

# **Elektronenbeugung in der Gasphase zur Strukturbestimmung von Metallclusterionen**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Naturwissenschaften**

**(Dr. rer. nat.)**

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

**Dissertation**

von

Diplom-Chemikerin

**Anne Lechtken**

aus Ludwigshafen am Rhein

Dekan:	Prof. Dr. S. Bräse
Referent:	Prof. Dr. M. M. Kappes
Korreferent:	Prof. Dr. R. Ahlrichs
Tag der mündlichen Prüfung:	13.02.2009



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Elektronenbeugung in der Gasphase</b>	<b>6</b>
2.1 Einführung in die Streutheorie	6
2.2 Streuung an einem starren Molekül	8
2.3 Streuung an einem zweiatomigen schwingenden Molekül	9
2.4 Anwendung der Streutheorie auf das Experiment	9
<b>3. Experimenteller Aufbau</b>	<b>12</b>
3.1 Das Vakuumsystem	13
3.2 Die Magnetronsputterquelle	14
3.3 Das Flugzeitmassenspektrometer	15
3.4 Die Paulfalle	16
3.5 Durchführung des Experimentes	21
3.6 Auswertung	22
<b>4. Dichtefunktionaltheorie</b>	<b>26</b>
<b>5. Strukturen von Goldclusteranionen und -kationen <math>Au_n^{-/+}</math> (<math>11 \leq n \leq 20</math>)</b>	<b>31</b>
5.1 $Au_n^-$ ( $11 \leq n \leq 20$ )	32
5.2 $Au_n^+$ ( $11 \leq n \leq 20$ )	52
5.3 Vergleich und Diskussion	70
<b>6. Goldclusterionen dotiert mit einem Fremdmetallatom</b>	<b>75</b>
6.1 Massenspektren	77
6.2 Die Strukturen von 18-Elektronenclustern der Form $Au_nM^{+/-}$	80
6.3 Goldclusteranionen mit magnetischem Fremdmetallatom $Au_{16}M^-$ (M = Fe, Co, Ni)	89
6.4 Weitere dotierte Goldclusteranionen $Au_nM^-$	94
6.5 Diskussion	98
<b>7. Die Struktur von <math>Cu_{55}^-</math></b>	<b>101</b>
<b>8. Strukturen von Zinnclusteranionen <math>Sn_n^-</math> (<math>12 \leq n \leq 26</math>)</b>	<b>104</b>
<b>9. Strukturen von Bismutclusteranionen <math>Bi_n^-</math> (<math>16 \leq n \leq 19</math>)</b>	<b>134</b>
<b>10. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>147</b>
<b>11. Anhang</b>	<b>151</b>
11.1 Weitere experimentelle Daten zu Goldclusteranionen	151
11.2 Weitere experimentelle Daten zu verschiedenen Metallclustern	154
11.3 Experimentelle Daten zu Größenverteilungen von Aluminiumclusteranionen	156
11.4 Vergleich der experimentellen Daten dotierter und reiner Goldcluster	158

11.5 Koaleszenz von Palladiumclusteranionen in der Paulfalle	161
<b>12. Literaturverzeichnis</b>	<b>166</b>

## 1. Einleitung

Metallcluster besitzen physikalische und chemische Eigenschaften, die sich z.T. deutlich von denen des Festkörpers unterscheiden. Beispielsweise zeigen deponierte Goldcluster katalytische Aktivität bezüglich der CO-Oxidation,<sup>1,2</sup> wohingegen Gold im Festkörper chemisch weitestgehend inert ist. Zum umfassenden Verständnis dieser Reaktivitäten ist die Kenntnis der Clusterstrukturen wichtig. Hierfür ist wiederum die Untersuchung in der Gasphase der erste Schritt, in der die Bestimmung der Strukturen durch die fehlende Wechselwirkung mit der Oberfläche sowohl theoretisch als auch experimentell einfacher möglich ist.

Grundsätzlich gibt es mehrere Herangehensweisen an die Ermittlung von Gasphasenclusterstrukturen, wobei experimentell wegen der nötigen Massenselektion in der Regel geladene Cluster untersucht werden. Eine erfolgreiche Methode, hauptsächlich für kleine Clusterionen, ist die Messung von Ionenmobilitäten. Hier wird der experimentelle Stoßquerschnitt mit berechneten Stoßquerschnitten von Modellstrukturen verglichen. In Kombination mit Dichtefunktionaltheorie (DFT) wurde hiermit beispielsweise in einer Arbeit von Weis *et al.* der Übergang von zwei- zu dreidimensionalen Goldclusteranionen bei der relativ großen Atomanzahl von  $n = 12$  erstmals beobachtet.<sup>3</sup> Eine weitere Möglichkeit der Strukturzuordnung besteht im Vergleich von Photoelektronenspektren von Clusteranionen mit theoretisch bestimmten elektronischen Zustandsdichten. Diese Methode ist vor allem geeignet bei Clustern mit hoher Symmetrie, wie z.B. bei der Zuordnung einer tetraedrischen Struktur zu  $\text{Au}_{20}^-$ <sup>4</sup> oder der ikosaedrischen Struktur zu  $\text{Ag}_{55}^-$  und  $\text{Cu}_{55}^-$ <sup>5</sup>. Auch durch Vergleich von Photodissoziationsspektren mit simulierten Schwingungsspektren lassen sich Strukturen bestimmen. In einer aktuellen Arbeit wurden Multiphotonen-Photodissoziationsexperimente mit FELIX (freier Elektronenlaser für Infrarotexperimente) an  $\text{Au}_n\cdot\text{Kr}$  durchgeführt. Auf diese Weise war es möglich, Strukturen neutraler Goldcluster ( $n = 7, 19, 20$ ) zu bestimmen, wobei eine Ionisation nur zum Massennachweis notwendig war.<sup>6</sup> Des Weiteren läßt sich auch Strukturinformation über elektronische Photodissoziationsspektroskopie gewinnen. So konnten von Gilb *et al.* durch Einphotonen-Photodissoziation von  $\text{Au}_n^-\cdot\text{Xe}$  ( $n = 7-11$ ) im sichtbaren Spektralbereich planare Strukturen von Goldclusteranionen bestätigt werden.<sup>7</sup>

In dieser Arbeit wurden Strukturen massenselektierter Clusterionen in der Gasphase mit Hilfe von Elektronenbeugung (TIED, „trapped ion electron diffraction“) bestimmt, die experimentellen Beugungsintensitäten wurden dabei mit simulierten Beugungsintensitäten von DFT-Modellstrukturen verglichen.

TIED besitzt den Vorteil, daß es als Beugungsexperiment eine direkte Strukturbestimmungsmethode ist, im Gegensatz zu PES und Photodissoziationsspektroskopie. Ionenmobilitätsmessungen sind als weitere direkte Strukturbestimmungsmethode, wie bereits erwähnt, hauptsächlich für Cluster mit wenigen Atomen geeignet. Bei TIED verbessert sich das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis des Beugungsbildes mit steigender Clustergröße, so daß die Aussagekraft mit der Clustergröße zunimmt. Typischerweise ist eine Strukturuntersuchung mit TIED bei Clustern ab 10 schweren Atomen möglich. Darüberhinaus ist mit TIED auch ein Rückschluß auf die Abweichung der mittleren Bindungslängen der DFT-Strukturen von den im Experiment vorliegenden im Rahmen des experimentellen Fehlers möglich.

Entwickelt wurde das TIED-Experiment in der Gruppe von J. H. Parks.<sup>8</sup> In Karlsruhe wurde dann diese Methode, vor allem in Hinblick auf die Stabilität des Experiments und das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis der Beugungsbilder, weiterentwickelt.<sup>9</sup> Es gibt derzeit zwei TIED-Apparaturen weltweit. Im Rahmen dieser Arbeit wurden weitere Optimierungen der Karlsruher TIED-Apparatur, d.h. der Clusterquelle, Elektronenkanone und Paulfalle, vorgenommen, des Weiteren wurde ein Sicherheitssystem implementiert.

Mit der TIED-Methode wurden in unserer Gruppe zunächst Strukturen der Silberclusterionen  $\text{Ag}_{55}^{+/-}$ <sup>10</sup> und  $\text{Ag}_n^+$  ( $19 \leq n \leq 79$ )<sup>11</sup> bestimmt, bei denen das ikosaedrische Strukturmotiv bei allen untersuchten Größen zu finden war. Ein Vergleich der Münzmetallclusterionen  $\text{M}_{20}^{+/-}$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ ) zeigte den deutlichen strukturellen Unterschied zwischen Goldclustern auf der einen und Kupfer- und Silberclustern auf der anderen Seite, verursacht durch relativistische Effekte bei Gold. Auch der Ladungszustand hat einen deutlichen Einfluß auf die Strukturen. Dabei bilden  $\text{Ag}_{20}^{+/-}$  und  $\text{Cu}_{20}^{+/-}$  Strukturen, die ein 13-atomiges Ikosaeder enthalten, das bei  $\text{Ag}_{20}^-$  verzerrt ist. Dahingegen liegt bei  $\text{Au}_{20}^-$  eine pyramidale Struktur vor und bei  $\text{Au}_{20}^+$  eine Mischung zwischen einer verzerrt ikosaedrischen und einer pyramidalen Struktur.<sup>12</sup> Auf die Strukturen von  $\text{Au}_{20}^{+/-}$  soll in dieser Arbeit noch einmal im Zusammenhang mit kleineren Goldclusterionen eingegangen werden. Auch der Goldcluster  $\text{Au}_{34}^-$  wurde bereits mit TIED untersucht. Dieser Cluster ist aufgrund des großen HOMO-LUMO-Abstands des korrespondierenden neutralen Clusters besonders interessant. In Kombination mit Photoelektronenspektroskopie (PES), DFT und zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie (TDDFT) konnte eine chirale Struktur mit  $\text{C}_3$ -Symmetrie zugeordnet werden.<sup>13</sup>

Ziel dieser Dissertation war es, die Strukturen unterschiedlicher Metallclusterionen mit TIED und DFT zu bestimmen. Alle TIED-Messungen wurden bei einer Temperatur von  $100 \pm 2$  K in der Paulfalle durchgeführt. Die Dichtefunktionalrechnungen wurden teilweise auch im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt. Im Folgenden soll kurz auf die Motivation für die einzelnen untersuchten Systeme und die erzielten Ergebnisse eingegangen werden:

### **Goldclusteranionen $Au_n^-$ ( $11 \leq n \leq 20$ )**

Goldcluster wurden in den letzten Jahren weitreichend theoretisch und auch experimentell untersucht. Ein Grund hierfür ist, daß deponierte Goldcluster, wie bereits erwähnt, wegen ihrer katalytischen Aktivität von großem technologischem Interesse sind.<sup>1,2</sup> Allgemein ist es naheliegend, Münzmetallcluster zu betrachten, da diese wegen der abgeschlossenen *d*-Schalen relativ einfach zu berechnen sind. Unter den Münzmetallclustern bilden Goldcluster die weitaus interessantesten Strukturen. Die Goldclusteranionen besitzen die einzigartigen strukturellen Eigenschaften, daß der Übergang von planaren zu dreidimensionalen Strukturen erst bei einer Größe von 12 Atomen stattfindet, was mit Ionenmobilitätsmessungen herausgefunden wurde.<sup>3</sup> In verschiedenen Arbeiten gibt es allerdings für den Übergang zu dreidimensionalen Strukturen Abweichungen zwischen Theorie und Experiment. In Rechnungen wurden bis  $n = 14$ <sup>14</sup> bzw. bis  $n = 16$ <sup>15,16</sup> planare Strukturen als energetisch günstigste Strukturen gefunden, jedoch wurden experimentell ab  $n = 14$  keine planaren Strukturen mehr beobachtet.<sup>14,16</sup> Bei den dreidimensionalen Goldclusteranionen gibt es noch weitere interessante strukturelle Motive und ebenfalls Diskrepanzen zwischen den Strukturzuordnungen unterschiedlicher experimenteller Arbeiten. Mit PES wurde für  $n = 16$ – $18$  das Strukturmotiv des hohlen Käfigs<sup>17</sup> und für  $n = 20$  eine tetraedrische Struktur<sup>4</sup> gefunden. Dahingegen wurde mit TIED-Messungen von Parks *et al.* zu  $n = 18$  eine pyramidale Struktur zugeordnet.<sup>16</sup> Bei  $n = 17$  konnte in den bisherigen Arbeiten zwischen verschiedenen Käfigstrukturen nicht unterschieden werden. Darüberhinaus wurden bei  $n = 15$  in verschiedenen Arbeiten unterschiedliche flach-dreidimensionale Strukturen zugeordnet.<sup>16,17</sup> Aufgrund der offenen Fragen wurden in dieser Arbeit die Strukturen mit TIED-Spektren der optimierten Karlsruher TIED-Apparatur noch einmal untersucht. Die Ergebnisse besitzen ein besseres Signal-zu-Rauschen-Verhältnis als die Daten der Arbeit von Parks *et al.*<sup>16</sup>. Als Folge konnten noch offene Strukturfragen eindeutig geklärt werden.

### **Goldclusterkationen $Au_n^+$ ( $11 \leq n \leq 20$ )**

Im Gegensatz zu den Anionen wurden die meisten Goldclusterkationen dieses Größenbereichs noch nicht experimentell untersucht. Es war interessant zu betrachten, welche strukturellen Unterschiede zu den Anionen auftreten. Bis  $n = 13$  existieren Strukturzuordnungen durch Ionenmobilitätsmessungen<sup>18</sup>, die hier ab  $n = 11$  mit TIED verifiziert wurden. Ab  $n = 14$  wurden erstmals in dieser Arbeit Strukturen von Goldclusterkationen experimentell zugeordnet. Ermöglicht wurde dies durch Kombination der TIED-Daten mit Ergebnissen einer Struktursuche durch einen genetischen Algorithmus in Kombination mit DFT-Rechnungen (C. Neiß, R. Ahlrichs). Diese Kombination wurde in dieser Arbeit erstmals angewendet.

### **Dotierte Goldclusterionen $Au_nM^{+/-}$ ( $M = Cu, Ag, Nb, Zr, Fe, Co, Ni$ )**

Durch die Dotierung von Goldclustern ist eine Veränderung derer elektronischen und geometrischen Eigenschaften möglich. Es sollten zum einen die Strukturen verschiedener 18-Valenzelektronencluster ( $M = Cu, Ag, Nb, Zr$ ) untersucht werden, d.h. ob die abgeschlossene elektronische Konfiguration besondere abgeschlossene Struktur motive zur Folge hat. Zu den hier untersuchten Systemen existierten bisher experimentell nur PES-Arbeiten zu  $Au_{12}Nb^-$ <sup>19</sup> und  $Au_{16}Cu^-$ <sup>20</sup>. Zum anderen wurden in Kombination mit Photoelektronenspektren (L. S. Wang *et al.*) und Ergebnissen einer Struktursuche mit einem „basin-hopping“-Algorithmus (X. C. Zeng *et al.*) Strukturen zu  $Au_{16}M$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ) zugeordnet.<sup>21</sup> Dabei ist es interessant, inwieweit die magnetischen Eigenschaften des Dotierungsatoms im Cluster erhalten bleiben.

### **Das Kupferclusteranion $Cu_{55}^-$**

Für den Cluster  $Cu_{55}^-$  wurde bereits mit PES eine abgeschlossene Ikosaederstruktur zugeordnet.<sup>5</sup> Im Gegensatz zum korrespondierenden Silbercluster gab es dazu bisher keine weitere experimentelle Bestätigung, weswegen dieser Cluster hier noch einmal untersucht wurde.

### **Zinnclusteranionen $Sn_n^-$ ( $12 \leq n \leq 26$ )**

Zinn besitzt die Eigenschaft, daß der Festkörper oberhalb 286 K metallisch ist ( $\beta$ -Zinn) und unterhalb dieser Temperatur halbleitend ( $\alpha$ -Zinn). Es war nun interessant zu untersuchen, ob die Cluster in eine der beiden Modifikationen einzuordnen sind. Im betrachteten Größenbereich gab es bisher nur eine experimentelle Arbeit zu Zinnclusteranionen, dabei wurde  $Sn_{12}^-$  eine hohle ikosaedrische Struktur zugeordnet.<sup>22</sup> Mit Hilfe einer Struktursuche mit dem oben genannten genetischen Algorithmus (N. Drebov, N. R. M. Crawford, R. Ahlrichs) wurden den Zinnclusteranionen ab  $n = 13$  erstmals Strukturen experimentell zugeordnet. Bis  $n = 15$  liegen ebenfalls Ionenmobilitätsmessungen aus unserer Gruppe vor. Es konnte die hohle iko-



saedrische Struktur bei  $n = 12$  bestätigt werden und weiterhin gezeigt werden, daß die größeren Anionen prolate Strukturen bestehend aus verknüpften Clustereinheiten ausbilden.

### **Bismutclusteranionen $\text{Bi}_n^-$ ( $16 \leq n \leq 19$ )**

Im Vergleich zu den leichteren Elementen der Gruppe 15 ist zu Bismutclustern bisher relativ wenig bekannt. Im betrachteten Größenbereich wurden experimentell noch in keinem Ladungszustand Strukturen zugeordnet. In dieser Arbeit waren Strukturzuordnungen wiederum durch eine Kombination von TIED-Daten mit Strukturen aus dem genetischen Algorithmus (C. Neiß) möglich.

Diese Arbeit ist wie folgt aufgebaut: Zunächst sollen kurze Einführungen in die Theorie der Elektronenbeugung, in den experimentellen Aufbau und die Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie gegeben werden. Anschließend werden die mit TIED und DFT zugeordneten Strukturen vorgestellt. Dabei werden zuerst die Goldclusterionen diskutiert, anschließend die dotierten Goldclusterionen, der Cluster  $\text{Cu}_{55}^-$  und schließlich die Zinn- und Bismutclusteranionen.

## 2. Elektronenbeugung in der Gasphase

Gasphasenelektronenbeugung stellt ein wichtiges Instrument zur Strukturbestimmung dar. Im 20. Jahrhundert wurden mit dieser Methode mehrere tausend Molekülstrukturen aufgeklärt, z.T. in Kombination mit quantenchemischen Rechnungen und anderen experimentellen Methoden, wie z.B. Mikrowellenspektroskopie.

Die theoretischen Voraussetzungen zum Verständnis der Elektronenbeugung wurden zum einen von Debye geschaffen,<sup>23</sup> der 1915 Röntgenbeugungsintensitäten starrer Moleküle mit zufälliger räumlicher Orientierung untersucht hat. Zum anderen begründete de-Broglie 1924 den Welle-Teilchen-Dualismus, dadurch wird u.a. auch Elektronen eine Wellenlänge zugeordnet, was Voraussetzung für Beugungseffekte ist. Experimentell wurde die Gültigkeit der Braggschen Gleichung für Elektronen erstmals von Davisson und Germer 1927 an einer Nickeloberfläche gezeigt.<sup>24</sup> Im selben Jahr beobachtete G. P. Thomson die Elektronenbeugung beim Durchdringen von Metallfolien.

Mark und Wierl nahmen 1930 das erste Elektronenbeugungsspektrum auf,<sup>25</sup> es wurde mit 45 keV-Elektronen am Beispiel Tetrachlormethan gezeigt, daß es möglich ist, innerhalb einer Zehntelsekunde eine ausreichende Beugungsintensität zu erreichen. Dies stellte eine Verkürzung der Meßzeit um den Faktor 1000–10000 im Vergleich zur Röntgenbeugung dar. Das bessere Signal-zu-Rauschen-Verhältnis läßt sich dadurch erklären, daß bei der Röntgenbeugung die Beugung nur an den Elektronen stattfindet, wohingegen bei der Elektronenbeugung am Coulombpotential des gesamten Atoms gebeugt wird.

Im Folgenden soll kurz auf die theoretischen Grundlagen der Elektronenbeugung eingegangen werden. Es soll hier nur elastische Streuung betrachtet werden, inelastische und Mehrfachstreuung werden vernachlässigt.

### 2.1 Einführung in die Streutheorie<sup>26</sup>

Die einfallenden Elektronen können, gemäß ihrer Wellennatur, als ebene Welle beschrieben werden, die sich in z-Richtung ausbreitet und den Wellenvektor  $k_0$  besitzt:

$$\Psi_0 = A e^{ik_0 z}. \quad (2-1)$$

Dies ist eine Lösung der freien Schrödingergleichung.

Trifft der Elektronenstrahl auf ein Atom oder Molekül, wird dessen Wellenfunktion durch folgende Schrödingergleichung mit dem Potential  $\varphi$  beschrieben:

$$\Delta\Psi + k_0^2\Psi = -\frac{2me}{\hbar^2}\varphi \cdot \Psi. \quad (2-2)$$

Dabei ist  $\Psi$  die Summe der einfallenden Welle  $\Psi_0$  und der gestreuten Welle  $\Psi'$ .

Nimmt man an, daß der Betrag der gestreuten Welle sehr viel kleiner als der der einfallenden Welle ist, vereinfacht sich Gleichung (2-2) in der sog. ersten Bornschen Näherung zu:

$$\Delta\Psi' + k_0^2\Psi' = -\frac{2me}{\hbar^2}\varphi \cdot Ae^{ik_0z}. \quad (2-3)$$

Löst man nun diese Gleichung näherungsweise und unter Berücksichtigung des gesamten Streuvolumens  $V$ , erhält man folgenden Ausdruck für die gestreute Welle an einem Beobachtungspunkt mit den Koordinaten  $\underline{R}_0$ :

$$\Psi'(\underline{R}_0) = \frac{2\pi me}{h^2} A \frac{e^{ik_0R}}{R} \int_V \varphi(\underline{r}) e^{i(\underline{s}\cdot\underline{r})} d\underline{r}. \quad (2-4)$$

Dabei gibt  $\underline{r}$  die Koordinaten innerhalb des Streuers an,  $\underline{s}$  ist der sog. Streuvektor, der die Differenz des Vektors mit Betrag  $k_0$  in z-Richtung zu einem Vektor desselben Betrages in Richtung des Beobachtungspunktes angibt. Der Betrag des Streuvektors ist wie folgt definiert:

$$s = |\underline{s}| = 2k_0 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right). \quad (2-5)$$

Für kleine Winkel ist  $s$  in erster Näherung proportional zum Streuwinkel. Beugungsintensitäten werden in der Regel als Funktion von  $s$  angegeben, da dieses eine von den experimentellen Abmessungen unabhängige Größe ist.

Das Potential  $\varphi(\underline{r})$  in Gleichung (2-4) wird durch die Geometrie des Moleküls bestimmt, d.h. dessen Kernpositionen und Elektronendichteverteilung. In der Partialwellenmethode wird nun für die Atome ein kugelsymmetrisches Potential angenommen. Damit erhält für man die an einem Atom gestreute Welle eine Kugelwelle als exakte Lösung von Gleichung (2-2):

$$\Psi'(R) = A \frac{1}{R} f(\theta) e^{ik_0R}. \quad (2-6)$$

Hierbei bezeichnet  $R$  den Abstand des Beobachtungspunktes vom Streuzentrum und  $f(\theta)$  die sog. Streuamplitude als Funktion des Streuwinkels.

Nach der Partialwellenmethode kann die Streuamplitude eines Atoms allgemein in einen Betrag und eine Phase  $\eta(s)$  wie folgt unterteilt werden:

$$f(s) = |f(s)| \exp[i\eta(s)]. \quad (2-7)$$

Dabei sind die Phasen abhängig von der Wellenlänge der Elektronen und von dem Potential des Streuers. Im Teilchenmodell hängt die Phase davon ab, wie weit das Elektron in das Atom eindringt, im Wellenmodell davon, wie groß die Verzögerung des Wellenpaketes im Raum des Atoms ist. Insbesondere zur Beschreibung von Streuung an Molekülen mit Atomen sehr unterschiedlicher Ordnungszahl sind diese Phasen von Bedeutung.

Beträge und Phasen von Streuamplituden sind für verschiedene kinetische Energien der Elektronen und verschiedene Atomsorten numerisch berechnet und tabelliert worden und wurden in dieser Arbeit zur Auswertung der Beugungsspektren verwendet.<sup>27</sup>

## 2.2 Streuung an einem starren Molekül<sup>26</sup>

Betrachtet man nun ein Molekül, so läßt sich die am  $i$ -ten Atom gestreute Welle an einem Beobachtungspunkt im Abstand  $R$  vom Molekül wie folgt ausdrücken:

$$\Psi'_i(\underline{R}) = KA \frac{e^{ik_0 R}}{R} f_i(\theta) e^{i(\underline{s} \cdot \underline{r}_i)}. \quad (2-8)$$

Dabei bezeichnet  $K$  eine Konstante,  $A$  einen Normierungsfaktor,  $f_i(\theta)$ , und  $\underline{r}_i$  stehen für die Streuamplitude und den Ort eines Atoms im Molekül.

Im Modell der unabhängigen Atome, in dem das Molekül als Anordnung von freien Atomen in der Molekülgeometrie betrachtet wird, gilt:

$$\Psi(\underline{R}) = \sum_{i=1}^N \Psi'_i(\underline{R}) = KA \frac{e^{ik_0 R}}{R} \sum_{i=1}^N f_i(\theta) e^{i(\underline{s} \cdot \underline{r}_i)}. \quad (2-9)$$

Die Elektronenstreuintensität kann als Stromdichte ausgedrückt werden:

$$I = \frac{\hbar}{2im} \left[ \Psi'^* \frac{d}{dR} \Psi' - \Psi' \frac{d}{dR} \Psi'^* \right]. \quad (2-10)$$

Damit erhält man die Streuintensität als Funktion von  $s$  bei der Streuung an einem starren Molekül mit der Abkürzung  $\underline{r}_{ij} = \underline{r}_j - \underline{r}_i$  wie folgt:

$$I(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i(s) f_j^*(s) e^{i(\underline{s} \cdot \underline{r}_{ij})}. \quad (2-11)$$

$I_0$  bezeichnet hierbei die Stromdichte der einfallenden Elektronen.

Wird zusätzlich die zufällige Orientierung der Moleküle im Raum berücksichtigt, kann die Streuintensität wie folgt hergeleitet werden:

$$I(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i(s) f_j^*(s) \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}}. \quad (2-12)$$

Hieraus läßt sich erkennen, daß trotz unterschiedlicher Orientierungen der Moleküle charakteristische Interferenzen, die von den interatomaren Abständen  $r_{ij}$  abhängen, im Beugungsmuster erscheinen. Gleichung (2-12) kann nun formal in zwei Anteile unterteilt werden, von denen der erste unabhängig von der Molekülgeometrie ist ( $i = j$ , sog. atomare Streuung):

$$I_a(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} \sum_{i=1}^N |f_i(s)|^2 \quad (2-13)$$

und der zweite von der Anordnung der Atome im Molekül abhängt ( $i \neq j$ , sog. molekulare Streuung):

$$I_m(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N f_i(s) f_j^*(s) \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}}. \quad (2-14)$$

Setzt man nun die atomaren Streuamplituden gemäß Gleichung (2-7) ein, erhält man:

$$I_m(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N |f_i(s)| |f_j(s)| \cos[\eta_i(s) - \eta_j(s)] \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}}. \quad (2-15)$$

### 2.3 Streuung an einem zweiatomigen schwingenden Molekül<sup>26</sup>

Das Molekül als starr anzunehmen, stellt natürlich eine grobe Näherung dar, selbst im Schwingungsgrundzustand sind die Schwingungsamplituden nicht zu vernachlässigen.

Nimmt man für die Atome harmonische Schwingungen an, kann man für ein zweiatomiges Molekül folgende molekulare Streuintensität herleiten:

$$I_m(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} |f_1(s)| |f_2(s)| \cos[\eta_1(s) - \eta_2(s)] \exp\left(-\frac{l^2}{2} s^2\right) \frac{\sin\left[s\left(r_e - \frac{l^2}{r_e}\right)\right]}{sr_e}. \quad (2-16)$$

Dabei steht  $r_e$  für den Gleichgewichtsabstand und  $l^2$  für die mittlere quadratische Schwingungsamplitude bei einer bestimmten Temperatur. Im Vergleich zum starren Molekül dämpft der Exponentialfaktor die Streuintensität mit zunehmenden s-Werten, außerdem findet eine Phasenverschiebung um  $(l^2 / r_e)$  statt.

### 2.4 Anwendung der Streutheorie auf das Experiment

Zur vereinfachten Betrachtung wird die modifizierte molekulare Beugungsintensität eingeführt:

$$sM(s) = s \frac{I_m(s)}{I_a(s)} = s \left( \frac{I(s)}{I_a(s)} - 1 \right). \quad (2-17)$$

Im Falle von Clustern mit nur einer Atomsorte vereinfacht sich (2-15) zu:

$$I_m(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} |f(s)|^2 \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}} \quad (2-18)$$

und (2-13) zu:

$$I_a(s) = N \frac{K^2 I_0}{R^2} |f(s)|^2. \quad (2-19)$$

Damit erhält man folgenden Ausdruck für die modifizierte molekulare Beugungsintensität eines homoatomaren starren Clusters:

$$sM(s) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{\sin(sr_{ij})}{r_{ij}}. \quad (2-20)$$

Betrachtet man nun die Schwingungsbeiträge in Gleichung (2-16), so kann man unter der Annahme, daß die Schwingungsamplituden für alle Schwingungen im Cluster klein sind ( $l^2 \ll r_e$ ), die Phasenverschiebungen  $l^2 / r_e$  vernachlässigen. Führt man des Weiteren unter der Annahme, daß alle Schwingungen im Cluster ähnliche Amplituden besitzen, als Näherung eine mittlere quadratische Schwingungsamplitude  $L^2$  ein, erhält man wiederum für den homoatomaren Cluster:

$$sM(s) = \frac{1}{N} \exp\left(-\frac{L^2}{2} s^2\right) \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{\sin(sr_{ij})}{r_{ij}}. \quad (2-21)$$

Für heteroatomare Cluster erhält man analog zu (2-21):

$$sM(s) = \exp\left(-\frac{L^2}{2} s^2\right) \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N |f_i(s)| |f_j(s)| \cos(\eta_i(s) - \eta_j(s)) \frac{\sin(sr_{ij})}{r_{ij}}}{\sum_{i=1}^N |f_i(s)|^2}. \quad (2-22)$$

Führt man ein Elektronenbeugungsexperiment an einem Molekularstrahl hoher Dichte durch, erhält man ein ausreichendes Signal-zu-Rauschen-Verhältnis, um die Daten bis zu einem relativ großen Wert von  $s_{max} \approx 30 \text{ \AA}^{-1}$  auswerten zu können und so einzelne Bindungslängen bestimmen zu können. In diesem Fall kann die radiale Verteilung als Fouriertransformierte der  $sM$ -Funktion wie folgt gewonnen werden:<sup>26</sup>

$$f(r) = \int_{s=0}^{s_{\max}} sM(s) \exp(-as^2) \sin(sr) ds. \quad (2-23)$$

Dabei wird  $a$  im exponentiellen Dämpfungsfaktor so gewählt, daß der Bereich von  $s_{\max}$  bis  $\infty$  vernachlässigt werden kann. Bei kleinen  $s$ -Werten, bei denen keine Daten vorliegen, werden die Daten durch ein Modell ersetzt.

Bei der Elektronenbeugung an Clusterionen wird die Dichte der Clusterwolke durch die Ladung (Coulombabstoßung) begrenzt. Außerdem ist in dieser Arbeit die Anzahl der Ionen durch die Massenselektion in der Paulifalle begrenzt, die nur bis zu einer bestimmten maximalen Ionenzahl funktioniert. Daraus resultiert ein limitiertes Signal-zu-Rauschen-Verhältnis, das auch durch weitere Faktoren, wie z.B. den Hintergrund, begrenzt ist. Aus diesem Grund konnte nur der Bereich bis  $s_{\max} = 8\text{--}12 \text{ \AA}^{-1}$  betrachtet werden, der maximal erreichbare  $s$ -Wert hängt dabei wiederum von der Größe des Clusters ab.

### 3. Experimenteller Aufbau

Folgende Abbildung zeigt eine Übersicht über den Aufbau der TIED-Apparatur:

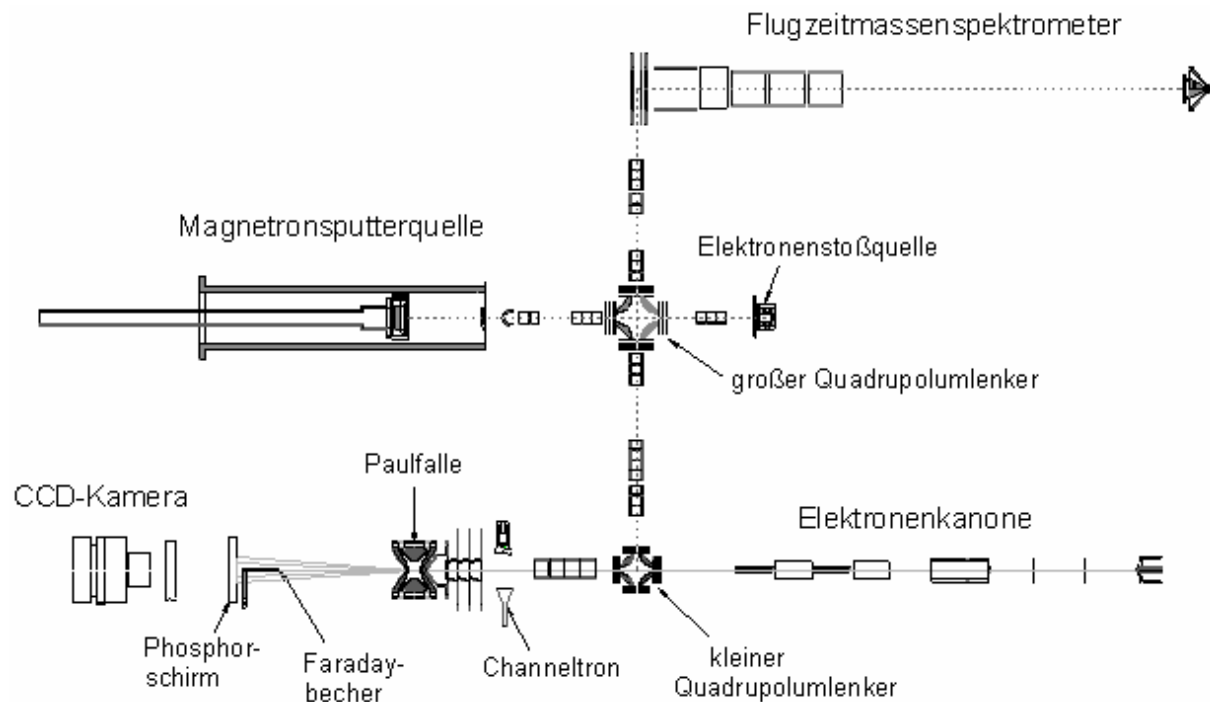


Abb. 3.1: Experimenteller Aufbau der TIED-Apparatur<sup>9</sup>

Die Clusterionen werden in der Magnetronsputterquelle erzeugt und können im großen Quadrupolumlenker zum Flugzeitmassenspektrometer umgelenkt werden, um dort die Clusterverteilung zu überprüfen und ggf. Parameter der Ionenoptiken und der Quelle nachzuoptimieren. Für das Elektronenbeugungsexperiment werden die Ionen zum kleinen Quadrupolumlenker und schließlich zur Paulfalle umgelenkt, um sie dort zu speichern und zu massenselektieren. Durch geeignete Wahl der Spannungen im großen Quadrupolumlenker und in den Ionenoptiken können entweder Kationen oder Anionen zur Falle umgelenkt werden, da beide Ladungszustände in der Magnetronsputterquelle erzeugt werden; der Neutralstrahl wird bereits im großen Quadrupolumlenker separiert.

Die Elektronen für das Elektronenbeugungsexperiment werden in der Elektronenkanone von einem Wolframfilament emittiert, auf eine kinetische Energie von 40 keV beschleunigt und fokussiert. Durch eine Öffnung in einer Paulfallenendkappe gelangt der Elektronenstrahl in die Paulfalle, wo er an der Clusterwolke gebeugt wird. Das Elektronenbeugungsbild wird auf einem phosphoreszierenden Schirm erzeugt und durch eine externe CCD (charge-coupled device)-Kamera über ca. 30 s aufgenommen. Der nicht gestreute Anteil des Elektronenstrahls wird dabei durch den Faradaybecher aufgefangen. Nach Aufnahme des Beugungsbildes wird von den gespeicherten Ionen mit Hilfe des Channeltrondetektors ein Massen-



spektrum aufgenommen, um zu bestätigen, daß sich nur massenselektierte Cluster in der Falle befunden haben.

Die Elektronenstoßquelle am großen Quadrupolumlenker diene in dieser Arbeit zur Erzeugung von  $C_{60}$ -Ionen für die Kalibrierung der Massenspektren im Flugzeitmassenspektrometer und in der Paulfalle.

Eine ausführliche Beschreibung der Apparatur befindet sich in der Dissertation von M. N. Blom.<sup>9</sup>

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die TIED-Apparatur weiter optimiert. Durch eine Sicherheitsabschaltung für die Elektronenkanone bei unzureichendem Vakuum können jetzt auch Messungen über Nacht durchgeführt werden, was die Messungen effektiv verkürzt. Nach einer Rejustierung des Elektronenstrahls mit einer xyz-Verschiebungseinheit können jetzt höhere Stromstärken für den auf die Cluster treffenden Elektronenstrahl erreicht werden ( $4 \mu\text{A}$  statt  $1 \mu\text{A}$ ), was ebenfalls die Meßzeit verkürzt. Durch den Austausch der Isolatoren in der Paulfalle gegen solche mit besseren elektrischen Eigenschaften bei höheren Temperaturen können jetzt dort temperaturabhängige Messungen bis  $650 \text{ K}$  (statt  $450 \text{ K}$ ) durchgeführt werden.

Im Folgenden soll kurz auf einige Teile der TIED-Apparatur eingegangen werden.

#### 3.1 Das Vakuumsystem

Die Kammer der Magnetronsputterquelle wird von zwei Turbomolekularpumpen evakuiert (Oerlikon-Leybold,  $1000 \text{ l/s}$ ), es wird ohne Gaslast ein Enddruck von ca.  $9 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$  erreicht, im Betrieb ca.  $10^{-3} \text{ mbar}$  in der Quellenkammer und ca.  $1 \text{ mbar}$  in der Aggregationsstrecke der Clusterquelle.

In der Kammer des großen Quadrupolumlenkers beträgt der Druck ohne Gaslast ca.  $2 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ , gepumpt durch eine Turbomolekularpumpe mit dem Durchfluß  $360 \text{ l/s}$  (Oerlikon-Leybold), im Flugzeitmassenspektrometer wird derselbe Druck erreicht (Oerlikon-Leybold, Turbomolekularpumpe,  $1000 \text{ l/s}$ ). Im Betrieb betragen die Drücke jeweils maximal  $9 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$  bzw.  $2 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ , d.h. bei dem maximal verwendeten Gasdurchfluß in der Quelle.

In der Streukammer wird ein Druck von bis zu  $6 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$  erreicht (Varian, Turbomolekularpumpe,  $1000 \text{ l/s}$ ), hinter dem Helium-Pulsventil ist eine weitere Turbomolekularpumpe zur Evakuierung der Heliumleitung angebracht (Oerlikon-Leybold,  $50 \text{ l/s}$ ). Ein hinreichend niedriger Druck ist notwendig, um bei der Elektronenbeugung nicht zuviel Hintergrundstreuung zu erhalten. Die Elektronenkanone wird bis zu einem Druck von  $9 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$  evakuiert (Oerlikon-Leybold, Turbomolekularpumpe,  $360 \text{ l/s}$ ). Eine Sicherheitsschaltung gewährleistet, daß bei einem zu hohen Druck (einstellbar, hier:  $3 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ ) die Elektronenkanone abgeschaltet wird, damit das Filament nicht geschädigt wird.

### 3.2 Die Magnetronsputterquelle

In folgender Abbildung ist ein Querschnitt durch die Kammer der Magnetronsputterquelle gezeigt:

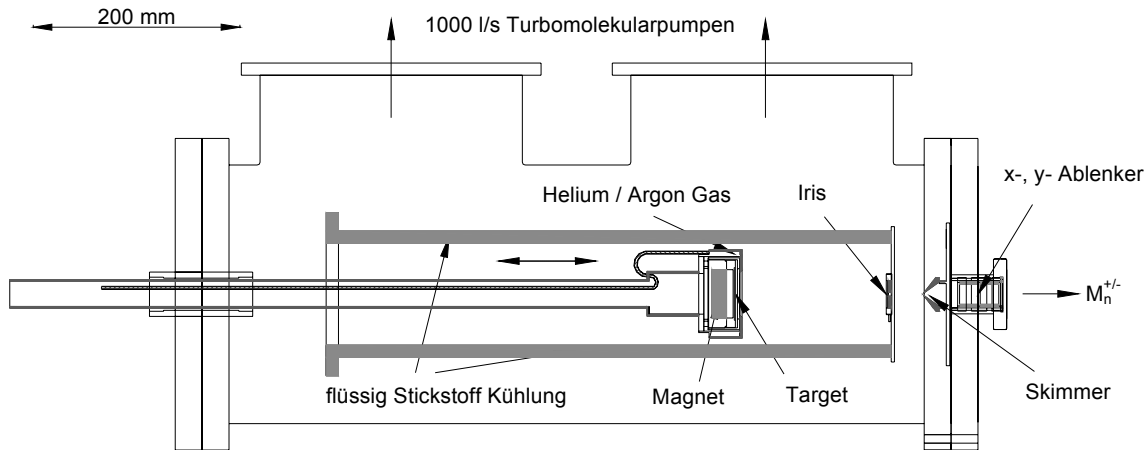


Abb. 3.2: Querschnitt durch die Kammer der Magnetronsputterquelle<sup>9</sup>

Die Magnetronsputterquelle mit Gasaggregationsrohr wurde im Arbeitskreis von H. Haberland entwickelt.<sup>28</sup> Sie funktioniert nach folgendem Prinzip: Ein Metalltarget ( $\varnothing = 50$  mm) liegt auf einem Magneten auf, der so konstruiert ist, daß die Magnetfeldstärke entlang eines Rings über dem Target am größten ist. Die Spannung zwischen Target und der ca. 0,5 mm darüber angebrachten Kappe beträgt ca. 200 V, wobei das Target auf einem negativen Potential liegt. Im einströmenden Argon kommt es dort zu einer Plasmaentladung, dabei werden  $\text{Ar}^+$ -Ionen zum Target hinbeschleunigt. Die Elektronendichte ist um die Magnetfeldlinien am größten, so daß dort wiederum effektiv Argon zu  $\text{Ar}^+$  ionisiert wird, was durch die Beschleunigung auf das Target zu einer ringförmigen Abtragung des Metalls führt.

Die Clusteraggregation erfolgt durch Stöße mit Argon- und Heliumatomen im Aggregationsrohr (Druck: ca. 1 mbar), das mit Flüssigstickstoff bis zu einer Temperatur von 90 K abgekühlt werden kann, um die Entstehung größerer Cluster zu ermöglichen. Clusterkationen können dabei durch Clusteraggregation um Metallkationen aus dem Sputterprozeß entstehen oder durch Stöße von Clustern mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen oder elektronisch angeregten  $\text{Ar}^*$ -Atomen in der Plasmaentladungsregion, Clusteranionen werden durch Kollision von Clustern mit Elektronen erzeugt.<sup>28</sup>

Nach Austritt aus der Iris ist die Clusteraggregation aufgrund des niedrigen Druckes (ca.  $10^{-3}$  mbar) beendet. Das Aggregationsrohr mit allen Bestandteilen liegt auf einem Potential von ca.  $\pm 20$  V (für Kationen- bzw. Anionentransfer). Durch den Skimmer erfolgt der Eintritt in den großen Quadrupolumlenker.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Methode entwickelt, um in der Magnetronsputterquelle flexibel und kostengünstig heteroatomare Cluster (hier: Goldcluster mit einem Fremdatom)

zu erzeugen. Dazu wird ein Metalltarget hinter einem perforierten Goldtarget angeordnet. Im Goldtarget befinden sich je nach gewünschter Zusammensetzung der Cluster bis zu vier Löcher ( $\varnothing = 4$  mm, konisch angeschliffen) auf dem Ringdurchmesser, auf dem Material abgesputtert wird. In folgender Abbildung wird die Methode schematisch dargestellt, die Pfeile symbolisieren dabei Magnetfeldlinien.

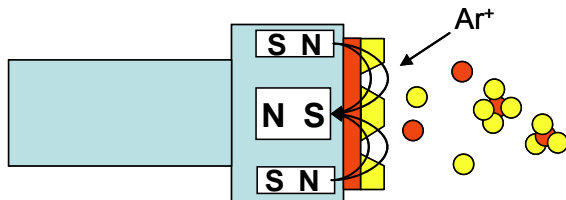


Abb. 3.3: Schema zur Herstellung heteroatomarer Cluster in der Magnetronsputterquelle

Der Vorteil dieser Methode besteht darin, daß die Metalltargets im Gegensatz zur Nutzung von legierten Targets in verschiedenen Kombinationen eingesetzt werden können.

### 3.3 Das Flugzeitmassenspektrometer

Das Flugzeitmassenspektrometer funktioniert nach folgendem Prinzip: Ein Ion erhält im elektrischen Feld des Betrages  $E$  eine bestimmte kinetische Energie  $E_{kin}$ :

$$E_{kin} = qEs_a = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m\left(\frac{s}{t}\right)^2. \quad (3-1)$$

Dabei steht  $s_a$  für die Flugstrecke im elektrischen Feld,  $q$  und  $m$  für Ladung und Masse des Ions, sowie  $s$ ,  $t$  und  $v$  für Flugstrecke, -zeit und -geschwindigkeit des Ions. Aus dieser Gleichung ist zu erkennen, daß bei einer konstanten Geschwindigkeit der Ionen deren Flugzeit proportional zum Masse-zu-Ladungsverhältnis ist:

$$t \propto \sqrt{\frac{m}{q}}. \quad (3-2)$$

In der Abzugsregion starten die Ionen von geringfügig unterschiedlichen Orten:

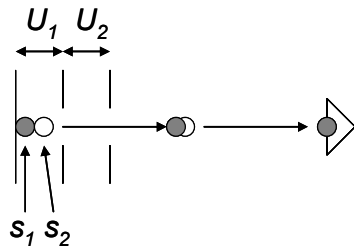


Abb. 3.4: Schematische Darstellung der Abzugsregion und des Detektors

Die Ionen am Ort  $s_1$  starten jedoch auf einem höheren Potential als die Ionen bei  $s_2$  und damit wird  $s_a$  und somit die Geschwindigkeit größer. Der Ort, an dem die schnelleren die langsameren Ionen des gleichen  $m/q$ -Verhältnisses einholen, wird als Flugzeitfokus bezeichnet und durch geeignete Wahl der Spannungen  $U_1$  und  $U_2$  auf die Stelle des Detektors gelegt. Im Experiment betragen  $U_1$  und  $U_2$  ca.  $\pm 5200$  V und  $\pm 4600$  V, zur Detektion wurde ein Mikrokanalplattendetektor eingesetzt (MCP, „micro channel plate“).

Die zweistufige Beschleunigungsregion wurde von Wiley und McLaren entwickelt, um durch Variation des Flugzeitfokusses eine Verlängerung der Flugstrecke und damit eine Auflösungsverbesserung zu erzielen.<sup>29</sup>

Die Auflösung der Masse-zu-Ladungsverhältnisse, die bei dem in dieser Arbeit verwendeten Flugzeitmassenspektrometer ca. 400 beträgt, ist wie folgt definiert:

$$R = \frac{(m/q)}{\Delta(m/q)}. \quad (3-3)$$

### 3.4 Die Paulfalle

In der Abwesenheit von Ladungen und zeitlich veränderlichen magnetischen Wechselfeldern werden elektrische Potentiale durch die sog. Laplace-Gleichung wie folgt beschrieben:

$$\Delta\Phi = 0. \quad (3-4)$$

Daraus ist sofort ersichtlich, daß sich durch statische elektrische Felder kein räumliches Potentialminimum erzielen läßt und somit zum Speichern von Ionen dynamische Wechselfelder notwendig sind. In der Paulfalle wird dies durch ein oszillierendes elektrisches Quadrupolfeld realisiert.<sup>30</sup>

Aufgebaut ist die Paulfalle aus zwei zylindersymmetrischen hyperbolischen Endkappenelektroden und einer Ringelektrode, wie in folgender Abbildung dargestellt:

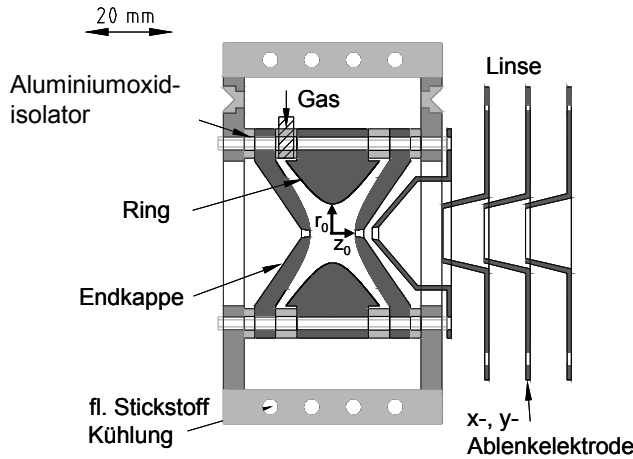


Abb. 3.5: Aufbau der Paulfalle<sup>9</sup>

Durch eine Glaskapillare in einem Isolator zwischen den Elektroden wird gepulst Helium eingeleitet, um die Ionen von ihrer anfänglichen kinetischen Energie von ca. 15 eV abzubremesen. Um die Falle herum ist ein Kupferblock angeordnet, der mit Flüssigstickstoff gekühlt werden kann. An dieser Stelle sind auch Heizelemente angebracht, so daß insgesamt Temperaturen von ca. 100–650 K realisiert werden können.

Im Experiment wird an der Ringelektrode ein Wechselpotential mit Radiofrequenz (RF, 300 kHz) angelegt, die Endkappenelektroden werden während des Speichervorgangs auf Erdpotential gelegt. Um ein möglichst exaktes Quadrupolfeld zu erzeugen, ist die Geometrie der Elektroden so gewählt, daß sie im Quadrupolfeld Äquipotentialflächen darstellen. Das Potential in einer Quadrupolionenfalle läßt sich in Zylinderkoordinaten folgendermaßen beschreiben:<sup>31</sup>

$$\Phi(r, z) = \frac{\Phi_0^R - \Phi_0^E}{r_0^2 + 2z_0^2} [r^2 - 2z^2] + \frac{2z_0^2 \Phi_0^R + r_0^2 \Phi_0^E}{r_0^2 + 2z_0^2}. \quad (3-5)$$

Dabei stehen  $\Phi_0^R$  und  $\Phi_0^E$  jeweils für die Potentiale auf der Ring- bzw. der Endkappenelektrode,  $r_0$  bezeichnet den Innenradius der Ringelektrode und  $z_0$  den Abstand zwischen Fallenmitte und einer Endkappe. Das Potential auf der Ringelektrode setzt sich aus einem Gleichspannungs- ( $U$ ) und einem Wechselspannungsanteil (Amplitude  $V$ , Kreisfrequenz  $\Omega$ ) wie folgt zusammen:

$$\Phi_0^R = U + V \cos(\Omega t). \quad (3-6)$$

Für das Endkappenpotential gilt, wie oben bereits erwähnt:

$$\Phi_0^E = 0. \quad (3-7)$$

Auf ein Ion der Masse  $m$  und Elementarladung  $e$  wirkt allgemein folgende Kraft:

$$\underline{F} = m \frac{d^2 \underline{r}}{dt^2} = -e \underline{\nabla} \Phi. \quad (3-8)$$

Nach Umformen von Gleichung (3-8) und Einsetzen von Gleichungen (3-5) bis (3-7) erhält man folgende Differentialgleichung, die sog. Mathieu-Gleichung:<sup>31</sup>

$$\frac{d^2 u_0}{d\xi^2} + (a_u - 2q_u \cos(2\xi))u_0 = 0, \quad (3-9)$$

mit

$$u_0 = r, z, \quad (3-10)$$

$$\xi = \frac{\Omega t}{2}, \quad (3-11)$$

$$a_z = -2a_r = -\frac{16eU}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2}, \quad (3-12)$$

$$q_z = -2q_r = \frac{8eV}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2}. \quad (3-13)$$

Dabei heißen  $a_z$  und  $q_z$  Stabilitätsparameter; von deren Werten hängt ab, ob eine Ionenbewegung in der Falle stabil oder instabil ist.

Lösungen der Mathieu-Gleichung, die stabile Ionenbewegungen beschreiben, wurden von McLachlan wie folgt bestimmt:<sup>31</sup>

$$u_0(t) = A_u \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n,u} \cos\left(\left(n + \frac{1}{2}\beta_u\right)\Omega t\right) + B_u \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n,u} \sin\left(\left(n + \frac{1}{2}\beta_u\right)\Omega t\right). \quad (3-14)$$

$A_u$  und  $B_u$  sind dabei beliebige Konstanten. Da die Vorfaktoren  $C_{2n,u}$ , die die Amplituden der erlaubten Moden darstellen, mit steigendem  $n$  schnell abfallen, sind nur die Summanden mit  $n = 0$  bis 2 relevant. Für  $a \ll 1$  und  $q_z \leq 0,4$  gilt die sog. adiabatische Näherung<sup>32</sup>, bei der alle Summanden außer  $n = 0$  vernachlässigt werden können. Der Ausdruck für die Kreisfrequenzen der Ionen in Richtung  $u$  ( $u = r$  oder  $z$ ) vereinfacht sich damit zur Fundamentalfrequenz:

$$\omega_u \approx \omega_{u,0} = \frac{1}{2}\beta_u\Omega. \quad (3-15)$$

Es ist ersichtlich, daß Ionen mit demselben  $\beta_u$  dieselben Frequenzen besitzen. Die Form einer Ionentrajektorie in der  $r$ - $z$ -Ebene besitzt das generelle Aussehen einer Lissajous-Kurve, zusammengesetzt aus den zwei Fundamentalfrequenzkomponenten  $\omega_{r,0}$  und  $\omega_{z,0}$  (Säkularbewegung) mit einer überlagerten Mikrobewegung der Frequenz  $\Omega / 2\pi$  Hz.

In erster Näherung kann  $\beta_u$  wie folgt beschrieben werden:<sup>31</sup>

$$\beta_u \approx \sqrt{a_u + \frac{1}{2}q_u^2}. \quad (3-16)$$

In dieser Arbeit wurde die Ringelektrode nur mit Wechselspannung betrieben ( $U = 0, a_u = 0$ ), damit vereinfacht sich Gleichung (3-15) und man erhält nach Einsetzen von Gleichung (3-13) für die Frequenz in z-Richtung:

$$\omega_{z,0} = \frac{q_z \Omega}{2\sqrt{2}} = \frac{2\sqrt{2}eV}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega}. \quad (3-17)$$

### Aufnahme eines Massenspektrums

Die Paulfalle kann zur Aufnahme von Massenspektren verwendet werden, da die gespeicherten Ionen in aufsteigendem Masse-zu-Ladungsverhältnis aus den Fallenöffnungen emittiert werden können und dann mit Hilfe eines Ionendetektors, hier eines Dynoden-Channeltron-Aufbaus, detektiert werden können.

Zur Erklärung der Methode wird in der folgenden Abbildung das Stabilitätsdiagramm der Paulfalle gezeigt:

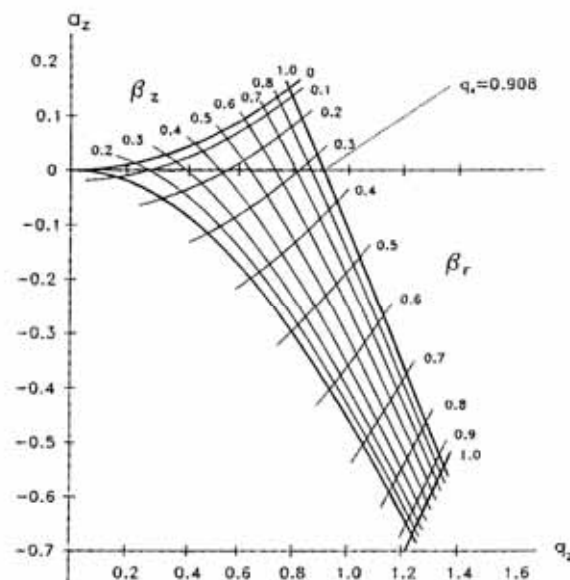


Abb. 3.6: Stabilitätsdiagramm der Paulfalle<sup>31</sup>

Der von den Iso- $\beta$ -Linien eingeschlossene Bereich ( $0 \leq \beta_u \leq 1$ ) ist der Bereich, in dem die Ionenbewegungen stabil sind. Da in dieser Arbeit der Gleichspannungsanteil auf der Ring-

elektrode  $U = 0$  ist, ist auch  $a_z = 0$ , d.h. die Ionen befinden sich im Stabilitätsdiagramm nur auf der  $q_z$ -Achse. Zur Aufnahme des Massenspektrums wird die Amplitude der Wechselspannung auf der Ringelektrode  $V$ , die proportional zu  $q_z$  ist, linear mit der Zeit erhöht. Damit bewegen sich die Ionen auf der  $q_z$ -Achse linear mit der Zeit nach rechts, wo diese nach aufsteigendem  $(m / q)$  – Verhältnis, das umgekehrt proportional zu  $q_z$  ist, die Falle verlassen. Dies geschieht am Schnittpunkt der  $q_z$ -Achse mit dem Rand des Stabilitätsdiagramms, d.h. bei  $q_z = 0,908$ .

Sind die  $(m / q)$ -Verhältnisse der nachzuweisenden Ionen so groß, daß das maximal mögliche  $V$ , in dieser Arbeit ca. 5000 V, nicht ausreicht, um den rechten Rand des Stabilitätsdiagramms zu erreichen (ab ca. 10000 amu), muß eine zusätzliche Anregung in z-Richtung angewendet werden. Dabei wird eine bipolare Wechselspannung einer bestimmten Frequenz an die Endkappen angelegt. Erreichen die Ionen nach Gleichung (3-17) diese Frequenz während des Massenscans, vergrößert sich deren Amplitude in z-Richtung und sie verlassen die Falle schon vor  $q_z = 0,908$  im aufsteigenden Masse-zu-Ladungsverhältnis.

#### **Massenselektion in der Paulfalle**

In der Paulfalle können Ionen nach deren  $(m / q)$ -Verhältnis selektiert werden. Wie bei der Anregung zum Massennachweis wird eine bipolare Wechselspannung mit nach Gleichung (3-17) zu den unerwünschten Ionen korrespondierender Frequenz an die Endkappen angelegt. Meist sollen ganze  $(m / q)$ -Bereiche aus der Falle entfernt werden, um z.B. eine einzelne Clustergröße zu selektieren. Hierzu müssen alle entsprechenden Frequenzen an die Endkappen angelegt werden. Um dies gleichzeitig durchzuführen, bedient man sich der sog. SWIFT („stored waveform inverse Fourier transform“) -Methode, d.h. eines durch inverse Fouriertransformation in der Zeitdomäne erzeugten Signals.<sup>33,34</sup>

#### **Nichtlineare Resonanzen**

In einer idealen Quadrupolfalle wächst die Amplitude des RF-Feldes linear in die  $r$ - und auch in die  $z$ -Richtung an. Anschaulich gesehen führen die Ionen harmonische Schwingungen in einem quadratischen Pseudopotential mit folgender Potentialoptiefe aus ( $u_0$  steht hierbei für  $r_0$  oder  $z_0$ ):<sup>31</sup>



$$\overline{D}_u = \frac{mq_u^2 \Omega^2 u_0^2}{16e}. \quad (3-18)$$

Da die Elektroden endliche Geometrien besitzen und sich in den Endkappen Öffnungen befinden, werden dem reinen Quadrupolfeld Multipolfelder höherer Ordnung überlagert. Durch eine geringfügige Streckung der Fallengeometrie in z-Richtung (ca. 10,8%), die sich positiv auf die Massenauflösung des Massennachweises auswirkt, werden weitere (gerade) Multipolfelder, z.B. Oktupolfelder, überlagert.

Dies hat zur Folge, daß nichtlineare Resonanzen auftreten können. Dabei werden durch das nicht mehr rein quadratische Potential Obertöne der Säkularfrequenzen der Ionen ermöglicht. Diese können in Resonanz mit der Kreisfrequenz  $\Omega$  der RF-Spannung kommen und somit Energie aufnehmen, was sich in einer Vergrößerung der Amplitude der Bewegung bis hin zum Verlust der Ionen aus der Falle bemerkbar macht.

Die zwei größten Beiträge zu nichtlinearen Resonanzen werden von Hexapol- und Oktupolfeldern verursacht. Die folgenden Resonanzen können dabei in der ersten Stabilitätsregion (d.h.  $0 < \beta_r, \beta_z < 1$ ) gefunden werden:<sup>31</sup>

$$\text{Hexapol:} \quad 3\beta_z = 2 \quad 2\beta_r + \beta_z = 2 \quad (3-19)$$

$$\text{Oktupol:} \quad 4\beta_r = 2 \quad 4\beta_z = 2 \quad 2\beta_r + 2\beta_z = 2 \quad (3-20)$$

Frequenzen nichtlinearer Resonanzen in z-Richtung können auch zur bipolaren Anregung für die Massenspektrenaufnahme genutzt werden, beispielsweise wurde in dieser Arbeit für größere Cluster die Frequenz 75 kHz zur Anregung verwendet, die nach Gleichung (3-15) der Oktupolresonanz  $4\beta_z = 2$  entspricht.

### 3.5 Durchführung des Experimentes

Das Experiment wird in Zyklen durchgeführt. Jeder Zyklus ist wie folgt aufgebaut: Zunächst werden die Ionen in der Falle gespeichert, indem sie mit Hilfe von Helimpulsen abgebremst werden, gleichzeitig werden die Ionen mit der SWIFT-Methode massenselektiert (Dauer: ca. 15 s). Anschließend wird das Helium über 2–5 s bis zu einem Druck von  $10^{-9}$  mbar abgepumpt, um im Beugungsbild den Hintergrund durch Restgas weitestmöglich zu reduzieren. Daraufhin wird der Elektronenstrahl aufgeblendet und, je nach Experiment, über die Zeitdauer von 10–30 s ein Beugungsbild aufgenommen. Entstehen Fragmente, wird während der Aufnahme des Bildes weiter massenselektiert. Der Gesamtstrom der am Faradaybecher und auf dem phosphoreszierenden Schirm auftreffenden Elektronen wird je nach Experiment

zwischen 1,0–3,5  $\mu\text{A}$  variiert. Nach der Beugung wird von den in der Falle gespeicherten Ionen ein Massenspektrum aufgenommen, um die Massenselektivität zu kontrollieren. Schließlich wird der gesamte Ablauf ohne Ionen in der Falle wiederholt und das so entstandene Hintergrundbild vom ersten Beugungsbild subtrahiert. Um ein ausreichendes Signal-zu-Rauschen-Verhältnis zu erhalten, werden pro Clustersorte ca. 500 dieser Differenzbilder aufgenommen und gemittelt.

Folgende Abbildung zeigt die gemittelten Beugungsbilder von  $\text{Au}_{58}^-$ , links mit Ionen, in der Mitte ohne Ionen und rechts das Differenzbild:

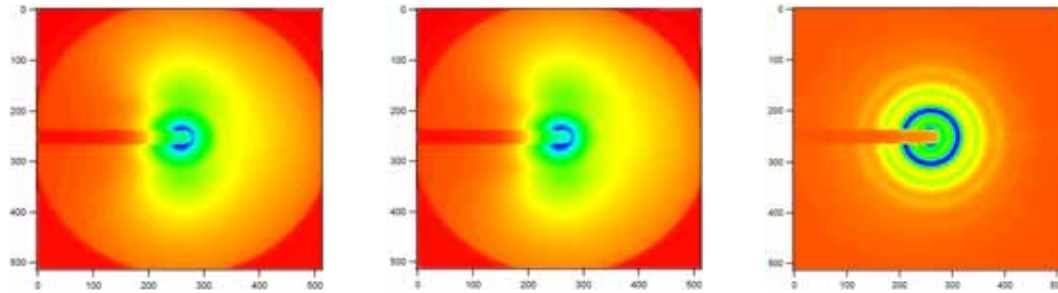


Abb. 3.7: Gemittelte Beugungsbilder von  $\text{Au}_{58}^-$  (in Falschfarbendarstellung, blau entspricht hoher Intensität): Bild mit Ionen (links), ohne Ionen (Mitte) und Differenzbild (rechts), auf den Achsen sind die Pixelnummern der CCD-Kamera aufgetragen

### 3.6 Auswertung

Im ersten Schritt wird das Gesamtdifferenzbild entlang der verschiedenen Radien gemittelt, woraus eine Gesamtintensität  $I_{tot}$  als Funktion vom Mittelpunktsabstand  $r$  (in Pixeln) resultiert. Um daraus eine Funktion vom Betrag des Streuvektors  $s$  zu erhalten, wird folgender geometrischer Zusammenhang herangezogen:

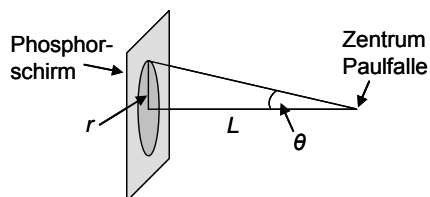


Abb. 3.8: Geometrischer Zusammenhang von  $r$ ,  $L$  und  $\theta$

Damit können, unter Berücksichtigung von (2-5), folgende Gleichungen aufgestellt werden:

$$\frac{r}{L} = \tan \theta \approx \theta, \quad \frac{r}{2L} \approx \frac{\theta}{2} \approx \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{s}{2k_0} = \frac{s \cdot \lambda}{4\pi}. \quad (3-21)$$

Die getroffenen Näherungen gelten hierbei für kleine Streuwinkel. Die Wellenlänge der Elektronen betrug im Experiment 6,02 pm. Es folgt:

$$s = \frac{2\pi}{\lambda L} r = k_s r, \quad (3-22)$$

wobei  $k_s$  eine Gerätekonstante ist und in dieser Arbeit z.T.  $0,0556 \text{ \AA}^{-1}\text{Pixel}^{-1}$  und z.T.  $0,0545 \text{ \AA}^{-1}\text{Pixel}^{-1}$  betrug, der Wert ist von der exakten Position der Paulfalle abhängig.<sup>i</sup>

Zum Vergleich der experimentellen Daten mit der Theorie wird aus den Koordinaten einer Modellstruktur mit folgender Gleichung, analog zu (2-21), eine theoretische  $sM$ -Funktion für einen homoatomaren Cluster berechnet:

$$sM^{theo}(s') = \frac{S_c}{N} \exp\left(-\frac{L^2}{2} s'^2\right) \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{\sin(s' r_{ij})}{r_{ij}}, \quad (3-23)$$

für einen gemischten Cluster ergibt sich analog zu (2-22):

$$sM^{theo}(s') = S_c \exp\left(-\frac{L^2}{2} s'^2\right) \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1; i \neq j}^N |f_i(s')| |f_j(s')| \cos(\eta_i(s') - \eta_j(s')) \frac{\sin(s' r_{ij})}{r_{ij}}}{\sum_{i=1}^N |f_i(s')|^2}. \quad (3-24)$$

Der Unterschied zu Gleichungen (2-21) und (2-22) besteht darin, daß zwei Skalierungsfaktoren eingeführt wurden, zum einen skaliert  $S_c$  die  $sM$ -Skala und zum anderen wird die  $s$ -Richtung wie folgt skaliert:

$$s' = k_d s. \quad (3-25)$$

Der Faktor  $k_d$ , der in  $sM^{theo}$  im Produkt mit  $r_{ij}$  steht, skaliert somit gleichförmig alle Bindungslängen in der Modellstruktur.

