

## Gasphasenreaktionen

**Stabilität von gasförmigem Thalliummonofluorid:  $\text{TlF}^0$ ,  $\text{TlF}^+$  und  $\text{TlF}^{2+}$  \*\***

*Detlef Schröder,\* Christoph van Wüllen,\*  
Helmuth Schwarz und Thomas M. Klapötke*

*Professor Konrad Seppelt gewidmet*

Als elektronegativstes Element bildet Fluor mit vielen Elementen, insbesondere Metallen, sehr starke Bindungen. So weist eine Reihe von Übergangsmetallen in Verbindungen mit Fluor die höchstmöglichen Oxidationsstufen auf, z. B. in  $\text{CoF}_3$ ,  $\text{AgF}_2$ ,  $\text{IrF}_7$ ,  $\text{PtF}_6$  und  $\text{AuF}_5$ . Gleichermaßen bilden mehrfach geladene Atome stärkere Bindungen zu Fluor als zu allen anderen Elementen,<sup>[1]</sup> und sogar die dreifach geladenen, zweiatomigen Metallfluoridkationen  $\text{TiF}^{3+}$  und  $\text{UF}^{3+}$  sind beobachtet worden.<sup>[2,3]</sup> Es gibt jedoch bemerkenswerte Ausnahmen wie das Gold(I)-fluorid, das erst 1994 nachgewiesen werden konnte,<sup>[4]</sup> wohingegen  $\text{AuCl}$ ,  $\text{AuBr}$  und  $\text{AuI}$  schon vor einem Jahrhundert beschrieben wurden. Das zweiatomige Kation  $\text{AuF}^+$  hat eine Bindungsenergie von nur 0.8 eV,<sup>[5]</sup> während das schwere Analogon  $\text{AuI}^+$  eine viel stärkere Bindung aufweist (ca. 2.6 eV).<sup>[6]</sup> Für die vergleichsweise

[\*] Dr. D. Schröder, Prof. Dr. C. van Wüllen, Prof. Dr. H. Schwarz  
Institut für Chemie  
Technische Universität Berlin  
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)  
Fax: (+49) 30-314-21102  
E-mail: detlef.schroeder@tu-berlin.de  
christoph.vanwullen@tu-berlin.de

Prof. Dr. T. M. Klapötke  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie  
Universität München  
Butenandtstraße 5–13, 81377 München (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Europäischen Kommission (MCInet) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

schwache Au<sup>+</sup>-F-Bindung lassen sich drei wesentliche Gründe anführen: 1) die schlechte Überlappung zwischen dem 6s-Orbital des Goldatoms und dem 2p<sub>o</sub>-Orbital des Fluoratoms, 2) die geringe Polarisierbarkeit von Fluor und 3) die durch relativistische Effekte abgesenkte Energie des 6s-Orbitals, die die in Fluorverbindungen bevorzugte ionische Bindung erschwert.<sup>[7]</sup>

In dieser Arbeit wird die Stabilität von Thalliummonofluorid in drei verschiedenen Ladungszuständen (TlF<sup>0/+2+</sup>) mithilfe experimenteller und theoretischer Methoden untersucht.<sup>[8,9]</sup> Das Dikation TlF<sup>2+</sup> ist von besonderem Interesse, da die 6s<sup>1</sup>5d<sup>10</sup>-Konfiguration des Tl<sup>2+</sup>-Grundzustands derjenigen des neutralen Goldatoms entspricht, während die positive Ladung die Tl-F-Bindung schwächen oder gar zur Coulomb-Explosion unter Bildung von zwei einfach geladenen Atomen führen sollte. Daraus ergibt sich primär die Frage nach der Stabilität von TlF<sup>2+</sup> in der Gasphase. Es stellt sich allerdings heraus, dass das scheinbar einfache Monokation TlF<sup>+</sup> eine noch größere Herausforderung für Experiment und Theorie ist.

