



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 7367

FT-ICR-MS Studien zur Reaktivität kationischer Münzmetallcluster und zur elektronischen Stabilität von Fullerenanionen

M. Neumaier

Institut für Nanotechnologie

Januar 2008

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7367

**FT-ICR-MS Studien zur Reaktivität
kationischer Münzmetallcluster und zur
elektronischen Stabilität von Fullerenanionen**

Marco Neumaier

Institut für Nanotechnologie

von der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
der Universität Karlsruhe (TH) genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
2008

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

urn:nbn:de:0005-073670

**FT-ICR-MS Studien zur Reaktivität
kationischer Münzmetallcluster und zur
elektronischen Stabilität von Fullerenanionen**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften der

Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl. Chem. Marco Neumaier

aus Karlsruhe

Dekan: Prof. Dr. H. Puchta

Referent: Prof. Dr. M. M. Kappes

Korreferent: Prof. Dr. M. Olzmann

Tag der mündlichen Prüfung: 12.07.2007

Meinen Eltern

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die chemische Reaktivität kationischer Münzmetallcluster gegenüber Kohlenmonoxid (CO) sowie die elektronische Stabilität von Fullerenanionen untersucht.

Zur Erzeugung der Metallcluster wurde zunächst eine im Arbeitskreis konstruierte Laserverdampfungsquelle an das vorhandene Fourier-Transform-Massenspektrometer adaptiert und optimiert.

Weiterhin wurde die Reaktivität kationischer Goldcluster Au_n^+ ($n = 1 - 65$) und kleiner gemischter Silber-Gold-Cluster Ag_mAu_n^+ ($m + n = 1 - 6$) gegenüber CO untersucht. Es wurden CO-Adsorptionsratenkonstanten bestimmt, die eine starke Abhängigkeit sowohl von der Clustergröße (Goldcluster) als auch von der Zusammensetzung (Silber-Gold-Cluster) zeigten. Über das kinetische Modell der strahlungsvermittelten Assoziation konnten aus den gemessenen Ratenkonstanten Bindungsenergien von CO an die entsprechenden Cluster abgeleitet werden. Um sowohl Grundzustandsstrukturen als auch CO-Bindungsenergien zu bestimmen, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Es zeigte sich eine gute Übereinstimmung der berechneten Bindungsenergien mit den aus der kinetischen Modellierung gewonnenen Daten. Grundsätzlich wurde eine starke Abnahme der CO-Bindungsenergie (ca. 1,03 eV für $\text{Au}_5(\text{CO})^+$ bis 0,65 eV für $\text{Au}_{41}(\text{CO})^+$) mit zunehmender Clustergröße festgestellt. Dieses Verhalten konnte auf eine zunehmende Delokalisierung der positiven Ladung zurückgeführt werden und zeigt, dass elektrostatische Anteile einen Großteil der CO-Bindungsenergie bei kleineren Goldclustercarbonylkationen ausmachen. Bei den gemischten Silber-Gold-Clustern wurde eine Abnahme der CO-Bindungsenergie mit steigendem Anteil an Silberatomen in den jeweiligen Clustern festgestellt. Dies konnte mit einer Erhöhung der Energie des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) in den Ag_mAu_n^+ -Clustern erklärt werden. Neben Metallclustern eignen sich Fullerene besonders gut zum Studium größenabhängiger Eigenschaften, da die Fullerene (C_{60} , C_{70} – C_{86} , ...) eine homologe Rei-

he bilden. Desweiteren besitzt der Fullerenkäfig eine hohe Stabilität. Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch die elektronische Stabilität von Fullerenmono- und Fullerenanionen (von C_{76} , C_{84}) untersucht. Insbesondere Moleküldianionen stellen ein derzeit intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet dar, da Dianionen, welche hinsichtlich eines Elektronenverlustes metastabil sind, durch die sogenannte repulsive Coulombbarriere stabilisiert werden können. So wurden Photodetachment-Experimente mit C_{76}^- , C_{76}^{2-} sowie mit C_{84}^- und C_{84}^{2-} durchgeführt. In allen Fällen wurde nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 532 nm bzw. 355 nm ein Elektronenverlust beobachtet. Es wurden die Photonenabsorptionsquerschnitte als auch die Anzahl absorbiertes Photonen bestimmt, welche für den Elektronenverlust notwendig sind. Durch eine Modellierung mit Hilfe des Klots-Modells für thermionische Elektronenemission konnte gezeigt werden, dass es sich bei der Elektronenemission nicht um einen direkten, sondern vielmehr um einen verzögerten Prozess handelt. Im Falle der Dianionen konnten aus den experimentellen Daten und mittels des Klots-Modells auch Aktivierungsbarrieren bezüglich des Elektronenverlustes bestimmt werden, welche vorwiegend durch die repulsive Coulombbarriere bestimmt werden.

Abstract

FT-ICR-MS studies on the reactivity of coinage metal clusters and on the electronic stability of fullerene anions

In the context of this work the chemical reactivity of cationic coinage metal clusters towards carbon monoxide (CO) as well as the electronic stability of fullerene anions have been studied.

In order to generate metal clusters a home-built laser vaporization source was adapted to the existing Fourier transform mass spectrometer and has been optimized. Further the reactivity of cationic gold clusters Au_n^+ ($n = 1 - 65$) and of mixed silver-gold clusters Ag_mAu_n^+ ($m + n = 1 - 6$) towards CO has been examined. Rate constants of CO adsorption has been determined which were found to depend strongly on the cluster size (gold clusters) and on the composition (silver-gold clusters). By applying the kinetic model of radiative association to the measured rate constants binding energies of CO to the clusters could be derived. In order to determine ground state structures and CO binding energies DFT calculations were accomplished. A good agreement between the computed binding energies and the data from the kinetic modelling has been found. In principle a strong decrease of the CO-binding energy (approx. 1,03 eV for $\text{Au}_5(\text{CO})^+$ to 0,65 eV for $\text{Au}_{41}(\text{CO})^+$) with increasing cluster size could be observed. This behavior can be attributed to an increasing delocalization of the positive charge and shows that electrostatic forces constitute a majority of the CO binding energy especially for smaller gold cluster carbonyl cations. For the mixed silver-gold clusters a reduction of the CO binding energy with increasing number of silver atoms for a given cluster size was observed. This could be explained with an increase of the energy of the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) in the Ag_mAu_n^+ clusters.

As fullerenes (C_{60} , C_{70} – C_{86} ,...) form a homologous row they are (besides metal clusters) suitable to study size-dependent characteristics. Furthermore the fullerene cage possesses a high stability. Within this work the electronic stability of fullerene mono- and dianions (of C_{76} , C_{84}) was studied. At present especially molecular dianions represent an intensively worked field of research as dianions which are metastable towards electron loss are stabilized by the so-called repulsive Coulomb barrier. Thus photodetachment experiments with C_{76}^- , C_{76}^{2-} and with C_{84}^- and C_{84}^{2-} were accomplished. In all cases studied after irradiation with light (532 nm or 355 nm) an electron loss was observed. Photoabsorption cross sections and the number of required absorbed photons in order to induce electron loss were determined. By way of the Klots model for thermionic electron emission it could be shown that electron detachment does not occur via a direct process but predominantly via a delayed process. In case of the dianions also activation barriers for electron loss could be determined from the experimental data by means of the Klots model which are a direct manifestation of the repulsive Coulomb barrier.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Experimenteller Aufbau	7
2.1	Vakuumsystem	8
2.2	ICR-Zelle	11
2.2.1	Ionen-Einfang	12
2.2.2	Die Bewegungsmoden der Ionen in der ICR-Zelle	15
2.2.3	Ionennachweis	21
2.2.4	Massenselektion	26
2.2.5	Die Infinity-Zelle	28
2.3	Elektrosprayionisierung	29
2.3.1	Mechanismus des Elektrosprayprozesses	29
2.3.2	Elektrosprayionenquelle	31
2.4	Laserverdampfungsquelle	36
2.4.1	Metallclustererzeugung mittels Laserverdampfung	36
2.4.2	Aufbau der Laserverdampfungsquelle	37
2.4.3	Zeitgebung	42
2.4.4	Quadrupolumlenker	46
2.5	Hochspannungsoptik	50
2.6	Lasersystem	51
2.7	Datenauswertung	51
3	Modelle und Theorie	55
3.1	Reaktionskinetik	55
3.2	Bimolekulare Stöße	61
3.3	Unimolekularer Zerfall	64
3.4	Strahlungsvermittelte Assoziation	68

3.5	Dichtefunktionaltheorie	70
3.6	Photodissoziationsspektroskopie	75
3.7	Verzögerte Elektronenemission	78
4	Ergebnisse der Metallcluster-Experimente	81
4.1	Adsorption von CO an kationische Goldcluster	81
4.2	Bindungsenergien und Strukturen: Kationische Goldcluster	93
4.2.1	Dichtefunktionalrechnungen	93
4.2.2	Experimentelle Bindungsenergien	98
4.3	Adsorption von CO an kationische Silber-Gold-Cluster	112
4.4	Bindungsenergien und Strukturen: Kationische Silber-Gold-Cluster .	118
4.4.1	DFT-Rechnungen: Gemischte Cluster	118
4.4.2	Bindungsenergien: Experiment und Theorie	124
4.5	Bevorzugte Bindungspositionen	127
5	Photodetachment von Fullerenmono- und Fullerendianionen	137
5.1	Photodetachment von Fullerenmonoanionen bei 355 nm	138
5.1.1	Modellierung mittels Klots-Modell: Monoanionen	143
5.2	Photodetachment von Fullerendianionen bei 355 nm und 532 nm . .	147
5.2.1	Modellierung mittels Klots-Modell: Dianionen	152
6	Zusammenfassung und Ausblick	159
	Literatur	165
A	Die Haarhoff-Näherung	177
B	Thermalisierung	179
C	Pulsprogramm für Metallclusterexperimente	181
D	Kinetiken	187

E	Ratenkonstanten der kationischen Goldcluster	191
F	Schwingungswellenzahlen und Rotationskonstanten von Au_{20}^+	193

1 Einleitung

Die vorliegende Doktorarbeit hat zum einen die Reaktivität kationischer Münzmetallcluster als auch die elektronische Stabilität von Fullerenmonoanionen sowie Fullerenanionen zum Thema. Den weitaus umfangreicheren Teil stellen die Experimente mit Metallclustern dar.

Reaktivität von Metallclustern Die Metalle Kupfer, Silber und Gold bezeichnet man auch als „Münzmetalle“, da sie aufgrund ihrer Korrosionsbeständigkeit seit Jahrtausenden zur Herstellung von Geldmünzen verwendet wurden. Insbesondere Gold wurde viele Jahrhunderte als chemisch inert betrachtet. So ist es beispielsweise das einzige Metall, welches sich nicht direkt mit Schwefel umsetzen lässt [1]. Die chemische Inertheit von Gold trifft jedoch nur auf die Volumenphase des Metalls zu. Sehr kleine Goldteilchen — sogenannte Goldcluster, welche das Bindeglied zwischen dem Atom und dem Festkörper darstellen — zeigen hingegen sehr interessante chemische Eigenschaften [2].

Ende der achtziger Jahre wurde von Haruta *et al.* [3] entdeckt, dass auf Metalloxidoberflächen abgeschiedene Goldnanopartikel die Oxidation von Kohlenmonoxid mit molekularem Sauerstoff schon bei einer Temperatur von 200 K katalysieren, worauf das Interesse an den katalytischen Eigenschaften von Gold rapide anstieg. Diese wurden bislang vorwiegend auf der Basis von Oberflächenexperimenten untersucht: Goodman *et al.* zeigten beispielsweise, dass die katalytische Aktivität bezüglich CO-Oxidation von kleinen, auf einer TiO_2 -Oberfläche befindlichen Goldnanopartikeln, bei einem Partikeldurchmesser von etwa 3 nm und einer Höhe von zwei atomaren Lagen (ca. 300 Goldatome) ein Maximum aufweist [4]. Freund *et al.* konnten nachweisen, dass die Bindungsstärke von CO an große Goldinseln auf FeO vergleichbar ist mit der Bindungsstärke von CO an Gold-Einkristalloberflächen [5, 6]. Sehr kleine Goldinseln schienen CO jedoch stärker zu binden, was auf die Gegenwart niedrig koordinierter Goldatome zurückgeführt wurde. Von Heiz *et al.*

wurden die katalytischen Eigenschaften *massenselektierter* Goldcluster untersucht, welche aus der Gasphase auf einer MgO-Oberfläche deponiert wurden [7–9]. Als kleinster Cluster, der in der Lage ist, die CO-Oxidation zu katalysieren, wurde Au_8 gefunden. Die katalytische Aktivität wurde auf einen Ladungstransfer von F-Zentren des Substrates auf die Goldcluster zurückgeführt. Experimente mit massenselektierten Clustern sind sehr wichtig, da sie zum Verständnis der katalytischen Prozesse auf molekularer Ebene beitragen. Oberflächenexperimente haben den Nachteil, dass eine Wechselwirkung der zu untersuchenden Teilchen mit dem Substrat nicht verhindert werden kann. So weiss man beispielsweise, dass die Art des Substrats, auf dem sich die Nanopartikel befinden, eine entscheidende Rolle bei der katalytischen Aktivität spielt [10].

Mit Gasphasenexperimenten, wie sie im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, ist es möglich, *massenselektierte, isolierte* Metallcluster sowohl als Funktion der Clustergröße als auch als Funktion der Ladung zu untersuchen. Von Bondybey *et al.* wurde beispielsweise in einem FT-ICR-Massenspektrometer die Adsorption von CO an anionische Goldcluster Au_n^- bis $n = 16$ untersucht, wobei für Au_{11}^- ein ausgeprägtes Reaktivitätsmaximum beobachtet wurde [11]. Smalley *et al.* studierten die CO-Adsorption an kationische Goldcluster und fanden eine erhöhte Stabilität für $\text{Au}_7(\text{CO})^+$ sowie für $\text{Au}_{19}(\text{CO})^+$ als auch eine starke Abhängigkeit der Reaktivität von der Clustergröße [12]. Bei diesen Experimenten wurden jedoch keine Ratenkonstanten der CO-Anlagerung bestimmt. Kürzlich wurde durch massenspektrometrische Methoden in Kombination mit *ab-initio*-Rechnungen der katalytische Zyklus der CO-Oxidation mit O_2 am Golddimer Au_2^- aufgeklärt [13].

Ein Ziel dieser Arbeit war es nun, die Reaktivität kationischer Goldcluster sowie kationischer gemischter Silber-Gold-Cluster gegenüber CO in einem FT-ICR-MS¹ zu bestimmen und quantitativ auszuwerten. Die FT-ICR-Massenspektrometrie stellt

¹Fourier-Transform-Ionen-Cyclotron-Resonanz-Massenspektrometer

dabei eine sehr leistungsfähige Methode dar, da sie aufgrund der sehr hohen Massenauflösung eine eindeutige Bestimmung der Stöchiometrie der Molekülonen erlaubt.

Zur Erzeugung der Metallclusterionen wurde eine im Arbeitskreis konstruierte Laserverdampfungsquelle verwendet. Diese wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit erstmals in Betrieb genommen, weshalb ein großer Teil der Arbeit darin bestand, die Laserverdampfungsquelle an das FT-ICR-MS zu adaptieren und die zeitliche Synchronisation von Clusterquelle und FT-ICR-MS zu optimieren.

Parallel sollten zur Interpretation der experimentellen Ergebnisse mit dem Programmpaket *Turbomole* [14] *ab-initio*-Rechnungen, basierend auf der Dichtefunktionaltheorie, durchgeführt werden. Die Experimente sollten Aufschluss darüber geben, von welchen molekularen Eigenschaften die Reaktivität der Cluster gegenüber CO bestimmt wird. Gerade im Hinblick auf künftige Experimente, welche sich mit der katalytischen Aktivität dieser Cluster beschäftigen, sind diese Arbeiten essentiell.

Elektronische Stabilität von mehrfach negativ geladenen Anionen (Multianionen) Neben der chemischen Reaktivität von Clustern ist auch ihre elektronische Stabilität von Interesse. Insbesondere mehrfach negativ geladene Teilchen, wie z.B. Dianionen, stellen derzeit ein intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet dar [15, 16]. Die meisten Moleküle besitzen eine positive *erste* Elektronenaffinität, weshalb die entsprechenden Anionen stabile Spezies darstellen. Die *zweiten* Elektronenaffinitäten vieler Moleküle sind jedoch negativ, was dazu führt, dass die Moleküldianionen instabil oder metastabil sind. Grund hierfür ist die Coulombabstoßung der zwei sich auf dem Molekül befindlichen Elektronen. So ist beispielsweise das Sulfatanion SO_4^{2-} in der Gasphase elektronisch instabil [17]. Trotzdem wurden Spezies mit negativen zweiten Elektronenaffinitäten in Gasphasenexperimenten bereits beobachtet. Die Stabilisierung metastabiler Dianionen ist auf die repulsi-

ve Coulombbarriere zurückzuführen, welche ein Elektron zum Verlassen des Teilchens überwinden muss. Ob ein Molekül mit negativer zweiter Elektronenaffinität durch diese repulsive Coulombbarriere ausreichend stabilisiert werden kann, hängt auch von der Größe des Moleküls ab. Die kleinsten Dianionen, welche bislang experimentell nachgewiesen wurden, sind fünfatomige Moleküle wie z.B. Platin-Tetrahalogenid-Dianionen PtX_4^{2-} ($X = \text{Br}, \text{Cl}$) [18, 19]. Für PtCl_4^{2-} wurde beispielweise ein Elektronenverlust beobachtet, der mit einem Tunnelprozess durch die repulsive Coulombbarriere erklärt wurde.

In den vergangenen Jahren wurden besonders Fullerenidionen untersucht, da sie sich aufgrund der Stabilität des Fullerenkäfigs hervorragend als Modellsysteme eignen. Da die Fullerene ($\text{C}_{60}, \text{C}_{70} - \text{C}_{86}, \dots$) eine homologe Reihe bilden, lassen sich an ihnen sehr gut molekulare Eigenschaften als Funktion der Käfiggröße untersuchen. Das Dianion des Buckminsterfullerens (C_{60}^{2-}) ist in der Gasphase nicht stabil, wurde jedoch schon massenspektroskopisch nachgewiesen [20, 21] sowie durch Elektronentransfer von Na auf C_{60}^- in einem Speicherring erzeugt und detektiert [22, 23]. Ein weiteres Beispiel ist das Fullerenidion C_{70}^{2-} , welches in der Gasphase unter Ultrahochvakuumbedingungen mit einer Halbwertszeit von etwa 80s unter Elektronenverlust zerfällt [24]. Im Falle von C_{70} wurde später die zweite Elektronenaffinität mittels Photoelektronenspektroskopie zu 0,02 eV bestimmt [25]. Jedoch gibt es auch Abschätzungen der zweiten Elektronenaffinität, wonach diese kleiner null ist [26]. Die zweiten Elektronenaffinitäten der Fullerene C_{76} , C_{78} sowie C_{84} wurden kürzlich durch Photoelektronenspektroskopie-Experimente bestimmt [26–28]. Die zweiten Elektronenaffinitäten dieser Fullerene sind positiv und nehmen mit zunehmender Clustergröße zu.

Neben den Elektronenaffinitäten sind auch Informationen über die Höhe der repulsiven Coulombbarriere von Interesse. Diese lässt sich ebenfalls durch photoelektronenspektroskopische Experimente abschätzen und beträgt für C_{76}^{2-} etwa 0,9–1,5 eV [26, 28]. Kürzlich konnte auch durch energieaufgelöste Elektronen-Transfer-

Kollisionsexperimente in einer ICR-Zelle gezeigt werden, dass die Aktivierungsbarriere für den (exothermen) Elektronentransfer von Fullerendianionen auf SF_6 auf die repulsive Coulombbarriere der Fullerendianionen zurückzuführen ist [29, 30].

Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit war, Laser-Photodetachment-Experimente an Fullerenmonoanionen C_{76}^- und C_{84}^- sowie Fullerendianionen C_{76}^{2-} und C_{84}^{2-} bei den Wellenlängen 355 nm und 532 nm durchzuführen um daraus Rückschlüsse auf Photonenabsorptionsquerschnitte als auch auf die Anzahl benötigter Photonen hinsichtlich eines Elektronenverlustes zu ziehen. Durch einen Vergleich der experimentellen Daten mit statistischen Ratenmodellen lassen sich dadurch auch Informationen bezüglich der repulsiven Coulombbarriere ableiten.

2 Experimenteller Aufbau

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden alle Experimente an einem kommerziellen FT-ICR-Massenspektrometer (Bruker Daltonics) durchgeführt. Eine schematische Übersicht der Apparatur ist in Abbildung 1 gezeigt. Im Folgenden soll nur ein kurzer Überblick gegeben werden, eine genauere Beschreibung der einzelnen Komponenten findet sich in folgenden Abschnitten.

Für die Erzeugung von Ionen stehen zwei Ionenquellen zur Verfügung. Mittels einer Elektrosprayionenquelle (ESI-Quelle) ① lassen sich Ionen aus Lösung (z.B. anorganische Salze, solvatisierte Cluster, gelöste Proteine, etc.) erzeugen und in die Gasphase überführen. Die ESI-Quelle kann mitsamt der Desolvatationskapillare ③, dem Ionentrichter ④ und dem Hexapolspeicher ⑤ an Position ⑥ abgeflanscht werden. Dort lässt sich zur Erzeugung von Metallclusterionen eine im Arbeitskreis konstruierte Laserverdampfungseinheit ② adaptieren, die auf einem Schienensystem mobil angebracht ist. Der Wechsel der Ionenquellen einschließlich Pumpzeiten kann so in ca. zwei Stunden bewerkstelligt werden.

Die Metallclusterionen werden durch Laserbeschuss eines Metalltargets ⑭ mittels eines Nd:YAG-Lasers ⑯ bei gleichzeitiger Kühlung mit Helium als Stoßgas erzeugt und durch einen Quadrupolumlenker ⑬ um 90° in Richtung ICR-Zelle ⑩ umgelenkt.

Die ICR-Zelle (InfinityTM, Bruker Daltonics) dient zur Speicherung und zum Nachweis der Ionen und befindet sich in einem 7 T starken, supraleitenden Magneten (Magnex Scientific) ⑨. Für den Transfer der Ionen in die ICR-Zelle wird eine Hochspannungsoptik (HS-Ionenoptik) ⑦ verwendet. Ein Teil des Transferbereiches lässt sich vom Ultrahochvakuumbereich bei Nichtbetrieb des Massenspektrometers durch ein Sperrventil ⑧ abtrennen.

Für Gasphasenreaktionsexperimente können über drei softwaregesteuerte Pulsventile (General Valve) bzw. ein manuelles Feinregulierungsventil Gase in die ICR-Zelle eingeleitet werden. Hierfür stehen drei Gasreservoirs ⑪ zur Verfügung, die

mit den entsprechenden Gasen befüllt werden können.

Für Photodissoziationsexperimente kann ein OPO-(optisch-parametrischer Oszillator) Lasersystem (Continuum, Panther) verwendet werden. Mit diesem lässt sich Strahlung von ca. 2550 nm bis 205 nm erzeugen und in die ICR-Zelle einkoppeln.

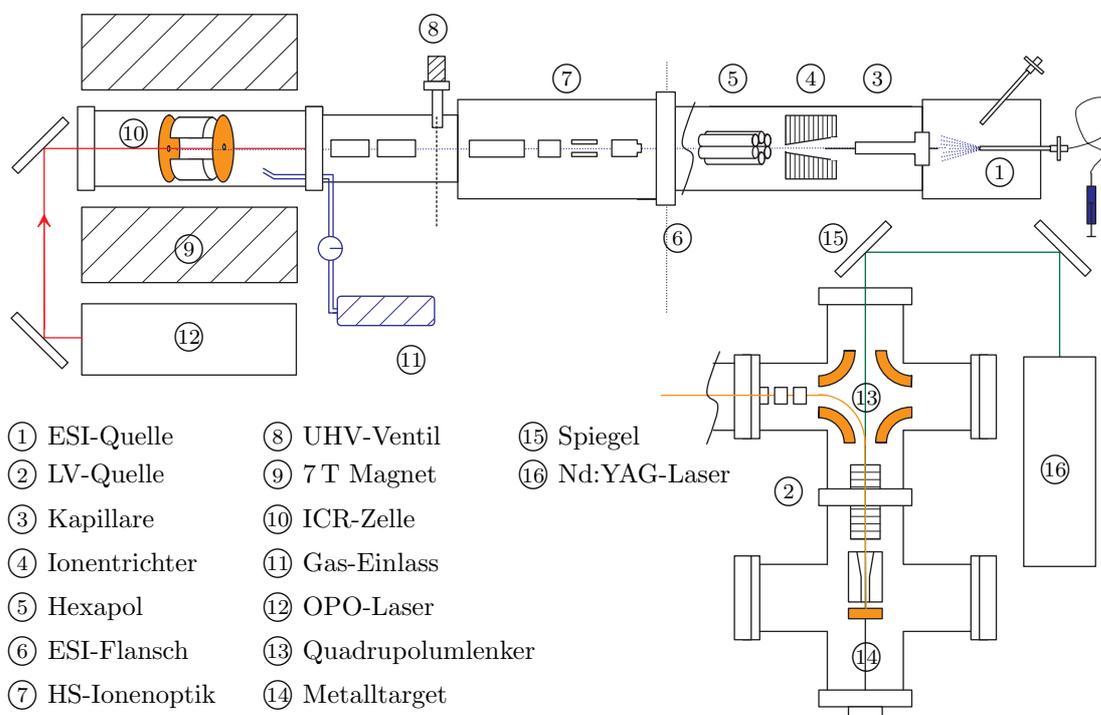


Abbildung 1: Experimenteller Aufbau.

2.1 Vakuumsystem

Da das FT-ICR-Massenspektrometer sowohl mit einer Elektrosprayionquelle als auch mit einer Laserverdampfungsquelle betrieben werden kann, erfolgt die Beschreibung des Vakuumsystems im Folgenden für beide Ionen-Quellen getrennt.

Betrieb mit Elektrosprayionquelle Die Elektrosprayionquelle hat zwei differentielle Pumpstufen, die den Druck von 1 bar (Spraybereich) auf $2 \cdot 10^{-3}$ mbar (Basisdruck bei geschlossener Desolvatationskapillare: $5 \cdot 10^{-6}$ mbar) im Bereich

des Hexapols (Abbildung 2) reduzieren. Die Trennung der ersten von der zwei-

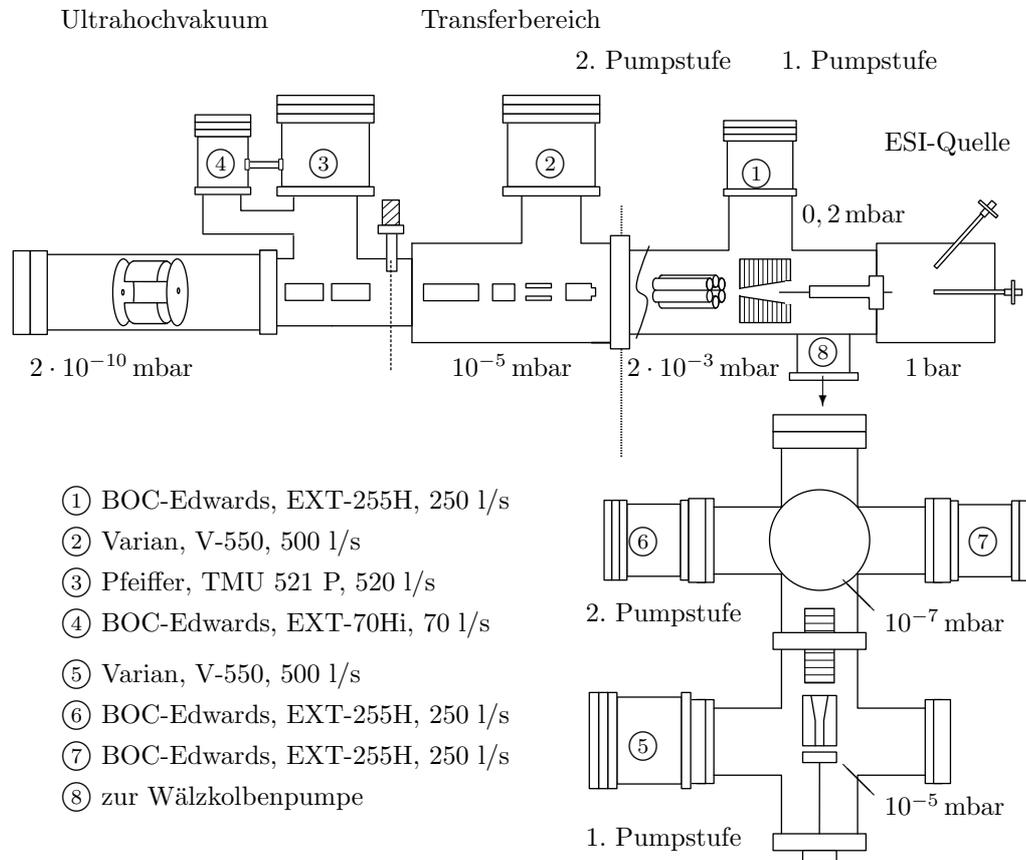


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Vakuumsystems. Die angegebenen Drücke beziehen sich auf die Apparatur in Betrieb. Bezüglich verwendete Vorpumpen siehe Text.

ten Pumpstufe der Elektrosprayionenquelle geschieht durch einen Ionentrichter. Ein Druck von 0,2 mbar (Basisdruck: $< 10^{-4}$ mbar) in der ersten Pumpstufe wird mit Hilfe einer Wälzkolbenpumpe (BOC-Edwards, EH 250, 70 l/s) und einer vorgeschalteten Drehschieberpumpe (BOC-Edwards, E2M30, 18 m³/h) erzielt. Der Hexapolbereich wird mit einer Turbomolekularpumpe (BOC-Edwards EXT-255H, 250 l/s, Vorpumpe: BOC-Edwards, RV-12, 14, 2 m³/h) und der Transferbereich mit einer weiteren Turbomolekularpumpe (Varian, V-550, 500 l/s, Vorpumpe: BOC-Edwards, RV-12, 14, 2 m³/h) gepumpt. Nach dem Sperrventil wird der Druck durch

eine Turbomolekularpumpe (Pfeiffer, TPU 521, 500 l/s), welche in Kombination mit einer kleineren Turbomolekularpumpe (BOC-Edwards, EXT-70Hi, 70 l/s, Vorpumpe: BOC-Edwards, RV-12, 14, 2 m³/h) im *interlace-mode* betrieben wird, auf $2 \cdot 10^{-10}$ mbar reduziert.

Die Druckmessung in der ICR-Zelle erfolgt durch eine Ionisationsmessröhre (Granville-Phillips, 360 STABIL-ION Gauge). Alle in dieser Arbeit angegebenen Drücke wurden entsprechend der Gassensitivität der Druckmessröhre korrigiert. Des Weiteren wurde eine Korrektur bezüglich des Magnetfeldes durchgeführt. Der wahre Druck p_r ergibt sich somit aus dem am Display angezeigten Druck p_d zu

$$p_r = \frac{5,25}{R_x} \cdot p_d, \quad (2.1)$$

wobei R_x ein vom sich in der ICR-Zelle befindlichen Gas abhängiger Korrekturfaktor ist (siehe z.B. Ref. [31]).

Betrieb mit Laserverdampfungsquelle Der Druck in der Laserverdampfungs-einheit wird über zwei Pumpstufen reduziert. In der ersten Pumpstufe wird der Druck mit einer Turbomolekularpumpe (Varian, V-550, 500 l/s, Vorpumpe: Leybold SC15D, ölfreie Scroll-Pumpe) auf ca. 10^{-5} mbar bei einer Repetitionsrate von 3 Hz (Basisdruck: $5 \cdot 10^{-8}$ mbar) reduziert. Die zweite Pumpstufe, welche von der ersten durch einen Skimmer (Öffnung: \varnothing 1,5 mm) getrennt ist und den Quadrupolulenker beinhaltet, wird über zwei Turbomolekularpumpen (BOC-Edwards, EXT-255H, 250 l/s) auf 10^{-7} mbar (Basisdruck: $3,5 \cdot 10^{-8}$ mbar) gepumpt. Da die Laserverdampfungs-einheit direkt an den Transferbereich des FT-ICR-Massenspektrometers adaptiert wird (Kapitel 2), wird für die zweite Pumpstufe die Vorpumpe des Transferbereichs (BOC-Edwards, RV-12) verwendet.

2.2 ICR-Zelle

Die Methode Ionen in einer Penning-Falle² mittels eines magnetischen Feldes, das einem elektrostatischen Quadrupolfeld überlagert ist, zu speichern, geht auf F. M. Penning zurück [32] und wurde später von J. R. Pierce weitergeführt [33, 34]. Für die Weiterentwicklung von Ionen-Fallen und für ihren Einsatz beim Messen physikalischer Teilcheneigenschaften mit sehr großer Genauigkeit erhielt 1989 H. Dehmelt zusammen mit W. Paul die Hälfte des Nobelpreises in Physik. Die andere Hälfte ging an N. F. Ramsey für die Entwicklung von Atomuhren.

Es kommen sowohl hyperbolische, kubische, orthorhombische und zylindrische Zellen zum Einsatz. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine zylindrische ICR-Zelle (Bruker Daltonics, Billerica, MA, USA, InfinityTM-Zelle) verwendet. Diese besteht

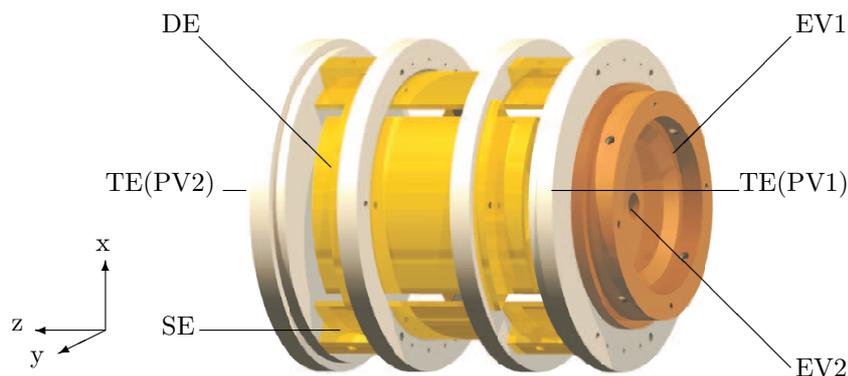


Abbildung 3: Technische Zeichnung der InfinityTMICR-Zelle, bestehend aus jeweils zwei Speicherelektroden (TE), zwei Detektionselektroden (DE) sowie zwei Sendeelektroden (SE). Am Zelleingang befindet sich eine Elektrode EV1, in welche ein Elektrodenpaar EV2 integriert ist (nicht dargestellt). Die Speicherelektroden sind jeweils auf die äußeren Endplatten (Material: Marcor) aufstrukturiert (siehe Kapitel 2.2.5). Der Magnetfeldvektor \vec{B} zeigt in z-Richtung

aus zwei sich gegenüberliegenden Speicherelektroden TE ($\varnothing=60$ mm, Abstand: 63 mm), zwei Sendeelektroden SE (Länge: 63 mm) sowie zwei Detektionselektroden

²Unter einer Penning-Falle versteht man eine ICR-Zelle mit hyperbolischen Ringelektroden, weshalb im Folgenden der Ausdruck ICR-Zelle verwendet wird.

DE (Länge: 54 mm) (Abbildung 3). Zur Speicherung der Ionen in axialer Richtung (z-Richtung) wird an die hintere Speicherelektrode eine Spannung PV2 und an die vordere eine Spannung PV1 angelegt. Diese besitzt für die Speicherung von z.B. Kationen ein positives Vorzeichen und beträgt typischerweise 1–2 V. Die Speicherelektroden bestehen aus einer Marcor-Scheibe, auf die eine Elektrodengeometrie aufgedampft ist, die das Feld einer unendlich langen (*infinity*), idealen Zelle erzeugt (siehe Kapitel 2.2.5). Die Sende- und Detektionselektroden sind während der Speicherzeit der Ionen geerdet. Die Speicherung der Ionen in radialer Richtung (xy-Richtung) geschieht durch ein homogenes Magnetfeld, welches die Ionen auf Zyklotronbahnen senkrecht zum \vec{B} -Feld zwingt. Die ICR-Zelle befindet sich hierzu im homogenen Bereich ($\Delta B/B \leq 10^{-6}$) des Magnetfeldes, welches durch einen 7 T starken supraleitenden Magneten erzeugt wird.

2.2.1 Ionen-Einfang

Ionen können auf mehrere Arten in die ICR-Zelle injiziert werden. Zum einen können sie statisch mit Hilfe der sogenannten *sidekick*-Technik oder dynamisch durch elektrostatisches Öffnen und Schließen der ICR-Zelle nach einer bestimmten Transferzeit P2 eingefangen werden. Beide Methoden haben ihre Vor- und Nachteile, die hier kurz diskutiert werden sollen.

Die sidekick-Methode Am Eingang der Zelle befindet sich eine Elektrode EV1, in die ein Elektrodenpaar EV2 integriert ist, das parallel zur Flugrichtung der Ionen angeordnet ist (siehe Abbildung 4). An das Elektrodenpaar EV2 kann eine Potentialdifferenz (DEV2) angelegt werden, wodurch die Ionen eine Geschwindigkeitskomponente orthogonal zum Magnetfeld \vec{B} erhalten (*sidekick*). Nach dem Ionentransfer (Transferzeit P2 = 5–10 ms) werden die Elektroden EV1 und EV2 auf das Speicherpotential PV1 gelegt. Die Technik Ionen mit Hilfe eines *sidekick*s einzufangen führt jedoch zu vergleichsweise großen Zyklotronradien und Magnetronradien, was

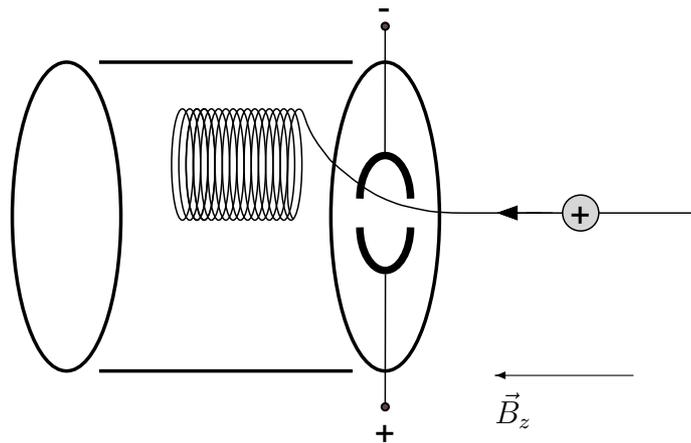


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Funktionsweise des *sidekicks*. Ein Kation wird durch den *sidekick* orthogonal zu den Magnetfeldlinien abgelenkt, wodurch eine Zyklotronbewegung resultiert (siehe Text).

z.B. bei Photodissoziationsexperimenten den Überlapp zwischen Ionenwolke und Laserstrahl erheblich vermindern kann [35]. Der Vorteil dieser Methode besteht jedoch darin, dass ein relativ großer Massenbereich von bis zu $\Delta(m/z) \approx 7000$ gleichzeitig eingefangen werden kann.³ Durch die Konversion von axialer kinetischer Energie der Ionen in Zyklotronenergie zeigt diese Methode auch eine geringe Diskriminierung bezüglich Ionen mit unterschiedlichen kinetischen Energien.

Dynamischer Einfang Eine weitere Möglichkeit Ionen in die ICR-Zelle zu transferieren besteht in der Absenkung des vorderen Speicherelektrodenpotentials (PV1) auf ca. +1 V bis +5 V. Die hintere Speicherelektrode liegt dagegen auf einem dazu relativ hohen Potential von +5 bis +9 V (beim Einfang von Kationen). Für die Effizienz dieser dynamischen Einfangmethode ist die Transferzeit P2 sehr kritisch und hängt stark von der Masse und der kinetischen Energie der Ionen ab. Haben alle Ionen annähernd die gleiche Geschwindigkeit, wie es z.B. für Ionen aus der Laserverdampfungsquelle der Fall ist, so ist die Flugzeit proportional zu $m^{1/2}$. Die Speicherelektroden müssen auf ein nahezu symmetrisches Potential gelegt werden,

³ m/z = Masse-zu-Ladung-Verhältnis

bevor die Ionen die Zelle aufgrund des stark asymmetrischen Potentials während des Einfangs wieder verlassen. Der Vorteil dieser Methode ist, dass die Ionen nahezu auf Achse eingefangen werden können. Bei sehr schweren Ionen mit großer kinetischer Energie lässt sich kurz nach dem Einfang ein Kühlgas (z.B. He, Ar) in die Zelle leiten, wodurch die Ionen durch Kollisionen mit den Gasatomen translatorisch gekühlt werden (*gas assisted dynamic trapping*). Dieser Vorgangs lässt sich mehrmals wiederholen um mehrere Ionenpakete in der ICR-Zelle zu akkumulieren (Abbildung 5). Metallclusterionen, welche mit der Laserverdampfungsquelle erzeugt werden, werden mit der dynamischen Methode eingefangen.

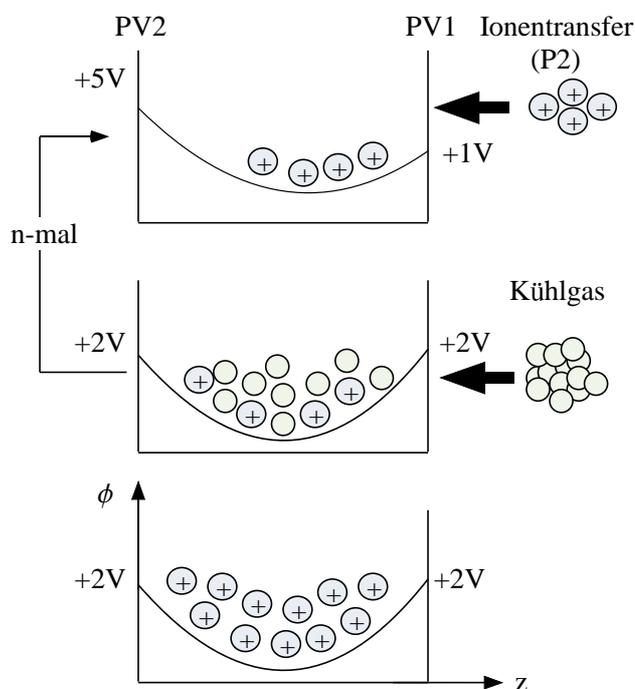


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Funktionsweise des dynamischen Ionentransfers unter Zuhilfenahme eines Kühlgases (*gas assisted dynamic trapping*). Um mehrere Ionenpakete in der ICR-Zelle zu akkumulieren, kann der Vorgang n-mal wiederholt werden.

2.2.2 Die Bewegungsmoden der Ionen in der ICR-Zelle

Zyklotronbewegung Ein geladenes Teilchen der Masse m und Ladung q mit der Geschwindigkeit \vec{v} wird in einem Magnetfeld \vec{B} durch die Lorentzkraft auf eine Kreisbahn mit Radius r gezwungen (siehe Abbildung 6)

$$\vec{F}_L = q\vec{v} \times \vec{B}. \quad (2.2)$$

Setzt man die Lorentzkraft mit der Zentrifugalkraft F_Z als skalare Größen ins Gleichgewicht, so erhält man

$$F_L = F_Z \quad (2.3)$$

$$Bv_{\perp}q = \frac{mv_{\perp}^2}{r}, \quad (2.4)$$

wobei v_{\perp} die Geschwindigkeitskomponente orthogonal zu \vec{B} ist. Mit der Winkelgeschwindigkeit

$$\omega = \frac{v_{\perp}}{r} \quad (2.5)$$

ergibt sich somit

$$m\omega^2 r = qB\omega r, \quad (2.6)$$

und für die Zyklotronkreisfrequenz ω_c der Ionen erhält man

$$\omega_c = \frac{qB}{m} = \frac{\nu_c}{2\pi}. \quad (2.7)$$

Für den Zyklotronradius ergibt sich

$$r_c = \frac{mv_{\perp}}{qB}. \quad (2.8)$$

Das elektrostatische Quadrupolfeld In einer ICR-Zelle wird dem Magnetfeld ein elektrostatisches Feld überlagert. Das elektrostatische Potential Φ in einer (leeren) ICR-Zelle muss der Laplace-Gleichung

$$\Delta\Phi(x, y, z) = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \cdot \Phi(x, y, z) = 0 \quad (2.9)$$

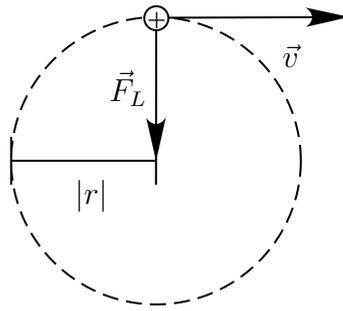


Abbildung 6: Zyklotronbewegung eines Ions (Kation) in einem Magnetfeld.

gehörchen und bestimmte Randbedingungen erfüllen, die von der Elektrodengeometrie vorgegeben werden. So muss beispielsweise das elektrostatische Potential an den Sendelektroden und den Detektionselektroden verschwinden. Ein Potential, das einer stabilen Translationsbewegung der Ionen in z -Richtung gerecht wird, ist z.B. ein parabolisches Potential gemäß Gleichung 2.10 mit den Konstanten α' und χ [36].

$$\Phi_Z = \alpha' z^2 + \chi \quad (2.10)$$

Dieses stellt keine Lösung der Laplace-Gleichung dar. Führt man jedoch in das Potential eine radiale Komponente ein, so erhält man das totale Speicherpotential (*trapping potential*) Φ_T

$$\Phi_T = \alpha \left(z^2 - \frac{x^2 + y^2}{2} \right) + \chi. \quad (2.11)$$

Dieses stellt eine Lösung von Gleichung 2.9 dar. Die Konstante α ergibt sich aus der angelegten Spannung an den Speicherelektroden und χ ist ein von der Zellgeometrie abhängiges Referenzpotential. Das elektrostatische Potential in einer ICR-Zelle ist in kartesischen Koordinaten durch Gleichung 2.12 gegeben [36].

$$\Phi_T(x, y, z) = V_{trap} \left[\gamma - \frac{\alpha}{2r_0^2} (x^2 + y^2 - 2z^2) \right] \quad (2.12)$$

Die Parameter γ und α hängen wiederum von der Zellgeometrie ab und besitzen für die Infinity-Zelle die Werte 0,2787 und 0,7100 [37]. Gleichung 2.12 gilt u. a.

auch für kubische und hyperbolische Zellen, allerdings gelten hier andere γ - und α -Parameter. V_{trap} ist die an den Speicherelektroden angelegte Spannung und r_0 ist der Radius der ICR-Zelle, welcher für die Infinity-Zelle 0,0315 m beträgt. In Abbildung 7a ist das Quadrupolfeld der Infinity-Zelle gemäß Gleichung 2.12 dargestellt. Abbildung 7b zeigt das mit SIMION [38] berechnete reale Quadrupolfeld der Infinity-Zelle bei einer angelegten Speicherspannung von 2 V. Die Sende- sowie Detektionselektroden liegen auf Massepotential. Gemäß der SIMION-Simulation beträgt das Potential im Zentrum der ICR-Zelle etwa 0,5 V, woraus eine effektive Zellpotentialtiefe von 1,5 V resultiert. Das Quadrupolpotential besitzt im Zentrum der Zelle einen Sattelpunkt. Während der Sattelpunkt in z-Richtung ein Potentialminimum darstellt, bezeichnet er in xy-Richtung ein Potentialmaximum.

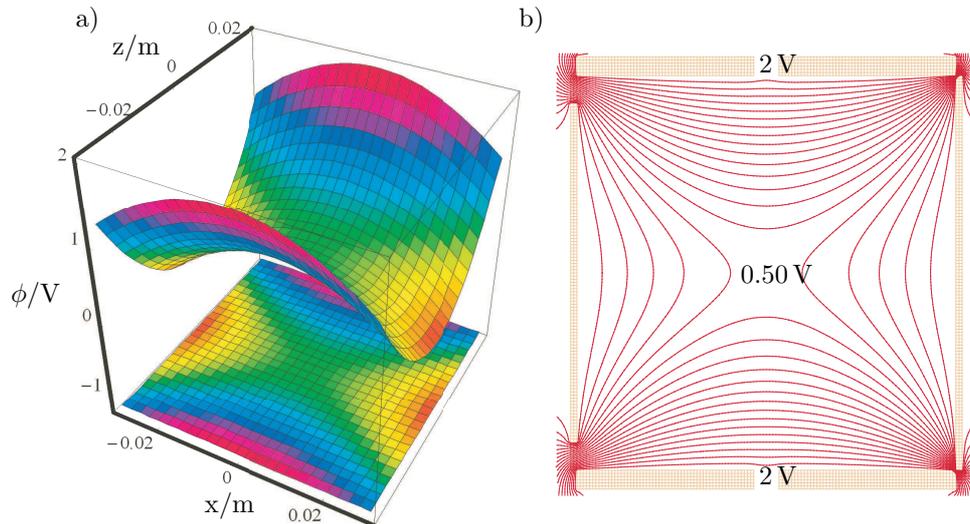


Abbildung 7: a) Quadrupolfeld gemäß Gleichung 2.12 mit $y = 0$ und dessen Projektion auf die x,z -Ebene. $\gamma = 0,2787$, $\alpha = 0,7100$, $V_{trap} = 2$ V b) SIMION-Simulation des Quadrupolfeldes einer Infinity-Zelle bei einer Speicherspannung von 2 V. Das Potential im Zentrum ($x, y, z = 0$) der Zelle fällt nicht auf 0 V ab, sondern beträgt 0,50 V.

Die gekoppelten Bewegungsmoden in einer ICR-Zelle Für die Überlagerung von elektrostatischem und magnetischem Feld erhält man die Bewegungsgleichung

eines Ions zu

$$m\ddot{\vec{r}} = q(\vec{E} + \dot{\vec{r}} \times \vec{B}). \quad (2.13)$$

Hierbei ist \vec{B} der zeitlich konstante Magnetfeldvektor und \vec{E} ist der elektrische Feldstärkevektor, der sich aus der Ableitung des elektrostatischen Potentials nach dem Ort ergibt

$$\vec{E} = -\nabla\Phi(x, y, z). \quad (2.14)$$

Gleichung 2.13 führt zu drei Differentialgleichungen, deren Lösungen die verschiedenen Bewegungsmoden eines Ions in der ICR-Zelle darstellen:

1. Trappingbewegung
2. Zyklotronbewegung
3. Magnetronbewegung

Die Bewegung des Ions in z-Richtung lässt sich hierbei von den radialen Komponenten entkoppeln. Als Lösung für die Bewegungsmode in z-Richtung erhält man

$$z(t) = z_0 \cos(\omega_z t + \phi_z). \quad (2.15)$$

Hierbei ist ω_z die Trappingfrequenz (Gleichung 2.16) des Ions, ϕ_z und z_0 sind Konstanten, die von den Startbedingungen des Ions abhängen. Die Trappingfrequenz ω_z ergibt sich zu

$$\omega_z = \sqrt{\frac{2\alpha q V_{trap}}{m r_0^2}}. \quad (2.16)$$

Das Quadrupolpotential aus Gleichung 2.12 produziert zusätzlich eine radial nach außen gerichtete elektrische Kraft. Statt der ungestörten Zyklotronbewegung mit der Frequenz ω_c (Gleichung 2.7) in Abwesenheit eines elektrischen Feldes, erhält man nun zwei überlagerte Kreisbewegungen mit den Frequenzen ω_+ (reduzierte Zyklotronfrequenz) und ω_- (Magnetronfrequenz).

$$\omega_+ = \frac{\omega_c}{2} + \sqrt{\frac{\omega_c^2}{4} - \frac{\omega_z^2}{2}} \quad (2.17)$$

$$\omega_- = \frac{\omega_c}{2} - \sqrt{\frac{\omega_c^2}{4} - \frac{\omega_z^2}{2}} \quad (2.18)$$

Die drei Bewegungsmoden eines Ions in einer ICR-Zelle sind in Abbildung 8 schematisch dargestellt. Bei der Zyklotronbewegung handelt es sich um eine hoch-

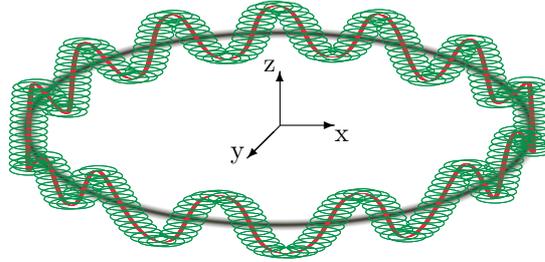


Abbildung 8: Schematische Darstellung der drei Bewegungsmoden eines Ions in einer ICR-Zelle. Magnetronbewegung (schwarz), Zyklotronbewegung (grün), Trappingbewegung (rot). Der Magnetfeldvektor \vec{B} zeigt in z-Richtung.

frequente Mode mit stark m/z -abhängigen Eigenfrequenzen von einigen kHz bis mehreren MHz (Abbildung 9). Die Trappingfrequenz zeigt ebenfalls eine starke m/z -Abhängigkeit. Die Magnetronfrequenz ist hingegen sehr schwach von m/z abhängig und beträgt um hundert bis wenige hundert Hertz bei typischen Magnetfeldstärken von 4,7–9 T.

Das radial nach außen gerichtete Quadrupolfeld ist für zwei potentielle Probleme verantwortlich. Zum einen führt jeder Prozess, der die potentielle Magnetronenergie der Ionen minimiert (z.B. Kollision mit Neutralteilchen oder Ion-Ion-Wechselwirkungen) zu einer radial nach außen gerichteten Diffusion und somit zum Verlust der Ionen aus der Zelle. Ursache hierfür ist, dass das Quadrupolfeld in xy-Richtung einen Sattelpunkt aufweist und somit eine radial nach außen gerichtete Kraft auf die Ionen erzeugt wird. Zum anderen wirkt die radial nach außen gerichtete Kraft der Lorentzkraft entgegen und reduziert diese [36]. Die resultierende Verschiebung der Zyklotronfrequenz im Vergleich zur ungestörten Zyklotronfrequenz (Gleichung 2.7) ist sehr gering, führt jedoch dazu, dass Ionen mit

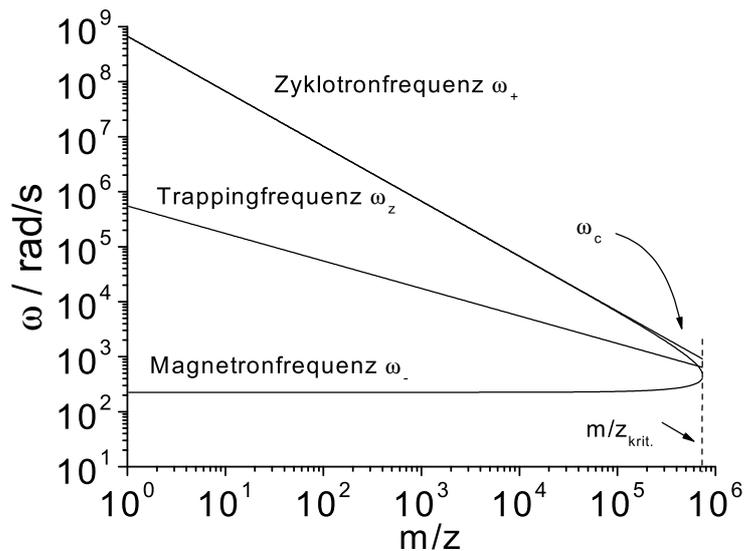


Abbildung 9: Kreisfrequenzen der Bewegungsmoden eines Ions in Abhängigkeit von m/z in einer Infinity-Zelle bei einer Speicherspannung von 2 V und einer Magnetfeldstärke von 7 T. Für α wurde der Wert 0,71 verwendet. Der Unterschied von ω_+ zu ω_c ist sehr gering. Das Verhältnis ω_+/ω_c beträgt unter obigen Bedingungen bei $m/z = 30000$ ca. 0,990. $(m/z)_{krit}$ beträgt $7,51 \cdot 10^5$.

m/z -Verhältnissen von $m/z > (m/z)_{krit}$ nominal komplexe Zyklotronfrequenzen aufweisen. Durch Gleichsetzen von Gleichung 2.17 mit Gleichung 2.18 erhält man

$$\frac{\omega_c^2}{4} = \frac{\omega_z^2}{2}. \quad (2.19)$$

Daraus erhält man $(m/z)_{krit}$ zu

$$\left(\frac{m}{z}\right)_{krit} = \frac{qB^2r_0^2}{4V_{trap}\alpha}. \quad (2.20)$$

Wird $(m/z)_{krit}$ überschritten, so können die Ionen nicht mehr stabil gespeichert werden.