Zur Berücksichtigung der experimentellen Verbreiterung wird  $sM^{theo}$  durch ein gleitendes Mittel über 7 Pixel verbreitert. Verbreiterungseffekte haben ihre Ursache im endlichen Durchmesser und der Winkelunschärfe des Elektronenstrahls, sowie in der endlichen Ausdehnung der Ionenwolke.<sup>9</sup>

Die experimentelle  $sM$ -Funktion wird nun mit Hilfe des oben bestimmten  $I^{tot}$  und einer zu Gleichung (2-17) analogen Gleichung wie folgt erhalten:

$$sM^{exp}(s) = s \left( \frac{I_{tot}}{I_{at} I_{back}} - 1 \right), \quad (3-26)$$

<sup>i</sup> Bei einem Umbau in der Streukammer wurde die Paulfalle vom Dreistabsystem heruntergezogen und nicht in der exakt selben Position wieder aufgebracht.

mit

$$I_{at} = |f(s)|^2 \quad (3-27)$$

und

$$I_{back} = A \exp(-\alpha s) + \sum_{i=0}^4 a_i s^i. \quad (3-28)$$

Hierbei wird eine flache Hintergrundfunktion  $I_{back}$  eingeführt, um den experimentellen Hintergrund, z.B. durch inelastische Streuung oder kleine Intensitätsschwankungen im Elektronenstrahl, zu berücksichtigen.

In dieser Arbeit wurde die Näherung getroffen, im Falle von dotierten Goldclustern mit einem einzelnen Fremdatom  $I_{at}$  nur durch die Streuintensität von Gold zu beschreiben, was durch  $I_{back}$  ausgeglichen werden kann.

Um nun die Theorie mit dem Experiment zu vergleichen, wird ein  $\chi^2$ -Fit (Simplex-Downhill-Methode) durchgeführt, wobei folgende Funktion minimiert wird:

$$\chi^2 = \sum_i w_i (sM_i^{theo} - sM_i^{exp})^2. \quad (3-29)$$

Mit dieser Funktion wird die Summe der Differenz der einzelnen theoretischen und experimentellen Datenpunkte minimiert. Fitparameter sind dabei die Skalierungsfaktoren  $S_c$  und  $k_d$  von  $sM^{theo}$ , sowie die Parameter  $A$ ,  $\alpha$  und  $a_i$  des experimentellen Hintergrundes.

Des Weiteren wird der Fit mit den Wichtungsfaktoren  $w_i$  gewichtet, was sinnvoll ist, da das Rauschen mit steigenden  $s$ -Werten zunimmt. Die Wichtungsfaktoren ergeben sich aus dem Quadrat der Standardabweichung von  $sM^{exp}$ , die man durch Fehlerfortpflanzung aus der Standardabweichung von  $I_{tot}$  aus der ringförmigen Mittelung erhält, wie folgt:

$$w_i = \frac{1}{\sigma_{sM,i}^2}. \quad (3-30)$$

Um schließlich eine Aussage über die Übereinstimmung von Experiment und Modellstruktur treffen zu können, wird ein gewichteter  $R$ -Faktor wie folgt eingeführt:

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (sM_i^{theo} - sM_i^{exp})^2}{\sum_i w_i (sM_i^{exp})^2}}. \quad (3-31)$$

Folglich besitzt die Modellstruktur mit der besten Übereinstimmung den kleinsten  $R_w$ -Wert. Formal ist der  $R_w$ -Wert normiert, um für unterschiedliche Messungen bei gleicher Übereinstimmung ähnliche Werte zu erhalten. Jedoch können nur  $R_w$ -Werte des gleichen Datensatzes direkt miteinander verglichen werden.

Für den Vergleich der  $R_w$ -Werte wird ein Kriterium definiert, nach dem ein Isomer mit einem  $R_w$ -Wert, der doppelt so hoch oder höher als der des Isomers mit der besten Übereinstim-

mung ist, als das hauptbeitragende Isomer ausgeschlossen werden kann. Möglich ist dann noch ein Vorkommen als kleiner Anteil in einer Isomerenmischung. Die Verhältnisse der  $R_w$ -Werte verschiedener Isomere zueinander bei unterschiedlichen Messungen desselben Clusters mit demselben Signal-zu-Rauschen-Verhältnis sind relativ konstant. Bei verbessertem Signal-zu-Rauschen-Verhältnis vergrößert sich der relative Abstand der  $R_w$ -Werte einer „passenden“ und einer „nicht-passenden“ Struktur.<sup>ii</sup>

In der folgenden Abbildung wird eine Auswertung am Beispiel von  $\text{Au}_{20}^-$  dargestellt:

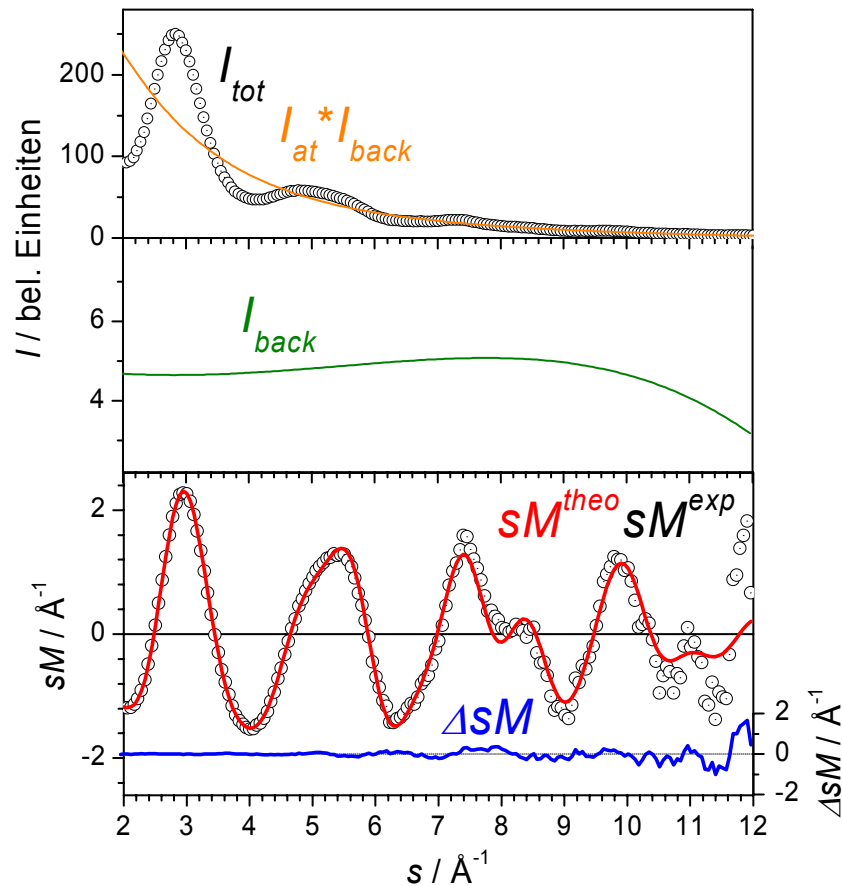


Abb. 3.8: Beugungsintensitäten  $I$  und modifizierte molekulare Beugungsintensitäten  $sM$

Aufgetragen ist die experimentelle Gesamtintensität  $I_{tot}$ , die atomare Streuintensität  $I_{at}$  für Gold in einem Produkt mit  $I_{back}$ , der aus dem Fit erhaltene experimentelle Hintergrund  $I_{back}$ , sowie die Anpassung von  $sM^{theo}$  einer Modellstruktur an  $sM^{exp}$ . Die blaue Kurve stellt hierbei die Differenz von  $sM^{theo}$  und  $sM^{exp}$  dar.

<sup>ii</sup> Bei getrennter Auswertung von drei unterschiedlichen Meßtagen des Clusters  $\text{Au}_{16}^-$  wurden für die Isomere (1) und (2) die  $R_w$ -Werte 4,7% / 8,6%, 4,9% / 9,2% und 2,9% / 10,0% erhalten. Dabei besaßen die Beugungsbilder der ersten beiden Meßtage ein ähnliches Signal-zu-Rauschen-Verhältnis, am dritten Meßtag war das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis besser. Durch die Mittelung der drei Tage wurde dieses wieder geringfügig schlechter, s. auch Kap. 5 für die Gesamtauswertung.

## 4. Dichtefunktionaltheorie

In diesem Kapitel sollen die Grundlagen zu den durchgeführten Dichtefunktionalrechnungen kurz erläutert werden.

Die Betrachtung wird vereinfacht durch die Born-Oppenheimer-Näherung, wodurch die Schrödingergleichung in einen elektronischen und einen Kernanteil separiert werden kann. Im Folgenden soll nur der elektronische Hamiltonoperator betrachtet werden, die Kernpositionen sollen dabei als fest angenommen werden, wodurch die Kern-Kern-Abstoßung einen konstanten Wert für das jeweilige System einnimmt.

Die Grundlage für die Beschreibung von Molekülen mit Dichtefunktionaltheorie bilden die beiden Hohenberg-Kohn-Theoreme. Aus diesen folgt zum einen, daß die Energie des Systems ein eindeutiges Funktional der Elektronendichte ist:  $E = E[\rho]$ . Zum anderen wird die Gültigkeit des Variationsprinzips für die Elektronendichte in Analogie zur elektronischen Wellenfunktion gezeigt.

### Die Elektronendichte<sup>35</sup>

Die Elektronendichte ist definiert als Integral des Betragsquadrates der Wellenfunktion über die Spinkoordinaten aller Elektronen und über alle bis auf eine Ortsvariable:

$$\rho(\underline{r}_1) = N \int \dots \int |\psi(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \dots, \underline{x}_N)|^2 ds_1 d\underline{x}_2 \dots d\underline{x}_N. \quad (4-1)$$

Anschaulich gesehen ist dies die Wahrscheinlichkeitsdichte, eines der  $N$  Elektronen im Volumenelement  $d\underline{r}_1$  zu finden, dabei bezeichnet  $s_1$  den Spinanteil des Elektrons 1 und  $\underline{x}_i$  die Orts- und Spinanteile des jeweiligen Elektrons  $i$ . Die Elektronendichte ist eine nicht-negative Funktion, die nur von den 3 Ortsvariablen abhängt, für  $r_i \rightarrow \infty$  verschwindet und über die 3 Ortsvariablen zur Anzahl  $N$  der Elektronen im System integriert:

$$\int \rho(\underline{r}_1) d\underline{r}_1 = N. \quad (4-2)$$

Eine weitere Eigenschaft der Elektronendichte ist, daß sie eine Observable ist, die ein endliches Maximum an allen Kernpositionen besitzt, wo jedoch ihr Gradient eine Unstetigkeit aufweist.

Die Grundzustandsenergie eines Atoms oder Moleküls kann mit Hilfe der exakten Elektronendichte  $\rho$  nun wie folgt ausgedrückt werden:

$$E_0 = F[\rho] + \int \rho(\underline{r}) V_{Ne} d\underline{r}. \quad (4-3)$$

Dabei läßt sich die Unterscheidung treffen zwischen einem Anteil, der von dem Potential der Kerne  $V_{Ne}$  abhängt, und einem Anteil, der nur die Wechselwirkung zwischen den Elektronen berücksichtigt. Der letztere Teil wird durch das universelle Funktional  $F[\rho]$  beschrieben. Dieses ist die Summe aus kinetischer Energie  $T$ , klassischer Coulombwechselwirkung  $J$  und einem nichtklassischen Anteil  $E_{ncl}$  (Selbstwechselwirkungskorrektur, Austauschwechselwirkung und Elektronenkorrelation):

$$F[\rho(\underline{r})] = T[\rho(\underline{r})] + J[\rho(\underline{r})] + E_{ncl}[\rho(\underline{r})], \quad (4-4)$$

mit

$$J[\rho(\underline{r})] = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \iint |\varphi_i(\underline{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(\underline{r}_2)|^2 d\underline{r}_1 d\underline{r}_2. \quad (4-5)$$

### Die Kohn-Sham-Gleichungen mit dem LCAO-Ansatz<sup>35</sup>

Kohn und Sham führten 1965 das Konzept ein, die Energie mit Hilfe eines Referenzsystems nichtwechselwirkender Elektronen zu berechnen, die sich in einem externen Potential analog zu  $V_{Ne}$  in Gleichung (4-3) bewegen. Dieses externe Potential soll so gewählt werden, daß die resultierende Elektronendichte der Elektronendichte im realen, wechselwirkenden System gleicht. In einem System nichtwechselwirkender Elektronen entspricht die Grundzustandswellenfunktion einer Slaterdeterminante, hier mit sog. Kohn-Sham-Orbitalen  $\varphi_i$ .

Analog zu Gleichung (4-4) wird ein universelles Funktional wie folgt eingeführt:

$$F[\rho(\underline{r})] = T_s[\rho(\underline{r})] + J[\rho(\underline{r})] + E_{xc}[\rho(\underline{r})]. \quad (4-6)$$

Mit Hilfe des Kohn-Sham-Konzepts wird die kinetische Energie des realen Systems genähert durch die kinetische Energie nichtwechselwirkender Elektronen, die sich wie folgt exakt beschreiben läßt:

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla_i^2 | \varphi_i \rangle. \quad (4-7)$$

Dabei steht die Klammer für die *Bracket*-Notation der Integration über die Ortskoordinaten. Im Austausch-Korrelationsfunktional  $E_{xc}$  werden nun alle restlichen Beiträge, wie der verbleibende Anteil der kinetischen Energie und der nichtklassische elektrostatische Beitrag zusammengefaßt. Für dieses Funktional kann nur ein näherungsweise Ausdruck gefunden werden, darauf soll später noch genauer eingegangen werden.

Es lassen sich die Einelektronen-Kohn-Sham-Gleichungen für ein Molekül mit  $M$  Kernen wie folgt aufstellen:

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla_1^2 + \left[ \sum_j^N \int \frac{|\varphi_j(\underline{r}_2)|^2}{r_{12}} d\underline{r}_2 + V_{xc}(\underline{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \varphi_i(\underline{r}_1) = \varepsilon_i \varphi_i(\underline{r}_1). \quad (4-8)$$

Dabei kann unter Einführung des Kohn-Sham-Einelektronenoperators  $\hat{f}^{KS}$  Gleichung (4-8) in kompakterer Form geschrieben werden:

$$\hat{f}^{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i. \quad (4-9)$$

Zur vereinfachten Lösung der Gleichungen werden die Kohn-Sham-Molekülorbitale als Linearkombination von  $L$  vordefinierten Basisfunktionen  $\eta_\nu$  (historisch: Atomorbitale, LCAO-Näherung) wie folgt beschrieben:

$$\varphi_i = \sum_{\nu=1}^L c_{\nu i} \eta_\nu. \quad (4-10)$$

Dieser Ausdruck stellt eine Näherung dar, da der Satz der Basisfunktionen endlich ist. Nach Einsetzen von (4-10) in (4-8) und Multiplikation von links mit einer beliebigen Basisfunktion  $\eta_\mu$  erhält man folgende Einelektronengleichungen:

$$\sum_{\nu=1}^L c_{\nu i} \int \eta_\mu(\underline{r}_1) \hat{f}^{KS}(\underline{r}_1) \eta_\nu(\underline{r}_1) d\underline{r}_1 = \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^L c_{\nu i} \int \eta_\mu(\underline{r}_1) \eta_\nu(\underline{r}_1) d\underline{r}_1. \quad (4-11)$$

Dieses Gleichungssystem muß unter Variation der Koeffizienten  $c_{\nu i}$  iterativ gelöst werden, bis zur Konvergenz der Energieeigenwerte  $\varepsilon_i$  („SCF“, self consistent field).

Für den Coulombterm, der die klassische elektrostatische Elektron-Elektron-Abstoßung beschreibt und aus mit hohem Aufwand zu berechnenden 4-Zentren-2-Elektronenintegralen besteht, wird die sog. *RI-J-Methode* („resolution of the identity“) eingeführt. Dazu wird die Elektronendichte im Coulombterm durch einen sog. Auxiliärbasisatz wie folgt genähert:

$$\rho(\underline{r}) \approx \sum_{\kappa}^K c_{\kappa} w_{\kappa}(\underline{r}). \quad (4-12)$$

Auch dies stellt wiederum eine Näherung dar, da der Basissatz nicht vollständig ist. Durch die *RI-J-Methode* kann jedoch durch die Vereinfachung der Integrale die Rechenzeit um mindestens eine Größenordnung verringert werden.

### Die Basissätze

Meist werden Gaußfunktionen als Basisfunktionen verwendet (GTO, „Gaussian type orbitals“), dies vereinfacht die Rechnung im Vergleich zur Verwendung von Slaterorbitalen (STO, „Slater type orbitals“). Die GTOs besitzen die folgende Form:<sup>35</sup>



$$\eta^{GTO} = N x^l y^m z^n e^{-\alpha r^2} . \quad (4-13)$$

Je nach  $L = l + m + n$  werden die GTOs als s-Funktion ( $L = 0$ ), p-Funktion ( $L = 1$ ), usw. klassifiziert.

Bei der Bezeichnung der Basissätze steht beispielsweise „double-zeta“ für die Verwendung von 2 Funktionen pro Atomorbital, „triple-zeta“ für 3 Funktionen, usw.. Oft werden zusätzlich Polarisationsfunktionen verwendet, die eine höhere Drehimpulsquantenzahl als die im Atom besetzten Orbitale besitzen, um eine bessere Beschreibung des Atoms in einem Molekül zu gewährleisten.

Der Nachteil der Gaußfunktionen besteht allgemein darin, daß diese für große Abstände zum Kern nicht einfach exponentiell abfallen. Diese Diskrepanz wird durch die Verwendung sog. kontrahierter GTO-Basissätze abgeschwächt, bei denen wenige Gaußfunktionen in einer festen Linearkombination verwendet werden und so die Abstandsabhängigkeiten besser beschrieben werden können.

Für Elemente mit größerer Kernladungszahl als Krypton werden (skalar-relativistische) effektive Kernpotentiale (ECPs, „effective core potentials“) verwendet, um energetisch tiefliegende und meist chemisch inerte Rumpfelektronen näherungsweise zu beschreiben.

### Die Austauschkorrelationsfunktionale

Die Austauschkorrelationsfunktionale beinhalten, wie oben beschrieben, den nichtklassischen Anteil der Elektron-Elektron-Wechselwirkung, die Selbstwechselwirkungskorrektur, sowie den Teil der kinetischen Energie, der nicht vom nichtwechselwirkenden System abgedeckt wird. Die Suche nach dem geeigneten Funktional besitzt dabei eine starke „trial and error“-Komponente. Die Erfüllung physikalischer Randbedingungen, wie z.B. asymptotischer Eigenschaften, garantiert nicht die Güte des Funktionals, vielmehr müssen die Ergebnisse mit Referenzdaten verglichen werden.

Es gibt mehrere Ansätze, das Austauschkorrelationsfunktional zu bilden. Der einfachste Ansatz ist dabei die LDA-Methode („Local Density Approximation“) oder die LSD-Methode („Local Spin-Density Approximation“). Im Falle der LSD-Methode wird zwischen einer Elektronendichte mit  $\alpha$ -Spin und einer mit  $\beta$ -Spin unterschieden. Die Austausch-Korrelationsenergie  $\epsilon_{XC}$  wird dabei jeweils wie für ein hypothetisches homogenes Elektronengas berechnet, diese wird gewichtet mit der Wahrscheinlichkeit, daß sich ein Elektron an dieser Position befindet. Das Funktional ist wie folgt aufgebaut:<sup>35</sup>

$$E_{XC}^{LSD} = \int \rho(\underline{r}) \epsilon_{XC}(\rho_{\alpha}(\underline{r}), \rho_{\beta}(\underline{r})) d\underline{r} . \quad (4-14)$$

Eine Verbesserung lässt sich erreichen, indem neben der Elektronendichte auch der Gradient dieser miteinbezogen wird, um die Inhomogenität der Elektronendichte zu berücksichtigen. Dies ist bekannt unter dem Namen *GGA*-Methode („Generalized Gradient Approximation“). Allgemein kann man schreiben:<sup>35</sup>

$$E_{XC}^{GGA} = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\underline{r}. \quad (4-15)$$

Ein Beispiel ist das z.T. in dieser Arbeit verwendete Becke-Perdew’86-Funktional (BP86).<sup>36,37</sup> Bei der sog. *Hybrid*-Methode wird ein Teil des Austausches als exakter Hartree-Fock-Austausch berechnet, ein Beispiel hierfür ist das Funktional B3LYP.

Eine weitere Methode besteht darin, neben der Elektronendichte und dem Gradienten auch die kinetische-Energie-Dichte zu berücksichtigen. Eine allgemeine Form dieses sog. *meta-GGA*-Funktional lautet:<sup>38</sup>

$$E_{XC}^{meta-GGA} = \int f(\rho_\sigma, (\nabla\rho_\sigma \cdot \nabla\rho_\sigma), \tau_\sigma) d\underline{r}. \quad (4-15)$$

Dabei kann  $\sigma$  jeweils für  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Spin stehen. Die kinetische-Energie-Dichte lässt sich, wie auch die Elektronendichte, als explizites Funktional der besetzten Kohn-Sham-Orbitale ausdrücken:<sup>38</sup>

$$\tau_\sigma(\underline{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\nabla\varphi_{i\sigma}(\underline{r})|^2. \quad (4-16)$$

Ein Beispiel für ein meta-GGA-Funktional ist das z.T. in dieser Arbeit verwendete Funktional von Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria (TPSS).<sup>39,40</sup>

### Durchgeführte Dichtefunktionalrechnungen

Die Rechnungen im Rahmen dieser Arbeit wurden mit dem Programmpaket TURBOMOLE<sup>41,42</sup> durchgeführt. Dabei wurden unter Verwendung des TPSS-Funktional und unterschiedlicher Basissätze die Geometrien der Cluster optimiert und die Energien berechnet. Für Gold wurde der „7s5p3d1f“-Basissatz<sup>18</sup> verwendet, dessen gute Performance zusammen mit dem TPSS-Funktional für kleine Goldcluster bereits gezeigt wurde.<sup>43</sup> Für Zinn und Bismut wurde jeweils der def2-TZVPP-Basissatz verwendet. Des Weiteren wurde die *RI-J*-Näherung<sup>44,45</sup> verwendet und je nach Atomsorte (skalar-relativistische) effektive Kernpotentiale für die inneren Elektronen genutzt.

Teilweise wurden auch Schwingungsfrequenzen der Cluster berechnet, um die Strukturen als (lokale) Minima zu bestätigen. Dabei weisen imaginäre Schwingungsfrequenzen auf Sattelpunktstrukturen hin.

## 5. Strukturen von Goldclusteranionen und -kationen $Au_n^{-/+}$ ( $11 \leq n \leq 20$ )

Im folgenden Kapitel werden die Strukturen der Goldclusteranionen und -kationen im Bereich von 11 bis 20 Atomen vorgestellt.

Goldcluster wurden in den letzten Jahren weitreichend untersucht. Teilweise motiviert durch die Entdeckung der (größenspezifischen) katalytischen Aktivität durch Haruta<sup>1</sup> und Heiz *et al.*<sup>2</sup>, wurde auch mit wachsendem Interesse nach Goldclusterstrukturen gesucht. Es wurde experimentell durch Ionenmobilitätsmessungen und DFT-Rechnungen gefunden und mit Photoelektronenspektroskopie (PES) bestätigt, daß bei Goldclusteranionen der Übergang von zwei- zu dreidimensionalen Strukturen erst bei einer Größe von 12 Atomen stattfindet.<sup>3,14</sup> Auch die elektronischen Photodissoziationsspektren von  $Au_n^- \cdot Xe$  ( $n = 7-11$ ) aus unserer Gruppe stimmen mit planaren Strukturen überein.<sup>7</sup> Diese einzigartige strukturelle Eigenschaft wird bei Gold durch relativistische Effekte verursacht, die eine Hybridisierung der  $5d$ - und  $6s$ -Orbitale bewirken, dadurch entstehen zu Kupfer- und Silberclustern sehr unterschiedliche Strukturen.<sup>5,12</sup>

Seitdem war der 2D-3D-Übergang wiederholt Diskussionsgegenstand in der Literatur,<sup>46,47</sup> auch wurde die Möglichkeit des Vorliegens metastabiler 3D-Strukturen im Experiment diskutiert.<sup>48</sup>

Im Gegensatz zu den Anionen wurden bei Goldclusterkationen mit Hilfe von Ionenmobilitätsmessungen schon ab der Größe von 8 Atomen dreidimensionale Strukturen beobachtet.<sup>18</sup>

Im Bereich von  $Au_{16}^-$  bis  $Au_{18}^-$  wurden in der Gruppe von L. S. Wang mit Hilfe von PES hohle käfigartige Strukturen gefunden.<sup>17</sup> Für  $Au_{19}^-$  und  $Au_{20}^-$  wurden in derselben Gruppe pyramidale Strukturen gefunden, die auch einen Ausschnitt aus der kubisch-flächenzentrierten (fcc, „face centered cubic“) Festkörperstruktur darstellen.<sup>4,17</sup> Zusätzlich wurden die Strukturen im Größenbereich von  $Au_{21}^-$  bis  $Au_{25}^-$  mit PES untersucht, wobei verschiedene strukturelle Motive, wie pyramidal, röhrenförmig und kompakt, vorgeschlagen wurden.<sup>49</sup>

Mit steigender Atomanzahl wird die Suche nach Clusterstrukturen zunehmend schwieriger aufgrund der zahlreichen möglichen Isomere, die sich bei Gold nicht durch einfache Struktur motive beschreiben lassen. In der Theorie wurden für größere neutrale Goldcluster mehrere außergewöhnliche Strukturen, darunter zahlreiche Käfigstrukturen (für  $Au_{32}$ ,  $Au_{42}$ ,  $Au_{50}$  und  $Au_{72}$ )<sup>50,51,52,53</sup> und eine hochsymmetrische röhrenförmige  $Au_{26}$ -Struktur<sup>54</sup> vorgeschlagen, darunter manche als globale und manche als lokale Minima. Keine dieser Strukturen wurde bisher experimentell beobachtet. Im Falle des Anions  $Au_{32}^-$  wurde mit PES eine kompakte Struktur gefunden, wobei das Nichtauftreten des hohlen Isomers, das als energetisch günstigste Struktur berechnet wurde, auch durch thermische Effekte verursacht worden sein

könnte.<sup>55</sup> Allerdings wurden in einer aktuellen DFT-Studie  $Au_{32}^Z$  ( $Z = +1, 0, -1$ ) untersucht, und es wurde festgestellt, daß nur für den neutralen Ladungszustand die hohle Struktur bevorzugt ist, während für  $Au_{32}^+$  und  $Au_{32}^-$  kompakte Strukturen niedriger Symmetrie gefunden wurden, die energetisch günstiger sind.<sup>56</sup>

Für  $Au_{34}^-$ , das wie  $Au_{20}^-$  einen großen HOMO-LUMO-Abstand für den korrespondierenden neutralen Cluster besitzt,<sup>57</sup> wurde in einer unserer Arbeiten durch Kombination von TIED, PES und DFT eine Struktur mit  $C_3$ -Symmetrie gefunden.<sup>13</sup> Eine fluktuierende Clusterstruktur, ebenfalls bestehend aus einem vieratomigen Kern und einer Schale aus 30 Atomen wurde mit einer anderen PES / DFT-Studie zugeordnet.<sup>58</sup>

Kürzlich wurde der Bereich von  $Au_{55}^-$  bis  $Au_{64}^-$  betrachtet und mit Hilfe der Photoelektronenspektren Strukturen niedriger Symmetrie, die ab 56 Atomen in einen Kern und eine Schale unterteilt werden können, zugeordnet.<sup>59</sup>

Im Größenbereich, der in diesem Kapitel diskutiert wird, gibt es für die Anionen zu der oben genannten eine weitere PES-Studie aus der Gruppe von B. v. Issendorff.<sup>15</sup> Des Weiteren wurden Strukturzuordnungen mit TIED-Daten aus der Gruppe von J. H. Parks veröffentlicht,<sup>16</sup> allerdings besitzen die Beugungsbilder ein schlechteres Signal-zu-Rauschen-Verhältnis als die Daten dieser Arbeit.

Zu neutralen Goldclustern  $Au_n$  wurden kürzlich für  $n = 19$  und  $20$  ebenfalls pyramidale fcc-Strukturen zugeordnet. Dies wurde realisiert durch Multiphotonen-Photodissoziationsexperimente mit FELIX an  $Au_n$ -Kr. Dabei ist erst zur Massenanalyse eine Ionisierung notwendig.<sup>6</sup>

Für die Goldclusterkationen ab 14 Atomen wurden bisher experimentell keine Strukturen bestimmt, bis zu einer Größe von 13 Atomen wurden mit Hilfe von Ionenmobilitätsmessungen Strukturen zugeordnet.<sup>18</sup>

### 5.1 $Au_n^-$ ( $11 \leq n \leq 20$ )

Im Folgenden soll zunächst auf die Strukturen der Goldclusteranionen im Bereich von 11 bis 20 Atomen eingegangen werden. Alle gezeigten Strukturen wurden mit DFT-Methoden unter Verwendung des TPSS-Funktional und des „7s5p3d1f“-Basissatzes geometrieoptimiert.

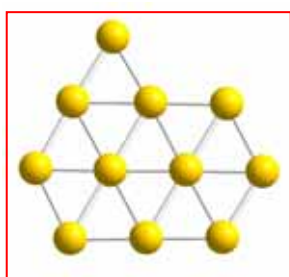
Die Startstrukturen stammen hierbei größtenteils aus der Literatur oder wurden nach Vorbild aus der Literatur konstruiert. Für  $Au_{15}^-$  wurde zusätzlich von C. Neiß eine Struktursuche mit einem DFT-basierten genetischen Algorithmus durchgeführt. Des Weiteren wurden für manche Größen Startstrukturen mit Monte-Carlo-Methoden unter Verwendung eines semiempirischen Potentials (v.a. Morsepotential) generiert. Einige Startstrukturen wurden auch selbst erzeugt, z.B. aus Abwandlung ähnlicher Strukturen oder Strukturen benachbarter Größen. Es kann nicht mit Sicherheit behauptet werden, daß die globalen Minimumstrukturen gefun-

den wurden, allerdings wurden die energetisch günstigsten Strukturen aus allen bekannten experimentellen Arbeiten berücksichtigt und in vielen Fällen ist eine gute Übereinstimmung zwischen DFT-Rechnungen und Experiment festzustellen.

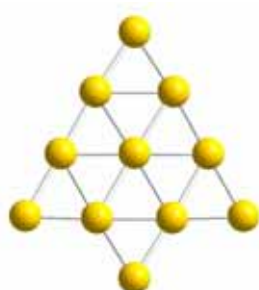
Alle zugeordneten Strukturen wurden durch Berechnung der Schwingungsfrequenzen als (lokale) energetische Minima bestätigt, und somit wurden Sattelpunkte ausgeschlossen.

### $Au_{11}^-$

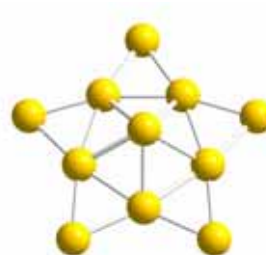
In folgender Abbildung werden die sechs energetisch günstigsten Strukturen von  $Au_{11}^-$  gezeigt:



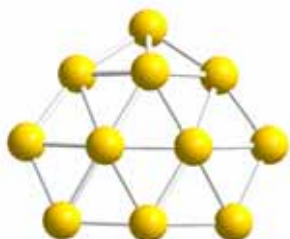
1. Planar ( $C_s$ ), 0,00 eV,  
 $R_w = 3,9\%$



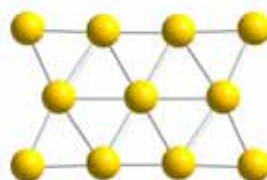
2. Planar ( $C_{2v}$ ), 0,10 eV,  
 $R_w = 4,7\%$



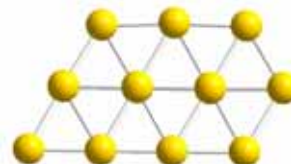
3. Gewölbt ( $C_{5v}$ ), 0,22 eV,  
 $R_w = 9,8\%$



4. Gewölbt ( $C_s$ ), 0,22 eV,  
 $R_w = 12,1\%$



5. Planar ( $D_{2h}$ ), 0,24 eV,  
 $R_w = 5,8\%$



6. Planar ( $C_s$ ), 0,27 eV,  
 $R_w = 3,9\%$

Abb. 5.1: Die energetisch günstigsten Strukturen<sup>iii</sup> von  $Au_{11}^-$  mit Symmetrien, relativen Energien und  $R_w$ -Werten; die Struktur im roten Rahmen kann zugeordnet werden.

Unter diesen sechs Isomeren befinden sich nur planare und leicht gewölbte Strukturen, wobei zwei planare Strukturen energetisch am günstigsten sind. Bei Betrachtung der  $R_w$ -Werte fällt auf, daß grundsätzlich die planaren Strukturen eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment zeigen als die gewölbten. In folgender Abbildung werden die Anpassungen an die energetisch niedrigste planare Struktur (1) und die gewölbte Struktur (3) gezeigt:

<sup>iii</sup> Die Bindungen sind in den Strukturen dieses Kapitels bis zu einem Atomabstand von 3,10 Å eingezeichnet.

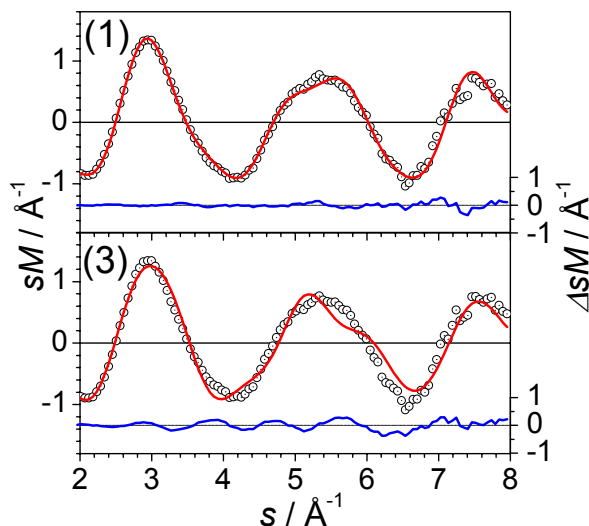


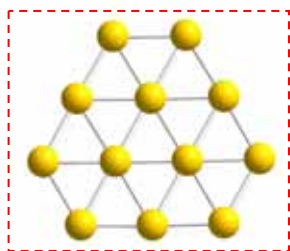
Abb. 5.2: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $Au_{11}^-$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischen modifizierten molekularen Beugungsintensitäten (rote Linien)  $sM^{theo}$  der Strukturen (1) und (3); die blauen Linien stellen  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

Bei der gewölbten Struktur (3) sind deutliche Abweichungen der  $sM$ -Funktion schon im Bereich von  $3 \text{ \AA}^{-1}$  zu erkennen, was zusammen mit anderen Abweichungen zu einem relativ großen  $R_w$ -Wert von 9,8% führt. Struktur (1) stimmt neben Struktur (6) am besten mit dem Experiment überein ( $R_w = 3,9\%$ ) und liegt verglichen mit dieser energetisch deutlich günstiger. Die planaren Strukturen (2) und (5) zeigen eine etwas schlechtere Übereinstimmung und sind energetisch auch ungünstiger als (1). Folglich kann Struktur (1)  $Au_{11}^-$  zugeordnet werden, die anderen planaren Strukturen sind unwahrscheinlicher und die gewölbten Strukturen sind auszuschließen.

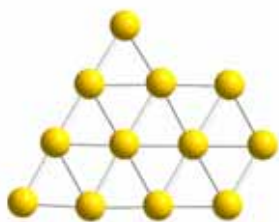
Struktur (1) wurde experimentell zuerst durch Ionenmobilitätsmessungen gefunden<sup>3</sup> und bereits bestätigt durch PES<sup>14</sup> und TIED (Parks *et al.*)<sup>16</sup>.

**$Au_{12}^-$**

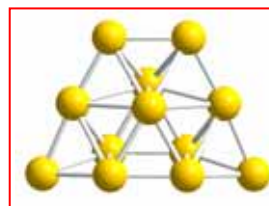
Im Folgenden sind die energetisch günstigsten Strukturen von  $Au_{12}^-$  gezeigt:



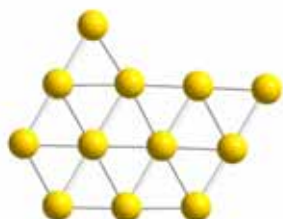
1. Planar ( $D_{3h}$ ), 0,00 eV,  
 $R_w = 10,9\%$



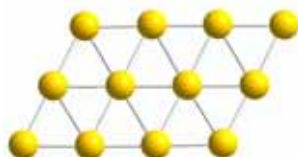
2. Planar ( $C_s$ ), 0,19 eV,  
 $R_w = 11,0\%$



3. Flach3D ( $C_{2v}$ ), 0,27 eV,  
 $R_w = 4,1\%$



4. Planar ( $C_s$ ), 0,30 eV,  
 $R_w = 11,5\%$



5. Planar ( $C_{2h}$ ), 0,33 eV,  
 $R_w = 9,1\%$

Abb. 5.3: Die energetisch günstigsten Strukturen von  $Au_{12}^-$  mit Symmetrien, relativen Energien und  $R_w$ -Werten; die Struktur im roten Rahmen kann als Hauptanteil in einer Mischung mit der Struktur im gestrichelten Rahmen zugeordnet werden.

Erkennbar ist, daß planare Strukturen energetisch bevorzugt werden, jedoch besitzen diese hohe  $R_w$ -Werte. Die beste Übereinstimmung mit dem Experiment wird für die dreidimensionale Struktur (3) gefunden ( $R_w = 4,1\%$ ), die jedoch energetisch relativ ungünstig liegt (0,27 eV). In folgender Abbildung sind die Anpassungen von (1) und (3) gemeinsam dargestellt:

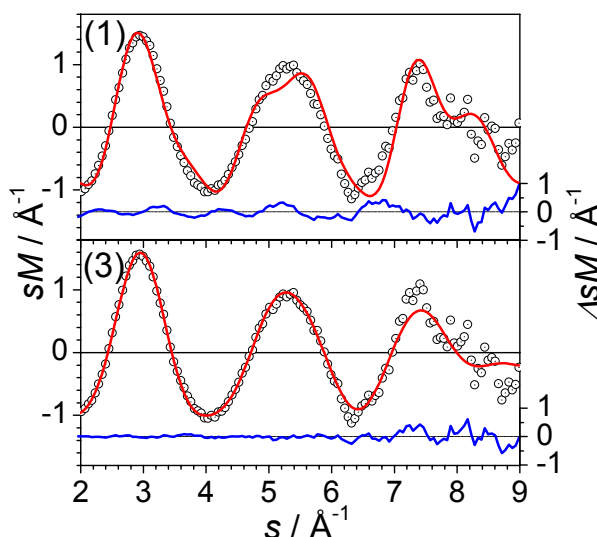


Abb. 5.4: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $Au_{12}^-$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischen modifizierten molekularen Beugungsintensitäten (rote Linien)  $sM^{theo}$  der Strukturen (1) und (3); die blauen Linien stellen  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

Die planare Struktur zeigt schon beim ersten Peak große Abweichungen und kann, wie alle anderen gezeigten planaren Strukturen, als hauptbeitragende Struktur ausgeschlossen werden ( $R_w = 10,9\%$ ). Im Ionenmobilitätsexperiment wurden für  $Au_{12}^-$  zwei verschiedene Driftzeitverteilungen gemessen, dem größeren Peak ließ sich die dreidimensionale Struktur (3) zuordnen und dem kleineren Peak die planare Struktur (1).<sup>3</sup> Betrachtet man nun im TIED-Experiment eine Mischung aus (3) und (1) im Verhältnis 85% / 15%, so verbessert sich der  $R_w$ -Wert im Gegensatz zu 100% (3) von 4,1% auf 3,6%. Somit können die Ergebnisse der Ionenmobilitätsuntersuchungen bestätigt werden, was auch zum Photoelektronenspektrum<sup>14</sup> in keinem Widerspruch steht. Bei den TIED-Messungen von Parks *et al.* wurde das planare Isomer (1) als Hauptanteil (54%) in der Mischung mit Struktur (3) gefunden,<sup>16</sup> was von den Ergebnissen dieser Arbeit abweicht.

Berechnet man die Energien von (1) und (3) mit dem TPSS-Funktional, einem größeren def2-QZVPP-Basissatz und verschiedenen Korrekturen (Spin-Bahn-Kopplung, „all electron correction“, Nullpunktsenergie und thermische Korrektur für 100 K), so verkleinert sich der Energieunterschied auf 0,17 eV.<sup>43</sup> Auch wenn das TPSS-Funktional die Energieunterschiede zwischen zwei- und dreidimensionalen Strukturen besser zu beschreiben scheint als GGA-Funktionale, wie BP86 und PBE, sowie das Hybridfunktional B3LYP, so scheinen immer noch die planaren Strukturen überbewertet zu werden.<sup>43</sup> Aus den Messungen läßt sich schließen, daß Isomere (1) und (3) quasi isoenergetisch sein sollten, wenn man voraussetzt, daß die Cluster keine metastabilen Strukturen annehmen, worauf es aber keine Hinweise gibt.



**$Au_{13}^-$**

In folgender Abbildung sind die  $Au_{13}^-$ -Isomere mit den niedrigsten Energien zusammengestellt:

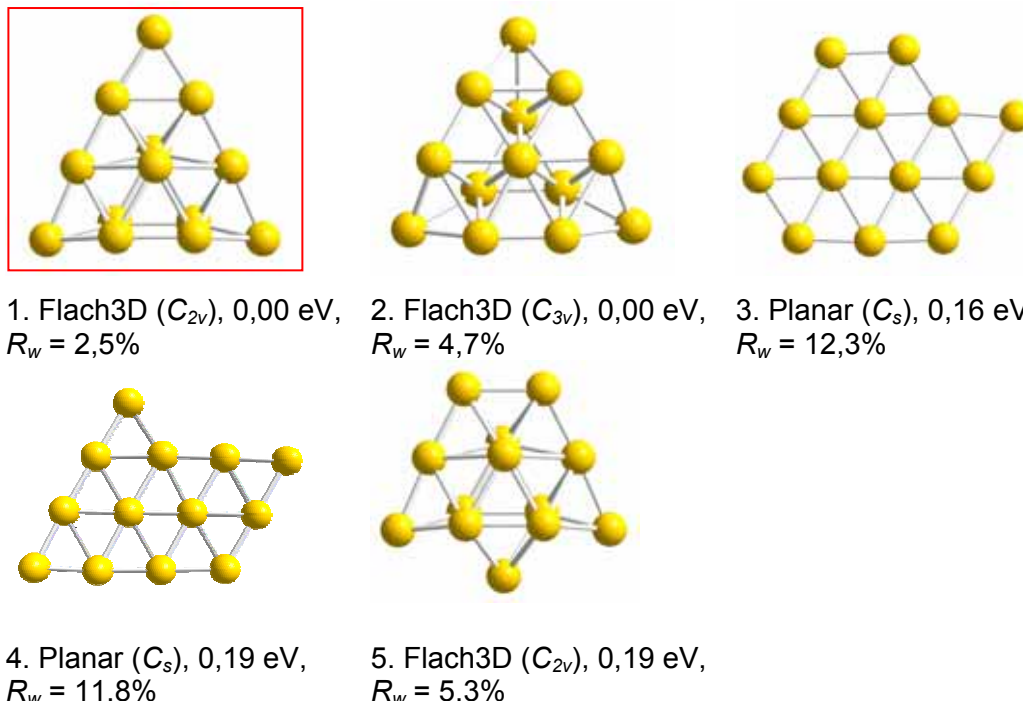


Abb. 5.5: Die energetisch günstigsten Strukturen von  $Au_{13}^-$  mit Symmetrien, relativen Energien und  $R_w$ -Werten; die Struktur im roten Rahmen kann zugeordnet werden.

Bei  $Au_{13}^-$  sind dreidimensionale Isomere energetisch bevorzugt, obwohl die erste planare Struktur nur bei einer relativen Energie von 0,16 eV liegt. Des Weiteren ist zu erkennen, daß Struktur (1) neben der günstigsten Energie mit einem  $R_w$ -Wert von 2,5% auch die beste Übereinstimmung mit dem Experiment besitzt, in folgender Abbildung ist dazu die Anpassung aufgetragen:

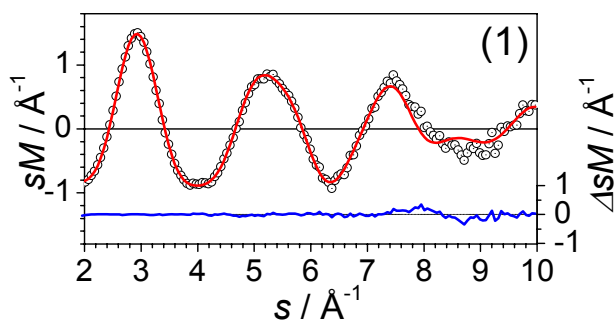


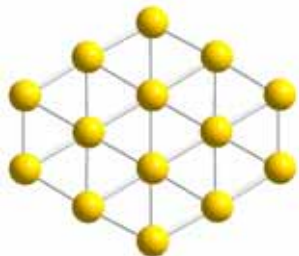
Abb. 5.6: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $Au_{13}^-$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischer modifizierter molekularer Beugungsintensität (rote Linie)  $sM^{theo}$  der Struktur (1); die blaue Linie stellt  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

Struktur (1) kann aus der dreidimensionalen  $\text{Au}_{12}^-$ -Struktur durch Hinzufügung eines Atoms konstruiert werden. Bei Struktur (2), die isoenergetisch zu (1) ist, sind verglichen mit (1) hauptsächlich die drei Atome der zweiten „Schicht“ und die drei Eckatome leicht verschoben, woraus ein etwas höherer  $R_w$ -Wert von 4,7% resultiert. Dieses Isomer kann nicht ausgeschlossen werden, ist jedoch unwahrscheinlicher als (1). Im Gegensatz dazu können planare Isomere aufgrund des  $R_w$ -Wertes in Kombination mit den ungünstigen Energien ausgeschlossen werden. Auch Struktur (5), die sich nur durch die Position eines Atoms von (1) unterscheidet, kann aufgrund der Energie und des  $R_w$ -Wertes ausgeschlossen werden.

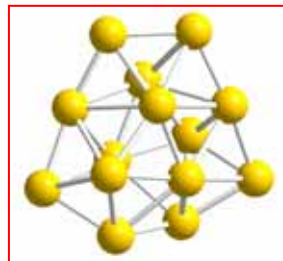
Durch Ionenmobilitätsmessungen wurde ebenfalls Isomer (1) gefunden und darüberhinaus kein Hinweis auf ein planares Isomer.<sup>3</sup> TIED-Messungen von Parks *et al.* wurden dahingehend interpretiert, daß eine Mischung mit 20% planarem Anteil vorliegt,<sup>16</sup> was hier auch nicht bestätigt werden kann, da eine Beimischung eines planaren Isomers nicht zur Verbesserung des  $R_w$ -Wertes führt.

**$Au_{14}^-$**

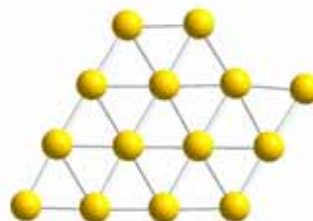
In folgender Abbildung werden ausgewählte energetisch günstige Isomere von  $Au_{14}^-$  dargestellt:



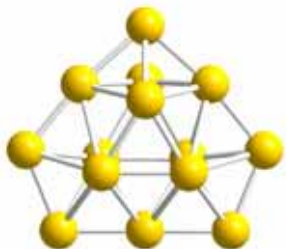
1. Planar ( $D_{2h}$ ), 0,00 eV,  
 $R_w = 18,5\%$



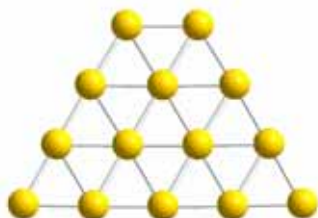
2. Flach3D ( $C_2$ ), 0,22 eV,  
 $R_w = 4,1\%$



3. Planar ( $C_{2v}$ ), 0,32 eV,  
 $R_w = 18,8\%$



4. Flach3D ( $C_{2v}$ ), 0,33 eV\*,  
 $R_w = 4,8\%$



5. Planar ( $C_{2v}$ ), 0,58 eV,  
 $R_w = 18,8\%$

Abb. 5.7: Ausgewählte energetisch günstige Strukturen von  $Au_{14}^-$  mit Symmetrien, relativen Energien (\* Sattelpunkt) und  $R_w$ -Werten; die Struktur im roten Rahmen kann zugeordnet werden.

Es ist auffällig, daß bei  $Au_{14}^-$  wiederum ein planares Isomer am energetisch günstigsten ist. Allerdings besitzt dieses eine schlechte Übereinstimmung mit dem Experiment ( $R_w = 18,5\%$ ), welches durch das dreidimensionale Isomer (2) wesentlich besser beschrieben wird ( $R_w = 4,1\%$ ). Die Anpassung dieser beiden Strukturen ist in folgender Abbildung dargestellt:

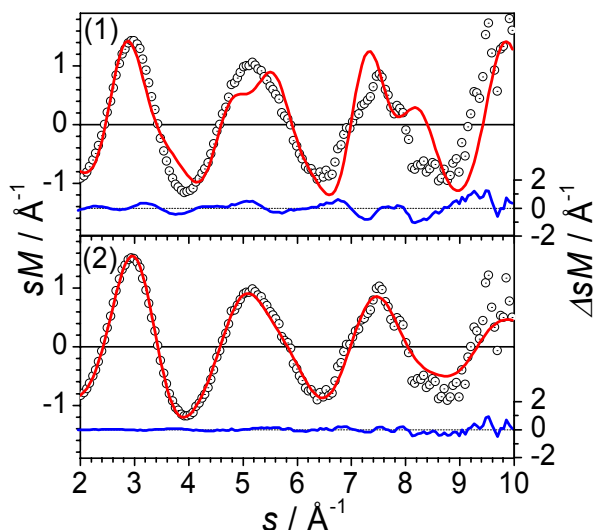


Abb. 5.8: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $Au_{14}^-$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischen modifizierten molekularen Beugungsintensitäten (rote Linien)  $sM^{theo}$  der Strukturen (1) und (2); die blauen Linien stellen  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

Die gezeigten planaren Isomere können aufgrund der hohen  $R_w$ -Werte ausgeschlossen werden. In vorhergehenden Experimenten, d.h. PES<sup>14</sup> und TIED (Parks *et al.*)<sup>16</sup> wurde Isomer (4) zugeordnet. Dies stellt jedoch in den Rechnungen dieser Arbeit sowohl mit BP86 / SVP als auch mit TPSS / 7s5p3d1f einen Sattelpunkt dar. Außerdem ist die Übereinstimmung mit dem Experiment etwas schlechter ( $R_w = 4,8\%$ ) als bei (2). In Struktur (2) sind gegenüberliegenden Dreiecke der zwei „Schichten“ gegeneinander verdreht. Diese Struktur wurde bis jetzt noch in keiner Arbeit betrachtet. Allerdings ist auch zu beachten, daß diese Struktur mit BP86 / def2-TZVP nicht stabil ist und zu einer Struktur mit  $C_1$ -Symmetrie verzerrt. Diese Struktur hat wiederum Ähnlichkeiten mit einer Struktur, die in einer DFT-Studie mit einem LDA-Funktional gefunden wurde.<sup>60</sup> Mit den Kombinationen BP86 / 7s5p3d1f und TPSS / def2-TZVP ist Struktur (2) in  $C_2$ -Symmetrie stabil.

Das planare Isomer (1) wird energetisch sehr begünstigt. Mit einem Energieunterschied von 0,22 eV zum zugeordneten 3D-Isomer ist die Diskrepanz zwar zunächst kleiner als bei  $Au_{12}^-$ , wo der Unterschied 0,27 eV beträgt, allerdings vergrößert sich der Energieabstand zwischen (1) und (2) sogar zu 0,34 eV bei Nachoptimierung der Strukturen mit dem größeren def2-QZVPP-Basissatz. In folgender Tabelle wird ein Überblick über den Energieunterschied zwischen (1) und (2) mit verschiedenen Funktionalen und Basissätzen gegeben:

Funktional	Basissatz	$\Delta E / eV$
TPSS	7s5p3d1f	0,22
TPSS	def2-QZVPP	0,34
TPSS	def2-TZVP	0,48
BP86	7s5p3d1f	0,79
BP86	def2-TZVP	(2) nicht stabil

Tab. 5.1: Energiedifferenzen zwischen Struktur (2) und (1) in Abhängigkeit von verschiedenen Funktionalen und Basissätzen

Betrachtet man die Tabelle, so stellt man fest, daß die Wahl des Funktionals einen erheblichen Einfluß auf die Stabilisierung des planaren Isomers hat. Mit demselben Basissatz (7s5p3d1f) wird durch das GGA-Funktional BP86 im Vergleich zum meta-GGA-TPSS-Funktional eine zusätzliche Stabilisierung des planaren Isomers von 0,57 eV verursacht. Auch die Wahl des Basissatzes beeinflusst die Stabilisierung deutlich, so wächst die Energiedifferenz zwischen (1) und (2) in der Reihenfolge 7s5p3d1f, def2-QZVPP, def2-TZVP um insgesamt 0,26 eV. Bei der Untersuchung von  $Au_{12}^-$  wurde bereits festgestellt, daß GGA-Funktionale planare Isomere energetisch deutlich bevorzugen, was beispielsweise bei meta-GGA-TPSS weniger ausgeprägt ist.<sup>43</sup>

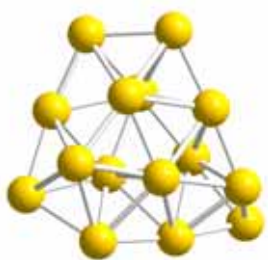
Vergleicht man Struktur (1) mit anderen planaren Strukturen, so scheint ein deutlicher Energiegewinn aus der Anordnung abgeschlossener Sechsecke zu resultieren. Ausgehend vom planaren Isomer (5) mit einer relativen Energie von 0,58 eV erhält man durch Verschiebung eines Atoms Struktur (3) mit einer relativen Energie von 0,32 eV und dann durch Verschiebung eines Atoms zum abgeschlossenen Sechseck schließlich (1). Auch bei  $Au_{12}^-$  besitzt die planare Struktur nur abgeschlossene Sechsecke, im Gegensatz zu  $Au_{13}^-$ , wo der Grundzustand nicht planar ist.

Bei  $Au_{14}^-$  gibt es selbst bei Raumtemperatur-Ionenmobilitätsmessungen keinen Hinweis auf einen Anteil eines planaren Isomers.<sup>3</sup> Daraus folgt, daß die Energien der Strukturen (1) und (2) die falsche Reihenfolge besitzen müßten, wenn man wiederum die Bildung metastabiler Strukturen ausschließt. Die Gründe für die Überschätzung der planaren Struktur sind dieselben wie bei  $Au_{12}^-$ .

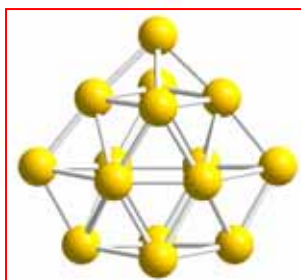
In anderen experimentellen Arbeiten wurde das planare Isomer (1) nicht betrachtet, dieses ist nur in einer DFT-Studie für neutrales  $Au_{14}$  berechnet worden<sup>61</sup>. Allerdings wurde zuvor sogar die planare Struktur (5) als Grundzustand von  $Au_{14}^-$  mit dem PBE-GGA-Funktional gefunden.<sup>14,16</sup>

**$Au_{15}^-$**

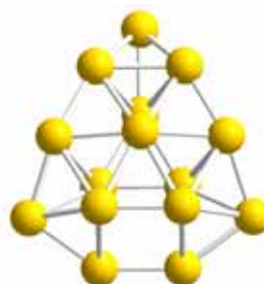
Folgende Abbildung zeigt die für  $Au_{15}^-$  energetisch günstigsten Isomere:



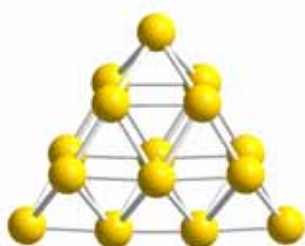
1. Flach3D ( $C_1$ ), 0,00 eV,  
 $R_w = 9,6\%$



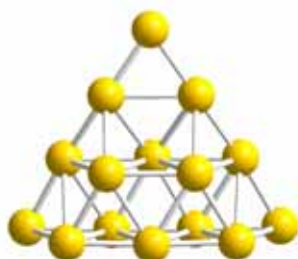
2. Flach3D ( $C_{2v}$ ), 0,04 eV,  
 $R_w = 2,7\%$



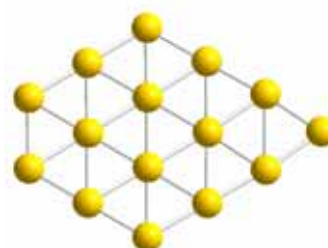
3. Flach3D ( $C_s$ ), 0,12 eV,  
 $R_w = 15,9\%$



4. Flach3D ( $C_{2v}$ ), 0,13 eV,  
 $R_w = 13,7\%$



5. Flach3D ( $C_s$ ), 0,18 eV,  
 $R_w = 12,0\%$



6. Planar ( $C_{2v}$ ), 0,18 eV,  
 $R_w = 21,5\%$

Abb. 5.9: Die energetisch günstigsten Strukturen von  $Au_{15}^-$  mit Symmetrien, relativen Energien und  $R_w$ -Werten; die Struktur im roten Rahmen kann zugeordnet werden.

Es ist ersichtlich, daß die energetisch günstigste Struktur (1) keine gute Übereinstimmung mit dem Experiment zeigt ( $R_w = 9,6\%$ ), wohingegen Struktur (2), die fast isoenergetisch dazu ist (+0,04 eV), einen wesentlich niedrigeren  $R_w$ -Wert von 2,7% besitzt. Die Anpassungen dazu sind in folgender Abbildung aufgetragen:

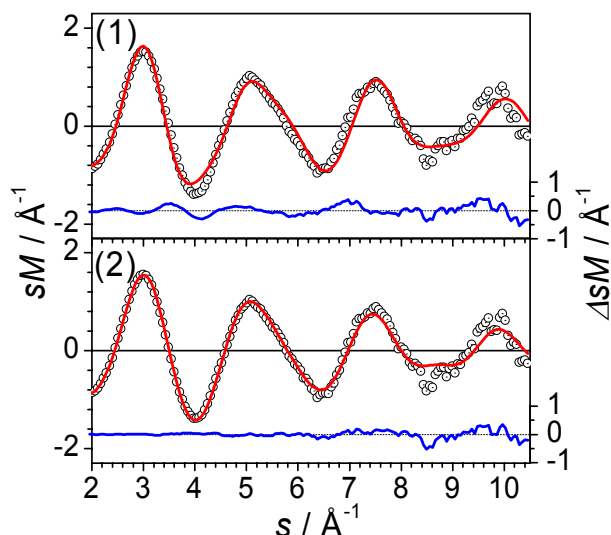


Abb. 5.10: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $Au_{15}^-$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischen modifizierten molekularen Beugungsintensitäten (rote Linien)  $sM^{theo}$  der Strukturen (1) und (2); die blauen Linien stellen  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

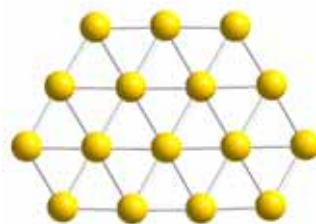
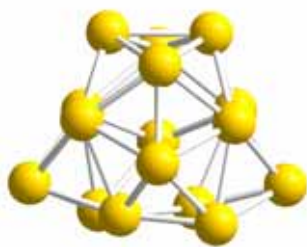
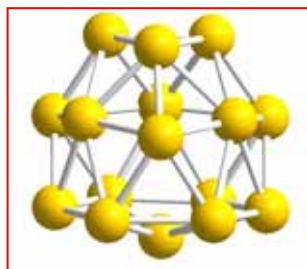
Struktur (1) läßt sich dabei aus der zu  $Au_{14}^-$  zugeordneten Struktur durch Hinzufügung eines Atoms ableiten, kann jedoch aufgrund des hohen  $R_w$ -Wertes ausgeschlossen werden. Struktur (2) zeigt Ähnlichkeit mit der Sattelpunktstruktur von  $Au_{14}^-$ , ist hier aber ein lokales Minimum. Die dreidimensionalen Strukturen (3)–(5), sowie die planare Struktur (6) besitzen hohe  $R_w$ -Werte und können ausgeschlossen werden.

Mit TIED-Messungen von Parks *et al.* wurde bereits Struktur (2) zugeordnet, was in Übereinstimmung mit dieser Arbeit steht.<sup>16</sup> Mit PES hingegen wurde Struktur (4),<sup>15</sup> bzw. eine Mischung von (1) und (4)<sup>17</sup> vorgeschlagen, was nicht mit den Ergebnissen dieser Arbeit übereinstimmt, da auch eine Mischung von (1) und (4) den  $R_w$ -Wert nur auf 9,0% verbessert. Allerdings wurde in letzterer Untersuchung Struktur (2) auch nicht ausgeschlossen.

Es ist zu bemerken, daß in verschiedenen Arbeiten die planare Struktur (6) als Grundzustand gefunden wird,<sup>48,15,16</sup> von B. Yoon *et al.* wird die Beobachtung eines dreidimensionalen Isomers im Photoelektronenspektrum durch die kinetische Hinderung der Bildung des planaren Isomers erklärt.<sup>15</sup>

**$Au_{16}^-$**

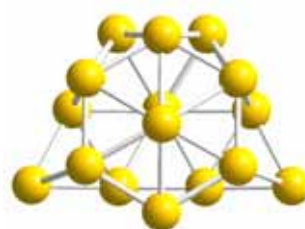
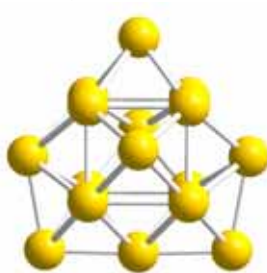
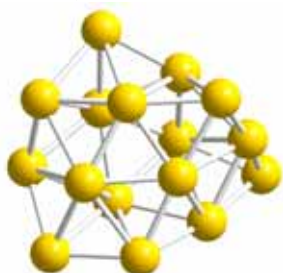
Folgende Abbildung zeigt die energetisch günstigsten Isomere von  $Au_{16}^-$ :



1. Hohl ( $D_{2d}$ ), 0,00 eV,  
 $R_w = 2,7\%$

2. Hohl ( $C_2$ ), 0,03 eV,  
 $R_w = 8,8\%$

3. Planar ( $C_{2v}$ ), 0,24 eV,  
 $R_w = 25,9\%$



4. Flach3D ( $C_1$ ), 0,28 eV,  
 $R_w = 17,9\%$

5. Hohl ( $C_{2v}$ ), 0,46 eV,  
 $R_w = 14,2\%$

6. Flach3D ( $C_s$ ), 0,46 eV,  
 $R_w = 8,9\%$

Abb. 5.11: Die energetisch günstigsten Strukturen von  $Au_{16}^-$  mit Symmetrien, relativen Energien und  $R_w$ -Werten; die Struktur im roten Rahmen kann zugeordnet werden.

Bei  $Au_{16}^-$  sind zum ersten Mal hohle, käfigartige Isomere energetisch begünstigt. Es ist zu erkennen, daß die hohle Struktur (1) sowohl die beste Energie als auch den kleinsten  $R_w$ -Wert (2,7%) besitzt. Zu dieser ist die Anpassung im Folgenden abgebildet:

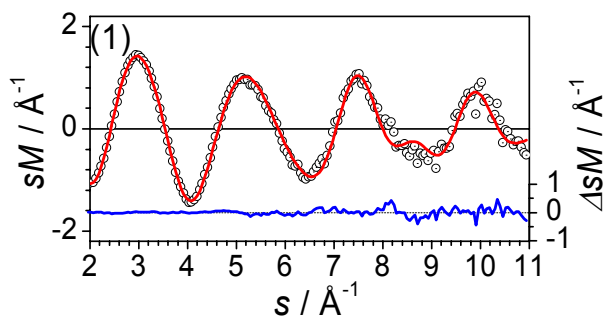


Abb. 5.12: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $Au_{16}^-$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischer modifizierter molekularer Beugungsintensität (rote Linie)  $sM^{theo}$  der Struktur (1); die blaue Linie stellt  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

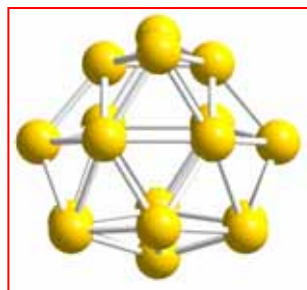


Man erhält Struktur (1), wenn man von einer fcc-Pyramide mit 20 Atomen die vier Ecken entfernt. In der Geometrieoptimierung verschieben sich die Zentralatome der Seitenflächen nach außen und es wird ein Hohlraum im Inneren ausgebildet. Struktur (2) erhält man aus Struktur (1) durch Auseinanderschieben der zwei äußeren Atome der untersten Schicht und nachfolgender Umordnung der restlichen Atome. Diese ist zu (1) fast isoenergetisch (0,03 eV), jedoch ist die Übereinstimmung mit den TIED-Daten wesentlich schlechter ( $R_w = 8,8\%$ ) und somit kann (2) ausgeschlossen werden. Das erste planare Isomer (3) liegt hier bei 0,24 eV und kann, wie auch die weiteren aufgeführten dreidimensionalen Strukturen (4)–(6), aufgrund des hohen  $R_w$ -Wertes ausgeschlossen werden.

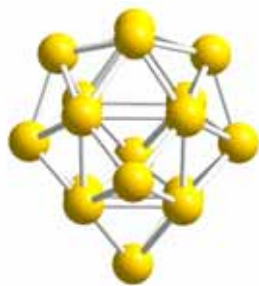
Struktur (1) wurde bereits mit PES<sup>17,15</sup> und TIED-Messungen von Parks *et al.*<sup>16</sup> zugeordnet. Der Hohlraum ist groß genug, um ein weiteres Atom aufzunehmen, da der Abstand zwischen dem oberen Dreieck und dem Mittelpunkt des unteren Sechsecks in der DFT-Struktur 5,1 Å beträgt, welches fast den zweifachen interatomaren Abstand von 2,8 Å im berechneten planaren  $\text{Au}_{11}^-$  darstellt. Darauf soll in dem Kapitel über dotierte Goldcluster weiter eingegangen werden.

