugzeit-Elektronenspektrometer

Die gesamte Apparatur wird mit 20 Hz gepulst betrieben, d. h. alle Einzelkomponenten, wie z. B. die verwendeten Laser, die Ionenquelle und die Ionenoptik arbeiten mit 20 Hz.



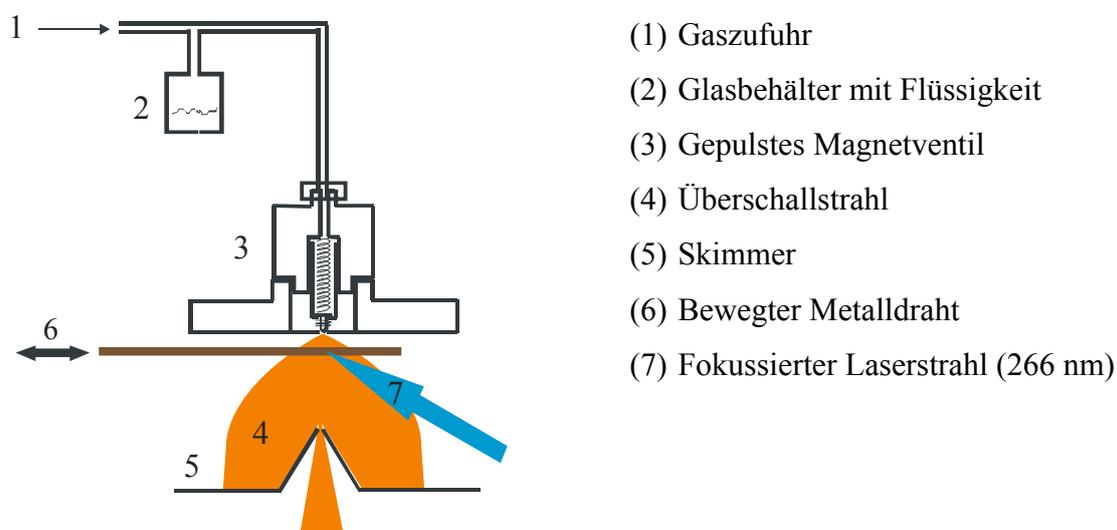
**Abb. 3.1 Gesamtüberblick über die Apparatur.**

In der Ionenquelle erfolgt die Anionenerzeugung. Hierzu wird die vierte Harmonische eines Nd:YAG-Lasers (266nm) mit ca. 0,5 - 1 mJ auf einen Metalldraht fokussiert und die so aus dem Metall herausgelösten Elektronen werden an die neutralen Atome und Moleküle im Überschallstrahl angelagert. Über eine Skimmeranordnung, die nur den kältesten Teil des Überschallstrahls passieren lässt, gelangen die Anionen nun in die Ionenoptik und werden dort durch ein Blendensystem senkrecht zum Gasstrahl in das Flugzeit-Massenspektrometer abgezogen. Am Ende der „feldfreien“ Driftstrecke des Massenspektrometers, in der eine Selektion der Anionen aufgrund ihrer unterschiedlichen Massen erfolgt, werden die Anionen mit einem Multi-Channel-Plate (MCP)-Detektor nachgewiesen.

Um Anionen mit einer bestimmten Masse oder auch nur aus einem bestimmten Massenbereich zu selektieren, befindet sich in ihrer Flugbahn ein Massenfilter. Im Ortsfokus, der sich am Schnittpunkt des Anionen-Flugzeit-Massenspektrometers und des Flugzeit-Elektronenspektrometers befindet, kann nun Photodetachment am Anion mit der gewünschten Masse, durch einen Nd:YAG- oder einen Farbstofflaser stattfinden. Die vom Anion auf diese Weise losgelösten Elektronen werden dann im Flugzeit-Elektronenspektrometer nach ihrer kinetischen Energie aufgelöst und ebenfalls mit Hilfe eines MCP-Detektors, nachgewiesen. Im Folgenden wird auf wichtige Einzelteile der Apparatur noch einmal gesondert eingegangen.

### 3.2 Ionenquelle und Anionenerzeugung

Im Wesentlichen besteht die Ionenquelle aus einem gepulsten Magnetventil (General Valve, Serie 9), mit einer Düsenöffnung von 200  $\mu\text{m}$ , einem Metalldraht, der ca. 1,5 – 2 mm unterhalb der Düsenöffnung angebracht ist und einem Skimmer mit einer Öffnung von 1,7 mm (siehe Abb. 3.2). Der ganze Aufbau befindet sich in einer Vakuumkammer, die durch zwei Turbomolekularpumpen (Saugleistungen: 360 l/s bzw. 210 l/s) evakuiert wird.



**Abb. 3.2 Schematische Darstellung der Probenzufuhr, sowie der nachfolgenden Anionenerzeugung durch laserinduzierte Elektronenanlagerung.**

Die Probe kann als reines Gas oder auch in verdünnter Form, gemischt mit einem Inertgas z. B. Stickstoff oder Argon zugeführt werden. Typische Hintergrundgasdrücke liegen hier zwischen 1,5 und 5 bar. Flüssigkeiten mit einem genügend hohen Dampfdruck lassen sich über ein Probenbehältnis direkt an die Gaszuleitung anschließen und werden dann mit Hilfe des Gasstroms in die Düse geleitet. Sollte auf diese Weise zu wenig Substanz in die Düse gelangen, kann man alternativ ein paar Tropfen Flüssigkeit mit einer Pipette direkt in den Schlauch vor der Düse geben. Als optimal für Messungen hat sich ein Druck in der Anionenquelle zwischen  $1 \cdot 10^{-4}$  und  $4 \cdot 10^{-3}$  mbar herausgestellt. Die Öffnungsdauer der Düse, die mit einer Frequenz von 20 Hz gepulst wird, beträgt hierbei ca. 100 – 150  $\mu\text{s}$ .

Um die Anionen zu erzeugen werden niederenergetische Elektronen an die neutralen Moleküle im Überschallstrahl angelagert. Die Elektronenerzeugung erfolgt über den photo-

elektrischen Effekt, indem ein Nd:YAG-Laser (266 nm) über eine Linse auf einen bewegten Hafnium-Metalldraht fokussiert wird.

Die maximale kinetische Energie, die die aus diesem Draht emittierten Elektronen besitzen können, lässt sich nach folgender Formel berechnen:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - W_0$$

$E_{\text{kin}}$ : kinetische Energie der emittierten Elektronen

$h\nu$  : Photonenenergie

$W_0$  : Austrittsarbeit des Metalls

Mit einer Photonenenergie von 266 nm bzw. 4,66 eV und der Austrittsarbeit von Hafnium (3,9 eV), erhält man so als maximal mögliche kinetische Energie der Elektronen ca. 0,76 eV. Um eine möglichst gleichmäßige Elektronenerzeugung zu gewährleisten, sollte der Draht plan geschliffen sein und während einer Messung unterhalb der Düse hin und her bewegt werden (Verlangsamung der Oberflächenablation, die durch den Laserbeschuss verursacht wird). Hierbei ist besonders wichtig, dass sich der Abstand des Drahtes relativ zur Düse nicht zu stark ändert, d. h. er sollte möglichst parallel zur Düsenplatte angebracht werden, da unterschiedliche Drahtabstände von der Düse zu einer Entstehung von unterschiedlichen Substanzen im Überschallstrahl führen können und somit auch zum Signalverlust einer bestimmten anionischen Spezies.

### **3.3 Anionen-Flugzeit-Massenspektrometer**

Das Massenspektrometer besteht aus zwei Vakuumkammern, die jeweils differentiell gepumpt werden. Die vordere Kammer enthält die Ionenoptik, die von einer Turbomolekularpumpe mit einer Saugleistung von 210 l/s gepumpt wird, in der hinteren Vakuumkammer befinden sich ein Massenfilter, der Ortsfokus des Massenspektrometers und der Anionen- bzw. Neutralendetektor. Um eine Verunreinigung des Vakuums mit Kohlenwasserstoffen zu vermeiden wird dieser Bereich durch eine Kryopumpe mit einer Saugleistung von 1500 l/s evakuiert, zusätzlich befindet sich am Ort des Massenfilters noch eine weitere kleine Turbomolekularpumpe mit einer Saugleistung von 170 l/s. Da der vordere Teil der Apparatur

oft belüftet und geöffnet werden muss, lässt sich der hintere Teil, in dem sich die empfindlichen Multi-Channel-Plates befinden, durch einen Schieber, der zwischen Ionenquelle und Massenfilter eingebaut ist, abtrennen. Der in diesem Bereich herrschende Druck beträgt ca.  $3 \cdot 10^{-8}$  mbar.

### Ionenoptik

Die in der Ionenquelle gebildeten Anionen gelangen über einen Skimmer in die Ionenoptik. Dort werden sie von den neutralen Teilchen abgetrennt, indem sie senkrecht zur Richtung des Überschallstrahls mit Hilfe eines Blendensystems beschleunigt werden (siehe Abb. 3.3).

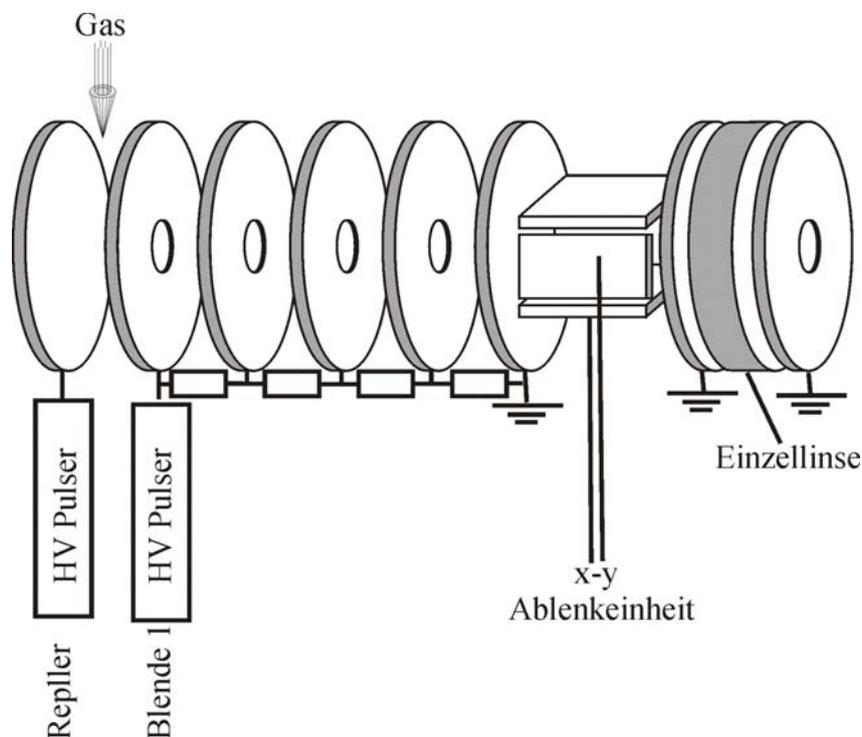


Abb. 3.3 Ionenoptik des Anionen-Flugzeit-Massenspektrometers.

Dieses Blendensystem besteht aus einem sog. Repeller und fünf weiteren Blenden, die über eine Widerstandskette miteinander verbunden sind. Der Repeller und die erste Ionenblende werden zeitgleich auf Hochspannung gepulst. Um zu erreichen, dass der Ortsfokus (hier liegt die größte Ionendichte einer Masse vor) nicht am Detektor, sondern am Ort des Photodetachments liegt, muss ein bestimmtes Verhältnis zwischen der Spannung am Repeller und der an der ersten Blende eingehalten werden. Als geeignete Einstellungen haben sich hier -1200 V für den Repeller und -1080 V für die erste Blende erwiesen.

Nach der letzten Blende, die auf Masse liegt, folgen eine x-y-Ablenkeinheit und eine Einzellinse. Mit Hilfe der Ablenkeinheit lässt sich die Lage des Ionenstrahls korrigieren, während mit der Einzellinse die Divergenz des Ionenstrahls vermindert werden kann. Nach dieser Einzellinse beginnt die feldfreie Driftstrecke, in der die Anionen anhand ihrer Masse aufgetrennt werden.

### **Massenfilter**

Am Ende der feldfreien Driftstrecke befinden sich eine zweite Einzellinse, sowie ein Massenfilter. Mit Hilfe dieses Massenfilters, der ebenfalls gepulst betrieben werden kann, ist es möglich einzelne Atom- oder Molekülgruppen auszublenden. Dies ist besonders dann von Bedeutung, wenn durch zu viele Anionen einer Masse, eine Sättigung des MCP-Detektors auftritt und nachfolgende, kleinere Signale im Massenspektrum unterdrückt werden. Auf den Massenfilter soll hier allerdings nicht näher eingegangen werden, für genauere Informationen zur Funktionsweise siehe [Bäß 97] [Dis 00].

Senkrecht zur Flugrichtung der Anionen angebracht, folgt nun das Flugzeit-Elektronenspektrometer (für eine genauere Beschreibung siehe Kapitel 1.1), gefolgt von zwei Gittern, von denen eines auf negative Hochspannung gelegt werden kann, um als Reflektorgitter für Anionen zu arbeiten.

### **Detektor**

Am Ende des Massenspektrometers befindet sich der aus zwei Multi-Channel-Plates bestehende Anionen- bzw. Neutralendetektor. Da hier vor allem Anionen detektiert werden, wird die Vorderseite des Detektors nicht auf eine negative Spannung, sondern auf Masse gelegt. Um ein positives Potentialgefälle im Detektor zu erreichen muss also die Abschlussplatte des Detektors auf einem hohen positiven Potential liegen. Dies hat zur Folge, dass das Signal über einen Kondensator von dieser Hochspannung entkoppelt werden muss. Dieses kapazitiv ausgekoppelte Signal kann dann direkt mit einem Oszilloskop (LeCroy 9361) ausgelesen werden.

### 3.4 Flugzeit-Elektronenspektrometer

In Abb. 3.4 ist das Flugzeit-Elektronenspektrometer schematisch dargestellt.

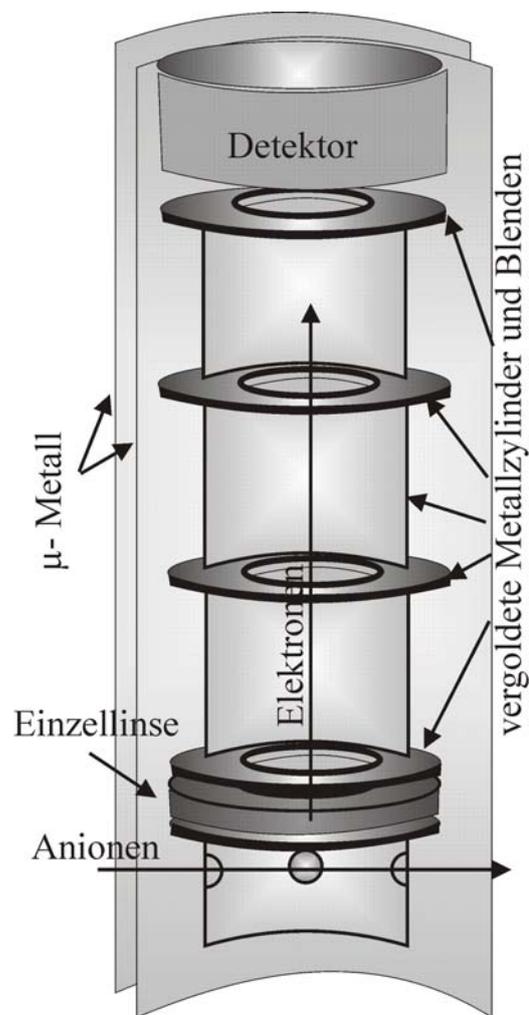


Abb. 3.4 Schematischer Aufbau des Elektronen-Flugzeitspektrometers.

Dieses Spektrometer besteht aus mehreren Ablenkplatten und Einzellinsen, die jedoch nur bei der Anionen-Zeke-Spektroskopie eingesetzt werden. Bei der hier verwendeten Methode, Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie, werden diese Elemente alle auf Masse gelegt, um eine feldfreie Driftstrecke für die Elektronen zu generieren.

Da Elektronen sehr empfindlich auf elektrische oder magnetische Felder reagieren, sind zudem sämtliche Teile der Elektronenoptik vergoldet und befinden sich in einer doppelwandigen  $\mu$ -Metall-Abschirmung. Zusätzlich lässt sich das Flugrohr auch beheizen um an der

Goldoberfläche haftende Moleküle wieder zu desorbieren. Auf diese Weise werden nicht nur die, durch die Adsorbate verursachten, störenden Oberflächenladungen im Flugrohr beseitigt, sondern auch der Hintergrundgasdruck enorm verbessert. Am Ende des Rohrs befindet sich ein dreistufiger MCP-Detektor, an dem das kapazitiv entkoppelte Elektronensignal mit Hilfe eines Oszilloskops (hier: LeCroy 7200) ausgelesen werden kann.

### 3.5 Massenselektives Photodetachment

Im Schnittpunkt des Anionen-Flugzeitmassenspektrometers und des Flugzeit-Elektronenspektrometers befindet sich der Ortsfokus. Dort können die massenselektierten Anionen mit Hilfe eines Lasers durch Photodetachment neutralisiert werden. Abb. 3.5 zeigt die einzelnen Schritte, die für das massenselektive Photodetachment nötig sind.

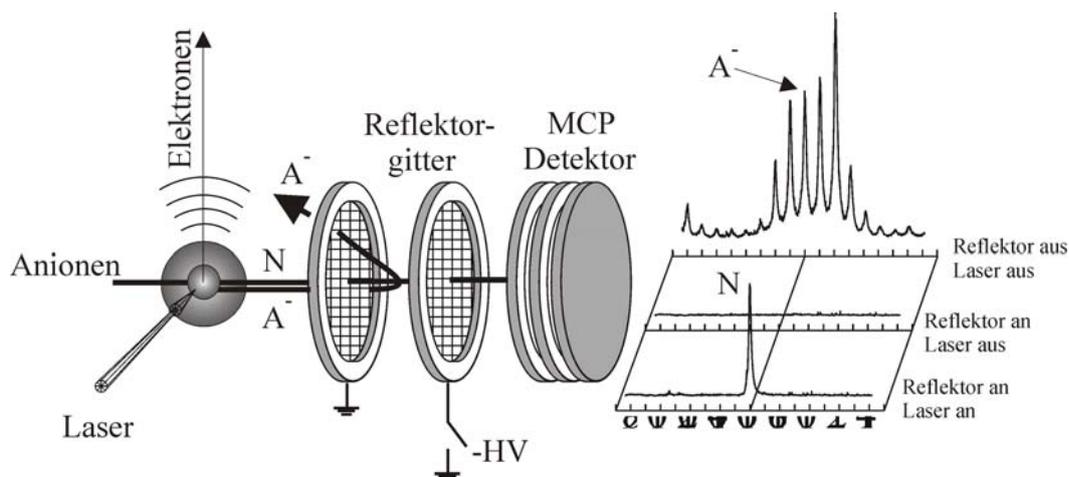


Abb. 3.5 Prinzip des massenselektiven Photodetachments. Schritt 1: Reflektor aus, Laser aus: Massenspektrum der Anionen wird erhalten. Schritt 2: Reflektor an, Laser aus: Anionen erreichen Detektor nicht mehr, folglich ist nur die Basislinie im Massenspektrum zu sehen. Schritt 3: Reflektor an, Laser an: Bei einer geeigneten Delayzeit zwischen der Erzeugung von Anionen mit einer bestimmten Masse ( $A^-$ ) und dem „Feuern“ des Detachmentlaser werden Neutrals ( $N$ ) nachgewiesen. (Durch eine Linie ist der Peak der neutralen Moleküle ( $N$ ) im Massenspektrum mit dem der Anionen ( $A^-$ ) gleicher Masse verbunden).

Im ersten Schritt wird keine Spannung an das Reflektorgitter angelegt und die Anionen können ungehindert den Detektor erreichen, sie werden also im Massenspektrum nachgewiesen (siehe Abb. 3.5, rechts: Reflektor aus, Laser aus).

Um den Detachmentlaser und den gepulsten Ionenstrahl zu synchronisieren legt man nun am Reflektorgitter eine Spannung an, die größer als die kinetische Energie der Anionen ist. Folglich werden diese reflektiert und man erhält im Massenspektrum kein Signal (Abb. 3.5, Reflektor an, Laser aus).

Schaltet man nun zusätzlich den Laser an, so wird bei einer bestimmten Delayzeit zwischen der Erzeugung der Anionen mit der gewünschten Masse und dem „Feuern“ des Detachmentlasers ein Teil dieser Anionen mit definierter Masse neutralisiert.

Die so entstandenen neutralen Moleküle können nun ungehindert das Reflektorgitter passieren und lassen sich, genau wie vorher die Anionen, im Massenspektrum nachweisen. Da die neutralen Moleküle vom Reflektorfeld nicht beeinflusst werden, erscheinen sie an derselben Stelle im Massenspektrum, wie vorher die Anionen gleicher Masse (siehe Abb. 3.5, rechts: Reflektor an, Laser an).

Für die genaue, experimentelle Umsetzung siehe Kapitel 3.7.

### **3.6 Lasersysteme**

Für die Erzeugung der Photoelektronen wurde ein Nd:YAG-Laser (Lumonics HY 1200) mit einer Wellenlänge von 266 nm verwendet.

Ein zweites Lasersystem wurde für den Photodetachmentprozess eingesetzt. Da die Wellenlänge des Detachmentlasers an das jeweils zu untersuchende System angepasst werden musste, kamen in dieser Arbeit zwei Lasertypen zum Einsatz. Der Grund hierfür ist, dass die durch den Photodetachmentprozess erzeugten Elektronen genügend kinetische Energie benötigen um den Detektor zu erreichen. Ihre Überschussenergie sollte allerdings auch nicht zu groß sein, da sonst die Auflösung im Spektrum zu schlecht wird.

Die zwei verwendeten Lasersysteme sind ein Nd:YAG-Laser (Continuum Infinity) mit sehr kurzen Laserpulsen (ca. 3 ns) und ein Farbstofflaser (Lambda Physics FL 2002), der von einem Nd:YAG-Laser der Firma Spectra Physics (GCR 4) gepumpt wurde. Mit Hilfe des Farbstofflasers war es möglich andere Wellenlängen, als die Fundamentale (1064 nm) und die Harmonischen (532 nm, 355 nm, 266 nm und 213 nm) eines Nd:YAG-Lasers zu generieren. Durch die Verwendung von entsprechenden Laserfarbstoffen, sowie einer geeigneten

Pumpwellenlänge (532 nm oder 355 nm), die auf den jeweils verwendeten Farbstoff abgestimmt sein muss, lässt sich Licht zwischen ca. 380 nm und 900 nm erzeugen.

Um allerdings Wellenlängen zu erhalten, die noch weiter im UV liegen, muss auch beim Farbstofflaser auf die Frequenzverdoppelung zurückgegriffen werden. Durch die Verwendung geeigneter Verdopplerkristalle, lassen sich hier Wellenlängen zwischen ca. 210 nm und 400 nm generieren.

Genau wie alle anderen Komponenten der Apparatur arbeiteten auch alle eingesetzten Laser mit 20 Hz.

### 3.7 Messtechnik

#### Zeitliche Abstimmung des Experiments

Die Triggerung der einzelnen apparativen Elemente muss zeitlich sehr genau aufeinander abgestimmt sein um eine Messung zu ermöglichen. Um dies zu erreichen werden Delaygeneratoren verwendet, die TTL Pulse mit sehr kurzen Anstiegszeiten ( $< 1$  ns) liefern. Abb. 3.6 veranschaulicht die zeitliche Reihenfolge, in der die einzelnen Komponenten der Apparatur angetriggert werden.

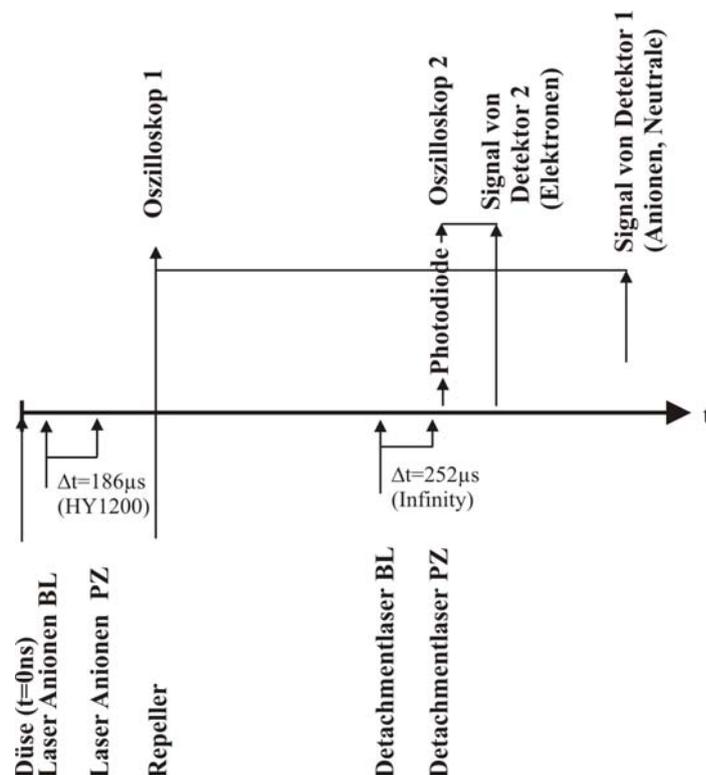


Abb. 3.6 Zeitliche Abstimmung des Experiments (BL: Blitzlampe, PZ: Pockelszelle).

Als Startzeitpunkt des Experiments dient hier der Triggerpuls, der die Düse ansteuert. Im Folgenden werden die Blitzlampen (BL), sowie mit einem festen zeitlichen Versatz zur Triggerung der Blitzlampen, auch die Pockelszelle (PZ) des Lasers angesteuert, der für die Anionenerzeugung (HY 1200) verantwortlich ist, d. h. dieser Laser „feuert“. Diese externe Triggerung der PZ ist nötig, da der Zeitpunkt, zu dem der Laserpuls den Laser verlässt, bei interner Triggerung Schwankungen unterliegen kann, die die Aufnahme eines Photodetachment-Photoelektronenspektrums nahezu unmöglich machen.

Nach der Ansteuerung der Pockelszelle werden der Repeller und die anderen Abzugsblenden in der Ionenoptik unter Spannung gesetzt. Dies dient gleichzeitig als Startsignal für den Beginn der Flugzeitmessung der Anionen. Als nächstes werden nun die Blitzlampen, und wieder mit einem festen zeitlichen Versatz dazu, die Pockelszelle des Detachmentlasers (Infinity oder Farbstofflaser/ Nd:YAG-System) angetriggert.

Nach dem Photodetachment trifft der Laserstrahl dann auf eine schnelle Photodiode, deren Signal als Startpunkt für die Flugzeitmessung der Photoelektronen dient.

### **Aufnahme von Photodetachment-Photoelektronenspektren**

Da man für das Photodetachment von Anionen bestimmter Masse, sehr genau die Delayzeit zwischen ihrer Erzeugung und ihrer Ankunft im Ortsfokus des Massenspektrometers kennen muss, schätzt man am besten die zu erwartende Flugzeit des Anions bis zum Ortsfokus und somit auch grob die Delayzeit über folgende Formel ab:

$$t_2 = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \cdot t_1$$

$t_2$  : unbekannte Flugzeit des gewünschten Anions

$m_2$  : Masse des gew. Anions

$t_1$  : bekannte Flugzeit eines anderen Anions

$m_1$  : Masse des anderen Anions

Diese Abschätzung ist natürlich nur möglich, falls die Flugzeit eines anderen Anions, z. B. aus einer früheren Messung mit identischen apparativen Parametern, genau bekannt ist.

Man stellt nun den Laserpuls (Signal der Photodiode auf dem Oszilloskop 1, siehe Abb. 3.6) grob auf diesen Zeitpunkt ein, der natürlich zeitlich etwas vor dem Anionen-Signal mit der

gewünschten Masse liegt. Nun regelt man die Reflektorspannung am Gitter auf etwas mehr als -1200 V um zu verhindern, dass noch Anionen den Detektor erreichen können und verfährt den Laser zeitlich in kleinen Schritten (1-10 ns) bis bei der Flugzeit des ursprünglich ausgewählten Anions wieder ein Signal erscheint, diesmal das Signal des photoneutralisierten Moleküls. Um die Ausbeute an Neutralensignal zu optimieren, können nun noch die Spannungen an den Einzellinsen, sowie leicht die Lage des Laserstrahls verändert werden. Um unerwünschte Hintergrundelektronen, die eventuell durch die reflektierten Anionen entstehen zu vermeiden, schaltet man vor Beginn der Messung die Reflektorspannung wieder ab.

Typischerweise besteht ein Photodetachment-Photoelektronenspektrum aus ca. 100 000 – 200 000 Laserschüssen, je nach Pulsenergie des verwendeten Detachmentlasers und Detachment-Wirkungsquerschnitt der untersuchten Substanz.

Bei Messungen im UV, mit Wellenlängen die kleiner als 300 nm sind, sollte allerdings die Pulsenergie des verwendeten Detachmentlasers lediglich zwischen 0,5 mJ und 1 mJ liegen, da sonst die Menge der „Rauschelektronen“, die Aufgrund der Ionisation von Verunreinigungen oder durch das Herausschlagen von Elektronen aus den Metalloberflächen entstehen, die Menge der wirklichen „Signalelektronen“ deutlich übersteigt. Generell sollte bei Messungen im UV immer ein Spektrum dieser „Rauschelektronen“ aufgenommen werden, um zu gewährleisten, dass Strukturen im Spektrum der untersuchten Substanz keine Artefakte sind.

Da sich die apparativen Einstellungen von Tag zu Tag leicht ändern, z. B. andere Linsenspannungen oder eine leicht veränderte Lage des Photodetachmentstrahls vorliegen, muss jedes Mal nach einer Messung ein Referenzspektrum aufgenommen werden. In dieser Arbeit war diese Referenz entweder ein Spektrum des Schwefel-Dimers oder des Schwefelatoms. Bei der Auswahl der Referenzsubstanz ist darauf zu achten, dass die Elektronenaffinität dieser Substanz hinreichend genau bekannt ist und dass möglichst mehrere Linien im Spektrum sichtbar sind, da dies eine genauere Kalibration ermöglicht.

## 4 Grundlagen quantenchemischer Methoden

### 4.1 *Ab-initio Methoden*

In der Quantenmechanik gibt es eine Reihe von Postulaten, von denen eines besagt, dass die vollständige Zustandsinformation eines Systems in der Wellenfunktion  $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n, t)$  enthalten ist. Hierbei werden die  $n$  Teilchen eines Systems durch die Ortsvektoren ( $r_i$ ) und durch die Zeit ( $t$ ) beschrieben. Da die Teilchen sich nicht unabhängig voneinander bewegen, ist es unmöglich die Wellenfunktion exakt zu formulieren. Durch die Born-Oppenheimer-Näherung jedoch lässt sich zumindest die Kern- von der Elektronenbewegung entkoppeln, da die Masse eines Atomkerns wesentlich größer als die eines Elektrons ist. Mit dieser Näherung nun gelangt man zur elektronischen Schrödinger-Gleichung:

$$H_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el}$$

Diese Gleichung muss, um die Gesamtenergie eines Moleküls zu erhalten, gelöst werden.

$H_{el}$  ist der sogenannte elektronische Hamilton Operator und setzt sich folgendermaßen zusammen:

$$H_{el} = T_e + V_{e,N} + V_{e,e}$$

$T_e$  : kinetische Energie der Elektronen

$V_{e,N}$  : Coulomb-Anziehung zwischen Elektronen und Kernen

$V_{e,e}$  : Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen

Für Mehrelektronensysteme ist die Schrödinger-Gleichung jedoch nicht mehr exakt lösbar und es werden numerische Näherungsverfahren zur Lösung verwendet.

Ein Beispiel hierfür ist die Hartree-Fock-Näherung (HF), in der die Schrödinger-Gleichung mit Hilfe von genäherten Wellenfunktionen (Slaterdeterminanten) iterativ gelöst wird. Bei dieser Methode wird ein Mehrelektronenproblem in ein quasi Eielektronenproblem umgewandelt, in der das jeweils betrachtete Elektron nur das gemittelte Feld der anderen Elektronen „spürt“. Die Gesamtelektronenwellenfunktion  $\Psi_{el}$  wird hierbei, um das Pauli-Prinzip zu berücksichtigen, durch  $n$  Eielektronenwellenfunktionen  $\varphi(x_i)$  (Spinorbitale) als Slaterdeterminante dargestellt.

$$\Psi_{el}(x_1, x_2, \dots, x_n) = \left| \varphi_1(x_1) \varphi_2(x_2) \cdots \varphi_n(x_n) \right\rangle$$

Mit Hilfe des Variationsprinzips lässt sich nun, über die Berechnung des Erwartungswertes, diejenige Wellenfunktion bestimmen, die die niedrigste Energie liefert:

$$E_0 = \left\langle \Psi_{el} \left| H \right| \Psi_{el} \right\rangle$$

Minimiert man nun  $E_0$  durch die Wahl geeigneter Spinorbitale, lässt sich die sog. Hartree-Fock-Gleichung ableiten:

$$f(i) \varphi(x_i) = \varepsilon \varphi(x_i)$$

Hierbei wird  $f(i)$  als Fock-Operator bezeichnet und stellt effektiv einen Ein-Elektronen-Operator dar, der sich aus folgenden Komponenten zusammensetzt:

$$f(i) = \underbrace{-\frac{1}{2} \nabla_i^2}_{T_e} - \underbrace{\sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{V_{e,N}} + v^{HF}(i)$$

$v^{HF}(i)$  ist hierbei das Hartree-Fock-Potential und stellt sozusagen eine Art Durchschnittspotential dar, das das  $i$ te Elektron aufgrund der Anwesenheit der anderen Elektronen erfährt.

Das Hartree-Fock-Potential setzt sich wiederum aus verschiedenen Termen zusammen:

$$v^{HF}(i) = \sum_j \{J_j(i) - K_j(i)\}$$

wobei hier die  $J_j$  Coulomb-Operatoren (Ursache: Elektron bewegt sich im Feld der Kerne) und die  $K_j$  Austauschoperatoren (Resultieren aus dem Pauli-Prinzip) darstellen.

Man kann nun für jedes der Elektronen eine „Einteilchen-Schrödingergleichung“ lösen, in der die anderen Elektronen nur in Form eines Durchschnittswerts für das elektrische Feld, das vom jeweils betrachteten Elektron wahrgenommen wird, eingehen. Allerdings beeinflusst jede Lösung der Schrödinger-Gleichung für ein Elektron auch die Lösungen für alle anderen Elektronen im betrachteten System, da sich  $v^{HF}(i)$  nach jeder neuen Berechnung ändert. Man benutzt daher eine iterative Methode, den self-consistent-field (SCF)-Ansatz. Hierzu wird eine Anfangstestwellenfunktion benötigt, mit deren Hilfe man nun die Hartree-Fock-Gleichungen löst und die Coulomb- und Austausch-Operatoren berechnet. Mit diesem neuen Set von Operatoren werden nun wieder die HF-Gleichungen gelöst und neue Wellenfunktionen erhalten, die man nun wiederum für die nächste Iteration verwendet. Die SCF-Methode verfeinert also die Lösungen für die einzelnen Elektronen so lange, bis sich keine dieser Lösungen mehr gravierend ändert, d. h. bis sie selbst-konsistent sind [Sza 82].

Allerdings wird bei dieser Methode die Korrelation von Elektronen mit unterschiedlichem Spin nicht berücksichtigt. Da sich herausgestellt hat, dass Korrelationseffekte schon in sehr kleinen Molekülen, wie z. B.  $H_2$  einen sehr grossen Beitrag (ca. 25 kcal/mol) zur Bindungsenergie liefern [Rag 96] wurden die sog. Post-Hartree-Fock Methoden, die eben diese Elektronenkorrelation berücksichtigen, entwickelt.

Eine dieser Methoden ist die Møller-Plesset Störungstheorie (MP) [Møl 34], in der die Elektronenkorrelation als Störung im Rahmen der Hartree-Fock-Näherung eingeführt wird:

$$H = H_0 + \lambda V$$

Der Parameter  $\lambda$  kann zwischen 0 und 1 variiert werden, ein Wert von 0 repräsentiert hierbei das ungestörte System, also den Hamilton-Operator in der HF-Näherung (setzt sich aus der Summe der Eielektronen-Fock-Operatoren aller betrachteten  $n$  Elektronen zusammen) und

ein Wert von 1 würde dann den tatsächlichen Hamiltonoperator des reellen Systems beschreiben.

Die Wellenfunktion und die Energie eines Systems lassen sich in eine Potenzreihe mit dem Störparameter  $\lambda$  entwickeln.

$$\Psi_i = \Psi_i^{(0)} + \lambda \Psi_i^{(1)} + \lambda^2 \Psi_i^{(2)} + \dots$$

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots$$

Hierbei wird  $E_i^{(1)}$  als Energie-Korrektur 1. Ordnung,  $E_i^{(2)}$  als Energie-Korrektur 2. Ordnung usw. bezeichnet.

Diese Reihenentwicklungen können nach den verschiedenen Korrekturtermen abgebrochen werden und werden nach der Ordnung ihres höchsten verwendeten Störterms benannt, z. B. wird bei MP2 nach der Korrektur 2. Ordnung abgebrochen und bei MP3 nach der Korrektur 3. Ordnung [Møl 34].

Eine andere Methode die die Elektronenkorrelation berücksichtigt ist die Configuration Interaction. Eines der Hauptprobleme der HF-Näherung ist die Verwendung einer einzigen Determinante um die Gesamtwellenfunktion zu beschreiben. Eine viel bessere Beschreibung einer  $n$  Teilchen-Wellenfunktion findet statt, wenn man die Wellenfunktion aus einfach angeregten, zweifach angeregten, etc. Determinanten auch Konfigurationen genannt, zusammensetzt. In jeder dieser angeregten Determinanten wird eine bestimmte Anzahl von Elektronen aus besetzten Spin-Orbitalen in sog. virtuelle Spin-Orbitale angeregt. Je nach Anzahl der angeregten Elektronen spricht man auch von Singles, Doubles, Triples...(S, D, T...). Die exakte Wellenfunktion würde sich nun, zumindest im Rahmen eines endlichen Basissatzes, durch die Berücksichtigung aller möglichen Elektronen-Anregungen darstellen lassen (full CI):

$$|\Psi_{CI}\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + c_S |S\rangle + c_D |D\rangle + c_T |T\rangle + c_Q |Q\rangle + \dots$$

$|S\rangle$  bezeichnet hierbei alle Terme mit Einfach-Anregung,  $|D\rangle$  alle Terme mit Zweifach-Anregung, usw...

Allerdings wächst die Anzahl der möglichen Konfigurationen im full CI-Ansatz exponentiell mit der Größe des Systems und macht diese Methode schon für kleinere Moleküle relativ unpraktikabel. Oft verwendet man daher nur Singles und Doubles und macht damit diese Methode nicht mehr „size-consistent“, d. h. die Energie von  $n$  nicht miteinander wechselwirkenden Atomen oder Molekülen ist nicht mehr gleich  $n$  mal die Energie eines einzigen Atoms oder Moleküls.

Eine andere Möglichkeit die full CI-Wellenfunktion darzustellen ist ein Exponentialansatz, der in der Coupled Cluster Theorie (CC) Verwendung findet:

$$|\Psi_{CC}\rangle = \exp(T)|\Psi_0\rangle$$

$$\text{mit } T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots$$

Hierbei sind  $T_1, T_2, T_3, \dots$  Operatoren, die Linear-Kombinationen von Single-, Double-, Triple- usw. Anregungen erzeugen.

Durch die Verwendung dieses Exponentialansatzes für den Operator ist es möglich die Effekte höherer Anregungen miteinzubeziehen und gleichzeitig bleibt die „size consistency“ bei dieser Methode erhalten. Oft verwendet man jedoch in der Praxis nur die Ansätze:

$$T = T_1 + T_2 \quad \text{CCSD (Coupled-Cluster-Singles-Doubles)}$$

$$T = T_1 + T_2 + T_3 \quad \text{CCSDT (Coupled-Cluster-Singles-Doubles-Triples)},$$

wobei die Verwendung von Triples schon einen sehr großen Rechenaufwand erfordert und deshalb meistens Näherungsmethoden, wie z. B. CCSD(T), zur Berücksichtigung von Dreifach-Anregungen verwendet werden. Bei diesem Verfahren werden störungstheoretische Korrekturterme zur CCSD-Energie addiert [Bar 07].

## 4.2 Dichtefunktionaltheorie

In der Dichtefunktionaltheorie (DFT) geht man davon aus, dass sich alle elektronischen Eigenschaften von Molekülen durch die Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r})$  beschreiben lassen.

Man benutzt nun nicht mehr die Wellenfunktion  $\Psi$ , mit ihrer Abhängigkeit von  $4n$  Variablen (3 Orts- und eine Spin-Variable für jedes der  $n$  Elektronen) zur Beschreibung eines Systems, sondern die Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r})$ , die nur von 3 Ortsvariablen abhängt. Nach dem ersten Hohenberg-Kohn Theorem ist die Grundzustandsenergie eines  $n$ -Elektronensystems nun ein Funktional der Grundzustandselektronendichte und lässt sich wieder durch die schon bekannten Einzelkomponenten ausdrücken:

$$E_0[\rho] = T[\rho] + E_{e,e}[\rho] + E_{e,N}[\rho]$$

Mit  $T[\rho]$ , dem Funktional der kinetischen Energie,

$E_{e,e}[\rho]$ , dem Funktional der Elektron-Elektron-Wechselwirkung und

$E_{e,N}[\rho]$ , dem Funktional der Kern-Elektron-Wechselwirkung.

Nach dem zweiten Hohenberg-Kohn Theorem gilt nun wieder das Variationsprinzip, diesmal ausgehend von Test-Elektronendichten, die bestimmte Bedingungen erfüllen müssen ( $\rho_{\text{test}}(\mathbf{r}) \geq 0$  und  $\int \rho_{\text{test}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n$ ) und durch die, die jeweiligen Test-Wellenfunktionen definiert sind:

$$E_0 \leq E[\rho_{\text{test}}] = \langle \Psi_{\text{test}} | H | \Psi_{\text{test}} \rangle$$

$E_0$  wird hierbei nur erhalten, wenn die tatsächliche Grundzustandselektronendichte zur Berechnung verwendet wird.

Leider ist die Form dieser Funktionale (bis auf  $E_{e,N}[\rho]$ ) völlig unbekannt, allerdings lässt sich das Funktional  $E_{e,e}[\rho]$  in den klassischen bekannten Coulomb-Anteil  $J[\rho]$  und in einen nicht-klassischen Teil  $E_{\text{ncl}}[\rho]$ , der die verbleibenden Wechselwirkungen enthält, aufspalten.

Das Funktional für die Elektron-Elektron-Abstoßung  $E_{e,e}[\rho]$  und für die kinetischen Energie  $T[\rho]$  lassen sich weiter zusammenfassen zum Hohenberg-Kohn Funktional  $F_{HK}[\rho]$ :

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{e,e}[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + E_{ncl}[\rho]$$

Eines der Hauptprobleme bei frühen Rechnungen war allerdings das Funktional für die kinetische Energie, das im Rahmen des Thomas-Fermi-Modells nicht exakt genug beschrieben wurde. Um dieses Problem zu umgehen, führten Kohn und Sham ein nicht-wechselwirkendes Referenzsystem ein, das dieselbe Elektronendichte wie das reale System besitzt.

Die Wellenfunktion dieses Referenzsystems lässt sich nun durch eine Slaterdeterminante mit den Orbitalen  $\chi_j$  darstellen:

$$\Psi_{KS}(x_1, x_2, \dots, x_n) = |\chi_1(x_1) \chi_2(x_2) \cdots \chi_n(x_n)\rangle$$

und die kinetische Energie durch:

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^n \langle \chi_i | \nabla^2 | \chi_i \rangle$$

Die so erhaltene kinetische Energie unterscheidet sich natürlich von der eigentlichen kin. Energie des realen Systems ( $T[\rho] \neq T_S[\rho]$ ), deshalb führten Kohn und Sham ein neues Funktional ein, das Austauschkorrelationsfunktional  $E_{XC}[\rho]$ .

Für das Hohenberg-Kohn Funktional  $F_{HK}[\rho]$ , ergibt sich nun folgender Ausdruck:

$$F_{HK}[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho]$$

und

$$E_{XC}[\rho] = T_C[\rho] + E_{ncl}[\rho]$$

Wie man sieht, wird nun der Teil der realen kinetischen Energie  $T_C$ , der nicht durch  $T_S$  dargestellt wird zum nicht-klassischen Anteil  $E_{ncl}[\rho]$  hinzuaddiert.

Mit Hilfe des Variationsprinzips, durch die Minimierung des folgenden Energiefunktionals:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{e,N}[\rho]$$

erhält man nun die Kohn-Sham-Gleichungen:

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff} \right) \chi_i = \varepsilon_i \chi_i$$

$V_{eff}$  : effektives lokales Potential

$\chi_i$  : Kohn-Sham-Orbitale

$\varepsilon_i$  : Energie der Kohn-Sham-Orbitale

Da  $V_{eff}$  von der Elektronendichte und somit auch von den Orbitalen abhängt, müssen die Kohn-Sham-Gleichungen analog zu den Hartree-Fock-Gleichungen iterativ gelöst werden [Koc01] [Par 89].

Ein weiteres Problem stellt das Austauschkorrelationsfunktional  $E_{XC}$  dar. Da seine explizite Form nicht bekannt ist, hängt der Erfolg des Dichtefunktionalansatzes von der Wahl einer geeigneten Näherung für  $E_{XC}$  ab. Die einfachste Näherung stellt hierbei die „Local Density Approximation“ (LDA) dar, die von dem Model des homogenen Elektronengases ausgeht. Die Verwendung von Spindichten, statt Elektronendichten führt zur „Local Spin Density Approximation“ (LSD), die offenschalige Systeme bedeutend besser beschreibt. Das Problem bei diesen Näherungen ist, dass in Atomen und Molekülen keine homogene Verteilung der Elektronendichte vorliegt und die beiden Näherungen für diese Systeme meistens auch keine guten Ergebnisse liefern. Erst die Entwicklung der „Generalized Gradient Approximation“ (GGA) verhalf der DFT zum Durchbruch. Hier nimmt man, anders als in der LDA an, dass  $E_{XC}$  nicht nur von der lokalen Elektronendichte, sondern auch von einem lokalen Dichtegradienten abhängt. Allerdings benötigt man hier eine Prozedur die zu grosse Gradienten, die das Ergebnis verfälschen, eliminiert. Besonders erfolgreich sind die sogenannten Hybrid-Funktionale, sehr bekannt ist hier z. B. B3LYP [Bec 88] [Lee 88]. Bei diesen Funktionalen wird ein bestimmter Anteil der exakten Hartree-Fock-Austauschenergie verwendet und zusätzlich eine Gradientenkorrektur durchgeführt.

### 4.3 *Berechnung\* von Molekülenergien und – strukturen*

Zur Berechnung können Methoden mit unterschiedlicher Qualität und Rechenzeitanforderung verwendet werden. Die Elektronen werden in diesem Fall durch Wellenfunktionen beschrieben, die ihrerseits in der Praxis wieder durch Basissätze (z. B. 3-21G, 6-31G\*, aug-cc-pVDZ...) angenähert werden. Sehr häufig gilt: je größer der Basissatz, desto besser, allerdings auch zeitintensiver, ist die Berechnung von Moleküleigenschaften.

MP2/6-31++G\*\* gibt Methode und Basissatz an, mit denen die Berechnung durchgeführt wird. MP2 steht hier für die Møller-Plesset Störungstheorie, die nach der Korrektur 2. Ordnung abgebrochen wird. Der Basissatz 6-31++G\*\*, beschreibt, wie die Wellenfunktion  $\Psi$  bei der Rechnung angenähert wird. Bei den hier verwendeten Gaussian-Basissätzen werden Slater-Typ-Orbitale (STO), die korrekte Lösungen für das Wasserstoffatom darstellen und für andere Atome übernommen werden, durch Gauss-Typ-Orbitale (GTO) angenähert, da diese wesentlich leichter integrierbar sind. Im Allgemeinen lassen sich allerdings atomare Orbitale wesentlich schlechter durch Gaussfunktionen als durch Slaterfunktionen beschreiben. Verwendet man jedoch zur Beschreibung einer atomaren Slaterfunktion mindestens drei Gaussfunktionen, stellt dies eine relativ gute Näherung dar und man erhält den Minimal-Basissatz sto-3g (Slater-Typ-Orbital (Basisfunktion) durch 3 Gaussfunktionen dargestellt). In einem Minimalbasissatz wird jedes Atomorbital nur durch eine Basisfunktion beschrieben.

Der obige Basissatz (6-31++G\*\*) jedoch stellt eine sogenannte Split-Valence Double-Zeta Basis dar, d.h jedes Valenz-Atomorbital wird durch zwei Basisfunktionen dargestellt. Bei diesem Basissatz werden die „Kern“-Elektronen von den Valenzelektronen unterschieden. Für die „Kern“-Elektronen gilt in diesem Fall, dass jede 1s-Funktion durch 6 Gaussfunktionen beschrieben wird, während für die Beschreibung von Valenzelektronen zwei verschiedene Valenzfunktionen existieren, die eine wird durch 3, die andere durch 1 Gaussfunktion dargestellt (deswegen 6-31).

Die beiden Sternchen kennzeichnen Polarisationsfunktionen, die zusätzlich noch eine Polarisierung der Elektronendichte ermöglichen, wichtig z. B. zur besseren Beschreibung von Kationen oder Anionen. Jede atomartige Basisfunktion wird sozusagen noch durch eine

---

\* Für alle in dieser Arbeit durchgeführten Strukturberechnungen wurde das Programm Gaussian 03, Revision D. 01 [Fri 04] verwendet.

Funktion mit höherem Drehimpuls ergänzt, so können z. B. mit zusätzlichen d-Funktionen p-Funktionen polarisiert werden (gekennzeichnet durch \*). Bei \*\* werden nicht nur d-Polarisationsfunktionen für schwerere Atome als Wasserstoff, sondern auch p-Polarisationsfunktionen für die s-Valenz-Atomorbitale von H-Atomen verwendet.

Zusätzliche diffuse, sehr voluminöse Valenzfunktionen sind unbedingt zur Beschreibung von anionischen Systemen notwendig, da das extra Elektron schwächer gebunden ist und sich somit in den äußeren Regionen des Moleküls/Atoms aufhält. Um eine Ausdehnung der Elektronendichte zu gewährleisten, addiert man zu jeder Funktion eine diffuse Funktion mit gleichem Drehimpuls. Das erste + kennzeichnet die Einbeziehung von diffusen Funktionen auf den schwereren Elementen, das Zweite, diffuse Funktionen auf dem Wasserstoff [Jen 99]. Obige Nomenklatur geht auf John Pople zurück. Obwohl diese „Pople“-Basissätze heutzutage sehr weit verbreitet sind, wurden in jüngerer Zeit von Dunning et al. [Dun 89] [Dun 01] speziell neue Basissätze entwickelt, die durch die Verwendung von Extrapolationsmethoden zum kompletten Basissatzlimit (CBS) konvergieren. Da diese Basissätze, speziell aug-cc-pVXZ (X = D, T) in dieser Arbeit häufiger verwendet wurden, soll hier auch noch kurz auf sie eingegangen werden.

Die verwendete Nomenklatur bedeutet im Einzelnen:

**aug:** (augmented): diffuse Funktionen werden hinzugefügt

**cc-p:** correlation consistent polarized (cc Basissätze: speziell so entworfen, dass sie durch die Verwendung von Extrapolationsmethoden zum kompletten Basissatzlimit (CBS) konvergieren)

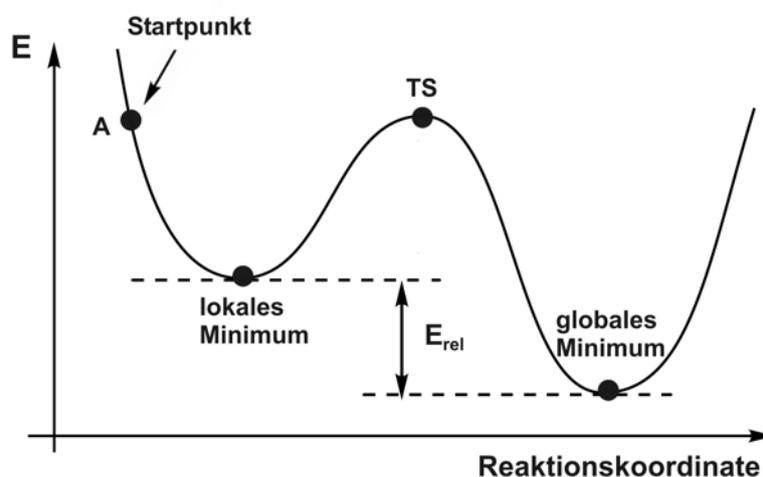
**V:** valence only Basissatz

**XZ:** x-tuple-zeta: x Basisfunktionen repräsentieren jedes Valenz-Atomorbital

Im Folgenden werden einige für die nachfolgenden Berechnungen wichtige Begriffe erklärt. Bei einer Geometrie-Optimierung werden alle Freiheitsgrade des Moleküls optimiert. Hierbei werden die Kernkoordinaten (Geometrie) solange geändert, bis ein stationärer Punkt, z. B. ein Minimum, auf der Potential-Hyperfläche erreicht ist. Diese Hyperfläche kann man sich als

eine Fläche in einem (Hyper-) Raum mit  $n$  Dimensionen vorstellen ( $n = \text{Zahl der Geometrie-Parameter}$ ), die den Energiewert für jede beliebige Geometrie angibt. Um von einer beliebig gewählten Geometrie eine möglichst günstige (insbesondere ein Minimum) zu finden, wird zusätzlich die Information benötigt wie sich die Energie in Abhängigkeit von den einzelnen Geometrieparametern ändert. Diese Information ist in den ersten Ableitungen der Energie nach den Geometrieparametern enthalten, dem sog. Energie-Gradienten. Ein Punkt an dem der Gradient Null ist, an dem also keine Kräfte wirken, wird als stationärer Punkt bezeichnet. Von welcher Art der stationäre Punkt ist, wird durch die Krümmung der Hyperfläche, also durch die zweiten Ableitungen der Energie nach den Geometrieparametern, auch Hesse-Matrix genannt, bestimmt.

Neben dem globalen Minimum, das ist die stabilste Struktur bzw. diejenige mit der geringsten Energie auf der Potential-Hyperfläche, können ebenfalls lokale, weniger stabile Minima oder auch Übergangszustände (TS) als stationäre Punkte erhalten werden (siehe Abb. 4.1). Um zu gewährleisten, dass es sich bei der gefundenen Struktur tatsächlich um ein Minimum und nicht um einen Übergangszustand handelt, wird nach einer Geometrieoptimierung immer eine Frequenzanalyse (Berechnung der Hesse-Matrix) durchgeführt.



**Abb. 4.1** Darstellung der energetischen Lage eines globalen bzw. lokalen Minimums und eines Übergangszustands (TS). Bei einer Frequenzberechnung werden für das globale und das lokale Minimum reale (positive) Frequenzen erhalten, für den Übergangszustand wird jedoch eine imaginäre (negative) Frequenz erhalten. Im Allgemeinen geht man bei einer Geometrieoptimierung von einer beliebigen Startgeometrie (A) aus und die Rechnung wandert dann in kleinen Schritten in eine Minimumsgeometrie. Hierzu werden die Energie und der Energiegradient am Ausgangspunkt berechnet und dann anhand des Gradienten ermittelt, in welcher Richtung die Energie am schnellsten abfällt. Dies entscheidet dann über die Größe und die Richtung des nächsten Schrittes. Führt man eine Energieberechnung z. B. von einer Molekülgeometrie bei A durch, so erhält man eine „single-point“-Energie, d. h. die Energie einer Molekülstruktur wird berechnet, ohne dass vorher eine Geometrieoptimierung stattgefunden hat.

Die Zahl der imaginären Frequenzen (im Programm Gaussian, negative Frequenzen) gibt Auskunft über die Natur des stationären Punkts. Sind alle Frequenzen positiv, so liegt tatsächlich eine Minimumsstruktur vor, erhält man aber z. B. eine negative Frequenz, ist das ein Hinweis auf das Vorliegen eines Übergangszustands, der zwei Minima verbindet.

Zusätzlich gibt es noch „single point“-Berechnungen. Hier erhält man die optimierte elektronische Struktur und die Energie einer eingegebenen Molekülstruktur (Input-Geometrie), allerdings ohne eine Geometrieoptimierung (siehe Abb. 4.1: bei einer „single point“-Berechnung würde man z. B. die Energie von einer Struktur am Punkt A berechnen).

#### **4.4 Simulation\* der Photodetachment-Photoelektronenspektren**

Die Photodetachment-Photoelektronenspektren wurden mit einer Methode simuliert, die auf die Wellenpaket-Propagationstechnik von Kosloff und Kosloff zurückgeht [Kos 83]. Um die zeitabhängige Schrödingergleichung zu lösen, wurde die Fast-Fourier Transform-Methode (FFT) verwendet [Kos 83]. Hierbei wird die Wellenfunktion auf ein Gitter aus äquidistanten Punkten im Ortsraum abgebildet.

Die Propagation wurde mit dem Split-Operator-Schema [Fei 82] durchgeführt, in dem der kinetische und der potentielle Operator jeweils separat dazu verwendet werden, die Wellenfunktion zu propagieren. Die Effizienz dieser Methode basiert auf der Verwendung von FFT-Algorithmen, mit deren Hilfe die Wellenfunktion zwischen Impuls- und Ortsraum transformiert wird.

Die zeitabhängige Schrödingergleichung (mit einem zeitunabhängigen Hamiltonoperator  $H$ ) lautet:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = H \Psi(t)$$

---

\* Zur Simulation der Photodetachment-Photoelektronenspektren wurde das Programm MOLPRO, Version 2006.1 [Wer 06] verwendet.

Die Vorgehensweise soll nun am Beispiel des eindimensionalen Hamilton-Operators erläutert werden:

$$H = T + V = -\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + V(r)$$

$T$  : Operator der kinetischen Energie

$V$  : Operator der potentiellen Energie

$\mu$  : Masse

$V(r)$  : Funktion der potentiellen Energie

Um die Wellenfunktion zur Zeit  $t + \Delta t$  zu erhalten, wird der Kurzzeit-Propagator  $U(\Delta t)$  auf die Wellenfunktion zur Zeit  $t$  angewandt:

$$\Psi(t + \Delta t) = U(\Delta t) \Psi(t) = e^{-i\Delta t H} \Psi(t)$$

Hierbei wird  $U(\Delta t)$  angenähert durch

$$U(\Delta t) = e^{-i\Delta t H} = e^{-i\Delta t (T+V)} \approx e^{-i\Delta t V(r)/2} * e^{-i\Delta t T} * e^{-i\Delta t V(r)/2}$$

Um  $\Psi(t + \Delta t)$  zu erhalten wird folgende numerische Prozedur durchgeführt:

Die Wellenfunktion im Raum, dargestellt durch einen Satz von Gitterpunkten  $\{r_i\}$  wird mit dem Phasenfaktor  $e^{-i\Delta t V(r)/2}$  an jedem Gitterpunkt multipliziert. Als nächstes wird eine Fouriertransformation durchgeführt und man erhält die Wellenfunktion an diskreten Impulsgitterpunkten  $\{p_i\}$ . Im Impulsraum entspricht die Anwendung des Operators  $e^{-i\Delta t T}$  einer Multiplikation mit dem Phasenfaktor  $e^{-i(\Delta t (p))^2 / (2\mu)}$  an jedem Gitterpunkt. Auf diese Weise wird die sonst nötige Berechnung von Ableitungen vermieden. Nun folgt eine inverse Fouriertransformation wieder zurück in Raumkoordinaten und eine erneute Anwendung, diesmal des Operators für die potentielle Energie. Insgesamt gesehen, benötigt ein Propagationsschritt des

Wellenpakets um  $\Delta t$  zwei Fouriertransformationen und zwei Multiplikationen mit Phasenfaktoren im Orts- und Impulsraum.

Als Ausgangswellenpaket  $\Psi(0)$  wurde ein Wellenpaket mit Gaussform verwendet, das in diesem Fall der anionischen Grundzustandswellenfunktion entspricht. Die Hyperflächen der potentiellen Energie wurden jeweils für das Anion und das neutrale Molekül als ein-dimensionale Schnitte entlang des Protonentransfer-Weges berechnet.

Das Ausgangswellenpaket  $\Psi(0)$  wird nun mit dem Kurzzeit-Propagator  $U(\Delta t) = e^{-i\Delta t H}$ , wobei hier  $H$  der Hamiltonoperator für die neutrale Hyperfläche ist, auf der neutralen Hyperfläche der potentiellen Energie propagiert:

$$|\Psi(t)\rangle = U(\Delta t)|\Psi(0)\rangle$$

Der Überlapp der Ausgangswellenfunktion  $\Psi(0)$  mit der sich im neutralen Potential bewegenden Wellenfunktion  $\Psi(t)$  wird nun durch die zeitliche Autokorrelationsfunktion  $C(t)$  dargestellt:

$$C(t) = \langle \Psi(0) | \Psi(t) \rangle$$

Die Fouriertransformation dieser Autokorrelationsfunktion liefert dann das Spektrum:

$$\sigma(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} C(t) \cdot e^{-i\omega t} dt,$$

wobei die Peakmaxima den Eigenwerten des Hamiltonoperators entsprechen.

Um das Photodetachment-Photoelektronenspektrum des Anions zu simulieren, muss als Ausgangswellenfunktion die anionische Grundzustandswellenfunktion verwendet werden. Um diese zu erhalten wird das Spektrum des Anions mit der identischen Methode, wie oben für das Spektrum des neutralen Moleküls beschrieben, ermittelt. Hierbei wird eine angenäherte Wellenfunktion im anionischen Potential in imaginärer Zeit propagiert. Anschließend werden die Eigenfunktionen (Wellenfunktionen) des Anions aus folgender Projektion des Wellenpakets ermittelt:

$$\Psi_i(x) = \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(t) \cdot e^{iE_n t / \hbar} dt$$

Um fehlerhafte Oszillationen, verursacht durch die endliche Propagationszeit, zu vermeiden, wurde die Autokorrelationsfunktion des Wellenpakets mit  $\exp[-(t/\tau)^2]$  (Dämpfungsfunktion) multipliziert, wobei hier  $\tau$  bei beiden Spektren eine Femtosekunde betrug.



## 5 Spektroskopie des Übergangszustands von Protonen-Transfer-Reaktionen

### 5.1 Protonen-Transfer-Reaktionen

Wasserstoffbrücken spielen in vielen Bereichen der Chemie und Biologie eine wichtige Rolle, ihr Einfluss reicht hierbei von der Atmosphärenchemie [Han 02] bis zur Enzymkatalyse [Cle 94] [Gar 04]. Man kann sie auch als beginnende Protonen-Transfer-Reaktion auffassen [Ste 02] und teilt sie oft in schwache, mäßig schwache und starke Wasserstoffbrücken ein.

Einige der wichtigsten Charakteristika, die einer Einteilung nach Jeffrey [Jef 97] folgen, sind in folgender Tabelle (Tab. 5.1) zusammengestellt.

