

## Borcluster

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201609766

Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201609766



# Untersuchung der Struktur und Dynamik des $B_{13}^+$ mithilfe der Infrarot-Photodissoziationsspektroskopie

Matias R. Fagiani, Xiaowei Song, Petko Petkov, Sreekanta Debnath, Sandy Gewinner, Wieland Schöllkopf, Thomas Heine,\* André Fielicke\* und Knut R. Asmis\*

**Abstract:** Die Struktur und Dynamik des „magischen“ Borclusters  $B_{13}^+$  wurde mithilfe der Gasphasen-Schwingungsspektroskopie an kryogenen Ionen untersucht. Das Infrarot-Photodissoziationsspektrum (IRPD) des  $D_2$ -komplexierten Monoisotopologs  $^{11}B_{13}^+$  wurde im Bereich von  $435\text{ cm}^{-1}$  bis  $1790\text{ cm}^{-1}$  gemessen und durch Vergleich mit simulierten IR-Spektren energetisch tiefliegender Isomere aus Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen eindeutig einer planaren Bor-Doppelradspesies zugeordnet. Born-Oppenheimer-Molekulardynamik (BOMD)-Simulationen sagen bereits unter  $100\text{ K}$  eine interne Quasirotation voraus. Die berechneten BOMD-Schwingungsspektren ermöglichen, zusammen mit den experimentellen IRPD-Spektren, erstmals den spektroskopischen Nachweis dieser außergewöhnlichen Dynamik des  $B_{13}^+$ .

**E**lementares Bor weist einen Elektronenmangel auf und neigt daher dazu, seine Valenzelektronen zu teilen. Daher bilden Boratome in reinen Borverbindungen stark delokalisierte Bindungen aus und neigen zu aromatischem Verhalten. Diese ungewöhnlichen elektronischen Eigenschaften führen zu einem ausgeprägten Polymorphismus.<sup>[1]</sup> In fester Phase kommt Bor vorzugsweise in dreidimensionalen Strukturen vor, die aus deltaedrischen, in der Regel ikosaedrischen oder oktaedrischen, Untereinheiten bestehen. Es wurden bereits eine Reihe von nanoskaligen Borstrukturen wie z. B. Nanoschichten, Nanoröhren, Nanobänder und Nanokugeln vorausgesagt, deren Eigenschaften mit jenen ihrer Kohlenstoff-Analoga vergleichbar und teilweise gar diesen überlegen sind.<sup>[2]</sup> Experimentell konnten bis jetzt nur ein- und mehrwandige Nanoröhren hergestellt werden.<sup>[3]</sup> In der Gasphase können Boratome aromatische, fullerenartige Cluster ausbilden. Kleinere Cluster weisen dagegen planare, quasipla-

nare oder zylindrische Geometrien auf, wobei der ladungszustandsabhängige Übergang von zwei- zu dreidimensionalen Geometrien für Kationen bei  $n = 16$  und für Anionen bei  $n = 39$  auftritt.<sup>[4]</sup> Seit den ersten massenspektrometrischen Experimenten an Borclustern von Anderson und Mitarbeitern<sup>[5]</sup> hat sich  $B_{13}^+$  als besonders stabil und unreaktiv erwiesen, wobei die genaue Struktur des Clusters lange umstritten war.<sup>[6]</sup> Während die Ergebnisse theoretischer Methoden mittlerweile konvergieren und eine planare  $C_{2v}$ -Geometrie, die einem Dreiring innerhalb eines Zehnrings entspricht, als globales Energieminimum voraussagen, stand der spektroskopische Nachweis bisher noch aus.<sup>[7]</sup> Die besondere Stabilität dieser planaren Struktur wird mit der Ausbildung von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Aromatizität erklärt.<sup>[7,8]</sup> Aufgrund der delokalisierten Bindungen wurde für die Rotation des inneren Dreirings eine energetische Barriere von nur  $0.4\text{ kJ mol}^{-1}$  vorhergesagt, weswegen dieses System als „molekularer Wankelmotor“ bezeichnet wurde. Hierfür konnte bislang allerdings kein experimenteller Nachweis erbracht werden.<sup>[9]</sup> In der vorliegenden Arbeit konnte nun mittels Schwingungsspektroskopie an kryogenen Ionen in Verbindung mit Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Rechnungen und Born-Oppenheimer-Molekulardynamik (BOMD)-Simulationen die Struktur und Dynamik des kalten, massenselektierten  $B_{13}^+$ -Clusters in der Gasphase charakterisiert werden. Dies ermöglichte den ersten experimentellen Nachweis der internen Quasirotation im  $B_{13}^+$ , bereits bei sehr tiefen Temperaturen.