**$Au_{17}^-$**

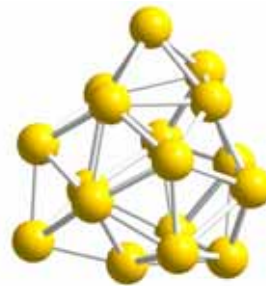
In folgender Abbildung sind einige energetisch günstige Strukturen von  $Au_{17}^-$  zusammengestellt:



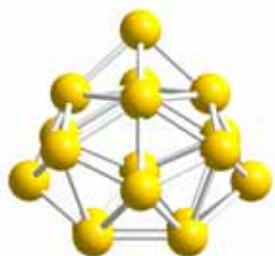
1. Hohl ( $C_{2v}$ ), 0,00 eV,  $R_w = 1,8\%$



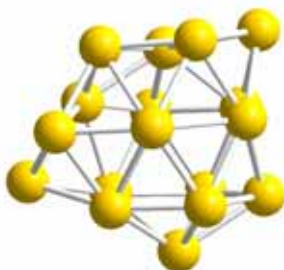
2. Hohl ( $C_{2v}$ ), 0,08 eV,  $R_w = 3,3\%$



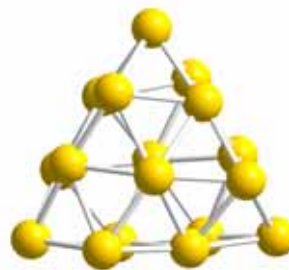
3. Hohl ( $C_1$ ), 0,13 eV,  $R_w = 5,0\%$



4. Hohl ( $C_{4v}$ ), 0,15 eV,  $R_w = 6,3\%$



5. Hohl ( $C_s$ ), 0,18 eV,  $R_w = 11,4\%$



6. Hohl ( $D_3$ ), 0,18 eV,  $R_w = 13,1\%$

Abb. 5.13: Energetisch günstige Strukturen von  $Au_{17}^-$  mit Symmetrien, relativen Energien und  $R_w$ -Werten; die Struktur im roten Rahmen kann zugeordnet werden.

Es ist zu erkennen, daß alle sechs energetisch günstigen Strukturen hohl sind, wobei die Hohlräume verschiedene Ausmaße besitzen, bei Struktur (6) ist der Hohlraum am kleinsten. Struktur (1) ist energetisch am günstigsten und besitzt gleichzeitig den kleinsten  $R_w$ -Wert (1,8%). Dazu ist in folgender Abbildung die Anpassung aufgetragen:

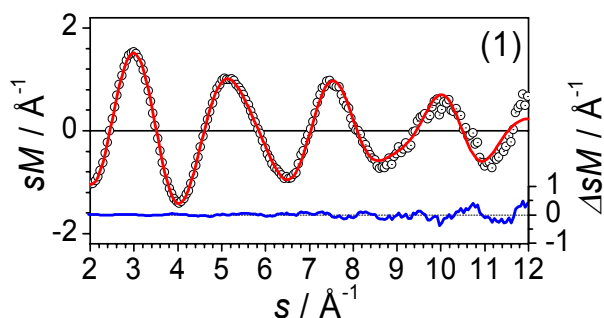


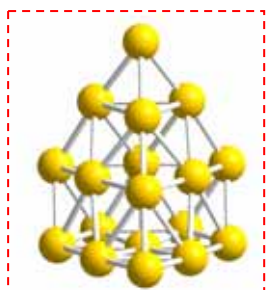
Abb. 5.14: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $Au_{17}^-$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischer modifizierter molekularer Beugungsintensität (rote Linie)  $sM^{theo}$  der Struktur (1); die blaue Linie stellt  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

Struktur (1) ist wie folgt aufgebaut: Die unterste „Schicht“ besteht aus 7 Atomen, die als Sechseck mit Zentralatom angeordnet sind, darüber befindet sich versetzt ein weiteres hohes Sechseck und darauf eine Raute aus 4 Atomen. Bei Struktur (2) ist im Vergleich zu (1) hauptsächlich das untere Sechseck deutlich verzerrt, was in einer etwas höheren Energie (0,08 eV) und einem etwas höheren  $R_w$ -Wert (3,3%) resultiert. Struktur (2) kann nicht ausgeschlossen werden, ist aber unwahrscheinlicher vertreten als (1). Die anderen abgebildeten Strukturen können ausgeschlossen werden, da sie wesentlich schlechter mit dem Experiment übereinstimmen und außerdem energetisch ungünstiger sind.

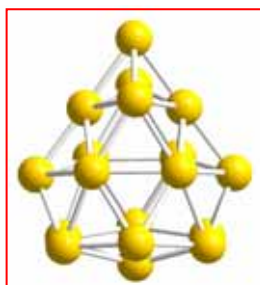
Eine Zuordnung von (1) wurde bereits mit PES<sup>17,15</sup> und TIED<sup>16</sup> vorgenommen, wobei bei den TIED-Messungen von Parks *et al.* Struktur (2) eine genauso gute Übereinstimmung wie (1) ergab. In den PES-Untersuchungen konnte ebenfalls die Koexistenz anderer Käfigstrukturen nicht ausgeschlossen werden. In dieser Arbeit hingegen stimmt Struktur (1) signifikant besser mit den TIED-Daten überein als die anderen (Käfig-)Strukturen.

### $Au_{18}^-$

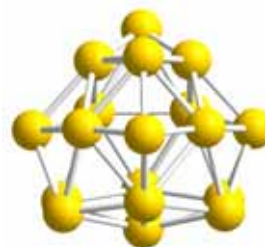
In folgender Abbildung sind die energetisch günstigsten Strukturen von  $Au_{18}^-$  gezeigt:



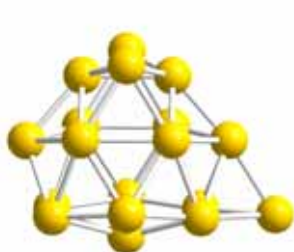
1. Pyramide ( $C_{2v}$ ), 0,00 eV,  $R_w = 6,3\%$



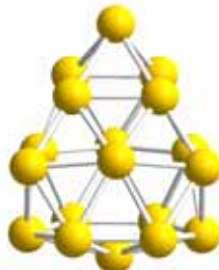
2. Hohl ( $C_{2v}$ ), 0,17 eV,  $R_w = 2,1\%$



3. Hohl ( $C_s$ ), 0,20 eV,  $R_w = 5,1\%$



4. Hohl ( $C_s$ ), 0,25 eV,  $R_w = 2,2\%$



5. Hohl ( $C_s$ ), 0,29 eV,  $R_w = 5,9\%$

Abb. 5.15: Die energetisch günstigsten Strukturen von  $Au_{18}^-$  mit Symmetrien, relativen Energien und  $R_w$ -Werten; die Struktur im roten Rahmen kann als Hauptanteil in einer Mischung mit der Struktur im gestrichelten Rahmen zugeordnet werden.

Hier besitzt die energetisch günstigste Struktur eine pyramidale Atomanordnung, die man aus dem Tetraeder mit 20 Atomen durch Entfernen zweier Ecken erhält. In der Energiereihenfolge folgen daraufhin hohle Strukturen. Man erkennt, daß die hohle Struktur (2) wesentlich besser mit dem Experiment übereinstimmt ( $R_w = 2,1\%$ ) als die pyramidale Struktur (1) ( $R_w = 6,3\%$ ), was in folgender Abbildung veranschaulicht ist:

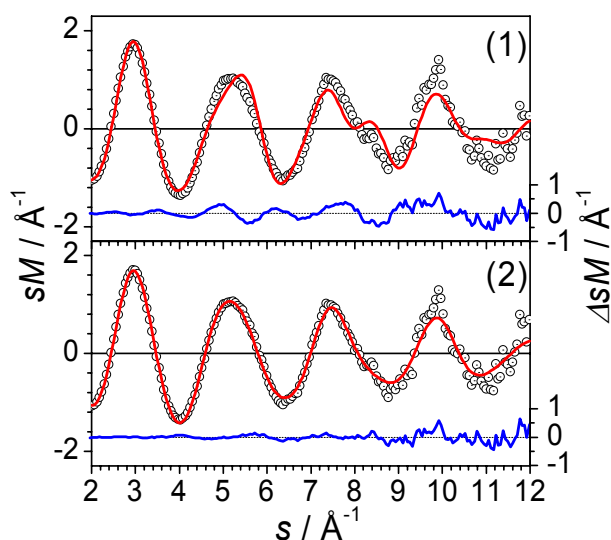


Abb. 5.16: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $Au_{18}^-$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischen modifizierten molekularen Beugungsintensitäten (rote Linien)  $sM^{theo}$  der Strukturen (1) und (2); die blauen Linien stellen  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

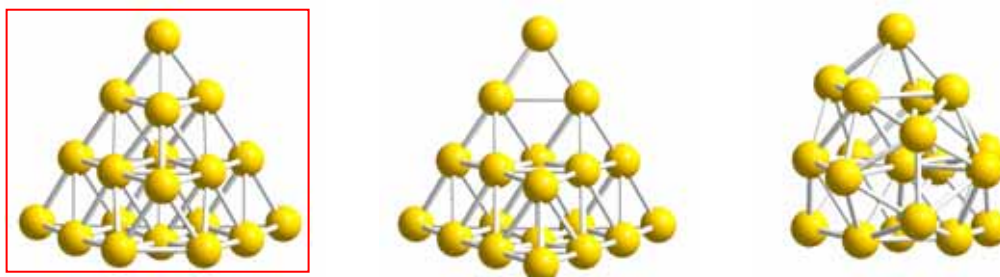
Strukturen (2) und (4) lassen sich aus der günstigsten Struktur von  $Au_{17}^-$  durch Hinzufügen eines Atoms konstruieren. Aufgrund der großen Ähnlichkeit sind diese durch den  $R_w$ -Wert in diesem begrenzten  $s$ -Bereich nicht unterscheidbar. Allerdings ist (4) energetisch etwas ungünstiger und somit etwas unwahrscheinlicher. Strukturen (3) und (5) stimmen schlechter mit dem Experiment überein und können als hauptbeitragende Strukturen im Clusterensemble ausgeschlossen werden.

Bei TIED-Messungen von Parks *et al.* wurde die pyramidale Struktur (1) zugeordnet,<sup>16</sup> was den Ergebnissen dieser Arbeit widerspricht. In der Anpassung ist eine deutliche Abweichung bei  $5 \text{ \AA}^{-1}$  zu erkennen. In den Photoelektronenspektren wurden Mischungen mit einem Hauptanteil des hohlen Isomers (2) zugeordnet, wobei die Koexistenz von mehreren Käfigstrukturen<sup>15</sup> bzw. ein Beitrag von Struktur (3)<sup>17</sup> nicht ausgeschlossen werden konnte. Kleine Peaks in den Photoelektronenspektren wurden dem pyramidalen Isomer (1) zugeordnet,<sup>15</sup> auch hier konnten z.T. andere Strukturen nicht ausgeschlossen werden.<sup>17</sup> Bei den Daten dieser Arbeit läßt sich auch eine Verbesserung des  $R_w$ -Wertes erzielen (1,5%), wenn man eine Mischung von 80% (2) mit 20% (1) annimmt, so daß aufgrund der Hinweise aus den

Photoelektronenspektren auch hier eine Mischung mit einem Hauptanteil der hohlen Struktur (2) und einem kleineren Anteil der pyramidalen Struktur (1) zugeordnet werden kann.

### $Au_{19}^-$

In folgender Abbildung sind die drei energetisch günstigsten Strukturen von  $Au_{19}^-$  zusammengestellt:



1. Pyramide ( $C_{3v}$ ), 0,00 eV,  $R_w = 3,0\%$     2. Pyramide ( $C_s$ ), 0,44 eV,  $R_w = 5,3\%$     3. Kompakt ( $C_1$ ), 0,58 eV,  $R_w = 11,8\%$

Abb. 5.17: Die energetisch günstigsten Strukturen von  $Au_{19}^-$  mit Symmetrien, relativen Energien und  $R_w$ -Werten; die Struktur im roten Rahmen kann zugeordnet werden.

Es ist ersichtlich, daß zwischen der ersten und der zweiten Struktur in der Energierihenfolge ein großer Unterschied von 0,44 eV besteht, obwohl beide eine Pyramide mit einer Defektstelle darstellen. Struktur (1), die die günstigste Energie und die beste Übereinstimmung mit dem Experiment besitzt ( $R_w = 3,0\%$ ), ist in folgender Abbildung an die experimentellen Daten angepaßt:

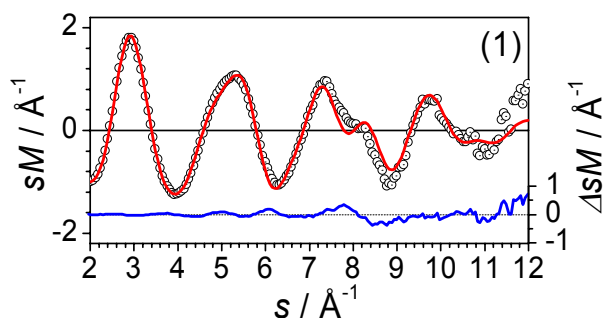


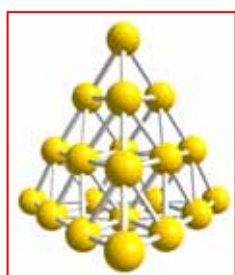
Abb. 5.18: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $Au_{19}^-$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischer modifizierter molekularer Beugungsintensität (rote Linie)  $sM^{theo}$  der Struktur (1); die blaue Linie stellt  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

Struktur (2) zeigt eine weniger gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ( $R_w = 5,3\%$ ) und ist aufgrund der hohen relativen Energie unwahrscheinlich. Die kompakte  $C_1$ -Struktur (3) ist sowohl aufgrund des Energiekriteriums als auch wegen fehlender Übereinstimmung auszuschließen.

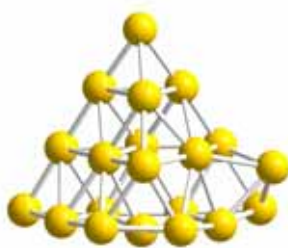
Isomer (1) wurde bereits experimentell durch PES<sup>17,15</sup> und TIED (Parks *et al.*)<sup>16</sup> zugeordnet.

### $Au_{20}^-$

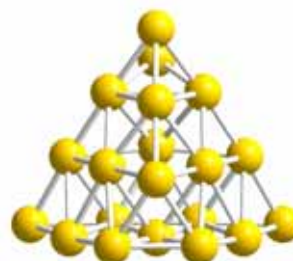
Im Folgenden sind die energetisch günstigsten Strukturen von  $Au_{20}^-$  dargestellt:



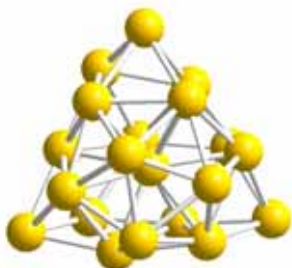
1. Pyramide ( $D_{2d}$ ), 0,00 eV,  
 $R_w = 2,3\%$



2. Pyramide ( $C_1$ ), 0,44 eV,  
 $R_w = 4,4\%$



3. Pyramide ( $C_s$ ), 0,48 eV,  
 $R_w = 3,7\%$



4. Kompakt ( $C_1$ ), 0,59 eV,  
 $R_w = 14,0\%$

Abb. 5.19: Die energetisch günstigsten Strukturen von  $Au_{20}^-$  mit Symmetrien, relativen Energien und  $R_w$ -Werten; die Struktur im roten Rahmen kann zugeordnet werden.

Aus der Abbildung wird ersichtlich, daß für  $Au_{20}^-$  pyramidale Isomere energetisch bevorzugt werden. Die Pyramide (1) zeigt neben der günstigsten Energie die beste Übereinstimmung mit dem Experiment ( $R_w = 2,3\%$ ). Die Anpassung dazu ist in folgender Abbildung dargestellt:

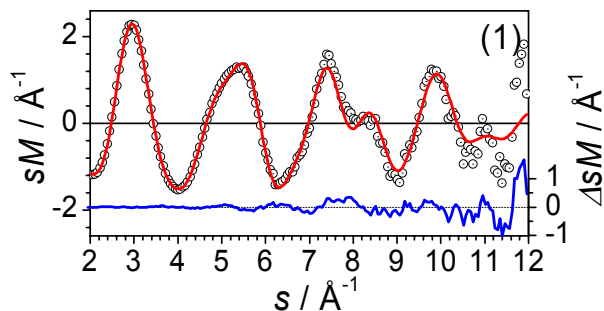


Abb. 5.20: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $Au_{20}^-$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischer modifizierter molekularer Beugungsintensität (rote Linie)  $sM^{theo}$  der Struktur (1); die blaue Linie stellt  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

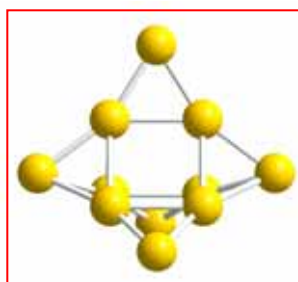
Die tetraedrische Struktur (1) ist leicht Jahn-Teller-verzerrt zu  $D_{2d}$ -Symmetrie. Diese Struktur wurde erstmals in der Gruppe von L. S. Wang gefunden<sup>4</sup> und seitdem mehrfach experimentell bestätigt.<sup>15,16</sup> Bei Strukturen (2) und (3) ist im Gegensatz zu (1) jeweils ein Atom verschoben. Diese Strukturen können aufgrund des  $R_w$ -Wertes nicht eindeutig ausgeschlossen werden, sind aber wegen der hohen relativen Energien ( $\geq 0,44$  eV) unwahrscheinlich. Die energetisch günstigste nicht-pyramidale Struktur liegt bei 0,59 eV und zeigt eine schlechte Übereinstimmung mit dem Experiment; somit kann diese ausgeschlossen werden. Folglich kann die pyramidale Struktur (1) eindeutig zugeordnet werden.

5.2  $\text{Au}_n^+$  ( $11 \leq n \leq 20$ )

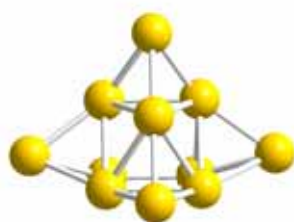
In diesem Unterkapitel werden die Strukturen der Goldclusterkationen, ebenfalls im Größenbereich von 11 bis 20 Atomen, vorgestellt. Von  $\text{Au}_{11}^+$  bis  $\text{Au}_{13}^+$  werden der Diskussion die (nachoptimierten) Modellstrukturen aus einer Ionenmobilitäts- / DFT-Studie<sup>18</sup> zugrundegelegt. Im Bereich von 14 bis 20 Atomen wurde von C. Neiß eine Struktursuche mit einem mit DFT-Geometrieoptimierungen kombinierten genetischen Algorithmus durchgeführt.<sup>62</sup> In diesem Größenbereich wurden bisher zu Goldclusterkationen experimentell keine Strukturen zugeordnet. Alle gezeigten Strukturen wurden mit TPSS / 7s5p3d1f geometrieoptimiert und auf ihre Eigenschaft als (lokales) Minimum überprüft.

 $\text{Au}_{11}^+$ 

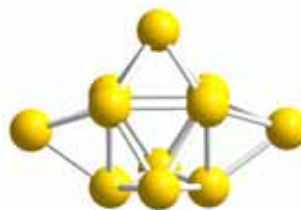
In folgender Abbildung sind die energetisch günstigsten Strukturen von  $\text{Au}_{11}^+$  zusammengestellt:



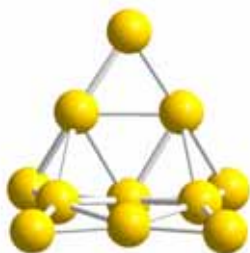
1. Prisma ( $D_{3h}$ ), 0,00 eV,  
 $R_w = 5,5\%$



2. Prisma ( $C_{2v}$ ), 0,27 eV,  
 $R_w = 6,8\%$



3. Prisma ( $D_{3h}$ ), 0,34 eV,  
 $R_w = 15,8\%$



4. Gewinkelt ( $C_s$ ), 0,36 eV,  
 $R_w = 5,8\%$

Abb. 5.21: Die energetisch günstigsten Strukturen von  $\text{Au}_{11}^+$  mit Symmetrien, relativen Energien und  $R_w$ -Werten; die Struktur im roten Rahmen kann zugeordnet werden.

Struktur (1) ist energetisch am günstigsten und besitzt den niedrigsten  $R_w$ -Wert (5,5%), dazu ist in folgender Abbildung die Anpassung aufgetragen:



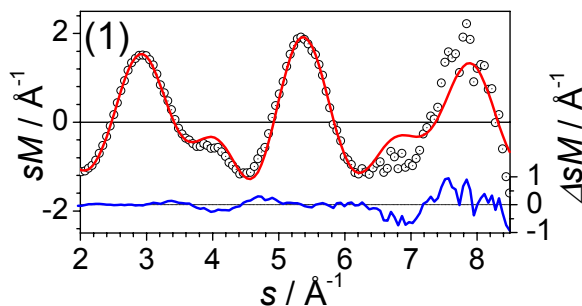


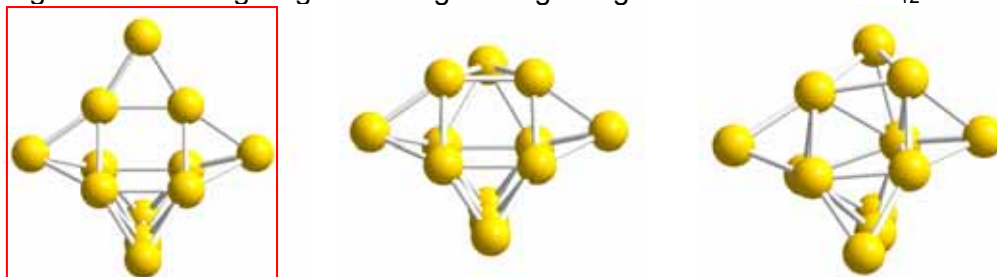
Abb. 5.22: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $Au_{11}^+$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischer modifizierter molekularer Beugungsintensität (rote Linie)  $sM^{theo}$  der Struktur (1); die blaue Linie stellt  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

Strukturen (1) bis (3) beinhalten alle ein trigonales Prisma als zentrales Strukturelement mit zusätzlichen Atomen über Kanten oder Flächen. Struktur (4) könnte beschrieben werden als zwei Atomlagen, die gewinkelt angeordnet sind. Isomer (3) kann aufgrund des hohen  $R_w$ -Wertes ausgeschlossen werden, wohingegen die Strukturen (2) und (4) nicht ausgeschlossen werden können, aber wegen der hohen Energien unwahrscheinlich sind. Folglich läßt sich Struktur (1) zuordnen, in Übereinstimmung mit den Ionenmobilitätsexperimenten.<sup>18</sup>

Es ist zu erkennen, daß sich bei den Kationen bei der Größe von 11 Atomen keine planaren Strukturen unter den energetisch niedrigsten befinden. Das erste planare Isomer liegt bei einer Energie von 1,29 eV.

**$Au_{12}^+$**

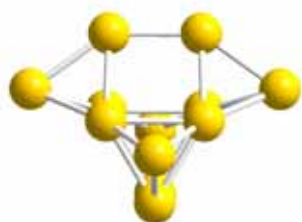
Folgende Abbildung zeigt die energetisch günstigsten Isomere von  $Au_{12}^+$ :



1. Prisma ( $C_{2v}$ ), 0,00 eV,  $R_w = 4,0\%$

2. Prisma ( $C_s$ ), 0,19 eV,  $R_w = 6,7\%$

3. VerzPrisma ( $C_s$ ), 0,23 eV,  $R_w = 6,5\%$



4. Prisma ( $C_{2v}$ ), 0,44 eV,  $R_w = 11,0\%$

Abb. 5.23: Die energetisch günstigsten Strukturen von  $Au_{12}^+$  mit Symmetrien, relativen Energien und  $R_w$ -Werten; die Struktur im roten Rahmen kann zugeordnet werden.

Isomer (1) stimmt am besten mit dem Experiment überein ( $R_w = 4,0\%$ ) und ist zusätzlich energetisch am günstigsten. Folgende Abbildung zeigt hierzu die Anpassung:

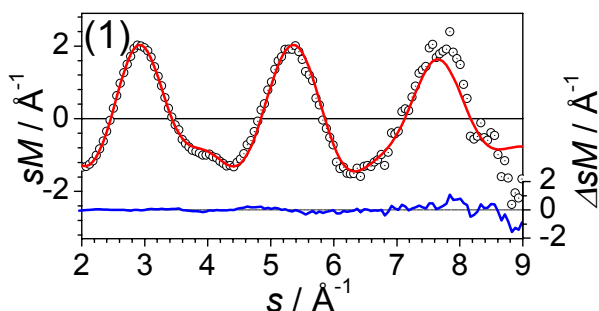


Abb. 5.24: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $Au_{12}^+$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischer modifizierter molekularer Beugungsintensität (rote Linie)  $sM^{theo}$  der Struktur (1); die blaue Linie stellt  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

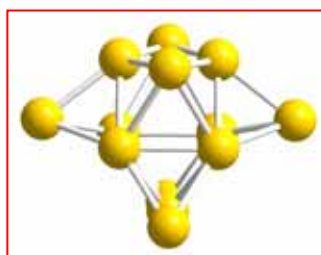
Allen gezeigten Strukturen liegen als Strukturelemente trigonale Prismen zugrunde, wobei dieses bei (3) verzerrt ist. Der Aufbau von Struktur (1) lässt sich von der  $Au_{11}^+$ -Struktur (1) durch Hinzufügen eines weiteren Atoms ableiten, des Weiteren lässt sich Struktur (2) von der  $Au_{11}^+$ -Struktur (2) ableiten. Die Übereinstimmung der TIED-Daten mit Struktur (1) ist eindeu-

tig am besten, (2) und (3) sind mit  $R_w$ -Werten von 6,7% und 6,5% und höheren Energien unwahrscheinlicher vertreten. Struktur (4) ist mit  $R_w = 11,0\%$  auszuschließen.

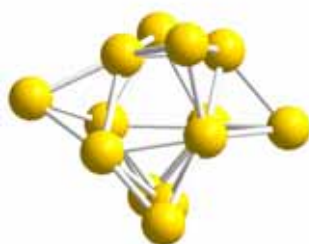
Somit kann auch hier Struktur (1) als Ergebnis aus den Ionenmobilitätsmessungen bestätigt werden.<sup>18</sup>

### $Au_{13}^+$

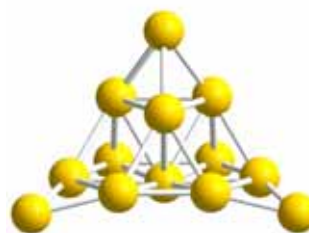
Folgende Abbildung zeigt die energetisch günstigsten Strukturen von  $Au_{13}^+$ :



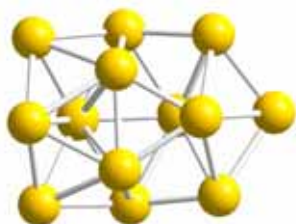
1. Prisma ( $C_{2v}$ ), 0,00 eV,  
 $R_w = 3,4\%$



2. VerzPrisma ( $C_s$ ), 0,05 eV,  
 $R_w = 3,8\%$



3. Pyramidal ( $C_s$ ), 0,23 eV,  
 $R_w = 5,4\%$



4. Flach3D ( $C_s$ ), 0,30 eV,  
 $R_w = 9,2\%$

Abb. 5.25: Die energetisch günstigsten Strukturen von  $Au_{13}^+$  mit Symmetrien, relativen Energien und  $R_w$ -Werten; die Struktur im roten Rahmen kann zugeordnet werden.

Auch hier stimmt Struktur (1) am besten mit den experimentellen Daten überein ( $R_w = 3,4\%$ ), dazu ist im Folgenden die Anpassung aufgetragen:

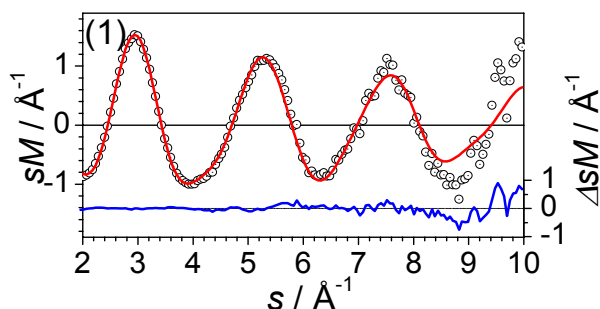


Abb. 5.26: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $\text{Au}_{13}^+$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischer modifizierter molekularer Beugungsintensität (rote Linie)  $sM^{theo}$  der Struktur (1); die blaue Linie stellt  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

Struktur (1) enthält wiederum ein trigonales Prisma als zentrales Element und lässt sich aus  $\text{Au}_{12}^+$ -Struktur (1) durch Verschieben eines Atoms und Hinzufügen eines weiteren Atoms erstellen. Im Vergleich dazu ist Struktur (2), die als verzerrte Struktur (1) beschrieben werden kann, energetisch etwas ungünstiger (0,05 eV) und etwas schlechter im  $R_w$ -Wert (3,8%), kann aber auch nicht ausgeschlossen werden. Struktur (3) kann als pyramidal beschrieben werden, allerdings nicht mit der fcc-Stapelfolge „abc“, sondern „aba“. Diese zeigt jedoch eine schlechtere Übereinstimmung mit den TIED-Daten ( $R_w = 5,4\%$ ) und ist höher in der Energie (0,23 eV), somit ist diese unwahrscheinlich. Die flache dreidimensionale Struktur (4) kann aufgrund eines hohen  $R_w$ -Wertes ausgeschlossen werden. Folglich kann Struktur (1) zugeordnet werden, wiederum in Übereinstimmung mit den Ionenmobilitätsexperimenten.<sup>18</sup>

**$Au_{14}^+$** 

In folgender Abbildung ist eine Auswahl energetisch günstiger  $Au_{14}^+$ -Strukturen zusammengestellt:

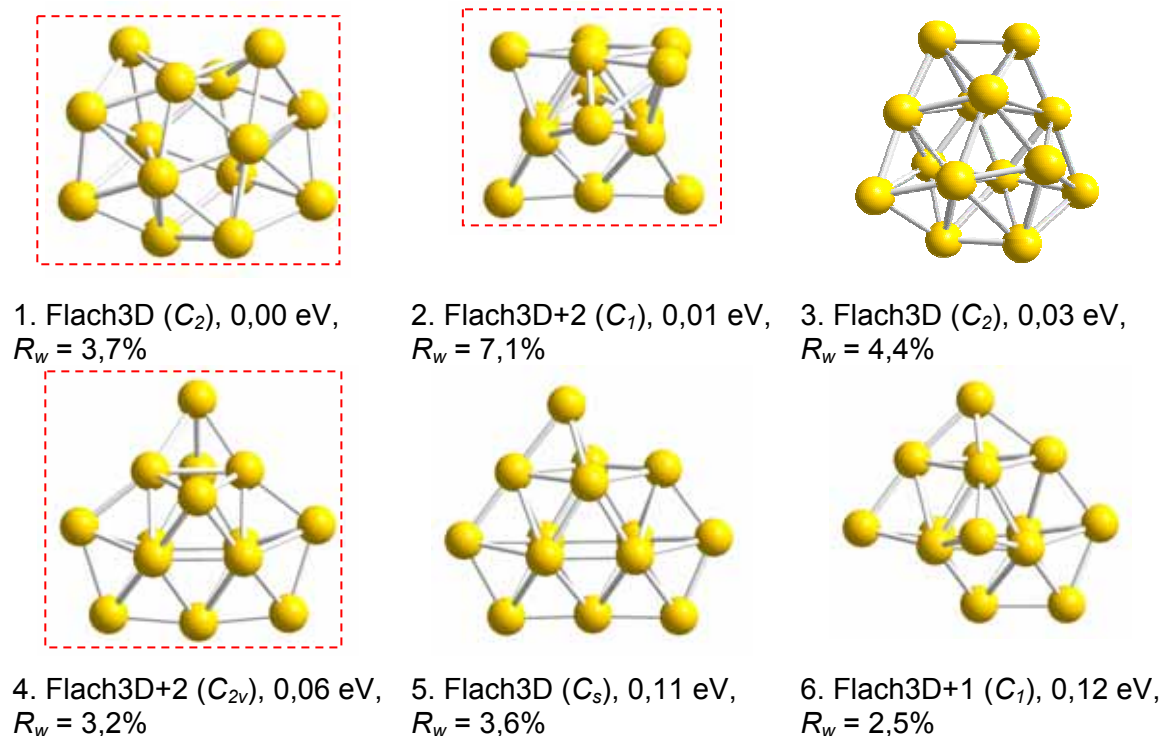


Abb. 5.27: Eine Auswahl energetisch günstiger Strukturen von  $Au_{14}^+$  mit Symmetrien, relativen Energien und  $R_w$ -Werten; die Strukturen mit den gestrichelten Rahmen können in einer Mischung zugeordnet werden.

Bei  $Au_{14}^+$  wurden mit dem genetischen Algorithmus 29 verschiedene Strukturen in einem Energieintervall von 0,2 eV gefunden. Davon sind bis zu einer relativen Energie von 0,12 eV die Strukturen mit den niedrigsten  $R_w$ -Werten abgebildet. Die Strukturen lassen sich alle als flach-dreidimensionale Strukturen, z.T. mit aufgesetzten Atomen, beschreiben. Es gibt mehrere Strukturen mit niedrigen  $R_w$ -Werten, u.a. die energetisch günstigste Struktur (1) mit 3,7%. Struktur (2) mit der zweitniedrigsten Energie von 0,01 eV besitzt mit 7,1% einen recht hohen  $R_w$ -Wert. Nimmt man nun eine Mischung der beiden Strukturen im Verhältnis 70% / 30% an, so erniedrigt sich der  $R_w$ -Wert auf 2,6%.

In folgender Abbildung ist die Anpassungen zu Strukturen (1), (2), sowie zu der genannten Mischung aus beiden, aufgetragen:

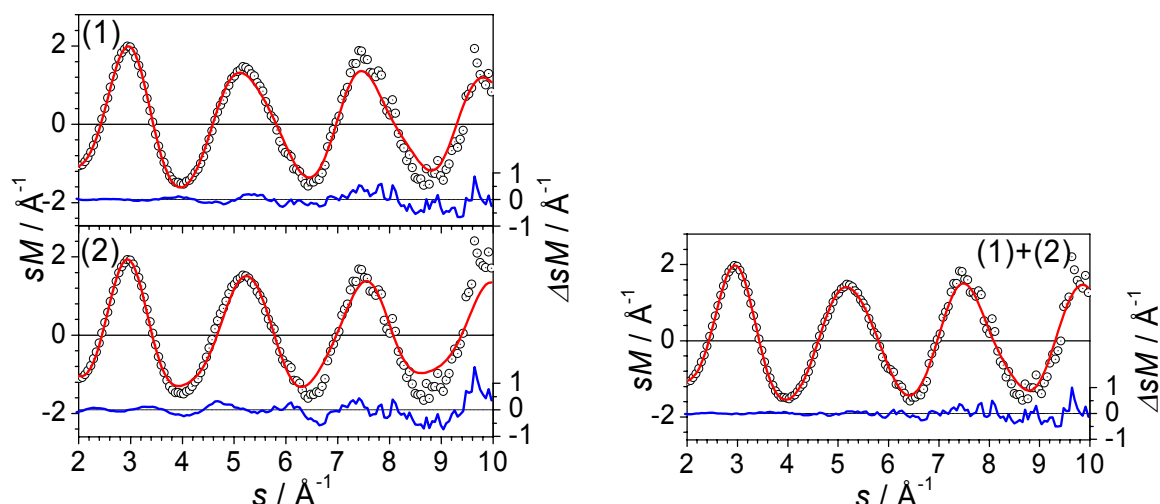


Abb. 5.28: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $Au_{14}^+$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischen modifizierten molekularen Beugungsintensitäten (rote Linien)  $sM^{theo}$  der Strukturen (1) und (2) (links) und der Mischung aus (1) und (2) im Verhältnis 70% / 30% (rechts); die blaue Linie stellt  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

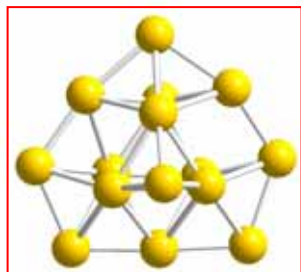
Die experimentelle  $sM$ -Funktion weist keine besonderen Kennzeichnungen auf, die eine strukturelle Zuordnung erleichtern würden. Die abgebildeten Strukturen besitzen bis auf Struktur (2) alle niedrige  $R_w$ -Werte (2,5–4,4%) und relativ niedrige Energien ( $\leq 0,12$  eV), somit kann keine dieser Strukturen ausgeschlossen werden.

Außer der oben beschriebenen Mischung aus (1) und (2) kommt auch eine Mischung aus (1) und (4) in Frage, bei einem Verhältnis von 40% / 60% erhält man dabei einen  $R_w$ -Wert von 2,7%. Bei einer Mischung von (1) und (3) läßt hingegen sich keine Verbesserung des  $R_w$ -Wertes erzielen.

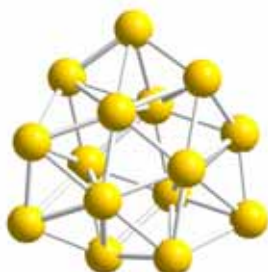
Es ist zu bemerken, daß Struktur (3), die aufgrund des  $R_w$ -Wertes nicht ausgeschlossen werden kann, der Struktur entspricht, die dem Anion  $Au_{14}^-$  zugeordnet wurde. Auch Struktur (1), die dem Kation in einer Mischung zugeordnet werden kann, zeigt Ähnlichkeiten zu dieser Struktur. Folglich kann für  $n = 14$  eine strukturelle Ähnlichkeit von Anion und Kation gesehen werden.

$Au_{15}^+$

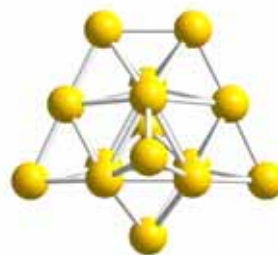
In folgender Abbildung ist eine Auswahl energetisch günstiger  $Au_{15}^+$ -Isomere zusammengestellt:



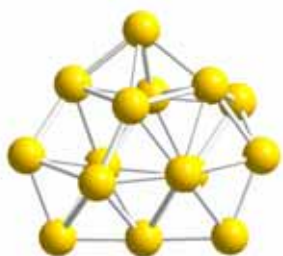
1. 3DStr. ( $C_1$ ), 0,00 eV,  $R_w = 3,3\%$



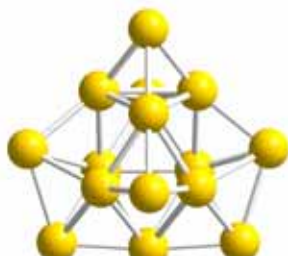
2. Flach3D ( $D_3$ ), 0,04 eV,  $R_w = 8,4\%$



3. 3DStr. ( $C_{2v}$ ), 0,10 eV,  $R_w = 6,2\%$



4. 3DStr. ( $C_1$ ), 0,15 eV,  $R_w = 4,5\%$



5. 3DStr. ( $C_s$ ), 0,16 eV,  $R_w = 4,9\%$

Abb. 5.29: Eine Auswahl energetisch günstiger Strukturen von  $Au_{15}^+$  mit Symmetrien, relativen Energien und  $R_w$ -Werten; die Struktur im roten Rahmen kann zugeordnet werden.

Bei  $Au_{15}^+$  wurden im Energiebereich von 0,2 eV vom genetischen Algorithmus 7 Strukturen gefunden. Hier zeigt die energetisch günstigste Struktur (1) auch die beste Übereinstimmung mit den TIED-Daten ( $R_w = 3,3\%$ ). Dazu ist in folgender Abbildung die Anpassung aufgetragen:

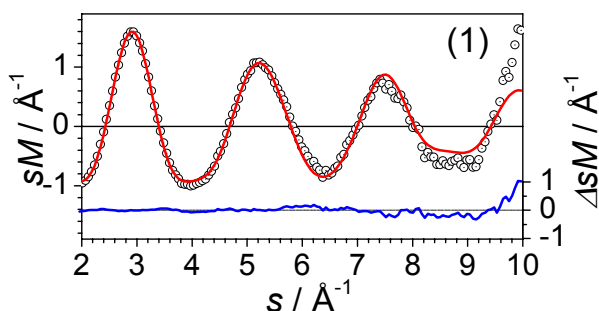
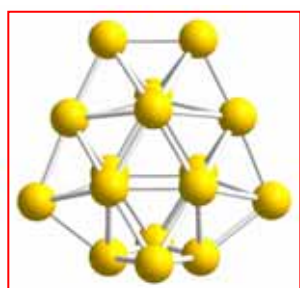


Abb. 5.30: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $Au_{15}^+$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischer modifizierter molekulare Beugungsintensität (rote Linie)  $sM^{theo}$  der Struktur (1); die blaue Linie stellt  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

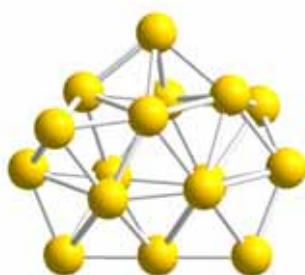
Struktur (1) lässt sich aus der  $Au_{14}^+$ -Struktur (5) durch Hinzufügen eines Atoms konstruieren. Struktur (2), die fast isoenergetisch zu (1) ist (0,04 eV), kann aufgrund des hohen  $R_w$ -Wertes (8,4%) ausgeschlossen werden. Strukturen (3) bis (5) können aufgrund der  $R_w$ -Werte nicht ausgeschlossen werden, sind jedoch aufgrund der höheren Energien unwahrscheinlicher. Somit kann Struktur (1) zugeordnet werden.

### $Au_{16}^+$

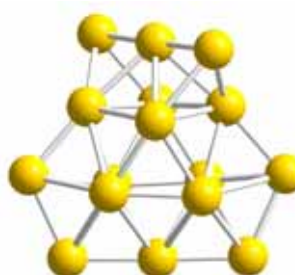
In folgender Abbildung sind einige niederenergetische Strukturen von  $Au_{16}^+$  gezeigt:



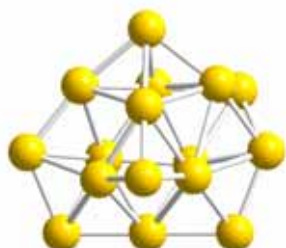
1. 3DStr. ( $C_{2v}$ ), 0,00 eV,  
 $R_w = 2,1\%$



2. 3DStr. ( $C_2$ ), 0,08 eV,  
 $R_w = 4,5\%$



3. 3DStr. ( $C_2$ ), 0,12 eV,  
 $R_w = 9,0\%$



4. 3DStr. ( $C_1$ ), 0,12 eV,  
 $R_w = 4,3\%$

Abb. 5.31: Eine Auswahl energetisch günstiger Strukturen von  $Au_{16}^+$  mit Symmetrien, relativen Energien und  $R_w$ -Werten; die Struktur im roten Rahmen kann zugeordnet werden.

Für  $Au_{16}^+$  wurden 16 Strukturen im Energieintervall von 0,2 eV gefunden. Auffällig ist, daß alle gezeigten niederenergetischen Strukturen ein gemeinsames Strukturmotiv besitzen. Alle Strukturen lassen sich aus der  $Au_{14}^+$ -Struktur (5) durch Addition zweier Atome an verschiedene Stellen konstruieren. Dabei verzerren die Cluster auf verschiedene Weise bei der Geometrieoptimierung. Bei der Struktursuche wurden alle möglichen Atomanordnungen auf der zugrundeliegenden  $Au_{14}^+$ -Struktur (5) berücksichtigt. Im Gegensatz zu  $Au_{16}^-$  enthalten die energetisch günstigsten Strukturen von  $Au_{16}^+$  keine Hohlräume, beispielsweise beträgt bei



(1) der Abstand zwischen den Dreiecken der beiden „Schichten“ 2,8–3,0 Å, was einem Bindungsabstand entspricht

Unter den Isomeren zeigt Struktur (1), die auch energetisch am günstigsten ist, die beste Übereinstimmung mit dem Experiment ( $R_w = 2,1\%$ ). Hierzu ist in folgender Abbildung die Anpassung aufgetragen:

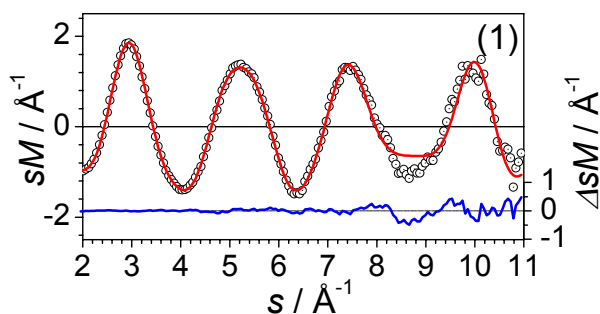


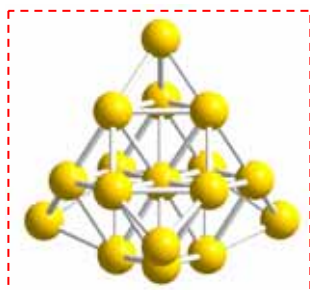
Abb. 5.32: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $\text{Au}_{16}^+$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischer modifizierter molekularer Beugungsintensität (rote Linie)  $sM^{theo}$  der Struktur (1); die blaue Linie stellt  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

Die Anpassung zeigt zwischen 8–9  $\text{Å}^{-1}$  eine kleine Abweichung. Die Ursache hierfür könnte ein Beitrag eines anderen Isomers sein. Möglich wäre auch, daß die genäherte Behandlung der Schwingungseinflüsse auf die  $sM$ -Funktion diese hier unzureichend beschreibt. Dennoch läßt sich Struktur (1) als hauptbeitragende Struktur den Daten zuordnen, da die Übereinstimmung bei kleinen  $s$ -Werten recht gut ist.

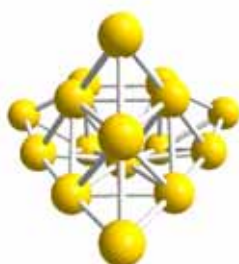
Strukturen (2) bis (4) besitzen ungünstigere Energien als (1) und können aufgrund der höheren  $R_w$ -Werte als hauptbeitragende Strukturen ausgeschlossen werden.

**$Au_{17}^+$**

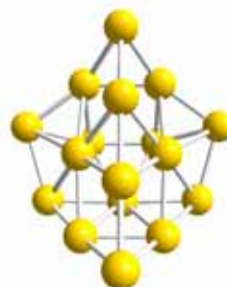
In folgender Abbildung sind die energetisch günstigsten Strukturen von  $Au_{17}^+$  dargestellt:



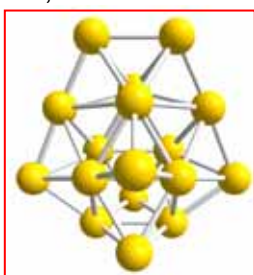
1. vPyramide ( $T_d$ ), 0,00 eV,  
 $R_w = 9,6\%$



2. vPyramide ( $C_s$ ), 0,27 eV,  
 $R_w = 6,1\%$



3. vPyramide ( $C_s$ ), 0,30 eV,  
 $R_w = 5,4\%$



4. Flach3D+3 ( $C_s$ ), 0,36 eV,  
 $R_w = 4,4\%$

Abb. 5.33: Die energetisch günstigsten Strukturen von  $Au_{17}^+$  mit Symmetrien, relativen Energien und  $R_w$ -Werten; die Struktur im roten Rahmen kann als Hauptanteil in einer Mischung mit der Struktur im gestrichelten Rahmen zugeordnet werden.

Es ist auffällig, daß zwischen Struktur (1) und der nächsten Struktur in der Energiereihenfolge ein Unterschied von 0,27 eV besteht. Des Weiteren fällt auf, daß die Übereinstimmung von (1) mit dem Experiment unzureichend ist ( $R_w = 9,6\%$ ). Struktur (4), die am besten mit den TIED-Daten übereinstimmt ( $R_w = 4,4\%$ ), liegt 0,36 eV höher in der Energie. Struktur (1) besitzt Tetraedersymmetrie und ist verzerrt pyramidal aufgebaut, allerdings nicht mit der fcc-Stapelfolge „abc“, sondern „abac“. Struktur (4) läßt sich aus der energetisch günstigsten Struktur von  $Au_{16}^+$  durch Addition eines Atoms ableiten. Zu den Strukturen (1) und (4) sind in folgender Abbildung die Anpassungen aufgetragen:

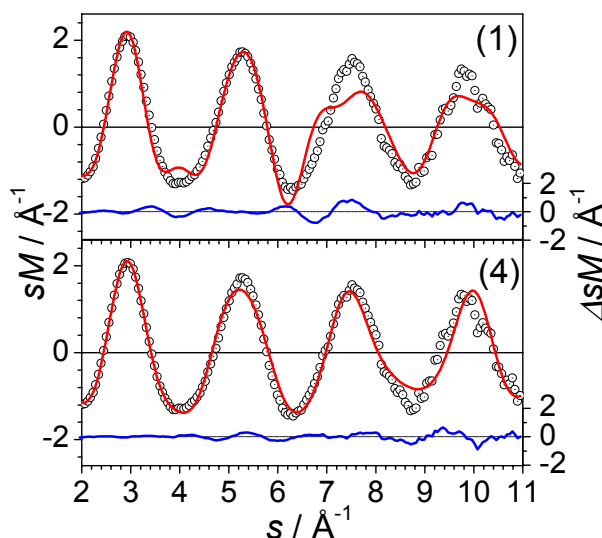


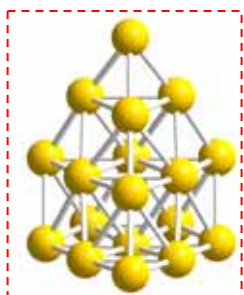
Abb. 5.34: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{\text{exp}}$  von  $\text{Au}_{17}^+$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischen modifizierten molekularen Beugungsintensitäten (rote Linien)  $sM^{\text{theo}}$  der Strukturen (1) und (4); die blauen Linien stellen  $\Delta sM = sM^{\text{exp}} - sM^{\text{theo}}$  dar.

Bei der Anpassung von Struktur (1) sind deutlich die Abweichungen bei 4 und 6–8  $\text{\AA}^{-1}$  zu erkennen. Auch die  $sM$ -Funktion von Struktur (4) zeigt kleine Abweichungen zwischen 5 und 6  $\text{\AA}^{-1}$ . Erzeugt man nun eine Mischung aus 80% Struktur (4) mit 20% Struktur (1), so verbessert sich der  $R_w$ -Wert auf 4,1%, womit ein kleiner Beitrag von (1) auch möglich wäre. Auch Strukturen (2) und (3) können auch aufgrund des  $R_w$ -Wertes und der Energien nicht ausgeschlossen werden. Durch Mischungen dieser Isomere mit Struktur (1) lassen sich nur höhere  $R_w$ -Werte erzielen, so ergibt (2) / (1) im Verhältnis 90% / 10% einen  $R_w$ -Wert von 5,9% und (3) / (1) im Verhältnis 70% / 30% einen  $R_w$ -Wert von 4,5%.

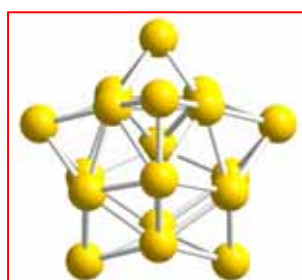
Es ist nicht auszuschließen, daß der genetische Algorithmus die richtige Struktur nicht gefunden hat. Ebenfalls könnte es sein, daß in den Dichtefunktionalrechnungen die Energie von Struktur (1) als zu günstig berechnet wurde, wie dies bei den planaren Strukturen bei  $\text{Au}_{12}^-$  und  $\text{Au}_{14}^-$  der Fall ist oder bei der pyramidalen Struktur von  $\text{Au}_{18}^-$ . Allerdings lassen sich zu den anderen Fällen keine strukturellen Parallelen ziehen.

**$Au_{18}^+$**

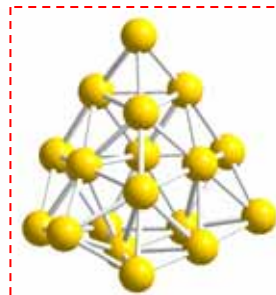
In folgender Abbildung werden energetisch günstige Strukturen von  $Au_{18}^+$  gezeigt:



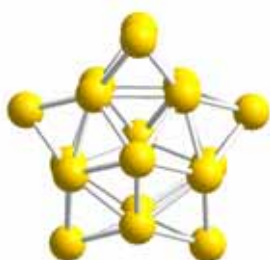
1. Pyramide ( $C_{2v}$ ), 0,00 eV,  
 $R_w = 8,0\%$



2. Hohl ( $C_s$ ), 0,01 eV,  
 $R_w = 4,0\%$



3. vPyramide ( $C_1$ ), 0,02 eV,  
 $R_w = 9,4\%$



4. Hohl ( $C_s$ ), 0,11 eV,  
 $R_w = 4,0\%$

Abb. 5.35: Ausgewählte energetisch günstige Strukturen von  $Au_{18}^+$  mit Symmetrien, relativen Energien und  $R_w$ -Werten; die Struktur im roten Rahmen kann als Hauptanteil in einer Mischung mit den Strukturen in den gestrichelten Rahmen zugeordnet werden.

Bei Struktur (1) handelt es sich um eine pyramidale Struktur, die man durch Entfernen zweier Atome vom 20-atomigen Tetraeder erhält. Eine fast identische Struktur wurde in der Rechnung auch als energetisch günstigste Struktur von  $Au_{18}^-$  gefunden. Strukturen (2) und (4) sind hohl und beide von einer sternförmigen 17-atomigen Struktur durch Aufsetzen eines Atoms abgeleitet. Der Abstand zwischen dem Zentralatom des vorderen und des hinteren Fünfecks beträgt jeweils 5,9 Å, d.h. es ist ein größerer Hohlraum vorhanden als bei  $Au_{16}^-$ . Es ist zu bemerken, daß die sternförmige Struktur selbst für  $Au_{17}^+$  energetisch ungünstig ist, diese besitzt dort eine relative Energie von 0,52 eV.

Struktur (1) ist am energetisch günstigsten, zeigt aber keine gute Übereinstimmung mit dem Experiment ( $R_w = 8,0\%$ ). Struktur (2) ist dazu quasi isoenergetisch (0,01 eV) und stimmt gut mit den TIED-Daten überein ( $R_w = 4,0\%$ ). Struktur (3), die verzerrt pyramidal aufgebaut und ebenfalls fast isoenergetisch zu (1) ist (0,02 eV), besitzt einen hohen  $R_w$ -Wert (9,4%).

Zu den Strukturen (1) und (2) sind in folgender Abbildung die Anpassungen aufgetragen:

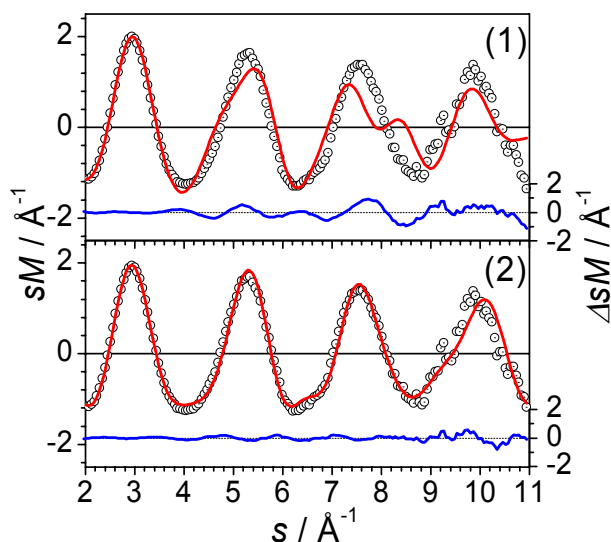


Abb. 5.36: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $\text{Au}_{18}^+$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischen modifizierten molekularen Beugungsintensitäten (rote Linien)  $sM^{theo}$  der Strukturen (1) und (2); die blauen Linien stellen  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

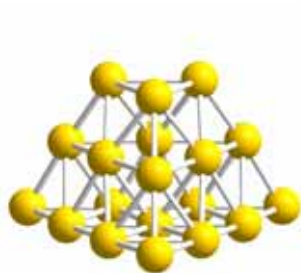
Bei der Anpassung von Struktur (1) sind deutlich die Abweichungen bei  $s = 5 \text{ \AA}^{-1}$  und  $7-8 \text{ \AA}^{-1}$  zu erkennen, bei Struktur (2) gibt es hingegen nur kleine Abweichungen. Betrachtet man allerdings eine Mischung von 25% (1) mit 75% (2), erniedrigt sich der  $R_w$ -Wert im Vergleich zur reinen Struktur (2) von 4,0% auf 3,0%. Bei einer Mischung von 75% (2) mit 25% (3) lässt sich auch eine Verbesserung des  $R_w$ -wertes erzielen (auf 3,3%).

Strukturen (1) und (3) können generell als hauptbeitragende Strukturen ausgeschlossen werden. Struktur (4) kann mit dem TIED-Experiment aufgrund des begrenzten  $s$ -Bereiches nicht von (2) unterschieden werden, von der sie sich auch nur in der Position eines Atoms unterscheidet. Aufgrund der etwas höheren Energie (0,11 eV) ist (4) jedoch etwas unwahrscheinlicher als (2).

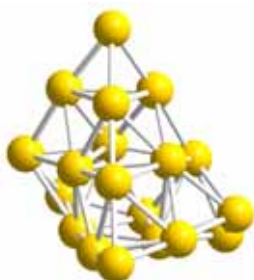
Folglich lässt sich eine Mischung mit einem Hauptanteil der hohlen Struktur (2) und kleineren Anteilen der pyramidalen Strukturen (1) und / oder (3) zuordnen.

**$Au_{19}^+$**

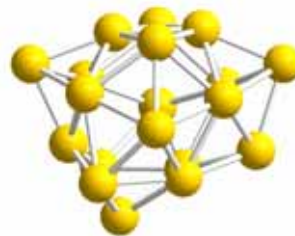
Im Folgenden sind einige energetisch günstige Strukturen von  $Au_{19}^+$  abgebildet:



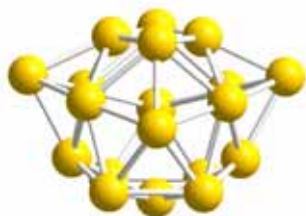
1. Pyramide ( $C_{3v}$ ), 0,00 eV,  
 $R_w = 9,1\%$



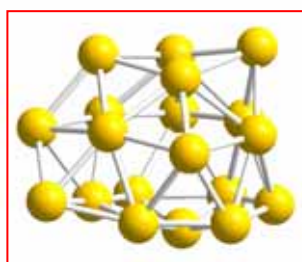
2. vPyramide ( $C_2$ ), 0,11 eV,  
 $R_w = 11,5\%$



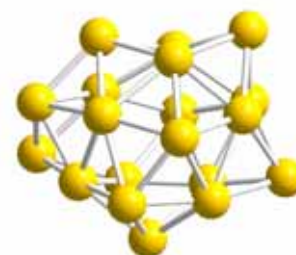
3. Hohl ( $C_s$ ), 0,26 eV,  
 $R_w = 4,6\%$



4. Hohl ( $C_{2v}$ ), 0,27 eV,  
 $R_w = 3,8\%$



5. Hohl ( $C_1$ ), 0,30 eV,  
 $R_w = 1,8\%$



6. Hohl ( $C_1$ ), 0,31 eV,  
 $R_w = 2,5\%$

Abb. 5.37: Ausgewählte energetisch günstige Strukturen von  $Au_{19}^+$  mit Symmetrien, relativen Energien und  $R_w$ -Werten; die Struktur im roten Rahmen kann zugeordnet werden

Auffällig ist, daß wie bei  $Au_{18}^+$  eine pyramidale Struktur wiederum am energetisch günstigsten ist. Die zweite Struktur in der energetischen Reihenfolge ist eine verzerrte Pyramide, bei der die unterste Schicht im Vergleich zur restlichen Struktur verschoben ist. Unter den hohlen Strukturen niedriger Energie paßt Struktur (5) am besten zu den experimentellen Daten ( $R_w = 1,8\%$ ). Strukturen (3), (4) und (6) besitzen etwas höhere  $R_w$ -Werte. In folgender Abbildung sind die Anpassungen von Strukturen (1) und (5) gezeigt:

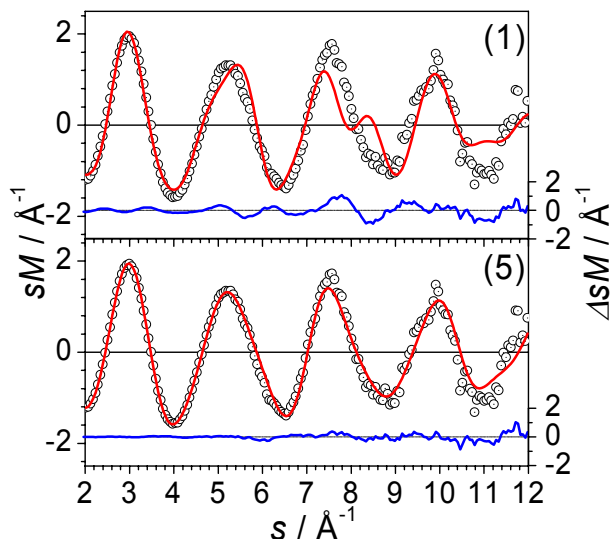
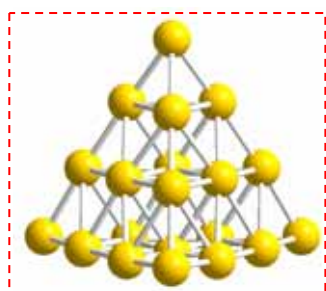


Abb. 5.38: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $\text{Au}_{19}^+$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischen modifizierten molekularen Beugungsintensitäten (rote Linien)  $sM^{theo}$  der Strukturen (1) und (5); die blauen Linien stellen  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

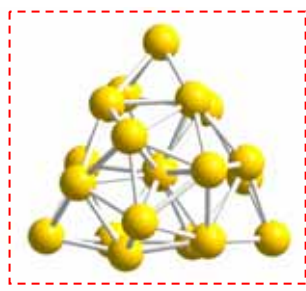
Die  $sM$ -Funktion der pyramidalen Struktur (1) zeigt eine schlechte Übereinstimmung mit dem Experiment ( $R_w = 9,1\%$ ) und kann als hauptbeitragende Struktur ausgeschlossen werden. Mischt man einen kleinen Prozentsatz von (1) zur hohlen Struktur (5), läßt sich keine weitere Verbesserung des  $R_w$ -Wertes erzielen. Struktur (2) besitzt ebenfalls einen hohen  $R_w$ -Wert (11,5%) und kann ausgeschlossen werden. Die hohlen Strukturen (3), (4) und (6) können aufgrund der  $R_w$ -Werte auch nicht ausgeschlossen werden, zeigen aber alle eine signifikant schlechtere Übereinstimmung mit den TIED-Daten als (5). Folglich kann Struktur (5) zugeordnet werden, wobei deren hohe relative Energie von 0,30 eV wahrscheinlich durch die überschätzte Stabilität der pyramidalen Struktur (1) durch DFT verursacht wird, was schon im Fall von  $\text{Au}_{18}^-$  beobachtet wurde.

**$Au_{20}^+$** 

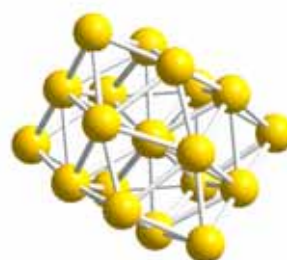
In folgender Abbildung sind die energetisch günstigsten Strukturen von  $Au_{20}^+$  dargestellt:



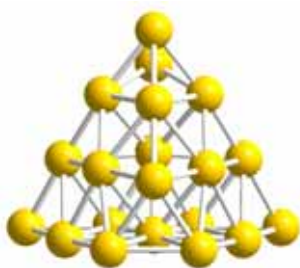
1. Pyramide ( $D_{2d}$ ), 0,00 eV,  
 $R_w = 8,5\%$



2. Kompakt ( $C_3$ ), 0,27 eV,  
 $R_w = 6,2\%$



3. Kompakt ( $C_2$ ), 0,29 eV,  
 $R_w = 5,5\%$



4. Pyramide ( $D_{2d}$ ), 0,40 eV,  
 $R_w = 5,7\%$

Abb. 5.39: Die energetisch günstigsten Strukturen von  $Au_{20}^+$  mit Symmetrien, relativen Energien und  $R_w$ -Werten; die Strukturen im gestrichelten roten Rahmen können in einer Mischung zugeordnet werden

Struktur (1) ist eine leicht Jahn-Teller-verzerrte tetraedrische Struktur, die gleiche energetisch günstigste Struktur wie bei  $Au_{20}^-$ . Im Gegensatz zum Anion ist hier die Übereinstimmung mit dem Experiment nicht gut ( $R_w = 8,5\%$ ). Als nächste Struktur in der energetischen Reihenfolge steht mit einem Abstand von 0,27 eV eine kompakte  $C_3$ -Struktur, die ein stark verzerrtes 13-atomiges Icosaeder enthält. Eine Struktur, die zu (2) sehr ähnlich ist, wurde bereits von Fernández et al. mit Dichtefunktionalrechnungen als energetisch günstigste Struktur für  $Ag_{20}$  und  $Cu_{20}$  vorgeschlagen und als energetisch höherliegende Struktur auch für  $Au_{20}$  berechnet.<sup>63</sup>

Bei Struktur (2) ist die Übereinstimmung etwas besser, aber auch nicht ausreichend ( $R_w = 6,2\%$ ). Die sM-Funktionen der anderen gefundenen Strukturen zeigen auch keine gute Übereinstimmung mit den TIED-Daten.

Wird jedoch eine Mischung der Strukturen (1) und (2) im Verhältnis 40% / 60% erstellt, so lässt sich ein niedriger  $R_w$ -Wert von 2,4% erreichen. Eine solche Übereinstimmung lässt sich durch eine Mischung von (1) und (3) nicht erzielen, dort beträgt der beste erreichbare



$R_w$ -Wert 5,1% (Mischung: 20% / 80%). In folgender Abbildung werden die Anpassungen der Strukturen (1), (2), sowie der genannten Mischung von (1) und (2), gezeigt:

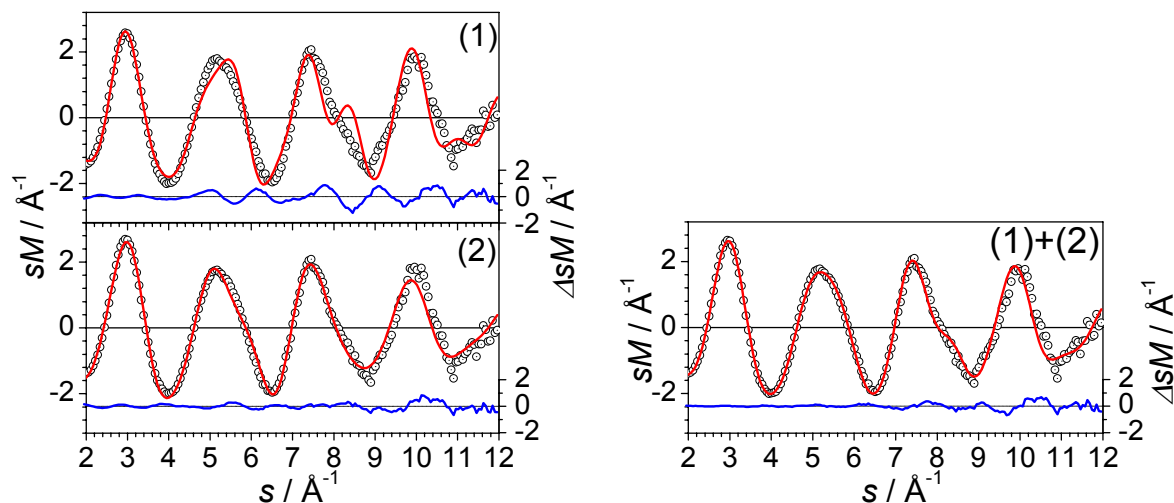


Abb. 5.40: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $Au_{20}^+$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischen modifizierten molekularen Beugungsintensitäten (rote Linien)  $sM^{theo}$  der Strukturen (1) und (2) (links) und der Mischung 40% (1) / 60% (2) (rechts); die blauen Linien stellen  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

Es ist zu erkennen, daß bei Struktur (1) der 2. Peak zur rechten Seite hin abweicht, wohingegen dieser bei Struktur (2) zur linken Seite hin abweicht. In der Mischung heben sich die Abweichungen auf. Da hier eine Mischung zugeordnet werden kann, hieße dies, daß Strukturen (1) und (2) quasi isoenergetisch sein müßten, wenn im Experiment keine metastabilen Strukturen gebildet werden. Daraus folgt, daß die Dichtefunktionalrechnungen der tetraedrischen Struktur, wie auch bei  $Au_{18}^-$  und  $Au_{19}^+$ , eine zu niedrige Energie zuordnen.