2.2.3 Ionennachweis

Der Nachweis der Ionen und somit die Bestimmung ihrer Masse und Ladung geschieht durch Messung ihrer reduzierten Zyklotronfrequenz ω_+ . Die Ionen werden hierzu über eine dipolare Anregung, die gegenphasig über die beiden Sendelektroden (Abbildung 3) eingestrahlt wird, kohärent auf höhere kinetische Energien und größere Zyklotronradien r_c (mit $r_c < r_0$, wobei r_0 der Zellradius ist) angeregt. Die Frequenz der dipolaren Anregung muss dabei mit der Zyklotronfrequenz ω_+ der Ionen in Resonanz sein. Sobald das kohärente Ionenpaket die Detektionselektroden passiert, werden an diesen Bildströme induziert, welche kapazitiv ausgekoppelt und differentiell verstärkt werden (Abbildung 10). Ohne einen solchen dipolaren Anregungspuls ließe sich aufgrund der statistischen örtlichen Verteilung der Einzelionen und ihrer zufälligen Phasenlage kein Induktionssignal detektieren. Außerdem wäre der Zyklotronradius thermischer Ionen, selbst wenn alle Ionen die gleiche Zyklotronphase besäßen, zu gering um ein detektierbares Signal zu induzieren [39]. Die Amplitude der induzierten Wechselspannung ist umgekehrt proportional zum Abstand der Ionen von den Detektionselektroden und direkt proportional zur Ionenanzahl sowie dem Ladungszustand. Der Radius r_c^* , auf dem sich die Ionen nach der Anregung befinden, ist gegeben durch Gleichung 2.21 [40, 41].

$$r_c^* = \frac{V_{p-p}T_{excite}}{2dB} \quad (2.21)$$

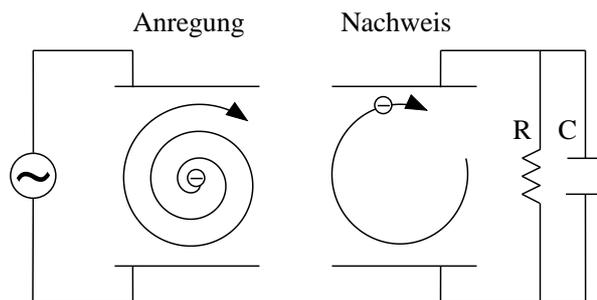


Abbildung 10: Dipolare Anregung: Ionen, welche sich vor der Anregung auf kleinen Zyklotronradien befinden und nicht die gleiche Phase besitzen, werden über einen dipolaren, resonanten Anregungspuls, der über die Sendelektroden eingestrahlt wird, kohärent auf einen größeren Zyklotronradius angeregt (links). Das nun kohärente Ionenpaket induziert in den Detektorelektroden Bildströme, welche kapazitiv ausgekoppelt und verstärkt werden können (rechts). Der Magnetfeldvektor \vec{B}_z zeigt in die Papierebene hinein. Sendelektroden und Detektorelektroden stehen zueinander orthogonal.

Hierbei ist V_{p-p} die *peak-to-peak*-Spannung des an den Sendelektroden angelegten Wechselfeldes, T_{excite} ist die Anregungsdauer und d ist der Durchmesser der ICR-Zelle. Gleichung 2.21 ist nur für eine ideale dipolare Anregung gültig, d.h. für eine in z -Richtung unendlich ausgedehnte Zelle. Im Falle einer endlich ausgedehnten, realen ICR-Zelle muss ein Skalierungsfaktor β in den Zähler von Gleichung 2.21 eingeführt werden (Infinity-Zelle, $\beta = 0,897$). Der Radius nach der Anregung ist unabhängig vom m/z -Verhältnis der Ionen, was bedeutet, dass alle Ionen auf den gleichen Zyklotronradius angeregt werden.⁴ Die Stärke des induzierten Signals hängt somit nur von der Anzahl der Ionen und ihrer Ladung ab. Das Induktionssignal mehrfach geladener Ionen ist linear zu ihrer Ladungszahl z .

Ionen lassen sich durch eine schmalbandige Anregung (*shot*) oder über eine Breitbandanregung (*sweep, chirp*) anregen. Zur schmalbandigen Anregung wird ein RF-Rechteckpuls einer definierten Frequenz eingestrahlt. Hiermit lassen sich nur Ionen

⁴Dies gilt strenggenommen nur für den Fall, wenn alle Ionen vor der Anregung einen Zyklotronradius von *null* aufweisen.

Tabelle 1: Werte des XBB Parameters und dazugehörige Inkremente $\Delta\nu$ der Anregungsfrequenzen.

XBB	1	10	100	1000
$\Delta\nu$	50 kHz	5 kHz	500 Hz	50 Hz

eines m/z -Verhältnisses anregen. Die Halbwertsbreite $\Delta\omega_{50\%}$ des Anregungspulses wird über die Einstrahldauer T_{excite} der Radiofrequenz bestimmt ($\Delta\omega_{50\%} \propto 1/T_{excite}$).

Gewöhnlich wählt man für die Anregung von Ionen über einen weiten Massenbereich eine breitbandige Anregung. Bei dieser wird die eingestrahlte Anregungsfrequenz linear mit der Zeit von einem Startwert bis zu einem Endwert durchgefahen. Die Inkrementierung der eingestrahlten Frequenzen wird in dem Steuerprogramm *Xmass* über den Parameter XBB bestimmt (Tabelle 1). Um eine über den gesamten Frequenzbereich gleichmäßige Anregung zu erreichen, sollte die Inkrementierung entsprechend klein genug gewählt werden (langsame *chirp*-Rate). Ein idealer XBB Wert ist 100 [42]. Die Ionenmassen m (in u) lassen sich wie folgt in die entsprechenden Zyklotronkreis- bzw. Zyklotronfrequenzen konvertieren

$$\omega = 9,645 \cdot 10^7 \frac{zB}{m} \quad (2.22)$$

$$\nu = 1,535 \cdot 10^7 \frac{zB}{m}. \quad (2.23)$$

Hierbei ist z die Ladungszahl und B ist in Tesla einzusetzen. Für $\Delta\omega$ und $\Delta\nu$ gilt entsprechend

$$\Delta\omega = 9,645 \cdot 10^7 \frac{zB}{m^2} \Delta m \quad (2.24)$$

$$\Delta\nu = 1,535 \cdot 10^7 \frac{zB}{m^2} \Delta m. \quad (2.25)$$

Nach einer Breitbandanregung erhält man als Induktionssignal in der Zeitdomäne ein exponentiell abklingendes, oszillierendes Signal (*free induction decay*-Signal,

FID-Signal), welches sich als Superposition aus den Einzelsignalen eines jeden Ions i ergibt [43]

$$f(t) \sim \sum_{i=1}^M N_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \cos(\omega_{+,i} t). \quad (2.26)$$

Hierbei ist N_i die Teilchenzahl der Ionensorte i , τ_i ist die Abklingkonstante und $\omega_{+,i}$ die Zyklotronfrequenz der Ionen i . Die Zeit t reicht von 0 bis T , wobei T die Detektionszeit (*acquisition time*) ist. Der exponentielle Abfall des FID-Signals während des Nachweises ist auf einen Kohärenzverlust des Ionenpakets, verursacht durch Stöße mit Neutralteilchen (Restgas) oder durch Ion-Ion-Wechselwirkungen zurückzuführen. Das FID-Signal wird verstärkt und durch einen Analog-Digital-Wandler digitalisiert. Die Amplituden der Frequenzkomponenten $A(\omega)$ und $B(\omega)$ ergeben sich aus einer Fouriertransformation von $f(t)$ [43]

$$A(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty f(t) \cos(\omega t) dt \quad (2.27)$$

$$B(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty f(t) \sin(\omega t) dt. \quad (2.28)$$

Das Magnitudenspektrum, welches dem Ionensignal entspricht, ergibt sich aus der Berechnung des Absolutbetrages zu

$$M(\omega) = \{[A(\omega)]^2 + [B(\omega)]^2\}^{\frac{1}{2}}. \quad (2.29)$$

Im Niederdrucklimit, d.h. wenn $\tau \gg T$ gilt, erhält man ein Ionensignal, das einer Fraunhoferlinie ähnelt [43]

$$M(\omega) \sim \frac{\sqrt{2}N}{2\pi(\omega_+ - \omega)} \sqrt{1 - \cos((\omega_+ - \omega)T)}. \quad (2.30)$$

Im Hochdrucklimit ($\tau \ll T$) stellt das Ionensignal eine Lorentzfunktion dar

$$M(\omega) \sim \frac{N}{2\pi} \frac{\tau}{\sqrt{(1 + (\omega_+ - \omega)^2 \tau^2)}}. \quad (2.31)$$

ICR-Linienformen für drei Druckbereiche sind exemplarisch in Abbildung 11 dargestellt. Die Halbwertsbreite (*full width at half maximum*, FWHM) des ICR-Signals

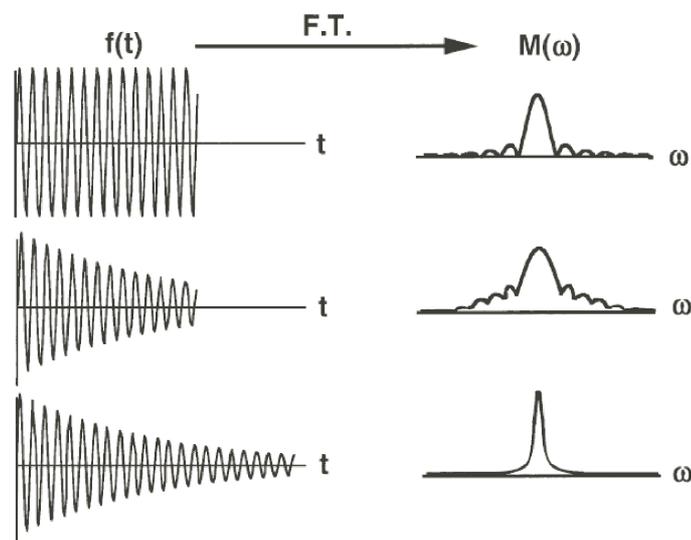


Abbildung 11: Simulierte FID-Signale ($f(t)$) und Magnitudenspektren ($M(\omega)$) in der Frequenzdomäne nach Fouriertransformation (F.T.) und Berechnung des Absolutbetrages der entsprechenden Frequenzanteile (siehe Text). Oben: Niederdrucklimit ($\tau \gg T$), Mitte: Übergangsbereich ($\tau \approx T$), Unten: Hochdrucklimit ($\tau \ll T$). Abbildung entnommen aus Ref. [39].

in der Frequenzdomäne hängt im Niederdruckbereich von der Detektionszeit T ab und ist [39]

$$\Delta m_{50\%} = \frac{7,583m^2}{qB_0T}, \quad \Delta\omega_{50\%} = \frac{7,583}{T}. \quad (2.32)$$

Im Hochdrucklimit bestimmt die Abklingkonstante τ die Halbwertsbreite [39, 43]

$$\Delta m_{50\%} = \frac{2\sqrt{3}m^2}{qB_0\tau}, \quad \Delta\omega_{50\%} = \frac{2\sqrt{3}m^2}{\tau}. \quad (2.33)$$

2.2.4 Massenselektion

Werden Ionen auf Zyklotronradien r_c angeregt, die größer oder gleich dem Zellradius r_0 sind, so werden sie durch Kollision mit den Elektroden neutralisiert und somit eliminiert. Soll nur ein m/z -Verhältnis in der ICR-Zelle isoliert werden, so verwendet man gewöhnlich eine Breitbandanregung. Die Parameter, welche diese Anregung bestimmen sind die Anregungsdauer T_{excite} und die Anregungsstärke V_{p-p} . Zwischen der *peak-to-peak*-Spannung (in Volt) und der in $Xmass$ einstellbaren Abschwächung A (in dB) besteht folgender numerischer Zusammenhang, der empirisch ermittelt wurde [44]

$$V_{p-p} \approx \exp(5,209 - 0,121A). \quad (2.34)$$

Ein kritischer Parameter ist der sogenannte *safety belt*, der den Massenbereich um das zu isolierende Ion definiert, der nicht mehr angeregt werden soll.

Abbildung 12 zeigt zwei Breitbandanregungsspektren (*correlated sweep*)⁵, wobei nominal der Bereich $m/z = 150 - 3000$ angeregt wurde. Isoliert wurde $m/z = 1500$. Die Spektren unterscheiden sich in der Wahl des *safety belts*.

Eine weitere Möglichkeit Ionen zu isolieren, stellt die sogenannte *correlated shots* Anregung dar. Über die Sendelektroden wird eine Rechteckpulsfolge entsprechender Frequenz eingestrahlt. Damit können einzelne Ionen ganz gezielt aus der Zelle

⁵Mit Hilfe eines *wave detect* Experiments lässt sich das in den Detektionselektroden induzierte Anregungssignal direkt messen.

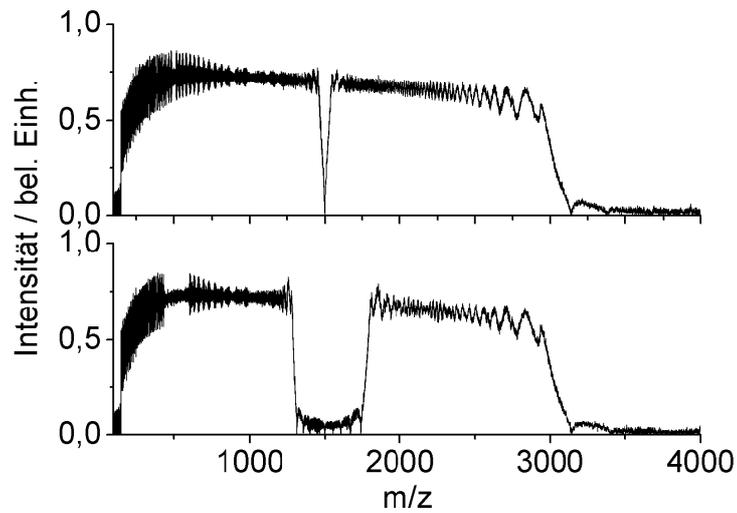


Abbildung 12: Dargestellt sind zwei Breitbandanregungsspektren im Bereich $m/z = 150 - 3000$ (Detektionsbereich: $m/z = 100 - 4000$). Isoliert wurde $m/z = 1500$. Oben: kein *safety belt* gesetzt, Unten: *safety belt*, $\Delta\nu_{sb} = 10000$ Hz bzw. $\Delta m_{sb} = 209,4$ u.

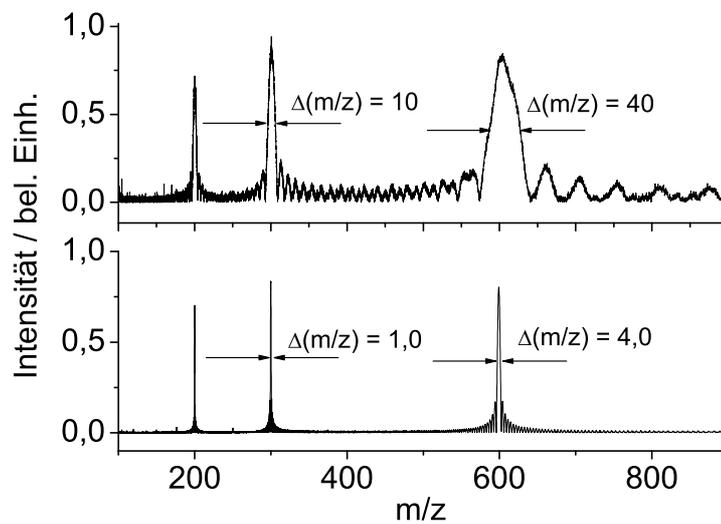


Abbildung 13: *correlated shots* Anregung bei $m/z = 200, 300$ und 600 . Oben: Anregungsdauer $T_{excite} = 100 \mu\text{s}$, Unten: $T_{excite} = 1000 \mu\text{s}$. Zur Halbwertsbreite $\Delta m_{50\%}$ siehe Gleichung 2.32.

entfernt werden (Abbildung 13). Bei sehr kurzen Einstrahlzeiten muss man beachten, dass zu isolierende Ionen durch Ausläufer der *correlated shots* Anregung mit angeregt werden können. Möchte man Ionen mittels *correlated shots* entfernen, welche eine breite Isotopomerenverteilung aufweisen, so darf die Anregungsdauer wiederum nicht zu kurz gewählt werden. Die optimalen Isolations-Parameter müssen, abhängig von den experimentellen Begebenheiten, empirisch ermittelt werden. Mit nicht destruktiven *correlated shots* Anregungen ($r_c < r_0$) lassen sich Ionen auch auf definierte kinetische Energien anregen. Damit lassen sich z.B. energieabhängige Kollisionsexperimente mit z.B. Edelgasatomen durchführen um Strukturen bzw. Fragmentationsmuster von Molekülonen aufzuklären (*collision induced dissociation*, CID) [45].

2.2.5 Die Infinity-Zelle

In zylindrischen ICR-Zellen kann es aufgrund der Kopplung von radialer und axialer Ionenbewegung während einer dipolaren Anregung zu Ionenverlusten entlang der z-Achse kommen. Bei der von Caravatti *et al.* entwickelten InfinityTM-Zelle wird dieses Problem durch eine spezielle Segmentierung der Speicherelektroden behoben [46]. Ziel ist es, ein in axialer Richtung möglichst homogenes Dipolfeld zu erzeugen. Hierzu wird bei der Infinity-Zelle an die aufgedampften Segmente, die die Speicherelektroden bilden, das RF-Potential kapazitiv eingekoppelt. Dadurch wird vermieden, dass DC-Anteile an die Sendeelektroden angelegt werden. Der gewünschte Gradient des RF-Potentials wird über eine Widerstandskette an den verschiedenen Segmenten realisiert (Abbildung 14). Die geometrische Anordnung der Segmente entspricht gerade Äquipotentiallinien, wie sie während einer Dipolanregung bei einer unendlich ausgedehnten Zelle vorliegen würden. Im Vergleich zu herkömmlichen Zelltypen können bei der Infinity-Zelle Ionen auf wesentlich größere Zyklotronradien (bis zu 90% des Zellradius) angeregt werden [37]. Dies geht mit einer erhöhten Signalintensität bis zu einem Faktor 5 einher [46].

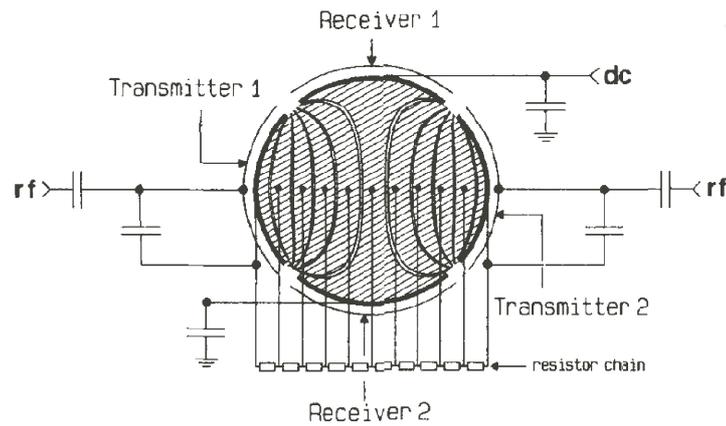


Abbildung 14: Elektrische Verschaltung des RF-Potentials bei der Infinity-Zelle. Dargestellt sind die 11 Segmente, welche die Speicherelektrode bilden sowie Sende- (*Transmitter*) und Detektionselektroden (*Receiver*). Das RF-Potential, welches während einer dipolaren Anregung an den Sendeelektroden anliegt, wird kapazitiv in die Elektrodensegmente eingekoppelt. Der Potentialgradient wird über eine Widerstandskette (*resistor chain*) realisiert. Abbildung entnommen aus Ref. [46].

2.3 Elektrosprayionisierung

Die Elektrosprayionisierung ist eine sehr schonende Methode um Ionen aus Lösungen in die Gasphase zu überführen. So erlaubt sie die Darstellung von mehrfach negativ geladenen, oft auch metastabilen Ionen oder von labilen, biologisch relevanten Molekülionen, wie z.B. Peptiden oder Nukleinsäuren. Für die Entwicklung der Elektrosprayionisierung, welche auf frühe Arbeiten von Dole zurückgeht [47], wurde John B. Fenn im Jahr 2002 u.a. mit dem Nobelpreis in Chemie ausgezeichnet [48].

2.3.1 Mechanismus des Elektrosprayprozesses

Die Entstehung von Ionen in der Gasphase aus der Elektrolytlösung lässt sich in drei Schritte unterteilen. Produktion geladener Tröpfchen an der ESI-Nadel, Entstehung sehr kleiner, hochgeladener Tröpfchen durch stetiges Abdampfen von Sol-

vensmolekülen und letztlich die Erzeugung der isolierten Gasphasenionen. Durch das elektrische Feld bildet sich an der Spitze der ESI-Nadel ein Überschuss gleichartig geladener Ionen, welche sich abstoßen. Dies führt zur Destabilisierung der Tröpfchenoberfläche und zur Ausbildung eines Taylor-Kegels, aus dem stetig feine Tröpfchen als Aerosol austreten (Abbildung 15). Durch weiteres Abdampfen von Solvensmolekülen nimmt die Tröpfchengröße weiter ab, wobei die Ladung konstant bleibt. Die spezifische Tröpfchengröße, für die die Oberflächenspannung die elektrostatische Abstoßung gerade kompensiert, wird durch das *Rayleigh*-Stabilitätslimit bestimmt

$$q_R = 8\pi\sqrt{\epsilon_0\epsilon_r\gamma R^3}. \quad (2.35)$$

Hierbei bezeichnet γ die Oberflächenspannung und q_R die Ladung des Tropfens mit dem Radius R , ϵ_0 ist die dielektrische Feldkonstante des Vakuums. ϵ_r ist die dielektrische Suszeptibilität des Lösungsmittels. Für die Bildung freier Ionen in der

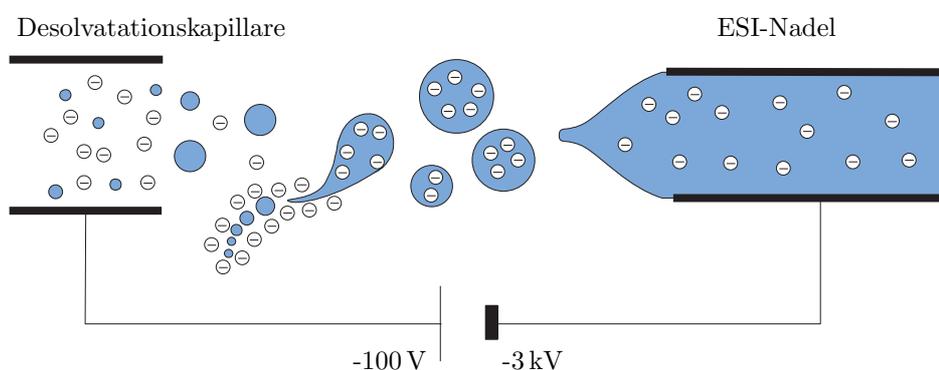


Abbildung 15: Schematische Darstellung des Prinzips der Elektrosprayionisierung gemäß des IEM-Modells (siehe Text) zur Erzeugung negativ geladener Ionen. Durch das elektrische Feld zwischen Elektrospraynadel und Desolvatationskapillare bildet sich an der ESI-Nadel ein Taylor-Kegel, aus dem stetig feine Tröpfchen austreten. Durch stetiges Abdampfen des Lösungsmittel nimmt die Tröpfchengröße ab, wobei die Ladung konstant bleibt. Nach dem IEM-Modell können schon aus größeren Tröpfchen Ionen in die Gasphase emittiert werden. Die Zeichnung ist nicht maßstäblich.

Gasphase beim Elektrospray gibt es mehrere Modelle. Das *charged residue model* (CRM) geht davon aus, dass letztlich kleine Tröpfchen ($\varnothing \approx 1 \text{ nm}$) zurückbleiben, die nur ein einziges Ion enthalten [47]. Beim *ion evaporation model* (IEM) wird angenommen, dass schon aus Tröpfchen freie Ionen in die Gasphase freigesetzt werden können [49]. Vermutlich spielen beide Prozesse, abhängig von Analyt und Lösungsmittel, bei der Entstehung freier Gasphasenionen eine Rolle.

2.3.2 Elektrosprayionenquelle

Bei der hier verwendeten ESI-Quelle handelt es sich um eine kommerzielle Ionenquelle (Bradford Analytica), welche nachträglich durch Einbau eines Ionentrichters (Eigenbau) und einer Edelmetallkapillare modifiziert wurde. Die Elektrolytlösung wird mittels einer Spritzenpumpe (Cole-Parmer Instrument Company, Modell: 74900 Series) durch eine Edelmetallnadel ($\varnothing_{\text{i.d.}} = 0,1 \text{ mm}$) gepumpt und mit Stickstoff (5 bar) vernebelt. Typische Durchflussraten liegen in der Größenordnung von 10–200 $\mu\text{l/h}$. Es kann kollinear oder in einem Winkel von 60° zur Horizontalen gesprüht werden. Zwischen der Elektrospraynadel und der Edelmetallkapillare, die in den Ionentrichter führt, liegt typischerweise eine Potentialdifferenz von ca. 2,5–6 kV an. Der Abstand der Elektrospraynadel zum Eingang der Edelmetallkapillare ist variabel und beträgt etwa 10 mm. Die Edelmetallkapillare dient zur Desolvatation des Lösungsmittels und zum Transfer der Ionen in den Ionentrichter. Außerdem trennt sie den Elektrospraybereich (Atmosphärendruck) vom Bereich des Ionentrichters (in Betrieb 0,2 mbar, Abbildung 2).

Die Edelmetallkapillare ($\varnothing_{\text{i.d.}} = 0,50 \text{ mm}$ oder $\varnothing_{\text{i.d.}} = 0,75 \text{ mm}$, Außendurchmesser 1/16", Länge: 200 mm) ist über eine *UltraTorr*-Verbindung (Swagelok bzw. Cajon) in einem Kupferblock eingeschraubt, welcher mittels Heizpatronen über einen Regeltrafo bis max. 200°C geheizt werden kann (Abbildung 16). Temperaturlimitierend sind hierbei Vitondichtungen, mit deren Hilfe der Block gegen die Quellschleife gedichtet wird. Der Kupferblock ist über eine *PEEK*-Einfassung von der

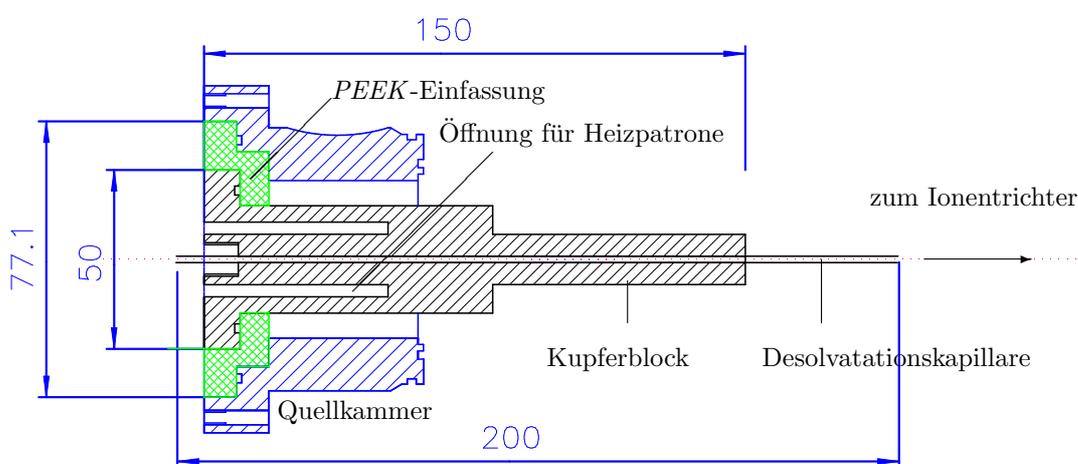


Abbildung 16: Technische Zeichnung des beheizbaren Kupferblockes mit Desolvationskapillare, welche in den Ionentrichter führt. Der Kupferblock ist über eine *PEEK*-Einfassung von der Quellkammer elektrisch isoliert (siehe Text). Die Dichtung erfolgt über zwei Vitondichtungen in Kupferblock und Quellkammer. Der Kupferblock ist nicht verschraubt und wird alleine durch das Vakuum in der Quellkammer gehalten. Bemassungen in Millimetern.

Quellkammer elektrisch isoliert. So lässt sich an Kupferblock und Edelstahlkapillare eine Spannung von $-200 - 200$ V (gesteuert über X_{mass}) anlegen.

Ionentrichter. Die Trennung der ersten von der zweiten Pumpstufe erfolgte in der ursprünglichen Anordnung der ESI-Quelle durch einen Strahlabschäler (Skimmer), der sich wenige Millimeter hinter die Desolvatationskapillare anschloss. Aufgrund der kleinen Skimmeröffnung (1 mm) im Vergleich zum relativ großen Austrittswinkel des Elektrospraykegels, wurde nur ein kleiner Teil der erzeugten Ionen in die zweite Vakuumstufe injiziert. Um die Ionen-Transmission am Übergangsbereich von Desolvatationskapillare und Hexapol zu verbessern, wurde in Zusammenarbeit mit E. Nikolaev ein hochfrequenzgetriebener Ionentrichter konstruiert, der nun den ursprünglichen Skimmer ersetzt. Die Verwendung eines Ionentrichters in Kombination mit einer ESI-Quelle geht auf Smith *et. al* [50] zurück. Ein Ionentrichter besteht aus einem Stapel von Ringelektroden mit sukzessiv kleiner werdenden freien Innendurchmessern. An jeweils benachbarte Elektroden wird eine jeweils um 180° phasenverschobene Hochfrequenz-Spannung (HF-Spannung) angelegt. Solch ein Aufbau erzeugt ein sogenanntes Pseudopotential (effektives Potential), das einen für Ionen steilen, repulsiven Potentialgradienten nahe der Elektrodenoberflächen aufweist. Das interne Volumen des Ionentrichters hingegen ist nahezu feldfrei [50]. Auf die Herleitung des effektiven Potentials soll hier nicht näher eingegangen werden und es wird auf entsprechende Literatur verwiesen [51–53]. Um die Ionen durch den Ionentrichter zu führen, wird zusätzlich ein Gleichspannungsgradient an die Elektroden angelegt.

Aufbau des Ionentrichters Der hier verwendete Ionentrichter besteht aus 48 Messing-Ringelektroden (jeweils: 29 mm lang, 40 mm breit, 0,5 mm dick) mit von anfänglich 25,4 mm (Eingang) bis 1,93 mm (Ausgang) linear kleiner werdenden freien Durchmessern (siehe Abbildung 17). Die Elektroden sind durch 0,5 mm dicke Teflon-Abstandshalter elektrisch voneinander isoliert. An benachbarte Elektroden

wird eine sinusförmige HF-Spannung angelegt, welche jeweils um 180° phasenverschoben ist. Zusätzlich lässt sich über eine Kette von Widerständen ($R = 1\text{ M}\Omega$) am



Abbildung 17: Fotografie des Ionenrichters.

Ionenrichter ein DC-Potentialgradient anlegen, der linear von einem Anfangswert DC_{in} auf einen Endwert DC_{out} abfällt (Abbildung 18). Die DC-Spannungswerte DC_{in} und DC_{out} lassen sich über die Steuersoftware *Xmass* einstellen. Das DC-Potential V_e an jeder Elektrode lässt durch

$$V_e = DC_{in} - \frac{DC_{in} - DC_{out}}{L} L_p \quad (2.36)$$

berechnen [54]. Hierbei ist L die Gesamtlänge des Ionenrichters und L_p ist der Abstand zur ersten Elektrode (DC_{in}). Die DC-Spannung und die HF-Spannung sind über Kondensatoren ($C = 1\text{ nF}$) voneinander entkoppelt. Der DC-Potentialgradient dient dem Transfer der Ionen durch den Ionenrichter in die zweite Pumpstufe. Die sinusförmige HF-Spannung wird von einem Frequenzgenerator (Agilent,

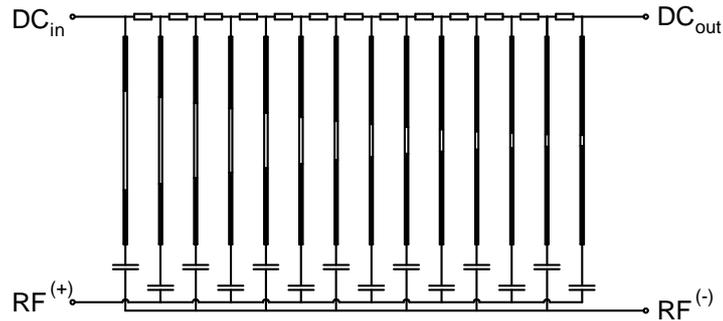


Abbildung 18: Schematische Darstellung der elektrischen Bestückung der einzelnen Trichter-
elektroden. $R = 1\text{ M}\Omega$, $C = 1\text{ nF}$. Abbildung entnommen aus Ref. [51].

Modell: 33220A) erzeugt und in einen Breitband-Leistungsverstärker (Eigenbau des Arbeitskreises) eingespeist. Typische Ausgangswerte des Frequenzgenerators sind $670 \pm 30\text{ kHz}$ bei 10 mV . Die verstärkte RF-Spannung wird in einen Balun-Transformator (Ringkern: T184-1 AMIDON, Primärwicklung: 3 Windungen, Sekundärwicklung: 26 Windungen) eingespeist, welcher die HF-Spannung in zwei, jeweils um 180° phasenverschobene HF-Spannungen transformiert. Diese liegen gemäß Abbildung 18 am Ionentrichter an. Beim Betrieb des Ionentrichters ist darauf zu achten, dass die Leistungsrücklaufanzeige am Kreuzzeigerinstrumente des RF-Verstärkers einen möglichst kleinen Wert anzeigt. Dies ist dann der Fall, wenn die Hochfrequenz in Resonanz mit dem Schwingkreis ist. Wird der Ionentrichter mit einer Frequenz betrieben, welche sehr weit von der Resonanzfrequenz abweicht, so kann dies zur Zerstörung des Ringkerntrafos sowie des Leistungsverstärkers führen.

Im Vergleich zur ursprünglichen Konfiguration der ESI-Quelle, lassen sich mit der jetzigen Konfiguration über einen Massenbereich von $m/z \approx 300 - 6000$ etwa viermal mehr Ionen in die ICR-Zelle transferieren

Hexapolspeicher Nachdem die Ionen den Ionentrichter verlassen, werden sie in einem Hexapol (Länge: 80 mm, $\varnothing_{i.d.} = 3,6$ mm) zwischengespeichert. Die Speicherzeit der Ionen im Hexapol beträgt gewöhnlich 0,2–1 s und dient der Verbesserung des Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses und der Thermalisierung der Ionen auf ca. 300 K. Letzteres geschieht durch Stöße mit Stickstoff (Vernebelungsgas) bei etwa 10^{-3} mbar. Zusätzlich wird durch die Zwischenspeicherung der Ionen im Hexapol die kontinuierliche ESI-Quelle an die gepulste ICR-Zelle angepasst. Die Radiofrequenz (RF) der an den Hexapolstäben angelegten Wechselspannung beträgt 5,3 MHz. Das Potential an sich gegenüberliegenden Hexapolstäben besitzt jeweils entgegengesetzte Polarität. Die *peak-to-peak*-Amplitude der Spannung kann von 0 bis 600 V über die Software *Xmass* geregelt werden. Damit lassen sich Ionen mit einem m/z -Verhältnis von 50 bis ca. 5500 speichern. Alternativ kann der Hexapol mit einer Radiofrequenz von 2,5 MHz betrieben werden, was den zu transmittierenden m/z -Bereich auf ca. 10000 erweitert. Zusätzlich zur RF-Spannung kann an alle der sechs Hexapolstäbe ein DC-Potential (-5 bis +5 V) angelegt werden, was letztlich die potentielle Energie der Ionen relativ zur ICR-Zelle, welche nahezu auf Massepotential liegt, definiert. Durch geschickte Wahl der RF-*peak-to-peak*-Amplitude sowie des DC-Potentials lassen sich Ionen teilweise vorselektieren, da z.B. Ionen mit einem großen m/z -Verhältnis bei kleinen *peak-to-peak* Amplituden nicht mehr stabil gespeichert werden.

2.4 Laserverdampfungsquelle

2.4.1 Metallclustererzeugung mittels Laserverdampfung

Die Technik Metallcluster mit Hilfe einer gepulsten Laserverdampfungsquelle zu erzeugen wurde Anfang der achtziger Jahre von Bondybey und English sowie Smalley entwickelt [55–57]. Beim Beschuss einer Metallscheibe (Target) mit gepulstem Laserlicht wird ein Plasma erzeugt, bei dem das Metall in ionisierter Form vor-

liegt [57]. Die Aggregation der Metallatome geschieht durch Stöße mit einem Trägergas (z.B. He), welches vor dem Laserpuls in den Quellblock geleitet wird. Die hohe Dichte der Trägergasatome in der Plasmaregion führt zur Rekombination der freien Elektronen mit den Metallionen, zur Kühlung des Plasmas auf nahezu Raumtemperatur und letztlich zur Bildung von Dimeren, Trimeren und größeren Metallclustern [57]. Durch Verwendung von Metalllegierungen als Targetmaterial können auch heteroatomare Metallcluster dargestellt werden. Zudem lassen sich durch Zugabe von Precursor-Molekülen, wie z.B. Ethylen, in das Trägergas Metallclusterverbindungen (z.B. Carbide) erzeugen [58, 59].

2.4.2 Aufbau der Laserverdampfungsquelle

Zur Erzeugung von Metallclusterionen wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Laserverdampfungsquelle vom *Smalley-Typ* verwendet, die im Arbeitskreis konstruiert wurde und auf Plänen von U. Heiz [60] basiert (siehe Abbildung 19). Es handelt sich dabei um eine Laserverdampfungsquelle des Scheibentyps (*disk-Design*). Die entsprechenden Komponenten der Laserverdampfungsquelle sind über drei Gewindestangen (Außengewinde: M8, Länge: 340 mm) an einem DN 200-Flansch befestigt. Herzstück der Quelle ist der Quellblock aus Edelstahl, auf den ein Pulsventil (General Valve, Series 9) montiert ist. Im Quellblock befindet sich ein Gaskanal ($\varnothing = 2$ mm, Länge: 27,1 mm, Azimutwinkel: $\phi = 46^\circ$) für das Trägergas Helium, der in die Verwirbelungszone (englisch: *waiting room* [61], Volumen: ca. 470 mm²) führt (Abbildung 20). In den Quellblock können Expansionsdüsen verschiedener Öffnungswinkel und Längen montiert werden. Die Länge der Düse bestimmt somit auch das Volumen der Verwirbelungszone, was wiederum Einfluss auf die Größenverteilung der gebildeten Metallcluster hat. In Abbildung 20 ist eine Düse mit einem Eintrittswinkel von 90° und einem Austrittswinkel von 30° bei einer Düsenlänge von 37 mm dargestellt. Die Gaskanalbohrung der Düse hat einen Durchmesser von 1,5 mm.

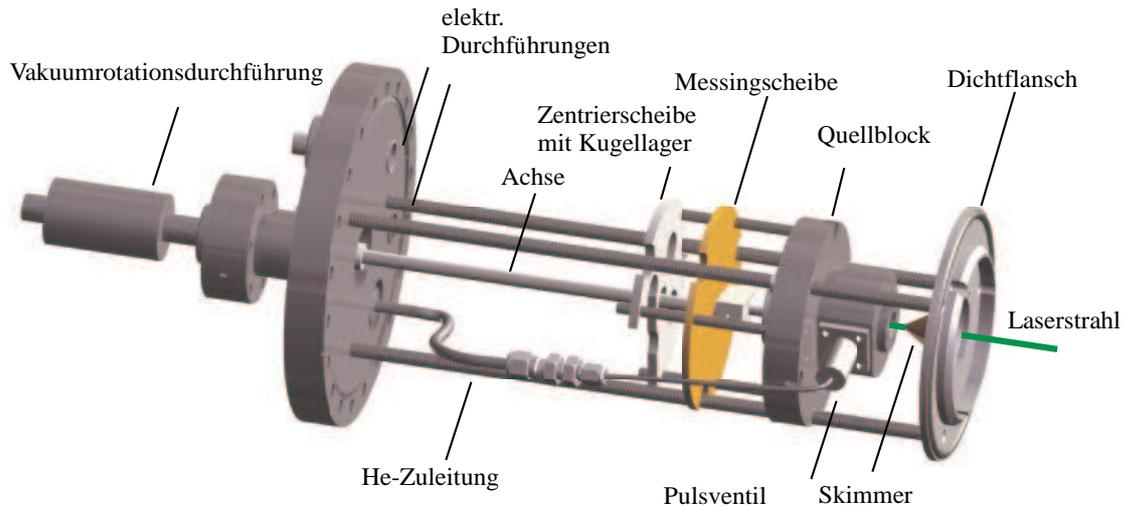


Abbildung 19: Technische Zeichnung der Laserverdampfungsquelle. Pulsventil und Vakuumrotationsdurchführung sind schematisch angedeutet. Der Elektromotor ist nicht dargestellt. Der Laserstrahl wird durch den Skimmer und den Gaskanal im Quellblock auf das Metalltarget fokussiert.

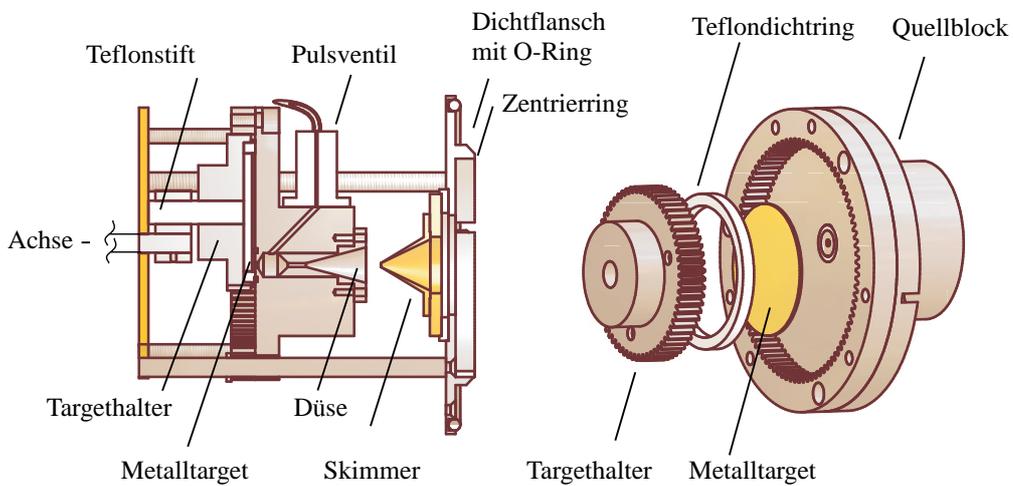


Abbildung 20: Links: Technische Schnittzeichnung des Quellblocks mit Gaskanal und *waiting room*. Das Pulsventil ist schematisch angedeutet. Rechts: Explosionszeichnung des Quellblocks mit Metalltarget, Teflondichtring und Targethalterung sowie dem inneren und äußeren Zahnrad.

Für die optimale Funktionsfähigkeit der Laserverdampfungsquelle ist wichtig, dass der Gaskanal im Quellblock bzw. die Expansionsdüse sowie der Skimmer mit dem Zentrum des DN 200-Flansches zusammenfallen. Die Rotationsvakuumdurchführung, Achse sowie Mittelpunkt des Quellblocks sind daher 9 mm relativ zum Zentrum des DN 200-Flansches versetzt angeordnet.

Das Metalltarget ($\varnothing = 50$ mm, Höhe: 1 mm) sitzt in einem Targethalter, der über einen Springfedermechanismus von einer Messingplatte über einen Teflonstift gegen den Quellblock gepresst wird (Abbildung 20). Die Dichtung erfolgt über zwei Teflondichtungen im Targethalter bzw. im Quellblock (siehe Explosionszeichnung Abbildung 20). Der Targethalter lässt sich über ein hypozykloides Planetengetriebe im Inneren eines Zahnrades rotieren. Der Laserstrahl wird durch den Skimmer und den horizontalen Gaskanal der Düse eingekoppelt (Abbildung 19). Dieser brennt somit eine zyklodische Bahn in das Metalltarget, die etwa 90% der Oberfläche erfasst. Die nutzbare Metallfläche beträgt ca. 15 cm^2 und ist damit etwa ein Faktor 10 größer als in konventionellen Stablaserverdampfungsquellen [60].

Der Rotationsantrieb erfolgt durch einen DC-Elektromotor (RS Components, Modell: 258-8350, 12 V) über eine Rotationsvakuumdurchführung (Caburn-MDC, Modell: E-BRM-133). Der Motor wird mit etwa 0,2 Hz gepulst angetrieben. Dabei treffen ca. 25 Laserschuss jeweils auf die gleiche Targetstelle auf, bevor das Metalltarget einige Mikrometer verfahren wird. Im Gegensatz zu einer kontinuierlichen Targetrotation verbessert diese Vorgehensweise die Ionen-Stabilität der Laserverdampfungsquelle, da das Target im Stillstand besser gegen den Quellblock gedichtet wird. Die Rotationsdurchführung ist vakuumseitig über einen elektrisch isolierenden *PEEK*-Adapter mit einer Aluminiumachse verbunden. Die Achse greift in einen Aluminiumblock, der seinerseits mit einem Teflonstift verbunden ist, welcher den Targethalter antreibt (Abbildung 20). Die Achse wird durch ein Kugellager geführt, das fest im Zentrum einer Zentrierscheibe angebracht ist. Die Zentrierscheibe wird über drei weitere Gewindestangen (Außengewinde: M6) am Quellblock zen-

triert.

Der Skimmer (Öffnung: $\varnothing = 1,5$ mm, Öffnungswinkel: 30°) trennt den Quellkammerbereich der Laserverdampfungsquelle von dem Transferbereich (Quadrupolumlenker) und schält aus dem Überschallexpansionsstrahl den Kernbereich heraus. Der Abstand von Skimmer zur Expansionsdüse (ca. 5–10 mm) kann durch Verschieben des Quellblocks auf den drei tragenden Gewindestangen variiert werden. Der Quellblock ist durch *PEEK*-Hülsen von den Gewindestangen elektrisch isoliert. Ebenso sind der Quellblock und das Pulsventil durch eine dünne, durchlochte Teflonfolie, welche gleichzeitig die Dichtfunktion übernimmt sowie durch *PEEK*-Schrauben elektrisch voneinander isoliert. Der Skimmer wird durch eine *PEEK*-Scheibe vom Dichtflansch elektrisch isoliert.

Verdampfungs-Laser Zur Erzeugung des Metallplasmas wird die zweite Harmonische eines gepulsten Nd:YAG-Lasers (Continuum Electrooptics, Surelite SL-II) verwendet ($\lambda = 532$ nm). Die Repetitionsfrequenz des Lasers beträgt 30 Hz. Der Laserstrahl wird über zwei metallbeschichtete Spiegel umgelenkt und mit einer Konvexlinse (Brennweite: $f = 500$ mm) durch die Quellkammer, Skimmer und Quellblock auf eine Fläche von ca. 1 mm^2 auf das Metalltarget fokussiert (Abbildung 1). Die verwendete Pulsenergie des Lasers beträgt 20–90 mJ/Puls und erwies sich im Laufe der Experimente bezüglich der gebildeten Metallclusterverteilung als eher unkritisch.

Einlass des Trägergases Das Trägergas (He, 99,9999%, Messer Griesheim) wird über ein Edelstahlrohr ($\varnothing = 6$ mm) an den Quellflansch herangeführt. Zusätzlich lassen sich mit einer Kühlspirale (Edelstahlrohr, $\varnothing = 6$ mm), welche sich mit Flüssigstickstoff auf -195°C kühlen lässt, vor der Durchführung in die Quellkammer Restgase wie z.B. Sauerstoff ausfrieren. Optional lässt sich auch noch ein Sauerstoff bzw. Kohlenwasserstofffilter (Oxysorb bzw. Accosorb, Messer Griesheim) in die Zuleitung einschrauben. Die Durchführung ins Vakuum geschieht über ei-

ne Viton-O-Ring gedichtete *Swagelok*-Verschraubung. Vakuumseitig verläuft ein Edelstahl-Wellschlauch ($\varnothing = 6$ mm) zum Anschluss des Pulsventils. Der Stagnationsdruck des Heliums beträgt typischerweise 10 bar und ist unkritisch, sollte aber 5 bar nicht unterschreiten. Das Pulsventil wird über einen Pulsventiltreiber angesteuert und geöffnet. Der Spannungspuls zum Öffnen beträgt etwa 160 V bei typischen Öffnungszeiten von etwa 100–500 ms.

Variation der potentiellen Energie der Metallcluster Ziel der elektrischen Isolation des Quellblocks und des Skimmers vom Rest der Laserverdampfungsquelle ist, den Einfang besonders schwerer Cluster zu ermöglichen. Durch das Anlegen eines elektrostatischen Potentials an den Quellblock und den Skimmer, lässt sich die potentielle Energie der gebildeten Metallclusterionen relativ zur ICR-Zelle (Speicherpotential ≈ 2 V) variieren.

Die kinetische Energie E_{kin} der Ionen hängt gemäß $E_{kin} = 1/2mv^2$ von ihrer Masse ab, wobei die Geschwindigkeit v maßgeblich über die Heliumexpansion bestimmt wird. Wenn ein Gas bei niedrigem Druck durch eine Öffnung strömt, so wird die mittlere Strahlgeschwindigkeit \bar{v} von Helium bei Raumtemperatur ($T = 298$ K) durch die Schallgeschwindigkeit v_s von Helium bestimmt [62]

$$v_s = \left(\frac{\gamma k_B T}{m} \right)^{1/2} = 1011 \text{ m/s.} \quad (2.37)$$

Hierbei ist k_B die Boltzmann-Konstante ($k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K), m die Masse des He und $\gamma = c_p/c_v = 1,66$ [63] ist das Verhältnis der spezifischen Wärmekapazitäten von He.

Erfolgt die Expansion von einem Gebiet hohen Druckes in ein Gebiet kleinen Druckes, so entsteht ein Überschallstrahl. Bei der Überschallexpansion wird aus einer isotropen, thermischen Geschwindigkeitsverteilung der He-Atome eine enge, gerichtete Geschwindigkeitsverteilung. Die Strömungsgeschwindigkeit v_{st} ist hierbei höher als die Schallgeschwindigkeit v_s . Die Machzahl M bezeichnet das

Verhältnis v_{st}/v_s . Aufgrund der ständigen Wechselwirkung der Metallclusterteilchen mit den Trägergasatomen während des Expansionsprozesses, erreichen die Metallcluster nahezu die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases [64]. Da die Machzahl M der Überschallexpansion nicht bekannt ist, wird im Folgenden von $M = 1$ ausgegangen. Die kinetische Energie pro Goldatom beträgt somit

$$E_{kin} = \frac{1}{2} \cdot 197 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot (1011 \text{ m/s})^2 = 1,67 \cdot 10^{-19} \text{ J} \approx 1 \text{ eV} \quad (2.38)$$

Ein einfach geladener Goldcluster bestehend aus 80 Goldatomen ($m/z = 15760$) besitzt demnach eine kinetische Energie von $\approx 80 \text{ eV}$.

Da gemäß $E_{gesamt} = E_{kin} + E_{pot}$ Energieerhaltung gilt, lässt sich ein Au_{80}^+ -Cluster ohne eine entsprechende Erniedrigung seiner potentiellen Energie nicht mehr einfangen. In Abbildung 21 sind Massenspektren größerer Goldclusterkationen gezeigt, welche für zwei unterschiedliche Quellblockpotentiale Φ_{Block} aufgenommen wurden. Die Flugzeit P2 der Ionen und das Quellblockpotential sind gekoppelt und müssen jeweils aufeinander abgestimmt werden. Das mit dieser Methode bislang größte eingefangene Ion ist Au_{109}^+ (siehe Abbildung 21). Der experimentelle Befund, dass für den Einfang von Au_n^+ -Cluster mit $n \approx 60 - 100$ Quellblockpotentiale von etwa $80 - 90 \text{ V}$ notwendig sind, stimmt gut mit obigen Ausführungen überein.

2.4.3 Zeitgebung

Für die Synchronisation der externen Laserverdampfungsquelle mit dem FT-ICR-Massenspektrometer wird ein Pulsgenerator (S.M.V., PDG 204) verwendet. Dieser triggert die Blitzlampen des Nd:YAG-VerdampfungsLasers mit 30 Hz , die Güteschaltung (Q-Switch) des Lasers, das Pulsventil sowie den Schrittmotor der Laserverdampfungsquelle (LVQ). Desweiteren gibt er zeitgleich mit dem Q-Switch-Trigger einen Trigger an die ICR-Konsole aus (Trigger-Eingang: TRIG0), welche einen Start-Trigger an die Steuersoftware *Xmass* liefert (Abbildung 22). Die Repetitionsfrequenz des Q-Switch wird hierbei durch die Dauer eines Experimentes, d.h.

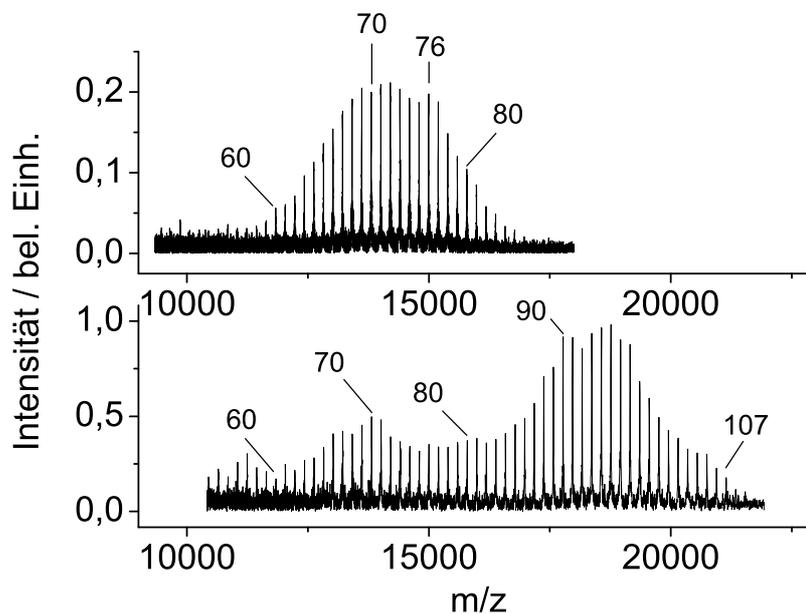


Abbildung 21: Massenspektren kationischer Goldcluster. Oben: $\Phi_{Block} = -83 \text{ V}$, $P2 = 7000 \mu\text{s}$, Unten: $\Phi_{Block} = -95 \text{ V}$, $P2 = 7000 \mu\text{s}$. Zusätzlich wurde hier ein *sidekick* von 8,9 V bzw. 16 V verwendet.

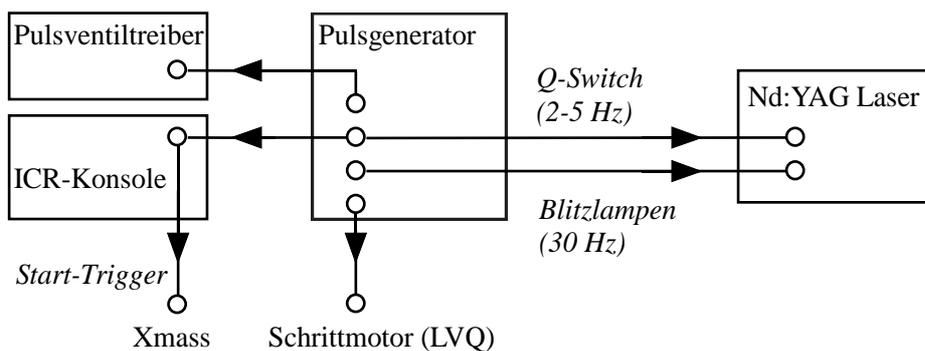


Abbildung 22: Schematische Darstellung der Ansteuerung eines Laserverdampfungsexperimentes mit dem Pulsgenerator.

Tabelle 2: Einstellungen des Pulsgenerators zur Steuerung eines Laserverdampfungsexperimentes (siehe Text). Die angegebenen *delays* beziehen sich auf einen internen Zeitgeber des Pulsgenerators.

	<i>delay</i>	Pulsbreite	Pulsamplitude	Frequenz	Triggerflanke
Blitzlampen	10 ms	10 μ s	5 V	30 Hz	low active
Q-Switch	10,19 - 10,28 ms	10 μ s	5 V	2-5 Hz	low active
<i>Xmass</i>	10,19 - 10,28 ms	10 μ s	5 V	2-5 Hz	low active
Pulsventiltreiber	\approx 8,8-9,3 ms	20 μ s	5 V	2-5 Hz	high active
Schrittmotor	60 ms	30 ms	5 V	\approx 0,2 Hz	high active

die Zeit von der Ionenerzeugung bis zur ihrer Detektion, limitiert.⁶ Der Q-Switch wird mit einer Verzögerung von $\Delta t_1 = 190 - 280 \mu\text{s}$ relativ zum Blitzlampen-Trigger ausgelöst (Abbildung 23). Die Verzögerungsdauer Δt_1 bestimmt die Pulsenergie des Lasers, wobei die maximale Pulsenergie von etwa 90 mJ/Puls mit 190 μs erhalten wird. Der TTL-Puls für den Pulsventiltreiber (*Kappa 2*, gebaut im Arbeitskreis) wird 1–1,5 ms vor dem Q-Switch-Trigger ausgegeben (Δt_2), d.h. der Laser feuert in die ansteigende Flanke des Trägergaspulses. Die Variation von Δt_2 beeinflusst die Größenverteilung der Metallcluster. Da es nicht möglich ist, am Pulsgenerator negative Verzögerungen (*delay*) einzustellen, wird für den Blitzlampen-Trigger ein *delay* von +10 ms eingestellt. Typische Parameter des Pulsgenerators finden sich in Tabelle 2.

