

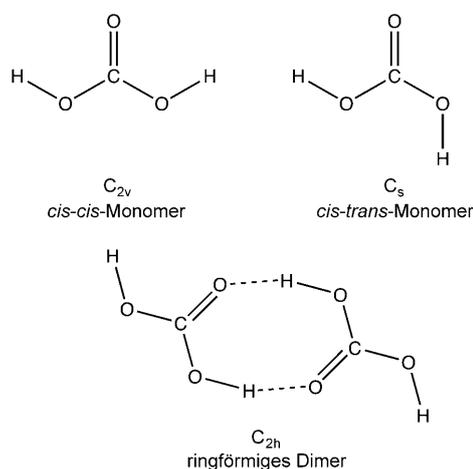
Entgegen aller Erwartung

Spektroskopische Beobachtung von matrixisolierter Kohlensäure, abgeschieden aus der Gasphase**

Jürgen Bernard, Markus Seidl, Ingrid Kohl, Klaus R. Liedl, Erwin Mayer, Óscar Gálvez, Hinrich Grothe* und Thomas Loerting*

Kohlensäure (H_2CO_3) ist von fundamentaler Bedeutung, z. B. bei der Regulierung des Blut-pH-Wertes, der Übersäuerung der Meere und dem Auflösen von Carbonaten, wie sie als Korallenriffe und Mineralien vorkommen. Das sechsatomige Molekül, das kohlenstoffhaltige Getränke in submikromolaren Konzentrationen enthalten, hat sich bisher den meisten Versuchen einer Isolierung und direkten Detektion entzogen. Obwohl die Meinung vorherrscht, dass es sich bei Kohlensäure um ein höchst instabiles Molekül handelt, konnte sie bereits als reiner Festkörper erzeugt werden.^[1–3] Man nimmt zudem an, dass feste Kohlensäure in Zirruswolken der Erdatmosphäre und im Weltraum vorkommt.^[6–11] Lange ging man davon aus, dass gasförmige Kohlensäure sofort in Wasser und Kohlendioxid zerfällt und damit nicht existent oder nur als Spurenkomponente detektierbar ist.^[12]

Wir zeigen hier, dass gasförmige Kohlensäure bei Temperaturen oberhalb 200 K stabil ist, und beschreiben die Abscheidung von Kohlendioxid in einer inerten Matrix bei 6 K und die anschließende spektroskopische Analyse. Diese ergab, dass Kohlendioxid aus mindestens drei Spezies besteht (Schema 1): aus zwei Monomerkonformeren und einem ringförmigen Dimer (H_2CO_3)₂, wobei Kohlendioxid



Schema 1. Kohlensäurespezies, die in dieser Arbeit identifiziert wurden.

oxid und Wasser in geringen Mengen ebenfalls präsent sind. Aus dem Molverhältnis der beiden Monomere folgern wir, dass das *cis-cis*-Monomer rund 4 kJ mol^{-1} stabiler ist als das *cis-trans*-Monomer, was in Einklang mit theoretischen Vorhersagen steht.^[13,14] Die Stabilität gasförmiger Kohlensäure bei Temperaturen oberhalb von 200 K weist darauf hin, dass diese im Weltall ohne Zersetzung sublimieren kann, z. B. an den Polen des Mars oder in der Koma von Kometen wie Hale-Bopp. Unsere IR-Spektren liefern daher Referenzdaten für eine Identifikation von natürlich vorkommender gasförmiger Kohlensäure.

Unter Standardbedingungen zerfällt Kohlensäure spontan in Kohlendioxid und Wasser, besonders in Gegenwart von Wasser,^[15] d. h., in wässriger Lösung kann die Bildung und/oder der Zerfall nur mittels schneller^[16] oder ultraschneller spektroskopischer Techniken^[17] beobachtet werden. Bei den im extraterrestrischen Raum vorherrschenden Temperaturen ist der Zerfall jedoch gehemmt. Die Herstellung von fester Kohlensäure gelang in Laborexperimenten durch Säure-Base-Reaktionen bei tiefen Temperaturen,^[2] aber auch unter Bedingungen, wie sie im Weltall vorherrschen. So kann Kohlensäure aus 1:1-Mischungen von Trocken- und Wassereis durch Protonenbestrahlung^[1,3,4] oder durch UV-Photolyse^[4] oder mittels einer Reaktion zwischen CO und OH-Radikalen^[11] hergestellt werden; ohne Wasser wurde sie aus festem CO_2 durch H-Implantation erhalten.^[1,3,4] Es wird deshalb vermutet, dass feste Kohlensäure auf der Oberfläche des Mars, im interstellaren Staub und in Kometen, insbesondere in der Oort'schen Wolke, sowie auf den Jupiter-Eismonden Europa, Ganymed und Callisto existiert.^[6–10]