### 5.3 Vergleich und Diskussion

Zusammengefaßt kann gesagt werden, daß den Goldclusteranionen  $Au_n^-$  für  $n = 11$  eine planare Struktur zugeordnet werden kann. Der Übergang zu dreidimensionalen Strukturen findet bei  $n = 12$  statt, wobei eine Mischung eines dreidimensionalen mit einem zweidimensionalen Isomer im Verhältnis von ca. 0,85 / 0,15 bei 100 K vorliegt. Ab  $n = 13$  werden experimentell ausschließlich dreidimensionale Strukturen gefunden, die bis  $n = 15$  relativ flach bleiben und für  $n = 16$  bis 18 hohl sind. Dabei läßt sich für  $n = 18$  eine Mischung einer hohlen Struktur mit einer pyramidalen Struktur im Verhältnis 0,8 / 0,2 zuordnen. Bei  $n = 19$  und 20 liegen pyramidale Strukturen vor.

Es läßt sich für  $n = 11-13$  eine gute Übereinstimmung mit Ionenmobilitätsexperimenten finden.<sup>3</sup> Bei TIED-Messungen von Parks *et al.*, die aufgrund des schlechteren Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses nur bis  $s = 8 \text{ \AA}^{-1}$  auswertbar sind, wurden bei 120 K für  $n = 12$  ein Hauptanteil des planaren Isomers und für  $n = 13$  eine Mischung mit einem planaren Isomer zugeordnet,<sup>16</sup> in Abweichung von den hier gefundenen Ergebnissen. Die  $C_2$ -Struktur für  $Au_{14}^-$  wurde bisher nicht gefunden, stattdessen eine  $C_{2v}$ -Struktur,<sup>5,16</sup> die sich hier als Sattelpunkt herausgestellt hat (mit BP86 / SVP und TPSS / 7s5p3d1f). Bei  $Au_{15}^-$  gibt es zu den Photoelektronenspektren eine Abweichung in der Zuordnung, dort wurden Strukturen gefunden, die hier ausgeschlossen werden können.<sup>17,15</sup> Die Käfigstruktur für  $Au_{17}^-$  konnte bestätigt werden,<sup>17,16,15</sup> allerdings konnte in dieser Arbeit aufgrund des guten Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses erstmals eine bestimmte Käfigstruktur experimentell zugeordnet werden. Bei  $Au_{18}^-$  wurde mit TIED-Messungen von Parks *et al.* ausschließlich die pyramidale Struktur gefunden, wohingegen in dieser Arbeit ein Hauptanteil einer Käfigstruktur mit einem kleinen Anteil der pyramidalen Struktur gefunden wurde, in Übereinstimmung mit den Photoelektronenspektren.<sup>17,15</sup>

Die Strukturen der Goldclusterkationen  $Au_n^+$  unterscheiden sich bei den meisten Größen stark von denen der Anionen. Für  $n = 11$  bis 13 liegen dreidimensionale Strukturen vor, die ein trigonales Prisma enthalten. Von  $n = 14$  bis 16 werden flache dreidimensionale Strukturen gebildet, teilweise mit zusätzlichen Atomen auf der Oberfläche. Zu  $n = 17$  kann eine Mischung desselben Strukturmotivs mit einem geringen Prozentsatz einer tetraedrischen (nicht-fcc)-Struktur zugeordnet werden, zu  $n = 18$  eine Mischung mit einem Hauptanteil eines hohlen Isomers und einem geringeren Anteil eines pyramidalen Isomers. Bei  $n = 19$  liegt eine hohle Struktur vor und bei  $n = 20$  kann wiederum eine Mischung zugeordnet werden, bestehend aus einer kompakten  $C_3$ -Struktur und der 20-atomigen Pyramide im Verhältnis 0,6 / 0,4. Für  $n = 14$  zeigen die Strukturen von Anion und Kation Ähnlichkeiten. Die in einer Mischung zugeordnete flach-dreidimensionale Struktur des Kations entspricht der verzerrten Struktur

des Anions. Bei allen anderen Größen zwischen  $n = 11$  und  $20$  unterscheiden sich die Strukturen von Anion und Kation stark.

Bei vielen Größen kann in einem Intervall von  $0,1$  eV zum gefundenen globalen Minimum mindestens eine Struktur den experimentellen Daten zugeordnet werden. Ausnahmen sind  $Au_{12}^-$ ,  $Au_{14}^-$ ,  $Au_{18}^-$ ,  $Au_{17}^+$ ,  $Au_{19}^+$  und  $Au_{20}^+$ . Bei  $Au_{12}^-$  und  $Au_{14}^-$  werden planare Strukturen in ihrer Stabilität überschätzt, bei  $Au_{18}^-$ ,  $Au_{19}^+$  und  $Au_{20}^+$  pyramidale fcc-Strukturen. Beide haben gemeinsam, daß sie (111)-Oberflächen besitzen, die offensichtlich zu der günstigen Energie führen. Die Abweichungen der Energien aus den Dichtefunktionalrechnungen liegen bei diesen Clustern bei ca.  $0,2-0,3$  eV.  $Au_{17}^+$  stellt hier eine Ausnahme dar, die Abweichung zur im Hauptanteil zugeordneten Struktur beträgt  $0,36$  eV und es gibt keine (111)-Oberflächen, sondern offenere Oberflächen und eine „abac“-Stapelfolge. Diese energetische Abweichung müßte noch weiter theoretisch untersucht werden, hier läßt sich keine anschauliche Erklärung finden.

Generell werden bei Goldclustern Strukturen gebildet, die sich von denen der anderen Münzmetalle unterscheiden.<sup>12,10,11</sup> In verschiedenen Theoriestudien<sup>64,65,66</sup> wurde die Bildung von relativ großen planaren Strukturen bei Goldclusteranionen mit relativistischen Effekten bei Gold erklärt, die den Energieabstand zwischen den  $6s$  und  $5d$ -Orbitalen im Goldatom verringern. Somit sind die  $d$ -Elektronen mehr an der Bindung beteiligt als bei Silber- und Kupferclustern, deren Strukturen durch den  $s$ -Charakter der Bindungen mehr den Alkalimetallen gleichen. Bei Gold wurde festgestellt, daß eine effektive  $s$ - $d$ -Hybridisierung mit energetisch günstigen Strukturen korreliert. Bei einem Vergleich der Ladungszustände  $+1 / 0 / -1$  von  $Au_7$  wurde beobachtet, daß die  $s$ - $d$ -Hybridisierung für eine planare Struktur vom Anion zum Neutralen zum Kation hin abnimmt, wohingegen die Hybridisierung für eine dreidimensionale Struktur in dieser Reihenfolge zunimmt.<sup>63</sup> Auch bei  $Au_{20}$  haben wir festgestellt, daß bei der energetisch günstigsten Tetraederstruktur eine effektive  $s$ - $d$ -Hybridisierung stattfindet.<sup>12</sup>

Durch TIED-Messungen lassen sich auch, wie bereits in Kapitel 3.6 erwähnt, mittlere Bindungslängen bestimmen. Wenn man eine einprozentige Unsicherheit des Experimentes annimmt, folgt aus den  $k_\sigma$ -Faktoren der jeweiligen Anpassungen, daß die mittleren Bindungslängen der DFT-Goldclusterstrukturen mit TPSS /  $7s5p3d1f$  im Mittel über die verschiedenen Clustergrößen  $3 \pm 1\%$  zu lang sind.

In den meisten Fällen ist es leider nicht möglich, direkt aus den TIED-Daten strukturelle Voraussagen zu treffen. Beispielsweise lassen sich in den  $sM$ -Funktionen von  $Au_{11}^+$  und  $Au_{12}^+$  Schultern bei ca.  $s = 4 \text{ \AA}^{-1}$  erkennen im Gegensatz zu  $Au_{13}^+$ , obwohl allen drei dasselbe Strukturmotiv des überkappten Prismas zugeordnet werden kann. Grund hierfür ist die veränderte Anordnung der überkappenden Atome von  $n = 12$  nach  $n = 13$ .

Eine Kennzeichnung, die wiedererkennbar ist, ist bei pyramidalen fcc-Strukturen zu sehen, in ähnlicher Weise bei der Pyramide mit 20 Atomen, sowie bei davon abgeleiteten pyramidalen Strukturen mit einzelnen Defektstellen oder einzelnen zusätzlichen Atomen. Dort ist der 2. Peak der  $sM$ -Funktion nach rechts geneigt und es tritt eine Schulter am 3. Peak auf. Im Experiment zu erkennen ist diese Kennzeichnung bei  $Au_{19}^-$  und  $Au_{20}^-$ , denen pyramidale Strukturen zugeordnet wurden.

Es gibt noch eine weitere Auffälligkeit, die in folgender Abbildung zu erkennen ist. Dort sind die experimentellen Streuintensitäten  $I_{tot}$  von  $Au_n^-$  und  $Au_n^+$  für die Größen zwischen  $n = 14$  und 20 ab  $s = 1,1 \text{ \AA}^{-1}$  aufgetragen:

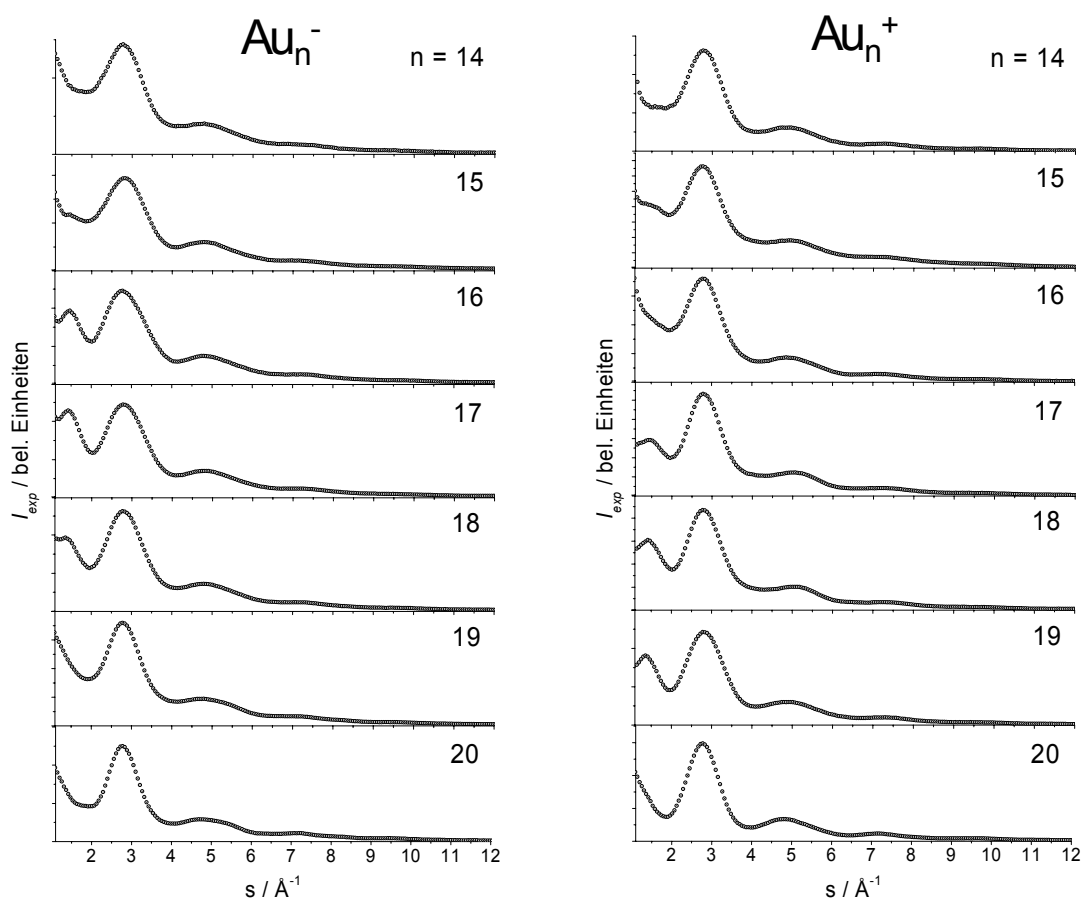


Abb. 5.41: Experimentelle Streuintensitäten  $I_{tot}$  von  $Au_n^-$  (links) und  $Au_n^+$  (rechts),  $14 \leq n \leq 20$

Bei der Betrachtung der experimentellen Streuintensitäten fällt auf, daß es für manche Größen vor dem ersten Peak einen weiteren Peak mit einem Maximum bei  $1,4-1,5 \text{ \AA}^{-1}$  gibt. Dies soll im Folgenden kurz erklärt werden.

Die  $sM$ -Funktionen sind proportional zu einer Summe von Sinusfunktionen der Form  $\sin(sr_{ij})/sr_{ij}$  und somit können diese Maxima bei  $sr_{ij} = \pi/2, 5\pi/2, \text{ usw.}$ , besitzen, je nach Amplitude der jeweiligen Sinusfunktion. Die Lage der Maxima ist auch in den Gesamtstreuintensitäten zu erkennen, da diese bei der Berechnung der  $sM$ -Funktionen durch eine unstruk-

turierte Funktion geteilt werden (s. Kapitel 3). Nun können Rückschlüsse von der Lage der Maxima auf die dafür verantwortlichen Bindungslängen gezogen werden, indem für den  $s$ -Wert des Maximums mögliche  $r_{ij}$ -Werte berechnet werden. Dabei erhält man für  $sr_{ij} = \pi/2, 5\pi/2, \dots$  jeweils eine Lösung für  $r_{ij}$ . Möglich sind dabei nur Bindungsabstände, die mindestens so groß sind wie der nächste Nachbarabstand im Cluster (hier ca. 2,7 Å), am wahrscheinlichsten sichtbar in der Streuintensität sind möglichst kleine Abstände, da die Sinusfunktionen mit  $1/r_{ij}$  gewichtet sind. Am Beispiel von  $Au_{16}^-$  sollen die Abstände aufgezeigt werden. Folgende Abbildung zeigt die zu  $Au_{16}^-$  zugeordnete Käfigstruktur, sowie die dazugehörige Paarverteilungsfunktion:

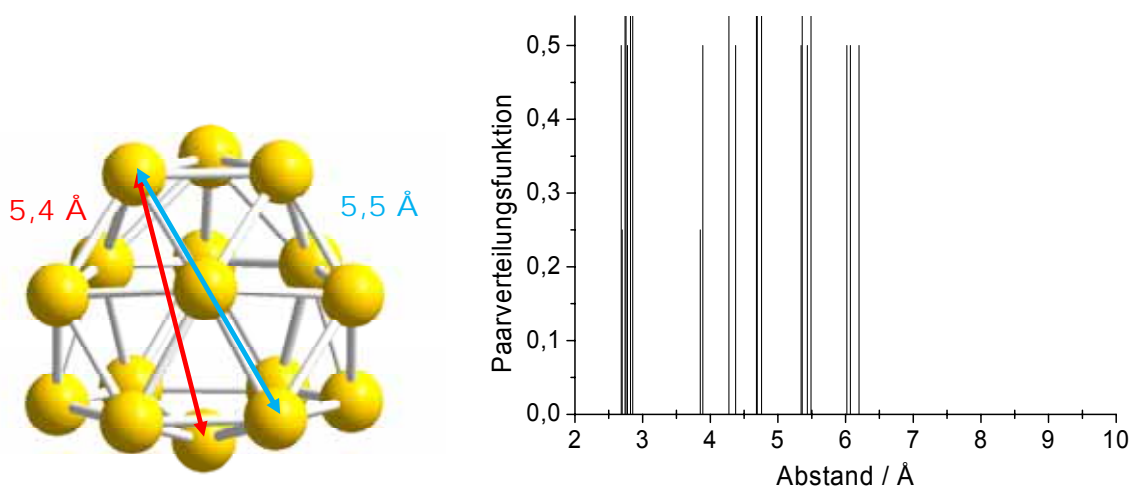


Abb. 5.42: Die Struktur von  $Au_{16}^-$  mit Abständen (links), Paarverteilungsfunktion zu dieser Struktur (rechts)

Die Paarverteilungsfunktion zeigt die relative Häufigkeit der interatomaren Abstände im Cluster. Betrachtet man nun den Peak bei  $s = 1,4-1,5 \text{ \AA}^{-1}$ , so ist die einzig mögliche Lösung  $r_{ij} = 5,2-5,6 \text{ \AA}$  (Maximum des Sinus bei  $sr_{ij} = 5\pi/2$ ). Die anderen Lösungen sind nicht realistisch, da diese für  $\pi/2$  bzw.  $9\pi/2$  und weitere Maxima zu Abständen von 1,0–1,1 Å bzw. 9,4–10,0 Å und größeren Abständen führen, die im Cluster nicht vorhanden sind. Die im zugeordneten Bereich von 5,2–5,6 Å vorhandenen Abstände im Cluster sind hierbei die Abstände zwischen den gegenüberliegenden Seiten der Käfigstruktur, in der Abbildung sind hierfür zwei Beispiele eingezeichnet.

Wenn man zunächst die Anionen näher betrachtet, so korreliert der zusätzliche Peak mit der Zuordnung einer Käfigstruktur. Für  $n = 16$  und  $17$  ist dieser besonders groß, für  $n = 18$  ist dieser etwas schwächer ausgeprägt, dort wurde auch eine Mischung mit nur 80% eines hohlen Isomers zugeordnet. Dieselben Abstände befinden sich natürlich auch in einem gefüllten Käfig, erhalten dort aber in der Streuintensität ein geringeres Gewicht, da das Zentralatom

viele zusätzliche Abstände aus direkten Bindungen mit sich bringt, die in der  $sM$ -Funktion zudem stärker gewichtet werden (aufgrund der Proportionalität der Summanden zu  $1/r_{ij}$ ).

Bei den Kationen wurde für  $n = 19$  eine hohle Käfigstruktur zugeordnet und für  $n = 18$  eine Mischung mit einem Hauptanteil eines hohlen Isomers, was mit den relativ großen Peaks bei  $1,4\text{--}1,5 \text{ \AA}^{-1}$  übereinstimmt. Bei  $n = 17$  gibt es ebenfalls einen Peak bei diesen  $s$ -Werten, dieser besitzt jedoch eine kleinere relative Höhe im Vergleich zum nachfolgenden Peak. Dieser Größe wurde keine Käfigstruktur zugeordnet.

Leider kann bei  $s$ -Werten, die kleiner als  $1,5\text{--}2,0 \text{ \AA}^{-1}$  sind, nur eine qualitative Betrachtung durchgeführt werden und keine Anpassung von  $sM$ -Funktionen vorgenommen werden. Die Ursachen hierfür sind zum einen Anteile von Mehrfach- und inelastischen Streuungen, die bei kleinen  $s$ -Werten verstärkt zu erwarten sind.<sup>26</sup> Diese werden bei der Berechnung der theoretischen  $sM$ -Funktion nicht berücksichtigt (s. Kapitel 2). Zum anderen treten bei kleinen  $s$ -Werten experimentelle Probleme auf, da es dort Anteile von Streuungen am Faradaybecher gibt, die sich schon bei kleinen Veränderungen des Einfallswinkels des Elektronenstrahls stark ändern.

## 6. Goldclusterionen dotiert mit einem Fremdmetallatom

Goldcluster, die mit Fremdmetallatomen dotiert werden, stellen ein interessantes System dar, da im Vergleich zu reinen Goldclustern die elektronischen und geometrischen Eigenschaften in Abhängigkeit von Sorte und Anzahl der Fremdmetallatome verändert werden können.

Bimetallische Au-Ag- und Au-Cu-Cluster standen im Mittelpunkt verschiedener theoretischer Studien mit semiempirischen Potentialen<sup>67,68</sup> und Dichtefunktionaltheorie.<sup>69,64,70,71</sup> Dabei wurde beispielsweise vorausgesagt, daß Ag-Atome Positionen im Cluster einnehmen, die einen Transfer negativer Ladung von Ag zu Au begünstigen,<sup>70,71</sup> das eine größere Elektronegativität besitzt, und des Weiteren heteronukleare Ag-Au-Bindungen gegenüber homonuklearen bevorzugt sind.<sup>64</sup> Bei Ionenmobilitätsmessungen von  $\text{Ag}_m\text{Au}_n^+$  ( $m + n < 6$ ) konnten die Stoßquerschnitte bei den gemischten Dimeren und Trimeren ebenfalls nur durch eine Ladungsverteilung erklärt werden, bei der die positive Ladung hauptsächlich an den Silberatomen lokalisiert ist.<sup>72</sup>

Trotz bevorzugter hoher Koordinationszahl des Fremdatoms im Goldcluster bleiben die Cluster der Form  $\text{Au}_n\text{Ti}$ <sup>73</sup> und  $\text{Au}_n\text{M}^+$  ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$ )<sup>74</sup> laut DFT-Rechnungen jeweils bis zu einer Größe von 6 Goldatomen planar. Bei  $\text{Au}_n\text{M}^+$  ist dabei die positive Ladung laut Rechnung hauptsächlich am Dotierungsatom lokalisiert, mit steigender Clustergröße wird die Ladung gleichmäßiger verteilt.<sup>75</sup>

Von P. Pyykkö und N. Runeberg wurde eine besondere Stabilität des ikosaedrischen  $\text{W@Au}_{12}$ -Clusters vorhergesagt, der die 18-Valenzelektronenregel erfüllt.<sup>76</sup> Dieser Cluster zeigte in einer Molekulardynamikstudie ein Schmelzverhalten, bei dem zunächst die Goldoberfläche schmilzt und das Wolframatom in der Mitte verbleibt.<sup>77</sup> Experimentell wurde die ikosaedrische Struktur durch Photoelektronenspektren von  $\text{M@Au}_{12}^-$  ( $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$ ) aus der Gruppe von L. S. Wang bestätigt. Bei den anionischen Clustern ist die Struktur Jahn-Teller verzerrt zu  $D_{5d}$ -Symmetrie.<sup>78</sup> Später wurde die Untersuchung auf  $\text{M@Au}_{12}^-$  ( $\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$ ) ausgeweitet, die die gleiche Struktur bilden und durch die Eigenschaft als 18-Elektronencluster mit abgeschlossenen Elektronenschalen  $I_h$ -Symmetrie annehmen.<sup>19</sup>

In einer Photoionisationsstudie wurde festgestellt, daß in den Massenspektren von  $\text{Au}_n\text{X}^+$  ( $\text{X} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) bestimmte „magische Peaks“ auftreten,<sup>75</sup> u.a. bei einer Valenzelektronenzahl von 18. Auch wurden in einer DFT Studie weitere besonders stabile 18-Elektronencluster der Form  $\text{M@Au}_n$  ( $n = 8-17$ ) mit endohedralem Anordnung des Fremdatoms vorgeschlagen,<sup>79</sup> z.B.  $\text{Zr@Au}_{14}$ <sup>80</sup>. Dabei wurde festgestellt, daß ab einer Anzahl von 9 Goldatomen im Cluster eine vollständige Einkapselung des Fremdatoms möglich ist.<sup>79</sup>

Bei Betrachtung des hohlen  $\text{Au}_{16}^-$ -Clusters ist es interessant zu untersuchen, unter welchen Umständen dieser mit einem Fremdatom gefüllt werden kann. Eine DFT-Studie sagt voraus,

daß  $MAu_{16}^-$  mit den Metallatomen  $M = Cu, Li, Na$  gefüllt werden kann, wohingegen  $M = Ag, K$  als Teil der Oberfläche oder außen auf der Käfigstruktur als am stabilsten vorgeschlagen wurden.<sup>81</sup> In einer weiteren DFT-Arbeit wurden mit Kupfer dotierte Goldclusteranionen untersucht, und es wurde festgestellt, daß im Vergleich zu reinen Goldclustern die Bindungsenergie pro Atom erhöht wird.<sup>82</sup> Experimentell wurde bereits mit Photoelektronenspektroskopie gezeigt, daß  $Cu@Au_{16}^-$  und  $Cu@Au_{17}^-$  Strukturen annehmen, die dem gefüllten  $Au_{16}^-$ - bzw.  $Au_{17}^-$ -Cluster mit einem „fluktuierenden“ Cu-Atom in der Mitte entsprechen.<sup>20</sup> Es wurde von derselben Gruppe gezeigt, daß die Bildung einer endohedralen Struktur von der Sorte des Fremdatoms abhängt, so ist bei  $Au_{16}X^-$  ( $X = Si, Ge, Sn$ ) das Si-Atom Teil der Käfigoberfläche, wohingegen Ge und Sn jeweils auf der Käfigoberfläche angeordnet sind.<sup>83</sup>

In den folgenden Teilkapiteln sollen zunächst die Unterschiede in den Massenspektren dotierter Goldclusteranionen mit verschiedenen Fremdmetallsorten aufgezeigt werden. Anschließend werden die Strukturen verschiedener 18-Valenzelektronencluster der Form  $Au_nM^{+/-}$ , dann mit einem magnetischen Atom dotierte Cluster  $Au_{16}M^-$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ) und schließlich weitere  $Au_nM^-$ -Cluster vorgestellt.



## 6.1 Massenspektren

In der folgenden Abbildung ist ein Flugzeitmassenspektrum von  $\text{Au}_n\text{Cu}_m^-$  gezeigt:

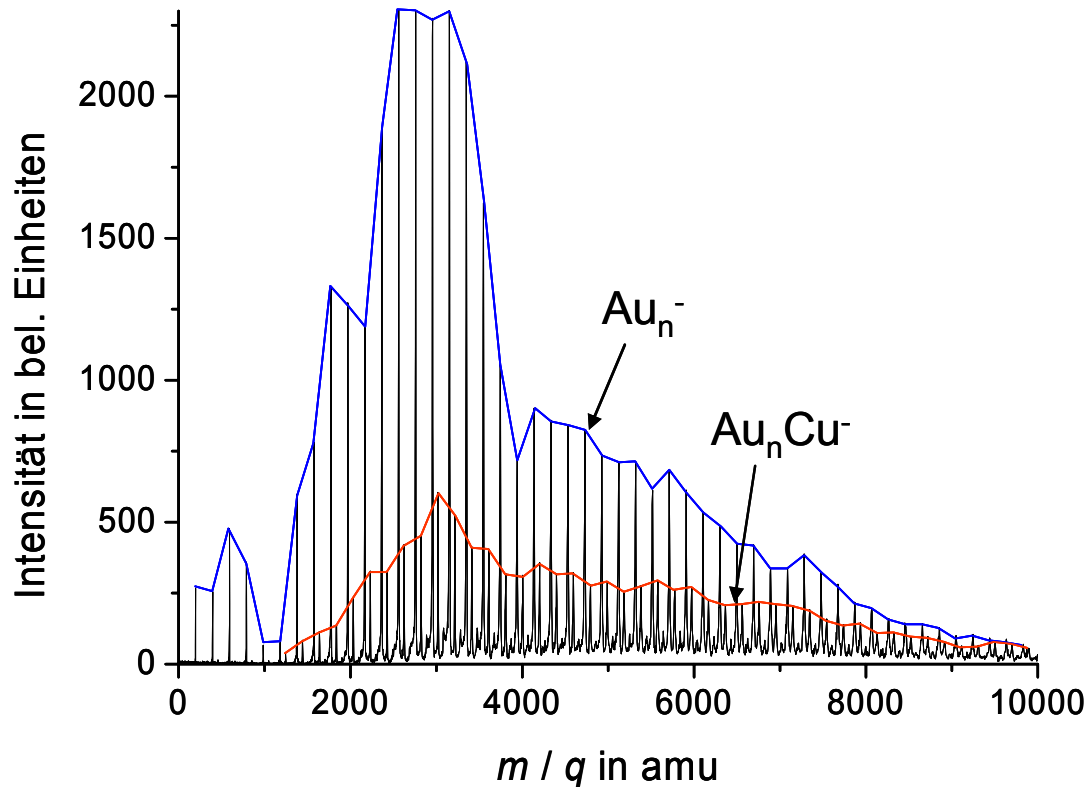


Abb. 6.1: Flugzeitmassenspektrum von  $\text{Au}_n\text{Cu}_m^-$ , die blaue Linie ist die Einhüllende zu  $\text{Au}_n^-$ , die rote Linie zu  $\text{Au}_n\text{Cu}^-$ .

Im Massenspektrum von  $\text{Au}_n\text{Cu}_m^-$  ist zu beobachten, daß die reinen Goldcluster in größerer Intensität vertreten sind als Goldcluster mit einem oder mehreren Kupferatomen. Dabei werden alle Kupferatome „verbraucht“, es sind keine freien anionischen Kupferatome, -dimere und -cluster zu sehen. Die meisten Massenspektren der in diesem Kapitel untersuchten gemischten Cluster  $\text{Au}_n\text{M}^{+/-}$  waren in dieser Weise aufgebaut, d.h. bei  $\text{M} = \text{Ag}, \text{Fe}, \text{Co}$  und  $\text{Ni}$ . Eine andere Zusammensetzung des Massenspektrums war für  $\text{M} = \text{Nb}$  und  $\text{Zr}$  zu beobachten, folgende Abbildung zeigt ein solches Massenspektrum von  $\text{Au}_n\text{Nb}^-$ :

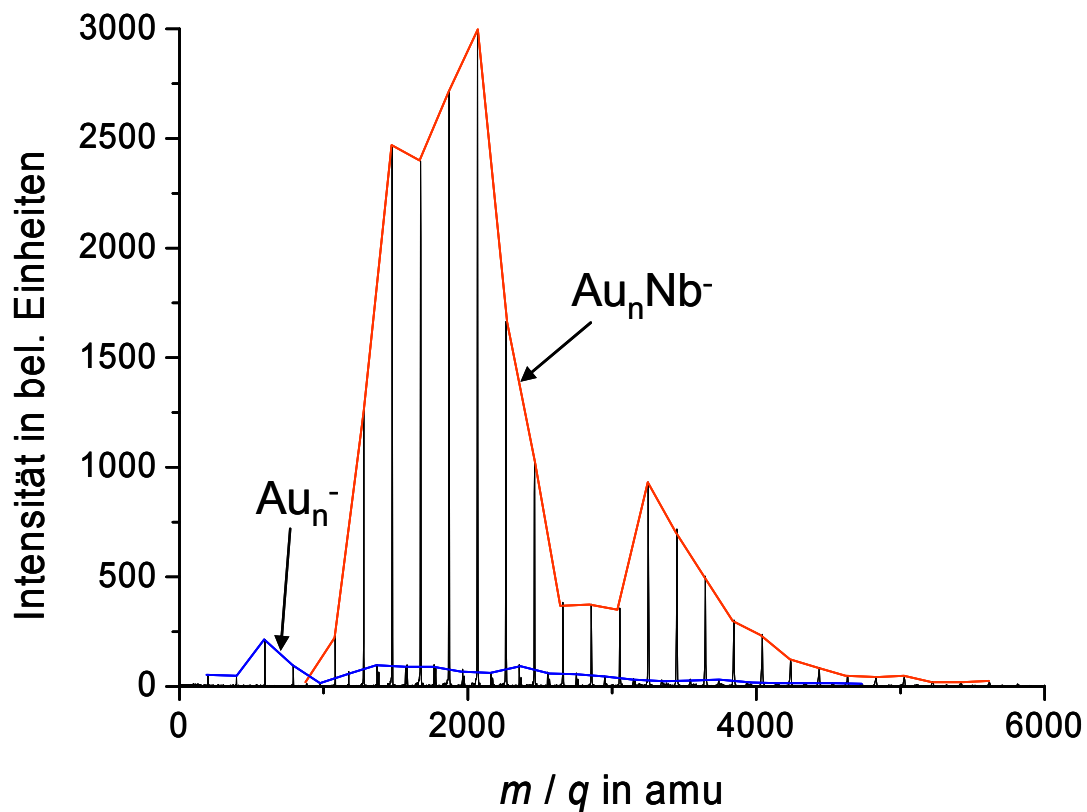


Abb. 6.2: Flugzeitmassenspektrum von  $Au_n Nb_m^-$ , die blaue Linie ist die Einhüllende zu  $Au_n^-$ , die rote Linie zu  $Au_n Nb_m^-$ .

In dieser Abbildung entsprechen die Massenpeaks großer Intensität den  $Au_n Nb_m^-$ -Clustern, die reinen Goldcluster sind nur in geringer Intensität vertreten, Cluster mit zwei Niobatomen in noch kleinerer Intensität.

Das Massenspektrum von  $Au_n Zr_m^-$  zeigte einen ähnlichen Aufbau, bei dem die Peaks großer Intensität den  $Au_n Zr_m^-$ -Clustern entsprachen. Die reinen  $Au_n^-$ -Peaks waren in etwas größerer relativer Intensität vertreten als in Abb. 6.2.

Das genaue Intensitätsverhältnis  $Au_n M_m^- : Au_n^-$  lässt sich auch durch die Parameter in der Clusterquelle beeinflussen, d.h. durch das Verhältnis der gesputterten Atomanzahl der beiden Metallsorten. Es wurden für  $M = Nb, Zr$  ebenfalls Massenspektren aufgenommen, bei denen das Intensitätsverhältnis ungefähr 1 betrug, es war jedoch immer ein Unterschied zu dem Massenspektrum in Abb. 6.1 zu sehen.

Eine mögliche Ursache hierfür kann mit Hilfe der Elektronegativitäten in folgender Tabelle verstanden werden:

<b>Element</b>	Au	Ag	Ni	Cu	Co	Fe	Nb	Zr
<b>Elektronegativität</b>	2,54	1,93	1,91	1,90	1,88	1,83	1,6	1,33

Tab. 6.1: Elektronegativitäten verschiedener Elemente nach Pauling<sup>84</sup>

Offensichtlich bewirkt der große Elektronegativitätsunterschied zwischen Niob und Gold bzw. Zirkonium und Gold, daß die Anordnung von Goldatomen um oder in Kombination mit einem solchen Fremdatom gegenüber der Bildung reiner Goldcluster bevorzugt ist. Ein Grund hierfür ist vermutlich, daß durch polare Bindungsanteile vom elektropositiveren Niob zu den Goldatomen, an denen hauptsächlich die negative Ladung lokalisiert ist, ein Energiegewinn resultiert.

In den folgenden Unterkapiteln soll untersucht werden, inwieweit strukturelle Unterschiede zwischen den unterschiedlich dotierten Goldclustern bestehen.

## 6.2 Die Strukturen von 18-Elektronenclustern der Form $Au_nM^{+/-}$

Den dotierten Goldclustern, die in diesem Unterkapitel vorgestellt werden, ist gemeinsam, daß diese alle 18 Valenzelektronen besitzen. In diesem Modell trägt jedes Goldatom ein Elektron bei, die restlichen Elektronen werden vom Fremdmetallatom zur Verfügung gestellt (Cu, Ag: jeweils 1  $e^-$ , Nb: 5  $e^-$ , Zr: 4  $e^-$ ). Es soll u.a. betrachtet werden, ob die Cluster mit dieser abgeschlossenen elektronischen Struktur auch abgeschlossene geometrische Struktur-motive besitzen.

Alle Strukturen in diesem Kapitel wurden mit dem Funktional TPSS und den Basissätzen 7s5p3d1f für Gold und def2-TZVPP für die Fremdmetallatome berechnet, dabei wurden auch (relativistische) effektive Kernpotentiale (ecp) verwendet. Die genaue Zusammensetzung kann hierbei der folgenden Tabelle entnommen werden:

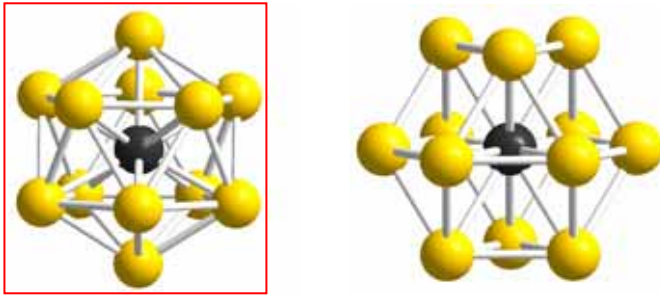
Element	Bezeichnung Basissatz	Zusammensetzung Basissatz	Elektronen im ecp	Explizit behandelte Elektronen
Au	7s5p3d1f	(9s7p5d1f) / [7s5p3d1f]	60	19
Ag	def2-TZVPP	(7s7p6d2f1g) / [6s4p3d2f1g]	28	19
Cu	def2-TZVPP	(17s12p7d2f1g) / [6s5p4d2f1g]	-	29
Nb	def2-TZVPP	(7s7p5d2f1g) / [6s4p3d2f1g]	28	13
Zr	def2-TZVPP	(7s7p5d2f1g) / [6s4p3d2f1g]	28	12

Tab. 6.2: Basissätze und explizit behandelte Elektronenzahl für verschiedene Elemente

Im Folgenden werden die 18-Elektronencluster nach der Größe sortiert aufgeführt. Zu allen gezeigten Clusterstrukturen dieses Unterkapitels wurden Schwingungsfrequenzrechnungen durchgeführt, um diese als (lokale) Minima zu bestätigen.

**Au<sub>12</sub>Nb<sup>-</sup>**

Folgende Abbildung zeigt zwei energetisch günstige Strukturen von Au<sub>12</sub>Nb<sup>-</sup>:



1. Iko ( $I_h$ ), 0,00 eV,  
 $R_w = 3,1\%$

2. fcc-Struktur ( $T_h$ ), 0,11 eV,  
 $R_w = 14,4\%$

Abb. 6.3: Energetisch günstige Strukturen<sup>iv</sup> von Au<sub>12</sub>Nb<sup>-</sup> mit Symmetrien, relativen Energien und  $R_w$ -Werten; die Struktur im roten Rahmen kann zugeordnet werden.

Bei beiden Strukturen ist das Niobatombis endohedral angeordnet, dabei ist Struktur (1) ein Icosaeder und (2) besitzt eine Anordnung, die einen Ausschnitt aus der fcc-Festkörperstruktur von Gold darstellt.

In folgender Abbildung ist die Anpassung der  $sM$ -Funktion der Strukturen (1) und (2) an die experimentellen Daten aufgetragen:

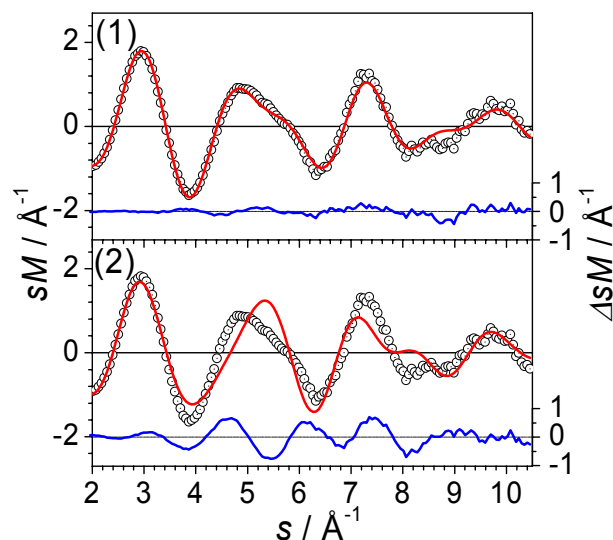


Abb. 6.4: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von Au<sub>12</sub>Nb<sup>-</sup> (schwarze offene Kreise) mit theoretischen modifizierten molekularen Beugungsintensitäten (rote Linien)  $sM^{theo}$  der Strukturen (1) und (2); die blauen Linien stellen  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

<sup>iv</sup> Die Bindungen sind in den Strukturen dieses Kapitels bis zu einem Atomabstand von 3,10 Å eingezeichnet.

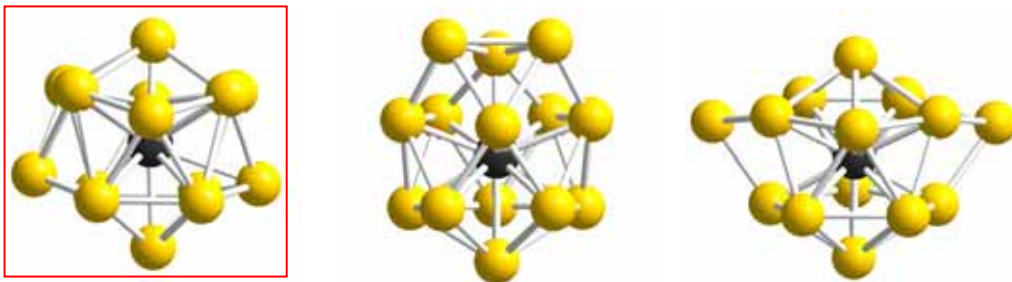
Struktur (1) stimmt gut mit den experimentellen Daten überein ( $R_w = 3,1\%$ ) und kann zugeordnet werden. Struktur (2) kann hingegen aufgrund des hohen  $R_w$ -Wertes (14,4%) ausgeschlossen werden. Struktur (1) wurde bereits mit Photoelektronenspektroskopie zugeordnet.<sup>19</sup>

Bei  $\text{Au}_{12}\text{Nb}^-$  wird eine sphärische Struktur bevorzugt, um eine möglichst große Koordinationszahl für Niob zu erhalten (hier: 12), begünstigt durch den großen Elektronegativitätsunterschied zu Gold. Für  $\text{Au}_{12}\text{Nb}^-$  wurde keine stabile Struktur gefunden, bei der das Niob-Atom auf der Oberfläche des Clusters angeordnet ist. Dies würde zu einer energetisch ungünstigen Verringerung der Koordinationszahl für Niob führen.

Das Ikosaeder selbst ist für reine Goldcluster nicht stabil, für  $\text{Au}_{12}^-$  und  $\text{Au}_{13}^-$  wurden flache dreidimensionale Strukturen gefunden (s. Kapitel 5). Dies zeigt, daß die Struktur des gemischten Clusters hier wesentlich vom Dotierungsatom abhängt.

### $\text{Au}_{14}\text{Nb}^+$

Folgende Abbildung zeigt drei energetisch günstige Isomere von  $\text{Au}_{14}\text{Nb}^+$ :



- |   |  |   |
|---|--|---|
| 1. Käfig+1 ( $C_1$ ), 0,00 eV,<br>$R_w = 1,5\%$ | 2. Iko ( $C_{2v}$ ), 0,01 eV,<br>$R_w = 6,0\%$ | 3. Iko ( $C_s$ ), 0,08 eV,<br>$R_w = 7,9\%$ |
|---|--|---|

Abb. 6.5: Energetisch günstige Isomere von  $\text{Au}_{14}\text{Nb}^+$  mit Symmetrien, relativen Energien und  $R_w$ -Werten; die Struktur im roten Rahmen kann zugeordnet werden.

Bei allen gezeigten Strukturen ist das Niobatom endohedral angeordnet. Bei Struktur (1) besteht die Goldschale aus zwei gestaffelten Sechsecken mit einem Atom unterhalb und einem oberhalb der zwei „Schichten“. Strukturen (2) und (3) können als  $\text{Au}_{12}\text{Nb}$ -Ikosaeder mit zwei zusätzlichen Goldatomen auf der Oberfläche beschrieben werden.

Folgende Abbildung zeigt die Anpassung von Struktur (1):

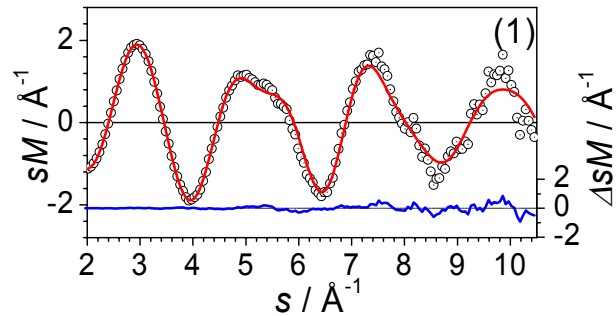


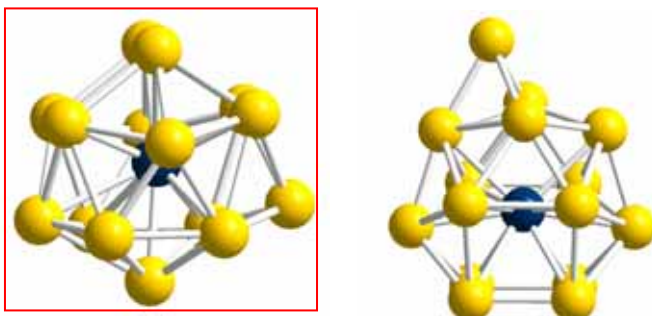
Abb. 6.6: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $Au_{14}Nb^+$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischer modifizierter molekularer Beugungsintensität (rote Linie)  $sM^{theo}$  der Struktur (1); die blaue Linie stellt  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

Struktur (1) zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment ( $R_w = 1,5\%$ ) und besitzt die günstigste Energie. Die ikosaedrischen Strukturen (2) und (3) können aufgrund der hohen  $R_w$ -Werte als hauptbeitragende Strukturen ausgeschlossen werden, obwohl diese auch energetisch relativ günstig sind.

Bei allen gezeigten  $Au_{14}Nb^+$ -Strukturen besitzt das Niobatomb eine hohe Koordinationszahl, wobei die zugeordnete Struktur (1) besonders sphärisch ist. Eine ähnliche Struktur wie (1), allerdings mit  $D_{2d}$ -Symmetrie, wurde mit DFT für den  $Au_{14}Zr$ -Cluster vorgeschlagen.<sup>80</sup>

### $Au_{15}Zr^+$

Folgende Abbildung zeigt zwei unterschiedliche Strukturen von  $Au_{15}Zr^+$ :



1. Käfig+1 ( $C_s$ ), 0,00 eV,  
 $R_w = 4,1\%$

2. Käfig+1 ( $C_s$ ), 0,44 eV,  
 $R_w = 4,2\%$

Abb. 6.7: Isomere von  $Au_{15}Zr^+$  mit Symmetrien, relativen Energien und  $R_w$ -Werten; die Struktur im roten Rahmen kann zugeordnet werden.

Struktur (1), die die günstigste Energie besitzt, lässt sich von  $\text{Au}_{14}\text{Nb}^+$ -Struktur (1) durch Austausch des Heteroatoms und Hinzufügen eines weiteren Goldatoms zur oberen Goldkappe ableiten. In folgender Abbildung ist die Anpassung zu Struktur (1) aufgetragen:

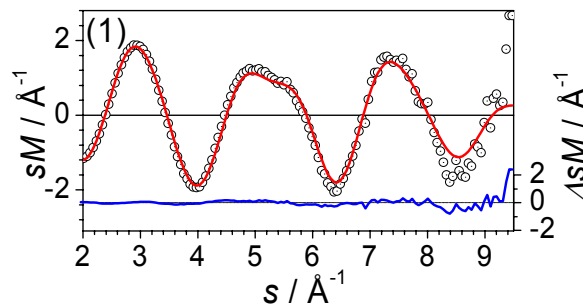


Abb. 6.8: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $\text{Au}_{15}\text{Zr}^+$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischer modifizierter molekularer Beugungsintensität (rote Linie)  $sM^{theo}$  der Struktur (1); die blaue Linie stellt  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

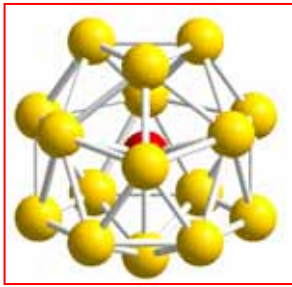
In der Abbildung ist die gute Übereinstimmung von Struktur (1) mit den experimentellen Daten ( $R_w = 4,1\%$ ) zu erkennen. Struktur (2) kann aufgrund der hohen relativen Energie (0,44 eV) ausgeschlossen werden, obwohl diese durch den  $R_w$ -Wert von Struktur (1) nicht unterscheidbar ist.

Auch bei  $\text{Au}_{15}\text{Zr}^+$  wird eine relativ sphärische Struktur mit einer hohen Koordinationszahl von Zr bevorzugt (Abstandsverteilung: s. Abb. 6.25).

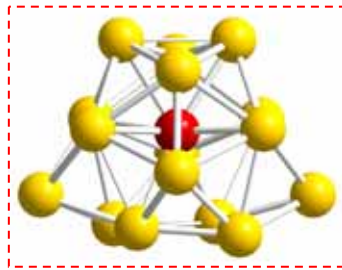


**Au<sub>16</sub>Cu<sup>-</sup>**

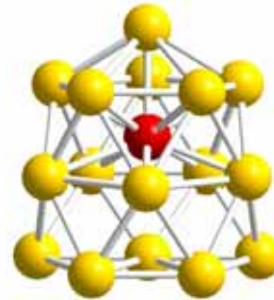
In folgender Abbildung werden einige energetisch günstige Strukturen von Au<sub>16</sub>Cu<sup>-</sup> gezeigt:



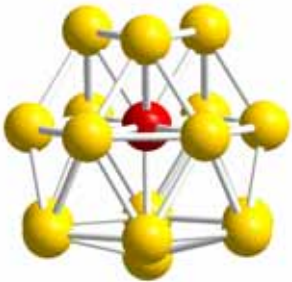
1. 16+1 ( $T_d$ ), 0,00 eV,  
 $R_w = 4,2\%$



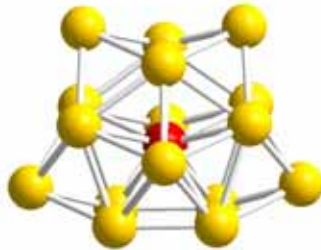
2. Käfig+1 ( $C_2$ ), 0,00 eV,  
 $R_w = 7,1\%$



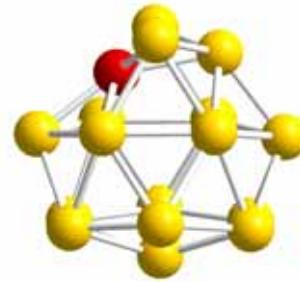
3. Iko ( $C_s$ ), 0,08 eV,  
 $R_w = 13,7\%$



4. Käfig+1 ( $C_{3v}$ ), 0,10 eV,  
 $R_w = 9,5\%$



5. Käfig+1 ( $C_{2v}$ ), 0,19 eV,  
 $R_w = 16,8\%$



6. Exohedral ( $C_s$ ), 0,50 eV,  
 $R_w = 7,4\%$

Abb. 6.9: Energetisch günstige Isomere von Au<sub>16</sub>Cu<sup>-</sup> mit Symmetrien, relativen Energien und  $R_w$ -Werten; die Struktur im roten Rahmen kann als Hauptanteil in einer Mischung mit der Struktur im gestrichelten Rahmen zugeordnet werden

Struktur (1) ist aufgebaut wie die hohle Struktur von Au<sub>16</sub><sup>-</sup> mit einem endohedralen Kupferatom. Es ergibt sich ein Singulett-Zustand in der Symmetrie  $T_d$ , das HOMO ist dabei ein vollbesetztes  $t_2$ -Orbital. Das Isomer besitzt einen relativ großen HOMO-LUMO-Abstand von 1,13 eV. Aus der Dotierung der Au<sub>16</sub><sup>-</sup>-Struktur resultiert eine Aufweitung des Käfigdurchmessers um ca. 4%. Struktur (2) entspricht ebenfalls einer gefüllten niedrigerenergetischen Au<sub>16</sub><sup>-</sup>-Struktur. Diese Struktur ist isoenergetisch zu (1). Strukturen (3) und (5) repräsentieren die Motive Icosaeder und Dekaaeder, Struktur (4) ist eine weitere gefüllte Käfigstruktur, bei der im Vergleich zu (1) das obere Dreieck verdreht ist. Struktur (6), die bei einer hohen relativen Energie von 0,50 eV liegt, ist die energetisch günstigste gefundene exohedrale Struktur, diese wurde abgeleitet aus der Au<sub>17</sub><sup>-</sup>-Struktur.

Struktur (1) zeigt die beste Übereinstimmung mit dem Experiment ( $R_w = 4,2\%$ ). Struktur (2), die isoenergetisch zu (1) ist, besitzt einen höheren  $R_w$ -Wert von 7,1%. Erzeugt man jedoch eine Mischung von 70% (1) mit 30% (2), so verbessert sich der  $R_w$ -Wert signifikant auf 2,8%. In folgender Abbildung sind die Anpassungen zu (1), (2), sowie zu der beschriebenen Mischung von (1) und (2) aufgetragen:

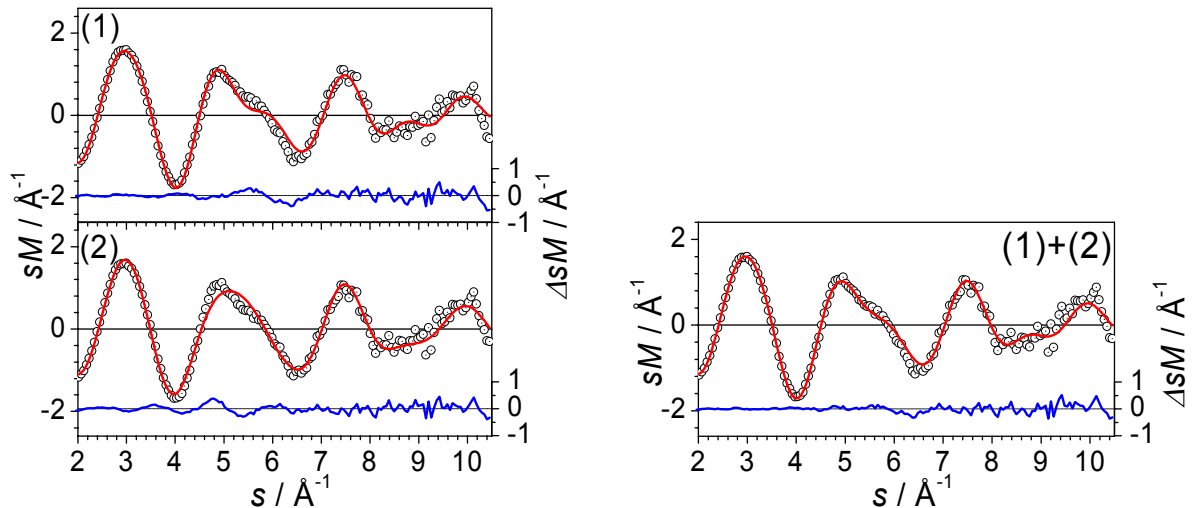


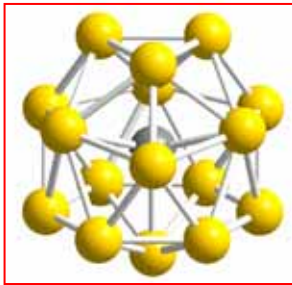
Abb. 6.10: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $\text{Au}_{16}\text{Cu}^-$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischen modifizierten molekularen Beugungsintensitäten (rote Linien)  $sM^{theo}$  der Strukturen (1) und (2) (links) und der Mischung aus 70% (1) und 30% (2) (rechts); die blauen Linien stellen  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

Strukturen (3)–(5) können aufgrund der hohen  $R_w$ -Werte und die exohedrale Struktur (6) aufgrund der hohen Energie ausgeschlossen werden.

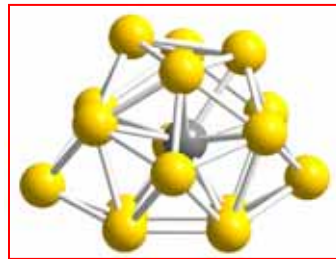
Struktur (1) wurde bereits mit Photoelektronenspektroskopie von Wang *et al.* zugeordnet, allerdings mit einem „fluktuierenden“ endohedralem Kupferatom. Der Beitrag einer Struktur, bei der das Kupferatom seitlich im Käfig plaziert ist, war notwendig, um das Photoelektronenspektrum vollständig zu beschreiben. Diese Struktur stellte in den dort durchgeführten Rechnungen ein lokales Minimum dar.<sup>20</sup> Mit TPSS / 7s5p3d1f / def2-TZVPP stellt eine solche Struktur jedoch weder ein Minimum, noch einen Sattelpunkt dar. Auch mit simulierten  $sM$ -Funktionen von Strukturen, bei denen das Cu-Atom manuell verschoben wurde, ohne die Geometrie zu optimieren, ließ sich keine signifikante Verbesserung des  $R_w$ -Wertes erzielen. Erst durch Beimischung von Isomer (2) war dies möglich. Folglich kann für den Hauptanteil des Clusterensembles eine Übereinstimmung mit der von Wang *et al.* gefundenen Struktur gefunden werden, das „Fluktuieren“ des Cu-Atoms kann jedoch nicht bestätigt werden. Es wäre zu untersuchen, ob sich auch durch ein simuliertes Photoelektronenspektrum der Isomerenmischung von (1) und (2) eine gute Übereinstimmung mit dem Spektrum von Wang *et al.* erzielen ließe.

**Au<sub>16</sub>Ag<sup>-</sup>**

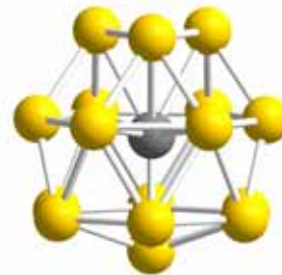
Folgende Abbildung zeigt einige energetisch günstige Au<sub>16</sub>Ag<sup>-</sup>-Strukturen:



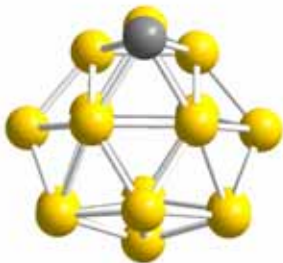
1. 16+1 ( $T_d$ ), 0,00 eV,  
 $R_w = 4,8\%$



2. Käfig+1 ( $C_s$ ), 0,03 eV,  
 $R_w = 5,1\%$



3. Käfig+1 ( $C_{3v}$ ), 0,05 eV,  
 $R_w = 5,6\%$



4. Exohedral ( $C_s$ ), 0,37 eV,  
 $R_w = 7,0\%$

Abb. 6.11: Energetisch günstige Isomere von Au<sub>16</sub>Ag<sup>-</sup> mit Symmetrien, relativen Energien und  $R_w$ -Werten; die Strukturen in den roten Rahmen können als beitragende Isomere in einer Mischung zugeordnet werden.

Struktur (1) stellt die Struktur von Au<sub>16</sub><sup>-</sup> mit einem endohedralen Silberatom dar. Struktur (2) zeigt Ähnlichkeiten zur Au<sub>16</sub>Cu<sup>-</sup>-Struktur (2), besitzt allerdings  $C_s$ -Symmetrie. Struktur (3) entspricht der Au<sub>16</sub>Cu<sup>-</sup>-Struktur (4). Struktur (4) stellt die energetisch günstigste gefundene exohedrale Struktur dar, die mit 0,37 eV auch eine relativ hohe Energie besitzt, die aber niedriger ist als bei der günstigsten exohedralen Struktur von Au<sub>16</sub>Cu<sup>-</sup>. Struktur (1) zeigt die beste Übereinstimmung mit dem Experiment ( $R_w = 4,8\%$ ). Struktur (2), die fast isoenergetisch zu (1) ist (0,03 eV), besitzt nur einen unwesentlich höheren  $R_w$ -Wert von 5,1%. Mischt man nun beide Strukturen im Verhältnis 50% / 50%, so läßt sich eine deutliche Verbesserung der Übereinstimmung erzielen ( $R_w = 3,4\%$ ). In folgender Abbildung sind die Anpassungen zu (1), (2) und zu der Mischung von (1) mit (2) aufgetragen:

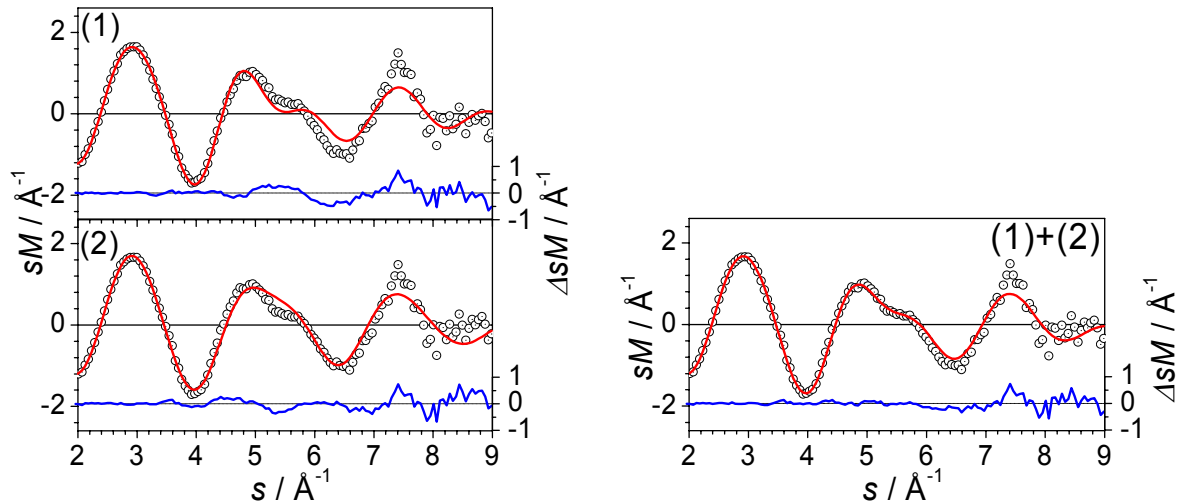


Abb. 6.12: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $\text{Au}_{16}\text{Ag}^-$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischen modifizierten molekularen Beugungsintensitäten (rote Linien)  $sM^{theo}$  der Strukturen (1) und (2) (links) und der Mischung aus 50% (1) und 50% (2) (rechts); die blauen Linien stellen  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

In den Anpassungen auf der linken Seite sind deutlich Abweichungen im Bereich von 5–6  $\text{\AA}^{-1}$  zu erkennen, erst in der Anpassung der Mischung auf der rechten Seite werden diese Abweichungen weitestgehend ausgeglichen. Ein kleiner Beitrag von Struktur (3) kann ebenfalls nicht ausgeschlossen werden, sowohl aufgrund des  $R_w$ -Wertes als auch aufgrund der günstigen relativen Energie von 0,05 eV. Die exohedrale Struktur (4) kann hingegen aufgrund der hohen relativen Energie von 0,37 eV in Kombination mit der schlechten Übereinstimmung ( $R_w = 7,0\%$ ) ausgeschlossen werden.

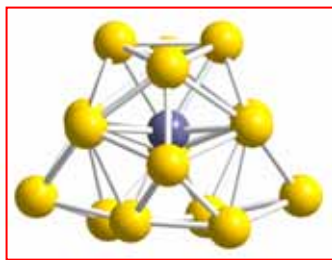
Die hier gefundenen Ergebnisse widersprechen einer DFT-Arbeit, in der die exohedrale Struktur (4) als stabilste Struktur vorgeschlagen wurde.<sup>81</sup>

### 6.3 Goldclusteranionen mit magnetischem Fremdmetallatom $\text{Au}_{16}\text{M}^-$ ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ )

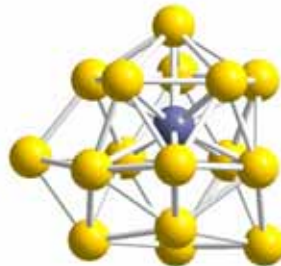
In folgendem Teilkapitel sollen die mit TIED bestimmten Strukturen von  $\text{Au}_{16}\text{M}^-$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) vorgestellt werden. Die DFT-Geometrieoptimierungen wurden in der Gruppe von X. C. Zeng mit PBE/PBE / LANL2DZ im Gaussian03-Paket durchgeführt. Die Startstrukturen wurden dabei z.T. von den  $\text{Au}_{16}\text{Cu}^-$ -Strukturen aus dieser Arbeit abgeleitet, z.T. wurden diese auch mit einem „basin-hopping“-Algorithmus von der Gruppe von X. C. Zeng erzeugt. Zu den Clustern aus diesem Teilkapitel wurden Photoelektronenspektren in der Gruppe von L. S. Wang aufgenommen und mit elektronischen Zustandsdichten verglichen, wobei die strukturellen Zuordnungen mit den Ergebnissen dieser Arbeit übereinstimmen.<sup>21</sup>

#### $\text{Au}_{16}\text{Fe}^-$

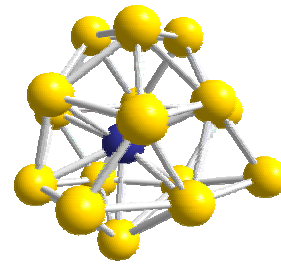
Folgende Abbildung zeigt die energetisch günstigsten Strukturen von  $\text{Au}_{16}\text{Fe}^-$ :



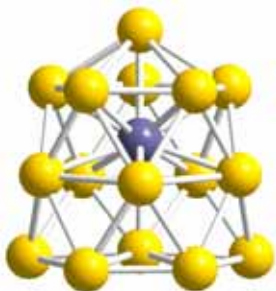
1. Käfig+1 ( $C_2$ ), 0,00 eV,  
 $R_w = 2,7\%$



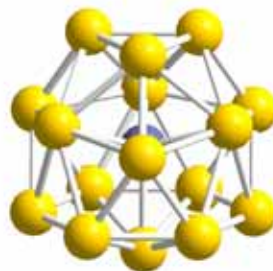
2. verzlko ( $C_2$ ), 0,02 eV,  
 $R_w = 10,3\%$



3. verz16+1 ( $C_1$ ), 0,11 eV,  
 $R_w = 3,8\%$



4. lko ( $C_s$ ), 0,12 eV,  
 $R_w = 9,2\%$



5. 16+1 ( $T_d$ ), 0,18 eV,  
 $R_w = 8,0\%$

Abb. 6.13: Die energetisch günstigsten Isomere von  $\text{Au}_{16}\text{Fe}^-$  mit Symmetrien, relativen Energien und  $R_w$ -Werten; die Struktur im roten Rahmen kann zugeordnet werden.