⁶Prinzipiell kann die Repetitionsfrequenz des Q-Switch max. 30 Hz betragen, dann wird aber nicht jedes erzeugte Ionenpaket in die ICR-Zelle transferiert und die Metalldesorption am Target ist unnötig hoch. Dies sollte speziell bei teureren Metallen, wie Palladium oder gar Isotopen-angereicherten Metallen, berücksichtigt werden. Eine höhere Q-Switch Repetition kann aber auch von Vorteil sein, wenn die erzeugten Cluster mit z.B. Sauerstoff oder Kohlenstoff belegt sind, da eine höhere Repetitionsrate einen gewissen Reinigungseffekt des Targets zur Folge hat.

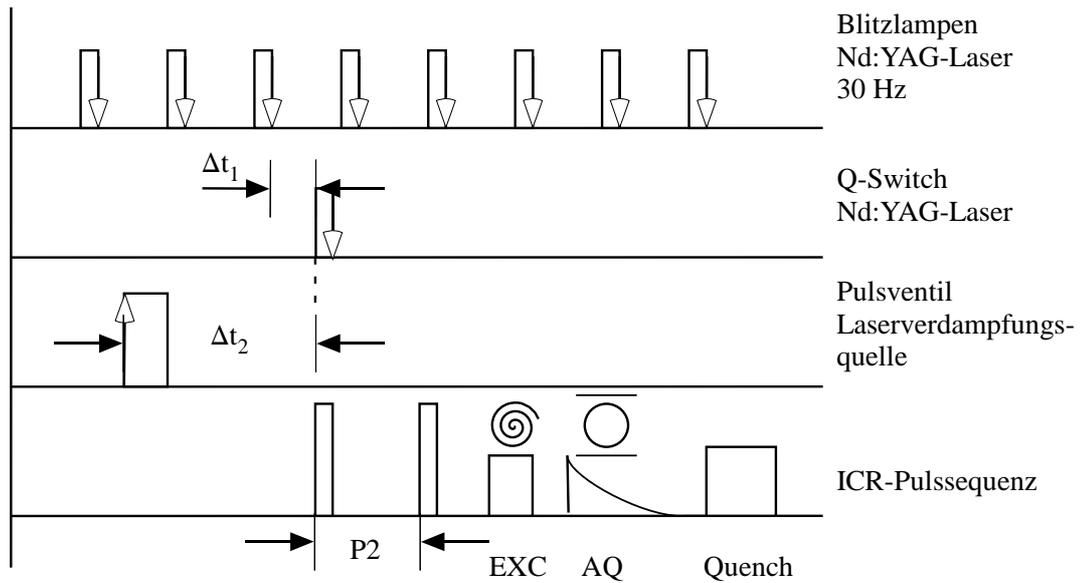


Abbildung 23: Pulssequenz eines Laserverdampfungsexperimentes. Das *delay* Δt_1 bestimmt die Energie eines Laserpulses. Das *delay* Δt_2 bestimmt die Größenveteilung der gebildeten Metallcluster. Die Flugzeit der Ionen wird über die Öffnungsdauer P2 der ICR-Zelle berücksichtigt. Die Ionenoptik sowie die ICR-Zelle öffnen ca. $25\mu\text{s}$ nach dem Triggerereignis. Die Pulssequenz endet mit der Anregung EXC (Excitation), dem Nachweis AQ (Acquisition) der Ionen und dem Entfernen der Ionen aus der ICR-Zelle (Quench).

2.4.4 Quadrupolumlenker

Der ionische Anteil des Metallclusterstrahls wird mit einem Quadrupolumlenker in Richtung ICR-Zelle umgelenkt. Der Transfer des Ionenstrahls geschieht mittels einer Elektrodenanordnung vor dem Umlenker (s.u.). Die Polung des Quadrupolumlenkers entscheidet darüber, ob Kationen oder Anionen in die Falle transferiert werden [65].

Das Hauptelement des Umlenkers sind vier symmetrisch angeordnete Viertelkreis-Elektroden, wobei gegenüberliegende Elektroden jeweils auf gleichem Potential liegen. Im Inneren des Quadrupolumlenkers wird durch die gegebene Elektrodengeometrie ein Quadrupolfeld erzeugt. Ein ideales Quadrupolfeld wird durch hyperbolische Elektroden erzeugt. Diese sind jedoch sehr schwer in der Praxis umzusetzen, weshalb man i.A. mit kreissegmentförmigen Elektroden arbeitet. Mit diesen lässt sich ein nahezu ideales Quadrupolfeld erzeugen, wenn ein Verhältnis von $r/R = 1,148$ vorliegt (Abbildung 24) [66].

Vor dem Umlenker ist eine Ionenoptik bestehend aus drei Ringelektroden (je-

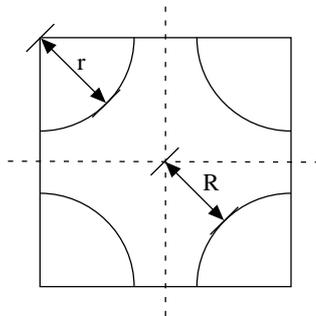


Abbildung 24: Schematische Darstellung eines Quadrupolumlenkers mit viertelkreisförmigen Elektroden (siehe Text).

weils: $\varnothing_{\text{innen}} = 20 \text{ mm}$, $\varnothing_{\text{außen}} = 60 \text{ mm}$, 1 mm dick, Potential: L1) zur Fokussierung und jeweils vier geteilten Elektroden zur vertikalen (Potential: $VL \pm \Delta VL$) sowie horizontalen (Potential: $HL \pm \Delta HL$) Ablenkung des Ionenstrahls montiert (Abbil-

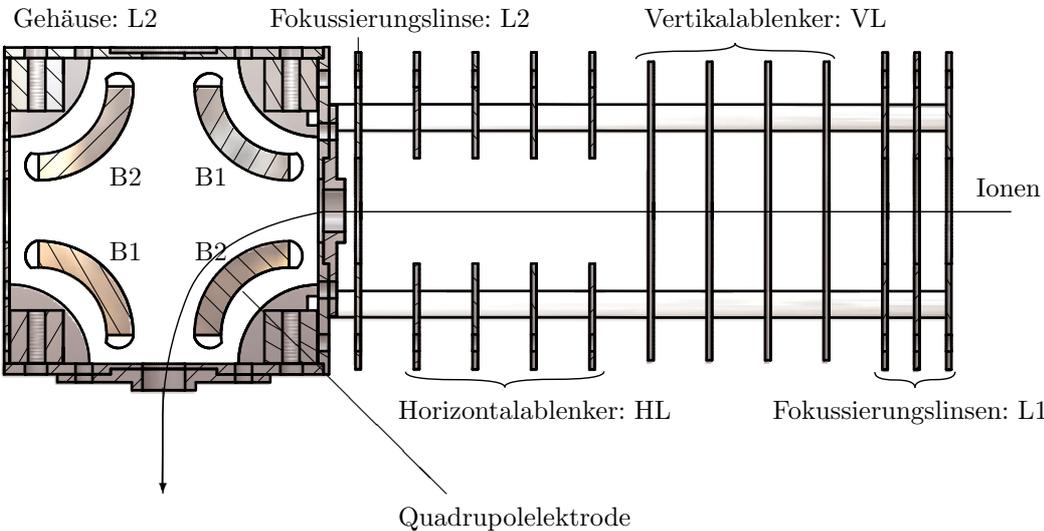


Abbildung 25: Technische Zeichnung des verwendeten Quadrupolumlenkers. Die Potential-Parameter entsprechen den Werten in Tabelle 2. Die Ionentrajektorie ist schematisch.

Tabelle 3: Optimierte Einstellungen des Quadrupolumlenkers und der Einzellinse. Alle Potentiale sind in Volt angegeben. (siehe Text).

	L1	HV $\pm\Delta$ HV	VL $\pm\Delta$ HV	L2	B1	B2	SL1	SL2	SL3
Kationenmodus	-20	-150 \pm 0	-150 \pm 0	-100	-20	-180	-200	-35	-90
Anionenmodus	30	210 \pm 0	120 \pm 0	110	10	190	30	130	30

25). Direkt vor dem Eingang befindet sich eine weitere Fokussierungslinse. Diese besitzt das gleiche Potential wie das Gehäuse des Umlenkers (Potential: L2). Der Abstand der Deflektorelektroden beträgt 10 mm. Die Fokussierungselektroden sind 5 mm voneinander entfernt.

Etwa 10 mm entfernt vom Ausgang des Quadrupolumlenkers befindet sich eine Einzellinse, bestehend aus drei Zylinderelektroden ($\varnothing_{\text{innen}} = 20$ mm, Länge: 63 mm). An diese können die Potentiale SL1, SL2 und SL3 angelegt werden. Nach der Einzellinse folgt die Elektrode PL1 der Hochspannungsoptik.

Ein entscheidender Anteil dieser Arbeit galt der Optimierung der Transferionenoptik der Laserverdampfungsquelle. Um den Parameterraum einzugrenzen, wurde der Quadrupolumlenker mit dem Programm SIMION [38] simuliert (Abbildung 26). Typische Werte, wie sie in der Praxis Verwendung fanden, sind in Tabelle 3 aufgelistet. Als besonders kritisch haben sich die Potentiale an Elektrode L1 sowie SL2 herausgestellt. Mit SIMION wurde auch untersucht, inwieweit sich magnetische Streufelder des 7 T Magneten auf die Ionentrajektorien im Umlenkbereich auswirken. Das Magnetfeld orthogonal zur Bewegungsrichtung der Ionen wurde mit einem Teslameter (Magnet-Physik, Modell: FH54) im Bereich der Horizontal- und Vertikaldeflektoren zu etwa 1,1 \pm 0,2 mT und im Bereich der Quadrupolelektroden zu etwa 1,4 mT bestimmt. Diese Werte sind unkritisch und für die in Abbildung 26 gezeigte SIMION-Simulation ergibt sich unter dem Einfluss des Magnetfeldes eine vertikale Ablenkung der Ionen von ca. 0,15 mm am Umlenkpunkt.

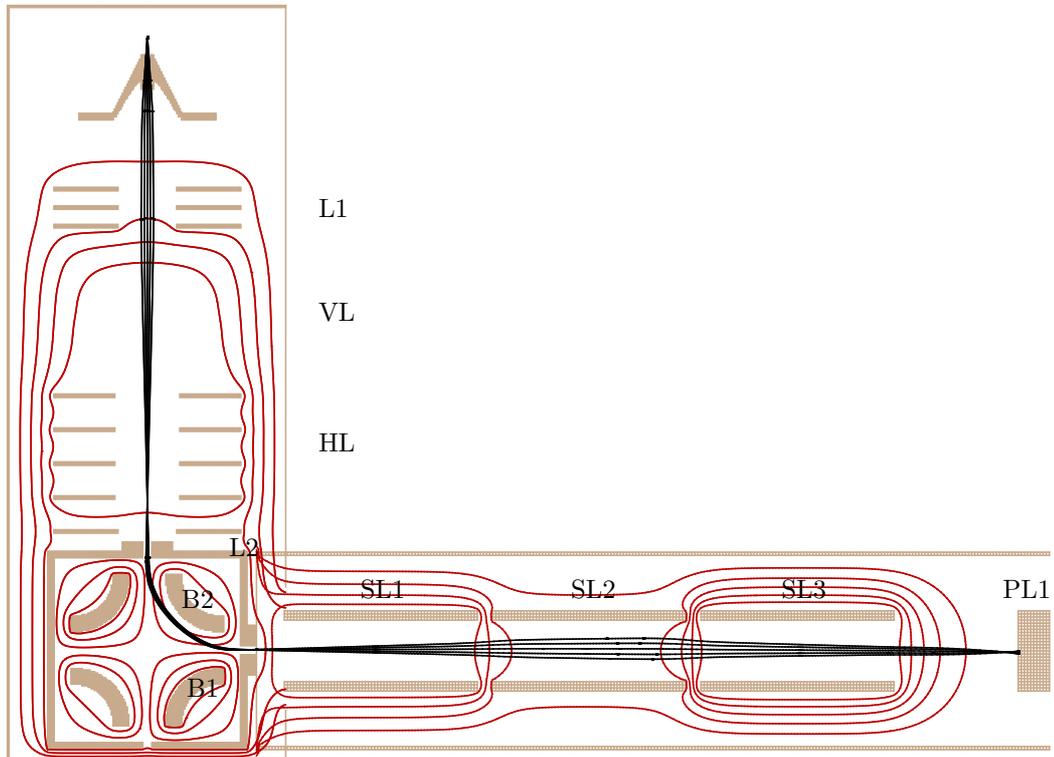


Abbildung 26: SIMION-2D-Simulation des Quadrupolumlenkers und der Einzellinse. Die Simulation zeigt 5 Ionen mit $m = 1970 \text{ u}$ (Au_{10}^+) und der Ladung $z=1$. Der Startwinkel der Ionen wurde von -4 bis $+4^\circ$ variiert und ist der alleinige Variationsparameter. Die kinetische Energie beträgt für alle Ionen 10 eV . Äquipotentiallinien sind in rot dargestellt. Der Skimmer liegt auf Massepotential. $L1 = -50 \text{ V}$, $VL = -150 \text{ V}$, $HL = -150 \text{ V}$, $L2 = -100 \text{ V}$, $B1 = -20 \text{ V}$, $B2 = -180 \text{ V}$, $SL1 = -100 \text{ V}$, $SL2 = -150 \text{ V}$, $SL3 = -50 \text{ V}$, $PL1 = 0 \text{ V}$.

Tabelle 4: Spannungswerte der Hochspannungsoptik.

	PL1	PL2	PL4	HVO	XDFL/YDFL	FL1	PL9	FL2
U_B/V	117	1191	1786	2500	2500	952	714	357
U_V/V	± 180	± 180	± 180			± 200	± 180	± 200
$\Delta U/V$		± 180	± 180		± 90			

2.5 Hochspannungsoptik

Die HS-Ionenoptik besteht aus insgesamt zehn Elektroden, darunter vier Elektrodenpaare (PL2, PL4, XDFL, YDFL) zum Ablenken des Ionenstrahls in x- bzw. y-Richtung, d.h. senkrecht zur Flugrichtung z. (Abbildung 27). Über eine Span-

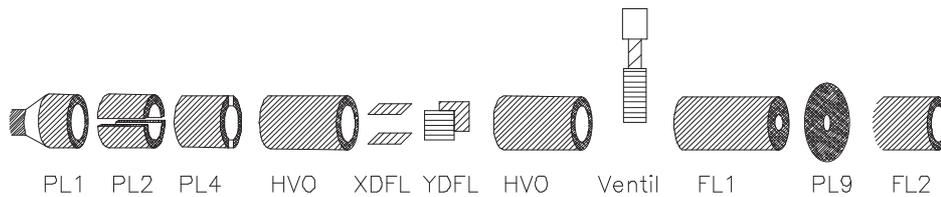


Abbildung 27: Schematische Darstellung der Hochspannungsoptik.

nungsteilerplatine wird, ausgehend von 2,8 kV, an die einzelnen Elektroden ein Basispotential U_B angelegt. Die Hochspannung hierfür liefert eine Hochspannungsquelle (FUG, Model: HCL 35-3500). Zusätzlich lassen sich die Elektrodenpotentiale über die Steuersoftware in einem kleineren Bereich U_V variieren. An die Halbschalen der Deflektorelektroden kann zusätzlich die Spannungsdifferenz ΔU angelegt werden. Typische Spannungswerte der Hochspannungsoptik sind in Tabelle 4 aufgeführt.

2.6 Lasersystem

Für Photodissoziationsmessungen bei 355 nm wird ein gepulster Nd:YAG-Laser (Continuum Electrooptics, Powerlite 8030) verwendet. Die Repetitionsrate beträgt 30 Hz bei einer Pulslänge von 6 ns. Für den Wellenlängenbereich 225–2500 nm steht ein OPO-Laser ⁷ (Continuum Electrooptics, Panther) zur Verfügung. Dieser wird von dem Nd:YAG-Laser bei durchschnittlichen Pulsenergien von 125 mJ/Puls bei 355 nm gepumpt und liefert selbst Pulsenergien von 25 mJ/Puls bei $\lambda = 450$ nm bzw. 10 mJ/Puls bei $\lambda = 600$ nm.

Die Abschwächung der Laser geschieht durch einen Polarisationsabschwächer **A** (Abbildung 28) in Kombination mit einem Glan-Laser-Prisma (Berek-Kompensator, New Focus, Modell: 5540), welches vom Messrechner angesteuert werden kann. Der Transfer des Laserlichts in die ICR-Zelle erfolgt über geeignete Spiegel (**(D)M**, **M**) und ein Prisma (**P**). Im Zellflansch der ICR-Zelle befindet sich ein Quarzfenster. Wahlweise kann mit Hilfe eines Klappspiegels (**SM**) die absolute Laserleistung mit einem Thermosäulen-Detektor **D2** (Coherent, Modell: LM-10) gemessen werden. Während eines Experimentes wird die relative Laserleistung über einen pyroelektrischen Detektor **D1** (Coherent, Modell: 33-140) gemessen. Hierzu wird über einen Strahlteiler **BS** ein Reflex des Laserstrahls auf den Detektor gerichtet. Der daraus resultierende Leistungsverlust beträgt ca. 4%. Die relative Laserleistung wird mit einem Leistungsmonitor (Coherent, Fieldmaster GS) gemessen.

2.7 Datenauswertung

Für die Weiterverarbeitung der Messdaten wurden die Massenspektren mit der Software *Xmass* in Form von *ascii*-Dateien exportiert. Ein Macro, welches automatisiert Spektren in einem gewünschten m/z -Bereich exportiert, wurde von M. Kordel im Rahmen einer Diplomarbeit geschrieben. Die *ascii*-Daten können dann

⁷*Optisch-parametrische Oszillatoren*

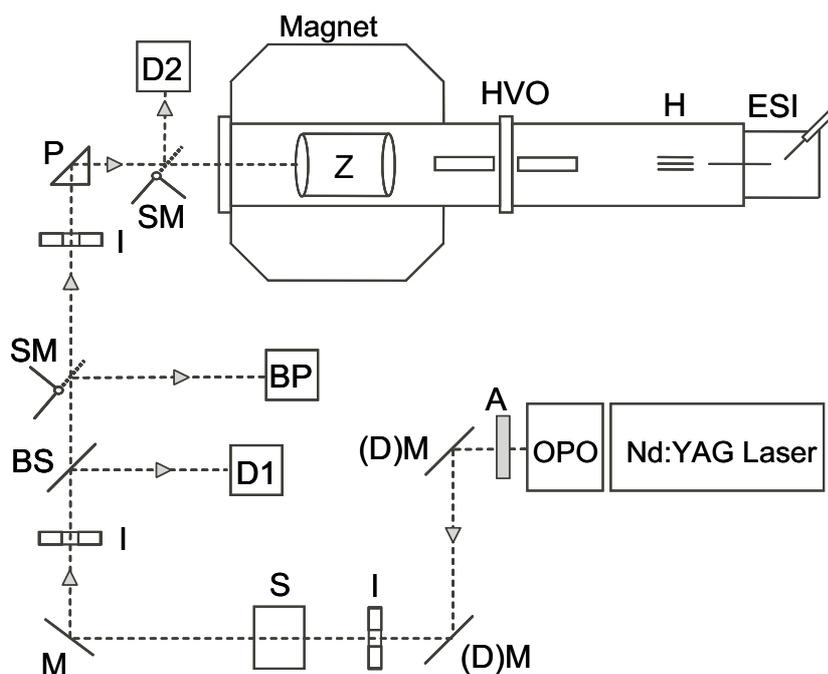


Abbildung 28: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Photodissoziation gespeicherter Ionen. Elektrosprayionisationsquelle (**ESI**) mit Hexapolspeicher (**H**), Hochspannungsoptik (**HVO**) sowie ICR-Zelle (**Z**). **A**: Abschwächer, **(D)M**: dichroitische Spiegel, **I**: Iris, **S**: shutter, **M**: Spiegel, **BS**: Strahlteiler, **SM**: Klappspiegel, **P**: Prisma, **D1** und **D2**: Leistungsdetektoren, **BP**: CCD Kamera.

z.B. mit den Programmen *DataView* [67] oder *Origin* [68] eingelesen werden. Das Integral über ein ICR-Signal ist direkt proportional zur Anzahl der Ionen mit entsprechendem m/z -Verhältnis [69]. Die Integration über die Signale erfolgt mit *DataView* in der Frequenzdomäne. Werden Teilchen gemessen, welche eine Isotopomerenverteilung aufweisen, so erfolgt die Integration gewöhnlich über alle Isotopomeren signale. Um die Intensitäten zu normieren, können zwei Methoden angewendet werden. Zum einen lassen sich z.B. nach Photodissoziationsmassenspektren *mit* Licht in einer alternierenden Reihenfolge Referenzmassenspektren *ohne* Licht aufnehmen. Die Ionensignale I_i können dann auf das Referenzsignal normiert werden, wobei das arithmetische Mittel der Ionenintensitäten aus den beiden Referenzmassenspektren ($R1$, vorher und $R2$, nachher) verwendet wird.

$$I_{i,norm} = \frac{I_i}{I_0}, \quad \text{mit} \quad I_0 = \frac{I_{R1} + I_{R2}}{2} \quad (2.39)$$

Der statistische Fehler von I_0 ergibt sich aus der Standardabweichung des Mittelwerts zu

$$\Delta I_0 = \frac{|I_{R1} - I_{R2}|}{2}. \quad (2.40)$$

Der Fehler bezüglich $I_{i,norm}$ folgt aus einer Gaußschen Fehlerfortpflanzung, wobei für den Fehler von I_i der Fehler ΔI_0 angenommen wurde

$$\Delta I_{i,norm} = \sqrt{\left(\frac{I_i}{I_0^2}\right)^2 (\Delta I_0)^2 + \left(\frac{1}{I_0}\right)^2 (\Delta I_0)^2}. \quad (2.41)$$

Die Normierung der Ionensignale mittels Referenzspektren setzt ein zeitlich sehr stabiles Ionensignal voraus. Ein solches ist mit der Laserverdampfungsquelle nicht zu verwirklichen, da bei dieser die *Schuss-zu-Schuss*-Streuung der Ionenintensitäten zu hoch ist. Mit der Elektrosprayionenquelle hingegen ist im Idealfall eine Ionensignalstabilität von ca. 90-98% über einen Zeitraum von einigen Minuten gegeben. Werden keine Referenzspektren aufgenommen, so lassen sich die Ionensignale auch auf die Summe der Ionensignale, bestehend aus dem Mutterionensignal

plus aller Fragmentionen- bzw. Produktionen-Signale normieren.

$$I_{i,norm} = \frac{I_i}{I_0} = \frac{\frac{I_i}{z_i}}{\sum_j \frac{1}{z_j} I_j} \quad (2.42)$$

Da das ICR-Signal von dem Ladungszustand der Ionen abhängt, müssen die Ionenintensitäten entsprechend der Ladungszahl z_j des jeweiligen Ions I_j korrigiert werden. Voraussetzung für diese Art der Normierung ist ein vollkommenes Verständnis der Reaktionsmechanismen. Weiterhin dürfen keine Ionen verloren gehen, also z.B. neutrale Teilchen aus Anionen gebildet werden ⁸. Auch beim Vorhandensein „dunkler“ Reaktionskanäle kann nicht Gleichung 2.42 entsprechend normiert werden.

⁸Elektronen lassen sich aufgrund ihrer kleinen Masse nicht detektieren.

3 Modelle und Theorie

Im folgenden Kapitel werden die Modelle und Theorien dargestellt, welche im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden.

3.1 Reaktionskinetik

Betrachtet wird folgende chemische Reaktion der Edukte A und B zu den Produkten C und D



mit a , b , c und d als stöchiometrische Koeffizienten. Über die zeitliche Abnahme der Konzentration von A oder B lässt sich eine Reaktionsrate⁹ R definieren

$$R = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt}. \quad (3.2)$$

Hierbei ist $[A]$ und $[B]$ jeweils die Konzentration von A bzw. B. Ferner gilt für die Bildung von C und D

$$R = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}. \quad (3.3)$$

Die SI-Einheit der Reaktionsrate R ist $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$. Bei Reaktionen in der Gasphase wird jedoch gewöhnlich die Einheit $\text{Moleküle}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ verwendet. Führt man eine sogenannte Ratenkonstante¹⁰ k ein, so gilt häufig

$$R = k[A]^m[B]^n. \quad (3.4)$$

Eine Gleichung der Form 3.4 nennt man Ratengleichung. Die Exponenten m und n definieren die Reaktionsordnung der Reaktion bezüglich der Reaktanden A und B. Allgemein lässt sich Gleichung 3.4 auch als Produkt schreiben [70]

$$R = k \prod_{i=1}^K c_i^{n_i}. \quad (3.5)$$

⁹Eine andere Bezeichnung für R ist auch Reaktionsgeschwindigkeit.

¹⁰Oft auch als Geschwindigkeitskonstante oder Ratenkoeffizient bezeichnet.

Hierbei ist K die Gesamtzahl der Reaktanden, c_i beschreibt die Konzentration und n_i sind die jeweiligen Reaktionsordnungen. Die Gesamtreaktionsordnung ist gegeben als $\sum_{i=1}^K n_i$. Die Reaktionsordnung muss empirisch bestimmt werden. Die Molekularität einer Reaktion definiert, wieviele Reaktanden an einer Elementarreaktion beteiligt sind. Elementarreaktionen sind Reaktionen, welche über einen einzigen Übergangszustand ablaufen. Bei solchen stimmt die Gesamtreaktionsordnung mit der Molekularität überein.

Reaktionen nullter Ordnung Reaktionen nullter Ordnung spielen zumeist eine Rolle bei heterogenen Reaktionen an Oberflächen [70]. Bei diesen ist die Reaktionsrate unabhängig von der Konzentration der Reaktanden und die Konzentration von A zum Zeitpunkt t errechnet sich zu $[A]_t = [A]_0 - kt$, wobei $[A]_0$ die Anfangskonzentration von A ist.

Reaktionen erster Ordnung Reaktionen erster Ordnung können mit folgender Reaktionsgleichung beschrieben werden



d.h. *ein* Molekül der Sorte A reagiert zu *genau einem* Molekül der Sorte B. Es handelt sich um eine Elementarreaktionen erster Ordnung und der Molekularität eins. Man erhält für die Abnahme von A

$$R = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]. \quad (3.7)$$

Integriert man die linke Seite von Gleichung 3.7 nach Umformung von $[A]_0$ bis $[A]_t$ sowie die rechte Seite von $t = 0$ bis zur Zeit t , so erhält man

$$-\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = k \int_0^t dt. \quad (3.8)$$

Für die Konzentration von A zur Zeit t folgt unmittelbar

$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}. \quad (3.9)$$

Reaktionen zweiter Ordnung Eine Reaktion zweiter Ordnung ist beispielsweise



Die Ratenkonstante k hängt nun sowohl von $[A]$ als auch von $[B]$ ab und errechnet sich zu [70, 71]

$$k = \frac{1}{t([A]_0 - [B]_0)} \ln \left(\frac{[B]_0[A]_t}{[A]_0[B]_t} \right). \quad (3.11)$$

Reaktionen pseudoerster Ordnung Liegt einer der beiden Reaktanden in Reaktion 3.10 in großem Überschuss vor (z.B. $[B] \gg [A]$), so geht diese Reaktion in eine Reaktion erster Ordnung über. Man spricht von einer Reaktion pseudoerster Ordnung. Dies ist gerechtfertigt, da dann die Konzentration von B als konstant angenommen werden kann. Mit der effektiven Ratenkonstante $k^* = k[B]_{const}$ erhält man

$$\frac{d[A]}{dt} = -k^*[A]. \quad (3.12)$$

Bei Gasphasenreaktionen, wie sie bei typischen Drücken in einer ICR-Zelle durchgeführt werden, liegt das Reaktionsgas in großem Überschuss im Vergleich zur Anzahl der gespeicherten Ionen vor. Bei einem Druck von 10^{-9} mbar beträgt die Teilchenzahldichte etwa $2,5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$. Die Anzahl der Ionen in der ICR-Zelle beträgt ca. 10^5 – 10^6 . Deshalb können bimolekulare Ionen-Molekülreaktionen wie Reaktionen erster Ordnung behandelt werden. Betrachtet man eine Reaktion zwischen einem Ion M^+ mit einem Neutralteilchen N gemäß



so entspricht die zeitliche Abnahme der Teilchenanzahl von M^+ direkt der Abnahme des ICR-Signals von M^+ .

Folgereaktionen mit zwei Reaktionsschritten Betrachtet wird eine Folgereaktion erster Ordnung



Daraus ergeben sich die differentiellen Ratengleichungen wie folgt

$$\frac{d[A_1]}{dt} = -k_1[A_1] \quad (3.15)$$

$$\frac{d[A_2]}{dt} = k_1[A_1] - k_2[A_2] \quad (3.16)$$

$$\frac{d[A_3]}{dt} = k_2[A_2]. \quad (3.17)$$

Als Lösungen der Differentialgleichungen erhält man

$$[A_1] = [A_1]_0 e^{-k_1 t} \quad (3.18)$$

$$[A_2] = \frac{k_1 [A_1]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (3.19)$$

$$[A_3] = [A_1]_0 \left[1 - e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \right]. \quad (3.20)$$

In Abbildung 29 ist die zeitliche Entwicklung für $[A_1]$, $[A_2]$ und $[A_3]$ für den Fall $k_1 = 1 \text{ s}^{-1}$ und $k_2 = 0,1 \text{ s}^{-1}$ dargestellt.

Obwohl das allgemeine Problem von $(n-1)$ Folgereaktionen analytisch lösbar ist [72], sind die Lösungen im Falle vieler Reaktionsschritte sehr komplex und eine Kurvenanpassung an experimentell ermittelte Datenpunkte gestaltet sich entsprechend schwierig. Deshalb wurden im Rahmen dieser Arbeit die vorgegebenen Ratengleichungen von Folgereaktionen numerisch mit Hilfe des Programmes *DetMech* [73] integriert und an die Datenpunkte angepasst. Das Programm arbeitet mit dem Runge-Kutta-Verfahren vierter Ordnung.

Unimolekulare Reaktion mit Rückreaktion Bisher wurde davon ausgegangen, dass die gebildeten Produkte nicht wieder zurück zu den Edukten reagieren können.

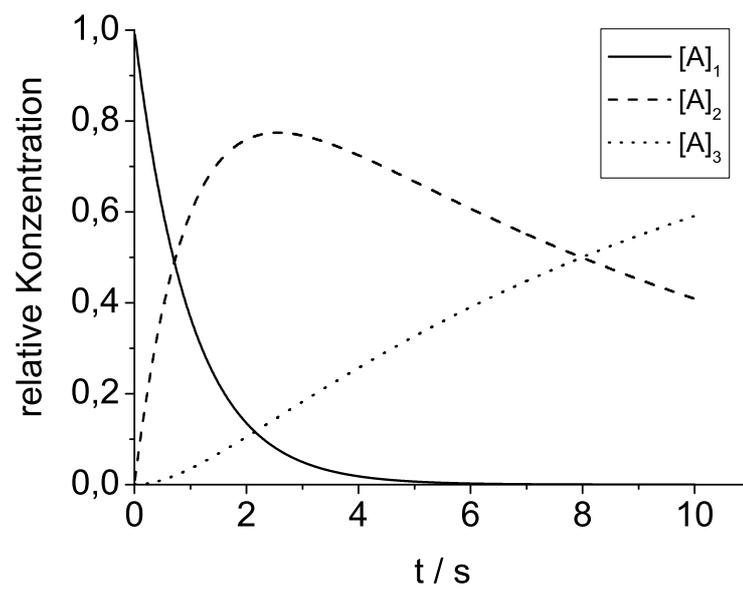


Abbildung 29: Folgereaktion mit zwei Reaktionsschritten gemäß Reaktionsgleichung 3.14. Ferner wurde $k_1 = 1 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 0,1 \text{ s}^{-1}$, $[A_1]_0 = 1$, $[A_2]_0 = 0$ sowie $[A_3]_0 = 0$ angenommen.

Ein Beispiel, wo dies nicht der Fall ist, wäre z.B. folgende Reaktion



Die Differentialgleichungen ergeben sich zu

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_2[B] \quad (3.22)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]. \quad (3.23)$$

Mit der Annahme, dass zum Zeitpunkt $t = 0$ sowohl $[A]$ als auch $[B]$ vorhanden sind und $[A]+[B]$ zu jedem Zeitpunkt der Reaktion $[A]_0+[B]_0$ entspricht, ergibt sich die Lösung der Differentialgleichungen zu [70]

$$\ln \left(\frac{k_1[A] - k_2[B]}{k_1[A_0] - k_2[B_0]} \right) = -(k_1 + k_2)(t - t_0). \quad (3.24)$$

Wenn zu Beginn nur die Komponente A vorliegt, so erhält man für $[A]$

$$[A] = \frac{[A_0]}{(k_1 + k_2)} [k_2 + k_1 e^{-(k_1+k_2)t}]. \quad (3.25)$$

Für $[B]$ erhält man entsprechend

$$[B] = \frac{k_1[A_0]}{(k_1 + k_2)} [1 - e^{-(k_1+k_2)t}]. \quad (3.26)$$

Für $t \rightarrow \infty$ streben die Konzentrationen von A und B ihren Gleichgewichtswerten $[A]_\infty$ und $[B]_\infty$ zu. Die Gleichgewichtskonstante K der Reaktion ist wie folgt definiert

$$K = \frac{[B]_\infty}{[A]_\infty} = \frac{\frac{k_1}{k_1+k_2}[A]_0}{\frac{k_2}{k_1+k_2}[A]_0} = \frac{k_1}{k_2} = \exp \left(-\frac{\Delta G_r}{RT} \right), \quad (3.27)$$

mit ΔG_r als freie Reaktionsenthalpie und $R = 8,314 \text{ J/mol K}$ als universelle Gas-konstante. Gleichung 3.27 stellt einen wichtigen Zusammenhang zwischen der Kinetik einer chemischen Reaktion und ihrer Thermodynamik dar.

3.2 Bimolekulare Stöße

Die maximale Stoßratenkonstante k einer Reaktion ist durch die Stoßzahl der daran beteiligten Teilchen gegeben. Diese ergibt sich aus dem Stoßquerschnitt σ und der Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung zu

$$k = \int v\sigma(v)f(v)dv. \quad (3.28)$$

Das denkbar einfachste Modell geht bei der Wechselwirkung zweier Teilchen von strukturlosen *harten Kugeln* aus. Da in dieses Modell keinerlei Wechselwirkungspotentiale der Teilchen eingehen, sind die vorausgesagten Stoßraten ungenau. Dies gilt insbesondere, wenn an der Reaktion geladene Teilchen, also Ionen, beteiligt sind. Ein Modell, welches das Wechselwirkungspotential bei Ionen-Molekülreaktionen berücksichtigt, wurde bereits 1905 von Langevin entwickelt [74] und später experimentell bestätigt [75].

Das Wechselwirkungspotential $V(r)$ zwischen einem Ion M^{z+} mit der Ladungszahl z und einem Neutralteilchen N mit dem Polarisierbarkeitsvolumen α ist gegeben durch

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(ze)^2\alpha}{2r^4}, \quad (3.29)$$

mit ϵ_0 als Dielektrizitätskonstante des Vakuums ($\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}/(\text{Vm})$), $e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ als Elementarladung und r als Abstand der Teilchen. Der Stoß zwischen den Teilchen kann durch einen Stoßparameter b charakterisiert werden. Der Stoßparameter b bezeichnet den minimalen Abstand der Schwerpunkte zweier Teilchen unter Abwesenheit zwischenmolekularer Kräfte (Abbildung 30). Das effektive Wechselwirkungspotential zwischen den Teilchen $V_{eff}(r)$ ergibt sich zu [70]

$$V_{eff}(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(ze)^2\alpha}{2r^4} + E \left(\frac{b}{r} \right)^2. \quad (3.30)$$

Der zweite Term in Gleichung 3.30 ist die vom Stoßparameter b abhängige Zentrifugalenergie und E ist die Stoßenergie. Die Zentrifugalenergie wirkt wie ein

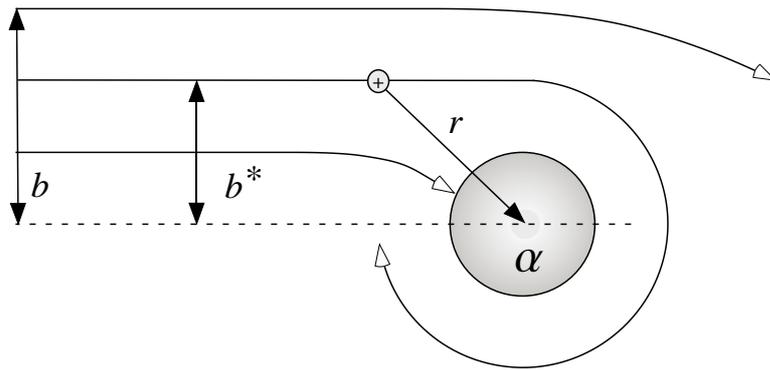


Abbildung 30: Schematische Darstellung verschiedener Trajektorien eines Ions (Kation) abhängig vom Stoßparameter b . Wird der kritische Stoßparameter b^* unterschritten, so kommt es zum Einfang des Ions durch das polarisierbare Neutralteilchen mit dem Polarisierbarkeitsvolumen α und eine Kollision/Reaktion findet statt. Bei der Annäherung des Ions wird ein Teil der kinetischen Energie in Zentrifugalenergie umgewandelt, was in einer Zentrifugalbarriere resultiert. r definiert den Abstand der Teilchen.

repulsives Zusatzpotential, welches auch *Zentrifugalbarriere* genannt wird [62]. Abbildung 31 zeigt das mit Gleichung 3.30 berechnete effektive Potential für drei verschiedene Stoßparameter b . Überschreitet die Stoßenergie E das Maximum der Zentrifugalbarriere V_{eff}^* bei r^* , so kommt es zu einer Kollision/Reaktion zwischen dem Ion und dem neutralen Molekül¹¹. Der kritische Stoßparameter bei dem dieser Fall eintritt ist gegeben zu

$$b^* = \left(\frac{2\alpha(ze)^2}{4\pi\epsilon_0 E} \right)^{1/4}. \quad (3.31)$$

Der *energieabhängige* Reaktionsquerschnitt $\sigma_L(E)$ einer solchen Reaktion ist demnach

$$\sigma_L(E) = \pi(b^*)^2 = \pi \left(\frac{2\alpha(ze)^2}{4\pi\epsilon_0 E} \right)^{1/2}. \quad (3.32)$$

¹¹Diese Beschreibung gilt nicht bei Elektronentransfer-Reaktionen, welche nach einem Landau-Zener-Mechanismus ablaufen (siehe z.B. Ref. [76]).

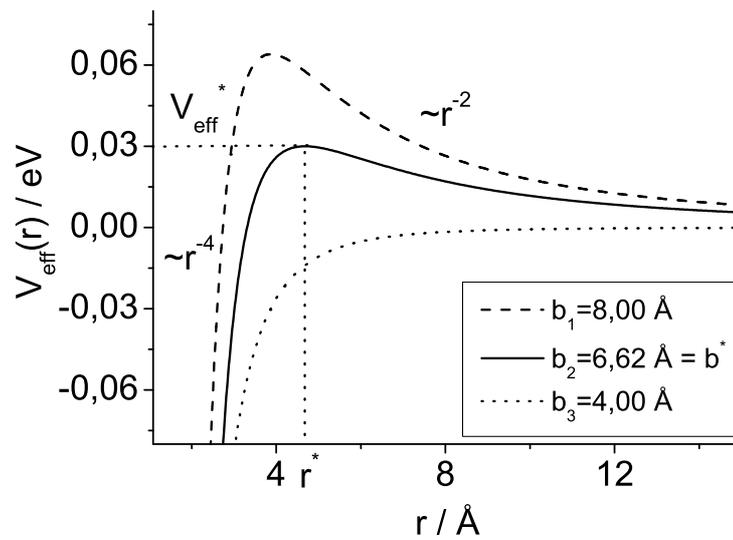


Abbildung 31: Effektives Potential zwischen einem Ion mit $z = 1$ und einem Neutralteilchen mit $\alpha = 2 \text{ \AA}^3$ für drei unterschiedliche Stoßparameter b . Es wurde eine Kollisionsenergie von $0,03 \text{ eV}$ angenommen. Der kritische Stoßparameter b^* ergibt sich aus Gleichung 3.31 für diesen Fall zu $6,62 \text{ \AA}$. Für $b < b^*$ kann die Zentrifugalbarriere V_{eff}^* überwunden werden. Der kritische Abstand der Teilchen r^* ergibt sich aus dem kritischen Stoßparameter zu $r^* = b^*/\sqrt{2}$.

Die Langevin-Stoßrate k_L erhält man durch Substitution von $v = (2E/\mu)^{1/2}$ und Integration über die Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung gemäß

$$\begin{aligned} k_L &= \int v \sigma_L(v) f(v) dv \\ &= \int \left(\frac{2E}{\mu}\right)^{1/2} \left(\frac{2\alpha(ze)^2}{4\pi\epsilon_0 E}\right)^{1/2} 4\pi^2 v^2 \left(\frac{\mu}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\mu v^2}{2k_B T}\right) dv \quad (3.33) \\ &= 2\pi \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^{1/2} \left(\frac{\alpha(ze)^2}{\mu}\right)^{1/2}, \end{aligned}$$

mit

$$\mu = \frac{m(\text{M}^+) \cdot m(\text{N})}{m(\text{M}^+) + m(\text{N})} \quad (3.34)$$

als reduzierte Masse.

3.3 Unimolekularer Zerfall

Das RRK-Modell Betrachtet man einen unimolekularen Zerfall eines schwingungsangeregten Moleküls A^* zum Produkt B, der mit einer Aktivierungsbarriere E_0 assoziiert ist



so kann der energieabhängige Ratenkoeffizient $k(E)$ mit Hilfe der RRK-Theorie, benannt nach Rice, Ramsperger und Kassel, berechnet werden [77, 78]. Hierbei wird das Molekül A als ein System gekoppelter harmonischer Oszillatoren betrachtet und die Berechnung von $k(E)$ basiert auf rein statistischen Größen. Weiterhin nimmt man an, dass die Umverteilung der Schwingungsenergie schneller ist als der unimolekulare Zerfall und dass alle s Schwingungsmoden im Molekül A die gleiche Schwingungsfrequenz ν besitzen. Ferner nimmt man an, dass es genau eine kritische Mode gibt. Wird diese bei einer gesamten inneren Energie E auf eine Energie E_0 oder darüber hinaus angeregt, so kommt es zum unimolekularen Zerfall. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist gegeben durch die Anzahl der Möglichkeiten bei einer Energie E die kritische Konfiguration zu erreichen, dividiert durch die Anzahl der

Möglichkeiten die Gesamtenergie E auf die s Schwingungsmoden zu verteilen. Die Anzahl der Schwingungsmoden s berechnet sich für ein nicht-lineares, n -atomiges Molekül zu $s = 3n - 6$. Die Anzahl der Möglichkeiten eine bestimmte Energie auf s Moden zu verteilen, kann über die Zustandsdichte berechnet werden. Letztlich erhält man für die RRK-Rate

$$k(E) = \nu \left(\frac{E - E_0}{E} \right)^{s-1}. \quad (3.36)$$

Eine detaillierte Herleitung von Gleichung 3.36 findet sich z.B. in Ref. [70]. Wie sich aus Gleichung 3.36 erkennen lässt, nimmt die unimolekulare Zerfallsrate $k(E)$ bei einer gegebenen Aktivierungsenergie E_0 und einer gesamten inneren Energie E (mit $E > E_0$) mit steigender Anzahl von Schwingungsmoden s ab. Für $E < E_0$ gibt es keine Möglichkeit, dass in der kritischen Mode die Energie E_0 enthalten ist und bei Ausschluss von Tunneleffekten ist $k(E) = 0$.

Das RRK-Modell beinhaltet einige Schwächen. Zum einen nimmt man an, dass alle Schwingungsmoden die gleiche Frequenz ν besitzen. Zum anderen werden Rotationsenergien nicht berücksichtigt. Weiterhin gehen in das RRK-Modell keine Nullpunktsschwingungen ein.

Das RRKM-Modell Die RRKM-Theorie, benannt nach Rice, Ramsperger, Kassel und Marcus, baut auf der RRK-Theorie auf und stellt eine deutliche Verbesserung dieser dar [79]. Es wird angenommen, dass ein unimolekularer Zerfall eines schwingungsangeregten Moleküls A^* über einen Übergangszustand A^\ddagger zum Produkt B abläuft.



Die RRKM-Ratenkonstante ist gegeben durch folgenden Ausdruck

$$k(E) = \frac{1}{h} \frac{G(E^\ddagger)}{N(E_\nu)}. \quad (3.38)$$

Hierbei ist h das Plancksche Wirkungsquantum ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js), $G(E^\ddagger)$ ist die Summe der Zustände der aktiven¹² Freiheitsgrade des Übergangszustandes und $N(E_\nu)$ ist die Zustandsdichte der aktiven Freiheitsgrade des schwingungsangeregten Moleküls A^* . Die Energie E^\ddagger ist die Energie, welche am Übergangszustand zur Verfügung steht und E_ν ist die gesamte innere Energie des Moleküls. In die Berechnung von $N(E_\nu)$ in Gleichung 3.38 gehen s Schwingungsfreiheitsgrade ein. Für die Berechnung der Anzahl der Zustände $G(E^\ddagger)$ wird jedoch die Mode der kritischen Schwingung¹³ nicht berücksichtigt.

Benutzt man die semi-klassischen Ausdrücke für $G(E)$ und $N(E)$ unter Vernachlässigung der Rotation

$$G(E) = \frac{E^s}{s! \prod_{i=1}^s h\nu_i} \quad (3.39)$$

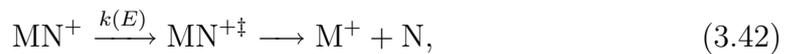
$$N(E) = \frac{E^{s-1}}{(s-1)! \prod_{i=1}^s h\nu_i}, \quad (3.40)$$

so geht das RRKM-Modell in das RRK-Modell (Gleichung 3.36) über [70]. Gleichung 3.38 kann unter Vernachlässigung der rotatorischen Freiheitsgrade auch in folgender Form geschrieben werden

$$k(E) = \frac{1}{h} \frac{G(E_\nu - E_0)}{N(E_\nu)}. \quad (3.41)$$

Hierbei ist $E_\nu - E_0$ die innere Energie, welche am Übergangszustand zur Verfügung steht und E_0 ist die Differenz der potentiellen Energien von A^* und A^\ddagger . Diese ist im Übergangszustand in der kritischen Mode lokalisiert, liefert also keinen Beitrag zu $G(E)$.

Betrachtet man die Dissoziation eines Moleküls MN^+



¹²Über einen aktiven Freiheitsgrad wird während einer Reaktion Energie ausgetauscht, ein adiabatischer Freiheitsgrad hingegen verbleibt während der Reaktion im selben Quantenzustand.

Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgrade werden als aktiv angenommen

¹³Die Schwingungsmode der kritischen Schwingung entspricht der Reaktionskoordinaten.

so ist die Annahme, dass E_0 gerade der Bindungsenergie von M^+ an N entspricht eine gute Näherung, da für Ionen-Molekül-Reaktionen die Assoziation im Allgemeinen barrierefrei abläuft [62].

Für die Berechnung der Anzahl der vibronischen Zustände des Übergangszustandes spielt die Beschreibung des Übergangszustandes eine wichtige Rolle. Man unterscheidet zwischen *losen* (englisch: *loose*) und *geordneten* (englisch: *tight*) Übergangszuständen. Lose Übergangszustände sind weniger stark geordnet als der Reaktant A^* . Es liegt also eine positive Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger vor. Geordnete Übergangszustände, also solche, die geordneter sind als der Reaktant, gehen oft mit Umlagerungsprozessen einher und besitzen eine negative Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger [80]. Einfache Bindungsbruchreaktionen laufen typischerweise über lose Übergangszustände ab [80].

Für kleinere Systeme können die Strukturen und Schwingungsfrequenzen der Übergangszustände mit *ab-initio*-Methoden berechnet werden. Für größere Systeme, wie sie im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, ist dies aufgrund des großen Parameterraumes jedoch nicht möglich. Die Schwingungsfrequenzen des Übergangszustandes lassen sich approximieren, indem man die Schwingungsfrequenzen des Reaktanden nimmt und die kritische Mode nicht berücksichtigt (s.o.).

Debye-Modell Für sehr große Metallcluster lässt sich das Schwingungsspektrum durch eine Debye-Verteilung annähern [81, 82]

$$\nu_i = \left(\frac{i - \frac{1}{2}}{3n - 6} \cdot \nu_{DN}^3 \right)^{1/3}. \quad (3.43)$$

Hierbei ist ν_i die Wellenzahl der i -ten Schwingungsmode des Cluster mit n Atomen und ν_{DN} ist eine Abbruchfrequenz, welche sich mit der Debyefrequenz ν_D^∞ des Festkörpers aus

$$\nu_{DN}(n) = \nu_D^\infty (1 - n^{-0,33})^a \quad (3.44)$$

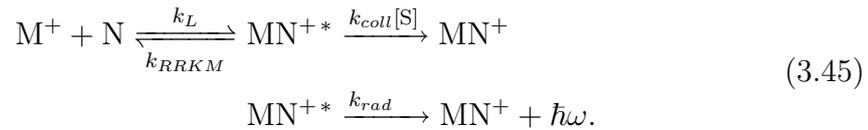
ergibt. Der Parameter a wird so gewählt, dass bei $n = 2$ für ν_{DN} gerade die Dimerfrequenz erhalten wird. Mit den Werten $\nu_D^\infty = 131 \text{ cm}^{-1}$ [83] und $\nu_{DN}(2) =$

191 cm^{-1} [84] erhält man für Gold somit $a = -0,238$.

Mit den Schwingungsfrequenzen wurden mit Hilfe der Haarhoff-Näherung (siehe Anhang A) die Anzahl der Zustände $G(E)$ und Zustandsdichten $N(E)$ berechnet [85].

3.4 Strahlungsvermittelte Assoziation

Im Folgenden wird das kinetische Modell der strahlungsvermittelten Assoziation beschrieben. Mit diesem ist es unter bestimmten Annahmen möglich, aus experimentell bestimmten Ratenkonstanten von Ionen-Molekül-Anlagerungsreaktionen eine Bindungsenergie des Neutrals an das Ion abzuleiten. Eine exotherme Assoziationsreaktion eines Ions M^+ mit einem neutralen, polarisierbaren Molekül N kann demnach wie folgt formuliert werden [86–91]



Hierbei ist k_L die bimolekulare Langevin-Rate (siehe Kapitel 3.2) für die Bildung des angeregten Komplexes MN^{+*} und k_{RRKM} ist die Ratenkonstante für die Rückreaktion zu den Edukten, welche über einen Übergangszustand $MN^{+\ddagger}$ abläuft und über die RRKM-Theorie (siehe Kapitel 3.3) zugänglich ist. Man geht bei diesem Modell davon aus, dass die gesamte $(M^+ - N)$ -Bindungsenergie E_0 sowie die Kollisionsenergie E_{coll}^{cm} der Reaktanden im Schwerpunktssystem auf innere Schwingungsfreiheitsgrade im Komplex MN^{+*} umverteilt wird und dass diese Umverteilung schnell im Vergleich zur Dissoziation geschieht. Man spricht dabei auch von *chemischer Aktivierung* [70]. Die Bindungsenergie E_0 entspricht der Aktivierungsenergie für die Rückreaktion.

Der metastabile Komplex MN^{+*} kann über zwei Reaktionskanäle zum stabilen Produkt MN^+ gelangen. Er kann zum einen mit einem Stoßgas S mit einer Rate k_{coll} stoßen und dabei einen Teil seiner inneren Energie auf den Stoßpartner

transferieren. Der zweite Stabilisierungskanal besteht in der Emission von Infrarotphotonen mit einer entsprechenden Photonenemissionsrate k_{rad} . Ausgehend von dem Reaktionsschema 3.45 lässt sich daraus eine *effektive* Ratenkonstante k_{eff} für die Bildung des stabilisierten Produkts MN^+ aus den Edukten M^+ und N gemäß



formulieren und ergibt sich zu [87]

$$k_{eff} = \frac{k_L(k_{rad} + k_{coll}[S])}{k_{RRKM} + k_{rad} + k_{coll}[S]}. \quad (3.47)$$

Im Niederdrucklimit $[S] \rightarrow 0$ folgt hieraus

$$k_{eff} = \frac{k_L k_{rad}}{k_{RRKM} + k_{rad}}. \quad (3.48)$$

Für diesen speziellen Fall stellt die Strahlungsemission den einzig möglichen Stabilisierungskanal für MN^{+*} dar.

Die spontane Photonenemissionsrate $k_{rad,spont}$ kann innerhalb der harmonischen Näherung durch [87]

$$k_{rad,spont}(s^{-1}) = \sum_{i=1}^N \sum_{n=0}^{\infty} 1,25 \cdot 10^{-7} n P_i(n, T_{int}) I_i(\text{km/mol}) \tilde{\nu}_i^2 (\text{cm}^{-1}) \quad (3.49)$$

beschrieben werden. Hierbei ist N die Anzahl der Schwingungsmoden von MN^{+*} und $P_i(n, T_{int})$ beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass sich Mode i im n -ten angeregten Schwingungszustand befindet. I_i ist die IR-Absorptions-Intensität für den Übergang $\nu_0 \rightarrow \nu_1$ von Mode i und $\tilde{\nu}_i$ ist die entsprechende Wellenzahl. $P_i(n, T_{int})$ ist über die kanonische Boltzmann-Verteilung der vibronischen Zustände gegeben

$$P_i(n, T_{int}) = \exp\left(-\frac{n h \nu_i}{k_B T_{int}}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{h \nu_i}{k_B T_{int}}\right)\right], \quad (3.50)$$

wobei ν_i nun die Schwingungsfrequenz der i -ten Mode ist. Die Temperatur T_{int} des angeregten Komplexes MN^{+*} lässt sich über die Definition der mikrokanonischen Temperatur abschätzen [92, 93]

$$T_{int} = \left(k_B \frac{\partial \ln W(E_{int}^*)}{\partial E_{int}^*}\right)^{-1}, \quad (3.51)$$

wobei $dW(E_{int}^*) = N(E_{int}^*)dE$ die Anzahl der mikrokanonischen Zustände im Energieintervall dE und E_{int}^* die innere Energie des angeregten Komplexes ist. Diese ergibt sich als Summe der Kollisionsenergie der Reaktanden im Schwerpunktsystem, der inneren Energie der Reaktanden zuzüglich der freigewordenen Bindungsenergie E_0

$$E_{int}^* = E_{coll}^{cm} + E_{int}(M^+) + E_{int}(N) + E_0. \quad (3.52)$$

Die Rate der spontanen Photonenemission ist unabhängig vom Strahlungsfeld der Umgebung. Die Photonenemissionsraten der induzierten Emission und induzierten Absorption hängen jedoch vom externen Strahlungsfeld der Temperatur T_{ext} ab und sind gegeben durch [94]:

$$k_{rad,ind}^{emi}(s^{-1}) = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{n=0}^{\infty} 1,25 \cdot 10^{-7} n P_i(n, T_{int}) I_i(\text{km/mol}) \tilde{\nu}_i^2(\text{cm}^{-1})}{\exp(\frac{h\nu_i}{k_B T_{ext}}) - 1} \quad (3.53)$$

$$k_{rad,ind}^{abs}(s^{-1}) = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{n=0}^{\infty} 1,25 \cdot 10^{-7} (n+1) P_i(n, T_{int}) I_i(\text{km/mol}) \tilde{\nu}_i^2(\text{cm}^{-1})}{\exp(\frac{h\nu_i}{k_B T_{ext}}) - 1}. \quad (3.54)$$

Liegen experimentell bestimmte Ratenkonstanten k_{exp} für eine Reaktion gemäß Reaktionsgleichung 3.46 vor, so können diese mit k_{eff} gleichgesetzt werden. Im Rahmen des Modells lässt sich als Funktion der Bindungsenergie E_0 eine zu erwartende Reaktionsratenkonstante k_{eff} berechnen. Die tatsächliche Bindungsenergie E_0 ergibt sich aus einer Anpassung von k_{eff} mit k_{exp} . Die für die Modellierung relevanten statistischen Größen sowie Schwingungswellenzahlen und IR-Absorptions-Intensitäten wurden in dieser Arbeit über *ab-initio*-Methoden ermittelt.

3.5 Dichtefunktionaltheorie

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Strukturen von Goldclustern Au_n^+ und gemischten Silber-Gold-Clustern Ag_mAu_n^+ sowie Bindungsenergien von Kohlenmonoxid (CO) an diese Cluster, d.h. also auch Strukturen $\text{Au}_n(\text{CO})^+$ sowie $\text{Ag}_m\text{Au}_n(\text{CO})^+$,

mit Dichtefunktionalmethoden berechnet. Die Berechnungen wurden mit dem Programmpaket *Turbomole* durchgeführt [14].