Im Gegensatz zu den umfangreichen experimentellen Untersuchungen reiner Kohlenstoffcluster liegen nur wenige spektroskopische Daten zu reinen Borclustern vor. Die bisherige Forschung konzentrierte sich vor allem auf negative Ionen. Wang und Mitarbeiter leisteten hier Pionierarbeit, indem sie anionische Borcluster bis zum  $B_{40}^-$  mittels Anionen-Photoelektronenspektroskopie (APS) erstmals erforschten. Mithilfe unterstützender Rechnungen von Boldyrev und Mitarbeitern konnte u. a. nachgewiesen werden, dass anionische Borcluster bis  $n = 36$  in planarer bzw. quasi-planarer Geometrie vorliegen.<sup>[8,10]</sup> Anschließend beschrieben sie den ersten experimentellen Nachweis der dreidimensionalen Käfigstruktur des  $B_{40}^-$ , das Borospheren genannt wird und das kleinste ausschließlich aus Boratomen bestehende Fulleren darstellt.<sup>[10]</sup> Interessanterweise weist das  $B_{39}^-$ , ein weiteres Borospheren, Chiralität auf.<sup>[4c]</sup> Prinzipiell liefert APS auch Informationen über die neutrale Spezies, jedoch beschränkt das Franck-Condon-Prinzip in der Praxis diese auf Strukturen, die dem Grundzustand des Anions ähneln. Weitere experimentelle Ergebnisse konnten bisher lediglich für die neutralen Cluster  $B_{11}$ ,  $B_{16}$  und  $B_{17}$  mittels IR/VUV-Zwei-Farben-Ionisation gewonnen werden.<sup>[11]</sup> Diese Experimente

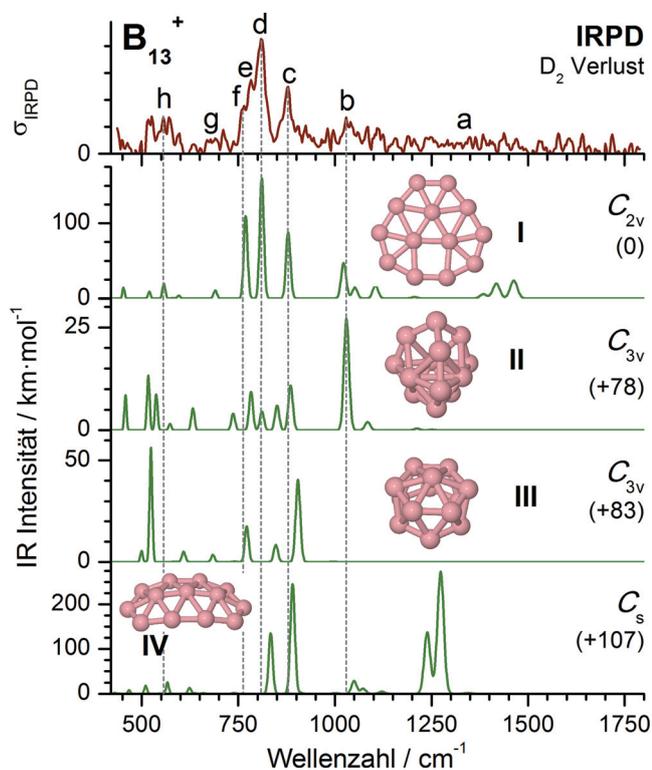
[\*] M. R. Fagiani, Dr. X. Song, Dr. P. Petkov, S. Debnath, Prof. T. Heine, Prof. K. R. Asmis  
Wilhelm-Ostwald-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Leipzig  
Linnéstraße 2, 04103 Leipzig (Deutschland)  
E-Mail: thomas.heine@uni-leipzig.de  
knut.asmis@uni-leipzig.de

M. R. Fagiani, Dr. X. Song, S. Debnath, S. Gewinner, Dr. W. Schöllkopf  
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft  
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)

Dr. A. Fielicke  
Institut für Optik und Atomare Physik, Technische Universität Berlin  
Hardenbergstraße 36, 10623 Berlin (Deutschland)  
E-Mail: fielicke@physik.tu-berlin.de

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201609766> zu finden.

bestätigten die mittels APS gefundenen (quasi-)planaren Strukturen. Die bisher einzigen experimentellen Strukturinformationen zu kationischen Borclustern ( $B_n^+$ ) stammen von Kappes, Ahlrichs und Mitarbeitern aus Ionenmobilitätsmessungen kombiniert mit DFT-Rechnungen, in denen auch ein energieoptimierender genetischer Algorithmus Verwendung fand.<sup>[4b]</sup> Der so ermittelte Stoßquerschnitt von  $B_{13}^+$  stimmt mit dem vorhergesagten Stoßquerschnitt der planaren  $C_{2v}$ -Struktur (Isomer **I** in Abbildung 1) überein. Da jedoch ein