[*] Prof. Dr. H. Grothe
 Institut für Materialchemie, Technische Universität Wien
 Getreidemarkt 9/BC/01, 1060 Wien (Österreich)
 Fax: (+43) 1-58801-165122
 E-Mail: grothe@tuwien.ac.at
 Homepage: <http://www.imc.tuwien.ac.at>

J. Bernard, M. Seidl, Prof. Dr. T. Loerting
 Institut für Physikalische Chemie, Universität Innsbruck
 Innrain 52a, 6020 Innsbruck (Österreich)
 Fax: (+43) 512-507-2925
 E-Mail: thomas.loerting@uibk.ac.at
 Homepage: <http://homepage.uibk.ac.at/~c724117/>

J. Bernard, Dr. I. Kohl, Prof. Dr. K. R. Liedl, Prof. Dr. E. Mayer
 Institut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie
 Universität Innsbruck (Österreich)
 Dr. Ó. Gálvez
 Instituto de Estructura de la Materia, CSIC Madrid (Spanien)

[**] Unser Dank gilt P. Ehrenfreund und R. Hudson für ihre wertvollen Kommentare und dem Österreichischen Fonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung (P18187), dem European Research Council (SULIWA), der Österreichischen Akademie der Wissenschaften (DOC-Stipendium für M.S.), dem Forschungsschwerpunkt für Materialwissenschaften der TU Wien und dem Österreichischen Austauschdienst für finanzielle Unterstützung. Wir bedanken uns ferner bei J. Frank, A. Zoerner und M. Schitter für die Konstruktion und den Aufbau des Kryostaten.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201004729> zu finden.

Das α -Polymorph, dessen Spektrum in Abbildung 1 a gezeigt wird, ist mindestens bis 200 K stabil. Oberhalb dieser Temperatur sublimiert es langsam im Vakuum, und man nahm an, dass es dabei zerfällt. Noch überraschender als die Beobachtung, dass dies nicht stimmt, ist die Tatsache, dass Kohlendämedampf auf kalten Oberflächen rekondensiert werden kann.^[8] Von Hudson stammen die Äußerungen „this gives cause to hope that gas-phase interstellar H_2CO_3 may one day be detected, adding this elusive species to the other interstellar molecules“ und diese Herausforderung sei „awaiting the next generation of scientists“.^[18]

Um sich dieser Herausforderung stellen zu können, werden Laborspektren von gasförmiger Kohlensäure benötigt. Diese Aufgabe hat sich jedoch als so schwierig herausgestellt, dass niemand bisher darin Erfolg hatte. Die einzigen Belege dafür, dass gasförmige Kohlensäure existiert, lieferten Terlouw et al.,^[12] die ein schwaches massenspektrometrisches Kohlensäuresignal bei m/z 62 detektieren konnten, Mori et al.,^[14] die Mikrowellenspektren der *cis-trans*-Kohlensäure aufnahmen, und Hage et al., denen es gelang, festes H_2CO_3 aus der Gasphase zu rekondensieren.^[8] Die sehr niedrige Sublimationsgeschwindigkeit von $10^{-8} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ bei 200 K, die Hage et al.^[8] bestimmten, und ein Dampfdruck von 10^{-7} mbar bei 250 K, wie er von Moore et al.^[19] abgeschätzt wurde, verringern die Chance, Laborspektren von gasförmiger Kohlensäure zu erhalten, denn für gewöhnlich werden Experimente zur Matrixisolierung von Gasphasenmolekülen mit flüchtigen Flüssigkeiten durchgeführt, deren Dampfdrücke bei Raumtemperatur in der Größenordnung von mbar liegen. Obwohl die Chancen schlecht standen, können wir nun IR-Spektren von gasförmiger Kohlensäure vorstellen, die in einer festen Argon- oder Neonmatrix isoliert wurde.

Ausgewählte Regionen der Spektren des auf einem Goldspiegel matrixisolierten Materials, aufgenommen bei 6 K, sind in Abbildung 2 dargestellt. Die Spektren enthalten Banden, die Wasser-Monomeren, -Dimeren und -Trimeren,^[24] Kohlendioxid^[25] und Spuren von Methanol in einer Argonmatrix^[26] zugeordnet werden können. Wasseraddukte von CO_2 und CH_3OH dagegen fehlen vollständig.^[27] Die matrixisolierten Spezies konnten eindeutig zugeordnet werden, weil die Bandenpositionen typischerweise $\pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ mit den Literaturdaten übereinstimmen.