Ziel quantenchemischer Behandlungen ist zunächst die (näherungsweise) Lösung der nichtrelativistischen, zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \quad (3.55)$$

Hierbei ist \hat{H} der molekulare Hamilton-Operator, Ψ steht für die Grundzustandswellenfunktion des Systems und E ist die Grundzustandsenergie. In der Born-Oppenheimer-Näherung lässt sich die Bewegung der Kerne von der Elektronenbewegung separieren und der elektronische Hamiltonoperator \hat{H}_{elec} ergibt sich in atomaren Einheiten zu

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}. \quad (3.56)$$

Hierbei beschreibt der erste Term \hat{T} die kinetische Energie der Elektronen und \hat{V}_{Ne} sowie \hat{V}_{ee} beschreiben die Elektron-Kern-Wechselwirkung bzw. die Elektron-Elektron-Wechselwirkung als Funktion des jeweiligen Abstandes (r_{iA} bzw. r_{ij}) zueinander. Die konstante Kern-Kern-Wechselwirkungsenergie ist gegeben durch

$$E_{nuc} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}. \quad (3.57)$$

Als Gesamtenergie erhält man schließlich $E_{tot} = E_{elec} + E_{nuc}$. \hat{V}_{Ne} in Gleichung 3.56 wird häufig auch als *externes Potential* V_{ext} bezeichnet. Gemäß dem Variationsprinzip stellt der Energieerwartungswert E des Hamilton-Operators \hat{H} für jede beliebige Wellenfunktion Ψ eine Obergrenze zur wahren Grundzustandsenergie E_0 dar, d.h.

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \geq E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle, \quad (3.58)$$

mit Ψ_0 als Grundzustandswellenfunktion.

In der Dichtefunktionaltheorie wird nun statt der Wellenfunktion eines gegebenen Systems die ortsabhängige Grundzustandselektronendichte $\rho(\vec{r})$ betrachtet. Die Grundlage hierfür bilden die beiden Hohenberg-Kohn-Theoreme.

Erstes Hohenberg-Kohn-Theorem Dem Grundzustand eines Systems kann eine eindeutige Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ zugeordnet werden und die Erwartungswerte jeder Observablen \hat{O} können ausgehend von dieser Grundzustandselektronendichte bestimmt werden. Für die Grundzustandsenergie kann man schreiben [95]

$$E[\rho] = \int \rho(\vec{r}) E_{Ne} d\vec{r} + T[\rho] + E_{ee}[\rho]. \quad (3.59)$$

Hierbei beschreibt der erste Term, auch externes Potential genannt, die attraktive Kern-Elektron-Wechselwirkung. $T[\rho]$ sowie $E_{ee}[\rho]$ beschreiben die kinetische Energie der Elektronen bzw. die Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Letztere lassen sich im Hohenberg-Kohn-Funktional wie folgt zusammenfassen

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi[\rho] \rangle. \quad (3.60)$$

Das Hohenberg-Kohn-Funktional liefert also für eine gegebene Elektronendichte ρ den rein elektronischen Erwartungswert der kinetischen und potentiellen Energie. Es ist unabhängig vom externen Potential und wird nur durch die Anzahl der Elektronen bestimmt. Das Funktional $E_{ee}[\rho]$ beinhaltet neben dem klassischen Coulomb-Term $J[\rho]$ einen nicht klassischen Anteil $E_{ncl}[\rho]$, welcher Austausch- und Korrelationseffekte beinhaltet

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{ncl}[\rho] = J[\rho] + E_{ncl}[\rho]. \quad (3.61)$$

Zweites Hohenberg-Kohn-Theorem Jede beliebige Elektronendichte $\tilde{\rho}(\vec{r})$, welche die Randbedingungen $\tilde{\rho}(\vec{r}) > 0$ und $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} = N$ erfüllt, wobei N die Gesamtzahl aller Elektronen ist, liefert eine Energie, die eine Obergrenze zur wahren Grundzustandsenergie E_0 darstellt. E_0 wird nur erhalten, wenn die wahre Grundzustandsdichte ρ_0 in Gleichung 3.59 eingesetzt wird. Dies entspricht dem Variationsprinzip aus Gleichung 3.58 und es lässt sich schreiben

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{Ne}[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}]. \quad (3.62)$$

Es besteht also ein direkter Zusammenhang zwischen der Grundzustandselektronendichte und der Grundzustandsenergie. Die Hohenberg-Kohn-Theoreme geben jedoch weder einen Hinweis darauf, wie die Grundzustandselektronendichte ohne die Kenntnis der Grundzustandswellenfunktion zu finden ist, noch ist das Hohenberg-Kohn-Funktional genau bekannt.

Dem Kohn-Sham-Ansatz folgend wird die Energie nicht als Funktion der Elektronendichte minimiert, sondern über einen Slater-Determinanten-Ansatz nicht wechselwirkender Elektronen, welche sich in einem effektiven Potential $V_S(\vec{r})$ bewegen und durch Einteilchen-Wellenfunktionen $\varphi_i(\vec{r}, s)$, den sogenannten Kohn-Sham-Orbitalen, beschrieben werden können. Für diesen Fall kann die kinetische Energie $T_S[\rho]$ der Elektronen exakt berechnet werden. Das effektive Potential $V_S(\vec{r})$ wird so gewählt, dass die daraus resultierende Elektronendichte, welche sich zu

$$\rho_S(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\varphi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}) \quad (3.63)$$

ergibt, der Elektronendichte des Grundzustands entspricht. Für das Energiefunktional des wechselwirkenden Systems lässt sich nun schreiben

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] &= T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{Ne}[\rho] \\ &= T_S[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) E_{Ne} d\vec{r}. \end{aligned} \quad (3.64)$$

Bis auf das sogenannte Austauschkorrelationsfunktional $E_{XC}[\rho]$ sind alle Terme in Gleichung 3.64 bekannt. Ausgehend von Gleichung 3.64 lassen sich die Kohn-Sham-Einelektronengleichungen herleiten

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[\int \frac{|\varphi(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i. \quad (3.65)$$

Die Einelektronenwellenfunktionen φ_i können in einer vordefinierten finiten Basis, bestehend aus L atomzentrierten Gaußfunktionen η_μ , entwickelt werden

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} \eta_\mu, \quad (3.66)$$

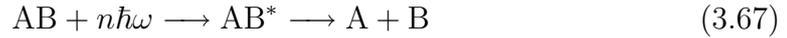
wobei die Koeffizienten $c_{\mu i}$ die einzigen Variablen darstellen. Die Kohn-Sham-Einelektronengleichungen können dann iterativ gelöst werden. Gleichung 3.65 wird auf diese Weise ein Matrix-Eigenwert-Problem, welches rechentechnisch viel effizienter gelöst werden kann.

Die Wahl des Basis-Satzes entscheidet mit über die Genauigkeit der Rechnung. Im Rahmen dieser Arbeit wurde für die Beschreibung von Gold ein (9s7p5d1f)/[7s5p3d1f] und für Silber ein (8s7p5d1f)/[6s5p3d1f] Basissatz verwendet. Beide leiten sich von einer def-SVP-Basis mit zusätzlichen Polarisationsfunktionen und diffusen Funktionen ab [96–98]. Diese Basissätze haben sich bei der Beschreibung von Gold- sowie Silberclustern als geeignet erwiesen. Für die Beschreibung von Kohlenstoff und Sauerstoff wurde eine def-TZVP-Basis verwendet [99]. Bei schwereren Elementen spielen zunehmend relativistische Effekte eine Rolle [95]. Um diesen Rechnung zu tragen, wurden bei Gold und Silber effektive Kernpotentiale verwendet, welche die inneren Elektronen unter Berücksichtigung skalar-relativistischer Effekte beschreiben. Nur die 19 äußeren Valenzelektronen von Gold (5s²5p⁶5d¹⁰6s) und Silber (4s²4p⁶4d¹⁰5s) werden explizit behandelt [100].

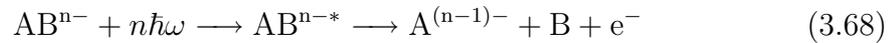
Für die Behandlung des Austauschkorrelationsfunktionals gibt es verschiedene Ansätze. Bei dem einfachsten Ansatz, der LDA-Näherung (*local density approximation*) entspricht $E_{XC}(\rho)$ der Austausch-Korrelationsenergie eines uniform verteilten Elektronengases. Diese Näherung beschreibt molekulare Systeme im Allgemeinen nicht sehr gut. Beispielsweise werden Bindungsenergien typischerweise um ca. 10–20 % überschätzt. Eine Verbesserung erhält man durch die GGA-Näherung (*generalized gradient approximation*), da hierbei auch der Gradient der Ladungsverteilung berücksichtigt wird ($E_{XC}(\rho, \nabla\rho)$). Ein Beispiel für ein GGA-Funktional ist z.B. das BP86-Funktional [101–103], welches auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde. Bei Hybrid-Funktionalen, wie z.B. dem B3LYP-Funktional [104] wird nur ein Teil der Austausch-Korrelations-Energie mit DFT berechnet und ca. 20 % werden mit dem exakten Hartree-Fock Austausch erhalten.

3.6 Photodissoziationspektroskopie

Absorbiert ein Molekül AB n Photonen der Energie $\hbar\omega$, so führt dies zur Bildung eines zunächst elektronisch angeregten Zustandes AB^* , welcher zu den Produkten A und B zerfallen kann.



Bei einem (mehrfach) negativ geladenen Teilchen AB^{n-} kann der Zerfall des angeregten Intermediates auch in einem Elektronenverlust bestehen.



Photoabsorption Der Photonenabsorptionsquerschnitt eines Moleküls ist im Allgemeinen eine Funktion der Lichtfrequenz ω . Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung ist der Photonenabsorptionsquerschnitt $\sigma(\omega)$ für eine elektronische Anregung gegeben zu [105] [106]:

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi}{\hbar\epsilon_0 c} \omega_{fi} \delta(\omega_{fi} - \omega) \left| \left\langle \psi_f(\vec{R}) | \vec{e} \vec{\mu}_{fi}(\vec{R}) | \psi_i(\vec{R}) \right\rangle \right|^2. \quad (3.69)$$

Dabei sind $\psi_i(\vec{R})$ und $\psi_f(\vec{R})$ die Kernwellenfunktionen des Anfangs- (i) bzw. Endzustands (f), \vec{R} sind die Kernkoordinaten und \vec{e} bezeichnet den Einheitsvektor in Richtung des elektrischen Feldvektors. Das elektromagnetische Feld wird hierbei klassisch behandelt, das molekulare System jedoch quantenmechanisch. Es muss vorausgesetzt werden, dass die Wellenlänge des Anregungslichtes groß im Vergleich zur Ausdehnung des Teilchens ist. ω_{fi} ergibt sich aus der Differenz der Energieniveaus des Anfangs- und Endzustands zu

$$\omega_{fi} = \frac{E_f - E_i}{\hbar}. \quad (3.70)$$

Das Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}_{fi}$ ist über den Dipoloperator $\hat{\mu}$ definiert

$$\vec{\mu}_{fi}(\vec{R}) = \left\langle \psi_f(\vec{r}, \vec{R}) | \hat{\mu} | \psi_i(\vec{r}, \vec{R}) \right\rangle \quad (3.71)$$

Die Integration in Gleichung 3.71 erfolgt über alle Elektronenkoordinaten \vec{r} . Aufgrund der Heisenbergschen Unschärferelation kann ein Übergang von E_i nach E_f nicht unendlich scharf sein. Dies wird durch die Oszillatorstärke f berücksichtigt

$$f(E) = \frac{4\epsilon_0 m_e c}{h e^2} \int_{E_{min}}^{E_{max}} \sigma(E) dE, \quad (3.72)$$

indem der Absorptionsquerschnitt über einen Energiebereich $E_{min} - E_{max}$ integriert wird. Ist das Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}_{fi}$ von Null verschieden, so ist ein elektronischer Übergang erlaubt.

Führt die Photonenabsorption zur Dissoziation eines Teilchens, so ist unter der Voraussetzung einer zeitlich homogenen Photonenflussdichte Φ die zeitliche Abnahme der Teilchenzahl gegeben zu

$$\frac{dI}{dt} = -I(t)\sigma(\omega)\Phi. \quad (3.73)$$

Nach der Integration von $t = 0$ bis T , wobei T die Dauer eines Laserpulses ist, erhält man analog zum Lambert-Beer Gesetz

$$\int_{I_0}^{I(t)} \frac{1}{I} dI = - \int_0^T \sigma(\omega)\Phi dt = \ln \frac{I(t)}{I_0} = -\sigma(\omega)\Phi T. \quad (3.74)$$

Dabei ist I_0 die Anzahl der Teilchen zum Zeitpunkt $t = 0$. Gleichung 3.74 kann auch als Funktion der Photonendichte $F = \Phi T$ geschrieben werden

$$\frac{I(F)}{I_0} = \exp(-\sigma F). \quad (3.75)$$

Falls nicht alle Ionen vom Laser bestrahlt werden (Abbildung 32), so muss Gleichung 3.75 durch einen dimensionslosen Überlappungsparameter α modifiziert werden

$$\frac{I(F)}{I_0} = 1 - \alpha + \alpha \exp(-\sigma F). \quad (3.76)$$

Gleichungen 3.75 und 3.76 sind gültig, wenn die Absorption *eines* Photons zur Dissoziation führt. Man spricht auch von einem Einphotonenprozess. Bei einem Mehrphotonenprozess wird die Annahme gemacht, dass die Absorptionsquerschnitte für

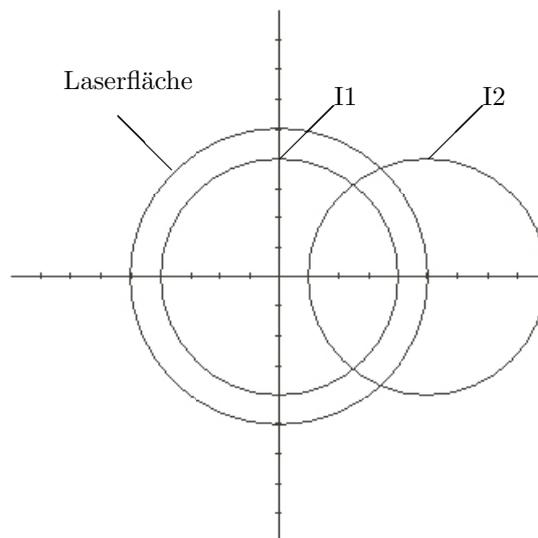


Abbildung 32: Darstellung der Überlappung zwischen Laserfläche und Ionenwolke für zwei Fälle. Für die Ionenverteilung I2 beträgt der Überlappungsparameter $\alpha = 0,414$. Im Falle der Ionenverteilung I1 werden alle Ionen vom Laser erfasst ($\alpha = 1$). Das Verhältnis von Laserfläche zur Querschnittsfläche der Ionenverteilung beträgt in beiden Fällen 0,64. Die Überlappungsparameter α wurden mit einem *Visual Basic* Programm numerisch berechnet, welches im Rahmen dieser Arbeit geschrieben wurde.

die aufeinanderfolgenden Absorptionsschritte gleich sind. Die Wahrscheinlichkeit P für die Absorption von k Photonen berechnet sich aus einer Poisson-Verteilung als Funktion der Photonendichte F und des Absorptionsquerschnitts σ zu

$$P_k(F) = \frac{1}{k!} (\sigma F)^k \exp(-\sigma F). \quad (3.77)$$

Daraus lässt sich für einen n -Photonenprozess der Anteil $I(F)/I_0$ verbleibender Teilchen angeben als

$$\frac{I(F)}{I_0} = 1 - \alpha + \alpha \cdot \sum_{k=0}^{n-1} P_k(F). \quad (3.78)$$

Für einen Zweiphotonenprozess mit $n = 2$ ergibt sich aus Gleichung 3.78 entsprechend

$$\frac{I(F)}{I_0} = 1 - \alpha + \alpha(1 + \sigma F) \exp(-\sigma F). \quad (3.79)$$

In Abbildung 33 sind relative Ionenintensitäten als Funktion der Photonendichte für verschiedene n -Photonenprozesse dargestellt.

3.7 Verzögerte Elektronenemission

Wird ein Anion mit Licht bestrahlt, dessen Energie $\hbar\omega$ über der Elektronenablöseenergie (*detachment energy*) liegt, so kann das Elektron in einen ungebundenen Kontinuumszustand übergehen, was letztlich die Ablösung des Elektrons von dem Anion bewirkt. Ein solcher direkter Prozess läuft typischerweise auf einer Femtosekunden-Zeitskala ab und bildet die Basis der Photoelektronenspektroskopie.

Eine Elektronenemissionsrate für einen thermisch aktivierten, verzögerten Prozess bei mikroskopischen Systemen kann z.B. mit der Klots-Theorie berechnet werden [107, 108]. Hierbei wird auch das *Prinzip der mikroskopischen Reversibilität* verwendet, d.h. man kann im thermischen Gleichgewicht den Elektronenemissionsprozess als Umkehrreaktion der Elektronenanlagerung betrachten. Die Ratenkonstanten für die Elektronenemission und die Elektronenanlagerung werden dabei

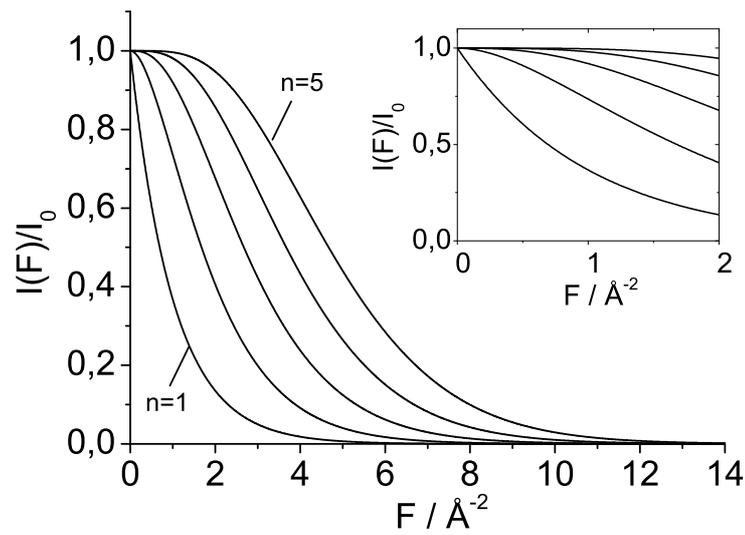


Abbildung 33: Abhängigkeit der relativen Ionenintensität $I(F)/I_0$ als Funktion der Photondichte für einen n -Photonenprozess mit $n = 1 - 5$ gemäß Gleichung 3.78. Für die Berechnung wurde ein Photonenabsorptionsquerschnitt von $\sigma = 1 \text{ Å}^2$ und ein Überlappungsparameter $\alpha = 1$ angenommen.

als gleich angenommen. Als temperaturabhängige Elektronenemissionsrate $k_e(T)$ ergibt sich dann [108]

$$k_e(T) = \nu_e \exp\left(\frac{-E_b}{k_B T_e}\right), \quad (3.80)$$

mit E_b als Aktivierungsenergie, T_e als effektive Emissionstemperatur und dem Vorfaktor ν_e mit

$$\nu_e = \frac{m_e}{\pi^2 \hbar^3} \frac{g_f}{g_i} \sigma_a (k_B T_f)^2. \quad (3.81)$$

Hierbei ist m_e die Elektronenmasse, σ_a der Elektronenanlagerungsquerschnitt und g_f/g_i ist das Verhältnis der elektronischen Entartungsfaktoren des finalen (g_f) und anfänglichen (g_i) Zustands. Der Spinentartungsfaktor 2 des ausgehenden Elektrons muss hierbei in g_f mitberücksichtigt werden. Die Temperatur T ergibt sich aus der Definition der mikrokanonischen Temperatur (Gleichung 3.51) aus der gesamten inneren Energie E_{int}^{tot} des betrachteten Systems nach der Photonenabsorption von n Photonen der Energie $\hbar\omega$ zuzüglich der inneren Energie bei 298 K mit $E_{int}^{tot} = E_{int,298\text{K}} + n\hbar\omega$. Die Emissionstemperatur T_e lässt sich nach einer effektiven Wärmebadkorrektur entsprechend über [109]

$$E(T_e) = E(T) - \frac{E_b}{2} \quad (3.82)$$

berechnen. Die Temperatur T_f nach Elektronenemission ist über $E(T_f) = E(T) - E_b$ zugänglich. Unter der Voraussetzung, dass die Wärmekapazität C des emittierenden Teilchens im betrachteten Temperaturbereich unabhängig von der Temperatur ist, lässt sich T_e bzw. T_f auch wie folgt berechnen

$$T_e = T - \frac{E_b}{2C} \quad (3.83)$$

$$T_f = T - \frac{E_b}{C}. \quad (3.84)$$

4 Ergebnisse der Metallcluster-Experimente

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der Metallcluster-Experimente dargelegt. Im Speziellen wurde die Adsorption von Kohlenmonoxid (CO) an kationische Goldcluster (Au_n^+) sowie an kationische gemischte Silber-Gold-Cluster (Ag_mAu_n^+) bei Raumtemperatur untersucht.

4.1 Adsorption von CO an kationische Goldcluster

Kationische Au_n^+ -Cluster mit $n = 1 - 65$ wurden mit einer Laserverdampfungsquelle (siehe Kapitel 2.4) erzeugt und wie im experimentellen Teil beschrieben in die ICR-Zelle transferiert. Dort wurden sie mit CO bei einem Druck von ca. $2 \cdot 10^{-7}$ mbar zur Reaktion gebracht, wobei die Reaktionszeit variiert wurde. Das Reaktionsgas CO (99,97%, Messer Griesheim) wurde über ein gepulstes Ventil (General Valve, Series 9), welches sich von der Steuersoftware *Xmass* ansteuern lässt, in die ICR-Zelle eingeleitet. Nach dem Öffnen des Ventils stellte sich in der ICR-Zelle auf einer Zeitskala < 100 ms ein konstanter Druck ein.

Es hat sich herausgestellt, dass ein Thermalisieren (siehe Anhang B) der Cluster mit He oder Ar als Stoßgas vor der Reaktion mit CO essentiell ist, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. In den meisten Fällen wurde mit Helium thermalisiert, da sich dieses schneller abpumpen lässt. Die Thermalisierungszeiten mit He (10–20 s, $p(\text{He}) \approx 7 \cdot 10^{-7}$ mbar) wurden so gewählt, dass sich nach einer noch längeren Thermalisierungszeit die CO-Adsorptionsrate nicht mehr messbar ($\approx 5\%$) ändert. Das Thermalisierungsgas wurde ebenfalls über ein Pulsventil in die ICR-Zelle eingelassen. Um Kinetikmessungen in der Gasphase durchzuführen, wurde eine Pulssequenz ausgeführt, wie sie in Abbildung 34 dargestellt ist. Der Quellcode des Pulsprogramms findet sich in Anhang C. Solch ein Zyklus wurde, abhängig von der Signalintensität, typischerweise 4–32 mal wiederholt und die erhaltenen Massenspektren wurden aufaddiert. Nach der Thermalisierung wurde das

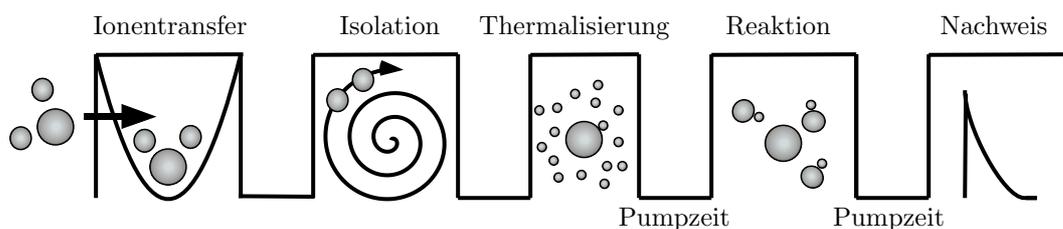
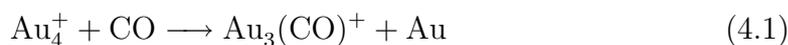


Abbildung 34: Pulssequenz zur Durchführung von Gasphasenreaktionen. Nach dem Ionennachweis wird die Falle vollständig entleert und der Messzyklus beginnt von neuem.

He während einer Pumpzeit von etwa 3–5 s abgepumpt und anschließend CO in die ICR-Zelle eingeleitet. Die Reaktionszeit mit CO wurde zwischen 0–100 s variiert. Nach Reaktionsende und einer weiteren Pumpzeit von 5–10 s fand die Detektion der Reaktionsprodukte unter Ultrahochvakuumbedingungen ($p(\text{CO}) < 10^{-9}$ mbar) statt.

Um mögliche Fragmentationsreaktionen der Au_n^+ -Cluster ausschließen zu können, wurde für $n = 1–11$ vor der Reaktion mit CO mittels *correlated shots* eine Masseselektion durchgeführt.

Kleine Au_n^+ -Cluster mit $n = 1–3$ reagierten nicht mit CO bei Drücken von $p(\text{CO}) = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar und Reaktionszeiten von bis zu 100 s. Bei der Reaktion des Tetramers Au_4^+ mit CO wurde, unter Abspaltung eines neutralen Au-Atoms, $\text{Au}_3(\text{CO})^+$ gebildet. Für längere Reaktionszeiten nahm $\text{Au}_3(\text{CO})^+$ ein weiteres CO auf (siehe Abbildung 35):



Für Cluster mit $4 < n < 12$ wurde hingegen ein reines Adsorptionsverhalten gefunden, welches sich in Form von konsekutiven CO-Adsorptionsschritten beschreiben

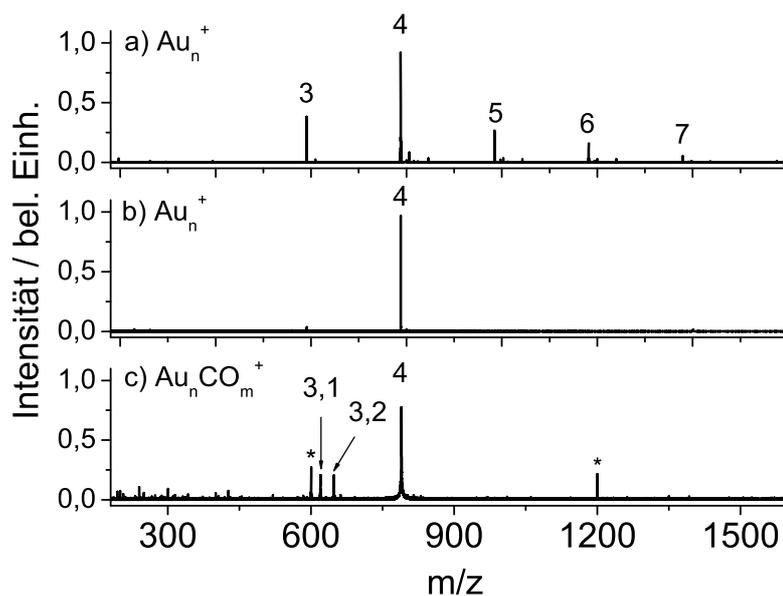
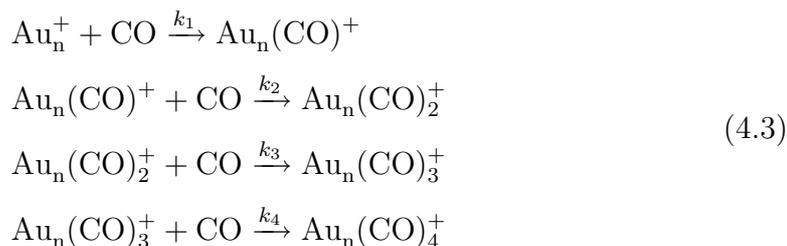


Abbildung 35: a) Massenspektrum kationischer Goldcluster Au_n^+ mit $n=3-7$. b) Isolation von Au_4^+ . c) Reaktion von thermalisierten Au_4^+ mit CO bei $p(\text{CO}) = 7 \cdot 10^{-7}$ mbar nach einer Reaktionszeit von 3 s. Bei den mit * gekennzeichneten Signalen handelt es sich um elektrische Störsignale.

lässt:



In Abbildung 36 sind Massenspektren gezeigt, welche vor und nach der Reaktion von Au_7^+ mit CO nach unterschiedlichen Reaktionszeiten aufgenommen wurden. Da Fragmentationsprozesse im Bereich $4 < n < 12$ ausgeschlossen werden können, wurden die Au_n^+ -Cluster mit $n=12-65$ in einem Ensemble von etwa 10 Goldclustergrößen gleichzeitig gemessen (Abbildung 37), was die Messzeit erheblich

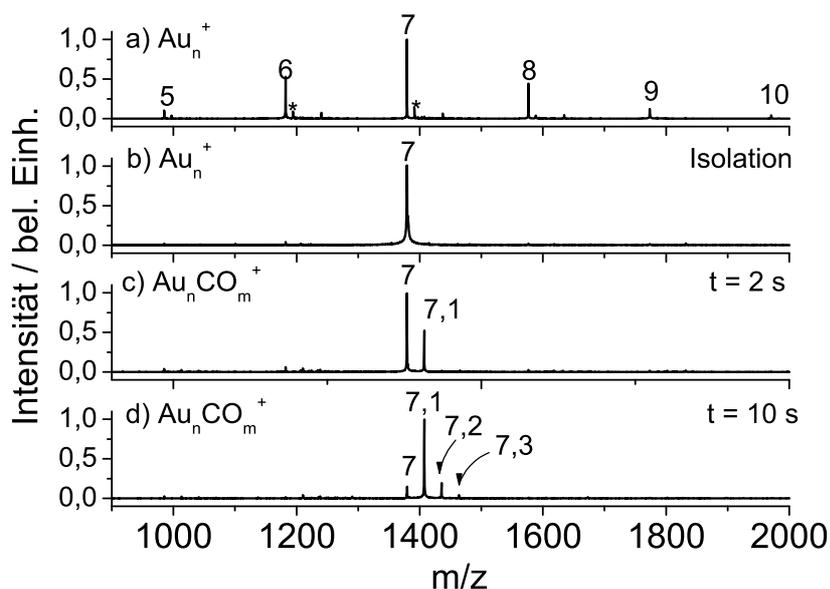


Abbildung 36: a) Massenspektrum kationischer Goldcluster Au_n^+ mit $n=5-10$. b) Isolation von Au_7^+ . c) Reaktion von thermalisierten Au_7^+ mit CO bei $p(\text{CO}) = 2,3 \cdot 10^{-7}$ mbar nach 2 s. d) Reaktion bei $p(\text{CO}) = 2,3 \cdot 10^{-7}$ mbar nach 10 s. Bei den mit * gekennzeichneten Signalen handelt es sich um Carbide Au_nC^+ , welche wahrscheinlich auf Spuren von Pumpenöl in der Quellkammer zurückzuführen sind.

reduzierte. Zudem hat dies den Vorteil, dass der CO-Druck für alle Clustergrößen im Ensemble identisch war. Die Ratenkonstanten von Goldclustern, welche sowohl massenselektiert als auch im Ensemble gemessen wurden, stimmen innerhalb ca. 10 % überein. Aus dem Massenspektrum in Abbildung 37 lässt sich schon qualitativ eine von der Clustergröße abhängige Reaktivität bezüglich der Adsorption von CO erkennen. Zur quantitativen Auswertung wurden die Ionenintensitäten auf die Summe aus Mutterionensignal (Au_n^+) und aller Reaktionsprodukte ($\text{Au}_n(\text{CO})_m^+$) normiert und gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Man erhält Reaktionskinetiken, wie sie in Abbildung 38 und Abbildung 39 in einer semilogarithmischen Form dargestellt sind (siehe auch Anhang D). Ausgehend von Reaktionsschema 4.3 kön-

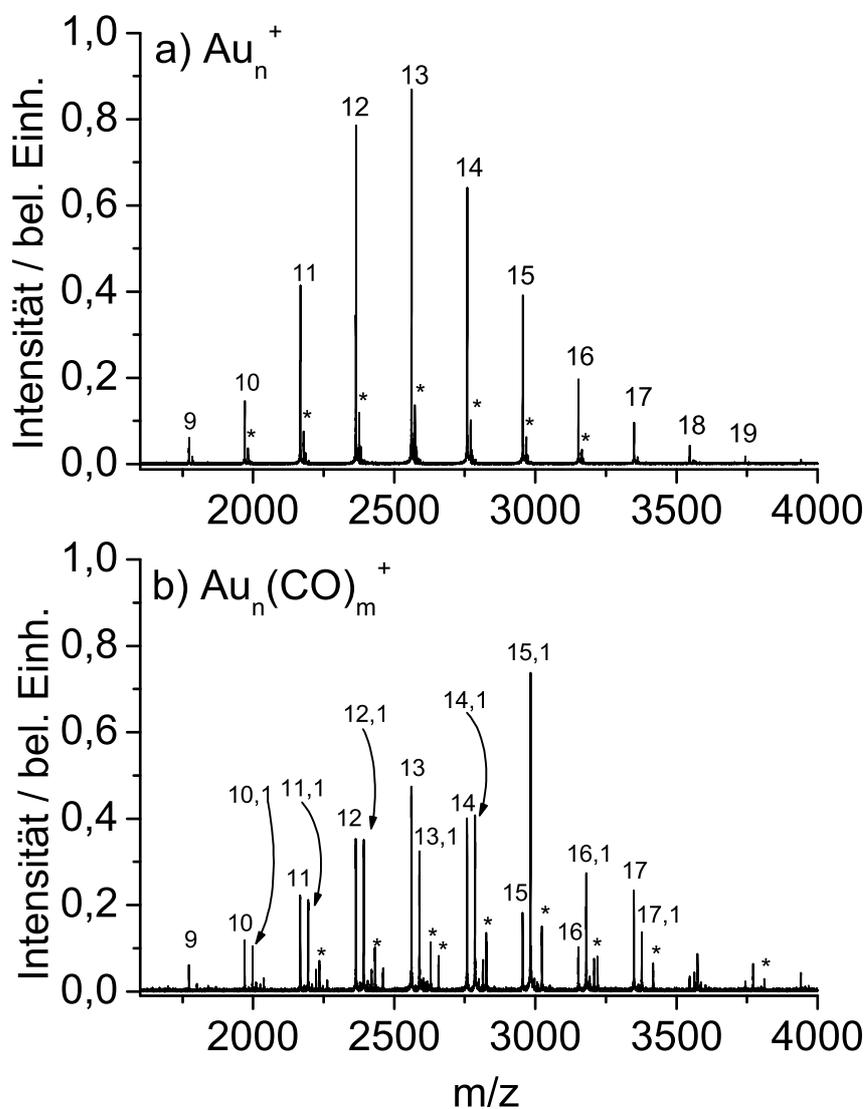


Abbildung 37: a) Massenspektrum kationischer Goldcluster b) Massenspektrum nach Reaktion mit CO bei $p(\text{CO}) = 2,3 \cdot 10^{-7}$ mbar und einer Reaktionszeit von 8 s. Bei den mit * gekennzeichneten Signalen handelt es sich um Carbide Au_nC^+ bzw. $\text{Au}_n\text{C}(\text{CO})_m^+$.

nen die differentiellen Ratengleichungen aufgestellt, mit dem Programm *DetMech* [73] numerisch integriert und an die Datenpunkte angepasst werden. Man erhält Reaktionsraten, die unter der Annahme von Kinetiken pseudoerster Ordnung und dem bekannten CO-Partialdruck in Ratenkonstanten k_i umgerechnet werden können.

In Abbildung 40 sind die Ratenkonstanten k_1 bis k_4 als Funktion der Clustergröße für $\text{Au}_5^+ - \text{Au}_{65}^+$ dargestellt (siehe auch Anhang E). In den meisten Fällen wurden zwei oder mehrere unabhängige Messungen unter möglichst gleichen experimentellen Bedingungen durchgeführt. Die Fehlerbalken repräsentieren den daraus berechneten relativen statistischen Fehler. Der Absolutfehler wird zu 50% abgeschätzt und ergibt sich im Wesentlichen aus der Unsicherheit der Druckmessung in der ICR-Zelle. Abbildung 40 zeigt auch die nur schwach von der Clustergröße abhängige Langevin-Stoßratenkonstante mit $k_L \approx 6,3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$, welche für Ionen-Molekül-Reaktionen eine Obergrenze bezüglich der Reaktionsratenkonstanten darstellt.

Für alle gemessenen Clustergrößen liegt die Ratenkonstante für die Adsorption des ersten CO-Moleküls k_1 unter der Langevin-Ratenkonstante. Selbst für den reaktivsten Cluster Au_{15}^+ beträgt die Reaktionseffizienz für die Anlagerung des ersten CO-Moleküls k_1/k_L ca. 0,13. Daraus lässt sich folgern, dass nur ein Teil der gebildeten $\text{Au}_n^+ \cdots \text{CO}$ Stoßkomplexe zum stabilen Produkt $\text{Au}_n(\text{CO})^+$ führt. Für alle Clustergrößen außer für Au_5^+ , Au_8^+ und Au_9^+ ist die Ratenkonstante für die Adsorption des ersten CO-Moleküls k_1 am größten. Die Ratenkonstante k_1 zeigt Maxima für Au_n^+ mit $n = 7, 11, 15, 19, 21, 24, 31, 41, 48$. Hier ist besonders die vergleichsweise hohe Reaktivität von Au_{30}^+ , Au_{31}^+ sowie Au_{48}^+ und Au_{49}^+ hervorzuheben (Abbildung 41). Für Au_{20}^+ ist auffällig, dass die Ratenkonstanten k_1 bis k_4 innerhalb eines Faktors von drei übereinstimmen. Die Adsorption eines fünften CO konnte für keinen der untersuchten Cluster bei CO-Drücken von etwa $2 \cdot 10^{-7}$ mbar beobachtet werden. Der Au_{21}^+ -Cluster ist sehr reaktiv bezüglich der Anlagerung des *ersten* CO-Moleküls,

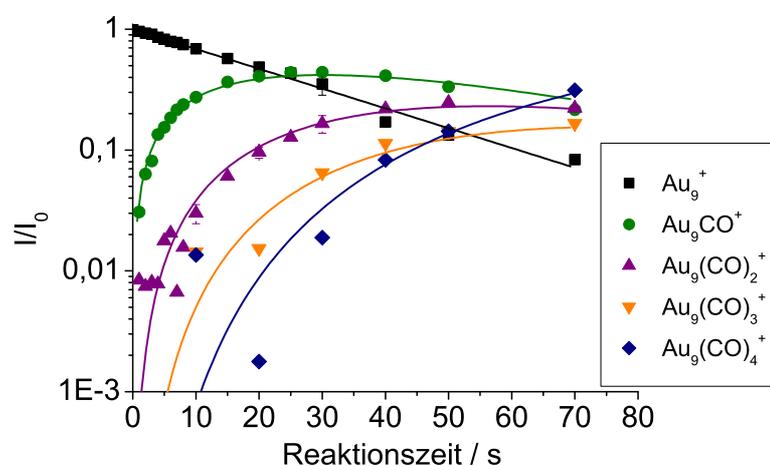


Abbildung 38: Reaktionskinetik von Au_9^+ mit CO bei $p(\text{CO}) = 2,3 \cdot 10^{-7}$ mbar. Die durchgezogenen Linien stellen Anpassungen an die experimentellen Datenpunkte gemäß Reaktionsschema 4.3 dar (siehe Text).

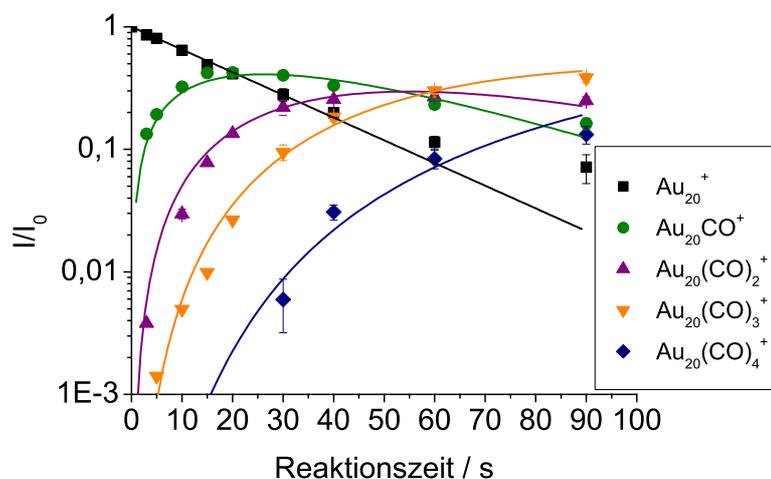


Abbildung 39: Reaktionskinetik von Au_{20}^+ mit CO bei $p(\text{CO}) = 2,3 \cdot 10^{-7}$ mbar. Die durchgezogenen Linien stellen Anpassungen an die experimentellen Datenpunkte gemäß Reaktionsschema 4.3 dar (siehe Text).

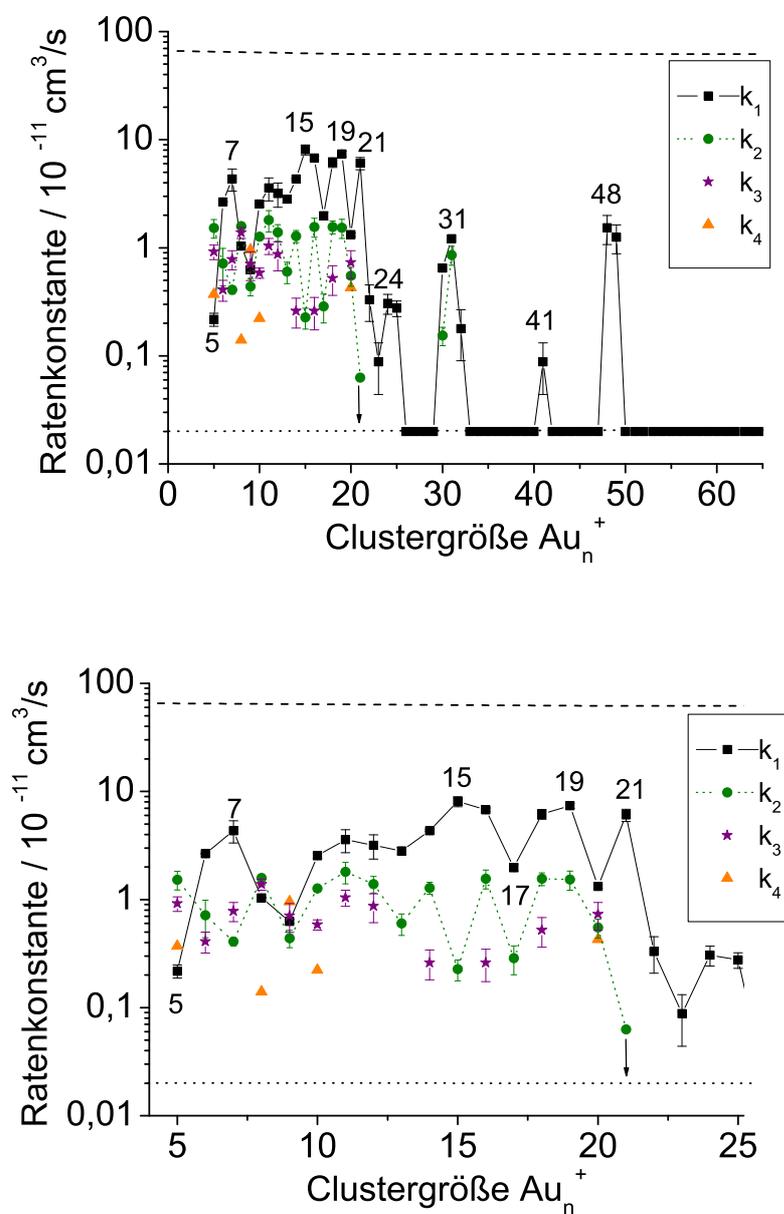


Abbildung 40: Quasiunimolekulare Ratenkonstanten $k_1 - k_4$ als Funktion der Clustergröße. Die Langevin-Stoßratenkonstante ist durch die gestrichelte Linie angegeben. Die gepunktete Linie zeigt die Obergrenze für die Ratenkonstante und ergibt sich zu $2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$ (siehe Text).

lagert jedoch kein zweites CO an ($k_2 \leq 6 \cdot 10^{-13} \text{cm}^3/\text{s}$). Lokale Minima bezüglich

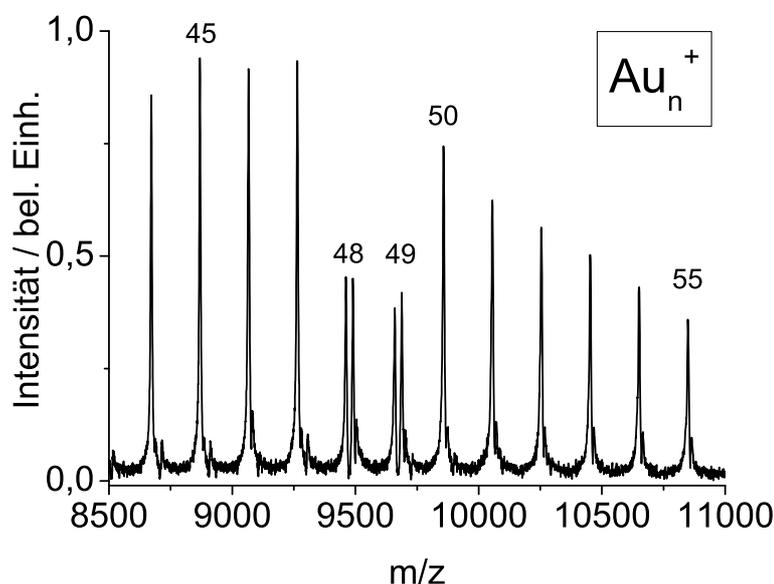
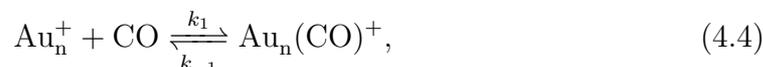


Abbildung 41: Ausschnitt eines Massenspektrums nach Reaktion mit CO bei $p(\text{CO}) = 2,3 \cdot 10^{-7}$ mbar nach 10 s. Die beiden Signale bei Au_{48}^+ bzw. Au_{49}^+ um jeweils 28 u zu größerem m/z verschoben rühren von $\text{Au}_{48}\text{CO}^+$ und $\text{Au}_{49}\text{CO}^+$ her. Die anderen Clustergrößen haben kein CO adsorbiert.

k_1 liegen für Au_9^+ , Au_{13}^+ , Au_{17}^+ und Au_{20}^+ vor. Auffällig ist, dass für einige Clustergrößen mit vergleichsweise kleinen Ratenkonstanten k_1 (Au_5^+ , Au_8^+ , Au_9^+ , Au_{20}^+) die Adsorption von bis zu vier CO-Molekülen beobachtet wurde.

Für Clustergrößen mit $n > 25$ konnte, bis auf wenige Ausnahmen, bei einem CO-Druck von $2,3 \cdot 10^{-7}$ mbar und Reaktionszeiten bis zu 60 s keine CO-Adsorption detektiert werden. Aus dem Signal-zu-Rauschen-Verhältnis der Massenspektren und der Annahme einer Reaktion pseudoerster Ordnung lässt sich für diese Clustergrößen eine Obergrenze für die Ratenkonstante von $2 \cdot 10^{-13} \text{cm}^3/\text{s}$ festsetzen. Für die meisten Clustergrößen verlief die Reaktion mit CO bis zu einem Umsatz von etwa $> 95\%$ des Mutterions (siehe Abbildung 38). Für einige Au_n^+ -Clustergrößen

($n = 22 - 25, 32, 41$) wurde ein Konvergenzverhalten beobachtet, was am Beispiel von $\text{Au}_{48}(\text{CO})^+$ in Abbildung 42 dargestellt ist. Dieses lässt sich entweder durch eine Rückreaktion (CO-Desorption) zu den Edukten und Einstellen eines Gleichgewichts erklären



oder durch zwei (oder mehrere) Isomere mit unterschiedlichen Ratenkonstanten k_1 . Der zweite Fall konnte durch ein MS/MS-Experiment, bei dem Au_{48}^+ nach Erreichen des Gleichgewichts erneut isoliert und mit CO zur Reaktion gebracht wurde, ausgeschlossen werden, da wieder eine CO-Adsorption an Au_{48}^+ beobachtet werden konnte.

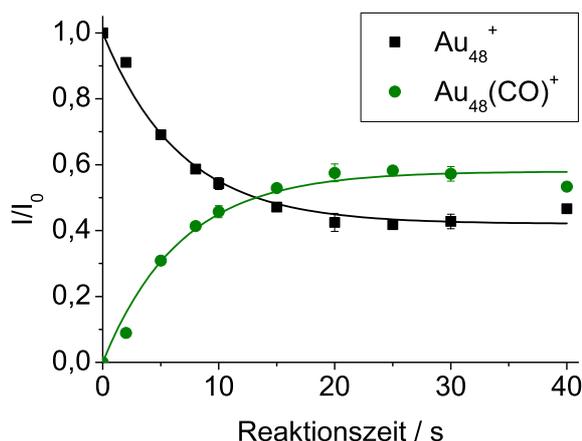


Abbildung 42: Reaktionskinetik von Au_{48}^+ bei $p(\text{CO}) = 2,3 \cdot 10^{-7}$ mbar. Die durchgezogenen Linien stellen Anpassungen an die experimentellen Datenpunkte gemäß Reaktionsschema 4.4 bzw. Reaktionsgleichung 3.25 und 3.26 aus Kapitel 3.1 dar (siehe Text).

CO-Desorption Eine CO-Desorption von gebildeten $\text{Au}_n(\text{CO})^+$ -Clustern wurde für $n = 22-24, 48$ in Abhängigkeit der Zeit gemessen. Dafür wurden die Goldcluster-carbonyle $\text{Au}_n(\text{CO})^+$ zuerst durch Reaktion mit CO gebildet. Danach wurde das

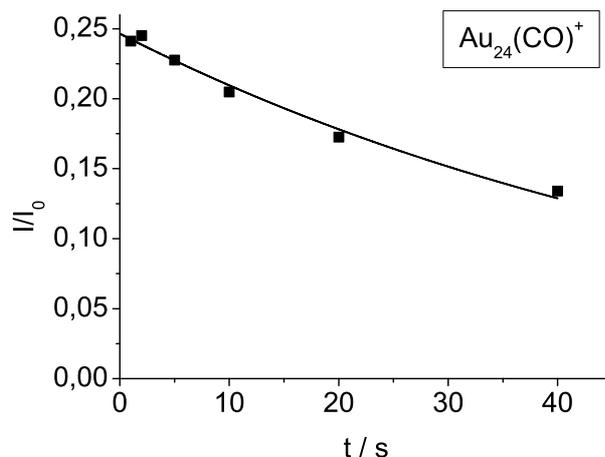


Abbildung 43: $\text{Au}_{24}(\text{CO})^+$ -Cluster wurden bei einem Druck von $p(\text{CO}) = 2,3 \cdot 10^{-7}$ mbar und einer Reaktionszeit von 40s erzeugt. Danach wurde eine CO-Desorption von $\text{Au}_{24}(\text{CO})^+$ in Abhängigkeit der Zeit t beobachtet. Die Zeit t ist hier das Zeitintervall zwischen Schließen des Pulsventils und dem Detektionszeitpunkt der Ionen. Die durchgezogene Linie stellt eine Kurvenanpassung gemäß Gleichung 4.5 dar. $k_d = 0,016 \pm 0,001 \text{ s}^{-1}$, $C_0 = 0,246 \pm 0,004$.

Pulsventil geschlossen und die Zeit bis zur Detektion wurde variiert. Abbildung 43 zeigt die CO-Desorption am Beispiel von $\text{Au}_{24}(\text{CO})^+$ auf einer Zeitskala von 40 s. An die experimentellen Datenpunkte wurde eine Funktion der Form

$$\frac{I}{I_0} = \frac{I(\text{Au}_{24}(\text{CO})^+)}{I(\text{Au}_{24}(\text{CO})^+) + I(\text{Au}_{24}^+)} = \frac{I_{t=0}}{I_0} e^{(-k_d t)} = C_0 e^{(-k_d t)}, \quad (4.5)$$

mit k_d als CO-Desorptionsrate und C_0 als normiertes Ionensignal von $\text{Au}_{24}(\text{CO})^+$ zur Zeit $t = 0$ angepasst. Die CO-Desorptionsrate wurde für $\text{Au}_{24}(\text{CO})^+$ bei einer Zelltemperatur von etwa 298 K und $p(\text{CO}) < 10^{-9}$ mbar zu $k_d = 0,016 \pm 0,001 \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Alle gemessenen CO-Desorptionsraten finden sich in Tabelle 5.

Qualitative Diskussion der Größenabhängigkeit Die Größenabhängigkeit der Ratenkonstante lässt sich qualitativ für einige Cluster mit elektronischen Schalenabschlüssen, basierend auf dem *Jellium-Modell*, erklären [110–112]. Demnach wird

Tabelle 5: CO-Desorptionsraten k_d für $\text{Au}_n(\text{CO})^+$ ($n = 22-24, 48$) bei ca. 298 K (Zelltemperatur) und $p(\text{CO}) < 10^{-9}$ mbar. Die Fehler ergeben sich aus den statistischen Fitfehlern der Kurvenanpassung.

Cluster	k_d / s^{-1}
$\text{Au}_{22}(\text{CO})^+$	$0,014 \pm 0,002$
$\text{Au}_{23}(\text{CO})^+$	$0,030 \pm 0,005$
$\text{Au}_{24}(\text{CO})^+$	$0,016 \pm 0,001$
$\text{Au}_{48}(\text{CO})^+$	$0,028 \pm 0,006$

eine besondere Stabilität für Cluster mit 8, 20, 34, etc. Valenzelektronen (VE) vorausgesagt. Behandelt man CO als Zwei-Elektronen-Donor und Au als s^1 -Metall, so besitzt Au_5^+ beispielsweise 8 Valenzelektronen. Die besondere elektronische Stabilität dieses Clusters könnte ein Grund für die geringe Reaktivität bezüglich CO-Adsorption sein. Die hohe Reaktivität von Au_5^+ für die Anlagerung des *zweiten* CO-Moleküls korreliert mit der Bildung eines 8 VE Clusters $\text{Au}_5(\text{CO})_2^+$. Gleiches gilt für die vergleichsweise hohe Reaktivität von Au_7^+ und Au_{19}^+ , welche nach CO-Adsorption einen 8 VE bzw. 20 VE Cluster bilden. Der Au_{21}^+ -Cluster müsste hingegen aufgrund der abgeschlossenen elektronischen Schale (20 VE) eine hohe Stabilität besitzen, was im Experiment jedoch nicht beobachtet wird. Auch zeigen Cluster wie z.B. Au_{33}^+ keine höhere Reaktivität gegenüber CO. Dagegen sind Au_{30}^+ und Au_{31}^+ herausragend reaktiv, wofür das *Jellium-Modell* keine Erklärung bietet. Möglicherweise müssen für die Erklärung der Reaktivität neben elektronischen Effekten auch strukturelle Merkmale der Cluster berücksichtigt werden. Ein Beispiel hierfür wäre eventuell Au_{20}^+ . Dieser könnte, basierend auf einem Strukturvorschlag von Li *et al.* für das Anion Au_{20}^- , eine tetraedrische Struktur besitzen [113]. Auch Elektronenbeugungs-Experimente, welche im Arbeitskreis durchgeführt werden, deuten auf ein tetraedrisches Strukturisomer von Au_{20}^+ hin [114]. Ein gutes Indiz, welches für das Vorliegen eines tetraedrischen Au_{20}^+ spricht, ist die Anlagerung

von vier CO-Molekülen mit Ratenkonstanten, welche innerhalb eines Faktors drei übereinstimmen. Dies ließe sich mit den vier äquivalenten Ecken des Tetraeders korrelieren. Wie in den folgenden Kapiteln gezeigt werden wird, ist die Ratenkonstante auch eine Funktion der Clustergröße und der Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade der Cluster. Der Anstieg der Ratenkonstante von Au_5^+ zu Au_6^+ sowie die Tatsache, dass kleine Au_n^+ -Cluster mit $n = 1 - 3$ nicht reagieren, ist vermutlich auf einen Anstieg der Schwingungsfreiheitsgraden mit steigender Au-Atomanzahl in den Clustern zurückzuführen. Deshalb ist es nur eingeschränkt möglich aus den gemessenen *Ratenkonstanten* Rückschlüsse auf elektronische bzw. strukturelle Besonderheiten der jeweiligen Cluster zu ziehen. Vielmehr muss man hierzu die *Bindungsenergie* von CO an die Cluster betrachten.

4.2 Bindungsenergien und Strukturen: Kationische Goldcluster

Im Folgenden wird gezeigt werden, wie durch unterschiedliche Methoden CO-Bindungsenergien an die Au_n^+ -Cluster ermittelt wurden. Zum einen wurden CO-Bindungsenergien mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnet. Zum anderen wurden CO-Bindungsenergien aus den gemessenen Ratenkonstanten auf Basis des Modells der strahlungsvermittelten Assoziation erhalten.