**Abbildung 1.** Vergleich des experimentellen IRPD-Spektrums des  $D_2$ -komplexierten  $^{11}B_{13}^+$  mit den vorausgesagten IR-Spektren (abgeleitet von skalierten (0.9575) PBE0/TZVP-harmonischen Frequenzen und Intensitäten des unkomplexierten  $^{11}B_{13}^+$ ) vier energetisch tiefliegender Isomere I–IV. Die relativen TPSS/def2-TZVPP-Energien<sup>[4b]</sup> (in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) sind in Klammern angegeben. Die gestrichelten vertikalen Linien geben einige der in Tabelle 1 aufgelisteten experimentellen Bandenpositionen an.

energetisch höherliegendes, nicht-planares Isomer (Isomer **IV** in Abbildung 1) einen nahezu identischen Stoßquerschnitt aufweist, wäre ein eindeutiger spektroskopischer Strukturnachweis hilfreich. Das Schwingungsspektrum von  $B_{13}^+$  könnte außerdem charakteristische Signaturen seines ungewöhnlichen dynamischen Verhaltens enthalten.

Abbildung 1 zeigt das Gasphasen-Schwingungsspektrum des  $^{11}B_{13}^+(D_2)$ -Komplexes, welches mittels Infrarot-Photo dissoziation (IRPD) gemessen wurde. Es sind vier Banden bei  $1029 \text{ cm}^{-1}$  (b),  $878 \text{ cm}^{-1}$  (c),  $809 \text{ cm}^{-1}$  (d) und  $556 \text{ cm}^{-1}$  (h) sichtbar, wobei alle Banden deutlich breiter als die spektrale Auflösung ( $< 10 \text{ cm}^{-1}$ ) sind. Die Bande d reicht von  $830$  bis  $750 \text{ cm}^{-1}$  und weist bei  $782 \text{ cm}^{-1}$  (e) und  $764 \text{ cm}^{-1}$  (f) zusätzliche Strukturen auf, die weiteren, überlappenden Übergän-

gen zuzuordnen sind. Ferner finden sich schwache Absorptionen, die nahe am Signal-Rausch-Verhältnis liegen, bei höheren Energien zwischen  $1200$  und  $1500 \text{ cm}^{-1}$  (a) sowie im Bereich um  $700 \text{ cm}^{-1}$  (g).

In Abbildung 1 sind ebenfalls die aus den skalierten harmonischen Frequenzen und Intensitäten (siehe Tabelle 1) berechneten IR-Spektren jener vier Isomere (siehe Tabelle S1 in den Hintergrundinformationen für deren kartesischen Koordinaten) dargestellt, die auch im Rahmen der vorangegangenen Ionenmobilitätsuntersuchungen<sup>[4b]</sup> theoretisch untersucht wurden. Hierbei handelt es sich um das globale Energieminimum, die planare  $C_{2v}$ -Struktur (**I**), zwei dreidimensionale  $C_{3v}$ -Strukturen (**II** und **III**), deren Energien  $78$  bzw.  $83 \text{ kJ mol}^{-1}$  höher liegen, und die quasi-planare  $C_s$ -Struktur (**IV**,  $+107 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Eine zufriedenstellende Übereinstimmung des berechneten mit dem experimentellen Spektrum kann nur für die Struktur des globalen Energieminimums (**I**) festgestellt werden, wodurch seine Zuordnung spektroskopisch bestätigt wird. Die IR-Spektren der Isomere **II–IV** zeigen zwar ebenfalls charakteristische Absorptionsbanden im Bereich  $750$ – $900 \text{ cm}^{-1}$ , jedoch besitzt jedes von ihnen seinen Übergang höchster Intensität (**II**:  $1028 \text{ cm}^{-1}$ , **III**:  $523 \text{ cm}^{-1}$ , **IV**:  $1273 \text{ cm}^{-1}$ ) in einem spektralen Bereich, in dem es im experimentellen Spektrum kein vergleichbar intensives Signal gibt.