**Tab. 5.1 Klassifizierung von Wasserstoffbrücken nach Jeffrey [Jef 97]. Die Zahlenangaben sind nur als Richtwerte anzusehen.**

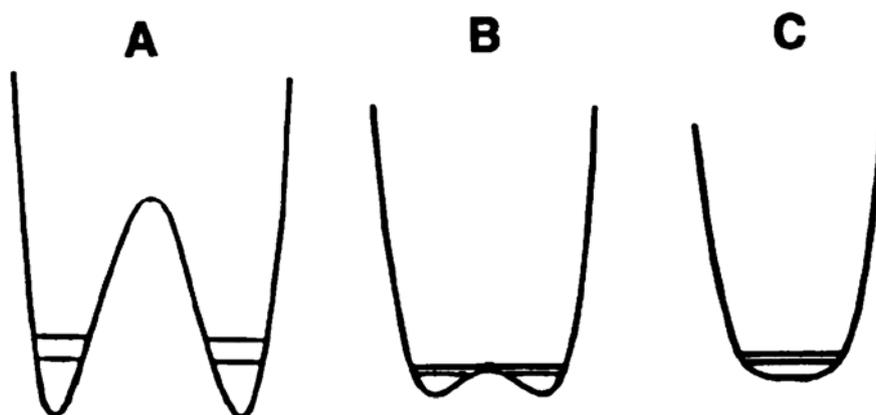
X-H...Y	starke H-Brücke	mäßig starke H-Brücke	schwache H-Brücke
Wechselwirkungstyp	stark kovalent	hauptsächl. elektrost.	elektrost./dispersiv
Bindungslängen [Å] H...Y	1,2 - 1,5	1,5 - 2,2	> 2,2
Streckung von X-H [Å]	0,08 – 0,25	0,02 – 0,08	< 0,02
X-H gegenüber H...Y	X-H ≈ H...Y	X-H < H...Y	X-H << H...Y
X...Y [Å]	2,2 – 2,5	2,5 – 3,2	> 3,2
Bindungswinkel [°] X-H-Y	170 - 180	> 130	> 90
Dissoziationsenergie [kJ/mol]	63 – 167	17 – 63	< 17
[kcal/mol]	15 - 40	4 - 15	< 4

Die Werte in dieser Tabelle sind nicht als Absolutwerte anzusehen, sondern dienen nur als Richtwerte, denn die jeweiligen Übergänge zwischen den verschiedenen Klassen von Wasser-

stoffbrückenbindungen sind fließend. Allgemein lässt sich sagen, dass Verbindungen  $X-H\cdots Y$  mit starken Wasserstoffbrücken eher kurze  $X-Y$ -Abstände, fast lineare  $X-H-Y$ -Bindungswinkel und eine relativ hohe Dissoziationsenergie besitzen, wohingegen Verbindungen mit schwachen Wasserstoffbrücken, große  $X-Y$ -Abstände, stark von der Linearität abweichende Bindungswinkel und geringe Dissoziationsenergien aufweisen.

Je nach der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen, ergeben sich nun unterschiedliche Potentiale und somit unterschiedliche energetische Barrieren für den Protonen-Transfer.

In einer schwachen Wasserstoffbrückenbindung, also in einer Verbindung mit großem  $X-Y$ -Abstand, existiert zwischen einem der Atome  $X$  oder  $Y$  und dem Wasserstoffatom eine kovalente Bindung, während die Wechselwirkung mit dem jeweils anderen Bindungspartner hauptsächlich dispersiver Natur ist. Falls die Protonenaffinitäten der beiden Atome  $X$  und  $Y$  (fast) identisch sind, kann das Wasserstoffatom nun entweder an  $X$  oder an  $Y$  kovalent gebunden sein und es ergibt sich eine Energiebarriere für den Protonen-Transfer zwischen den beiden Atomen  $X$ ,  $Y$ , siehe Abb. 5.1 A. Die Potentiale in Abb. 5.1 sind streng nur gültig, wenn die Atome  $X$  und  $Y$  identische oder nahezu identische Protonenaffinitäten besitzen. Sobald die Protonenaffinität von einem der Bindungspartner größer ist, hat dieser eine stärkere Tendenz das Proton an sich zu binden und man würde z. B. im Fall A entweder zwei energetisch gegeneinander verschobene Potentialminima erhalten oder falls sich die Protonenaffinitäten zu stark unterscheiden, sogar nur ein Minimum für die stabilere Struktur. In letzterem Fall würde dann also kein Protonentransfer stattfinden.



**Abb. 5.1** Potentiale für verschiedene Protonen-Transfer-Reaktionen, A: Wasserstoffbrückenbindung mit zwei Minima (kennzeichnen die beiden möglichen Positionen des H-Atoms) und relativ großer Energiebarriere, B: Wasserstoffbrückenbindung mit niedriger Energiebarriere C: Wasserstoffbrückenbindung mit einem Minimum, also ohne Energiebarriere für den Protonen-Transfer. Die horizontalen Linien kennzeichnen den energetischen Grundzustand des Protons (obere Linie: Wasserstoff, untere Linie: Deuterium) [Cle 94].

In Abb. 5.1 B ist das Potential für Verbindungen mit relativ kurzem X-Y-Abstand dargestellt, wenn also eine stärkere Bindung des Protons zu den beiden Atomen, X und Y vorliegt. In diesem Fall nimmt auch die Energiebarriere für den Protonen-Transfer ab und wird unter Umständen kleiner oder gleich groß, wie die Nullpunktsenergie. Dieses Verhalten findet man oft in „symmetrischen“ Systemen mit geringem Bindungsabstand, wie z. B. im  $\text{HO}^{\ominus}\cdot\text{H}_2\text{O}$ -Komplex, in denen X und Y identisch sind und dieselbe Protonenaffinität besitzen. Das Proton kann sich nun nahezu frei zwischen den beiden Atomen X und Y bewegen und die Bindung dieses Protons zu den beiden Atomen nimmt einen kovalenten Charakter an (Abb. B). Eine weitere Verkürzung des X-Y-Abstandes, also eine noch stärkere Wasserstoffbrückenbindung, würde nun zu einem Potential mit nur einem Minimum führen und tatsächlich keine Barriere mehr für einen Protonen-Transfer aufweisen (Abb. 5.1 C). Solch eine starke Wasserstoffbrückenbindung wird aber bisher nur im  $[\text{FHF}]^{\ominus}$ -Komplex vermutet.

Im Folgenden sollen Protonentransferprozesse in den Verbindungen  $\text{HS}\cdot\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{DS}\cdot\text{D}_2\text{S}$  mittels Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie untersucht werden. Um die Relevanz dieser Prozesse zu verdeutlichen, wird nun ein kurzer Überblick über das Vorkommen und die Bedeutung von S-H-S-Bindungen gegeben.

## 5.2 Vorkommen von anionischen und neutralen S-H-S-Bindungen

S-H-S-Bindungen wurden mittlerweile in vielen Substanzen nachgewiesen, unter anderem in den Kristallstrukturen verschiedener Cystein-Konformeren [Gör 96] [Lug 99] [Mog 05] und in anionischen sowie kationischen Übergangsmetall-Komplexen [Sel 92] [Aul 02] [Kon 03] [Che 06]. Das Vorhandensein von S-H-S-Bindungen wird auch in Enzymen mit Metall-Schwefel-Bindungen, wie z. B. [NiFe]Hydrogenasen [Che 06] und [4Fe-4S]-Kuban-Komplexen (Fe-S-Proteine) diskutiert, da die Stärke der S-H $\cdots$ X-Brücken (X = C, N, O, S) in diesen Verbindungen, Einfluss auf das Redoxpotential, die Gleichgewichtskonformation und somit auch auf die Reaktivität hat [Yan 04].

Vor kurzem wurde in einem Platin-Übergangsmetall-Komplex auch ein schneller S-H $\cdots$ S Protonen-Transfer mittels NMR-Spektroskopie [Aul 02] nachgewiesen. S-H-S-Bindungen, die ebenfalls zu einem Protonen-Transfer führen, könnten bei einer oxidativen Schädigung durch SH-Radikale, z. B. von Thiol-Gruppen in Proteinen, auftreten [Rau 98]. Alnajjar et al.

berechneten als einfaches Modellsystem für diesen Prozess, den Übergangszustand und die Aktivierungsenergie der Protonen-Transfer Reaktion zwischen  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\cdot\text{SH}$  [Aln 92].

Auch spektroskopisch ist die Untersuchung dieses Übergangszustands möglich. Schon Neumark und seine Mitarbeiter zeigten, dass sich neutrale Übergangszustände, die zu einem Protonen-Transfer führen, durch Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie untersuchen lassen. Viele Reaktionen, darunter Protonen-Transfer zwischen zwei Halogen-Radikalen [Wea 88] [Met 90] [Bra 90], Deprotonierungen durch das Fluor-Radikal [Bra 91] und durch das Hydroxyl-Radikal [Arn 95] [deB 95] wurden untersucht. Ebenfalls kürzlich untersucht wurde der Protonentransfer zwischen Hydrogenchlorid und Ammoniak [Eus 08].

Bei dieser Methode wird von einem stabilen Anion von der Form  $\text{XHY}^-$  (X, Y = Halogen, OH...), das eine ähnliche Geometrie wie der neutrale Übergangszustand besitzt, das überschüssige Elektron, mittels eines fest-frequenten Lasers, abgelöst. Da über Wasserstoffbrücken gebundene neutrale Komplexe oft sehr instabil sind und leicht dissoziieren, ist bei dieser Methode vor allem die Spektroskopie von Schwingungen, die senkrecht zur Dissoziationskoordinate und auf einer schnelleren Zeitskala als die Dissoziation stattfinden, möglich. Die Frequenzen dieser Schwingungen können zur Berechnung von Ratenkonstanten in der Theorie des Übergangszustands verwendet werden. Andere Grössen, wie Dissoziationsenergien, Ionisationspotentiale, Elektronenaffinitäten und Bindungslängen der reaktiven Bindungen gehen ebenfalls in diese Berechnungen mit ein [Bar 05].

Der Vergleich der Frequenzen des Übergangszustands mit den Frequenzen der isolierten Reaktanden oder Produkte kann Aufschluß über die Entwicklung von chemischen Bindungen während des Reaktionsprozesses liefern. Die Intensitätsverteilung der beobachteten Peaks im Spektrum hingegen liefert Hinweise auf die Unterschiede zwischen der Geometrie des Anions und derjenigen des neutralen (Übergang)zustands [Neu 05].

Berechnungen zur Struktur des anionischen  $\text{HS}\cdot\text{H}_2\text{S}$ -Komplexes wurden schon 1971 von Sabin [Sab 71] durchgeführt, während der anionische Übergangszustand erst 1993 von Gronert [Gro 93] charakterisiert wurde. In beiden Fällen wurde eine lineare S-H-S-Bindung mit starker Wasserstoffbrückenbindung gefunden. Mc Daniel und Evans [McD 66] schätzten in ihrer Untersuchung von Tetra-Alkylammonium-Hydrosulfid-Addukten mit  $\text{H}_2\text{S}$  eine Komplexierungsenthalpie des  $\text{H}_2\text{S}\cdot\text{SH}^-$ -Addukts zwischen 7 und 14 kcal/mol ab. Diese

Abschätzung wurde später durch den experimentellen Wert von 13,2 kcal/mol, in der Gasphase, bestätigt [Meo 88].

Um intramolekulare S-H-S-Wasserstoffbrückenbindungen ( $\text{RS}^{\ominus}\cdot\text{HSR}$ ) zu untersuchen wurden die Gasphasenaciditäten einer Reihe von Dithiolen bestimmt und Photodetachment-Spektren der korrespondierenden Thiolat-Monoanionen aufgenommen [Kar 01]. Bei dieser Methode wird jedoch die eingestrahlte Wellenlänge durchgestimmt, mit der ein Elektron vom Anion abgelöst wird, und der jeweils resultierende Neutralen- oder Elektronenstrom aufgenommen, d. h. hierbei ist es nicht möglich direkt die Schwingungen im neutralen Übergangszustand aufzuzeichnen, sondern nur den Einsatz von Detachmentschwellen in Form von Signalstufen.

Im Folgenden wird nun Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie an anionischen  $\text{HS}\cdot\text{H}_2\text{S}$ - und  $\text{DS}\cdot\text{D}_2\text{S}$ -Komplexen vorgestellt, um die Übergangszustände von den korrespondierenden neutralen Protonen-Transfer-Reaktionen:  $\text{HS} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{HS}$  und  $\text{DS} + \text{D}_2\text{S} \rightarrow \text{D}_2\text{S} + \text{DS}$  zu untersuchen. Da man hierzu natürlich erst die anionischen Precursor-Moleküle darstellen muss, wird als erstes kurz auf deren Entstehung durch photochemische Prozesse eingegangen.

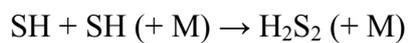
### 5.3 Photochemie

Zur Erzeugung der  $\text{HS}^{\ominus}\cdot(\text{H}_2\text{S})_n$ -Cluster wurde  $\text{H}_2\text{S}$ , mit einem Druck von 1,5 - 2 bar, durch eine gepulste Düse in die Ionenquelle des Massenspektrometers expandiert. Da, wie in Abb. 5.2 zu sehen, eine Vielzahl von anionischen Substanzen, wie z. B.  $\text{SH}^{\ominus}$ ,  $\text{S}_2^{\ominus}$ ,  $\text{HS}_2^{\ominus}$  und  $\text{H}_2\text{S}_2^{\ominus}$  entsteht, obwohl lediglich  $\text{H}_2\text{S}$  in unverdünnter Form eingelassen wird, scheinen zusätzlich Reaktionen bei der Anionenerzeugung stattzufinden. Vermutlich lässt sich ein Großteil dieser Reaktionen auf den Nd-YAG-Laser, der zur Elektronenerzeugung benutzt wird, zurückführen. Dieser Laser trifft mit 266 nm auf einen sich bewegenden Hafniumdraht, der sich direkt unterhalb der Düse des Einlasssystems befindet, und scheint mehrere photochemische Reaktionen auszulösen.

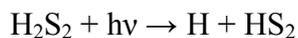
In der Gasphase wurde die Photolyse von  $\text{H}_2\text{S}$  ausgiebig untersucht. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass eine Prädissoziation des ersten angeregten Zustands  $^1\text{B}_1$  von  $\text{H}_2\text{S}$  (180 – 270 nm) über einen dissoziativen Zustand  $^1\text{A}_2$  zu  $\text{SH}$  ( $X^2\Pi_{3/2,1/2}$ ) und  $\text{H}$  erfolgt. Um allerdings

diese Vielfalt von Substanzen erklären zu können, müssen noch weitere Reaktionen statt finden. Tatsächlich wurden in der Gasphase etliche Reaktionswege entdeckt, die zu den beobachteten Komponenten im Spektrum führen könnten.

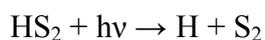
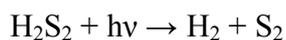
Vermutlich findet als nächstes folgende Assoziationsreaktion statt [Che 96]:



In einer Blitzlicht-Photolyse von  $\text{H}_2\text{S}_2$  [Gos 73] wiederum wurden kurzlebige  $\text{S}_2$ ,  $\text{SH}$  und  $\text{HS}_2$ -Moleküle nachgewiesen und folgender Mechanismus für die Entstehung von  $\text{HS}_2$  vorgeschlagen:



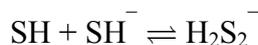
Die Photolyse von  $\text{H}_2\text{S}_2$  in einer Argon-Matrix mit 266 nm wurde ebenfalls untersucht [Iso 99] und zusätzlich folgende photochemisch induzierte Dissoziationen, die zur Entstehung von  $\text{S}_2$  führen, entdeckt:



Außerdem wurden ebenfalls Spuren von S-Atomen und SH-Radikalen nachgewiesen [Iso 99].

Da in der Apparatur der molekulare Überschallstrahl nicht nur von dem Laser zur Elektronenerzeugung, sondern auch von langsamen Elektronen (0,8 eV), die aus dem Hf-Draht austreten getroffen wird, könnten auch anionische Spezies zu den obigen Reaktionen beitragen. Edhay et al. [Edh 07] untersuchten z. B. die Entstehung des  $\text{HS}_2^-$ -Anions durch kollisions-induzierte Prozesse in den folgenden Systemen:  $\text{SH}^-/\text{S}$ ,  $\text{S}^-/\text{SH}$ ,  $\text{S}_2^-/\text{H}$  und  $\text{S}_2/\text{H}^-$  und folgerten, dass diese Reaktionen tatsächlich zur Entstehung dieses Anions führen sollten.

Prozesse, die über Anionen ablaufen, wurden ebenfalls in flüssiger Phase beobachtet. Bei der Oxidation von  $\text{H}_2\text{S}$  in wässrigen Lösungen, die durch die Bestrahlung mit UV-Licht ausgelöst wird, stellt sich folgendes Gleichgewicht ein [Mil 87] [Zhu 91] [Das 99]:



Diese Assoziations-Reaktion von einem SH-Radikal und einem SH-Anion, könnte durchaus auch in der Gasphase stattfinden und sofort zur Bildung eines  $\text{H}_2\text{S}_2^-$ -Anions führen, ohne den Umweg über die Assoziation zweier SH-Radikale mit nachfolgender Elektronenanlagerung zu nehmen.

Eine Anlagerung von niederenergetischen Elektronen mit einer Energie von 0,8 eV an  $\text{H}_2\text{S}$  (wie in unserer Apparatur), kommt jedoch als Ausgangsschritt für obige Reaktionen nicht in Betracht, da eine dissoziative Elektronenanlagerung ausgeschlossen werden kann. Die benötigte Elektronen-Energie für die Entstehung von  $\text{SH}^-$  würde hier bei mindestens 1,58 eV liegen und diejenige für  $\text{S}^-$  bei 1,06 eV [Abo 08]. Eventuell muss allerdings bei allen obigen Prozessen auch eine katalytische Wirkung des Hf-Drahts in Betracht gezogen werden, da neuere Berechnungen darauf hinweisen, dass die Dissoziation von  $\text{H}_2\text{S}$  auf vielen Metalloberflächen (allerdings Einkristalloberflächen) exotherm abläuft [Alf 08].

## 5.4 Massenspektren

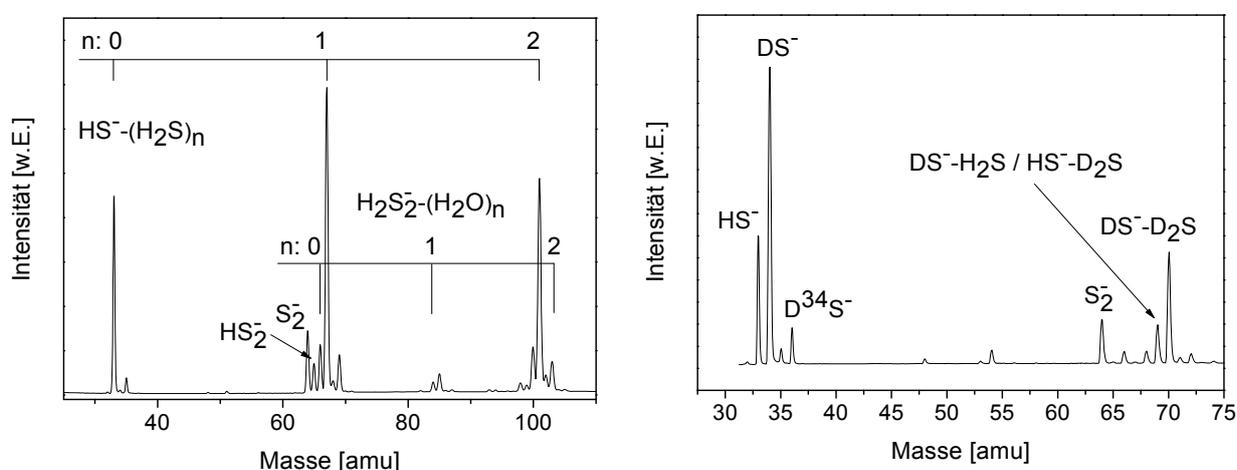


Abb. 5.2 rechts: Massenspektrum der  $\text{HS}^\bullet\text{-(H}_2\text{S)}_n$ -Komplexe, links: Massenspektrum der (teilweise) deuterierten Komplexe

Besonders auffällig ist, dass sich offenbar  $\text{HS}^{\cdot-}(\text{H}_2\text{S})_n$ -Komplexe leichter bilden als  $\text{DS}^{\cdot-}(\text{D}_2\text{S})_n$ -Komplexe. Vergleicht man das Signal des  $\text{HS}^{\cdot-}(\text{H}_2\text{S})$ -Komplexes mit demjenigen von  $\text{DS}^{\cdot-}(\text{D}_2\text{S})$ , so war letzteres in allen aufgenommenen Massenspektren höchstens halb so groß. Im Massenspektrum der deuterierten Substanzen sind außerdem noch die Mischkomplexe  $\text{DS}^{\cdot-}(\text{H}_2\text{S})$  und  $\text{HS}^{\cdot-}(\text{D}_2\text{S})$  zusehen, die natürlich in Konkurrenz zu  $\text{DS}^{\cdot-}(\text{D}_2\text{S})$  gebildet werden und ebenfalls zu dessen verminderter Entstehung beitragen.

Im Massenspektrum der undeuterierten Substanzen hingegen, ist zusätzlich noch eine Progression von  $\text{H}_2\text{S}_2^{\cdot-}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexen mit sehr geringer Intensität zu erkennen, die offenbar durch Wasserreste in der Düse entstanden sind.

Um festzustellen, ob durch das Photodetachment des anionischen  $\text{HS}^{\cdot-}(\text{H}_2\text{S})$ -Komplexes tatsächlich der neutrale Übergangszustand der entsprechenden Protonentransferreaktion erreicht werden kann, werden im Folgenden die Geometrien und Frequenzen der anionischen und neutralen Komplexe berechnet. Die Ergebnisse werden sowohl miteinander als auch mit dem schon bekannten neutralen Übergangszustand [Aln 92] verglichen. Wie zuvor schon erwähnt, müssen sich, um tatsächlich Protonentransferprozesse im Spektrum beobachten zu können, die Struktur des Anions und des neutralen Übergangszustands relativ ähnlich sein.

## 5.5 Struktur des anionischen $\text{HS}^{\cdot-}(\text{H}_2\text{S})$ -Komplexes

Die Geometrie des anionischen Komplexes wurde sowohl mit ab initio Methoden (MP2 und CCSD(T)), als auch mit DFT-Methoden (B3LYP und BHandH), berechnet. Da man zur adäquaten Beschreibung von Anionen große Basissätze mit diffusen, sehr voluminösen Valenzfunktionen und zusätzlich Funktionen zur Polarisierung der Elektronendichte benötigt, wurde für alle Berechnungen der aug-cc-pVDZ- Basissatz von Dunning verwendet. Da jedoch die Simulation des Photodetachment-Photoelektronenspektrums mit CCSD(T)/aug-cc-pVTZ durchgeführt wurde, sind in Tab. 5.2 die, mit dieser Methode erhaltenen, geometrischen Daten in Klammern angegeben. Die vorliegenden anionischen Geometrien sind im Rahmen der jeweiligen Berechnungsmethoden alle globale Minima. Das tatsächliche Vorliegen von Minimumstrukturen und nicht etwa eines Sattelpunktes, wurde durch eine Frequenzanalyse, in der nur reale Frequenzen erhalten wurden, bestätigt.

Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die Strukturen, die mit den verschiedenen Methoden erhalten wurden, gegeben, des weiteren werden diese Strukturen mit denjenigen aus früheren Berechnungen verglichen. Kurz soll auch auf einen von Gronert [Gro 93] berechneten anionischen Protonen-Transfer-Übergangszustand eingegangen werden.

**Tab. 5.2 Links: exemplarische Struktur und Mulliken-Ladungen [Mul 55] des Anions, rechts: strukturelle Daten des Anions, die mit den verschiedenen Rechenmethoden und dem Basissatz aug-cc-pVDZ erhalten wurden,  $\nu(\text{H})$  ist die jeweils berechnete zugehörige Protonenschuttlefrequenz. Die Daten in Klammern wurden mit CCSD(T)/aug-cc-pVTZ erhalten.**

		MP2	CCSD(T)	B3LYP	BHandH
	1-3 [Å]	1,481	1,438 (1,433)	1,573	1,647
	3-4 [Å]	1,930	2,085 (2,050)	1,807	1,654
	1-4 [Å]	3,411	3,522 (3,483)	3,380	3,301
	1-3-4 [°]	178,8	178,6 (178,7)	179,5	178,6
	2-1-3 [°]	92,2	92,7 (92,5)	92,6	92,4
	3-4-5 [°]	91,3	91,4 (91,0)	92,6	92,4
	2-1-4-5 [°]*	89,5	89,5 (89,3)	89,6	89,5
	$\nu(\text{H})$ [cm <sup>-1</sup> ]	1260	1718 (1654)	664	88

\*Diederwinkel

In Tab. 5.2 sind die wichtigsten strukturellen Daten zusammengefasst. Im Allgemeinen sagen die beiden ab initio-Methoden keinen symmetrischen  $[\text{HS}\cdots\text{H}\cdots\text{SH}]^-$  - Komplex vorher, in dem das Proton gleichermaßen an beiden Schwefelatomen gebunden ist. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit frühen MP2-Rechnungen, die mit einem für die Berechnung von anionischen Strukturen eher kleinen Basisatz (6-31+G(d,p) durchgeführt wurden [Del 89] [Gro 93]. Bei den Rechnungen mit den beiden DFT-Methoden findet man allerdings eine stärkere Delokalisierung des Protons, besonders die Struktur, die man mit Hilfe von BHandH als Minimum findet, stellt annähernd einen symmetrischen Komplex dar (siehe Tab. 5.2). Vergleicht man Strukturen des  $\text{HO}^-\cdots\text{H}_2\text{O}$ -Komplexes, die mittels ab initio- [Xan 95] [Dey 00] [Sam 02] und DFT [Per 97] [Wei 00]-Methoden erhalten wurden, so findet man eine ähnliche Tendenz zur Delokalisierung des Protons bei den DFT-Methoden.

Beim anionischen  $\text{HS}^-(\text{H}_2\text{S})$ -Komplex stellt man weiterhin fest, dass alle Bindungswinkel im Molekül relativ unabhängig von der jeweils verwendeten Methode sind, dass sich jedoch der

S-S-Abstand je nach Methode, z. B. zwischen CCSD(T) und BHandH, um bis zu 0,221 Å ändert. Der S-H-S-Bindungswinkel beträgt in allen Fällen nahezu 180° und weist, nach der Einteilung von Jeffrey [Jef 97], auf eine starke Wasserstoffbrückenbindung hin.

Da im Folgenden Protonen-Transfer-Prozesse untersucht werden sollen, und man im Spektrum ebenfalls Frequenzen des Anions als sog. „heiße“ Banden sehen könnte, wurden mit den verschiedenen Methoden die Frequenzen  $\nu(\text{H})$  für das Shutteln des Protons zwischen den beiden Schwefelatomen berechnet. Hierbei stellt man fest, dass sich die so erhaltenen Frequenzen drastisch voneinander unterscheiden, z. B. 1718  $\text{cm}^{-1}$  mit der CCSD(T)-Methode und 88  $\text{cm}^{-1}$  bei BHandH. Grundsätzlich werden die Frequenzen immer kleiner je delokalierter das Proton ist, d. h. je äquivalenter es zwischen den beiden Schwefelatomen geteilt wird.

Gronert [Gro 93] berechnete mit MP2/6-31+G(d,p) ebenfalls den anionischen  $\text{HS}^-(\text{H}_2\text{S})$ -Komplex und fand zusätzlich einen anionischen Übergangszustand (TS) für den Protonen-transfer, der durch eine imaginäre Protonenshuttle-Frequenz von 1189i  $\text{cm}^{-1}$  gekennzeichnet ist. Dieser anionische Übergangszustand ist ein symmetrischen Komplex, indem das Proton von beiden Schwefelatomen 1,642 Å entfernt ist. Überraschenderweise stimmt der Abstand zwischen dem Proton und den beiden Schwefelatomen relativ gut mit dem BHandH-Ergebnis überein (1,642 Å bei Gronert, 1,647 bzw. 1,654 Å im BHandH-Ergebnis), allerdings unterscheiden sich die Resultate für die Protonenshuttle-Frequenz drastisch, lediglich 88  $\text{cm}^{-1}$  bei BHandH sind hier auf jeden Fall zu klein. Vergleicht man experimentell gewonnene Protonenshuttle-Frequenzen  $\nu(\text{H})$  für verschiedene symmetrische anionische Komplexe, so liegen diese meistens im selben Frequenzbereich bei ca. 700  $\text{cm}^{-1}$ , siehe Tab. 5.3, das Shutteln des Protons scheint also relativ unabhängig von den schweren Kernen zu sein. In diese Frequenzreihe würde das Ergebnis der B3LYP-Frequenzberechnung für den  $\text{HS}^-\cdot\text{H}_2\text{S}$ -Komplex,  $\nu(\text{H}) = 664 \text{ cm}^{-1}$ , ebenfalls relativ gut passen.

Allerdings ist das tatsächliche Vorliegen eines symmetrischen Komplexes in diesem Fall noch nicht bewiesen. Deshalb soll hier kurz auch auf antisymmetrische Komplexe eingegangen werden.

**Tab. 5.3 Experimentell bestimmte Protonenschuttlefrequenzen für sym. und asym. anionische Komplexe.**

Sym. Komplexe	$\text{HO}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cl}^- \cdot \text{HCl}$	$\text{Br}^- \cdot \text{HBr}$	$\text{I}^- \cdot \text{HI}$
$\nu(\text{H}) [\text{cm}^{-1}]$	697 [Ros 06]	723 [Met 90]	728 [Met 90]	682 [Wea 88]
Asy. Komplexe	$\text{O}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Br}^- \cdot \text{HI}$	$\text{Cl}^- \cdot \text{HI}$	$\text{F}^- \cdot \text{HI}$
$\nu(\text{H}) [\text{cm}^{-1}]$	767 [Ros 06]	920 [Bra 90]	1560 [Bra 90]	2955 [Bra 90]

Bei den antisymmetrischen Komplexen, bei denen das Proton an nichtäquivalenten Atomen gebunden ist, lässt sich eine deutliche Verschiebung von  $\nu(\text{H})$  zu höheren Werten feststellen (siehe Tab. 5.3) Die einzige Ausnahme stellt der  $\text{O}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Komplex dar, bei ihm scheint es sich offenbar ebenfalls um einen fast symmetrischen Komplex zu handeln. Die Gründe hierfür liegen in der Höhe der Energiebarriere für den Protonentransfer. Bei dieser Art von Komplexen, wird zwar immer noch ein Potential mit zwei Minima für den Protonentransfer angenommen, allerdings ist die Energiebarriere für den Protonentransfer entweder in der Größenordnung der Nullpunktsenergie der Protonenschuttlebewegung oder sogar kleiner. Im letzteren Fall hätte das Potential daher effektiv sogar nur ein Minimum [Ros 06].

Lange Zeit nahm man ebenfalls für den  $\text{HO}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Komplex eine antisymmetrische Struktur an [Del 90] [Gro 93] [Xan 95] [Dey 00]. Hier wurde allerdings ebenfalls ein sym. Übergangszustand für den Protonentransfer berechnet [Gro 93], der energetisch nur wenig höher als dieses antisymmetrische Minimum liegt. Unter Berücksichtigung der Nullpunktsenergien liegt dieser anionische Übergangszustand jedoch sogar energetisch niedriger als das asym. Minimum. Identische Ergebnisse wurden, ebenfalls von Gronert für den  $\text{HS}^- \cdot \text{H}_2\text{S}$ -Komplex gefunden, auch dieser anionische Übergangszustand wird energetisch niedriger als das asym. Minimum, wenn eine Nullpunktsenergie-Korrektur durchgeführt wird.

Neuere Ergebnisse deuten nun darauf hin, dass der  $\text{HO}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Komplex zwar tatsächlich eine Energiebarriere für den Protonentransfer besitzt, diese aber deutlich unter dem ersten Energieniveau für die Protonenschuttlebewegung liegt. Das Proton kann sich also folglich frei zwischen den beiden Sauerstoffatomen bewegen [Tuc 97] [Sam 02]. Zusätzlich fand man in diesem anionischen symmetrischen Komplex  $[\text{HO} \cdots \text{H} \cdots \text{OH}]^-$ , dass sich die Ladung des überschüssigen Elektrons gleichmäßig über die beiden, das Proton flankierenden OH-

Gruppen verteilt [Tuc 97]. Fraglich ist nun, ob man eventuell ein ähnliches Phänomen beim  $\text{HS}^- \cdot \text{H}_2\text{S}$ -Komplex beobachten kann. Leider ist es schwierig die berechneten Energiebarrieren (experimentelle sind nicht verfügbar), für den Protonentransfer im  $\text{HO}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ - und im  $\text{HS}^- \cdot \text{H}_2\text{S}$ -Komplex miteinander zu vergleichen, da diese je nach verwendeter Rechenmethode und Basissatz stark unterschiedlich ausfallen. Im Fall des  $\text{HO}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Komplexes existiert eine sehr genaue Berechnung, die eine Barriere von  $0,22 \pm 0,07$  kcal/mol vorhersagt [Sam 02]. Zusätzlich wurde in dieser Arbeit auch gefunden, dass die Nullpunktsenergie der Protonenshuttlebewegung 4-5 mal größer als diese Barriere ist und somit quasi das Potential für diese Bewegung effektiv nur ein barriereloses Minimum besitzt.

Für den  $\text{HS}^- \cdot \text{H}_2\text{S}$ -Komplex existieren mehrere, leider nicht mit derselben, verlässlichen Methode, berechnete Werte. Aus Rohdaten von Gronert [Gro 93] lassen sich mehrere Energiebarrieren für den Protonentransfer extrahieren, darunter z. B. 0,004, 0,64 und 1,27 kcal/mol, desweiteren existieren Berechnungen von Wu [Wu 02], der einen ab initio-Wert von 1,5 kcal/mol angibt. Alle diese Barrieren wurden mit unterschiedlichen Methoden und Basissätzen erhalten und machen deutlich, dass der Wert dieser Barriere stark von der verwendeten Methode und vom Basissatz abhängt. Ein ähnliches Problem wurde auch bei der Berechnung der Protonentransfer-Barriere im  $\text{HO}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Komplex gefunden [Sam 02].

Allerdings führte Wu [Wu 02] ebenfalls eine Berechnung der Protonentransfer-Barrieren in den  $\text{HO}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{HS}^- \cdot \text{H}_2\text{S}$ -Komplexen mit Valence Bond Self-Consistent Field-Methoden (VBSCF) durch. In einer VB-Rechnung mit acht aktiven Elektronen und unter Berücksichtigung von sechs Resonanzstrukturen für den Protonentransfer, wurde für den  $\text{HO}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Komplex eine Barriere von 0,33 kcal/mol erhalten. Dieser Wert stimmt gut mit demjenigen von Samson et al. überein. Mit derselben Methode wurde von Wu et al. für den  $\text{HS}^- \cdot \text{H}_2\text{S}$ -Komplex eine Protonentransfer-Barriere von 0,29 kcal/mol berechnet, allerdings wurde der Wert für diese Barriere von allen anderen, in dieser Veröffentlichung verwendeten Methoden deutlich höher vorhergesagt. Auf Grund dessen ist unklar, ob diese Barriere tatsächlich in der Größenordnung des  $\text{HO}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Komplexes liegt.

Nimmt man die von Samson et al. [Sam 02] für die Protonenshuttlebewegung im  $\text{HO}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Komplex erhaltene Nullpunktsenergie, von 1,24 kcal/mol ( $434 \text{ cm}^{-1}$ ), als Näherungswert für den  $\text{HS}^- \cdot \text{H}_2\text{S}$ -Komplex an (H-Shuttlebewegung erfolgt unabhängig von den schweren Atomen), dann liegt die Energiebarriere für den Protonentransfer ( $0,004 \text{ kcal/mol}$  -

1,5 kcal/mol) tatsächlich ungefähr in der Größenordnung der Nullpunktsenergie. Es wäre also durchaus möglich, dass Ladungsdelokalisierung und Protonentransfer zwischen den beiden Schwefelatomen stattfindet.

## **5.6 Struktur des neutralen $\text{HS}\cdot(\text{H}_2\text{S})$ -Komplexes**

Besonders interessant sind hier Van-der-Waals-Minima des neutralen  $\text{HS}\cdot(\text{H}_2\text{S})$ -Komplexes und der neutrale Übergangszustand dieses Komplexes für den Protonentransfer, da unter Umständen beide durch das Photodetachment erhalten werden können. In Tab. 5.4 sind einige charakteristische Daten zusammengefasst. Um die neutralen Geometrien besser mit den anionischen vergleichen zu können, wurden sie mit denselben Methoden und demselben Basissatz, aug-cc-pVDZ, berechnet. Die Daten zum Übergangszustand des Protonentransfers sind einer Veröffentlichung von Alnajar et al. [Aln 92] entnommen und wurden mit MP2 und einem Basissatz von Huzinaga, DZP [Huz 65], berechnet.

**Tab. 5.4 Oben: strukturelle Daten des neutralen Van-der-Waals-Clusters und des neutralen Übergangszustands, die mit den verschiedenen Methoden erhalten wurden,  $\nu(\text{H})$  ist die jeweils berechnete zugehörige Protonenschüttelfrequenz,  $\nu_{\text{sym}}(\text{S-H})$  und  $\nu_{\text{asym}}(\text{S-H})$ : sym. bzw. asym. SH-Streckschwingung, an der das Proton zwischen den beiden Schwefelatomen beteiligt ist. Unten: exemplarische Struktur des neutralen Van-der-Waals-Clusters.**

	HS•H <sub>2</sub> S				[HSHSH] <sup>‡</sup>	H <sub>2</sub> S
	MP2	CCSD(T)	B3LYP	BHandH	MP2/DZP [Aln92]	Exp.
1-3 [Å]	1,353	1,358	1,360	1,355	1,554	1,328 [All 56]
3-4 [Å]	2,798	2,828	2,858	2,565	1,550	
1-4 [Å]	4,141	4,177	4,216	3,912	3,060	
1-3-4 [°]	171,8	172,3	175,8	172,5	160,5	
2-1-3 [°]	92,6	92,6	92,6	93,0	91,8	92,2 [All 56]
3-4-5 [°]	91,2	90,8	93,3	90,0	91,8	
2-1-4-5 [°]	146,5	137,7	159,8	166,1	-111,9	
$\nu(\text{H})$ [cm <sup>-1</sup> ]	-	-	-	-	1757i	
$\nu_{\text{sym}}(\text{S-H})$ [cm <sup>-1</sup> ]	2727	2677	2628	2690	-	2615 [Shi 72]
$\nu_{\text{antisym}}(\text{S-H})$ [cm <sup>-1</sup> ]	2770	2707	2679	2778	-	2626 [Shi 72]

Da leider keinerlei Berechnungen zum neutralen HS•(H<sub>2</sub>S)-Komplex existieren, kann man obige Ergebnisse lediglich mit einigen Berechnungen zum neutralen HO•H<sub>2</sub>O-Komplex vergleichen. Wie schon bei den anionischen Strukturen handelt es sich, bei den berechneten, neutralen Strukturen ebenfalls um Minima, allerdings vermutlich diesmal um lokale Minima,

da Van-der-Waals-Komplexe meistens nicht sehr stabil sind. Ebenfalls zu diesem Schluß kommt man, wenn man den neutralen HO•H<sub>2</sub>O-Komplex betrachtet, da hier ein Isomer mit einer anderen Struktur, als globales Minimum berechnet wurde [Xie 93] [Zho 02] [Cab 03]. Zusätzlich wurden allerdings noch weitere Isomere berechnet, darunter auch ein Van-der-Waals-Komplex, der obiger Struktur (links, Tab. 5.4) sehr ähnlich ist [Kim 91] [Wan 99] [Osh 05].

Vergleicht man nun die anionischen und neutralen Strukturen, ist besonders auffällig, dass der Diederwinkel im neutralen Molekül (z. B. 146,5° mit MP2 bzw. 159,8° mit B3LYP) stark von dem im Anion (89,5°) abweicht. Desweiteren fällt auf, dass der S-H-S-Winkel im neutralen Molekül z. B. bei der MP2-Rechnung (171,8°) mehr von der Linearität abweicht, als im Anion (178,8°). Diese Abweichung von der Linearität wird häufig bei neutralen, über Wasserstoffbrücken gebunden Komplexen beobachtet. In Anionen (HX•••H•••Y<sup>-</sup>) liegt oft eine lineare Wasserstoffbrückenbindung vor ( $\sigma$ -Typ-Wasserstoffbrückenbindung), im Fall der neutralen Komplexe findet man jedoch oft noch eine zusätzliche, langreichweitige Wechselwirkung, d. h. eine Wasserstoffbrücke zwischen dem zweiten Proton am Monomer X und dem Monomer Y, falls dieses noch ein freies Elektronenpaar besitzt. Die Ausbildung dieser zusätzlichen Wasserstoffbrücke, führt nun zu einer Abweichung der ursprünglichen  $\sigma$ -Typ-Wasserstoffbrückenbindung von der Linearität, da die Abwinkelung der Bindung nun energetisch günstiger ist [Zhi 01].

Ebenfalls feststellen lässt sich, dass der S-S-Abstand mit 4,14 Å (MP2), bzw. 4,22 Å (B3LYP) im neutralen Komplex deutlich größer ist, als im Anion (ca. 3,40 Å bei beiden Methoden) und dass auch die Delokalisierung des Protons fast vollständig verloren geht, d. h. das H<sub>2</sub>S-Molekül bleibt geometrisch, nahezu ungestört, im Komplex erhalten (siehe Tab. 5.4). Bei der Betrachtung der Frequenzen bemerkt man dieses Phänomen ebenfalls, da man nun nicht mehr bei der Frequenzberechnung nur eine Frequenz für das Protonenschütteln erhält, sondern wieder, wie im ungestörten H<sub>2</sub>S-Molekül zwei Frequenzen und zwar die pseudo-symmetrische und die pseudo-antisymmetrische S-H-Streckschwingung, an denen das an beide Schwefelatome gebundene Proton beteiligt ist, siehe Tab. 5.4.

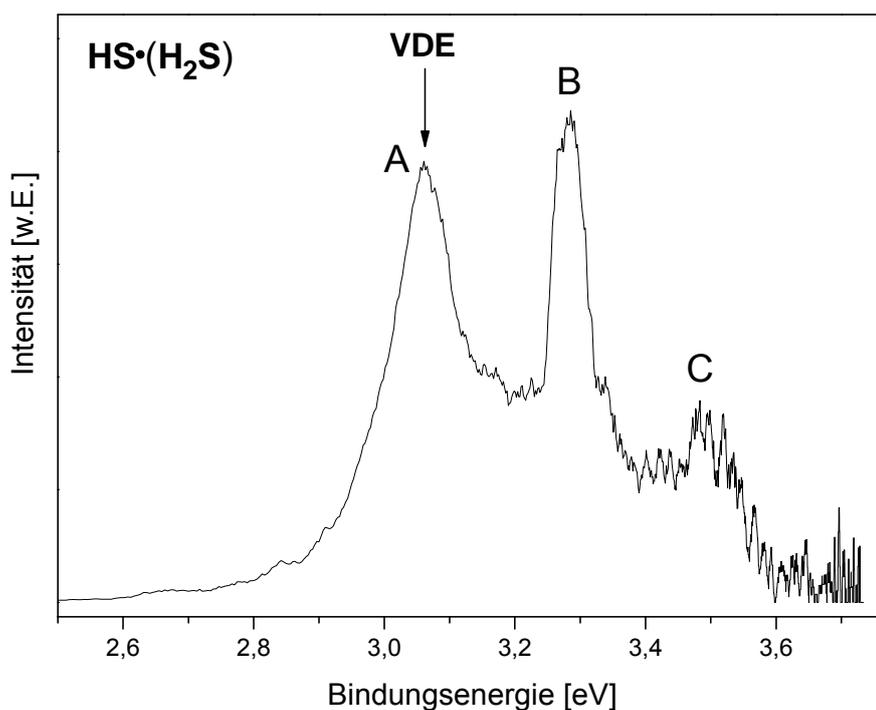
Der Übergangszustand der neutralen Protonentransferreaktion besitzt eine relativ stark von der Linearität abweichende S-H-S-Bindung (160,5°). Für den HO•H<sub>2</sub>O-Komplex wurde sogar ein noch stärker gewinkelter Übergangszustand (153,5°) berechnet [Nan 92]. Vergleicht man die Struktur des neutralen Übergangszustands mit der des anionischen HS•(H<sub>2</sub>S)-Komplexes,

so stellt man eine relativ gute Übereinstimmung dieser beiden Strukturen fest. Der S-S-Abstand unterscheidet sich z. B. nur um ca. 0,3 Å. Im Übergangszustand weicht allerdings der S-H-S-Winkel etwas mehr von der Linearität ab, als der im Anion und auch der Diederwinkel unterscheidet sich um ca. 22°.

Mittels Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie sollte es allerdings möglich sein, den Protonentransfer-Übergangszustand zu untersuchen.

### 5.7 PD-Photoelektronenspektroskopie von $\text{HS}^-(\text{H}_2\text{S})$

Das PD-PES-Spektrum des  $\text{HS}^-(\text{H}_2\text{S})$ -Clusters (Abb. 5.3) wurde mit einer Wellenlänge von 325 nm aufgenommen.



**Abb. 5.3** Photodetachment-Photoelektronen-Spektrum des  $\text{HS}^-(\text{H}_2\text{S})$ -Komplexes, aufgenommen mit 325 nm, die vertikale Detachmentenergie entspricht der Bindungsenergie des ersten Peakmaximums.

Das Spektrum besteht aus den drei, relativ breiten, Peaks A, B und C. Da man aufgrund deutlicher Unterschiede zwischen der Struktur des anionischen Komplexes und der globalen Minimumsstruktur des neutralen Komplexes, diese durch Photodetachment sicher nicht erreicht, entspricht der niederenergetischste Peak im Spektrum nicht der adiabatischen Elektronenaffinität, sondern der vertikalen Detachmentenergie (VDE). Vergleicht man das

erhaltene Spektrum mit demjenigen des HO•H<sub>2</sub>O-Komplexes [Arn 95], so kann man in Analogie zu diesem, die beobachtete Struktur als antisymmetrische S-H-Streckschwingung des HS•H<sub>2</sub>S-Komplexes unter Beteiligung des Protons, das zwischen den beiden Schwefelatomen sitzt, interpretieren ( $\leftarrow\text{S}\text{---}\text{H}\text{---}\leftarrow\text{S}$ ). Da jedoch die beiden Schwefelatome sehr viel schwerer sind als das Proton, resultiert diese Schwingung quasi in einer Shuttlebewegung des Protons, das zwischen den beiden Schwefelatomen hin und her pendelt.

Diese Shuttlebewegung des Protons konnte auch schon bei anderen, einfacheren Systemen, wie z. B. Cl-H-Cl [Met 90], Br-H-Br [Met 90] und I-H-I [Wea 88] in Photodetachment-Photoelektronenspektren beobachtet werden. Da zu diesen Systemen schon etliche theoretische Analysen und Simulationen der Spektren existieren, wird auf diese, sowie auf Ergebnisse zum HO•H<sub>2</sub>O-Komplex zurückgegriffen um das obige Spektrum zu interpretieren. Da die über Wasserstoffbrücken gebundenen neutralen Komplexe, die nach dem Photodetachment entstehen, oft sehr instabil sind und leicht dissoziieren, ist bei der Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie vor allem die Spektroskopie von Schwingungen, die senkrecht zur Dissoziationskoordinate und auf einer schnelleren Zeitskala als die Dissoziation stattfinden, möglich.

Zum Cl-H-Cl-Komplex existieren Berechnungen, die zwei Zerfallswege dieses Komplexes andeuten [McC 94]. Einmal kann dieser Komplex dissoziieren, indem der Cl-Cl-Abstand größer wird und auf das H-Atom das anziehende Potential des einen Chloratoms stärker wirkt, als das Potential des anderen. In diesem Fall würde eine Dissoziation entlang der Cl-Cl-Achse stattfinden und man sollte die Shuttlebewegung des Protons im Spektrum nicht sehen. Erst Berechnungen, die drei Dimensionen mit einbeziehen, haben einen zusätzlichen Zerfallskanal aufgezeigt. Bei diesem findet die Dissoziation wesentlich schneller statt, ist also bevorzugt gegenüber der ersten Möglichkeit. An diesem Zerfallskanal scheint die Biegeschwingung beteiligt zu sein. Das H-Atom schwingt sozusagen aus der Cl-Cl-Achse heraus [Lav 00]. Dieser Dissoziationsweg macht es nun möglich die senkrecht zu dieser Zerfallsrichtung stattfindende antisymmetrische Streckschwingung zu beobachten. Ähnliche Prozesse finden vermutlich ebenfalls im HS•(H<sub>2</sub>S)-Komplex statt.

In Tab. 5.5 sind die wichtigsten Ergebnisse aus dem Photodetachment-Photoelektronenspektrum, wie Peakpositionen im Spektrum, Peakhalbwertsbreiten und -abstände zusammengefasst. Zum Vergleich sind hier ebenfalls die Frequenzen der Einzelkomponenten SH und H<sub>2</sub>S des Komplexes aufgelistet.

**Tab. 5.5 Bindungsenergien, Halbwertsbreiten und Abstände der Peaks im HS•(H<sub>2</sub>S)-Spektrum. Zusätzlich sind zum Vergleich die Frequenzen der „Einzelkomponenten“ des Komplexes, H<sub>2</sub>S und SH angeführt.**

HS•(H <sub>2</sub> S)				
Peak	E <sub>bind</sub> [eV]	Halbwertsbreite [eV]	Peakabstände [eV]	Peakabstände [cm <sup>-1</sup> ]
A	3,06	0,160	0,22	1770
B	3,28	0,075		
C	3,49	0,100	0,21	1690

**\*Zum Vergleich: Frequenzen der sym. bzw. antisym. S-H-Streckschwingung von H<sub>2</sub>S: 2615 cm<sup>-1</sup> und 2626 cm<sup>-1</sup> [Shi 72], SH: 2712 cm<sup>-1</sup> [Pat 69].**

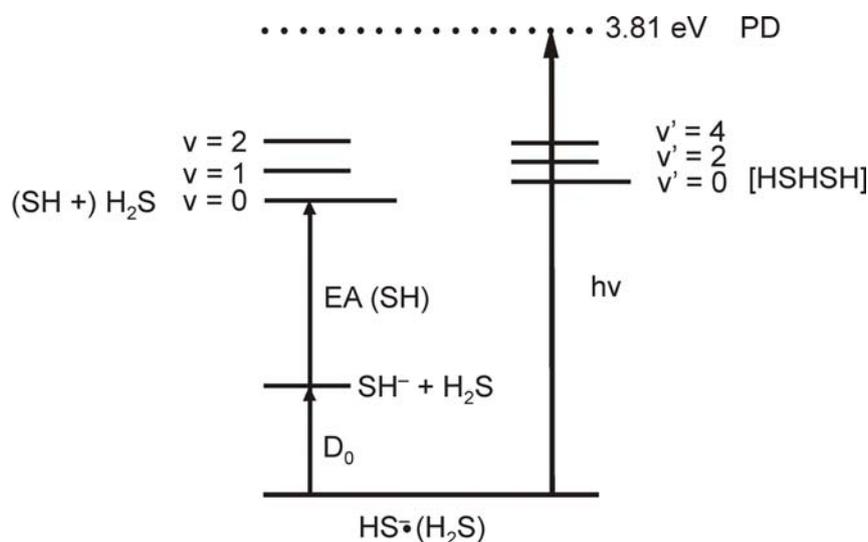
Die vertikale Detachmentenergie des HS•(H<sub>2</sub>S)-Komplexes beträgt ca. 3,06 ± 0,02 eV. Aufgrund der sehr großen Halbwertsbreite der Peaks ist sie allerdings nur grob abschätzbar. Die Abstände zwischen den Peaks A/B bzw. B/C betragen ca. 0,22 eV (1770 cm<sup>-1</sup>) bzw. 0,21 eV (1690 cm<sup>-1</sup>). Da der Grundzustand des Anions totalsymmetrisch ist und man hier die antisymmetrische Streckschwingung ( $\leftarrow\text{S}-\text{H}-\text{S}\rightarrow$ ) im neutralen Komplex beobachtet, sind nur Übergänge zu geraden Energieniveaus ( $v' = 0, 2, 4, \dots$ ) erlaubt. Vergleicht man diese Frequenz mit denjenigen in ungestörtem H<sub>2</sub>S oder SH (siehe Tab. 5.5), stellt man fest, dass sie mit keiner dieser Frequenzen übereinstimmt. Diese starke Abweichung von den ungestörten Frequenzen weist darauf hin, dass das „zentrale“ Proton auch im neutralen Komplex mit beiden Schwefelatomen stark interagiert und ist ein Beweis dafür, dass man tatsächlich die Übergangszustandsregion mittels Photodetachment erreicht.

Zusätzlich fällt auf, dass sich die Halbwertsbreite der einzelnen Peaks stark unterscheidet, Peak B scheint nur halb so breit zu sein wie Peak A. Die Halbwertsbreite von Peak C ist leider nur sehr schwer abzuschätzen, zusätzlich scheint dieser Peak eine Feinstruktur zu besitzen. Ein ähnliches Phänomen wurde ebenfalls beim HO•H<sub>2</sub>O-Komplex beobachtet. Hier wurden die großen Peakhalbwertsbreiten der kurzen Lebensdauer, sowie unaufgelösten, niederfrequenten Schwingungen des neutralen Komplexes zugeschrieben. Mittels ZEKE-Spektroskopie [Wal 90] oder durch Clustern des anionischen Komplexes mit Ar [Liu 00] [Liu 01]\*, war es schon möglich, diese Feinstruktur, z. B. im I-H-I-Komplex aufzulösen.

\* nur kalte Ar•M<sup>-</sup>-Cluster überleben beim Clusterprozess

Die Halbwertsbreite der Peaks und ihre jeweilige Feinstruktur hängen vor allem davon ab, ob gebundene oder quasi-gebundene Zustände (Resonanzen) des neutralen Komplexes existieren oder ob direkt eine Dissoziation stattfindet.

Metz et al. [Met 90] fanden hier, dass schmale Peaks Übergängen in Resonanzzustände entsprechen, und breite Peaks aus Anregungen in dissoziative Zustände resultieren. Übergänge in einen Zustand mit repulsivem Potential besitzen hierbei eine Peakbreite, die durch die Steilheit des adiabatischen Potentials in der Franck-Condon Region bestimmt wird. Je steiler der Abfall des Potentials, desto kürzer ist die Lebensdauer des neutralen Komplexes und desto breiter werden die resultierenden Peaks. Da in obigem Spektrum ähnliche Effekte beobachtet werden, könnten im neutralen  $\text{HS}^\bullet(\text{H}_2\text{S})$ -Komplex ebenfalls gebundene oder quasi-gebundene Zustände vorliegen. Tatsächlich gebundene Zustände würden vorliegen, wenn die Energie eines oder mehrerer Peaks im Spektrum unterhalb der Energie der Dissoziationsprodukte im Grundzustand ( $\text{SH} + \text{H}_2\text{S}$  ( $v = 0$ )) liegen würde. Die genaueren Zusammenhänge lassen sich aus Abb. 5.4 ersehen.



**Abb. 5.4** Energieniveau-Diagramm für das  $\text{HS}^\bullet(\text{H}_2\text{S})/[\text{HSHSH}]$ -System, die angegebene Ungenauigkeit in der experimentell bestimmten Dissoziationsenergie des anionischen Komplexes ( $D_0(\text{HS}^\bullet(\text{H}_2\text{S}))$ ) beträgt **0,04 eV**.

Peaks mit einer Bindungsenergie, die größer als  $E_{\text{bind}} = \text{EA}(\text{SH}) + D_0(\text{HS}^\bullet(\text{H}_2\text{S}))$  ist, korrelieren mit Energieniveaus, die über der Dissoziationsschwelle des neutralen Komplexes liegen. In diesem Fall würden ab einer Energie ( $E_{\text{bind}}$ ) von  $2,885 \text{ eV}$  (berechnet aus  $\text{EA}(\text{SH}) = 2,315 \pm 0,00000002 \text{ eV}$  [Cha 06],  $D_0(\text{HS}^\bullet(\text{H}_2\text{S})) = 0,57 \pm 0,04 \text{ eV}$  [Meo 88]), die Dissoziationsprodukte jeweils im Grundzustand vorliegen ( $\text{SH}$  ( $v = 0$ ) +  $\text{H}_2\text{S}$  ( $v = 0$ )).

Wie man sieht, liegen alle drei Peaks A, B und C über dieser Dissoziationsschwelle, d. h. alle beobachteten Peaks stammen von Übergängen in dissoziative Zustände des neutralen Komplexes. Allerdings besteht noch die Möglichkeit, dass die erreichten neutralen Zustände quasi-gebunden sind. Da während des Photodetachments vor allem die antisymmetrische Streckschwingung des Protons angeregt wird, könnten auch, falls genügend Energie vorhanden ist, Dissoziationsprodukte, bei denen ebenfalls die asym. S-H-Streckschwingung ( $v = 1, 2, \dots$ ) angeregt ist entstehen. Das entstehende angeregte Dissoziationsprodukt ist hier vermutlich das  $\text{H}_2\text{S}$ -Molekül und nicht das SH-Radikal, da im Komplex durch das Photodetachment das Proton zwischen den beiden Schwefelatomen angeregt wurde. Ein weiteres Indiz, das nur für die Anregung von  $\text{H}_2\text{S}$  spricht, sind Ergebnisse aus dem dissoziativen Photodetachment (DPD) des  $\text{HO}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ -Komplexes. Mit Hilfe dieser Methode wurde schon die Entstehung von  $\text{H}_2\text{O}$ , mit Anregung in der antisym. O-H-Streckschwingung, nachgewiesen [Dey 00].

Die angeregten  $\text{H}_2\text{S}$ -Moleküle (Dissoziationsprodukte) würden ab Energien von:  $E_{\text{bind}} = EA(\text{SH}) + D_0(\text{HS}^-\cdot(\text{H}_2\text{S})) + v * v(\text{asym. S-H-Str})$  für  $v = 1, 2, \dots$  entstehen. In Tab. 5.6 sind die daraus resultierenden Dissoziationsschwellen zusammengefasst.

**Tab. 5.6 Peakpositionen im experimentell erhaltenen Spektrum und die zum jeweiligen Peak gehörenden, berechneten Dissoziationsschwellen. Die bei der Peakposition jeweils angegebene Ungenauigkeit entspricht der Hälfte der Peakhalbwertsbreite.**

Peak	Schwingungsquantenzahl	Peakposition im Spektrum [eV]	Dissoziationsschwelle für $\text{H}_2\text{S}$ ( $v = v'/2$ ) [eV]
A	$v' = 0$	$3,06 \pm 0,080$	$2,885 \pm 0,04$
B	$v' = 2$	$3,28 \pm 0,038$	$3,215 \pm 0,04$
C	$v' = 4$	$3,49 \pm 0,050$	$3,545 \pm 0,04$

Die Korrelation der Dissoziationsschwellen mit den verschiedenen Peakpositionen geht auf Metz [Met 90] und Weaver [Wea 88] zurück. Von ihnen wurden für die [XHX]-Komplexe ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) die adiabatischen Potentialkurven für die asym. Streckschwingung, in Abhängigkeit vom X-X-Abstand, berechnet. Hierbei wurde gezeigt, dass bei der Dissoziation in die Produkte, die  $v' = 2m$  und  $v' = 2m + 1$  Zustände der antisym. Streckschwingung des

Komplexes entartet werden und mit den  $v = m$  Schwingungszuständen im zweiatomigen Dissoziationsprodukt korreliert sind [Met 90].

Überträgt man diese Ergebnisse nun auf den  $\text{HS}\cdot(\text{H}_2\text{S})$ -Komplex, so lassen sich quasi-gebundene Zustände durch einen Vergleich der Peakenergien ( $v' = 0, 2, 4$ ) im Spektrum, mit den jeweiligen Dissoziationschwellen für die Entstehung von (angeregtem)  $\text{H}_2\text{S}$  ( $v = 0, 1, 2$ ) finden. Aufgrund der großen Halbwertsbreite der Peaks ist ihre energetische Lage leider sehr ungenau. Peak A liegt deutlich oberhalb der korrespondierenden Dissoziationsschwelle.

Bei Peak B jedoch, liegt definitiv ein Teil des Peaks (Peakmaximum-Hälfte der Peakbreite = 3, 242 eV (entspricht dem Anfang des Peaks)) unterhalb der zugehörigen Dissoziationschwelle (3, 255 eV), falls man die Ungenauigkeit von 0,04 eV im Wert der Dissoziationsenergie mit einrechnet. Die Schmalheit dieses Peaks würde ebenfalls eher für eine Lage unterhalb der korrespondierenden Dissoziationsschwelle sprechen. Aus der Tabelle ist weiterhin ersichtlich, dass Peak C (3,49 eV) energetisch unterhalb der korrespondierenden Dissoziationsschwelle (3,545 eV) liegt. Dieses Ergebnis und die beobachtete Feinstruktur im Spektrum, lassen darauf schließen, dass hier tatsächlich ein quasi-gebundener Zustand, eventuell sogar eine Feshbach-Resonanz vorliegt.

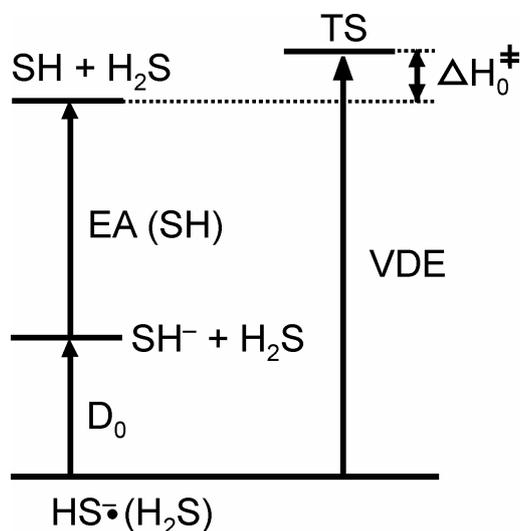
Leider lassen sich mit dieser rechnerischen Abschätzung keine Aussagen über eventuell vorhandene Minima auf den adiabatischen Potentialkurven, zumindest die Peaks A und B betreffend, machen. Aufgrund der sehr großen Halbwertsbreite des Peaks A (0,16 eV), ist wohl tatsächlich ein stark repulsives Potential für dessen Entstehung verantwortlich, während Peak B mit einer Halbwertsbreite von 0,075 eV deutlich schmaler ist und hier entweder ein etwas flacheres repulsives Potential vorliegt oder sogar ein flaches Minimum auf der Potentialfläche vorhanden sein könnte.

Wie vorher schon erwähnt, hat Metz diese adiabatischen Potentiale für  $[\text{XHX}]$ -Komplexe in Abhängigkeit des Halogen-Halogen-Abstandes berechnet, sie sind also effektiv Potentiale für die symmetrische Streckschwingung (hierbei bewegen sich in diesem Fall hauptsächlich die schweren Halogenatome).