Thallium(I)-fluorid bildet farblose, hygroskopische Kristalle, die durch Erwärmen auf etwa 200°C in Hochvakuum (10<sup>-6</sup> mbar) verdampft werden können. Elektronenionisation (EI, 70 eV) von gasförmigem, neutralem TlF führt zu folgenden Kationen (relative Intensitäten in Klammern): TlF<sup>+</sup> (2 %), Tl<sup>+</sup> (100 %), TlF<sup>2+</sup> (1 %) und Tl<sup>2+</sup> (6 %); zudem werden in geringem Umfang Signale beobachtet, die auf EI des neutralen Dimers Tl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> beruhen.<sup>[10]</sup> In Anbetracht der Verwendung von neutralem TlF als direkter Vorstufe<sup>[11]</sup> deutet die geringe Intensität des Molekülions TlF<sup>+</sup> darauf hin, dass das Kation entweder intrinsisch instabil ist oder die Franck-Condon-Faktoren für den Übergang von neutralem TlF in das Monokation TlF<sup>+</sup> schlecht sind. In Übereinstimmung mit dem ersten Argument zeigt massenselektiertes TlF<sup>+</sup> einen ausgeprägten unimolekularen Zerfall unter Bildung von Tl<sup>+</sup> [Gl. (1)], wobei nur wenig kinetische Energie freigesetzt wird (kinetic energy release, KER = (10 ± 4) meV).<sup>[12]</sup>



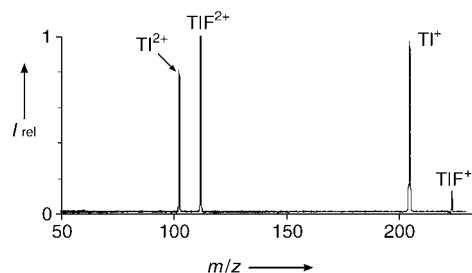
Im fast 2 m langen feldfreien Bereich des Massenspektrometers<sup>[8,9]</sup> erwiesen sich ca. 15 % der eintretenden TlF<sup>+</sup>-Ionen als metastabil, was einer unimolekularen Zerfallskonstante in der Größenordnung von 10<sup>4</sup> s<sup>-1</sup> entspricht. Dieser Wert ist für ein zweiatomiges Molekül mit nur einem Schwingungsfreiheitsgrad überraschend groß; in der Regel ist nur 0.1 bis 1 % eines Ionenstrahls metastabil.<sup>[13]</sup>

Beim Stoß von massenselektiertem TlF<sup>+</sup> einer kinetischen Energie von 8 keV mit Sauerstoff überwiegt der Zerfall in Tl<sup>+</sup> bei weitem. Trotz der hohen Stoßenergie erfolgt kaum „Charge Stripping“ (CS)<sup>[14]</sup> zu den entsprechenden Dikationen TlF<sup>2+</sup> und Tl<sup>2+</sup>; nur bei höchster Empfindlichkeit wird ein schwaches Signal für TlF<sup>2+</sup> beobachtet.<sup>[15]</sup> Ein Vergleich mit den deutlich intensiveren Dikation-Signalen bei CS einer Reihe anderer Metallfluorid-Kationen<sup>[2,3,16]</sup> legt nahe, dass entweder die Dissoziation von TlF<sup>+</sup> leicht ist, die Bildung von TlF<sup>2+</sup> viel Energie erfordert oder TlF<sup>2+</sup> rasch zerfällt. In diesem Zusammenhang wird vermerkt, dass das Tl<sup>+</sup>-Signal

zusammengesetzt ist aus einer intensiveren, schmalen Komponente, die sich der Reaktion in Gleichung (1) zuordnen lässt, und einer schwächeren, breiten Komponente, die auf Ladungstrennung gemäß Gleichung (2) hindeutet.<sup>[17]</sup> Die Befunde legen nahe, dass sowohl TlF<sup>+</sup> als TlF<sup>2+</sup> vergleichsweise leicht in die Atome zerfallen.



Ganz anders als TlF<sup>+</sup> zeigt das massenselektierte Dikation TlF<sup>2+</sup> einen vernachlässigbar geringen unimolekularen Zerfall (< 0.1 % des Ionenstrahls), wie es für ein zweiatomiges Molekül auf der µs-Skala erwartet wird.<sup>[13]</sup> Stoßanregung von TlF<sup>2+</sup> mit O<sub>2</sub> führt zum Zerfall in Tl<sup>2+</sup> + F sowie zu Ladungstransfer unter Bildung von TlF<sup>+</sup> und anschließend Tl<sup>+</sup> + F (Abbildung 1). Dieser Befund ist ein eindeutiger



**Abbildung 1.** Ladungsaustauschspektrum (Stoßgas: O<sub>2</sub>, 80 % T) von massenselektiertem TlF<sup>2+</sup>. Das etwa in der Mitte des Spektrums sichtbare Signal des Dikations übersteigt die Skala.