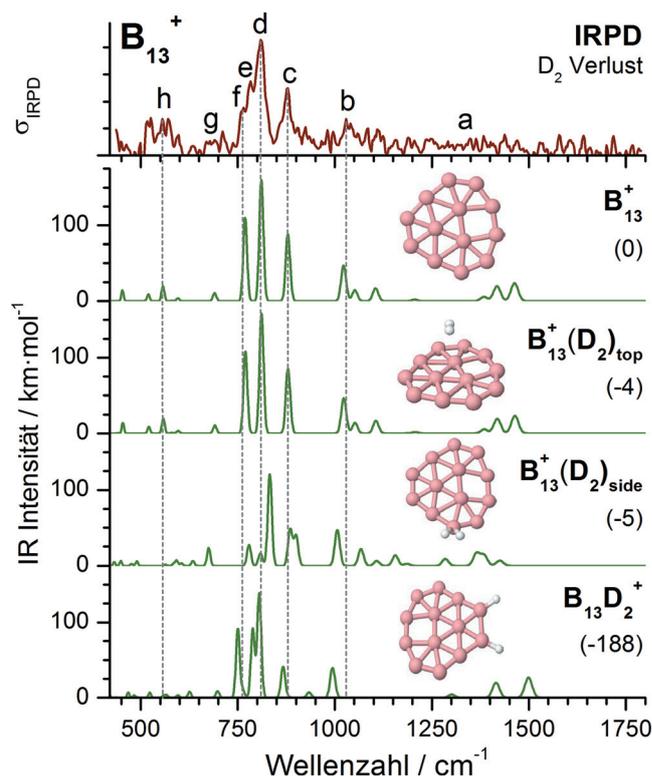
Die Schwingungsnormalmode von Isomer **I** können grob in solche eingeteilt werden, die überwiegend mit der Verschiebung der Atome des äußeren  $B_{10}$ -Rings oder der des inneren  $B_3$ -Rings zusammenhängen (siehe Tabelle 1). Die B-B-Streckschwingungen des  $B_{10}$ -Rings liegen bei den höchsten Frequenzen ( $> 1000 \text{ cm}^{-1}$ ) und haben niedrige IR-Intensitäten ( $\leq 48 \text{ km mol}^{-1}$ ). Der intensivste B-B Streckschwingungsübergang wird bei  $1023 \text{ cm}^{-1}$  vorhergesagt (siehe Tabelle 1) und wird deshalb Bande b zugeordnet. Die Moden bei höheren Frequenzen ( $1206$ – $1463 \text{ cm}^{-1}$ ) tragen dann zu den breiten und schwachen Absorptionen bei, welche in Abbildung 1 mit a bezeichnet sind. Bande c wird den zwei antisymmetrischen Streckschwingungen des  $B_3$ -Rings zugeordnet, welche bei  $888$  und  $886 \text{ cm}^{-1}$  vorhergesagt werden. Die entsprechende symmetrische  $B_3$ -Streckschwingung wird mit geringerer Intensität bei  $1114 \text{ cm}^{-1}$  erwartet. Die intensivste IR-Bande d, genauso wie Bande h, entspricht der Anregung der zwei frustrierten Translationsmoden des  $B_3$ -Rings, bei denen sich die Atome in der Molekülebene bewegen, mit harmonischen Intensitäten von  $163$  bzw.  $20 \text{ km mol}^{-1}$ . Die dritte frustrierte Translationsmode ( $148 \text{ cm}^{-1}$ ), bei der die Atome senkrecht zur Molekülebene schwingen, liegt außerhalb des zugänglichen Messbereichs. Bande f ist der Deformationsmode des  $B_{10}$ -Rings mit der höchsten Energie zugeordnet und stellt den zweitintensivsten IR-Übergang dar ( $112 \text{ km mol}^{-1}$ ). Die Normalmode, welche Bande g entspricht, zeigt ähnliche Beiträge der inneren und äußeren Atome. Eine der  $b_1$ -Moden (die andere wird bei  $133 \text{ cm}^{-1}$  vorhergesagt) gehört zu einer Kombination aus der äußeren Ringdeformationsmode und einer frustrierten Rotationsmode des  $B_3$ -Rings in der Molekülebene. Die Absorption e kann nicht zugeordnet werden, da diese mit keiner fundamentalen, harmonischen Mode des Isomers **I** übereinstimmt (siehe unten).

**Tabelle 1:** Experimentelle IRPD-Bandenpositionen (in  $\text{cm}^{-1}$ ), berechnete Schwingungsfrequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) und Intensitäten (in  $\text{km mol}^{-1}$ , in Klammern) und vorläufige Zuordnung der Normalmoden. Alle berechneten Moden über  $700 \text{ cm}^{-1}$  sowie alle Normalmoden des inneren Ringes  $\text{B}_3$  unter  $700 \text{ cm}^{-1}$  sind aufgeführt.