Allerdings können die intensivsten Banden in Abbildung 2 durch keine der bekannten matrixisolierten Spezies erklärt werden. Wie wir später darlegen werden, stammen sie von zwei Konformeren des matrixisolierten Kohlensäure-Monomers und vom ringförmigen Dimer (Punktgruppensymmetrie C_{2h}). Die Zuordnung der Banden wurde durch selektive Änderungen der experimentellen Bedingungen abgesichert: a) $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ - und H/D-Isoto-

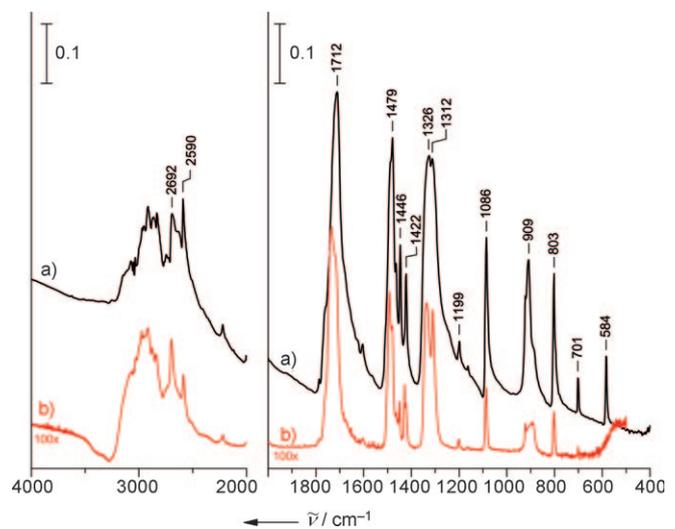


Abbildung 1. a) IR-Spektrum eines dünnen Films kristalliner $\alpha\text{-H}_2\text{CO}_3$, erzeugt durch Protonieren von KHCO_3 mit HCl in einer methanolischen Lösung bei tiefen Temperaturen (80–210 K) und anschließendes Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum. b) IR-Spektrum von kristalliner $\alpha\text{-H}_2\text{CO}_3$, nach Sublimation des dünnen Films kristalliner $\alpha\text{-H}_2\text{CO}_3$ bei 210 K, Isolierung des Kohlensäuregases in einer Argonmatrix bei 6 K und Entfernung des Argons im Vakuum durch Erwärmen auf 180 K. Die Übereinstimmung der beiden Spektren beweist, dass erstens Kohlensäure ohne Zersetzung bei 210 K sublimiert wurde und zweitens das gleiche kristalline Polymorph von Kohlensäure sowohl aus der unterkühlten methanolischen Lösung als auch aus Argon kristallisiert. Die beiden Spektren sind vertikal gegeneinander verschoben, um den Vergleich zu vereinfachen.

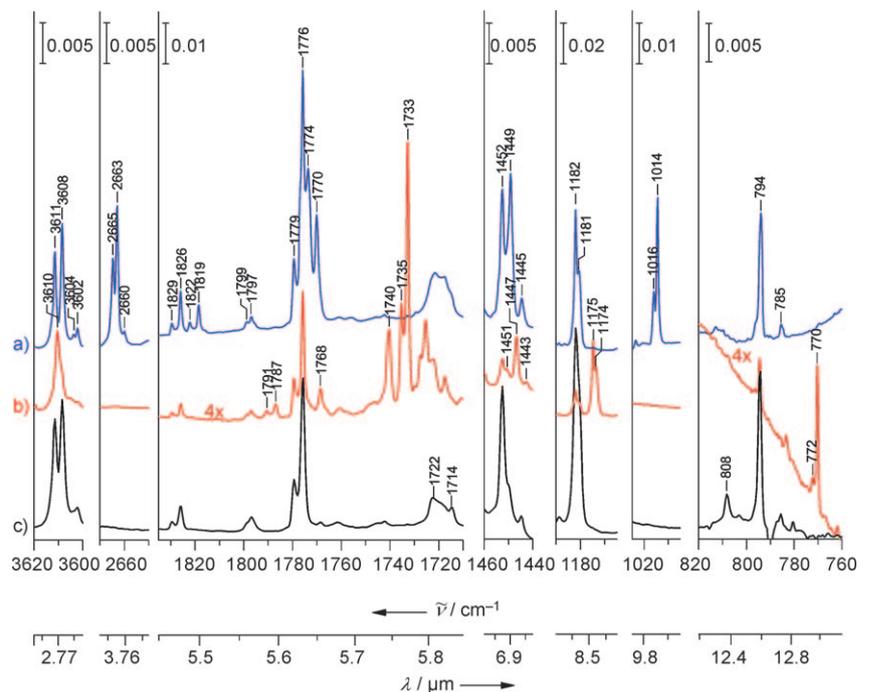


Abbildung 2. IR-Spektren von gasförmiger Kohlensäure und Kohlensäure-Isotopologen nach Sublimation der kristallinen $\alpha\text{-H}_2\text{CO}_3$ bei 210 K und Isolierung in einer Argonmatrix bei 6 K. Das Matrix-Absorber-Verhältnis ist aufgrund der Übereinstimmung der Halbwertsbreiten mit in ähnlichem Verhältnis isolierten Molekülen schätzungsweise 1000:1. a) D_2CO_3 (50%), b) $\text{H}_2^{13}\text{CO}_3$ (65%), c) H_2CO_3 . Die Spektren sind gegeneinander verschoben. Die Zuordnung der Banden ist in Tabelle 1 wiedergegeben.