Bei  $\text{Au}_{16}\text{Fe}^-$  ist die endohedrale tetraedrische Struktur (5), die für  $\text{Au}_{16}\text{Cu}^-$  und  $\text{Au}_{16}\text{Ag}^-$  in Mischungen gefunden wurde, energetisch ungünstig (0,18 eV) und zeigt keine gute Überein-

stimmung mit dem Experiment ( $R_w = 8,0\%$ ). Die energetisch günstigste Struktur (1), die im Gegensatz zu (5) eine verzerrte Goldhülle besitzt, entspricht der Struktur, die  $\text{Au}_{16}\text{Cu}^-$  als kleinerer Anteil in einer Mischung zugeordnet wurde. Diese zeigt gleichzeitig die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ( $R_w = 2,7\%$ ). Die Anpassungen zu Struktur (1) und der tetraedrischen Struktur (5) sind in folgender Abbildung aufgetragen:

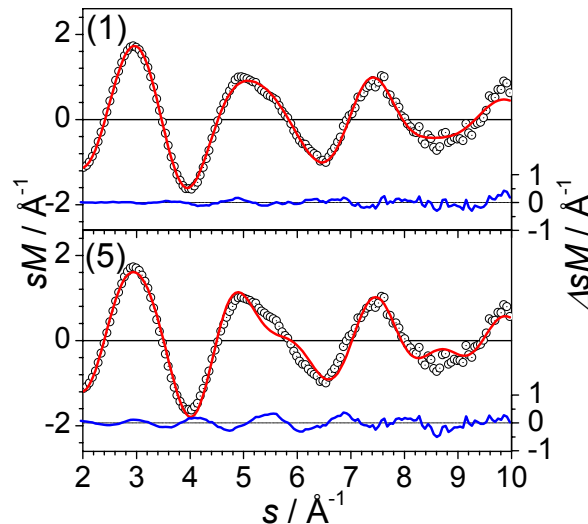


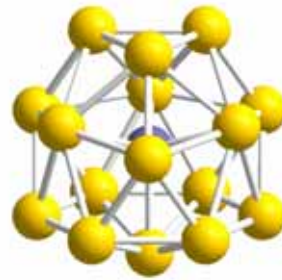
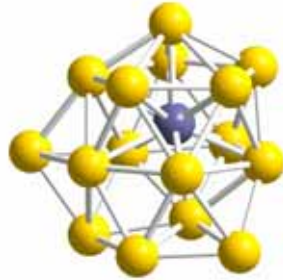
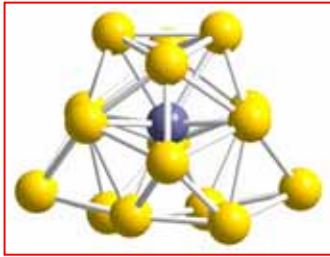
Abb. 6.14: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $\text{Au}_{16}\text{Fe}^-$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischen modifizierten molekularen Beugungsintensitäten (rote Linien)  $sM^{theo}$  der Strukturen (1) und (5); die blauen Linien stellen  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

Aufgrund des hohen  $R_w$ -Wertes kann die tetraedrische Struktur (5) als hauptbeitragende Struktur ausgeschlossen werden. Trotzdem ist ein kleiner Beitrag dieser Struktur möglich, da eine Mischung von 80% (1) mit 20% (5) zu einer leichten Verbesserung des  $R_w$ -Wertes auf 2,0% führt.

Strukturen (2) und (4) mit dem ikosaedrischen Motiv können ebenfalls aufgrund der schlechten Übereinstimmung ausgeschlossen werden. Die stark verzerrt ikosaedrische Struktur (3) kann aufgrund des  $R_w$ -Wertes von 3,8% nicht ausgeschlossen werden, diese ist jedoch wegen der höheren Energie (0,11 eV) und wegen der etwas schlechteren Übereinstimmung unwahrscheinlicher als (1). Eine Mischung von Struktur (1) mit (3) führt zu keiner weiteren Verbesserung des  $R_w$ -Wertes.

**Au<sub>16</sub>Co<sup>-</sup>**

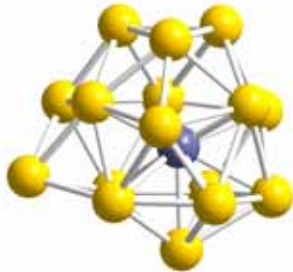
In folgender Abbildung sind die energetisch günstigsten Strukturen von Au<sub>16</sub>Co<sup>-</sup> abgebildet:



1. Käfig+1 (C<sub>2</sub>), 0,00 eV,  
R<sub>w</sub> = 3,3%

2. verzlko (C<sub>2</sub>), 0,03 eV,  
R<sub>w</sub> = 9,2%

3. 16+1 (T<sub>d</sub>), 0,12 eV,  
R<sub>w</sub> = 8,0%



4. verz16+1 (C<sub>1</sub>), 0,13 eV,  
R<sub>w</sub> = 2,8%

Abb. 6.15: Die energetisch günstigsten Isomere von Au<sub>16</sub>Co<sup>-</sup> mit Symmetrien, relativen Energien und R<sub>w</sub>-Werten; die Struktur im roten Rahmen kann zugeordnet werden.

Auch bei Au<sub>16</sub>Co<sup>-</sup> ist die zu Au<sub>16</sub>Fe<sup>-</sup> analoge C<sub>2</sub>-Struktur (1) am stabilsten, die tetraedrische Struktur (3) besitzt eine um 0,12 eV höhere Energie. Struktur (1) zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment (R<sub>w</sub> = 3,3%), in folgender Abbildung ist dazu die Anpassung aufgetragen:

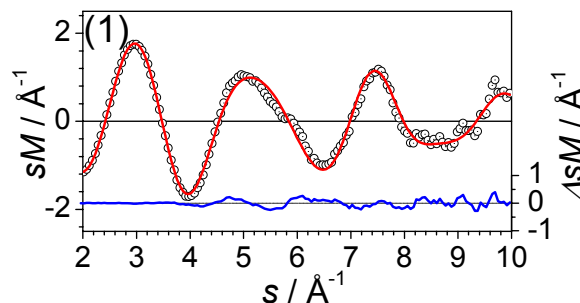


Abb. 6.16: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von Au<sub>16</sub>Co<sup>-</sup> (schwarze offene Kreise) mit theoretischer modifizierter molekularer Beugungsintensität (rote Linie)  $sM^{theo}$  der Struktur (1); die blaue Linie stellt  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

Struktur (4) stimmt ebenfalls gut mit den TIED-Daten überein ( $R_w = 2,8\%$ ), besitzt aber eine etwas höhere Energie (0,13 eV). Die tetraedrische Struktur (3) kann als hauptbeitragende Struktur ausgeschlossen werden, ebenso die verzerrt ikosaedrische Struktur (2).

Jedoch ist ein kleiner Beitrag der tetraedrischen Struktur (3) möglich, da eine Mischung von (1) bzw. (4) mit (3) im Verhältnis 70% / 30% bzw. 80% / 20% zu verbesserten  $R_w$ -Werten von 2,5% bzw. 2,0% führt.

Die Übereinstimmung des Photoelektronenspektrums mit Struktur (1) ist besser als mit Struktur (4),<sup>21</sup> so daß in Kombination mit dem Energiekriterium Struktur (1) als hauptbeitragendes Isomer zugeordnet werden kann.

### $\text{Au}_{16}\text{Ni}^-$

Folgende Abbildung zeigt die energetisch günstigsten Strukturen von  $\text{Au}_{16}\text{Ni}^-$ :

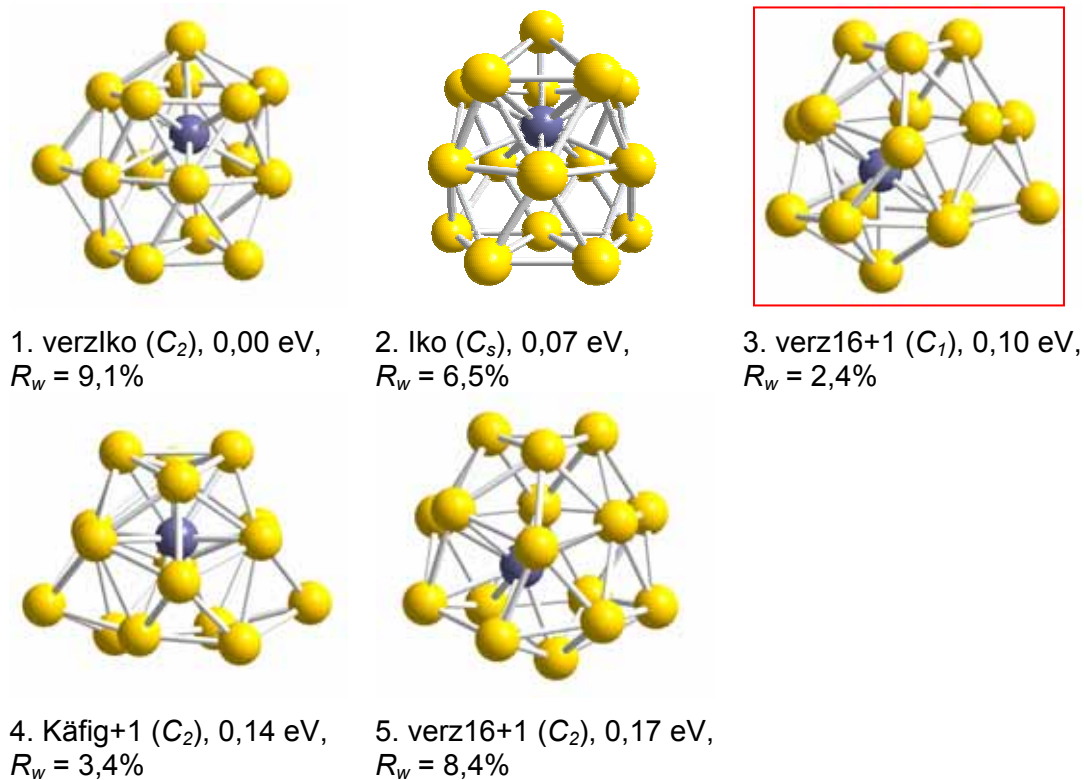


Abb. 6.17: Die energetisch günstigsten Isomere von  $\text{Au}_{16}\text{Ni}^-$  mit Symmetrien, relativen Energien und  $R_w$ -Werten; die Struktur im roten Rahmen kann zugeordnet werden.

Bei  $\text{Au}_{16}\text{Ni}^-$  ist die energetisch günstigste Struktur (1) eine verzerrt ikosaedrische Struktur, diese zeigt allerdings eine schlechte Übereinstimmung mit dem Experiment ( $R_w = 9,1\%$ ). Struktur (3), die ähnlich zu  $\text{Au}_{16}\text{Co}^-$ -Struktur (4) ist, besitzt den niedrigsten  $R_w$ -Wert (2,4%),



liegt aber etwas höher in der Energie (0,10 eV). Zu beiden Strukturen sind in folgender Abbildung die Anpassungen aufgetragen:

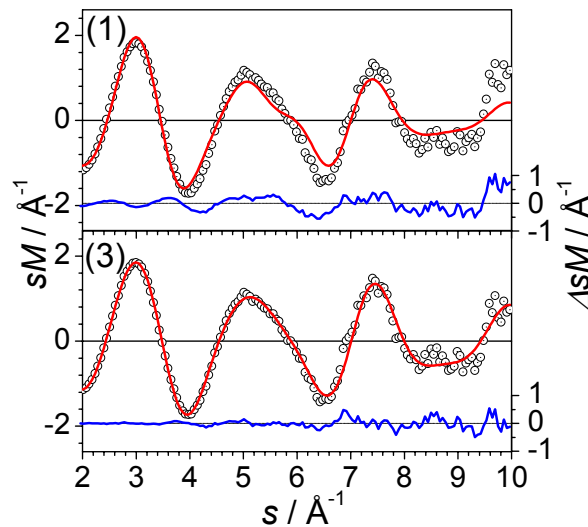


Abb. 6.18: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $Au_{16}Ni^-$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischen modifizierten molekularen Beugungsintensitäten ( $sM^{theo}$ ) der Strukturen (1) und (3); die blauen Linien stellen  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

In der Abbildung sind deutlich die Abweichungen der  $sM$ -Funktion von Struktur (1) zu erkennen, diese kann aufgrund der schlechten Übereinstimmung als hauptbeitragende Struktur ausgeschlossen werden. Strukturen (2) und (5) können ebenfalls aufgrund der hohen  $R_w$ -Werte ausgeschlossen werden. Struktur (4), die gleich aufgebaut ist wie die zu  $Au_{16}Fe^-$  und  $Au_{16}Co^-$  zugeordneten Strukturen, besitzt auch hier einen niedrigen  $R_w$ -Wert von 3,4% und kann nicht ausgeschlossen werden. Der  $R_w$ -Wert ist allerdings etwas höher als bei Struktur (3), außerdem führt eine Beimischung von (3) zu (2) zu keiner signifikanten Verbesserung des  $R_w$ -wertes. Das Photoelektronenspektrum zeigt nur mit der  $C_1$ -Struktur (3) eine gute Übereinstimmung, was die TIED-Ergebnisse bestätigt.<sup>21</sup>

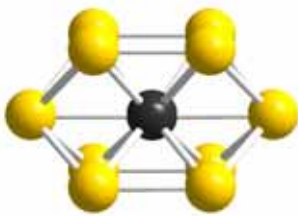
Auch bei  $Au_{16}Ni^-$  ist die Übereinstimmung mit der tetraedrischen Struktur (hier nicht gezeigt) unzureichend ( $R_w = 11\%$ ).

### 6.4 Weitere dotierte Goldclusteranionen $\text{Au}_n\text{M}^-$

In diesem Unterkapitel werden weitere dotierte Goldclusteranionen vorgestellt. Die gezeigten Strukturen wurden mit dem Funktional TPSS und den Basissätzen „7s5p3d1f“ für Gold und def2-TZVP für Niob ((7s7p5d1f) / [6s4p3d1f]) bzw. Silber ((7s7p6d1f) / [6s4p3d1f]) geometrieoptimiert. Zunächst wird die Struktur von  $\text{Au}_{10}\text{Nb}^-$ , dann die Ergebnisse für  $\text{Au}_{16}\text{Nb}^-$  und schließlich die Struktur von  $\text{Au}_{17}\text{Ag}^-$  gezeigt.

#### $\text{Au}_{10}\text{Nb}^-$

Folgende Abbildung zeigt die einzige Struktur, die bei der Geometrieoptimierung von  $\text{Au}_{10}\text{Nb}^-$  gefunden wurde:



Quadrat. Prisma ( $C_{2v}$ ),  
 $R_w = 5,2\%$

Abb. 6.19: Die Struktur von  $\text{Au}_{10}\text{Nb}^-$  mit Symmetrie und  $R_w$ -Wert

In dieser Struktur ist das Niobatomb von einem zweifach überkappten quadratischen Prisma aus Goldatomen umgeben. In folgender Abbildung ist hierzu die Anpassung aufgetragen:

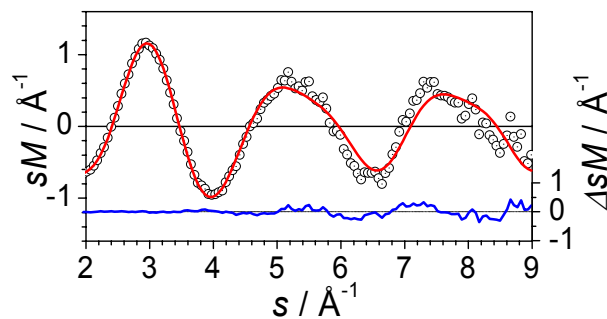


Abb. 6.20: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $\text{Au}_{10}\text{Nb}^-$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischer modifizierter molekularer Beugungsintensität (rote Linie)  $sM^{theo}$  der quadratisch prismatischen Struktur; die blaue Linie stellt  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

Ab  $s = 5 \text{ \AA}^{-1}$  sind kleine Abweichungen zu erkennen, im vorderen Bereich ist die Übereinstimmung jedoch gut ( $R_w = 5,2\%$ ). Die Struktur kann vorläufig zu  $\text{Au}_{10}\text{Nb}^-$  zugeordnet werden, zum Vergleich ist noch die Berechnung weiterer Strukturen notwendig.

### $\text{Au}_{16}\text{Nb}^-$

Folgende Abbildung zeigt verschiedene Isomere von  $\text{Au}_{16}\text{Nb}^-$ :

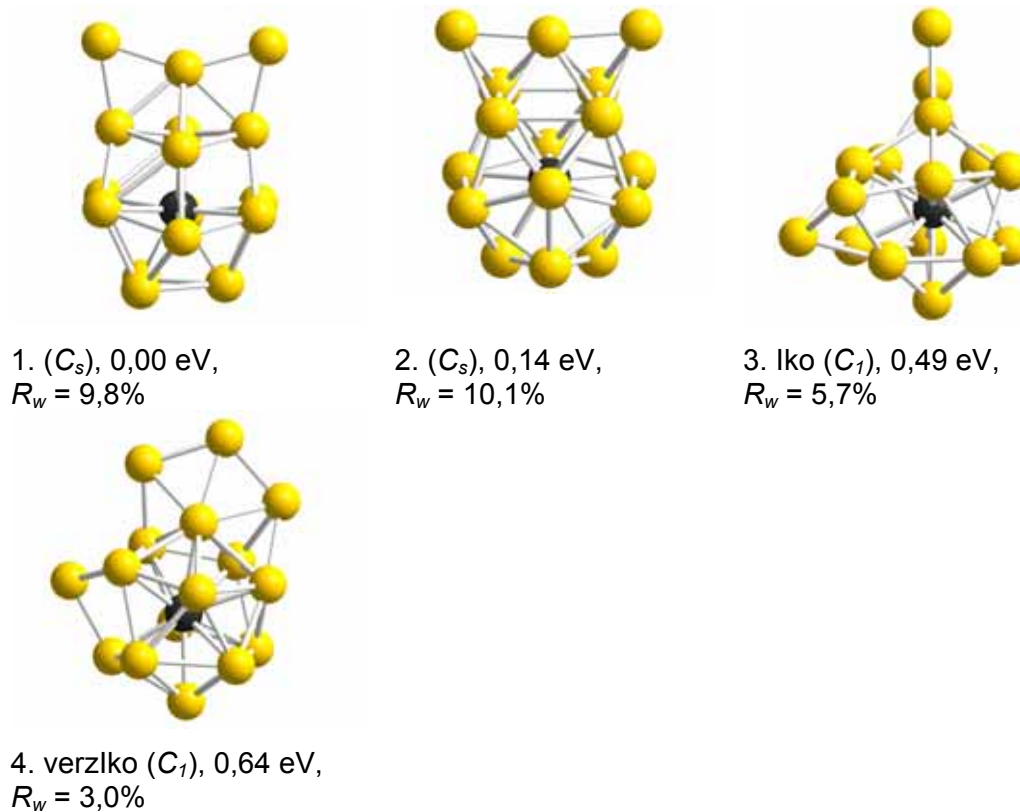


Abb. 6.21: Verschiedene Isomere von  $\text{Au}_{16}\text{Nb}^-$  mit Symmetrien, relativen Energien und  $R_w$ -Werten

In allen gefundenen Strukturen ist das Niobatombis endohedral angeordnet und es befinden sich auf dem Goldkäfig zusätzliche Atome. Bei Struktur (1) ist bei der Goldschale eine Ähnlichkeit mit einer dekaedrischen Anordnung zu sehen. Strukturen (2) und (3) sind aus einem Ikosaeder bzw. einem verzerrten Ikosaeder mit 4 zusätzlichen Atomen aufgebaut. Folgende Abbildung zeigt die Anpassungen der Strukturen (1) und (4):

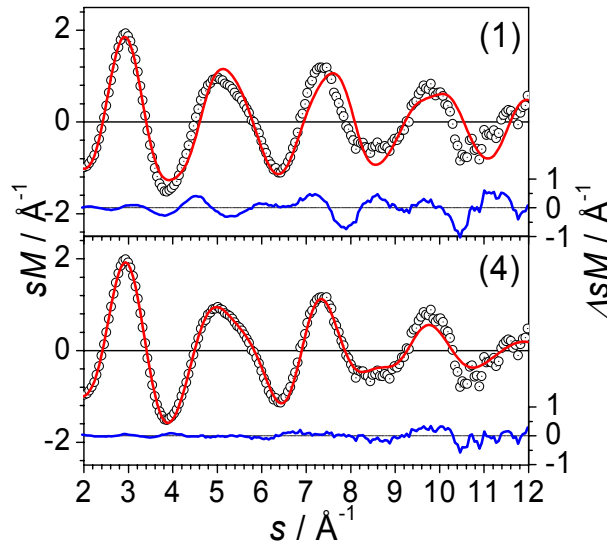


Abb. 6.22: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $Au_{16}Nb^-$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischen modifizierten molekularen Beugungsintensitäten (rote Linien)  $sM^{theo}$  der Strukturen (1) und (4); die blauen Linien stellen  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

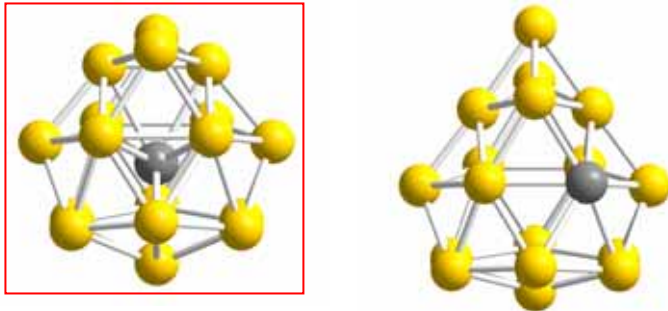
Die verzerrt ikosaedrische Struktur (4) zeigt die beste Übereinstimmung mit den TIED-Daten ( $R_w = 3,0\%$ ), besitzt aber eine sehr hohe relative Energie (0,64 eV). Die dekaedrische Struktur (1) kann aufgrund des hohen  $R_w$ -Wertes von 9,8% als hauptbeitragende Struktur ausgeschlossen werden, obwohl sie energetisch am günstigsten ist. Struktur (3) kann aufgrund des  $R_w$ -Wertes nicht ausgeschlossen werden, liegt aber auch hoch in der Energie (0,49 eV).

Wahrscheinlich wurde die im Experiment vorliegende Struktur nicht gefunden. Eine verzerrt ikosaedrische Struktur mit einer etwas anderen Atomanordnung könnte möglicherweise zu einer günstigeren Energie und einem ebenfalls niedrigen  $R_w$ -Wert führen. Die tetraedrische Struktur, die als energetisch günstigste Struktur von  $Au_{16}Cu^-$  und  $Au_{16}Ag^-$  gefunden wurde, ist hier nicht stabil.

Offensichtlich werden bei diesem Cluster zahlreiche kürzere Gold-Niob-Bindungen bevorzugt. Bei Struktur (4) gibt es beispielsweise 12 kurze Bindungen zu nächsten Nachbarn mit Abständen zwischen 2,7 und 3,0 Å, während bei der tetraedrischen Struktur von  $Au_{16}Cu^-$  nur 4 kurze Bindungen vorliegen (bei Au-Cu: 2,6 Å), die restlichen 12 Bindungen besitzen dort eine Länge von 3,2 Å.

**Au<sub>17</sub>Ag<sup>-</sup>**

Folgende Abbildung zeigt zwei Isomere von Au<sub>17</sub>Ag<sup>-</sup>:



1. 17+1 ( $C_{2v}$ ), 0,00 eV,  
 $R_w = 3,7\%$

2. Exohedral ( $C_1$ ), 0,50 eV,  
 $R_w = 5,5\%$

Abb. 6.23: Zwei Isomere von Au<sub>17</sub>Ag<sup>-</sup> mit Symmetrien, relativen Energien und  $R_w$ -Werten; die Struktur im roten Rahmen kann zugeordnet werden.

Zum Vergleich wurden die endohedrale Struktur (1) und die exohedrale Struktur (2) berechnet. Struktur (1) entspricht dabei der hohlen Struktur von Au<sub>17</sub><sup>-</sup> mit einem endohedralen Silberatom, Struktur (2) wurde aus der Au<sub>18</sub><sup>-</sup>-Struktur durch Austausch eines Goldatoms gegen ein Silberatom erhalten. Die exohedrale Struktur liegt dabei 0,50 eV höher in der Energie als die endohedrale. Zu Struktur (1) ist in folgender Abbildung die Anpassung aufgetragen:

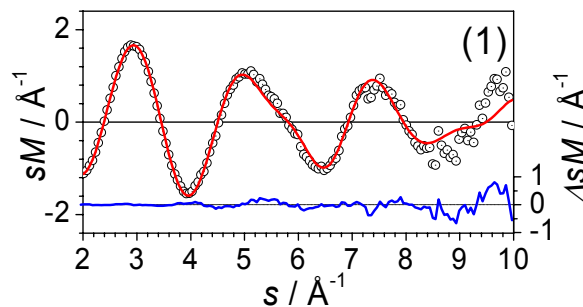


Abb. 6.24: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von Au<sub>17</sub>Ag<sup>-</sup> (schwarze offene Kreise) mit theoretischer modifizierter molekularer Beugungsintensität (rote Linie)  $sM^{theo}$  der Struktur (1); die blaue Linie stellt  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

Struktur (1) zeigt eine gute Übereinstimmung mit den TIED-Daten ( $R_w = 3,7\%$ ), die exohedrale Struktur (2) besitzt einen höheren  $R_w$ -Wert (5,5%) und kann aufgrund der hohen Energie ausgeschlossen werden. Folglich kann vorläufig Struktur (1) zugeordnet werden, zum Vergleich sollten noch weitere endohedrale Strukturen berechnet werden.

Eine analoge Struktur wurde Au<sub>17</sub>Cu<sup>-</sup> mit Photoelektronenspektroskopie<sup>20</sup> zugeordnet.

## 6.5 Diskussion

Allen in diesem Kapitel untersuchten dotierten Goldclustern lassen sich Strukturen zuordnen, bei denen das Heterometallatom endohedral angeordnet ist. Dabei gleicht keine Struktur einer Goldclusterstruktur, bei der nur ein Atom gegen ein Heterometallatom ausgetauscht wurde (s. auch Vergleich im Anhang). Des Weiteren hängen die Strukturen dotierter Goldcluster stark von dem Heterometallatom ab. Alleine aufgrund der Elektronegativitäten lassen sich die strukturellen Unterschiede nicht erklären, da beispielsweise Nickel und Silber sehr ähnliche Elektronegativitäten besitzen. Hingegen existiert ein starker Einfluß der *d*-Elektronenkonfiguration des Heterometallatoms auf die Strukturen. In den Fällen von  $\text{Au}_{16}\text{Cu}^-$ ,  $\text{Au}_{16}\text{Ag}^-$  und  $\text{Au}_{17}\text{Ag}^-$  lassen sich die Clusterstrukturen, zumindest teilweise, durch die gefüllten Strukturen der korrespondierenden Goldclusteranionen beschreiben. In einer Arbeit aus der Gruppe von L. S. Wang wurde die Ladungsverteilung für  $\text{Au}_{16}\text{Cu}^-$  so erklärt, daß dieses aufgrund der hohen Elektronegativität von Gold als  $\text{Cu}^+@\text{Au}_{16}^{2-}$  gesehen werden kann, wobei  $\text{Au}_{16}^{2-}$  eine sehr stabiles, geschlossenschaliges Dianion ist.<sup>20</sup> Es wird gefolgert, daß für Elemente mit abgeschlossen *d*-Schalen, wie Cu oder  $\text{Zn}^{85}$ , hauptsächlich die 4*s*-Elektronen an den Käfig abgegeben werden und somit Ladungstransferkomplexe mit wenig Verzerrung des Käfigs gebildet werden.<sup>21</sup> Diese Folgerung trifft auch auf den  $\text{Au}_{16}\text{Ag}^-$ -Cluster zu.

Die Goldhülle der mit magnetischen Atomen dotierten Cluster  $\text{Au}_{16}\text{M}^-$  ist im Vergleich zu einer tetraedrischen Anordnung deutlich verzerrt. Dies läßt sich durch die Wechselwirkung der offenen 3*d*-Schale bei Fe, Co und Ni mit dem Goldkäfig erklären. Dabei ist die strukturelle Verzerrung bei der Dotierung mit Ni im Vergleich zu Fe und Co noch deutlicher ausgeprägt, was auf eine größere Wechselwirkung der 3*d*-Elektronen von Nickel mit dem Goldkäfig hindeutet. Insbesondere bei Ni zeigt der komplizierte Aufbau der simulierten elektronischen Zustandsdichte, daß eine signifikante Hybridisierung der 3*d*-Orbitale mit den Orbitalen des Goldkäfigs stattgefunden hat. In den simulierten elektronischen Zustandsdichten der zugeordneten Strukturen ist des Weiteren zu erkennen, daß sich das Elektron mit der niedrigsten Bindungsenergie bei M = Fe, Co in einem Au-6*s/p*-artigen Orbital befindet, wohingegen bei M = Ni das HOMO von einem Ni-3*d*-artigen Orbital dargestellt wird.<sup>21</sup>

Trotz der signifikanten Wechselwirkungen der Heterometallatome mit dem Goldkäfig wurde in den Rechnungen von der Gruppe von X. C. Zeng gefunden, daß die 3*d*-Orbitale weitestgehend an den Heterometallatomen lokalisiert bleiben.<sup>21</sup> Dabei wurden für  $\text{Au}_{16}\text{Fe}^-$  (M = 6) und  $\text{Au}_{16}\text{Co}^-$  (M = 5) Zustände mit hohen Spins gefunden und für  $\text{Au}_{16}\text{Ni}^-$  (M = 2) ein niedrigerer Spinzustand, was mit den stärkeren Wechselwirkungen von Ni mit dem Goldkäfig konsi-

stent ist. Somit behalten Fe und Co ihre atomaren magnetischen Eigenschaften bei Dotierung des  $\text{Au}_{16}^-$ -Clusters.

Im Folgenden soll kurz auf die Abstandsverteilung in den dotierten Goldclustern eingegangen werden.

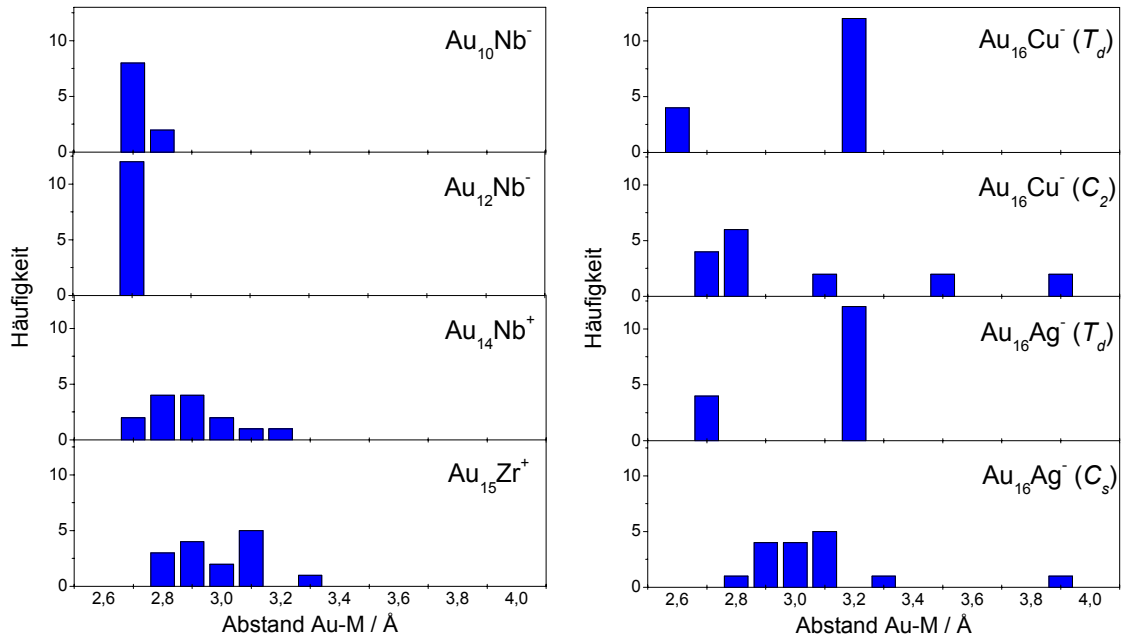


Abb. 6.25: Verteilung der Abstände zwischen Fremdmetallatom und den Goldatomen in den zugeordneten DFT-Strukturen dotierter Goldcluster

Die Abbildung zeigt die Verteilung der Abstände zwischen Fremdmetallatom und den Goldatomen in den zugeordneten DFT-Strukturen für verschiedene Clustergrößen. Es ist ersichtlich, daß für die beiden kleinsten Clustergrößen  $\text{Au}_{10}\text{Nb}^-$  und  $\text{Au}_{12}\text{Nb}^-$  die Goldatome so angeordnet sind, daß nur kurze Abstände (2,7–2,8 Å) zum Niobatom resultieren. Mit steigender Clustergröße verschiebt sich die Abstandverteilung zu größeren Abständen. Die Abstandsverteilung für  $\text{Au}_{14}\text{Nb}^+$  und  $\text{Au}_{15}\text{Zr}^+$  ist relativ schmal, was den relativ sphärischen Charakter der Strukturen veranschaulicht, durch diese Atomanordnung existieren nur heteroatomare Abstände, die kleiner als 3,4 Å sind.

In den beiden tetraedrischen Strukturen von  $\text{Au}_{16}\text{Cu}^-$  und  $\text{Au}_{16}\text{Ag}^-$  befinden sich alle Goldatome in der ersten „Lage“ um das Heterometallatom, wobei jeweils 4 sehr kurze Abstände zum Cu- bzw. Ag-Atom bestehen (2,6 bzw. 2,7 Å) und 12 etwas längere (3,2 Å). Im Gegensatz dazu werden bei  $\text{Au}_{16}\text{Cu}^- - \text{C}_2$  und bei  $\text{Au}_{16}\text{Ag}^- - \text{C}_s$  Atome weiter nach außen verlagert und dafür mehrere Bindungen im Bereich < 3,2 Å geschaffen (wobei die ganz kurzen Bindungen wegfallen). Bei  $\text{Au}_{16}\text{Cu}^-$  besteht eine größere Tendenz zu sehr kurzen Bindungen, da der Atomradius von Cu kleiner als der von Ag ist. Das wird zum einen dadurch deutlich, daß bei Cu in der Isomerenmischung ein etwas größerer Prozentsatz der tetraedrischen Struktur

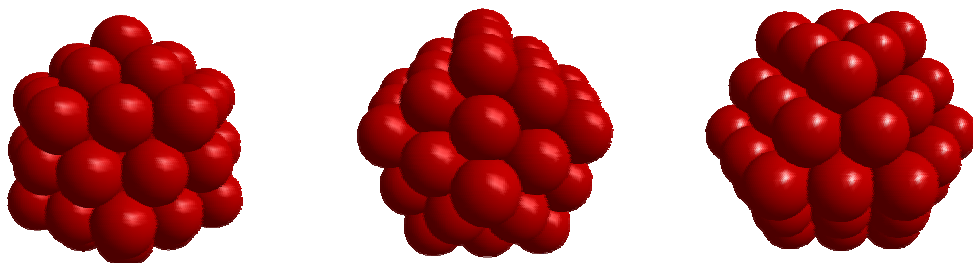
mit 4 sehr kurzen Bindungen vorliegt als bei Ag. Zum anderen wird dies auch bei der  $C_2$ -Struktur deutlich, bei der 10 Bindungen im Bereich von 2,7–2,8 Å gebildet werden, im Gegenzug resultieren 4 Abstände  $\geq 3,5$  Å. Die 2 Abstände von 3,9 Å könnten als Beginn einer zweiten Goldschicht um das Kupferatom gesehen werden. Es wäre interessant zu untersuchen, ob es bei größeren einfach dotierten Goldclustern eine Größe gibt, bei der zwei geschlossene Goldschichten um das Heterometallatom gebildet werden.



## 7. Die Struktur von $\text{Cu}_{55}^-$

Von Kupferclusteranionen wurden zunächst im Bereich von 1 bis 10 Atomen Photoelektronenspektren aufgenommen,<sup>86</sup> später in einem größeren Bereich bis 411 Atome.<sup>87</sup> Alle Münzmetalle besitzen  $s^1$ -Elektronenkonfigurationen mit abgeschlossenen  $d$ -Schalen. Aufgrund dessen werden von Kupfer und Silber ähnliche Clusterstrukturen wie bei Alkalimetallen gebildet. Bei Gold verursachen relativistische Effekte eine  $s$ - $d$ -Hybridisierung, so daß andere Strukturen gebildet werden (s. Kapitel 5). In den Photoelektronenspektren von  $\text{Na}_n^-$  und  $\text{Cu}_n^-$  ( $n = 20-40$ ) wurden überraschende Ähnlichkeiten beobachtet, was auch die Ähnlichkeit der elektronischen Struktur von Kupfer- und Alkalimetallclustern unterstreicht.<sup>88</sup> Beim Vergleich der Strukturen von  $\text{Cu}_{20}^{+/-}$ ,  $\text{Ag}_{20}^{+/-}$  und  $\text{Au}_{20}^{+/-}$  mit TIED und DFT haben wir festgestellt, daß bei Kupfer und Silber Strukturen gebildet werden, die ein (bei  $\text{Ag}_{20}^-$  verzerrtes) 13-atomiges Ikosaeder beinhalten, während bei  $\text{Au}_{20}^-$  eine tetraedrische Struktur gebildet wird.<sup>12</sup> Bei einem Vergleich der Photoelektronenspektren wurden  $\text{Cu}_{55}^-$  und  $\text{Ag}_{55}^-$  jeweils ein geschlossenschaliges Ikosaeder zugeordnet, auch hier weicht die Struktur von  $\text{Au}_{55}^-$  ab.<sup>5</sup>

In diesem Kapitel wird die TIED-Messung zu  $\text{Cu}_{55}^-$  vorgestellt. Die folgende Abbildung enthält zunächst drei Modellstrukturen von  $\text{Cu}_{55}^-$ , die mit DFT auf TPSS / def2-TZVP-Niveau berechnet wurden. Die Startstrukturen stammen dabei aus TIED / DFT -Untersuchungen von  $\text{Ag}_{55}^-$ .<sup>10</sup>



1. Iko ( $C_{5v}$ ), 0,00 eV,  
 $R_w = 3,5\%$

2. gekDeka ( $D_{5h}$ ), 3,46 eV,  
 $R_w = 11,4\%$

3. Kubokt ( $O_h$ ), 4,14 eV,  
 $R_w = 22\%$

Abb. 7.1: Strukturen von  $\text{Cu}_{55}^-$  mit Symmetrien, relativen Energien und  $R_w$ -Werten

Struktur (1) ist das bereits erwähnte, geschlossenschalige Ikosaeder, leicht verzerrt zu  $C_{5v}$ -Symmetrie. Struktur (2) ist ein gekapptes Dekaheder und Struktur (3) ein Kuboktaeder, das einen Ausschnitt aus dem kubisch-flächenzentrierten Festkörper bildet. Es ist auffällig, daß das Ikosaeder mit großem Abstand (3,46 eV) die energetisch günstigste Struktur darstellt. In folgender Abbildung sind zu den ersten beiden Strukturen die Anpassungen aufgetragen:

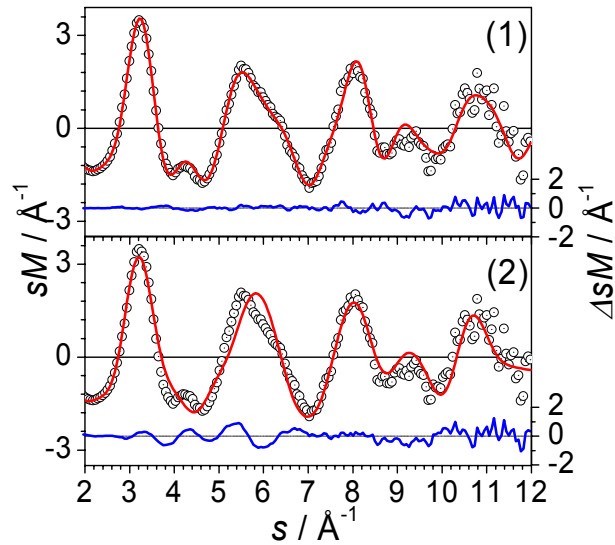


Abb. 7.2: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $\text{Cu}_{55}^-$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischen modifizierten molekularen Beugungsintensitäten (rote Linien)  $sM^{theo}$  der Strukturen (1) und (2); die blauen Linien stellen  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

Es ist eine gute Übereinstimmung zwischen der Modellstruktur des schwach Jahn-Teller-verzerrten Ikosaeders und den TIED-Daten zu erkennen ( $R_w = 3,5\%$ ). Das gekappte Dekaaeder zeigt starke Abweichungen ( $R_w = 11,4\%$ ), ebenso das Kuboktaeder ( $R_w = 22\%$ ). Beide können, auch aufgrund des Energieargumentes, ausgeschlossen werden. Somit kann die Zuordnung aus dem Photoelektronenspektrum bestätigt werden.<sup>5</sup>

Der in Abb. 7.2 erkennbare Zwischenpeak bei  $s = 4,0-4,2 \text{ \AA}^{-1}$  ist typisch für Ikosaederstrukturen dieser Größe, dieser ist auch bei den ikosaedrischen Silberclusterstrukturen zu erkennen.<sup>10,11</sup> In folgender Abbildung ist noch einmal die ikosaedrische Struktur von  $\text{Cu}_{55}^-$ , sowie deren Paarverteilungsfunktion gezeigt:

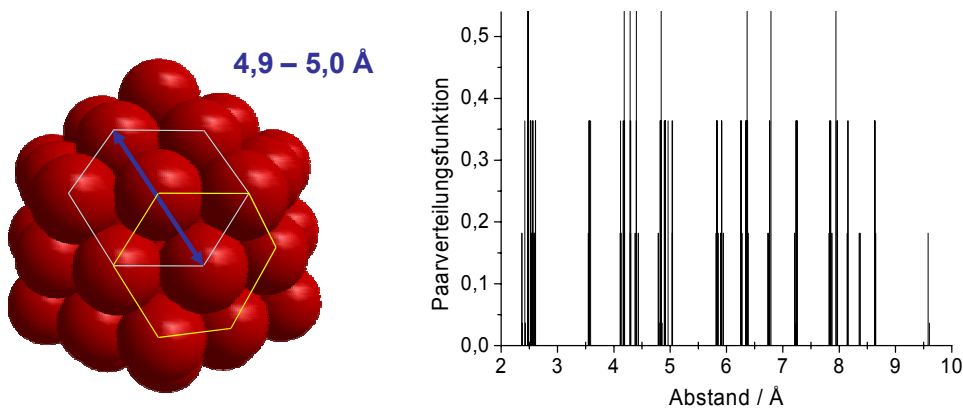


Abb. 7.3: Die Struktur von  $\text{Cu}_{55}^-$  (links) und deren Paarverteilungsfunktion (rechts)

Zur Bestimmung der Abstände, die für den Zwischenpeak verantwortlich sind, werden, wie in Kapitel 5 beschrieben, die Abstände berechnet, für die sich Maxima von  $\sin(sr_{ij})$  ergeben. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

$sr_{ij}$	$5\pi/2$	$9\pi/2$	$13\pi/2$	$17\pi/2$	$21\pi/2$	$25\pi/2$
Abstand $r_{ij}$	1,9 - 2,0 Å	3,4 - 3,5 Å	4,9 - 5,1 Å	6,4 - 6,7 Å	7,9 - 8,2 Å	9,3 - 9,8 Å
Im Cluster vorhanden	nein	nein	ja	ja	ja	ja

Tab. 7.1: Mögliche Abstände in  $\text{Cu}_{55}^-$ , die ein Maximum des Sinus bei  $s = 4,0\text{--}4,2 \text{ \AA}^{-1}$  bewirken

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß mehrere Abstände zu dem Zwischenpeak bei  $s = 4,0\text{--}4,2 \text{ \AA}^{-1}$  beitragen. Wegen der Gewichtung der  $sM$ -Funktion mit  $1 / r_{ij}$  haben die Abstände zwischen 4,9 und 5,1 Å die größte Auswirkung. Abstände gegenüberliegender Seiten wannenförmiger Sechsecke auf der Oberfläche des Clusters variieren zwischen 4,9–5,0 Å und tragen somit zu dem Zwischenpeak der  $sM$ -Funktion bei. In Abb. 7.3 sind zwei Beispiele solcher Sechsecke, sowie ein entsprechender Abstand eingezeichnet.

## 8. Strukturen von Zinnclusteranionen $\text{Sn}_n^-$ ( $12 \leq n \leq 26$ )

Zinn stellt die Verbindung zwischen halbleitenden und metallischen Elementen in der Gruppe 14 des Periodensystems dar. Während der Festkörper bei Raumtemperatur metallisch ist ( $\beta$ -Zinn), findet unterhalb von ca. 286 K eine Umwandlung in das halbleitende brüchige  $\alpha$ -Zinn statt. Diese breitet sich ausgehend von einem Kristallisationskeim aus („Zinnpest“).<sup>89</sup> Nun ist es interessant zu untersuchen, wie Zinncluster strukturell und bezüglich der elektronischen Eigenschaften einzuordnen sind.

Im ersten Massenspektrum von Zinnclusterkationen wurden durch Verdampfung von Zinn Clusterkationen  $\text{Sn}_n^+$  bis  $n = 5$  detektiert,<sup>90</sup> später wurde die Entstehung von Clustern bis  $n = 7$  in einer Knudsenzelle beobachtet.<sup>91</sup> Bei einer Clusterkationenverteilung erzielt durch Aggregation in Helium wurde im Massenspektrum eine besondere Instabilität von  $n = 14$  beobachtet.<sup>92</sup> Besondere Stabilität hingegen wurde durch Photoionisationsmassenspektrometrie von  $\text{Sn}_n$  den Größen  $n = 7$  und  $10$  zugeordnet.<sup>93</sup>

Bei der Untersuchung des Schmelzverhaltens von Zinnclustern wurde zunächst durch Ionenmobilitätsmessungen im Bereich von  $\text{Sn}_n^+$  ( $n = 10\text{--}30$ ) festgestellt, daß diese Cluster 50 K über dem Schmelzpunkt des Festkörpers noch nicht geschmolzen sind.<sup>94</sup> In Molekulardynamikstudien ergab sich, daß kleine Zinncluster, insbesondere  $\text{Sn}_{10}$ <sup>95</sup> und  $\text{Sn}_7$ <sup>96</sup>, aber auch u.a.  $\text{Sn}_{20}$ <sup>97</sup> hohe Schmelzpunkte besitzen. Durch Kalorimetrieexperimente wurde allerdings gezeigt, daß u.a.  $\text{Sn}_{20}^+$  den vorhergesagten Schmelzpunkt von ca. 1200 K gar nicht erreicht, sondern bei niedrigeren Temperaturen sublimiert.<sup>98</sup>

Strukturen von Zinnclustern wurden größtenteils für die Kationen untersucht. In der Gruppe von M. F. Jarrold wurden die Ionenmobilitäten von  $\text{Sn}_n^+$  ( $n \leq 68$ ) gemessen, allerdings ohne konkrete Strukturen zuzuordnen. Dabei wurde ein struktureller Übergang von quasi-sphärischen zu prolatischen Strukturen im Bereich von ca. 10–35 Atomen gefunden, danach nehmen die relativen Mobilitäten wieder allmählich zu, was einer Tendenz zu sphärischeren Strukturen entspricht.<sup>99</sup> Auch wurde durch einen Vergleich der Ionenmobilitäten herausgefunden, daß die Strukturen der Zinncluster eher denen der Silizium<sup>100</sup>- und Germaniumcluster gleichen als denen der Bleicluster, deren Kationen schon für  $n \leq 32$  relativ sphärisch sind.<sup>101</sup>

Hinweise auf nicht-sphärische Strukturen der Zinnclusterkationen im Größenbereich von  $n = 12\text{--}20$  ergaben sich auch durch Fragmentationsexperimente an einer Siliziumoberfläche. Dort wurde für kleine Cluster hauptsächlich ein Verlust von Atomen beobachtet, während ab  $n = 12$  eine Spaltung des Clusters stattfand mit  $\text{Sn}_7^+$  und  $\text{Sn}_{10}^+$  als dominierende Fragmente.<sup>102</sup>

Auch durch DFT-Rechnungen wurden für neutrale Zinncluster  $\text{Sn}_n$  ab  $n = 13$  prolatische Strukturen vorgeschlagen,<sup>103</sup> die ab  $n = 14$  in zwei Untereinheiten unterteilt werden können.<sup>104</sup> Im

Zusammenhang mit der Untersuchung dielektrischer Eigenschaften wurde ebenfalls mit DFT-Rechnungen nach Strukturen neutraler Zinncluster ( $n = 6-20$ ) gesucht und eine zunehmende Unterteilung der Strukturen in zwei Einheiten mit steigender Größe vorgeschlagen.<sup>105</sup>

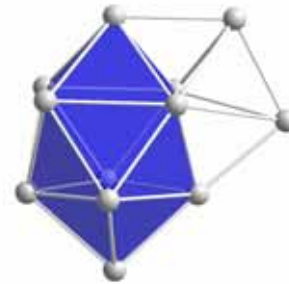
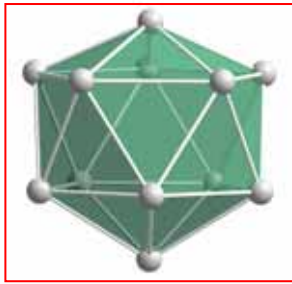
Zu den Strukturen der anionischen Zinncluster existieren bisher nur wenige Untersuchungen. Es gab Versuche, den kleinen Zinnclusteranionen bis  $\text{Sn}_{10}^-$  Strukturen zuzuordnen, indem eine Theoriegruppe berechnete Zustandsdichten mit Photoelektronenspektren von G. Gänzför *et al.*<sup>106</sup> verglichen hat.<sup>107</sup> In der Gruppe von L. S. Wang wurde  $\text{Sn}_{12}^{2-}$  durch die Analyse des Photoelektronenspektrums von  $\text{KSn}_{12}^-$  eine hohle ikosaedrische Struktur zugeordnet („Stannasphäre“) und  $\text{Sn}_{12}^-$  die gleiche, leicht Jahn-Teller-verzerrte Struktur.<sup>22</sup> Des Weiteren wurde der Halbleiter-Metall-Übergang anhand des Verschwindens des HOMO-LUMO-Gaps des korrespondierenden neutralen Clusters in den Photoelektronenspektren zwischen  $\text{Sn}_{41}^-$  und  $\text{Sn}_{42}^-$  vorgeschlagen,<sup>108</sup> allerdings ohne die Zuordnung von Strukturen.

Im Folgenden sollen die TIED-Daten mit Strukturen aus einem mit DFT-Geometrieoptimierungen kombinierten genetischen Algorithmus verglichen werden. Dieser wurde durchgeführt von N. Drebov, N. R. M. Crawford und R. Ahlrichs. Alle hier gezeigten Strukturen sind mit TPSS / def2-TZVPP geometrieoptimiert worden. Im Größenbereich von 12 bis 15 Atomen wurden in unserer Gruppe auch Ionenmobilitäten bestimmt, diese stimmen mit den Ergebnissen dieser Arbeit überein.<sup>109</sup>

In den folgenden Abschnitten sollen die Strukturen von  $\text{Sn}_{12}^-$  bis  $\text{Sn}_{26}^-$  der Größe nach sortiert vorgestellt werden. Zur Veranschaulichung werden wiederkehrende Motive in den Strukturen farbig markiert, wobei rot dem dreifach überkappten trigonalen Prisma ( $\text{Sn}_9$ -Einheit) entspricht, blau dem zweifach überkappten tetragonalen Antiprisma ( $\text{Sn}_{10}$ -Einheit) und gelb der pentagonalen Bipyramide ( $\text{Sn}_7$ -Einheit).

$\text{Sn}_{12}^-$ 

Folgende Abbildung zeigt die drei energetisch günstigsten Strukturen von  $\text{Sn}_{12}^-$ :



1. Iko ( $C_{5v}$ ), 0,00 eV,  
 $R_w = 3,1\%$

2. „9+3“ ( $C_1$ ), 0,22 eV,  
 $R_w = 10,0\%$

3. „10+3“ ( $C_s$ ), 0,24 eV,  
 $R_w = 8,6\%$

Abb. 8.1: Die energetisch günstigsten Strukturen<sup>v</sup> von  $\text{Sn}_{12}^-$  mit Symmetrien, relativen Energien und  $R_w$ -Werten; die Struktur im roten Rahmen kann zugeordnet werden.

Die energetisch günstigste Struktur wird durch ein hohles Icosaeder, leicht Jahn-Teller-verzerrt zu  $C_{5v}$ -Symmetrie, dargestellt. Im Abstand von 0,22 eV folgt ein dreifach überkappedes trigonales Prisma ( $\text{Sn}_9$ -Einheit) mit drei aufgesetzten Atomen und schließlich bei 0,24 eV ein zweifach überkappedes tetragonales Antiprisma ( $\text{Sn}_{10}$ -Einheit) mit zwei zusätzlichen Atomen. Die Anpassungen zu den Strukturen (1) und (2) sind in folgender Abbildung aufgetragen:

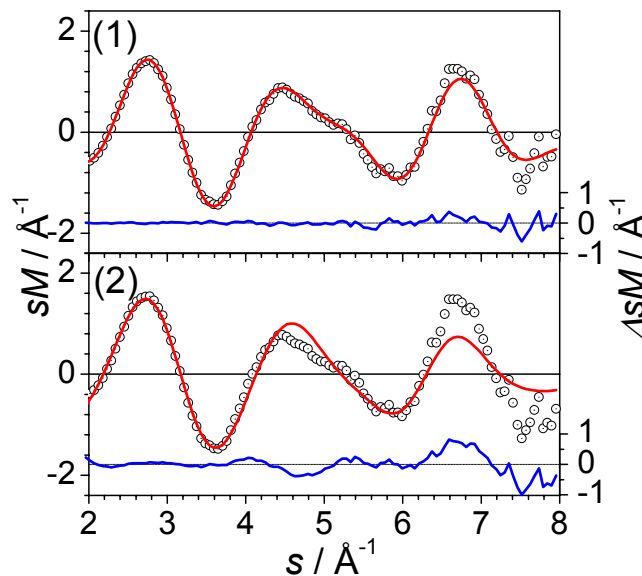


Abb. 8.2: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $\text{Sn}_{12}^-$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischen modifizierten molekularen Beugungsintensitäten (rote Linien)  $sM^{theo}$  der Strukturen (1) und (2); die blauen Linien stellen  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar

<sup>v</sup> Die Bindungen sind in den Strukturen dieses Kapitels bis zu einem Atomabstand von 3,50 Å eingezeichnet.

Es ist zu erkennen, daß die ikosaedrische Struktur (1) gut mit den experimentellen Daten übereinstimmt ( $R_w = 3,1\%$ ), wohingegen die  $sM$ -Funktion der Struktur (2) große Abweichungen aufweist ( $R_w = 10,0\%$ ). Somit ist Struktur (2) auszuschließen, ebenfalls ist Struktur (3) aufgrund des hohen  $R_w$ -Wertes von  $8,6\%$  auszuschließen.

Das hohle Ikosaeder (1) wurde bereits mit Photoelektronenspektroskopie zugeordnet<sup>22</sup> und kann hier bestätigt werden. In einer Theoriearbeit wurde auch ein gefüllter ikosaedrischer Zinncluster  $\text{Cd@Sn}_{12}$  vorgeschlagen, wobei diese Struktur experimentell noch nicht nachgewiesen wurde.<sup>110</sup>

### $\text{Sn}_{13}^-$

Im Folgenden sind die sechs energetisch günstigsten Strukturen von  $\text{Sn}_{13}^-$  abgebildet:



1. „9/7“ ( $C_1$ ), 0,00 eV,  
 $R_w = 4,1\%$



2. „9+4“ ( $C_s$ ), 0,05 eV,  
 $R_w = 6,5\%$



3. „9+4“ ( $C_s$ ), 0,10 eV,  
 $R_w = 5,5\%$



4. „9+4“ ( $C_s$ ), 0,18 eV,  
 $R_w = 6,3\%$



5. „9+4“ ( $C_{2v}$ ), 0,18 eV,  
 $R_w = 9,0\%$



6. „9+4“ ( $C_s$ ), 0,20 eV,  
 $R_w = 4,4\%$

Abb. 8.3: Die energetisch günstigsten Strukturen von  $\text{Sn}_{13}^-$  mit Symmetrien, relativen Energien und  $R_w$ -Werten; die Struktur im roten Rahmen kann zugeordnet werden.

Als zentrales Strukturelement der energetisch günstigsten Strukturen erkennt man hier die  $\text{Sn}_9$ -Einheit. Die weiteren vier Atome sind in den sechs Strukturen auf unterschiedliche Weise angeordnet, bei Struktur (1) in der Weise, daß eine pentagonale Bipyramide ( $\text{Sn}_7$ -Einheit)

in einer Flächenverknüpfung mit der  $\text{Sn}_9$ -Einheit vorliegt. Zu Struktur (1) ist in folgender Abbildung die Anpassung aufgetragen:

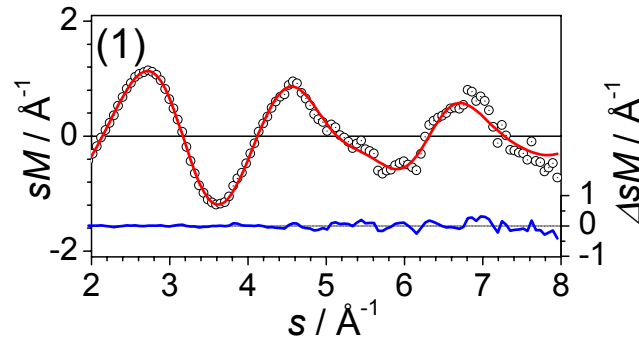


Abb. 8.4: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $\text{Sn}_{13}^-$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischer modifizierter molekularer Beugungsintensität (rote Linie)  $sM^{theo}$  der Struktur (1); die blaue Linie stellt  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

Struktur (1) besitzt die beste Übereinstimmung mit dem Experiment ( $R_w = 4,1\%$ ) und des Weiteren die günstigste Energie und kann somit zugeordnet werden. Strukturen (2), (3), (4) und (6) können aufgrund des  $R_w$ -Wertes auch nicht ausgeschlossen werden, sind aber unwahrscheinlicher, da sowohl die  $R_w$ -Werte als auch die Energien etwas höher liegen. Struktur (5) ist hingegen aufgrund der schlechten Übereinstimmung ( $R_w = 9,0\%$ ) auszuschließen, diese Struktur unterscheidet sich von den anderen dadurch, daß die vier zusätzlichen Atome an einer anderen Seite der  $\text{Sn}_9$ -Einheit sitzen, d.h. seitlich statt über einer Prismenfläche.

Die Vermutung aus dem Photoelektronenspektrum, daß mehrere Isomere vorliegen könnten, <sup>108</sup> kann hier weder bestätigt, noch eindeutig widerlegt werden. Das Beugungsspektrum wird durch Struktur (1) alleine gut beschrieben, kleinere Anteile an ähnlichen Strukturen sind jedoch nicht auszuschließen. Möglich wäre hingegen auch, daß bei der Messung des Photoelektronenspektrums bei Raumtemperatur mehrere Isomere vorlagen.



$\text{Sn}_{14}^-$

In folgender Abbildung sind die fünf energetisch günstigsten Strukturen von  $\text{Sn}_{14}^-$  gezeigt:



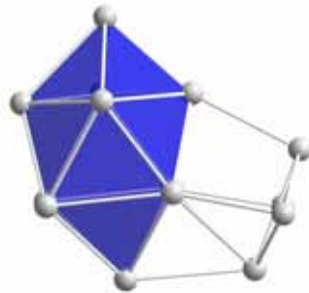
1. „verz.9+5“ ( $C_1$ ), 0,00 eV,  
 $R_w = 5,5\%$

2. „verz9+5“ ( $C_1$ ), 0,06 eV,  
 $R_w = 5,6\%$

3. „9+5“ ( $C_1$ ), 0,09 eV,  
 $R_w = 9,0\%$



4. „9+5“ ( $C_1$ ), 0,12 eV,  
 $R_w = 9,8\%$



5. „10+4“ ( $C_s$ ), 0,16 eV,  
 $R_w = 11,9\%$

Abb. 8.5: Die energetisch günstigsten Strukturen von  $\text{Sn}_{14}^-$  mit Symmetrien, relativen Energien und  $R_w$ -Werten; die Strukturen im roten Rahmen können zugeordnet werden.

Es ist ersichtlich, daß auch bei  $\text{Sn}_{14}^-$  das Motiv der  $\text{Sn}_9$ -Einheit vorherrscht. Erst bei Struktur (5) bei einer relativen Energie von 0,16 eV taucht das Motiv der  $\text{Sn}_{10}$ -Einheit auf. Zu der energetisch günstigsten Struktur (1) ist im Folgenden die Anpassung aufgetragen:

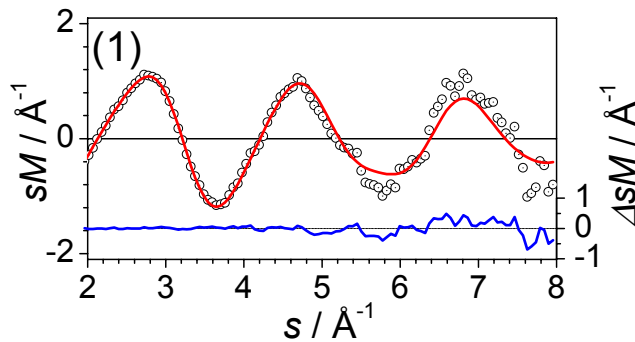
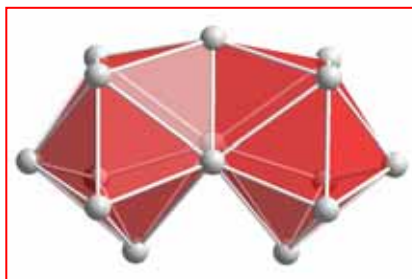


Abb. 8.6: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $\text{Sn}_{14}^-$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischer modifizierter molekularer Beugungsintensität (rote Linie)  $sM^{theo}$  der Struktur (1); die blaue Linie stellt  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

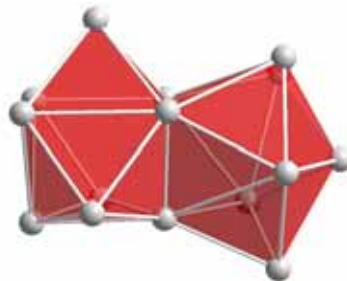
Trotz der geringen Abweichung der  $sM$ -Funktion bei ca.  $5,8 \text{ \AA}^{-1}$  besitzt Struktur (1) die beste Übereinstimmung mit dem Experiment ( $R_w = 5,5\%$ ). Struktur (2), die eine sehr ähnliche Anordnung der fünf zusätzlichen Atome auf der, hier etwas verzerrten,  $\text{Sn}_9$ -Einheit besitzt, kann aufgrund des  $R_w$ -Wertes auf dieser begrenzten  $s$ -Skala nicht von (1) unterschieden werden und besitzt eine relativ günstige Energie von  $0,06 \text{ eV}$ . Strukturen (3) und (4) sind aufgrund der hohen  $R_w$ -Werte unwahrscheinlicher, (5) kann ausgeschlossen werden.

### $\text{Sn}_{15}^-$

In folgender Abbildung sind die zwei energetisch günstigsten Strukturen von  $\text{Sn}_{15}^-$  gezeigt:



1. „9/9“ ( $C_{2v}$ ),  $0,00 \text{ eV}$ ,  
 $R_w = 3,9\%$



2. „verz9/9“ ( $C_1$ ),  $0,26 \text{ eV}$ ,  
 $R_w = 6,8\%$

Abb. 8.7: Die energetisch günstigsten Strukturen von  $\text{Sn}_{15}^-$  mit Symmetrien, relativen Energien und  $R_w$ -Werten; die Struktur im roten Rahmen kann zugeordnet werden.

Bei  $\text{Sn}_{15}^-$  wurden im Energieintervall von  $0,3 \text{ eV}$  vom genetischen Algorithmus nur zwei Strukturen gefunden. Die energetisch günstigere Struktur (1) wird von zwei flächenverknüpften  $\text{Sn}_9$ -Einheiten gebildet, bei denen zwei Kappen der dreifach überkappten trigonalen Prismen miteinander verknüpft sind. Im Gegensatz dazu sind bei Struktur (2) eine Kappe und eine Fläche der trigonalen Prismen verknüpft, wobei die im Bild rechte  $\text{Sn}_9$ -Einheit etwas verzerrt ist. Im Folgenden ist die Anpassung von Struktur (1) aufgetragen:

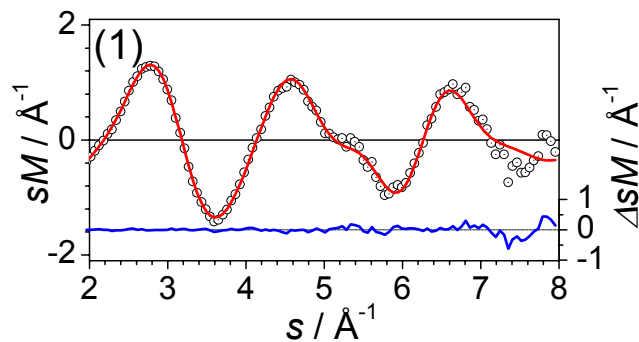


Abb. 8.8: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $SM^{exp}$  von  $\text{Sn}_{15}^-$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischer modifizierter molekularer Beugungsintensität (rote Linie)  $SM^{theo}$  der Struktur (1); die blaue Linie stellt  $\Delta SM = SM^{exp} - SM^{theo}$  dar.

Es ist zu erkennen, daß die  $SM$ -Funktion gut mit den experimentellen Daten übereinstimmt ( $R_w = 3,9\%$ ). Struktur (2) ist aufgrund der ungünstigen Energie von 0,26 eV und aufgrund des höheren  $R_w$ -Wertes unwahrscheinlich.

Struktur (1) wurde bereits in einer DFT-Studie für neutrales  $\text{Sn}_{15}$  vorgeschlagen.<sup>104</sup>

**$\text{Sn}_{16}^-$** 

Folgende Abbildung zeigt die energetisch günstigsten Strukturen von  $\text{Sn}_{16}^-$ :

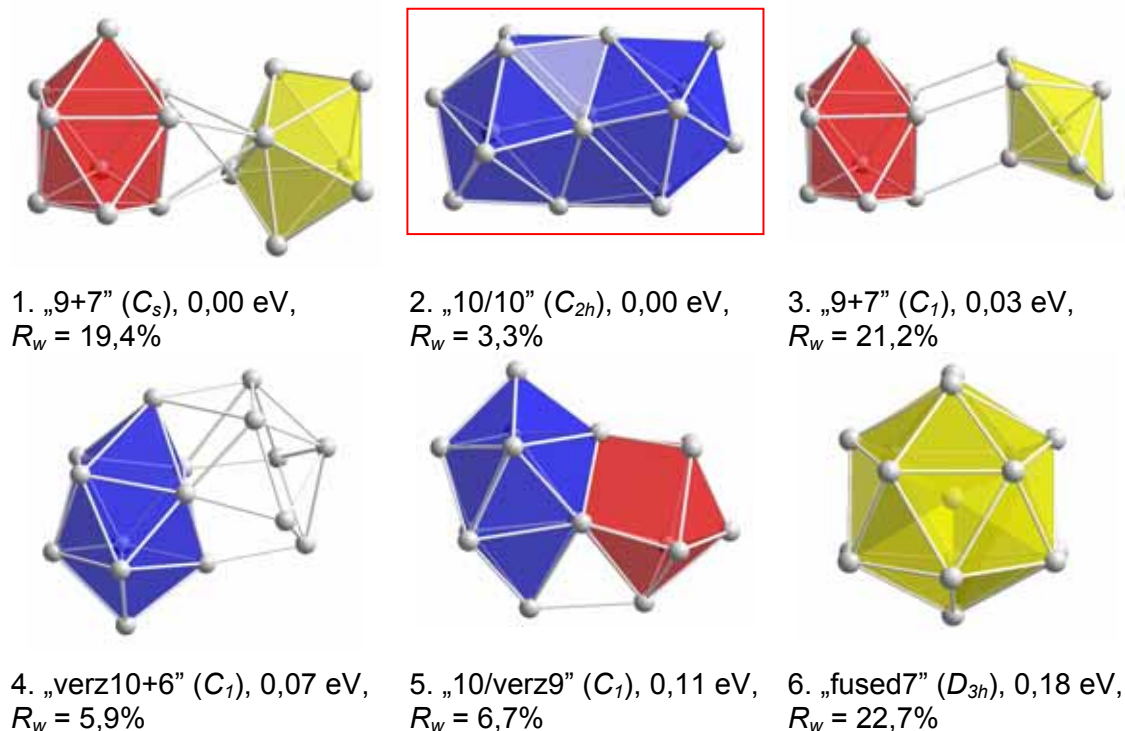


Abb. 8.9: Die energetisch günstigsten Strukturen von  $\text{Sn}_{16}^-$  mit Symmetrien, relativen Energien und  $R_w$ -Werten; die Struktur im roten Rahmen kann zugeordnet werden.