Tatsächlich wurde im I-H-I-Spektrum eine Feinstruktur der breiten Peaks [Liu 00] [Wal 90] beobachtet. Die beiden Peaks ( $v' = 2$  und  $v' = 4$ ), die durch Photodetachment in quasi-gebundene Zustände entstanden sind, wiesen als Feinstruktur eine Progression in der I-I-Streckschwingung auf, während Peak  $v' = 0$  durch Photodetachment in einen repulsiven

Bereich des korrespondierenden Potentials entstand und als Feinstruktur eine Progression in der eingeschränkten Rotation des HI-Bausteins im [IHI]-Komplex beobachtet wurde. Zusätzlich wurde auch noch zwischen Peak ( $\nu' = 2$ ) und Peak ( $\nu' = 4$ ) eine Feinstruktur nachgewiesen [Liu 00]. Analog hierzu könnte man nun zumindest vermuten, dass die Feinstruktur im Peak C (im Spektrum des [HSHSH]-Komplexes) auf die S-S-Streckschwingung zurückzuführen ist.

Leider liegen die Peakabstände mit ca. 0,021 eV ( $170 \text{ cm}^{-1}$ ) nahe an unserer apparativen Auflösung, die für Peak C ca. 0,010 eV beträgt und Vergleichswerte in der Literatur sind ebenfalls nicht vorhanden. Diese Feinstruktur bestimmten Schwingungen zuzuordnen ist also sehr schwierig. Allerdings lassen sich noch einige Aussagen über den Übergangszustand machen, siehe Abb. 5.5.



**Abb. 5.5** Schematisches Diagramm, das den thermodynamischen Zusammenhang zwischen der vertikalen Detachmentenergie des  $\text{HS}^\bullet(\text{H}_2\text{S})$ -Komplexes und dem neutralen Übergangszustand (TS) der Protonentransferreaktion  $\text{SH} + \text{H}_2\text{S}$  veranschaulicht.  $\Delta H_0^\ddagger$  bezeichnet hier die Barriere der Protonentransferreaktion (unter Berücksichtigung der Nullpunktenergien).

Aus der Elektronenaffinität von SH ( $\text{EA}(\text{SH}) = 2,315 \text{ eV}$ , der Dissoziationsenergie des anionischen Komplexes ( $D_0 = 0,57 \pm 0,04 \text{ eV}$ ) und der vertikalen Detachmentenergie ( $\text{VDE} = 3,06 \pm 0,02 \text{ eV}$ ) lässt sich die Barriere für obige Protonentransferreaktion bei 0 K ( $\Delta H_0^\ddagger$ ) zu  $0,175 \pm 0,04 \text{ eV}$  ( $4,03 \pm 0,92 \text{ kcal/mol}$ ) abschätzen (siehe Abb. 5.4). Dieser Wert stimmt relativ gut mit dem durch ab initio Methoden berechneten Wert von  $4,57 \text{ kcal/mol}$  (allerdings bei 298 K) [Aln 92] überein. Falls keine quantenmechanischen Tunneleffekte bei der Protonentransferreaktion beachtet werden müssen, sollte der berechnete Wert bei 298 K eigentlich eine Art Obergrenze für den abgeschätzten Wert darstellen. Für die neutrale

Protonentransferreaktion  $\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{HOHOH}]^\ddagger \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$  wurde eine energetische Barriere von 0,44 eV (10,14 kcal/mol) bei 0 K [Han 98] berechnet, diese Barriere scheint also wesentlich höher zu sein, als diejenige für die Protonentransferreaktion zwischen SH und H<sub>2</sub>S.

## 5.8 Berechnung der vertikalen Detachmentenergien

Die vertikalen Detachmentenergien wurden nach folgender Formel berechnet:

$$\text{VDE} [\text{HS}^{\cdot-}(\text{H}_2\text{S})] = E [\text{HS}^{\cdot-}(\text{H}_2\text{S})] - E^{\text{SP}} [\text{HS}^{\cdot}(\text{H}_2\text{S})]$$

$E [\text{HS}^{\cdot-}(\text{H}_2\text{S})]$  entspricht hierbei der Gesamtenergie des optimierten anionischen Komplexes und  $E^{\text{SP}} [\text{HS}^{\cdot}(\text{H}_2\text{S})]$  entspricht einer sog. „single point“ Energie des neutralen Komplexes. D. h. man verwendet in diesem Fall die optimierte geometrische Struktur des anionischen Komplexes als Geometrie der entsprechenden neutralen Verbindung und berechnet nun deren Energie. Diese Geometrie ist natürlich keine optimierte Geometrie des neutralen Komplexes. Man setzt also bei der Berechnung voraus, dass sich beim Photodetachment die Struktur des Anions so gut wie nicht ändert und ein neutrales Molekül, strukturell identisch zum Anion zurückbleibt. Würde man die Differenz aus der Energie des geometrieoptimierten anionischen Komplexes und des geometrieoptimierten neutralen Komplexes (dem globalen Minimum) berechnen, würde man die adiabatische Elektronenaffinität erhalten. Sowohl adiabatische Elektronenaffinitäten, als auch vertikale Detachmentenergien kann man mit Einbeziehung der Nullpunktsenergien, als auch ohne sie berechnen. Da die Nullpunktsenergien im Anion und im neutralen Komplex ähnlich groß sind, sich also bei der Berechnung nahezu aufheben würden, wird im Folgenden die vertikale Detachmentenergie ohne Berücksichtigung der Nullpunktsenergien berechnet.

In Tab. 5.7 findet sich ein Vergleich der Ergebnisse der verschiedenen theoretischen Methoden, die zur Berechnung verwendet wurden. Für alle Berechnungen wurde wieder ein Basissatz von Dunning, aug-cc-pVDZ, verwendet. Da jedoch die Simulation des Photodetachment-Photoelektronenspektrums (siehe Kapitel 5.10) mit CCSD(T)/aug-cc-pVTZ durchgeführt wurde, wurde die vertikale Detachmentenergie ebenfalls zusätzlich mit dieser Methode berechnet.

**Tab. 5.7 Vergleich der berechneten vertikalen Detachmentenergien (VDE) mit der experimentell erhaltenen. Alle VDE's wurden ohne Berücksichtigung der Nullpunktenergien berechnet.**

Methode	VDE (ber.) [eV]	VDE (ber.)-VDE (exp.) [eV]
MP2	3,10	0,04
CCSD(T)	2,83	0,23
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	2,96	0,10
B3LYP	3,23	0,17
BHandH	3,08	0,02
VDE (exp.) = 3,06 eV		

Überraschenderweise liefern die beiden Methoden MP2 und BHandH die besten Ergebnisse. Obwohl BHandH bei der Berechnung der Protonenshuttle-Frequenz fragwürdige Ergebnisse liefert, scheint diese Methode am besten die experimentellen vertikalen Detachmentenergien wiederzugeben. Für das B3LYP-Funktional wird in der Literatur ein mittlerer absoluter Fehler von 0,19 eV (ohne Nullpunktenergiekorrektur und bezogen auf ein genau definiertes Testset von Molekülen) bei der Berechnung von Elektronenaffinitäten angegeben [Rie 02]. Mit Nullpunktenergiekorrektur ist der Fehler sogar noch etwas größer (0,20 eV). Die hier gefundene Abweichung (siehe Tab. 5.7) vom experimentellen Wert beträt ca. 0,17 eV und liegt somit an der Obergrenze des in der Literatur angegebenen Fehlers, allerdings wurde dieser Fehler aus der Berechnung von Elektronenaffinitäten kleiner Moleküle gewonnen. Speziell zu über Wasserstoffbrücken gebundenen Komplexen existieren keine Fehlerabschätzungen und Vergleiche der verschiedenen theoretischen Methoden.

Die mit der CCSD(T)/aug-cc-pVDZ-Methode berechnete vertikale Detachmentenergie weist die größte Abweichung von der experimentell bestimmten auf. Betrachtet man die vertikale Detachmentenergie, die man mit CCSD(T)/aug-cc-pVTZ erhält, so liegt diese um 0,13 eV näher an der experimentell gewonnenen Detachmentenergie. Einer der Gründe hierfür könnte der verwendete Basissatz sein. In der Literatur ist bekannt, dass man, um mit dieser Methode genaue Ergebnisse zu erzielen, entweder sehr große Basissätze (z. B. aug-cc-pV5Z) verwenden oder mit einer Reihe von Rechnungen zum kompletten Basissatzlimit extrapolieren muß [Dun 00].

Der Erfolg der beiden Methoden MP2 und BHandH liegt wahrscheinlich daran, dass sich in diesem Fall mehrere Fehler gegenseitig aufheben und so zu dem relativ kleinen Fehler in der

Elektronenaffinität führen. So wurde z. B. bei der Berechnung von Elektronenaffinitäten kleinerer Moleküle mittels MP2 und einem größerem Basissatz von Pople 6-311 + G(2d,2p) ein durchschnittlicher Fehler von 0,08 eV gefunden [Nov 86].

Um nun zu beweisen, dass man tatsächlich im Photodetachment-Photoelektronenspektrum das „Protonenschütteln“ sieht, wurde eine Simulation dieses Spektrums durchgeführt. Hierbei wurde nur dem Proton, zwischen den beiden Schwefelatomen erlaubt, sich in einer Dimension, nämlich entlang der S-S-Achse zu bewegen. Die restlichen geometrischen Parameter wurden während der Simulation konstant gehalten.

### 5.9 Simulation des PD-Photoelektronenspektrums von $\text{HS}^-\bullet(\text{H}_2\text{S})$

Alle ab initio Berechnungen wurden mit CCSD(T) und dem Basissatz aug-cc-pVTZ durchgeführt. Zur Simulation des Spektrums wurde eine Standard-Wellenpaket-Propagationsmethode [Kos 83] verwendet (siehe Kapitel 4.4, für genauere Details). Die Potentialflächen für das Anion und das neutrale Molekül wurden als ein-dimensionale Schnitte entlang des Protonentransfer-Weges berechnet und die ab initio Daten wurden mit einem Polynom 8ter Ordnung gefittet (siehe Abb. 5.6).

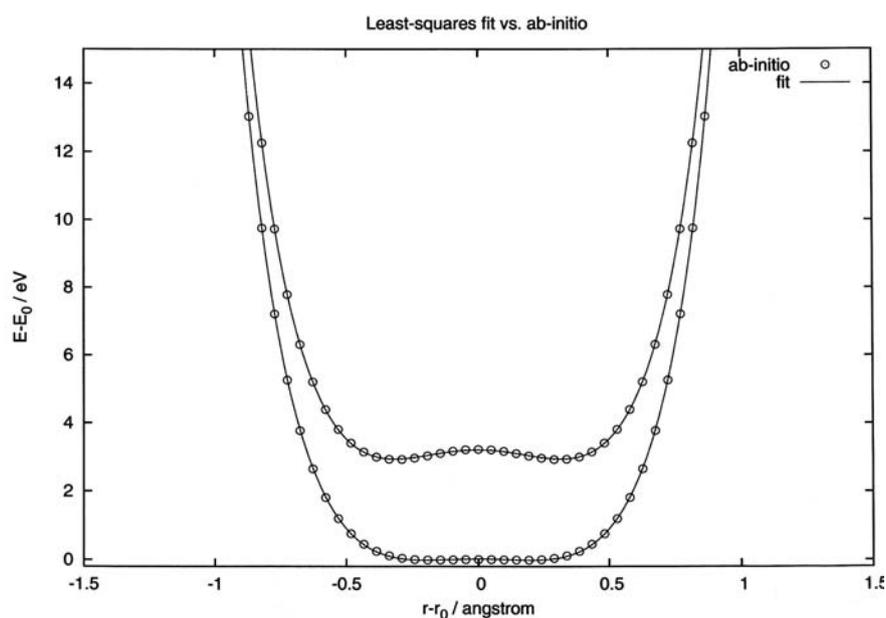


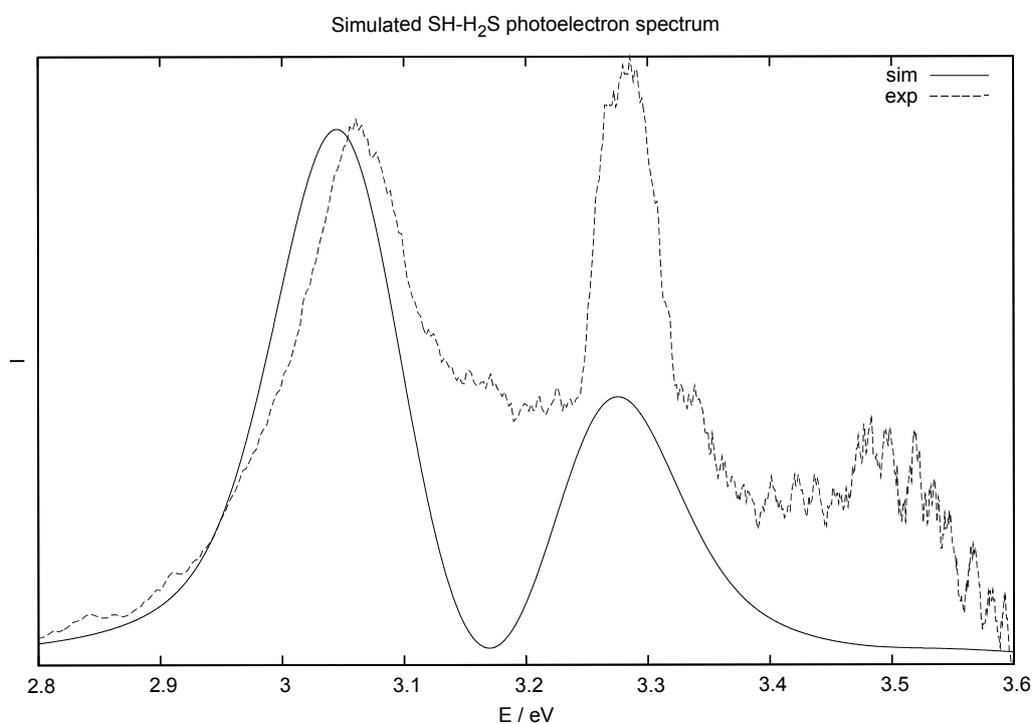
Abb. 5.6 Potentialflächen für das Anion (unten) und das neutrale Molekül (oben)

Aus der ein-dimensionalen Potentialfläche wurde die energetische Barriere für den Protonen-transfer im Anion ermittelt, um sie mit anderen theoretischen Berechnungen zum  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S})$ -Komplex und der Barriere im  $\text{HO}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{O})$ -Komplex zu vergleichen.

Diese Barriere lässt sich aus folgender Differenz ermitteln:

$$E_{\text{tot}}(\text{energet. Lage d. Barriere im anion. Pot.}) - E_{\text{tot}}(\text{energet. Lage d. anion. Min.})$$

und beträgt ca. 0,014 eV (0,32 kcal/mol). Dieser Wert liegt nur geringfügig höher als der für den anionischen  $\text{HO}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{O})$ -Komplex berechnete Wert von  $0,22 \pm 0,07$  kcal/mol [Sam 02] und stimmt sehr gut mit dem von Wu et al. [Wu 02] für den  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S})$ -Komplex vorhergesagten Wert von 0,29 kcal/mol überein. Diese Ergebnisse und das beobachtete und simulierte Spektrum weisen deutlich darauf hin, dass die Protonentransfer-Barriere im  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S})$ -Komplex, genau wie beim  $\text{HO}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{O})$ -Komplex in der Größenordnung der Nullpunktenergie der Protonenschuttlebewegung liegt und sich somit das Proton frei zwischen den beiden Schwefelatomen bewegen kann.



**Abb. 5.7** Vergleich des experimentell erhaltenen  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S})$ -Photodetachment-Photoelektronen-Spektrums (gestrichelte Linie) mit dem simulierten Spektrum (durchgezogene Linie).

Die Peakpositionen, die man aus der ein-dimensionalen Simulation (siehe Abb. 5.7) erhält stimmen mit den experimentell erhaltenen Peakpositionen relativ gut überein. Auch der dritte Peak im experimentellen Spektrum wird in der Simulation erhalten, ist hier jedoch aufgrund der Skalierung (im simulierten Spektrum besitzt er nur eine sehr geringe Intensität) nicht zu sehen. Die Intensitäten, die man aus der Simulation erhält, stimmen mit den experimentell beobachteten nicht ganz so gut überein. Das experimentelle Spektrum weist allerdings einen deutlichen Untergrund auf, der eventuell von der Anregung niederenergetischer Schwingungen herrührt, die ja bei der Simulation nicht berücksichtigt wurden. Durch die Simulation wird jedoch bestätigt, dass man im Spektrum tatsächlich die antisymmetrische Streck-schwingung des  $\text{HS}\cdot(\text{H}_2\text{S})$ -Komplexes sieht.

### 5.10 PD-Photoelektronenspektroskopie von $\text{DS}^-\cdot(\text{D}_2\text{S})$

Das Spektrum des  $\text{DS}\cdot(\text{D}_2\text{S})$ -Komplexes wurde ebenfalls mit 325 nm aufgenommen.

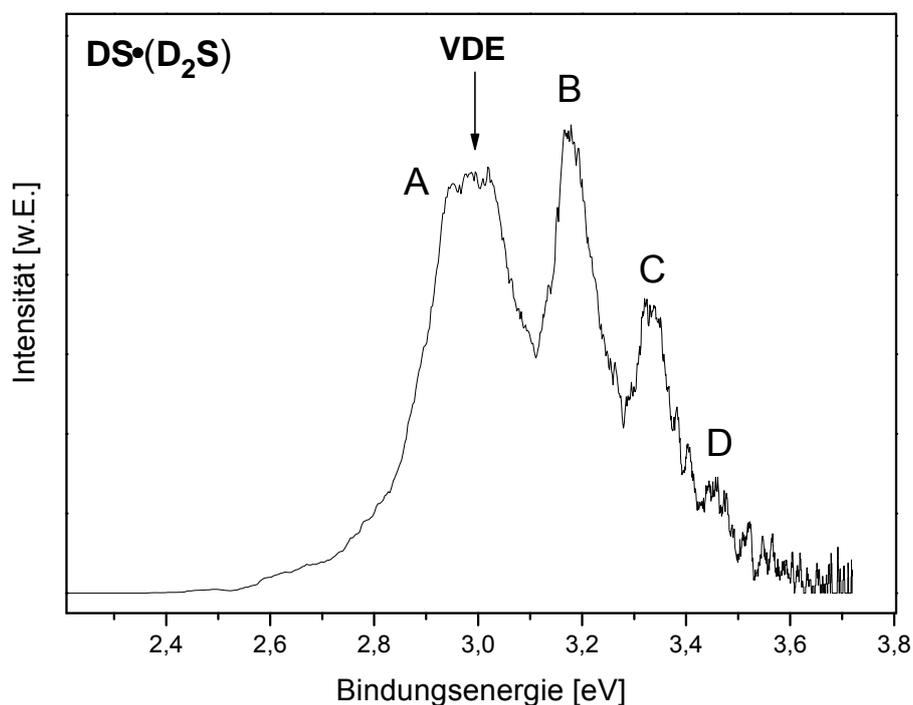


Abb. 5.8 Photodetachment-Photoelektronenspektrum des  $\text{DS}^-\cdot\text{D}_2\text{S}$ -Komplexes, aufgenommen mit 325 nm, die vertikale Detachmentenergie entspricht der Bindungsenergie des ersten Peakmaximums.

In diesem Spektrum sind insgesamt vier Peaks zusehen und es fällt deutlich auf, dass Peak A sehr viel breiter als die restlichen Peaks ist. Vergleicht man die Halbwertsbreiten von Peak A im Spektrum des  $\text{HS}\cdot(\text{H}_2\text{S})$ - und des  $\text{DS}\cdot(\text{D}_2\text{S})$ -Komplexes, fällt auf dass dieser Peak im

DS•(D<sub>2</sub>S)-Spektrum bedeutend breiter ist (siehe Tab. 5.5 und Tab. 5.8). Allgemein werden die Peaks von A nach D immer schmaler.

In Tab. 5.8 sind die wichtigsten Daten zum Spektrum, sowie zum Vergleich die Frequenzen von SD und D<sub>2</sub>S aufgeführt.

**Tab. 5.8 Bindungsenergien, Halbwertsbreiten und Abstände der Peaks im HS•(H<sub>2</sub>S)-Spektrum. Zusätzlich sind zum Vergleich die Frequenzen der „Einzelkomponenten“ des Komplexes, H<sub>2</sub>S und SH angeführt.**

DS•(D <sub>2</sub> S)				
Peak	E <sub>bind</sub> [eV]	Halbwertsbreite [eV]	Peakabstände [eV]	Peakabstände [cm <sup>-1</sup> ]
A	3,00	0,210	0,18	1450
B	3,18	0,130		
C	3,33	0,100	0,15	1210
D	3,44	0,065	0,11	890

\*Zum Vergleich: Frequenzen der sym. bzw. antisym. S-D-Streckschwingung von D<sub>2</sub>S: 2615 cm<sup>-1</sup> und 2626 cm<sup>-1</sup> [Shi 72], SD: 2712 cm<sup>-1</sup> [Pat 69].

Wie schon im Spektrum des HS•(H<sub>2</sub>S)-Komplexes sieht man hier ebenfalls die antisymmetrische Streckschwingung des Protons, allerdings sind hier die Peakabstände wesentlich kleiner und viel ungleichmäßiger. Sie nehmen zu höheren Energien hin immer mehr ab und weisen auf eine hohe Anharmonizität dieser Schwingung hin. Bei einer Schwingung, an der fast ausschließlich das Proton in der Mitte des Komplexes beteiligt ist, sollte sich nach folgender Formel, die durch die Deuterierung veränderte Frequenz, berechnen lassen:

$$\omega_D = (m_H/m_D)^{1/2} \omega_H$$

Führt man dies für den Abstand zwischen Peak A und B (1770 cm<sup>-1</sup>) durch, so erhält man als Frequenz nach der Deuterierung 1252 cm<sup>-1</sup>. Im Spektrum des DS•(D<sub>2</sub>S)-Komplexes findet man jedoch einen Wert von 1450 cm<sup>-1</sup>. Erst für den Peakabstand B-C (1690 cm<sup>-1</sup>) ergibt sich eine bessere Übereinstimmung des berechneten Wertes (1195 cm<sup>-1</sup>) mit dem aus dem Spektrum ermittelten Wert (1210 cm<sup>-1</sup>). Diese Diskrepanz im ersten Wert, könnte z. B. auf die sehr große Halbwertsbreite von Peak A (0,22 eV) zurückzuführen sein, die eine genauere

Bestimmung der vertikalen Detachmentenergie (ca.  $3,00 \pm 0,02$  eV) und somit auch des exakten Abstandes zwischen Peak A und B, unmöglich macht.

Dieses Ergebnis könnte aber auch darauf hinweisen, dass noch andere Atome an der Schwingung beteiligt sind. Z. B. werden in der adiabatischen Näherung einem linearen A-H-A'-Modellsystem zwei Freiheitsgrade zugeschrieben: die anharmonische Streckschwingung AH (schnelles Sub-system) und die A-A'-Streckschwingung (langsames Subsystem) [Sok 77]. Diese beiden Systeme können in erster Näherung gut voneinander getrennt werden, da sie relativ schwach miteinander koppeln. Allerdings wurde festgestellt, dass auch durch diese schwache Kopplung der beiden Subsysteme eine Änderung des A-A'-Abstandes und somit auch der Frequenz  $\nu(\text{AH})$  erfolgt.

In diesem Zusammenhang wurde ebenfalls entdeckt, dass sich  $\nu(\text{AH})$  in wasserstoffbrücken-gebundenen Komplexen (A-H-A'), anormal ändert, wenn das Wasserstoffatom durch Deuterium ersetzt wird. So ist der Wert des Frequenzverhältnisses  $\nu(\text{AH})/\nu(\text{AD})$  für antisymmetrische Systeme wesentlich kleiner als derjenige für eine freie AH-Gruppe (z. B. 1,355 für OH und 1,393 für SH). Im Gegensatz hierzu ist der Wert für symmetrische Systeme, mit nur einem Potentialminimum, höher als derjenige für das freie Molekül (z. B. 1,414 für  $\text{FHF}^-$ ).

Berechnet man nun für das hier untersuchte System das Verhältnis  $\nu(\text{AH})/\nu(\text{AD})$ , so erhält man einen Wert von 1,22. Da dieser Wert deutlich kleiner als derjenige im freien SH-Molekül (1,393) ist, deutet dies auf das Vorliegen eines eher antisymmetrischen neutralen Komplexes hin. Die Frequenzänderung durch eine Isotopensubstitution lässt sich in diesem Fall durch folgende Formel abschätzen [Sok 77]:

$$\nu(\text{AH})/\nu(\text{AD}) \approx \rho \left[ (\rho^{1/2} - 1) \nu_0(\text{AH})/\nu(\text{AH}) + 1 \right]^{-1}$$

mit  $\rho = m_D(m_A + m_H)/m_H(m_A + m_D)$

$\nu_0(\text{AH})$  : Frequenz der A-H-Streckschwingung im ungestörten Molekül

$\nu(\text{AH})$  : Frequenz der A-H-Streckschwingung im Komplex

Mit  $\nu_0(\text{SH}) = 2712 \text{ cm}^{-1}$ \* und  $\nu(\text{SH}) = 1770 \text{ cm}^{-1}$ , erhält man aus obiger Formel einen Wert für  $\nu(\text{SD})$  von  $1461 \text{ cm}^{-1}$ . Dieser Wert wiederum stimmt sehr gut mit dem experimentell ermittelten Wert von  $1450 \text{ cm}^{-1}$  überein. Dieses Ergebnis scheint tatsächlich darauf hinzuweisen, dass der neutrale Übergangszustand, der durch das Photodetachment erreicht wird, als antisymmetrischer Komplex vorliegt, d. h. dass das schüttelnde Proton kurz nach dem Photodetachment nicht in der Mitte zwischen den beiden Schwefelatomen sitzt.

Die sehr große Breite von Peak A, ist vermutlich wieder durch Photodetachment in einen dissoziativen Zustand zu erklären. Da jedoch die Halbwertsbreite von Peak A im  $\text{HS}\cdot(\text{H}_2\text{S})$ -Spektrum mit  $0,16 \text{ eV}$  kleiner als diejenige im  $\text{DS}\cdot(\text{D}_2\text{S})$ -Spektrum ( $0,22 \text{ eV}$ ) ist, spricht vieles dafür, dass im neutralen  $\text{DS}\cdot(\text{D}_2\text{S})$ -Komplex mehr niederfrequente Schwingungen als im  $\text{HS}\cdot(\text{H}_2\text{S})$ -Komplex angeregt werden und so zu dieser enormen Peakverbreiterung führen. Berechnet man wieder die mit den jeweiligen Schwingungsquantenzahlen korrelierten Dissoziationsschwellen (Vorgehensweise siehe Kapitel 5.7 und Abb. 5.4) so stellt man fest, dass bei diesem Komplex ebenfalls alle Zustände des neutralen Komplexes, die durch das Photodetachment erreicht werden, über der Dissoziationsschwelle für die Entstehung von SD und  $\text{D}_2\text{S}$ , im jeweiligen Grundzustand, liegen (siehe Tab. 5.9). Zur Berechnung der Dissoziationsschwellen wurde die Elektronen-affinität von SD ( $\text{EA}(\text{SD}) = 2,315 \pm 0,002 \text{ eV}$  [Bre 81]) und die Dissoziationsenergie des anionischen  $\text{HS}\cdot(\text{H}_2\text{S})$ -Komplexes verwendet, da leider die Dissoziationsenergie des entsprechenden deuterierten Komplexes unbekannt ist.

**Tab. 5.9 Peakpositionen im experimentell erhaltenen Spektrum und die zum jeweiligen Peak gehörenden, berechneten Dissoziationsschwellen. Die bei der Peakposition jeweils angegebene Ungenauigkeit entspricht der Hälfte der Peakhalbwertsbreite.**

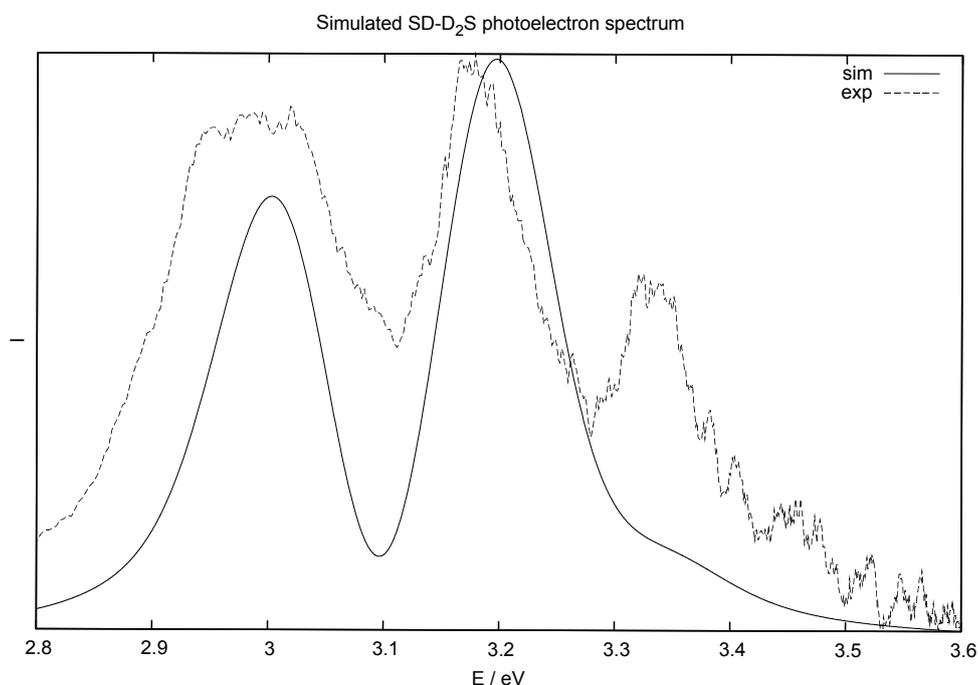
Peak	Schwingungsquantenzahl	Peakposition im Spektrum [eV]	Dissoziationsschwelle für $\text{D}_2\text{S}$ ( $\nu = \nu^2/2$ ) [eV]
A	$\nu^2 = 0$	$3,00 \pm 0,105$	$2,885 \pm 0,04$
B	$\nu^2 = 2$	$3,18 \pm 0,065$	$3,135 \pm 0,04$
C	$\nu^2 = 4$	$3,34 \pm 0,050$	$3,385 \pm 0,04$
D	$\nu^2 = 6$	$3,44 \pm 0,033$	$3,635 \pm 0,04$

\* Verwendet man in obiger Formel zur Berechnung von  $\nu(\text{SD})$ , die Frequenz  $\nu_0$  einer S-H-Streckschwingung im  $\text{H}_2\text{S}$ -Molekül (ca.  $2620 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $m_{\text{SH}}$  statt  $m_{\text{S}}$ , so erhält man für  $\nu(\text{SD})$  einen Wert von ca.  $1440 \text{ cm}^{-1}$ .

Peak A liegt wieder eindeutig unterhalb der zugehörigen Dissoziationsschwelle. Bei Peak B ist die Situation wieder ähnlich wie bei Peak B im  $\text{HS}^\bullet(\text{H}_2\text{S})$ -Spektrum. Unter Einbeziehung der Peakbreite (Peakmaximum-Hälfte der Peakbreite = 3,155 eV) und der Ungenauigkeit in der Dissoziationsenergie liegt dieser Peak ebenfalls, wenigstens teilweise, unter dem korrespondierenden Dissoziationslimit (3,175 eV). Es existieren jedoch auf jeden Fall, wie beim  $\text{HS}^\bullet(\text{H}_2\text{S})$ -Komplex, quasi-gebundene Zustände, da die Peaks C und D energetisch unterhalb der Dissoziationsschwelle liegen mit der sie korreliert sind. Wie schon beim  $\text{HS}^\bullet(\text{H}_2\text{S})$ -Komplex, ist hier ebenfalls die Breite der Peaks mit der Stabilität der neutralen Zustände korreliert, denn die Peaks B, C und D sind wesentlich schmaler als Peak A.

### 5.11 Simulation des PD-Photoelektronenspektrums von $\text{DS}^\bullet(\text{D}_2\text{S})$

Die Simulation des  $\text{DS}^\bullet(\text{D}_2\text{S})$ -Photodetachment-Photoelektronenspektrums wurde analog zu demjenigen des  $\text{HS}^\bullet(\text{H}_2\text{S})$ -Komplexes durchgeführt. Hierbei wurde dieselbe Potentialfläche wie für den undeutierten Komplex verwendet, es wurden jedoch die Massen im Ausdruck der kinetischen Energie angepasst.



**Abb. 5.9** Vergleich des experimentell erhaltenen  $\text{DS}^\bullet(\text{D}_2\text{S})$ -Photodetachment-Photoelektronen-Spektrums (gestrichelte Linie) mit dem simulierten Spektrum (durchgezogene Linie).

Die Peakpositionen und Intensitäten, die man aus der ein-dimensionalen Simulation (siehe Abb. 5.9) erhält, stimmen im Fall des deuterierten Komplexes, sehr gut mit den experimentell erhaltenen Peakpositionen und Intensitäten überein. Ebenfalls wird durch die Simulation bestätigt, dass man im Spektrum tatsächlich die antisymmetrische Streckschwingung des DS•(D<sub>2</sub>S)-Komplexes sieht.

## 5.12 PD-Photoelektronenspektroskopie von $HS^{\bullet} \cdot (H_2O)$

S-H-O-Bindungen kommen in vielen wichtigen biologischen Molekülen vor, z. B. wurde nachgewiesen, dass die Ausbildung von S-H-O-Bindungen in [4Fe-4S]-Kubanen (Fe-S-Proteine) eine Änderung des Redoxpotentials dieser Verbindungen um bis zu 130 mV verursachen kann [Yan 04].

Ebenfalls nachgewiesen wurde eine protonengekoppelte Elektronentransferreaktion über eine S-H-O-Brücke in einem Übergangsmetallkomplex [Huy 00]. Hier wurde vermutet, dass die Entdeckung dieses Effekts Hinweise auf die Elektronentransfer-Chemie von Fe-S-Proteinen geben kann. Genauso wie S-H-S-Bindungen kommen S-H-O-Bindungen ebenfalls in den Kristallstrukturen verschiedener Cysteine-Konformeren [Gör 96] [Lug 99] [Mog 05] vor. Außerdem wurde nachgewiesen, dass das Cysteine-Anion in der Gasphase als Thiolat vorliegt und sich eine intramolekulare  $S^{\ominus}$ -H-O-Bindung zwischen dem OH der Carbonsäuregruppe und dem Schwefel des Thiolats ausbildet. Mittels Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie des Cystein-Anions konnte hier die Bindungsstärke dieser intramolekularen Wasserstoffbrücke zu ca.  $16,4 \pm 2$  kcal/mol abgeschätzt werden [Woo 06].

Trotz der Wichtigkeit der S-H-O-Bindung wurde sie im kleinstmöglichen neutralen Komplex,  $HS^{\bullet}(H_2O)$  bzw.  $HO^{\bullet}(H_2S)$  noch nicht untersucht. Lediglich zum  $HO^{\bullet}(H_2S)$ -Komplex existieren Berechnungen zu den verschiedenen möglichen isomeren Strukturen [Wan 00].

Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie des  $HS^{\ominus} \cdot (H_2O)$ -Komplexes ist interessant, weil man eventuell, durch das Photodetachment des anionischen Komplexes, den Übergangszustand folgender Protonentransferreaktion:  $OH + H_2S \rightarrow SH + H_2O$  erreichen kann. So läuft z. B. die Oxidation von  $H_2S$  in der Erdatmosphäre hauptsächlich über diese Reaktion ab [Tyn 91] und sie ist ebenfalls ein Schlüsselschritt bei Verbrennungsprozessen in denen  $H_2S$  umgesetzt wird [Gar 05]. Die Voraussetzung hierzu ist natürlich, dass die anionische  $HS^{\ominus} \cdot (H_2O)$ -Geometrie der Struktur des Übergangszustands relativ ähnlich ist.

Im Folgenden werden die anionischen und neutralen Strukturen des  $HS^{\bullet}(H_2O)$ -Komplexes, die dem Übergangszustand ähnlich sein könnten berechnet und mit der schon bekannten Struktur des neutralen Übergangszustands verglichen.

### 5.12.1 Strukturen der anionischen und neutralen HS•(H<sub>2</sub>O)-Komplexe

Die Geometrie der Komplexe wurde sowohl mit MP2 als auch mit B3LYP und dem Basissatz aug-cc-pVDZ ermittelt. Die Berechnung erfolgte analog zu den neutralen und anionischen HS•(H<sub>2</sub>S)-Komplexen.

#### Anionische Strukturen

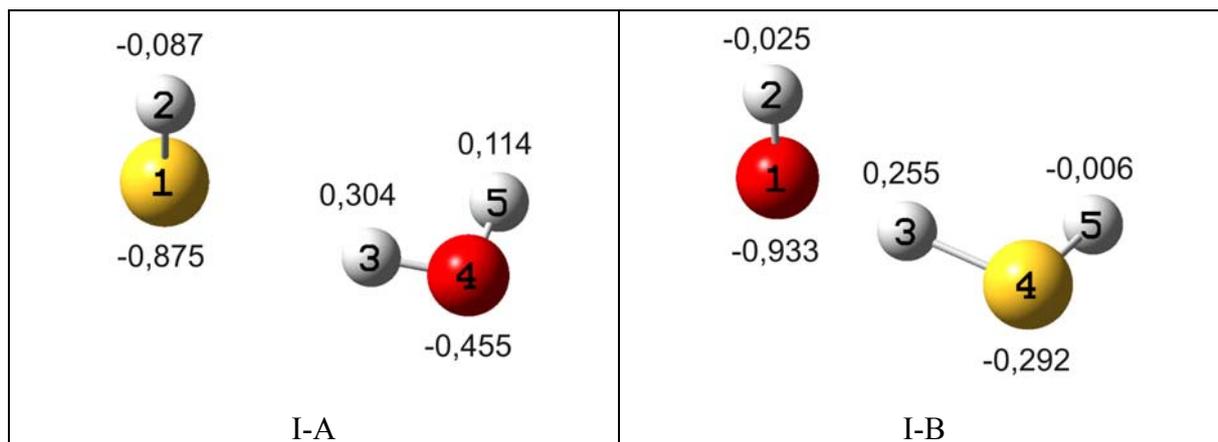


Abb. 5.10 Allg. gelb: Schwefelatome, rot Sauerstoffatome, grau: Wasserstoffatome, links: Struktur des anionischen globalen Minimums, erhalten mit MP2 und B3LYP, rechts: Struktur des anionischen Übergangszustands (besitzt eine negative Frequenz) mit MP2 und B3LYP, für die Protonentransferreaktion  $\text{OH}^- + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SH}^- + \text{H}_2\text{O}$ . Mit angegeben sind die jeweiligen Mulliken-Ladungen [Mul 55] im Molekülkomplex.

Tab. 5.10 Strukturelle Daten für die Verbindungen aus Abb. 5.10.  $E_{\text{tot}}$  ist inklusive der Nullpunktsenergie angegeben.

Struktur	I-A		I-B	
	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP
1-3 [Å]	2,240	2,232	1,439	1,437
3-4 [Å]	0,996	0,999	1,355	1,355
1-4 [Å]	3,221	3,217	2,794	2,792
1-3-4 [°]	167,9	168,5	178,4	178,3
2-1-3 [°]	94,7	95,6	104,4	104,7
3-4-5 [°]	100,1	101,1	94,9	95,3
2-1-4-5 [°]	-90,5	-90,5	-89,6	-89,7
$E_{\text{tot}}$ [Hartrees]	-474,547970	-475,291752	-474,507541	-475,250282

Als globale anionische Minimumsstruktur findet man Struktur I-A. In dieser Struktur ist eindeutig das H-Atom 3 am Sauerstoffatom 4 lokalisiert und die Geometrie des im Komplex enthaltenen H<sub>2</sub>O-Moleküls ist kaum gestört, denn die O-H-Bindungslänge beträgt im Komplex 0,996 Å (Abstand: 3-4) und im ungestörten H<sub>2</sub>O-Molekül 0,958 Å.

Lediglich der H-O-H-Winkel scheint etwas vom Wert im ungestörten Molekül abzuweichen, hier findet man im Komplex 100,1° und in ungestörtem Zustand 104,5°. Die Geometrie I-B, in der das H-Atom 3 fast in der Mitte zwischen den Atomen 1 (Sauerstoff) und 4 (Schwefel) sitzt, stellt lediglich einen anionischen Übergangszustand, mit einer imaginären Frequenz, dar.

Für die Protonentransferbarriere im anionischen Komplex ist zwar kein Wert bekannt, jedoch lässt sich aus den Energiewerten ( $E_{\text{tot}}$ ) der verschiedenen Strukturen abschätzen, dass der anionische Übergangszustand ca. 1,1 eV über dem globalen Minimum liegt. Diese Energie ist so groß, dass sie mit Bestimmtheit nicht mehr durch die Nullpunktsenergie der Shuttlebewegung kompensiert werden kann. Eine Geometrie, bei der das H-Atom 3 eindeutig am Schwefelatom lokalisiert ist, konnte nicht gefunden werden. Man muß also tatsächlich davon ausgehen, dass das H-Atom 3 bevorzugt am Sauerstoffatom lokalisiert ist. Für die bevorzugte Lokalisation dieses H-Atoms am Sauerstoffatom, sind vermutlich die stark unterschiedlichen Protonenaffinitäten von OH<sup>-</sup> und SH<sup>-</sup> verantwortlich. Die Protonenaffinität von OH<sup>-</sup> ist mit 390,7 kcal/mol [Gro 03] deutlich größer, als diejenige von SH<sup>-</sup> (350,7 kcal/mol [Gro 03]).

Ähnliche Effekte, die ebenfalls stark unterschiedlichen Protonenaffinitäten zugeschrieben wurden, entdeckte man in mehreren anionischen Komplexen. So liegt z. B. der F<sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>S)-Komplex, aufgrund der größeren Protonenaffinität des Fluors, eigentlich als (FH)•SH<sup>-</sup>-Komplex vor [Wil 05]. Dasselbe gilt für den O<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>S)-Komplex, er liegt ebenfalls in der Form (O<sub>2</sub>H)•SH<sup>-</sup> [Bel 04] vor.

Weitere lokale Minima des anionischen HS•(H<sub>2</sub>O)-Komplexes, wie sie von Gao et al. [Gao 86] mittels MP2, allerdings mit einem sehr kleinen Basissatz (6-31+G(d)), gefunden wurden, konnten mit einem größeren Basissatz von Dunning (aug-cc-pVDZ) nicht reproduziert werden. Zusätzlich zu dem obigen globalen Minimum berechnete er noch eine „trans“- und eine „cis“-Struktur, mit Diederwinkeln (2-1-4-5) von 180° bzw. 0°.

## Neutrale Strukturen

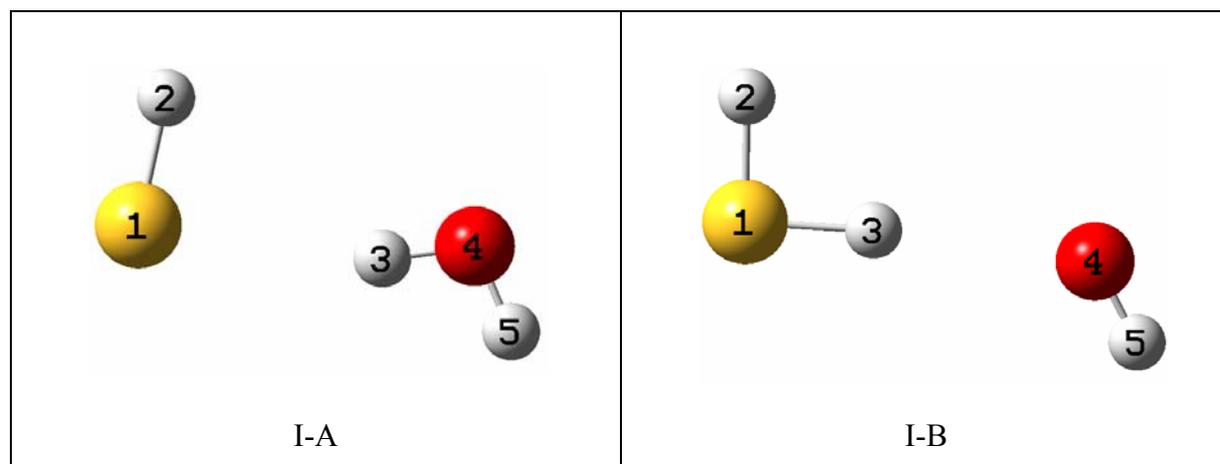


Abb. 5.11 Allg. gelb: Schwefelatome, rot Sauerstoffatome, grau: Wasserstoffatome, neutrale Strukturen zweier verschiedener Van-der-Waals-Minima, links: lokales Minimum bei MP2 und B3LYP, rechts: Lokales Minimum bei MP2, Übergangszustand bei B3LYP mit einer negativen Frequenz

Tab. 5.11 Strukturelle Daten für die Verbindungen aus Abb. 5.11 und für den neutralen Übergangszustand (TS) der Protonentransferreaktion  $\text{OH} + \text{H}_2\text{S}$  [Eil 07]. ( $E_{\text{tot}}$  ist inklusive der Nullpunktenergie angegeben)

Struktur	I-A		I-B		TS
	MP2	B3LYP	B3LYP	MP2	
1-3 [Å]	2,574	2,555	1,360	1,351	1,394
3-4 [Å]	0,970	0,970	2,293	2,347	1,497
1-4 [Å]	3,479	3,499	3,649	3,696	2,712
1-3-4 [°]	155,5	164,6	174,8	175,7	137,5
2-1-3 [°]	80,2	85,1	92,8	92,7	92,1
3-4-5 [°]	104,2	105,0	118,1	124,7	104,1
2-1-4-5 [°]	180,0	179,9	176,7	179,8	107,8
$E_{\text{tot}}$ [Hartrees]	-474,448801	-475,186438	-475,142130	-474,396728	

Berechnungen zu neutralen  $\text{SH}\cdot(\text{H}_2\text{O})$ -Komplexen existieren in der Literatur kaum. Von Wilson [Wil 94] wurde jedoch der Übergangszustand für die auf direktem Weg stattfindende Protonentransferreaktion  $\text{OH} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SH} + \text{H}_2\text{O}$  berechnet und vom Übergangszustand ausgehend, eine intrinsische Reaktionskoordinatenanalyse (IRC) durchgeführt, die zeigte, dass der Reaktionsweg in beiden Richtungen, zu über Wasserstoffbrücken gebundenen Minima führt. Diese Minima sind entweder eher edukt- ( $\text{HO}\cdot(\text{H}_2\text{S})$ ) oder produkt-ähnlich

(HS•(H<sub>2</sub>O)). Die zugehörigen Strukturen berechnete er ebenfalls mit MP2(Full)/6-311\*\*G. Diese beiden Strukturen, unterscheiden sich allerdings von den hier gefundenen. So berechnete er eine ähnliche Struktur wie I-A, allerdings mit einer nahezu linearen S-H-O-Bindung (1-3-4), außerdem konnte durch eine anschließende Frequenzanalyse die Existenz dieses Minimums nicht bewiesen werden. Im Gegensatz hierzu ist Struktur I-A ein tatsächliches, wenigstens lokales Minimum. Ähnliches gilt für Struktur I-B. Hier wurde zwar ein ähnliches lokales Minimum von Wilson gefunden, aber wie bei Isomer I-A unterscheidet sich hier ebenfalls der S-H-O-Winkel (1-3-4) mit 159,5° vom hier mit MP2 gefundenen, der 175,7° beträgt. Allerdings wurde die Struktur I-B von Wang [Wan 00] sowohl mit MP2(Full), als auch mit B3LYP und dem Basissatz 6-311 ++ G(2d,2p) berechnet und seine Ergebnisse stimmen mit unseren sehr gut überein. Unter anderem fand er ebenfalls, dass die Struktur I-B mit B3LYP berechnet, eine imaginäre Frequenz besitzt und somit nur einen Übergangszustand darstellt.

Aufgrund der globalen Minimumsstruktur des Anions, das eindeutig als HS<sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O) vorliegt, und der stabileren neutralen Form, die der Anionengeometrie relativ ähnlich ist, ist es sehr unwahrscheinlich, dass man im Photodetachment-Photoelektronenspektrum einen Protonen-transfer beobachten kann. Viel wahrscheinlicher ist es, das produkt-ähnliche Van-der-Waals Minimum HS•(H<sub>2</sub>O) durch Photodetachment zu erreichen. Vergleicht man die Anionen- und die Neutralenstruktur, so würde man vor allem eine Anregung, durch das Photodetachment, von eher niederfrequenten Schwingungen, wie z. B. Torsions-, Biegeschwingungen und der S-O-Streckschwingung erwarten.

### 5.12.2 Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie von $\text{HS}^{\bullet}(\text{H}_2\text{O})$

Das Spektrum des  $\text{HS}^{\bullet}(\text{H}_2\text{O})$ -Komplexes wurde mit einer Wellenlänge von 313,5 nm aufgenommen.

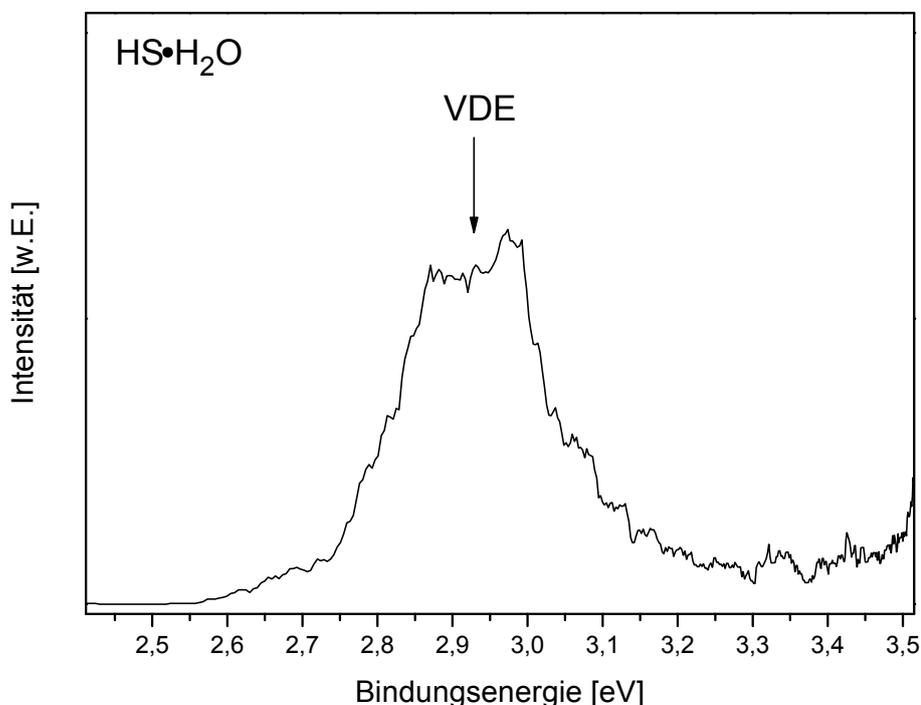


Abb. 5.12 Photodetachment-Photoelektronen-Spektrum des  $\text{HS}^{\bullet}(\text{H}_2\text{O})$ -Komplexes, aufgenommen mit 313,5 nm, die vertikale Detachmentenergie entspricht der Bindungsenergie des Peakmaximums.

Wie schon aus den Rechnungen erwartet, sieht man hier nicht die antisymmetrische Streck-schwingung des S-H-O-Kerns, da das H-Atom stark am Sauerstoffatom lokalisiert ist. Da vorwiegend sehr niederfrequente Schwingungen durch den Photodetachment-Prozess angeregt werden, ist es hier nicht möglich Aussagen über die Feinstruktur des erhaltenen Peaks zu machen. Die vertikale Photodetachmentenergie lässt sich jedoch zu  $2,93 \pm 0,025$  eV bestimmen. Hieraus lässt sich näherungsweise die Solvatationsenergie (SE), d. h. der Energiegewinn, der durch die Anlagerung eines Wassermoleküls an das SH-Anion entsteht, berechnen (wobei hier näherungsweise statt der adiabatischen Elektronenaffinität (EA), die vertikale Detachmentenergie verwendet wird):

$$\text{SE} = \text{EA}(\text{HS}^{\bullet}(\text{H}_2\text{O})) - \text{EA}(\text{SH}) = 0,615 \text{ eV}$$

Mit folgender Formel lässt sich nun eine Beziehung zur Dissoziationsenergie des anionischen Komplexes herstellen:

$$SE = EA(\text{HS}\cdot(\text{H}_2\text{O})) - EA(\text{SH}) = D_0(\text{HS}^-\cdot(\text{H}_2\text{O})) - D_N(\text{HS}\cdot(\text{H}_2\text{O}))$$

Da die Dissoziationsenergie des neutralen Komplexes ( $D_N$ ) wesentlich kleiner ist, als diejenige des anionischen Komplexes ( $D_0$ ), kann sie hier für eine Abschätzung von  $D_0$  vernachlässigt werden:

$$SE \approx D_0(\text{HS}^-\cdot(\text{H}_2\text{O})) = 0,615 \text{ eV}$$

Vergleicht man diesen Wert mit dem in der Literatur bekannten,  $14,2 \pm 0,2 \text{ kcal/mol}$  ( $0,62 \pm 0,01$ ) [Sie 89], so lässt sich eine sehr gute Übereinstimmung feststellen. In Tab. 5.12 findet man einen Vergleich der wichtigsten Daten des  $\text{HS}\cdot(\text{H}_2\text{O})$ -Komplexes mit den Daten der  $\text{HO}\cdot(\text{H}_2\text{O})$ - und  $\text{HS}\cdot(\text{H}_2\text{S})$ -Komplexe.

**Tab. 5.12 Vergleich der Bindungsenergien, Dissoziationsschwellen und der Halbwertsbreiten der drei Verbindungen,  $\text{HO}\cdot(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{HS}\cdot(\text{H}_2\text{S})$  und  $\text{HS}\cdot(\text{H}_2\text{O})$ .**

Verbindung	$E_{\text{bind}}^*$ [eV]	Dissoziationsschwelle [eV]	Halbwertsbreite [eV]
$\text{HO}\cdot(\text{H}_2\text{O})$ [Arn 95]	$3,21 \pm 0,165$	$3,010 \pm 0,04$	0,330
$\text{HS}\cdot(\text{H}_2\text{S})$	$3,06 \pm 0,080$	$2,885 \pm 0,04$	0,160
$\text{HS}\cdot(\text{H}_2\text{O})$	$2,93 \pm 0,095$	$2,935 \pm 0,01$	0,190

\*(VDE  $\pm$  Peakhalbwertsbreite)

Überraschenderweise scheinen der erste Peak im  $\text{HS}\cdot(\text{H}_2\text{S})$ -Spektrum (3,06 eV) und der im  $\text{HO}\cdot(\text{H}_2\text{O})$ -Spektrum (3,21 eV) deutlicher über der Dissoziationsschwelle von 2,885 eV bzw. 3,010 eV zu liegen, als der  $\text{HS}\cdot(\text{H}_2\text{O})$ -Peak (2,93 eV, Diss.-Schwelle: 2,935 eV).

Der neutrale Zustand, den man durch das Photodetachment im  $\text{HS}\cdot(\text{H}_2\text{O})$ -Komplex erreicht, könnte sogar tatsächlich gebunden und nicht nur quasi gebunden sein, wie etliche Zustände im  $\text{HS}\cdot(\text{H}_2\text{S})$ - und  $\text{DS}\cdot(\text{D}_2\text{S})$ -Spektrum. Leider lassen sich hierüber keine genauen Aussagen treffen, da der Fehler der Messung 0,025 eV und der angegebene Fehler der Dissoziationsenergie mit 0,01 eV relativ groß sind.

Vergleicht man die Peak-Halbwertsbreiten der drei Verbindungen miteinander, so lässt sich feststellen, dass die Halbwertsbreite des Peaks im  $\text{HS}\cdot(\text{H}_2\text{O})$ -Spektrum mit 0,190 eV in der Größenordnung der Halbwertsbreite des ersten Peaks im  $\text{HS}\cdot(\text{H}_2\text{S})$ -Spektrum (0,160 eV) liegt, und die Halbwertsbreite des ersten  $\text{HO}\cdot(\text{H}_2\text{O})$ -Peaks mit 0,330 eV deutlich größer ist. Man kann daher vermuten, dass durch das Photodetachment hauptsächlich die Schwingungen im  $\text{HS}\cdot(\text{H}_2\text{O})$ -Komplex angeregt werden, bei denen der Austausch eines Schwefel- gegen ein Sauerstoffatom kaum eine Vergrößerung der Frequenz und somit kaum eine Peakverbreiterung, verursacht. Zusätzlich könnte man auch vermuten, dass sich die Stabilitäten der beiden neutralen Komplexe  $\text{HS}\cdot(\text{H}_2\text{S})$  und  $\text{HS}\cdot(\text{H}_2\text{O})$  sehr ähnlich sind und beide wesentlich stabiler als der neutrale  $\text{HO}\cdot(\text{H}_2\text{O})$ -Komplex sind.

### 5.12.3 Berechnung der vertikalen Detachmentenergie

Die vertikale Detachmentenergie (VDE) wurde analog zu derjenigen des  $\text{HS}\cdot(\text{H}_2\text{S})$ -Komplexes, mit demselben Basissatz aug-cc-pVDZ, berechnet, allerdings nur mit den Methoden MP2 und B3LYP. In Tab. 5.13 ist ein Vergleich der beiden Methoden aufgeführt.

**Tab. 5.13 Vergleich zwischen der mit verschiedenen Methoden berechneten und der experimentellen vertikalen Detachmentenergie (VDE). Alle VDE's wurden ohne Berücksichtigung der Nullpunktsenergien berechnet.**

Methode	VDE (ber.) [eV]	VDE (ber.)-VDE (exp.) [eV]
MP2	2,81	0,12
B3LYP	2,98	0,05
VDE (exp.) = 2,93 eV		

Erstaunlicherweise ist hier die Fähigkeit der beiden Methoden, die vertikale Detachmentenergien akkurat zu berechnen genau invertiert. Im Fall des  $\text{HS}\cdot(\text{H}_2\text{O})$ -Komplexes ist es möglich mit der B3LYP-Methode, die beim  $\text{HS}\cdot(\text{H}_2\text{S})$ -Komplex noch eine Abweichung von 0,17 eV zur experimentellen vertikalen Detachmentenergie besaß, die vertikale Detachmentenergie bis auf 0,05 eV genau vorherzusagen, während die MP2-Methode, die die vertikale Detachmentenergie des  $\text{HS}\cdot(\text{H}_2\text{S})$ -Komplexes bis auf 0,04 eV reproduzieren konnte, hier um 0,12 eV abweicht.

## 6 Mikrosolvatisierte Protonen-Transfer-Übergangszustände

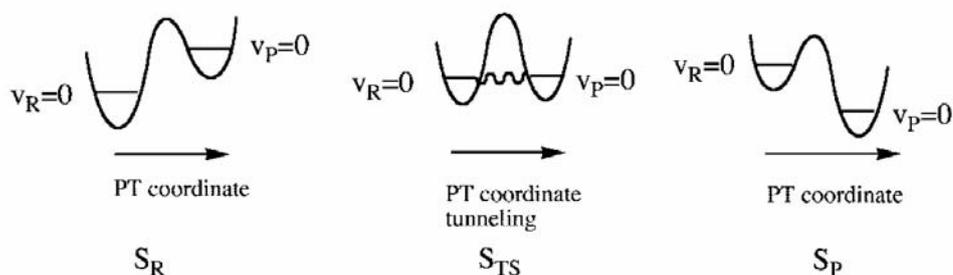
Ein wichtiges Thema in der Chemie war schon immer der Einfluß des Lösungsmittels auf chemische Reaktionen. Reaktionen in der Gasphase können zwar oft als Modellsysteme untersucht werden, aber die meisten Reaktionen in der Natur finden in Lösung statt und unterscheiden sich oft gravierend von denjenigen in der Gasphase.

Zum Beispiel wurde für Protonentransferreaktionen eine große Abhängigkeit des Protonentransfer-Energieprofils vom Lösungsmittel gefunden [Tim 91] [And 86].

Die Aktivierungsbarrieren für den Protonentransfer, die für den  $\text{HO}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{O})$ -Komplex, einmal in der Gasphase ( $0,22 \pm 0,07$  kcal/mol [Sam 02]) und einmal in wässriger Lösung ( $3,15 - 3,55$  kcal/mol [Tun 95]) berechnet wurden, unterscheiden sich drastisch voneinander. In Lösung scheint die asymmetrische Form (das Proton befindet sich nicht in der Mitte zwischen den beiden Sauerstoffatomen) des Komplexes stärker solvatisiert und somit stabilisiert zu werden und dies wiederum führt zu einer größeren Aktivierungsbarriere für den Protonentransfer in Lösung [Tun 95]. Allerdings müssen zusätzlich Lösungsmittelfluktuationen mit in Betracht gezogen werden, die den Protonentransfer katalysieren können und unter Umständen dazu führen, dass die Aktivierungsbarriere auch in Lösung sehr klein oder nahezu Null wird [Tun 97].

Eine neuere Theorie geht sogar explizit davon aus, dass einem Protonentransfer von vorne herein Fluktuationen des Lösungsmittels vorausgehen, die die Reaktanden und Produkte in eine isoenergetische Resonanz bringen und dass erst beim Erreichen dieses Resonanzzustands ein Protonentransfer, entweder adiabatisch oder nichtadiabatisch, stattfindet, siehe Abb. 6.1 [Pet 08].

## SCHEME 1



## SCHEME 2

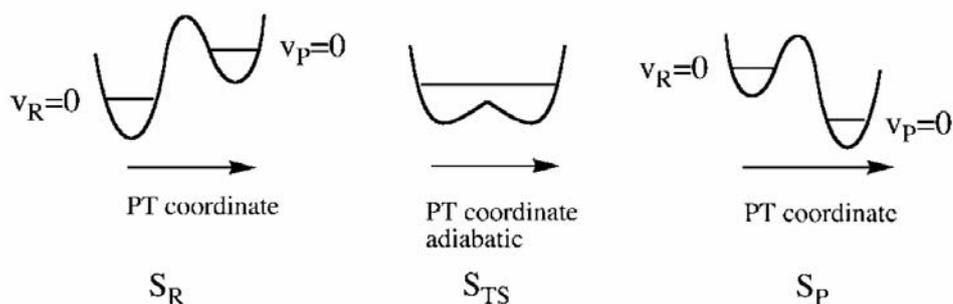


Abb. 6.1 Scheme 1: nichtadiabatischer Protonentransfer, Scheme 2: adiabatischer Protonentransfer,  $S_R$ : Lösungsmittelkonfiguration der Reaktanden,  $S_{TS}$ : Lösungsmittelkonfiguration des Übergangszustands,  $S_P$ : Lösungsmittelkonfiguration der Produkte. Das Tunneln des Protons (Scheme 1) bzw. der adiabatische Protonentransfer (Scheme 2) findet bei der Lösungsmittelkonfiguration  $S_{TS}$  statt [Pet 08].