4.2.1 Dichtefunktionalrechnungen

Zur Interpretation der experimentellen Ergebnisse wurden Dichtefunktionalrechnungen durchgeführt. Es wurden Grundzustandsstrukturen der Goldclustercarbonylkomplexe sowie Bindungsenergien von CO an die Cluster Au_n^+ für $n = 1 - 8$ und $n = 20$ berechnet. Die verwendeten Basissätze sowie Funktionale sind in Kapitel 3.5 aufgeführt. Alle Geometrieoptimierungen im Rahmen dieser Arbeit erfolgten ohne Symmetriebeschränkung, d.h. in C_1 -Symmetrie. Für jede Clustergröße $\text{Au}_n(\text{CO})^+$ wurden ca. 15–30 Strukturen berechnet, wobei für die energetisch günstigsten Strukturen auch die Kraftkonstanten berechnet wurden, um auszu-

schließen, dass es sich dabei um Sattelpunkte auf der Potentialhyperfläche handelt. Die energetisch günstigsten Strukturen sind in Abbildung 44 dargestellt. In allen berechneten Strukturen bindet das CO direkt (μ_1) an ein Goldatom. Geometrien mit μ_2 - oder μ_3 -bindendem CO, wie sie an Au_7^+ untersucht wurden, lagern in Strukturen mit μ_1 -gebundenem CO um oder stellen Sattelpunkte mit imaginären Schwingungsfrequenzen dar. Von Gilb *et al.* wurden Strukturen kleiner nackter¹⁴ Goldclusterkationen Au_n^+ im Bereich $n = 1 - 14$ durch Ionenmobilitätsmessungen und DFT-Rechnungen erhalten [98]. Für $n = 2 - 8$ sind diese in Abbildung 44 mit einem Sternchen gekennzeichnet.

Für Au_2^+ bis Au_6^+ stimmen die berechneten stabilsten Isomere der Mono-Carbonylkomplexe mit den Grundzustandsstrukturen der nackten Goldclusterkationen mit Änderungen der Au–Au Bindungslängen kleiner als $0,3 \text{ \AA}$ überein.

Für Au_5^+ wurden zwei zweidimensionale (2d) Strukturen gefunden, welche energetisch quasientartet sind ($+ 0,03 \text{ eV}$). Die Rotationsbarriere für eine Drehung um das Zentralatom im stabilsten Isomer Au_5^+ beträgt etwa $0,03 \text{ eV}$. Andere dreidimensionalen (3d) Strukturen für Au_5^+ sind mit mindestens $0,38 \text{ eV}$ ungünstiger. Für Au_6^+ wurden zwei fast entartete 2d-Strukturen gefunden ($+ 0,04 \text{ eV}$), aber auch zwei 3d-Strukturen mit ähnlicher Energie ($+ 0,08 \text{ eV}$). Die Ionenmobilitätsmessungen deuten jedoch auf eine 2d-Struktur hin. Für $\text{Au}_2(\text{CO})^+$ bis $\text{Au}_6(\text{CO})^+$ stimmen die im Rahmen dieser Arbeit berechneten Grundzustandsstrukturen mit den von Wu *et al.* mittels DFT berechneten Strukturen überein [115]. Für $\text{Au}_7(\text{CO})^+$ wurde eine 3d-Struktur als Grundzustandsstruktur berechnet. Der nackte Au_7^+ -Cluster hat jedoch eine 2d-Struktur mit D_{6h} -Symmetrie [98]. Für Au_8^+ wurde von Gilb *et al.* [98] eine 3d-Struktur gefunden (Abbildung 44). Zweidimensionale Strukturen wurden für Au_8^+ mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen. Im Falle der Carbonyl-Komplexe $\text{Au}_8(\text{CO})^+$ wurden jedoch zwei (entartete) 2d-Strukturen

¹⁴Der Ausdruck *nackte Cluster* wird im Folgenden verwendet, um Cluster zu bezeichnen, welche nicht mit CO oder anderen Liganden bedeckt sind.

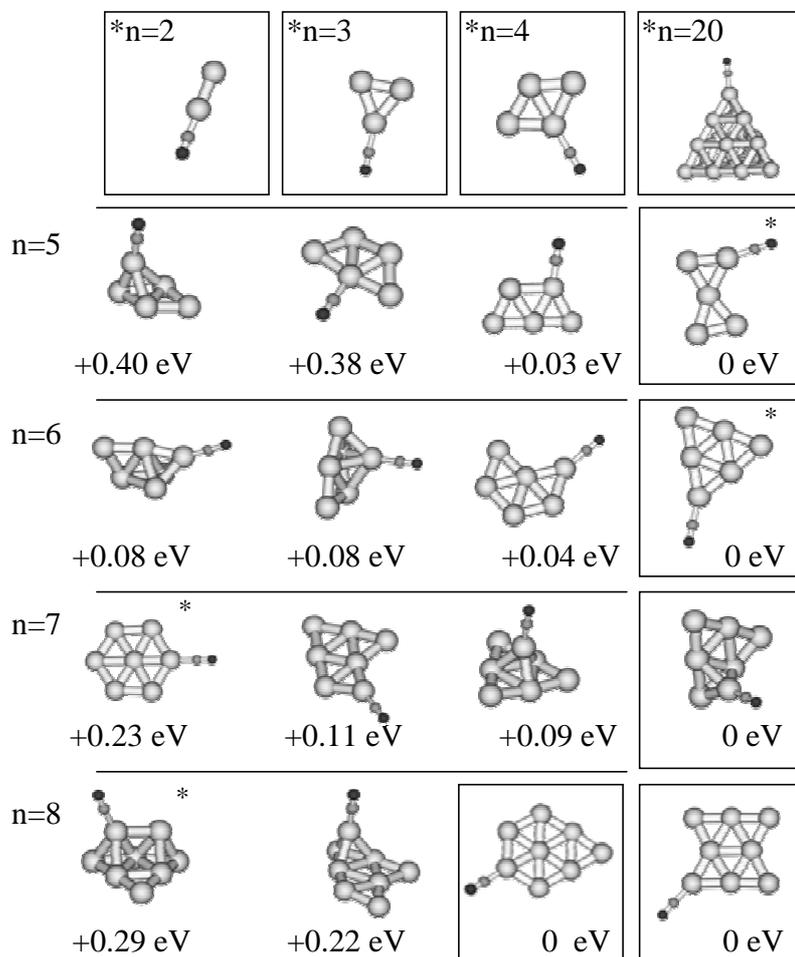


Abbildung 44: Minimumstrukturen von $\text{Au}_n(\text{CO})^+$ berechnet mit DFT (BP86) für $n = 2-8$ und 20. Die stabilsten Isomere sind eingerahmt. Die mit * versehenen Strukturen bezeichnen die Grundzustandsstrukturen der nackten Goldclusterkationen Au_n^+ für $n = 2-8$ aus Ref. [98]. Die tetraedrische Struktur für $\text{Au}_{20}(\text{CO})^+$ basiert auf einem Strukturvorschlag für das Anion Au_{20}^- aus Ref. [113]. Die angegebenen Energien sind Relativenergien bezüglich des jeweils stabilsten Isomers.

ermittelt, welche als Grundzustandsisomere in Frage kommen. Dreidimensionale $\text{Au}_8(\text{CO})^+$ -Strukturen liegen um mindestens 0,2 eV ungünstiger.

Strukturen von $\text{Au}_n(\text{CO})^+$ mit $n > 8$ wurden aufgrund der großen Strukturvielfalt nicht berechnet. Eine Ausnahme bildet $\text{Au}_{20}(\text{CO})^+$, da Au_{20}^- wahrscheinlich eine tetraedrische Struktur besitzt [113] (siehe oben). Als bevorzugte Bindungsstellen des CO-Moleküls an Au_{20}^+ wurden jeweils die vier äquivalenten Ecken des Tetraeders gefunden. Die Bindungsenergie E_0 von CO an Kanten- bzw. Flächen-Atome ist um 0,2 bzw. 0,4 eV kleiner als die Bindungsenergie an ein Atom der vier Ecken ($E_0 = 1,01$ eV, BP86).

Desweiteren wurde gefunden, dass das CO-Molekül vorwiegend an niedrig koordinierte Goldatome mit Koordinationszahl 2 oder 3 bindet. Dies gilt jedoch nicht in allen untersuchten Fällen (siehe z.B. $\text{Au}_4(\text{CO})^+$ oder $\text{Au}_7(\text{CO})^+$ in Abbildung 44). Die berechneten CO-Bindungsenergien sind in Abbildung 45 dargestellt. Sie berechnen sich gemäß Gleichung 4.6 aus den jeweiligen Grundzustandsstrukturen der $\text{Au}_n(\text{CO})^+$ -Cluster sowie den nackten Au_n^+ -Clustern. Alle angegebenen Bindungsenergien wurden um die Nullpunktsenergien (ZPE) korrigiert.

$$E_0 = E(\text{Au}_n(\text{CO})^+) - (E(\text{Au}_n^+) + E(\text{CO})) + \Delta E(\text{ZPE}). \quad (4.6)$$

Im Experiment wurde für Au_4^+ bei der Reaktion mit CO eine Fragmentation unter Verlust eines neutralen Goldatoms festgestellt, während für Cluster Au_n^+ mit $n > 4$ eine reine CO-Adsorption beobachtet wurde. Es konnte mittels DFT-Rechnungen gezeigt werden, dass die CO-Bindungsenergie an Au_4^+ größer ist als die Energie, welche für die Fragmentation zu den Produkten Au_3CO^+ und Au aufgebracht werden muss. Für Au_5^+ hingegen ist die Bindungsenergie kleiner als die Energie, die zur Bildung von Au_3CO^+ und Au_2 aufgewendet werden muss. Der Dimerverlust von Au_5CO^+ ist im Vergleich zum Verlust eines Au-Atoms energetisch günstiger. Die entsprechenden Reaktionsenergien ΔU berechnen sich mit dem B3LYP-Funktional

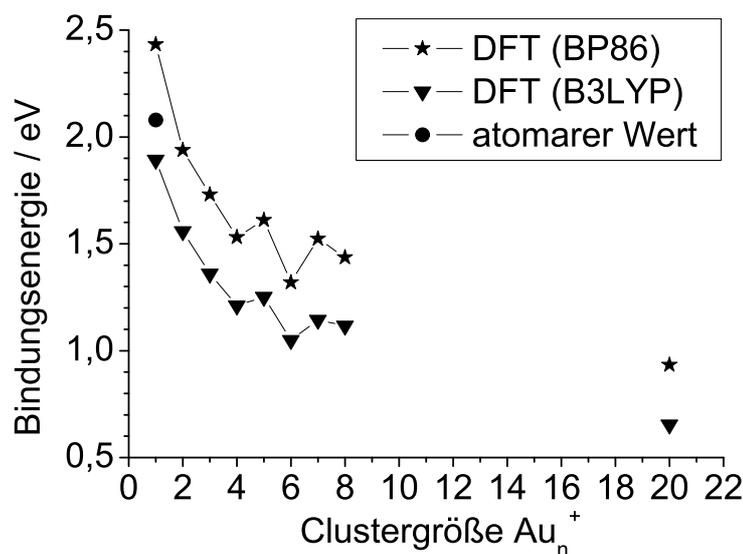


Abbildung 45: Mit DFT berechnete Bindungsenergien von CO an kationische Goldcluster $Au_n(CO)^+$ unter Verwendung des BP86- und B3LYP-Funktionalen. Der atomare Wert basiert auf einer CCSD(T)-Rechnung aus Ref. [116]. Für alle Bindungsenergien wurde eine Nullpunktskorrektur durchgeführt.

nach einer Nullpunktskorrektur zu

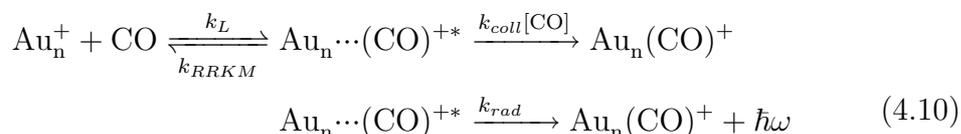


Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment, bei dem die exotherm ablaufende Reaktion (Reaktionsgleichung 4.7) beobachtet wurde, während für die Reaktion von Au_5^+ mit CO keine Fragmentation vorlag (endotherme Reaktion).

4.2.2 Experimentelle Bindungsenergien

Folgend wird dargestellt, wie aus den gemessenen CO-Adsorptionsratenkonstanten über das Modell der strahlungsvermittelten Assoziation CO-Bindungsenergien an die kationischen Goldcluster erhalten wurden. Aus den Messungen im Gleichgewicht einiger Clustergrößen Au_n^+ mit $n > 21$ ließen sich aus den gemessenen Gleichgewichtskonstanten ebenfalls Bindungsenergien ableiten. Durch die Anwendung der RRKM-Theorie konnten auch ausgehend von den CO-Desorptionsraten der Cluster $\text{Au}_n(\text{CO})^+$ mit $n = 22\text{--}24$, 48 Bindungsenergien extrahiert werden. Diese experimentellen Bindungsenergien werden den berechneten gegenübergestellt.

Strahlungsvermittelte Assoziation: Goldcluster Um aus den gemessenen Ratenkonstanten k_1 Bindungsenergien des ersten CO-Moleküls an die Goldclusterkationen zu erhalten, wurde das Modell der strahlungsvermittelten Assoziation [88] angewendet, welches in Kapitel 3.4 detailliert beschrieben wurde. Im speziellen Fall lässt sich schreiben:



Messungen der Ratenkonstante bei verschiedenen CO-Drücken (Abbildung 46) zeigten, dass eine Stabilisierung durch Stöße mit CO für CO-Drücke unter etwa $5 \cdot 10^{-7}$ mbar ausgeschlossen werden kann. So verbleibt die Strahlungskühlung als alleiniger Stabilisierungskanal und die effektive Ratenkonstante k_{eff} ist durch Gleichung 3.48 gegeben. Die Langevin-Ratenkonstante errechnet sich mit dem Polarisierbarkeitsvolumen $\alpha = 1,98 \text{ \AA}^3$ [63] von CO zu $k_L \approx 6,3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$ (siehe Abbildung 40).

Für die Berechnung von spontanen Photonenemissionsraten k_{rad} des schwingungsangeregten Komplexes $\text{Au}_n \cdots (\text{CO})^{+*}$ wurden Schwingungsfrequenzen sowie IR-

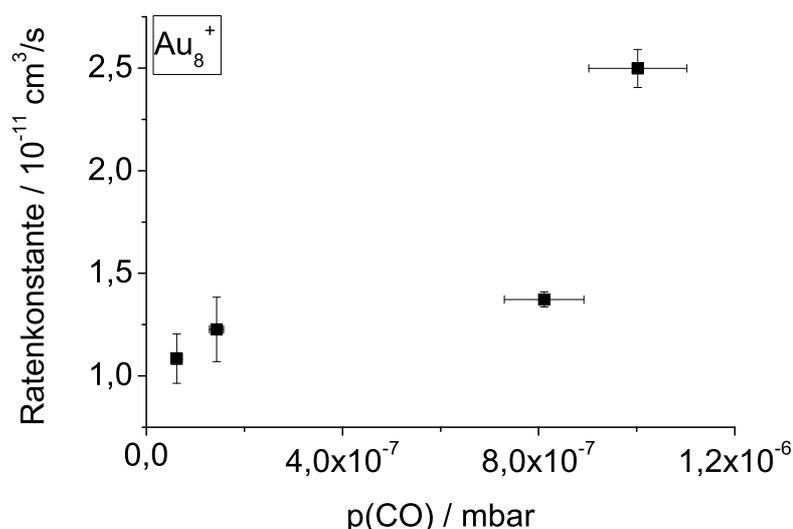


Abbildung 46: CO-Adsorptionsratenkonstante als Funktion des CO-Druckes für Au_8^+ . Unterhalb etwa $p(\text{CO}) = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar ist die Ratenkonstante innerhalb des experimentellen Fehlers nahezu unabhängig vom Druck. Der starke Anstieg der Ratenkonstante bei ca. $p(\text{CO}) = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar ist vermutlich auf Stoßstabilisierung zurückzuführen.

Intensitäten verwendet, welche (soweit vorhanden) aus DFT-Rechnungen erhalten wurden. Es hat sich herausgestellt, dass für die effektive Photonenemissionsrate hauptsächlich die $\text{Au}_n^+\text{C}-\text{O}$ Streckschwingung verantwortlich ist. Die IR-Intensität der $\text{Au}_n^+\text{C}-\text{O}$ Schwingungsmode ist etwa einen Faktor 50–100 größer als die IR-Intensität der Au_n^+-CO Schwingung, welche die zweitintensivste Mode darstellt. Die $\text{Au}-\text{Au}$ Schwingungen des Metallclusterkerns sind nur schwach IR-aktiv und können vernachlässigt werden (siehe Abbildung 47). Induzierte Photonenemission und Photonenabsorption konnten ebenso vernachlässigt werden, da die entsprechenden Raten Größenordnungen kleiner sind als die Raten der spontanen Photonenemission. Im Folgenden wurde daher zur Berechnung der IR-Photonenemissionsrate nur die $\text{Au}_n^+\text{C}-\text{O}$ Streckschwingung berücksichtigt. In Tabelle 6 sind die IR-Intensitäten und Schwingungswellenzahlen der Au_n^+-CO und

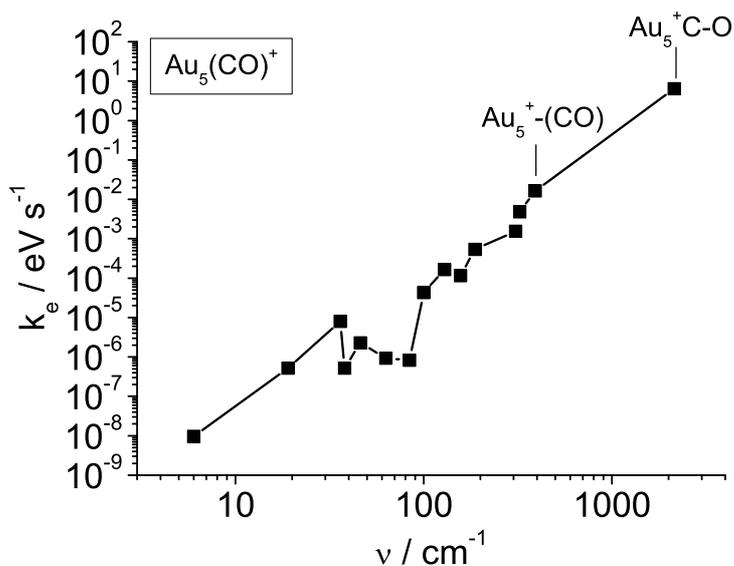


Abbildung 47: Abhängigkeit der Kühlrate k_e als Funktion der Wellenzahl der Schwingungs-mode am Beispiel von $\text{Au}_5(\text{CO})^+$, berechnet aus der Photonenemissionsrate und der $\text{Au}_5\text{C-O}^+$ Schwingungsenergie von 0,266 eV. Als Temperatur für $\text{Au}_5(\text{CO})^+$ wurde 1152 K ($E_{int} \approx 1,19 \text{ eV}$) angenommen, was etwa der inneren Energie nach Adsorption von einem CO-Molekül entspricht. Die $\text{Au}_n^+\text{C-O}$ Streckschwingung besitzt eine Kühlrate von 6,4 eV/s. Die Au_n^+-CO Mode hingegen nur etwa 0,02 eV/s. Die Schwingungsmoden des Metallclustergerüsts tragen kaum zur Strahlungskühlung bei.

$\text{Au}_n^+\text{C}-\text{O}$ Mode sowie des freien CO aufgeführt.

Tabelle 6: Berechnete IR-Intensitäten (DFT-BP86) und harmonische Schwingungswellenzahlen für die Grundzustandsstrukturen aus Abbildung 44.

Au_n^+	$\tilde{\nu}(\text{Au}_n^+-\text{CO})$ (cm^{-1})	IR-Intensität (km/mol)	$\tilde{\nu}(\text{Au}_n^+\text{C}-\text{O})$ (cm^{-1})	IR-Intensität (km/mol)	Koordinationszahl ^a
0	2129	68	0
1	418	14,1	2211	189	1
2	407	5,5	2181	300	1
3	399	12,3	2164	476	2
4	379	10,9	2150	503	3
5	391	11,4	2146	574	2
6	373	6,1	2152	637	2
7	413	18,5	2145	698	3
8	366/377	6,7/6,9	2137/2133	833/781	2/3
20	333	10,0	2144	1191	3

^a Koordinationszahl des Goldatoms, an welches das CO gebunden ist (Abbildung 44).

Das Modell der strahlungsvermittelten Assoziation kann strenggenommen nur angewandt werden, wenn schon die Emission *eines* Photons zum stabilisierten Carbonyl $\text{Au}_n(\text{CO})^+$ führt. Für den in Abbildung 47 gezeigten $\text{Au}_5(\text{CO})^+$ -Cluster beträgt die RRKM-Ratenkonstante bei 1152 K etwa 10^4 s^{-1} . Nach Emission eines Photons der $\text{Au}_5^+\text{C}-\text{O}$ Mode mit der Energie 0,266 eV ist die innere Energie des Cluster bereits unter die Bindungsenergie von CO abgesunken, was zur Folge hat, dass keine Rückreaktion zu den Edukten Au_5^+ und CO mehr möglich ist. Für einen größeren Cluster wie z.B. $\text{Au}_{20}(\text{CO})^+$ nimmt die RRKM-Ratenkonstante nach Photonenemission etwa um zwei Größenordnungen ab.

Für $\text{Au}_n(\text{CO})^+$ mit $8 < n < 20$ und $20 < n < 66$ wurden die Schwingungsfrequenzen des Metallclustergerüsts mit dem Debye-Modell (Kapitel 3.3) berechnet. Um ein angenähertes Schwingungsspektrum der Goldclustercarbonyle zu erhalten, wurden

die Debye-Frequenzen durch sechs zusätzliche Frequenzen ergänzt. Diese stellen Kopplungsschwingungen des CO mit dem Metallclusterkern dar und wurden als Mittelwert aus den mit DFT berechneten kleinen Goldclusterkationen erhalten. Sie lauten: 33 cm^{-1} , 37 cm^{-1} , 276 cm^{-1} , 305 cm^{-1} , 390 cm^{-1} und 2148 cm^{-1} . Die Bestimmung dieser Frequenzen erfolgte mit dem Programm *Molden* durch Visualisierung der mit DFT berechneten Schwingungsmoden.

Für die IR-Intensität wurde ein annähernd linearer Zusammenhang als Funktion der Clustergröße festgestellt (siehe Tabelle 6), weshalb die IR-Intensitäten der größeren Goldclustercarbonyle aus einer linearen Extrapolation gewonnen wurden.

Für die Berechnung der RRKM-Ratenkonstante wurde als kritische Mode die $\text{Au}_n^+\cdots\text{CO}$ Schwingung angenommen (siehe Kapitel 3.3).

Die innere Energie E_{int}^* des metastabilen Stoßkomplexes wurde berechnet wie in Kapitel 3.4 beschrieben. Die mittlere Kollisionsenergie E_{coll}^{cm} im Schwerpunktsystem wird unter der Annahme einer thermischen Maxwell-Boltzmann-Verteilung beider Reaktanden zu

$$E_{coll}^{cm} = \frac{1}{2}\mu v_{rel}^2 = \frac{1}{2}\mu \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu} \right) = \frac{4k_B T}{\pi} \approx 0,03\text{ eV} \quad (4.11)$$

abgeschätzt, wobei v_{rel} die mittlere Relativgeschwindigkeit der Reaktanden ist und μ die reduzierte Masse.

Ausgehend von Reaktionsschema 4.10 wurden effektive Ratenkonstanten k_{eff} als Funktion der Bindungsenergie E_0 als einziger Variationsparameter berechnet. Über eine Anpassung der effektiven Ratenkonstante k_{eff} an die experimentellen Ratenkonstanten konnten damit Bindungsenergien von CO an die Goldclusterkationen abgeleitet werden.

Ein sehr kritischer Parameter bei diesem Ansatz ist die innere Energie des aktivierten Stoßkomplexes. Für $\text{Au}_5\cdots(\text{CO})^{+*}$ erhält man beispielweise unter der Annahme einer Kollisionsenergie von 0,03 eV und einer vibronischen Temperatur von 298 K für Au_5^+ ($E_{int}(\text{Au}_5^+) = 0,16\text{ eV}$) eine innere Energie von 0,19 eV und daraus eine CO-Bindungsenergie von 1,03 eV. Erhöht man die innere Energie von 0,19 eV auf

0,23 eV, so erhält man eine Bindungsenergie von 1,18 eV. Mit zunehmender Clustergröße wird dieser Effekt aufgrund der steigenden Zahl an Schwingungsfreiheitsgraden kleiner. Eine innere Energie von 0,23 eV des Stoßkomplexes entspräche einer Temperatur von 358 K für Au_5^+ oder einer kinetischen Energie im Laborsystem von 2,5 eV unter der Annahme eines stationären CO-Moleküls. Da die Goldcluster ausreichend lange thermalisiert wurden und das Speicherpotential der ICR-Zelle etwa 2 V betrug, wird der Fehler bezüglich der ermittelten Bindungsenergien zu $\pm 0,1$ eV abgeschätzt.

Abbildung 48 zeigt die RRKM-Ratenkonstante sowie die Ratenkonstante der spontanen Photonenemission der $\text{Au}_5^+\text{C}-\text{O}$ Mode und die mikrokanonische Schwingungstemperatur des Komplexes $\text{Au}_5\cdots(\text{CO})^{+*}$ als Funktion der Bindungsenergie E_0 . Die effektive Ratenkonstante k_{eff} als Funktion der Bindungsenergie ist für $\text{Au}_5(\text{CO})^+$ in Abbildung 49 dargestellt.

An $\text{Au}_{20}(\text{CO})^+$ wurde untersucht, inwieweit die ermittelten Bindungsenergien vom Frequenzspektrum der Cluster abhängig ist. Es stellte sich heraus, dass die mittels Debye-Modell generierten Schwingungsfrequenzen und die mit DFT berechneten Schwingungsfrequenzen innerhalb 0,02 eV die gleiche CO-Bindungsenergie liefern.

Bindungsenergien aus dem Modell der strahlungsvermittelten Assoziation In Abbildung 50 sind nun die Bindungsenergien E_0 aus dem Modell der strahlungsvermittelten Assoziation für die Cluster $\text{Au}_n(\text{CO})^+$ mit $n = 5 - 65$ dargestellt. Die Punkte ohne Fehlerbalken stellen Obergrenzen für die Bindungsenergie dar, da für diese Clustergrößen keine CO-Adsorption beobachtet werden konnte. Die CO-Bindungsenergie von großen Goldclusterkationen scheint gegen die Adsorptionswärme von CO an die Volumenphase von Gold zu konvergieren. Diese beträgt bei einer $\text{Au}(110)-(1 \times 2)$ Fläche 0,5 – 0,6 eV [117, 118]. Die Adsorptionwärme an Goldinseln eines Durchmessers von etwa 2 nm wurde zu 0,8 eV bestimmt [119].

Die Abnahme der Bindungsenergie mit der Clustergröße kann aufgrund der zuneh-

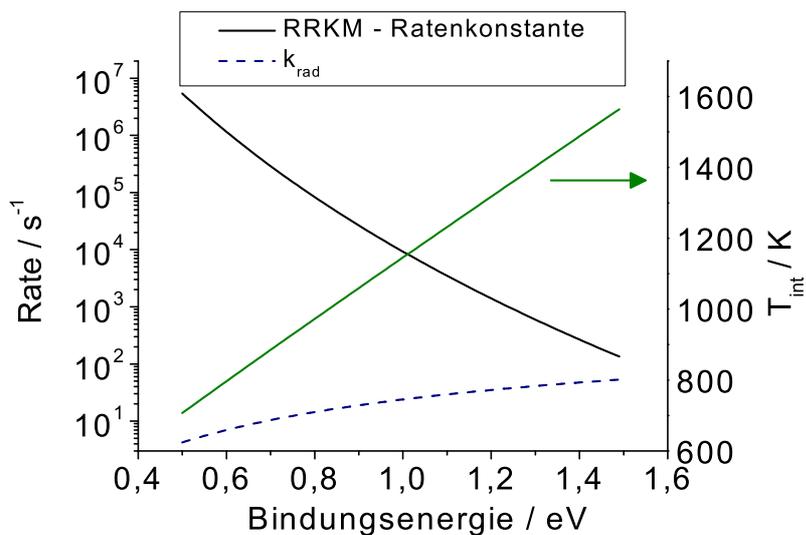


Abbildung 48: RRKM-Ratenkonstante, Photonenemissionsrate k_{rad} und die innere Temperatur T_{int} des Stoßkomplexes als Funktion der Bindungsenergie E_0 am Beispiel von $\text{Au}_5(\text{CO})^+$ (siehe auch Abbildung 49).

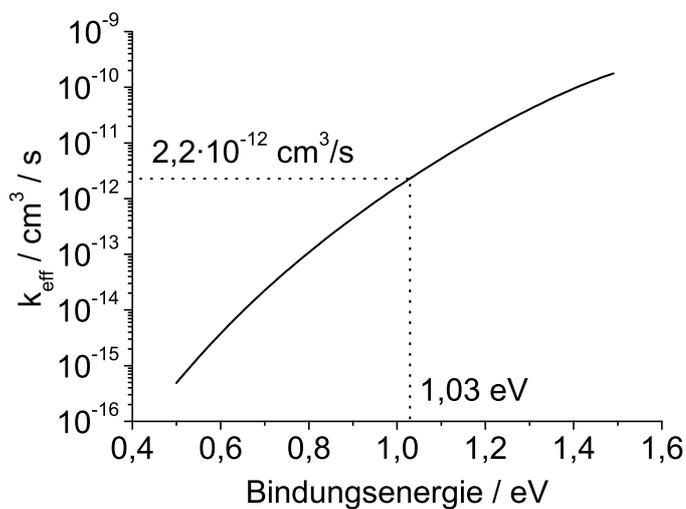


Abbildung 49: Effektive Ratenkonstante k_{eff} als Funktion der Bindungsenergie E_0 am Beispiel von $\text{Au}_5(\text{CO})^+$. Aus der experimentellen Ratenkonstante lässt sich eine experimentelle Bindungsenergie von CO an den Cluster ermitteln.

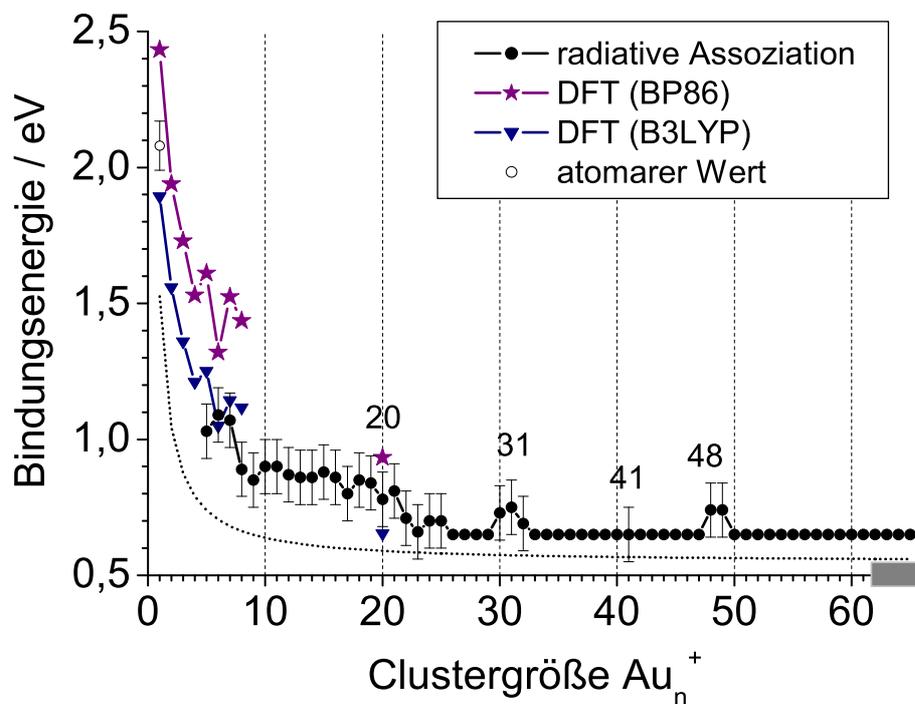


Abbildung 50: Bindungsenergien von CO an kationische Goldcluster ermittelt über das Modell der strahlungsvermittelten Assoziation. Zum Vergleich sind die berechneten DFT-Bindungsenergien (BP86, B3LYP) gezeigt. Auch dargestellt ist das elektrostatische Wechselwirkungspotential zwischen einer einfach geladenen Metall-Kugel und einem polarisierbaren Teilchen (gepunktete Linie) verschoben um +0,55 eV, was der Adsorptionswärme von CO an die Volumenphase von Gold entspricht (siehe Text). Die Punkte ohne Fehlerbalken stellen Obergrenzen für die Bindungsenergie dar. Alle berechneten Bindungsenergien wurden nullpunktskorrigiert.

menden Delokalisierung der Ladung („Ladungsverdünnungseffekt“) durch folgendes elektrostatische Modell veranschaulicht werden: Nähert man den n -atomigen kationischen Goldcluster Au_n^+ durch eine einfach positiv geladene Kugel mit Radius $R_{Au} = r_{Au}n^{1/3}$ an, so ist das Wechselwirkungspotential zwischen dieser Kugel und einem Molekül mit dem Polarisierbarkeitsvolumen α (in \AA^3) gegeben zu

$$V_{\text{ion-ind. Dipol}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2\alpha}{2R^4} = -7,2 \frac{\alpha}{R^4} \text{ eV \AA}^3. \quad (4.12)$$

Der Abstand R zwischen Kugelzentrum und Molekül ergibt sich aus dem Kugelradius und der halben Bindungslänge von CO mit $d_{\text{C-O}} = 1,13 \text{ \AA}$ und $r_{Au} = 1,4 \text{ \AA}$ als Wigner-Seitz-Radius von Gold [120] zu $R = R_{Au} + 1/2d_{\text{C-O}}$. Die Wechselwirkungsenergie nach Gleichung 4.12 ist in Abbildung 50 als Funktion der Clustergröße dargestellt (gepunktete Linie), wobei $V_{\text{ion-ind. Dipol}}$ um $+0,55 \text{ V}$ verschoben wurde. Dies entspricht der Adsorptionswärme von CO an eine Einkristall-Oberfläche von Gold und sorgt dafür, dass die Wechselwirkungsenergie für $n \rightarrow \infty$ gegen diesen Wert konvergiert. Dieses Modell zeigt, dass elektrostatische Anteile bei der Bindungsenergie, speziell bei kleinen Goldclustercarbonylen, einen großen Beitrag liefern. Die mit dem BP86-Funktional berechneten Bindungsenergien sind systematisch etwa $0,3\text{--}0,4 \text{ eV}$ höher als die mit dem B3LYP-Funktional berechneten Werte, wobei letztere die bessere Übereinstimmung mit den aus den Reaktionskinetiken abgeleiteten experimentellen Bindungsenergien zeigen.

Für das Monomer $\text{Au}(\text{CO})^+$ wurden die Bindungsenergien mit unterschiedlichen Methoden berechnet¹⁵: Eine Hartree-Fock (HF) Rechnung (TZVPP-Basissatz[121] für alle Atome) lieferte eine CO-Bindungsenergie von etwa $0,8 \text{ eV}$. Eine Berechnung der Bindungsenergie mit der MP2-Methode [122] (TZVPP-Basissatz für alle Atome), welche im Gegensatz zur Hartree-Fock-Methode Elektronenkorrelation berücksichtigt, ergab eine Bindungsenergie von $2,4 \text{ eV}$. Dies zeigt, dass bei der Beschreibung der $\text{Au}^+ - \text{CO}$ Bindung Elektronenkorrelation vermutlich eine wichtige Rolle spielt. Während HF Bindungsenergien gewöhnlich unterschätzt, werden

¹⁵Diese Rechnungen wurden von F. Weigend durchgeführt.

Bindungsenergien mit MP2 überschätzt. Die CO-Bindungsenergie in $\text{Au}(\text{CO})^+$ auf CCSD(T)-Niveau wurde von Dargel *et al.* [116] zu 2,08 eV berechnet.

Mit DFT erhält man für $\text{Au}(\text{CO})^+$ eine Bindungsenergie von etwa 2,42 eV (BP86) bzw. 1,89 eV (B3LYP, jeweils nullpunktskorrigiert). Experimentell wurde die Bindungsenergie von CO an Au^+ zu $1,95 \pm 0,15$ eV bestimmt [123, 124]. Dieser Wert ist in sehr guter Übereinstimmung mit der B3LYP-Bindungsenergie, was darauf hindeutet, dass das B3LYP-Funktional die $\text{Au}^+ - \text{CO}$ Bindung besser beschreibt, als das BP86-Funktional.

Vergleicht man die experimentellen und mittels DFT (B3LYP) berechneten Bindungsenergien für Au_5^+ bis Au_8^+ und Au_{20}^+ , so stellt man ebenfalls eine gute Übereinstimmung fest. In Tabelle 7 sind die experimentellen Bindungsenergien den B3LYP-Bindungsenergien gegenübergestellt.

Tabelle 7: Experimentelle und berechnete Bindungsenergien von CO an Au_n^+ .

Au_n^+	$E_0 / \text{eV}^{\text{a}}$	$\Delta H_{T=0} / \text{eV}^{\text{b}}$	$D_0 / \text{eV}^{\text{d}}$
1	$2,08 \pm 0,15^{\text{c}}$		1,89
2			1,56
3			1,36
4			1,21
5	$1,03 \pm 0,1$		1,25
6	$1,09 \pm 0,1$		1,05
7	$1,07 \pm 0,1$		1,14
8	$0,89 \pm 0,1$		1,12
9	$0,85 \pm 0,1$		
10	$0,90 \pm 0,1$		
11	$0,90 \pm 0,1$		
12	$0,87 \pm 0,1$		
13	$0,86 \pm 0,1$		
14	$0,86 \pm 0,1$		
15	$0,88 \pm 0,1$		
16	$0,86 \pm 0,1$		
17	$0,80 \pm 0,1$		
18	$0,85 \pm 0,1$		
19	$0,84 \pm 0,1$		
20	$0,78 \pm 0,1$		
21	$0,81 \pm 0,1$		
22	$0,71 \pm 0,1$	$0,68 \pm 0,05$	
23	$0,66 \pm 0,1$	$0,65 \pm 0,05$	
24	$0,70 \pm 0,1$	$0,69 \pm 0,05$	
25	$0,70 \pm 0,1$	$0,68 \pm 0,05$	
26–29	$<0,65$		
30	$0,73 \pm 0,1$		
31	$0,75 \pm 0,1$		
32	$0,69 \pm 0,1$	$0,68 \pm 0,05$	
33–40	$<0,65$		
41	$0,65 \pm 0,1$	$0,68 \pm 0,05$	
42–47	$<0,65$		
48	$0,74 \pm 0,1$	$0,75 \pm 0,05$	
49	$0,74 \pm 0,1$		
50–65	$<0,65$		

^a E_0 ermittelt mit dem Modell der strahlungsvermittelten Assoziation.

^b $\Delta H(T=0 \text{ K})$ aus Gleichgewichtskonstanten.

^c Wert aus Ref [124].

^d DFT (B3LYP) Bindungsenergien (nullpunktkorrigiert).

Für die größere Reaktivität bzw. CO-Bindungsenergie von Au_{30}^+ , Au_{31}^+ sowie Au_{48}^+ und Au_{49}^+ im Vergleich zu benachbarten Clustern gibt es bislang keine Erklärung. Eine Ursache hierfür könnte mit der geometrischen Struktur dieser Cluster zusammenhängen. Möglicherweise besitzen diese Clustergrößen ausgeprägte Ecken oder Kanten, welche zu einer Verstärkung des elektrostatischen Feldes und somit zu einer stärkeren elektrostatischen Wechselwirkung mit dem CO-Molekül führen. Ein ähnlicher Effekt ist vermutlich der Grund für die ausgesprochen hohe Reaktivität von Au_{21}^+ . Unter der Annahme, dass Au_{21}^+ die Grundstruktur des tetraedrischen Au_{20}^+ -Clusters zuzüglich eines zusätzlichen Atoms auf der Au(111)-Fläche besitzt, erhält man für $\text{Au}_{21}(\text{CO})^+$ eine Struktur, wie sie in Abbildung 51 gezeigt ist. Die Bindungsenergie an dieses zusätzliche Atom ist signifikant höher ($E_0 = 1,32 \text{ eV}$, BP86), als an ein Eckatom im Au_{20}^+ -Tetraeder ($E_0 = 1,01 \text{ eV}$, BP86). Die Tatsache, dass an Au_{21}^+ jedoch nur *ein* CO angelagert wird, kann damit jedoch nicht erklärt werden, da die Bindungsenergien eines zweiten CO-Moleküls an Eckatome etwa $0,9 \text{ eV}$ (BP86) beträgt und somit mit der Bindungsenergie an die Eckatome von Au_{20}^+ vergleichbar ist. Eine Berechnung der CO-Bindungsenergien für die sequen-

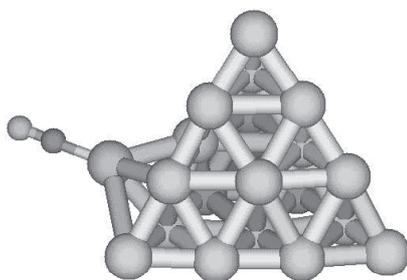


Abbildung 51: Strukturvorschlag für $\text{Au}_{21}(\text{CO})^+$ basierend auf der tetraedrischen Struktur von Au_{20}^+ . Die Bindungsenergie von CO an das zusätzliche Au-Atom ist signifikant höher ($E_0 = 1,32 \text{ eV}$) als an ein Eckatom in Au_{20}^+ ($E_0 = 1,01 \text{ eV}$) (BP86, nicht nullpunktskorrigiert).

tielle Anlagerung von vier CO-Molekülen an die vier Ecken des Au_{20}^+ Tetraeders lieferte $E_{01} = 1,01 \text{ eV}$, $E_{02} = 0,89 \text{ eV}$, $E_{03} = 0,85 \text{ eV}$ und $E_{04} = 0,97 \text{ eV}$ (BP86,

nicht nullpunktkorrigiert), was mit den Ratenkonstanten k_1 bis k_4 in Einklang wäre, welche innerhalb eines Faktors drei übereinstimmen.

Bindungsenergien aus Gleichgewichtskonstanten Wie bereits in Kapitel 4.1 gezeigt wurde, konnten für einige Clustergrößen ($n = 22 - 25, 32, 41, 48$) die experimentellen Reaktionskinetiken durch die Annahme sowohl eines CO-Adsorptions- als auch eines CO-Desorptionsschrittes erklärt werden. Aus diesen Reaktionskinetiken (siehe Abbildung 42) und dem CO-Druck sowie dem Standarddruck $p^0 = 1013,25$ mbar lassen sich Gleichgewichtskonstanten der Form

$$K = \frac{I(\text{Au}_n(\text{CO})^+)p^0}{I(\text{Au}_n^+)p(\text{CO})} = e^{\frac{-\Delta G_R}{RT}} = e^{\frac{-\Delta H_R}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S_R}{R}} \quad (4.13)$$

formulieren, wobei I die Intensität der entsprechenden Ionensignale im Gleichgewicht darstellt. Um aus den erhaltenen freien Reaktionsenthalpien ΔG_R die Bindungsenthalpien ($\Delta H_R(T=0 \text{ K})$) zu erhalten, muss ΔG_R um die Reaktionsentropie ΔS_R korrigiert werden. Die Reaktionsentropie wurde aus den rotatorischen und vibronischen Gesamtzustandssummen Q der Produkte sowie der Edukte gemäß,

$$\Delta S_R = k_B \ln \frac{Q_{vib}(\text{Au}_n(\text{CO})^+)Q_{rot}(\text{Au}_n(\text{CO})^+)}{Q_{vib}(\text{Au}_n^+)Q_{rot}(\text{Au}_n^+)Q_{vib}(\text{CO})Q_{rot}(\text{CO})} \quad (4.14)$$

mit

$$Q_{rot} = \prod_{i=1}^s q_{vib}, \quad Q_{rot} = \prod_{j=1}^3 q_{rot} \quad (4.15)$$

$$q_{vib} = \frac{\exp\left(\frac{-h\nu_i}{2k_B T}\right)}{1 - \exp\left(\frac{-h\nu_i}{k_B T}\right)}, \quad q_{rot} = \frac{k_B T}{hcB_j} \quad (4.16)$$

berechnet. Im relevanten Größenbereich ist ΔS_R nahezu unabhängig von der Clustergröße und ergibt sich zu etwa $5,7 \cdot 10^{-4}$ eV/K. Die Berechnung erfolgte an Au_{20}^+ mit den Schwingungsfrequenzen ν_i und den Rotationskonstanten B_j aus den DFT-Rechnungen (siehe Anhang F). Für Au_{22}^+ erhält man beispielsweise aus der Gleichgewichtskonstanten eine freie Reaktionsenthalpie von $\Delta G_R = -0,51$ eV bei

$p(\text{CO}) = 2,3 \cdot 10^{-7}$ mbar und 298 K. Die Korrektur um die Reaktionsentropie liefert eine Reaktionenthalpie von $\Delta H_R(T = 0) = -0,68$ eV (entspricht der negativen Bindungsenthalpie) in sehr guter Übereinstimmung mit dem Wert aus der kinetischen Modellierung ($0,71 \pm 0,1$ eV). Die Ergebnisse für die anderen Clustergrößen finden sich in Tabelle 7.

Bindungsenergien aus CO-Desorptionsraten Für einige größere Goldcluster-carbonyle ($n = 22-24, 48$) wurden wie in Kapitel 4.1 beschrieben Desorptionsraten bei einem CO-Partialdruck von $p < 10^{-9}$ mbar bei 298 K bestimmt. Die Temperatur 298 K ergibt sich aus der Annahme, dass die Cluster nach der Reaktion mit CO durch Photonenaustausch auf einer Sekundenzeitskala thermalisieren.

Der Grund für eine CO-Desorption von diesen Clustern ist die im Vergleich zur CO-Bindungsenergie relativ hohe Schwingungsenergie. Die mittlere innere Energie der $\text{Au}_n(\text{CO})^+$ -Cluster beträgt bei 298 K gemäß Gleichung 3.51 für $n = 15$ etwa 0,88 eV und erreicht bei dieser Größe die experimentell bestimmte Bindungsenergie von CO (Abbildung 52). Für $\text{Au}_{16}(\text{CO})^+$ liegt die innere Energie (ca. 0,94 eV) knapp über der CO-Bindungsenergie (0,86 eV).

Eine RRKM-Ratenkonstante für die Abspaltung von CO bei 298 K, unter Vernachlässigung eines durch Absorption von Schwarzkörperstrahlung induzierten Prozesses, errechnet sich für $\text{Au}_{16}(\text{CO})^+$ zu $k_{RRKM} \approx 10^{-24} \text{ s}^{-1}$. Erst ab $\text{Au}_{22}(\text{CO})^+$ wird die RRKM-Ratenkonstante groß genug ($\approx 10^{-4} \text{ s}^{-1}$), dass der CO-Verlust auf experimentell zugänglichen Zeitskalen gemessen werden kann, in hervorragender Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Für die Berechnung der RRKM-Ratenkonstanten in Abbildung 52 wurden die Bindungsenergien aus dem Modell der strahlungsvermittelten Assoziation verwendet.

Aus den gemessenen CO-Desorptionsraten lassen sich auch CO-Bindungsenergien ermitteln. Um die gemessenen Desorptionsraten in Tabelle 5 zu reproduzieren, muss man für $\text{Au}_{22}(\text{CO})^+$ eine Bindungsenergie von 0,65 eV postulieren. Diese ist

in akzeptabler Übereinstimmung mit den Werten aus der kinetischen Modellierung und der Gleichgewichtsbetrachtung. Für $\text{Au}_{23}(\text{CO})^+$, $\text{Au}_{24}(\text{CO})^+$ und $\text{Au}_{48}(\text{CO})^+$ erhält man 0,64 eV, 0,65 eV und 0,75 eV, wobei letzterer wieder in exzellenter Übereinstimmung mit den Werten aus Tabelle 7 ist.

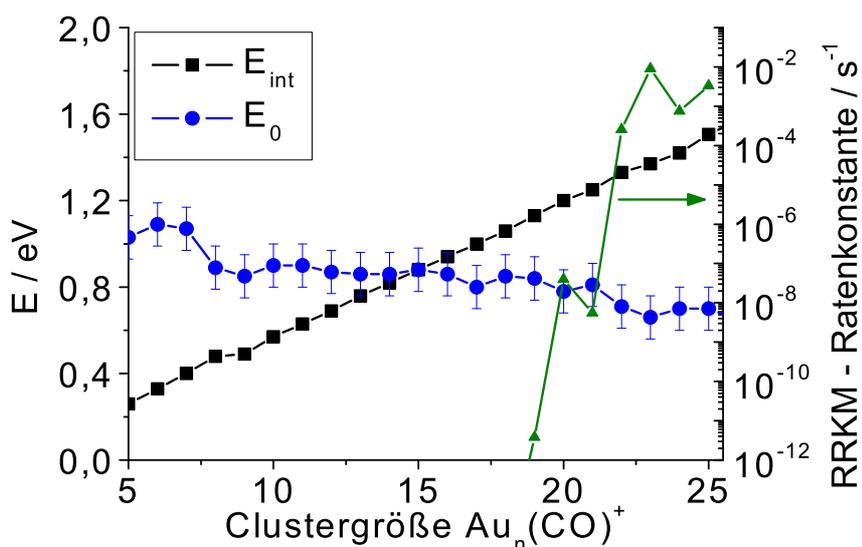


Abbildung 52: Schwingungsenergie E_{int} und Bindungsenergie E_0 (aus Tabelle 7) von $\text{Au}_n(\text{CO})^+$ als Funktion der Clustergröße n . Dargestellt ist auch die RRRM-Ratenkonstante für die Abspaltung von CO bei Raumtemperatur (für die Berechnung wurden die experimentellen Bindungsenergien verwendet). Der Versatz der inneren Energie ab $n > 8$ ergibt sich aus dem Wechsel zum Debye-Modell zur Berechnung der Schwingungsfrequenzen.

4.3 Adsorption von CO an kationische Silber-Gold-Cluster

Cluster-Erzeugung und Einfang Analog zu den Experimenten mit kationischen Goldclustern Au_n^+ , wurde die Reaktivität bezüglich CO-Adsorption von kationischen gemischten Silber-Gold-Cluster Ag_mAu_n^+ untersucht. Als Targetmaterial wurde eine dünne Folie ($0,2 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}^2$), bestehend aus 20 Gew.-% Silber und

80 Gew.-% Gold, verwendet. Gold liegt hier im Überschuss vor, da die gebildeten Cluster sonst signifikant mit Silber angereichert wären [125]. Die Darstellung der Münzmetalllegierung (Einwaage: 5,69 g Au, 1,39 g Ag) erfolgte in einem Lichtbogenschmelzgerät (Johanna Otto GmbH, Modell: MAM1). Anschließend wurde das Metallpellet mit einer Zylinderwalze (Bühler & CO GmbH) zu einer Folie ausgewalzt und mit *Torrseal* auf einen Edelstahlträger aufgeklebt, welcher in den Targethalter der Laserverdampfungsquelle eingesetzt wurde.

Die Ag_mAu_n^+ -Cluster wurden dynamisch mit Ar als Kühlgas ($p(\text{Ar}) \approx 9 \cdot 10^{-7}$ mbar) eingefangen. Der Einfangzyklus wurde bis zu zehnmal wiederholt, resultierend in fünfmal höheren Ionenintensitäten im Vergleich zu *einem* eingefangenen Ionenpaket. Abbildung 53 zeigt ein typisches Massenspektrum gemischter Ag_mAu_n^+ -Cluster, welches mit diesem Target erhalten wurde. Da es für Silber zwei natürlich vorkommende Isotope (^{107}Ag , ^{109}Ag) gibt, sind die Massenspektren komplexer als Massenspektren reiner Goldclusterkationen (^{197}Au). Für Ag_2Au_5^+ erhält man beispielsweise ein Triplett-Signal, welches auf $^{107}\text{Ag}_2^{197}\text{Au}_5^+$, $^{107}\text{Ag}^{109}\text{Ag}^{197}\text{Au}_5^+$ und $^{109}\text{Ag}_2^{197}\text{Au}_5^+$ zurückzuführen ist.

Messung von Reaktionskinetiken Aufgrund der recht komplexen Massenspektren, ist eine optimale Massenselektion speziell bei silberreichen, schweren Clustern sehr schwierig. Deshalb wurden für die gemischten Clusterkationen nur die Größen bis zu den Hexameren Ag_mAu_n^+ ($m+n=6$) als Funktion der Zusammensetzung untersucht. Pentamerstrukturen mit $(m,n) = (3,2)$, $(4,1)$ und $(5,0)$ sowie Hexamerstrukturen mit $(m,n) = (4,2)$, $(5,1)$ und $(6,0)$ wurden nicht untersucht, da sie nicht in ausreichenden Mengen erzeugt wurden. Die Cluster wurden vor der Reaktion mit CO mit einer *correlated sweep* Anregung massenselektiert und anschließend mit He bei Drücken von $7 \cdot 10^{-7}$ mbar für die Dauer von 10 s thermalisiert. Bei der Isolation wurde darauf geachtet, den *safety belt* ausreichend breit zu wählen. Ein typischer Wert war 2000 Hz, dies entspricht $\Delta m = 200$ u bei $m = 1000$ u. Um Re-

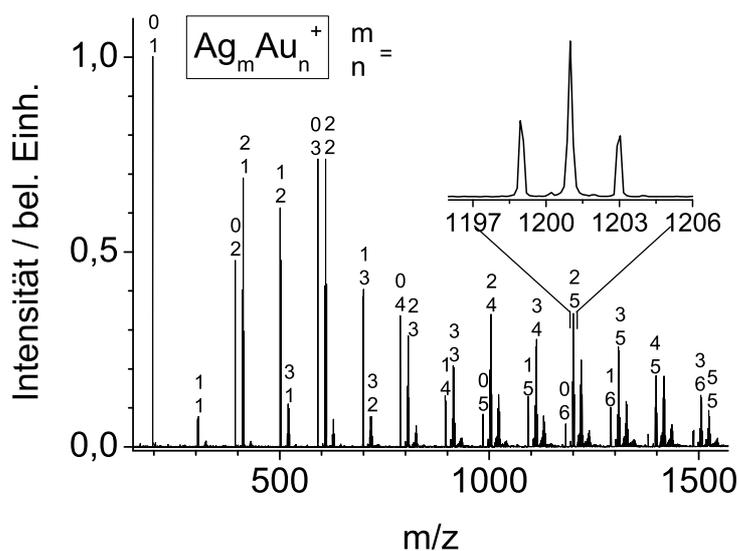


Abbildung 53: Massenspektrum gemischter Ag_mAu_n^+ -Cluster. Vergrößert dargestellt ist die Isotopomerenauflösung von Ag_2Au_5^+ (siehe Text).

aktionskinetiken mit CO zu messen, wurde nach der Thermalisierung so verfahren, wie bei den reinen Goldclusterkationen.

Die Ergebnisse der Reaktionen von Ag_mAu_n^+ -Cluster mit CO können in zwei Kategorien unterteilt werden, die im Folgenden getrennt beschrieben werden. Bei Tetrameren Ag_mAu_n^+ ($m+n=4$) zeigte sich, wie auch für Au_4^+ , eine Fragmentation der Cluster unter Abspaltung eines neutralen Metallatoms. Pentamere und Hexamere lagerten CO an ohne zu fragmentieren. Für Ag_mAu_n^+ -Cluster mit $m+n=1-3$ wurde hingegen keine Reaktion mit CO beobachtet. Diese Cluster besitzen aufgrund ihrer Größe vermutlich zu wenig Schwingungsfreiheitsgrade um die CO-Bindungsenergie in ausreichendem Maße zu dissipieren, woraus eine hohe RRKM-Ratenkonstante bezüglich der Rückreaktion zu den Edukten resultiert.

Tetramere: Thermische Stöße mit CO Tetramere AgAu_3^+ und Ag_2Au_2^+ reagierten bei thermischen Stößen mit CO unter der Abspaltung eines neutralen Metallatoms. Während für AgAu_3^+ der Verlust eines Au-Atoms beobachtet wurde, verliert Ag_2Au_2^+ ein Ag-Atom. Bei beiden Clustern wird das Produkt $\text{AgAu}_2(\text{CO})^+$ gebildet (Abbildung 54). Die Cluster Ag_3Au^+ und Ag_4^+ reagierten nicht unter den experimentellen Bedingungen und eine Obergrenze bezüglich der Reaktionsratenkonstante mit CO kann zu $8 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$ festgelegt werden. Die beobachteten

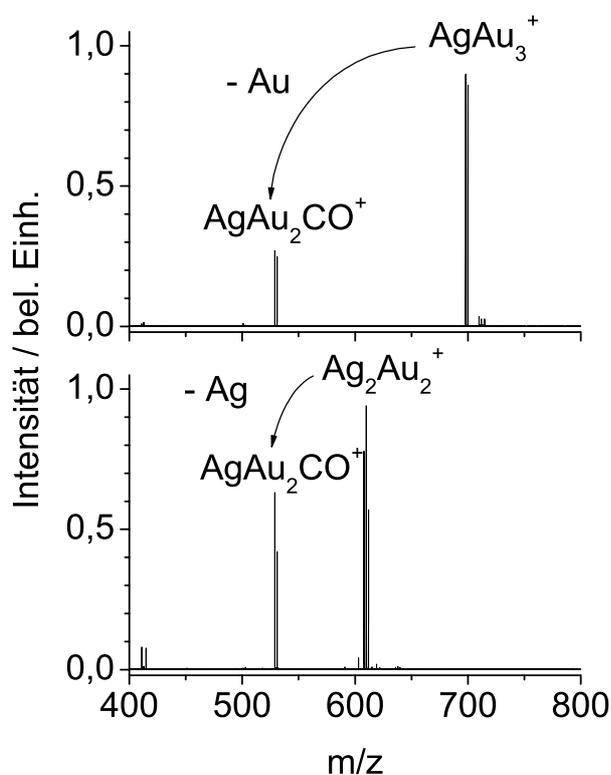
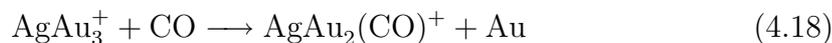


Abbildung 54: Massenspektren nach der Reaktion thermalisierter Tetramere AgAu_3^+ (oben) und Ag_2Au_2^+ (unten) mit CO bei $2,7 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ nach 1 s (oben) bzw. 10 s (unten).