Nachweis dafür, dass im Experiment eine dikationische Spezies vorliegt, da nur diese Spezies zu Ionen führen können, deren *m/z*-Werte höher als die des Mutterions sind. Überraschend ist jedoch die vergleichsweise geringe Intensität des Monokations TlF<sup>+</sup>, was nochmals auf dessen leichten Zerfall hindeutet. Die hier vorgestellten Resultate belegen, dass TlF in der Gasphase nicht nur als neutrale Verbindung, sondern auch als Mono- und Dikation existieren kann.

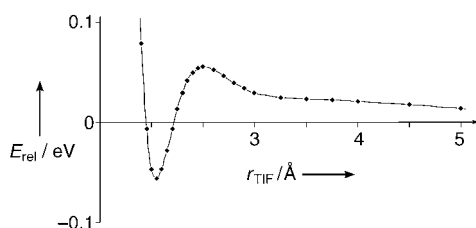
Mit adäquaten quantenchemischen Verfahren lässt sich die Energetik von TlF<sup>0/+2+</sup> detailliert beschreiben (Tabelle 1).<sup>[18,21]</sup> Neutrales TlF (<sup>1</sup>Σ) mit *r* = 2.09 Å und  $\tilde{\nu}$  = 472 cm<sup>-1</sup> befindet sich in einem tiefen Potentialtopf mit einer berechneten Bindungsdissoziationsenergie von *D*<sub>0</sub> = 4.57 eV bei 0 K,<sup>[21]</sup> die mit Literaturwerten sehr gut übereinstimmt (exp. 4.58 eV).<sup>[22]</sup> Im Unterschied zur starken Bindung im Neutralteilchen beträgt die berechnete Bindungsdissoziationsenergie für den kationischen Grundzustand, TlF<sup>+</sup> (<sup>2</sup>Σ) mit *r* = 2.05 Å und  $\tilde{\nu}$  = 349 cm<sup>-1</sup>, nur *D*<sub>0</sub> = 0.02 eV. In Übereinstimmung mit dem entsprechenden Born-Haber-Zyklus ist die Ionisierungsenergie *IE*(TlF) = 10.54 eV (exp. 10.52 eV<sup>[23]</sup>) um 4.55 eV größer als *IE*(Tl) = 5.99 eV (exp. 6.11 eV<sup>[24]</sup>). Nahe am Minimum kann die Bindung in TlF<sup>+</sup> als Mischung aus der im Wesentlichen repulsiven Wechselwirkung des quasi-geschlossenschaligen Tl<sup>+</sup> (<sup>1</sup>S) mit F(<sup>2</sup>P) und ionischen Anteilen aus der Asymptote Tl<sup>2+</sup> (<sup>2</sup>S) + F<sup>-</sup> (<sup>1</sup>S) beschrieben werden. In Anbetracht des überraschend geringen *D*<sub>0</sub>-Werts wurde die Dissoziation von TlF<sup>+</sup> in die Grundzustände Tl<sup>+</sup> (<sup>1</sup>S) + F(<sup>2</sup>P) näher betrachtet.

**Tabelle 1:** Totalenergien von  $\text{TIF}^{0/+2+}$  und den relevanten Dissoziationsasymptoten und davon abgeleitete Größen.

Spezies	RCCSD(T)	MR-AQCC	Eigenschaft <sup>[a][b]</sup>	Experiment
$\text{Ti} (^2\text{P})$	-171.972828	-171.952973	–	–
$\text{Ti}^+ (^1\text{S})$	-171.776110	-171.759799	$IE(\text{Ti}) = 5.99 \text{ eV}$	6.11 eV <sup>[c]</sup>
$\text{Ti}^{+*} (^3\text{P})$	–	-171.500409	$E_{\text{ex}} = 6.09 \text{ eV}^{[d]}$	6.13 eV <sup>[c]</sup>
$\text{Ti}^{2+} (^2\text{S})$	-171.033119	-171.019725	$IE(\text{Ti}^+) = 20.22 \text{ eV}$	20.43 eV <sup>[c]</sup>
$\text{Ti}^{3+} (^1\text{S})$	-169.946212	–	$IE(\text{Ti}^{2+}) = 29.58 \text{ eV}$	29.83 eV <sup>[c]</sup>
$\text{TIF} (^1\Sigma)$	-271.818959	–	$D_0(\text{Ti}-\text{F}) = 4.57 \text{ eV}$	4.58 eV <sup>[e]</sup>
$\text{TIF}^+ (^2\Sigma)$	–	-271.406636	$D_0(\text{Ti}^+-\text{F}) = 0.02 \text{ eV}^{[d]}$	0.16 eV <sup>[f][g]</sup>
			$IE(\text{TIF}) = 10.54 \text{ eV}^{[h]}$	10.52 eV <sup>[e]</sup>
$\text{TIF}^{+*} (^2\Sigma)$	–	-271.275686	$E_{\text{ex}}(\text{TIF}^+) = 3.65 \text{ eV}^{[d]}$	–
$\text{TIF}^{2+} (^1\Sigma)$	-270.730202	–	$D_0(\text{Ti}^{2+}-\text{F}) = 1.16 \text{ eV}$	–
			$IE(\text{TIF}^{+*}) = 19.08 \text{ eV}^{[d]}$	19.7 ± 1.1 eV <sup>[i]</sup>
$\text{F}^- (^1\text{S})$	-99.777073	-99.762934	$EA(\text{F}) = 3.36 \text{ eV}$	3.40 eV <sup>[i]</sup>
$\text{F} (^2\text{P})$	-99.652718	-99.646514	–	–
$\text{F}^+ (^3\text{P})$	-99.015109	-99.012100	$IE(\text{F}) = 17.35 \text{ eV}$	17.42 eV <sup>[i]</sup>