Einen nichtadiabatischen Protonentransfer nimmt man vor allem für schwach über Wasserstoffbrücken gebundene Komplexe an, während ein adiabatischer Protonentransfermechanismus vor allem bei Komplexen mit starken Wasserstoffbrückenbindungen angenommen wird. Bei beiden Mechanismen liegen im Ausgangssystem die Reaktanden im Gleichgewicht mit dem Lösungsmittel vor. Durch diese Lösungsmittelkonfiguration werden die Reaktanden mehr stabilisiert als die Produkte und liegen energetisch tiefer. Aufgrund von thermischen Fluktuationen kann sich nun die Lösungsmittelkonfiguration um die Reaktanden ändern und zu einer Destabilisierung des Protonentransfer-Anfangszustands, sowie zu einer Stabilisierung des Protonentransfer-Endzustands führen.

Bei einer bestimmten Lösungsmittelkonfiguration  $S_{TS}$  sind nun der Ausgangs- und der Endzustand isoenergetisch. Im nichtadiabatischen Fall tunnelt nun das Proton aus dem Schwingungsgrundzustand des Reaktanden,  $v_R = 0$ , zum Schwingungsgrundzustand des Produkts,  $v_P = 0$  (siehe Scheme 1, Abb. 6.1). Im adiabatischen Fall hingegen erfährt das Proton keine elektronische Barriere in der Protonentransfer-Koordinate, falls diese Barriere

kleiner als die Nullpunktsenergie der transferierenden Schwingungsmode ist und es kann ohne energetische Hindernisse einfach frei transferiert werden (siehe Scheme 2, Abb. 6.1). Nach dem jeweiligen Protonentransfer findet nun wieder eine Lösungsmittelfluktuatation statt um die Produkte zu stabilisieren (Zustand  $S_P$ ) und die Reaktion ist abgeschlossen.

Vor kurzem wurde jedoch entdeckt, dass nicht nur bestimmte Lösungsmittel auf Reaktionen einen katalytischen Effekt ausüben, sondern dass sogar einzelne Wassermoleküle als Katalysatoren in Radikal-Molekül-Reaktionen wirken können. Z. B. senkt schon ein einziges Wassermolekül, durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zu den Reaktanden, die Barriere für den Protonentransfer vom Acetaldehyd zum OH-Radikal deutlich und führt zu einer beschleunigten H-Abstraktionsreaktion [Vöh 07].

Ein erster Schritt zum Verständnis dieser Prozesse in Lösung ist die Untersuchung von mikrosolvatisierten Komplexen in der Gasphase. So wurde z. B. von Neumark et al. mit Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie die schrittweise Solvatisierung von  $XHX$ -Übergangszuständen ( $X = \text{Halogen}$ ) durch Ar-Atome [Liu 00] [Liu 01],  $H_2O$  und  $HX$  ( $X = \text{Halogen}$ ) [Gom 03] untersucht, sowie Einflüsse der Solvation (mit Ar-Atomen) auf die Dynamik von  $XHX$ -Übergangszuständen ( $X = \text{Cl, I}$ ) durch die Berechnung von klassischen Trajektorien simuliert [Lav 00] [Lop 05].

Im Folgenden soll nun Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie an  $HS^{\cdot-}(H_2S)(H_2O)$ - und  $HS^{\cdot-}(H_2S)_2$ -Komplexen vorgestellt werden, um die Auswirkungen der Mikrosolvatation mit  $H_2S$ - und  $H_2O$ -Molekülen auf den Protonentransferzustand zu untersuchen. Zu erwartende Effekte wären z. B., dass die Struktur des anionischen Precursormoleküls durch die Anlagerung von  $H_2S$  oder  $H_2O$  leicht verändert wird, sich somit die Franck-Condon-Faktoren ändern oder andere Bereiche des neutralen PES, die sich in der Nähe des Übergangszustands befinden, durch das Photodetachment erreicht werden.

Bei der folgenden Interpretation der Photodetachment-Photoelektronenspektren spielen die Schwingungsformen „Protonen-Shutteln“ (antisymmetrische S-H-S-Streckschwingung), pseudo-symmetrische und pseudo-antisymmetrische S-H-Streckschwingung eine bedeutende Rolle, deswegen werden sie hier nun kurz erklärt.

Bei der antisymmetrischen S-H-S-Streckschwingung „shuttelt“ quasi das leichte Proton zwischen den beiden schwereren Schwefelatomen im symmetrischen HS•H•SH-Komplex hin und her. Diese Form von Schwingung ist nur möglich wenn sich die beiden Schwefelatome das Wasserstoffatom fast gleichberechtigt „teilen“, das Proton also quasi in der Mitte zwischen den beiden Schwefelatomen sitzt. Wird diese Bindung gestört, z. B. durch die Anlagerung eines anderen Moleküls an den Komplex, so ändert sich auch die Frequenz mit der das Proton schwingt. In ganz drastischen Fällen würde man dann im Spektrum des gestörten HS•(H<sub>2</sub>S)-Komplexes die pseudo-symmetrische oder pseudo-antisymmetrische S-H-Schwingung eines gestörten H<sub>2</sub>S-Moleküls beobachten (siehe Abb. 6.2).

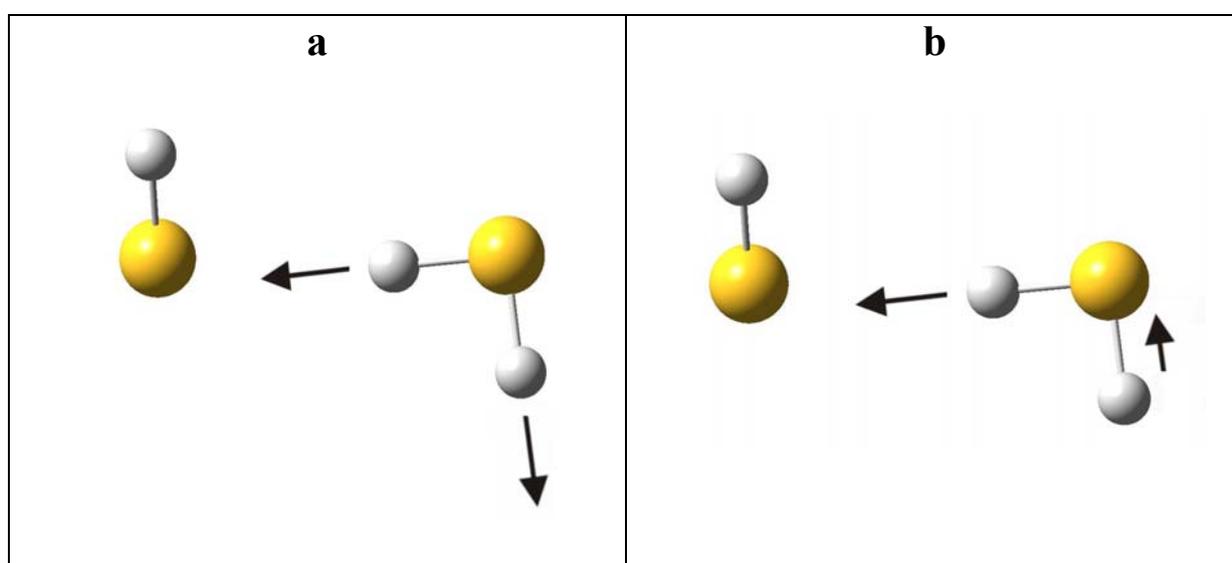


Abb. 6.2 Schematische Darstellung der pseudo-symmetrischen (a) und der pseudo-antisymmetrischen (b) S-H-Streckschwingung des gestörten H<sub>2</sub>S-Moleküls im HS•(H<sub>2</sub>S)-Komplex.

## 6.1 Massenspektrum

Zur Erzeugung von HS<sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>S)<sub>n</sub>•(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>-Komplexen wurde H<sub>2</sub>S, mit einem Druck von 1,5 - 2 bar, durch eine gepulste Düse, in der sich ein paar Tropfen destilliertes Wasser befanden, ins Vakuumsystem des Massenspektrometers expandiert.

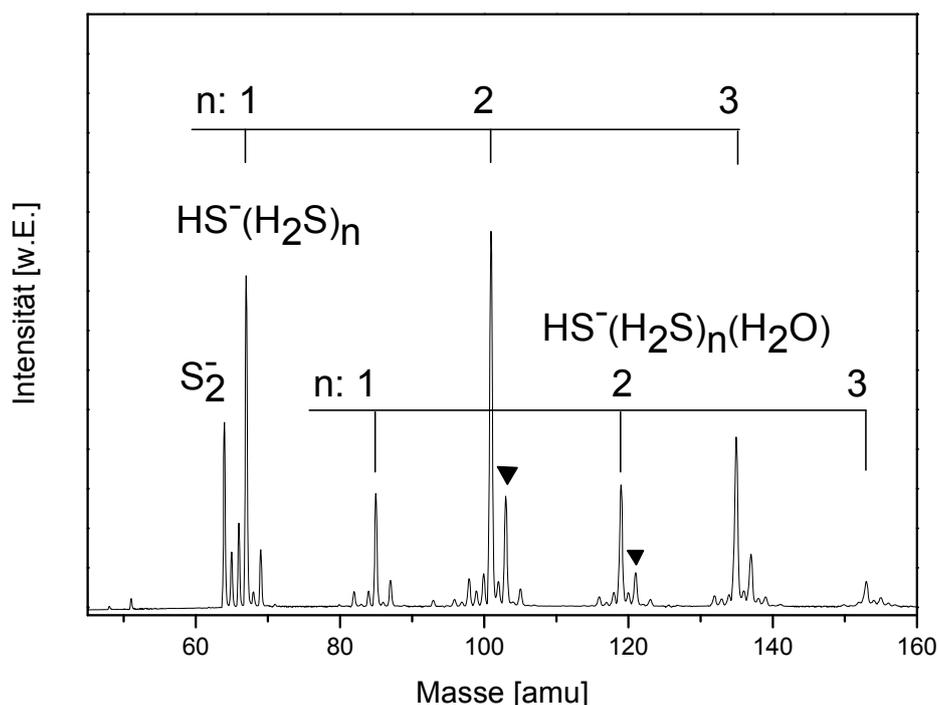


Abb. 6.3 Massenspektrum der  $\text{HS}^{\ominus}(\text{H}_2\text{S})_n \bullet (\text{H}_2\text{O})_x$ -Komplexe. Die schwarzen Dreiecke kennzeichnen eine Komplex-Serie der Form  $\text{HS}^{\ominus} \bullet (\text{H}_2\text{S}) \bullet (\text{H}_2\text{O})_x$ .

Wie aus dem Massenspektrum in Abb. 6.3 ersichtlich entstehen immer noch bevorzugt die  $\text{HS}^{\ominus}(\text{H}_2\text{S})_n$ -Komplexe und lediglich in geringerem Ausmaß Komplexe von der Form  $\text{HS}^{\ominus} \bullet (\text{H}_2\text{S})_n \bullet (\text{H}_2\text{O})$ . Ein Komplex mit der Zusammensetzung  $\text{HS}^{\ominus} \bullet (\text{H}_2\text{S}) \bullet (\text{H}_2\text{O})_2$  könnte eventuell am Peak der Masse 103 (gekennzeichnet durch das große schwarze Dreieck) beteiligt sein, allerdings muss man hier auch die Anwesenheit eines  $^{34}\text{S}$ -Isotops im Komplex  $\text{HS}^{\ominus} \bullet (\text{H}_2\text{S})_2$  berücksichtigen, der ebenfalls die Masse 103 hat.

Das Verhältnis der Peaks mit Masse 101 ( $\text{HS}^{\ominus} \bullet (\text{H}_2\text{S})_2$ -Komplex, ausschließlich mit  $^{32}\text{S}$ ) und 103 ( $\text{HS}^{\ominus} \bullet (\text{H}_2\text{S})_2$  mit einem  $^{34}\text{S}$  und  $\text{HS}^{\ominus} \bullet (\text{H}_2\text{S}) \bullet (\text{H}_2\text{O})_2$ ) beträgt ca. 1 : 0,33. Dieses Verhältnis sollte allerdings 1 : 0,13 betragen, wenn man das natürliche Vorkommen von  $^{34}\text{S}$  (4,2 %) und  $^{32}\text{S}$  (95,02 %) berücksichtigt. Hieraus folgt, dass ca. ein Drittel (0,13/0,33) des Peaks bei Masse 103 aus dem  $\text{HS}^{\ominus} \bullet (\text{H}_2\text{S})_2$ -Komplex besteht, bei dem ein  $^{32}\text{S}$ - durch ein  $^{34}\text{S}$ -Isotop ersetzt ist. Der Anteil des Wasserkomplexes an dem Peak mit Masse 103 ist also ca. 1,5-mal so hoch wie der des reinen Schwefelwasserstoffkomplexes mit einem  $^{34}\text{S}$ -Isotop.

Vermutlich lässt sich auch der Peak bei Masse 121 (gekennzeichnet durch das kleine schwarze Dreieck) hauptsächlich dem  $\text{HS}^{\ominus} \bullet (\text{H}_2\text{S}) \bullet (\text{H}_2\text{O})_3$ -Komplex zuordnen. Man sieht im

Spektrum also tatsächlich noch eine dritte Serie, wenn auch schwächer als die anderen beiden, von der Form  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ .

## 6.2 Isomere Strukturen von $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S})_2$ - und $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$

Die Untersuchung der Geometrieänderungen des anionischen  $\text{HS} \cdot (\text{H}_2\text{S})$ -Kerns durch die Anlagerung eines  $\text{H}_2\text{S}$ - oder  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls ist ein wichtiger Schritt, da aus den Geometrien der anionischen Precursormoleküle oft schon ersichtlich ist, ob die Protonentransferregion im neutralen Molekül, mittels Photodetachment, erreicht wird. Sollte außerdem das „shuttelnde“ Proton an einem der Schwefelatome nun stärker lokalisiert sein, würde im Spektrum eher die pseudo-symmetrische S-H-Streckschwingung eines sozusagen verzerrten  $\text{H}_2\text{S}$ -Moleküls auftauchen und nicht mehr die antisymmetrische S-H-S-Streckschwingung (Protonen-shutteln).

Die Geometrie der anionischen Komplexe wurde sowohl mit ab initio Methoden (MP2 und CCSD(T)), als auch mit DFT-Methoden (B3LYP und BHandH), berechnet. Als Basissatz wurde wieder, wie beim  $(\text{HS}^{\ominus} \cdot \text{H}_2\text{S})$ -Komplex, für alle Berechnungen der aug-cc-pVDZ-Basissatz von Dunning verwendet. Das Vorliegen von Minimumsstrukturen, wurde ebenfalls wieder durch eine Frequenzanalyse bestätigt. Alle angegebenen theoretischen vertikalen Detachmentenergien wurden mit MP2 und dem Basissatz aug-cc-pVDZ berechnet (Vorgehensweise siehe Kapitel 5.8).

Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die Strukturen, die mit den verschiedenen Methoden erhalten wurden, gegeben, siehe Abb. 6.4.

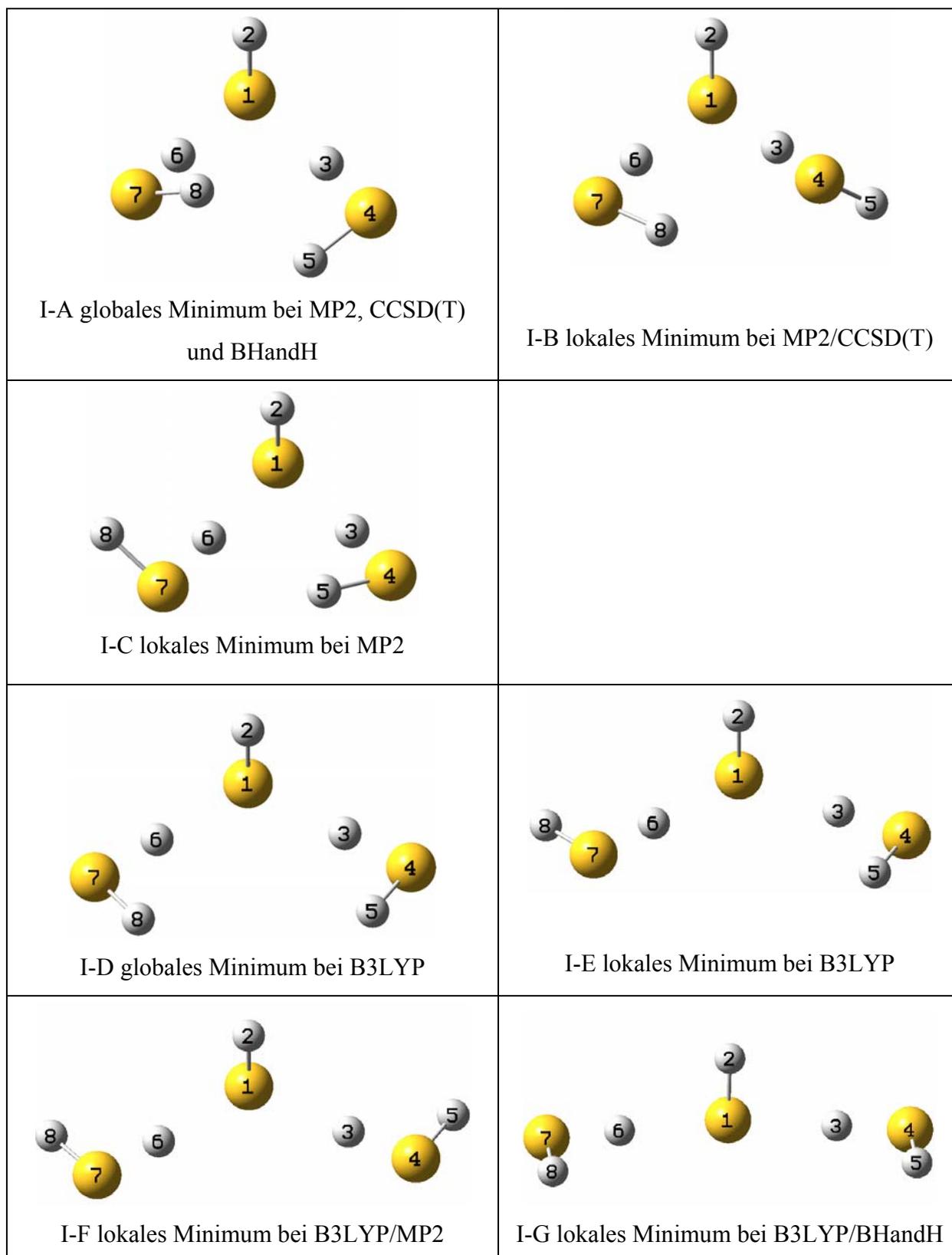
Strukturen der verschiedenen Isomere von  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S})_2$ 

Abb. 6.4 Strukturen des  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S})_2$ -Komplexes, die mit verschiedenen Methoden erhalten wurden. BHandH ist das einzige DFT-Funktional mit dem es möglich war das globale Minimum (Struktur I-A), das mit einer CCSD(T)-Rechnung erhalten wurde, zu reproduzieren.

Aus Abb. 6.4 ist ersichtlich, dass mit den beiden ab initio Methoden MP2 und CCSD(T) ein anderes globales Minimum (Struktur I-A), als mit der DFT-Methode B3LYP (Struktur I-D) erhalten wird. Die beiden globalen Minima unterscheiden sich vor allem im S-S-S-Winkel (7-1-4-Winkel, MP2:  $70,1^\circ$ , B3LYP:  $107,4^\circ$ , siehe Tab. 6.1) und in der relativen Stellung der beiden äußeren H-Atome 8 und 5 zueinander. Ähnliches gilt für die anderen lokalen Minima. Lediglich die Struktur I-F wurde mittels der DFT-Methode B3LYP und der ab initio-Methode MP2 gefunden, konnte jedoch nicht mit der CCSD(T)-Methode reproduziert werden. Es wurden noch eine ganze Reihe anderer DFT-Funktionale getestet, aber BHandH war das einzige, das in der Lage war die ab initio Struktur, zumindest die des globalen Minimums (Struktur I-A) zu reproduzieren. Zusätzlich wurde mit MP2 die Struktur I-C und mit den DFT-Methoden B3LYP und BHandH die Struktur I-G berechnet, beide konnten allerdings nicht mit einer CCSD(T)-Rechnung reproduziert werden.

Bei allen Strukturen sind die H-Atome 3 und 6 deutlicher an einem der Schwefelatome lokalisiert, als dies beim  $\text{HS}^{\cdot-} \cdot (\text{H}_2\text{S})$ -Komplex der Fall war. Mit allen Rechenmethoden findet man in den verschiedenen Strukturen der  $\text{HS}^{\cdot-} \cdot (\text{H}_2\text{S})_2$ -Komplexe eine Vergrößerung des S-S-Abstandes (1-4 und 1-7), relativ zum  $\text{HS}^{\cdot-} \cdot (\text{H}_2\text{S})$ -Komplex. Ähnliche, durch die Solvatisierung bedingte Änderungen in der Struktur, wurden ebenfalls in  $\text{XHX}^{\cdot-} \cdot \text{HX}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ )-Komplexen gefunden (stärkere Lokalisierung der H-Atome an einem der beiden Br bzw. I-Atome, Vergrößerung des Br-Br- bzw. I-I-Abstands) [Gom 03] [Nir 05].

In Tab. 6.1 sind die wichtigsten geometrischen Daten zu den verschiedenen Strukturen aufgelistet. Besonders wichtig ist hier, dass man zwischen den mit den verschiedenen Methoden erhaltenen Strukturen unterscheidet, d. h. es sind nicht alle in Abb. 6.4 und Tab. 6.1 aufgelisteten Strukturen tatsächlich Isomere. Als Isomere kann man tatsächlich nur Strukturen bezeichnen, die man auch mit derselben Methode (und demselben Basissatz) erhalten hat. Z. B. wären die Strukturen I-A und I-D keine isomeren Strukturen. Struktur I-A erhält man nur mit den Methoden MP2, CCSD(T) und BHandH, während man Struktur I-D nur mit B3LYP erhält. Beide Strukturen (I-A und I-D) werden allerdings mit der jeweiligen Methode als globales Minimum erhalten, mit der B3LYP-Methode ist es also tatsächlich nicht möglich das Minimum I-A überhaupt zu erhalten!

Tab. 6.1 Strukturelle Daten für die Verbindungen aus Abb. 6.4. Ein Strich in der jeweiligen Spalte bedeutet, dass diese spezielle Struktur nicht mit der jeweiligen Methode reproduziert werden konnte.

	I-A	I-B	I-C	Methode	I-D	I-E	I-F	I-G
1-3 [Å]	2,158	2,105	2,207	MP2	-	-	2,150	-
	2,231	2,193	-	CCSD(T)	-	-	-	-
	2,053	-	-	BHandH	-	-	-	2,041
	-	-	-	B3LYP	2,107	2,119	2,115	2,125
1-6 [Å]	2,147	2,213	2,109	MP2				
	2,221	2,271	-	CCSD(T)				
	2,044	-	-	BHandH				
	-	-	-	B3LYP				
1-4 [Å]	3,565	3,529	3,601	MP2	-	-	3,561	-
	3,632	3,605	-	CCSD(T)	-	-	-	-
	3,475	-	-	BHandH	-	-	-	3,466
	-	-	-	B3LYP	3,548	3,557	3,553	3,557
1-7 [Å]	3,558	3,604	3,532	MP2				
	3,625	3,661	-	CCSD(T)				
	3,469	-	-	BHandH				
	-	-	-	B3LYP				
7-4 [Å]	4,091	3,995	3,986	MP2	-	-	5,891	-
	4,133	4,059	-	CCSD(T)	-	-	-	-
	3,917	-	-	BHandH	-	-	-	6,913
	-	-	-	B3LYP	5,720	5,858	6,048	7,093
1-3-4 [°]	174,7	179,2	172,5	MP2	-	-	167,9	-
	174,5	179,2	-	CCSD(T)	-	-	-	-
	173,2	-	-	BHandH	-	-	-	177,5
	-	-	-	B3LYP	180,0	179,8	177,3	178,7
7-1-4 [°]	70,1	68,1	67,9	MP2	-	-	111,6	-
	69,4	67,9	-	CCSD(T)	-	-	-	-
	68,9	-	-	BHandH	-	-	-	171,7
	-	-	-	B3LYP	107,4	111,1	116,7	171,3
2-1-4-5 [°]	113,3	-124,1	78,7	MP2	-	-	-91,5	-
	112,3	-127,7	-	CCSD(T)	-	-	-	-
	115,3	-	-	BHandH	-	-	-	89,5
	-	-	-	B3LYP	88,2	88,9	-91,7	89,6
2-1-7-8 [°]	-64,4	-100,6	56,6	MP2				
	-64,7	-99,8	-	CCSD(T)				
	-64,4	-	-	BHandH				
	-	-	-	B3LYP				
$\Delta E$ (eV) zum stab. Isomer	0,000	0,011	0,012	MP2	-	-	0,037	-
	0,000	0,013	-	CCSD(T)	-	-	-	-
	0,000	-	-	BHandH	-	-	-	0,046
	-	-	-	B3LYP	0,000	0,002	0,009	0,017
VDE (eV) MP2- Werte	3,52	3,51						

Eine ähnlicher Unterschied zwischen DFT- und MP2-Rechnungen wurde ebenfalls bei der Berechnung von Strukturen der  $\text{HO}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexe gefunden. Hier wurde z. B. im  $\text{HO}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ -Komplex ein O-O-O-Bindungswinkel von  $78,1^\circ$  mit der MP2-Methode und von  $108,5^\circ$  mit einer DFT-Methode (BLAP3) gefunden. Zusätzlich wurde allerdings mit beiden Methoden (MP2 und DFT) eine schwach anziehende Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen ( $0,5 \text{ kcal/mol}$ ) gefunden [Wei 00]. Besonders in der engeren MP2-Struktur scheinen Wasserstoffbrücken zwischen den solvatisierenden Wassermolekülen vorzuliegen.

Allgemein findet man bei den ab initio-Strukturen des  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S})_2$ -Komplexes eine einfache Solvatisierung des zentralen SH-Anions mit  $\text{H}_2\text{S}$ , zusätzlich bilden sich hier aber vermutlich, genau wie beim  $\text{HO}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ -Komplex, Wasserstoffbrücken zwischen den solvatisierenden Molekülen aus. Vergleicht man den Abstand der beiden Schwefelatome 7 und 4 in den solvatisierenden  $\text{H}_2\text{S}$ -Molekülen (z. B. Struktur I-A, MP2:  $4,091 \text{ \AA}$ ) mit dem S-S-Abstand des  $\text{H}_2\text{S}$ -Dimers (MP2:  $4,094 \text{ \AA}$  [Her 05]), so sind die beiden Abstände fast identisch und eine Ausbildung von schwachen Wasserstoffbrücken zwischen den beiden  $\text{H}_2\text{S}$ -Molekülen im  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S})_2$ -Komplex scheint tatsächlich vorzuliegen.

Ein zu Struktur I-A, strukturell sehr ähnliches globales Minimum wurde mittels MP2 und den beiden Basissätzen aug-cc-pVXZ ( $X=D, T$ ) auch für die  $\text{Cl}^{\ominus}$ - und  $\text{Br}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S})_2$ -Komplexe gefunden. Diese Minimumsstrukturen zeichnen sich ebenfalls durch einen sehr engen S-X-S ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ )-Winkel und durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den solvatisierenden  $\text{H}_2\text{S}$  aus [Wil 07]. Leider existieren zu diesen Komplexen keine DFT-Berechnungen, so dass hier ein Vergleich zwischen den verschiedenen Methoden nicht vorgenommen werden kann. Um die Gründe, die für die unterschiedliche Strukturvorhersage der DFT- und ab initio-Methoden verantwortlich sind aufzuspüren werden im Folgenden die sog. Mulliken-Ladungen [Mul 55] an den einzelnen Atomen in den verschiedenen Strukturen untersucht.

Betrachtet man bei den globalen Minimumsstrukturen diese Ladungen, so stellt man gravierende Unterschiede zwischen den aus ab initio- und DFT-Rechnungen erhaltenen Geometrien fest (siehe Abb. 6.5).

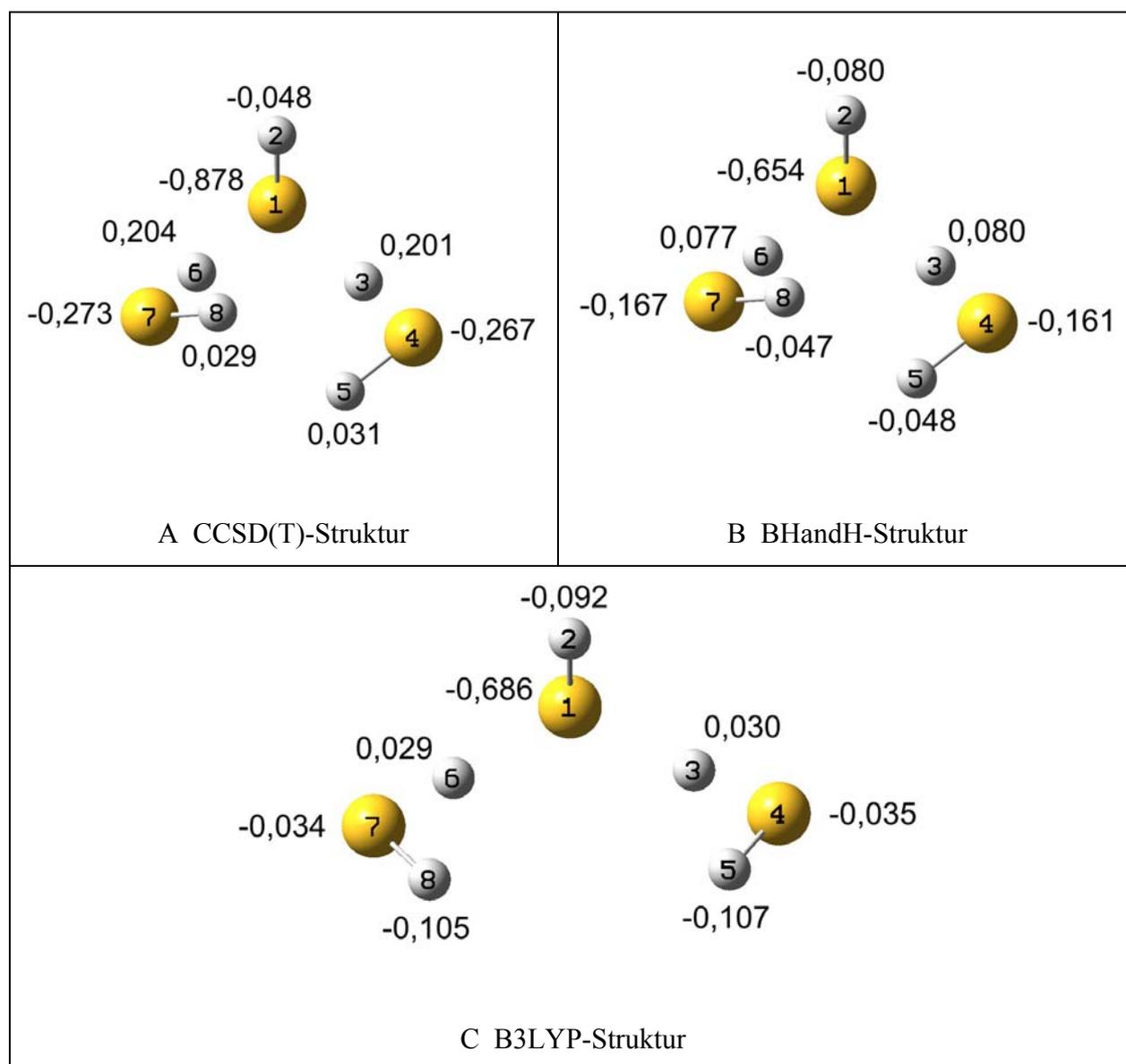


Abb. 6.5 Vergleich der Mulliken-Ladungen der korrespondierenden CCSD(T)-, BHandH- und B3LYP-Strukturen

Von den Mulliken-Ladungen ist bekannt, dass sie eine große Basissatzabhängigkeit besitzen [Mar 05], d. h., dass die berechneten Werte der Mulliken-Ladungen bei Verwendung unterschiedlicher Basissätze stark voneinander abweichen. Da sie hier aber nur zum Vergleich der Ladungsverteilung in den Strukturen – erhalten aus verschiedenen Methoden – verwendet werden und die Strukturen immer mit identischem Basissatz berechnet wurden, sollte ihre Verwendung hier kein Problem darstellen.

In Abb. 6.5A ist die mittels CCSD(T) erhaltene globale Minimumsstruktur dargestellt. Man kann hier eine deutliche Lokalisierung der negativen Ladung an den Schwefelatomen 1, 4, und 7 ausmachen, wobei der größte Teil der negativen Ladung am Schwefelatom 1 sitzt.

Deutlich ist auch die schwach positive Ladung an den Wasserstoffatomen 5 und 8 zu erkennen. Für die eher enge ringartige Struktur könnte in diesem Fall also eine Anziehung zwischen der negativen Ladung an den Schwefelatomen 4 und 7 und der positiven an den Wasserstoffatomen 5 und 8 verantwortlich sein. Vergleicht man Struktur A mit C, der B3LYP-Struktur, so erkennt man deutlich, dass hier die negative Ladung über die Schwefelatome 4 u. 7, sowie über die zugehörigen Wasserstoffe 5 u. 8 verteilt ist. Der Großteil der negativen Ladung scheint hier sogar an den Wasserstoffatomen lokalisiert zu sein. Folglich stoßen sich die Schwefel- und Wasserstoffatome, aufgrund ihrer negativen Ladung ab und man erhält einen größeren S-S-S-Bindungswinkel. Diese Ladungsverteilung würde die offenere Struktur, die man mittels B3LYP erhält, erklären.

Bei der BHandH-Struktur in Abb. 6.5C, ist nun diese Verteilung der negativen Ladung über die Schwefel- und Wasserstoffatome gegenüber derjenigen in B3LYP genau invertiert. Der Großteil der negativen Ladung ist nun wieder an den Schwefelatomen lokalisiert und nur ein kleiner Teil entfällt auf die Wasserstoffatome. Allerdings scheint die enge Struktur nicht allein aufgrund der Ladungsverteilung im Molekül zu entstehen, da sich in der BHandH-Struktur ja die negativen Ladungen an den Schwefel- und Wasserstoffatomen, in den sich gegenüberliegenden H<sub>2</sub>S-Molekülen, abstoßen müssten.

In der Literatur lassen sich jedoch Hinweise finden, warum das BHandH-Funktional, als einziges von den getesteten DFT-Funktionalen, in der Lage ist, die globale Minimumsstruktur I-A zu reproduzieren.

Normalerweise können DFT- im Gegensatz zu MP2- und CCSD(T)-Methoden, Dispersionswechselwirkungen in Molekülen nicht akkurat beschreiben [Tsu 01]. Das BHandH-Funktional stellt hier eine der wenigen Ausnahmen dar [Per 95] [Wal 05].

Im Zuge des Durchtestens von verschiedenen DFT-Funktionalen wurde ebenfalls BHandHLYP getestet, das sich vom BHandH-Funktional lediglich durch einen einzigen, zusätzlichen Term, das Becke88-Austauschfunktional unterscheidet. Die Strukturberechnung des globalen Minimums mit diesem Funktional lieferte wieder eine ähnliche Struktur wie das B3LYP-Funktional, mit einem SSS-Winkel (7-1-4) von 109,8°. Dieser Winkel ist also sogar noch etwas größer als derjenige, den man mit B3LYP (107,4°) erhält. In der Literatur ist allerdings ebenfalls bekannt, dass das Becke-Austauschfunktional Anziehungskräfte in schwach gebundenen Systemen drastisch unterschätzt [Wes 97] [Zha 97]. Dieses Austauschfunktional, ebenfalls im B3LYP-Funktional enthalten, scheint also im Fall der

anionischen  $\text{HS}^{\ominus}(\text{H}_2\text{S})_2$ -Komplexe tatsächlich die offeneren Strukturen dadurch zu verursachen, dass es die sog. Dispersionskräfte zwischen den beiden solvatisierenden  $\text{H}_2\text{S}$ -Molekülen zu wenig berücksichtigt.

Bei anionischen  $\text{HO}^{\ominus}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexen wurde nun von Grimm [Gri 95] tatsächlich berechnet, dass die Dispersionswechselwirkung einen beträchtlicher Anteil – bis zu 15 % – zur Bindungsenergie in diesen Komplexen beiträgt. Zusätzlich ist ebenfalls bekannt, dass die Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrücken in Verbindungen mit Elementen aus der zweiten Reihe des Periodensystems, wie z. B.  $\text{HCl}$  oder  $\text{H}_2\text{S}$ , sogar noch mehr durch Dispersionskräfte beeinflusst wird, als in Verbindungen mit Elementen aus der ersten Reihe [Tao 95]. Diese ganzen Ergebnisse zusammen genommen, sprechen dafür, dass bei der Ausbildung der Strukturen von  $\text{HS}^{\ominus}(\text{H}_2\text{S})_n$ -Komplexen tatsächlich nicht nur elektrostatische Ion-Dipol-Wechselwirkungen zwischen  $\text{SH}^{\ominus}$  und  $\text{H}_2\text{S}$ , sondern ebenfalls dispersive Kräfte zwischen den einzelnen  $\text{H}_2\text{S}$ -Molekülen eine nicht zu unterschätzende Rolle spielen.

Da die  $\text{HS}^{\ominus}(\text{H}_2\text{S})(\text{H}_2\text{O})$ -Strukturen sich rein formell nur durch ein  $\text{H}_2\text{O}$ - an Stelle eines  $\text{H}_2\text{S}$ -Moleküls, von den  $\text{HS}^{\ominus}(\text{H}_2\text{S})_2$ -Komplexen unterscheiden, sollen die berechneten Strukturen für diese Komplexe hier gleich im Anschluß präsentiert, verglichen und diskutiert werden.

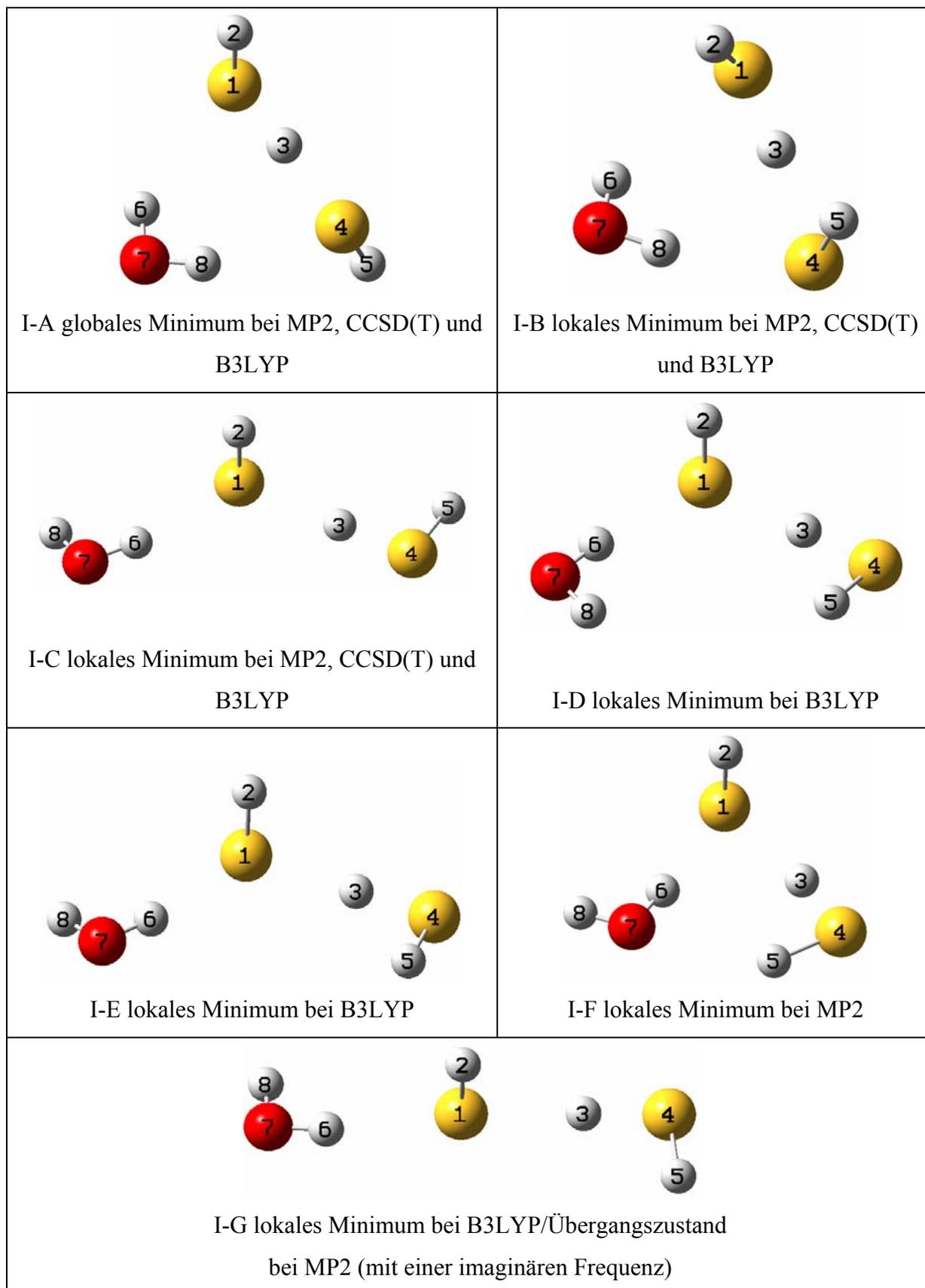
Strukturen der verschiedenen Isomere von  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ 

Abb. 6.6 Strukturen der  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ -Komplexe, die mit verschiedenen Methoden erhalten wurden. Nur die Strukturen I-A, B und II-C konnten mit der CCSD(T)-Methode reproduziert werden.

Als globales Minimum des  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ -Komplexes wird die Struktur I-A erhalten, Struktur I-B liegt jedoch nur geringfügig energetisch höher (ca. 0,001 eV, siehe Tab. 6.2).

**Tab. 6.2 Strukturelle Daten für die Verbindungen aus Abb. 6.6. Ein Strich in der jeweiligen Spalte bedeutet, dass diese spezielle Struktur nicht mit der jeweiligen Methode reproduziert werden konnte. Links von der „Methoden“-Spalte befinden sich die Geometrien, die mit allen dreien, der hier verwendeten Methoden (MP2, CCSD(T) und B3LYP) reproduziert werden konnten.**

	I-A	I-B	I-C	Methode	I-D	I-E	I-F	I-G
1-3 [Å]	1,453	1,448	2,117	MP2	-	-	2,207	-
	1,438	1,423	2,204	CCSD(T)	-	-	-	-
	1,503	1,498	2,056	B3LYP	2,028	2,057	-	2,072
1-6 [Å]	2,718	2,756	2,280	MP2	-	-	2,109	-
	2,555	2,802	2,303	CCSD(T)	-	-	-	-
	2,783	2,816	2,282	B3LYP	2,277	2,279	-	2,284
1-4 [Å]	3,467	3,476	3,535	MP2	-	-	3,601	-
	3,533	3,572	3,611	CCSD(T)	-	-	-	-
	3,447	3,455	3,511	B3LYP	3,495	3,512	-	3,519
1-7 [Å]	3,549	3,602	3,254	MP2	-	-	3,532	-
	3,454	3,316	3,273	CCSD(T)	-	-	-	-
	3,608	3,330	3,256	B3LYP	3,260	3,255	-	3,258
7-4 [Å]	3,318	3,316	5,799	MP2	-	-	3,986	-
	3,454	3,602	5,900	CCSD(T)	-	-	-	-
	3,337	3,634	5,878	B3LYP	5,330	5,779	-	6,730
1-3-4 [°]	176,2	175,6	177,1	MP2	-	-	172,5	-
	180,0	175,0	176,8	CCSD(T)	-	-	-	-
	176,2	176,2	177,9	B3LYP	179,8	179,9	-	179,0
1-6-7 [°]	144,0	141,6	167,2	MP2	-	-	167,2	-
	153,4	140,4	166,7	CCSD(T)	-	-	-	-
	143,5	142,7	167,2	B3LYP	170,7	167,9	-	167,9
7-1-4 [°]	56,4	56,0	117,3	MP2	-	-	67,9	-
	59,2	55,1	117,9	CCSD(T)	-	-	-	-
	56,4	56,0	120,5	B3LYP	104,2	117,2	-	166,5
2-1-4-5 [°]	154,2	36,6	-90,6	MP2	-	-	78,7	-
	169,8	41,1	-92,4	CCSD(T)	-	-	-	-
	158,5	18,2	-92,1	B3LYP	83,8	88,9	-	89,3
2-1-7-8 [°]	-86,1	-100,3	93,9	MP2	-	-	56,6	-
	-89,2	-103,0	92,6	CCSD(T)	-	-	-	-
	-87,6	-94,6	95,3	B3LYP	-96,2	95,3	-	92,7
$\Delta E$ (eV) zum stab. Isomer	0,000	0,001	0,052	MP2	-	-	0,0480	-
	0,0003	0,000	0,043	CCSD(T)	-	-	-	-
	0,000	0,002	0,020	B3LYP	0,005	0,016	-	0,024
VDE (eV) MP2- Werte	3,53	3,53	3,46				3,37	

Allgemein fällt auf, dass diesmal die, mittels ab initio Methoden erhaltene, globale Minimumsstruktur I-A, sowie das nächst höhere lokale Minimum I-B, ebenfalls durch B3LYP reproduziert werden. Bei diesen beiden Strukturen handelt es sich um  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S})$ -Komplexe, in denen die S-H-S-Brücke durch das  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül überbrückt wird. Ähnliche überbrückte Strukturen wurden ebenfalls für  $\text{XHX}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{O})$ -Komplexe ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) mittels B3LYP gefunden. Als größte Basissätze wurden hierbei aug-cc-pVDZ für Brom- und 6-311G\*\* für Iod-Komplexe verwendet [Gom 03].

Im Fall des  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ -Komplexes, stellt das Isomer I-A (globales Minimum), bezüglich der beiden Wasserstoffatome 2 u. 5 fast eine überbrückte trans-Struktur (HSSH-Winkel (2-1-4-5) bei MP2:  $154,2^\circ$ ) und das Isomer I-B fast eine überbrückte cis-Struktur (HSSH-Winkel (2-1-4-5) bei MP2:  $36,6^\circ$ ) dar. Bei den B3LYP-Rechnungen zu diesen beiden Strukturen sind sowohl die trans- als auch die cis-Form sogar noch stärker ausgeprägt (siehe Tab. 6.2). Auffällig ist ebenfalls, dass das Wasserstoffatom 2 in Richtung des Sauerstoffatoms 7 zeigt. Vermutlich bildet sich hier ebenfalls, wie bei den  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S})_2$ -Komplexen eine schwache Wasserstoffbrückenbindung aus und man beobachtet hier sozusagen den Übergang von einer überbrückten Struktur zu einer wieder ringartigen Struktur, in der die zwei Wasserstoffatome 2 bzw. 8 auf das Sauerstoffatom 7 bzw. das Schwefelatom 4 zuweisen, ähnlich wie im globalen Minimum I-A des  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S})_2$ -Komplexes (siehe Abb. 6.4).

Die Strukturen I-C und I-G wurden ebenfalls mit B3LYP und MP2 gefunden, wobei die Struktur I-G bei der MP2-Methode lediglich einen Übergangszustand mit einer imaginären Frequenz darstellt und deshalb nicht in Tab. 6.2 aufgelistet wurde. Die Struktur I-C konnte allerdings mit der CCSD(T)-Methode reproduziert werden. In dieser Struktur liegt jedoch der  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S})$ -Kern deutlich verzerrter vor als im ursprünglichen  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S})$ -Komplex.

Die Strukturen I-D und I-E konnten nur mit B3LYP, sowie die Struktur I-F nur mit MP2 berechnet werden. Vergleicht man hier die beiden Strukturen I-E (B3LYP) und I-F (MP2), so scheinen sich diese beiden Geometrien wieder nur durch den O-S-S-Winkel (7-1-4) zu unterscheiden. Wie schon bei den  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S})_2$ -Komplexen beobachtet, ist dieser Winkel in der B3LYP-Struktur ( $117,2^\circ$ ) wieder bedeutend größer als in der MP2-Struktur ( $67,9^\circ$ ).

Ein ähnlicher Unterschied in MP2- und B3LYP-Rechnungen wurde ebenfalls für den O-F-F-Winkel in  $\text{FHF}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{O})$ -Komplexen gefunden [Li 01]. Hier wurde der Unterschied in diesem Winkel einer dispersiven Anziehung zwischen dem freien Fluor-Atom und dem freien H-

Atom zugeschrieben. Da die DFT-Methode dispersive Kräfte auch in diesem Fall unterschätzt, war der MP2-Winkel hier ebenfalls deutlich kleiner als der B3LYP-Winkel.

Im folgenden Vergleich der  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ -,  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S})_2$ - und  $\text{XHX}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{O})$ -Komplexe ( $X = \text{F}, \text{Br}, \text{I}$ ) werden immer die MP2-Geometrien miteinander verglichen, da viele der Vergleichsdaten, die  $\text{XHX}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{O})$ -Komplexe betreffend, aus der Literatur ebenfalls mit MP2 berechnet wurden.

### **Vergleich von $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S})_2$ - und $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ -Strukturen**

Um diese Strukturen besser miteinander vergleichen zu können, werden die einzelnen MP2-Strukturen, die ebenfalls mit der CCSD(T)-Methode reproduziert werden konnten, noch einmal gesondert dargestellt.

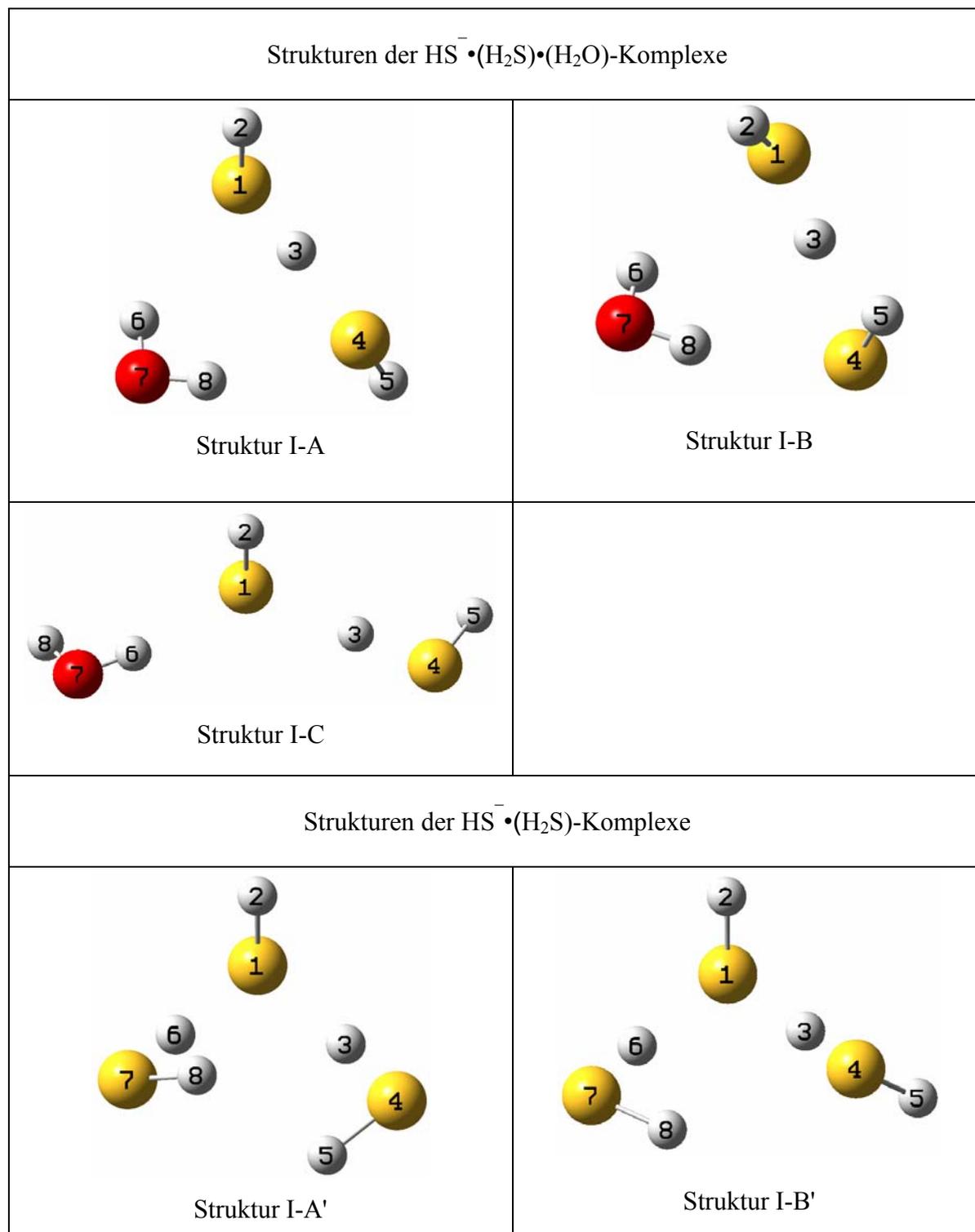


Abb. 6.7 MP2-Strukturen der  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ - und der  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S})$ -Komplexe, die mit der CCSD(T)-Methode reproduziert werden konnten. Die ursprüngliche Bezeichnung der Strukturen wurde beibehalten, um jedoch Verwechslungen zu vermeiden, wurden die Strukturen der  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S})$ -Komplexe mit einem Strich gekennzeichnet (z. B. I-A').

Da sich die Strukturen I-A und I-B des  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ -Komplexes nur im Diederwinkel gravierend unterscheiden, werden sie hier nicht gesondert behandelt. Stellvertretend wird hier

das globale Minimum I-A zur Interpretation verwendet. In Tab. 6.3 sind zum Vergleich die S-S- und die S-H-Abstände der verschiedenen  $\text{HS}^{\cdot-}(\text{H}_2\text{S})(\text{H}_2\text{O})$ - und  $\text{HS}^{\cdot-}(\text{H}_2\text{S})_2$ -Komplexe angegeben.

**Tab. 6.3 Vergleich der S-S- und S-H-Abstände der verschiedenen  $\text{HS}^{\cdot-}(\text{H}_2\text{S})(\text{H}_2\text{O})$ - und der  $\text{HS}^{\cdot-}(\text{H}_2\text{S})_2$ -Strukturen. In Klammern hinter den Abständen sind die entsprechenden Nummern der an der jeweiligen Bindung beteiligten Atome angegeben.**

$\text{HS}^{\cdot-}(\text{H}_2\text{S})(\text{H}_2\text{O})$		
	S-S-Abstand [Å]	S-H-Abstand [Å]
I-A	3,467	1,453 (1-3)
I-B	3,476	1,448 (1-3)
I-C	3,535	1,420 (3-4)
$\text{HS}^{\cdot-}(\text{H}_2\text{S})_2$		
	S-S-Abstand [Å]	S-H-Abstand [Å]
I-A'	3,558 (1-7)	1,414 (6-7)
I-B'	3,529 (1-4)	1,424 (3-4)

Vergleicht man den  $\text{HS}^{\cdot-}(\text{H}_2\text{S})$ -Kern in der globalen Minimumsstruktur des  $\text{HS}^{\cdot-}(\text{H}_2\text{S})_2$ -Komplexes (I-A', Abb. 6.7), sowie des  $\text{HS}^{\cdot-}(\text{H}_2\text{S})(\text{H}_2\text{O})$ -Komplexes (I-A, Abb. 6.7) miteinander, so fällt auf, dass der S-S-Abstand des  $\text{HS}^{\cdot-}(\text{H}_2\text{S})$ -Komplexes (3,411 Å) im Komplex mit  $\text{H}_2\text{O}$  (1-4: 3,467 Å) fast erhalten bleibt. Da die MP2- und CCSD(T)-Strukturen des  $\text{HS}^{\cdot-}(\text{H}_2\text{S})_2$ -Komplexes nicht symmetrisch sind, gibt es zwei verschiedene S-S-Abstände (1-4 und 1-7). Zum Vergleich mit dem  $\text{HS}^{\cdot-}(\text{H}_2\text{S})$ -Komplex wird hier der jeweils kürzere S-S-Abstand verwendet, quasi der S-S-Abstand des  $\text{HS}^{\cdot-}(\text{H}_2\text{S})$ -Kerns im  $\text{HS}^{\cdot-}(\text{H}_2\text{S})_2$ -Komplex. In diesem Fall also der 1-7-Abstand: 3,558 Å. Dieser Abstand ist also wesentlich länger als der S-S-Abstand im ungestörten  $\text{HS}^{\cdot-}(\text{H}_2\text{S})$ -Komplex (3,411 Å).

Deutlich fällt hier auf, dass der  $\text{HS}^{\cdot-}(\text{H}_2\text{S})$ -Komplex stärker durch die Anlagerung eines  $\text{H}_2\text{S}$ -Moleküls, als durch die Anlagerung eines  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls gestört wird. Auch das Proton

zwischen den beiden Schwefelatomen scheint im  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S})_2$ -Komplex (S-H-Abstand (6-7): 1,414 Å, siehe Tab. 6.3 und Abb. 6.7) stärker an einem der Schwefelatome lokalisiert zu sein, als im  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ -Komplex (S-H-Abstand (1-3): 1,453, siehe Tab. 6.3 und Abb. 6.7). Die Position des Protons im Komplex mit  $\text{H}_2\text{O}$  unterscheidet sich also weniger von derjenigen im  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S})$ -Komplex (S-H-Abstand (1-3): 1,481 Å).

Betrachtet man die Strukturen I-A' und I-B' des  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S})_2$ -Komplexes genauer, so fällt auf, dass im Komplex I-B' der  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S})$ -Kern, sogar weniger gestört ist, als in der Struktur I-A'. Z. B. ist in Struktur I-B' der S-S-Abstand (1-4) mit 3,529 Å deutlich kürzer als derjenige im Komplex I-A' (3,558 Å). Besonders auffällig ist jedoch, dass der  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S})$ -Kern in der Struktur I-B' des  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S})_2$ -Komplexes fast identisch ist mit demjenigen in der Struktur I-C des  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ -Komplexes. Das Isomer I-C des  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ -Komplexes besitzt einen S-S-Abstand von 3,535 Å und einen S-H-Abstand (3-4) von 1,420 Å (Tab. 6.3), während Isomer I-B' einen S-S-Abstand von 3,529 Å und einen S-H-Abstand (3-4) von 1,424 Å besitzt (Tab. 6.3). Das Proton zwischen den beiden Schwefelatomen ist im  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S})_2$ -Komplex I-B' also sogar noch etwas delokalierter und der S-S-Abstand geringfügig kleiner.

Betrachtet man die Stabilitäten der verschiedenen Isomere in den einzelnen Komplexen, so ist die Struktur I-B' des  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S})_2$ -Komplexes um 0,011 eV weniger stabil als die Struktur I-A'. Beim  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ -Komplex hingegen ist die Struktur I-B lediglich um 0,001 eV instabiler als die Struktur I-A. Die Struktur I-C schließlich ist um 0,052 eV weniger stabil als das globale Minimum I-A.

Betrachtet man die solvatisierenden  $\text{H}_2\text{O}$ - bzw.  $\text{H}_2\text{S}$ -Moleküle, so weichen die H-O-H-Winkel bzw. H-S-H-Winkel von denjenigen in den ungestörten Molekülen ab. Für den H-S-H-Winkel in den Isomeren I-A' und I-B' findet man einen Wert von 91,7° bzw 91,3°. Dieser Winkel weist also nur eine marginale Abweichung vom Wert im ungestörten  $\text{H}_2\text{S}$ -Molekül (92,2°) auf. Die Abweichung für den H-O-H-Winkel ist hier wesentlich größer. In den Strukturen I-A und I-B beträgt dieser Winkel 100,2° und die Abweichung zum Wert im ungestörten  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül (104,5°) beträgt hier 4,3°. Ähnlich große Geometrieänderungen dieses  $\text{H}_2\text{O}$ -Winkels wurden ebenfalls in  $\text{XHX}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{O})$ -Komplexen (X = F, Br, I) gefunden [Li 01] [Gom 03].

Man könnte also sagen, dass sich in  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S})_2$ -Komplexen mehr der Kern  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S})$  verformt und das zusätzlich angelagerte  $\text{H}_2\text{S}$ -Molekül seine ursprüngliche Form beibehält, während in  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ -Komplexen der Kern fast erhalten bleibt und sich das

solvatisierende  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül verformt. Die Anlagerung eines  $\text{H}_2\text{S}$ -Moleküls führt also eher zu einem Komplex der Form  $\text{HS}^-\cdot(\text{H}_2\text{S})_2$ , während die Anlagerung eines  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls eher einen Komplex der Form  $(\text{HS}^-\cdot\text{H}_2\text{S})\cdot(\text{H}_2\text{O})$  erzeugt, zumindest wenn man die Strukturen I-A und I-B betrachtet.

Überträgt man die Ergebnisse aus den Rechnungen auf die Photodetachment-Photoelektronenspektren, so sollte man im Fall des  $\text{HS}^-\cdot(\text{H}_2\text{S})_2$ -Komplexes, durch die stärkere Geometrieverzerrung bedingt, ein „schwächeres“ Shutteln des Protons beobachten, eventuell sogar mit einer größeren Frequenz, da man nun eigentlich mehr eine verzerrte pseudo-symmetrische S-H-Streckschwingung eines  $\text{H}_2\text{S}$ -Moleküls sehen sollte, als eine antisymmetrische Streckschwingung des S-H-S-Molekülbausteins.

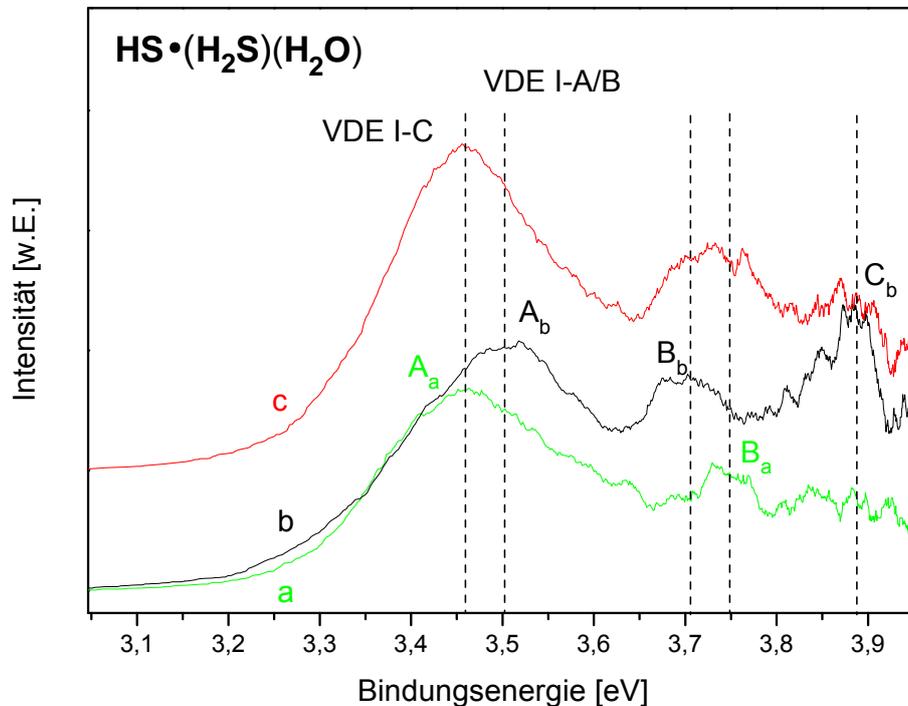
Im Fall der beiden überbrückten  $(\text{HS}^-\cdot\text{H}_2\text{S})\cdot(\text{H}_2\text{O})$ -Komplexe (I-A und I-B) könnte unter Umständen die Frequenz für das Shutteln des Protons im ursprünglichen Komplex fast erhalten bleiben. Allerdings stellt sich hier die Frage, wie stark die Verzerrung der Struktur hier wirklich ist und welche Folgen sich daraus ergeben. Wie im  $\text{HS}^-\cdot(\text{H}_2\text{S})$ -Komplex hat man hier ebenfalls wieder das Problem, festzustellen, ob die Nullpunktsenergie der antisym. Streckschwingung in der Größenordnung der Barriere für den Protonentransfer liegt. Liegt sie darüber oder wenigstens in derselben Größenordnung, so würde man im Spektrum die antisymmetrische S-H-S-Streckschwingung sehen, liegt sie darunter, so sieht man auch hier eine verzerrte pseudo-symmetrische S-H-Streckschwingung eines gestörten  $\text{H}_2\text{S}$ -Moleküls.