Reaktionskanäle können wie folgt zusammengefasst werden:



Das Fragmentationsverhalten der Tetramere impliziert, dass die Bindungsenergie von CO an diese Cluster die Aktivierungsenergie für den Verlust eines Metallatoms übersteigt.

Pentamere und Hexamere: CO-Adsorptions-Kinetiken Im Gegensatz zu den Tetrameren wurden für Ag_mAu_n^+ -Cluster mit $m+n=5$ und 6 eine CO-Adsorption ohne Fragmentation beobachtet. Abbildung 55 zeigt eine typische Kinetik von Ag_2Au_4^+ mit CO bei $p(\text{CO}) = 2,3 \cdot 10^{-7}$ mbar. Auf einer Zeitskala von 90 s konnte die Adsorption von bis zu zwei CO-Molekülen beobachtet werden. Während für AgAu_5^+ die Adsorption von bis zu drei CO-Molekülen detektiert wurde ($k_3 = (2,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-12}$ cm³/s), adsorbierten alle anderen untersuchten Ag_mAu_n^+ -Cluster maximal zwei Moleküle CO. Analog zu den Messungen mit reinen Goldclusterkationen ließen sich für die gemischten Cluster Ratenkonstanten ermitteln, welche in Abbildung 56 für die Adsorption des ersten (k_1) und zweiten (k_2) CO-Moleküls gezeigt sind. Generell stellt man eine starke Abnahme der Ratenkonstanten k_1 und k_2 mit steigendem Silbergehalt in den Pentameren sowie Hexameren fest. Für die Hexamere beispielsweise sinkt die Ratenkonstante von $2,7 \cdot 10^{-11}$ cm³/s für Au_6^+ um zwei Größenordnungen auf etwa $2 \cdot 10^{-13}$ cm³/s für Ag_3Au_3^+ . Um dieses Reaktionsverhalten zu diskutieren wurden DFT-Rechnungen durchgeführt, welche zum Ziel hatten die Grundzustandsstrukturen der Ag_mAu_n^+ und $\text{Ag}_m\text{Au}_n(\text{CO})^+$ -Cluster zu berechnen und CO-Bindungsenergien abzuschätzen.

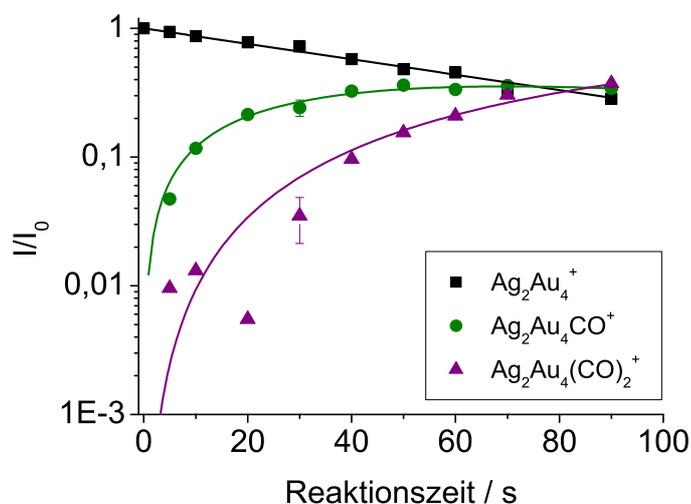


Abbildung 55: Reaktionskinetik von Ag_2Au_4^+ mit CO bei $p(\text{CO}) = 2,3 \cdot 10^{-7}$ mbar. Die durchgezogenen Linien stellen Anpassungen an die experimentellen Datenpunkte analog zu Reaktionsschema 4.3 dar (siehe Text).

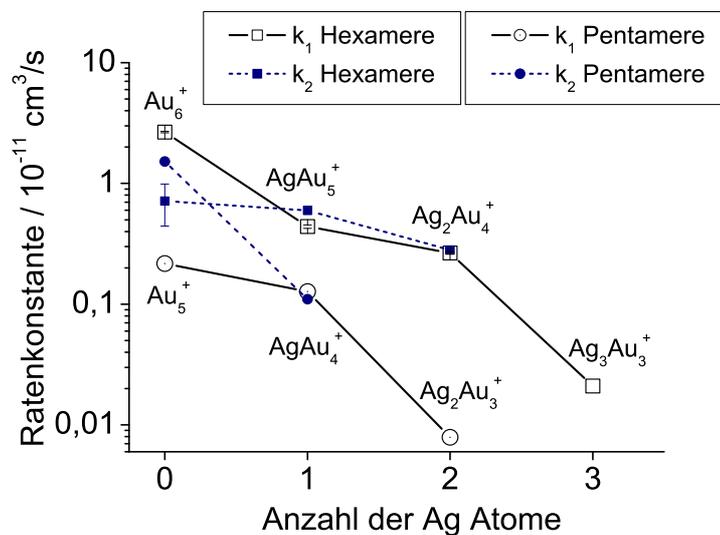


Abbildung 56: Ratenkonstanten für die Reaktion von Ag_mAu_n^+ -Clustern mit CO als Funktion der Anzahl von Ag-Atomen im Cluster. Die durchgezogenen Linien dienen der Führung des Auges.

4.4 Bindungsenergien und Strukturen: Kationische Silber-Gold-Cluster

4.4.1 DFT-Rechnungen: Gemischte Cluster

Tetramere Strukturen der Tetramere Ag_mAu_n^+ ($m+n=4$) wurden bereits von Weis *et al.* durch Ionenmobilitätsmessungen in Kombination mit DFT-Rechnungen (BP86) sowie in einer rein theoretischen Arbeit von Bonačić-Koutecký *et al.* ermittelt [125, 126]. Ausgehend von diesen Strukturen wurden (analog zu Au_4^+) Reaktionsenergien (B3LYP) berechnet. Es sei angemerkt, dass das CO-Molekül bei allen Berechnungen der gemischten Ag_mAu_n^+ -Cluster immer ein Goldatom als Bindungsstelle bevorzugt. Die CO-Bindungsenergien an Silberatome sind signifikant kleiner. Bei Ag_2Au_3^+ beispielsweise ist die CO-Bindungsenergie an ein Silberatom etwa 0,2 eV kleiner als an ein Goldatom.

Für die Reaktion von AgAu_3^+ mit CO, welche experimentell zur Bildung von $\text{AgAu}_2(\text{CO})^+$ und dem Verlust eines neutralen Au-Atoms führt, erhält man eine schwach exotherme Reaktionsenergie von -0,04 eV (Abbildung 57). Im Gegensatz dazu ist der Verlust eines Ag-Atoms mit etwa 0,22 eV endotherm, in Übereinstimmung mit der experimentellen Beobachtung. Für Ag_2Au_2^+ ist die Reaktionsenergie für den Verlust eines Ag-Atoms nahezu thermoneutral (0,03 eV). Der Verlust eines Au-Atoms von Ag_2Au_2^+ unter Bildung von $\text{Ag}_2\text{Au}(\text{CO})^+$ hingegen ist mit etwa 0,20 eV endotherm, was ebenfalls mit der experimentellen Beobachtung übereinstimmt. Für Ag_3Au^+ stellt der energetisch günstigste Reaktionskanal den Verlust eines Ag-Atoms dar. Die Reaktionsenergie für diesen Prozess berechnet sich zu 0,14 eV, was den experimentellen Befund bestätigt, wonach Ag_3Au^+ nicht mit CO reagiert.

Betrachtet man die Reaktion von Ag_2Au_2^+ mit CO zu $\text{AgAu}_2(\text{CO})^+$ und Ag unter Zugrundelegung der jeweiligen Grundzustandsisomeren wie sie in Abbildung 57 dargestellt sind, so muss dafür eine Umlagerung mit mehreren Bindungsbrüchen

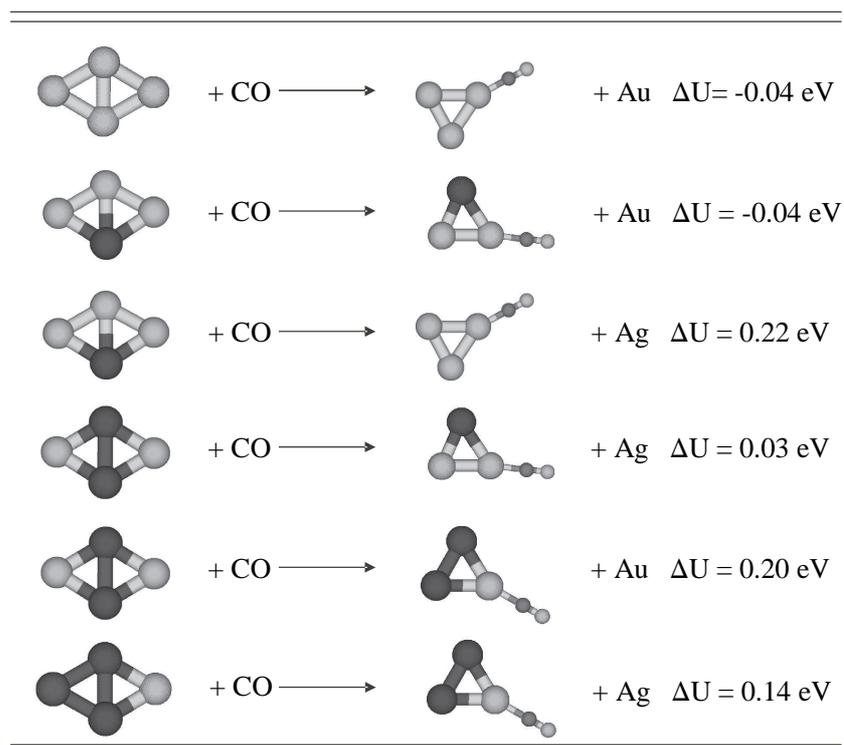


Abbildung 57: DFT-B3LYP berechnete Grundzustandsstrukturen und mögliche Reaktionskanäle der Tetramere Ag_mAu_n^+ ($m+n=4$) bei Reaktion mit CO. Alle Energien wurden nullpunktkorrigiert. Die dunklen Kugeln stellen Ag-Atome dar.

des Metallclustergerüsts ablaufen, da das CO in Ag_2Au_2^+ bevorzugt an ein Au bindet.

Eine Fragestellung im Rahmen dieser Arbeit war, ob Reaktionsbarrieren, die mit solchen Bindungsbrüchen und Umlagerungen assoziiert sind, im Verlauf der Reaktion überwunden werden können. Alternativ müsste man für Ag_2Au_2^+ eine Struktur entsprechend **Isomer 2** in Abbildung 58 postulieren. Nach CO-Adsorption an diese könnte das Ag-Atom abgespalten werden, wofür eine Ag–Au und eine Ag–Ag Bindung gebrochen werden müsste. Detaillierte Berechnungen der Reaktionspfade wurden von F. Weigend durchgeführt [127]. Für **Isomer 1** in Abbildung 58 wurde rechnerisch gezeigt, dass der Cluster nach CO-Adsorption über zwei tetraedrische Übergangszustände (ähnlich zu **TS 1**) umlagern kann. Die Abspaltung von Ag erfolgt schließlich von Struktur **S 1**. Die involvierten Reaktionsbarrieren betragen etwa 0,2 eV. Die Adsorption von CO an Ag_2Au_2^+ , resultierend in Struktur **Isomer 1**, setzt etwa 1,2 eV frei, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass solche Reaktionsbarrieren überwunden werden können. Letztlich lassen sich aus dem Reaktionsverhalten von Ag_2Au_2^+ gegenüber CO keine Strukturinformationen ableiten.

Pentamere und Hexamere In den Abbildungen 59 und 60 sind die berechneten Strukturen der Pentamere und Hexamere sowie der entsprechenden Carbonylstrukturen dargestellt, welche zur Interpretation der experimentellen Daten relevant sind. Wie bei den reinen Goldclusterkationen bindet das CO an Ag_mAu_n^+ -Cluster über das C-Atom immer direkt (μ_1) an ein Goldatom. Die bevorzugte Bindungsstelle im Cluster war bei allen berechneten Carbonylen ein Au-Atom. Für die nackten Pentamere Ag_mAu_n^+ mit $(m,n) = (1,4)$ und $(2,3)$ wurden die Strukturen bereits experimentell als auch durch DFT-Rechnungen ermittelt [125, 126]. Die berechneten Grundzustandsstrukturen von AgAu_4^+ und Ag_2Au_3^+ stellen verdrehte X-förmige 3d-Strukturen dar (Abbildung 59). Nach Anlagerung von CO bleibt die

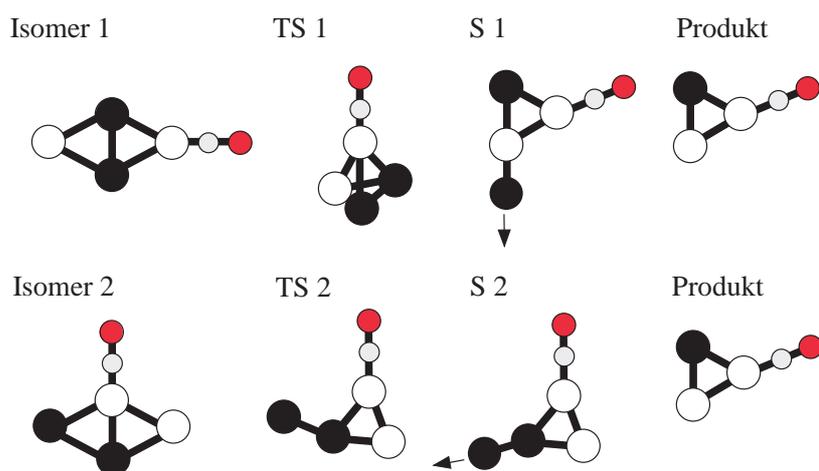


Abbildung 58: Schematische Darstellung der Reaktion zweier verschiedener Ag_2Au_2^+ Isomere mit CO. Die Strukturen **Isomer 1** und **Isomer 2** stellen das entsprechende Carbonyl dar, wobei das CO an die energetisch günstigste Position im Cluster gebunden ist. Die Bindungsenergie beträgt für **Isomer 1** 1,2 eV und für **Isomer 2** 1,4 eV [127]. Für **Isomer 1** werden zwei tetraedrische Übergangszustände (ähnlich **TS 1**) durchlaufen. Die damit verbundenen Aktivierungsbarrieren betragen etwa 0,1–0,2 eV. Die Abspaltung von Ag erfolgt schließlich von Struktur **S 1** bzw. von **S 2**. Die schwarzen Kreise stellen Silberatome dar.

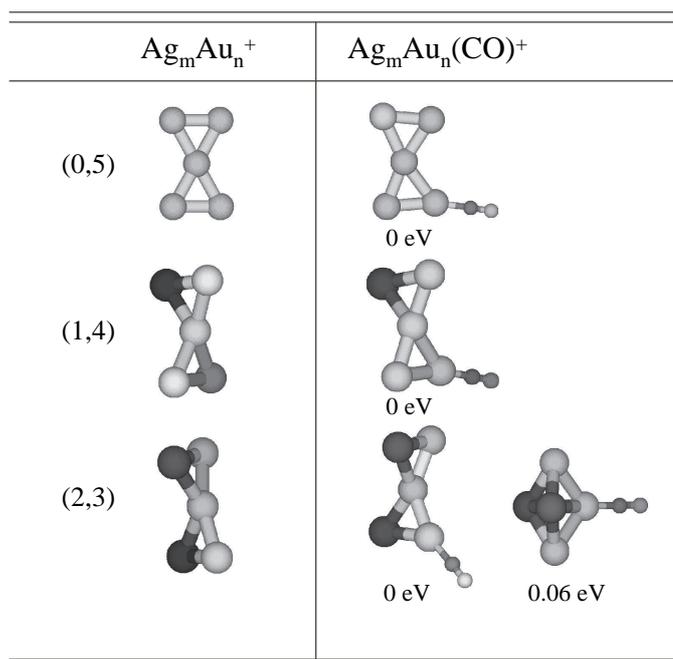


Abbildung 59: Berechnete Strukturen von Ag_mAu_n^+ - und $\text{Ag}_m\text{Au}_n(\text{CO})^+$ -Cluster mit $m+n=5$ und Relativenergien (BP86) bezüglich der gefundenen Grundzustandsstruktur. Dunkle Kugeln stellen Ag-Atome dar.

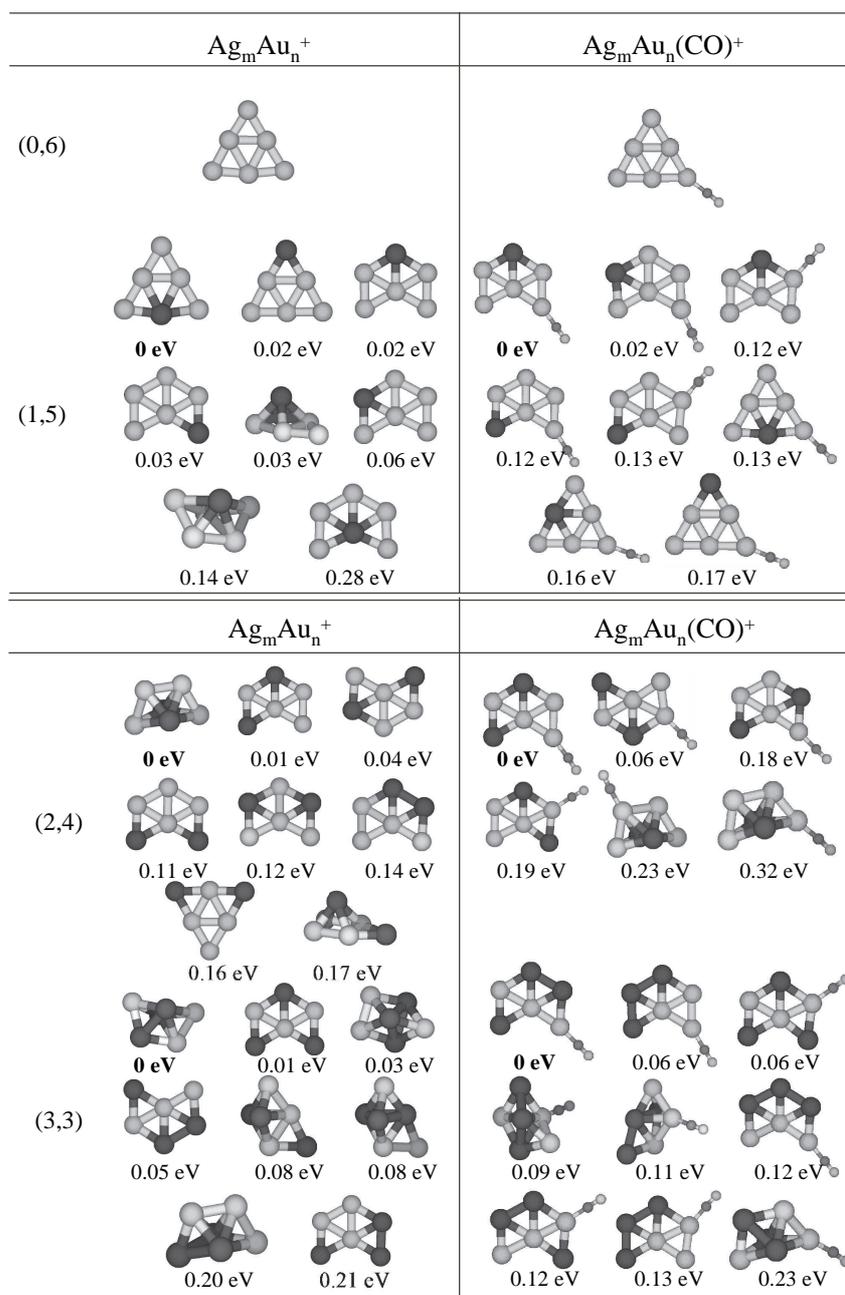


Abbildung 60: Berechnete Strukturen von Ag_mAu_n^+ - und $\text{Ag}_m\text{Au}_n(\text{CO})^+$ -Cluster mit $m+n=6$ und Relativenergien (BP86) bezüglich der gefundenen Grundzustandsstruktur. Dunkle Kugeln stellen Ag-Atome dar.

Struktur der Cluster erhalten. Für $\text{Ag}_2\text{Au}_3(\text{CO})^+$ wurde eine trigonal-pyramidale Struktur gefunden, welche 0,06 eV über der Energie der entsprechenden Grundzustandsstruktur liegt. Andere Carbonylstrukturen der gemischten Pentamere liegen mit mindestens 0,2 eV ungünstiger relativ zur Grundzustandsstruktur.

Für die kationischen gemischten Hexamere lagen bislang keine experimentellen oder theoretischen Studien vor. Aufgrund der großen Strukturvielfalt kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Grundzustandsstrukturen nicht gefunden wurden. Für jedes der experimentell relevanten Isomere Ag_mAu_n^+ und $\text{Ag}_m\text{Au}_n(\text{CO})^+$ ($m+n=6$) wurden etwa 20 Strukturen berechnet. Die jeweils energetisch günstigsten Strukturen sind in Abbildung 60 aufgeführt. Die Resultate der DFT-Rechnungen lassen sich wie folgt zusammenfassen: Mit steigender Anzahl an Ag-Atomen in den nackten Ag_mAu_n^+ -Clustern werden 3d-Strukturen zunehmend energetisch günstiger. So wurden für AgAu_5^+ vier 2d-Strukturen mit annähernd gleicher Energie (0,03 eV) gefunden, während Ag_2Au_4^+ und Ag_3Au_3^+ bevorzugt als 3d-Strukturen vorliegen. Nach CO-Anlagerung hingegen werden offenbar wieder 2d-Strukturen begünstigt. Für Ag_3Au_3^+ ist die energetisch günstigste Struktur ein zweifach überkappter Rhombus. Das entsprechende Carbonyl $\text{Ag}_3\text{Au}_3(\text{CO})^+$ liegt jedoch 0,23 eV ungünstiger im Vergleich zu einer 2d-Struktur.

Wie am Beispiel von Ag_2Au_2^+ gezeigt wurde, können Energiebarrieren, welche mit Umlagerungen des Metallclustergerüsts nach CO-Adsorption verbunden sind, wahrscheinlich noch überwunden werden.

4.4.2 Bindungsenergien: Experiment und Theorie

Analog zu den Experimenten mit reinen Goldclusterkationen wurde bei den gemischten Ag_mAu_n^+ -Clustern das Modell der strahlungsvermittelten Assoziation angewandt um aus den gemessenen Ratenkonstanten Bindungsenergien von CO an diese Cluster zu erhalten (siehe Kapitel 4.2.2). Es sei angemerkt, dass die erhaltenen Bindungsenergien relativ unabhängig von dem verwendeten Isomer und dessen

molekularen Eigenschaften sind. Am Beispiel von Ag_2Au_4^+ kann man zeigen, dass die Bindungsenergie um 0,05 eV variiert, abhängig davon, ob man die energetisch begünstigte 2d-Struktur des Carbonyls verwendet oder die 3d-Struktur, welche nach Rechnung die Grundzustandsstruktur des nackten Clusters darstellt.

In Abbildung 61 sind die experimentellen Bindungsenergien den Bindungsenergien aus den DFT-Rechnungen (B3LYP) gegenübergestellt. Sowohl für die Pentamere als auch für die Hexamere nimmt die experimentell bestimmte Bindungsenergie mit zunehmendem Anteil an Ag-Atomen im Cluster ab. Dieser Trend ist in sehr guter Übereinstimmung mit den berechneten Bindungsenergien, welche systematisch etwa 0,15–0,2 eV größer sind als die experimentellen Werte. Die Abnahme der Bindungsenergie mit steigendem Silberanteil kann qualitativ auf eine inhomogene Ladungsverteilung im Cluster zurückgeführt werden. Da Gold im Vergleich zu Silber das elektronegativere Element ist, ist die Elektronendichte an den Au-Atomen im Vergleich zu den Ag-Atomen im Cluster erhöht [125, 126]. Die positive Ladung ist demnach hauptsächlich an den Ag-Atomen lokalisiert. Dies führt zu einer energetischen Anhebung des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) und schwächt somit vermutlich die σ -Donor-Bindung des CO-Moleküls an das entsprechende Goldatom im Cluster.

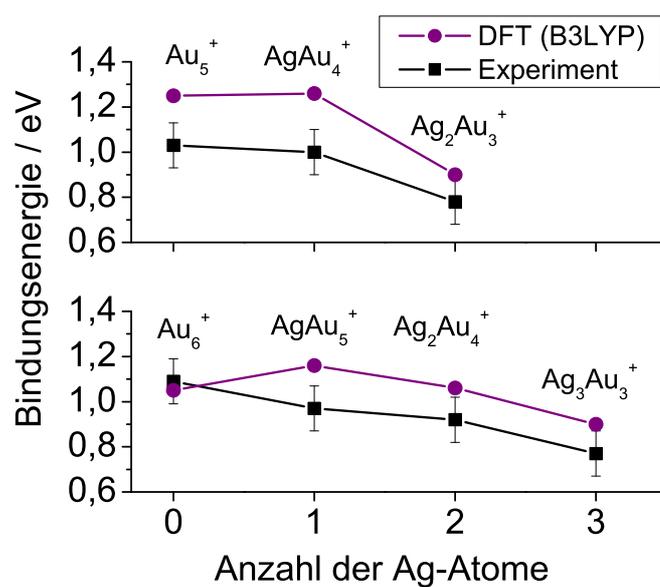


Abbildung 61: Vergleich experimenteller und berechneter (DFT-B3LYP) Bindungsenergien von CO an Ag_mAu_n^+ mit $m+n=5$ (oben) und $m+n=6$ (unten). Die berechneten Bindungsenergien wurden nullpunktskorrigiert.

Tabelle 8: Experimentelle (E_0) und berechnete (D_0) Bindungsenergien von CO an Ag_mAu_n^+ -Cluster.

m,n	$E_0 / \text{eV}^{\text{a}}$	$D_0 / \text{eV}^{\text{d}}$
0,1	$2,08 \pm 0,15^{\text{b}}$	1,89
1,0	$0,93 \pm 0,05^{\text{c}}$	
\vdots		
0,5	$1,04 \pm 0,1$	1,25
1,4	$1,01 \pm 0,1$	1,26
2,3	$0,78 \pm 0,1$	0,90
0,6	$1,09 \pm 0,1$	1,05
1,5	$0,96 \pm 0,1$	1,16
2,4	$0,92 \pm 0,1$	1,06
3,3	$0,77 \pm 0,1$	0,90

^a E_0 ermittelt über das Modell der strahlungsvermittelten Assoziation.

^b Wert aus Ref [124].

^c Wert aus Ref [128].

^d Berechnete Bindungsenergien (DFT-B3LYP) korrigiert um die Nullpunktsenergien.

4.5 Bevorzugte Bindungspositionen

Ganz allgemein lässt sich die Bindung eines CO-Moleküls an ein Übergangsmetallatom durch folgende drei Wechselwirkungen beschreiben [1]:

1. σ -Hinbindung, bei der das höchstbesetzte Molekülorbital (HOMO) des CO mit einem symmetriegerechten, elektronenleeren Atomorbital (AO) des Metalls wechselwirkt.
2. π -Hinbindung, durch Interferenz der beiden π -Molekülorbitale von CO mit geeigneten elektronenleeren AOs des Metalls.
3. π -Rückbindung, durch Überlappung der antibindenden π^* -Orbitale von CO

mit symmetriegerechten d-AOs des Metalls.

Die π -Rückbindung führt zu einer Schwächung der C–O Bindung und zu einer Rotverschiebung der C–O Streckschwingung im Vergleich zu freiem CO. Dies gilt im Allgemeinen für Übergangsmetalle mit nicht vollständig gefüllten d-Schalen, wie z.B. Rhodium ($[\text{Kr}]4d^85s$) oder Eisen ($[\text{Ar}]3d^64s^2$). Bei den Münzmetallen Cu, Ag und besonders bei Au spielen π -Rückbindungseffekte eine untergeordnete Rolle, da die valenten d-Schalen abgeschlossen sind und energetisch sehr tief liegen [129]. Die dominierende Bindung von CO an Au ist somit eine σ -Hinbindung, bei der Elektronendichte vom HOMO des CO in ein leeres σ -AO des Metalls transferiert wird. Somit ist zu erwarten, dass die Bindungsstärke der Au–(CO) Bindung von der Gesamtelektronendichte am bindenden Goldatom und von der Energie des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) des Metallclusters abhängt. Eine weitere Fragestellung im Rahmen dieser Arbeit war, ob sich die Größe der CO-Bindungsenergie mit der Elektronendichte an den Goldatomen in einem Cluster Au_n^+ korrelieren lässt und ob durch die Elektronendichteverteilung im nackten Cluster Au_n^+ schon im Vorfeld die CO-Bindungsposition festzustellen ist. Es wurde gezeigt, dass die CO-Bindungsenergie groß ist, wenn die entsprechende Gesamtelektronendichte am bindenden Au-Atom klein ist. Ferner wurde die Korrelation der LUMO-Energie von Au_n^+ und der CO-Bindungsenergie sowie die Abhängigkeit der Bindungsposition von der Lokalisierung des LUMOs untersucht. Sowohl die Elektronendichte als auch die LUMO-Energien sind über DFT-Rechnungen zugänglich.

Gesamtelektronendichte Zur Berechnung der Gesamtelektronendichte an den relevanten Bindungspositionen in einem Au_n^+ -Cluster wurde wie folgt vorgegangen: Um jedes Au-Atom der jeweiligen Au_n^+ -Grundzustandsstrukturen wurde eine Kugelfläche mit Radius $R = 1,97 \text{ \AA}$ gelegt, was einem typischen Au–C Abstand in Verbindungen $\text{Au}_n(\text{CO})^+$ entspricht. Die Wahl dieses Abstands ist nicht sehr kri-

tisch, da die Abstandsabhängigkeit der Elektronendichte für die gesamte Kugelfläche etwa gleich ist. Auf einem Gitter, bestehend aus 900 Punkten, wurde auf jeder dieser Kugelflächen die Gesamtelektronendichte ρ berechnet (siehe Abbildung 62) und die Position mit der niedrigsten Elektronendichte selektiert. Man erhält die n günstigsten Bindungspositionen mit Elektronendichten ρ_c für das CO. Von diesen n Bindungspositionen wurde die Position mit der kleinsten Gesamtelektronendichte ρ_{min} ausgewählt. Diese Position entspricht der Position des C-Atoms im jeweiligen

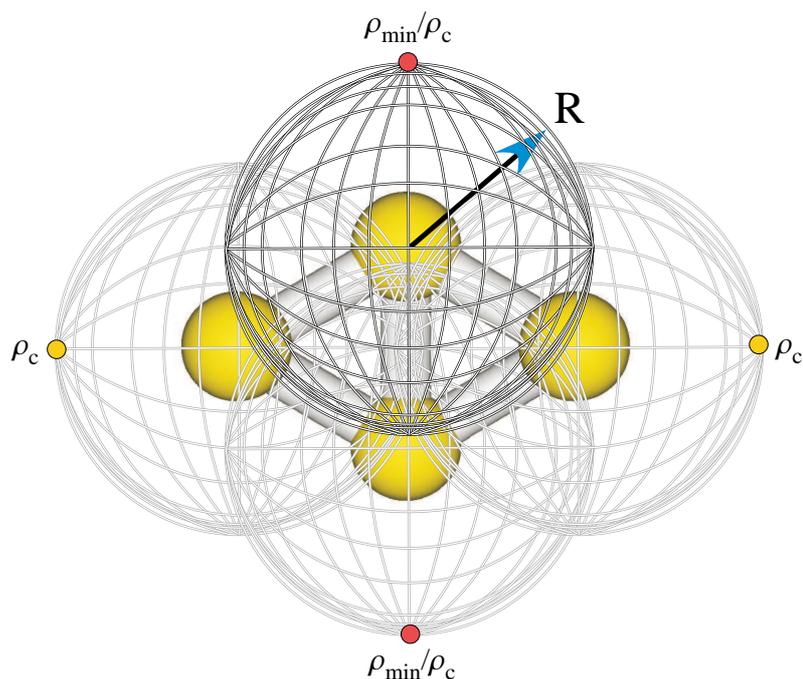


Abbildung 62: Schematische Darstellung zur Auffindung der günstigsten Bindungsposition von CO an Au_4^+ . Auf jeder der vier Kugelflächen wird auf einem Gitter von 900 Punkten die Gesamtelektronendichte ρ berechnet. Für jedes Goldatom wurde die Position mit kleinster Elektronendichte ausgewählt (ρ_c). Aus den vier verbleibenden günstigsten Bindungspositionen wurde wiederum die Position ausgewählt, welche die kleinste Elektronendichte (ρ_{min}) aufweist. Für Au_4^+ erhält man somit aufgrund der D_{2h} -Symmetrie zwei äquivalente bevorzugte Bindungsstellen.

Carbonyl $\text{Au}_n(\text{CO})^+$. Die C–O Bindungslänge wurde zu $1,13 \text{ \AA}$ angenommen, was einen typischen Wert aus den Rechnungen der kleinen $\text{Au}_n(\text{CO})^+$ -Cluster darstellt.

Der Au–C–O Bindungswinkel beträgt 180° . Es sei angemerkt, dass bei den dadurch erhaltenen Strukturen das CO-Molekül immer μ_1 an ein Goldatom bindet. In Abbildung 63 sind die CO-Bindungsenergien für die Cluster Au_n^+ (für $n = 1 - 8, 20, 21$) als Funktion von ρ_{min} dargestellt. Die Struktur von Au_{21}^+ ist in Abbildung 51 gezeigt. Die CO-Bindungsenergie nimmt mit steigender Gesamtelektronendichte

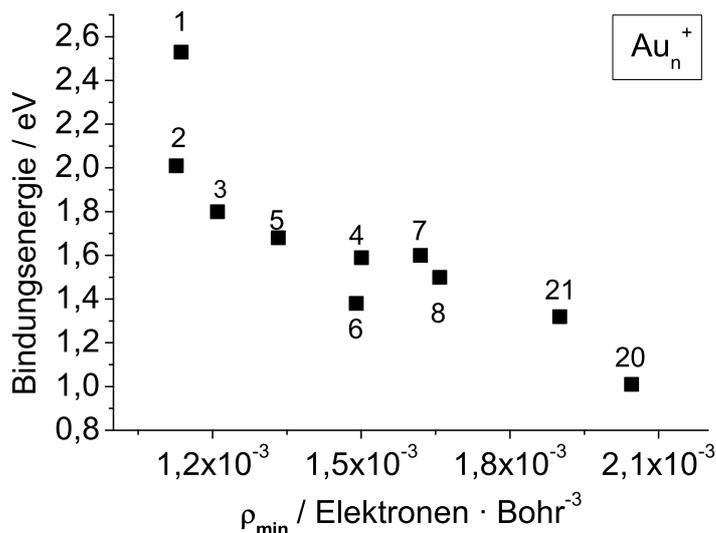


Abbildung 63: Bindungsenergien für $\text{Au}_n(\text{CO})^+$ (BP86, nicht nullpunktskorrigiert) als Funktion der Gesamtelektronendichte an der jeweils günstigsten Bindungsposition im Cluster Au_n^+ .

ρ_{min} annähernd linear ab. Zum Beispiel ist für Au_{20}^+ die Bindungsenergie etwa halb so groß wie die Bindungsenergie an Au_2^+ . Die Elektronendichte ρ_{min} nimmt von Au_{20}^+ zu Au_2^+ um etwa einen Faktor von zwei ab. Die Elektronendichten für Au_7^+ und Au_8^+ wurden an den Grundzustandsstrukturen berechnet. Da diese Cluster nach CO-Adsorption jedoch mit großer Wahrscheinlichkeit umlagern, haben diese Werte nur eine eingeschränkte Aussagekraft. Als allgemeiner Trend lässt sich festhalten, dass mit steigender Anzahl an Au-Atomen im Cluster die Elektronendichte ρ_{min} zunimmt und die CO-Bindungsenergie abnimmt. Grund hierfür ist die

zunehmende Delokalisierung der positiven Ladung, welche der Cluster trägt. Abweichungen von diesem Verhalten sind, wie z.B. an Au_{21}^+ zu sehen, strukturbedingt. Die gesteigerte Reaktivität der Cluster Au_{30}^+ , Au_{31}^+ sowie Au_{48}^+ und Au_{49}^+ ist vermutlich auf solche Effekte zurückzuführen.

Für die kationischen Goldcluster kann die Methode der Berechnung der Gesamtelektronendichten benutzt werden, um innerhalb eines gegebenen Clusters Au_n^+ die günstigste Bindungsposition ausfindig zu machen. Dies ist potentiell von sehr großem Vorteil, da die Berechnung der Elektronendichte im Gegensatz zu einer Geometrieoptimierung mit Adsorbatmolekül nur einige Sekunden bis wenige Minuten (abhängig von der Clustergröße) beansprucht. Anschließend kann für die günstigste Position die Bindungsenergie durch Geometrieoptimierung berechnet werden. Inwieweit sich diese Methode auf andere Adsorbatmoleküle anwenden lässt, hängt vom jeweiligen Bindungsmechanismus ab. Wird die Bindung durch π -Rückbindungsanteile bestimmt, so ist die Methode wahrscheinlich nur eingeschränkt oder nicht anwendbar.

Am Beispiel von Au_{21}^+ als Modellcluster wurde für jedes der 21 Goldatome die Position minimaler Gesamtelektronendichte (ρ_c) berechnet. Anschließend wurden CO-Bindungsenergien an die daraus resultierenden Positionen als Differenzen von *single point*-Energien der $\text{Au}_{21}(\text{CO})^+$ -Strukturen und dem relaxierten nackten Cluster Au_{21}^+ sowie CO berechnet. Die Abhängigkeit der so erhaltenen Bindungsenergien von ρ_c ist in Abbildung 64 gezeigt. Die Berechnung negativer Bindungsenergien ist darauf zurückzuführen, dass es sich bei den $\text{Au}_{21}(\text{CO})^+$ -Strukturen nicht um Gleichgewichtsstrukturen handelt. Eine Geometrieoptimierung von Strukturen mit negativer Bindungsenergie führt zu fundamentalen Umlagerungen. Wie aus Abbildung 64 zu ersehen ist, korrelieren wiederum hohe Bindungsenergien mit niedrigen Gesamtelektronendichten ρ_c , wobei die Bindungsenergie nahezu linear mit steigendem ρ_c abnimmt. Die verschiedenen Bindungspositionen in Au_{21}^+ können grob in drei Kategorien unterteilt werden.

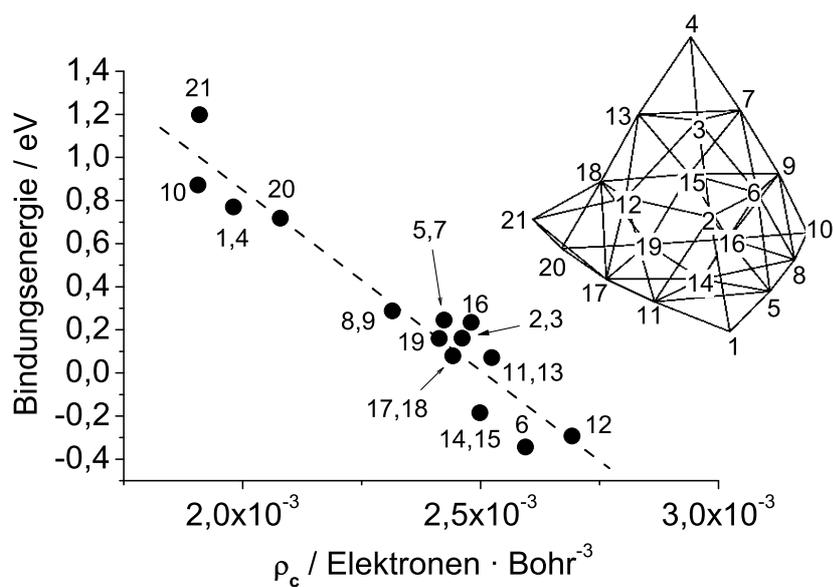


Abbildung 64: Berechnete *single point*-Energien (BP86) von CO an Positionen kleinster Elektronendichte der 21 Atome in Au_{21}^+ . Das CO bindet immer direkt (μ_1) an das jeweilige Au-Atom. Die gestrichelte Linie stellt eine lineare Kurvenanpassung an die Punkte dar und dient in erster Linie der Führung des Auges.

1. Eckatome des Au_{20} -Tetraeders sowie das zusätzliche Au-Atom
2. Kanten-Atome
3. Flächen-Atome

Die größte Bindungsenergie erhält man für Au-Atom #21 ($E_0 = 1,2 \text{ eV}$). Die zweitgrößte Bindungsenergie liegt für Atom #10 ($E_0 = 0,87 \text{ eV}$), gefolgt von den anderen Atomen #1,4 und #20 ($E_0 = 0,77 \text{ eV}$ bzw. $E_0 = 0,72 \text{ eV}$), welche die Ecken des Au_{20}^+ Tetraeders bilden, vor. Die Bindungsenergie an Kanten-Atome (z.B. #8,9 und #5,7) ist deutlich niedriger und liegt bei $E_0 \approx 0,25 \text{ eV}$. Die energetisch ungünstigsten Bindungsstellen sind Flächen-Atome (#14,15 und #6 sowie #12).

LUMO-Energien und Lokalisierung Neben der Gesamtelektronendichte wurde die Korrelation von LUMO-Energie und der CO-Bindungsenergie untersucht. Da die σ -Hinbindung in ein unbesetztes Orbital des Metalls bei den Goldcarbonylen der vorherrschende Bindungsmechanismus ist, sollte die Bindungsenergie mit zunehmend tiefer liegendem LUMO zunehmen. Durch DFT-Rechnungen am System $\text{Au}_n^{+/0/-}$ /Propen konnte beispielsweise von Chrétien *et al.* gezeigt werden, dass die Bindungsenergie des Propens (hier: π -Elektronendonator) mit zunehmend tiefer liegendem LUMO ansteigt [130]. In Abbildung 65 ist die Bindungsenergie als Funktion der LUMO-Energie dargestellt. Zusätzlich ist die Gestalt (Isokonturflächen der Wellenfunktion mit dem Wert $\pm 0,03$) der jeweiligen LUMOs gezeigt. Für die Cluster mit einer nicht abgeschlossenen Elektronenvalenzschale (*open shell*-Systeme), also für Au_n^+ mit geradzahligem n , ist das erste vollständig unbesetzte LUMO (LUMO2) dargestellt. Entsprechendes gilt für die LUMO-Energien. Die gezeigten LUMO-Energien wurden für die Grundzustandsstrukturen der nackten Cluster berechnet. Die LUMOs für Au_7^+ und Au_8^+ sind nicht dargestellt, da diese Cluster nach CO-Adsorption mit großer Wahrscheinlichkeit umlagern. Die CO-

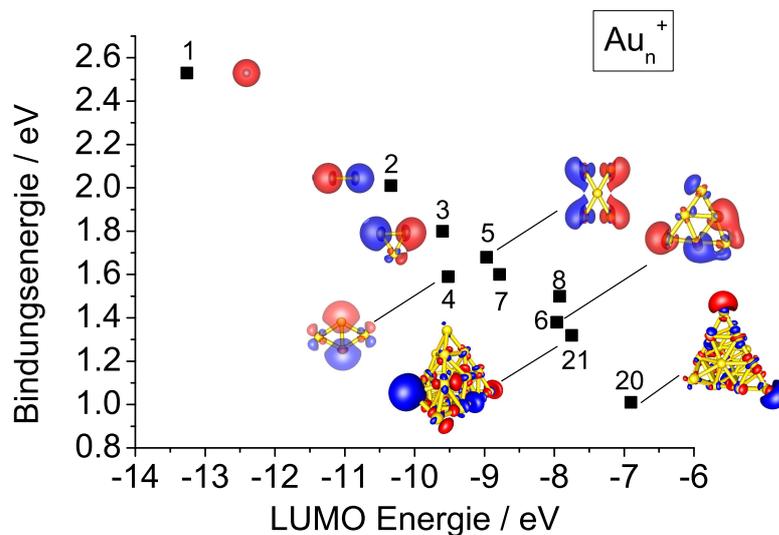


Abbildung 65: Bindungsenergien für $Au_n(CO)^+$ (BP86, nicht nullpunktskorrigiert) als Funktion der LUMO-Energie der nackten Au_n^+ -Cluster.

Bindungsenergie nimmt wie zu erwarten mit steigender LUMO-Energie ab. Auch die relative Abfolge der Bindungsenergien von $Au_{20}(CO)^+$ und $Au_{21}(CO)^+$ findet sich wieder in den LUMO-Energien. Betrachtet man die Bindungspositionen von CO in den Grundzustandsstrukturen (siehe 4.2.1), so stellt man fest, dass das CO an die Goldatome bindet, an denen das LUMO lokalisiert ist. Bei Au_4^+ ist dies die stumpfe Seite des Rhombus. Bei Au_5^+ bindet CO an eines der vier niedrig koordinierten Atome und nicht an das Zentralatom, in guter Übereinstimmung mit der Lokalisierung des LUMOs. Gleiches gilt für Au_6^+ . Für Au_{20}^+ ist das LUMO vorwiegend an den Ecken des Tetraeders lokalisiert und bei Au_{21}^+ an dem zusätzlichen Au-Atom auf der Au(111)-Fläche, in völliger Übereinstimmung mit den CO-Bindungspositionen.

Für gemischte $Ag_mAu_n^+$ -Cluster korreliert die Bindungsenergie an verschiedene Positionen im Cluster nur eingeschränkt mit der entsprechenden Gesamtelektronen-

dichte. So liegt die kleinste Elektronendichte an den Ag-Atomen vor, die jedoch keine günstige Bindungsposition für das CO darstellen. Auch unter den verschiedenen Au-Atomen einer bestimmten Clustergröße ist die Korrelation von Elektronendichte und Bindungsenergie nur schwach bis gar nicht vorhanden.

In den Ag_mAu_n^+ -Clustern erfolgt die Bindung von CO an Au-Atome, da das LUMO vorwiegend an diesen lokalisiert ist. Die Abnahme der Bindungsenergie mit steigendem Silbergehalt einer Clustergröße lässt sich auf eine Erhöhung der LUMO-Energie zurückführen.

5 Photodetachment von Fullerenmono- und Fullerdianionen

Im Folgenden werden Photodetachment-Experimente mit Fullerenmononanionen C_{76}^- und C_{84}^- bei 355 nm sowie mit Fullerdianionen C_{76}^{2-} und C_{84}^{2-} bei 355 nm und bei 532 nm beschrieben. Ziel war es, Informationen über Photonenabsorptionsquerschnitte bei den entsprechenden Wellenlängen zu erhalten und durch einen Vergleich der experimentellen Daten mit Vorhersagen auf Basis des Klots-Modells Rückschlüsse auf Aktivierungsbarrieren zu ziehen, welche für eine verzögerte Elektronenemission überwunden werden müssen. Insbesondere bei den Dianionen sind diese Barrieren von Interesse.

Darstellung von Fullerenmonoanionen und Fullerdianionen Die verwendeten Fullerenproben (C_{76} , C_{84}) wurden im Arbeitskreis nach dem Kretschmar-Huffman-Verfahren hergestellt und mittels HPLC (Hochleistungsflüssigkeitchromatographie) getrennt und angereichert [131]. Der Herstellungsprozess liefert für C_{76} ein einziges Isomer (D_2), C_{84} liegt als 2:1 Mischung aus einem D_2 und D_{2d} Isomer vor [132, 133].

Die Fullerenanionen wurden mittels Elektrospray aus einer Lösung von Fullerenen in o-Dichlorbenzol (0,1 mmol/l) unter Zuhilfenahme von Tetrakis-dimethylaminoethylen (TDAE, Aldrich) als Elektronendonator erzeugt [24]. Die Fullerenlösung und die TDAE-Lösung (0,1 mol/l in o-Dichlorbenzol) wurden mit zwei getrennten Spritzen mit Sprühraten von etwa 50 $\mu\text{l/h}$ bzw. 20 $\mu\text{l/h}$ in die ESI-Zuleitung gepumpt und einige Zentimeter vor der Elektrospraynadel, welche auf etwa -4,5 kV lag, in einem T-Stück durchmischt. Die Fullerenanionen wurden etwa 0,5 s im Hexapol zwischengespeichert und anschließend in die ICR-Zelle transferiert. Zur Durchführung massenselektierter Experimente an Dianionen konnte durch Herabsetzen der RF-Spannung des Hexapols auf etwa $V_{p-p} \approx 70$ V das Transmissionsverhältnis von

Dianionen C_{76}^{2-} zu Monoanionen C_{76}^{-} auf $>4000:1$ erhöht werden. Auf eine weitere Massenselektion in der ICR-Zelle durch eine dipolare Anregung konnte daher verzichtet werden.

Photodetachment-Experimente Die Ionen wurden dynamisch eingefangen und mit einem Laserpuls (Nd:YAG, 30 Hz, 3,5 eV bzw. 2,33 eV, 6 ns Pulslänge) bestrahlt. Durch einen elektromechanischen Verschluss (*Shutter*, Newport, Modell: 845 HP), welcher sich von der Steuersoftware *Xmass* ansteuern lässt, wurde sichergestellt, dass die Ionen mit nur *einem* Laserpuls bestrahlt werden. Der *Shutter* wurde hierzu 33 ms ($=1/30$ s) geöffnet. Die zeitliche Synchronisation des Lasers mit dem Pulsprogramm erfolgte durch einen Start-Trigger, welcher der Laser zeitgleich mit dem Q-Switch an das Pulsprogramm lieferte. Die Ionen wurden innerhalb eines Zeitfensters von 33 ms (Öffnungszeit des *Shutters*) mit Licht bestrahlt, wobei der genaue Zeitpunkt relativ zum Öffnungszeitpunkt des *Shutters* von der Phasenlage zwischen Laser und Pulsprogramm abhing. Erhöht man beispielsweise die Speicherzeit (d1) der Ionen im Hexapol, so verschiebt sich diese Phasenlage und die Bestrahlung der Ionen findet zu einem anderen Zeitpunkt innerhalb des 33 ms Zeitfensters statt. Für Photodetachmentmessungen wurde eine Sequenz ausgeführt, wie sie in Abbildung 66 gezeigt ist.

5.1 Photodetachment von Fullerenmonoanionen bei 355 nm

Ergebnisse und Diskussion Die Fullerenmononanionen C_{76}^{-} und C_{84}^{-} wurden mit Licht der Wellenlänge 355 nm bestrahlt und ihre Ionenintensitäten als Funktion der Photonendichte gemessen (Leistungsabhängigkeit). Die Ionenintensitäten von C_{76}^{-} und C_{84}^{-} wurden mit Hilfe von Referenzspektren nach Gleichung 2.39 normiert. Nach Laserbestrahlung wurde eine Abnahme der Monoanionensignale von C_x^{-} (mit $x = 76,84$) beobachtet, die auf einen Elektronenverlust zurückzuführen ist.



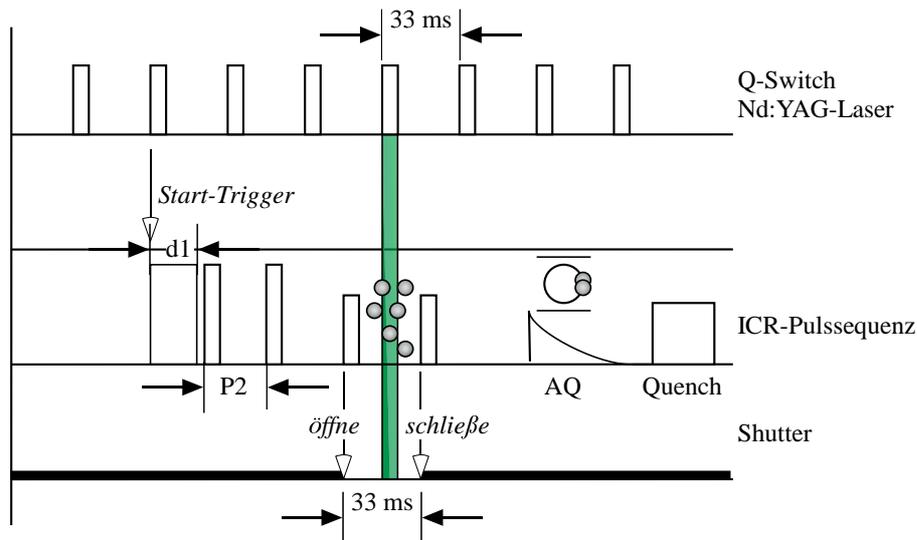


Abbildung 66: Experimentelle Sequenz zur Durchführung von Photodetachment-Experimenten. Das Programm *Xmass* startet mit der Abarbeitung der ICR-Pulssequenz, nachdem es einen Start-Trigger von dem Nd:YAG-Laser erhalten hat. *Xmass* gibt an den *Shutter* einen 11 μs langen TTL-Puls aus, der darauf geöffnet wird. Innerhalb einem Zeitfenster von 33 ms werden die Ionen mit Laserlicht bestrahlt. Nach 33 ms wird der *Shutter* durch einen weiteren TTL-Puls wieder geschlossen und die Detektion (AQ) der Ionen findet statt. Anschließend wird die ICR-Zelle von allen Ionen befreit (Quench) und dieser Messzyklus beginnt von vorne. Die Speicherzeit im Hexapol ist d1 und beträgt etwa 0,5 s. Die Transferzeit der Ionen P2 ist die Zeit zwischen Öffnen und Schließen der ICR-Zelle und beträgt ca. 1200 μs bei $m/z = 456$.

Weitere Fragmentationskanäle, wie zum Beispiel der Verlust eines C₂-Dimers, wurde in keinem Fall beobachtet. Die Photonendichte ergab sich aus der gemessenen Laserleistung (siehe Kapitel 2.6) und der Querschnittsfläche des Laserstrahls, welche mit einer CCD-Kamera (Beamstar V, Ophir, siehe Abbildung 28) gemessen wurde und für den Nd:YAG-Laser bei 355 nm am Ort der Ionenwolke etwa 28 mm² betrug. Die Überlappung zwischen Ionenwolke und Laserstrahl wurde auf eine maximale Abnahme (Depletion) der Ionensignale bei maximaler Laserleistung optimiert. Bei C₇₆⁻ und C₈₄⁻ wurde so eine Depletion von etwa 99% bei ca. 30 mJ/Puls erreicht. Abbildung 67 zeigt das normierte Monoanionensignal von C₇₆⁻ bzw. C₈₄⁻ als Funktion der Photonendichte bei 355 nm. Die Analyse der Daten erfolgte wie in Kapitel 3.6 beschrieben auf Basis einer Poisson-Statistik bezüglich Photonenabsorption. Die erhaltenen Parameter der Kurvenanpassung für die jeweiligen n -Photonenprozesse sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Optimierte Parameter (σ_{fit} , α_{fit}) aus den Kurvenanpassungen in Abbildung 67 gemäß Gleichung 3.78.

	n	$\sigma_{fit} / \text{Å}^2$	α_{fit}	χ^2	$\sigma / \text{Å}^2$
C ₇₆ ⁻	4	0,55	1,02	7,8	0,80±0,20
	5	0,72	0,99	3,4	0,80±0,20
	6	0,88	0,97	3,1	0,80±0,20
	7	1,04	0,96	4,6	0,80±0,20
C ₈₄ ⁻	5	0,62	0,98	1,4	0,75±0,11
	6	0,75	0,97	0,6	0,75±0,11
	7	0,88	0,97	1,5	0,75±0,11

χ^2 ist die reduzierte Summe der kleinsten Fehlerquadrate und beschreibt die Güte der Kurvenanpassung. Aus den besten Kurvenanpassungen (fett gedruckt) wurde ein gemittelter Absorptionsquerschnitt σ ermittelt. Der Absolutfehler von σ wird zu $\pm 15\%$ abgeschätzt und ergibt sich aus der Unsicherheit des Laserprofils. Der Fitfehler in α_{fit} und σ_{fit} beträgt etwa 0,5%.