penverschiebungen, b) Änderung des Matrix-Absorber-Verhältnisses zur Identifizierung der Dimerbanden, c) Photolyse der Matrix mit UV/Vis-Licht und d) Tempern der Matrix bei 20 und 30 K und gleichzeitiges Beobachten der Übergänge zwischen den verschiedenen Konformeren. Da jede Spezies Banden mit konstanten relativen Intensitäten liefert, können sie in aufeinanderfolgenden Experimenten identifiziert werden. Zusätzlich wurden die Zuordnungen der Banden zu den Monomeren und dem Dimer durch Vergleich mit den Spektren isolierter Monocarbonsäuremonomere und -dimere überprüft. Abschließend wurden die Zuordnungen durch Vergleich der experimentellen mit den berechneten Isotopenverschiebungen validiert.

Ab-initio-Berechnungen der Bandenpositionen von H_2CO_3 , D_2CO_3 und $\text{H}_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ wurden bereits früher beschrieben.^[13] Da ein Vergleich mit den experimentellen Daten der isotopensubstituierten Spezies von Abbildung 2 auch Daten von $\text{H}_2^{13}\text{CO}_3$ und anderen Monomerkonformeren erforderte, haben wir die Geometrieoptimierungen und Frequenzberechnungen auf dem MP2/aug-cc-pVDZ-Niveau wiederholt. Die relevanten Frequenzen und Isotopenverschiebungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Nach Ab-initio-Rechnungen sind drei Konformere der monomeren Kohensäure möglich,^[13] die durch Rotation um die beiden OCO-H-Diederwinkel ineinander überführt werden können. Die drei Rotamere repräsentieren lokale Potentialminima und werden als *cis-cis* (C_{2v} -Symmetrie), *cis-trans* (C_s -Symmetrie) und *trans-trans* bezeichnet. Das C_{2v} -Monomer wird als die dominante Gasphasenspezies vorhergesagt, weil es (wegen zweier schwacher innerer Wasserstoffbrückenbindungen) das stabilste Rotamer ist. Das C_s -Monomer soll 4–8 kJ mol⁻¹ und das *trans-trans*-Isomer sogar rund 40 kJ mol⁻¹ weniger stabil sein. Damit sollte letzteres nicht in den Expe-

rimenten auftreten.^[13,14] Das ringförmige Dimer (H_2CO_3)₂ wird durch zwei starke Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert, und die Enthalpie des Zerfalls zu Kohlendioxid und Wasser liegt überraschend nahe bei null.^[28] Dagegen ist die Zerfallsenthalpie der Monomere negativ, d. h., sie sind kinetisch, nicht aber thermodynamisch stabil. Deshalb könnte sich ein beachtlicher Anteil des ringförmigen Dimers (H_2CO_3)₂ bilden und in der Gasphase beständig sein. Höhere Oligomere wie (H_2CO_3)₃ sollten in der Gasphase thermodynamisch noch stabiler sein,^[29] jedoch wird nicht erwartet, dass sie auftreten, weil ein Zusammenstoß von drei oder mehr Kohensäuremolekülen in der Gasphase extrem unwahrscheinlich ist.

In der OH-Streckschwingungsregion findet man ein Triplett aus zwei intensiven und einer schwachen Bande bei 3611/3608/3602 cm⁻¹ (Intensitätsverhältnis 8:10:1). Eine Kohensäureprobe, in der rund 50 % aller H-Atome durch D-Atome ersetzt waren, wies in der OD-Streckschwingungsregion bei 2665/2663/2660 cm⁻¹ ein Triplett mit einem ähnlichen Intensitätsverhältnis auf. In manchen Spektren ist die schwache Bande in zwei schwache Banden ungefähr gleicher Intensität aufgetrennt. Laut den Rechnungen sollte eine Mischung aus C_{2v} -Monomer, C_s -Monomer und C_{2h} -Dimer vier Banden bei 3790/3788/3785/3783 cm⁻¹ mit einer H/D-Isotopenverschiebung von ungefähr 1000 cm⁻¹, doch ohne ¹²C/¹³C-Isotopenverschiebung liefern, was in Einklang mit den experimentellen Daten ist. Die beiden schwachen Banden können dem C_{2h} -Dimer und dem C_s -Monomer zugeordnet werden, die intensivste Bande stammt vom C_{2v} -Monomer.