Da der  $\text{HS}^-\cdot(\text{H}_2\text{S})$ -Kern im Isomer I-C des  $(\text{HS}^-\cdot\text{H}_2\text{S})\cdot(\text{H}_2\text{O})$ -Komplexes mehr Ähnlichkeit mit demjenigen der  $\text{HS}^-\cdot(\text{H}_2\text{S})_2$ -Komplexe besitzt, wird hier im Spektrum vermutlich ebenfalls eine verzerrte pseudo-symmetrische S-H-Streckschwingung eines  $\text{H}_2\text{S}$ -Moleküls beobachtet.

### 6.3 PD-Photoelektronenspektroskopie von $\text{HS}^-\cdot(\text{H}_2\text{S})\cdot(\text{H}_2\text{O})$

Die folgenden Photodetachment-Photoelektronenspektren (Abb. 6.8) wurden mit einer Wellenlänge von 298 nm aufgenommen. Wie schon erwähnt, wurde zur Erzeugung dieser Komplexe konzentriertes, gasförmiges  $\text{H}_2\text{S}$  über einige Tropfen Wasser geleitet, die sich in der gepulsten Düse befanden. Spektrum a wurde bei Bedingungen aufgenommen, bei denen sich noch relativ viel Wasser in der Düse befand, d. h. nachdem gerade ein paar Tropfen

Wasser frisch in die Düse gegeben worden sind. Spektrum b erhält man, wenn schon über einen längeren Zeitraum kein Wasser mehr neu zugegeben wurde, also eher bei „wasserarmen“ Bedingungen, bei denen das Wasser langsam aus der Düse verschwindet. Spektrum c stellt vermutlich eine Kombination aus den beiden Spektren a und b dar.



**Abb. 6.8** Photodetachment-Photoelektronenspektren der verschiedenen  $\text{HS}^{\bullet}(\text{H}_2\text{S})(\text{H}_2\text{O})$ -Komplexe, aufgenommen mit 298 nm. Spektrum a lässt sich vermutlich Struktur I-C, Spektrum b den beiden überbrückten Strukturen I-A und I-B zuordnen. In Spektrum c wurden vermutlich die verschiedenen Isomere zusammen detektiert. Die einzelnen Peaks sind durch  $A_i$ ,  $B_i$ , usw. gekennzeichnet, wobei hier der Index  $i$  für die Bezeichnung des jeweiligen Spektrums steht (a oder b).

Die Photodetachment-Photoelektronenspektren a und b unterscheiden sich deutlich voneinander. In Spektrum a beobachtet man lediglich zwei Peaks ( $A_a$  und  $B_a$ ) mit einem Peakabstand von ca.  $2340\text{ cm}^{-1}$ , während man in Spektrum b drei Peaks ( $A_b$ ,  $B_b$  und  $C_b$ ) mit einem  $A_b$ - $B_b$ -Abstand von  $1690\text{ cm}^{-1}$  und einem  $B_b$ - $C_b$ -Abstand von  $1450\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Die Peaks  $A_i$  werden VDE's, die Peaks  $B_i$  bzw.  $C_i$  werden Schwingungsbanden der beteiligten Isomere zugeordnet.

Offenbar entstehen je nach Wasseranteil in der Düse bevorzugt unterschiedliche Isomere dieses Komplexes, die dann im Photodetachment-Photoelektronenspektrum nachgewiesen werden können.

Um die beiden Spektren bestimmten Isomeren des  $(\text{HS}^{\ominus} \cdot \text{H}_2\text{S}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ -Komplexes zuzuordnen, wird im Folgenden näher auf die berechneten isomeren Strukturen dieses Komplexes eingegangen. Hier ist vor allem die Störung des „ursprünglichen“  $(\text{HS}^{\ominus} \cdot \text{H}_2\text{S})$ -Kerns, die durch die Anlagerung eines Wassermoleküls entsteht interessant, da sie direkt Auswirkungen auf das beobachtete Spektrum eines Isomers hat. Zusätzlich wird auch auf die jeweiligen berechneten vertikalen Detachmentenergien der einzelnen isomeren Strukturen eingegangen, da diese eine zusätzliche Möglichkeit darstellen die verschiedenen Isomere im Spektrum zu identifizieren.

#### *Identifizierung der verschiedenen Isomere:*

Obwohl mittels MP2 vier verschiedene Isomere dieses Komplexes gefunden wurden, die alle energetisch sehr eng beieinander liegen (siehe Abb. 6.6), konnten lediglich drei von ihnen auch mit der verlässlicheren CCSD(T)-Methode nachgewiesen werden. Vergleicht man die mittels MP2 und dem Basissatz aug-cc-pVDZ berechneten vertikalen Detachmentenergien (siehe Tab. 6.2), so findet man für die beiden niederenergetischsten Strukturen I-A und I-B, das „trans“- und das „cis“-Isomer des Komplexes, eine fast identische VDE von 3,53 eV und für das etwas höherenergetische Isomer I-C eine VDE von 3,46 eV.

Die überbrückten Strukturen I-A und I-B besitzen fast identische S-S-Bindungslängen, die ebenfalls nur geringfügig länger als die S-S-Bindungslänge im einfachen  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S})$ -Komplex sind. Der S-S-Abstand in Isomer I-C ist hingegen deutlich länger, da hier das Wassermolekül nicht den  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S})$ -Komplex stabilisierend überbrückt, sondern durch das seitliche Andocken den Komplex eher „stört“. Dies führt zu einer asymmetrischeren Lage des zwischen den beiden Schwefelatomen lokalisierten Protons (siehe Tab. 6.2).

Folglich würde man für die Isomere I-A und I-B Schwingungs-Peakabstände im Spektrum in der Größenordnung vom  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S})$ -Komplex erwarten. Zusätzlich sollten die Spektren dieser beiden Strukturen, die sich fast nur durch die „cis“- bzw. „trans“-Stellung der nicht shuttelnden Wasserstoffatome unterscheiden, nahezu identisch sein, während für Isomer I-C deutlich größere Schwingungs-Peakabstände im Spektrum auftreten müssten (Grund: größerer S-S-Abstand und lokalisiertere Lage des H-Atoms an einem der beiden Schwefelatome).

Hieraus würde sich eine Zuordnung von Spektrum b zu den Strukturen I-A und I-B ergeben, während Spektrum a dem Isomer I-C entsprechen müsste. In Tab. 6.4 sind die wichtigsten

Daten zu den Spektren, sowie zum Vergleich die Peakabstände vom HS•(H<sub>2</sub>S)-Komplex, sowie die Frequenzen von SH und H<sub>2</sub>S aufgeführt.

**Tab. 6.4 Bindungsenergien und Abstände der Peaks im HS•(H<sub>2</sub>S)•(H<sub>2</sub>O)-Spektrum. Zusätzlich sind zum Vergleich die Frequenzen des Komplexes HS•(H<sub>2</sub>S) und der „Einzelkomponenten“ H<sub>2</sub>S und SH angeführt.**

HS•(H <sub>2</sub> S)•(H <sub>2</sub> O)				HS•(H <sub>2</sub> S)
Isomer I-A/B				
Peak	E <sub>bind</sub> [eV]	Peakabstände [eV]	Peakabstände [cm <sup>-1</sup> ]	Peakabstände [cm <sup>-1</sup> ]
A	3,50	0,21	1690*	1770
B	3,71			
C	3,89	0,18	1450*	1690
Isomer II-C				
A	3,46	0,29	2340*	
B	3,75			

\*Zum Vergleich: Frequenzen der sym. bzw. antisym. S-H-Streckschwingung von H<sub>2</sub>S: 2615 cm<sup>-1</sup> und 2626 cm<sup>-1</sup> [Shi 72], SH: 2712 cm<sup>-1</sup> [Pat 69].

Aus den obigen Spektren (Abb. 6.8) lässt sich die vertikale Detachmentenergie der Isomere I-A und I-B zu ca. 3,50 ± 0,02 eV abschätzen, während diejenige von Isomer I-C ca. 3,46 ± 0,02 eV beträgt. Alle experimentell ermittelten VDE's stimmen sehr gut mit den theoretischen Werten (siehe Tab. 6.2), die durch die MP2-Methode berechnet wurden, überein.

Erstaunlicherweise sind die Peakabstände in Spektrum b, dem Spektrum der beiden mit einem Wassermolekül überbrückten HS<sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>S)-Komplexe, etwas kleiner als im Spektrum des ungestörten Komplexes (siehe Tab. 6.4). Vergleicht man die Strukturen des ungestörten HS<sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>S)-Komplexes und der überbrückten Komplexe, so stellt man fest, dass die S-S-Bindungslängen, wenn auch nur sehr geringfügig, in den überbrückten Strukturen größer werden und auch die Delokalisation des shuttlenden H-Atoms nicht mehr ganz so ausgeprägt ist. Beide Tatsachen würden nun eher für eine leichte Vergrößerung der Protonenshuttle-Frequenz sprechen.

Betrachtet man jedoch die Intensitätsverteilung der drei Peaks  $A_b$ ,  $B_b$  und  $C_b$  im Spektrum b, so besitzt Peak  $C_b$  in diesem Spektrum eine deutlich größere Intensität als Peak C im  $\text{HS}^{\cdot-}(\text{H}_2\text{S})$ -Spektrum. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass sich die anionische und die durch das Photodetachment erreichte neutrale Übergangszustandsstruktur der überbrückten Komplexe stärker voneinander unterscheiden, als das für den ungestörten Komplex der Fall war. Unter Umständen wird hier also tatsächlich, durch das überrückende Wassermolekül, der neutrale Übergangszustand  $[\text{HS}-\text{H}-\text{SH}]^{\ddagger}$  stabilisiert und man erreicht durch das Photodetachment eine neutrale Struktur mit geringfügig kleinerem S-S-Bindungsabstand.

Vermutlich sieht man also hier im Spektrum b tatsächlich wieder die antisymmetrische S-H-S-Streckschwingung des  $\text{HS}\cdot\text{H}_2\text{S}$ -Übergangskomplexes bzw. das „Protonenschütteln“, wobei hier aus Symmetriegründen wieder nur Übergänge zu geraden Energieniveaus ( $v' = 0, 2, 4, \dots$ ) erlaubt sind.

Betrachtet man nun Spektrum a, fällt auf, dass hier nur zwei Peaks,  $A_a$  und  $B_a$  eindeutig zu erkennen sind, wobei Peak  $B_a$  deutlich kleiner als Peak  $A_a$  ist. Zusätzlich ist auch der  $A_a$ - $B_b$ -Peakabstand mit ca.  $2340 \text{ cm}^{-1}$  deutlich größer, als der  $A_b$ - $B_b$ -Abstand in Spektrum b ( $1690 \text{ cm}^{-1}$ ) und ebenfalls als der entsprechende Abstand im  $\text{HS}^{\cdot-}(\text{H}_2\text{S})$ -Spektrum ( $1770 \text{ cm}^{-1}$ ). Darüber hinaus liegen diese  $2340 \text{ cm}^{-1}$  schon sehr nahe an der symmetrischen Streckschwingung des ungestörten  $\text{H}_2\text{S}$ -Moleküls ( $2615 \text{ cm}^{-1}$ ).

*Gründe für die größeren Peakabstände und die kleinere Anzahl von Peaks im Spektrum von Isomer I-C:*

Betrachtet man die Struktur von Isomer I-C, so stellt man fest, dass hier der  $\text{HS}^{\cdot-}(\text{H}_2\text{S})$ -Kern, deutlich stärker gestört ist, als bei den Strukturen I-A und I-B. Der S-S-Bindungsabstand ist deutlich größer und auch die Lokalisierung des H-Atoms an einem der Schwefelatome ist stärker fortgeschritten. Vergleicht man nun die mit MP2 berechneten S-H-Bindungsabstände des Protons zum jeweils näher sitzenden Schwefelatom in der Struktur I-C ( $1,420 \text{ \AA}$ ) mit denjenigen im ungestörten anionischen ( $1,481 \text{ \AA}$ ) bzw. neutralen Komplex ( $1,353 \text{ \AA}$ ), so stellt man fest, dass sich der Wert für den S-H-Bindungsabstand in Struktur I-C fast genau in der Mitte zwischen den beiden obigen Werten befindet; die Abweichung vom S-H-Abstand in der anionischen bzw. neutralen Struktur beträgt  $0,061 \text{ \AA}$  bzw.  $0,067 \text{ \AA}$ . Da sich die S-H-Bindungsabstände in der anionischen Struktur I-C und im neutralen Komplex also ähnlicher werden, sollte dies dazu führen, dass man nun durch das Photodetachment eine Struktur

erreicht, die zwischen dem Protonentransfer-Übergangszustand und dem neutralen Van-der-Waals-Komplex liegt.

Vermutlich detektiert man nun eher eine Struktur, die im Eingangs- oder Ausgangskanal der Protonentransferreaktion und nicht mehr an dessen Sattelpunkt lokalisiert ist. Offenbar wird die Geometrie bzw. Symmetrie des  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S})$ -Kerns durch die seitliche Anlagerung eines Wassermoleküls doch empfindlich gestört und man sieht in obigem Spektrum nicht mehr nur jede zweite Mode der antisymmetrischen S-H-Streckschwingung, sondern tatsächlich die, wenn auch stark gestörte pseudo-symmetrische S-H-Streckschwingung eines  $\text{H}_2\text{S}$ -Moleküls.

#### 6.4 PD-Photoelektronenspektroskopie von $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S})_2$

Das Photodetachment-Photoelektronenspektrum in Abb. 6.9 wurde mit einer Wellenlänge von 305 nm aufgenommen.

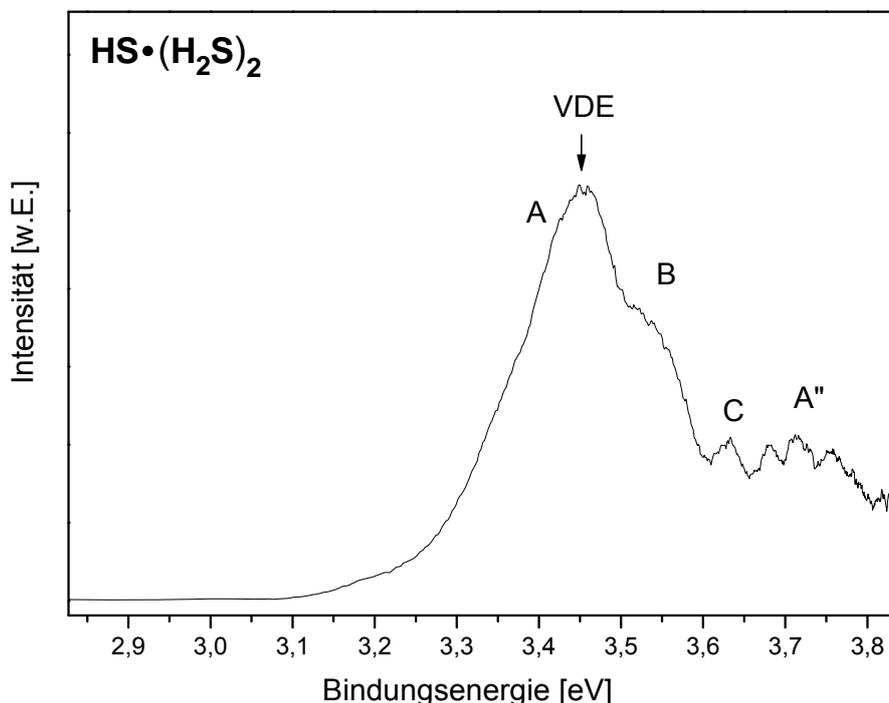


Abb. 6.9 Photodetachment-Photoelektronenspektrum der beiden  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S})_2$ -Komplexe, aufgenommen mit 305 nm.

Aus dem obigen Spektrum (Abb. 6.9) lässt sich die vertikale Detachmentenergie zu ca.  $3,45 \pm 0,02$  eV bestimmen, außerdem sind deutlich die vier Peaks A, B, C und A'' zu erkennen,

wobei Peak A" deutlich breiter als die restlichen Peaks ist. Die drei Peaks A, B und C besitzen einen fast regelmäßigen Abstand voneinander der ca.  $740\text{ cm}^{-1}$  beträgt. Der Peakabstand A-A" beträgt ca.  $2300\text{ cm}^{-1}$ . In Tab. 6.5 sind die wichtigsten Daten zum Spektrum, sowie zum Vergleich die Peakabstände im HS•(H<sub>2</sub>S)-Komplex und die Frequenzen von SH und H<sub>2</sub>S aufgeführt.

**Tab. 6.5 Bindungsenergien und Abstände der Peaks im HS•(H<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>-Spektrum. Zusätzlich sind zum Vergleich die Peakabstände im Spektrum des HS•(H<sub>2</sub>S)-Komplexes angeführt.**

HS•(H <sub>2</sub> S) <sub>2</sub>				HS•(H <sub>2</sub> S)
Isomer I-A/B				
Peak	E <sub>bind</sub> [eV]	Peakabstände [eV]	Peakabstände [cm <sup>-1</sup> ]	Peakabstände [cm <sup>-1</sup> ]
A	3,45	0,09	740	1770*
B	3,54			
C	3,63	0,09	740	1690*
A"	3,735		A - A" 2300*	

\*Zum Vergleich: Frequenzen der sym. bzw. antisym. S-H-Streckschwingung von H<sub>2</sub>S:  $2615\text{ cm}^{-1}$  und  $2626\text{ cm}^{-1}$  [Shi 72], SH:  $2712\text{ cm}^{-1}$  [Pat 69].

Das obige Spektrum lässt sich vermutlich den beiden Strukturen I-A' und I-B' zuordnen, da nur diese beiden mit der CCSD(T)-Methode reproduziert werden konnten (siehe Abb. 6.7). Auf den ersten Blick würde man nun vermuten, dass bei diesen Strukturen der jeweilige HS<sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>S)-Kern stärker gestört ist, als bei den entsprechenden Wasserkomplexen. Zieht man zum Vergleich nur die beiden mit einem Wassermolekül überbrückten Strukturen heran, so ist dies auch tatsächlich der Fall. Vergleicht man jedoch den HS<sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>S)-Kern in der Struktur I-C des HS<sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>S)(H<sub>2</sub>O)-Komplexes mit demjenigen in der Struktur I-B' des HS<sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>-Komplexes, so stellt man fest, dass beide fast identisch sind. Das Proton zwischen den beiden Schwefelatomen ist im reinen Schwefelwasserstoff-Komplex I-B' sogar noch etwas delokalisiert und der S-S-Abstand geringfügig kleiner (siehe Kapitel 6.2).

Da im Spektrum b des  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S})(\text{H}_2\text{O})$ -Komplexes eine pseudo-symmetrische S-H-Streckschwingung mit einer Frequenz von  $2340 \text{ cm}^{-1}$  gefunden wurde, lässt sich in obigem Spektrum vermutlich der A-A''-Abstand mit  $2300 \text{ cm}^{-1}$  ebenfalls einer pseudo-symmetrischen S-H-Streckschwingung, vermutlich derjenigen von Struktur I-B' zuordnen. Da jedoch dieser Peak sehr breit ist und der  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S})$ -Kern in Struktur I-A', nur geringfügig stärker „gestört“ ist, könnte diese Struktur ebenfalls zu Peak A'' beitragen.

Ebenfalls eine pseudo-symmetrische X-H-Streckschwingung, die jeweils fast der X-H-Streckschwingung im ungestörten HX-Molekül entsprach wurde in den Photodetachment-Photoelektronenspektren der  $\text{XHX}^{\ominus} \cdot (\text{HX})_n$ -Komplexe ( $X = \text{Br}, \text{I}, n = 1, 2$ ) beobachtet. Desweiteren wurde hier durch Rechnungen herausgefunden, dass in diesem Fall die anionischen Strukturen sogar mehr der Form  $\text{X}^{\ominus} \cdot (\text{HX})_n$  entsprechen [Gom 03]. Also selbst wenn eine gravierende Störung der Symmetrie des  $\text{XHX}^{\ominus}$ -Kerns vorliegt, wird mittels Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie immer noch eine Anregung der pseudo-symmetrischen XH-Streckschwingung erhalten.

Für die anionischen  $\text{BrHBr}^{\ominus} \cdot (\text{HBr})_n$ -Komplexe ( $n = 2, 3$ ) wurde das Vorliegen der Komplexe in der Form  $\text{Br}^{\ominus} \cdot (\text{HBr})_n$  mittels IR-Dissoziationsspektroskopie sogar bestätigt [Piv 02].

Die Zuordnung der Schwingungsprogression mit einem Peakabstands von  $740 \text{ cm}^{-1}$  im  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S})_2$ -Spektrum ist definitiv schwieriger. Da die beiden Isomere I-A' und B' nahezu identische berechnete vertikale Detachmentenergien besitzen ( $3,52$  bzw.  $3,51 \text{ eV}$ , siehe Tab. 6.1) werden Peak A und B, sehr wahrscheinlich nicht durch eine unterschiedliche energetische Lage der Bandenursprünge dieser beiden Isomere verursacht. Vermutlich wird hier tatsächlich eine der Biegeschwingungen im  $\text{HS} \cdot (\text{H}_2\text{S})_2$ -Komplex angeregt.

Ebenfalls eine Anregung der Biegeschwingung wurde z. B. in  $\text{Ar}_n(\text{ClHCl})$ -Komplexen ( $n = 1-5$ ), allerdings nur in einer Simulation der korrespondierenden Photoelektronenspektren gefunden [Lav 00]. Wie schon in Kapitel 5.7 erwähnt, dissoziiert das Cl-H-Cl-System, indem das H-Atom aus der Cl-Cl-Achse herausschwingt. Steigt nun die Anzahl der Argonatome wird dieser Dissoziationsweg langsam blockiert, das H-Atom wird sozusagen von den Argonatomen eingeschlossen, und ab ca. 4-5 Argonatomen kann das Cl-H-Cl-Subsystem nur noch entlang der Cl-Cl-Bindung dissoziieren.

Dieses unterschiedliche Dissoziationsverhalten scheint nun einige Veränderungen im Photodetachment-Photoelektronenspektrum zu verursachen. Im experimentellen Spektrum

des reinen Cl-H-Cl-Komplexes ist tatsächlich nur die antisymmetrische Streckschwingung, bzw. das Protonenschütteln zu sehen [Met 90], während in den simulierten Spektren der  $\text{Ar}_n(\text{ClHCl})$ -Komplexe ( $n = 1-5$ ) zusätzlich auch die Biegeschwingung – mit wachsender Anzahl von Argonatomen immer stärker – nachgewiesen wird [Lav 00].

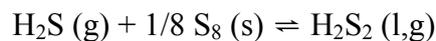
Einen ähnlichen, stabilisierenden Einfluß könnte nun auch das zusätzliche  $\text{H}_2\text{S}$ -Molekül auf den  $\text{HS}^-(\text{H}_2\text{S})$ -Kern ausüben. Im Gegensatz zu den Strukturen der  $\text{HS}^-(\text{H}_2\text{S})(\text{H}_2\text{O})$ -Komplexe liegen die  $\text{HS}^-(\text{H}_2\text{S})_2$ -Komplexe eher als „Ringstrukturen“ vor. Die anionischen Komplexe werden hier also noch zusätzlich durch die Ausbildung einer weiteren S-H-Wasserstoffbrücke stabilisiert (siehe Abb. 6.4). Zusätzlich liegt auch hier das zweite  $\text{H}_2\text{S}$ -Molekül, genau wie die Argonatome beim Cl-H-Cl-Komplex, in der vormaligen Dissoziationsebene des  $\text{HS}^-(\text{H}_2\text{S})$ -Komplexes und könnte so ebenfalls nicht nur einen stabilisierenden Effekt auf den Komplex besitzen, sondern auch zu einer Änderung des früheren Zerfallsweges oder wenigstens zu einer Verlangsamung des Zerfallsprozesses und somit zum sichtbar werden der Biegeschwingung führen.



## 7 H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>•(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-Komplexe, n = 1 - 3

Lange Zeit wurde Polysulfiden H<sub>2</sub>S<sub>n</sub> (n > 1) nur rein akademisches Interesse zugeschrieben bis man vermutete, dass vor allem H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> in einer speziellen Form von Erdgas („sour gas“) vorkommt. Dieses Erdgas enthält sehr hohe Konzentrationen von H<sub>2</sub>S (bis zu 50%) und wird z. B. in Norddeutschland, Alberta (Kanada) und in den USA gefördert. Da Erdgas meist unterirdisch in Kavernen gelagert ist, herrschen dort extreme Druck- und Temperaturverhältnisse, außerdem liegt das Erdgas meist verunreinigt, d. h. mit anderen Substanzen im Gemisch vor.

Wenn nun das Untergrundreservoir, in dem sich das Gas befindet, z. B. auch elementaren Schwefel enthält, stellt sich folgendes Gleichgewicht ein:



Durch den extrem hohen Druck im Untergrundreservoir verschiebt sich dieses Gleichgewicht nach rechts und es liegt vor allem H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> vor. Bei der Förderung wird das Gas nun dekomprimiert, kühlt ab und H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> bzw. die höheren Polysulfide zersetzen sich wieder, wobei elementarer Schwefel entsteht. Da der elementare Schwefel auskristallisiert, führt dieser Prozess dazu, dass sich Stahlrohre und Ventile mit Schwefel zusetzen [Ott 99] [Hei 01] [Ste 03]. Zusätzlich wurde hier auch eine starke Korrosion der Stahlpipelines beobachtet.

Da H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> eine Gasphasen-Acidität in der Größenordnung von HNO<sub>2</sub> besitzt und Erdgas immer Wasserdampf (ca. 4 vol %) enthält, entstehen vermutlich H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>•(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> -Komplexe, die aufgrund der hohen Acidität des H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> sogar als Zwitterionen, wie z. B. H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>•(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>•HS<sub>2</sub><sup>-</sup> vorliegen könnten. (Die Existenz dieser Ionen-Paar-Formation wurde schon für andere acide Verbindungen mittels Berechnungen nachgewiesen [Smi 99]). Diese H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>•(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> -Komplexe könnten nun aufgrund ihrer sehr hohen Acidität (auf jeden Fall höher als die der H<sub>2</sub>S•(H<sub>2</sub>O)-Komplexe) für die extreme Korrosion der Stahlpipelines verantwortlich sein [Ott 99].

Ebenfalls eine Rolle spielt H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> beim Claus-Prozess, einem industriellen Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus H<sub>2</sub>S [Gar 05].

Hierbei wird H<sub>2</sub>S mittels Sauerstoff bei Temperaturen bis zu 1100°C oxidiert und es entsteht flüssiger Schwefel. Einerseits ist bekannt, dass sich Polysulfide (H<sub>2</sub>S<sub>n</sub> (n > 1)) in Systemen, in denen flüssiger Schwefel und H<sub>2</sub>S im Gleichgewicht stehen, bilden [Hyn 66], andererseits wird aber auch für die Thermolyse von H<sub>2</sub>S oder die Sulfidierung von H<sub>2</sub> ein Mechanismus vorgeschlagen, an dem maßgeblich die Verbindung H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> beteiligt ist [Sen 02]. Da bei einer Simulation der stattfindenden Prozesse beim Claus-Prozess eine Entstehung von H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> in großen Mengen ab einer Temperatur von ca. 315 °C gefunden wurde, haben Gargurevich et al. [Gar 05] auch eine Beteiligung dieser Substanz am molekularen Wachstum des Schwefels in der Gasphase vorgeschlagen.

## 7.1 Massenspektren

### 7.1.1 Erzeugung von H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>

Um diese Substanz in ausreichend hohem Maß zu erzeugen, muss H<sub>2</sub>S in unverdünnter Form verwendet werden. Ihre Darstellung erfolgt analog zu derjenigen der HS<sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>S)-Komplexe. In Abb. 7.1 ist das zugehörige Massenspektrum zu sehen.

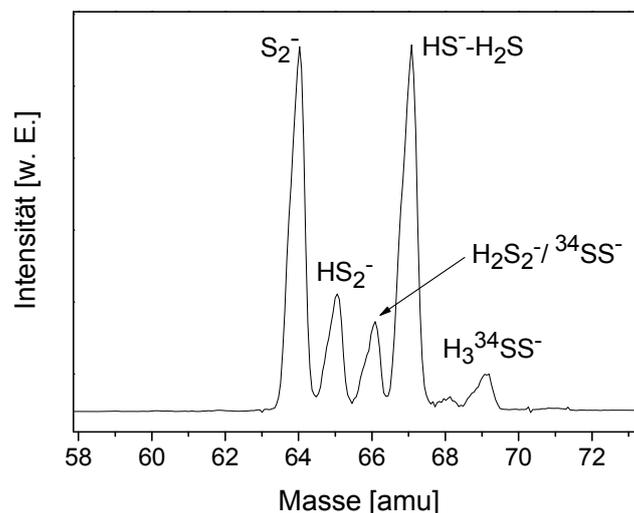


Abb. 7.1 Massenspektrum von H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup> (Masse 66) und benachbarten Massen. Der Peak bei Masse 66 setzt sich aus H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup> und auf Grund des natürlichen Vorkommens von <sup>34</sup>S auch aus <sup>34</sup>S S<sup>-</sup> zusammen.

Wie aus Abb. 7.1 ersichtlich entsteht H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup> (Masse 66) nur in einem recht geringen Ausmaß. Zusätzlich existiert noch das Problem, dass die Masse 66, aufgrund des natürlichen

Vorkommens von <sup>34</sup>S auch zu einem großen Teil aus <sup>34</sup>SS<sup>-</sup> besteht. Aus dem obigen Spektrum ist zu erkennen, dass das Verhältnis der beiden Massen-Peaks 64 (S<sub>2</sub><sup>-</sup>) zu 66 (H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup> und <sup>34</sup>SS<sup>-</sup>) ungefähr 1 : 0,25 beträgt. Berücksichtigt man nun das natürliche Vorkommen von <sup>34</sup>S (4,21 %) und <sup>32</sup>S (95,02 %), so erhält man ein Verhältnis von <sup>32</sup>S<sub>2</sub> zu <sup>34</sup>SS von 1 : 0,089. Hieraus ergibt sich, dass ca. ein Drittel (0,089/0,25) des Peaks bei Masse 66 aus <sup>34</sup>SS<sup>-</sup> besteht. Wie man in Kapitel 7.3 noch sehen wird, führt dies zu einem Nachweis des <sup>34</sup>SS-Dimers im Photodetachment-Photoelektronenspektrum des H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Moleküls.

### 7.1.2 Erzeugung von H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-Komplexen

Um die H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-Komplexe zu erzeugen wurde nun nicht H<sub>2</sub>S pur über ein Behältnis mit destilliertem Wasser in die Apparatur geleitet, da dies wieder zur Erzeugung von HS<sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>S)<sub>n</sub>•(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>-Komplexen führen würde, sondern lediglich 10 % H<sub>2</sub>S in Argon. Das entstehende H<sub>2</sub>S/ H<sub>2</sub>O/Ar-Gemisch wurde nun wieder mit einem Druck von 1,5 - 2 bar, durch eine gepulste Düse, ins Vakuumssystem des Massenspektrometers expandiert. Erst bei diesem Mischungsverhältnis zwischen H<sub>2</sub>S und H<sub>2</sub>O bilden sich in ausreichender Form die H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-Komplexe. In Abb. 7.2 ist links der H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)-Komplex zu sehen, während rechts die H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-Komplexe ab n = 2 abgebildet sind.

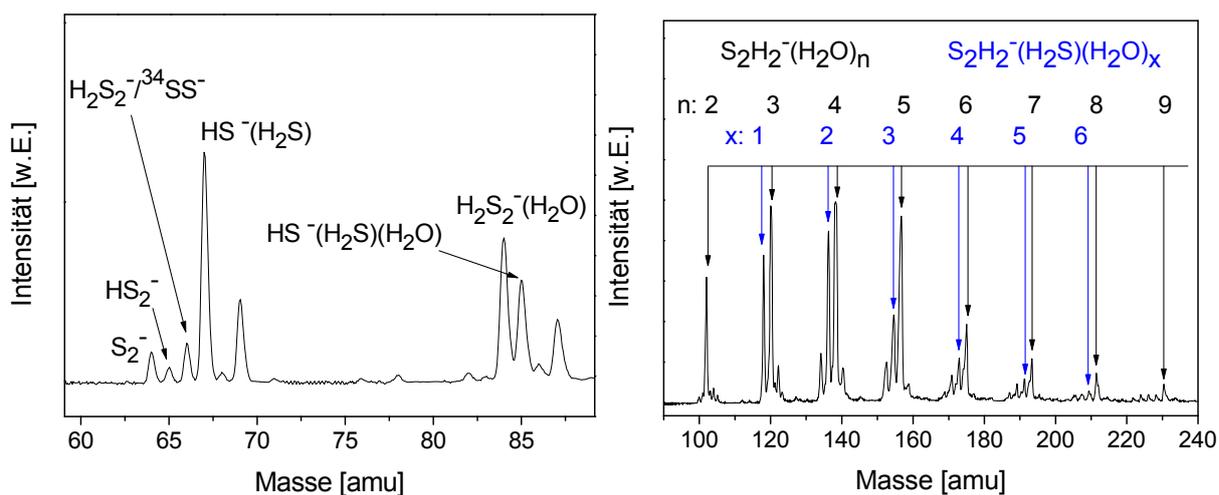


Abb. 7.2 Links: Massenspektrum der photochemisch erzeugten Substanzen S<sub>2</sub><sup>-</sup>, HS<sub>2</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup> bzw. <sup>34</sup>SS<sup>-</sup> und HS<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>S), sowie des kleinsten H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Wasserkomplexes H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O), rechts: Massenspektrum der H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>- und H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>S)•(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>-Komplexe, ab n = 2, x = 1.

Wie auch in allen anderen Massenspektren zu beobachten, bilden sich hier ebenfalls die schon bekannten Substanzen S<sub>2</sub><sup>-</sup>, HS<sub>2</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup> bzw. <sup>34</sup>SS<sup>-</sup> und HS<sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>S), allerdings in weitaus geringerem Ausmaß (Abb. 7.2, links). Auch die kleineren H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-Komplexe (n = 1, 2) sind deutlich schlechter in der Anionenquelle entstanden, als die Komplexe bei denen drei oder mehrere Wassermoleküle an das H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Anion angelagert waren. Eine zweite, etwas schwächere Progression, bei der eines der H<sub>2</sub>O-Moleküle durch ein H<sub>2</sub>S ersetzt war, wurde ebenfalls beobachtet (H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>S)•(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>).

Da im obigen Spektrum der S<sub>2</sub><sup>-</sup>-Peak (Masse 64) deutlich kleiner als der Peak bei Masse 66 ist und das natürliche Vorkommen von <sup>34</sup>S lediglich bei 4,21 % liegt, sollte diesmal der Anteil von <sup>34</sup>SS<sup>-</sup> am Peak mit Masse 66 verschwindend gering sein. Zum größten Teil sollte diesmal der Peak bei Masse 66 tatsächlich aus H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup> bestehen. (Leider ist bei diesem Herstellungsprozess die Ausbeute an H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup> zu klein um Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie an dieser Substanz durchzuführen). Auch der Peak auf Masse 84 sollte folglich fast ausschließlich aus dem H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)-Komplex bestehen. Der Anteil an <sup>34</sup>SS<sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O) auf Masse 84 sollte so gering sein, dass er im Photodetachmentprozess keine Rolle spielt.

## 7.2 Anionische und neutrale Struktur von H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

Die Geometrie von neutralem und anionischem H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> wurde sowohl mit MP2 als auch mit CCSD(T) und dem Basissatz aug-cc-pVDZ ermittelt (siehe Abb. 7.3). Speziell für die Berechnung der anionischen Struktur ist es wichtig eine Methode zu verwenden, die die Elektronenkorrelation adäquat berücksichtigt, da es sich bei H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup> um ein über drei Elektronen gebundenes anionisches Radikal handelt. Diese 2-Zentren-3-Elektronen-Bindungen liegen rein energetisch gesehen, zwischen kovalenten und Van-der-Waals Wechselwirkungen. Beschreibt man diese Bindung in der VB-Theorie, so erhält man eine Stabilisierung dieser Bindung durch die Ladungsfluktuation zwischen zwei resonanten Lewis-Strukturen. In der Beschreibung durch die MO-Theorie jedoch besetzen zwei Elektronen ein bindendes MO, während das dritte ein antibindendes MO besetzt, dies führt nun zu einer Bindungsordnung im Molekül von 0,5. Im Allgemeinen gelten diese beiden Beschreibungen einer 2-Zentren-3-Elektronen-Bindung jedoch als äquivalent [Fou 02].

Besonders MP2-Rechnungen beschreiben symmetrische (homonukleare) 3-Elektronen-Bindungen sehr gut und liefern zuverlässige Bindungslängen, Frequenzen und Dissoziationsenergien [Bra 00]. Die meisten DFT-Funktionale haben sich jedoch zur Beschreibung dieser Verbindungen als untauglich erwiesen, da sie die Bindungsenergie der 3-Elektronen-Bindung drastisch überschätzen [Bra 98]. Für die über 3 Elektronen gebundenen Anionen werden zu niedrige Gesamtenergien, relativ zu der Energie der zugehörigen Neutralen, gefunden und dies wiederum führt zu stark überhöhten Elektronenaffinitäten. Hierbei können Fehler bis zu 1 eV auftreten [Rie 02].

Strukturberechnungen von Molekülen mit 2-Zentren-3-Elektronen-Bindungen, sind eine komplizierte Angelegenheit, da im Molekül eine ungerade Anzahl von Elektronen vorliegt und dies unter Umständen zu einer Spin-Kontamination führen kann, d. h. für Bindungslängen, Frequenzen, etc. erhält man in diesem Fall eventuell unrealistische Werte. Um nun tatsächlich eine Spin-Kontamination auszuschließen, wurde der jeweilige Erwartungswert des Gesamtspins  $\langle S^2 \rangle$  für die verschiedenen optimierten Strukturen überprüft. Der Wert, der ohne Spin-Kontamination vorliegen sollte, lässt sich über folgende Formel berechnen:

$$\langle S^2 \rangle = s * (s + 1)$$

mit  $s$ : 0,5\*Anzahl der ungepaarten Elektronen im Molekül. Hieraus ergibt sich ein Wert für  $\langle S^2 \rangle$  von 0,75. Erfahrungsgemäß ist die Spin-Kontamination vernachlässigbar, wenn der aus den Rechnungen erhaltene Erwartungswert des Gesamtspins um weniger als 10 % von dem berechneten Wert abweicht [You 01]. Bei keiner der hier berechneten Strukturen war dieser Wert größer als 0,776 (MP2 (Anion): 0,775, CCSD(T) (Anion): 0,776), nach der Spin-Annihilation sogar bei ca. 0,75 (Der Spin-Annihilationsprozess ist in Gaussian implementiert, um eben eine Spinkontamination zu verringern). Die beiden Methoden sollten sich also prinzipiell zur Berechnung eignen. In Abb. 7.3 sind die verschiedenen berechneten neutralen und anionischen Strukturen dargestellt. Die zugehörigen strukturellen Daten finden sich in Tab. 7.1.

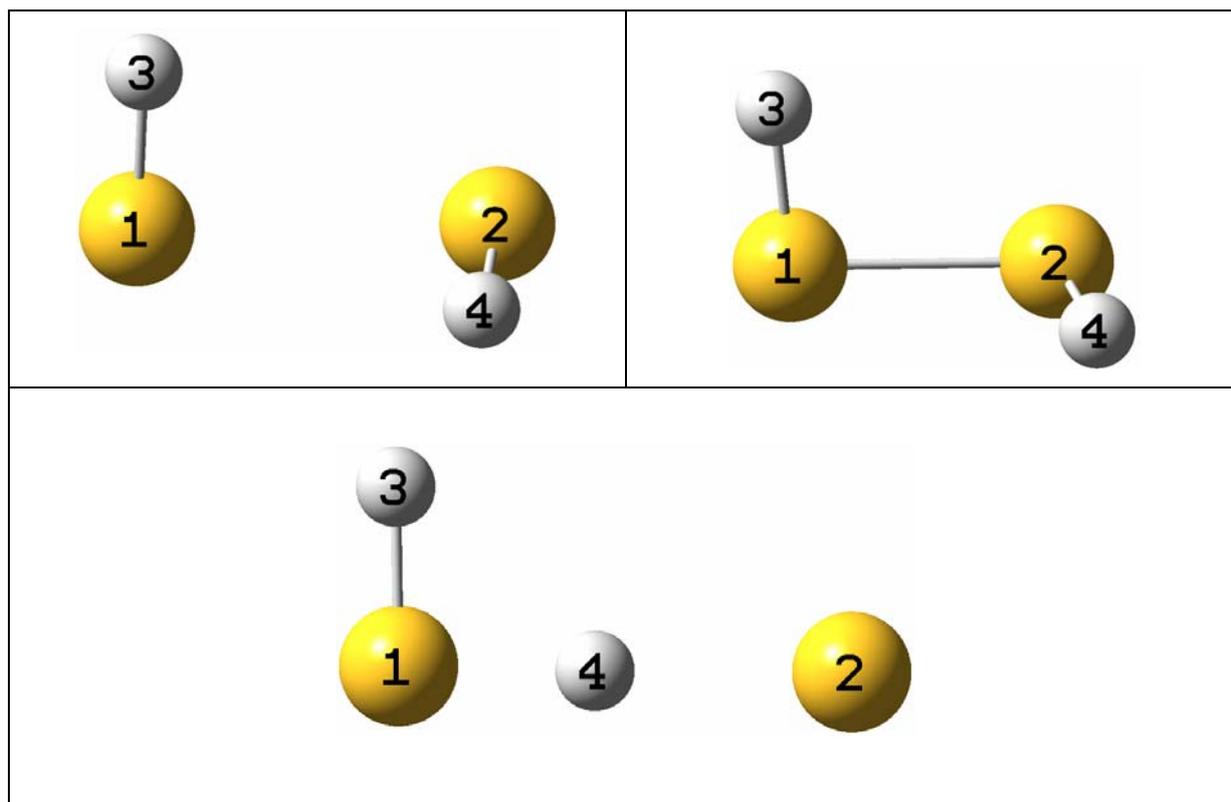


Abb. 7.3 Links oben : Struktur des anionischen H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>, rechts oben: Struktur des neutralen H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, links unten: Struktur des anionischen S•(H<sub>2</sub>S)-Komplexes.

Tab. 7.1 Strukturelle Daten zu den anionischen und neutralen Strukturen.

	Anionische Strukturen			Neutrales Molekül		
	S <sup>-</sup> •(H <sub>2</sub> S)	H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> <sup>-</sup>		H <sub>2</sub> S <sub>2</sub>		
	MP2	MP2	CCSD(T)	MP2	CCSD(T)	Exp. [Beh 91]
1-3 [Å]	1,350	1,352	1,359	1,353	1,359	1,342
1-2 [Å]	3,415	2,796	2,832	2,102	2,121	2,056
3-1-2 [°]	91,7	86,1	86,3	97,3	97,1	97,9
3-1-2-4 [°]	-	95,0	94,1	91,3	91,1	90,3
1-4-2 [°]	178,9	-	-	-	-	-
E <sub>tot</sub> [Hartree]	-796,516904	-796,530260	-796,578072	-796,499442	-796,545512	

Überraschenderweise reproduziert die MP2-Methode mit dem Basissatz aug-cc-pVDZ, die experimentell ermittelte Struktur des neutralen Moleküls besser, als die CCSD(T)-Methode.

Der einzige Wert, den CCSD(T) besser wiedergibt, ist der Diederwinkel (siehe Tab. 7.1). Dieses Ergebnis ist recht ungewöhnlich, da die CCSD(T)-Methode eigentlich genauer als MP2 sein sollte. Allerdings ist der hier verwendete Basissatz aug-cc-pVDZ, speziell auf die Berechnung des Anions abgestimmt, denn die Verwendung von diffusen Funktionen wäre für die Berechnung der neutralen Struktur eigentlich nicht notwendig und führt in diesem Fall vermutlich zur Berechnung eines zu großen S-S-Abstandes, sowohl mit der MP2- als auch verstärkt, mit der CCSD(T)-Methode.

Betrachtet man die jeweiligen Strukturen des Anions und des Neutralen, so stellt man fest, dass der S-S-Abstand im Anion mit 2,796 Å (MP2) wesentlich größer als derjenige im neutralen Molekül (2,056 Å, exp.) ist. Dieser große S-S-Bindungsabstand im Anion ist auf das Vorliegen der 2-Zentren-3-Elektronen-Bindung, bei der ein antibindendes MO besetzt ist, zurückzuführen. Auch der HSS-Bindungswinkel ist im Anion um ca. 11° kleiner als im Neutralen, während der Diederwinkel um ca. 4°-5° größer ist (siehe Tab. 7.1). Der Diederwinkel wird in diesem Fall durch die repulsive Wechselwirkung der freien Elektronenpaare an den Schwefelatomen beeinflusst. Diese repulsive Wechselwirkung wird am geringsten in der gauche-Konformation von H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> und führt deshalb zu einem Diederwinkel von ca. 90° im neutralen Molekül [Po 93] [Kau 07].

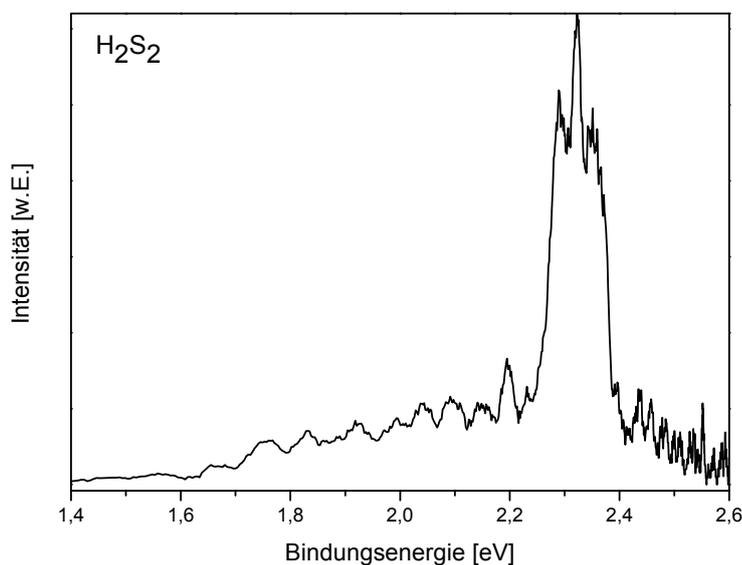
Der etwas grössere Diederwinkel im Anion lässt sich vermutlich auf den wesentlich größeren S-S-Abstand zurückführen, der zu einer geringeren Abstoßung der freien Schwefelelektronenpaare führt, so dass die gauche-Konformation etwas aufweicht. Ein ähnlicher Effekt ist vermutlich auch für die Abnahme des HSS-Winkels im Anion verantwortlich. Durch den größeren S-S-Abstand stoßen sich in diesem Fall die Bindungselektronen und die freien Elektronen an den Schwefelatomen weniger ab, d. h. sie haben mehr Platz um sich voneinander weg auszurichten und es kommt zu einem kleineren HSS-Winkel.

Zusätzlich findet man auch noch ein anderes anionisches Isomer  $\text{S}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S})$ , das über eine Wasserstoffbrücke gebunden ist (siehe Abb. 7.3) und eine große Ähnlichkeit mit dem  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S})$ -Komplex aufweist. Dieses Isomer ist um 0,36 eV (8,3 kcal/mol) weniger stabil als  $\text{H}_2\text{S}_2^{\ominus}$ . Da jedoch in keinem der Massenspektren der zugehörige Muttermolekülpeak  $\text{S}^{\ominus}$  nachgewiesen wurde, sondern immer bevorzugt  $\text{SH}^{\ominus}$  entsteht (siehe Abb. 5.2), weist nichts auf die tatsächliche Bildung dieses Komplexes hin. Eine anionische Struktur mit beiden

Wasserstoffatomen an einem der Schwefelatome lokalisiert, konnte durch Rechnungen nicht nachgewiesen werden.

### 7.3 Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie von H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>

Das Spektrum von H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup> wurde mit den Wellenlängen 448 nm und 355 nm aufgenommen. In Abb. 7.4 ist ein Übersichtsspektrum, aufgenommen bei einer Wellenlänge von 448 nm, zu sehen. Besonders auffällig sind die kleinen in unregelmäßigen Abständen liegenden Peaks, die bei ca. 1,65 eV beginnen und der große, breite Peak bei ca. 2,32 eV.



**Abb. 7.4** Photodetachment-Photoelektronenspektrum von H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> bei einer Wellenlänge von 448 nm.

Die verschiedenen Schwingungsprogressionen und die großen Unterschiede in den Peakintensitäten der einzelnen spektroskopischen Strukturen legen nahe, dass in diesem Spektrum (Abb. 7.4) mehrere Substanzen detektiert werden. Im Spektrum könnten Photodissoziationsprodukte des H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Anions und aufgrund der Masseninterferenz von H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup> mit <sup>34</sup>SS<sup>-</sup> (siehe Abb. 7.1) auch <sup>34</sup>SS nachgewiesen werden. Im Folgenden wird auf diese beiden Prozesse näher eingegangen.

### 7.3.1 Photodissoziation des H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Anions

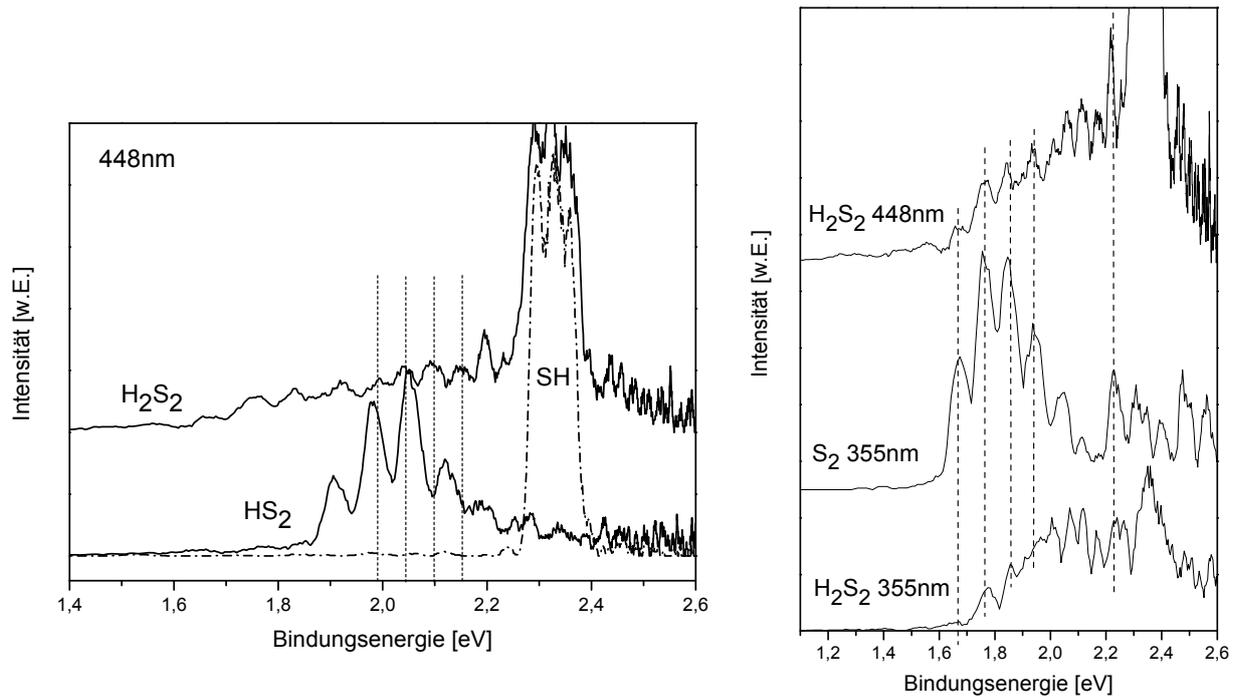
Schon seit längerer Zeit ist bekannt, dass das H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Anion in wässriger Lösung und in flüssigem H<sub>2</sub>S über einen sehr ausgedehnten Bereich im UV (ca. 280 – 600 nm), mit einem Peakmaximum bei 380 nm (3,26 eV) absorbiert [Mar 78]. Weiter wurde gefunden, dass bei einer Bestrahlung mit 347 nm das H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Anion in wässriger Lösung [Mil 87] in SH<sup>-</sup> und SH dissoziiert. Berücksichtigt man nun die Elektronenaffinität von SH, die ungefähr bei 2,32 eV [Cha 06] liegt, so scheint in der Gasphase ebenfalls eine Dissoziation in diese Komponenten stattzufinden.

Einen dissoziativen Zustand im H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Anion, der für das Auftreten des SH<sup>-</sup> verantwortlich sein könnte, findet man tatsächlich. Durch Rechnungen wurde die Lage dieses Zustands zu ca. 3,4 eV über dem Grundzustand bestimmt, sowie die bei der Anregung dieses Zustandes beteiligten Orbitale ermittelt. Aus den Ergebnissen ließ sich schließen, dass eine Anregung in diesen dissoziativen Zustand auch in der Gasphase bevorzugt zu einer Dissoziation des H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Anions entlang der S-S-Bindung führt [Mel 89].

Leider existiert keine experimentell ermittelte Dissoziationsenergie des H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Anions, doch es wurden mehrere Berechnungen der Dissoziationsenergie für die S-S-Bindung im ungestörten Anion und für das Anion in wässriger Lösung durchgeführt. Diese berechneten Werte streuen allerdings relativ stark, sie liegen für das ungestörte System zwischen ca. 13,5 und 28,7 kcal/mol, während sie für das solvatisierte Anion ca. 13,1 - 18,1 kcal/mol betragen [Ben 98].

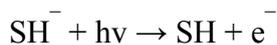
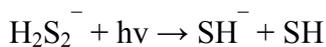
In Matrizen wurde ein weiterer Dissoziationsmechanismus in diesem Wellenlängenbereich vermutet und zwar die Spaltung der S-H-Bindung im Anion und die Entstehung von HS<sub>2</sub><sup>-</sup> und H [Isa 87] [Mel 89]. Man würde also im Spektrum von H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> nicht nur die Struktur des SH-Spektrums, sondern ebenfalls Peaks aus dem HS<sub>2</sub>-Spektrum erwarten. Um nachzuprüfen, ob sich tatsächlich Spuren der SH- und HS<sub>2</sub>-Spektren im H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Spektrum nachweisen lassen, wurden zum Vergleich ebenfalls Spektren dieser beiden Substanzen aufgenommen.

In Abb. 7.5 links, sind die Photodetachment-Photoelektronen-Spektren von H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, HS<sub>2</sub> und SH bei einer Wellenlänge von 448 nm dargestellt. Die Spektren von S<sub>2</sub> bei 355 nm und von H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> bei den Wellenlängen 448 nm und 355 nm sind zum Vergleich in Abb. 7.5 rechts angegeben.



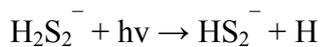
**Abb. 7.5 Links:** Vergleich der Photodetachment-Photoelektronenspektren bei 448 nm von H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, HS<sub>2</sub> und SH. **Rechts:** Vergleich der Photodetachment-Photoelektronenspektren bei 448 nm bzw. 355 nm von H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> und von S<sub>2</sub> bei 355 nm.

Deutlich ist in Abb. 7.5 links zu sehen, dass tatsächlich der breite Peak bei 2,32 eV durch Photodetachment von SH<sup>-</sup> verursacht wird. Sehr wahrscheinlich findet also in der Gasphase, bei Lichteinstrahlung mit obigen Wellenlängen, genau wie in Lösung, eine Dissoziation des H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Anions, in SH<sup>-</sup> und SH statt, mit nachfolgendem Photodetachment des SH-Anions. Es ergibt sich also folgender Dissoziationsweg, mit anschließendem Nachweis des SH-Anions durch Photodetachment:

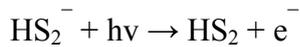


In Abb. 7.5 rechts hingegen sieht man deutlich, dass der SH-Peak im Spektrum, das mit 355 nm aufgenommen wurde, bedeutend kleiner ist als im Spektrum, das bei 448 nm erhalten wurde. Vermutlich dissoziiert das H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Anion bei einer Wellenlänge von 355 nm weniger stark.

Für das Vorliegen des zweiten Dissoziationsweges:



mit nachfolgendem Photodetachment des HS<sub>2</sub>-Anions



finden sich jedoch keine Hinweise im Spektrum (Abb. 7.5 links), da keiner der HS<sub>2</sub>-Peaks mit den Peaks im H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Spektrum übereinstimmt.

### 7.3.2 Masseninterferenz von H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup> mit <sup>34</sup>SS<sup>-</sup>

Die unregelmäßigen Abstände der restlichen Peaks und die schon vorher erwähnte Masseninterferenz von H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup> mit <sup>34</sup>SS<sup>-</sup> deuten auf das Photodetachment einer weiteren Substanz hin. Da sich die S-S-Streckschwingung durch die Substitution von <sup>32</sup>S durch <sup>34</sup>S nicht gravierend ändern sollte, wurde zum Vergleich ein Photodetachment-Photoelektronen-Spektrum von <sup>32</sup>S<sub>2</sub> aufgenommen. Dieses Spektrum bei 355 nm und die Spektren von H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> bei den Wellenlängen 448 nm und 355 nm sind in Abb. 7.5 rechts dargestellt.

Deutlich ist hier zu sehen, dass die ersten vier Peaks im H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Spektrum sehr gut mit Peaks aus dem S<sub>2</sub>-Spektrum übereinstimmen. Mit hoher Wahrscheinlichkeit wurde hier tatsächlich das <sup>34</sup>SS-Molekül im Spektrum nachgewiesen. Ebenfalls sehr deutlich ist zu sehen, dass die nächsten vier Peaks im H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Spektrum mit keinem der Peaks im S<sub>2</sub>-Spektrum korrelieren. Erst der nächste Peak stammt vermutlich wieder vom <sup>34</sup>SS, da hier der erste angeregte Zustand des Schwefel-Dimers bei ca. 2,21 eV erreicht wird [Fin 86]. Durch die starke Überlagerung der H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-, S<sub>2</sub>- und SH-Spektren, lässt sich leider keine Aussage über die genaue Länge der im Spektrum beobachteten Progression machen.

In Abb. 7.6 ist ein vergrößerter Ausschnitt des H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Spektrums bei 448 nm dargestellt.

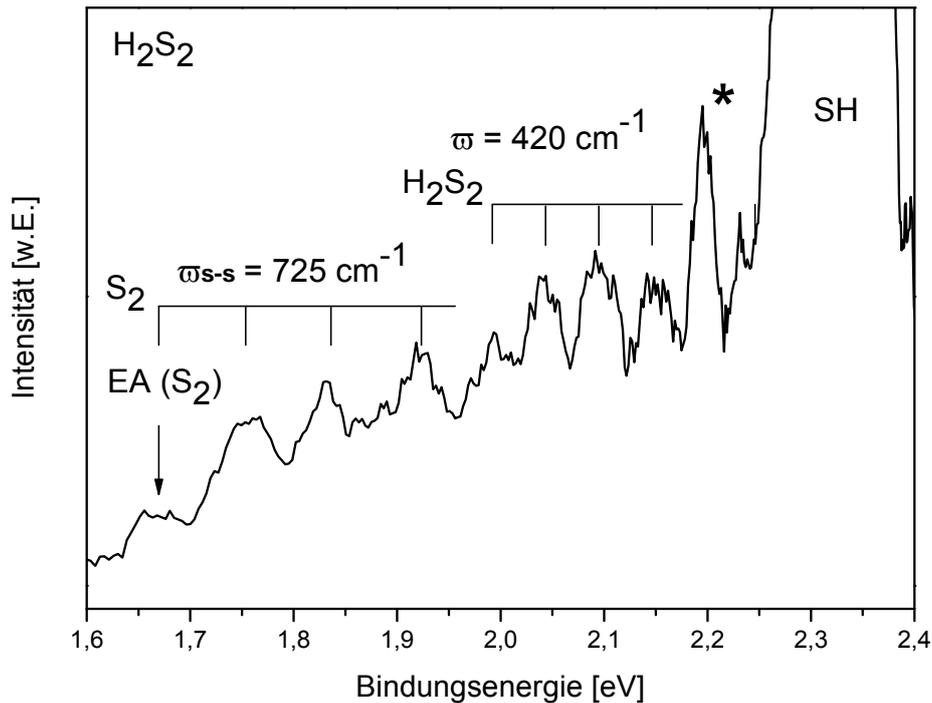


Abb. 7.6 Vergrößerter Ausschnitt des Spektrums aus Abb. 7.4

Deutlich ist am Anfang des Spektrums eine Progression der S-S-Streckschwingung mit  $725\text{ cm}^{-1}$  des Schwefel-Dimers zu sehen. Die nachfolgenden vier Peaks sind vermutlich dem H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> zuzuordnen und weisen einen Peakabstand von ca.  $420\text{ cm}^{-1}$  auf.

Der Beginn des Photodetachments in den ersten angeregten Zustand des Schwefel-Dimers ist in Abb. 7.6 mit einem Stern gekennzeichnet. Da die Intensität dieses Peaks deutlich höher als diejenige der anderen Peaks im H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Spektrum ist, und hier ebenfalls der erste angeregte Zustand des S<sub>2</sub>-Moleküls beginnt, lässt sich dieser Peak nicht mehr eindeutig dem H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Spektrum zuordnen. Allerdings könnte unter diesem Peak ebenfalls ein Peak liegen, der noch zur beobachteten Progression im H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Molekül gehört. Da nachfolgend das Spektrum des SH-Moleküls beginnt, könnte dieses ebenfalls noch zum H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> gehörende Peaks überlagern.

Die beobachtete Frequenz von ca.  $420\text{ cm}^{-1}$  würde der Frequenz der Torsionsschwingung ( $417,48\text{ cm}^{-1}$  [Urb 89]) im neutralen H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Molekül entsprechen. Da sich die Strukturen des neutralen und des anionischen H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Moleküls stark unterscheiden (besonders der S-S-Abstand  $2,056\text{ \AA}$  im Neutralen und  $2,796\text{ \AA}$  im Anion) kann aus dem obigen Spektrum nicht die adiabatische Elektronenaffinität, sondern lediglich die vertikale Detachmentenergie bestimmt werden.

## 7.4 Berechnung der vertikalen Detachmentenergie von H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

Die vertikale Detachmentenergie (VDE) wurde mit den Methoden MP2 und CCSD(T) und dem Basissatz aug-cc-pVDZ, analog zu denjenigen in Kapitel 5.8, berechnet. In Tab. 7.2 ist ein Vergleich der beiden Methoden aufgeführt.