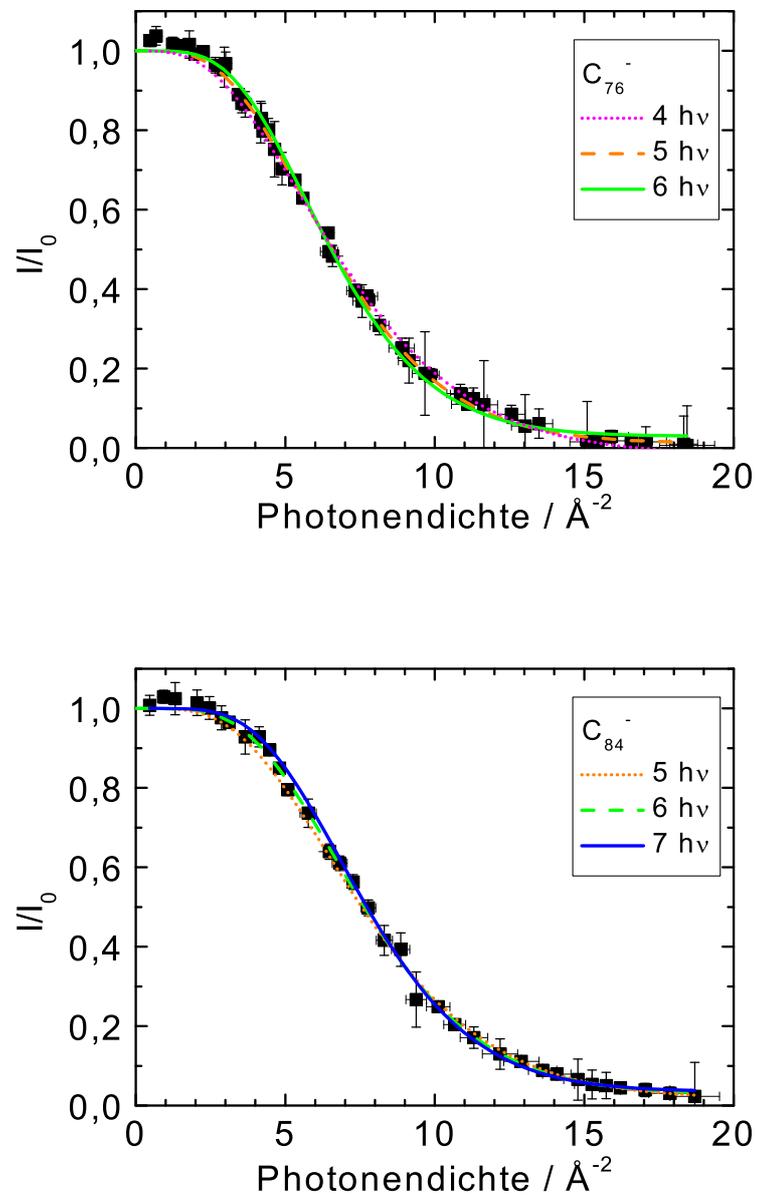


Abbildung 67: Laserleistungsabhängigkeiten des Photodetachments von C_{76}^- und C_{84}^- bei 355 nm. Die Linien stellen Kurvenanpassungen für einen n -Photonenprozess gemäß Gleichung 3.78 an die Datenpunkte dar.

Die besten Kurvenanpassungen mit den kleinsten χ^2 -Werten sind fett gedruckt. Der Absorptionsquerschnitt σ wurde für jedes Photon als gleich groß angenommen. Für C_{76}^- ist die Absorption von mindestens fünf Photonen der Wellenlänge 355 nm (3,5 eV) nötig um das zusätzliche Elektron abzulösen. Da sich die χ^2 -Werte für einen 5-Photonenprozess und einen 6-Photonenprozess nur um etwa 10% unterscheiden, kann nicht entschieden werden, ob es sich um einen 5- oder 6-Photonenprozess handelt. Der mittlere Absorptionsquerschnitt von C_{76}^- bei 355 nm ergibt sich somit zu $0,80 \pm 0,10 \text{ \AA}^2$.

Für C_{84}^- lieferte eine Kurvenanpassung gemäß einem 6-Photonenprozess die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Datenpunkten ($\chi^2 = 0,6$) und der Absorptionsquerschnitt ergibt sich zu $\sigma = 0,75 \pm 0,11 \text{ \AA}^2$. Die ermittelten Absorptionsquerschnitte können als mittlere Absorptionsquerschnitte der jeweiligen n -Photonenabsorptionsprozesse aufgefasst werden.

Die Aktivierungsbarriere für einen Elektronenverlust von C_{76}^- und C_{84}^- ist durch die ersten adiabatischen Elektronenaffinitäten AEA_1 der neutralen Fullerene gegeben, welche zu $2,89 \pm 0,05 \text{ eV}$ (C_{76}) bzw. $3,14 \pm 0,06 \text{ eV}$ (C_{84}) bestimmt wurden [134]. Da die Photonenenergie (3,5 eV) größer ist als die entsprechenden AEA_1 -Werte, sollte ein Einphotonenprozess sowohl für C_{76}^- als auch für C_{84}^- energetisch möglich sein. Die Leistungsabhängigkeiten zeigen für C_{76}^- und C_{84}^- bei Photondichten kleiner 2 \AA^{-2} ein ausgeprägtes Plateau mit $I/I_0 > 0,97$, woraus sich ein maximaler Querschnitt für einen *direkten* Elektronendetachment-Prozess (Einphotonenprozess) von $0,02 \text{ \AA}^2$ ableiten lässt.

Ein im Vergleich zu einem Mehrphotonenprozess relativ kleiner Querschnitt für ein direktes Photodetachment könnte darauf zurückzuführen sein, dass ein Großteil der Oszillatorstärke mit einer kollektiven Multielektronenanregung assoziiert ist, welche möglicherweise von der Anregung des niederenergetischen Bereiches des Oberflächenplasmons der Fullerene dominiert wird [135].

Da es sich bei der Elektronenemission der Fullerenmonoanionen bei 355 nm offen-

bar größtenteils nicht um einen direkten Prozess handelt, sondern vermutlich um einen verzögerten, thermionischen Prozess, wurde eine Analyse auf Basis eines statistischen Ratenmodells (Klots-Modell, siehe Kapitel 3.7) durchgeführt um diese Hypothese zu untersuchen.

5.1.1 Modellierung mittels Klots-Modell: Monoanionen

Nach dem Klots-Modell ist die temperaturabhängige Elektronenemissionsrate gegeben durch

$$k_e(T) = \nu_e \exp\left(\frac{-E_b}{k_B T_e}\right), \quad (5.2)$$

wobei T_e die Emissionstemperatur, E_b die Aktivierungsenergie und ν_e ein Frequenzfaktor ist, der in Kapitel 3.7 bereits eingeführt wurde. Für die Fullerenmonoanionen lässt sich die Aktivierungsenergie für die Elektronenemission mit der adiabatischen Elektronenaffinität gleichsetzen: $E_b = AEA_1$. Die anfängliche Temperatur T vor der Elektronenemission ergibt sich aus der Summe der inneren Energie E_{ini} bei 298 K und der Energie von n Photonen:

$$E(T) = E_{ini}(298 K) + nh\nu \quad (5.3)$$

Die Konversion von innerer Energie in eine Temperatur erfolgt nach Gleichung 3.51 mit den vibronischen Zustandsdichten der entsprechenden Fullerene [136]. Der Frequenzfaktor ν_e wurde für C_{60}^- experimentell zu $\nu_e = 2.1 \cdot 10^6 (T_f/K)^2 s^{-1}$ bestimmt [108]. Ausgehend von diesem Wert wurden die Frequenzfaktoren von C_{76}^- und C_{84}^- durch eine lineare Skalierung mit der Anzahl der C-Atome im Fulleren erhalten. Zusätzlich wurden die elektronischen Entartungsfaktoren g_f/g_i berücksichtigt, welche mit den anderen relevanten Parametern in Tabelle 10 zusammengestellt sind.

Tabelle 10: Parameter zur Berechnung von Elektronenemissionsraten gemäß dem Klots-Modell (siehe Text).

	$\nu_e / (T_f/\text{K})^2 \text{s}^{-1\text{a}}$	g_f/g_i^{b}
C_{60}^-	$2,1 \cdot 10^{6\text{c}}$	$\frac{1}{3}^{\text{c}}$
C_{76}^-	$7,98 \cdot 10^6$	1^{d}
C_{84}^-	$7,35 \cdot 10^6$	$1(D_2), \frac{1}{2}(D_{2d})^{\text{e,f}}$

^a T_f ist die Temperatur nach Elektronenemission (siehe Kapitel 3.7).

^b g_f/g_i beinhaltet den Spinentartungsfaktor 2 für das ausgehende Elektron.

^c Ref. [108], ^d Ref. [137], ^e Ref. [28]

^f Mit dem Isomerverhältnis von 2:1 ($D_2:D_{2d}$) lässt sich ein mittlerer g_f/g_i -Faktor von $\frac{5}{6}$ berechnen.

Bei Schwingungstemperaturen von über etwa 1000 K der Fullerenmonoanionen und auf experimentellen Zeitskalen von etwa 1 bis 10 ms (abhängig von der Anzahl absorbiertes Photonen) können die Elektronenemissionsraten maßgeblich durch Strahlungskühlung bestimmt werden. Ursache dieser Strahlungskühlung ist eine Emission von Infrarot-Photonen aus einem schwingungsangeregten (oder elektronisch angeregten) Molekül. Von Andersen *et al.* wurde gefunden, dass die Strahlungsintensität mit T^6 skaliert und für C_{60}^- bei 1356 K $I_e = 138 \text{ eV/s}$ beträgt [108]. Im Folgenden wurden Klots-Raten für C_{76}^- und C_{84}^- als Funktion der Anzahl absorbiertes Photonen (3,5 eV) mit und ohne Berücksichtigung von Strahlungskühlung berechnet. Der Anteil an verbleibenden C_x^- -Ionen zur Zeit t ergibt sich mit der Klots-Rate k_e ohne Strahlungskühlung zu

$$I(t) = \exp(-k_e(T)t) \quad (5.4)$$

und mit Strahlungskühlung zu

$$I(t) = \exp\left(-\int_0^t k_e[T(t')] dt'\right). \quad (5.5)$$

Im letzteren Fall ist die Klots-Rate k_e eine Funktion der *zeitabhängigen* Temperatur. Die Schwingungstemperatur $T(t)$ wird durch die Abkühlrate I_e und durch die Wärmekapazität C des Fulleren bestimmt [108]:

$$T(t) = T_0(1 + 5tAT_0^5/C)^{-1/5}, \quad \text{mit} \quad I_e \approx AT^6 \quad (5.6)$$

Hierbei ist T_0 die anfängliche interne Temperatur und A ist ein Parameter, welcher experimentell bestimmt werden muss. In Abbildung 68 ist der Anteil der verbleibenden C_{76}^- bzw. C_{84}^- Ionen als Funktion der Zeit nach der Absorption von n Photonen der Energie 3,5 eV dargestellt. Die experimentelle zeitliche Obergrenze ergibt sich aus der maximalen Öffnungszeit des *Shutters* zu 33 ms, d.h. die Ionen werden maximal 33 ms nach der Bestrahlung durch den Laser detektiert.¹⁶ Im Falle von C_{76}^- benötigt man unter Berücksichtigung von Strahlungskühlung die Absorption von mindestens sechs Photonen um auf einer Zeitskala bis 33 ms eine Depletion von 100% der C_{76}^- Ionen zu erzielen. Die Absorption von vier Photonen ist nicht ausreichend, weshalb ein 4-Photonenprozess für C_{76}^- im Rahmen des Modells ausgeschlossen werden kann. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, welche für C_{76}^- einen 5-Photonenprozess oder einen 6-Photonenprozess zeigen (siehe Tabelle 9).

Bei C_{84}^- sagt das Modell nach Absorption von sechs Photonen, unter Berücksichtigung von Strahlungskühlung, eine maximale Depletion von etwa 65% voraus, während nach Absorption von sieben Photonen eine Depletion von 100% vorliegen würde. Experimentell wurde für C_{84}^- ein 6-Photonenprozess gefunden. Angesichts der bei der Analyse der experimentellen Daten und bei der Modellierung gemachten Annahmen ist die Übereinstimmung zwischen Experiment und statistischer Modellierung gut. D.h., obwohl die Photonenenergie (3,5 eV) für C_{76}^- und C_{84}^- über der ersten adiabatischen Elektronenaffinität liegt, scheint die Elektronenemission dominant nach einem verzögerten thermionischen Prozess abzulaufen.

¹⁶Die gemessene Depletion der Ionen hing nicht von der Länge der Akquisitionszeit (AQ) ab, wonach keine signifikante Elektronenemission während der Detektion stattfand.

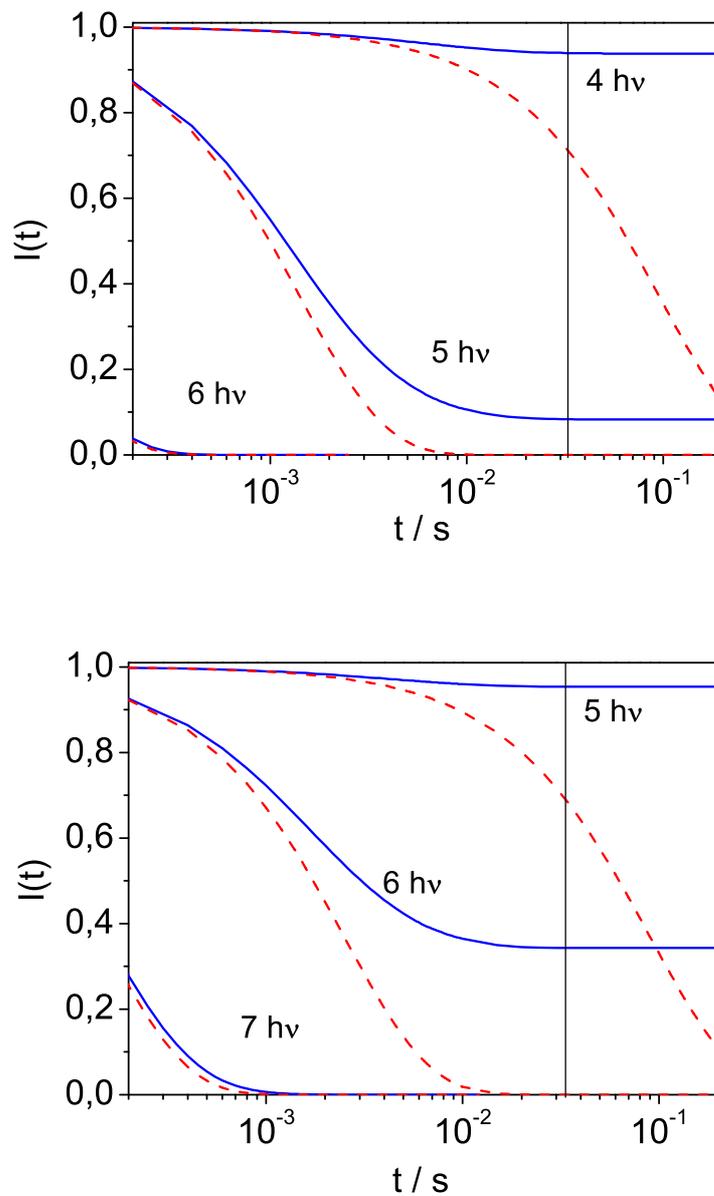


Abbildung 68: Modellierung der verbleibenden C_{76}^- Ionen (oben) und C_{84}^- Ionen (unten) als Funktion der Zeit nach Absorption von n Photonen der Energie $3,5 \text{ eV}$ ohne (gestrichelte Linie) und mit (durchgezogene Linie) Berücksichtigung von Strahlungskühlung. Die zeitliche Obergrenze, dargestellt durch den vertikalen Strich, ergibt sich aus der Öffnungszeit des *Shutters* und beträgt 33 ms .

5.2 Photodetachment von Fullerendianionen bei 355 nm und 532 nm

Messungen bei 355 nm Analog zu den Fullerenemonanionen wurden von den Fullerendianionen C_{76}^{2-} und C_{84}^{2-} Leistungsabhängigkeiten bei 355 nm sowie bei 532 nm gemessen. Abbildung 69 zeigt ein Massenspektrum von elektro-gesprühten C_{84}^{2-} vor und nach Bestrahlung mit dem Laser (355 nm, 3,3 mJ/Puls). Sowohl für

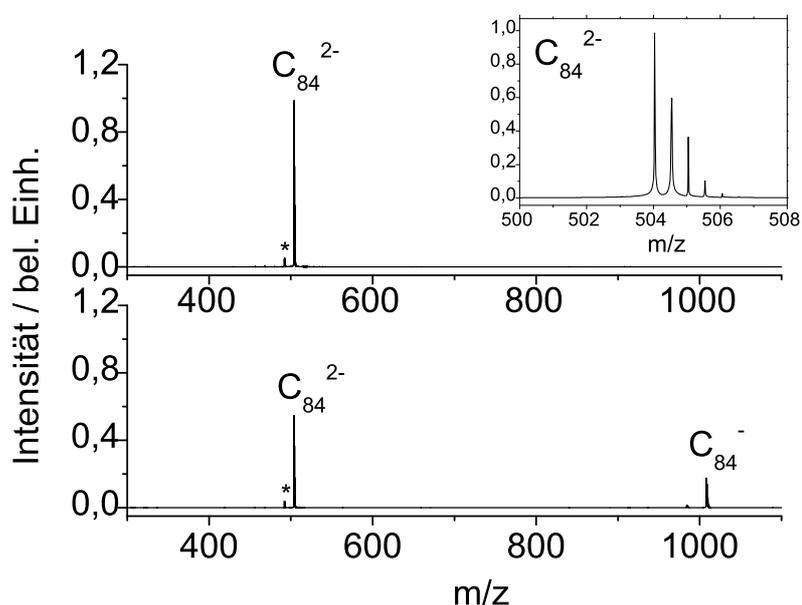


Abbildung 69: Oben: Massenspektrum aus einer C_{84} -Lösung und TDAE. Die Parameter der Ionenquelle wurden auf das C_{84}^{2-} -Signal ($m/z = 504$) optimiert. Das Signal von C_{84}^{-} ($m/z = 1008$) konnte durch gezielte Optimierung der Hexapol RF-Amplitude unterdrückt werden. Die mit * gekennzeichneten Signale sind auf C_{82}^{2-} zurückzuführen. Vergrößert dargestellt ist die Isotopomerenaufspaltung von C_{84}^{2-} . Der Abstand der Isotopomerensignale beträgt 0,5 u und ist auf die zweifache Ladung des C_{84}^{2-} zurückzuführen. Unten: Spektrum von C_{84}^{2-} nach Bestrahlung mit einem Laserpuls bei 355 nm (6 ns, 3,3 mJ/Puls). Die Photonenabsorption führt zu einem Elektronenverlust und das Monoanion C_{84}^{-} wird gebildet.

C_{76}^{2-} als auch für C_{84}^{2-} ist der einzig beobachtete Zerfallskanal ein Elektronenverlust. Die Summe der mittels Referenzspektren normierten Signale der Dianionen und der Monoanionen weicht insbesondere bei hohen Photonendichten zunehmend vom Wert eins ab. Daraus ist zu schließen, dass neben Monoanionen auch neutrale Fullerene gebildet werden:



Die Intensität der neutralen Fullerenen lässt sich aus den normierten Intensitäten der Dianionen $I(C_x^{2-})$ und der Monoanionen $I(C_x^-)$ zu

$$I(C_x) = 1 - I(C_x^{2-}) - I(C_x^-) \quad (5.9)$$

bestimmen.

In Abbildung 70 sind die Laserleistungsabhängigkeiten für C_{76}^{2-} und C_{84}^{2-} dargestellt. Bereits bei sehr kleinen Photonendichten werden schon signifikant neutrale Fullerene gebildet. Die Intensitäten der Monoanionen C_{76}^- sowie C_{84}^- durchlaufen bei einer Photonendichte von etwa 3 \AA^{-2} bzw. 4 \AA^{-2} ein Maximum. Die Bildung der neutralen Fullerene ist auf eine Mehrphotonenabsorption der Dianionen ($n = 4-5$ bei C_{76}^{2-} bzw. $n = 6-7$ bei C_{84}^{2-}) zurückzuführen, wie man durch eine entsprechende Kurvenanpassung an die Monoanionensignale in Abbildung 70 zeigen kann. Es gibt jedoch Hinweise darauf, dass ein kleiner Anteil der Dianionen in einem nicht statistischen Prozess direkt neutralisiert werden könnte. Eine detailliertere Analyse dieses Befundes wird Teil einer kommenden Publikation sein [138].

An die Datenpunkte der Dianionen wurden analog zu den Leistungsabhängigkeiten der Monoanionen verschiedene n -Photonenprozesse angepasst (siehe Abbildung 71). Die erhaltenen Fitparameter finden sich in Tabelle 11. Für C_{76}^{2-} liegt bei 355 nm eindeutig ein Einphotonenprozess vor ($\chi^2 = 1, 7$). Die Kurvenanpassung mit einem 2-Photonenprozess ist signifikant schlechter ($\chi^2 = 35, 1$). Für C_{84}^{2-} erhält

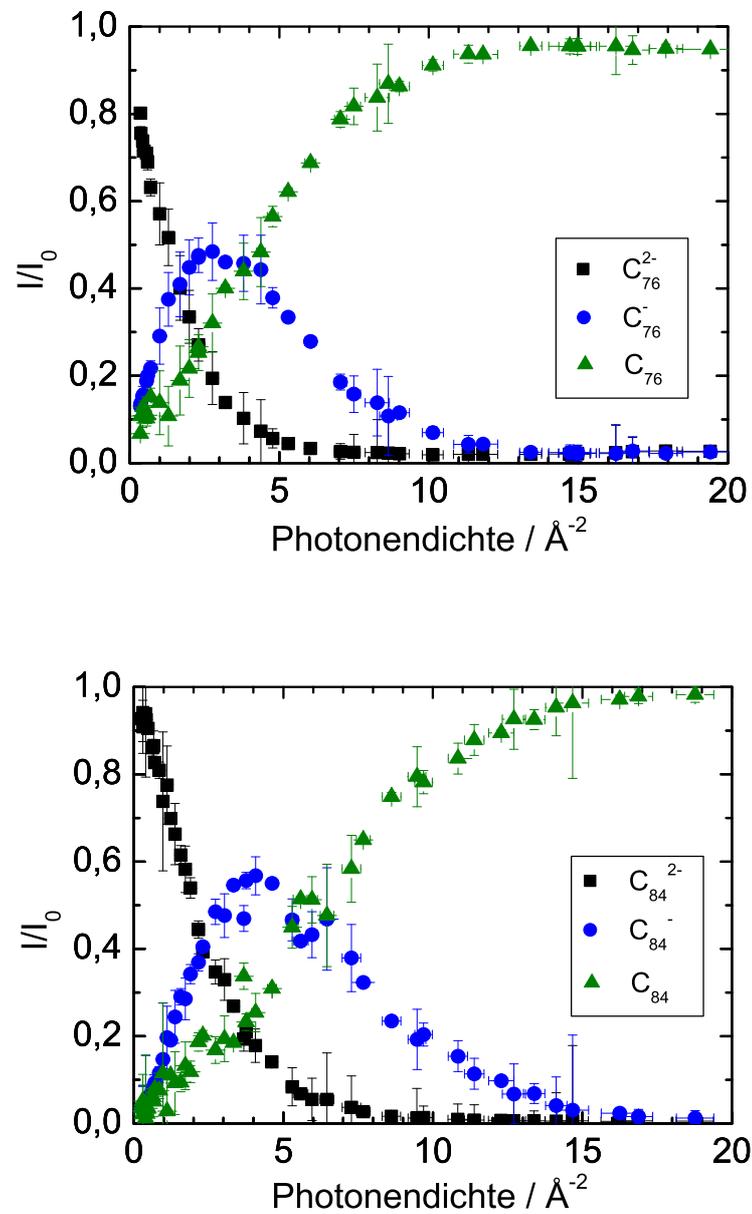


Abbildung 70: Leistungsabhängigkeit des Photodetachments von C_{76}^{2-} und C_{84}^{2-} bei 355 nm. Dargestellt sind die normierten Ionensignale von C_x^{2-} bzw. C_x^- als Funktion der Photonendichte. Der Anteil der neutralen Fullerene C_x errechnet sich gemäß Gleichung 5.9.

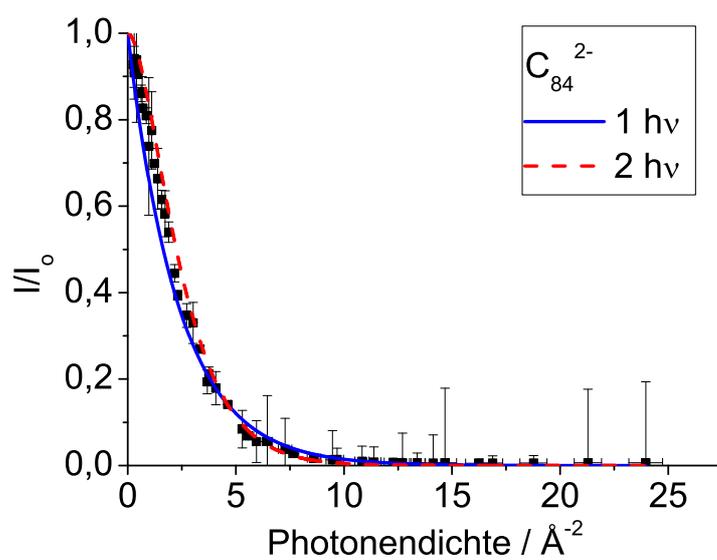
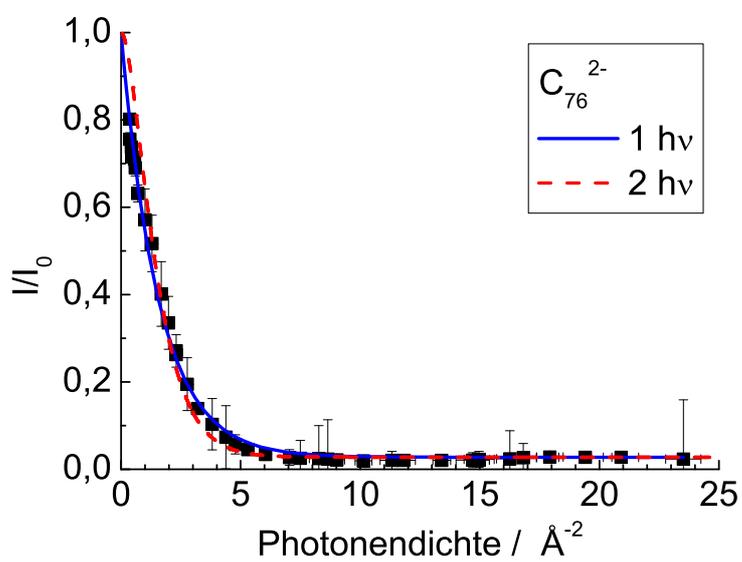


Abbildung 71: Anpassung von n -Photonenprozesse an die Leistungsabhängigkeit von C_{76}^{2-} und C_{84}^{2-} bei 355 nm.

man die beste Anpassung für $n = 2$. Für C_{76}^{2-} ergibt sich ein Absorptionsquerschnitt von $0,64 \pm 0,10 \text{ \AA}^2$ und für C_{84}^{2-} erhält man entsprechend $0,77 \pm 0,12 \text{ \AA}^2$.

Tabelle 11: Optimierte Parameter (σ_{fit} , α_{fit}) aus den Kurvenanpassungen in Abbildung 71 und Abbildung 72.

	n	$\sigma_{fit} / \text{\AA}^2$	α_{fit}	χ^2	$\sigma / \text{\AA}^2$
<u>355 nm</u>					
C_{76}^{2-}	1	0,64	0,97	1,7	0,64±0,10
	2	1,27	0,97	35,1	
C_{84}^{2-}	1	0,44	0,99	50	
	2	0,77	0,99	29	0,77±0,12
	3	1,06	0,99	105	
<u>532 nm</u>					
C_{76}^{2-}	1	0,03	1	$1,4 \cdot 10^{-4}$	
	2	0,19	1	$8,7 \cdot 10^{-6}$	0,31±0,16
	3	0,42	1	$2 \cdot 10^{-5}$	
C_{84}^{2-}	1	0,01	1	$3 \cdot 10^{-5}$	
	2	0,13	1	$6,4 \cdot 10^{-6}$	
	3	0,34	1	$2,9 \cdot 10^{-6}$	0,34±0,23
	4	0,59	1	$6,3 \cdot 10^{-6}$	

χ^2 beschreibt die Güte der Kurvenanpassung. Aus den besten Kurvenanpassungen (fett gedruckt) wurde der Absorptionsquerschnitt σ ermittelt. Der Absolutfehler von σ wird zu $\pm 15\%$. Der Fitfehler in α_{fit} und σ_{fit} beträgt etwa $0,5\%$. Für die Anpassungen bei 532 nm wurde α zu 1 festgesetzt. Die χ^2 -Werte der 532 nm Daten sind kleiner, da die Kurvenanpassungen nicht fehlergewichtet wurden.

Messungen bei 532 nm Für die Fulleren dianionen C_{76}^{2-} und C_{84}^{2-} wurden mit einem OPO-Lasersystem Leistungsabhängigkeiten bei 532 nm bestimmt. Diese Mes-

sungen sind nicht so aussagekräftig wie die Messungen mit dem Nd:YAG-Laser bei 355 nm, da aufgrund der geringen Laserleistung bei 532 nm nur eine Depletion von etwa 5% bis 10% erreicht werden konnte. Die Photonendichte ließe sich durch eine stärkere Fokussierung des Laserstrahls erhöhen, jedoch führt dies zu einer schlechteren Überlappung von Laser und Ionenwolke. Die folgenden Daten wurden mit einem elliptischen Laserprofil (6,8×9 mm) und einer effektiven Querschnittsfläche von etwa 50 mm² erhalten. Die Bildung von neutralen Fullerenen stellt bei 532 nm einen untergeordneten Reaktionskanal dar (<2%) und kann bei Photonendichten unter etwa 3 Å⁻² vernachlässigt werden. Dies lässt sich mit der ersten adiabatischen Elektronenaffinität erklären, welche sowohl für C₇₆²⁻ (2,89 ± 0,05 eV) als auch für C₈₄²⁻ (3,14 ± 0,06 eV) über der Photonenenergie (2,33 eV) liegt [134]. Deshalb wurden die Ionenintensitäten in diesem Fall auf die Summe aus Dianionensignal und Monoanionensignal normiert.

Abbildung 72 zeigt die Kurvenanpassungen für C₇₆²⁻ und C₈₄²⁻ bei 532 nm. Die erhaltenen Fitparameter finden sich in Tabelle 11. Bei 532 nm erhält man für C₇₆²⁻ die beste Anpassung mit einem 2-Photonenprozess. Da ein 3-Photonenprozess durch die experimentellen Daten nicht ausgeschlossen werden kann, ergibt sich der Absorptionsquerschnitt als Mittelwert des 2- und 3-Photonabsorptionsquerschnitt zu $0,31 \pm 0,16 \text{ \AA}^2$. Ein Einphotonenprozess hingegen kann ausgeschlossen werden.

Für C₈₄²⁻ kann bei 532 nm ebenfalls ein Einphotonenprozess ausgeschlossen werden. Die beste Anpassung wurde für einen 3-Photonenprozess erhalten. Der Absorptionsquerschnitt ergibt sich zu $0,34 \pm 0,23 \text{ \AA}^2$.

5.2.1 Modellierung mittels Klots-Modell: Dianionen

Mit Hilfe des Klots-Modells wurden als Funktion der Aktivierungsenergie Klots-Raten k_e berechnet. Bezüglich des Vorfaktors ν_e in Gleichung 5.2 gibt es für die Fullerendianionen keine experimentell bestimmten Werte. Der Elektronenanlagequerschnitt $\sigma_a = \pi R_c^2$ lässt sich jedoch aus dem Abstand R_c abschätzen, bei

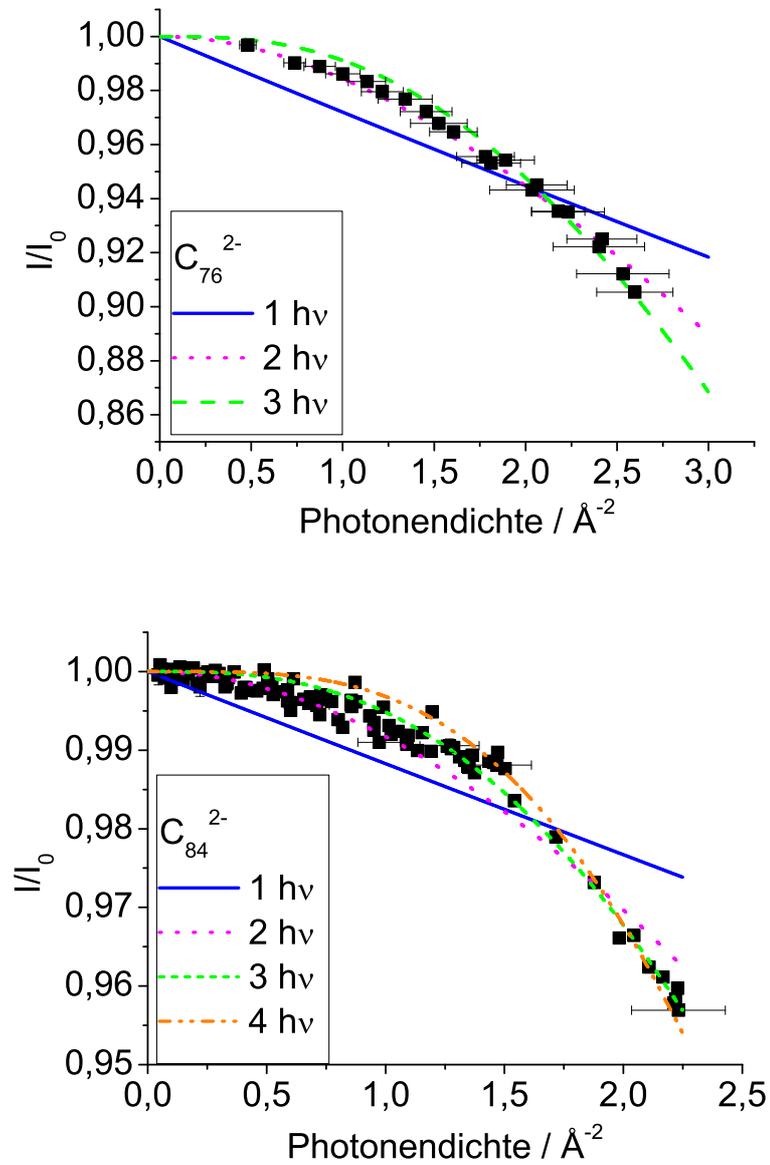


Abbildung 72: Anpassung von n -Photonenprozesse an die Leistungsabhängigkeit von C_{76}^{2-} und C_{84}^{2-} bei 532 nm.

dem die repulsive Coulombbarriere (siehe unten) ihr Maximum besitzt und ν_e ergibt sich daraus gemäß Gleichung 3.81 [139]. Die für die Modellierung relevanten Werte sind in Tabelle 12 gezeigt.

Tabelle 12: Parameter zur Berechnung von Elektronenemissionsraten gemäß dem Klots-Modell (siehe Text).

	$R_c / \text{Å}$	$\nu_e / (T_f/\text{K})^2 \text{s}^{-1}$	g_f/g_i^a
C_{76}^{2-}	6,0	$6,8 \cdot 10^7$	4^b
C_{84}^{2-}	6,3	$5,8 \cdot 10^7$	$4(D_2), \frac{4}{3}(D_{2d})^{c,d}$

^a g_f/g_i beinhaltet den Spinentartungsfaktor 2 für das ausgehende Elektron. Dieser ist in Ref [136] und Ref. [139] bereits Gleichung 3.81 enthalten.

^b Ref [136], ^c Ref. [139]

^d Mit dem Isomerverhältnis von 2:1 ($D_2:D_{2d}$) lässt sich ein mittlerer g_f/g_i -Faktor von $\frac{28}{9}$ berechnen.

Die Lebensdauern τ der Dianionen sind gegeben zu: $\tau = 1/k_e$. In Abbildung 73 sind die berechneten Lebensdauern als Funktion der Aktivierungsenergie für unterschiedliche Anzahlen absorbiertes Photonen bei 355 nm und 532 nm dargestellt. Unter der Annahme eines statistischen Elektronenverlustes auch für die Fullerdianionen lässt sich auf der Basis des Klots-Modells aus den experimentellen Daten eine Aktivierungsenergie eingrenzen. Für C_{76}^{2-} wurde experimentell bei 355 nm ein Einphotonenprozess gefunden, woraus sich eine Aktivierungsenergie $E_b < 1,38 \text{ eV}$ ergibt (Abbildung 73). Bei 532 nm konnte für C_{76}^{2-} experimentell ein Einphotonenprozess ausgeschlossen werden, woraus eine Untergrenze von $E_b = 1,16 \text{ eV}$ resultiert.

Für C_{84}^{2-} kann die Aktivierungsenergie alleine durch die experimentellen Daten bei 355 nm eingegrenzt werden. Die beste Kurvenanpassung an die Leistungsabhängigkeit lieferte hier ein 2-Photonenprozess, resultierend in $E_b < 1,89 \text{ eV}$. Da ein Einphotonenprozess nicht beobachtet wurde, muss gelten: $E_b > 1,34 \text{ eV}$. Die

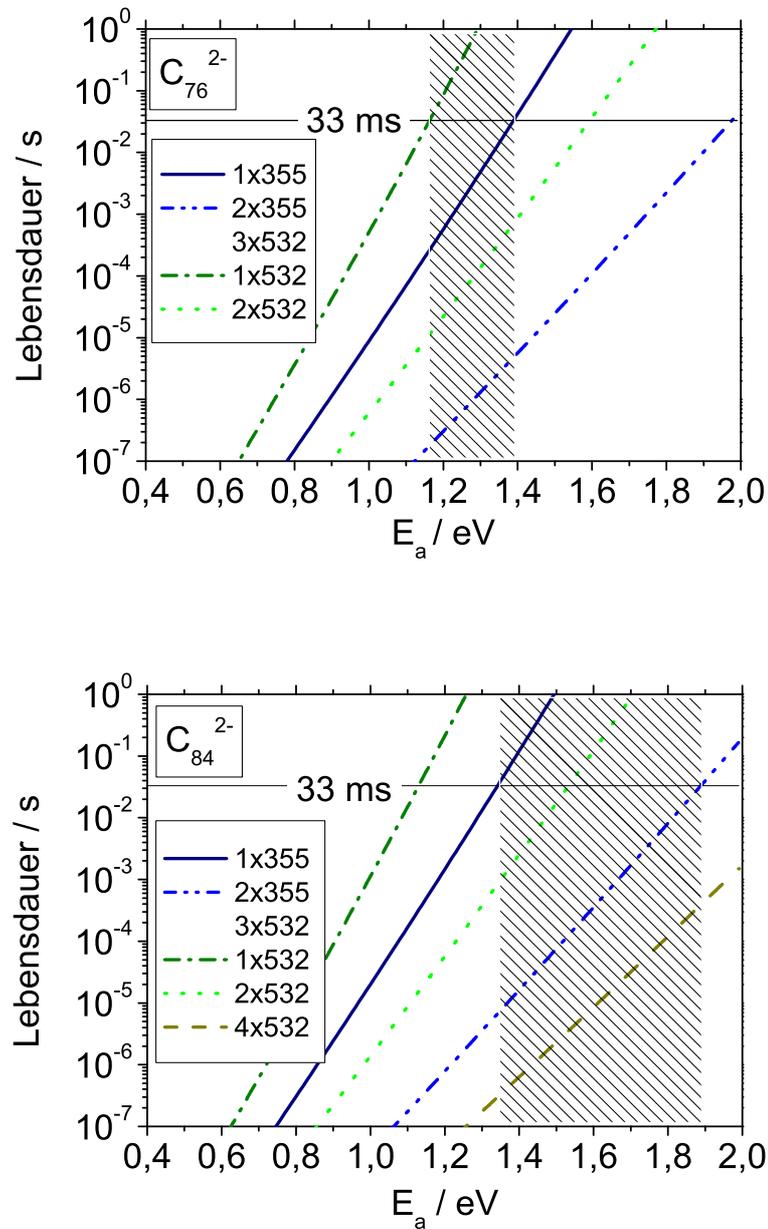


Abbildung 73: Lebensdauern der Fullerenanionen als Funktion der Aktivierungsenergie für unterschiedliche n -Photonenprozesse bei 355 nm und 532 nm. Die zeitliche Obergrenze ergibt sich aus der Öffnungszeit des *Shutters* zu 33 ms. Der schraffierte Bereich gibt den Wertebereich der ermittelten Aktivierungsenergie an.

ermittelten Aktivierungsenergien sind in Tabelle 13 aufgelistet.

Tabelle 13: Auf Basis des Klots-Modells ermittelte Aktivierungsenergien E_b für das Elektronendetachment von C_{76}^{2-} und C_{84}^{2-} und Vergleich mit weiteren Literaturwerten.

	E_b / eV	RCB / eV ^a	AEA_2 (eV) ^a	$RCB + AEA_2$ / eV ^a	AEA_2 / eV ^b
C_{76}^{2-}	1,27±0,12	1,1±0,2	0,08±0,12	1,18±0,32	0,325±0,01
C_{84}^{2-}	1,61±0,27	0,95±0,2	0,41±0,07	1,36±0,27	0,615±0,010 (D_{2d}) 0,82±0,01 (D_2)

^a Werte entnommen aus Ref. [26]

^b Werte entnommen aus Ref. [28]

Repulsive Coulombbarriere Die Aktivierungsbarriere für die Elektronenemission bei den Dianionen wird durch die zweite adiabatische Elektronenaffinität AEA_2 und durch die Höhe der repulsiven Coulombbarriere (RCB) bestimmt. Ursache für die RCB ist die Coulombrepulsion der zwei sich auf dem Fullerenkäfig befindlichen Elektronen. Elektrostatistisch lässt sich diese durch folgendes einfaches Modell abschätzen: Nähert man eine negative Punktladung einer negativ geladenen Kugel mit dem Polarisierbarkeitsvolumen α an, so ist das Wechselwirkungspotential gegeben durch

$$\begin{aligned}
 V_{pot} &= -\frac{(ze)^2\alpha(C_x^-)}{8\pi\epsilon_0 r^4} + \frac{(ze)^2}{4\pi\epsilon_0 r} \\
 &= -\frac{7,2\alpha(C_x^-)}{r^4} \text{eV \AA} + \frac{14,4}{r} \text{eV \AA},
 \end{aligned}
 \tag{5.10}$$

mit r als Abstand vom Kugelzentrum zur Punktladung. Mit den Polarisierbarkeitsvolumen von 110 \AA^3 (C_{76}^-) und 127 \AA^3 (C_{84}^-) [29] erhält man Potentialverläufe, wie sie in Abbildung 74 dargestellt sind. Die RCB kann beispielsweise Dianionen mit einer negativen zweiten Elektronenaffinität stabilisieren. Damit ein Elektron das Dianion verlassen kann, muss es entweder über die RCB gelangen oder es kann die Barriere durchtunneln. Unter Vernachlässigung von Tunneleffekten kann man

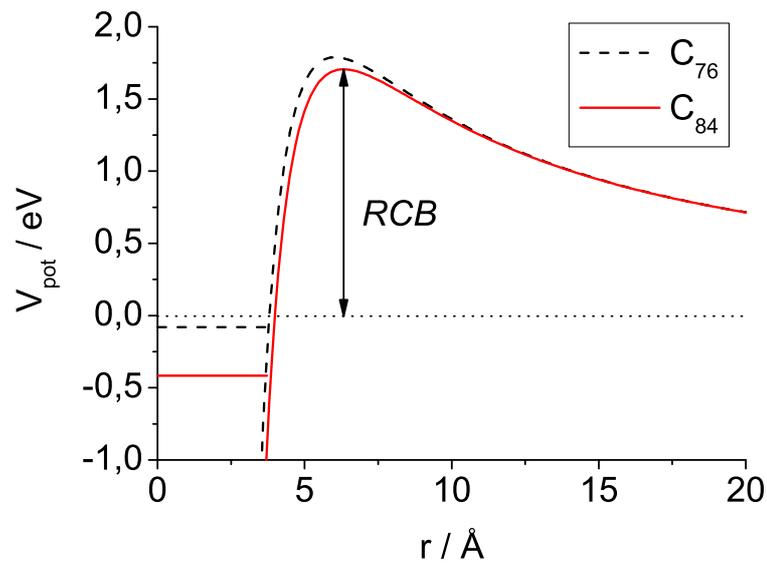


Abbildung 74: Elektrostatische Berechnung der repulsiven Coulombbarriere für C_{76}^{2-} und C_{84}^{2-} nach Gleichung 5.10. Eingezeichnet sind auch die Niveaus der zweiten adiabatischen Elektronenaffinitäten (0,04 eV bzw. 0,41 eV) für C_{76} bzw. C_{84} aus Ref. [26]. Die Höhe der *RCB* (eingezeichnet für C_{84}^{2-}) beträgt für C_{76}^{2-} 1,79 eV und für C_{84}^{2-} 1,71 eV.

die Aktivierungsbarriere E_b für die Elektronenemission wie folgt ansetzen:

$$E_b = RCB + AEA_2, \quad (5.11)$$

wobei RCB die Höhe der Coulombbarriere ist. Die zweiten Elektronenaffinitäten der Fullerene C_{76} und C_{84} wurden durch Photoelektronenspektroskopie-Experimente bereits gemessen [26]. Bezüglich der Höhe der RCB existieren ebenso Abschätzungen auf Basis von Photoelektronenspektren [26]. Die im Rahmen dieser Arbeit abgeleiteten Aktivierungsenergien sind in sehr guter Übereinstimmung mit den Werten ($RCB + AEA_2$) von Ehrler *et al.* Gemäß aktuellen Photoelektronenspektren von Wang *et al.* an C_{76}^{2-} und C_{84}^{2-} bei 70 K beträgt die zweite adiabatische Elektronenaffinität von C_{76}^{2-} $0,325 \pm 0,01$ eV und von C_{84}^{2-} $0,615 \pm 0,01$ eV (D_{2d}) bzw. $0,82 \pm 0,01$ eV (D_2). Die $RCBs$ werden mit $1,5$ eV (C_{76}^{2-}) bzw. $1,4$ eV (C_{84}^{2-}) angegeben [28]. Die daraus resultierenden Aktivierungsenergien wären signifikant größer, als die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Aktivierungsenergien E_b . Eine mögliche Erklärung hierfür wäre, dass die effektive Elektronenemissionsrate aufgrund von Tunneleffekten aus elektronisch angeregten Zuständen größer als die Klots-Rate ist. Insofern ist es nur eingeschränkt möglich die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Aktivierungsenergien mit $AEA_2 + RCB$ gleichzusetzen. In sehr guter Übereinstimmung mit Daten aus Photoelektronenspektren ist eine um etwa $0,3$ eV höhere Aktivierungsenergie von C_{84}^{2-} gegenüber C_{76}^{2-} , welche auf eine höhere zweite Elektronenaffinität von C_{84} zurückzuführen ist.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst eine Laserverdampfungsquelle, welche im Arbeitskreis konstruiert wurde, an ein FT-ICR-Massenspektrometer adaptiert. Ein großer Teil der Arbeit bestand darin, die zeitliche Synchronisation der Laserverdampfungsquelle mit dem FT-ICR-MS und die gesamte elektrostatische Ionenoptik zu optimieren.

Weiterhin wurde die Reaktivität von kationischen Goldclustern Au_n^+ mit $n = 1 - 65$ gegenüber Kohlenmonoxid (CO) studiert. Kleine Au_n^+ mit $n = 1 - 3$ reagierten nicht mit CO. Verantwortlich hierfür ist die geringe Größe der Cluster, welche aufgrund der geringen Anzahl an möglichen Schwingungsfreiheitsgraden die CO-Bindungsenergie nur unzureichend umverteilen können und somit wieder zu den Edukten zerfallen. Für das Tetramer Au_4^+ trat nach CO-Adsorption eine Fragmentation unter Verlust eines Au-Atoms und der Bildung von $\text{Au}_3(\text{CO})^+$ auf. Dieses Verhalten ist in sehr guter Übereinstimmung mit DFT-Rechnungen, welche für den entsprechenden Fragmentationskanal eine negative Reaktionsenergie voraussagen. Für Au_n^+ mit $n > 4$ konnte hingegen ein reines Adsorptionsverhalten unter Bildung der Goldclustercarbonyle $\text{Au}_n(\text{CO})^+$ beobachtet werden, ebenfalls in Übereinstimmung mit DFT-Rechnungen.

Es wurden CO-Adsorptionsratenkonstanten bestimmt, welche eine starke Abhängigkeit von der Clustergröße zeigen. Reaktivitätsmaxima lagen beispielsweise für Au_7^+ und Au_{19}^+ vor, welche sich möglicherweise mit elektronischen Schalenabschlüssen bei 8 bzw. 20 Valenzelektronen der Spezies $\text{Au}_7(\text{CO})^+$ bzw. $\text{Au}_{19}(\text{CO})^+$ erklären lassen. Für Au_{20}^+ lag ein Reaktivitätsminimum vor, welches auf einen geometrischen Schalenabschluss in Form einer tetraedrischen Struktur von Au_{20}^+ zurückgeführt werden kann. Für Cluster mit $n > 25$ konnte nur in wenigen Fällen eine CO-Adsorption beobachtet werden. So stellen beispielsweise die Cluster Au_{30}^+ und Au_{31}^+ sowie Au_{48}^+ und Au_{49}^+ „reaktive Inseln“ dar. Die erhöhte Reaktivität dieser Cluster ist vermutlich strukturbedingt und eventuell auf eine Lokalisierung der

positiven Ladung an Eck- oder Kanten-Atomen zurückzuführen. Die Strukturen der Goldclusterkationen wurden in der Arbeitsgruppe durch Ionenmobilitätsexperimente in Kombination mit DFT-Rechnungen bis Au_{13}^+ ermittelt. Die Strukturen größerer Cluster wie z.B. Au_{48}^+ lassen sich potentiell durch Elektronenbeugungs-Experimente aufklären, wie sie auch im Arbeitskreis in einer Paul-Falle durchgeführt werden. Hier wäre insbesondere die Fragestellung interessant, ob beim Übergang von Au_{29}^+ nach Au_{30}^+ bzw. Au_{47}^+ nach Au_{48}^+ grundlegende Änderungen der Struktur vorliegen. Für einige Clustergrößen mit $n > 21$ konnte die Einstellung eines Gleichgewichts beobachtet werden, welches sich mit einer Rückreaktion zu den Edukten Au_n^+ und CO erklären ließ. Ursache dafür ist die Schwingungsenergie bei Raumtemperatur, die für solch große Cluster bereits die CO-Bindungsenergie erreicht, woraus eine endliche CO-Desorptionsrate von $\text{Au}_n(\text{CO})^+$ resultiert.

Um aus den gemessenen Ratenkonstanten für die Anlagerung des ersten CO-Moleküls CO-Bindungsenergien zu ermitteln, wurde das Modell der strahlungsvermittelten Assoziation angewandt. Parallel hierzu wurden für die Cluster Au_n^+ mit $n = 1-8, 20$ Bindungsenergien mit DFT berechnet. Für die Clustergrößen Au_n^+ ($n = 5-8, 20$) stimmen die aus dem Modell der strahlungsvermittelten Assoziation erhaltenen Bindungsenergien sehr gut mit den DFT (B3LYP) Werten überein. Generell wurde eine starke Abnahme der CO-Bindungsenergie von etwa 2 eV in $\text{Au}(\text{CO})^+$ bis etwa 0,65 eV für $\text{Au}_{41}(\text{CO})^+$ festgestellt. Diese Abhängigkeit der Bindungsenergie von der Clustergröße ist auf eine zunehmende Delokalisierung der positiven Ladung zurückzuführen und impliziert, dass vor allem bei kleinen kationischen Clustercarbonylen elektrostatische Beiträge zur CO-Bindungsenergie eine große Rolle spielen.

Die Experimente mit gemischten kationischen Silber-Gold-Clustern (Ag_mAu_n^+ , mit $m+n = 4-6$) zeigten, dass die Reaktivität gegenüber CO sehr stark von der Zusammensetzung der Cluster abhängt. Hier wurde eine starke Abnahme der Bindungsenergie mit steigender Anzahl an Silberatomen in den jeweiligen Pentameren bzw.

Hexameren gefunden. Die Tetramere AgAu_3^+ und Ag_2Au_2^+ fragmentierten nach CO-Adsorption, was auch durch DFT-Rechnungen der Thermochemie untermauert wurde. Für Ag_3Au^+ konnte keine Reaktion festgestellt werden, was für eine sehr geringe CO-Bindungsenergie spricht. Diese Ergebnisse sind besonders in Hinblick auf Katalyseexperimente interessant, da sich durch das Dotieren von Goldclustern mit z.B. Silberatomen die CO-Bindungsenergie gezielt optimieren lässt.

Anhand von DFT-Rechnungen konnte gezeigt werden, dass das adsorbierende CO-Molekül in den reinen kationischen Goldclustern Goldatome mit möglichst geringer Gesamtelektronendichte bevorzugt. Darüber hinaus wurde eine Korrelation von Bindungsenergie und Gesamtelektronendichte festgestellt. D.h., dass sich durch Berechnung der Gesamtelektronendichte in einem Cluster- Au_n^+ die bevorzugte Bindungsposition des Adsorbatmoleküls bestimmen lässt. Umlagerungsreaktionen, wie sie gemäß Rechnungen an Au_7^+ bzw. Au_8^+ nach CO-Adsorption gefunden wurden, können damit jedoch nicht berücksichtigt werden. Weiterhin wurde auch eine Korrelation der LUMO-Energie mit der CO-Bindungsenergie festgestellt, wonach die Bindungsenergie mit abnehmender LUMO-Energie ansteigt. Dieses Verhalten ist mit dem Bindungsmechanismus von CO erklärbar, wonach CO als Zweielektronendonator betrachtet werden kann und Elektronendichte in das LUMO des Metallclusters transferiert. Die Abnahme der Bindungsenergie in den gemischten Ag_mAu_n^+ -Clustern ist auf eine Erhöhung des LUMOs mit steigendem Silbergehalt zurückzuführen. Die CO-Bindung in diesen Clustern erfolgt bevorzugt an ein Goldatom, da an diesen das LUMO lokalisiert ist.

Im Hinblick auf weitere Experimente könnte beispielsweise die Reaktivität von kationischen Goldclustern gegenüber NO untersucht werden. Hierbei sollte eine *gerade-ungerade*-Oszillation der Reaktivität zu beobachten sein, wobei Au_n^+ -Cluster mit *ungerader* Elektronenzahl reaktiver sind als Au_n^+ -Cluster mit *gerader* Elektronenzahl. Dieses Verhalten wäre darauf zurückzuführen, dass NO offensichtlich hierbei als Einelektronen-Akzeptor fungiert [140]. Weiterhin könnten die CO-

Adsorptionsratenkonstanten als Funktion der Zelltemperatur bestimmt werden. Hierfür könnte eine mittels Flüssigstickstoff gekühlte ICR-Zelle verwendet werden, die im Arbeitskreis derzeit entwickelt wird. Messungen bei Temperaturen bis etwa 340 K lassen sich gegenwärtig schon ausführen. Mit steigender Zelltemperatur ist aufgrund einer höheren vibronischen Anregung der Cluster eine Abnahme der CO-Adsorptionsratenkonstanten zu erwarten. Erste Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit an Au_6^+ und Au_7^+ durchgeführt wurden, scheinen diese Hypothese zu bestätigen, müssen jedoch reproduziert werden. Weiterhin wäre interessant, die Reaktivität mehrfach negativ geladener Goldcluster oder gemischter Münzmetallcluster zu untersuchen. Die entsprechenden Clustermonoanionen ließen sich hierzu mittels eines Elektronenstrahls einer Elektronenkanone auf höhere Ladungszustände in der ICR-Zelle aufladen. Da man weiß, dass bei der katalytischen CO-Oxidation durch molekularen Sauerstoff die Bildung eines Hyperoxids (O_2^-) durch Elektronentransfer auf O_2 eine tragende Rolle spielt, dürften solche Experimente weiter zum Verständnis katalytischer Prozesse auf molekularer Ebene beitragen.

Neben den Experimenten mit Metallclustern wurden Photodetachment-Experimente mit Fullerenmonanionen und Fullerendianionen durchgeführt. In allen Fällen wurde nach Bestrahlung der Fullerenanionen mit Licht der Wellenlänge 355 nm bzw. 532 nm ein Elektronenverlust detektiert. Von C_{76}^- und C_{84}^- wurden Laserleistungsabhängigkeiten gemessen. Aus diesen konnte durch eine Kurvenanpassung, basierend auf einer Poisson-Statistik für Photonenabsorption, der Photonenabsorptionsquerschnitt sowie die mittlere Anzahl absorbiertener Photonen bestimmt werden, welche für den Elektronenverlust nötig sind. Für C_{76}^- und C_{84}^- konnte bei 355 nm durch eine Modellierung mit Hilfe des Klots-Modells gezeigt werden, dass es sich bei der Elektronenemission vornehmlich nicht um einen direkten (der mit einem im Vergleich vernachlässigbar kleinen Querschnitt auch abläuft), sondern um einen verzögerten, thermionischen Prozess handelt. So ist bei 355 nm für C_{76}^-

die Absorption von mindestens fünf und für C_{84}^- die Absorption von mindestens sechs Photonen nötig, damit das Elektron abgelöst wird. Dies ist insofern bemerkenswert, da die ersten Elektronenaffinitäten von C_{76}^- und C_{84}^- kleiner als die Photonenenergie (3,5 eV) sind.

Für die Dianionen C_{76}^{2-} bzw. C_{84}^{2-} wurde bei 355 nm ein Einphotonenprozess bzw. ein 2-Photonenprozess ermittelt. Bei dieser Wellenlänge stimmen die Photonenabsorptionsquerschnitte der Dianionen und die der Monoanionen innerhalb der Fehlergrenzen überein und betragen etwa $0,7 \text{ \AA}^2$. Bei 532 nm konnte für C_{76}^{2-} und C_{84}^{2-} ein Einphotonenprozess ausgeschlossen werden, wobei ein 2- bzw. ein 3-Photonenprozess beobachtet wurde. Bei 532 nm sind die Photonenabsorptionsquerschnitte signifikant kleiner als bei 355 nm ($\approx 0,3 \text{ \AA}^2$). Es wurde keine Korrelation der Absorptionsquerschnitte mit der Käfiggröße der Fullerene festgestellt.