[a] Sofern nicht anders vermerkt, sind Werte aus RCCSD(T)-Rechnungen angegeben. [b] Lit. [21]. [c] Entnommen aus Lit. [24]. [d] Ergebnis der MR-AQCC-Rechnungen. [e] Lit. [22]. [f] Abgeleitet aus dem Unterschied der Auftrittsennergien von  $\text{TIF}^+$  und  $\text{Ti}^+$  bei Photoionisation von gasförmigem TIF mit einem experimentellen Fehler von  $\pm 0.05 \text{ eV}$ . Es sei darauf hingewiesen, dass die Auftrittsennergie von  $\text{Ti}^+$  aufgrund der im Text diskutierten Barriere von 0.1 eV etwas oberhalb des adiabatischen Werts liegen kann. [g] Entnommen aus Lit. [23]. [h] Aus den kombinierten RCCSD(T)- und MR-AQCC-Werten abgeleitet, siehe Abbildung 2. [i] Vorliegende Arbeit, siehe Lit. [15].

Abbildung 2 zeigt, dass der Zerfall von  $\text{TIF}^+$  mit einer nur geringen Barriere von ca. 0.1 eV (exakt,  $897 \text{ cm}^{-1}$ ) bei einem Ti-F-Abstand von  $r = 2.5 \text{ \AA}$  verbunden ist. Um zu beurteilen,



**Abbildung 2.** Berechnete Potentialenergiekurve von  $\text{TIF}^+$ .

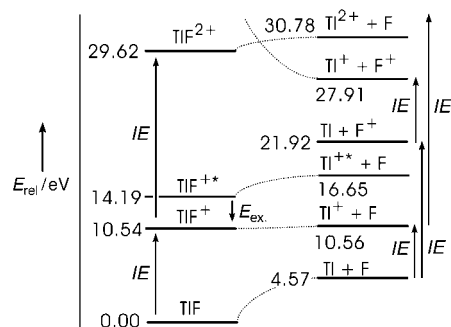
ob die berechnete Potentialenergiekurve mit der experimentell beobachteten Metastabilität des durch EI gebildeten  $\text{TIF}^+$  konsistent ist, wurde die eindimensionale Schrödinger-Gleichung der Schwingungswellenfunktion von  $\text{TIF}^+$  betrachtet. Der Schwingungsgrundzustand  $\text{TIF}^+(\nu=0)$  liegt  $173 \text{ cm}^{-1}$  über dem Minimum, und zwei metastabile Zustände, auch Resonanzen genannt,  $\text{TIF}^+(\nu=1)$  und  $\text{TIF}^+(\nu=2)$ , befinden sich bei  $479 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $733 \text{ cm}^{-1}$ . Ausgehend von einer Boltzmann-Verteilung ( $T=500 \text{ K}$ ) der Schwingungszustände in neutralem TIF und der zusätzlichen Annahme einer vertikalen Ionisation ergeben die berechneten Franck-Condon-Faktoren, dass EI zu dem gebundenen Zustand  $\text{TIF}^+(\nu=0)$  sowie den metastabilen Zuständen mit  $\nu=1$  und  $\nu=2$  in Anteilen von 65, 24 bzw. 6% führt; der verbleibende Prozentsatz erklärt sich durch direkte Ionisation in Kontinuumszustände, die innerhalb weniger Schwingungsperioden zerfallen.