Bei  $\text{Sn}_{16}^-$  sind im unteren Energiebereich verschiedene Struktur motive zu finden. Bei (1) und (3) sind jeweils eine  $\text{Sn}_9^-$ - und eine  $\text{Sn}_7^-$ -Einheit auf verschiedene Weise miteinander verknüpft. Bei Struktur (2) sind zwei  $\text{Sn}_{10}^-$ -Einheiten so miteinander verknüpft, daß zwei Flächen geteilt werden. Struktur (4) stellt eine leicht verzerrte  $\text{Sn}_{10}^-$ -Einheit mit einer Kappe aus sechs Atomen dar. Bei Struktur (5) sind eine  $\text{Sn}_{10}^-$ - und eine etwas verzerrte  $\text{Sn}_9^-$ -Einheit miteinander flächenverknüpft. Mit einer relativen Energie von 0,18 eV ist die kompakte Struktur (6) die bisher einzige Struktur dieser Art. Deren Aufbau kann man sich vorstellen als verknüpfte  $\text{Sn}_7^-$ -Einheiten, dabei bilden alle außer 3 Oberflächenatomen die Spitzen von pentagonalen Bipyramiden, die andere Spitze wird jeweils durch das Zentralatom dargestellt. Struktur (6) besitzt jedoch einen sehr hohen  $R_w$ -Wert von 22,7% und kann somit ausgeschlossen werden.

In folgender Abbildung sind die Anpassungen der Strukturen (1) und (2) aufgetragen.

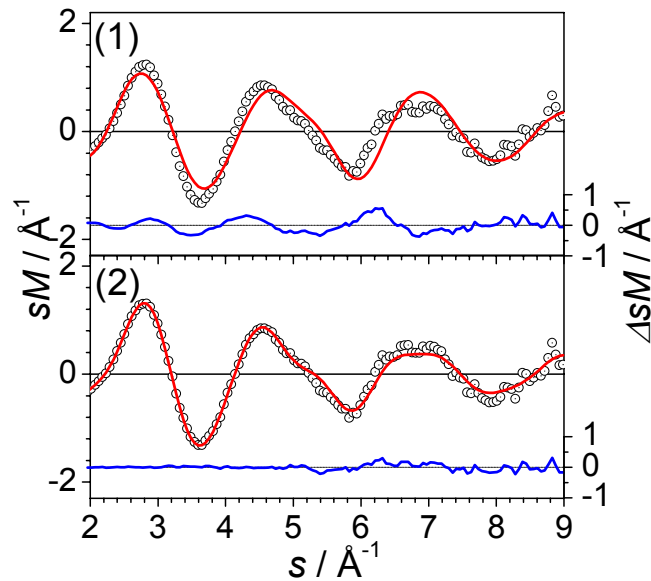
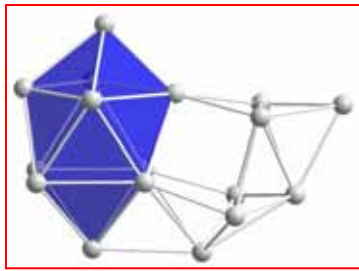


Abb. 8.10: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $\text{Sn}_{16}^-$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischen modifizierten molekularen Beugungsintensitäten (rote Linien)  $sM^{theo}$  der Strukturen (1) und (2); die blauen Linien stellen  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

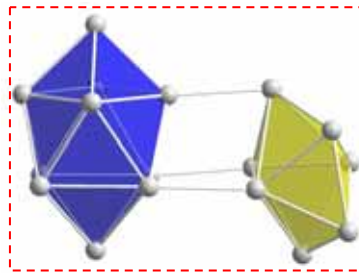
Trotz der Ununterscheidbarkeit durch die Energien aus den DFT-Rechnungen ist in den Anpassungen eindeutig zu erkennen, daß Struktur (1) eine schlechte Übereinstimmung mit den TIED-Daten zeigt ( $R_w = 19,4\%$ ), wohingegen die Übereinstimmung mit Struktur (2) gut ist ( $R_w = 3,3\%$ ). Struktur (1) kann somit aufgrund des hohen  $R_w$ -Wertes ausgeschlossen werden, ebenfalls gilt dies für Struktur (3), die ähnlich aufgebaut ist ( $R_w = 21,2\%$ ) und Struktur (5) ( $R_w = 6,7\%$ ). Selbst ein kleiner Beitrag von Struktur (1) in einer Mischung mit (2) verschlechtert den  $R_w$ -Wert, obwohl diese laut DFT-Rechnung isoenergetisch sind. Struktur (4) kann aufgrund des  $R_w$ -Wertes nicht ausgeschlossen werden, stimmt aber trotzdem signifikant schlechter mit dem Experiment überein als (2) ( $R_w = 5,9\%$ ) und ist energetisch etwas ungünstiger (0,07 eV), somit sind diese unwahrscheinlicher.

**$\text{Sn}_{17}^-$** 

Folgende Abbildung enthält eine Auswahl energetisch günstiger Strukturen für  $\text{Sn}_{17}^-$ :



1. „10+7“ ( $C_s$ ), 0,00 eV,  
 $R_w = 5,6\%$



2. „10+7“ ( $C_1$ ), 0,01 eV,  
 $R_w = 13,3\%$



3. „9+8“ ( $C_1$ ), 0,08 eV,  
 $R_w = 18,6\%$



4. „10+7“ ( $C_s$ ), 0,12 eV,  
 $R_w = 4,8\%$

Abb. 8.11: Energetisch günstige Strukturen von  $\text{Sn}_{17}^-$  mit Symmetrien, relativen Energien und  $R_w$ -Werten; die Struktur im roten Rahmen kann als Hauptanteil in einer Mischung mit der Struktur im gestrichelten Rahmen zugeordnet werden.

Auch bei  $\text{Sn}_{17}^-$  tauchen verschiedene strukturelle Motive unter den energetisch günstigen Isomeren auf. Strukturen (1) und (4) werden jeweils von einer  $\text{Sn}_{10}$ -Einheit mit einer Kappe aus sieben Atomen gebildet. Bei Struktur (2) liegt neben der  $\text{Sn}_{10}$ -Einheit eine damit verknüpfte  $\text{Sn}_7$ -Einheit vor. Struktur (3) besteht aus einer  $\text{Sn}_9$ -Einheit mit zusätzlichen acht Atomen. Wie bei  $\text{Sn}_{16}^-$  sind auch hier Strukturen (1) und (2) fast isoenergetisch. Dennoch zeigen deren  $sM$ -Funktionen sehr unterschiedliche Übereinstimmung mit den TIED-Daten. Struktur (1) besitzt einen viel niedrigeren  $R_w$ -Wert als Struktur (2), d.h. 5,6% im Vergleich zu 13,3%. Betrachtet man jedoch eine Mischung aus 70% (1) mit 30% (2), so erniedrigt sich der  $R_w$ -Wert signifikant auf 2,5%.

In folgender Abbildung sind die Anpassungen der Strukturen (1) und (2), sowie die der beschriebenen Mischung aus (1) und (2) aufgetragen:

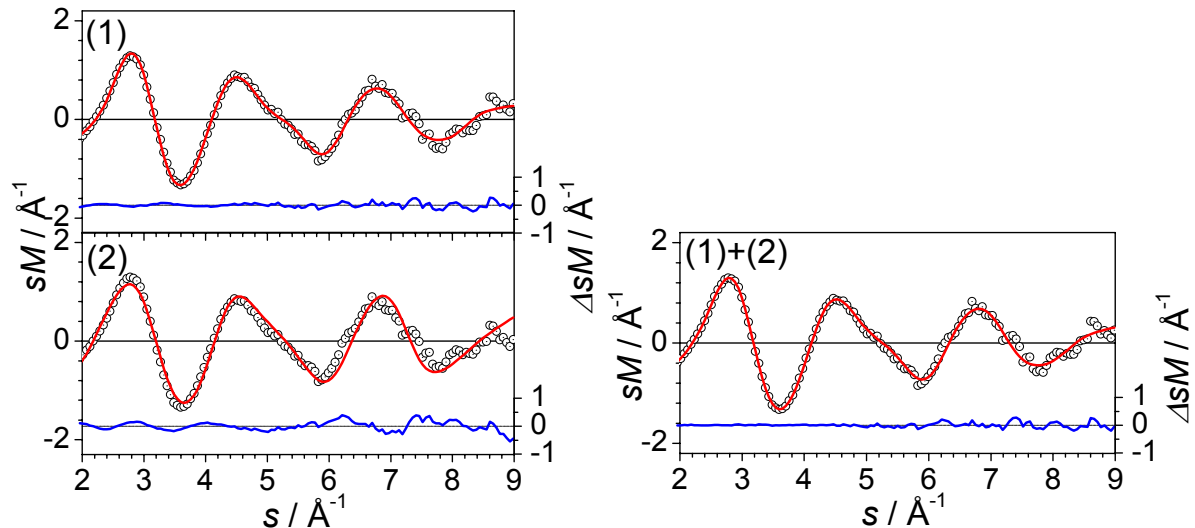


Abb. 8.12: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $\text{Sn}_{17}^-$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischen modifizierten molekularen Beugungsintensitäten ( $sM^{theo}$ ) der Strukturen (1) und (2) (links) und der Mischung aus 70% (1) und 30% (2) (rechts); die blauen Linien stellen  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

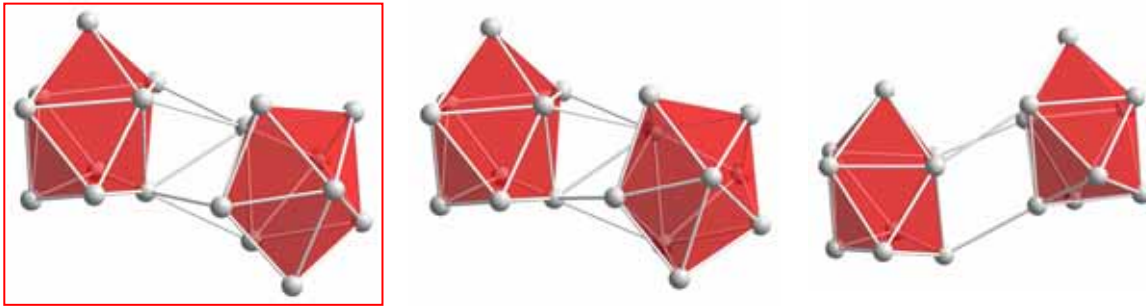
In der Abbildung ist zu erkennen, daß bei Struktur (2) die Übereinstimmung schon zwischen 2 und  $3 \text{\AA}^{-1}$  unzureichend ist, bei Struktur (1) gibt es dort kleine Abweichungen. In der Mischung aus 70% (1) mit 30% (2) werden diese ausgeglichen.

Struktur (2) kann aufgrund des großen  $R_w$ -Wertes als hauptbeitragende Struktur ausgeschlossen werden, ebenfalls trifft dies auf Struktur (3) zu ( $R_w = 18,6\%$ ). Struktur (4) kann aufgrund des  $R_w$ -Wertes nicht ausgeschlossen werden, dieser ist mit 4,8% sogar etwas kleiner als bei (1), die dasselbe Strukturmotiv besitzt. Allerdings ist die Energie von (4) etwas höher (0,12 eV) und somit ist das Vorkommen dieser Struktur unwahrscheinlicher.

Aufgrund der sehr ähnlichen Energien von (1) und (2) und der Vermutung des Vorliegens einer Mischung im Photoelektronenspektrum<sup>108</sup> kann hier eine Mischung der beiden Strukturen zugeordnet werden.

$\text{Sn}_{18}^-$ 

Folgende Abbildung zeigt die drei energetisch günstigsten Strukturen von  $\text{Sn}_{18}^-$ :



1. „9+9“ ( $C_2$ ), 0,00 eV,  
 $R_w = 4,5\%$

2. „9+9“ ( $C_1$ ), 0,04 eV,  
 $R_w = 6,7\%$

3. „9+9“ ( $C_1$ ), 0,20 eV,  
 $R_w = 6,6\%$

Abb. 8.13: Die energetisch günstigsten Strukturen von  $\text{Sn}_{18}^-$  mit Symmetrien, relativen Energien und  $R_w$ -Werten; die Struktur im roten Rahmen kann zugeordnet werden

Es ist ersichtlich, daß bei  $\text{Sn}_{18}^-$  unter den energetisch günstigsten Strukturen nur verknüpfte  $\text{Sn}_9$ -Einheiten als strukturelles Motiv vertreten sind. Dabei sind Strukturen (1) und (2) ähnlich, Bindungen gehen dort bei allen  $\text{Sn}_9$ -Einheiten jeweils von einer Kappe und einer Prismenfläche aus, wohingegen bei Struktur (3) zwei Prismenflächen durch Bindungen miteinander verknüpft sind.

In folgender Abbildung ist die Anpassung von Struktur (1) aufgetragen:

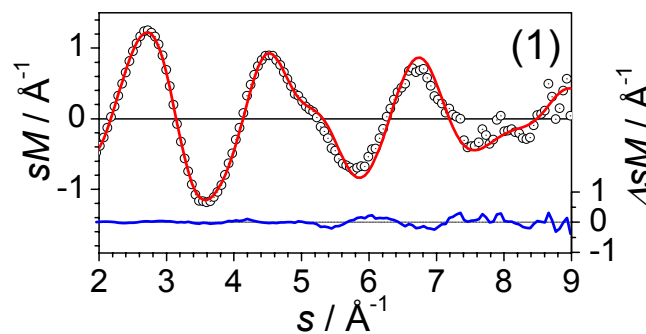


Abb. 7.14: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $\text{Sn}_{18}^-$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischer modifizierter molekularer Beugungsintensität (rote Linie)  $sM^{theo}$  der Struktur (1); die blaue Linie stellt  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

Struktur (1) zeigt mit einem  $R_w$ -Wert von 4,5% die beste Übereinstimmung mit dem Experiment. Strukturen (2) und (3), die ähnlich aufgebaut sind, können aufgrund der  $R_w$ -Werte nicht ausgeschlossen werden, sind jedoch mit etwas höheren Energien und etwas höheren  $R_w$ -Werten unwahrscheinlicher vertreten. Eine Beimischung der Struktur (2) zu (1) führt ebenfalls zu keiner weiteren Verbesserung des  $R_w$ -Wertes.



$\text{Sn}_{18}^-$  ist die erste Größe bei der zwei getrennte Clustereinheiten vorliegen, die für sich gesehen stabil<sup>109</sup> und hier durch Bindungen miteinander verknüpft sind. Der Trend zu Clustern aus zwei Einheiten wurde bereits mit DFT-Rechnungen von neutralen Zinnclustern beschrieben, allerdings wurden die in dieser Arbeit gezeigten Strukturen nicht gefunden.<sup>104,105</sup>

### $\text{Sn}_{19}^-$

Folgende Abbildung zeigt die energetisch günstigsten Strukturen von  $\text{Sn}_{19}^-$ :

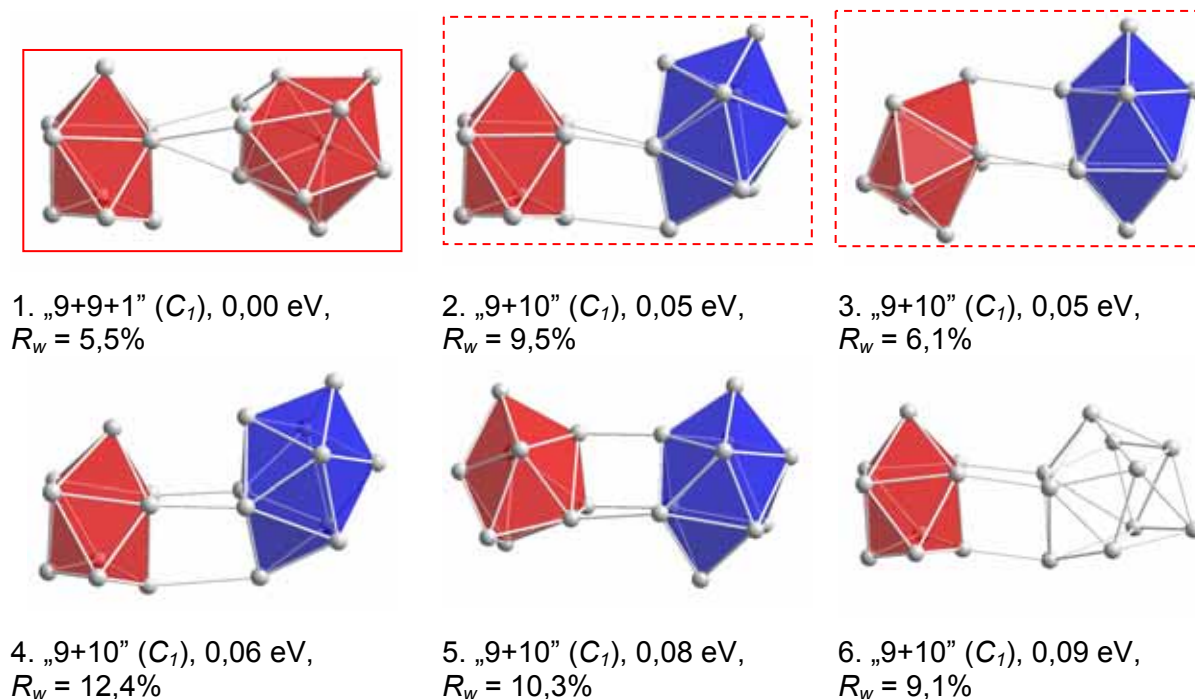


Abb. 8.15: Die energetisch günstigsten Strukturen von  $\text{Sn}_{19}^-$  mit Symmetrien, relativen Energien und  $R_w$ -Werten; die Struktur im roten Rahmen kann als Hauptanteil in einer Mischung mit den Strukturen im gestrichelten Rahmen zugeordnet werden.

Es ist ersichtlich, daß alle gezeigten energetisch günstigen Strukturen eine  $\text{Sn}_9$ -Einheit enthalten. Diese ist in Struktur (1) mit einer weiteren  $\text{Sn}_9$ -Einheit und einem zusätzlichen Atom verknüpft, bei (2)–(5) mit einer  $\text{Sn}_{10}$ -Einheit in unterschiedlichen Anordnungen und bei (6) mit 10 Sn-Atomen in keiner der bekannten Formen.

Struktur (1) zeigt die beste Übereinstimmung mit dem Experiment ( $R_w = 5,5\%$ ), Struktur (2), die nur 0,05 eV höher in der Energie liegt, besitzt einen wesentlich höheren  $R_w$ -Wert von 9,5%. Vergleicht man jedoch eine Mischung von 70% (1) mit 30% (2), erniedrigt sich der  $R_w$ -Wert auf 3,8%,

Zu Strukturen (1) und (2) und der benannten Mischung aus (1) und (2) sind in folgender Abbildung die Anpassungen aufgetragen:

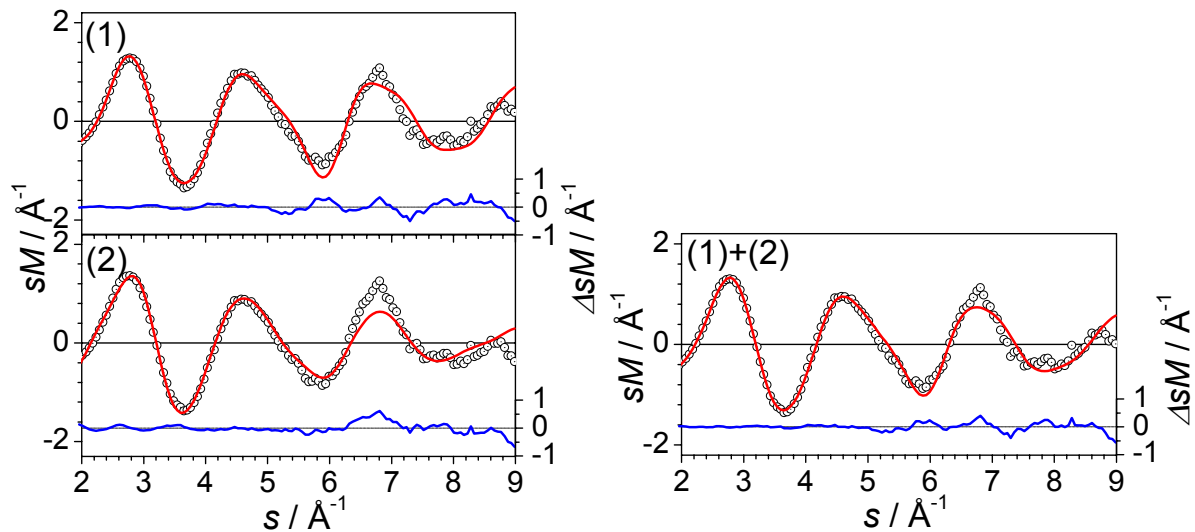


Abb. 8.16: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{\text{exp}}$  von  $\text{Sn}_{19}^-$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischen modifizierten molekularen Beugungsintensitäten (rote Linien)  $sM^{\text{theo}}$  der Strukturen (1) und (2) (links) und der Mischung aus 70% (1) und 30% (2) (rechts); die blauen Linien stellen  $\Delta sM = sM^{\text{exp}} - sM^{\text{theo}}$  dar.

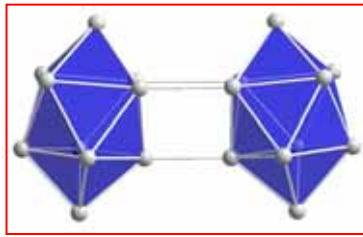
Die  $sM$ -Funktion von Struktur (1) zeigt nur geringe Abweichungen bei kleinen  $s$ -Werten, wohingegen Struktur (2) dort stärker abweicht. In der Mischung aus 70% (1) und 30% (2) gleichen sich die Abweichungen bis ca.  $4 \text{\AA}^{-1}$  aus.

Auch durch eine Mischung von 60% (1) mit 40% (3) läßt sich der  $R_w$ -Wert auf 4,0% erniedrigen. Somit kann eine Mischung mit einem Hauptanteil von (1) und einem kleineren Anteil von (2) und (3), die isoenergetisch sind, zugeordnet werden. Ein weiteres Argument für eine Mischung wäre, daß auch anhand des Photoelektronenspektrums eine solche Vermutung geäußert wurde.<sup>108</sup>

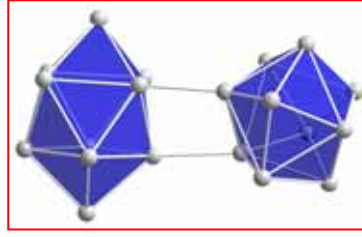
Struktur (4) kann aufgrund des hohen  $R_w$ -Wertes ausgeschlossen werden, Strukturen (5) und (6) sind aufgrund der höheren  $R_w$ -Werte und Energien unwahrscheinlicher.

$\text{Sn}_{20}^-$

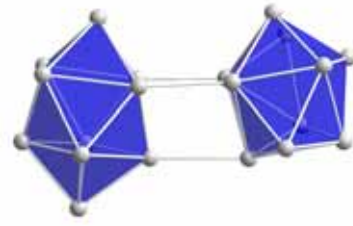
Im Folgenden sind die energetisch günstigsten Strukturen von  $\text{Sn}_{20}^-$  abgebildet:



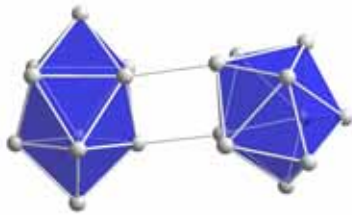
1. „10+10“ ( $C_s$ ), 0,00 eV,  
 $R_w = 5,3\%$



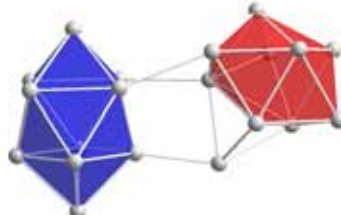
2. „10+10“ ( $C_2$ ), 0,03 eV,  
 $R_w = 5,2\%$



3. „10+10“ ( $C_1$ ), 0,12 eV,  
 $R_w = 4,7\%$



4. „10+10“ ( $C_1$ ), 0,17 eV,  
 $R_w = 6,4\%$



5. „10+9+1“ ( $C_1$ ), 0,22 eV,  
 $R_w = 6,4\%$

Abb. 8.17: Die energetisch günstigsten Strukturen von  $\text{Sn}_{20}^-$  mit Symmetrien, relativen Energien und  $R_w$ -Werten; die Strukturen im roten Rahmen können zugeordnet werden.

Alle fünf energetisch günstigsten Strukturen von  $\text{Sn}_{20}^-$  beinhalten  $\text{Sn}_{10}$ -Einheiten. Davon enthalten die vier günstigsten Strukturen zwei  $\text{Sn}_{10}$ -Einheiten, die in verschiedenen Orientierungen miteinander verknüpft sind. Struktur (5), die eine relative Energie von 0,22 eV besitzt, besteht hingegen aus einer  $\text{Sn}_{10}$ -Einheit, die mit einer  $\text{Sn}_9$ -Einheit mit einem aufgesetzten Atom verknüpft ist.

Zu den beiden energetisch günstigsten Strukturen (1) und (2) sind in folgender Abbildung die Anpassungen aufgetragen:

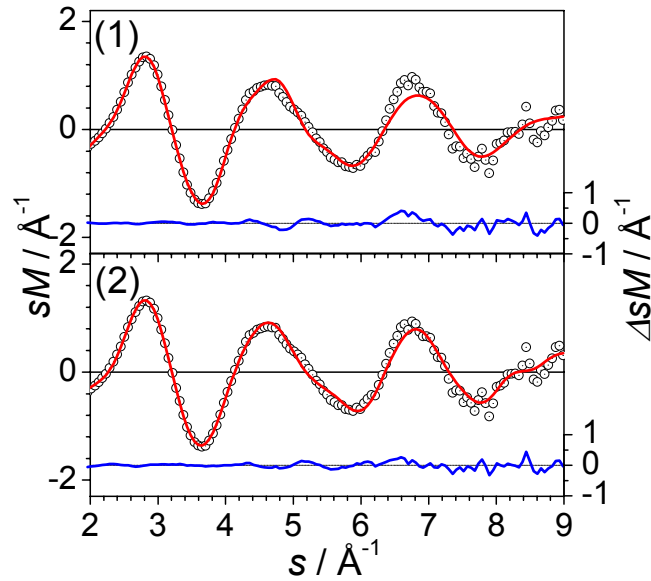
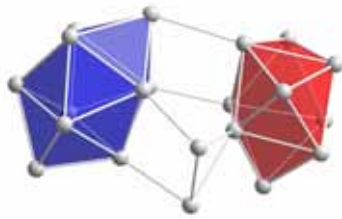


Abb. 8.18: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $\text{Sn}_{20}^-$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischen modifizierten molekularen Beugungsintensitäten (rote Linien)  $sM^{theo}$  der Strukturen (1) und (2); die blauen Linien stellen  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

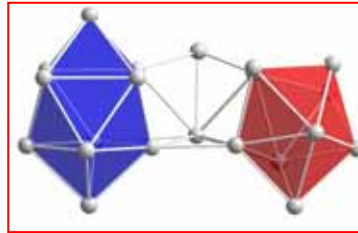
Die  $sM$ -Funktionen der Strukturen (1) und (2) stimmen beide gut mit den TIED-Daten überein ( $R_w = 5,3\%$  bzw.  $5,2\%$ ). Da zusätzlich beide Isomere nur  $0,03$  eV auseinander liegen, kann zwischen diesen nicht entschieden werden. Struktur (3), die ebenfalls aus zwei  $\text{Sn}_{10}^-$ -Einheiten aufgebaut ist, besitzt einen noch etwas niedrigeren  $R_w$ -Wert von  $4,7\%$ , ist aber aufgrund der etwas höheren Energie ( $0,12$  eV) etwas unwahrscheinlicher. Auch Strukturen (4) und (5) können aufgrund des  $R_w$ -Wertes nicht ausgeschlossen werden ( $R_w = 6,4\%$ ), diese sind aber aufgrund der höheren Energien ( $0,17$  eV bzw.  $0,22$  eV) noch unwahrscheinlicher. Struktur (1) wurde bereits für den neutralen  $\text{Sn}_{20}$ -Cluster in einer DFT-Untersuchung in Zusammenhang mit Experimenten zu dielektrischen Eigenschaften vorgeschlagen.<sup>105</sup>

$\text{Sn}_{21}^-$

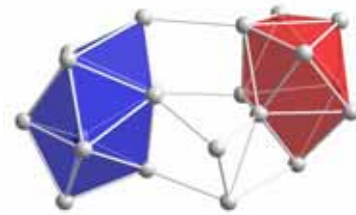
In folgender Abbildung sind einige energetisch günstige Strukturen gezeigt:



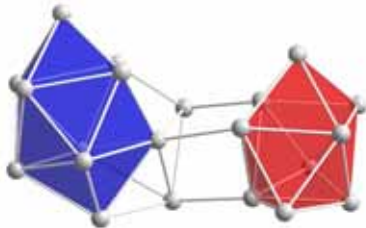
1. „10+9+2“ ( $C_1$ ), 0,00 eV,  
 $R_w = 6,2\%$



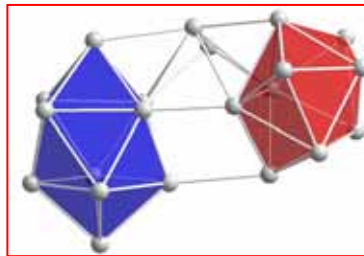
2. „10+9+2“ ( $C_1$ ), 0,01 eV,  
 $R_w = 4,4\%$



3. „10+9+2“ ( $C_1$ ), 0,02 eV,  
 $R_w = 6,9\%$



4. „10+9+2“ ( $C_1$ ), 0,03 eV,  
 $R_w = 15,1\%$



5. „10+9+2“ ( $C_1$ ), 0,07 eV,  
 $R_w = 3,7\%$

Abb. 8.19: Energetisch günstige Strukturen von  $\text{Sn}_{21}^-$  mit Symmetrien, relativen Energien und  $R_w$ -Werten; die Strukturen im roten Rahmen können zugeordnet werden.

Alle gezeigten energetisch günstigen Strukturen enthalten eine  $\text{Sn}_{10}^-$  und eine  $\text{Sn}_9^-$ -Einheit. In diesem Energiebereich bis 0,07 eV wurden vom genetischen Algorithmus noch vier weitere Strukturen gefunden, deren Energien zwischen 0,03 eV und 0,07 eV liegen, die aber höhere  $R_w$ -Werte als die gezeigten Strukturen besitzen. In folgender Abbildung sind die Anpassungen zu Strukturen (1), (2) und (5) aufgetragen:

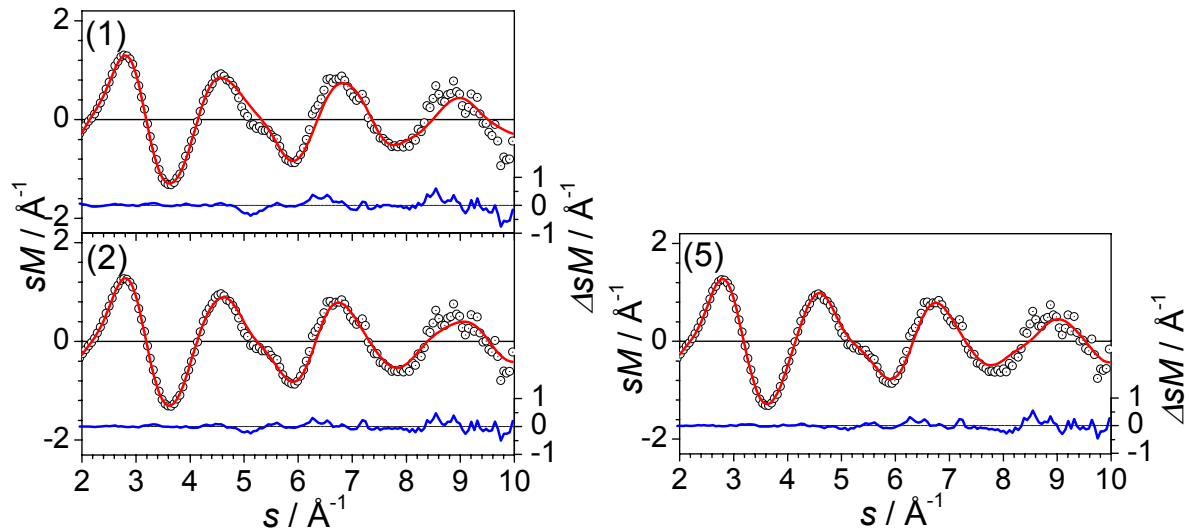
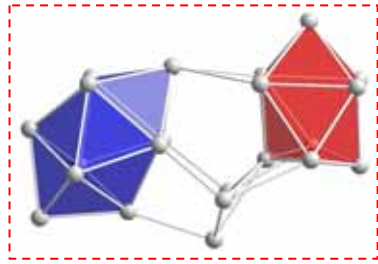


Abb. 8.20: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $\text{Sn}_{21}^-$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischen modifizierten molekularen Beugungsintensitäten (rote Linien)  $sM^{theo}$  der Strukturen (1) und (2) (links) und der Struktur (5) (rechts); die blauen Linien stellen  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

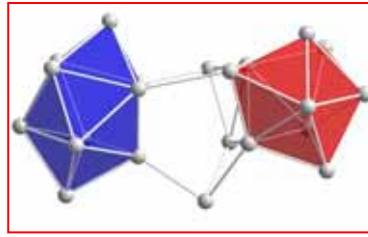
Struktur (1) ist aufgrund des höheren  $R_w$ -Wertes von 6,2% unwahrscheinlicher als die Strukturen (2) und (5) ( $R_w = 4,4\%$  bzw.  $3,7\%$ ). Diese besitzen auch relativ günstige Energien von 0,01 eV bzw. 0,07 eV. Struktur (3) kann auch aufgrund der Energie (0,02 eV) und des  $R_w$ -Wertes (6,9%) nicht ausgeschlossen werden, die Übereinstimmung ist aber signifikant schlechter als bei (2) und (5). Struktur (4) kann mit einem  $R_w$ -Wert von 15,1% ausgeschlossen werden.

$\text{Sn}_{22}^-$ 

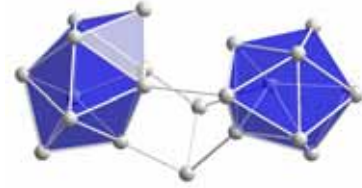
In folgender Abbildung sind einige energetisch günstige  $\text{Sn}_{22}^-$  - Isomere gezeigt:



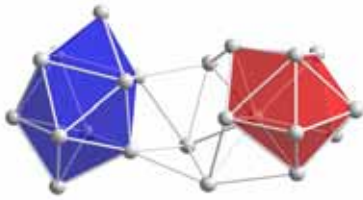
1. „10+9+3“ ( $C_s$ ), 0,00 eV,  
 $R_w = 16,2\%$



2. „10+9+3“ ( $C_1$ ), 0,02 eV,  
 $R_w = 7,1\%$



3. „10+10+2“ ( $C_2$ ), 0,06 eV,  
 $R_w = 7,0\%$



4. „10+9+3“ ( $C_1$ ), 0,11 eV,  
 $R_w = 4,0\%$

Abb. 8.21: Energetisch günstige Strukturen von  $\text{Sn}_{22}^-$  mit Symmetrien, relativen Energien und  $R_w$ -Werten; die Struktur im roten Rahmen kann als Hauptanteil in einer Mischung mit der Struktur im gestrichelten Rahmen zugeordnet werden.

Für  $\text{Sn}_{22}^-$  wurden im Bereich von 0,11 eV vom genetischen Algorithmus 12 Strukturen gefunden. Alle gezeigten Strukturen enthalten eine  $\text{Sn}_{10}$ -Einheit, die bei Strukturen (1), (2) und (4) mit einer  $\text{Sn}_9$ -Einheit und drei zusätzlichen Atomen verknüpft ist, bei Struktur (3) mit einer weiteren  $\text{Sn}_{10}$ -Einheit und zwei zusätzlichen Atomen. Struktur (1) zeigt eine schlechte Übereinstimmung mit dem Experiment ( $R_w = 16,2\%$ ) und kann deswegen als hauptbeitragende Struktur ausgeschlossen werden. Struktur (2), die mit 0,02 eV fast isoenergetisch zu (1) ist, stimmt besser mit dem Experiment überein, besitzt mit 7,1% aber immer noch einen vergleichsweise hohen  $R_w$ -Wert. Nimmt man nun eine Mischung von 30% (1) mit 70% (2) an, so erniedrigt sich der  $R_w$ -Wert auf 3,1%. In folgender Abbildung sind die Anpassungen von (1), (2), sowie der Mischung aus beiden aufgetragen:

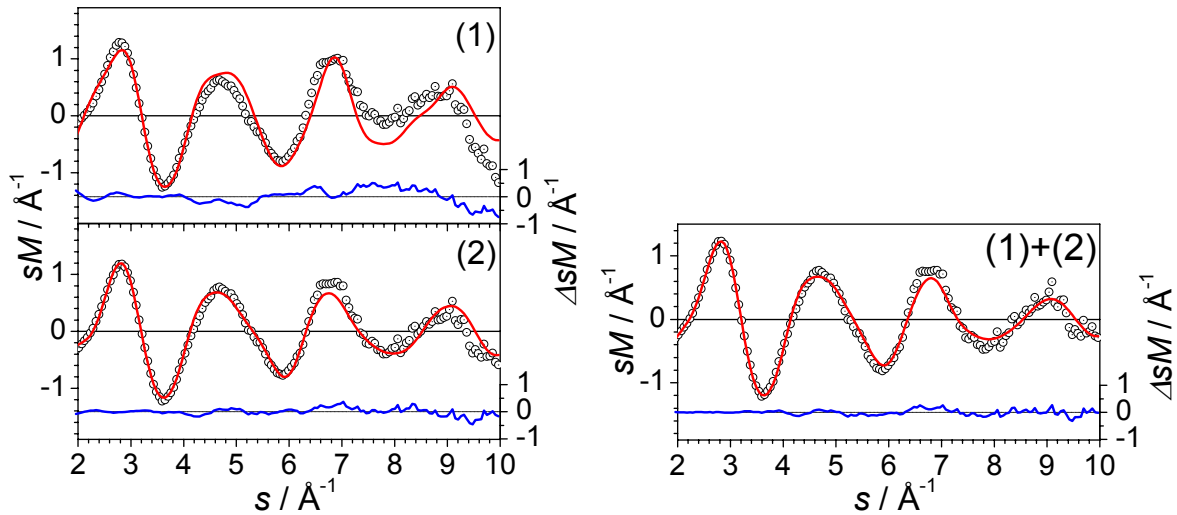


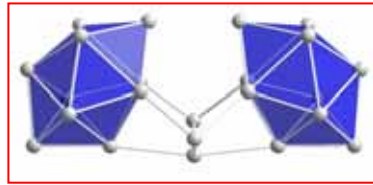
Abb. 8.22: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $\text{Sn}_{22}^-$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischen modifizierten molekularen Beugungsintensitäten (rote Linien)  $sM^{theo}$  der Strukturen (1) und (2) (links) und der Mischung von (1) und (2) im Verhältnis 30% / 70% (rechts); die blauen Linien stellen  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

Auch Strukturen (3) und (4) können nicht ausgeschlossen werden. Insbesondere (4) besitzt einen niedrigen  $R_w$ -Wert von 4,0%, allerdings eine etwas höhere Energie von 0,11 eV. Da die Übereinstimmung aber etwas schlechter als die der Mischung ist und aufgrund des Energieargumentes ist Struktur (4) unwahrscheinlicher als die Mischung aus (1) und (2). Ein zusätzliches Argument für das Vorliegen einer Mischung ist auch die Beobachtung aus dem Photoelektronenspektrum.<sup>108</sup>

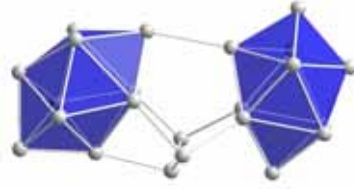


**$\text{Sn}_{23}^-$** 

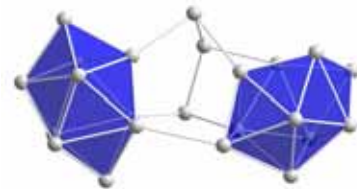
In folgender Abbildung sind die vier energetisch günstigsten Strukturen von  $\text{Sn}_{23}^-$  zusammengestellt:



1. „10+10+3“ ( $C_{2v}$ ), 0,00 eV,  $R_w = 4,3\%$



2. „10+10+3“ ( $C_s$ ), 0,07 eV,  $R_w = 6,3\%$



3. „10+10+2“ ( $C_1$ ), 0,09 eV,  $R_w = 11,1\%$



4. „10+9/7“ ( $C_1$ ), 0,21 eV,  $R_w = 11,6\%$

Abb. 8.23: Die energetisch günstigsten Strukturen von  $\text{Sn}_{23}^-$  mit Symmetrien, relativen Energien und  $R_w$ -Werten; die Struktur im roten Rahmen kann zugeordnet werden.

Die drei energetisch günstigsten Strukturen (1) bis (3) besitzen alle dasselbe Strukturmotiv: zwei  $\text{Sn}_{10}$ -Einheiten, die über drei weitere Atome miteinander verknüpft sind. Bei Struktur (4), die mit 0,21 eV deutlich höher in der Energie liegt, ist eine  $\text{Sn}_{10}$ -Einheit mit einem Cluster verknüpft, der wiederum aus einer  $\text{Sn}_9$ -Einheit flächenverknüpft mit einer  $\text{Sn}_7$ -Einheit besteht. Struktur (1) besitzt sowohl die günstigste Energie als auch den niedrigsten  $R_w$ -Wert (4,3%), dazu ist in folgender Abbildung die Anpassung aufgetragen:

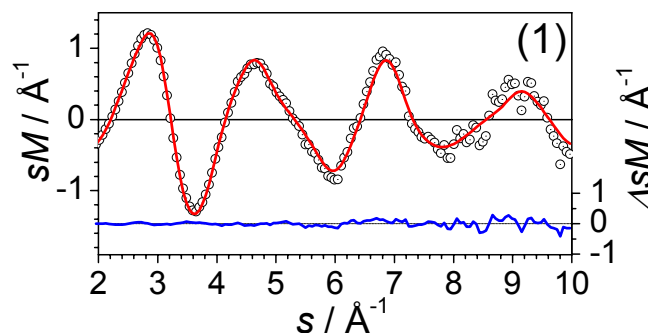


Abb. 8.24: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $\text{Sn}_{23}^-$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischer modifizierter molekularer Beugungsintensität (rote Linie)  $sM^{theo}$  der Struktur (1); die blaue Linie stellt  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

Struktur (2) ist mit einem etwas höheren  $R_w$ -Wert von 6,3% und einer etwas höheren Energie von 0,07 unwahrscheinlicher als (1). Strukturen (3) und (4) können aufgrund der hohen  $R_w$ -Werte ausgeschlossen werden (11,1% bzw. 11,6%).

### $\text{Sn}_{24}^-$

Zu  $\text{Sn}_{24}^-$  konnte bisher keine Struktur zugeordnet werden. Folgende Abbildung zeigt die Anpassung der energetisch günstigsten bisher gefundenen Struktur, die jedoch keine gute Übereinstimmung mit den TIED-Daten zeigt ( $R_w = 10,8\%$ ):

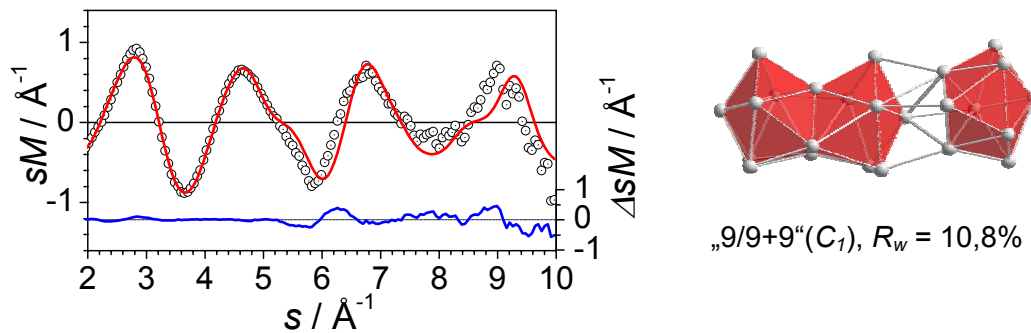
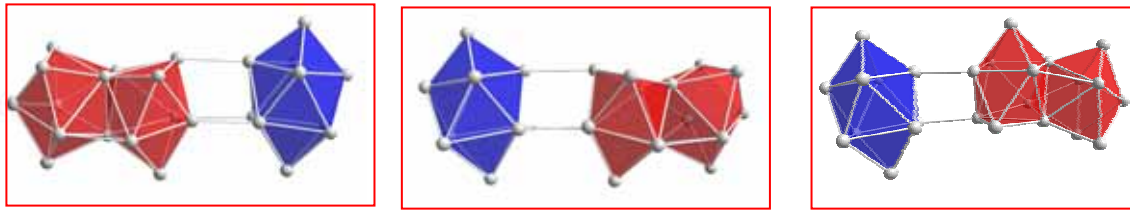


Abb. 8.25: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $\text{Sn}_{24}^-$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischer modifizierter molekularer Beugungsintensität (rote Linie)  $sM^{theo}$  (links) einer  $C_1$ -Struktur (rechts); die blaue Linie stellt  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

**$\text{Sn}_{25}^-$** 

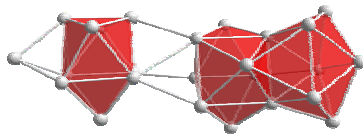
In folgender Abbildung sind die energetisch günstigsten Isomere von  $\text{Sn}_{25}^-$  gezeigt:



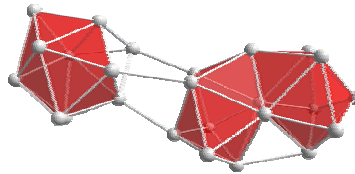
1. „9/9+10“ ( $C_1$ ), 0,00 eV,  
 $R_w = 3,3\%$

2. „10+9/9“ ( $C_1$ ), 0,00 eV,  
 $R_w = 3,7\%$

3. „10+9/9“ ( $C_1$ ), 0,08 eV,  
 $R_w = 3,5\%$



4. „9+9/9+1“ ( $C_1$ ), 0,11 eV,  
 $R_w = 8,5\%$



5. „9+9/9+1“ ( $C_1$ ), 0,18 eV,  
 $R_w = 6,6\%$



6. „10/9+9“ ( $C_1$ ), 0,37 eV,  
 $R_w = 3,7\%$

Abb. 8.26: Die energetisch günstigsten Strukturen von  $\text{Sn}_{25}^-$  mit Symmetrien, relativen Energien und  $R_w$ -Werten; die Strukturen im roten Rahmen können zugeordnet werden.

Isomere (1) bis (3) sind ähnlich aufgebaut, bei allen ist eine  $\text{Sn}_{10}$ -Einheit mit einem Cluster aus zwei flächenverknüpften  $\text{Sn}_9$ -Einheiten verknüpft. Isomere (4) und (5) enthalten jeweils 3  $\text{Sn}_9$ -Einheiten, Isomer (6) eine flächenverknüpfte  $\text{Sn}_{10}$  /  $\text{Sn}_9$ -Einheit und eine weitere  $\text{Sn}_9$ -Einheit. Strukturen (1) und (2) sind quasi isoenergetisch und (2) ist dabei das Enantiomer zu einer zu (1) fast identischen Struktur. In folgender Abbildung ist die Anpassung zu Struktur (1) aufgetragen:

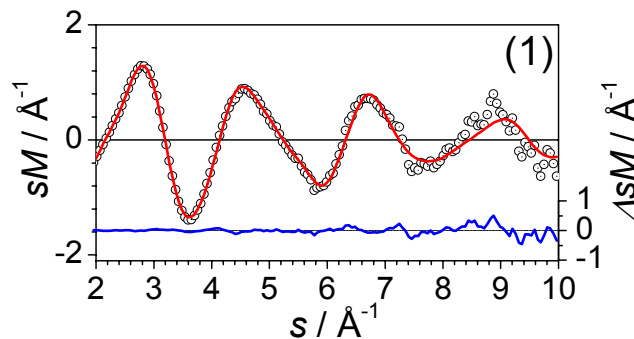


Abb. 8.27: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $\text{Sn}_{25}^-$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischer modifizierter molekularer Beugungsintensität (rote Linie)  $sM^{theo}$  der Struktur (1); die blaue Linie stellt  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

Struktur (3) zeigt eine gleichermaßen gute Übereinstimmung mit dem Experiment ( $R_w = 3,5\%$ ) und kann mit einer relativen Energie von 0,08 eV ebenfalls zugeordnet werden. Strukturen (4) und (5) können aufgrund der hohen  $R_w$ -Werte ausgeschlossen werden. Im Gegensatz dazu ist Struktur (6) aufgrund der hohen relativen Energie von 0,37 eV unwahrscheinlich, obwohl hier die Übereinstimmung mit dem Experiment gut ist ( $R_w = 3,7\%$ ).

Strukturen (1) bis (3), die den TIED-Daten zugeordnet werden können, bestehen interessanterweise aus der  $\text{Sn}_{10}$ -Einheit, die mit Ionenmobilitätsexperimenten  $\text{Sn}_{10}^-$  zugeordnet werden kann<sup>109</sup> und einer Einheit aus 15 Atomen, die die gleiche Struktur besitzt wie  $\text{Sn}_{15}^-$  (s. oben).

### $\text{Sn}_{26}^-$

Folgende Abbildung zeigt einige energetisch günstige Strukturen von  $\text{Sn}_{26}^-$ :

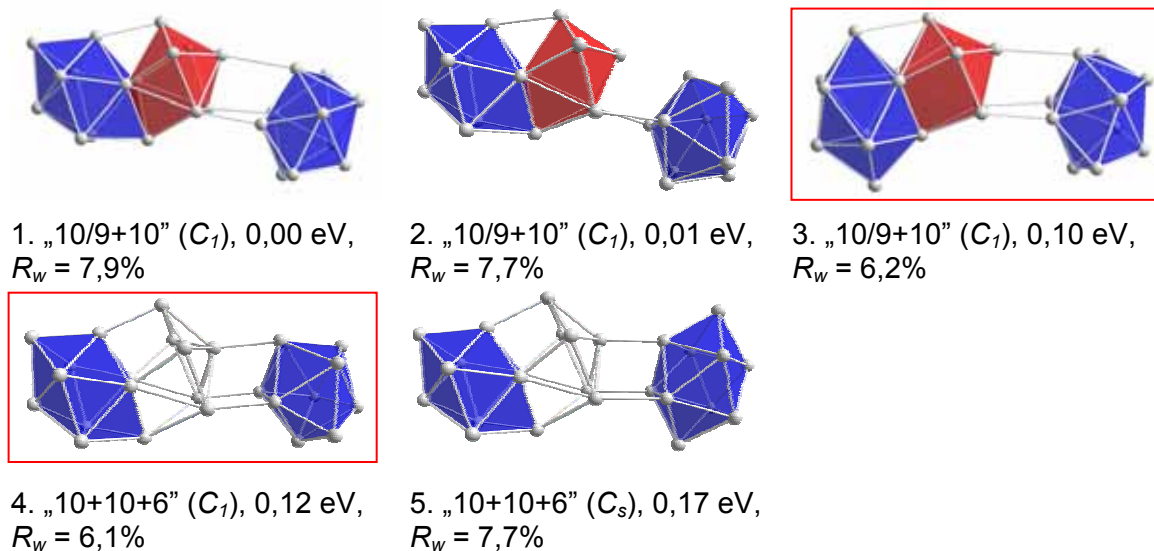


Abb. 8.28: Energetisch günstige Strukturen von  $\text{Sn}_{26}^-$  mit Symmetrien, relativen Energien und  $R_w$ -Werten; die Strukturen im roten Rahmen können zugeordnet werden.

Bei  $\text{Sn}_{26}^-$  bestehen die energetisch günstigsten Isomere auch jeweils aus zwei Einheiten. Eine  $\text{Sn}_{10}$ -Einheit ist bei (1), (2) und (3) verknüpft mit einer flächenverknüpften  $\text{Sn}_9/\text{Sn}_{10}$ -Einheit und bei (4) und (5) mit einer weiteren  $\text{Sn}_{10}$ -Einheit überkappt von 6 Atomen. Auch diese 6 Atome sind angeordnet wie bei einer stark verzerrten flächenverknüpften  $\text{Sn}_9$ -Einheit. Zu den Strukturen (1) und (3) sind in folgender Abbildung die Anpassungen aufgetragen:

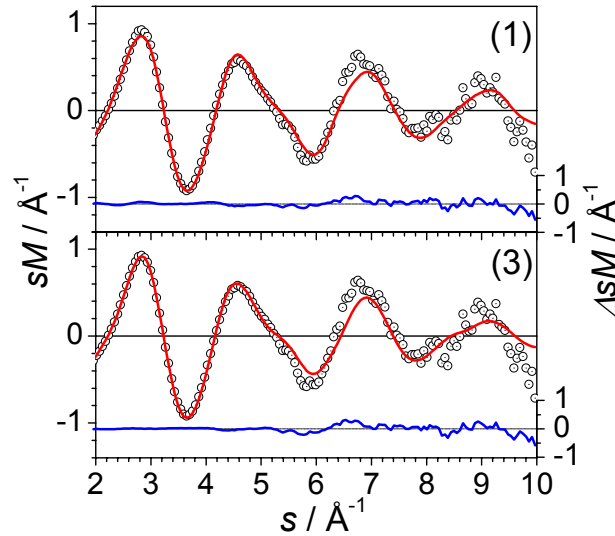


Abb. 8.29: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $\text{Sn}_{26}^-$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischen modifizierten molekularen Beugungsintensitäten (rote Linien)  $sM^{theo}$  der Strukturen (1) und (3); die blauen Linien stellen  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

Die  $sM$ -Funktion von Struktur (3) stimmt v.a. bei kleinen  $s$ -Werten etwas besser mit den TIED-Daten überein als diejenige von Struktur (1), was zu einem  $R_w$ -Wert von 6,2% im Vergleich zu 7,9% führt. Dennoch kann Struktur (1), wie alle gezeigten Strukturen, nicht ausgeschlossen werden. Da Struktur (4) einen  $R_w$ -Wert von 6,1% und fast die gleiche relative Energie wie (3) besitzt (0,12 eV verglichen mit 0,10 eV), kann zwischen beiden Strukturen nicht unterschieden werden. Ebenfalls ist es nicht auszuschließen, daß die im Experiment vorliegende Struktur vom genetischen Algorithmus nicht gefunden wurde, da die  $R_w$ -Werte insgesamt relativ hoch sind und auch bei der Anpassung von Struktur (3) Abweichungen zu erkennen sind.

## Diskussion

Es kann bei den Zinnclusteranionen  $\text{Sn}_n^-$  im Bereich von 12 bis 26 Atomen eine strukturelle Entwicklung beobachtet werden. Zu  $\text{Sn}_{12}^-$  kann eine hohle, sphärische Ikosaederstruktur mit  $C_{5v}$ -Symmetrie zugeordnet werden. Ab  $n = 13$  nehmen die Cluster prolata Strukturen an, deren prolater Charakter mit der Clustergröße zunimmt. Die Strukturen sind zunächst aus flächenverknüpften kleineren Clustern ( $n = 7, 9, 10$ ) aufgebaut, teilweise überkappt oder verknüpft mit zusätzlichen Atomen. Ab  $n = 18$  entstehen zwei getrennte Einheiten („Cluster aus Clustern“), die z.T. über weitere Atome verknüpft sind. Für  $n = 24$  konnte bisher keine Struktur zugeordnet werden. Für  $n = 25$  und 26 kann die zweite Clustereinheit wiederum in zwei flächenverknüpfte Cluster unterteilt werden.

Die zu  $\text{Sn}_{12}^-$  zugeordnete Ikosaederstruktur steht in Übereinstimmung mit dem Ergebnis aus dem Photoelektronenspektrum.<sup>22</sup> Die zu  $\text{Sn}_{15}^-$  und  $\text{Sn}_{20}^-$  zugeordneten Strukturen wurden bereits für die jeweiligen neutralen Cluster mit DFT-Rechnungen vorgeschlagen,<sup>104,105</sup> dort wurde auch die Tendenz zur Ausbildung zweier Untereinheiten bei größeren Clustern vorhergesagt.

Bei den in dieser Arbeit betrachteten Zinnclusteranionen kann in allen Fällen mindestens eine Struktur zugeordnet werden, die eine relative Energie von  $< 0,1$  eV über der energetisch günstigsten gefundenen Struktur aus den DFT-Rechnungen besitzt. Eine Besonderheit der Zinnclusterstrukturen ist, daß die Untereinheiten einzeln betrachtet oft auch stabile Cluster darstellen. Durch diesen Aufbau gibt es vor allem bei den größeren Clustern oft mehrere energetisch ähnliche Strukturen, bei denen diese Untereinheiten etwas unterschiedlich angeordnet sind und zwischen denen, wie oben beschrieben, nicht immer entschieden werden kann.

Auch bei den Zinnclusteranionen sind die mittleren Abstände, wie sie aus den DFT-Geometrieoptimierungen mit TPSS / def2-TZVPP resultieren, im Mittel 2 bis 3 ( $\pm 1$ )% zu lang, was aus dem Skalierungsfaktor von  $sM^{theo}$  für die s-Skala folgt.

Interessanterweise ist ein  $\text{Sn}_9^{4-}$ -Zintl-Anion bekannt,<sup>111</sup> das eine ähnliche Struktur wie die dreifach überkappte trigonal-prismatische „ $\text{Sn}_9$ -Einheit“ besitzt, als Tetraanion leicht verzerrt zu einem überkappten tetragonalen Antiprisma.

Versucht man, die Clusterstrukturen in die diamantartige  $\alpha$ -Phase oder die tetragonale  $\beta$ -Phase des Festkörpers einzuordnen, so können hierzu keine Ähnlichkeiten gesehen werden. Allgemein können die Strukturen eher als Strukturen von Halbleitern als von Metallen eingeordnet werden, da sie ähnlicher den Strukturen von Silizium- und Germaniumclustern als denen von Bleiclustern sind, was bereits mit Ionenmobilitätsmessungen festgestellt wurde.<sup>100,101</sup>

Die Fragilität größerer Zinnclusteranionen konnte während der Elektronenbeugung beobachtet werden, bei der durch inelastische Streuung 1–2 charakteristische anionische Fragmente für jede Clustergröße entstanden, wohingegen beispielsweise bei Goldclusteranionen nur Elektronenverlust beobachtet wurde. Bei der Elektronenbeugung an  $\text{Sn}_{25}^-$  wurde beispielsweise  $\text{Sn}_{15}^-$  als Fragment beobachtet, d.h. neutrales  $\text{Sn}_{10}$  wurde abgespalten. In diesem Fall korrelieren die Fragmente mit der zugeordneten Struktur „15+10“. Es konnte aber nicht für jede Größe dieser strukturelle Zusammenhang beobachtet werden, so daß zu vermuten ist, daß die Stabilität des abgespaltenen Fragments eine große Rolle spielt, was z.B. bei  $\text{Sn}_{10}$  gegeben ist.<sup>95</sup> Für diese Tatsache spricht auch die Fragmentation des ikosaedrischen  $\text{Sn}_{12}^-$ , wie sie bei Stößen mit Helium beobachtet wurde.<sup>109</sup>

Der strukturelle Übergang von der hohlen Ikosaederstruktur für  $\text{Sn}_{12}^-$  zu prolaten Strukturen für  $\text{Sn}_{13}^-$  und  $\text{Sn}_{14}^-$  kann auch noch einmal anhand der experimentellen Gesamtstreuintensitäten veranschaulicht werden, diese sind in folgender Abbildung dargestellt:

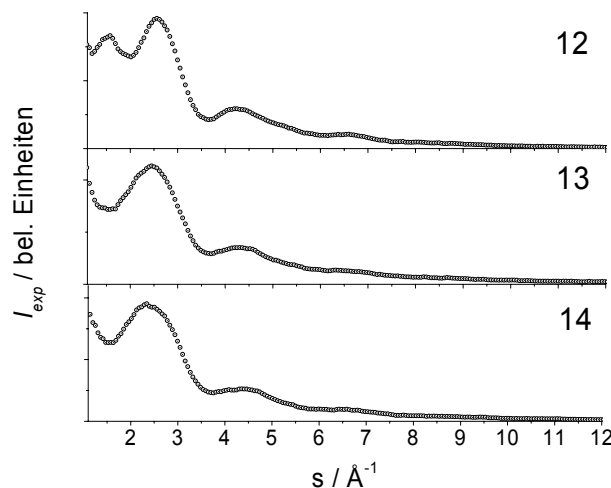


Abb. 8.30: Experimentelle Gesamtbeugungsintensitäten von  $\text{Sn}_{12}^-$ ,  $\text{Sn}_{13}^-$  und  $\text{Sn}_{14}^-$

In den experimentellen Gesamtbeugungsintensitäten ist bei  $\text{Sn}_{12}^-$  ein Doppelpeak bei kleinen  $s$ -Werten zu erkennen, der für  $\text{Sn}_{13}^-$  und  $\text{Sn}_{14}^-$  nicht vorhanden ist. Dieser wurde auch bei keiner der anderen betrachteten Größen beobachtet. Wie in der Diskussion von Kapitel 5 beschrieben, lassen sich aus der Lage des Maximums des Peaks Rückschlüsse auf die dafür verantwortlichen Bindungslängen ziehen. Folgende Abbildung zeigt die hohle ikosaedrische Struktur von  $\text{Sn}_{12}^-$  und die dazugehörige Paarverteilungsfunktion:

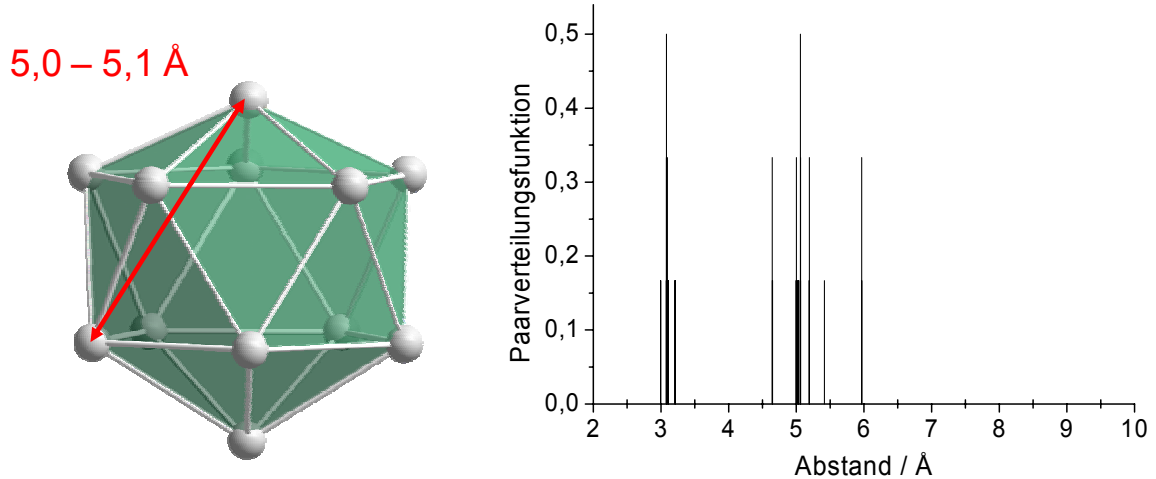


Abb. 8.31: Die ikosaedrische Struktur von  $\text{Sn}_{12}^-$  (links), die Paarverteilungsfunktion zu dieser Struktur (rechts)

Der linke Teil des Doppelpeaks bei  $1,5\text{--}1,6 \text{ \AA}^{-1}$  in Abb. 8.30 stammt von dem rot eingezeichneten Abstand im Cluster oder äquivalenten Abständen (Maximum von  $\sin(sr_{ij})$  bei  $sr_{ij} = 5\pi/2$ ), diese besitzen aufgrund der Jahn-Teller-Verzerrung etwas unterschiedliche Längen zwischen  $5,0 \text{ \AA}$  und  $5,1 \text{ \AA}$ . In der Paarverteilungsfunktion sind diese Abstände ebenfalls zu erkennen. Dahingegen führen die Maxima des Sinus für  $sr_{ij} = \pi/2$  bzw.  $9\pi/2$  zu  $r_{ij} \approx 1 \text{ \AA}$  bzw.  $9 \text{ \AA}$ , diese Abstände sind im Cluster nicht vorhanden und die Lösungen sind deshalb unrealistisch, wie auch alle weiteren möglichen Lösungen. Der zweite Teil des Doppelpeaks stammt von den Abständen der nächsten Nachbarn (ca.  $3,1 \text{ \AA}$ ). Wie schon in Kapitel 5 bei den Goldclustern erwähnt, erhalten auch bei  $\text{Sn}_{12}^-$  die übernächsten Nachbarabstände ein größeres Gewicht, da bei einer hohlen Struktur weniger nächste Nachbarabstände vorhanden sind als bei einer kompakten Struktur. Die Beugungsintensitäten bis ca.  $1,5 \text{ \AA}^{-1}$  können auch hier nur qualitativ betrachtet werden (s. Kap. 5).