Tab. 7.2 Mit MP2 und CCSD(T) berechnete vertikale Detachmentenergien des H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Moleküls

Methode	VDE (ber.) [eV]
MP2	2,26
CCSD(T)	2,12

Leider ist es relativ schwierig die experimentelle vertikale Detachmentenergie anzugeben, da man nicht feststellen kann, ob oder wie viele Peaks des H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Spektrums unter dem breiten SH-Peak oder eventuell auch unter dem S<sub>2</sub>-Spektrum liegen. Nimmt man den höchsten der vier Peaks, die sicher dem H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Spektrum zugeordnet werden können, als vertikale Detachmentenergie an, so erhält man einen Wert für die VDE von ca. 2,10 eV. Dieser Wert würde sehr gut mit dem durch die CCSD(T)-Methode ermittelten Wert von 2,12 eV übereinstimmen.

## 7.5 Strukturen der nächst höheren angeregten neutralen

### *Triplettzustände: das cis- und das trans-Isomer*

Schon vor längerer Zeit wurde berechnet, dass im H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Molekül ein trans-Triplettzustand existiert, der energetisch unter dem ersten angeregten Singulettzustand liegt und ca. 50 kcal/mol (2,17 eV) über dem Singulettgrundzustand [Fer 91]. Neuere Multireference Configuration Interaction-Rechnungen bestätigten die Existenz dieses trans-Triplettzustands in diesem Energiebereich (2,26 eV über dem Singulettgrundzustand), zusätzlich wurde aber noch ein um ca. 0,02 eV höherliegender cis-Triplettzustand berechnet [Zho 08]. Diese beiden Zustände sind relativ schwach gebunden, der trans-Triplettzustand liegt ca. 8,1 kcal/mol und der cis-Triplettzustand ca. 7,6 kcal/mol unterhalb der Dissoziationsasymptote SH + SH. Leider wurden die Strukturen dieser beiden Triplettzustände nicht vollständig angegeben, lediglich der S-S-Abstand (wird nur näherungsweise für beide Triplettzustände zu 2,6 Å angegeben) und die energetische Lage dieser beiden Strukturen ist bekannt.

Um Aussagen über diese Strukturen treffen zu können wurden sie mit MP2 und dem Basissatz aug-cc-pVDZ berechnet (siehe Abb. 7.7). MP2 ist generell nur eine Methode um den Grundzustand eines Moleküls zu berechnen. Da die beiden Triplettzustände dem ersten angeregten Zustand des H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Moleküls entsprechen, aber bezüglich ihrer Multiplizität, sozusagen den „Triplett-grundzustand“ darstellen, sollte ihre Berechnung mit MP2 trotzdem möglich sein [Dre 05].

In Tab. 7.3 sind die zugehörigen strukturellen Daten zu diesen beiden Triplettzuständen enthalten, sowie zum Vergleich die Struktur des Anions.

Ebenfalls angegeben ist die energetische Lage dieser beiden Zustände über dem neutralen Grundzustand ( $\Delta E_{\text{Grund-Triplettzust}}$ ). Betrachtet man hier die mit MP2/aug-cc-pVDZ erhaltenen Werte 2,09 eV (trans-Triplettzustand) und 2,14 eV (cis-Triplettzustand) mit denjenigen von Ferris et al. (2,17 eV (trans)) und Zhou et al. (2,26 eV (trans) bzw. 2,28 eV (cis)), stellt man fest, dass die hier ermittelten Werte deutlich tiefer liegen.

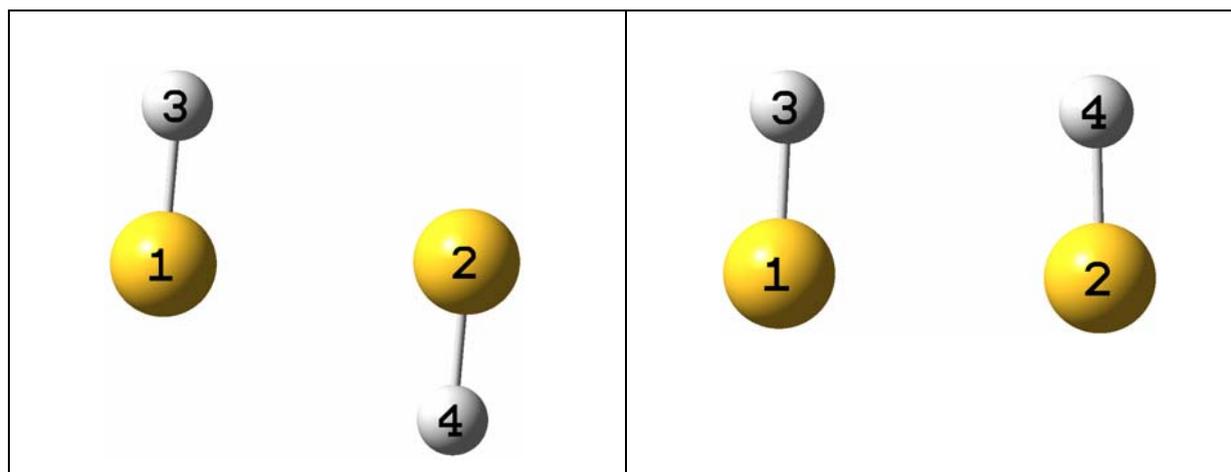


Abb. 7.7 Oben links: trans-Triplettzustand, oben rechts: cis-Triplettzustand. Die beiden Strukturen wurden mit MP2/aug-cc-pVDZ berechnet.

Tab. 7.3 Vergleich der anionischen Geometrie im Grundzustand mit den Strukturen der neutralen Triplettzustände. Ebenfalls angegeben ist die energetische Lage dieser beiden Zustände über dem neutralen Grundzustand ( $\Delta E_{\text{Grund.-Triplettzust.}}$ ) und ein Vergleich mit schon in der Literatur bekannten Werten.

	Anion (Grundzustand)	Neutrales Molekül (Triplettzustände)	
	H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> <sup>-</sup>	trans-H <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	cis-H <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
	MP2	MP2	MP2
1-3 [Å]	1,352	1,355	1,355
1-2 [Å]	2,796	2,557	2,578
3-1-2 [°]	86,1	84,8	88,0
1-2-4 [°]	86,1	84,8	88,0
3-1-2-4 [°]	95,0	180,0	0,01
E <sub>tot</sub> [Hartree]	-796,530260	-796,422705	-796,420858
$\Delta E_{\text{Grund.-Triplettzust.}}$ [eV]		2,09	2,14
		2,17 [Fer 91]	-
		2,26 [Zho 08]	2,28 [Zho 08]

Betrachtet man die Strukturen der beiden Triplettzustände genauer, so stellt man fest, dass sie sich nur durch den Diederwinkel (3-1-2-4) unterscheiden. Lediglich der S-S-Abstand ist im cis-Isomer geringfügig länger (um ca. 0,021 Å, siehe Tab. 7.3).

In Tab. 7.4 sind die zu diesen beiden Verbindungen mit MP2/aug-cc-pVDZ berechneten Frequenzen aufgelistet. Um zu gewährleisten, dass diese Methode die Frequenzen des H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Moleküls adäquat reproduzieren kann, wurden die experimentell sehr genau bekannten Frequenzen dieses Moleküls im Grundzustand berechnet. Bis auf die beiden S-H-Streckschwingungen (sehr große Anharmonizität) konnten alle Frequenzen bis auf ca. 10 cm<sup>-1</sup> genau reproduziert werden (siehe Tab. 7.4), es sollte also auch möglich sein die Frequenzen der beiden Tripletzustände zu berechnen.

**Tab. 7.4** Mit MP2/aug-cc-pVDZ berechnete Frequenzen für die beiden Tripletzustände, sowie für den Grundzustand des neutralen H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Moleküls.

[cm <sup>-1</sup> ]	S-H- Streck. (s)	S-H- Streck. (as)	Biegeschw. (s)	Biegeschw. (as)	S-S- Streck.	Torsion
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (Gr. Zust.)	2717,99	2720,60	893,70	886,37	512,39	426,96
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (Gr. Zust., exp.)	2555,78	2558,63	883,00	882,00	515,92	417,48
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (trans-Triplett)	2720,79	2722,97	607,89	468,77	294,46	404,27
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (cis-Triplett)	2719,44	2729,31	489,05	422,81	292,30	366,11
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> -Anion	2736,95	2738,11	396,28	386,84	216,04	197,99

Vergleicht man die Frequenzen der beiden Tripletzustände, so stellt man fest, dass sie sich kaum unterscheiden. Lediglich die sym. Biegeschwingung und die Torsionsschwingung sind für den trans-Triplettzustand etwas größer.

## **7.6 Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie von H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup> : erster angeregter Tripletzustand**

In Abb. 7.8 ist ein Übersichtsspektrum von H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aufgenommen mit 305 nm, zu sehen. Zum Vergleich ist dieses Spektrum wieder mit einem S<sub>2</sub>-Spektrum unterlegt.

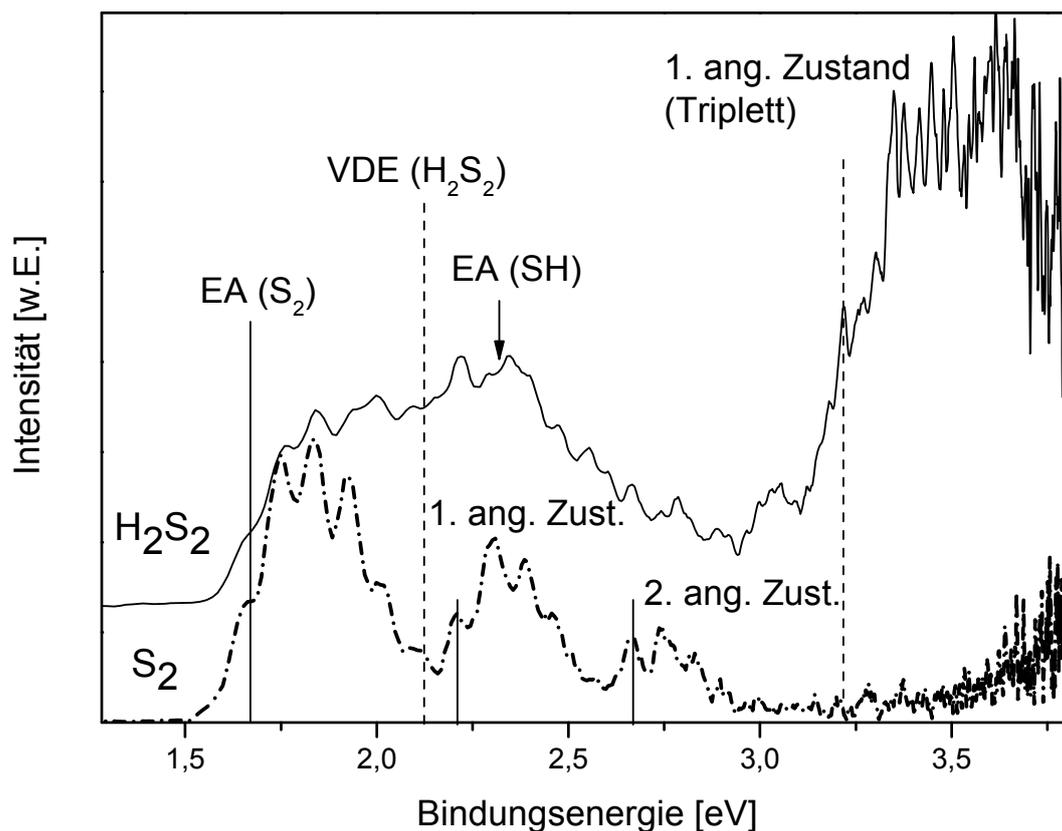


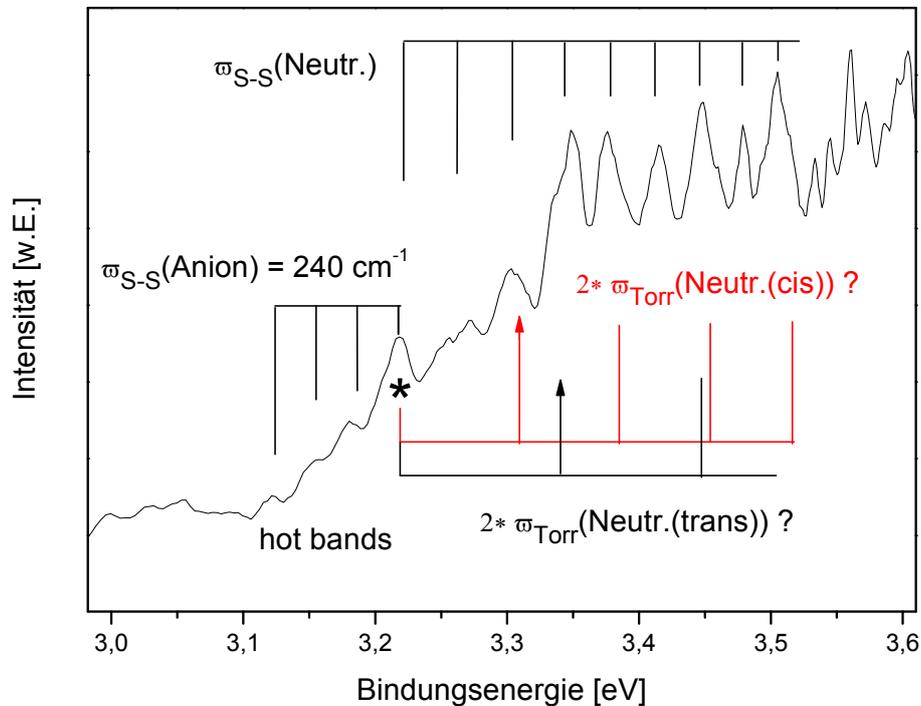
Abb. 7.8 Photodetachment-Photoelektronenspektrum von H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aufgenommen bei 305 nm. Zum Vergleich ist dem H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Spektrum ein S<sub>2</sub>-Spektrum unterlegt (ebenfalls bei 305 nm). Im Spektrum markiert sind ebenfalls die Lage der Elektronenaffinitäten von S<sub>2</sub> und SH, sowie die vertikale Detachmentenergie von H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Der Beginn der jeweiligen angeregten Zustände ist durch Striche gekennzeichnet.

In diesem Spektrum sind der Grundzustand des H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Moleküls, sowie der erste angeregte Zustand (cis- bzw. trans-Triplett) dieses Moleküls zu sehen (der Beginn dieser beiden Zustände ist jeweils durch eine gestrichelte Linie in Abb. 7.8 gekennzeichnet). Deutlich ist hier wieder die Überlagerung des H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Grundzustands mit dem Spektrum des Schwefel-Dimers zu erkennen. Im Spektrum des H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Moleküls sind vermutlich der Grundzustand, sowie der erste angeregte und der zweite angeregte Zustand des Schwefel-Dimers zu sehen (gekennzeichnet in Abb. 7.8 mit durchgezogenen Strichen).

Wie schon in Kapitel 7.3 diskutiert, ist die Überlagerung dieser beiden Spektren wahrscheinlich auf die Masseninterferenz von <sup>34</sup>SS<sup>-</sup> und H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup> zurückzuführen. Auch eine Dissoziation des H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Anions in SH<sup>-</sup> und SH, mit nachfolgendem Photodetachment des SH-Anions ist hier nicht auszuschließen, sie ist allerdings auch schwer nachzuweisen, da das SH-Spektrum mit demjenigen des 1. angeregten Zustands von S<sub>2</sub> überlappt.

Auf jeden Fall aber scheint die Dissoziation des H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Anions in SH<sup>-</sup> und SH in geringerem Maße, als im Spektrum mit 448 nm stattzufinden.

In Abb. 7.9 ist der cis- bzw. trans-Triplettzustand des H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Moleküls vergrößert dargestellt.



**Abb. 7.9 Vergrößerung des 1. angeregten H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Zustands (cis- bzw. trans-Triplett) aus Abb. 7.8. Der mit einem Stern gekennzeichnete Peak, bei einer Bindungsenergie ( $E_{\text{bind}}$ ) von  $3,219 \pm 0,010$  eV, kennzeichnet den Beginn des 1. angeregten H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Zustands.**

Der mit einem Stern gekennzeichnete Peak, bei einer Bindungsenergie ( $E_{\text{bind}}$ ) von  $3,219 \pm 0,010$  eV, ist der erste Peak, der eindeutig reproduzierbar ist. Da die Energiedifferenz zwischen dem neutralen Grundzustand und dem trans- bzw. cis-Triplettzustand, sowie die adiabatische Elektronenaffinität (EA) von H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> bisher lediglich rein rechnerisch ermittelt wurden, ist ein Vergleich mit den experimentell erhaltenen Daten schwierig, da die Elektronenaffinität von H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> genau bekannt sein muß, um aus der Bindungsenergie im Spektrum die Energiedifferenz zwischen dem neutralen Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand ( $T_0$ ) zu ermitteln:

$$EA_{\text{ad}} + T_0 = E_{\text{bind}}$$

Mit  $E_{\text{bind}} = 3,219 \pm 0,010$  eV und dem berechneten Wert der  $EA_{\text{ad}}$  0,62 eV [Bra 03] erhält man für  $T_0 = 2,599 \pm 0,010$  eV. Vergleicht man diesen Wert mit den berechneten, 2,26 eV für den trans- und 2,28 eV für den cis-Triplettzustand [Zho 08], so liegt der experimentell erhaltene Wert deutlich darüber. Dies könnte dafür sprechen, dass die adiabatische Elektronenaffinität oder die energetische Lage der Triplettzustände deutlich zu niedrig berechnet worden ist.

Am Anfang des Spektrums sind eine Reihe von kleinen Peaks zu erkennen, deren Peakabstand (ca.  $240 \pm 80$  cm<sup>-1</sup>) sehr gut mit der berechneten S-S-Streckschwingung im H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Anion übereinstimmt, vermutlich handelt es sich hierbei also um hot bands. (Die berechneten Werte für diese Schwingung im Anion reichen, je nach verwendeter Methode und Basissatz von ca. 212 bis ca. 244 cm<sup>-1</sup> [Ben 98]. Der in dieser Arbeit mit MP2/aug-cc-pVDZ ermittelte Wert beträgt ca. 216 cm<sup>-1</sup> (siehe Tab. 7.4)). Die im Spektrum nachfolgende Schwingungsprogression besitzt am Anfang einen Peakabstand von ca.  $320 \pm 80$  cm<sup>-1</sup>, dieser nimmt allerdings zum Ende des Spektrums bis auf ca.  $220 \pm 80$  cm<sup>-1</sup> ab. Die beobachtete Progression ist also stark anharmonisch.

Vermutlich detektiert man hier im Spektrum die S-S-Streckschwingung, da die beiden Triplett-Strukturen einen um ca. 0,24 Å (trans) bzw. 0,22 Å (cis) gegenüber der anionischen Struktur verkürzten S-S-Abstand besitzen. Da die Frequenz für die S-S-Streckschwingung in den beiden Triplettzuständen fast identisch ist (trans: ca. 294 cm<sup>-1</sup>, cis: ca. 292 cm<sup>-1</sup>) und die beiden Zustände auch energetisch nur um ca. 0,02 eV [Zho 08] auseinander liegen, lassen sich vermutlich die S-S-Streckschwingungen der beiden Zustände im Photodetachment-Photoelektronenspektrum nicht unterscheiden.

Auch wenn man aufgrund der Geometrieunterschiede zwischen einem Anion, mit einem Diederwinkel von ca. 95° und einer cis- oder trans-Neutralenstruktur, erwarten würde, dass die Torsionsschwingung (cis: ca. 366 cm<sup>-1</sup>, trans: ca. 404 cm<sup>-1</sup>, berechnete Werte, experimentell ermittelte sind nicht bekannt) angeregt wird, kann es sich bei der obigen Schwingung nicht um die Torsion eines cis- oder trans-H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Moleküls handeln, da man aus Symmetriegründen nur jede zweite Mode der antisymmetrischen Torsionsschwingung (siehe Kap. 2.5) detektieren kann. Folglich ist also ein Peakabstand von ca. 320 cm<sup>-1</sup> zu klein.

Betrachtet man allerdings die Intensitätsverteilung im obigen Spektrum, so fällt ein deutlicher Anstieg der Intensität, beginnend bei einem bestimmten Peak auf (durch einen schwarzen

Pfeil in Abb. 7.9 gekennzeichnet). Der Abstand zwischen dem Ursprungspeak (durch einen Stern in Abb. 7.9 markiert) und dem ersten Peak mit erhöhter Intensität beträgt ca.  $940 \text{ cm}^{-1} \pm 80 \text{ cm}^{-1}$ . Obwohl im Vergleich zu den berechneten Werten ( $2 \cdot \varpi_{\text{Torr}}(\text{cis}) = 732 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2 \cdot \varpi_{\text{Torr}}(\text{trans}) = 808 \text{ cm}^{-1}$ ) dieser Wert etwas zu groß erscheint, könnte die erhöhte Intensität dieser Struktur im Spektrum trotzdem durch die Anregung der Torsionsschwingung im trans-Triplettzustand verursacht worden sein. Für die einfach angeregte Torsionsschwingung würde sich dann ein Wert von ca.  $470 \pm 80 \text{ cm}^{-1}$  (berechneter Wert  $404 \text{ cm}^{-1}$ ) ergeben.

Falls die Torsionsschwingung im trans-Triplettzustand angeregt wird, ist es auch sehr wahrscheinlich, dass sie im cis-Triplettzustand detektiert wird. Betrachtet man die obige Struktur im Spektrum genauer, so könnte tatsächlich jede zweite Mode der Torsionsschwingung des cis-Triplettzustands beobachtet werden (siehe Abb. 7.9). Für die Differenz zwischen dem Ursprungspeak und dem nächsten Peak, den man der Torsionsschwingung des cis-Zustands zuordnen könnte (durch einen roten Pfeil in Abb. 7.9 gekennzeichnet) findet man hier ca.  $700 \pm 80 \text{ cm}^{-1}$ . Folglich würde  $\varpi_{\text{Torr}}(\text{cis})$  ca.  $350 \pm 80 \text{ cm}^{-1}$  betragen. Dieser Wert wiederum stimmt sehr gut mit dem berechneten von  $366 \text{ cm}^{-1}$  überein.

## 7.7 Anionische und neutrale H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>•(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-Komplexe

Die Geometrie dieser Komplexe wurde mit MP2 und dem Basissatz aug-cc-pVDZ ermittelt. Für die Komplexe mit einem Wassermolekül wurden die mit der MP2-Rechnung erhaltenen Strukturen mit einer CCSD(T)/aug-cc-pVDZ-Rechnung reproduziert.

### 7.7.1 Strukturen der anionischen und neutralen H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>•(H<sub>2</sub>O)-Komplexe

In Abb. 7.10 sind die verschiedenen Isomere der anionischen und neutralen H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>•(H<sub>2</sub>O)-Komplexe dargestellt. Um die jeweils rechts zu sehende neutrale optimierte Struktur zu erhalten, wurde die korrespondierende linke anionische Struktur als Ausgangsstruktur für die Geometrieoptimierung verwendet. In Tab. 7.5 sind die zugehörigen strukturellen Daten enthalten.

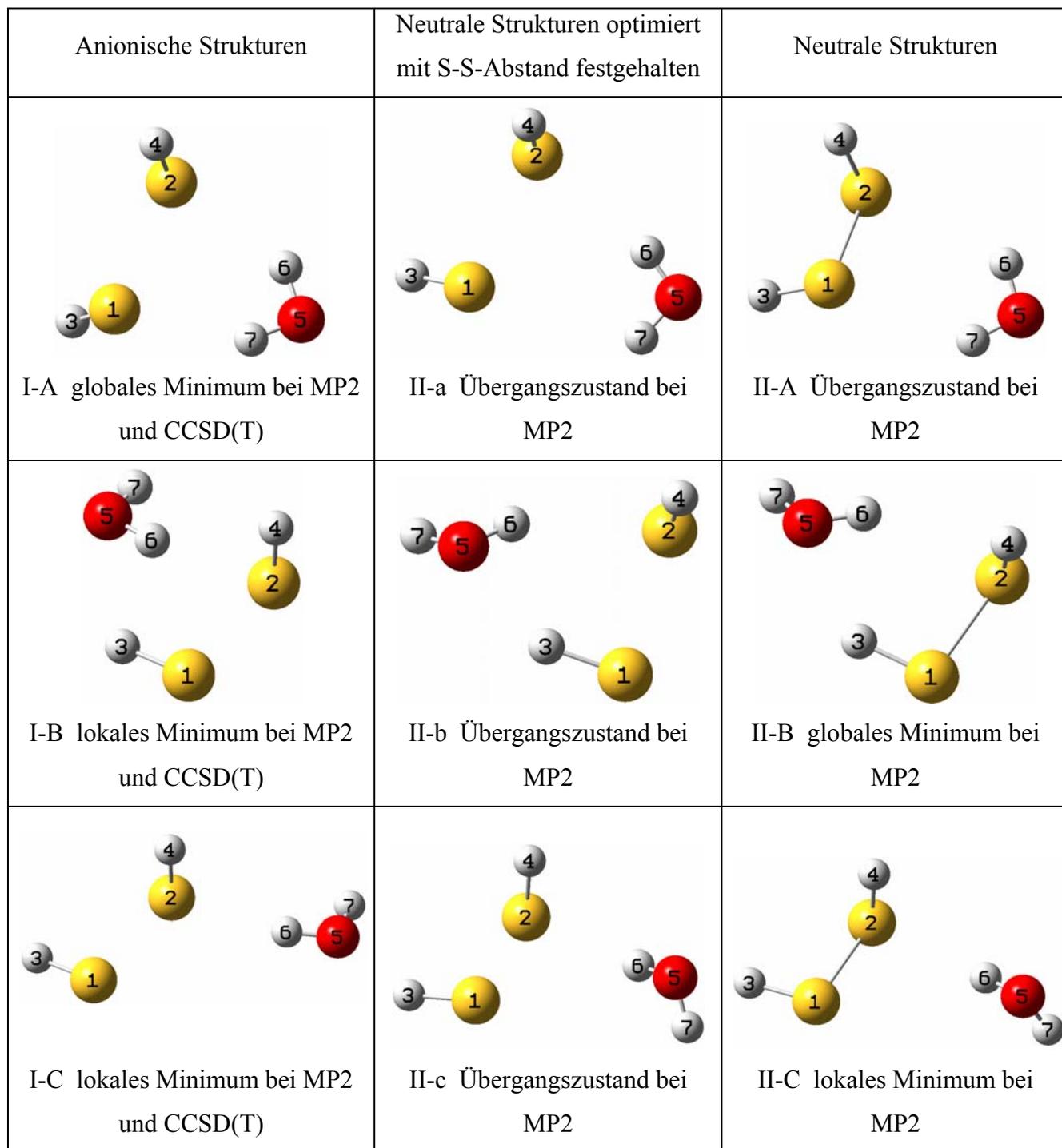


Abb. 7.10 Links: optimierte anionische Strukturen. Auf die Ladungsverteilung in den anionischen Strukturen wird in Kapitel 7.7.6 eingegangen. Das hier zur Darstellung der Molekülstrukturen verwendete Programm GaussView gibt ab einem S-S-Bindungsabstand von ca. 2,3 Å automatisch keinen „Bindungsstrich“ mehr an. Eine Bindung zwischen den beiden Schwefelatomen in den anionischen Strukturen ist allerdings trotzdem vorhanden. Mitte: neutrale Strukturen, die mit dem festgehaltenen S-S-Abstand des Anions optimiert wurden, d. h. alle Parameter bis auf den S-S-Abstand waren frei optimierbar, rechts: komplett optimierte neutrale Strukturen.

**Tab. 7.5 Strukturelle Daten der Verbindungen aus Abb. 7.11, alle Strukturen, sowie die VDE's wurden mit MP2/aug-cc-pVDZ berechnet. ΔE kennzeichnet hier die energetische Lage des jeweiligen Isomers bezüglich des globalen Minimums, um diesen Betrag ist also das betreffende Isomer instabiler.**

	I-A	I-B	I-C	II-a	II-b	II-c	II-A	II-B	II-C
Methode	MP2								
1-3 [Å]	1,351	1,353	1,352	1,357	1,362	1,357	1,353	1,357	1,354
1-2 [Å]	2,812	2,772	2,771	2,812	2,772	2,771	2,105	2,106	2,105
2-6 [Å]	2,507	2,321	2,345	2,597	2,582	2,541	2,815	2,587	2,510
2-5 [Å]	3,363	3,290	3,302	3,544	3,428	3,484	3,546	3,363	3,449
3-1-2 [°]	84,6	87,8	86,4	86,8	86,4	87,5	97,0	96,1	96,7
1-2-4 [°]	84,6	86,4	86,3	86,7	87,4	87,2	97,6	97,6	97,4
6-5-7 [°]	98,2	101,0	101,0	102,9	104,6	103,8	102,7	104,6	104,0
3-1-2-4 [°]	131,7	94,6	97,2	117,2	91,0	104,3	89,8	89,8	93,4
ΔE [eV]	0,000	0,119	0,128				0,073	0,000	0,059
VDE [eV]	2,81	2,55	2,58						

Die anionischen Strukturen der H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>•(H<sub>2</sub>O)-Komplexe wurden bisher noch nicht berechnet. Allerdings existieren hier Berechnungen zu anionischen Cl<sub>2</sub><sup>-</sup> [Pat 06], Br<sub>2</sub><sup>-</sup> [Pat 07] und I<sub>2</sub><sup>-</sup> [Pat 07a] Wasserkomplexen, die ebenfalls 2-Zentren-3-Elektronen-Bindungen besitzen.

Von den neutralen Strukturen wurden bisher die H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>•(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-Komplexe (n = 1-4) mit B3LYP/6-31+G\* berechnet [Hay 03], für den Komplex mit einem Wassermolekül wurde hier aber lediglich die globale Minimumsstruktur angegeben, die mit der hier erhaltenen gut übereinstimmt. Allerdings existieren Berechnungen zu mehreren Isomeren des neutralen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>•(H<sub>2</sub>O)-Komplexes. Hier wurde eine ähnliche Übergangszustandsstruktur wie II-A berechnet, sowie ebenfalls eine ähnliche Struktur wie II-B als globales Minimum identifiziert. Eine zu II-C ähnliche Struktur wurde jedoch nicht gefunden [Dob 94].

Der größte Unterschied zwischen den anionischen und neutralen Strukturen liegt wieder im S-S-Bindungsabstand, der im Anion aufgrund der 2-Zentren-3-Elektronen-Bindung, in der ein antibindendes Orbital mit einem Elektron besetzt ist, bei ca. 2,8 Å liegt, während er im neutralen Molekül ca. 2,1 Å beträgt (siehe Tab. 7.5). Vergleicht man den S-S-Abstand im unkomplexierten H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>-Molekül mit demjenigen in den Wasserkomplexen, so fällt auf, dass

in der globalen Minimumsstruktur (I-A), in der das anionische H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Molekül mit einem Wassermolekül überbrückt ist, der S-S-Abstand etwas größer (2,812 Å) als im unkomplexierten Molekül (2,796 Å) ist, während er bei den beiden anderen Isomeren I-B und I-C geringfügig kleiner ist (2,772 bzw. 2,771 Å). Gleichzeitig mit dem vergrößerten S-S-Abstand im Isomer I-A ist hier der S-H-Bindungsabstand (1-3) geringfügig kleiner (1,351 Å) als bei den beiden anderen Isomeren (1,352 bzw. 1,353 Å). Diese überbrückte Struktur wurde ebenfalls als globales Minimum in den anionischen X<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Komplexen (X = Cl, Br und I) gefunden, allerdings wird hier durch die Überbrückung mit dem Wassermolekül der X-X-Abstand nicht größer, wie beim H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Anion, sondern im Gegenteil geringfügig kleiner als im X<sub>2</sub>-Anion. Im Fall des Cl<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)-Komplexes konnte das Vorliegen eines überbrückten Komplexes sogar schon mittels IR-Prädissoziationsspektroskopie nachgewiesen werden [Pri 04].

Bei den anionischen H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>•(H<sub>2</sub>O)-Komplexen fällt auch der gravierende Unterschied zwischen den verschiedenen Isomeren im Diederwinkel (3-1-2-4) auf. Während er im H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup> bei ca. 95,0° liegt, beträgt er im überbrückten Isomer ca. 131,7°, im Isomer I-B 94,6° und im Isomer I-C 97,2°. Der Diederwinkel im neutralen H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> liegt bei 90,3° (exp.), während er im überbrückten neutralen Isomer bei ca. 97° liegt. Auf den Diederwinkel im neutralen H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> hat das Wassermolekül also keinen so großen Einfluß, wie auf den Diederwinkel im anionischen H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>.

Da sich die anionischen und neutralen Strukturen sehr stark unterscheiden, muß man davon ausgehen, dass man durch den Photodetachmentprozeß nicht die relaxierten neutralen Strukturen erreicht, sondern neutrale Strukturen, die dem jeweiligen anionischen Isomer, von dem man ausgeht, relativ ähnlich sind. So wurde z. B. gefunden, dass sich der Bindungsabstand im I<sub>2</sub><sup>-</sup>-Molekül (3,205 Å) durch den Photodetachmentprozeß um lediglich 0,005 Å ändert, während das eigentlich neutrale I<sub>2</sub> einen Bindungsabstand von 2,666 Å besitzt [Zan 97]. Um neutrale Minimumsstrukturen zu finden, die den anionischen relativ ähnlich sind, wurden die anionischen Minimumsstrukturen als Ausgangsstrukturen für die Berechnung der korrespondierenden neutralen Strukturen verwendet. Hierbei wurde der S-S-Abstand bei der Berechnung auf denselben Wert festgehalten, wie im Anion. Alle anderen Parameter waren bei der Minimumsoptimierung frei variierbar. Die so erhaltenen neutralen Strukturen sind ebenfalls in Abb. 7.10 aufgeführt.

### 7.7.2 Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie von H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)

In Abb. 7.12 ist ein Photodetachment-Photoelektronenspektrum der H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)-Komplexe, aufgenommen mit 355 nm, zu sehen. Diesem Spektrum unterlegt ist wieder ein SH-Spektrum.

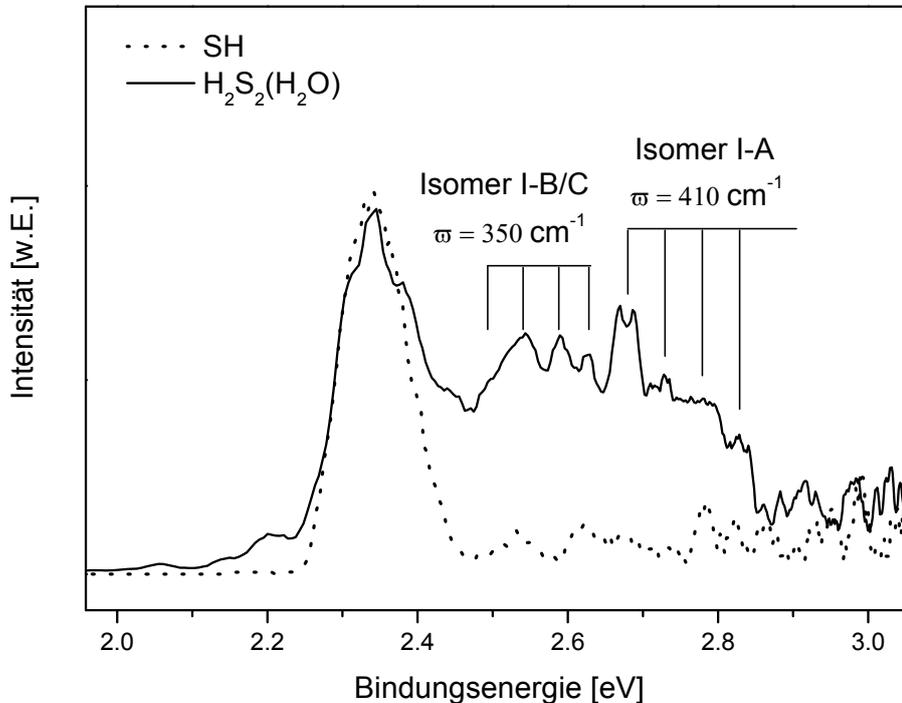
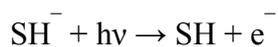
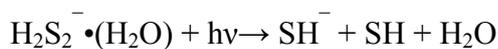
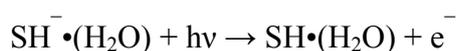
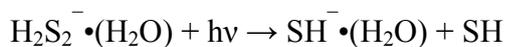


Abb. 7.12 Photodetachment-Photoelektronenspektrum der H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)-Komplexe, aufgenommen bei 355 nm. Diesem Spektrum unterlegt ist zum Vergleich das SH-Spektrum, ebenfalls bei 355 nm.

Analog zum H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup> scheint auch noch das mit einem Wassermolekül komplexierte H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup> in SH<sup>-</sup> und einen neutralen Rest zu zerbrechen, wobei hier ebenfalls das entstehende SH<sup>-</sup> mit einem zweiten Photon neutralisiert und somit im Spektrum detektiert wird.



Für den folgenden, ebenfalls denkbaren Zerfallsprozeß



finden sich jedoch keine Anhaltspunkte im Spektrum, da die VDE des SH•(H<sub>2</sub>O)-Komplexes bei ca. 2,93 eV liegt (siehe Kapitel 5.12.3) und man hier keine ausgeprägte Struktur im Spektrum sieht.

Im obigen Spektrum (Abb. 7.13) sind mindestens zwei, wenn nicht drei Isomere zu erkennen. Eine Zuordnung der verschiedenen Strukturen bzw. Progressionen im Spektrum, wurde aufgrund der berechneten vertikalen Detachmentenergien der verschiedenen Isomere (siehe Tab. 7.6) getroffen. Die erste erkennbare Progression lässt sich hierbei vermutlich den Isomeren I-B und/oder I-C zuordnen (VDE (I-B) = 2,55 eV, VDE (I-C) = 2,58 eV). Die zweite Progression dem Isomer I-A (VDE (I-A) = 2,81 eV). Eine eindeutige Zuordnung der beobachteten Schwingungen ist hier jedoch sehr schwierig.

Vergleicht man die Strukturen der Anionen mit denjenigen der neutralen Moleküle (mit festgehaltenem S-S-Abstand, II-a-c), so stellt man fest, dass sie sich vor allem im Torsionswinkel unterscheiden. Hierbei unterscheiden sich die Strukturen I-A und II-a um ca. 14°, die Strukturen I-B und II-b um ca. 4° und die Strukturen I-C und II-c um ca. 7°. Die HSS-Bindungswinkel ändern sich höchstens um 2° (größter Unterschied zwischen Struktur I-A und II-a). Auffällig ist auch, dass sich auch der Winkel im Wassermolekül um bis zu 5° ändert (größter Unterschied wieder zwischen Strukturen I-A und II-a, zwischen Struktur I-B und II-b sind es ca. 4°).

In Tab. 7.7 ist eine Auswahl der berechneten Frequenzen der neutralen Strukturen II-a-c aufgeführt. Um zu verifizieren, dass sich mit MP2/aug-cc-pVDZ die Frequenzen in den H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>•(H<sub>2</sub>O)-Komplexen mit hinreichender Genauigkeit ermitteln lassen, wurden die experimentell sehr genau bekannten Frequenzen des H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Moleküls berechnet. Diese Frequenzen, konnten bis auf die Frequenzen der sym. und asym. S-H-Streckschwingungen auf ca. 10 cm<sup>-1</sup> genau reproduziert werden.

**Tab. 7.7** Mit MP2/aug-cc-pVDZ berechnete Frequenzen der neutralen Strukturen II-a, II-b und II-c, die mit festgehaltenem S-S-Abstand optimiert wurden.

Isomer	Biegeschwingung (H <sub>2</sub> O)* [cm <sup>-1</sup> ]	Deformationsschwingung (H-S-S-Winkel) [cm <sup>-1</sup> ]	Torrionschwingung (Diederwinkel) [cm <sup>-1</sup> ]
II-a	1633	551, 601	152, 205, 232, 408
II-b	1622	580, 680	176, 258, 338, 450
II-c	1631	577, 605	184, 307, 385
Exp.			350, 410

\*Die Biegeschwingung eines unkomplexierten Wassermoleküls beträgt ca. 1595 cm<sup>-1</sup> [Shi 72].

Vergleicht man die berechneten, mit den experimentell erhaltenen Frequenzen, so scheint tatsächlich die Torrionschwingung von Struktur II-a mit 408 cm<sup>-1</sup> gut zu der experimentell ermittelten, höherenergetischen Progression, die ca. 410 cm<sup>-1</sup> beträgt, zu passen. Die im Spektrum zu sehende Struktur ist jedoch eher unscharf. Dies könnte darauf hinweisen, dass noch andere niederenergetischere Torrionschwingungen angeregt werden, oder dass zusätzlich Deformationsschwingungen zu sehen sind. Eine genaue Aussage, lässt sich hier ohne eine Simulation des Spektrums nicht machen. Zu der niederenergetischen Progression mit ca. 350 cm<sup>-1</sup> passen ebenfalls berechnete Werte der beiden Isomere II-b (338 cm<sup>-1</sup>) und II-c (385 cm<sup>-1</sup>). Allerdings sieht diese Struktur deutlich weniger unscharf aus und es ist fraglich ob hier tatsächlich beide Isomere detektiert werden. Eine eindeutige Entscheidung, welches dieser beiden Isomere tatsächlich vorliegt, ist jedoch sehr schwer zu treffen, da sie fast identische vertikale Detachmentenergien besitzen (siehe Tab. 7.8). Eine Anregung der H<sub>2</sub>O-Biegeschwingung in einem der Isomere lässt sich nicht feststellen.

### 7.7.3 Strukturen der anionischen H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>•(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-Komplexe

In Abb. 7.14 sind die verschiedenen Isomere der anionischen H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>•(H<sub>2</sub>O)-Komplexe dargestellt, sie sind anhand ihrer jeweiligen Stabilität geordnet. Isomer II-A ist also die energetisch stabilste Struktur, während Struktur II-G energetisch am wenigsten stabil ist.

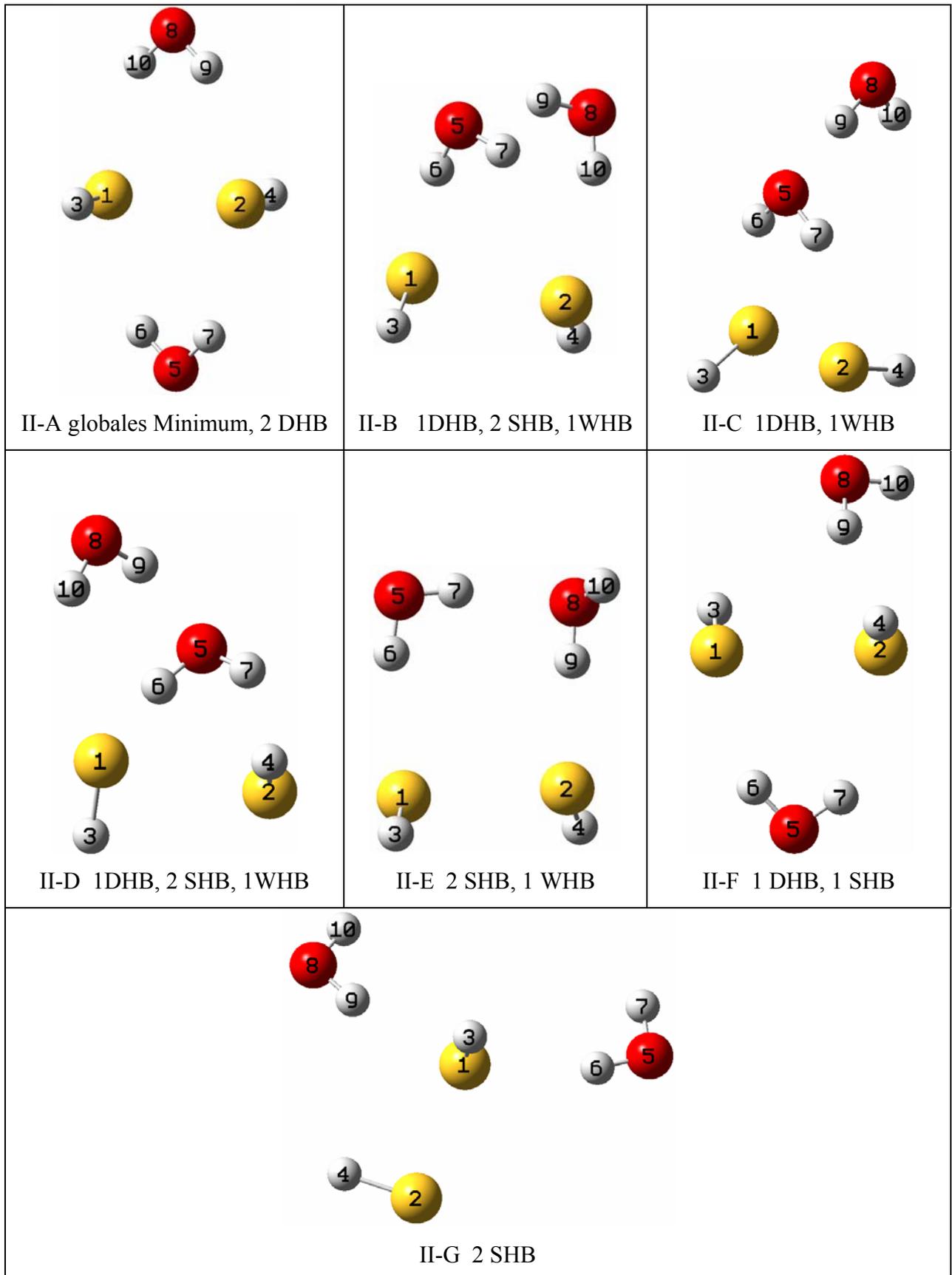


Abb. 7.14 Optimierte Strukturen der anionischen H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>•(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-Komplexe. Zu den verschiedenen Strukturen sind die jeweils vorliegenden Wasserstoffbrückenbindungen angegeben, DHB steht hier für double hydrogen bonding, SHB für single hydrogen bonding und WHB für inter water hydrogen bonding.

In Tab. 7.9 sind die strukturellen Daten, die relativen Stabilitäten der einzelnen Isomere und ihre vertikalen Detachmentenergien aufgelistet.

**Tab. 7.9 Strukturelle Daten der Verbindungen aus Abb. 7.14, alle Strukturen, sowie die VDE's wurden mit MP2/aug-cc-pVDZ berechnet. ΔE kennzeichnet hier die energetische Lage des jeweiligen Isomers bezüglich des globalen Minimums, um diesen Betrag ist also das betreffende Isomer instabiler.**

	II-A	II-B	II-C	II-D	II-E	II-F	II-G
Methode	MP2						
1-3 [Å]	1,353	1,352	1,351	1,351	1,351	1,352	1,351
1-2 [Å]	2,829	2,792	2,817	2,800	2,776	2,785	2,753
1-6 [Å]	2,544	2,278	2,416	2,398	2,458	2,474	2,364
1-7 [Å]	3,262	3,456	3,159	3,252	3,568	3,281	3,464
1-5 [Å]	3,396	3,251	3,274	3,275	3,411	3,355	3,321
2-8 [Å]	3,394	3,422	5,248	5,015	3,233	3,330	4,940
5-8 [Å]	6,172	3,010	2,786	2,886	2,980	6,107	6,106
3-1-2 [°]	84,2	85,5	84,3	87,0	85,0	86,6	87,2
1-2-4 [°]	84,2	84,3	84,6	84,4	85,7	84,9	86,6
6-5-7 [°]	98,5	101,0	97,9	97,8	101,4	98,6	101,4
3-1-2-4 [°]	179,7	115,1	139,7	134,8	123,9	129,0	96,7
ΔE [eV]	0,000	0,068	0,082	0,088	0,111	0,129	0,258
VDE [eV]	3,34	3,09	3,14	3,13	2,96	3,07	2,90

Als globale Minimumsstruktur findet man beim anionischen H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>•(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-Komplex die Struktur II-A, in der zwei Wassermoleküle das H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Molekül überbrücken (zweifache Wasserstoffbrückenbindung von einem Wassermolekül zum H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (DHB)). Der Diederwinkel ändert sich hierbei drastisch von 95° im unsolvatisierten Anion auf ca. 180° (siehe Winkel 3-1-2-4, Tab. 7.9), vermutlich aufgrund sterischer und elektronischer Effekte. Ein ähnliches zweifach überbrücktes globales Minimum wurde für den Br<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-Komplex gefunden [Pat 07], während die globalen Minima der entsprechenden Cl<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>- und I<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-Komplexe mehr den Strukturen II-B und II-D ähnlich sind [Pat 06] [Pat 07a]. In diesen Strukturen (II-B/D) überbrückt eines der Wassermoleküle immer noch antisymmetrisch das H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Molekül, während das andere jeweils eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem der Schwefelatome und zum anderen Wassermolekül ausbildet.

Interessant ist auch die Struktur II-C. Obwohl hier nur jeweils eine zweifache Wasserstoffbrückenbindung (DHB) und eine intermolekulare Wasser-Wasser-Wasserstoffbrückenbindung (WHB) vorliegen, liegt diese Struktur mit ihrer Stabilität zwischen den beiden, strukturell recht ähnlichen Isomeren II-B und D.

Eine ähnliche Struktur wie II-C wurde ebenfalls für den Cl<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-Komplex gefunden [Pri 04]. Im Allgemeinen scheint jedoch diese Form von strukturellem Motiv, mit einem solvatisierenden Molekül in der ersten und einem Molekül in der zweiten Solvationshülle vor allem in anionischen Komplexen der Form X•(CH<sub>3</sub>Y)<sub>2</sub> (X = Halogen, Y = OH, CN...) vorzukommen [Rob 02]. Vergleicht man diese drei Strukturen (II-B, C und D) näher, so stellt man fest, dass der Grund für die Stabilität der Struktur II-C, ein sog. kooperativer Effekt sein könnte. Hierbei bildet das Wassermolekül in der zweiten Solvationshülle eine „Donor“-Wasserstoffbrückenbindung zum Sauerstoffatom des direkt an das Anion gebundenen Wassermoleküls aus und verstärkt so dessen „Akzeptor“-Wasserstoffbrückenbindung zum Anion [Mo 92]. Das Vorliegen eines solchen Effektes erkennt man an der relativen Verkürzung des O-O- und des intermolekularen O-H-Abstandes, sowie an einer Verlängerung des intramolekularen O-H-Abstandes im Wassermolekül der zweiten Solvationshülle.

Betrachtet man die obigen drei Isomere näher, lässt sich dies tatsächlich feststellen. Im Isomer II-C findet man für den O-O-Abstand 2,786 Å (Abstand 5-8), während er in den beiden anderen Strukturen 3,010 Å (II-B) und 2,886 Å (II-D) beträgt. Hier lässt sich also eine deutliche Verkürzung in Isomer II-C feststellen. Dasselbe gilt auch für die intermolekulare O-H-Bindung (Abstand 5-9), sie ist mit 1,801 Å deutlich kürzer als in Isomer II-B (2,125 Å) und II-D (1,950 Å). Auch die Verlängerung der intramolekularen O-H-Bindung (Abstand 8-9) lässt sich in Isomer II-C eindeutig feststellen, hier findet man einen Wert von 0,986 Å, während in den Isomeren II-B und D jeweils ein Wert von 0,972 Å bzw. 0,978 Å vorliegt. Offenbar scheint auch im Isomer II-D noch eine Art kooperativer Effekt vorzuliegen. Umso erstaunlicher ist deshalb, dass diese Struktur deutlich instabiler als Isomer II-B ist. Betrachtet man allerdings Struktur II-B genauer, so stellt man fest, dass hier das überbrückende Wassermolekül in seiner Geometrie (HOH-Winkel, siehe Tab. Winkel 6-5-7) deutlich weniger gestört ist, als dies in Struktur II-D der Fall ist. Ursache hierfür ist vermutlich, dass das Doppelbindungsmotiv (DBM) fast aufgehoben ist. Die jeweiligen intermolekularen S-H-Abstände 1-6 und 1-7 betragen hier 2,278 Å bzw. 3,135 Å, also ist der eine deutlich kürzer und der andere deutlich länger, als im ungestörten Doppelbindungsmotiv (2,544 Å).

Im Besonderen ist in Struktur II-B auch das „Wassernetzwerk“ etwas loser gebunden als z. B. in den Isomeren II-C und D, dafür sind die beiden intermolekularen S-H-Bindungen 1-6 und 2-10 deutlich kürzer, was auf stärkere Einfachwasserstoffbrücken-Bindungen hinweist. Gleichzeitig mit der ungestörteren Geometrie des fast nicht mehr überbrückenden Wassermoleküls (in Isomer II-B) wird auch der S-S-Abstand im H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Kern mit 2,792 Å etwas kleiner als im ungestörten DBM (2,829 Å).

Ein ähnlicher Zusammenhang zwischen dem Bindungswinkel des überbrückenden Wassermoleküls und dem Abstand der jeweiligen Bindungszentren, für das Andocken des H<sub>2</sub>O-Moleküls, konnte auch schon für den NO<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)-Komplex nachgewiesen werden [Rob 03]. Für diesen Komplex wurde ein Aufbrechen des Doppelbindungsmotivs in eine Einfachbindung beobachtet, falls der O-O-Abstand im NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Molekül kleiner als 2,15 Å wird. In diesem Fall wird der Bindungswinkel im Wassermolekül so klein, dass eine Aufrechterhaltung der überbrückenden Struktur energetisch ungünstiger als die Ausbildung einer Einfachbindung wird.

In Struktur II-E schließlich bilden die beiden Wassermoleküle nur noch Einfachbindungen zu den Schwefelatomen und untereinander aus. In Struktur I-F überbrückt eines der Wassermoleküle wieder das H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, während das andere nur eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem der Schwefelatome (SHB) ausbildet. Energetisch bevorzugt wird also eindeutig die zweifache Wasserstoffbrückenbindung (DHB) von beiden Wassermolekülen zum H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, gefolgt von Strukturen mit wenigstens einer zweifachen Wasserstoffbrückenbindung zum H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> und der Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen zwei Wassermolekülen (WHB). Nur die Ausbildung einer Wasser-Wasser-Wechselwirkung und zweier Einfachbindungen zum H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, wie in Struktur II-E, ist noch stabiler als lediglich die Ausbildung einer zweifachen und einer einfachen Wasserstoffbrückenbindung der Wassermoleküle zum H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, ohne Wasser-Wasser-Wechselwirkung. Energetisch am wenigsten stabil ist jedoch Struktur II-G, hier werden lediglich zwei Einfachbindungen zum H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> ausgebildet.

Besonders auffällig ist auch die große Varianz im Diederwinkel des H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Anions (3-1-2-4, siehe Tab. 7.9). Die Werte reichen hier von ca. 180° in Struktur II-A bis ca. 97° in Struktur II-G. Der Bindungsabstand einer intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung (WHB), falls vorhanden, beträgt in allen Strukturen ca. 2 Å, ein ähnlicher Wert wurde z. B. auch für den WHB-Abstand in den Cl<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-Komplexen gefunden [Pat 06]. Auch der DHB-Abstand im globalen Minimum I-A (ca. 2,5 Å) ist demjenigen im entsprechenden Cl<sub>2</sub>-Komplex

erstaunlich ähnlich, desweiteren besitzen alle Wasserstoffatome, die an einer Einfachbindung von einem der H<sub>2</sub>O-Moleküle zu einem der Schwefelatome beteiligt sind, einen S-H-Abstand von ca. 2,3 - 2,5 Å (siehe Tab. 7.9, z. B. Abstand 1-6).

#### 7.7.4 Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie von H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>

In Abb. 7.15 sind zwei, an verschiedenen Tagen, mit 355 nm aufgenommene, Photodetachment-Photoelektronenspektren der H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-Komplexe, zu sehen.

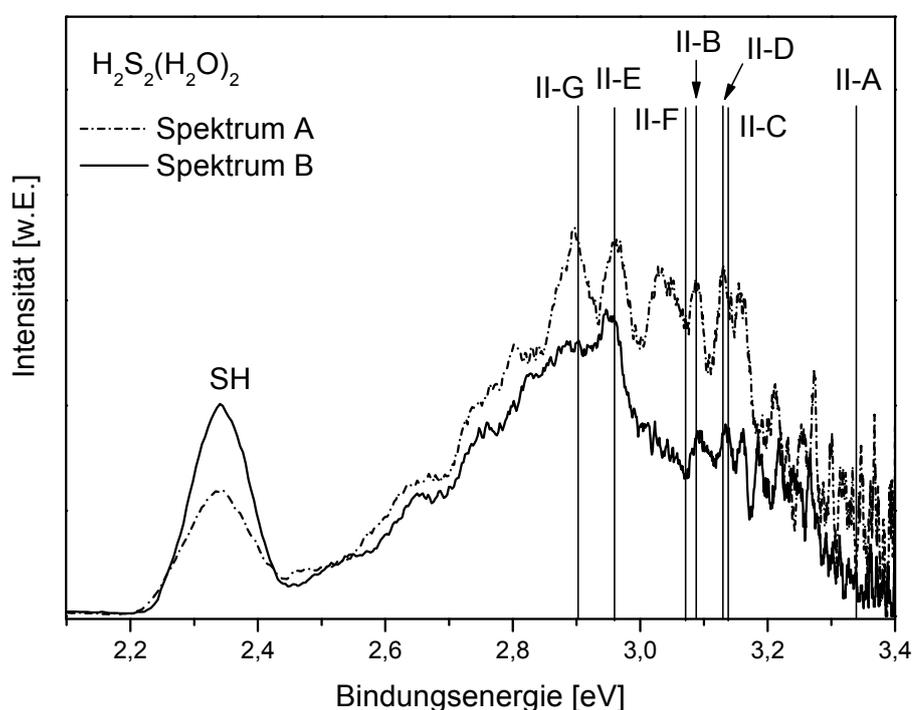


Abb. 7.15 Bei unterschiedlichen Bedingungen erhaltene Photodetachment-Photoelektronenspektren der H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-Komplexe, aufgenommen bei 355 nm. Die energetische Lage der berechneten vertikalen Detachmentenergien der verschiedenen Isomere ist durch die Beschriftung II-A, B, usw. gekennzeichnet.

Wie schon zuvor durch Rechnungen gezeigt, existieren eine Vielzahl von energetisch recht ähnlichen Isomeren, von denen offenbar etliche im Spektrum zu sehen sind. An verschiedenen Messtagen, können die Bedingungen im molekularen Überschallstrahl leicht variieren die zu verschiedenen Pseudo-Rotations- und Schwingungstemperaturen der Ausgangsmoleküle führen und damit die Entstehung von bestimmten Isomeren entweder fördern oder unterdrücken. Vergleicht man die Spektren A und B miteinander, so stellt man fest, dass zu Spektrum B im Bereich zwischen ca. 3,0 und 3,2 eV vermutlich ein oder mehrere Isomere nur vermindert zum Spektrum beigetragen haben. Das stabilste Isomer II-A wird

vermutlich tatsächlich im Spektrum nicht beobachtet, da die Photoelektronen mindestens eine kinetische Energie von 0,18 eV [Dre 95] benötigen um den Detektor zu erreichen, sie im Fall des Isomers II-A aber – zumindest wenn man die berechnete vertikale Detachmentenergie als Richtwert nimmt – nur 0,15 eV an Überschussenergie besitzen (3,49 eV (Photon) - 3,34 eV (ber. vertikale Detachmentenergie) = 0,15 eV). Ebenso fällt wieder der charakteristische SH-Peak bei ca. 2,32 eV auf. Sogar die H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-Komplexe scheinen noch immer in SH<sup>-</sup> und einen neutralen Rest zu zerbrechen. Ebenfalls deutlich zu sehen ist eine Struktur zwischen dem SH-Peak und der Struktur, die sich vermutlich dem Isomer II-G zuordnen lässt. Hierauf wird in Kapitel 7.7.7 näher eingegangen.

Deutlich ist in Abb. 7.15 auch zu sehen, dass das Signal ab ca. 2,8 eV, also die Signatur, die man den einzelnen Isomeren des H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-Komplexes im Spektrum zuordnen könnte, im Spektrum B deutlich kleiner als im Spektrum A ist. Betrachtet man allerdings den SH-Peak in beiden Spektren, so findet man das genau umgekehrte Größenverhältnis, der SH-Peak ist im Spektrum B fast doppelt so groß, wie im Spektrum A. Außerdem scheinen im Spektrum B die Isomere II-B, C, D und F nur in geringerem Maße detektiert zu werden. Man könnte nun vermuten, dass diese Isomere bevorzugt in SH<sup>-</sup> und einen neutralen Rest zerbrechen und zu dem größeren SH-Peak in Spektrum B beitragen. Auch ein Zerbrechen der H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-Komplexe in HS<sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O) und einen neutralen Rest, lässt sich hier nicht ausschließen, da die vertikale Detachmentenergie des HS<sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)-Komplexes bei ca. 2,93 eV liegt und man an dieser Stelle im Spektrum eine Struktur sieht.

### 7.7.5 Strukturen der anionischen H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>•(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-Komplexe

In Abb. 7.16 sind die verschiedenen Isomere der anionischen H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>•(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-Komplexe dargestellt, sie sind ebenfalls anhand ihrer jeweiligen Stabilität (III-A am stabilsten, III-J am instabilsten) geordnet.