Nimmt man identische Absorptionsquerschnitte an, so weisen die Intensitätsmuster auf ein Mengenverhältnis von 10:1:1 hin, was bedeutet, dass das C_{2v} -Monomer tatsächlich das häufigste Molekül in der Matrix ist. Ein Verhältnis von

Tabelle 1: Zuordnung der Banden (alle Werte in cm⁻¹; ein nachgestelltes „w“ bezeichnet eine Bande mit niedriger Intensität). Einzelheiten sind unter *Experimentelles* zu finden.

in Ne	$\text{H}_2^{12}\text{CO}_3$		$\text{H}_2^{13}\text{CO}_3$		¹² C/ ¹³ C-Verschiebung		$\text{D}_2^{12}\text{CO}_3$		H/D-Verschiebung		Normal-schwingung	Zuordnung	Molekül-symmetrie
	in Ar	theor.	in Ar	exp.	theor.	in Ar	exp.	theor.					
3634	3611	3790	3610	1	0.2	2665	946	1031	$\nu(\text{A}_1)/\nu(\text{A}')$	$\nu_s(\text{OH})$	C_{2v}/C_s		
3630	3608	3788	3607	1	0.1	2663	945	1033	$\nu(\text{B}_2)$	$\nu_{as}(\text{OH})$	C_{2v}		
3628	3604w	3785	3603w	1	0.2	2660w	944	1030	$\nu(\text{A}')$	$\nu_{as}(\text{OH})$	C_s		
3623	3602w	3783	3601w	1	0.2	2660w	942	1030	$\nu(\text{A}_g)/\nu(\text{B}_u)$	$\nu(\text{OH})$	C_{2h}		
1836	1829/1826	1860	1791/1787	38/39	47	1822/1819	7	14	$\nu(\text{A}')$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	C_s		
1799	1799/1797	1780	1768/1740	31/57	45				$\nu(\text{B}_u)$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	C_{2h}		
1727	1722/1714	1716							$\nu(\text{A}_g)$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	C_{2h}		
1783	1779/1776	1815	1735/1733	44/43	46	1774/1770	6/5	13	$\nu(\text{A}_1)$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	C_{2v}		
1565		1554							$\nu(\text{A}_g)$	$\nu_{as}(\text{C}(\text{OH})_2)$	C_{2h}		
1515		1520							$\nu(\text{B}_u)$	$\nu_{as}(\text{C}(\text{OH})_2)$	C_{2h}		
1456	1452/1451	1453			32			75	$\nu(\text{B}_2)$	$\nu_{as}(\text{C}(\text{OH})_2)$	C_{2v}		
1427		1401							$\nu(\text{A}')$	$\nu_{as}(\text{C}(\text{OH})_2)$	C_s		
1274w	ca. 1270w	1234							$\nu(\text{B}_u)$	$\delta_{ip}(\text{COH})$	C_{2h}		
1184w	ca. 1175w	1155							$\nu(\text{A}')$	$\delta_{ip}(\text{COH})$	C_s		
1187	1182/1181	1166	1175/1174	7	8	1016	167/166	203	$\nu(\text{B}_2)$	$\delta_{ip}(\text{COH})$	C_{2v}		
811	808	801/800	784 sh	24	25/25				$\nu(\text{A}_u)/\nu(\text{B}_g)$	$\delta_{oop}(\text{CO}_3)$	C_{2h}		
798	794	789	772/770	24	25	794	0	1	$\nu(\text{B}_1)$	$\delta_{oop}(\text{CO}_3)$	C_{2v}		
784	785	777	762	23	24	785	0	1	$\nu(\text{A}')$	$\delta_{oop}(\text{CO}_3)$	C_s		

10:1 übersetzt sich im thermodynamischen Gleichgewicht bei 210 K in einen Unterschied in der Gibbs-Energie $\Delta G(C_{2v} \rightarrow C_s)$ von 4.0 kJ mol^{-1} , was mit den Berechnungen exzellent übereinstimmt.^[13,14] Während wir hauptsächlich das C_{2v} -Monomer beobachteten, konnten Mori et al. ausschließlich das weniger stabile C_s -Monomer nachweisen.^[14] Als Ursache dafür vermuten wir eine durch die hohen Spannungen im Experiment von Mori et al. ausgelöste Isomerisierung zum thermodynamisch weniger stabilen Konformer. Analog beobachteten wir eine durch UV/Vis-Bestrahlung ausgelöste Isomerisierung von C_{2v} zu C_s (siehe Abbildung 2 in den Hintergrundinformationen).