In den Photoelektronenspektren wurde durch das Verschwinden des HOMO-LUMO-Abstandes der korrespondierenden neutralen Cluster ein Halbleiter-Metall-Übergang zwischen  $\text{Sn}_{41}^-$  und  $\text{Sn}_{42}^-$  vorgeschlagen. Betrachtet man hingegen die experimentellen Beugungsintensitäten, die in folgender Abbildung durch einen abgeschätzten Hintergrund geteilt wurden, so kann man zwischen  $n = 41$  und  $42$  keine sichtbare Änderung des strukturellen Motivs beobachten:



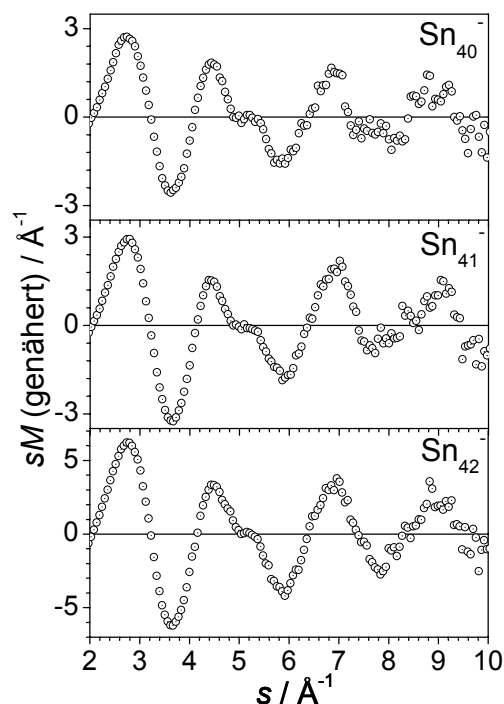


Abb. 8.32: Genäherte experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensitäten von  $\text{Sn}_{40}^-$ ,  $\text{Sn}_{41}^-$  und  $\text{Sn}_{42}^-$

Es ist in der Abbildung zu erkennen, daß die Strukturierung der  $sM$ -Funktion bei  $\text{Sn}_{40}^-$ , v.a. die Schulter bei ca.  $5 \text{ \AA}^{-1}$ , besonders ausgeprägt ist. Auch das Photoelektronenspektrum zeigt für diese Clustergröße eine Besonderheit, d.h. ein einfaches Muster<sup>108</sup>, so daß die strukturelle Untersuchung hier besonders interessant ist. Momentan wird mit Hilfe der TIED-Daten und dem genetischen Algorithmus nach einer Struktur für  $\text{Sn}_{40}^-$  gesucht. Bisher ausgeschlossen werden kann nur, daß eine einfache Kombination von vier  $\text{Sn}_{10}$ -Einheiten vorliegt, analog zu den zwei  $\text{Sn}_{10}$ -Einheiten bei  $\text{Sn}_{20}^-$ . Interessant wäre es, ob bei dieser Größe noch eine prolata Clusterstruktur gebildet wird, da bei den Kationen ab ca. 35 Atomen die relativen Ionenmobilitäten allmählich wieder zunehmen, was einer Abnahme des prolata Charakters, d.h. Tendenz zu sphärischeren Strukturen entspricht.<sup>99</sup>

## 9. Strukturen von Bismutclusteranionen $\text{Bi}_n^-$ ( $16 \leq n \leq 19$ )

Bisher gibt es zu den Strukturen von Bismutclustern nur wenige Untersuchungen. In einer frühen Arbeit wurde Elektronenbeugung an einem Clusterstrahl sehr großer, nicht massenselektierter Cluster  $\text{Bi}_n$  ( $n \approx 2000\text{--}4000$ ) durchgeführt. Dort wurde festgestellt, daß in diesem Bereich, d.h. ab einem Durchmesser von ca. 60 Å, die Clusterstrukturen einen Ausschnitt aus dem Festkörper darstellen.<sup>112</sup>

Des Weiteren existieren einige Massenspektroskopiearbeiten,<sup>113,114,115,116</sup> dort wurde unter anderem festgestellt, daß im Massenspektrum der Bismutclusteranionen  $\text{Bi}_2^-$  gegenüber dem Monomer  $\text{Bi}^-$  dominiert.<sup>114</sup> Bei stoßinduzierten Dissoziationsexperimenten an  $\text{Bi}_n^+$ , zum einen mit Argon<sup>115</sup> und zum anderen mit einer Graphitoberfläche<sup>117</sup>, wurde vor allem der Verlust neutraler Dimere und Tetramere beobachtet.

Photoelektronenspektren wurden zunächst von kleinen Bismutclusteranionen  $\text{Bi}_n^-$  ( $n = 2\text{--}4$ ) aufgenommen,<sup>118</sup> später in einem größeren Bereich bis  $n = 21$ , wo die Elektronenaffinitäten von berechneten Strukturen bis  $n = 5$  verglichen wurden.<sup>119</sup>

Bei der Untersuchung magnetischer Eigenschaften neutraler Bismutcluster ( $n = 2\text{--}20$ ) wurden für die Cluster mit ungerader Atomanzahl paramagnetische Eigenschaften detektiert.<sup>120</sup>

DFT-Untersuchungen wurden vor allem für kleinere Clustergrößen durchgeführt,<sup>121,122,123,124</sup> bei dem Vergleich der Strukturen können dabei große strukturelle Ähnlichkeiten zu Phosphor<sup>125,126</sup>-, Arsen<sup>127,125,128</sup>- und Antimonclustern<sup>129</sup> festgestellt werden.

In dem in dieser Arbeit untersuchten Größenbereich gibt es nur eine theoretische Untersuchung, in der die Strukturen von neutralen und kationischen Bismutclustern im Bereich von 2 bis 24 Atomen betrachtet wurden, auch dort wurden strukturelle Ähnlichkeiten der neutralen Cluster zu Clustern der leichteren Elemente der Gruppe V festgestellt.<sup>130</sup>

Die in diesem Kapitel gezeigten Strukturen wurden von Christian Neiß mit Hilfe eines mit DFT-Geometrieoptimierungen kombinierten genetischen Algorithmus gefunden. Alle Strukturen wurden mit TPSS / def2-TZVPP nachoptimiert.

**$\text{Bi}_{16}^-$** 

In der folgenden Abbildung sind einige energetisch günstige Strukturen von  $\text{Bi}_{16}^-$  gezeigt:

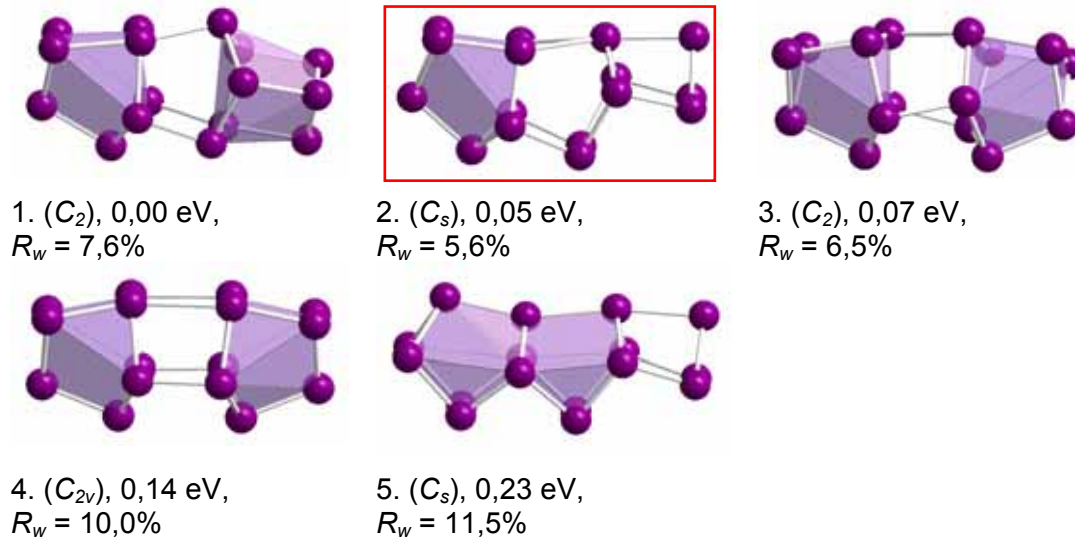


Abb. 9.1: Energetisch günstige Strukturen<sup>vi</sup> von  $\text{Bi}_{16}^-$  mit Symmetrien und  $R_w$ -Werten; die Struktur im roten Rahmen kann zugeordnet werden.

Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß alle gefundenen niedrigerenergetischen Strukturen von  $\text{Bi}_{16}^-$  prolate Formen mit einem nichtkompakten Aufbau besitzen. Dieser Aufbau ist nicht durch einfache Struktur motive beschreibbar. Es kann jedoch eine wiederkehrende Strukturuntereinheit gefunden werden. Eine ähnliche „Keil“-Form („Cunean“), wie sie die linke bzw. rechte Seite von Struktur (4) besitzt, wurde mit Dichtefunktionalrechnungen für  $\text{Bi}_8$  in den Ladungszuständen 0 und -1 vorgeschlagen (s. Abb. 9.9).<sup>123,130</sup> Bei den hier gezeigten Strukturen weicht jedoch die Atomanordnung z.T. deutlich von der in der Ref.<sup>123</sup> gefundenen  $C_{2v}$ -Symmetrie ab. Das  $\text{Bi}_8$ -Element ist in zahlreichen Strukturen dieses Kapitels in unterschiedlichen Verzerrungen vertreten und wird mit einem violetten Polyeder gekennzeichnet.

Die energetisch günstigste Struktur (1) besitzt einen  $R_w$ -Wert von 7,6%. Zu dieser Struktur wurden noch drei ähnliche Strukturen gefunden, die quasi isoenergetisch sind und  $R_w$ -Werte zwischen 7,8% und 10,3% besitzen. Struktur (2), die auch energetisch niedrig liegt (0,05 eV), zeigt die beste Übereinstimmung mit dem Experiment ( $R_w = 5,6\%$ ). In folgender Abbildung ist die Anpassung der  $sM$ -Funktionen der Strukturen (1) und (2) an die experimentellen Daten aufgetragen:

<sup>vi</sup> Die Bindungen sind in den Strukturen dieses Kapitels bis zu einem Atomabstand von 3,80 Å eingezeichnet.

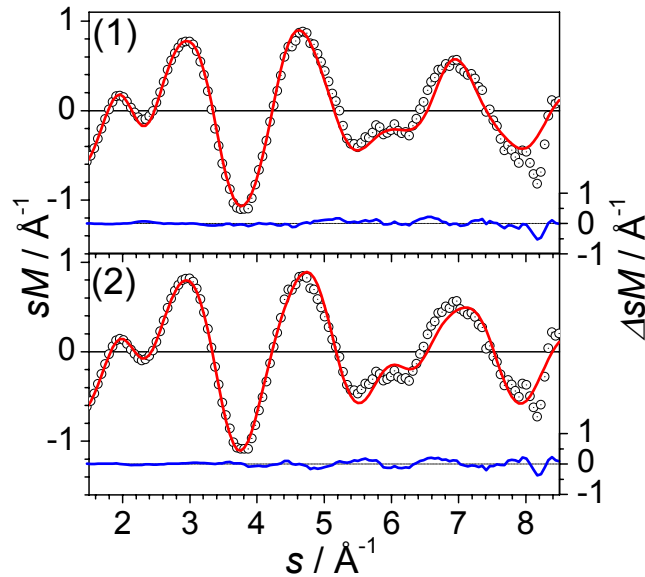


Abb. 9.2: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $\text{Bi}_{16}^-$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischen modifizierten molekularen Beugungsintensitäten (rote Linien)  $sM^{theo}$  der Strukturen (1) und (2); die blauen Linien stellen  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

Beide theoretischen  $sM$ -Funktionen weisen die Doppelpeakstruktur der experimentellen Daten zwischen  $1,5$  und  $3,5 \text{ \AA}^{-1}$  auf. Struktur (2) stimmt jedoch bei kleinen  $s$ -Werten etwas besser mit den experimentellen Daten überein als (1), was sich stark auf den gewichteten  $R_w$ -Wert auswirkt. Dennoch kann Struktur (1) aufgrund des  $R_w$ -Wertes nicht ausgeschlossen werden, ebenso Struktur (3) mit einer relativen Energie von  $0,07 \text{ eV}$  und einem  $R_w$ -Wert von  $6,5\%$ . Struktur (4) ist unwahrscheinlicher aufgrund der etwas höheren Energie ( $0,14 \text{ eV}$ ) und der schlechteren Übereinstimmung ( $R_w = 10,0\%$ ). Struktur (5) kann aufgrund des hohen  $R_w$ -Wertes ausgeschlossen werden.

Struktur (2) besitzt den niedrigsten  $R_w$ -Wert kombiniert mit einer günstigen Energie und ist somit am wahrscheinlichsten. Eine Mischung mit Struktur (1) verbessert die Übereinstimmung nicht signifikant.

Struktur (2) wurde bereits in einer DFT-Arbeit als niedrigliegendes Isomer für das neutrale  $\text{Bi}_{16}$  gefunden, dort wurde jedoch Struktur (3) als energetisch günstigstes Isomer erhalten.<sup>130</sup>

**$\text{Bi}_{17}^-$** 

In der folgenden Abbildung sind energetisch günstige Strukturen von  $\text{Bi}_{17}^-$  gezeigt:

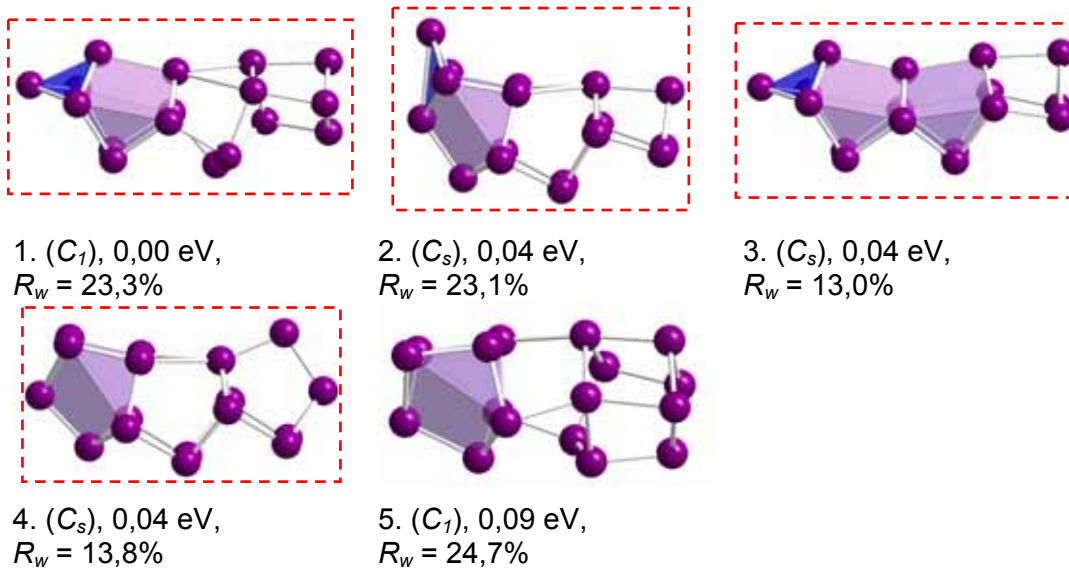


Abb. 9.3: Energetisch günstige Strukturen von  $\text{Bi}_{17}^-$  mit Symmetrien und  $R_w$ -Werten; die Strukturen im gestrichelten Rahmen können in einer Mischung zugeordnet werden.

Aus der Abbildung wird ersichtlich, daß alle gefundenen niedrigenergetischen Strukturen eine unzureichende Übereinstimmung mit dem Experiment besitzen ( $R_w \geq 13,0\%$ ). Bei den Strukturen (1) bis (3) ist ein 4-atomiges Element zu erkennen (gekennzeichnet mit einem blauen Polyeder), das sog. „Dach“ („butterfly“-Struktur), wie es für  $\text{Bi}_4^-$  vorgeschlagen wurde.<sup>119,121</sup> Dieses liegt in einer Flächenverknüpfung mit  $\text{Bi}_8$ -Elementen vor. Bei (3) sind zwei  $\text{Bi}_8$ -Elemente flächenverknüpft, wie dies auch als Struktur des  $\text{Bi}_{13}$ -Clusters mit DFT für die Ladungszustände +1, 0 und -1 vorgeschlagen wurde.<sup>123,130</sup>

Des Weiteren ist zu erkennen, daß Strukturen (1) bis (4) alle energetisch günstig sind ( $\leq 0,04$  eV). Somit ist es naheliegend, auch Mischungen dieser Strukturen zu berücksichtigen. Mischungen der ersten drei Strukturen untereinander führen zu keiner signifikanten Verbesserung des  $R_w$ -Wertes. Im Gegensatz dazu führen Mischungen der ersten drei Strukturen mit Struktur (4) in allen Fällen zu einer deutlichen Verbesserung der Übereinstimmung. Dabei erhält man für eine Mischung aus (1) und (4) im Verhältnis 30% / 70% einen  $R_w$ -Wert von 7,5%, bei (2) und (4) im selben Mischungsverhältnis einen  $R_w$ -Wert von 8,2% und bei (3) und (4) im Verhältnis 50% / 50% einen  $R_w$ -Wert von 8,6%.

In der folgenden Abbildung sind die Anpassungen der Strukturen (1), (4), sowie der Mischung aus 30% (1) mit 70% (4) aufgetragen:

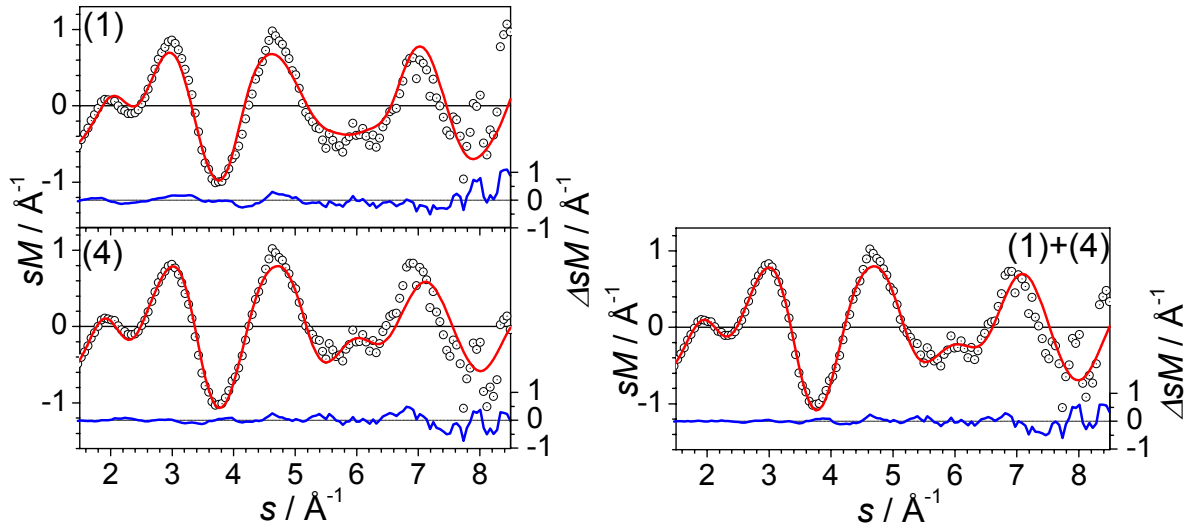


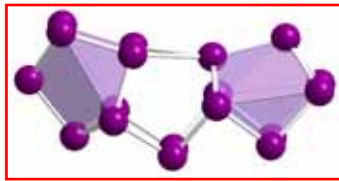
Abb. 9.4: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{\text{exp}}$  von  $\text{Bi}_{17}^-$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischen modifizierten molekularen Beugungsintensitäten (rote Linien)  $sM^{\text{theo}}$  der Strukturen (1) und (4) (links) und der Mischung von (1) und (4) im Verhältnis 30% / 70%; die blauen Linien stellen  $\Delta sM = sM^{\text{exp}} - sM^{\text{theo}}$  dar.

Die Mischung der Isomere (1) und (4) ist hier als Beispiel aufgeführt. Es ist wahrscheinlich, daß eine Mischung der Isomere (1) bis (4) vorliegt, wobei das Isomer (4) auf jeden Fall als Hauptanteil vertreten ist.

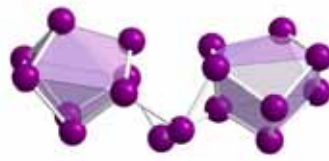
Isomer (5) kann aufgrund des hohen  $R_w$ -Wertes als hauptbeitragende Struktur ausgeschlossen werden. Eine Beimischung zu Struktur (4) verbessert den  $R_w$ -Wert im besten Fall auf 10,2%, so daß auch ein Beitrag zur Mischung unwahrscheinlicher als der der Strukturen (1) bis (3) ist.

$\text{Bi}_{18}^-$

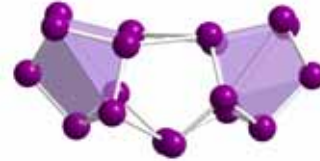
In der folgenden Abbildung sind die energetisch günstigsten Strukturen von  $\text{Bi}_{18}^-$  gezeigt:



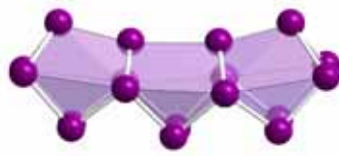
1. ( $C_s$ ), 0,00 eV,  
 $R_w = 5,0\%$



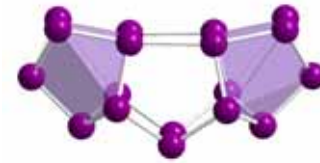
2. ( $C_2$ ), 0,14 eV,  
 $R_w = 11,9\%$



3. ( $C_1$ ), 0,15 eV,  
 $R_w = 9,0\%$



4. ( $C_{2v}$ ), 0,16 eV,  
 $R_w = 16,3\%$



5. ( $C_{2v}$ ), 0,18 eV,  
 $R_w = 9,7\%$

Abb. 9.5: Energetisch günstige Strukturen von  $\text{Bi}_{18}^-$  mit Symmetrien und  $R_w$ -Werten; die Struktur im roten Rahmen kann zugeordnet werden.

Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß die energetisch günstigste Struktur (1) auch die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zeigt ( $R_w = 5,0\%$ ). Zu dieser Struktur ist in folgender Abbildung die Anpassung aufgetragen:

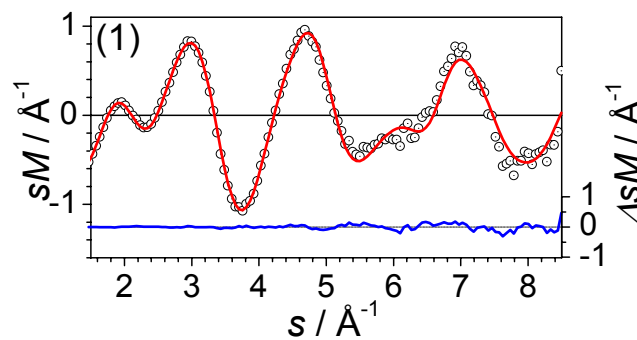


Abb. 9.6: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $\text{Bi}_{18}^-$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischer modifizierter molekularer Beugungsintensität (rote Linie)  $sM^{theo}$  der Struktur (1); die blaue Linie stellt  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

Im Vergleich zu den vorhergehenden Clustergrößen befindet sich zwischen Struktur (1) und (2) ein etwas größerer Energieunterschied von 0,14 eV.

Zu  $\text{Bi}_{18}^-$  kann eindeutig Struktur (1) zugeordnet werden, Strukturen (3) und (5) sind aufgrund der höheren  $R_w$ -Werte und Energien unwahrscheinlich, (2) und (4) können ausgeschlossen werden.

Struktur (1) wurde in der Literatur nicht gefunden. Eine zu (2) ähnliche Struktur wurde mit einer DFT-Studie als energetisch niedrigste Struktur für neutrales  $\text{Bi}_{18}$  vorgeschlagen und ebenfalls eine ähnliche Struktur für das kationische  $\text{Bi}_{18}^+$ .<sup>130</sup> Auch für  $\text{P}_{18}$ <sup>125</sup> und  $\text{As}_{18}$ <sup>128</sup> wurde das Motiv „ $\text{M}_8\text{-M}_2\text{-M}_8$ “ ( $\text{M} = \text{P}$  oder  $\text{As}$ ) vorgeschlagen, wobei hier die in Abb. 9.6 linke  $\text{M}_8$ -Einheit von Struktur (1) verdreht ist und so eine zu (4) ähnliche Struktur entsteht.

### $\text{Bi}_{19}^-$

In der folgenden Abbildung sind die energetisch günstigsten Strukturen von  $\text{Bi}_{19}^-$  gezeigt:

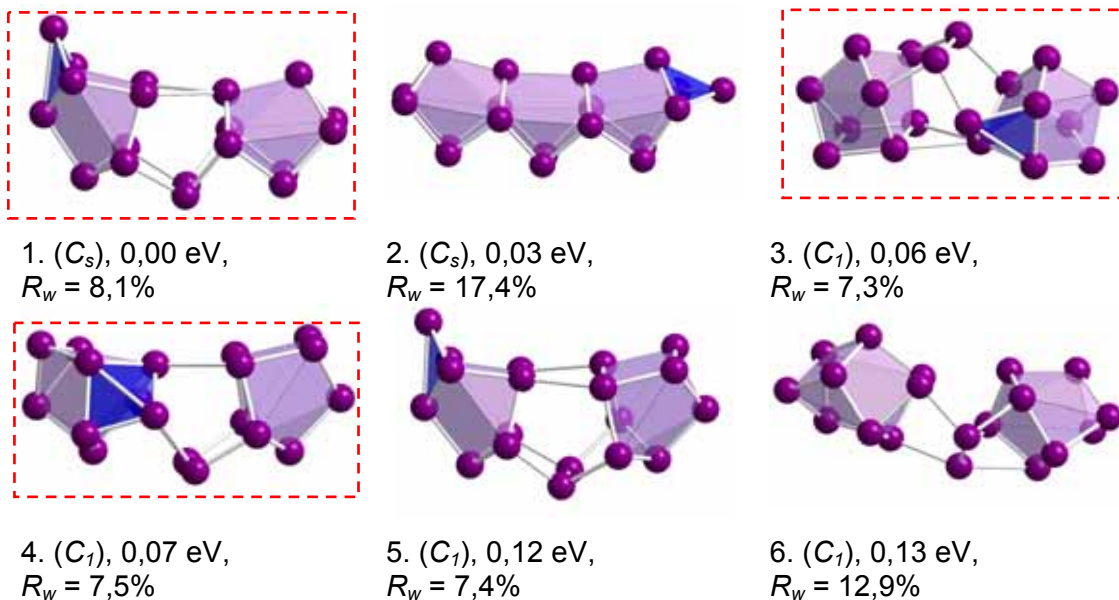


Abb. 9.7: Die energetisch günstigsten Strukturen von  $\text{Bi}_{19}^-$  mit Symmetrien und  $R_w$ -Werten; die Strukturen im gestrichelten Rahmen können in einer Mischung zugeordnet werden.

In der Abbildung ist zu erkennen, daß vier Strukturen eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment besitzen. Davon befinden sich Strukturen (1), (3) und (4) im Energieintervall von 0,1 eV zur energetisch günstigsten Struktur und besitzen  $R_w$ -Werte von 8,1%, 7,3% und 7,5%. Betrachtet man nun eine Mischung der Isomere (1) und (3) im Verhältnis 50% / 50%, so erniedrigt sich der  $R_w$ -Wert weiter auf 4,9%.

In folgender Abbildung sind die Anpassungen der Strukturen (1) und (3), sowie der genannten Mischung zwischen (1) und (3) aufgetragen:



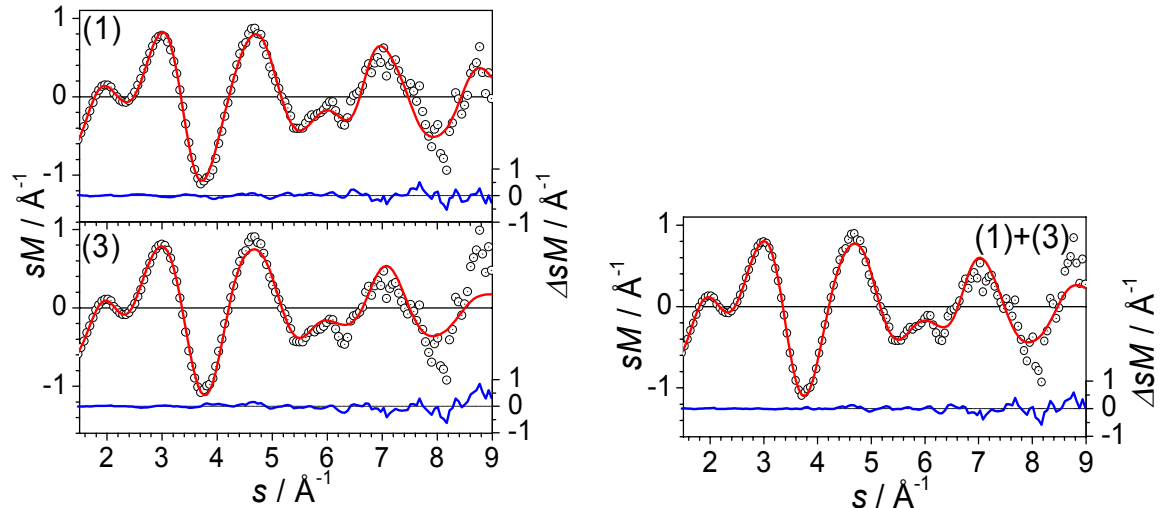


Abb. 9.8: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $\text{Bi}_{19}^-$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischen modifizierten molekularen Beugungsintensitäten (rote Linien)  $sM^{theo}$  der Strukturen (1) und (3) (links) und der Mischung von (1) und (3) im Verhältnis 50% / 50%; die blauen Linien stellen  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

Auch eine Mischung von (1) und (4) im Verhältnis 50% / 50% ergibt einen niedrigen  $R_w$ -Wert von 4,8%. Betrachtet man hingegen eine Mischung zwischen den Isomeren (3) und (4), so erhält man keine signifikante Verbesserung des  $R_w$ -Wertes. Ebenso verbessert ein Beitrag von Struktur (2), die aufgrund des  $R_w$ -Wertes (17,4%) als hauptbeitragende Struktur ausgeschlossen werden kann, den  $R_w$ -Wert nicht.

Struktur (5) besitzt ebenfalls einen niedrigen  $R_w$ -Wert (7,4%) und kann nicht ausgeschlossen werden, ist nur aufgrund des etwas höheren Energie (0,12 eV) etwas unwahrscheinlicher als (1), (3) und (4). Struktur (6) kann aufgrund des hohen  $R_w$ -Wertes ausgeschlossen werden. Folglich kann eine Mischung zwischen den Strukturen (1), (3) und (4) zugeordnet werden, wobei (1) den Hauptanteil darstellt.

## Diskussion

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß den Bismutclusteranionen  $\text{Bi}_{16}^-$  bis  $\text{Bi}_{19}^-$  prolata, nicht-kompakte Strukturen zugeordnet werden können. Allen zugeordneten Strukturen gemeinsam ist ein „keilförmiges“ Element, das mit Dichtefunktionalrechnungen für den neutralen<sup>123,130</sup> und den anionischen  $\text{Bi}_8$ -Cluster vorgeschlagen wurde.<sup>123</sup> Dabei wurde für den anionischen Cluster  $C_{2v}$ -Symmetrie gefunden und für den neutralen Cluster  $C_1$ -<sup>130</sup> bzw.  $C_{2v}$ -Symmetrie<sup>123</sup>.



Abb. 9.9: „keilförmige“ DFT-Struktur von  $\text{Bi}_8^-$ <sup>123</sup>

Bei  $\text{Bi}_{17}^-$  und  $\text{Bi}_{19}^-$  ist des Weiteren ein „Dach“-Element zu finden, das mit DFT und Photoelektronenspektroskopie  $\text{Bi}_4^-$  zugeordnet wurde.<sup>119,121</sup> Es kann noch ein direkterer Zusammenhang gesehen werden: Unter den zugeordneten Strukturen befindet sich eine Reihe, d.h.  $\text{Bi}_{16}^-$  - (2),  $\text{Bi}_{17}^-$  - (4),  $\text{Bi}_{18}^-$  - (1) und  $\text{Bi}_{19}^-$  - (1), die durch Addition von jeweils einem Atom und Umordnung nur der direkt umgebenden Atome erzeugt werden kann.

Die in dieser Arbeit gefundenen Strukturen für Bismutclusteranionen zeigen Ähnlichkeit zu den mit DFT vorgeschlagenen Strukturen der Phosphor<sup>125</sup>- und Arsencluster<sup>128</sup> in diesem Größenbereich, jedoch keine direkte Übereinstimmung. Hingegen sind die Elemente, aus denen die Bismutcluster teilweise aufgebaut sind, auch bei P, As und Sb stabil. Das  $\text{Bi}_8$ -Element wurde dabei als energetisch günstigste Struktur für  $\text{P}_8$ <sup>125</sup>,  $\text{As}_8$ <sup>128</sup> und  $\text{Sb}_8$ <sup>129</sup> gefunden, das  $\text{Bi}_4^-$ -Element ebenfalls für  $\text{Sb}_4^-$ .<sup>119,121</sup>

Alle zugeordneten DFT-Strukturen besitzen Energien in einem Intervall von  $< 0,1$  eV zur energetisch günstigsten gefundenen Struktur, somit ist eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu sehen. Jedoch wirken sich kleine strukturelle Änderungen der offenen Clusterstrukturen stark auf den ersten Doppelpeak im Beugungsspektrum und somit auf den  $R_w$ -Wert aus. Beispielsweise besitzt Isomer (1) von  $\text{Bi}_{19}^-$  berechnet mit TPSS / def2-TZVPP einen  $R_w$ -Wert von 8,1% und mit BP-86 / def2-TZVPP einen  $R_w$ -Wert von 11,6%. Diese Diskrepanz zwischen den Funktionalen müßte noch genauer untersucht werden.

Die mittleren Bindungslängen in den DFT-Strukturen sind auch mit dem TPSS-Funktional bei den betrachteten Bismutclusteranionen  $2 \pm 1\%$  zu lang.

Aufgrund des relativ niedrigen Schmelzpunktes des Bismutfestkörpers ( $544,4 \text{ K}$ )<sup>84</sup> ist es naheliegend, die Schmelzpunkte der Cluster zu untersuchen. Dies wäre prinzipiell möglich, falls

die Schmelzpunkte der Cluster in einem ähnlichen Bereich wie der des Festkörpers liegen, da mit der TIED-Apparatur in der Paulfalle Temperaturen von 100–650 K realisiert werden können. Bei ersten Experimenten dazu wurde im Rahmen dieser Arbeit festgestellt, daß bereits bei Raumtemperatur der Cluster  $\text{Bi}_{20}^-$  bei Stößen mit Helium in der Paulfalle so schnell zu  $\text{Bi}_{16}^-$  fragmentiert, daß eine Massenselektion nicht möglich ist. Dies weist darauf hin, daß  $\text{Bi}_{20}^-$  seinen möglichen Schmelzpunkt nicht erreicht, sondern sich bereits bei tieferen Temperaturen durch Fragmentation abkühlt, d.h. sublimiert. Dahingegen ist beispielsweise  $\text{Bi}_{16}^-$  bei Raumtemperatur stabil, aber auch dort ist aufgrund der ähnlichen  $sM$ -Funktion ( $sM$ -Funktion von  $\text{Bi}_{20}^-$ : s. Anhang) und somit der strukturellen Ähnlichkeit zu vermuten, daß auch dieser Cluster bei höheren Temperaturen fragmentiert, bevor dessen Schmelzpunkt erreicht ist.

Bei Betrachtung der experimentellen  $sM$ -Funktionen von  $\text{Bi}_{16}^-$  bis  $\text{Bi}_{19}^-$  fällt auf, daß diese eine sehr ähnliche Strukturierung besitzen, d.h. der erste Peak spaltet zu einem Doppelpeak auf mit dem kleineren Peak bei ca.  $s = 1,8\text{--}2,0 \text{ \AA}^{-1}$  und es existiert eine Schulter bei ca.  $s = 6 \text{ \AA}^{-1}$ . Im Folgenden soll als Beispiel die Paarverteilungsfunktion der zugeordneten  $\text{Bi}_{18}^-$ -Struktur betrachtet werden:

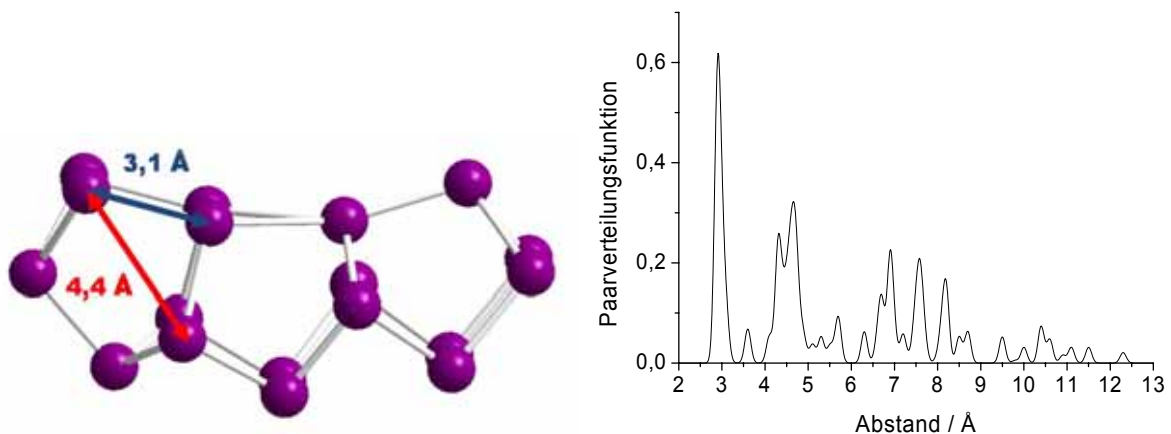


Abb. 9.10: Die Struktur von  $\text{Bi}_{18}^-$  (links) und die dazugehörige, zur Veranschaulichung mit Gaußfunktionen (eingesetzte Standardabweichung:  $0,05 \text{ \AA}$ ) verbreiterte, Paarverteilungsfunktion (rechts)

Bei der Paarverteilungsfunktion fällt auf, daß hauptsächlich zwei Abstandsverteilungen vorliegen. Die erste um ca.  $3,0 \text{ \AA}$  beschreibt die nächsten Nachbarabstände, für die zweite zwischen  $4$  und  $5 \text{ \AA}$  ist ein Beispiel mit  $4,4 \text{ \AA}$  im Cluster in der Abbildung eingezeichnet. In diesem Abstandsbereich befinden sich Diagonalabstände in Fünfecken und Vierecken, die in der Struktur enthalten sind. Durch die relativ offene prolate Struktur gibt es im Cluster im Vergleich zu kompakten Strukturen wenige nächste Nachbarabstände und dadurch sind die größeren Abstände in der  $sM$ -Funktion deutlicher zu beobachten.

Die Peaks großer Intensität in der  $sM$ -Funktion werden durch die nächsten Nachbarabstände verursacht. Betrachtet man die möglichen Abstände, die zu dem kleinen Peak bei  $s = 1,8\text{--}2,0 \text{ \AA}^{-1}$  beitragen können in der Weise wie in Kapitel 5 beschrieben, so erhält man  $r_{ij} = 3,9\text{--}4,4 \text{ \AA}$  (für  $sr_{ij} = 5\pi/2$ ),  $r_{ij} = 7,1\text{--}7,9 \text{ \AA}$  (für  $sr_{ij} = 9\pi/2$ ) und  $r_{ij} = 10,2\text{--}11,3 \text{ \AA}$  (für  $sr_{ij} = 13\pi/2$ ). Wegen der Gewichtung der Sinusfunktionen mit  $1/r_{ij}$  wird folglich der größte Beitrag zu dem kleinen Peak durch die beschriebenen Diagonalabstände, wie in Abb. 9.10 eingezeichnet, geliefert. Führt man dieselbe Betrachtung für den kleinen Peak bei ca.  $s = 6 \text{ \AA}^{-1}$  durch, so kommt man zu dem Schluß, daß dieser auch zum Großteil durch dieselben Abstände verursacht wird (ca.  $4,5 \text{ \AA}$  für  $sr_{ij} = 17\pi/2$ ). Daraus folgt, daß das sichtbare Muster in der experimentellen  $sM$ -Funktion von  $\text{Bi}_{18}^-$  hauptsächlich durch zwei Abstandsverteilungen erzeugt wird. Durch analoge Betrachtungen läßt sich dies auch für die anderen betrachteten Bismutclusteranionen zeigen.

Zur weiteren Veranschaulichung wird in der folgenden Abbildung eine theoretische  $sM$ -Funktion simuliert, die aus der Überlagerung der  $sM$ -Funktionen zu den Abständen  $3,0 \text{ \AA}$  und  $4,5 \text{ \AA}$  resultiert. Die beiden  $sM$ -Funktionen wurden im Verhältnis  $0,9 / 1,0$  gewichtet, was auch ungefähr den Integralen der gaußverbreiterten Paarverteilungsfunktion in Abb. 9.10 entspricht. Integriert man dort den ersten Peak bei ca.  $3 \text{ \AA}$  und die Abstandsverteilung von  $4\text{--}5 \text{ \AA}$ , so erhält man das Verhältnis  $0,86 / 1,0$ .

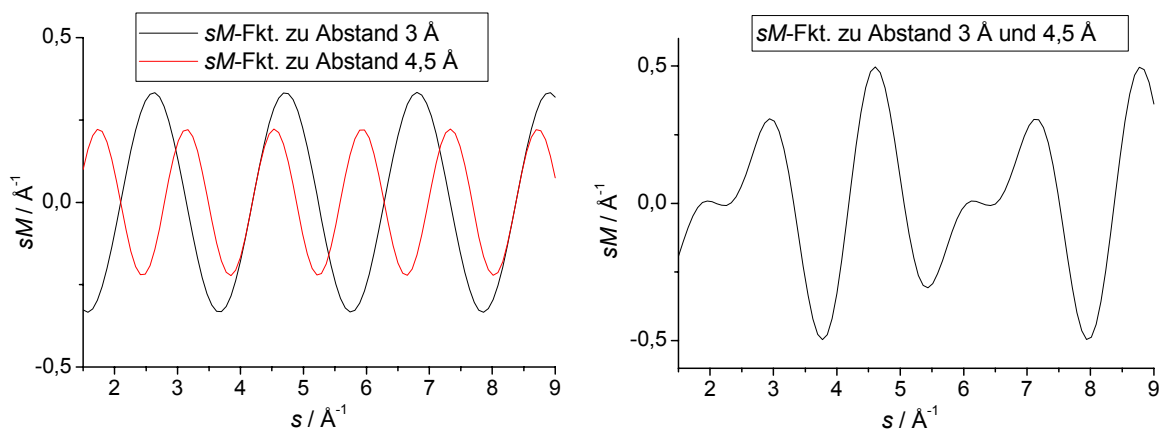


Abb. 9.11: Simulierte theoretische  $sM$ -Funktionen für 2 hypothetische lineare Cluster mit Bindungsabstand  $3,0 \text{ \AA}$  bzw.  $4,5 \text{ \AA}$  (links) und Überlagerung der beiden  $sM$ -Funktionen mit der Gewichtung  $0,9 / 1,0$  für die Abstände  $3,0 \text{ \AA}$  und  $4,5 \text{ \AA}$  (rechts)

Es ist eine ähnliche Form, v.a. des ersten Peaks, der hypothetischen  $sM$ -Funktion auf der rechten Seite mit den experimentellen Daten der Bismutcluster  $\text{Bi}_{16}^-$  bis  $\text{Bi}_{19}^-$  zu erkennen. Das bestätigt die oben getroffene Aussage, daß die hauptsächliche Form der  $sM$ -Funktionen von zwei Abstandsverteilungen stammt. Würde man statt des Abstandes  $4,5 \text{ \AA}$  eine breitere Abstandsverteilung simulieren, so geraten die Sinusfunktionen aus der Phase und der Peak

bei  $s = 6 \text{ \AA}^{-1}$  „verläuft“, was mehr Ähnlichkeit mit den experimentellen Daten zeigen würde. Um jedoch die exakte Form der experimentellen  $sM$ -Funktion zu erhalten, sind natürlich alle Abstände im Cluster notwendig.

Es ist interessant zu beobachten, wie sich das Muster in der experimentellen  $sM$ -Funktion für größere Cluster verändert. Folgende Abbildung zeigt  $sM^{\text{exp}}$  von  $\text{Bi}_{55}^-$ , diese Funktion wurde mit Hilfe eines genäherten Hintergrundes erzeugt, da keine Modellstruktur vorliegt:

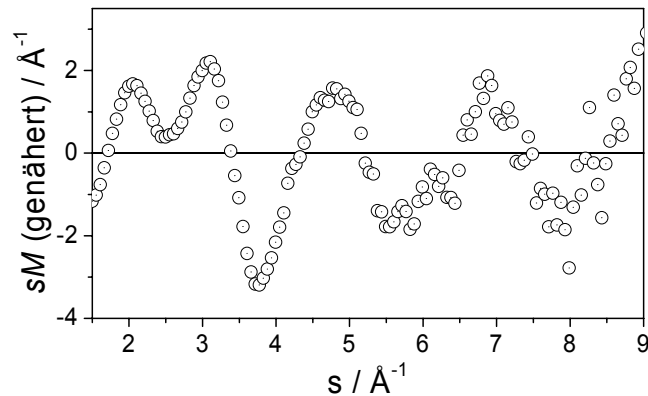


Abb. 9.12: Experimentelle  $sM$ -Funktion von  $\text{Bi}_{55}^-$  (genäherter Hintergrund)

Auch bei  $\text{Bi}_{55}^-$  ist eine Doppelpeakstruktur bei kleinen  $s$ -Werten zu beobachten, woraus folgt, daß auch bei dieser Clustergröße keine kompakte Struktur vorliegt.

Bei Festkörperstrukturen, wie diese für sehr große Cluster zu erwarten sind, würden ebenfalls keine kompakten Strukturen vorliegen. Bismut besitzt eine rhomboedrische Festkörperstruktur, die keine dichteste Kugelpackung darstellt, beim Schmelzen nimmt das Volumen ab.

In folgender Abbildung ist ein Ausschnitt von 40 Atomen aus dem Bismut-Festkörper dargestellt:

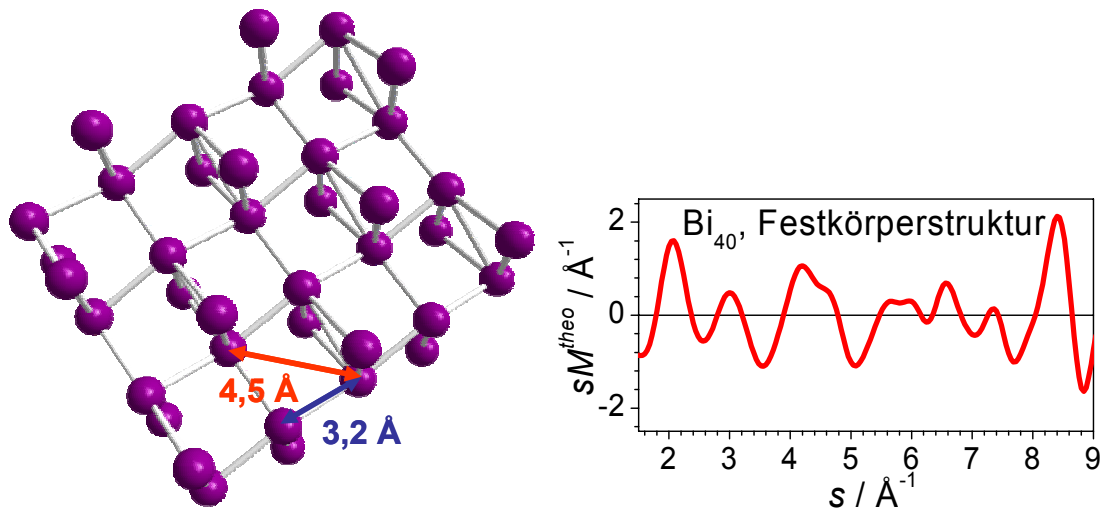


Abb. 9.13: Hypothetischer Cluster  $\text{Bi}_{40}$  als Ausschnitt aus der Festkörperstruktur (links)<sup>84</sup> und theoretische  $sM$ -Funktion dieses Clusters (rechts)

Auch in der Festkörperstruktur sind die Abstände 3,1–3,2 Å und insbesondere 4,5 Å häufig vertreten, dazu sind zwei Beispiele in der Abbildung eingezeichnet. Die theoretische  $sM$ -Funktion des hypothetischen  $\text{Bi}_{40}$ -Clusters weist ebenfalls bei kleinen  $s$ -Werten die Doppelpeakstruktur der untersuchten Clusteranionen auf, wenn auch in anderem Intensitätsverhältnis. Die genaue Form der  $sM$ -Funktion hängt natürlich auch von der Wahl des Festkörperausschnittes ab. Folglich ändern sich mit steigender Clustergröße die Abstände der nächsten Nachbarn im Cluster kaum, wie dies auch für andere Metalle, z.B. Gold, beobachtet wird. Allerdings kann keine Ähnlichkeit der Strukturen der zugeordneten Clusterstrukturen für  $\text{Bi}_{16}^-$ – $\text{Bi}_{19}^-$  mit der Festkörperstruktur gesehen werden.

## 10. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Auswahl von Strukturen massenselektierter Metallclusterionen mittels Elektronenbeugung in der Gasphase in Kombination mit Dichtefunktionalrechnungen bestimmt.

Untersucht wurden die Goldclusteranionen und -kationen im Größenbereich von 11 bis 20 Atomen, sowie unterschiedliche dotierte Goldclusterionen der Form  $Au_nM^{+/-}$  ( $M = Cu, Ag, Nb, Zr, Fe, Co$  und  $Ni$ ), der Kupfercluster  $Cu_{55}^-$ , Zinnclusteranionen  $Sn_n^-$  ( $12 \leq n \leq 26$ ) und Bismutclusteranionen  $Bi_n^-$  ( $16 \leq n \leq 19$ ).

Bei den Goldclusteranionen konnten in dieser Arbeit Diskrepanzen zwischen den unterschiedlichen Strukturzuordnungen vorhergehender Arbeiten geklärt werden. Der Übergang von planaren zu dreidimensionalen Strukturen wurde für  $n = 12$  beobachtet, dort liegt eine Mischung der beiden Struktur motive vor, wobei die dreidimensionale Struktur den Hauptanteil darstellt. Für  $n = 13$  bis  $15$  wurden flach-dreidimensionale Strukturen zugeordnet, wobei für  $n = 14$  eine bisher unbekannte  $C_2$ -Struktur gefunden wurde. Für  $n = 16$  und  $17$  wurden Käfigstrukturen gefunden, für  $n = 17$  konnte dabei erstmals eine hohle  $C_{2v}$ -Struktur eindeutig zugeordnet werden. Bei  $n = 18$  liegt eine Mischung einer Käfigstruktur mit einer pyramidalen Struktur vor, bei  $n = 19$  und  $20$  ausschließlich pyramidale Strukturen.

Bei den Goldclusterkationen können für  $n = 11$  bis  $13$  die trigonalen Prismenstrukturen aus den Ionenmobilitätsmessungen bestätigt werden.<sup>18</sup> Ab  $n = 14$  wurden in dieser Arbeit erstmals experimentell Strukturen zugeordnet. Für  $n = 14$  bis  $17$  können als gemeinsames Motiv flache dreidimensionale Strukturen, teilweise mit zusätzlichen Atomen auf der Oberfläche, gesehen werden. Dabei werden bei  $n = 14$  und  $17$  Isomerenmischungen gefunden. Für  $n = 18$  kann eine Mischung einer hohlen mit einem kleineren Anteil einer pyramidalen Struktur zugeordnet werden. Für  $n = 19$  wird ebenfalls eine hohle Käfigstruktur gefunden. Bei  $n = 20$  liegt eine Mischung einer kompakten mit einer pyramidalen Struktur vor.

Für die meisten Größen unterscheiden sich die Strukturen in den beiden Ladungszuständen stark.  $Au_{14}^+$  ist der einzige betrachtete Cluster, für den die in einer Mischung zugeordnete Kationenstruktur der verzerrten Anionenstruktur gleicht.

Bei den Goldclusterionen besitzen in vielen Fällen die zugeordneten Strukturen Energien von  $< 0,1$  eV relativ zu den in den DFT-Rechnungen gefundenen energetisch günstigsten Strukturen. Ausnahmen bilden hier zum einen planare Strukturen (bei  $Au_{12}^-$  und  $Au_{14}^-$ ) und zum anderen pyramidale fcc-Strukturen (bei  $Au_{18}^-$ ,  $Au_{19}^+$  und  $Au_{20}^+$ ), die in den DFT-Rechnungen

die günstigsten Energien besitzen, was mit den TIED-Ergebnissen nicht konsistent ist. Ein gemeinsames Motiv dieser Strukturen sind ausgedehnte (111)-Oberflächen, die offensichtlich in den DFT-Rechnungen von Goldclustern energetisch zu sehr begünstigt werden. Bei  $\text{Au}_{17}^+$  gibt es eine Abweichung zwischen Theorie und Experiment, deren Grund noch nicht klar ist und weiter untersucht werden muß.

Bei der Untersuchung von dotierten Goldclusterionen wurde festgestellt, daß sich deren Strukturen von den reinen Goldclusterstrukturen mit der gleichen Gesamtatomzahl unterscheiden und dabei stark vom Dotierungsatom abhängen. Allen untersuchten dotierten Goldclustern wurden Strukturen mit endohedralem Anordnung des Heterometallatoms zugeordnet.

Zum einen wurden Clusterionen mit 18 Valenzelektronen untersucht. Für  $\text{Au}_{12}\text{Nb}^-$  wird eine ikosaedrische Struktur gefunden.  $\text{Au}_{14}\text{Nb}^+$  und  $\text{Au}_{15}\text{Zr}^+$  wurden in dieser Arbeit erstmals untersucht, für diese Cluster wurden relativ sphärische Strukturen mit gestaffelten Sechsecken gefunden.  $\text{Au}_{16}\text{Cu}^-$  und  $\text{Au}_{16}\text{Ag}^-$  kann jeweils eine Mischung einer endohedralen tetraedrischen Struktur, die der gefüllten  $\text{Au}_{16}^-$ -Struktur entspricht, mit einer weniger symmetrischen endohedralen Struktur ( $C_{2^-}$  bzw.  $C_s$ -Symmetrie) zugeordnet werden.

Zum anderen wurden mit einem magnetischen Heteroatom dotierte Goldclusteranionen  $\text{Au}_{16}\text{M}^-$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) erstmals untersucht. Die strukturellen Zuordnungen aufgrund der TIED-Daten wurden bei diesen Clustern durch Vergleich von Photoelektronenspektren mit simulierten elektronischen Zustandsdichten bestätigt. Es wird eine Wechselwirkung des Goldkäfigs mit der offenen  $d$ -Schale der Dotierungsatome beobachtet, die für  $M = \text{Ni}$  besonders ausgeprägt ist. Für  $M = \text{Fe}, \text{Co}$  wird jeweils eine Struktur mit  $C_{2^-}$ -Symmetrie zugeordnet, die der Struktur des kleineren Anteils der Isomerenmischung von  $\text{Au}_{16}\text{Cu}^-$  entspricht. Bei  $\text{Au}_{16}\text{Ni}^-$  zeigt eine  $C_7$ -Struktur die beste Übereinstimmung. Dabei behalten  $M = \text{Fe}$  und  $\text{Co}$  ihre atomaren magnetischen Eigenschaften im Goldkäfig, wohingegen für  $M = \text{Ni}$  im dotierten Cluster ein niedrigerer Spinzustand resultiert.<sup>21</sup>

Es wurden noch weitere dotierte Goldclusteranionen untersucht: Für  $\text{Au}_{10}\text{Nb}^-$  wird eine gute Übereinstimmung mit einer quadratisch-antiprismatischen Struktur gefunden und für  $\text{Au}_{16}\text{Nb}^-$  mit einer verzerrt ikosaedrischen Struktur, die allerdings energetisch ungünstig ist. Zu  $\text{Au}_{17}\text{Ag}^-$  kann vorläufig eine Struktur, die dem gefüllten  $\text{Au}_{17}^-$ -Cluster entspricht, zugeordnet werden. Für diese drei Cluster müssen jedoch noch weitere Rechnungen durchgeführt werden.

Bei  $\text{Cu}_{55}^-$  konnte die geschlossenschalige Ikosaederstruktur aus der Literatur bestätigt werden. Ein gekapptes Dekaeder und ein Kuboktaeder konnten aufgrund der hohen  $R_w$ -Werte ausgeschlossen werden.



Den Zinnclusteranionen  $\text{Sn}_{12}^-$  bis  $\text{Sn}_{26}^-$  wurden ab  $n = 13$  erstmals experimentell Strukturen zugeordnet. Dabei wird eine Entwicklung des Strukturmotivs beobachtet: Für  $\text{Sn}_{12}^-$  wird eine hohle ikosaedrische Struktur gefunden, ab  $\text{Sn}_{13}^-$  können prolate Strukturen zugeordnet werden, deren prolater Charakter im betrachteten Größenbereich mit der Größe zunimmt. Eine Besonderheit bei den Zinnclusteranionen stellt der Aufbau aus stabilen Untereinheiten dar. Ab  $\text{Sn}_{13}^-$  enthält jede zugeordnete Struktur mindestens eine dreifach überkappte trigonale Prismeneinheit (9 Atome) oder eine zweifach überkappte quadratisch antiprismatische Einheit (10 Atome). Bei manchen Größen ist ebenfalls eine pentagonale Bipyramide (7 Atome) als zusätzliches Element zu beobachten.

Bei  $\text{Sn}_{13}^-$  bis  $\text{Sn}_{17}^-$  können Strukturen zugeordnet werden, die z.T. aus flächenverknüpften Untereinheiten bestehen. Ab  $\text{Sn}_{18}^-$  werden Strukturen gefunden, die aus zwei getrennten Untereinheiten zusammengesetzt sind („Cluster aus Clustern“), bei  $\text{Sn}_{25}^-$  und  $\text{Sn}_{26}^-$  besteht die zweite Einheit wiederum aus zwei flächenverknüpften Clustern.

Auch den Bismutclusteranionen  $\text{Bi}_{16}^-$  bis  $\text{Bi}_{19}^-$  wurden in dieser Arbeit erstmals experimentell Strukturen zugeordnet. Es wurden dabei prolate, nicht-kompakte Strukturen gefunden. Dort befinden sich im Aufbau der Strukturen ebenfalls wiederkehrende stabile Unterstrukturen, d.h. ein „keilförmiges“  $\text{Bi}_8$ -Element und ein „dachförmiges“  $\text{Bi}_4$ -Element. Das  $\text{Bi}_8$ -Element ist dabei in allen zugeordneten Strukturen zu finden. Es können große strukturelle Ähnlichkeiten zu Clustern leichterer Elemente der Gruppe V (P, As, Sb) festgestellt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch die Vorbereitungen zu zwei Erweiterungen der TIED-Apparatur getroffen, durch die neue Experimente möglich werden.

Durch den Einbau einer zweiten Gasleitung zur Paulfalle können künftig reaktive Gase eingeleitet werden (z.B.  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ), um so Gasmoleküle an massenselektierte Cluster anzulagern. Beispielsweise können damit verbundene strukturelle Änderungen der Cluster untersucht werden.

Durch die Erweiterung der TIED-Apparatur mit einem Quadrupolmassenfilter ist künftig eine Massenselektion in der Paulfalle nicht mehr nötig (falls dort keine Fragmente entstehen). Auf diese Weise kann eine bessere Massenselektivität erzielt werden, die in der Paulfalle u.a. durch Raumladungseffekte begrenzt war. So könnten beispielsweise Aluminiumclusterionen massenselektiert untersucht werden, bei denen bisher nur Clusterverteilungen betrachtet werden konnten (s. Anhang). Durch temperaturabhängige Messungen könnten Untersuchungen zum Schmelzen von Aluminiumclusterionen mit ca. 80 Atomen durchgeführt werden. In diesem Größenbereich wurde für die Kationen gezeigt, daß es mehrere Cluster gibt,

die Schmelzpunkte unterhalb 600 K besitzen,<sup>131</sup> was mit der TIED-Apparatur realisiert werden kann.

Des Weiteren könnte die Untersuchung von vermuteten Isomerenmischungen durch „Isomertitration“<sup>132</sup> durchgeführt werden. Unterschiedliche Isomere desselben Clusters können bezüglich der Anlagerung von Gasmolekülen unterschiedliche Reaktivitäten besitzen. Dadurch kann nach Reaktion eines Teils der Cluster und Abtrennung der Anlagerungsprodukte ein Isomer in der Mischung angereichert werden. Die erste Möglichkeit wäre, beispielsweise O<sub>2</sub> in der Clusterquelle zuzugeben und das Reaktionsprodukt mit dem Massenfilter abzutrennen. Die zweite Möglichkeit wäre, ein reaktives Gas durch die zweite Gasleitung in die Paulfalle einzuleiten, das definiert mit massenselektierten Clustern reagieren könnte. Allerdings müsste dieses noch zu spezifizierende Gas für die Massenselektion der Produkte in der Paulfalle eine Masse von  $\geq 50$  amu besitzen oder es müsste ein Reaktionsprodukt mit entsprechender Massenverschiebung entstehen.

## 11. Anhang

## 11.1 Weitere experimentelle Daten zu Goldclusteranionen

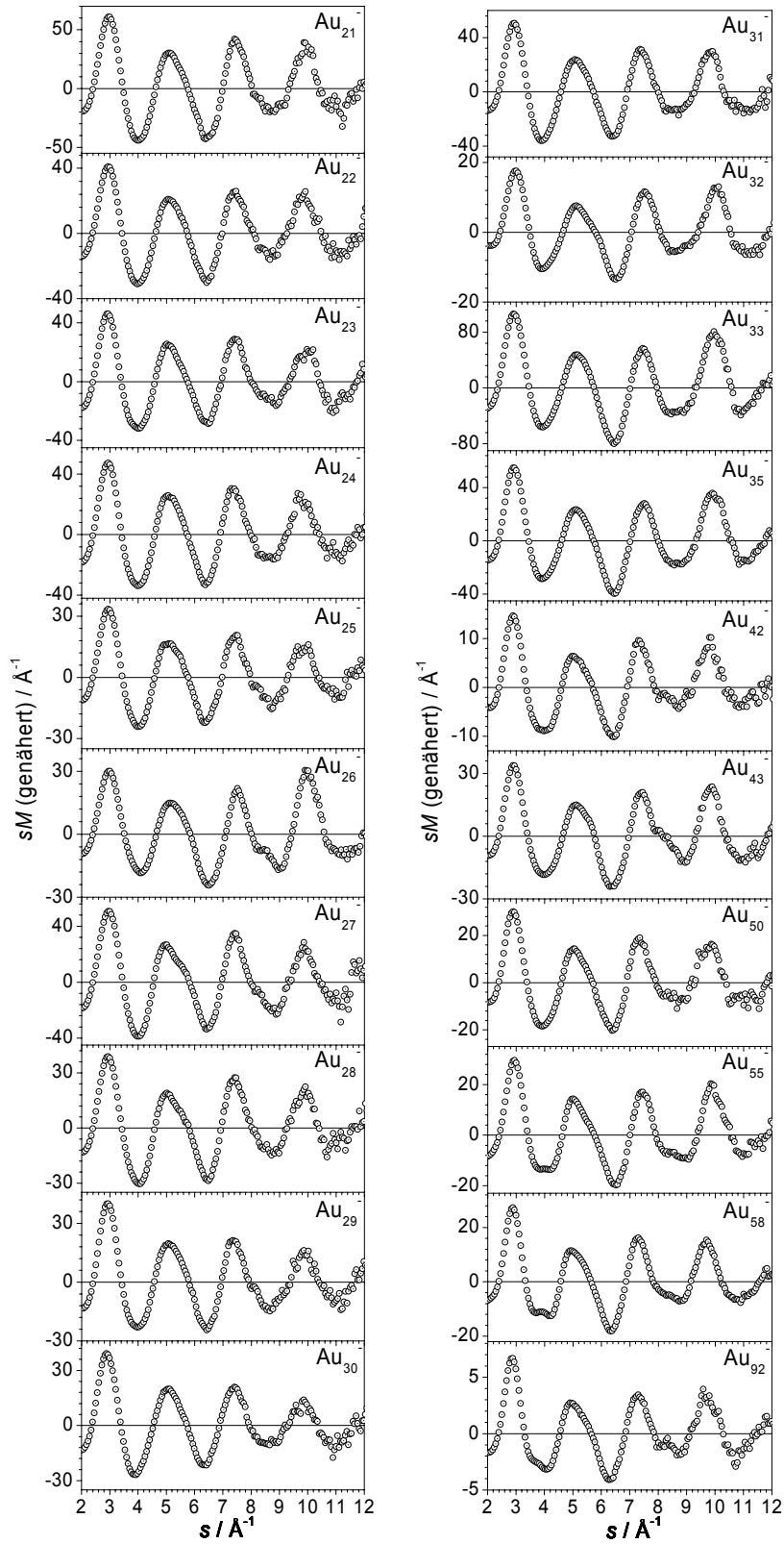


Abb. 11.1: Experimentelle  $sM$ -Funktionen (erhalten mit genähertem Hintergrund) von Goldclusteranionen

Zu den gezeigten experimentellen  $sM$ -Funktionen im Bereich von  $Au_{22}^-$  bis  $Au_{92}^-$  (in der Abbildung erhalten mit Hilfe eines genäherten Hintergrundes) konnten bisher keine Strukturen zugeordnet werden. Für  $Au_{21}^-$  hingegen konnte schon eine gute Übereinstimmung mit einer Struktur gefunden werden. Die Startstrukturen stammen dabei von X. C. Zeng *et al.*,<sup>133</sup> diese wurden mit TPSS / 7s5p3d1f nachoptimiert. In folgender Abbildung sind die Anpassungen zu einer pyramidalen Struktur und einer flach-dreidimensionalen Struktur aufgetragen:

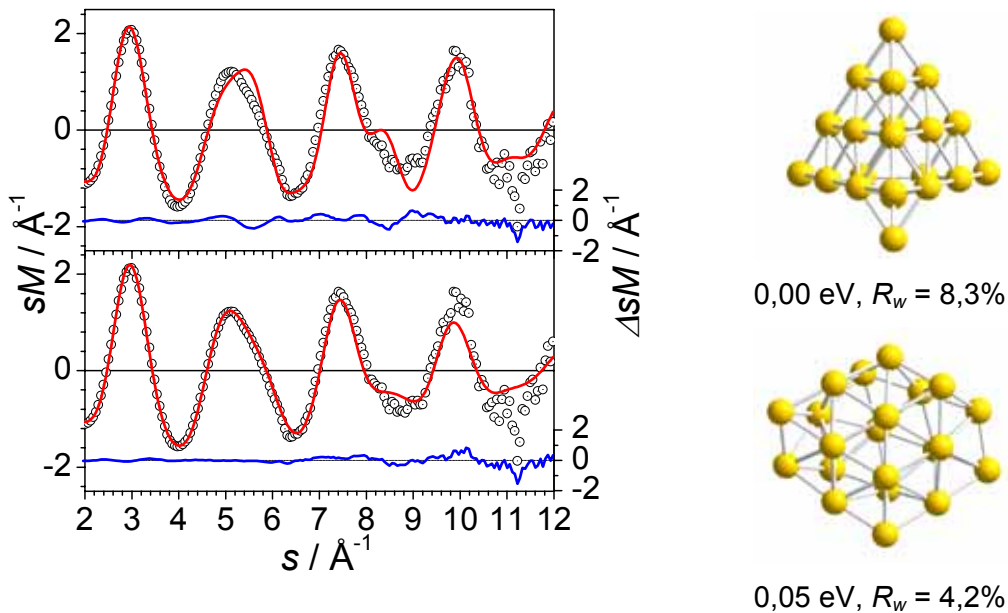


Abb. 11.2: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $Au_{21}^-$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischen modifizierten molekularen Beugungsintensitäten (rote Linien)  $sM^{theo}$  (links) einer pyramidalen und einer flach dreidimensionalen Struktur (rechts), die blauen Linien stellen  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

Die pyramidale Struktur ist energetisch am günstigsten, zeigt aber keine gute Übereinstimmung mit den TIED-Daten ( $R_w = 8,3\%$ ), wohingegen die flach-dreidimensionale Struktur, die 0,05 eV höher liegt, gut mit dem Experiment übereinstimmt ( $R_w = 4,2\%$ ). Diese weist dasselbe strukturelle Motiv auf, das im Photoelektronenspektrum zugeordnet wurde, allerdings sind die Sechsecke der beiden „Schichten“ in einem anderen Winkel zueinander angeordnet.<sup>49</sup> Zur Bestätigung der flach-dreidimensionalen Struktur sollten allerdings noch weitere Strukturen genauer betrachtet werden.