Die Zerfallsgeschwindigkeit der metastabilen Zustände lässt sich mit einer halbklassischen Näherung abschätzen, die auf die Behandlung des nuklearen  $\alpha$ -Zerfalls durch Gamow zurückgeht.<sup>[25]</sup> Demnach beträgt die Lebensdauer von  $\text{TIF}^+$

( $\nu=2$ ) etwa 7 ns, während die von  $\text{TIF}^+$  ( $\nu=1$ ) sehr groß sein sollte, da dieses Niveau nur wenig oberhalb der Dissoziationsgrenze liegt. Für  $\text{TIF}^+(\nu=2)$  wurde zudem in einer vollständig quantenmechanischen Behandlung der zeitliche Verlauf des Wellenpakets über 60 ns untersucht, was eine Lebensdauer von 26 ns für den exponentiellen Zerfall von  $\text{TIF}^+(\nu=2)$  ergibt und mit der halbklassischen Abschätzung übereinstimmt. Diese Werte beziehen sich allerdings auf den Rotationsgrundzustand ( $J=0$ ), während bei  $T=500 \text{ K}$  das am häufigsten besetzte Niveau bei  $J=27$  liegt und 33 % (25 %) der Moleküle sogar Rotationsniveaus oberhalb von  $J=40$  ( $J=45$ ) besetzen. Berücksichtigung des Zentrifugalpotentials für  $J$  zwischen 40 und 45 hebt das Minimum relativ zur Dissoziationsasymptote um etwa 0.05 eV an. Noch wichtiger ist allerdings, dass sich die Höhe der Barriere um etwa 15 % verringert. Daraus resultiert, dass die Resonanz für  $\nu=2$  verschwindet und die halbklassische Abschätzung der Lebens-

dauer von  $\text{TIF}^+(\nu=1)$  auf  $2 \times 10^{-4} \text{ s}$  für  $J=40$  und  $9 \times 10^{-6} \text{ s}$  für  $J=45$  sinkt. Die beobachtete Metastabilität des Monokations ist daher auf  $\text{TIF}^+(\nu=1)$  zurückzuführen, für das sowohl die aus den Franck-Condon-Faktoren vorhergesagte Besetzung als auch die berechnete Lebensdauer mit den experimentellen Befunden übereinstimmen.

Das Dikation,  $\text{TIF}^{2+} (^1\Sigma)$  mit  $r = 1.95 \text{ \AA}$  und  $\tilde{\nu} = 498 \text{ cm}^{-1}$ , liegt 19.08 eV über dem Grundzustand des Monokations,  $\text{TIF}^+ (^2\Sigma)$ . Aufgrund dieser hohen IE ist  $\text{TIF}^{2+}$  ein metastabiles Dikation, dessen Zerfall in  $\text{Ti}^+ + \text{F}^+$  [Gl. (2)] bei gleichzeitiger Ladungstrennung mit 1.71 eV exotherm ist. Die Coulomb-Barriere bewirkt jedoch eine kinetische Stabilisierung des Dikations, das somit massenspektrometrisch nachweisbar ist; aus der berechneten Potentialkurve von  $\text{TIF}^{2+}$  und dem Coulomb-Gesetz lässt sich abschätzen, dass die Kreuzung bei einem interatomaren Abstand von etwa  $5 \text{ \AA}$  erfolgt. Aufbauend auf diesen theoretischen Befunden kann die Redoxchemie von  $\text{TIF}^{0/+2+}$  quantifiziert werden (Abbildung 3). Ferner legen die ähnlichen Ti-F-Abstände von TIF,  $\text{TIF}^+$  und  $\text{TIF}^{2+}$  nahe, dass die vertikalen Elektronentransfer-



**Abbildung 3.** Berechnete Redoxenergien von  $\text{TIF}^{0/+2+}$  (adiabatische Werte).

prozesse nicht mit ausgesprochen ungünstigen Franck-Condon-Faktoren behaftet sind.