Dieses Bild von beinahe 90% des C_{2v} -Monomers neben Spuren an C_s -Monomer und C_{2h} -Dimer wird auch durch die anderen Spektralbereiche untermauert (Abbildung 2). Die intensivste Bande der C=O-Streckschwingungsregion zwischen 1700 und 1850 cm^{-1} liegt in Argon bei 1776 cm^{-1} und weist eine Matrixaufspaltung von 3 cm^{-1} auf. Diese Banden werden dem C_{2v} -Monomer zugeordnet. Die intensive C=O-Bande tritt bei kleinen in Argon isolierten Monocarbonsäuren wie Ameisensäure (1767 cm^{-1}), Essigsäure (1779 cm^{-1}) oder Propionsäure (1777 cm^{-1}) an sehr ähnlichen Positionen auf.^[30] Die Banden bei 1826 , 1797 und 1714 cm^{-1} haben nur rund ein Zehntel der Intensität der intensivsten Bande bei 1776 cm^{-1} . Aus der berechneten Verschiebung zwischen C_{2v} - und C_s -Monomer von $+45 \text{ cm}^{-1}$ und der beobachteten von $+50 \text{ cm}^{-1}$ folgt die Zuordnung der Schwingung bei 1826 cm^{-1} zur C=O-Streckschwingung des C_s -Monomers. Das stabilste ringförmige Essigsäuredimer weist eine Bande bei 1720 cm^{-1} ^[31] auf, d. h. sehr ähnlich der Bande bei 1722 cm^{-1} , die wir in Tabelle 1 dem ringförmigen Kohlendioxid dimer zugeordnet haben. Mehrere sehr schwache Banden ($< 1\%$ der Intensität der Absorptionen des C_{2v} -Monomers) können nicht durch Spezies mit C_{2h} -, C_s - oder C_{2v} -Symmetrie erklärt werden. Diese werden möglicherweise von Spuren des offenen Dimers^[32] oder von einem $\text{H}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Addukt verursacht. Solche Spezies wurden auch in matrixisolierten Mischungen aus Wasser und Carbonsäuren beobachtet.^[30,31] Der Spektralbereich zwischen 1000 und 1500 cm^{-1} ist der am schwierigsten zu interpretierende Bereich, weil er drei fundamentale Modi, die asymmetrische und die symmetrische C-(OH)-Streckschwingung sowie In-plane-Deformationsschwingungen, enthält und weil manche dieser Schwingungen nur schwach IR-aktiv sind. Im Spektralbereich von ca. 750 bis 820 cm^{-1} ist das Verhältnis der Intensitäten der Banden bei $808/794/785 \text{ cm}^{-1}$ wiederum 1:10:1. Sie werden den Out-of-plane-Deformationen der Kohlendioxid in den $C_{2h}/C_{2v}/C_s$ -Konformationen zugeordnet. Diese Befunde sind unseres Wissens der erste experimentelle Beweis für die Existenz von dimerer Kohlendioxid und mehr als einem Monomer in der Gasphase.

Einen wichtigen Beleg dafür, dass wir tatsächlich Kohlendioxid aus der Gasphase in einer Matrix isolieren konnten, liefert die Überprüfung des Goldspiegels nach dem Entfernen der Matrix. Heißt man die Probe der matrixisolierten Kohlendioxid auf 180 K auf, führt dies zur Desorption des Argons, wobei teilweise auch Kohlendioxid mit abdampft. Trotzdem verbleiben nach dem Entfernen des Argons Kohlendioxidmoleküle auf der Oberfläche. Das Spektrum der verbliebenen

Probe ist in Abbildung 1 b gezeigt. Dieses Spektrum ist sehr ähnlich dem Spektrum des dünnen Films von Kohlendioxid in Abbildung 1 a. Nur eine Bande fehlt in Abbildung 1 b (bei 584 cm^{-1}), was daran liegt, dass der in Wien zur Verfügung stehende Detektor unterhalb 600 cm^{-1} nicht empfindlich ist. Das Spektrum kann eindeutig kristalliner Kohlendioxid zugeordnet werden. Das bedeutet, dass die in der Matrix isolierten Kohlendioxidmoleküle beim Entfernen der Matrix größere Aggregate bilden und sich schließlich genauso anordnen wie beim Entfernen von Methanol aus gelöster Kohlendioxid.^[2,22,23] Der wichtigste Unterschied zwischen den beiden Spektren ist die um einen Faktor von rund 100 geringere Extinktion in Abbildung 1 b, was durch die geringere Dicke der Schicht verursacht wird. Die Morphologie und Textur der Kristalle und Cluster sind für die zusätzlichen Unterschiede zwischen den beiden Spektren verantwortlich.

Die Daten aus den Matrixisolationsexperimenten erlauben eine sichere Zuordnung der Gasphasenbanden bei $(3608 \pm 30) \text{ cm}^{-1}$ [$(2.77 \pm 0.02) \mu\text{m}$], $(1776 \pm 7) \text{ cm}^{-1}$ [$(5.63 \pm 0.03) \mu\text{m}$], $(1452 \pm 4) \text{ cm}^{-1}$ [$(6.89 \pm 0.02) \mu\text{m}$], $(1182 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$ [$(8.46 \pm 0.03) \mu\text{m}$] und $(794 \pm 4) \text{ cm}^{-1}$ [$(12.59 \pm 0.06) \mu\text{m}$] zum C_{2v} -Monomer. Die Bandenpositionen des C_s -Monomers und des C_{2h} -Dimers sind in Tabelle 1 aufgelistet. Im vorliegenden Fall machen diese ungefähr 10% der Konformere aus, in der Natur sind sie aber möglicherweise die Hauptkomponenten. Diese Frequenzen können für die Suche nach Kohlendioxid im Weltraum verwendet werden.