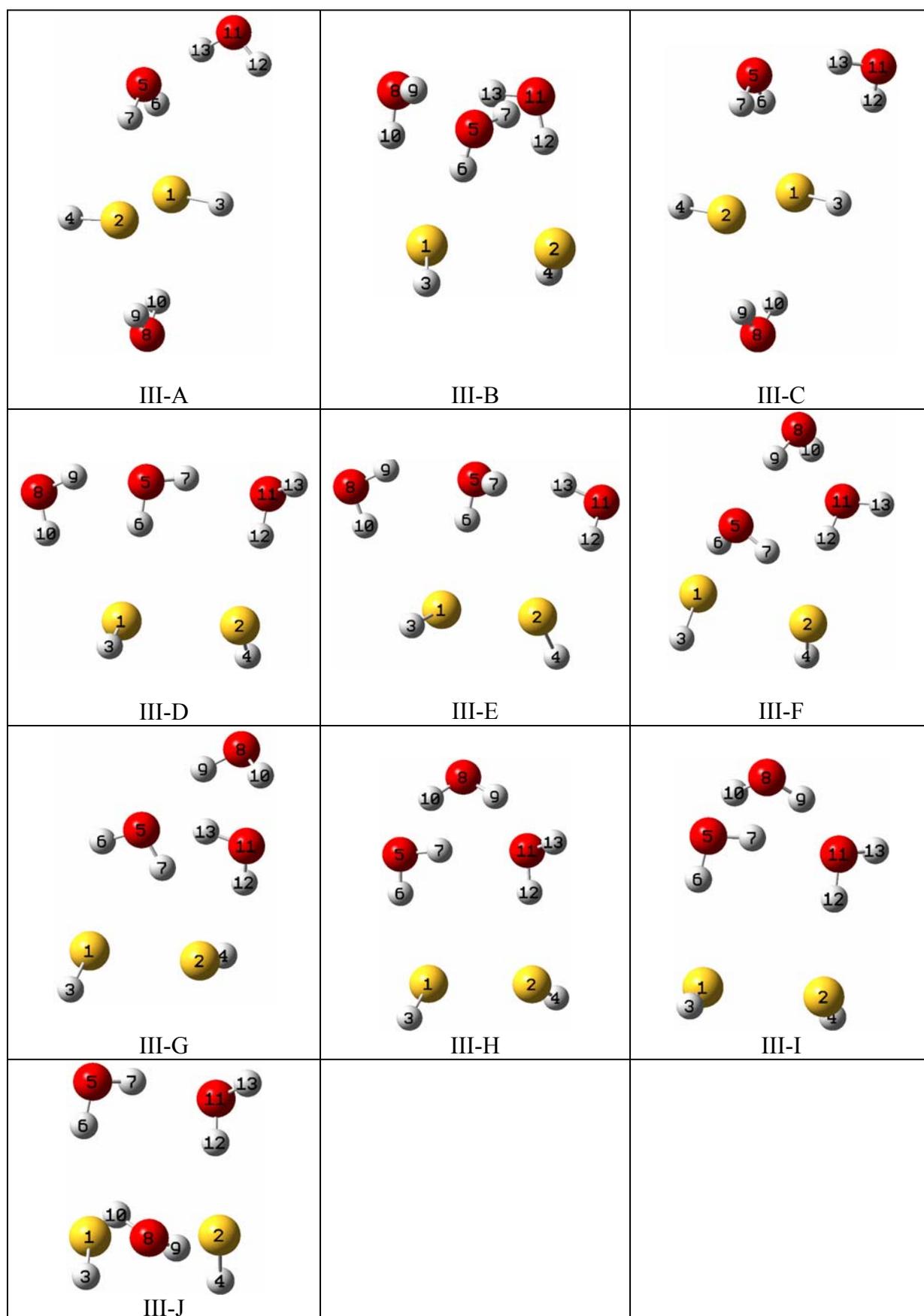


Abb. 7.16 Isomere Strukturen des anionischen H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>•(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-Komplexes, geordnet nach ihrer relativen Stabilität. Struktur III-A ist das stabilste Isomer, also das globale Minimum, während III-J, die instabilste Struktur darstellt.

Im Gegensatz zu den globalen Minimumsstrukturen der anionischen X<sub>2</sub>•(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-Komplexe (X = Cl, Br, I) [Pat 06] [Pat 07] [Pat 07a], ist hier immer noch eine überbrückte Struktur, Isomer III-A, mit zwei Wassermolekülen, die das H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Anion überbrücken und einem Wassermolekül, das lediglich an einem der überbrückenden Wassermoleküle hängt und sonst keine weitere Wasserstoffbrückenbindung ausbildet, energetisch am stabilsten. Dieses nicht überbrückende dritte Wassermolekül scheint, genau wie bei Isomer II-C des H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>•(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-Komplexes, der zweiten Solvatationshülle anzugehören und nicht der ersten.

Vergleicht man Struktur III-A mit der drittstabilsten Struktur III-C, so stellt man fest, dass, obwohl hier zwei das H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Anion verbrückende Wassermoleküle und ein drittes O5-S1-überbrückendes Wassermolekül vorliegen, Struktur III-C instabiler als Struktur III-A ist. Diese Situation ist derjenigen zwischen Isomer II-C und II-D des H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>•(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-Komplexes recht ähnlich. Vermutlich wird hier Struktur III-A, genau wie Struktur II-C durch einen kooperativen Effekt stabilisiert, da die intermolekularen O-O- und O-H-Bindungen (Abstand 5-11 und 5-13), sowie die intermolekulare O-H-Bindung im stabilisierenden Wassermolekül (13-11) im Isomer III-A fast identisch mit den entsprechenden Abständen im Isomer II-C des H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>•(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-Komplexes sind.

Ein weiterer Grund für die geringere Stabilität von Isomer III-C könnte auch die durch das O5-S1-überbrückende Wassermolekül induzierte geometrische Störung des Doppelbindungsmotivs sein. In beiden Isomeren III-A/C sitzt das Wassermolekül 5-6-7 deutlich näher am H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Anion, als das Wassermolekül 8-9-10 (siehe Tab. 7.10), allerdings überbrücken die beiden Wassermoleküle das H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Anion im Isomer III-A deutlich symmetrischer und befinden sich auch etwas näher am H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Anion als im Isomer III-C. In Struktur III-C sind zudem die beiden Wassermoleküle leicht gegenüber der S-S-Achse verdrillt. Zusätzlich fällt auch auf, dass der Diederwinkel im Isomer III-C (ca. 178°), etwas größer als derjenige im Isomer III-A (ca. 172°) ist.

**Tab. 7.10 Strukturelle Daten der Isomere aus Abb. 7.16, alle Strukturen, sowie die VDE's wurden mit MP2/aug-cc-pVDZ berechnet. ΔE kennzeichnet hier die energetische Lage des jeweiligen Isomers bezüglich des globalen Minimums, um diesen Betrag ist also das betreffende Isomer instabiler.**

	III-A	III-B	III-C	III-D	III-E	III-F	III-G	III-H	III-I	III-J
	MP2									
1-3 [Å]	1,353	1,351	1,353	1,351	1,351	1,353	1,351	1,352	1,351	1,352
1-2 [Å]	2,829	2,772	2,824	2,776	2,787	2,775	2,795	2,776	2,783	2,774
1-6 [Å] 1-10	2,446 2,556	2,566 2,482	2,425 2,593	2,387 2,722	2,251 2,637			2,376	2,383	2,475 3,031
1-5 [Å] 1-8	3,305 3,405	3,497 3,386	3,330 3,420	3,341 3,588	3,238 3,538	3,361 4,804	3,318 5,822	3,332 5,017	3,334 5,384	3,405 3,617
2-11 [Å]	5,250	3,299	5,000	3,228	3,404	3,269	3,427	3,178	3,180	3,253
5-8 [Å]	6,085	2,909	6,115	2,897	2,965	2,934	2,917	2,953	2,936	4,662
5-11 [Å]	2,792	2,911	2,902	2,935	3,032	4,220	2,977	2,950	2,918	2,978
3-1-2 [°]	84,4	88,8	81,9	86,4	83,8	86,4	84,8	85,0	84,8	87,8
1-2-4 [°]	84,2	84,2	85,3	85,0	84,6	85,7	86,0	85,0	83,8	84,9
6-5-7 [°]	98,4	100,8	98,2	101,7	101,9	101,0	99,0	101,0	101,1	101,4
3-1-2- 4 [°]	172,3	121,3	178,1	123,1	119,9	90,8	144,5	129,2	142,5	91,9
ΔE [eV]	0,000	0,004	0,019	0,065	0,068	0,073	0,082	0,086	0,099	0,121
VDE [eV]	3,63	3,28	3,66	3,32	3,44	3,31	3,40	3,23	3,24	3,34

Überraschenderweise ist Isomer III-B instabiler als Isomer III-A, auch wenn es sich hierbei lediglich um 0,004 eV (siehe Tab. 7.10) handelt. Diese Struktur müsste eigentlich sehr stabil sein, da hier ein kleines Wassernetzwerk, ein cyclisches Wasser-Trimer, an das H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Anion gebunden ist. Die Energie, die durch die Ausbildung der intermolekularen Wasser-Wasser-Bindungen gewonnen wird, scheint in diesem Fall noch nicht groß genug zu sein, um stabilisierender als die Kombination zwischen DB-Motiv und kooperativem Effekt zu wirken. Eine ähnliche Netzwerkstruktur wie in Isomer III-B wurde jedoch in den Cl<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>- und I<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-Komplexen als globale Minimumsstruktur gefunden [Pat 08] [Pat 07a].

Im Allgemeinen scheinen die Strukturen III-A, C und J eher einer Form von „interior solvation“ zu entsprechen, in der das H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Anion von Wassermolekülen umgeben ist, während bei den restlichen Strukturen eher „surface solvation“ vorliegt, d. h. hier werden eher Wassernetzwerke ausgebildet und das H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Anion sitzt an der „Oberfläche“ dieser Netzwerke.

Besonders auffällig ist auch die große Varianz in den berechneten vertikalen Detachment-energien (VDE) der verschiedenen Isomere. Während die Isomere III-A und C mit 3,63 und 3,66 eV besonders große VDE's besitzen, sind diejenigen der Isomere III-B, H und I mit 3,28, 3,23 und 3,24 eV sehr viel kleiner. Auffällig ist hier, dass gerade die beiden Strukturen mit DB-Motiv sehr große VDE's die Isomere mit cyclischen Trimer-Wasser-strukturen aber eher kleine VDE's besitzen. Betrachtet man die relativen Stabilitäten der entsprechenden anionischen Strukturen, z. B. das globale Minimum III-A und die Isomere III-B und III-I, die 0,004 bzw. 0,099 eV über dem globalen Minimum liegen, so kann man feststellen, dass für die sehr grossen Unterschiede in der VDE nicht allein die Stabilitäten der anionischen Strukturen verantwortlich sein können. Nimmt man z. B. die VDE von Isomer III-I, 3,24 eV und addiert 0,099 eV dazu, so erhält man einen Schätzwert von 3,339 eV für das globale Minimum. Dieser Wert ist weit von der berechneten VDE des globalen Minimums (3,63 eV) entfernt. Da sich die VDE aus der Differenz der Energie des Anions und der Energie des Neutralen in sozusagen anionischer Struktur errechnet, deutet eine große VDE in diesem Fall auf eine eher instabile neutrale Struktur mit geringer Energie hin. In diesem Fall wird die Differenz der beiden Energien größer und somit auch die VDE. Folglich sind also die DB-Motive in neutraler Form weniger stabil als die Motive mit den cyclischen Trimeren.

Mit entscheidend sind hier vermutlich die Wassernetzwerke. Z. B. ist eine ähnliche Struktur, wie das cyclische Wasser-Trimer in Isomer III-B das globale Minimum des neutralen (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-Komplexes [Mo 92], folglich also sehr stabil. In Analogie hierzu ist also vermutlich auch Isomer III-B in neutraler Form deutlich stabiler, als z. B. Isomer III-A und besitzt deshalb eine deutlich geringere VDE, nämlich 3,28 eV, statt wie Isomer III-A 3,63 eV. (Ein direkter Vergleich lässt sich hier natürlich nur durchführen, weil die anionischen Strukturen III-A und B von vergleichbarer Stabilität sind.)

Um die Stabilitäten der einzelnen anionischen Strukturen besser deuten zu können, wurde die Ladungsverteilung mit dem CHELPG-Schema (= *CH*arges from *EL*ectrostatic *P*otentials using a *G*rid based method) [Bre 90] in einigen ausgewählten anionischen Strukturen ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abb. 7.17 dargestellt.

## 7.7.6 Ladungsverteilung in einigen ausgewählten anionischen Strukturen

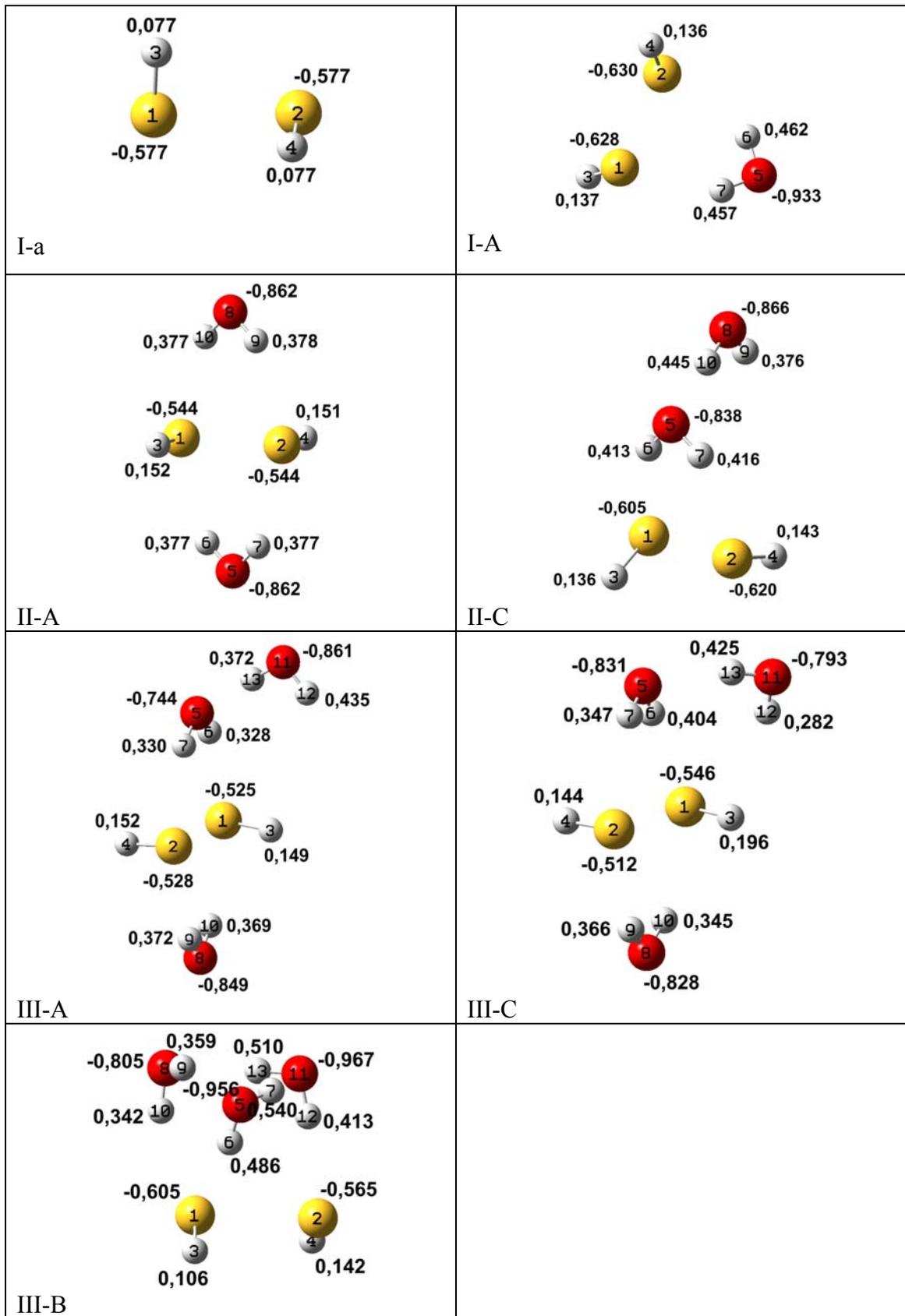


Abb. 7.17 Ladungsverteilung in einigen ausgewählten anionischen Strukturen, ermittelt mit dem CHELPG-Schema (= **C**Harges from **E**lectrostatic **P**otentials using a **G**rid based method) [Bre 90].

Im H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Anion wird mittels CHELPG eine gleichmäßige Verteilung der negativen Ladung über die beiden Schwefelatome erhalten. Ein ähnliches Ergebnis wurde ebenfalls durch eine topologische Analyse der Elektronen-Lokalisierungsfunktion (ELF) erhalten [Fou 07]. Das ungepaarte dritte Elektron scheint tatsächlich gleichmäßig über beide Schwefelatome verteilt zu sein, allerdings gibt es Hinweise darauf, dass auch ein kleiner Teil der negativen Ladung auf die S-H-Bindungen ausgelagert wird [Fou 02] [Sol 05]. In Struktur I-A, dem mit einem Wassermolekül überbrückten H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Anion ist die Ladung immer noch fast symmetrisch über beide Schwefelatome verteilt.

Das Vorliegen einer überbrückten Struktur als globales Minimum, wurde schon für viele größere anionische Systeme, die eine ausgedehnte Ladungsverteilung besitzen, z. B. für SO<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O), nachgewiesen [Rob 03]. Hierbei ist eindeutig eine Korrelation zwischen dem Sitz der negativen Ladung und der Position des Andockens der Wassermoleküle zu beobachten. So wurde z. B. beim O<sub>3</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)-Komplex, der als globales Minimum ebenfalls eine überbrückte Struktur besitzt, keine Struktur gefunden, bei der das Wassermolekül an das mittlere Sauerstoffatom gebunden ist, da die negative Ladung ausschließlich über die beiden äußeren Sauerstoffatome verteilt ist [Ben 00]. Auch in der globalen Minimumsstruktur II-A, dem Komplex mit zwei überbrückenden Wassermolekülen bleibt die gleichmäßige Ladungsverteilung, über die beiden Schwefelatome erhalten. Außerdem ändert sich der Diederwinkel im H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Anion von 131,7° in der einfach überbrückten auf 179,7° in der zweifach überbrückten Struktur, vermutlich aus sterischen Gründen.

Struktur II-C ist um 0,062 eV instabiler als Struktur II-A, obwohl wie weiter oben schon erklärt, hier ein kooperativer Effekt vorliegt. Durch das Andocken des einen Wassermoleküls in der zweiten Solvationshülle, wird die symmetrische Ladungsverteilung im H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Anion gestört, was vermutlich zu einer Destabilisierung dieser Struktur führt. Das Wasserstoffatom 9 des andockenden Wassermoleküls zeigt leicht auf Schwefelatom 1 zu, während es von Schwefelatom 2 leicht weggedreht ist. Interessanterweise besitzt trotzdem dieses Schwefelatom 2, die größere negative Ladung. Für die Ausbildung dieser Struktur scheinen also nicht nur „Ladungseffekte“ eine Rolle zu spielen. Vergleicht man diese Struktur mit Struktur I-A, so stellt man fest, dass durch den kooperativen Effekt, der intermolekulare S-H-Abstand (1-6 in II-C) deutlich abnimmt, er beträgt in II-C 2,418 Å, während er in I-A 2,507 Å (Abstand 2-6) und in II-A 2,544 Å (Abstand 1-6) beträgt.

In Struktur III-A liegen ebenfalls wieder eine fast symmetrische Ladungsverteilung über die beiden Schwefelatome, sowie ein kooperativer Effekt vor (intermolekularer S-H-Abstand (1-6) 2,440 Å). Das Wassermolekül in der zweiten Solvatationshülle sitzt hier fast symmetrisch bezüglich des H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Anions, das Wasserstoffatom 12 ist ca. 5,018 Å von Schwefelatom 1 und 5,051 Å von Schwefelatom 2 entfernt. Außerdem scheint es in diesem Fall die Ladungsverteilung im H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Anion kaum zu stören. Dies ist vermutlich der Grund, warum Struktur III-A, im Gegensatz zu Struktur II-C, so stabil ist. Vergleicht man die Diederwinkel in den überbrückten Strukturen II-A (179,7°), III-A (172,3°) und III-C (178,1°), so stellt man fest, dass er in Struktur III-A am kleinsten ist. In Struktur III-C, die um 0,019 eV instabiler als das globale Minimum III-A ist, ist die sym. Ladungsverteilung ebenfalls wieder gestört. Obwohl die beiden Wassermoleküle das H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Anion in III-C doch relativ unsymmetrisch überbrücken, da sie durch das dritte H<sub>2</sub>O-Molekül gestört werden, ist die Ladungsverteilung, zumindest auf die Sauerstoffatome der überbrückenden Wassermoleküle sehr symmetrisch.

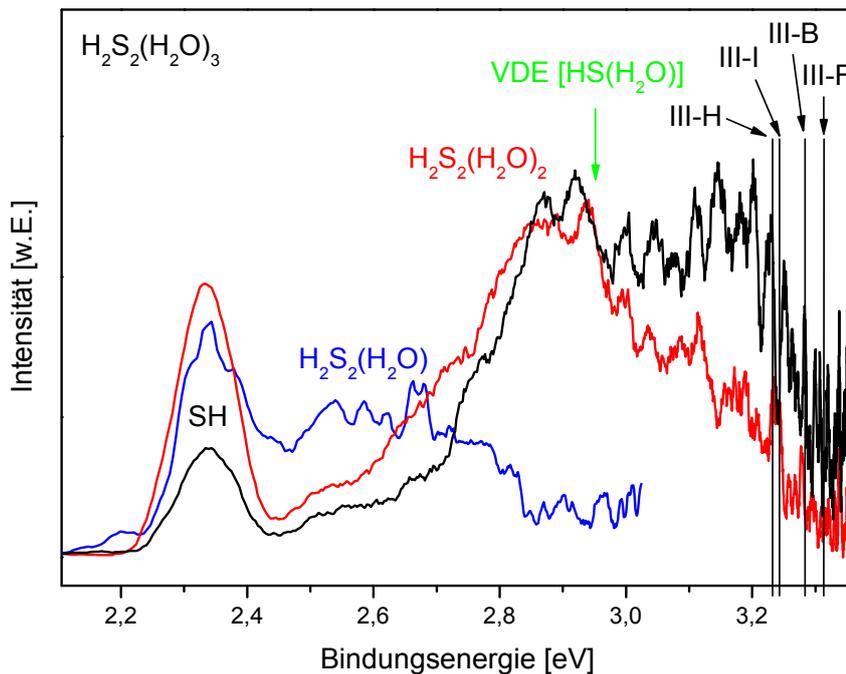
Im Allgemeinen fällt in den zweifach überbrückten Strukturen auf: Je negativer und symmetrischer die Ladungsverteilung über die beiden Sauerstoffatome in den überbrückenden H<sub>2</sub>O-Molekülen ist, desto größer wird der Diederwinkel im H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Anion. In Struktur III-A fällt zusätzlich auf, dass die leicht positiv geladenen Wasserstoffatome im H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Anion (3 und 4) leicht auf das überbrückende Wassermolekül mit dem negativeren Sauerstoffatom 8 zuweisen. Der Diederwinkel weicht daher in dieser Struktur (172,3°) auch etwas stärker von 180° ab, als in den Strukturen II-A und III-C mit einer eher sym. Verteilung der Ladung über die beiden Sauerstoffatome in den überbrückenden Wassermolekülen. Hier scheint tatsächlich eine Art Wechselwirkung zwischen den positiv geladenen Wasserstoffatomen des H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Anions und den negativ geladenen Sauerstoffatomen der überbrückenden Wassermoleküle vorzuliegen, die den Diederwinkel im H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Anion beeinflussen.

In Struktur III-B schließlich liegt wieder eine asym. Ladungsverteilung über die beiden Schwefelatome vor. Diese Struktur ist aber lediglich um 0,004 eV instabiler als das globale Minimum III-A und wird offensichtlich besonders durch die Ausbildung eines Wassernetzwerkes stabilisiert. Es wird sozusagen ein zyklisches Wassertrimer an das Anion gebunden, bei dem alle freien Wasserstoffatome zum Anion zeigen. Bei dieser Form von Struktur scheint die Ausbildung von „ionischen“ Wasserstoffbindungen energetisch sehr gewinnbringend zu sein und die energetisch unvorteilhafte Ausbildung von quasiparallelen OH-Dipolen zu überwiegen. Auffällig ist an dieser Struktur, dass die negative Ladung sowohl

über das zyklische Wassertrimer, als auch über das H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Anion antisymmetrisch verteilt ist (siehe Abb. 7.17). Diese Art von pyramidaler Struktur wurde schon als globales Minimum für die X<sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-Komplexe (X = Cl, Br, I) berechnet und ebenfalls mittels IR-Prädissoziations-spektroskopie nachgewiesen [Ayo 99]. Auch für die X<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-Komplexe (X = Cl, Br, I) wurde diese Struktur als globales Minimum gefunden [Pat 08] [Pat 06a] [Pat 07] und zumindest für den Cl<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-Komplex auch via IR-Prädissoziations-spektroskopie untersucht [Pri 04]. Allgemein fällt auf, dass alle globalen Minimumsstrukturen eine sym. Verteilung der negativen Ladung über die beiden Schwefelatome im H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Anion besitzen.

### 7.7.7 Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie von H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>

In Abb. 7.18 ist ein Photodetachment-Photoelektronenspektrum der H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-Komplexe, aufgenommen mit 355 nm, zu sehen. Diesem Spektrum rot bzw. blau unterlegt sind zum Vergleich das Spektrum der H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>- bzw. H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)-Komplexe.



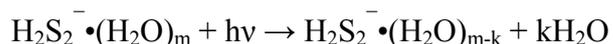
**Abb. 7.18** Photodetachment-Photoelektronenspektrum der H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-Komplexe (schwarz), unterlegt mit Spektren der H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)- und H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-Komplexe (blau bzw. rot), alle Spektren wurden mit einer Wellenlänge von 355 nm aufgenommen.

Im Spektrum der H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-Komplexe fällt auf, dass viele der oben berechneten Isomere, aufgrund ihrer zu hohen vertikalen Detachmentenergie nicht zu sehen sind, da die

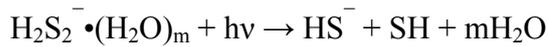
Photoelektronen mindestens eine kinetische Energie von 0,18 eV [Dre 95] benötigen um den Detektor zu erreichen. Bei einer Detachmentenergie von 3,49 eV, dürften die Isomere also höchstens eine vertikale Detachmentenergie von 3,31 eV besitzen. Lediglich die Isomere III-B, F, H und I könnten also in obigem Spektrum zu sehen sein. Obwohl man also einen Großteil der Isomere nicht detektieren kann, besitzt das obige Spektrum, vor allem im niederenergetischen Teil eine ausgedehnte Struktur. Auffällig ist hier wieder der SH-Peak bei ca. 2,32 eV, der im Spektrum des H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-Komplexes allerdings deutlich kleiner ausfällt, als in den H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>- bzw. H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)-Spektren.

Vergleicht man die obigen Spektren, so fällt auf, dass man im H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-Spektrum vor allem Photodissoziationsprodukte zu detektieren scheint. Man kann deutlich Strukturen erkennen, die sich vermutlich auf H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>- bzw. H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)-Bruchstücke zurückführen lassen (siehe Abb. 7.18). Ähnliches gilt auch für das Spektrum des H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-Komplexes, hier entdeckt man deutlich Spuren der H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)-Komplexe im Spektrum. Die H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>- bzw. H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-Komplexe scheinen also durch das Photodetachment tatsächlich teilweise zu zerbrechen. Hierbei scheinen sie bevorzugt ein oder sogar mehrere Wassermoleküle zu „verlieren“, wobei dann nachfolgend durch ein zweites Photon der anionische „Restkomplex“ nachgewiesen wird. Auch ein Zerbrechen der H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>- bzw. H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-Komplexe in HS<sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O) und einen neutralen Rest lässt sich nicht ausschließen, da die vertikale Detachmentenergie des HS<sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)-Komplexes bei ca. 2,93 eV liegt und man bei dieser Bindungsenergie eine Struktur im Spektrum erkennen kann. Allerdings existieren auch mehrere H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>•(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-Komplexe, die eine VDE in dieser Größenordnung besitzen.

Im Folgenden werden die einzelnen vermuteten Zerfallskanäle, die in Konkurrenz zum Photodetachment auftreten, kurz aufgelistet. Im ersten Zerfallskanal scheinen bevorzugt Wassermoleküle abgespalten zu werden. Tatsächlich unsolvatisiertes H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup> als Bruchstück konnte jedoch in keinem der obigen Spektren nachgewiesen werden.



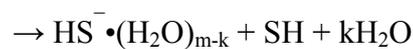
Im zweiten Zerfallskanal dissoziiert bevorzugt das „Kern-Anion“ H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> in SH<sup>-</sup>, SH und neutrale Wasserkomplexe (SH<sup>-</sup> wird vermutlich wieder durch ein zweites Photon neutralisiert und im Spektrum nachgewiesen):



Zusätzlich könnte es auch noch nachfolgenden Zerfallskanal geben, allerdings nur für die Komplexe mit zwei oder drei Wassermolekülen, da er im Spektrum von H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O) nicht nachgewiesen werden konnte: Hierbei zerbricht ebenfalls das "Kern-Anion" H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>, allerdings bleiben eins oder mehrere der Wassermoleküle am entstehenden anionischen SH-Fragment „haften“.



Oder:



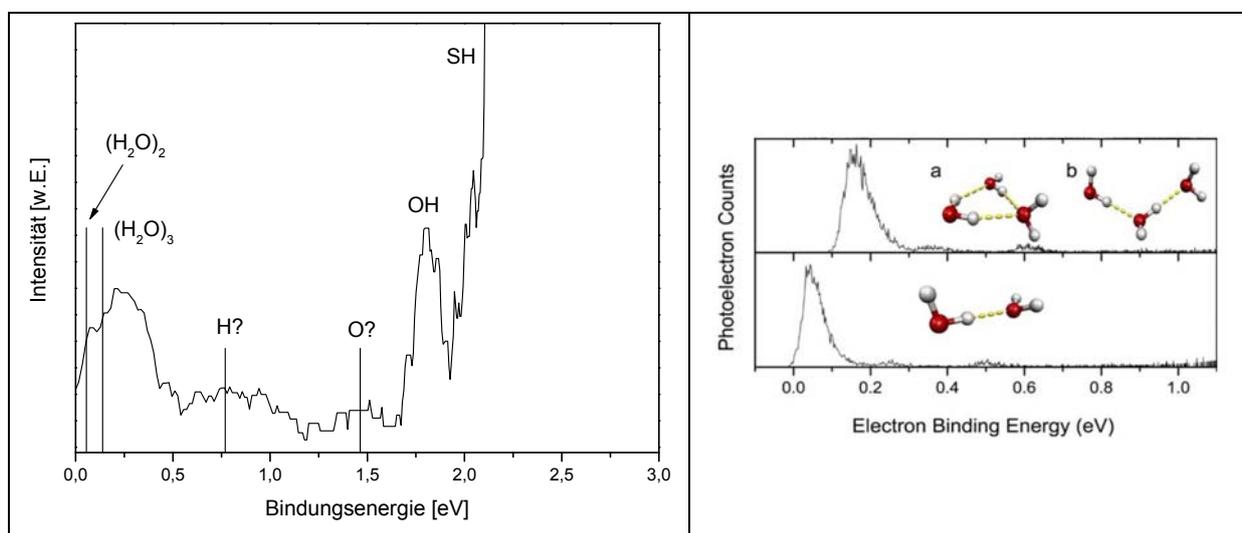
Ein recht ähnliches Dissoziationsverhalten bei Anregung mit Licht der Wellenlänge 355 nm [Hab 06] bzw. 266nm [Hab 07] wurde für CO<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>-Komplexe beobachtet. Hier wurde nachgewiesen, dass die Dissoziation in O<sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O) und neutrale Reste über angeregte Zustände des anionischen CO<sub>2</sub>-Kerns abläuft. Ein dissoziativer Zustand im H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Anion, der für das Auftreten des SH<sup>-</sup> verantwortlich sein könnte, wurde tatsächlich nachgewiesen [Mel 89], siehe auch Kapitel 7.3).

Als weitere Dissoziationsmöglichkeit der CO<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>-Komplexe wurde ebenfalls ein Verlust von Wassermolekülen festgestellt, allerdings wurden hier mehrere Mechanismen als Begründung vorgeschlagen:

- 1) Prädissoziation der Komplexe über angeregte Zustände des anionischen CO<sub>2</sub>-Kerns, gefolgt von einem Energietransfer zu intermolekularen Freiheitsgraden,
- 2) Photodissoziation des anionischen CO<sub>2</sub>-Kerns, mit nachfolgender Rekombination des CO<sub>2</sub><sup>-</sup> oder mit einem in dem Komplex gefangenen CO-Fragment,
- 3) Vorliegen eines Charge-Transfer-Übergangs (CTTS), gefolgt vom Verlust von mehreren Wassermolekülen. Da Habteyes et al. [Hab 06] keine negativ geladenen Wasserkomplexe

nachweisen konnten, folgerten sie, dass ein möglicher Charge-Transfer-Übergang vermutlich durch einen Rücktransfer des Elektrons auf das CO<sub>2</sub>-Molekül wieder invertiert wird.

Weg 1 und 2 erscheinen ebenfalls für die H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>-Komplexe plausibel, lassen sich jedoch nicht eindeutig nachweisen. Weg 3, die Ausbildung eines Charge-Transfer-Zustands, könnte eventuell tatsächlich die Spektren charakteristischer Fragmente, wie z. B. OH, (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> oder (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> im Spektrum der H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>-Komplexe verursachen. Auf das mögliche Vorliegen dieser Fragmente findet man jedoch lediglich im H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>•(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-Spektrum Hinweise. Im Folgenden wird das Spektrum dieses Komplexes in stark vergrößerter Form dargestellt (Abb. 7.19, links). Zur besseren Identifizierung der einzelnen Fragmente sind in Abb. 7.19, rechts die experimentellen Spektren der (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>- und (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-Komplexe dargestellt.



**Abb. 7.19** Links: Vergrößerter Ausschnitt des H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>•(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-Spektrums, rechts: Spektrum des (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>- (unten) bzw. des (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-Komplexes (oben), aus [Shi 04]. Bei den beiden Spektren sind die möglichen Strukturen der verschiedenen isomeren Strukturen angegeben. Für den (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-Komplex existieren zwei energetisch recht ähnliche Strukturen a (Ringstruktur) und b (lineare Struktur), wobei a als globales Minimum identifiziert wurde. Struktur a besitzt jedoch eine fast zu vernachlässigende VDE (0,00-0,01 eV) [Kim 99] und ist daher mittels Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie kaum nachzuweisen.

Im vergrößerten Spektrum (Abb. 7.19, links) fallen sofort bestimmte Fragmente auf. Bei diesen Fragmenten handelt es sich vermutlich um die beiden (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>- und (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-Komplexe, sowie um das OH-Radikal. Vergleicht man die Struktur, die man hier im experimentell erhaltenen Spektrum, zwischen 0,0 eV und ca. 0,4 eV, findet (Abb. 7.19, links), mit den beiden Spektren der (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>- und (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-Komplexe (Abb. 7.19, rechts), so stellt die, in diesem Bereich erhaltene, spektroskopische Struktur vermutlich eine Kombination aus den

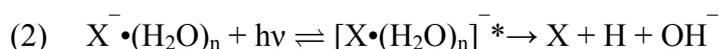
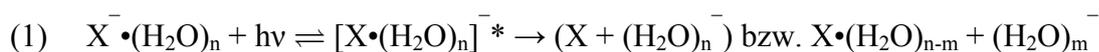
Spektren der beiden (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>- und (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-Komplexe dar. Da die beiden Peaks, die man dem O- und dem H-Atom zuordnen könnte relativ klein sind, kann über ihr tatsächliches Vorliegen keine eindeutige Aussage gemacht werden. Die adiabatischen Elektronenaffinitäten bzw. vertikalen Detachmentenergien der möglichen einzelnen Fragmente sind in Tab. 7.11 aufgelistet.

**Tab. 7.11 Vertikale Detachmentenergien (VDE) bzw. adiabatische Elektronenaffinitäten (EA<sub>ad</sub>) der möglichen Fragmente**

Verbindung	EA <sub>ad</sub> [eV]	VDE [eV]
(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>		0,05 [Kim 98]
(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>		0,13 [Kim 98]
H	0,754 [Lyk 91]	
O	1,461 [Neu 85]	
OH	1,828 [Sch 82]	

Diese Fragmente können im Spektrum nur auftreten, wenn ihr jeweiliges korrespondierendes Anion photoneutralisiert wird. Folglich müssen also anionische Charge-Transfer-Komplexe, bei denen das Elektron auf ein oder mehrere Wassermoleküle übertragen wird, vorliegen und diese Komplexe wiederum müssen in die korrespondierenden anionischen Fragmente zerbrechen. Werden z. B. anionische Halogen-Wasser-Komplexe mit einer bestimmten Wellenlänge photochemisch angeregt, so erfolgt ein Ladungstransfer vom anionischen Precursor-Molekül zum Lösungsmittel. Durch diese photochemische Anregung dissoziiert das hydratisierte Halogen-Anion in ein Halogen-Radikal und in negativ geladene Wasserkomplexe [e<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>], in denen das überschüssige Elektron durch eine Elektron-Dipol-Wechselwirkung stabilisiert wird [Kol 08].

Für das photochemische Zustandekommen dieser sog. Charge-Transfer-Komplexe, sowie für ihren Zerfall, wurden bisher mehrere Mechanismen vorgeschlagen [Bla 70]:



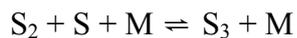
Bei Mechanismus (1) erfolgt die Ausbildung eines Charge-Transfer-Zustands über einen angeregten Komplex, der dann wieder durch einen strahlungslosen Übergang in den Grundzustand zurückfällt oder in ein Radikal und ein solvatisiertes Elektron dissoziiert. Bei älteren Mechanismen wurde ebenfalls die Entstehung von Halogen- und Wasserstoffradikalen sowie von OH<sup>-</sup> postuliert (2). Da im Spektrum des H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>•(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-Komplexes vermutlich sowohl (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>- und (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-Fragmente als auch OH detektierbar sind, scheinen alle obigen Zerfallsmechanismen möglich zu sein.



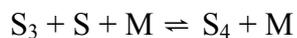
## 8 Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie von HS<sub>2</sub> und DS<sub>2</sub>

Genau wie H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> scheint auch HS<sub>2</sub> eine wichtige Rolle beim Claus-Prozess, einem industriellen Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus H<sub>2</sub>S zu spielen. Hierbei wird H<sub>2</sub>S durch Sauerstoff oxidiert und es entsteht flüssiger Schwefel. Nach neueren Simulationsergebnissen der chemischen Prozesse, die beim Claus-Verfahren auftreten, scheint die Verbindung HS<sub>2</sub> maßgeblich auch am molekularen Wachstum des Schwefels in der Gasphase beteiligt zu sein [Gar 05].

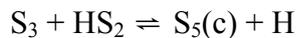
Beim derzeit angenommenen Mechanismus findet als erstes die Bildung von S<sub>3</sub> statt:



gefolgt von:



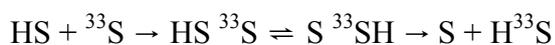
oder alternativ:



.

Am Ende des Mechanismus steht schließlich die Bildung von S<sub>8</sub>(c).

Nach neueren Berechnungen von Francisco et al. [Fra 07] könnten über das HS<sub>2</sub>-Radikal auch Isotopenaustauschreaktionen von SH-Radikalen und S-Atomen stattfinden, z. B.:



Bei diesem Schwefel-Austauschmechanismus entsteht zuerst das HS<sup>33</sup>S-Radikal, im zweiten Schritt findet durch den Wasserstoffatom-Transfer vom S- zum <sup>33</sup>S-Atom eine Isomerisierung, mit anschließender Dissoziation zu H<sup>33</sup>S und S statt.

Dieses Ergebnis könnte nun in engerem Zusammenhang mit folgender Entdeckung stehen:

Vor kurzem wurde das Schwefel-Isotopenverhältnis von SNC-Meteoriten, die vermutlich vom Mars-Gestein stammen, untersucht. Hierbei wurde festgestellt, dass dieses Isotopenverhältnis masse-unabhängig ist\*, d. h. dass es nicht durch lebende Organismen verursacht worden sein kann. Vermutet wurde daraufhin, dass es auf Schwefelaustauschreaktionen, die zwischen der Marsatmosphäre und dem Marsgestein (Regolith) stattgefunden haben, zurückzuführen ist.

Um dies zu untersuchen, wurden Photolyse-Experimente an H<sub>2</sub>S und SO<sub>2</sub> (zwei wichtigen Schwefelspezies in der Marsatmosphäre) durchgeführt und die hierbei gewonnenen Schwefel-Isotopenverhältnisse mit denjenigen in den Meteoriten verglichen. Aus diesen Daten ließ sich schließen, dass atmosphärische Schwefelverbindungen einen Beitrag zu den Oberflächenschwefel-Reservoirs des Mars liefern und dass ein chemisches System existiert, das Material aus der Atmosphäre in den Regolith und innerhalb des Regoliths transportiert [Far 00].

Da bei der Photolyse von H<sub>2</sub>S die Entstehung von HS<sub>2</sub> (durch Rekombination von S und SH) nachgewiesen wurde [Por 50], könnte obiger Schwefelisotopenaustausch eventuell einen Beitrag zu diesem Austauschsystem zwischen Atmosphäre und Gestein liefern. Diese Art von Schwefelphotochemie könnte ebenfalls eine wichtige Rolle in der frühen Erdatmosphäre gespielt haben.

In mineralischen Sulfiden und Sulfaten, die nicht älter als 2090 Millionen Jahre sind, wurde die für die heutige Zeit typische Schwefelisotopenverteilung gefunden, während in wesentlich älteren Schwefelverbindungen aus Präkambrischem Gestein ebenfalls eine masseunabhängige Isotopenverteilung nachgewiesen wurde. Aus diesen Ergebnissen lässt sich schließen, dass eine drastische Veränderung des Schwefelzyklus auf der frühen Erde vor ca. 2090 bis 2450 Millionen Jahren stattfand [Far 00a]. Diese masseunabhängigen Isotopensignaturen in älterem Erdgestein könnten nun auf ähnliche photochemische Gasphasenreaktionen in diesem frühen Schwefelzyklus bzw. auf Isotopenaustauschreaktionen zwischen Atmosphäre und Gestein, wie sie schon für den Mars nachgewiesen wurden, zurückzuführen sein.

---

\* und vom heutigen Isotopenverhältnis abweicht

## 8.1 Erzeugung von HS<sub>2</sub><sup>-</sup> und DS<sub>2</sub><sup>-</sup>

Um die beiden obigen Substanzen zu generieren wurde H<sub>2</sub>S bzw. D<sub>2</sub>S durch eine gepulste Düse mit einem Hintergrunddruck von ca. 2 bar in das Massenspektrometer expandiert. In Abb. 8.1 sind die entsprechenden Massenspektren zu sehen. Die Vielfalt der erzeugten Substanzen deutet, wie schon in Kapitel 5.3 erklärt auf photochemische Prozesse hin.

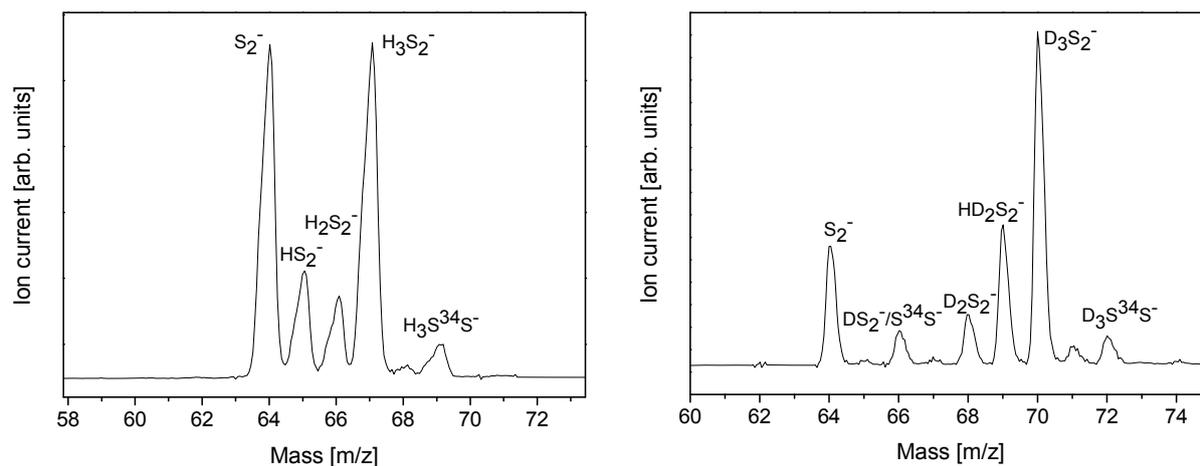


Abb. 8.1 Massenspektren von HS<sub>2</sub><sup>-</sup> (links) und DS<sub>2</sub><sup>-</sup> (rechts), bzw. von anderen, ebenfalls entstehenden Substanzen. Das Schwefelisotop mit der Masse 34 führt zu einer Masseninterferenz zwischen <sup>34</sup>SS<sup>-</sup> und DS<sub>2</sub><sup>-</sup>.

In den Massenspektren in Abb. 8.1 ist deutlich das Auftreten von Verbindungen mit <sup>34</sup>S zu erkennen. Dies lässt sich auf das hohe natürliche Vorkommen von <sup>34</sup>S zurückführen, denn das Isotopenverhältnis <sup>34</sup>S/<sup>32</sup>S beträgt immerhin 4,4 %. Infolgedessen führt das Schwefelisotop mit der Masse 34 zu einer Masseninterferenz zwischen <sup>34</sup>SS<sup>-</sup> und DS<sub>2</sub><sup>-</sup>.

## 8.2 Photodetachment in den Grundzustand von HS<sub>2</sub>

Das Photodetachment-Photoelektronenspektrum in Abb. 8.2 wurde mit einer Wellenlänge von 448 nm (2,77 eV) aufgenommen. Beobachtet wird hier der Übergang vom Grundzustand des HS<sub>2</sub>-Anions (X<sup>1</sup>A') in den Grundzustand des neutralen HS<sub>2</sub>-Moleküls (X<sup>2</sup>A"). Die in diesem Spektrum erhaltene spektroskopische Struktur lässt sich auf die S-S-Streckschwingung zurückführen, da sich die anionische und die neutrale Molekülgeometrie hauptsächlich in der S-S-Bindungslänge unterscheiden (siehe Tab. 8.1).

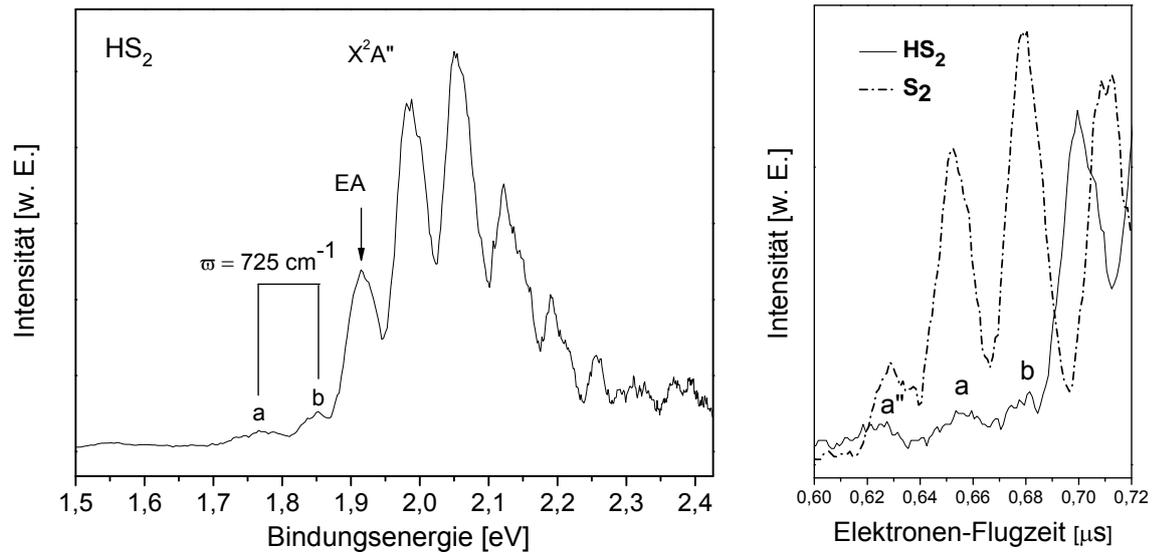


Abb. 8.2 Links: Photodetachment-Photoelektronenspektrum von HS<sub>2</sub> bei einer Wellenlänge von 448 nm, zu sehen ist die S-S-Streckschwingung (ca. 600 cm<sup>-1</sup>) im Grundzustand (X<sup>2</sup>A'') des HS<sub>2</sub>-Moleküls, sowie eine weitere spektroskopische Struktur mit einem Peakabstand von 725 cm<sup>-1</sup>. Rechts: Elektronen-Flugzeit-Spektren von S<sub>2</sub> und HS<sub>2</sub>. Die Flugzeit-Spektren werden hier gezeigt, da man in ihnen die sehr kleinen Peaks a'', a und b besser erkennen kann. Sie lassen sich auf eine Photodissoziation von HS<sub>2</sub><sup>-</sup>, bei der S<sub>2</sub><sup>-</sup> entsteht und ebenfalls photoneutralisiert wird, zurückführen.

Tab. 8.1 Berechnete und experimentell ermittelte Geometrien von HS<sub>2</sub> im Grundzustand (<sup>2</sup>A'') und im ersten angeregten Zustand (<sup>2</sup>A'), sowie vom HS<sub>2</sub>-Anion im Grundzustand (<sup>1</sup>A'). Bindungslängen sind in Å angegeben, Bindungswinkel in Grad).

HS <sub>2</sub>	<sup>2</sup> A''			<sup>2</sup> A'		
	r <sub>S-S</sub>	r <sub>S-H</sub>	H-S-S	r <sub>S-S</sub>	r <sub>S-H</sub>	H-S-S
CCSD(T) ∞ <sup>a</sup>	1,9578	1,3468	101,45	2,071	1,3414	93,28
CCSD(T) CBS+CV+T <sup>b</sup>	1,9608	1,3482	101,52	2,0752	1,3417	93,25
Exp. <sup>c</sup>	1,9603	1,3523	101,74			
HS <sub>2</sub> <sup>-</sup>	<sup>1</sup> A'					
	r <sub>S-S</sub>	r <sub>S-H</sub>	H-S-S			
CCSD(T) aug-ccpVQZ <sup>d</sup>	2,101	1,348	101,4			
CCSD(T) cc-pV6Z <sup>e</sup>	2,089	1,346	101,6			

<sup>a</sup> [Den 06], <sup>b</sup> [Pet 08], <sup>c</sup> [Tan 00], <sup>d</sup> [Owe 06], <sup>e</sup> [Edh 07].

Dieses Ergebnis wurde schon früher von Moran et al. [Mor 88] erhalten. Sie fanden hierbei eine Frequenz von  $610 \pm 190 \text{ cm}^{-1}$  für die S-S-Streckschwingung.

Unser Ergebnis von  $600 \pm 120 \text{ cm}^{-1}$  stimmt sowohl mit dieser älteren Messung als auch mit einer hochauflösenden Fourier-Transformations-Chemolumineszenz-Messung ( $596,3 \text{ cm}^{-1}$ ) [Ash 07] gut überein.

Auch die in dieser Arbeit ermittelte Elektronenaffinität ( $EA = 1,916 \pm 0,015 \text{ eV}$ ) des HS<sub>2</sub>-Radikals stimmt sehr gut mit der, allerdings unkorrigierten, EA von Moran et al. ( $1,915 \pm 0,022 \text{ eV}$  [Mor 88]) überein. (Unkorrigiert heisst in diesem Fall, dass keine Energie-Korrektur zur Beseitigung von Rotations- oder Sequenzband-Effekten im Spektrum durchgeführt wurde.) Aufgrund ihrer geringen Massenauflösung konnten sie jedoch nur eine Mischung aus S<sub>2</sub><sup>-</sup> und HS<sub>2</sub><sup>-</sup> messen. Sie identifizierten die Peaks, die zum HS<sub>2</sub>-Spektrum gehörten, indem sie einige ausgewählte Peaks einer Schwingungs-Progression mit einer Frequenz von  $610 \pm 80 \text{ cm}^{-1}$  zuordneten (die Peakabstände im S<sub>2</sub>-Spektrum betragen ca.  $725 \text{ cm}^{-1}$ ). Sie konnten allerdings die Position des ersten Peaks im HS<sub>2</sub>-Spektrum, d. h. seine energetische Lage und somit auch den Wert der Elektronenaffinität, nur durch einen Vergleich mit dem DS<sub>2</sub>-Spektrum bestimmen.

Wie in den Massenspektren in Abb. 8.1 zu sehen ist, existiert hier keine Interferenz zwischen dem S<sub>2</sub><sup>-</sup>- und dem HS<sub>2</sub><sup>-</sup>-Massenpeak. Trotzdem lassen sich in obigem Photoelektronen-Spektrum (links, Abb. 8.2) die beiden kleinen Peaks a und b beobachten, die einen Abstand von ca.  $725 \text{ cm}^{-1}$  besitzen und exakt zu der Frequenz der S-S-Streckschwingung im S<sub>2</sub>-Molekül passen. Vergleicht man die Elektronen-Flugzeit-Spektren der beiden Verbindungen S<sub>2</sub> und HS<sub>2</sub>, so stellt man fest, dass im HS<sub>2</sub>-Spektrum drei kleine S<sub>2</sub>-Peaks (a", a und b) zu sehen sind (siehe Abb. 8.2, rechts). Es wurden hier die Flugzeitspektren und nicht die schon transformierten Spektren der Bindungsenergie miteinander verglichen, da die sehr kleinen Peaks a", a und b, in diesen Spektren sehr viel deutlicher zu sehen sind.

Die Dissoziationsenergie, die erforderlich ist um das HS<sub>2</sub>-Anion entlang der S<sup>-</sup>-H-Bindung zu spalten wurde bisher lediglich theoretisch berechnet, ein experimentell ermittelter Wert steht hier leider nicht zur Verfügung. Von Edhay et al. [Edh 07] wurde diese Energie zu  $2,86 \text{ eV}$  berechnet, folglich würden also die hier verwendeten  $2,77 \text{ eV}$  nicht ausreichen um die S<sup>-</sup>-H-Bindung zu spalten.

Mit Hilfe eines thermochemischen Zyklus [Ber 94] [Erv 01] lässt sich jedoch diese Dissoziationsenergie durch schon experimentell bekannte Daten abschätzen:

$$D_0(\text{S}_2^{\cdot-}\cdot\text{H}) = D_0(\text{S}_2\cdot\text{H}) - EA_0(\text{S}_2) + EA_0(\text{HS}_2) \approx 2,71 \pm 0,11 \text{ eV} \quad (1)$$

Für die Elektronenaffinität von S<sub>2</sub> wurde der Wert von Moran et al. [Mor 88] ( $1,67 \pm 0,015$  eV), für die Elektronenaffinität von HS<sub>2</sub> jedoch unser neu bestimmter Wert von  $1,916 \pm 0,015$  eV verwendet.  $D_0(\text{S}_2\cdot\text{H})$  wurde aus bekannten  $\Delta_f H^0$  (0 K)-Daten [Bur 05] ( $\Delta_f H^0(\text{S}_2(\text{g})) = 128,292 \pm 0,3$  kJ/mol,  $\Delta_f H^0(\text{H}(\text{g})) = 216,034 \pm 0,001$  kJ/mol und  $\Delta_f H^0(\text{HS}_2(\text{g})) = 107,145 \pm 10,46$  kJ/mol) ermittelt:

$$D_0(\text{S}_2\cdot\text{H}) = \Delta_f H^0(\text{S}_2(\text{g})) + \Delta_f H^0(\text{H}(\text{g})) - \Delta_f H^0(\text{HS}_2(\text{g})) = 237,181 \pm 10,46 \text{ kJ/mol} \\ \approx 2,46 \pm 0,11 \text{ eV} \quad (2)$$

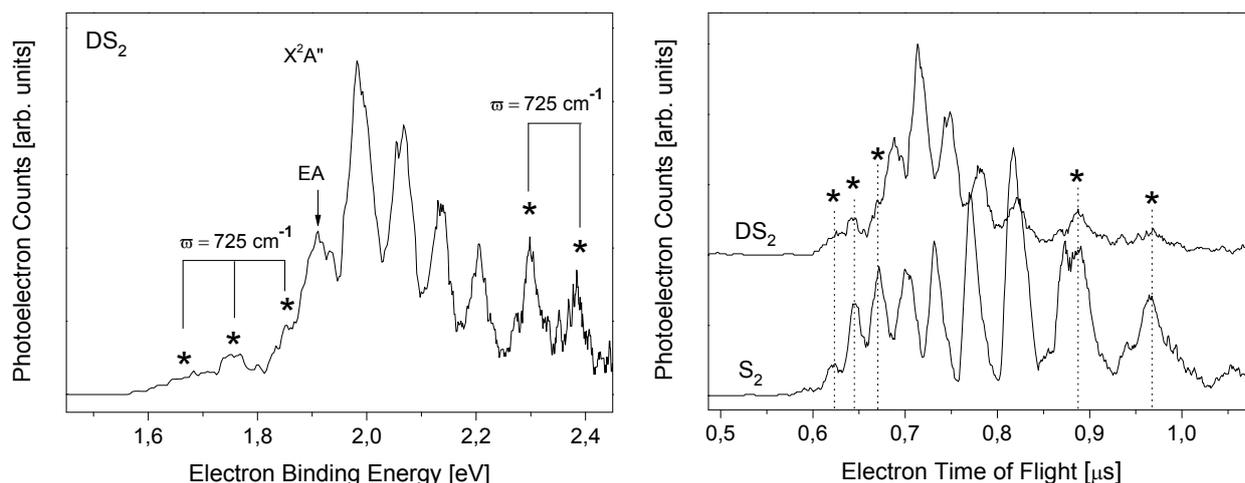
Betrachtet man nun die obige Abschätzung von  $D_0(\text{S}_2^{\cdot-}\cdot\text{H}) = 2,71 \pm 0,11$  eV, die auf experimentell ermittelten Daten beruht, so sollte eine Dissoziation des HS<sub>2</sub>-Anions in S<sub>2</sub><sup>-</sup> und H durch Photodetachment bei 448 nm (2,77 eV) durchaus möglich sein. Vermutlich spielen sich, bei der Bestrahlung von HS<sub>2</sub><sup>-</sup> mit Licht der Wellenlänge 448 nm, folgende Prozesse ab:

- I) Photodetachment:  $\text{HS}_2^{\cdot-} + h\nu \rightarrow \text{HS}_2 + e^-$
- II) Photodissociation:  $\text{HS}_2^{\cdot-} + h\nu \rightarrow \text{S}_2^{\cdot-} + \text{H}$
- Photodetachment:  $\text{S}_2^{\cdot-} + h\nu \rightarrow \text{S}_2 + e^-$

Vergleicht man die Werte, der hier verwendeten Bildungsenthalpien ( $\Delta_f H^0$ ), so stellt man fest, dass der angegebene Fehlerbalken für den experimentell ermittelten Wert von  $\Delta_f H^0(\text{HS}_2(\text{g}))$  mit 10,46 kJ/mol (0,11 eV) sehr groß ist. Eine Untergrenze für den Literaturwert von  $\Delta_f H^0(\text{HS}_2(\text{g}))$  lässt sich jedoch abschätzen, wenn man annimmt, dass sowohl eine Dissoziation des HS<sub>2</sub>-Anions, als auch Photodetachment bei einer Photonenenergie von 2,77 eV stattfinden können. Nimmt man 2,77 eV (267,27 kJ/mol) als unteren Grenzwert für  $D_0(\text{S}_2^{\cdot-}\cdot\text{H})$  an, so erhält man mit Gleichung (1) einen oberen Grenzwert von 2,524 eV (243,53 kJ/mol) für das neutrale Dissoziationslimit  $D_0(\text{S}_2\cdot\text{H})$ . Ein Einsetzen dieses Wertes in Gleichung (2) liefert nun einen unteren Grenzwert von 100,80 kJ/mol für  $\Delta_f H^0(\text{HS}_2(\text{g}))$ .

### 8.3 Photodetachment in den Grundzustand von DS<sub>2</sub>

Das Photodetachment-Photoelektronenspektrum von DS<sub>2</sub> in Abb. 8.3, links, wurde ebenfalls mit einer Wellenlänge von 448 nm (2,77 eV) aufgenommen. In der rechten Abbildung werden zum besseren Vergleich wieder die Elektronen-Flugzeitspektren von S<sub>2</sub> und DS<sub>2</sub> gezeigt.



**Abb. 8.3** Links: Photodetachment-Photoelektronenspektrum von DS<sub>2</sub> bei einer Wellenlänge von 448 nm, zu sehen ist die S-S-Streckschwingung (ca. 600 cm<sup>-1</sup>) im Grundzustand (X<sup>2</sup>A'') des DS<sub>2</sub>-Moleküls, sowie weitere spektroskopische Strukturen mit einem Peakabstand von 725 cm<sup>-1</sup>. Rechts: Elektronen-Flugzeit-Spektren von S<sub>2</sub> und DS<sub>2</sub>. Die mit einem Stern im DS<sub>2</sub>-Spektrum markierten Peaks lassen sich vermutlich auf S<sub>2</sub><sup>-</sup> zurückführen, das durch Dissoziation des DS<sub>2</sub>-Anions entsteht und anschließend ebenfalls am Photodetachment-Prozess teilnimmt.

Wie schon im HS<sub>2</sub>-Spektrum lassen sich auch im DS<sub>2</sub>-Spektrum S<sub>2</sub>-Peaks, in Abb. 8.3 durch Sternchen markiert, wieder mit dem charakteristischen Abstand von 725 cm<sup>-1</sup> beobachten. Besonders auffällig ist, dass diese Peaks hier sogar noch ausgeprägter als im HS<sub>2</sub>-Spektrum zu sehen sind. Allerdings könnten in diesem Fall die S<sub>2</sub>-Peaks auch auf die Masseninterferenz von DS<sub>2</sub><sup>-</sup> und <sup>34</sup>SS<sup>-</sup> zurückzuführen sein, da sich ein <sup>32</sup>S<sub>2</sub><sup>-</sup> und ein <sup>34</sup>S<sup>32</sup>S-Photodetachment-Photoelektronen-Spektrum kaum unterscheiden lassen.

Betrachtet man das rechte Massenspektrum in Abb. 8.1 genauer, so stellt man fest, dass das Verhältnis der Peaks mit Masse 64 (<sup>32</sup>S<sub>2</sub><sup>-</sup>) und 66 (DS<sub>2</sub><sup>-</sup> und <sup>34</sup>SS<sup>-</sup>) 1 : 0,33 beträgt. Das Verhältnis von <sup>32</sup>S<sub>2</sub> zu <sup>34</sup>SS sollte 1 : 0,089 betragen, wenn man das natürliche Vorkommen von <sup>34</sup>S (4,21 %) und <sup>32</sup>S (95,02 %) berücksichtigt. Hieraus folgt, dass ein Viertel (0,089/0,33) des Peaks bei Masse 66 aus <sup>34</sup>SS<sup>-</sup> besteht. Folglich können die S<sub>2</sub>-Peaks im DS<sub>2</sub>-Spektrum

sowohl auf das schon ursprünglich vorhandene  $^{34}\text{SS}^-$ , sowie auf das erst entstandene  $^{32}\text{S}_2^-$ -Photoprodukt zurückzuführen sein. In Analogie zum HS<sub>2</sub>-Spektrum kann man jedoch annehmen, dass ein beträchtlicher Anteil der S<sub>2</sub>-Bande durch Photodetachment des  $^{32}\text{S}_2^-$ -Photoprodukts entstanden ist. Alles in allem scheint die Dissoziation von HS<sub>2</sub><sup>-</sup> und DS<sub>2</sub><sup>-</sup> mit einer Wellenlänge von 448 nm ein möglicher Reaktionsweg zu sein.

Analog zum HS<sub>2</sub>-Spektrum beobachtet man auch im DS<sub>2</sub>-Spektrum die S-S-Streckschwingung. Unser Wert für die Frequenz dieser Schwingung ( $600 \pm 120 \text{ cm}^{-1}$ ), sowie die von uns ermittelte Elektronenaffinität ( $1,918 \pm 0,015 \text{ eV}$ ), stimmen ebenfalls sehr gut mit den Werten von Moran et al. [Mor 88] ( $\omega_{\text{S-S}} = 580 \pm 140 \text{ cm}^{-1}$ , EA =  $1,920 \pm 0.014 \text{ eV}$ ), sowie mit einer hochauflösenden Fourier-Transformations-Chemolumineszenz-Messung ( $594,4 \text{ cm}^{-1}$ ) überein [Ash 07].