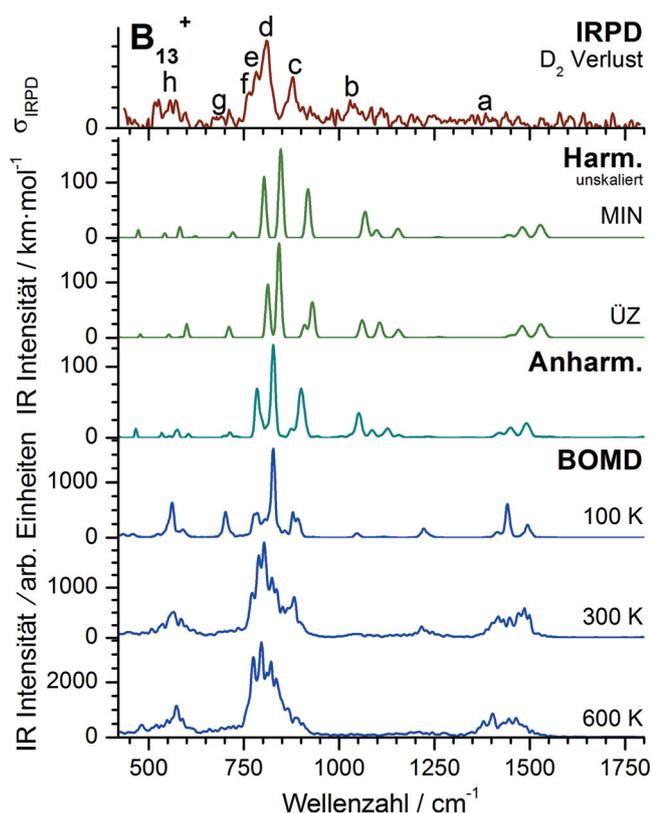
Bande	Experiment	Harmonisch (PBE0/TZVP) <sup>[a]</sup>	Anharmonisch (VPT2/PBE0/TZVP)	Zuordnung <sup>[b]</sup>
a	1200–1500	1463 (24), 1418 (20), 1384 (6), 1206 (2), 1185 (0) 1105 (17)	1492 (20), 1450 (14), 1419 (4), 1235 (1), 1220 (0) 1128 (13)	B-B-Streckschwingung ( $\text{B}_{10}$ -Ring)  sym. $\text{B}_3$ -Streckschwingung B-B-Streckschwingung ( $\text{B}_{10}$ -Ring)
b	1029	1051 (14), 1023 (47)	1086 (10), 1052 (31)	asym. $\text{B}_3$ -Streckschwingung
c	878	881 (22), 879 (67)	898 (31), 897 (16)	frust. $\text{B}_3$ -Translation (ip)
d	809	811 (160)	827 (129)	1. Oberton der frust. $\text{B}_3$ -Rotation (op) <sup>[c]</sup>
e	782	n/a	796 (22)	$\text{B}_{10}$ -Ringdeformation
f	762	769 (110)	784 (63)	frust. $\text{B}_3$ -Rot. (ip)/ $\text{B}_{10}$ -Ringdef. (ip)
g	711/690	690 (11)	713 (7)	frust. $\text{B}_3$ -Translation (ip)
h	556	557 (19) 404 (0) 390 (0) 148 (14) 126 (10)	577 (9) 419 (0) 397 (0) 150 (12) 101 (8)	frust. $\text{B}_3$ -Rotation (op) frust. $\text{B}_3$ -Rotation (op) frust. $\text{B}_3$ -Translation (op) frust. $\text{B}_3$ -Rot. (ip)/ $\text{B}_{10}$ -Ringdef. (ip)

[a] Zur Berücksichtigung anharmonischer Effekte und systematischer Fehler der harmonischen Kraftkonstanten wurden die harmonischen Frequenzen mit dem Faktor 0.9575 skaliert (zusätzliche Informationen sind in den Hintergrundinformationen enthalten). [b] sym. (symmetrisch), asym. (antisymmetrisch), frust. (frustrierte), ip (in der Ebene), op (aus der Ebene). [c] Weitere vorausgesagte Übergänge in diesem spektralen Bereich sind in Tabelle S2 der Hintergrundinformationen zusammengefasst.