Wir möchten darauf hinweisen, dass die hier vorgestellten Spektren keine Rotationsübergänge zeigen, wie sie in hochaufgelösten astrophysikalischen IR-Spektren, z. B. vom Infrarot Space Observatory (ISO), beobachtet werden, weil Rotationsübergänge in den in einer Matrix vorliegenden Molekülen nicht stattfinden können. Trotzdem zeigen die Spektren die exakte Position des Q-Zweigs oder alternativ des Zentrums der Null-Lücke der Rotationspektren. Auf Basis unserer Daten können möglicherweise bisher nicht identifizierte Banden in astrophysikalischen IR-Spektren Grundsicherungen der Kohlendioxid zugeordnet werden. Wir schlagen daher vor, die vorliegenden Daten in spektroskopische Datenbanken für Moleküle von astrophysikalischer oder atmosphärischer Bedeutung aufzunehmen, z. B. in die Kölner Datenbank für Molekülspektroskopie (CDMS).^[33] Feste Kohlendioxid könnte unter dem Einfluss der Weltraumstrahlung aus CO_2 und H_2O entstehen und dann ohne Zersetzung viele Sublimations- und Rekondensationszyklen durchlaufen. Wir erwarten, dass gasförmige Kohlendioxid z. B. in der Atmosphäre von Mars und Venus enthalten ist. Auch in der Koma und im Schweif von Kometen könnte sie entstehen, sobald dieser der Sonne so nahe kommt, dass die Temperatur über 200 K steigt. Im Prinzip könnten einige der vier charakteristischen Grundsicherungen auch von anderen Spezies stammen, z. B. findet man die C=O-Streckschwingung von Monocarbonsäuren wie Ameisensäure ebenfalls bei $5.6 \mu\text{m}$,^[34] jedoch zeigen diese Verbindungen keine intensiven Banden in der Nähe von $6.9 \mu\text{m}$, $8.6 \mu\text{m}$ und $12.7 \mu\text{m}$. Anhand dieses Satzes von Markerbanden des Monomers kann man somit in hochaufgelösten IR-Spektren zwischen Kohlendioxid und anderen Monocarbonsäuren unterscheiden.

Experimentelles

Die Matrixisolationsspektroskopie ermöglicht es, reine Schwingungsspektren von nichtrotierenden isolierten Molekülen zu messen, wobei in der Regel schwache Wechselwirkungen zwischen den Molekülen nicht ganz ausgeschlossen sind, was zu einer geringen Blauverschiebung einzelner Absorptionen gegenüber Gasphasenspektren und – wegen unterschiedlicher Matrixcluster-Umgebungen – zu Bandenaufspaltungen führen kann. Diese Verschiebungen sind in der Größenordnung von wenigen Wellenzahlen. Der Einfluss einer Neonmatrix ist nahezu null, weshalb man aus einem Vergleich der in Neon und Argon erhaltenen Spektren den Einfluss der Matrix abschätzen kann, unter anderem auch die Aufspaltung von Banden. Unsere Matrixisolutionsstudie wurde an einer Ultrahochvakuumapparatur in Wien durchgeführt (Abbildung 1 in den Hintergrundinformationen), die bereits erfolgreich in Matrixisolationsexperimenten mit reaktiven Spezies wie Halogenoxiden verwendet worden war.^[20,21] Feste, reine Kohlendioxid wurde mittels einer Tieftemperaturtechnik, die in Innsbruck in den 1990er Jahren entwickelt worden war, als wenige Mikrometer dünner Film auf IR-transparenten Fenstern, typischerweise CsI, hergestellt.^[2,22,23] Das IR-Spektrum in Abbildung 1a wurde von einer Kohlendioxidprobe unmittelbar nach ihrer Herstellung aufgenommen. Dieses Spektrum ist das kristalline Kohlendioxid. Im Anschluss wurde die Probe in flüssigem Stickstoff nach Wien transportiert. Die Matrixisolutionsversuche wurden wie in den Hintergrundinformationen beschrieben durch Sublimation bei 210 K durchgeführt. Dabei wurden gasförmige Kohlendioxid und Argon gemeinsam auf einem Goldspiegel abgeschieden, der in einer Entfernung von 6 cm vom Probenfenster montiert war.

Die experimentellen Daten in Tabelle 1 („exp.“) wurden für Argon Abbildung 2 und für Neon Abbildung 3 in den Hintergrundinformationen entnommen, die berechneten harmonischen Frequenzen („theor.“) wurden an optimierten Geometrien auf MP2/aug-cc-pVDZ-Niveau ermittelt. Bei der Interpretation zu berücksichtigen ist, dass Frequenzen, die mittels MP2-ab-initio-Methoden berechnet werden, typischerweise um Faktoren zwischen 0.95 und 1.05 von den experimentellen abweichen. Diese Skalierungsfaktoren unterscheiden sich für nieder- und hochfrequente Schwingungen.^[35] Abweichungen bis 50 cm⁻¹ für Schwingungen bei < 2000 cm⁻¹ und bis 200 cm⁻¹ für O-H-Streckschwingungen können erwartet werden. Daher ist nicht die Übereinstimmung von absoluten Frequenzen das wichtigste Kriterium für eine Zuordnung von Schwingungen, sondern die Verschiebung, die durch Isotopsubstitution verursacht wird.