#### 8.4 Photodetachment in den ersten angeregten Zustand von HS<sub>2</sub>

In Abb. 8.4 ist das Photodetachment-Photoelektronenspektrum von HS<sub>2</sub> bei einer Wellenlänge von 305 nm zu sehen.

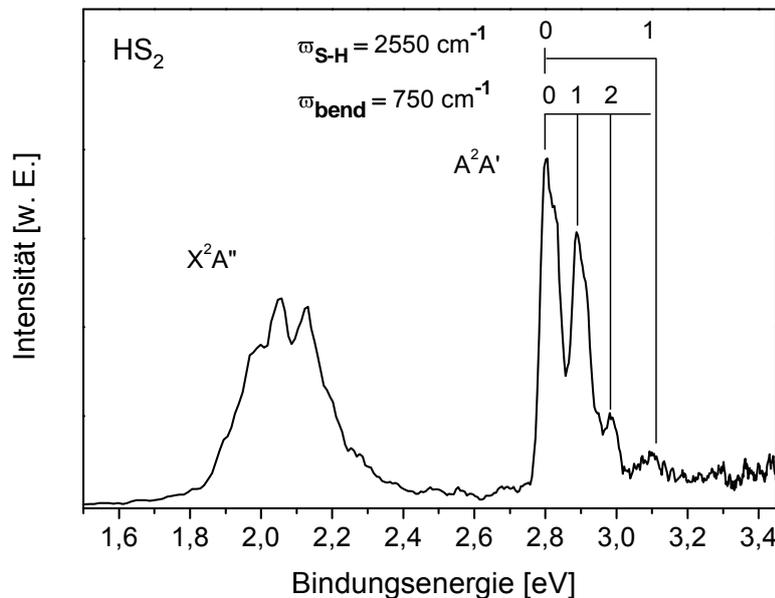


Abb. 8.4 Photodetachment-Photoelektronenspektrum von HS<sub>2</sub> bei einer Wellenlänge von 305 nm. Im Spektrum zu sehen sind hier ebenfalls wieder der Grundzustand (X<sup>2</sup>A'') dieses Moleküls, sowie zusätzlich der erste angeregte Zustand (A<sup>2</sup>A').

Durch Photodetachment in den ersten angeregten neutralen Zustand von HS<sub>2</sub> ( $A^2A'$ ) erfolgt eine Anregung der S-S-H-Biegeschwingung, sowie eine schwache Anregung der S-H-Streckschwingung. Die Frequenzen dieser beiden Schwingungen lassen sich aus dem Spektrum zu  $750 \pm 200 \text{ cm}^{-1}$  (S-S-H-Biegeschw.) bzw. zu  $2550 \pm 200 \text{ cm}^{-1}$  (S-H-Streckschw.) ermitteln und stimmen ebenfalls sehr gut mit kürzlich erfolgten Berechnungen überein (siehe Tab. 8.2) [Owe 06] [Den 06] [Pet 08].

**Tab. 8.2** Berechnete und experimentell ermittelte Schwingungen von HS<sub>2</sub> und DS<sub>2</sub> im Grundzustand ( $X^2A''$ ) und im ersten angeregten Zustand ( $A^2A'$ ). (Die Frequenzen werden in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben).

HS <sub>2</sub>	$^2A''$			$^2A'$		
	Str. <sub>S-H</sub>	Bend	Str. <sub>S-S</sub>	Str. <sub>S-H</sub>	Bend	Str. <sub>S-S</sub>
CCSD(T) aug-cc-pVQZ <sup>a</sup>	2608	921	599	2674	769	505
CCSD(T) cc-pV(T+d)Z <sup>b</sup>	2607	913	592	2683	765	501
CCSD(T) CBS+CV+T <sup>c</sup>	2474	900,8	598,4	2563,3	752,8	506,9
Exp.	2463 <sup>d</sup>	903 <sup>d</sup> 904 <sup>e</sup> 892 <sup>g</sup>	596,3 <sup>f</sup> 595 <sup>e</sup> 600 <sup>h</sup>	2550 <sup>h</sup>	808 <sup>g</sup> 750 <sup>h</sup>	504,5 <sup>f</sup>
DS <sub>2</sub>						
CCSD(T) CBS+CV+T <sup>c</sup>	1803,2	657,9	597,1	1863,0	549,0	505,5
Exp.	-	696 <sup>e</sup>	594,4 <sup>g</sup> 591 <sup>e</sup> 600 <sup>h</sup>	1830 <sup>h</sup>	540 <sup>h</sup>	502,7 <sup>g</sup> 502 <sup>e</sup>

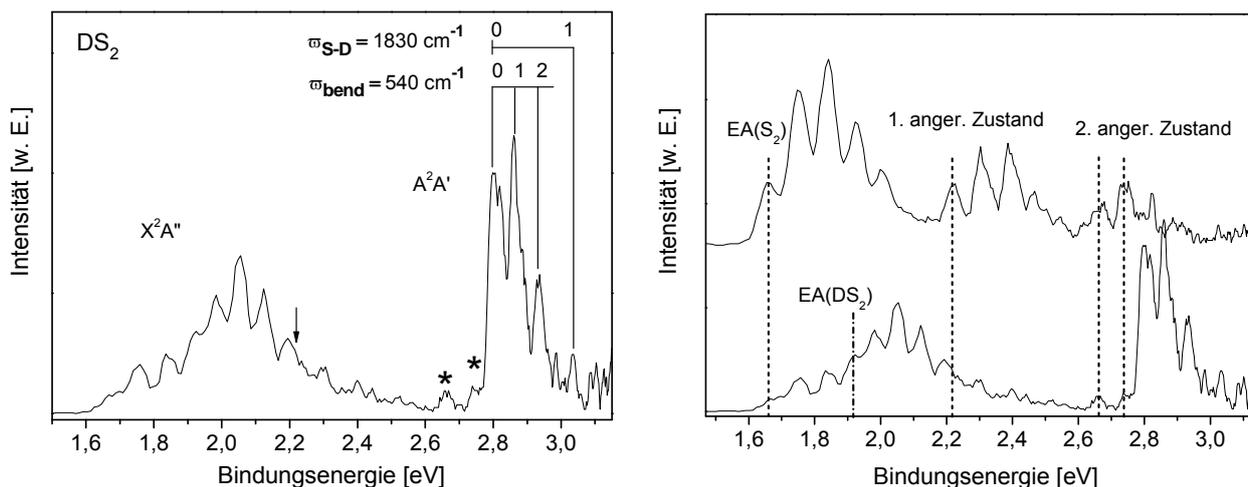
<sup>a</sup> [Owe 06], <sup>b</sup> [Den 06], <sup>c</sup> berechnete, anharmonische Frequenzen [Pet 08], <sup>d</sup> Ergebnisse eines IR-Absorptions-Experiments in einer Ar-Matrix [Iso 99], <sup>e</sup> Ergebnisse aus einem Emissionsspektrum, aufgenommen mit niedriger Auflösung [Hol 85], <sup>f</sup> Werte aus einer hochauflösenden Chemilumineszenz-Messung [Ash 07], <sup>g</sup> aus Band-Maxima abgeschätzte Werte [Ash 07], <sup>h</sup> diese Arbeit

Auffällig ist hier, dass durch das Photodetachment in den ersten angeregten Zustand völlig andere Schwingungen angeregt werden als durch Photodetachment in den Grundzustand. Dieser Umstand ist darauf zurückzuführen, dass sich die Strukturen von HS<sub>2</sub> im Grundzustand und im ersten angeregten Zustand stark unterscheiden (siehe Tab. 8.1) und durch das Photodetachment bevorzugt Schwingungen angeregt werden, die eine Umarrangierung der anionischen Ausgangsstruktur in die neutrale Endstruktur begünstigen.

Der erste angeregte Zustand entsteht durch das Anheben eines ungepaarten Elektrons in das LUMO, das dann zu 100 % am terminalen Schwefelatom lokalisiert ist. Da hierdurch die Elektronendichte zwischen den beiden Schwefelatomen abnimmt, wird auch die S-S-Bindungslänge größer und dies wiederum verursacht, dass auch die elektronische Abstossung zwischen dem terminalen Schwefelatom und dem Wasserstoffatom abnimmt. Als Folge hiervon nimmt der S-S-H-Bindungswinkel um ca. 8° ab [Den 06], während die S-H-Bindung um ca. 0,01 Å verkürzt wird. Die S-S-Bindungslängen sind sich nun in der anionischen und der neutralen angeregten Struktur sehr ähnlich, allerdings findet man nun einen Unterschied von ca. 8° im S-S-H-Bindungswinkel (siehe Tab. 8.1). Der berechnete Unterschied in der S-H-Bindungslänge des Anions und des ersten angeregten neutralen Zustands ist sehr klein (ca. 0,007 Å), trotzdem scheint die S-H-Streckschwingung jedoch schwach durch das Photodetachment angeregt zu werden. Da hier keine experimentellen Daten zur Verfügung stehen, könnte diese Differenz in der S-H-Bindungslänge jedoch tatsächlich etwas größer sein.

### **8.5 Photodetachment in den ersten angeregten Zustand von DS<sub>2</sub>**

Das Photodetachment-Photoelektronenspektrum von DS<sub>2</sub> wurde mit 325 nm statt 305 nm aufgenommen um eine bessere Auflösung für die zu erwartenden kleiner Peakabstände von DS<sub>2</sub> zu erreichen und ist in Abb. 8.5, links dargestellt.



**Abb. 8.5 Links:** Photodetachment-Photoelektronenspektrum von DS<sub>2</sub>, aufgenommen mit 325 nm. Im Spektrum zu sehen sind der Grundzustand ( $X^2A''$ ) und der erste angeregte Zustand ( $A^2A'$ ). Der Pfeil markiert den Beginn des Photodetachments in den 1. anger. Zustand des S<sub>2</sub>-Moleküls. Die beiden Sterne kennzeichnen Strukturen, die vom Photodetachment in den 2. anger. Zustand des S<sub>2</sub>-Moleküls stammen. **Rechts:** Unten: Grundzustand und 1. anger. Zustand von DS<sub>2</sub>. Oben: Grundzustand, 1. und 2. anger. Zustand des S<sub>2</sub>-Moleküls. Diese beiden Zustände liegen 0,54 eV bzw. 0,99 eV über dem Grundzustand.

Im ersten angeregten neutralen Zustand von DS<sub>2</sub> werden genau wie im Spektrum von HS<sub>2</sub> die S-S-D-Biegeschwingung  $540 \pm 160 \text{ cm}^{-1}$  und die S-D-Streckschwingung  $1830 \pm 160 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Bedingt durch die H/D-Substitution lässt sich hier eine Abnahme dieser beiden Schwingungen beobachten, die S-S-D-Frequenz wird um ca.  $210 \text{ cm}^{-1}$  kleiner als die korrespondierende S-S-H-Frequenz und die S-D-Frequenz um ca.  $720 \text{ cm}^{-1}$ .

Die maximal mögliche Abnahme dieser Frequenzen würde für eine ausschließliche Anregung der H/D-Atome erfolgen. Dies sollte für die S-S-H-Biegeschwingung und die S-H-Streckschwingung tatsächlich nahezu der Fall sein und die durch den H/D-Austausch resultierende Frequenz lässt sich dann durch die folgende Formel berechnen:

$$\omega_D = (m_H/m_D)^{1/2} \omega_H$$

Vergleicht man nun den aus obiger Formel gewonnen Wert von  $530 \text{ cm}^{-1}$  mit dem experimentell beobachteten von  $540 \text{ cm}^{-1}$  für die S-S-D-Biegeschwingung, so stellt man fest, dass hier tatsächlich nahezu ausschließlich die H/D-Atome angeregt werden. Gleichzeitig ist dieses Ergebnis auch eine Bestätigung für die Anregung der S-S-D/H-Biegeschwingung, da sich die S-S-Streckschwingungen in der deuterierten und undeuterierten Substanz kaum

unterscheiden dürften. Zusätzlich existiert ebenfalls noch ein von Peterson et al. [Pet 08] berechneter Wert von 549 cm<sup>-1</sup> für diese Schwingung, der hervorragend mit unserer Messung übereinstimmt (siehe Tab. 8.2). Im Fall der S-H-Streckschwingung erhält man einen durch obige Formel abgeschätzten Wert von 1803 cm<sup>-1</sup> für die S-D-Streckschwingung, der ebenfalls sehr gut mit dem experimentell erhaltenen Wert von 1830 cm<sup>-1</sup> übereinstimmt. Gestützt wird dieses Ergebnis ebenfalls wieder durch einen berechneten Wert von 1863 cm<sup>-1</sup> [Pet 08].

Betrachtet man nun das Dissoziationsverhalten von DS<sub>2</sub><sup>-</sup> bei einer Wellenlänge von 325 nm statt 448 nm, so scheint das Molekül bei 325 nm noch deutlicher in S<sub>2</sub><sup>-</sup> zu zerbrechen.

Im Spektrum von DS<sub>2</sub><sup>-</sup> lassen sich vermutlich bei 325 nm nicht nur der S<sub>2</sub>-Grundzustand, sondern ebenfalls der erste und der zweite angeregte Zustand des Schwefeldimers beobachten. Diese beiden Zustände liegen, wie schon länger bekannt ist, 0,54 [Set 03] bzw. 0,99 eV [Fin 86] über dem Grundzustand. In Abb. 8.5, rechts sind sowohl ein DS<sub>2</sub>- als auch ein S<sub>2</sub>-Spektrum dargestellt. Die Korrelation zwischen den verschiedenen S<sub>2</sub>-Strukturen und den S<sub>2</sub>-Spuren im DS<sub>2</sub>-Spektrum wird in dieser Abbildung durch gestrichelte Linien angedeutet und scheint tatsächlich auf ein Zerbrechen von DS<sub>2</sub><sup>-</sup>, auch bei einer Wellenlänge von 325 nm hinzudeuten.

Eine Zusammenfassung aller Ergebnisse findet sich in nachfolgender Tabelle (Tab. 8.3).

**Tab. 8.3 Zusammenfassung der Ergebnisse**

	HS <sub>2</sub> X <sup>2</sup> A''	HS <sub>2</sub> A <sup>2</sup> A'	DS <sub>2</sub> X <sup>2</sup> A''	DS <sub>2</sub> A <sup>2</sup> A'
EA [eV]	1,916 ± 0.015 <sup>a</sup> 1,915 ± 0.022 <sup>b</sup> 1,907 ± 0.023 <sup>c</sup>		1,918 ± 0.015 <sup>a</sup> 1,920 ± 0.014 <sup>b</sup> 1,912 ± 0.015 <sup>c</sup>	
T <sub>0</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	0	7250 ± 200 7254 <sup>d</sup>	0	7250 ± 160 7262 <sup>d</sup>
ω <sub>S-S</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	600 ± 120 596,3 <sup>d</sup>		600 ± 120 594,4 <sup>d</sup>	
ω <sub>bend</sub> [cm <sup>-1</sup> ]		750 ± 200 808 <sup>d</sup> 752,8 <sup>e</sup>		540 ± 160 549,0 <sup>e</sup>
ω <sub>S-H/D</sub> [cm <sup>-1</sup> ]		2550 ± 200 2563,3 <sup>e</sup>		1830 ± 160 1863,0 <sup>e</sup>

<sup>a</sup> diese Arbeit, ohne Rotationskorrektur; da ein Überschallstrahl verwendet wurde, sollte die Rotationskorrektur hier kleiner als 0,001 eV sein, <sup>b</sup> [Mor 88], ohne Rotationskorrektur, <sup>c</sup> [Mor 88], mit Rotationskorrektur, <sup>d</sup> [Ash 07], <sup>e</sup> berechnete Werte [Pet 08]

## 9 Zusammenfassung und Ausblick

### Zusammenfassung

Zu vielen Komplexen und Verbindungen, die in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, standen bisher keine experimentellen spektroskopischen Daten zur Verfügung. Oft existierten nicht einmal Berechnungen zu den einzelnen Strukturen der verschiedenen isomeren Komplexe. Die  $\text{HS}\cdot(\text{H}_2\text{S})$ -,  $\text{HS}\cdot(\text{H}_2\text{O})$ -,  $\text{HS}\cdot(\text{H}_2\text{S})\cdot(\text{H}_2\text{O})$ -,  $\text{HS}\cdot(\text{H}_2\text{S})_2$ - und die  $\text{H}_2\text{S}_2\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexe wurden in dieser Arbeit zum ersten Mal spektroskopisch untersucht. Weiter wurden von den drei größeren anionischen Systemen erstmalig die verschiedenen isomeren Strukturen berechnet.

Auch bei der Untersuchung der kleineren Moleküle  $\text{HS}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}_2$  konnte die Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie einen wichtigen Beitrag leisten. So wurden mit dieser Methode zum ersten Mal, der erste angeregte Zustand des  $\text{HS}_2$ -Radikals, sowie der Grund- und der erste angeregte Zustand des  $\text{H}_2\text{S}_2$ -Moleküls untersucht. Hierbei konnten die von Peterson et al. berechneten Frequenzen [Pet 08] für die Biege- und die S-H-Streckschwingung im ersten angeregten Zustand des  $\text{HS}_2$ -Radikals bestätigt werden. Die Existenz, des bisher nur berechneten ersten angeregten Zustands des  $\text{H}_2\text{S}_2$ -Moleküls (Triplettzustand) wurde in dieser Arbeit nachgewiesen und dieser Zustand erstmalig spektroskopisch untersucht. Hierbei wurden die bisher unbekannt Frequenzen für die S-S-Streck- und die Torsionsschwingung ermittelt.

### **$\text{HS}\cdot(\text{H}_2\text{S})$ und $\text{DS}\cdot(\text{D}_2\text{S})$**

Die Photodetachment-Photoelektronenspektren der neutralen Übergangszustände der beiden Protonentransferreaktionen  $\text{SH} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow [\text{HSHSH}]^\ddagger \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{SH}$  und  $\text{SD} + \text{D}_2\text{S} \rightarrow [\text{DSDSD}]^\ddagger \rightarrow \text{D}_2\text{S} + \text{SD}$  konnten hier zum ersten Mal erhalten werden. In den Spektren wurde eine Progression der antisymmetrischen Streckschwingung bzw. das „Protonenschütteln“ der neutralen Komplexe beobachtet. Aus den Spektren wurden ebenfalls die vertikalen Detachmentenergien dieser beiden Komplexe ermittelt. Für den undeutierten Komplex findet man hier einen Wert von  $3,06 \pm 0,02$  eV, für den deuterierten Komplex  $3,00 \pm 0,02$  eV.

Die beiden Spektren konnten erfolgreich mit der Wellenpaket-Propagationsmethode simuliert werden. Aus der bei dieser Simulation verwendeten eindimensionalen Potentialfläche wurde die energetische Protonentransferbarriere im Anion zu ca. 0,014 eV (0,32 kcal/mol) bestimmt. Dieser Wert liegt nur geringfügig höher als der für den anionischen  $\text{HO}^{\bullet}(\text{H}_2\text{O})$ -Komplex berechnete Wert von  $0,22 \pm 0,07$  kcal/mol [Sam 02] und stimmt sehr gut mit dem von Wu et al. [Wu 02] für den  $\text{HS}^{\bullet}(\text{H}_2\text{S})$ -Komplex vorhergesagten Wert von 0,29 kcal/mol überein. Diese Ergebnisse und das beobachtete und simulierte Spektrum weisen deutlich darauf hin, dass die Protonentransfer-Barriere im  $\text{HS}^{\bullet}(\text{H}_2\text{S})$ -Komplex – genau wie beim  $\text{HO}^{\bullet}(\text{H}_2\text{O})$ -Komplex – in der Größenordnung der Nullpunktsenergie der Protonenschuttlebewegung liegt und sich somit das Proton frei zwischen den beiden Schwefelatomen bewegen kann.

Aus der vertikalen Detachmentenergie und dem aus der Literatur bekannten Wert für die Dissoziationsenergie des anionischen  $\text{HS}^{\bullet}(\text{H}_2\text{S})$ -Komplexes konnte auch die energetische Barriere für den Protonentransfer bei 0 K, im entsprechenden neutralen Komplex, abgeschätzt werden. Der so erhaltene Wert von  $4,03 \pm 0,92$  kcal/mol stimmt sehr gut mit einem von Alnajjar et al., allerdings für 298 K, berechneten Wert (4,57 kcal/mol) überein.

### **$\text{HS}^{\bullet}(\text{H}_2\text{O})$**

Durch Rechnungen konnte nachgewiesen werden, dass kein anionisches Isomer der Form  $\text{OH}^{\bullet}(\text{H}_2\text{S})$  existiert, d. h. durch Photodetachment kann ausgehend von der anionischen Struktur  $\text{HS}^{\bullet}(\text{H}_2\text{O})$  auch nur der neutrale Komplex der Form  $\text{HS}^{\bullet}(\text{H}_2\text{O})$  erreicht werden. Die vertikale Detachmentenergie (VDE) dieses Komplexes konnte hier zum ersten Mal zu ca.  $2,93 \pm 0,02$  eV bestimmt werden. Um diesen Komplex als Fragment in den Spektren der  $\text{H}_2\text{S}_2^{\bullet}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexe zu identifizieren war die Kenntnis der VDE dieser Verbindung essentiell.

### **$\text{HS}^{\bullet}(\text{H}_2\text{S})^{\bullet}(\text{H}_2\text{O})$ und $\text{HS}^{\bullet}(\text{H}_2\text{S})_2$**

Diese beiden Komplexe wurden in der vorliegenden Arbeit erstmalig spektroskopisch untersucht.

Im Photodetachment-Photoelektronenspektrum des  $\text{HS}^{\bullet}(\text{H}_2\text{S})^{\bullet}(\text{H}_2\text{O})$ -Komplexes konnten mehrere Isomere, mit leicht unterschiedlicher vertikaler Detachmentenergie ( $3,46 \pm 0,02$  eV bzw.  $3,50 \pm 0,02$  eV), die sich ebenfalls in der Schwingungsprogression unterschieden,

nachgewiesen werden. Durch leicht unterschiedliche Entstehungsbedingungen für die Anionen, konnte die Bildung bestimmter Isomere gezielt gefördert und fast ungestörte Spektren der jeweiligen Isomere erhalten werden.

Eine Zuordnung der beiden so erhaltenen Spektren zu bestimmten Isomeren, wurde anhand der verschiedenen berechneten Strukturen und vertikalen Detachmentenergien getroffen. Insgesamt wurden drei Isomere mit der CCSD(T)-Methode und dem Basissatz aug-cc-pVDZ berechnet. Zwei der Isomere sind sich strukturell sehr ähnlich und sind deshalb im Spektrum vermutlich nicht unterscheidbar. Der  $\text{HS}^-(\text{H}_2\text{S})$ -Kern bleibt in diesen beiden Strukturen nahezu erhalten, lediglich die beiden äußeren H-Atome nähern sich einmal mehr der „trans“ und einmal eher der „cis“-Stellung zueinander. Sie besitzen einen S-S-Abstand in der Größenordnung des ungestörten  $\text{HS}^-(\text{H}_2\text{S})$ -Komplexes und sind sozusagen mit einem Wassermolekül überbrückte Strukturen. Das zugehörige Spektrum ähnelt folglich stark demjenigen des ungestörten Komplexes, hier wird ebenfalls die antisym. Streckschwingung („Protonenschütteln“) beobachtet. Das dritte Isomer unterscheidet sich gravierend von den beiden anderen. Hier dockt das Wassermolekül von der Seite her an einem der Schwefelatome an und stört so relativ stark die Geometrie des ursprünglichen  $\text{HS}^-(\text{H}_2\text{S})$ -Komplexes. Infolgedessen wird der S-S-Abstand im  $\text{HS}^-(\text{H}_2\text{S})$ -Kern größer und das vormals delokalisierte Proton stärker an einem der Schwefelatome lokalisiert. Im Spektrum sieht man nun eher eine, wenn auch noch immer stark gestörte, pseudo-symmetrische S-H-Streckschwingung eines  $\text{H}_2\text{S}$ -Moleküls.

Im Spektrum des  $\text{HS}^-(\text{H}_2\text{S})_2$ -Komplexes beobachtet man vermutlich ebenfalls zwei Isomere. Allerdings konnten diese beiden Isomeren lediglich durch Berechnungen nachgewiesen werden, da sie vermutlich im Spektrum selbst nicht unterscheidbar sind. Sie besitzen beide eine nahezu identische berechnete VDE und sind sich auch in der Geometrie sehr ähnlich. Im Spektrum lässt sich ebenfalls, aufgrund des stark gestörten  $\text{HS}^-(\text{H}_2\text{S})$ -Kerns, die pseudo-symmetrische S-H-Streckschwingung eines verzerrten  $\text{H}_2\text{S}$ -Moleküls beobachten und nicht mehr die antisym. Streckschwingung („Protonenschütteln“). Zusätzlich wird im Spektrum eine weitere, viel niederenergetischere Progression detektiert. Vermutlich handelt es sich hierbei um eine Biegeschwingung des  $\text{HS}^-(\text{H}_2\text{S})_2$ -Komplexes. Die aus dem Spektrum ermittelte VDE beträgt ca.  $3,45 \pm 0,02$  eV.

## **H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>**

Hier konnten Photodetachment-Photoelektronenspektren des Grundzustands, sowie eines angeregten Zustands erhalten werden. Bei diesem angeregten Zustand kann es sich laut Berechnungen entweder um einen cis- oder trans-Triplettzustand handeln. Eine eindeutige Zuordnung ist hier nicht möglich, da sich die beiden Zustände weder gravierend in ihrer Struktur (bis auf den Diederwinkel), noch in ihrer energetischen Lage (der cis-Zustand liegt laut einer Berechnung nur ca. 0,02 eV über dem trans-Zustand) deutlich unterscheiden.

Im Spektrum des H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Grundzustands wird vermutlich die Torsionsschwingung beobachtet. Desweiteren wurde eine spektroskopische Struktur im Spektrum detektiert, die sich auf ein SH<sup>-</sup>-Fragment zurückführen lässt. Vermutlich findet hier als Konkurrenzprozess zum Photodetachment eine Photodissoziation des H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Anions in SH<sup>-</sup> und SH statt, mit nachfolgendem Photodetachment des SH-Anions. Aufgrund des großen strukturellen Unterschieds zwischen der anionischen und der neutralen Struktur des H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Moleküls, lässt sich aus dem Spektrum nur die VDE zu ca.  $2,10 \pm 0,02$  eV ermitteln. Dieses Ergebnis wurde durch eine CCSD(T)-Rechnung bestätigt.

Die beobachtete Struktur im Spektrum des Triplettzustands lässt sich vermutlich auf die Anregung der S-S-Streck- und der Torsionsschwingung zurückführen.

## **H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>•(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n = 1-3)**

### *H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>•(H<sub>2</sub>O):*

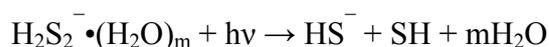
Hier wurden im Spektrum verschiedene Isomere beobachtet. Durch einen Vergleich der experimentell erhaltenen vertikalen Detachmentenergien mit denjenigen von berechneten isomeren Strukturen, konnten die verschiedenen Schwingungsprogressionen im Spektrum mindestens zwei Isomeren zugeordnet werden. Diese beobachtete Feinstruktur lässt sich vermutlich auf Torsionsschwingungen des H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Moleküls in den jeweiligen Wasserkomplexen zurückführen. Genau wie im Spektrum des H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Moleküls wurde auch in diesem Spektrum das SH<sup>-</sup>-Fragment detektiert. Andere Zerfallskanäle, wie z. B. ein Zerbrechen der H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)-Komplexe in einen HS<sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O)-Komplex und in ein neutrales SH-Fragment, mit nachfolgendem Photodetachment des anionischen Dissoziationsprodukts, konnten jedoch nicht nachgewiesen werden.

$H_2S_2 \cdot (H_2O)_2$  und  $H_2S_2 \cdot (H_2O)_3$ :

Sowohl experimentell, als auch durch Rechnungen konnten hier mehrere Isomere dieser Komplexe nachgewiesen werden. In den zugehörigen Spektren wurden zusätzlich spektroskopische Strukturen von Photodissoziationsprodukten (SH,  $H_2S_2 \cdot (H_2O)$  bzw.  $H_2S_2 \cdot (H_2O)_2$  und  $HS \cdot (H_2O)$ ) detektiert.

Der Nachweis dieser Fragmente führt zu der Annahme, dass mehrere Zerfallskanäle bei der Photodissoziation von  $H_2S_2 \cdot (H_2O)_n$ -Komplexen auftreten können.

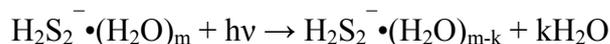
Dies ist zum einen eine Dissoziation des  $H_2S_2^-$ -Kerns im entsprechenden Wasserkomplex:



Hierbei kann, zumindest für die anionischen  $H_2S_2 \cdot (H_2O)_2$ - und  $H_2S_2 \cdot (H_2O)_3$ -Komplexe, ein weiterer Dissoziationskanal vermutet werden kann:



Zum anderen kann es sich um den Verlust von einem oder mehreren Wassermolekülen handeln:



Im Fall des  $H_2S_2 \cdot (H_2O)_3$ -Komplexes konnten im Photodetachment-Photoelektronenspektrum zusätzlich die Zerfallsprodukte  $(H_2O)_2$ ,  $(H_2O)_3$  und OH in geringer Intensität nachgewiesen werden. Hieraus kann in diesem speziellen Fall gefolgert werden, dass durch die Photoanregung des anionischen  $H_2S_2 \cdot (H_2O)_3$ -Komplexes, nicht nur eine Dissoziation erfolgt, sondern ebenfalls mit nichtverschwindender Wahrscheinlichkeit ein Transfer der negativen Ladung auf eines (oder mehrere) der  $H_2O$ -Moleküle. Die entsprechenden negativ geladenen Fragmente, hier vermutlich  $(H_2O)_2$ ,  $(H_2O)_3$  und OH wurden daraufhin durch Photodetachment detektiert.

## HS<sub>2</sub> und DS<sub>2</sub>

In dieser Arbeit konnten Photodetachment-Photoelektronenspektren des Grundzustands, sowie zum ersten Mal Spektren des ersten angeregten Zustands dieser beiden Verbindungen

aufgenommen werden. Die so erhaltenen Elektronenaffinitäten stimmen sehr gut mit den rotationsunkorrigierten Werten von Moran et al. [Mor 88] überein. Photodetachment in den Grundzustand führt zu einer Anregung der S-S-Streckschwingung, wohingegen eine Anregung der S-S-H-Biegeschwingung, sowie schwach der S-H-Streckschwingung, durch Photodetachment in den ersten angeregten Zustand erfolgt. Die experimentell beobachteten Frequenzen dieser beiden Schwingungen stimmen sehr gut mit kürzlich berechneten Werten überein [Pet 08].

Zusätzlich wurden auch in den Photodetachment-Photoelektronenspektren von  $\text{HS}_2^-$  und  $\text{DS}_2^-$   $\text{S}_2^-$ -Peaks beobachtet, die darauf hinweisen, dass eine Photodissoziation von  $\text{HS}_2^-$  und  $\text{DS}_2^-$  bei einer Wellenlänge von 448 nm (2,77 eV) auftritt. Nimmt man nun 2,77 eV als eine Art energetische Untergrenze für die Dissoziation der  $\text{S}_2^-$ -H-Bindung an, so erhält man als kleinstmöglichen Wert für  $\Delta_f H^0(\text{HS}_2(\text{g}))$  100,80 kJ/mol. Auf diese Weise erreicht man eine genauere Eingrenzung dieses nur sehr ungenau bekannten Literaturwertes ( $\Delta_f H^0(\text{HS}_2(\text{g})) = 107,145 \pm 10,46$  kJ/mol).

## Rechnungen

### $\text{HS}^-(\text{H}_2\text{S})(\text{H}_2\text{O})^-$ - und $\text{HS}^-(\text{H}_2\text{S})_2^-$ -Komplexe

In der vorliegenden Arbeit wurden die verschiedenen, bisher unbekanntenen, anionischen Strukturen der  $\text{HS}^-(\text{H}_2\text{S})(\text{H}_2\text{O})^-$ - und  $\text{HS}^-(\text{H}_2\text{S})_2^-$ -Komplexe berechnet. Die  $\text{HS}^-(\text{H}_2\text{S})_2^-$ -Komplexe bilden eher ringartige Strukturen aus, in der alle drei Schwefelatome durch Wasserstoffbrücken verbunden sind, während die  $\text{HS}^-(\text{H}_2\text{S})(\text{H}_2\text{O})^-$ -Komplexe Strukturen ausbilden, bei denen ein  $\text{HS}^-(\text{H}_2\text{S})^-$ -Kern durch ein  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül überbrückt wird oder ein Wassermolekül von der Seite an den  $\text{SH}^-$ -Baustein dieses Kerns andockt.

Sowohl für den  $\text{HS}^-(\text{H}_2\text{S})_2^-$ , als auch für den  $\text{HS}^-(\text{H}_2\text{S})(\text{H}_2\text{O})^-$ -Komplex wurde die Existenz von mehreren isomeren Strukturen, die alle eine ähnliche Stabilität besitzen, nachgewiesen, sowie ihre jeweilige VDE berechnet. Mit Hilfe dieser Berechnungen konnten die verschiedenen spektroskopischen Strukturen im Spektrum des  $\text{HS}^-(\text{H}_2\text{S})(\text{H}_2\text{O})^-$ -Komplexes, den unterschiedlichen Isomeren dieses Komplexes zugeordnet werden.

Zusätzlich wurde ein Vergleich der, mit unterschiedlichen Rechenmethoden (CCSD(T), MP2, B3LYP, teilweise auch BHandH) erhaltenen, isomeren Strukturen durchgeführt. Hierbei konnte festgestellt werden, dass sich das B3LYP-Funktional für die Berechnung der  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S})_2$ -Geometrien nicht sehr gut eignet, da bei der Ausbildung dieser Strukturen die Dispersionswechselwirkung eine entscheidende Rolle spielt. Im Gegensatz zum B3LYP-Funktional konnte allerdings mit dem BHandH-Funktional das globale Minimum des  $\text{HS}^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{S})_2$ -Komplexes, das mit einer CCSD(T)-Rechnung gefunden wurde, reproduziert werden.

Für die Berechnung der verschiedenen isomeren Strukturen und ihrer jeweiligen vertikalen Detachmentenergien erwies sich die MP2-Methode als sehr guter Kompromiss, da diese Methode sowohl in der Lage war die CCSD(T)-Strukturen als auch die experimentellen vertikalen Detachmentenergien adäquat wiederzugeben.

### $\text{H}_2\text{S}_2^{\ominus} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ (n = 1-3)

Für diese Komplexe wurden hier ebenfalls die bisher unbekanntenen verschiedenen isomeren Strukturen, die Ladungsverteilung in diesen Isomeren und ihre VDE's berechnet. Bei diesen Berechnungen wurde festgestellt, dass alle globalen Minimumsstrukturen eine sehr symmetrische Verteilung der negativen Ladung über die beiden Schwefelatome besitzen und dass hier bevorzugt Strukturen ausgebildet werden, bei denen ein od. zwei Wassermoleküle die beiden Schwefelatome überbrücken. Durch die Ausbildung dieser überbrückten Strukturen ändert sich der Diederwinkel (HSSH-Winkel) des anionischen  $\text{H}_2\text{S}_2$ -Kerns von  $95^\circ$  im unsolvatisierten Molekül auf ca.  $130^\circ$  im einfach überbrückten Komplex und auf fast  $180^\circ$  im zweifach überbrückten Komplex.

### Ausblick

Eine direkte Anknüpfung an die vorliegende Arbeit wäre die spektroskopische Untersuchung von höheren  **$\text{HS} \cdot (\text{H}_2\text{S})_n$ - und  $\text{HS} \cdot (\text{H}_2\text{S})_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ -Komplexen**. Man könnte hierbei feststellen bis zu welcher Anzahl von  $\text{H}_2\text{S}$ - bzw.  $\text{H}_2\text{O}$ -Liganden der Protonentransfer-Übergangszustand noch spektroskopierbar bleibt und wie sich der Übergangszustand einer Reaktion beim Übergang in die kondensierte Phase ändert.

Wegen seiner Relevanz in der Atmosphärenchemie ist auch der **Cl•H<sub>2</sub>S-Komplex** sehr interessant. So wird z. B. bei Vulkanausbrüchen H<sub>2</sub>S in größeren Mengen freigesetzt. Da in diesem Fall das OH-Radikal – eigentlich das Hauptabfangreagenz für H<sub>2</sub>S – hauptsächlich Reaktionen mit SO<sub>2</sub> und HCl eingeht, könnte hier die Reaktion von H<sub>2</sub>S und Cl eine wichtige Rolle spielen. Für die bei dieser Reaktion auftretende große Diskrepanz zwischen experimentell ermittelten und berechneten Ratenkonstanten scheint nach neueren Rechnungen ein wasserstoffbrücken-gebundener Übergangszustand [Cl-H-S-H]<sup>‡</sup> verantwortlich zu sein [Res 08]. Zwar wurde für den anionischen Cl•H<sub>2</sub>S-Komplex eine Solvatisierung des Cl<sup>-</sup> mit einem nur leicht gestörten H<sub>2</sub>S-Liganden berechnet [Wil07], da jedoch die Gasphasenaciditäten von Cl<sup>-</sup> und SH<sup>-</sup> fast identisch sind, könnte sich hier tatsächlich spektroskopisch der Übergangszustand der Protonen-Transfer-Reaktion vom H<sub>2</sub>S zum Cl nachweisen lassen. Aus denselben Gründen, wie bei den HS•(H<sub>2</sub>S)<sub>n</sub>-Komplexen, wären hier ebenfalls die höheren **Cl•(H<sub>2</sub>S)<sub>n</sub>- und Cl•(H<sub>2</sub>S)•(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-Komplexe** interessant.

Auch die Untersuchung des (solvatisierten) Systems **HS<sup>-</sup>•H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>** wäre von großem Interesse, da die Reaktion SH + H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> eine Prototypreaktion für die Wasserstoffatom-Abstraktion von einer Disulfid-Bindung darstellt. Nach eigenen Berechnungen liegt das Wasserstoffatom in diesem anionischen System, tatsächlich delokalisiert vor und der Übergangszustand für die entsprechende Protonentransfer-Reaktion sollte durch Photodetachment erreicht werden.

Natürlich könnte man auch noch andere Disulfide, wie z. B. **X<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (X = D, F, Cl, Br) und XS<sub>2</sub> (X = F, Cl, Br)** mit Hilfe der Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie untersuchen.

Die Spektren dieser Moleküle könnten dann mit denjenigen von H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> und HS<sub>2</sub> verglichen werden. Gerade die Substanzen XS<sub>2</sub> besitzen etliche angeregte Zustände, die bisher nur berechnet oder spektroskopisch noch nicht vollständig charakterisiert worden sind. Außerdem ist von keiner dieser Substanzen bisher die Elektronenaffinität experimentell ermittelt worden.

## 10 Literaturverzeichnis

### A

- [Abo 08] R. Abouaf, D. Teillet-Billy, *Int. J. Mass. Spectrom.*, 277 (2008) 79.
- [Alf 08] D. R. Alfonso, *Surf. Sci.*, 602 (2008) 2758.
- [All 56] H. C. Allen, Jr., E. K. Plyler, *J. Chem. Phys.*, 25 (1956) 1132.
- [Aln 92] M. S. Alnajjar, M. S. Garrossian, S. T. Autrey, K. F. Ferris, J. A. Franz, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 7037.
- [And 86] J. L. Andrés, M. Durán, A. Lledós, J. Bertrán, *Chem. Phys. Lett.*, 124 (1986) 177.
- [Arn 95] D. W. Arnold, C. Xu, D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.*, 102 (1995) 6088.
- [Ash 07] S. H. Ashworth, E. H. Fink, 105 (2007) 715.
- [Aul 02] G. Aullón, M. Capdevila, W. Clegg, P. González-Duarte, A. Lledós, R. Mas-Ballesté, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41 (2000) 2776.
- [Ayo 99] P. Ayotte, G. H. Weddle, M. A. Johnson, *J. Chem. Phys.*, 110 (1999) 7129.

### B

- [Bal 04] R. Balog, J. Langer, S. Gohlke, M. Stano, H. Abdoul-Carime, E. Illenberger, *Int. J. Mass Spectrom.* 233 (2004) 267.
- [Bar 05] M. Barroso, L. G. Arnaut, S. J. Formosinho, *ChemPhysChem*, 6 (2005) 363.
- [Bar 07] R. J. Bartlett, M. Musial, *Rev. Mod. Phys.*, 79 (2007) 291.
- [Bäß 97] C. Bäßman, Doktorarbeit, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie I, Technische Universität, 1997.
- [Bec 88] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, 38 (1988) 3098.
- [Bel 04] A. J. Bell, T. G. Wright, *J. Phys. Chem. A*, 108 (2004) 10486.
- [Ben 98] R. Benassi, F. Taddei, *J. Phys. Chem. A*, 102 (1998) 6173.
- [Ben 00] J. Bentley, J. Y. Collins, D. M. Chipman, *J. Phys. Chem. A*, 104 (2000) 4629.
- [Ber 94] J. Berkowitz, G. B. Ellison, D. Gutman, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 2744.
- [Bla 70] M. J. Blandamer, M. F. Fox, *Chem. Rev.*, 70 (1970) 59.
- [Bra 90] S. E. Bradforth, A. Weaver, D. W. Arnold, R. B. Metz, D. N. Neumark, *J. Chem. Phys.*, 92 (1990) 7205.
- [Bra 91] S. E. Bradforth, D. W. Arnold, R. B. Metz, A. Weaver, D. N. Neumark, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 8066.

- [Bra 98] B. Braïda, P. C. Hiberty, *J. Phys. Chem. A*, 102 (1998) 7872.
- [Bra 00] B. Braïda, P. C. Hiberty, *J. Phys. Chem. A*, 104 (2000) 4618.
- [Bra 03] B. Braïda, P. C. Hiberty, *J. Phys. Chem. A*, 107 (2003) 4741.
- [Bre 67] B. Brehm, M. A. Gusinov, J. L. Hall, *Phys. Rev. Lett.*, 19 (1967) 737.
- [Bre 81] F. Breyer, P. Frey, H. Hotop, *Z. Phys. A*, 300 (1981) 7.
- [Bre 90] C. M. Brenemann, K. B. Wiberg, *J. Comput. Chem.*, 11 (1990) 361.
- [Bur 05] A. Burcat, B. Ruscic, Third Millenium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database, TAE Report No. 960, Technion-Israel Institute of Technology, Haifa, 2005.

## C

- [Cab 03] P. Cabral do Couto, R. C. Guedes, B. J. C. Cabral, J. A. M. Simões, *J. Chem. Phys.*, 119 (2003) 7344.
- [Cha 06]
- [Che 96] B.- W. Cheng, W.- C. Hung, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 10210.
- [Che 06] C.- H. Chen, G.- H. Lee, W.- F. Liaw, *Inorg. Chem.*, 45 (2006) 2307.
- [Cle 94] W. W. Cleland, M. M. Kreevoy, *Science*, 264 (1994) 1887.
- [Coo 68] J. Cooper, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, 48 (1968) 1968.

## D

- [Das 99] T. N. Das, R. E. Huie, P. Neta, S. Padmaja, *J. Phys. Chem. A*, 103 (1999) 5221.
- [deB 95] E. De Beer, E. H. Kim, D. M. Neumark, R. F. Gunion, W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 13627.
- [Del 89] J. Del Bene, *Struct. Chem.*, 1 (1989) 19.
- [Den 06] P. A. Denis, *Chem. Phys. Lett.*, 422 (2006) 434.
- [Dey 00] H.- J. Deyerl, A. Khai Luong, T. G. Clements, R. E. Continetti, *Faraday Discuss.*, 115 (2000) 147.
- [Dis 00] V. Distelrath, Doktorarbeit, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie I, Technische Universität, 2000.
- [Dob 94] J. A. Dobado, J. Molina, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 1819.
- [Dre 95] G. Drechsler, Doktorarbeit, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie I, Technische Universität, 1995.
- [Dun 89] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.*, 90 (1989) 1007.
- [Dun 00] T. H. Dunning, Jr., K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.*, 113 (2000) 7799.

[Dun 01] T. H. Dunning, Jr., K. A. Peterson, A. K. Wilson, *J. Chem. Phys.*, 114 (2001) 9244.

[Dre 05] A. Dreuw, M. Head-Gordon, *Chem. Rev.*, 105 (2005) 4009.

## E

[Edh 07] B. Edhay, S. Lahmar, Z. B. Lakhdar, M. Hochlaf, *Mol. Phys.*, 105 (2007) 1115.

[Ell 07] B. A. Ellingson, D. G. Truhlar, *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007) 12765.

[Eng 86] P. C. Engelking, *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 4544.

[Eng 92] F. Engelke, *Aufbau der Moleküle*, Teubner Studienbücher, Stuttgart, 1992.

[Erv 01] K. M. Ervin, *Chem. Rev.* 101 (2001) 391.

[Eus 08] S. N. Eustis, D. Radisic, K. H. Bowen, R. A. Bachorz, M. Haranczyk, G. K. Schenter, M. Gutkowski, *Science*, 319 (2008) 936.

## F

[Fab 82] I. I. Fabrikant, *Opt. Spectrosc.*, 53 (1982) 131.

[Far 00] J. Farquhar, J. Savarino, T. L. Jackson, M. Thiemens, *Nature*, 404 (2000) 50.

[Far 00a] J. Farquhar, H. Bao, M. Thiemens, *Science*, 289 (2000) 756.

[Fei 82] M. D. Feit, J. A. Fleck, Jr., A. Steiger, *J. Comput. Phys.*, 47 (1982) 412.

[Fer 91] K. F. Ferris, J. A. Franz, C. P. Sosa, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.*, 185 (1991) 251.

[Fin 86] E. H. Fink, H. Kruse, *J. Mol. Spectrosc.*, 119 (1986) 377.

[Fou 02] I. Fourné, B. Silvi, A. Sevin, H. Chevreau, *J. Phys. Chem. A*, 106 (2002) 2561.

[Fra 07] J. S. Francisco, *J. Chem. Phys.*, 126 (2007) 214301.

[Fri 03] M. J. Frisch et al., *Gaussian 03, Revision D.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

## G

[Gao 86] J. Gao, D. S. Garner, W. L. Jorgensen., *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 4784.

[Gar 04] M. Garcia-Viloca, J. Gao, M. Karplus, D. G. Truhlar, *Science*, 303 (2004) 186.

[Gar 05] I. A. Gargurevich, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (2005) 7706.

[Gom 03] H. Gómez, G. Meloni, J. Madrid, D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.*, 119 (2003) 872.

[Gör 96] C. H. Görbitz, B. Dalhus, *Acta Cryst.*, C52 (1996) 1756.

[Gos 73] R. K. Gosavi, M. DeSorgo, H. E. Gunning, O. P. Strausz, *Chem. Phys. Lett.*, 21 (1973) 318.

[Gri 95] A. R. Grimm, G. B. Bacskay, A. D. J. Haymet, *Mol. Phys.*, 86 (1995) 369.

[Gro 93] S. Gronert, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 10258.

## H

[Hab 06] T. Habteyes, L. Velarde, A. Sanov, *Chem. Phys. Lett.*, 424 (2006) 268.

[Hab 07] T. Habteyes, L. Velarde, A. Sanov, *J. Chem. Phys.*, 126 (2007) 154301.

[Han 98] M. R. Hand, C. F. Rodriguez, I. H. Williams, G. G. Balint-Kurti, *J. Phys. Chem. A*, 102 (1998) 5958.

[Han 02] J. C. Hansen, J. S. Francisco, *ChemPhysChem*, 3 (2002) 833.

[Har 03] M. Haraczyk, R. Bachorz, J. Rak, M. Gutowski, D. Radisic, S. T. Stokes, J. M. Nilles, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 7889.

[Hay 03] J. M. Hayes, S. M. Bachrach, *J. Phys. Chem. A*, 107 (2003) 7952.

[Hei 01] R. A. Heidemann, A. V. Phoenix, K. Karan, L. A. Behie, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 2160.

[Her 05] J. M. Hermida-Ramón, E. M. Cabaleiro-Lago, J. Rodríguez-Otero, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 204315.

[Hol 85] K. J. Holstein, E. H. Fink, F. Zabel, *Chem. Phys. Lett.*, 113 (1985) 1.

[Huy 00] M.- H. V. Huynh, P. S. White,, T. J. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39 (2000) 4101.

[Huz 65] S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 1293.

[Hyn 66] J. B. Hyne, E. Muller, T. K. Wiewiorowski, *J. Chem. Phys.*, 70 (1966) 3733.

## I

[Isa 87] O. V. Isaeva, Y. V. Razskazovsky, M. Y. Mel'nikov, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, Letters, 117 (1987) 285.

[Iso 99] E. Isoniemi, L. Khriachtchev, M. Pettersson, M. Räsänen, *Chem. Phys. Lett.*, 311 (1999) 47.

## J

[Jef 97] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford, 1997.

[Jen 99] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1999.

**K**

- [Kar 01] J. M. Karty, Y. Wu, J. I. Braumann, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 9800.
- [Kau 07] D. Kaur, P. Sharma, P. V. Bharatam, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 810 (2007) 31.
- [Kim 91] K. S. Kim, H. S. Kim, J. H. Jang, H. S. Kim, B.- J. Mhin, *J. Chem. Phys.*, 94 (1991) 2057.
- [Kim 98] J. Kim, I. Becker, O. Cheshnovsky, M. A. Johnson, *Chem. Phys. Lett.*, 297 (1998) 90.
- [Kim 99] J. Kim, S. B. Suh, K. S. Kim, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 10077.
- [Koc 01] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [Kol 08] Kolaski, H. M. Lee, C. Pak, M. Dupuis, K. S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 103.
- [Kon 03] T. Konno, K. Haneishi, M. Hirotsu, T. Yamaguchi, T. Ito, T. Yoshimura, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 9244
- [Kos 83] D. Kosloff, R. Kosloff, *J. Comput. Phys.*, 52 (1983) 35.

**L**

- [Lav 00] H. B. Lavender, A. B. McCoy, *J. Phys. Chem. A*, 104 (2000) 644.
- [Lee 88] C. T. Lee, W. T. Wang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37 (1988) 785.
- [Li 01] G. P. Li, I. P. Hamilton, *J. Chem. Phys.*, 115 (2001) 5883.
- [Liu 00] Z. Liu, H. Gómez, D. M. Neumark, *Chem. Phys. Lett.*, 332 (2000) 65.
- [Liu 01] Z. Liu, H. Gómez, D. M. Neumark, *Faraday Discuss.*, 118 (2001) 221.
- [Lop 05] J. G. López, A. B. McCoy, *J. Phys. Chem. A*, 109 (2005) 1272.
- [Lug 99] P. Lugger, M. Weber, *Acta Cryst.*, C55 (1999) 1882.
- [Lyk 91] K. R. Lykke, K. K. Murray, W. C. Lineberger, *Phys. Rev. A*, 43 (1991) 6104.

**M**

- [Mar 78] J. L. Marignier, J. Belloni, J. A. Delaire, *Chem. Phys. Lett.*, 59 (1978) 237.
- [Mar 94] G. Markovich, S. Pollack, R. Giniger, O. Cheshnovsky, *J. Chem. Phys.*, 101 (1994) 9344.
- [Mar 05] F. Martin, H. Zipse, *J. Comput. Chem.*, 26 (2005) 97.
- [McC 94] A. B. McCoy, R. B. Gerber, M. A. Ratner, *J. Chem. Phys.*, 101 (1994) 1975.
- [McD 66] D. H. Daniel, W. G. Evans, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 2180.

- [Mel 89] M. Y. Mel'nikov, O. V. Isaeva, Y. V. Razskazovsky, S. A. Bogdanova, A. V. Nemukhin, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 46 (1989) 193.
- [Meo 88] M. Meot-Ner, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1988) 3854.
- [Met 90] R. B. Metz, A. Weaver, S. E. Bradforth, T. N. Kitsopoulos, D. N. Neumark, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 1377.
- [Mil 87] G. Mills, K. H. Schmidt, M. S. Matheson, D. Meisel, *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 1590.
- [Mit 07] M. Mitsui, A. Nakajima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 80 (2007) 1058.
- [Mo 92] O. M3, M. Y3ñez, J. Elguero, *J. Chem. Phys.*, 97 (1992) 6628.
- [Mog 05] S. A. Moggach, S. J. Clark, S. Parsons, *Acta Cryst.*, E61 (2005) o2739.
- [M3l 34] C. M3ller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, 46 (1934) 818.
- [Mor 88] S. Moran, G. B. Ellison, *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 1794.
- [Mul 55] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 59 (1955) 1833.

## N

- [Nan 92] A. A. Nanayakkara, G. G. Balint-Kurti, I. H. Williams, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 96.
- [Neu 85] D. M. Neumark, K. R. Lykke, T. Andersen, W. C. Lineberger, *Phys. Rev. A*, 32 (1985) 1890.
- [Neu 05] D. M. Neumark, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7 (2005) 433.
- [Nir 04] V. Nirmala, P. Koldaivel, *Int. J. Quantum Chem.*, 103 (2005) 322.
- [Nov 86] J. Novoa, F. Mota, *Chem. Phys. Lett.*, 123 (1986) 399.

## O

- [O'Ma] T. F. O'Malley, *Phys. Rev.* 137 (1965) A1668.
- [Ott 99] A. H. Otto, R. Steudel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 209 (1999) 2057.
- [Osh 05] Y. Ohshima, K. Sato, Y. Sumiyoshi, Y. Endo, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 1108.
- [Owe 06] Z. T. Owens, J. D. Larkin, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, 125 (2006) 164322.

## P

- [Par 89] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989.
- [Pat 69] C. M. Pathak, H. B. Palmer, *J. Mol. Spectrosc.*, 32 (1969) 157.

- [Pat 06] A. K. Pathak, T. Mukherjee, D. K. Maity, *J. Chem. Phys.*, 125 (2006) 074309.
- [Pat 07] A. K. Pathak, T. Mukherjee, D. K. Maity, *J. Chem. Phys.*, 127 (2007) 044304.
- [Pat 07a] A. K. Pathak, T. Mukherjee, D. K. Maity, *J. Chem. Phys.*, 126 (2007) 034301.
- [Pat 08] A. K. Pathak, T. Mukherjee, D. K. Maity, *Chem. Phys. Lett.*, 454 (2008) 17.
- [Peg 04] D. J. Pegg, *Rep. Prog. Phys.* 67 (2004) 857.
- [Per 95] J. M. Pérez-Jordá, A. D. Becke, *Chem. Phys. Lett.*, 233 (1995) 134.
- [Per 97] C. Perez del Valle, J. J. Novoa, *Chem. Phys. Lett.*, 269 (1997) 401.
- [Pet 08] K. S. Peters, *Acc. Chem. Res.*, 42 (2009) 89.
- [Pet 08a] K. A. Peterson, A. Mitrushchenkov, J. S. Francisco, *Chem. Phys.*, 346 (2008) 34.
- [Piv 02] N. L. Pivonka, C. Kaposta, G. von Helden, G. Meijer, L. Wöste, D. M. Neumark, K. R. Asmis, *J. Chem. Phys.*, 117 (2002) 6493.
- [Po 93] H. N. Po, F. Freeman, C. Lee, W. J. Hehre, *J. Comp. Chem.*, 14 (1993) 1376.
- [Por 50] G. Porter, *Discuss. Farad. Soc.*, 9 (1950) 60.
- [Pri 04] E. A. Price, N. I. Hammer, M. A. Johnson, *J. Phys. Chem. A*, 108 (2004) 3910.

## R

- [Rab 77] J. W. Rabalais, *Principles of Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, Wiley, New York, 1977.
- [Rag 96] K. Raghavachari, J. B. Anderson, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 12960.
- [Rau 98] A. Rau, D. Yu, D. A. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 8848.
- [Res 08] S. M. Resende, J. Pliego, Jr., S. Vandresen, *Mol. Phys.*, 106 (2008) 841.
- [Rie 02] J. C. Rienstra-Kiracofe, G. S. Tschumper, H. F. Schaefer III, *Chem. Rev.* 102 (2002) 231.
- [Rob 02] W. H. Robertson, K. Karapetian, P. Ayotte, K. D. Jordan, M. A. Johnson, *J. Chem. Phys.*, 116 (2002) 4853.
- [Rob 03] W. H. Robertson, E. A. Price, J. M. Weber, J.- W. Shin, G. H. Weddle, M. A. Johnson, *J. Phys. Chem. A*, 107 (2003) 6527.
- [Ros 06] J. R. Roscioli, E. G. Diken, M. A. Johnson, S. Horvath, A. B. McCoy, *J. Phys. Chem. A*, 110 (2006) 4943.

## S

- [Sab 71] J. R. Sabin, *J. Chem. Phys.*, 54 (1971) 4675.
- [Sam 02] C. C. M. Samson, W. Klopper, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 586 (2002) 201.

- [Sch 82] P. A. Schulz, R. D. Mead, P. L. Jones, W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.*, 77 (1982) 1153.
- [Sch 99] R. L. Schwartz, G. E. Davico, T. M. Ramond, W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem.*, 103 (1999) 8213.
- [Sch 01] F. Schlicht, Doktorarbeit, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie I, Technische Universität, 2001.
- [Sel 92] D. Sellmann, P. Lechner, F. Koch, M. Moll, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 922.
- [Sen 02] K. Sendt, M. Jazbec, B. S. Haynes, *Proc. Combust. Inst.*, 29 (2002) 2439.
- [Set 03] K. D. Setzer, M. Kalb, E. H. Fink, *J. Mol. Spectrosc.*, 221 (2003) 127.
- [Shi 72] T. Shimanouchi, *Tables of Molecular Frequencies Consolidated Volume I*, National Bureau of Standards, 1972.
- [Shi 04] J.- W. Shin, N. I. Hammer, J. M. Headrick, M. A. Johnson, *Chem. Phys. Lett.*, 399 (2004) 349.
- [Sie 89] L. W. Sieck, M. Meot-Ner, *J. Phys. Chem.*, 89 (1989) 1586.
- [Sim 08] J. Simons, *J. Phys. Chem.* 112 (2008) 6401.
- [Smi 99] A. Smith, M. A. Vincent, I. H. Hillier, *J. Phys. Chem. A*, 103 (1999) 1132
- [Sok 77] N. D. Sokolov, V. A. Savel'ev, *Chem. Phys.* 22 (1977) 383.
- [Sol 05] P. Soler, J. Bergès, F. Fuster, H. Chevreau, *Chem. Phys. Lett.*, 411 (2005) 117.
- [Ste 02] T. Steiner, *Angew. Chem.*, 114 (2002) 50.
- [Ste 03] R. Steudel, *Top. Curr. Chem.*, 231 (2003) 99.
- [Sza 82] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Mac Millian Publishing Co., Inc., New York.

## T

- [Tao 95] F.- M. Tao, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.*, 103 (1995) 950.
- [Tim 91] J. Timoneda, J. T. Hynes, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 10431.
- [Tsu 01] S. Tsuzuki, H. P. Lüthi, *J. Chem. Phys.*, 114 (2001) 3949.
- [Tuc 97] M. E. Tuckerman, D. Marx, M. L. Klein, M. Parrinello, *Science*, 275 (1997) 817.
- [Tyn 91] G. S. Tyndall, A. R. Ravishankara, *Int. J. Chem. Kinet.*, 23 (1991) 483.
- [Tun 95] I. Tuñón, D. Rinaldi, M. F. Ruiz-López, J. L. Rivail, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 3798.
- [Tun 97] I. Tuñón, M. T. C. Martins-Costa, C. Millot, M. F. Ruiz-López, *J. Chem. Phys.*, 106 (1997) 3633.

**U**

- [Ueb 04] C. Ueberfluß, Doktorarbeit, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie I, Technische Universität, 2004.
- [Urb 89] S. Urban, E. Herbst, P. Mittler, G. Winnewisser, K. M. T. Yamada, *J. Mol. Spectrosc.*, 137 (1989) 327.

**V**

- [Vöh 07] E. Vöhringer-Martinez, B. Hansmann, H. Hernandez, J. S. Francisco, J. Troe, B. Abel, *Science*, 315 (2007) 497.

**W**

- [Wal 90] I. M. Waller, T. N. Kitsopoulos, D. M. Neumark, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 2240.
- [Wal 05] M. P. Waller, A. Robertazzi, J. A. Platts, D. E. Hibbs, P. A. Williams, *J. Comput. Chem.* 27 (2005) 491.
- [Wan 99] B. Wang, H. Hou, Y. Gu, *Chem. Phys. Lett.*, 303 (1999) 96.
- [Wan 00] B. Wang, H. Hou, Y. Gu, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 505 (2000) 241.
- [Wan 01] X. B. Wang, X. Yang, J. B. Nicholas, L. S. Wang, *Science*, 494 (2001) 1322.
- [Wat 80] S. Watanabe, C. H. Greene, *Phys. Rev. A*, 22 (1980) 158.
- [Wea 88] A. Weaver, R. B. Metz, S. E. Bradforth, D. N. Neumark, *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 5558.
- [Wei 00] D. Wei, E. I. Proynov, A. Milet, D. R. Salahub, *J. Phys. Chem. A*, 104 (2000) 2384.
- [Wen 96] P. G. Wenthold, D. A. Hrovat, W. T. Borden, W. C. Lineberger, *Science*, 272 (1996) 1456.
- [Wer 06] H. J. Werner et al., MOLPRO, Version 2006.1, a package of ab initio programs, 2006.
- [Wes 97] T. A. Wesolowski, O. Parisel, Y. Ellinger, J. Weber, *J. Phys. Chem. A*, 101 (1997) 7818.
- [Wig 48] E. P. Wigner, *Phys. Rev.*, 73 (1948) 1002.
- [Wil 94] C. Wilson, D. M. Hirst, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 90 (1994) 3051.
- [Wil 05] D. A. Wild, T. Lenzer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7 (2005) 3793.
- [Wil 07] D. A. Wild, T. Lenzer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9 (2007) 5776.
- [Woo 06] H.-K. Woo, K.-C. Lau, X.-B. Wang, L.-S. Wang, *J. Phys. Chem. A*, 110 (2006) 12603.
- [Wu 02] W. Wu, S. Shaik, W. H. Saunders, Jr., *J. Phys. Chem. A*, 106 (2002) 11616.

**X**

- [Xan 95] S. S. Xantheas, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995) 10373.  
[Xie 93] Y. Xie, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 8829.

**Y**

- [Yan 04] X. Yang, S. Niu, T. Ichiye, L.- S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 15790.  
[You 01] D. C. Young, *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*, John Wiley & Sons, Inc., 2001.

**Z**

- [Zan 97] M. T. Zanni, T. R. Taylor, B. J. Greenblatt, B. Soep, D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.*, 107 (1997) 7613.  
[Zha 97] Y. Zhang, W. Pan, W. Yang, *J. Chem. Phys.*, 107 (1997) 7921.  
[Zhi 01] L. Zhi-Ru, W. Di, L. Ze-Sheng, H. Xu-Ri, F.- M. Tao, S. Chia-Chung, *J. Phys. Chem. A*, 105 (2001) 1163.  
[Zho 02] Z. Zhou, Y. Qu, A. Fu, B. Du, F. He, H. Gao, *Int. J. Quantum Chem.*, 89 (2002) 550.  
[Zho 08] C. R. Zhou, K. Sendt, B. S. Haynes, *J. Phys. Chem. A*, 112 (2008) 3239.  
[Zhu 91] J. Zhu, K. Petit, A. O. Colson, S. DeBolt, M. D. Sevilla, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 3676.