Während das harmonische Spektrum von Isomer **I** die Hauptabsorptionsbanden des gemessenen IRPD-Spektrums widerspiegelt, tauchen einige der schwächeren Absorptionen, inklusive der kleinen, jedoch signifikanten IR-Aktivität unter  $750 \text{ cm}^{-1}$  sowie der Peak e, nicht auf. Dies kann entweder auf den störenden Einfluss des Botenmoleküls zurückgeführt werden oder auch auf anharmonische Effekte einschließlich jener, die mit der vorhergesagten, außergewöhnlichen Dynamik des  $\text{B}_{13}^+$  zusammenhängen. Um den ersten Punkt aufzuklären, vergleichen wir in Abbildung 2 das harmonische Spektrum des nicht komplexierten  $\text{B}_{13}^+$  mit denen dreier  $[\text{B}_{13}\text{D}_2]^+$ -Isomere.  $\text{D}_2$  kann grundsätzlich entweder physisch oder chemisorbiert werden. Hieraus resultieren zwei schwach gebundene Isomere, bei denen sich das  $\text{D}_2$ -Molekül entweder über oder seitlich neben dem  $\text{B}_{13}^+$ -Ring mit Bindungsenergien von 4 bzw. 5  $\text{kJ mol}^{-1}$  anlagert, sowie ein stark gebundenes Isomer mit einer  $\text{B}_{11}(\text{BD})_2^+$ -Struktur und einer Bindungsenergie von 188  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Von den beiden schwach gebundenen  $\text{D}_2$ -Komplexen hat jener, bei dem sich das  $\text{D}_2$ -Molekül über der  $\text{B}_{13}^+$ -Ebene befindet, ein dem (nackten)  $\text{B}_{13}^+$  nahezu identisches Spektrum (siehe Abbildung 2), während das Spektrum des Komplexes, in dem sich das  $\text{D}_2$ -Molekül an der Seite befindet, nicht so gut mit dem experimentellen Spektrum übereinstimmt. Das berechnete Spektrum des Isomers, welches das dissoziativ adsorbierte  $\text{D}_2$  enthält, könnte prinzipiell die Absorptionsstruktur e erklären. Allerdings kann die Photodissoziation dieser Struktur unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen (unfokussierter IR-Laserstrahl) als unwahrscheinlich angenommen werden, wenn man berücksichtigt, dass die berechneten IR-Intensitäten ( $\leq 163 \text{ km mol}^{-1}$ ) vergleichsweise gering sind und die verhältnismäßig große Dissoziationsenergie ( $\text{D}_2$ -Verlust) die Absorption von mehr als zehn IR-Photonen erfordern würde. Darüber hinaus ist die Bildung dieser Struktur unter thermalisierten Bedingungen in der kalten Ionenfalle vermutlich auch kinetisch gehemmt.



**Abbildung 2.** Vergleich des experimentellen IRPD-Spektrums mit PBE0/TZVP-IR-Spektren (abgeleitet aus skalierten (0.9575), harmonischen Frequenzen und Intensitäten) des nicht komplexierten  $^{11}\text{B}_{13}^+$  und dreier  $\text{D}_2$ -komplexierter  $^{11}\text{B}_{13}^+$ -Strukturen. Gezeigt sind zwei schwach gebundene  $^{11}\text{B}_{13}^+(\text{D}_2)$ -Isomere, bei denen das  $\text{D}_2$  entweder mittig oberhalb oder seitlich physisorbiert, sowie ein kovalent gebundenes  $^{11}\text{B}_{13}\text{D}_2^+$ -Isomer. Die  $\text{D}_2$ -Bindungsenergien (in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) sind in Klammern angegeben. Die gestrichelten vertikalen Linien geben einige der in Tabelle 1 aufgelisteten experimentellen Bandenpositionen an.



**Abbildung 3.** Vergleich des experimentellen IRPD-Spektrums aus Abbildung 1 mit berechneten IR-Spektren des  $^{11}\text{B}_{13}^+$ , die entweder aus PBE0/TZVP-harmonischen Frequenzen und Intensitäten des globalen Energieminimums I (MIN) bzw. des Übergangszustand erster Ordnung (ÜZ) oder aus VPT2/PBE0/TZVP-anharmonischen Frequenzen und Intensitäten abgeleitet sind. Im unteren Bereich sind IR-Spektren aus den BOMD-Simulationen (PBE/DZVP, zum Vergleich der DFT-Methoden siehe Abbildung S1 der Hintergrundinformationen), die bei 100 K, 300 K und 600 K durchgeführt wurden, dargestellt.