Eingegangen am 30. Juli 2010

Online veröffentlicht am 22. Dezember 2010

Stichwörter: IR-Spektroskopie · Kohlendioxid · Matrixisolation · Weltraummoleküle

- [1] M. H. Moore, R. H. Khanna, *Spectrochim. Acta* **1991**, *47*, 255–262.
- [2] W. Hage, A. Hallbrucker, E. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8427–8431.
- [3] J. R. Brucato, M. E. Palumbo, G. Strazzulla, *Icarus* **1997**, *125*, 135–144.
- [4] P. A. Gerakines, M. H. Moore, R. L. Hudson, *Astron. Astrophys.* **2000**, *357*, 793–800.
- [5] M. Garozzo, D. Fulvio, O. Gomis, M. E. Palumbo, G. Strazzulla, *Planet. Space Sci.* **2008**, *56*, 1300–1308.
- [6] N. DelloRusso, R. K. Khanna, M. H. Moore, *J. Geophys. Res.* **1993**, *E 98*, 5505–5510.
- [7] G. Strazzulla, J. R. Brucato, G. Cimino, M. E. Palumbo, *Planet. Space Sci.* **1996**, *44*, 1447–1450.
- [8] W. Hage, K. R. Liedl, A. Hallbrucker, E. Mayer, *Science* **1998**, *279*, 1332–1335.
- [9] M. L. Delitsky, A. L. Lane, *J. Geophys. Res.* **1998**, *103*, 31391–31403.
- [10] I. Kohl, K. Winkel, M. Bauer, K. R. Liedl, T. Loerting, E. Mayer, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2728–2732; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2690–2694.
- [11] Y. Oba, N. Watanabe, A. Kouchi, T. Hama, V. Pirronello, *Astrophys. J.* **2010**, *722*, 1598–1606.
- [12] J. K. Terlouw, C. B. Lebrilla, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 352–353; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 354–355.
- [13] C. A. Wight, A. I. Boldyrev, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12125–12130.
- [14] T. Mori, K. Suma, Y. Sumiyoshi, Y. Endo, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 204308.
- [15] T. Loerting, C. Tautermann, R. T. Kroemer, I. Kohl, A. Hallbrucker, E. Mayer, K. R. Liedl, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 919–922; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 891–894.
- [16] H. Falcke, S. H. Eberle, *Water Res.* **1990**, *24*, 685–688.
- [17] K. Adamczyk, M. Premont-Schwarz, D. Pines, E. Pines, E. T. J. Nibbering, *Science* **2009**, *326*, 1690–1694.
- [18] R. L. Hudson, *J. Chem. Educ.* **2006**, *83*, 1611–1616.
- [19] M. H. Moore, R. L. Hudson, P. A. Gerakines, *Spectrochim. Acta Part A* **2001**, *57*, 843–858.
- [20] H. Grothe, H. Willner, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1581–1583; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1482–1484.
- [21] O. Gálvez, A. Zoermer, A. Loewenschuss, H. Grothe, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 6472–6481.
- [22] W. Hage, A. Hallbrucker, E. Mayer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 3183–3195.
- [23] W. Hage, A. Hallbrucker, E. Mayer, *J. Mol. Struct.* **1997**, *408–409*, 527–531.
- [24] A. Givan, L. A. Larsen, A. Loewenschuss, C. J. Nielsen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94*, 827–835.
- [25] A. Schriver, L. Schriver-Mazzuoli, A. A. Vigasin, *Vib. Spectrosc.* **2000**, *23*, 83–94.
- [26] A. J. Barnes, H. E. Hallam, *Trans. Farad. Soc.* **1970**, *66*, 1920–1931.
- [27] A. Givan, H. Grothe, A. Loewenschuss, C. J. Nielsen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 255–263.
- [28] K. R. Liedl, S. Sekusak, E. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3782–3784.
- [29] J. A. Tossell, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5961–5970.
- [30] J. Čeponkus, D. Leščiūtė, D. Čepulinskaite, M. Pučetaitė, V. Šablinskas, *Lith. J. Phys.* **2009**, *49*, 53–62.
- [31] W. Sander, M. Gantenberg, *Spectrochim. Acta Part A* **2005**, *62*, 902–909.
- [32] J. Murillo, J. David, A. Restrepo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 10963–10970.
- [33] H. S. P. Müller, F. Schlöder, J. Stutzki, G. Winnewisser, *J. Mol. Struct.* **2005**, *742*, 215–227.
- [34] I. D. Reva, A. M. Plokhotnichenko, E. D. Radchenko, G. G. Sheina, Y. P. Blagoi, *Spectrochim. Acta Part A* **1994**, *50*, 1107–1111.
- [35] J. P. Merrick, D. Moran, L. Radom, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 11683–11700.