Aus den experimentellen Daten und der Anwendung des Klots-Modells ließen sich Aktivierungsenergien für die Elektronenemission ermitteln, welche in guter Übereinstimmung mit aus Photoelektronenspektroskopie-Experimenten abgeschätzten Werten sind. In erster Näherung, d.h. unter Ausschluss von Tunneleffekten, lässt sich die Aktivierungsenergie als Summe aus der ersten adiabatischen Elektronenaffinität sowie der Höhe der repulsiven Coulombbarriere abschätzen. Die Korrelation der ermittelten Aktivierungsenergien ($1,27 \pm 0,12 \text{ eV}$ für C_{76}^{2-} sowie $1,61 \pm 0,27 \text{ eV}$ für C_{84}^{2-}) mit der Käfiggröße ist hauptsächlich auf eine höhere zweite adiabatische Elektronenaffinität von C_{84} im Vergleich zu C_{76} zurückzuführen. Zukünftig wäre es interessant, Photodetachment-Massenspektren als Funktion der Wellenlänge aufzunehmen. Vorläufige Messungen wurden bereits durchgeführt, konnten jedoch nicht zufriedenstellend reproduziert werden. Verantwortlich hierfür ist das stark von der Wellenlänge abhängige Profil des OPO-Lasers. Es gibt jedoch Hinweise darauf, dass der Photonenabsorptionsquerschnitt nahezu monoton von etwa 620 nm bis 420 nm ansteigt, d.h., dass das Photonenabsorptionsspektrum in diesem Wellenlängenbereich vermutlich nur wenig Struktur aufweist.

Literatur

- [1] F. Hollemann und E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, New York, 101. Aufl. 1995.
- [2] A. Cho, *Science* **299**, 1684, 2003.
- [3] M. Haruta, *Catal. Today* **36**, 153, 1997.
- [4] M. Valden, X. Lai und D. W. Goodman, *Science* **281**, 1647, 1998.
- [5] C. Lemire, R. Meyer, S. K. Shaikhutdinov und H.-J. Freund, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 118, 2004.
- [6] C. Lemire, R. Meyer, S. K. Shaikhutdinov und H.-J. Freund, *Surf. Sci.* **552**, 27, 2004.
- [7] A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.-D. Schneider, H. Häkkinen, R. N. Barnett und U. Landman, *J. Phys. Chem. A* **103**, 9573, 1999.
- [8] U. Heiz, A. Sanchez, S. Abbet und W.-D. Schneider, *Chem. Phys.* **262**, 189, 2000.
- [9] M. Arenz, U. Landman und U. Heiz, *ChemPhysChem* **7**, 1871, 2006.
- [10] M. Haruta, *Gold Bulletin* **37**, 27, 2004.
- [11] I. Balteanu, O. P. Balaj, B. S. Fox, M. K. Beyer, Z. Bastl und V. E. Bondybey, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 1213, 2003.
- [12] M. A Nygren, P. E. M. Siegbahn, C. Jin, T. Guo und R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **95**, 6181, 1991.
- [13] L. D. Socaciu, J. Hagen, T. M. Bernhardt, L. Wöste, U. Heiz, H. Häkkinen und U. Landman, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 10437, 2003.

- [14] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn und C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **162** (3), 165, 1989.
- [15] A. Dreuw und L. S. Cederbaum, *Chem. Rev.* **102**, 181, 2002.
- [16] W. E. Boxford und C. E. H. Dessent, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 5151, 2006.
- [17] J. Simons, P. Skurski und R. Barrios, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 11893, 2000.
- [18] M. N. Blom, O. Hampe, S. Gilb, P. Weis und M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **115** (8), 3690, 2001.
- [19] P. Weis, O. Hampe, S. Gilb und M. M. Kappes, *Chem. Phys. Lett.* **321** (5), 426, 2000.
- [20] R. L. Hettich, R. N. Compton und R. H. Ritchie, *Phys. Rev. Lett.* **67** (10), 1242, 1991.
- [21] P. A. Limbach, L. Schweikhard, K. A. Cowen, M. T. McDermott, A. G. Marshall und J. V. Coe, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (18), 6795, 1991.
- [22] B. Liu, P. Hvelplund, S. B. Nielsen und S. Tomita, *Phys. Rev. Lett.* **92** (16), 168301, 2004.
- [23] S. Tomita, J. U. Andersen, H. Cederquist, B. Concina, O. Echt, J. S. Forster, K. Hansen, B. A. Huber, P. Hvelplund, J. Jensen, B. Liu, B. Manil, L. Maunoury, S. B. Nielsen, J. Rangama, H. T. Schmidt und H. Zettergren, *J. Chem. Phys.* **124** (2), 024310, 2006.
- [24] O. Hampe, M. Neumaier, M. N. Blom und M. M. Kappes, *Chem. Phys. Lett.* **354** (3), 303, 2002.
- [25] X. B. Wang, H. K. Woo, X. Huang, M. M. Kappes und L. S. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 143002, 2006.

-
- [26] O. T. Ehrler, F. Furche, J. M. Weber und M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **122** (9), 94321, 2005.
- [27] O. T. Ehrler, J. M. Weber, F. Furche und M. M. Kappes, *Phys. Rev. Lett.* **91** (11), 113006, 2003.
- [28] X. B. Wang, H. K. Woo, J. Yang, M. M. Kappes und L. S. Wang. (in Vorbereitung für *J. Phys. Chem. C*) 2007.
- [29] M. Neumaier, O. Hampe und M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **123** (7), 074318, 2005.
- [30] M. Neumaier, O. Hampe und M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **123** (19), 199902, 2005. (E).
- [31] J. E. Bartmess und R. M. Georgiadis, *Vacuum* **33** (3), 149, 1983.
- [32] F. Penning, *Physica* **III**, 873, 1936.
- [33] M. H. Holzscheiter, *Physica Scripta* **T29**, 69, 1995.
- [34] J. R. Pierce, *Theory and Design of Electron Beams*. D. Van Nostrand Co, New York, 2. Aufl. 1954.
- [35] M. Kordel, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH) 2002.
- [36] S. Guan und A. G. Marshall, *Int. J. Mass Spectrom.* **146-147**, 261, 1995.
- [37] C. B. Berg, Dissertation, Technische Universität München 1996.
- [38] D. A. Dahl. SIMION 3D, Version 7.0, Idaho National Engineering and Environmental Laboratory 2000.
- [39] A. G. Marshall, C. L. Hendrickson und G. S. Jackson, *Mass Spectrom. Rev.* **17** (1), 1, 1998.

- [40] S. Guan und A. G. Marshall, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **157-158**, 5, 1996.
- [41] L. Schweikhard und A. G. Marshall, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **4** (6), 433, 1993.
- [42] R. Jertz. Persönliche Mitteilung, Bruker Daltonics, Bremen.
- [43] A. G. Marshall, M. B. Comisarow und G. Parisod, *J. Chem. Phys.* **71** (11), 4434, 1979.
- [44] M. Neumaier, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH) 2002.
- [45] H. L. Sievers, H.-Fr. Grützmacher und P. Caravatti, *Int. J. Mass Spectrom.* **101**, 191, 1996.
- [46] P. Caravatti und M. Allemann, *Org. Mass Spectrom.* **26**, 514, 1991.
- [47] M. Dole, L. L. Mack, R. L. Hines, R. C. Mobley, L. D. Ferguson und M. B. Alice, *J. Chem. Phys.* **49** (5), 2240, 1968.
- [48] J. B. Fenn, *Angew. Chem.-Int. Ed.* **42** (33), 3871, 2003.
- [49] J. V. Iribarne und B. A. Thomson, *J. Chem. Phys.* **64**, 2287, 1976.
- [50] S. A. Shaffer, K. Tang, G. A. Anderson, D. C. Prior, H. R. Udseth und R. D. Smith, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **11**, 1813, 1997.
- [51] O. T. Ehrler, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) 2006.
- [52] D. Gerlich, *Adv. Chem. Phys.* **82**, 1, 1992.
- [53] H. G. Dehmelt, *Advan. At. Mol. Phys.* **3**, 53, 1967.
- [54] K. Tang, A. V. Tolmachev, E. Nikolaev, R. Zhang, M. E. Belov, H. R. Udseth und R. D. Smith, *Anal. Chem.* **74** (20), 5431, 2002.

-
- [55] V. E. Bondybey und J. H. English, *J. Chem. Phys.* **76** (5), 2165, 1982.
- [56] T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers und R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **74** (11), 6511, 1981.
- [57] R. E. Smalley, *Laser Chemistry* **2** (1-6), 167, 1983.
- [58] B. C. Guo, K. P. Kerns und A. W. Castleman, Jr., *Science* **255** (5050), 1411, 1992.
- [59] B. C. Guo, S. Wei, Z. Chen, K. P. Kerns, J. Purnell, S. Buzza und A. W. Castleman, Jr., *J. Chem. Phys.* **97** (7), 5243, 1992.
- [60] U. Heiz, F. Vanoli, L. Trento und W.-D. Schneider, *Rev. Sci. Instrum.* **68** (5), 1986, 1997.
- [61] L. R. Anderson, S. Maruyama und R. E. Smalley, *Chem. Phys. Letters* **176** (3-4), 348, 1991.
- [62] R. D. Levine und R. B. Bernstein, *Molekulare Reaktionsdynamik*. Teubner, Stuttgart, 1. Aufl. 1991.
- [63] D. R. Lide (Hrsg.), *CRC Handbook of Physical Chemistry and Physics*. CRC Boca Raton, New York, 78. Aufl. 1997.
- [64] H. Pauly, *Atom, Molecule and Cluster Beams I*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1. Aufl. 2000.
- [65] H. D. Zeman, *Rev. Sci. Instrum.* **48**, 1079, 1977.
- [66] O. Hampe, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) 1997.
- [67] S. Gilb und D. Schooss. DATAVIEW, Version 2.2.22 2006.
- [68] ORIGIN, Version 7.0 2002.

- [69] Z. M. Liang und A. G. Marshall, *Anal. Chem.* **62** (1), 70, 1990.
- [70] J. I. Steinfeld, J. S. Francisco und W. L. Hase, *Chemical Kinetics and Dynamics*. Prentice Hall, New Jersey, 2. Aufl. 1999.
- [71] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*. VCH Verlag, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 2. Aufl. 1996.
- [72] E. Abel, *Z. Phys. Chem.* **A56**, 558, 1906.
- [73] E. Schumacher. DETMECH, <http://www.chemsoft.ch/chekin.htm> 2003.
- [74] M. P. Langevin, *Ann. Chim. Phys.* **5**, 245, 1905.
- [75] G. Gioumousis und D. P. Stevenson, *J. Chem. Phys.* **29** (2), 294, 1958.
- [76] R. E. Olson, *Phys. Rev. A* **6** (5), 1822, 1972.
- [77] O. K. Rice und H. C. Ramsperger, *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 1617, 1927.
- [78] L. S. Kassel, *J. Phys. Chem.* **32**, 225, 1928.
- [79] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **20**, 359, 1952.
- [80] T. Baer und P. M. Mayer, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **8**, 103, 1997.
- [81] A. A. Shvartsburg, K. M. Ervin und J. H. Frederick, *J. Chem. Phys.* **104** (21), 8458, 1996.
- [82] M. F. Jarrold und J. E. Bower, *J. Chem. Phys.* **87** (10), 5728, 1987.
- [83] N. M. Butt, J. Bashir, B. T. Willis und G. Heger, *Acta Crystallogr. Sect. A* **44**, 396, 1988.
- [84] Morse M. D., *Chem. Rev.* **86**, 1049, 1986.
- [85] P. C. Haarhoff, *Mol. Phys.* **7** (2), 101, 1963.

-
- [86] V. Ryzhov, Y. C. Yang, S. J. Klippenstein und R. C. Dunbar, *J. Phys. Chem. A* **102**, 8865, 1998.
- [87] S. J. Klippenstein, Y. C. Yang, V. Ryzhov und R. C. Dunbar, *J. Chem. Phys.* **104** (12), 4502, 1996.
- [88] V. Ryzhov, S. J. Klippenstein und R. C. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 5462, 1996.
- [89] J. D. Faulk und R. C. Dunbar, *J. Phys. Chem.* **98**, 11727, 1994.
- [90] T. D. Fridgen und T. B. McMahon, *J. Phys. Chem. A* **106**, 1576, 2002.
- [91] W. D. Price, P. D. Schnier und E. R. Williams, *J. Phys. Chem. B* **101**, 664, 1997.
- [92] M. Neumaier, F. Weigend, O. Hampe und M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **122**, 104702, 2005.
- [93] M. Neumaier, F. Weigend, O. Hampe und M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **123**, 049901, 2005.
- [94] Y. P. Ho, Y. C. Yang, S. J. Klippenstein und R. C. Dunbar, *J. Phys. Chem.* **99**, 12115, 1995.
- [95] W. Koch und M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 2. Aufl. 2001.
- [96] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler und R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **97**, 119, 1997.
- [97] P. Weis, T. Bierweiler, S. Gilb und M. M. Kappes, *Chem. Phys. Lett.* **355**, 355, 2002.

- [98] S. Gilb, P. Weis, F. Furche, R. Ahlrichs und M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **116**, 4094, 2002.
- [99] A. Schäfer, H. Horn und R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **97**, 2571, 1992.
- [100] D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll und H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **77**, 123, 1990.
- [101] Becke B., *Phys. Rev. A* **38**, 3098, 1988.
- [102] J. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822, 1986.
- [103] O. Treutler und R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **102**, 346, 1995.
- [104] C. T. Lee, W. T. Yang und R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785, 1988.
- [105] R. Schinke, *Photodissociation Dynamics*. Cambridge University Press, Cambridge 1993.
- [106] J. Friedrich, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) 2001.
- [107] C. E. Klots, *Chem. Phys. Lett.* **186** (1), 73, 1991.
- [108] J. U. Andersen, P. Hvelplund, S. B. Nielsen, U. V. Pedersen und S. Tomita, *Phys. Rev. A* **65**, 053202, 2002.
- [109] J. U. Andersen, E. Bonderup und K. Hansen, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **35**, R1, 2002.
- [110] M. Brack, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 677, 1993.
- [111] W. A. De Heer, *Rev. Mod. Phys.* **65** (3), 611, 1993.
- [112] I. Katakuse, T. Ichihara, Y. Fujita, T. Matsuo, T. Sakurai und H. Matsuda, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **67**, 229, 1985.
- [113] J. Li, X. Li, H. J. Zhai und L. S. Wang, *Science* **299**, 864, 2003.

-
- [114] A. Lechtken. Persönliche Mitteilung.
- [115] X. Wu, L. Senapati, S. K. Nayak, A. Selloni und M. Hajaligol, *J. Chem. Phys.* **117**, 4010, 2002.
- [116] T. K. Dargel, R. H. Hertwig, W. Koch und H. Horn, *J. Chem. Phys.* **108**, 3876, 1998.
- [117] J. M. Gottfried, K. J. Schmidt, S. L. M. Schroeder und K. Christmann, *Surf. Sci.* **536**, 206, 2003.
- [118] D. C. Meier, V. Bukhtiyarov und D. W. Goodman, *J. Phys. Chem. B* **107**, 12668, 2003.
- [119] D. C. Meier und D. W. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 1892, 2004.
- [120] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin, *Solid State Physics*. Saunders, Philadelphia 1976.
- [121] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt und R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **294**, 143, 1998.
- [122] F. Weigend und M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* **97**, 331, 1997.
- [123] D. Schröder, H. Schwarz, J. Hrůsák und P. Pyykkö, *Inorg. Chem.* **37**, 624, 1998.
- [124] H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 4442, 2003.
- [125] P. Weis, O. Welz, E. Vollmer und M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **120** (2), 677, 2004.
- [126] V. Bonačić-Koutecký, J. Burda, R. Mitrić, M. Ge, G. Zampella und P. Fantucci, *J. Chem. Phys.* **117**, 3120, 2002.

- [127] M. Neumaier, F. Weigend, O. Hampe und M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **125**, 104308, 2006.
- [128] F. Meyer, Y.-M. Chen und P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 4071, 1995.
- [129] A. Fielicke, G. von Helden, G. Meijer, D. B. Pedersen, B. Simard und D. M. Rayner, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 8416, 2005.
- [130] S. Chrétien, M. S. Gordon und H. Metiu, *J. Chem. Phys.* **121** (8), 3756, 2004.
- [131] F. H. Hennrich, R. H. Michel, A. Fischer, S. Richard-Schneider, S. Gilb, M. M. Kappes, D. Fuchs, M. Burk, K. Kobayashi und S. Nagase, *Angew. Chem. Int. Ed.* **35**, 1732, 1996.
- [132] K. Kikuchi, N. Nakahara, S. Wakabayashi, S. Susuki, H. Shiromaru, Y. Miyake, K. Saito, I. Ikemoto, M. Kainosho und Y. Achiba, *Nature* **357**, 142, 1992.
- [133] D. E. Manopoulos, P. W. Fowler, R. Taylor, H. W. Kroto und D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88**, 3117, 1992.
- [134] O. V. Boltalina, E. V. Dashkova und L. N. Sidorov, *Chem. Phys. Lett.* **256**, 253, 1996.
- [135] B. Concina, M. Neumaier, O. Hampe und M. M. Kappes, *Int. J. Mass Spectrom.* **252** (2), 110, 2006.
- [136] J. Hartig, M. N. Blom, O. Hampe und M. M. Kappes, *Int. J. Mass Spectrom.* **229** (1), 93, 2003.
- [137] J. R. Colt und G. E. Scuseria, *J. Phys. Chem.* **96**, 10265, 1992.
- [138] B. Concina, M. Neumaier, O. Hampe und M. M. Kappes. (in Vorbereitung für *J. Chem. Phys.*) 2007.

- [139] R. N. Compton, A. A. Tuinman, C. E. Klots, M. R. Pedersen und D. C. Patton, *Phys. Rev. Lett.* **78** (23), 4367, 1997.
- [140] A. Fielicke, G. von Helden, G. Meijer, B. Simard und D. M. Rayner, *Phys. Chem. Chem. Phys* **7**, 3906, 2005.

A Haarhoff-Näherung

Die Anzahl der Zustände und die Zustandsdichten wurden im Rahmen dieser Arbeit mit der Haarhoff-Näherung [*Mol. Phys.* **7** (2), 101 (1963)] berechnet. Die Zustandsdichte N für ein Molekül mit n Schwingungsmoden ν_i ist gegeben zu

$$N = \left(\frac{2}{\pi n}\right)^{1/2} \frac{\left(1 - \frac{1}{12n}\right) \lambda}{h\bar{\nu}(1+\eta)} \left[\left(1 + \frac{\eta}{2}\right) \left(1 + \frac{2}{\eta}\right)^{\eta/2} \right]^n \left[1 - \left(\frac{1}{1+\eta}\right)^2 \right]^{\beta_0}, \quad (\text{A.1})$$

und für die Anzahl der Zustände G erhält man

$$G = \left(\frac{2}{\pi n}\right)^{1/2} \left(\frac{n}{n+1}\right)^{n+\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{1}{12(n+1)}\right) \frac{\lambda}{1+\eta} \cdot \left[\left(1 + \frac{\eta}{2}\right) \left(1 + \frac{2}{\eta}\right)^{\eta/2} \right]^{(n+1)} \left[1 - \left(\frac{1}{1+\eta}\right)^2 \right]^{\beta_1} \quad (\text{A.2})$$

Die enthaltenen Größen sind wie folgt definiert:

$$\eta = \frac{E}{E_{\text{Nullpunkt}}}, \quad \lambda = \frac{1}{\prod_i^n \frac{\nu_i}{\bar{\nu}}}, \quad \bar{\nu} = \frac{\sum_i^n \nu_i}{n}, \quad \overline{\nu^2} = \frac{\sum_i^n \nu_i^2}{n}$$

$$\beta_0 = \frac{(n-1)(n-2)\frac{\overline{\nu^2}}{\bar{\nu}^2} - n^2}{6n}, \quad \beta_1 = \frac{n(n-1)\frac{\overline{\nu^2}}{\bar{\nu}^2} - n(n-1)}{6n},$$

mit $\bar{\nu}^2$ als mittlere quadratische Wellenzahl und $\overline{\nu^2}$ als Quadrat der mittleren Wellenzahl.

In Tabelle 14 ist die Anzahl der vibronischen Zustände für Cyclopropan (C_3H_6) als Testmolekül bei unterschiedlichen inneren Energien E angegeben. Die Abweichungen zwischen der mittels der Haarhoff-Näherung berechneten Anzahl der Zustände und den exakt abgezählten Zuständen sind minimal und für die im Rahmen dieser Arbeit modellierten experimentellen Ergebnisse absolut unkritisch. Exakt lässt sich die Anzahl der Zustände z.B. mit einem Abzählalgorithmus ermitteln [*J. Chem. Phys.* **58** (6), 2438, (1973)]. Für sehr große Moleküle und bei hohen Anregungsenergien wird die Anzahl der Zustände allerdings so groß, dass die exakten

Berechnungen sehr lange dauern können. Die semiklassische Näherung gemäß Gleichung 3.39 stellt insbesondere bei kleinen Anregungsenergien keine gute Näherung dar.

Tabelle 14: Anzahl der Zustände von Cyclopropan bei unterschiedlichen Energien E . Die harmonischen Schwingungswellenzahlen von Cyclopropan sind: 3221(6), 1478(3), 1118(7), 878(3), 749(2) cm^{-1} . Werte in Klammern sind die Entartungsfaktoren der entsprechenden Wellenzahlen.

E (eV)	Semiklassisch (Gleichung 3.39) ^a	Haarhoff	Exakt ^a
0,433	0,00	$6,95 \cdot 10^2$	$8,02 \cdot 10^2$
1,296	0,02	$2,55 \cdot 10^6$	$2,69 \cdot 10^6$
2,166	$8,2 \cdot 10^2$	$6,10 \cdot 10^8$	$6,12 \cdot 10^8$
4,332	$1,72 \cdot 10^9$	$5,79 \cdot 10^{12}$	$5,84 \cdot 10^{12}$
6,498	$8,58 \cdot 10^{12}$	$2,96 \cdot 10^{15}$	$3,00 \cdot 10^{15}$
8,675	$3,61 \cdot 10^{15}$	$3,57 \cdot 10^{17}$	$3,54 \cdot 10^{17}$

^a Werte aus J. I. Steinfeld, J. S. Francisco und W. L. Hase, *Chemical Kinetics and Dynamics*, 2. Aufl. (1999). und darin angegebene Referenzen.

B Thermalisierung

Im Folgenden soll der Einfluss der Thermalisierungszeit am Beispiel der Reaktion von Au_6^+ mit CO kurz dargestellt werden. Hierzu wurde der Cluster Au_6^+ über eine dipolare Anregung der Zyklotronfrequenz auf eine nominelle kinetische Energie von 11,5 eV aktiviert. Die exakte kinetische Energie nach der Anregung ist nicht bekannt, da die Cluster vorher nicht thermalisiert wurden. Abhängig von der Thermalisierungszeit $t_{therm} = 0 - 120$ s bei $p(\text{He}) = 8,2 \cdot 10^{-7}$ mbar wurde die Ratenkonstante bei einem Druck $p(\text{CO}) = 2,3 \cdot 10^{-7}$ mbar und einer Reaktionszeit von 2 s bestimmt. Die Ratenkonstante wurde hier aus *einem* Messpunkt ermittelt. In Abbildung 75 ist die Adsorptionsratenkonstante in Abhängigkeit der reziproken Thermalisierungszeit t_{therm} aufgetragen. Für nicht thermalisierte Au_6^+ Cluster ergibt sich eine Ratenkonstante von $k_1 = 0,15 \cdot 10^{-11}$ cm^3/s . Die Ratenkonstante k_1 scheint linear von $1/t_{therm}$ abzuhängen. Für $t_{therm} \rightarrow \infty$ konvergiert k_1 gegen den Wert $k_1 = 2,7 \cdot 10^{-11}$ cm^3/s . Die Messungen zeigen, dass sich ein Au_6^+ Cluster mit einer anfänglichen translatorischen Energie von etwa 12 eV (zuzüglich der Energie, welche er vor der Aktivierung besaß) durch eine Thermalisierungszeit von 40 s mit Helium bei $p(\text{He}) = 8,2 \cdot 10^{-7}$ mbar soweit abkühlen lässt, dass die gemessene Ratenkonstante innerhalb 10% mit dem Konvergenzwert für $t_{therm} \rightarrow \infty$ übereinstimmt. Für nicht aktivierte Cluster sind Thermalisierungszeiten von 10–20 s bei vergleichbaren He-Drücken ausreichend. Die Schwingungstemperatur der Cluster vor der Thermalisierung ist nicht bekannt. Die Abhängigkeit der Reaktionsratenkonstante von der Thermalisierungszeit könnte somit auch prinzipiell (teilweise) auf eine Abnahme der inneren Energie der Cluster zurückzuführen sein. Messungen nicht thermalisierter und nicht aktivierter Au_6^+ Cluster zeigen Ratenkonstanten, welche mit auf 11,5 eV aktivierten Au_6^+ Cluster vergleichbar sind ($k_1 \approx 2 \cdot 10^{-12}$ cm^3/s). Die kinetische Energie der Cluster nach dem Einfang hängt vermutlich sehr entscheidend von den Einfangparametern ab. So wurde experimentell z.B. auch eine Abhängigkeit der Ratenkonstante von dem *sidekick*-Potential

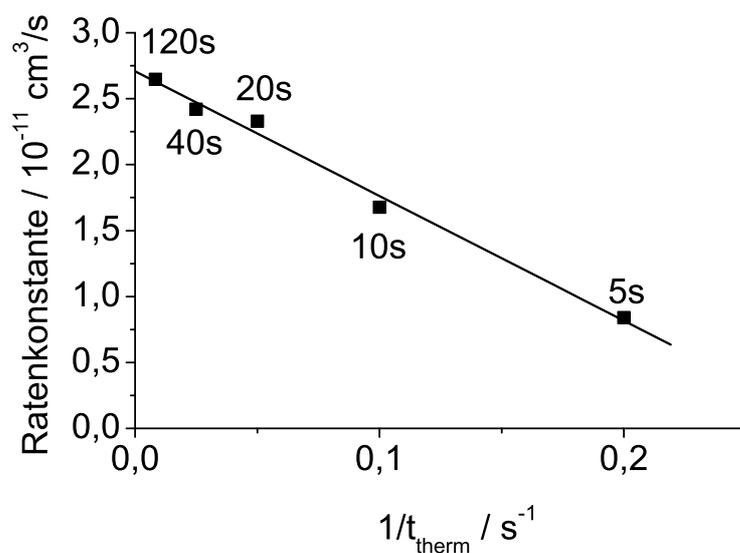


Abbildung 75: Ratenkonstante für die Reaktion von aktivierten Au_6^+ mit CO in Abhängigkeit der reziproken Thermalisierungszeit t_{therm} mit He. Die Ratenkonstante nicht thermalisierter Au_6^+ ($t_{\text{therm}}=0 \text{ s}$) beträgt $k_1 = 0,15 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$. Die angegebenen Zeiten entsprechen den Thermalisierungszeiten. Die durchgezogene Linie stellt eine lineare Kurvenanpassung an die Datenpunkte dar.

beobachtet. Für nicht aktivierte Cluster sind jedoch weniger Stöße mit Helium erforderlich um eine Konvergenz der Ratenkonstante zu erreichen.

C Pulsprogramm für Metallclusterexperimente

Folgendes Pulsprogramm kann für Gasphasenexperimente von Metallclustern verwendet werden. Die Ionen werden hierbei dynamisch mit Kühlgasunterstützung eingefangen. Zeilen, die mit ; beginnen, werden von *Xmass* nicht interpretiert.

```
;Initialisierungsblock
;#ES_block "Initialization"
;#ES_bitmap "init.bmp"
;#ES_eventtype initialization
;#ES_parameter d31
    d31 setnmr8^7 ; bit 7 control word 8 low = RF + mod out
; d31 setnmr8|5 ; digitize excitation set bit 5 high
    d31 setnmr8^5 ; digitize icr signal set bit 5 low

;#ES_conditional_pp DM bb
;d31 setnmr8|6 ; bit 6 set = unmixed signal to ADC
;#ES_conditional_pp DM hires d31 setnmr8^6
;bit 6 low = mixed signal to ADC
;#ES_conditional_pp RGAIN high d31 setnmr8^4
; bit 4 low = Receiver gain high
;#ES_conditional_pp RGAIN low d31 setnmr8|4
; bit 4 hi = Receiver gain low

1 ze
10 d0 ; pumping delay
    d31 reset:f1 reset:f2 ; reset the phase on both channels

;Quenchen der ICR-Zelle
;#ES_block "Empty Cell"
;#ES_bitmap "quenched.bmp"
;#ES_eventtype quench
;#ES_parameter p1
    p1:c26 ; Quench Pulse RCP 26
```

```
;Warte auf Trigger von Pulsgenerator
;#ES_block "Wait for Trigger on Trig0" optional on
;#ES_bitmap "photo_diss.bmp"
;#ES_eventtype user_pulse
;#ES_parameter d28

111 trigne1 ;wait for trigger on TCU (Trig0)
d28 ;delay
;Wait for Trigger from Q-Switch to synchronize exp with laser

;Öffne ICR-Zelle
;#ES_block "Lower trap potential" optional on
;#ES_bitmap "lower_trap.bmp"
;#ES_eventtype user_pulse
;#ES_parameter
    10u setnmr0|4    ; lower dynamic trap voltage
                    ; uses manual settings
                    ; triggered through AUX3 = RCP4

;Ionen-Transfer, Transferzeit p2
;#ES_block "Transfer" optional on
;#ES_bitmap "photo_diss.bmp"
;#ES_eventtype user_pulse
;#ES_parameter p2
    p2:c28          ; Transfer

;Schließe ICR-Zelle
;#ES_block "Raise trap potential" optional on
;#ES_bitmap "raise_trap.bmp"
;#ES_eventtype user_pulse
;#ES_parameter
    10u setnmr0^4 ;
```

```

;Pulse Kühlgas in die ICR-Zelle
;#ES_block "DynTrap PV3" optional on
;#ES_bitmap "p_valve.bmp"
;#ES_eventtype user_pulse
;#ES_parameter p24 d26
p24:c5; pulsed valve 3 on RCP 5
d26; pulsed valve pump down

;Gehe zu Marke 111 und wiederhole Einfang 129-mal
;#ES_block "Loop to trigger" optional on
;#ES_bitmap "p_valve.bmp"
;#ES_eventtype user_pulse
;#ES_parameter d2 129
lo to 111 times 129; collect multiple ion pakets 129 times
d2
;p30:c33 ;trigger out on AUX8 to test the experimental timing

;=====
;           Beginn des Experiments
;=====

;Breitbandisolation (optional)
;#ES_block "Isolation ONE" optional off
;#ES_bitmap "msms_sel_a.bmp"
;#ES_eventtype corr_sweep
;#ES_parameter p4 p14
    d31 p14:f1          ; set attn. for tx board 1 for ejection sweep
20 (p4 ph1 fq1):f1     ; correlated ejection sweep
    lo to 20 times 10   ; use loop counter L[0]
;#ES_flag_comment ;#FC_ fq1:f1 corr_sweep 0

;correlated-shots (optional)
;#ES_block "Correlated Shots ONE" optional off
;#ES_bitmap "cl_shots.bmp"

```

```

;#ES_eventtype corr_shot
;#ES_parameter p7 p17
    d31 p17:f1          ; set atten. on tx board 1
30 (p7 ph2 fq1):f1     ; high resolution clean-up shots
    lo to 30 times l3   ; use loop counter L[3]
;#ES_flag_comment ;#FC_ fq1:f1 corr_shot 0

;Pulsventil 1 (z.B. Thermalisierungsgas)
;#ES_block "Pulsed Valve 1" optional off
;#ES_bitmap "p_valve.bmp"
;#ES_eventtype user_pulse

;#ES_parameter p27 d3
    p27:c29            ; Pulsed Valve 1 on RCP 29
    d3

;Pumpzeit
;#ES_block "Pump down" optional off
;#ES_bitmap "react_del4.bmp"
;#ES_eventtype user_delay
;#ES_parameter d5
    d5                ; reaction delay

;Pulsventil 2 (z.B. Reaktionsgas)
;#ES_block "Pulsed Valve 2" optional off
;#ES_bitmap "p_valve.bmp"
;#ES_eventtype user_pulse
;#ES_parameter p15
    p15:c30           ; Pulsed Valve 2 on RCP 30

;Pumpzeit
;#ES_block "Pump down" optional off
;#ES_bitmap "react_del4.bmp"
;#ES_eventtype user_delay
```

```

;#ES_parameter d7
    d7                ; reaction delay

;=====
;           Anregung und Nachweis
;=====
;Excitation Block
;#ES_block "Excitation"
;#ES_bitmap "excite.bmp"
;#ES_eventtype excitation_sweep
;#ES_parameter p3 p13 p0 p10 p31

; put 1.00 MHz frequency out, then reset it
    d31 p10:f1        ; pumping delay
    (p0 ph31 fq1):f1  ; load dummy frequency into FCU
    d31 reset:f1      ; reset the phase on both channels

    d31 p13:f1        ; set atten. on tx board 1 for the detection

;#ES_conditional_pp EM shot    (p3 ph2 fq1):f1
; detection excitation shot
;#ES_conditional_pp EM shot
;#FC_ fq1:f1 excitation_shot

;#ES_conditional_pp EM sweep 40 (p3 ph2 fq1):f1
; detection excitation sweep
;#ES_conditional_pp EM sweep    10 to 40 times 131
;#ES_conditional_pp EM sweep
;#FC_ fq1:f1 excitation_sweep

;Detection_Block
;#ES_block "Detection"
;#ES_bitmap "detect.bmp"
;#ES_eventtype detection

```

```

;#ES_parameter d30

;#ES_conditional_pp DM hires    d30 fq1:f1
; receiver dead time and set mixer frequency for hr
;#ES_conditional_pp DM hires
;#FC_ fq1:f1 detection_mixer_freq

;#ES_conditional_pp DM bb      d30
; receiver dead time

    go = 10 ph2 ; scan loop

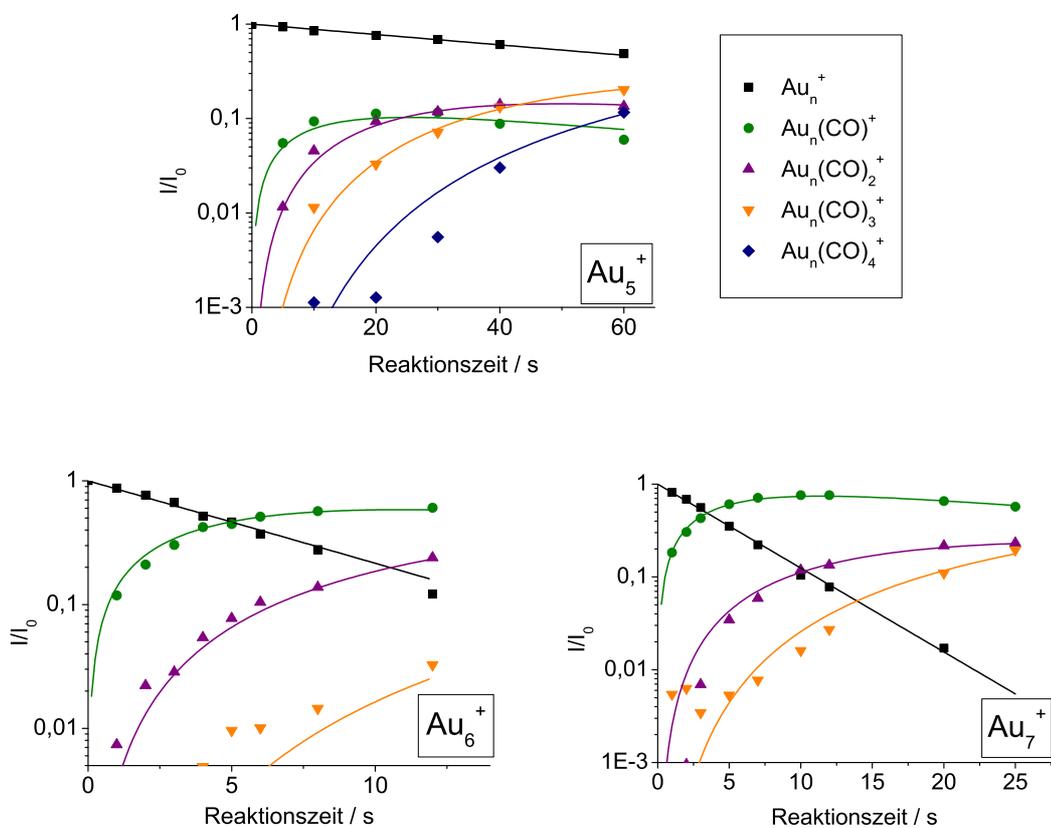
;Stop_Block
;#ES_block "Exit"
;#ES_bitmap "exit.bmp"
    wr #0 ; write data to disk
;    lo to 1 times 120
;save L[20] experiments in L[20] files

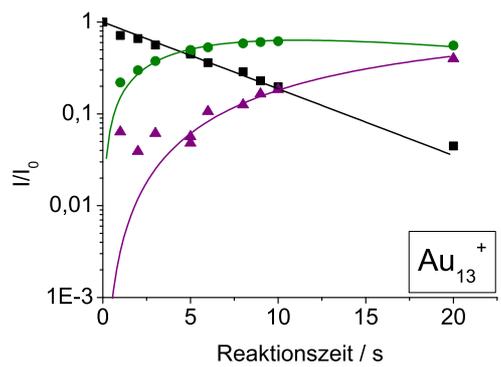
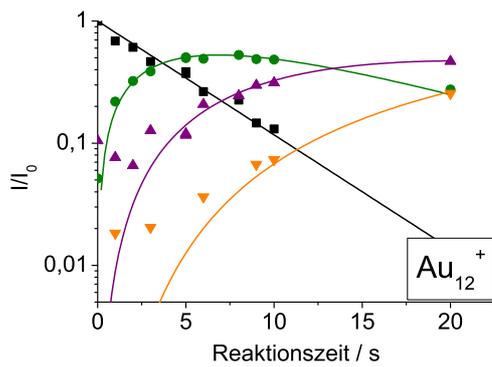
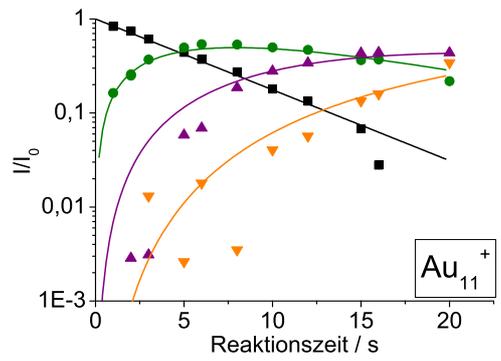
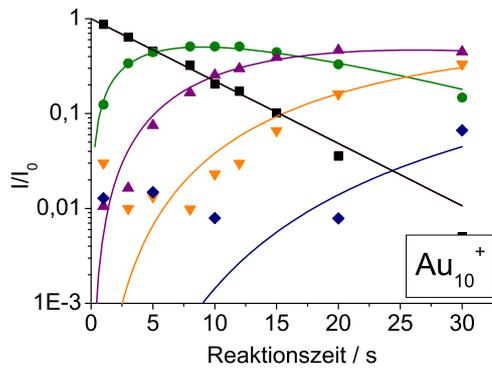
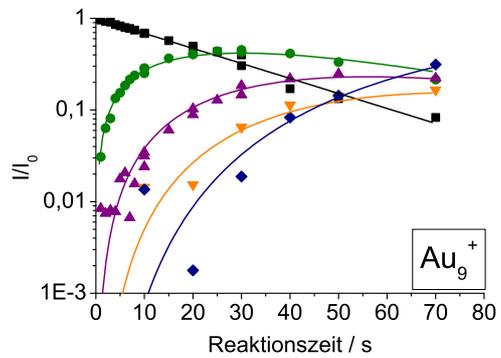
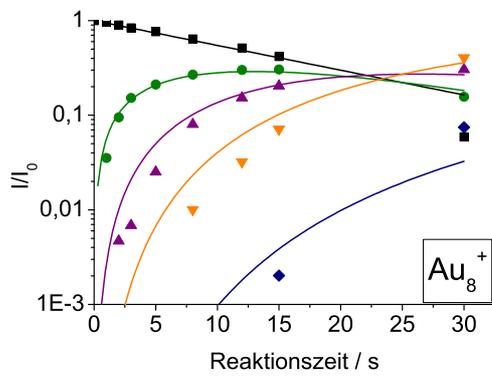
    exit ; end

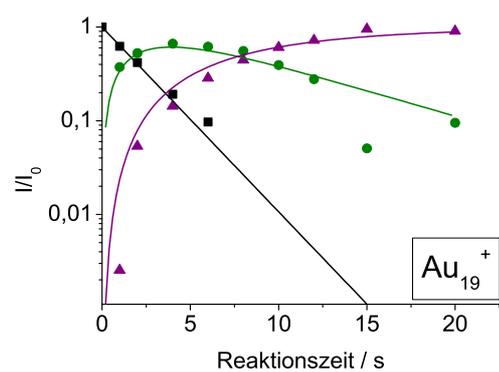
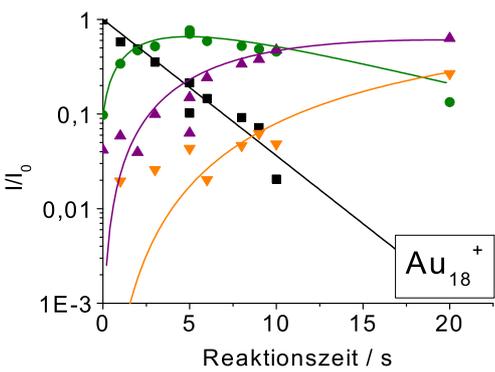
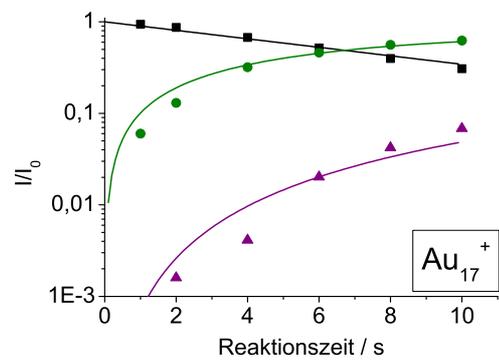
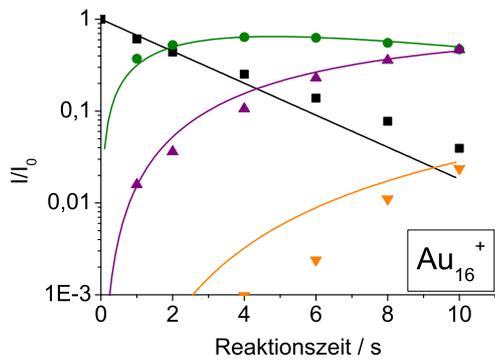
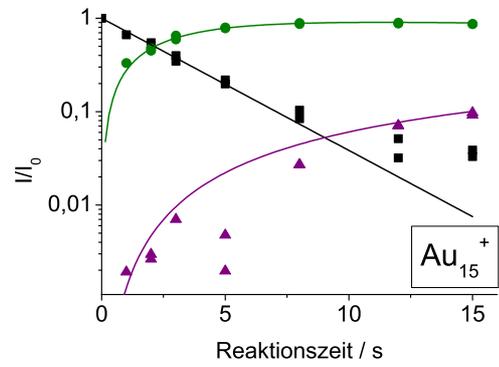
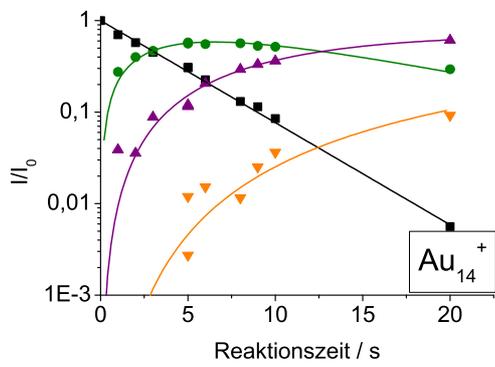
    ph1= 0 0 2 2 ; PAPS Excitation Phase 0 0 180 180
; PAPS variable =AP
    ph2= 2 2 0 0 ; PAPS Excitation Phase 180 180 0 0
    ph31= 0 0 2 2
; Phase program for 1 MHz synchronization freq.
```

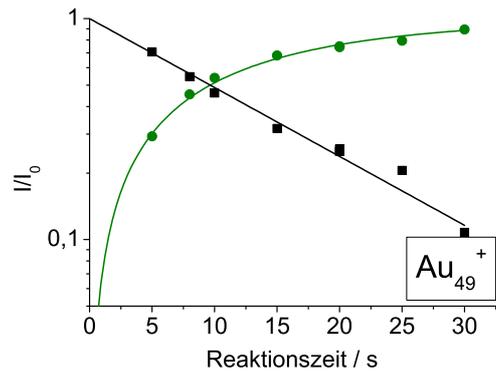
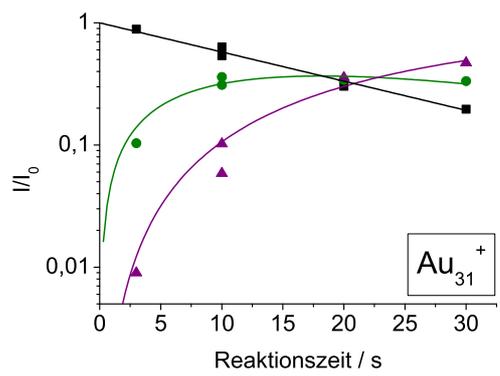
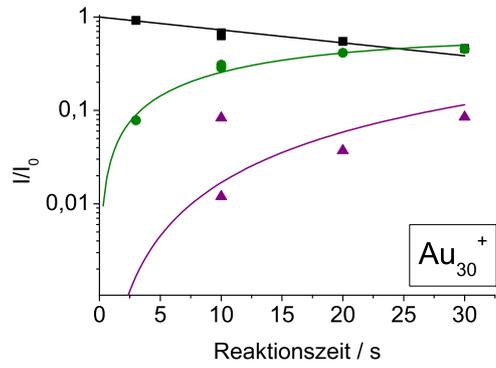
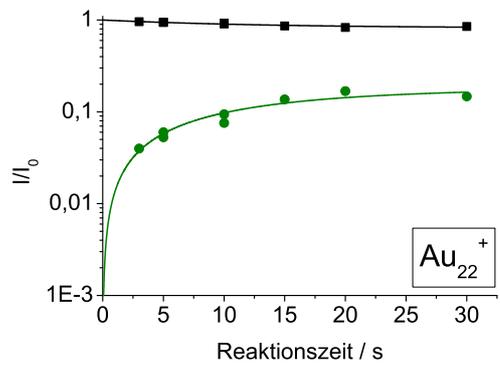
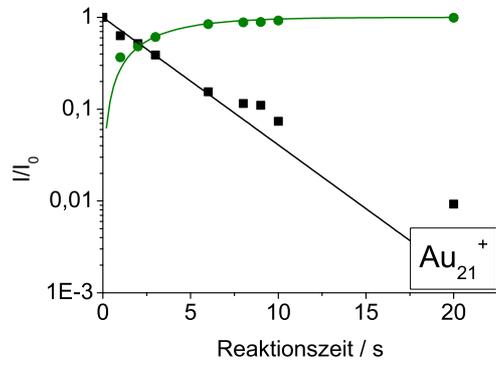
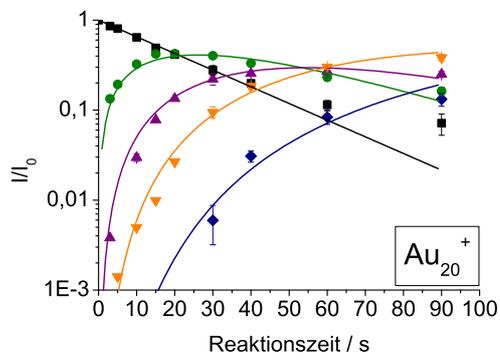
D Kinetiken

Nachfolgend sind einige repräsentative Reaktionskinetiken der kationischen Goldcluster Au_n^+ mit CO zusammengestellt.









E Ratenkonstanten der kationischen Goldcluster

Tabelle 15: CO-Adsorptionsratenkonstanten k_1 bis k_4 kationischer Goldcluster in $10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$ ^a.

Au_n^+	k_1	Δk_1	k_2	Δk_2	k_3	Δk_3	k_4	Δk_4
5	0,22	0,03	1,52	0,30	0,91	0,27	0,37	0,19
6	2,66	0,04	0,72	0,27	0,41	0,12	-	
7	4,34	1,00	0,41	0,04	0,78	0,23	-	
8	1,04	0,01	1,59	0,12	1,38	0,16	0,14	0,07
9	0,63	0,03	0,44	0,08	0,71	0,21	0,95	0,48
10	2,55	0,15	1,26	0,07	0,59	0,06	0,22	0,11
11	3,57	0,85	1,80	0,41	1,04	0,18	-	
12	3,17	0,80	1,39	0,24	0,87	0,36	-	
13	2,82	0,22	0,60	0,14	-		-	
14	4,34	0,09	1,28	0,16	0,26	0,08	-	
15	8,09	0,86	0,23	0,05	-		-	
16	6,78	0,26	1,56	0,31	0,26	0,09	-	
17	1,97	0,16	0,29	0,09	-		-	
18	6,17	0,63	1,56	0,21	0,52	0,16	-	
19	7,39	0,44	1,53	0,31	-		-	
20	1,32	0,05	0,55	0,11	0,73	0,21	0,43	0,22
21	6,06	0,79	<0,06		-		-	
22	0,33	0,12	-		-		-	
23	0,09	0,04	-		-		-	
24	0,31	0,07	-		-		-	
25	0,28	0,05	-		-		-	
26–29	< 0,02		-		-		-	
30	0,65	0,07	0,15	0,03	-		-	
31	1,21	0,18	0,86	0,17	-		-	
32	0,18	0,09	-		-		-	
33–40	< 0,02	-	-		-		-	
41	0,08	0,04	-		-		-	
42–47	< 0,02		-		-		-	
48	1,53	0,46	-		-		-	
49	1,25	0,38	-		-		-	
50–65	< 0,02		-		-		-	

^a Bei den Werten, bei denen kein experimenteller Fehler vorlag, wurde der Fehler wie folgt abgeschätzt: $k_1(\pm 15\%)$, $k_2(\pm 20\%)$, $k_3(\pm 30\%)$, $k_4(\pm 50\%)$.

F Schwingungswellenzahlen und

Rotationskonstanten von Au_{20}^+

Tabelle 16: Mittels DFT (BP86, def-SVP-Basis) berechnete Schwingungswellenzahlen des Au_{20}^+ -Tetraeders in C_1 -Symmetrie.

Wellenzahl $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}					
22,00	22,17	25,15	25,38	26,26	27,04
29,32	29,40	34,16	37,81	41,94	42,46
42,86	45,31	47,42	47,89	48,41	48,92
49,22	51,76	53,49	53,51	57,18	57,37
58,57	59,58	62,60	62,75	66,38	69,24
70,82	71,03	80,49	80,85	80,86	89,99
97,75	100,40	100,55	105,04	106,91	107,35
110,45	113,14	113,43	126,73	127,07	129,09
149,34	149,71	157,37	161,72	161,96	169,91

Tabelle 17: Mittels DFT (BP86, def-SVP-Basis) berechnete Rotationskonstanten des Au_{20}^+ -Tetraeders in C_1 -Symmetrie.

Rotationskonstanten \tilde{B} / cm^{-1}		
0,000479	0,000501	0,000479

Lebenslauf

Name	Marco Neumaier
Geburtstag	27. Oktober 1976
Geburtsort	Karlsruhe
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig
1983 – 1987	Grundschule, Schöllbronn
1987 – 1991	Rehabilitationszentrum, Neckargemünd
1991 – 1997	Eichendorff-Gymnasium, Ettlingen
WS 1997/98 – SS 2002	Chemiestudium an der Universität Karlsruhe (TH)
Feb. – Aug. 2002	Diplomarbeit unter der Leitung von Prof. M. M. Kappes am Institut für Nanotechnologie des Forschungszentrums Karlsruhe mit dem Thema: „Ladungs-Transfer-Kollisionen von Fulleren-Monoanionen und Fulleren-Dianionen mit SF ₆ in einer Penningfalle“
02. Sept. 2002	Diplom (Dipl. Chem.) der Universität Karlsruhe (TH)
Okt. 2002 – Mai 2007	Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Nanotechnologie (FZK) und Anfertigung dieser Doktorarbeit unter der Leitung von Prof. M. M. Kappes

Publikationsliste

- [1] S. Lebedkin, P. Schweiss, B. Renker, S. Malik, F. Hennrich, M. Neumaier, C. Stoermer, M. M. Kappes „Single-wall carbon nanotubes with diameters approaching 6 nm obtained by laser vaporization“, *Carbon*, **40**, 417–423, 2002.
- [2] O. Hampe, M. Neumaier, M. N. Blom, M. M. Kappes „On the generation and stability of isolated doubly negatively charged fullerenes“, *Chem. Phys. Lett.*, **354**, 303–309, (2002).
- [3] M. Neumaier, F. Weigend, O. Hampe, M. M. Kappes „Binding Energies of CO on gold cluster cations Au_n^+ (n=1-65): A radiative association kinetics study“, *J. Chem. Phys.*, **122**, 104702, (2005).
- [4] *Publisher's Note*: M. Neumaier, F. Weigend, O. Hampe, M. M. Kappes „Binding Energies of CO on gold cluster cations Au_n^+ (n=1–65): A radiative association kinetics study“, *J. Chem. Phys.*, **123**, 049901, (2005).
- [5] M. Neumaier, O. Hampe, M. M. Kappes „Electron transfer collisions between isolated fullerene dianions and SF_6 “ *J. Chem. Phys.*, **123** (7), 074318, (2005).
- [6] *Publisher's Note*: M. Neumaier, O. Hampe, M. M. Kappes „Electron transfer collisions between isolated fullerene dianions and SF_6 “ *J. Chem. Phys.*, **123** (7),

199902, (2005).

- [7] B. Concina, M. Neumaier, O. Hampe, M. M. Kappes „Photodetachment of Fullerene Monoanions and Dianions in a Penning Trap: Probes of Delayed Electron Emission and Associated Activation Barriers“, *Int. J. of Mass Spectrom.*, **252**, 110–116, (2006).
- [8] M. Neumaier, F. Weigend, O. Hampe, M. M. Kappes „Reactions of mixed silver-gold cluster cations Ag_mAu_n^+ ($m+n=4,5,6$) with CO: Radiative association kinetics and DFT computations“, *J. Chem. Phys.*, **125**, 104308, (2006).
- [9] B. Concina, M. Neumaier, O. Hampe, M. M. Kappes „Photodetachment of fullerene dianions: absorption cross-section measurement and probe of the Coulomb barrier“, In Vorbereitung für *J. Chem. Phys.*
- [10] M. Neumaier, F. Weigend, O. Hampe, M. M. Kappes „Binding energy and preferred adsorption sites of CO on gold and silver-gold cluster cations: Adsorption kinetics and quantum chemical calculations“, Im Druck, *Faraday Discuss.*

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Personen danken, welche zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

- *Prof. M. M. Kappes* für die sowohl interessante als auch herausfordernde Themenstellung, für die Diskussionsbereitschaft und die Freiheiten, welche er mir zugestand.
- *Dr. Oliver Hampe* für die Zusammenarbeit und Hilfe im Labor, die vielen Diskussionen, die freie Gestaltung der Arbeit und für seine stetige Motivationsgabe sowie für das Korrekturlesen in der Endphase dieser Arbeit.
- *Prof. M. Olzmann* für die freundliche Übernahme des Korreferats.
- *Lars Walter* für die Hilfe bei technischen Angelegenheiten und für das wöchentliche Befüllen des Magneten mit Flüssigstickstoff und *Mattias Kordel* für die Implementierung von automatisierten Messungen mit dem OPO-Lasersystem und für die vielen Diskussionen.
- *Oliver Kiowski* für die gesellige Zeit im Büro und für das Zuverfügungstellen von Süßigkeiten.
- *Dr. Florian Weigend* für die Unterstützung bei Fragen zu *Turbomole* und für die fruchtbare Zusammenarbeit.
- *Dr. Oliver Ehrler* für die vielen Diskussionen und für die Hilfe bei \LaTeX sowie *Esther Oger* für das Korrekturlesen.
- *Dr. Bruno Concina* und *Pavel Ryumin* für die ergebnisreiche Zusammenarbeit im Labor sowie *Prof. E. Nikolaev* für die Hilfe bei der Entwicklung des Ionentrichters.

- Allen Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt am Institut für Festkörperphysik unter der Leitung von *Herrn Schlenker* und den Angestellten der Universität Karlsruhe *Regina Fischer, Eberhard Kretzschmar, Guenter Zer-rath* und *Klaus Stree*.
- Allen weiteren Kollegen am Institut für Nanotechnologie (Forschungszentrum Karlsruhe) und am Lehrstuhl II (Universität Karlsruhe) für das gute Arbeitsklima.
- Ganz besonders möchte ich meiner Familie danken, die stets hinter mir ge-standen hat und mit ihrer Geduld und stetiger Unterstützung ganz entschei-dend zum Abschluss meines Studiums und zur Fertigstellung dieser Arbeit beigetragen hat.