Da die Bindung im Monokation nur sehr schwach ist, könnten niedrig liegende angeregte Zustände von  $\text{TlF}^+$  eine alternative Erklärung der experimentellen Befunde bieten. Der erste angeregte Zustand,  $\text{TlF}^{+*} (^2\Sigma)$  mit  $r = 2.20 \text{ \AA}$  und  $\nu = 517 \text{ cm}^{-1}$ , liegt 3.65 eV oberhalb des Grundzustands  $\text{TlF}^+ (^2\Sigma)$ . Die Bindungssituation in  $\text{TlF}^{+*} (^2\Sigma)$  lässt sich der Asymptote  $\text{Ti}^+ (^3\text{P}) + \text{F} (^2\text{P})$  zuordnen, also einer kovalenten Kupplung eines Fluoratoms mit dem Metallatom im ersten angeregten Zustand,  $\text{Ti}^+ (^3\text{P})$  mit  $6s^1 6p^1$ -Konfiguration und einer Anregungsenergie von  $E_{\text{ex}} = 7.06 \text{ eV}$  (exp. 7.10 eV) für das Atom. Bedingt durch dieses Bindungsmuster liegt  $\text{TlF}^{+*} (^2\Sigma)$  in einem tiefen Potentialtopf, aber immer noch 3.7 eV oberhalb der Grundzustandsasymptote für  $\text{Ti}^+ (^1\text{S}) + \text{F} (^2\text{P})$ . Die Bildung von  $\text{TlF}^{+*} (^2\Sigma)$  könnte also die Metastabilität von  $\text{TlF}^+$  erklären, doch sprechen die experimentellen Befunde selbst dagegen. Wenn  $\text{TlF}^{+*} (^2\Sigma)$  ursächlich für die Metastabilität des durch EI erzeugten  $\text{TlF}^+$ -Ionenstrahls wäre, müsste dessen unimolekularer Zerfall im  $\mu\text{s}$ -Zeitfenster zu den atomaren Fragmenten in ihren jeweiligen Grundzuständen führen, d.h.  $\text{Ti}^+ (^1\text{S}) + \text{F} (^2\text{P})$ , wobei dann ca. 3.7 eV freigesetzt werden müssten, da weder  $\text{Ti}^+$  noch F in diesem Energiebereich angeregte Zustände aufweisen.<sup>[24]</sup> Der experimentell bestimmte KER des  $\text{Ti}^+$ -Fragments ist jedoch viel kleiner. Weiterhin konnte bei der Passage des quer zum Ionenstrahl installierten Detektors keine Emission von Photonen nachgewiesen werden,<sup>[8,26,27]</sup> wie es für einen Strahlungsübergang hätte der Fall sein müssen. Auch wenn das Dikation-Signal nur sehr klein ist, stimmt nicht zuletzt auch der durch energieaufgelöstes CS<sup>[15]</sup> von  $\text{TlF}^+$  bestimmte Wert von  $IE(\text{TlF}^+) \approx 19.7 \pm 1.1 \text{ eV}$  mit der Bildung des Grundzustandskations überein, während für  $\text{TlF}^{+*}$  ein deutlich niedrigerer Energiebedarf und eine größere Effizienz erwartet würden.

Die hier vorgelegten Befunde belegen, dass das zweiatomige TlF in drei verschiedenen Ladungszuständen (0, +1 und +2) existieren kann: Der neutrale Zustand weist eine starke Bindung auf, das Monokation liegt in einer nur sehr flachen Mulde, und das Dikation ist sogar metastabil in Bezug auf die Coulomb-Explosion, allerdings kinetisch stabilisiert. Überraschend mag zunächst erscheinen, dass EI von neutralem TlF sowie Ladungsübertragung auf metastabiles  $\text{TlF}^{2+}$  im Hochenergiestoß, beides gemeinhin als „hart“ angesehene Methoden, die Erzeugung des Grundzustands von  $\text{TlF}^+$  gestatten, obwohl dieses zweiatomige Molekül nur in den niedrigsten Schwingungsniveaus überleben kann. Bereits zuvor konnten wir jedoch zeigen, dass dieses scheinbare Paradoxon direkt mit der geringen Größe des Systems zusammenhängt.<sup>[28]</sup> Im Fall einer polyatomaren Verbindung mit einer hohen Zustandsdichte lassen weder derartige „harte“ Methoden noch der thermische Energiegehalt erwarten, dass ein nur etwa 0.1 eV tiefer Potentialtopf zu einer Lebensdauer im  $\mu\text{s}$ -Bereich führen könnte. Im Gegensatz dazu werden bei kleineren Spezies, insbesondere zweiatomigen Molekülen, auch die rovintronischen Grundzustände mit endlicher Wahrscheinlichkeit besetzt. Die Annahme, dass massenspektrometrische Experimente bei keV-Energien schwach gebundene Spezies grundsätzlich nicht erfassen

können,<sup>[29]</sup> ist daher wohl zu allgemein, und eine differenziertere Betrachtung dieses Aspekts kann möglicherweise auch zum Verständnis anderer, scheinbar widersprüchlicher Resultate beitragen.<sup>[30]</sup>