Um statische, anharmonische Effekte zu charakterisieren, haben wir das anharmonische Spektrum (siehe Abbildung 3 und Tabelle 1) der Struktur **I** mittels Störungstheorie berechnet (siehe Hintergrundinformationen). Im Vergleich mit dem harmonischen Spektrum besteht der Hauptunterschied in einer leichten Verbreiterung der meisten spektralen Merkmale, insbesondere im Bereich der Banden c, d und f. Dieses ist auf die Anregung von Kombinations- und Obertonübergängen zurückzuführen. Anschließend haben wir das harmonische Spektrum des Übergangszustandes (ÜZ) erster Ordnung für die interne Rotation des  $\text{B}_3$ -Rings in der Ebene berechnet. Man beachte, dass der Übergangszustand unter Berücksichtigung der Nullpunktenergie nur  $0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  über der Konfiguration geringster Energie liegt.<sup>[9a,c]</sup> Dieses führt zu einer Wellenfunktion des Schwingungsgrundzustandes, welche eine signifikante Wahrscheinlichkeit in der ÜZ-Region aufweist. Verglichen mit dem Spektrum der globalen Minimumenergiestruktur **I** ist das harmonische Spektrum des ÜZ (siehe Abbildung 3) durch eine blauverschobene Deformationsmode charakterisiert, bei welcher sich die Atome des äußeren Rings in der Molekülebene bewegen. Diese befindet sich bei  $778 \text{ cm}^{-1}$  (vs.  $769 \text{ cm}^{-1}$ ) und könnte für das zusätzliche

Signal zwischen den Peaks d ( $809 \text{ cm}^{-1}$ ) und f ( $762 \text{ cm}^{-1}$ ) verantwortlich sein und liefert demzufolge einen ersten Hinweis darauf, dass Peak e ( $782 \text{ cm}^{-1}$ ) mit der Quasirotation des  $\text{B}_3$ -Rings im  $\text{B}_{13}^+$  in Zusammenhang gebracht werden kann.

Durch die Ergebnisse der BOMD-Simulationen (siehe Hintergrundinformationen) für 100, 300 und 600 K wird die Vermutung, dass die interne Quasirotation den Ursprung für die eher subtilen Effekte im IRPD-Spektrum darstellt, weiterhin untermauert. Die entsprechenden BOMD-Schwingungsspektren, die in den unteren Feldern der Abbildung 3 dargestellt sind, beinhalten sowohl statische wie auch dynamische anharmonische Effekte. Tatsächlich beobachten wir eine gegenläufige Bewegung beider Ringe mit einer Rate von 20 GHz (100 K), 80 GHz (300 K) und 220 GHz (600 K) (siehe Abbildung S2 der Hintergrundinformationen). Man beachte, dass die Temperatur der BOMD-Simulation für solch ein kleines Molekül nicht der wahren thermodynamischen Größe entspricht und eher als relatives Maß für die interne kinetische Energie betrachtet werden sollte. Die Entwicklung der BOMD-Schwingungssignatur mit zunehmender Temperatur zeigt ein konsistentes Verhalten der Dynamik des  $\text{B}_{13}^+$ : Man erkennt eine Verbreiterung aller spektralen Merkmale, insbesondere der Banden a, b, g und h, die vergleichbar mit der selbigen im experimentellen IRPD-Spektrum ist. Zudem nimmt die berechnete Intensität der Bande g, welche der frustrierten Rotation des  $\text{B}_3$ -Rings in der Molekülebene zugeschrieben wurde (siehe Tabelle 1), aufgrund der thermischen Aktivierung der gegenseitigen Quasirotation zwischen innerem und äußerem Ring mit steigender Temperatur ab. Bande e wird ebenfalls im BOMD-Spektrum vorausgesagt, ihre Intensität nimmt mit der Temperatur zu und bildet schließlich ein breite Absorption, welche die Banden c, d, e und f einschließt. Die Analyse der BOMD-Trajektorien zeigt schließlich, dass die Banden e und g direkt der Auslenkung der ungehinderten, internen Quasirotation des  $\text{B}_3$ -Rings zuzuschreiben sind. Interessanterweise wurde für den verwandten, neutralen  $\text{B}_{12}$ -Cluster, dem ein Boratom im äußeren Ring fehlt, keine solche Dynamik gefunden.<sup>[12]</sup> In der Tat ergeben hier statische sowie BOMD-Berechnungen beide ein ähnliches IR-Spektrum. Insbesondere sind bei erhöhten Temperaturen keine „verschwindenden“ Banden im BOMD-Spektrum zu beobachten (siehe Abbildung S3).