Eingegangen am 16. Juli 2004,  
veränderte Fassung am 14. März 2005  
Online veröffentlicht am 7. Juni 2005

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen · Coulomb-Explosionen · Ladungstransfer · Massenspektrometrie · Metastabile Ionen · Thalliumfluorid

- [1] D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 7385.
- [2] D. Schröder, J. N. Harvey, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 3639.
- [3] D. Schröder, M. Diefenbach, T. M. Klapötke, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 206; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 137.
- [4] a) D. Schröder, J. Hrušák, I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 223; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 212; b) P. Schwerdtfeger, J. S. McFeaters, R. L. Stephens, M. J. Liddell, M. Dolg, B. A. Hess, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 218, 362; c) M. Iliaš, P. Furdik, M. Urban, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 5263; d) C. J. Evans, M. C. L. Gerry, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1560; e) S. Andreev, J. J. BelBruno, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 329, 490.
- [5] P. Schwerdtfeger, J. S. McFeaters, M. J. Liddell, J. Hrušák, H. Schwarz, *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 245.
- [6] R. Brown, P. Schwerdtfeger, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2002**, 13, 485.
- [7] a) H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4580; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4442; b) P. Pykkö, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 4512; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4412.
- [8] Die Experimente wurden an einem modifizierten VG-ZAB/HF/AMD-604-Massenspektrometer mit BEBE-Konfiguration durchgeführt (B steht für einen magnetischen, E für einen elektrostatischen Analysator).<sup>[9]</sup> Die gewünschten Ionen wurden durch Elektronenionisation (EI, 70 eV) von wasserfreiem TlF erzeugt, durch ein Potential von 8 kV beschleunigt und mithilfe von B(1)/E(1) selektiert; die Spektren wurden durch Abstimmung von B(2) aufgenommen. Stoßanregung (collisional activation, CA) wurde mit Helium bei 80 % Transmission (T) vorgenommen. Bei „Charge Stripping“ (CS) und „Charge Exchange“ (CE)<sup>[11]</sup> kam jeweils Sauerstoff (80 % T) zum Einsatz. Energieaufgelöstes CS wurde mit nur durch B(1) selektierten Ionen durchgeführt. Der Nachweis einer Emission von Photonen im  $\text{TlF}^+$ -Ionenstrahl wurde wie folgt versucht: Bei einer Massenauflösung von  $m/\Delta m = 2000$  wurde der Totalionenstrom im Massenbereich von  $m/z = 220$  bis 226 durch Abstimmen von B(1) und Ionennachweis durch den quer zur Flugrichtung montierten Detektor hinter E(1) bestimmt. Anschließend wurde die Deflektorelektrode abgeschaltet, die die Ionen auf den Detektor lenkt. Sollten während des Vorbeiflugs am Detektor nennenswerte Mengen an Photonen aus  $\text{TlF}^{+*}$  emittiert werden, wären entsprechende Signale bei den  $m/z$ -Werten der beiden Tl-Isotope zu erwarten. Auch bei höchster Empfindlichkeit des Detektors wurden jedoch keine Photonen beobachtet.
- [9] C. A. Schalley, D. Schröder, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1996**, 153, 173.
- [10] Siehe auch: a) E. Murad, D. L. Hildenbrand, R. P. Main, *J. Chem. Phys.* **1966**, 45, 263; b) F. J. Kenesha, D. Cubicciotti, *J. Phys. Chem.* **1967**, 71, 1958; c) J. Berkowitz, T. A. Walter, *J. Chem. Phys.* **1968**, 49, 1184.

- [11] Es lässt sich nicht sicher ausschließen, dass auch die zweikernigen Ionen  $\text{Ti}_2\text{F}_n^+$  ( $n = 1, 2$ ; siehe Lit. [10]) als Vorstufen für  $\text{TIF}^+$  dienen können, doch erscheint deren Rolle sowohl aufgrund der niedrigen Drücke im Experiment als auch in Anbetracht guter Franck-Condon-Faktoren für die Ionisation von TIF (siehe Text) unbedeutend zu sein.
- [12] Der stoßinduzierte Zerfall der Ionen durch Restgase ist in diesem Fall vernachlässigbar klein.
- [13] R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli, G. R. Lester, *Meta-stable Ions*, Elsevier, Amsterdam, **1973**.
- [14] R. G. Cooks, J. H. Beynon, J. F. Litton, *Org. Mass Spectrom.* **1975**, *10*, 503, zit. Lit.
- [15] Für eine genauere Bestimmung des Energiebedarfs des CS-Prozesses ist das Signal zu schwach, sodass aus den Spektren nur eine grobe Abschätzung von  $IE(\text{TIF}^+) \approx Q_{\min} = 19.7 \pm 1.1$  eV abgeleitet werden kann.
- [16] a) P. Dai, S. McCullough-Catalano, M. Bolton, A. D. Jones, C. B. Lebrilla, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1995**, *144*, 67; b) C. Heinemann, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16195.
- [17] Aus den Abständen der Signal-Maxima der breiteren Komponente lässt sich der Coulomb-Explosion von  $\text{TIF}^{2+}$  gemäß Gleichung (2) ein KER von  $(3 \pm 1)$  eV zuordnen.
- [18] Die Rechnungen wurden mit dem Programm MOLPRO<sup>[19]</sup> auf RCCSD(T)- und MR-AQCC-Niveau durchgeführt. Für Thallium kam ein skalar-relativistisches ECP, das 60 kernnahe Elektronen ([Kr] 4d10 4f14) enthält, gemeinsam mit einer zu 6s6p4d3f2g kontrahierten 12s12p9d3f2g-Basis zum Einsatz.<sup>[20]</sup> Fluor wurde mit der aug-cc-pVQZ-Basis behandelt. Die 5s- und 5p-Orbitale von Thallium sowie das 1s-Orbital von Fluor wurden nicht korreliert. Die MR-AQCC-Rechnungen beruhten auf einer CASSCF-Wellenfunktion mit 13 aktiven Orbitalen (voller Valenzraum:  $\text{Ti } 5d/6s/6p$  und  $\text{F } 2s/2p$ ).
- [19] MOLPRO (Version 2002.3) ist ein Paket von Ab-initio-Programmen von: H.-J. Werner, P. J. Knowles, M. Schütz, R. Lindh, P. Celani, T. Korona, G. Rauhut, F. R. Manby, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobby, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, A. W. Lloyd, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklaß, P. Palmieri, R. Pitzer, U. Schumann, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson.
- [20] B. Metz, M. Schweizer, H. Stoll, M. Dolg, W. Liu, *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *104*.
- [21] Alle Energien enthalten die Nullpunktsschwingungsenergie sowie eine Korrektur für die Spin-Bahn-Aufspaltung der atomaren Asymptoten, die für  $\text{Ti}$ ,  $\text{Ti}^+$  (6s6p,  $^3\text{P}$ ),  $\text{F}$  und  $\text{F}^+$  zu einer Absenkung der zustandsgemittelten Asymptoten um 0.644, 0.967, 0.017 bzw. 0.021 eV führt.
- [22] Für eine Diskussion verschiedener Werte siehe Lit. [10b].
- [23] Entnommen aus: NIST Standard Reference Database #69, National Institute of Standards, Gaithersburg, **2003**; <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [24] Entnommen aus: NIST Atomic Spectra Database, NIST Standard Reference Database #78, National Institute of Standards, Gaithersburg, **2004**; [http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/main\\_asd](http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/main_asd).
- [25] G. Gamow, *Z. Phys.* **1928**, *51*, 204.
- [26] Hier wird die Emission eines Photons mit  $E_{hv} = 3.7$  eV angenommen; die Emission von zwei oder mehr Photonen mit  $\Sigma E_{hv,i} = 3.7$  eV könnte sich dem Nachweis entziehen.
- [27] So weit uns bekannt, gibt es für dieses Experiment kein früheres Beispiel. Allerdings konnte Photonenemission bei Stoßanregung bereits in Sektorfeldgeräten beobachtet werden: a) J. L. Holmes, P. M. Mayer, A. A. Mommers, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9405; b) J. L. Holmes, P. M. Mayer, A. A. Mommers, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1994**, *135*, 213; c) J. L. Holmes, P. M. Mayer, *J. Mass Spectrom.* **1995**, *30*, 52.
- [28] D. Schröder, J. N. Harvey, M. Aschi, H. Schwarz, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 8446.
- [29] a) F. Cacace, G. de Petris, M. Rosi, A. Troiani, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3653; b) F. Cacace, G. de Petris, M. Rosi, A. Troiani, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5684.
- [30] Der massenspektrometrische Nachweis von neutralem  $\text{N}_4$  ist ein Beispiel für eine solche Kontroverse: E. E. Rennie, P. M. Mayer, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 10561, zit. Lit.