Der hier diskutierte hoch dynamische Charakter des  $\text{B}_{13}^+$  macht ein besonderes Verhalten sichtbar, das wesentlich über die typische Konformationsdynamik schwach gebundener van-der-Waals-Komplexe und wasserstoffbrückengebundener Cluster hinausgeht. Ebenso unterscheidet sich dieser vom Verhalten der zuvor beschriebenen stark gebundenen Cluster  $\text{Au}_7^+$  oder  $\text{Si}_{16}\text{V}^+$ .<sup>[13]</sup> Die inhärente Dynamik des  $\text{B}_{13}^+$  ist hier direkt mit seiner Aromatizität verknüpft, d.h. die delokalisierten Elektronen führen zur Abwesenheit jeglicher lokalisierter Bindungen zwischen dem inneren  $\text{B}_3$ - und dem äußeren  $\text{B}_{10}$ -Ring. Somit erfordert die interne Rotation in diesem Fall nicht das formale Brechen und Bilden von kovalenten Bindungen. Die Identifizierung und Charakterisierung solcher speziellen Bindungssituationen könnte letztendlich äußerst hilfreich bei der Konzeption und Entwicklung neuer Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften sein.

Schlussendlich zeigt unsere Studie auch, dass molekulare Stabilität keine strukturelle Starrheit voraussetzt.

### Danksagung

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Sonderforschungsbereich SFB 1109 und ein DFG-Forschungsstipendium (FI 893/4). X.S. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Postdoktorandenstipendium. Wir danken dem ZIH Dresden für die Bereitstellung von Rechenzeit.

**Stichwörter:** Anharmonische Effekte · Borcluster · Infrarot-Photodissoziationsspektroskopie · Interne Rotation · Molekulardynamik-Simulationen

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 501–504  
*Angew. Chem.* **2017**, *129*, 515–519

- 
- [1] B. Albert, H. Hillebrecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8640–8668; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8794–8824.
- [2] I. Boustani, A. Quandt, E. Hernandez, A. Rubio, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 3176–3185.
- [3] a) D. Ciuparu, R. F. Klie, Y. M. Zhu, L. Pfefferle, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 3967–3969; b) F. Liu, C. M. Shen, Z. J. Su, X. L. Ding, S. Z. Deng, J. Chen, N. S. Xu, H. J. Gao, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2197–2205.
- [4] a) A. P. Sergeeva, I. A. Popov, Z. A. Piazza, W.-L. Li, C. Romanescu, L.-S. Wang, A. I. Boldyrev, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1349–1358; b) E. Oger, N. R. M. Crawford, R. Kelting, P. Weis, M. M. Kappes, R. Ahlrichs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8503–8506; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8656–8659; c) Q. Chen, W.-L. Li, Y.-F. Zhao, S.-Y. Zhang, H.-S. Hu, H. Bai, H.-R. Li, W.-J. Tian, H.-G. Lu, H.-J. Zhai, S.-D. Li, J. Li, L.-S. Wang, *ACS Nano* **2015**, *9*, 754–760.
- [5] L. Hanley, J. L. Whitten, S. L. Anderson, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5803–5812.
- [6] A. Ricca, C. W. Bauschlicher, *Chem. Phys.* **1996**, *208*, 233–242.
- [7] J. E. Fowler, J. M. Ugalde, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 397–403.
- [8] A. N. Alexandrova, A. I. Boldyrev, H.-J. Zhai, L.-S. Wang, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2811–2866.
- [9] a) G. Martínez-Guajardo, A. P. Sergeeva, A. I. Boldyrev, T. Heine, J. M. Ugalde, G. Merino, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6242–6244; b) J. Zhang, A. P. Sergeeva, M. Sparta, A. N. Alexandrova, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8512–8515; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8640–8643; c) G. Merino, T. Heine, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10226–10227; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10372–10373.
- [10] H.-J. Zhai, Y.-F. Zhao, W.-L. Li, Q. Chen, H. Bai, H.-S. Hu, Z. A. Piazza, W.-J. Tian, H.-G. Lu, Y.-B. Wu, Y.-W. Mu, G.-F. Wei, Z.-P. Liu, J. Li, S.-D. Li, L.-S. Wang, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 727–731.
- [11] C. Romanescu, D. J. Harding, A. Fielicke, L.-S. Wang, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 014317.
- [12] L. Liu, D. Moreno, E. Osorio, A. C. Castro, S. Pan, P. K. Chattaraj, T. Heine, G. Merino, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 27177–27182.
- [13] a) L. M. Ghiringhelli, P. Gruene, J. T. Lyon, D. M. Rayner, G. Meijer, A. Fielicke, M. Scheffler, *New J. Phys.* **2013**, *15*, 083003; b) P. Claes, E. Janssens, V. T. Ngan, P. Gruene, J. T. Lyon, D. J. Harding, A. Fielicke, M. T. Nguyen, P. Lievens, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 173401.

Eingegangen am 5. Oktober 2016

endgültige Fassung veröffentlicht am 5. Dezember 2016