Es ist zu bemerken, daß keine der gezeigten  $sM$ -Funktionen die Form einer  $sM$ -Funktion einer fcc-Pyramide aufweist, d.h. ab  $Au_{21}^-$  liegen davon unterschiedliche Strukturen vor. Auch zu  $Au_{23}^-$  kann keine pyramidale Struktur zugeordnet werden, im Gegensatz zu Ref.<sup>49</sup>, wo diese als Hauptanteil in einer Mischung gefunden wurde. In folgender Abbildung ist zu dieser Struktur (berechnet mit TPSS / 7s5p3d1f) die Anpassung aufgetragen, der  $R_w$ -Wert beträgt hierbei 10,6%:

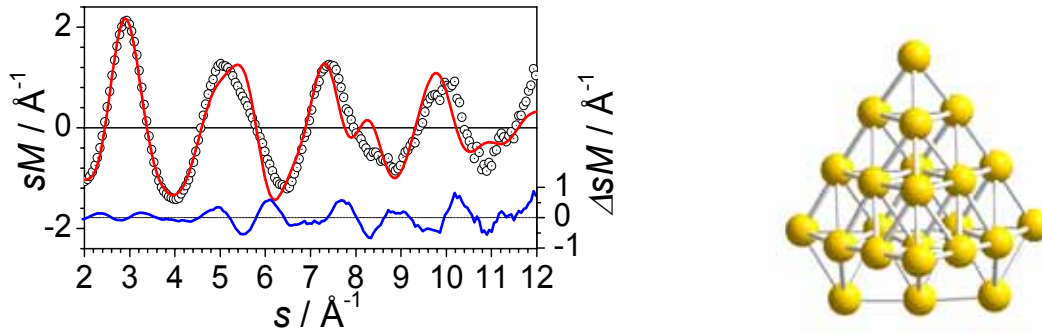


Abb. 11.3: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  von  $Au_{23}^-$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischer modifizierter molekularer Beugungsintensität (rote Linie)  $sM^{theo}$  (links) der pyramidalen Struktur (rechts), die blaue Linie stellt  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

Für die Größen  $n = 26, 32, 42, 50, 70$  neutraler Goldcluster  $Au_n$  wurden in theoretischen Arbeiten symmetrische Käfigstrukturen vorgeschlagen. Folgende Abbildung zeigt die theoretischen  $sM$ -Funktionen der hochsymmetrischen röhrenförmigen Struktur mit 26 Atomen und der Käfigstruktur mit 32 Atomen, hier als Anionen mit BP86 / SVP berechnet:

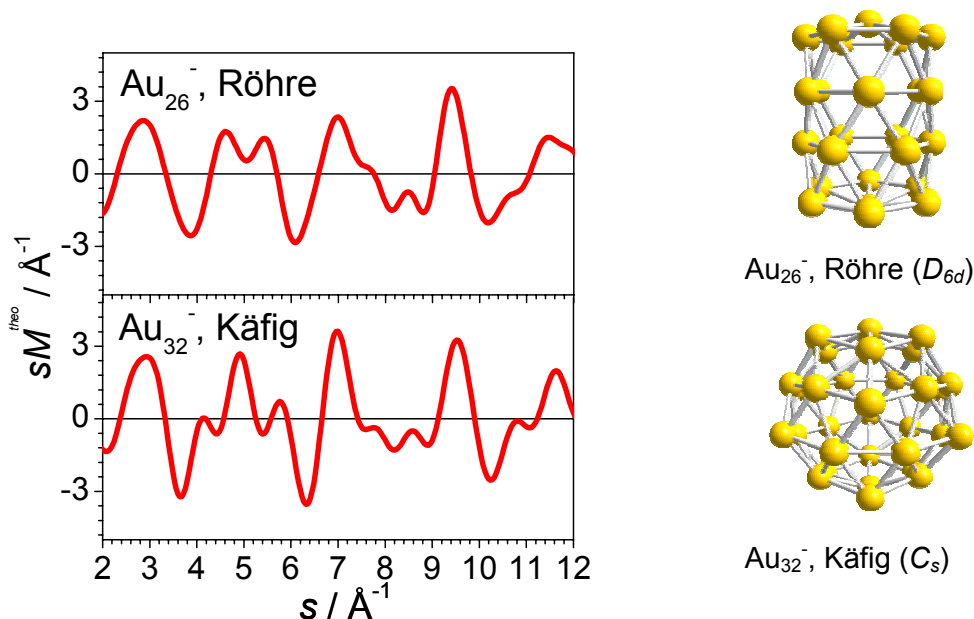


Abb. 11.4: Theoretische modifizierte molekulare Beugungsintensitäten (nicht verbreitert, unskaliert, ohne Dämpfungsfaktor) einer röhrenförmigen Struktur von  $Au_{26}^-$  und einer Käfigstruktur von  $Au_{32}^-$

Vergleicht man die  $sM^{theo}$ -Funktionen mit den in Abb. 11.1 aufgeführten experimentellen Daten, so kann keine gute Übereinstimmung gefunden werden, dort ist u.a. keine Aufspaltung

des 2. Peaks in einen Doppel- oder Dreifachpeak zu sehen. Entsprechend sind die  $R_w$ -Werte der Anpassungen sehr hoch. Somit kann hier die für den neutralen  $\text{Au}_{26}$ -Cluster mit DFT vorgeschlagene Röhrenstruktur<sup>54</sup> für das Anion nicht bestätigt werden. Ebenso kann die für den  $\text{Au}_{32}$ -Cluster vorgeschlagene Käfigstruktur<sup>50</sup> für das Anion nicht bestätigt werden.

Bei Betrachtung der experimentellen Daten sind auch für  $\text{Au}_{42}^-$  und  $\text{Au}_{50}^-$  keine Besonderheiten zu sehen, so daß auch die für  $\text{Au}_{42}$ <sup>51</sup> und die für  $\text{Au}_{50}$ <sup>52</sup> vorgeschlagenen Käfigstrukturen (hier nicht gezeigt) sehr unwahrscheinlich sind.

## 11.2 Weitere experimentelle Daten zu verschiedenen Metallclustern

Folgende Abbildung zeigt experimentelle  $sM$ -Funktionen von Zinnclusteranionen  $\text{Sn}_{27}^-$  bis  $\text{Sn}_{29}^-$ , zu denen noch keine Strukturen zugeordnet werden konnten:

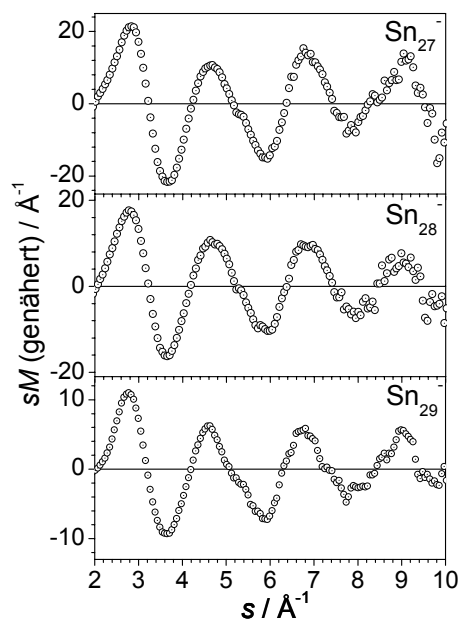


Abb. 11.5: Experimentelle  $sM$ -Funktionen (erhalten mit genähertem Hintergrund) von Zinnclusteranionen

Zwischen  $\text{Sn}_{28}^-$  und  $\text{Sn}_{29}^-$  ist eine leichte Verschmälerung der ersten zwei Peaks und damit der Abstandsverteilung zu beobachten, folglich wäre es interessant herauszufinden, welche strukturelle Änderung dort vorliegt.

Folgende Abbildung zeigt die experimentelle  $sM$ -Funktion von  $\text{Bi}_{20}^-$ :

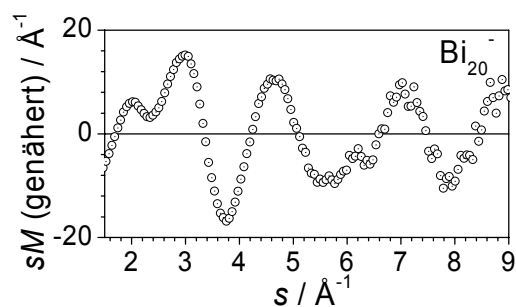


Abb. 11.6: Experimentelle  $sM$ -Funktion (erhalten mit genähertem Hintergrund) von  $\text{Bi}_{20}^-$

Auch zu  $\text{Bi}_{20}^-$  konnte noch keine Struktur zugeordnet werden, die zu  $\text{Bi}_{16}^-$  bis  $\text{Bi}_{19}^-$  ähnliche Form der  $sM$ -Funktion weist jedoch auf dasselbe Strukturmotiv hin.

Folgende Abbildung zeigt die experimentellen  $sM$ -Funktionen von  $\text{Pd}_{20}^-$  und  $\text{Pd}_{38}^-$ :

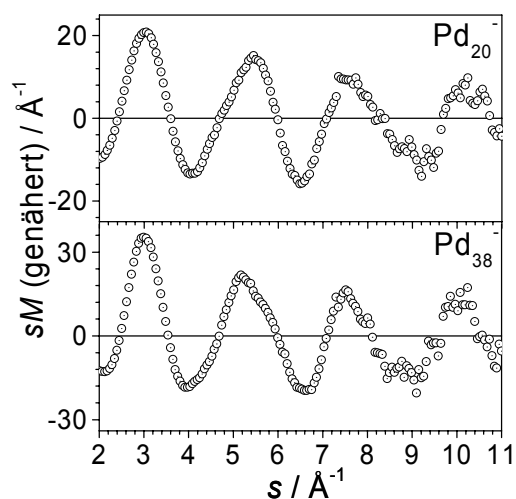


Abb. 11.7: Experimentelle  $sM$ -Funktionen (erhalten mit genähertem Hintergrund) von  $\text{Pd}_{20}^-$  und  $\text{Pd}_{38}^-$

Bei  $\text{Pd}_{20}^-$  weist die Form des zweiten Peaks möglicherweise auf einen Ausschnitt aus dem fcc-Festkörper hin, wobei die tetraedrische Anordnung, die bei  $\text{Au}_{20}^-$  vorliegt, keine ausreichende Übereinstimmung zeigt.

### 11.3 Experimentelle Daten zu Größenverteilungen von Aluminiumclusteranionen

Aufgrund des geringen  $m/q$  – Abstandes in der Aluminiumclusterverteilung (27 amu) war es nicht möglich, bei  $m/q \geq 2000$  amu einzelne Aluminiumclusteranionen in der Paulfalle in zur Elektronenbeugung ausreichenden Anzahl massenzuselektieren. Aufgründdessen wurden Clusterverteilungen betrachtet, zunächst soll kurz auf eine Clusterverteilung von ca. 13 Größen um  $\text{Al}_{200}^-$  (ca.  $\text{Al}_{195}^-$  bis  $\text{Al}_{207}^-$ ) eingegangen werden. Folgende Abbildung zeigt die Anpassung der  $sM$ -Funktion einer hypothetischen (nicht-geometrieoptimierten) fcc-Struktur  $\text{Al}_{204}$  an die experimentellen Daten dieser Clusterverteilung:

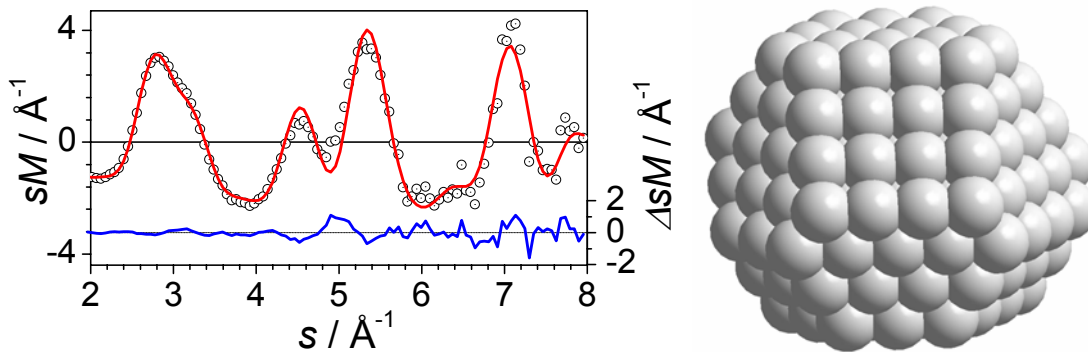


Abb. 11.8: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}$  der Clusterverteilung von 13 Clustergrößen um ca.  $\text{Al}_{200}^-$  (schwarze offene Kreise) mit theoretischer modifizierter molekularer Beugungsintensität (rote Linie)  $sM^{theo}$  (links) einer hypothetischen fcc-Struktur von  $\text{Al}_{204}$  (rechts); die blaue Linie stellt  $\Delta sM = sM^{exp} - sM^{theo}$  dar.

Aufgrund der guten Übereinstimmung kann geschlossen werden, daß in diesem Größenbereich fcc-Strukturen vorliegen, die einen Ausschnitt aus dem Aluminiumfestkörper darstellen. Die genaue Form dieser Strukturen müßte noch mit Rechnungen bestimmt werden, ebenso sollte der Vergleich mit massenselektierten einzelnen Größen stattfinden.

In einer DFT-Arbeit zu neutralen Aluminiumclustern  $\text{Al}_n$  wurde gefunden, daß fcc-Strukturen für  $n > 80$  energetisch bevorzugt werden, allerdings wurden für die hier betrachteten Größen keine Strukturen berechnet.<sup>134</sup>

Eine andere Form zeigt die experimentelle  $sM$ -Funktion einer Clusterverteilung  $\text{Al}_{81}^-$  bis  $\text{Al}_{88}^-$ , die in folgender Abbildung gezeigt ist:



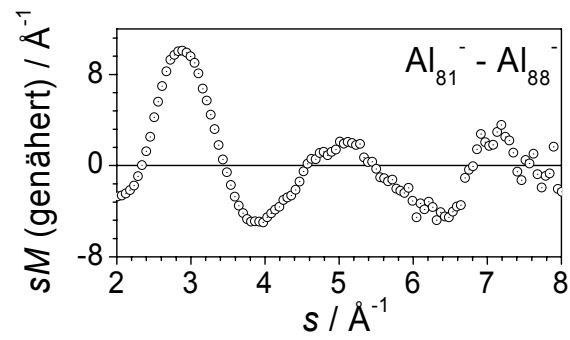


Abb. 11.9: Experimentelle  $sM$ -Funktion (erhalten mit genähertem Hintergrund) der Clusterverteilung  $Al_{81}^-$  bis  $Al_{88}^-$

Es wäre noch zu untersuchen, welches Strukturmotiv hier vorliegt oder ob eine Mischung verschiedener Motive besteht.

### 11.4 Vergleich der experimentellen Daten dotierter und reiner Goldcluster

Um die Unterschiede der Strukturen der dotierten Goldcluster  $\text{Au}_{16}\text{M}^-$  von der reinen Goldclusterstruktur  $\text{Au}_{17}^-$  aufzuzeigen, werden im Folgenden die experimentellen Daten der verschiedenen Cluster, hier zwischen  $s = 1,5$  und  $8,0 \text{ \AA}^{-1}$ , noch einmal gegenübergestellt. Alle  $sM^{\text{exp}}$ -Daten dieses Unterkapitels sind jeweils aus dem Fit der zugeordneten DFT-Struktur erhalten. In der folgenden Abbildung ist die  $sM^{\text{exp}}$ -Funktion von  $\text{Au}_{17}^-$  aufgetragen:

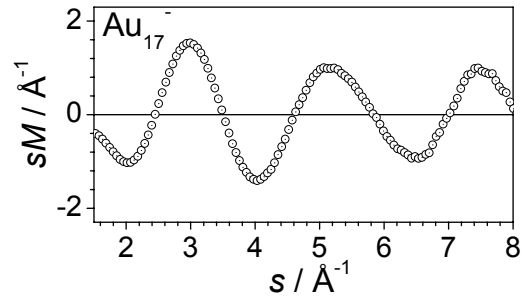


Abb. 11.10: Experimentelle  $sM$ -Funktion von  $\text{Au}_{17}^-$

Im Folgenden sind auf der linken Seite die  $sM^{\text{exp}}$ -Funktionen der  $\text{Au}_{16}\text{M}^-$ -Cluster ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) gezeigt und auf der rechten Seite die Differenzen zwischen den  $sM^{\text{exp}}$ -Funktionen der  $\text{Au}_{16}\text{M}^-$ -Cluster und der  $sM^{\text{exp}}$ -Funktion von  $\text{Au}_{17}^-$ :

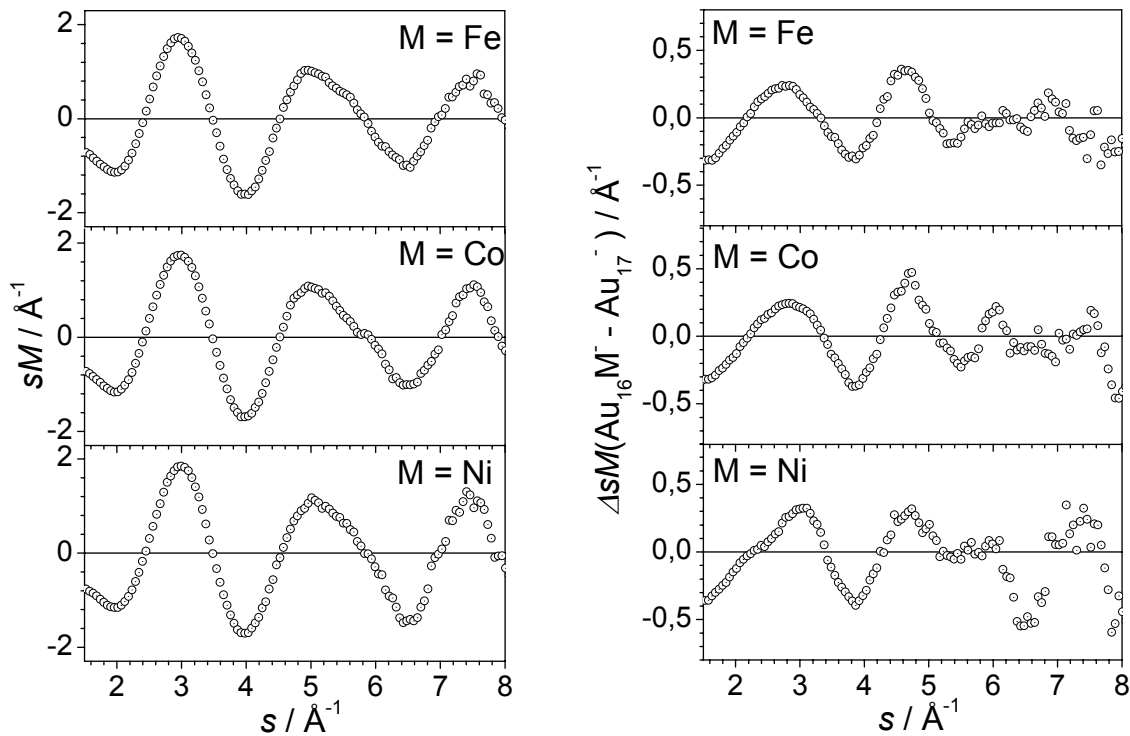


Abb. 11.11:  $sM^{\text{exp}}$ -Funktionen von  $\text{Au}_{16}\text{M}^-$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) (links) und  $\Delta sM = sM^{\text{exp}}(\text{Au}_{16}\text{M}^-) - sM^{\text{exp}}(\text{Au}_{17}^-)$  (rechts)

Es ist zu erkennen, daß es deutliche Abweichungen der  $sM$ -Funktionen der dotierten Goldcluster von derjenigen des reinen Goldclusters gibt. Untereinander ähnlich sind die  $sM$ -Funktionen von  $M = \text{Fe}$  und  $\text{Co}$ , diesen wurde auch die gleiche  $C_2$ -Struktur zugeordnet, wohingegen für  $M = \text{Ni}$  eine  $C_7$ -Struktur vorliegt (s. Kapitel 6.3). Die negativen Werte der  $\Delta sM$ -Funktionen bei  $s = 1,5 \text{ \AA}^{-1}$  weisen darauf hin, daß bei den dotierten Clustern im Gegensatz zu  $\text{Au}_{17}^-$  keine hohlen Käfigstrukturen vorliegen. Bei Goldkäfigen wird bei  $s = 1,4\text{--}1,5 \text{ \AA}^{-1}$  ein kleines Maximum in der  $sM$ -Funktion beobachtet, das bei hohlen Käfigen eine größere Intensität besitzt als bei gefüllten Käfigen (s. Kapitel 5.3).

In folgender Abbildung werden die  $sM^{\text{exp}}$ -Funktionen von  $\text{Au}_{16}M^-$  ( $M = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Nb}$ ) gezeigt, sowie deren Differenzen zu  $sM^{\text{exp}}$  von  $\text{Au}_{17}^-$ :

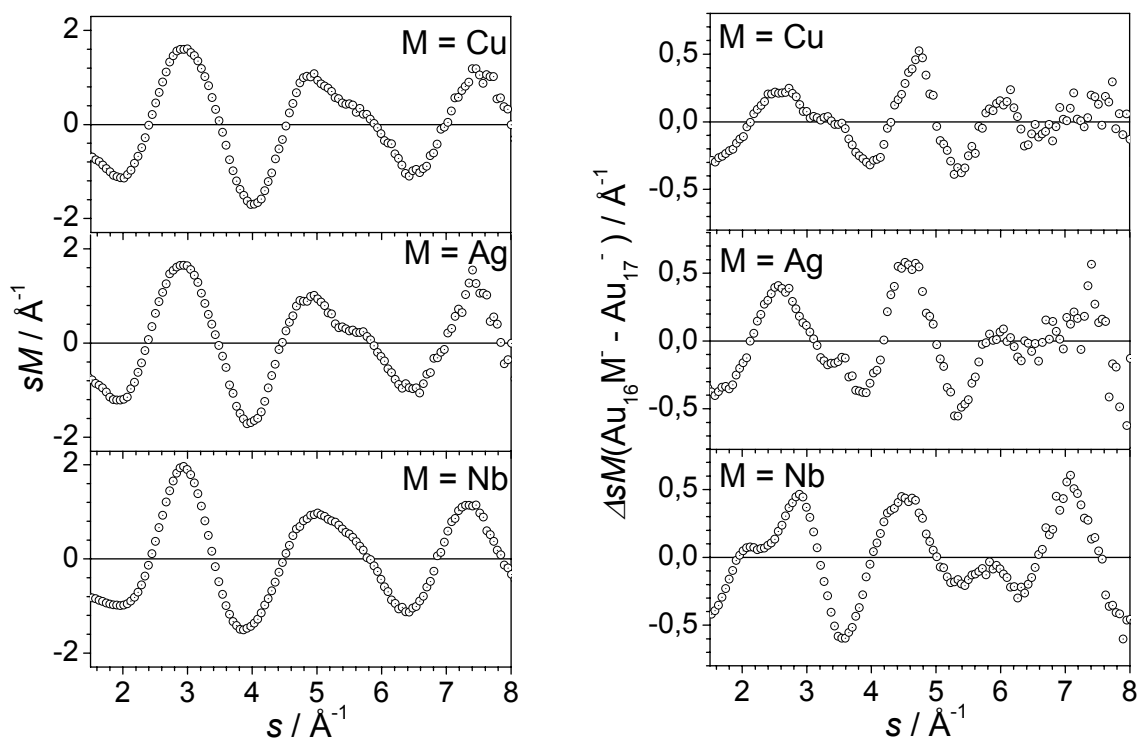


Abb. 11.12:  $sM^{\text{exp}}$ -Funktionen von  $\text{Au}_{16}M^-$  ( $M = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Nb}$ ) (links) und  $\Delta sM = sM^{\text{exp}}(\text{Au}_{16}M^-) - sM^{\text{exp}}(\text{Au}_{17}^-)$  (rechts)

An den Differenzen ist deutlich zu erkennen, daß die  $sM$ -Funktionen sich von denen für  $M = \text{Fe}, \text{Co}$  und  $\text{Ni}$  unterscheiden. Für  $M = \text{Nb}$  unterscheidet sich die  $sM$ -Funktion am stärksten von denen der anderen dotierten Goldcluster. Damit kann noch einmal die Abweichung von der tetraedrischen Struktur veranschaulicht werden, die  $\text{Au}_{16}\text{Cu}^-$  als Hauptanteil und  $\text{Au}_{16}\text{Ag}^-$  zu 50% in einer Mischung zugeordnet wurde (s. Kapitel 6).

Die Differenzen  $\Delta sM$  für  $M = \text{Cu}, \text{Ag}$  und  $\text{Nb}$  besitzen ebenfalls negative Werte bei  $s = 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ , was auf nicht-hohle Strukturen hindeutet.

Auch für  $\text{Au}_{17}\text{Ag}^-$  kann der Unterschied der experimentellen  $sM$ -Funktion zu derjenigen von  $\text{Au}_{18}^-$  gezeigt werden, die im Folgenden abgebildet ist:

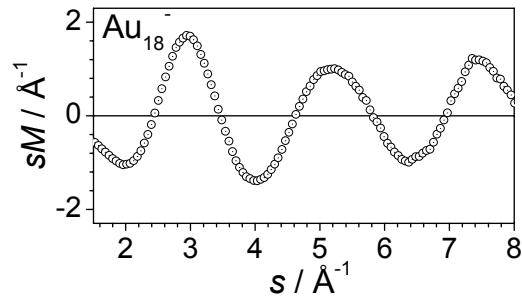


Abb. 11.13: Experimentelle  $sM$ -Funktion von  $\text{Au}_{18}^-$

Folgende Abbildung zeigt die  $sM^{\text{exp}}$ -Funktion von  $\text{Au}_{17}\text{Ag}^-$ , sowie deren Differenz zu  $sM^{\text{exp}}$  von  $\text{Au}_{18}^-$ :

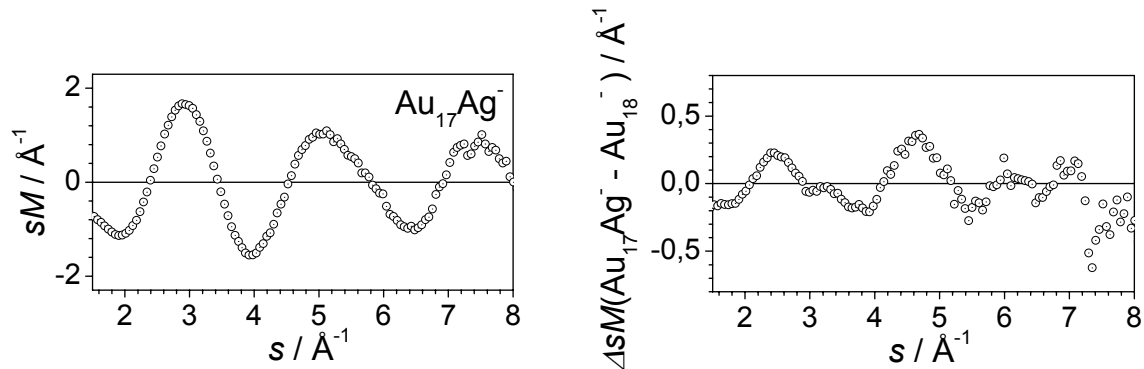


Abb. 11.14:  $sM^{\text{exp}}$ -Funktion von  $\text{Au}_{17}\text{Ag}^-$  (links),  $\Delta sM = sM^{\text{exp}}(\text{Au}_{17}\text{Ag}^-) - sM^{\text{exp}}(\text{Au}_{18}^-)$  (rechts)

Es ist eine Ähnlichkeit zu der Form der Differenzfunktion von  $\text{Au}_{16}\text{Ag}^-$  zu erkennen. Auch hier ist der Wert von  $\Delta sM$  bei  $s = 1,5 \text{\AA}^{-1}$  negativ, was auf eine nicht-hohle Struktur des dotierten Goldclusters hindeutet. Allerdings besitzt  $\Delta sM$  dort einen kleineren Betrag als bei  $\text{Au}_{16}\text{Ag}^-$ , da bei  $\text{Au}_{18}^-$  nicht nur eine Käfigstruktur bildet, sondern eine Mischung mit einer pyramidalen Struktur (Verhältnis ca. 0,8 / 0,2) vorliegt (s. Kapitel 5).

## 11.5 Koaleszenz von Palladiumclusteranionen in der Paulfalle

Für die Herstellung von Clustermaterialien ist die Untersuchung von Koaleszenzeffekten von Bedeutung. Ein unerwünschter Effekt wäre die Agglomeration massenselektierter Cluster auf der Oberfläche, die zum Verlust der größenspezifischen Eigenschaften führt. Dahingegen werden Koaleszenzeffekte für die Erzeugung von Nanostrukturen, wie z.B. Leiterbahnen, genutzt.<sup>135</sup> Beispielsweise lassen sich Palladium-Nanodrähte durch Selbstanordnung („self-assembly“) erzeugen;<sup>136</sup> hierzu wurde auch theoretisch ein möglicher Mechanismus untersucht.<sup>137</sup> Zur Koaleszenz existieren verschiedene Molekulardynamikuntersuchungen, z.B. für den  $\text{Au}_{1055}$ -Cluster<sup>138</sup>, für die Zusammenlagerung zweier ikosaedrischer  $\text{Pb}_{565}$ -Cluster<sup>139</sup> und die zweier  $\text{Fe}_n$ -Cluster ( $n = 150\text{--}5000$ )<sup>140</sup>. Die Berechnungen beschäftigen sich u.a. mit der Frage, unter welchen Bedingungen der resultierende Cluster die sphärische Minimumstruktur annimmt. Bei einem Experiment mit konstanter Temperatur, z.B. auf einer Oberfläche, ist nach dem Zusammentreffen der Cluster zur Umlagerung in eine längliche Struktur eine bestimmte Temperatur notwendig, die Koaleszenztemperatur. Diese kann niedriger als die Schmelztemperatur sein. Für die Extrapolation zum Festkörper wird sich diese natürlich dem Schmelzpunkt annähern. Bei einem Experiment mit konstanter Energie wird bei der Koaleszenz durch Reduzierung der Oberflächenenergie die Temperatur des Clusters erhöht.<sup>137</sup> Es besteht somit die Möglichkeit, daß der koaleszierte Cluster geschmolzen ist, obwohl es die Edukte nicht waren, auch da die Schmelzpunkte der Cluster größenabhängig sind.

Zur Koaleszenz von geladenen Clustern in Ionenfallen existieren bisher keine Untersuchungen. Im Folgenden sollen Koaleszenzeffekte in der Paulfalle bei  $100 \pm 2$  K, die im Rahmen dieser Arbeit beobachtet wurden, beschrieben werden. Nach dem Einfangen der anfänglichen Clusterverteilungen wurde kein weiteres Helium in die Paulfalle geleitet, so daß alle Koaleszenzexperimente bei einem Druck von  $10^{-9}$  mbar durchgeführt wurden.

### Zeitliche Entwicklung

Es wurde eine in der Paulfalle gespeicherte Clusterverteilung  $\text{Pd}_{19}^-$ – $\text{Pd}_{21}^-$  betrachtet. Nach 5 s Wartezeit bildeten sich größere Monoanionen (v.a.  $\text{Pd}_{40}^-$ – $\text{Pd}_{42}^-$ ), die ca. 0,4% des Gesamtsignals darstellen:

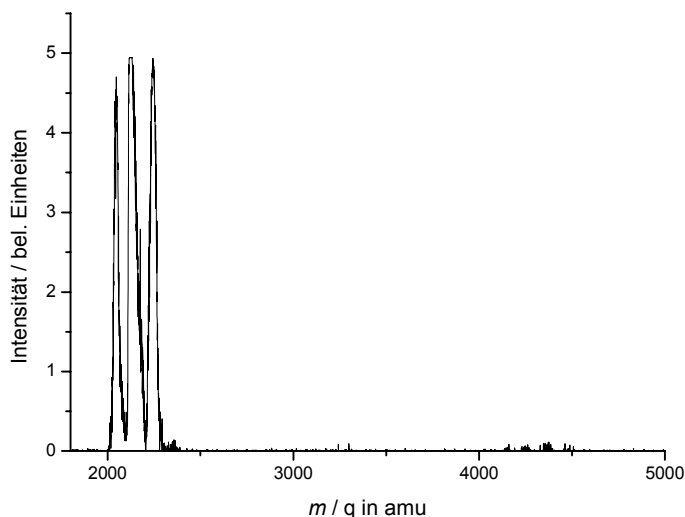


Abb. 11.15:  $\text{Pd}_{19}^-$ – $\text{Pd}_{21}^-$  (links) nach 5 s Wartezeit, Bildung von Monoanionen (rechts)

Nach längerer Wartezeit kam eine weitere Clusterverteilung hinzu, an den  $m/q$  Abständen ist erkennbar, daß es sich um Dianionen handelt, da die Signale untereinander den halben Abstand von denen der Monoanionenverteilung besitzen. Diese Dianionen sind aus beiden Clusterverteilungen kombiniert entstanden (v.a.  $\text{Pd}_{59}^{2-}$ – $\text{Pd}_{64}^{2-}$ ). Nach 60 s stellen diese ca. 5% des Gesamtsignals dar, die Verteilung der größeren Monoanionen ca. 3%.

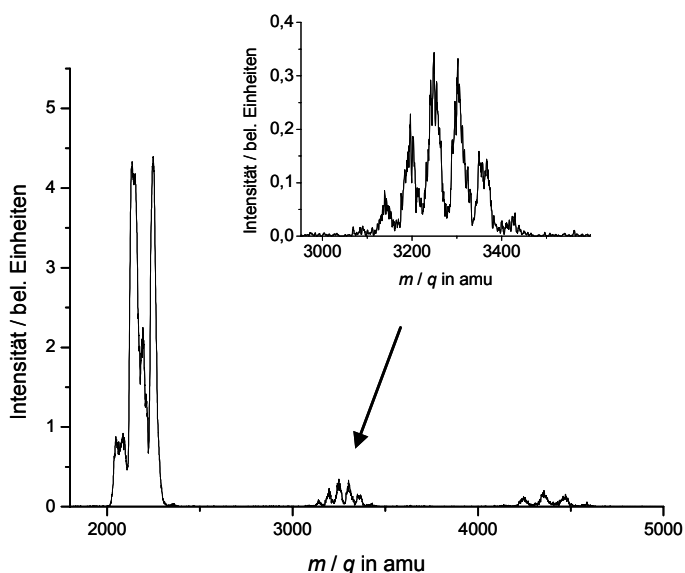


Abb. 11.16:  $\text{Pd}_{19}^-$ – $\text{Pd}_{21}^-$  (links) nach 60 s Wartezeit, Bildung von Monoanionen (rechts) und Dianionen (Mitte)

Überlagert von der linken Clusterverteilung wurden möglicherweise auch kleinere Dianionen (ca.  $\text{Pd}_{40}^{2-}$ ) gebildet, die aber nur schwer quantifiziert werden können. Man erkennt Zwi-

schenpeaks, die nach einer Wartezeit von 120 s noch deutlicher werden, diese können allerdings auch ein Artefakt des Paulfallenmassenspektrums darstellen. Falls sich aus der mittleren Clusterverteilung unter Elektronenverlust Monoanionen bilden würden (ca.  $\text{Pd}_{60}^-$ ), so würden diese nicht mehr gespeichert werden.

Führt man dasselbe Experiment an einer Verteilung kleinerer Cluster durch ( $\text{Pd}_{12}^-$ – $\text{Pd}_{14}^-$ ), so erhält man nur wenige koaleszierte Monoanionen (ca. 3% des Gesamtsignals nach 60 s Wartezeit) und keine Dianionen.

### Vergleich der Koaleszenzprodukte eines einzelnen Clusters und eines Clusters mit einer Clusterverteilung

Betrachtet wurde zunächst  $\text{Pd}_{20}^-$  nach 60 s Wartezeit. Es entsteht zunächst  $\text{Pd}_{40}^-$  und anschließend  $\text{Pd}_{60}^{2-}$ , analog zu Abb. 11.16. Möglich ist auch hier, daß  $\text{Pd}_{40}^{2-}$  vom ersten Peak überlagert ist.

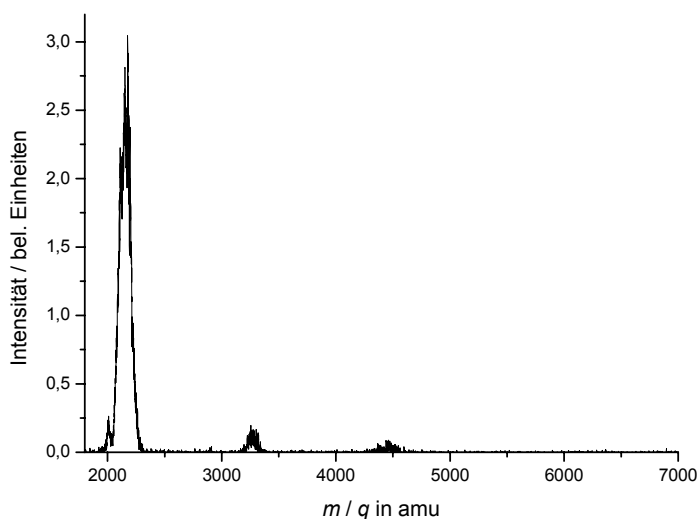


Abb. 11.17:  $\text{Pd}_{20}^-$  (links) nach 60 s Wartezeit, Bildung eines Monoanions (rechts) und eines Dianions (Mitte)

Anschließend wurde zum Vergleich  $\text{Pd}_{20}^-$  und eine Clusterverteilung von ca.  $\text{Pd}_{52}^-$  bis  $\text{Pd}_{59}^-$  betrachtet. Es entstanden bevorzugt kombinierte Dianionen (ca.  $\text{Pd}_{72}^{2-}$ – $\text{Pd}_{77}^{2-}$ ), folgendes Massenspektrum wurde nach 60 s Wartezeit aufgezeichnet:

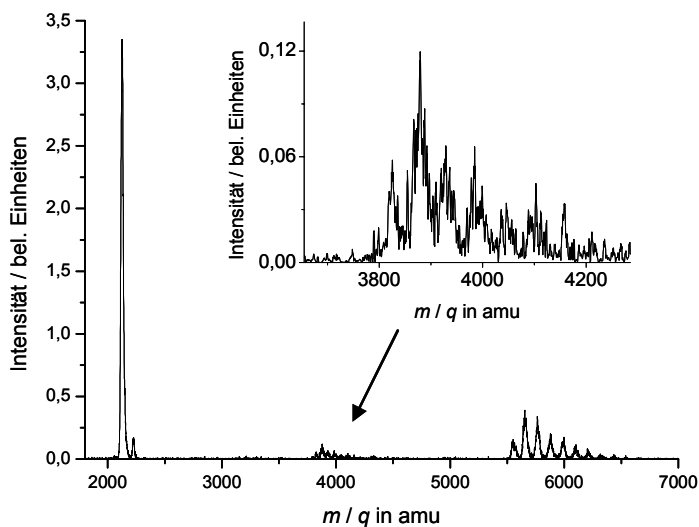


Abb. 11.18:  $\text{Pd}_{20}^-$  (links) und  $\text{Pd}_{52}^- - \text{Pd}_{59}^-$  (rechts) nach 60 s Wartezeit, Bildung von Dianionen (Mitte)

Zunächst verifiziert dies, daß tatsächlich Koaleszenz stattgefunden hat. Alle bisher gezeigten Massenspektren hätten theoretisch auch aus Zerfall von Multianionen entstehen können, die dieselben bzw. ähnliche  $m/q$ -Verhältnisse wie die Ausgangsclusterverteilung besitzen und somit im Massenspektrum überlagert gewesen wären. Im Gegensatz dazu kann  $\text{Pd}_{72}^{2-} - \text{Pd}_{77}^{2-}$  nur aus Koaleszenz der beiden Clusterverteilungen entstanden sein.

Des Weiteren ist auffällig, daß die zwischen beiden Clusterverteilungen kombinierte Reaktion bevorzugt ist, die Produkte aus Abb. 11.17 werden hier innerhalb der Nachweisgrenze nicht beobachtet. Allerdings würden Monoanionen, die aus Koaleszenz der Clusterverteilung um  $\text{Pd}_{55}^-$  mit sich selbst entstanden sind, nicht mehr gespeichert werden.

## Diskussion

Eine Voraussetzung für die Koaleszenz der Palladiumclusteranionen ist, daß sich sehr viele Ionen in der Falle befinden. Eine weitere Voraussetzung wird dadurch dargestellt, daß die Speicherung bei einem ausreichend großen  $q_z$ -Wert (s. Kapitel 3) stattfindet, bei  $q_z \leq 0,3$  sind die Koaleszenzeffekte zu vernachlässigen. Dies wurde hier für  $\text{Pd}_{20}^-$  untersucht, dort waren bei  $q_z = 0,30$  nach 60 s innerhalb der Nachweisgrenze keine Koaleszenzprodukte zu beobachten, während mit steigendem  $q_z$  (0,34 und 0,40) Koaleszenzprodukte in ansteigender Anzahl zu beobachten waren. Im Umkehrschluß heißt dies, daß unerwünschte Koaleszenz vermieden werden kann, wenn die Clusterionen bei  $q_z \leq 0,3$  gespeichert werden. Die Koaleszenzexperimente mit den Palladiumclusterionen wurden bei  $q_z \approx 0,44$  für die Clusterio-



nenverteilung um  $\text{Pd}_{20}^-$  durchgeführt, die zweite Clusterionenverteilung um  $\text{Pd}_{55}^-$  besaß dabei  $q_z \approx 0,18$ .

Im Modell des parabolischen Pseudopotentials in der Paulfalle ist die mittlere kinetische Energie der Ionen proportional zum Quadrat des  $q_z$ -Wertes.<sup>31</sup> Daß die Koaleszenz erst ab einem bestimmten  $q_z$ -Wert stattfindet, bedeutet vermutlich, daß dafür eine ausreichende kinetische Energie vorhanden sein muß. Offensichtlich muß aber nur ein Koaleszenzedukt diese kinetische Energie besitzen, was bei der Koaleszenz der zwei Clusterionenverteilungen deutlich wird.

Es wäre interessant, Experimente zur Kinetik der Koaleszenz und zur Temperaturabhängigkeit des Effektes durchzuführen. Des Weiteren könnte das Verhalten von Kationen und auch von Clustern anderer Metalle untersucht werden. Interessant wäre ebenfalls eine strukturelle Untersuchung der Koaleszenzprodukte. Da es schwierig abzuschätzen ist, welche Energie beim Zusammenstoß frei wird und ob die resultierende Aufheizung des Clusters zur Bildung einer sphärischen Struktur ausreicht oder ob längliche Strukturen entstehen, müßten die Strukturen experimentell untersucht werden. Allerdings ist dies schwer zu realisieren, da die Koaleszenzprodukte nur bei ausreichend großer Anzahl der Edukte entstehen und dies nur in geringer Ausbeute.

## 12. Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> M. Haruta, *Catalysis Today* **36**, 153 (1997).
- <sup>2</sup> A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W. D. Schneider, H. Häkkinen, R. N. Barnett, and U. Landman, *J. Phys. Chem. A* **103**, 9573 (1999); B. Yoon, H. Häkkinen, U. Landman, A. S. Wörz, J. M. Antonietti, S. Abbet, K. Judai, and U. Heiz, *Science* **307**, 403 (2005).
- <sup>3</sup> F. Furche, R. Ahlrichs, P. Weis, C. Jacob, S. Gilb, T. Bierweiler, and M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **117**, 6982 (2002).
- <sup>4</sup> J. Li, X. Li, H. J. Zhai, and L. S. Wang, *Science* **299**, 864 (2003).
- <sup>5</sup> H. Häkkinen, M. Moseler, O. Kostko, N. Morgner, M. A. Hoffmann, and B. v. Issendorff, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 093401 (2004).
- <sup>6</sup> P. Gruene, D. M. Rayner, B. Redlich, A. F. G. van der Meer, J. T. Lyon, G. Meijer, and A. Fielicke, *Science* **321**, 674 (2008).
- <sup>7</sup> S. Gilb, K. Jacobsen, D. Schooss, F. Furche, R. Ahlrichs, and M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **121**, 4619 (2004).
- <sup>8</sup> M. Maier-Borst, D. B. Cameron, M. Rokni, and J. H. Parks, *Phys. Rev. A* **59**, R3162 (1999); S. Krückeberg, D. Schooss, M. Maier-Borst, and J. H. Parks, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4494 (2000).
- <sup>9</sup> M. N. Blom, Dissertation, Universität Karlsruhe (2005).
- <sup>10</sup> D. Schooss, M. N. Blom, J. H. Parks, B. v. Issendorff, H. Haberland, and M. M. Kappes, *Nano Letters* **5**, 1972 (2005).
- <sup>11</sup> M. N. Blom, D. Schooss, J. Stairs, and M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **124**, 244308 (2006).
- <sup>12</sup> A. Lechtken, C. Neiss, J. R. Stairs, and D. Schooss, *J. Chem. Phys.* **129**, 154304 (2008).
- <sup>13</sup> A. Lechtken, D. Schooss, J. R. Stairs, M. N. Blom, F. Furche, N. Morgner, O. Kostko, B. v. Issendorff, and M. M. Kappes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 2944 (2007)
- <sup>14</sup> H. Häkkinen, B. Yoon, U. Landman, X. Li, H. J. Zhai, and L. S. Wang, *J. Phys. Chem. A* **107**, 6168 (2003).
- <sup>15</sup> B. Yoon, P. Koskinen, B. Huber, O. Kostko, B. v. Issendorff, H. Häkkinen, M. Moseler, and U. Landman, *ChemPhysChem* **8**, 157 (2007).
- <sup>16</sup> X. Xing, B. Yoon, U. Landman, and J. H. Parks, *Phys. Rev. B* **74**, 165423 (2006).
- <sup>17</sup> S. Bulusu, X. Li, L. S. Wang, and X. C. Zeng, *PNAS* **103**, 8326 (2006).
- <sup>18</sup> S. Gilb, P. Weis, F. Furche, R. Ahlrichs, and M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **116**, 4094 (2002).
- <sup>19</sup> H. J. Zhai, J. Li, and L. S. Wang, *J. Chem. Phys.* **121**, 8369 (2004).
- <sup>20</sup> L. M. Wang, S. Bulusu, H. J. Zhai, X. C. Zeng, and L. S. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 2915 (2007).
- <sup>21</sup> L. M. Wang, J. Bai, A. Lechtken, W. Huang, D. Schooss, M. M. Kappes, X. C. Zeng, and

- L. S. Wang, Phys. Rev. B **79**, 033413 (2009).
- <sup>22</sup> L. F. Cui, X. Huang, L. M. Wang, D. Y. Zubarev, A. I. Boldyrev, J. Li, and L. S. Wang, J. Am. Chem. Soc. **128**, 8390 (2006).
- <sup>23</sup> P. Debye, Ann. Phys. **46**, 809 (1915).
- <sup>24</sup> C. H. Davisson and L. H. Germer, Nature **119**, 558 (1927).
- <sup>25</sup> H. Mark and R. Wierl, Z. Phys. **60**, 741 (1930).
- <sup>26</sup> I. Hargittai, and M. Hargittai (Editors), *Stereochemical Applications of Gas-Phase Electron Diffraction, A: The electron diffraction Technique*, VCH, New York, 1988.
- <sup>27</sup> A. J. C. Wilson, E. Prince, *International Tables for Crystallography*, Volume C, 2<sup>nd</sup> Edition, Kluwer Academic Publishers, 1999.
- <sup>28</sup> H. Haberland, M. Karrais, and M. Mall, Z. Phys. D **20**, 413 (1991); H. Haberland, M. Karrais, M. Mall, and Y. Thurner, J. Vac. Sci. Technol. A **10**, 3266 (1992).
- <sup>29</sup> W. C. Wiley, and I. H. McLaren, Rev. Sci. Instr. **26**, 1150 (1955).
- <sup>30</sup> W. Paul, Rev. Mod. Phys. **62**, 531 (1990).
- <sup>31</sup> R. E. March, and J. F. J. Todd (Editors), *Practical Aspects of Ion Trap Mass Spectrometry*, Volume I: *Fundamentals of Ion Trap Mass Spectrometry*, CRC Press, Boca Raton, 1995, and references therein.
- <sup>32</sup> F. G. Major, and H. G. Dehmelt, Phys. Rev. **170**, 91 (1968).
- <sup>33</sup> L. Chen, T. C. L. Wang, T. L. Ricca, and A. G. Marshall, Anal. Chem. **59**, 449 (1987).
- <sup>34</sup> S. H. Guan, and A. G. Marshall, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes **158**, 5 (1996).
- <sup>35</sup> W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim (2001).
- <sup>36</sup> A. D. Becke, Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).
- <sup>37</sup> J. P. Perdew, Phys. Rev. B **33**, 8822 (1986).
- <sup>38</sup> F. Furche, and J. P. Perdew, J. Chem. Phys. **124**, 044103 (2006).
- <sup>39</sup> J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria, Phys. Rev. Lett. **91**, 146401 (2003).
- <sup>40</sup> J. P. Perdew, J. Tao, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. **119**, 12129 (2003).
- <sup>41</sup> R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, and C. Kölmel, Chem. Phys. Lett. **162**, 165 (1989).
- <sup>42</sup> <http://www.turbomole.com>
- <sup>43</sup> M. P. Johansson, A. Lechtken, D. Schooss, M. M. Kappes, and F. Furche, Phys. Rev. A **77**, 053202 (2008).
- <sup>44</sup> K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, and R. Ahlrichs, Chem. Phys. Lett. **242**, 652 (1995).
- <sup>45</sup> K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, and R. Ahlrichs, Theor. Chem. Acc. **97**, 119 (1997).
- <sup>46</sup> E. M. Fernández, J. M. Soler, I. L. Garzón, and L. C. Balbás, Int. J. Quant. Chem. **101**, 740

- (2005).
- <sup>47</sup> F. Remacle, and E. S. Kryachko, *J. Chem. Phys.* **122**, 044304 (2005).
- <sup>48</sup> P. Koskinen, H. Häkkinen, B. Huber, B. v. Issendorff, and M. Moseler, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 015701 (2007).
- <sup>49</sup> S. Bulusu, X. Li, L. S. Wang, and X. C. Zeng, *J. Phys. Chem. C* **111**, 4190 (2007).
- <sup>50</sup> M. P. Johansson, D. Sundholm, and J. Vaara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2678 (2004); X. Gu, M. Ji, S. H. Wei, and X. G. Gong, *Phys. Rev. B* **70**, 205401 (2004).
- <sup>51</sup> Y. Gao, and X. C. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 3698 (2005).
- <sup>52</sup> J. Wang, J. Jellinek, J. Zhan, Z. Chen, R. B. King, and P. v. Ragué Schleyer, *J. Phys. Chem. A* **109**, 9265 (2005); D. Tian, J. Zhao, B. Wang, and R. B. King, *J. Phys. Chem. A* **111**, 411 (2007).
- <sup>53</sup> A. J. Karttunen, M. Linnolahti, T. A. Pakkanen, and P. Pyykkö, *Chem. Commun.*, 465 (2008).
- <sup>54</sup> W. Fa, and J. Dong, *J. Chem. Phys.* **124**, 114310 (2006).
- <sup>55</sup> M. Ji, X. Gu, X. Li, X. Gong, J. Li, and L. S. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 7119 (2005).
- <sup>56</sup> A. F. Jalbout, F. F. Contreras-Torres, L. A. Pérez, and I. L. Garzón, *J. Phys. Chem. A* **112**, 353 (2008).
- <sup>57</sup> K. J. Taylor, C. L. Pettiette-Hall, O. Cheshnovsky, and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **96**, 3319 (1992).
- <sup>58</sup> X. Gu, S. Bulusu, X. Li, X. C. Zeng, J. Li, X. G. Gong, and L. S. Wang, *J. Phys. Chem. C* **111**, 8228 (2007).
- <sup>59</sup> W. Huang, M. Ji, C. D. Dong, X. Gu, L. M. Wang, X. G. Gong, and L. S. Wang, *ACS Nano* **2**, 897 (2008).
- <sup>60</sup> J. Wang, G. Wang, and J. Zhao, *Phys. Rev. B* **66**, 035418 (2002).
- <sup>61</sup> L. Xiao, and L. Wang, *Chem. Phys. Lett.* **392**, 452 (2004).
- <sup>62</sup> A. Lechtken, C. Neiss, P. Weis, M. M. Kappes, and D. Schooss, in preparation for *Phys. Chem. Chem. Phys.*.
- <sup>63</sup> E. M. Fernández, J. M. Soler, I. L. Garzón, and L. C. Balbás, *Phys. Rev. B* **70**, 165403 (2004).
- <sup>64</sup> V. Bonacic-Koutecký, J. Burda, R. Mitric, M. Ge, G. Zampella, and P. Fantucci, *J. Chem. Phys.* **117**, 3120 (2002).
- <sup>65</sup> H. Häkkinen, M. Moseler, and U. Landman, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 033401 (2002).
- <sup>66</sup> H. Grönbeck, and P. Broqvist, *Phys. Rev. B* **71**, 073408 (2005).
- <sup>67</sup> M. J. López, P. A. Marcos, and J. A. Alonso, *J. Chem. Phys.* **104**, 1056 (1996).
- <sup>68</sup> A. Rapallo, G. Rossi, R. Ferrando, A. Fortunelli, B. C. Curley, L. D. Lloyd, G. M. Tarbuck, and R. L. Johnston, *J. Chem. Phys.* **122**, 194308 (2005).
- <sup>69</sup> S. Darby, T. V. Mortimer-Jones, R. L. Johnston, and C. Roberts, *J. Chem. Phys.* **116**, 1536

- (2002).
- <sup>70</sup> R. Mitric, C. Bürgel, J. Burda, V. Bonacic-Koutecký, and P. Fantucci, *Eur. Phys. J. D* **24**, 41 (2003).
- <sup>71</sup> H. M. Lee, M. Ge, B. R. Sahu, P. Tarakeshwar, and K. S. Kim, *J. Phys. Chem. B* **107**, 9994 (2003).
- <sup>72</sup> P. Weis, O. Welz, E. Vollmer, and M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **120**, 677 (2004).
- <sup>73</sup> E. M. Fernández, M. B. Torres, and L. C. Balbás, *Int. J. Quant. Chem.* **99**, 39 (2004).
- <sup>74</sup> M. B. Torres, E. M. Fernández, and L. C. Balbás, *Phys. Rev. B* **71**, 155412 (2005).
- <sup>75</sup> S. Neukermans, E. Janssens, H. Tanaka, R. E. Silverans, and P. Lievens, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 033401 (2003).
- <sup>76</sup> P. Pyykkö, and N. Runeberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 2174 (2002).
- <sup>77</sup> K. Manninen, P. Pyykkö, and H. Häkkinen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 2208 (2005).
- <sup>78</sup> X. Li, B. Kiran, J. Li, H. J. Zhai, and L. S. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 4786 (2002).
- <sup>79</sup> Y. Gao, S. Bulusu, X. C. Zeng, *ChemPhysChem* **7**, 2275 (2006).
- <sup>80</sup> Y. Gao, S. Bulusu, and X. C. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 15680 (2005).
- <sup>81</sup> W. Fa, and J. Dong, *J. Chem. Phys.* **128**, 144307 (2008).
- <sup>82</sup> S. Zorriasatein, K. Joshi, and D. G. Kanhere, *J. Chem. Phys.* **128**, 184314 (2008).
- <sup>83</sup> L. M. Wang, S. Bulusu, W. Huang, R. Pal, L. S. Wang, and X. C. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 15136 (2007).
- <sup>84</sup> <http://www.webelements.com>
- <sup>85</sup> L. M. Wang, R. Pal, W. Huang, X. C. Zeng, and L. S. Wang, to be published.
- <sup>86</sup> D. G. Leopold, J. Ho, and W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **86**, 1715 (1987).
- <sup>87</sup> K. J. Taylor, C. L. Pettiette-Hall, O. Cheshnovsky, and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **96**, 3319 (1992).
- <sup>88</sup> O. Kostko, N. Morgner, M. A. Hoffmann, and B. v. Issendorff, *Eur. Phys. J. D* **34**, 133 (2005).
- <sup>89</sup> D. R. G. Mitchell, and S. E. Donnelly, *Philosoph. Mag. A* **63**, 747 (1991).
- <sup>90</sup> R. E. Honig, *J. Chem. Phys.* **21**, 573 (1952).
- <sup>91</sup> K. A. Gingerich, A. Desideri, and D. L. Cocke, *J. Chem. Phys.* **62**, 731 (1975); G. Meloni, R. W. Schmude, Jr., J. E. Kingcade, Jr., and K. A. Gingerich, *J. Chem. Phys.* **113**, 1852 (2000).
- <sup>92</sup> T. P. Martin, and H. Schaber, *J. Chem. Phys.* **83**, 855 (1985).
- <sup>93</sup> K. LaiHing, R. G. Wheeler, W. L. Wilson, and M. A. Duncan, *J. Chem. Phys.* **87**, 3401 (1987).
- <sup>94</sup> A. A. Shvartsburg, and M. F. Jarrold, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2530 (2000).
- <sup>95</sup> K. Joshi, D. G. Kanhere, and S. A. Blundell, *Phys. Rev. B* **66**, 155329 (2002).
- <sup>96</sup> F. C. Chuang, C. Z. Wang, S. Ögut, J. R. Chelikowsky, and K. M. Ho, *Phys. Rev. B* **69**,

- 165408 (2004).
- <sup>97</sup> K. Joshi, D. G. Kanhere, and S. A. Blundell, *Phys. Rev. B* **67**, 235413 (2003).
- <sup>98</sup> G. A. Breaux, C. M. Neal, B. Cao, and M. F. Jarrold, *Phys. Rev. B* **71**, 073410 (2005).
- <sup>99</sup> A. A. Shvartsburg, and M. F. Jarrold, *Phys. Rev. A* **60**, 1235 (1999).
- <sup>100</sup> K. M. Ho, A. A. Shvartsburg, B. Pan, Z. Y. Lu, C. Z. Wang, J. G. Wacker, J. L. Fye, and M. F. Jarrold, *Nature* **392**, 582 (1998).
- <sup>101</sup> A. A. Shvartsburg, and M. F. Jarrold, *Chem. Phys. Lett.* **317**, 615 (2000).
- <sup>102</sup> Y. Tai, J. Murakami, C. Majumder, V. Kumar, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, *Eur. Phys. J. D* **24**, 295 (2003).
- <sup>103</sup> Z. Y. Lu, C. Z. Wang, and K. M. Ho, *Phys. Rev. B* **61**, 2329 (2000).
- <sup>104</sup> C. Majumder, V. Kumar, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **64**, 233405 (2001).
- <sup>105</sup> S. Schäfer, B. Assadollahzadeh, M. Mehring, P. Schwerdtfeger, and R. Schäfer, *J. Phys. Chem. A* **112**, 12312 (2008).
- <sup>106</sup> G. Ganteför, M. Gausa, K. H. Meiwes-Broer, and H. O. Lutz, *Z. Phys. D* **12**, 405 (1989).
- <sup>107</sup> B. Wang, L. M. Molina, M. J. López, A. Rubio, J. A. Alonso, and M. J. Stott, *Ann. Phys.* **7**, 107 (1998).
- <sup>108</sup> L. F. Cui, L. M. Wang, and L. S. Wang, *J. Chem. Phys.* **126**, 064505 (2007).
- <sup>109</sup> E. Oger, R. Kelting, P. Weis, A. Lechtken, D. Schooss, N. R. M. Crawford, R. Ahlrichs, and M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* (in press).
- <sup>110</sup> V. Kumar, and Y. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 859 (2002).
- <sup>111</sup> D. Kummer, and L. Diehl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **9**, 895 (1970); J. D. Corbett, and P. A. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3313 (1977); J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **85**, 383 (1985).
- <sup>112</sup> A. Yokozeki, and G. D. Stein, *J. Appl. Phys.* **49**, 224 (1978).
- <sup>113</sup> M. E. Geusic, R. R. Freeman, and M. A. Duncan, *J. Chem. Phys.* **88**, 163 (1987).
- <sup>114</sup> M. E. Geusic, R. R. Freeman, and M. A. Duncan, *J. Chem. Phys.* **89**, 223 (1988).
- <sup>115</sup> M. M. Ross, and S. W. McElvany, *J. Chem. Phys.* **89**, 4821 (1988).
- <sup>116</sup> M. Broyer, *Phys. Scr.* **T26**, 84 (1989); D. Rayane, P. Melinon, B. Tribollet, B. Cabaud, A. Hoareau, and M. Broyer, *J. Chem. Phys.* **91**, 3100 (1989).
- <sup>117</sup> T. M. Bernhardt, B. Kaiser, and K. Rademann, *Z. Phys. D* **40**, 327 (1997).
- <sup>118</sup> M. L. Polak, J. Ho, G. Gerber, and W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **95**, 3053 (1991).
- <sup>119</sup> M. Gausa, R. Kaschner, G. Seifert, J. H. Faehrmann, H. O. Lutz, and K. H. Meiwes-Broer, *J. Chem. Phys.* **104**, 9719 (1996).
- <sup>120</sup> S. Yin, X. Xu, R. Moro, and W. A. de Heer, *Phys. Rev. B* **72**, 174410 (2005).
- <sup>121</sup> R. Kaschner, U. Saalman, G. Seifert, and M. Gausa, *Int. J. Quant. Chem.* **56**, 771 (1995).
- <sup>122</sup> A. N. Kuznetsov, L. Kloo, M. Lindsjö, J. Rosdahl, and H. Stoll, *Chem. Eur. J.* **7**, 2821 (2001).

- <sup>123</sup> J. M. Jia, G. B. Chen, D. N. Shi, and B. L. Wang, *Eur. Phys. J. D* **47**, 359 (2008).
- <sup>124</sup> L. Gao, P. Li, H. Lu, S. F. Li, and Z. X. Guo, *J. Chem. Phys.* **128**, 194304 (2008).
- <sup>125</sup> M. Häser, and O. Treutler, *J. Chem. Phys.* **102**, 3703 (1995).
- <sup>126</sup> P. Ballone, and R. O. Jones, *J. Chem. Phys.* **100**, 4941 (1994).
- <sup>127</sup> Y. Zhao, W. Xu, Q. Li, Y. Xie, H. F. Schaefer III, *J. Comput. Chem.* **25**, 907 (2004).
- <sup>128</sup> J. Zhao, X. Zhou, X. Chen, J. Wang, and J. Jellinek, *Phys. Rev. B* **73**, 115418 (2006).
- <sup>129</sup> X. Zhou, J. Zhao, X. Chen, and W. Lu, *Phys. Rev. A* **72**, 053203 (2005).
- <sup>130</sup> H. K. Yuan, H. Chen, A. L. Kuang, Y. Miao, and Z. H. Xiong, *J. Chem. Phys.* **128**, 094305 (2008).
- <sup>131</sup> C. M. Neal, A. K. Starace, and M. F. Jarrold, *Phys. Rev. B* **76**, 054113 (2007).
- <sup>132</sup> Titration von Au<sub>12</sub><sup>-</sup> und Au<sub>18</sub><sup>-</sup> mit O<sub>2</sub>: B. v. Issendorff *et al.*, unpublished.
- <sup>133</sup> Pyramidale Struktur aus: S. Bulusu, X. Li, L. S. Wang, and X. C. Zeng, *J. Phys. Chem. C* **111**, 4190 (2007); flach-dreidimensionale Struktur: X. C. Zeng *et al.*, unpublished.
- <sup>134</sup> R. Ahlrichs, and S. D. Elliott, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 13 (1999).
- <sup>135</sup> J. Schmelzer, S. A. Brown, A. Wurl, M. Hyslop, and R. J. Blaikie, *Phys. Rev. Lett* **88**, 226802 (2002).
- <sup>136</sup> Z. Shi, S. Wu, and J. A. Szpunar, *Nanotechnology* **17**, 2161 (2006).
- <sup>137</sup> F. Vines, F. Illas, and K. M. Neyman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 7094 (2007).
- <sup>138</sup> L. J. Lewis, P. Jensen, and J. L. Barrat, *Phys. Rev. B* **56**, 2248 (1997).
- <sup>139</sup> S. Hendy, S. A. Brown, and M. Hyslop, *Phys. Rev. B* **68**, 241403 (2003).
- <sup>140</sup> F. Ding, A. Rosén, and K. Bolton, *Phys. Rev. B* **70**, 075416 (2004).

## Publikationsliste

1. A. Lechtken, D. Schooss, J. R. Stairs, M. N. Blom, F. Furche, N. Morgner, O. Kostko, B. v. Issendorff, and M. M. Kappes, „Au<sub>34</sub><sup>-</sup> : A Chiral Gold Cluster?“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 2944 (2007);  
A. Lechtken, D. Schooss, J. R. Stairs, M. N. Blom, F. Furche, N. Morgner, O. Kostko, B. v. Issendorff, and M. M. Kappes, „Au<sub>34</sub><sup>-</sup> : ein chiraler Goldcluster?“, *Angew. Chem.* **119**, 3002 (2007).
2. A. Lechtken, C. Neiss, J. Stairs, and D. Schooss, „Comparative study of the structures of copper, silver, and gold icosamers: Influence of metal type and charge state“, *J. Chem. Phys.* **129**, 154304 (2008).
3. M. P. Johansson, A. Lechtken, D. Schooss, M. M. Kappes, and F. Furche, „2D-3D transition of gold cluster anions resolved“, *Phys. Rev. A* **77**, 053202 (2008).
4. A. Lechtken, C. Neiss, M. M. Kappes, and D. Schooss, „Structure Determination of Gold Clusters by Trapped Ion Electron Diffraction: Au<sub>14</sub><sup>-</sup> - Au<sub>19</sub><sup>-</sup>“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (accepted).
5. L. M. Wang, J. Bai, A. Lechtken, W. Huang, D. Schooss, M. M. Kappes, X. C. Zeng, and L. S. Wang, „Magnetic Doping of the Golden Cage Cluster: M@Au<sub>16</sub><sup>-</sup> (M = Fe, Co, Ni)“, *Phys. Rev. B* **79**, 033413 (2009).
6. E. Oger, R. Kelting, P. Weis, A. Lechtken, D. Schooss, N. R. M. Crawford, R. Ahlrichs, and M. M. Kappes, „Small tin cluster anions - transition from quasi-spherical to prolate structures“, *J. Chem. Phys.* (in press).



## Lebenslauf

Name	Anne Lechtken
Geburtstag	18. Januar 1982
Geburtsort	Ludwigshafen am Rhein
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig
1988 – 1992	Grundschule in Ludwigshafen
1992 – 2000	Carl-Bosch-Gymnasium Ludwigshafen
WS 2000 / 01 – SS 2003	Chemiestudium an der TU Kaiserslautern
WS 2000 / 01 – SS 2002	Jubiläumstipendium des Fonds der chemischen Industrie
Febr. 2003	Aufnahme in die Studienstiftung des deutschen Volkes
WS 2003 / 04 – SS 2005	Chemiestudium an der Universität Karlsruhe (TH) Diplomarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. M. M. Kappes zum Thema „Elektronenbeugung an massenselektierten Übergangsmetallclusterionen“
Aug. 2005	Diplom (Dipl. Chem.) der Universität Karlsruhe (TH)
seit Sept. 2005	Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Universität Karlsruhe (TH) und Anfertigung der Doktorarbeit am Institut für Nanotechnologie des Forschungszentrums Karlsruhe unter der Leitung von Prof. Dr. M. M. Kappes

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei den Personen bedanken, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- *Prof. Dr. M. M. Kappes* für die anspruchsvolle Themenstellung und die Unterstützung während meiner Arbeit
- *Dr. Detlef Schooß* für die gute Zusammenarbeit an der TIED-Apparatur und die wertvollen Anregungen zur Auswertung
- *Prof. Dr. R. Ahlrichs* für die gute Zusammenarbeit bei der Struktursuche von Zinnclustern und die freundliche Übernahme des Korreferats
- *Lars Walter* für die technische Unterstützung an der TIED-Apparatur, die Hilfe beim Umzug der Anlage und die nette Gesellschaft im Büro
- *Dr. Christian Neiß* für die gute Zusammenarbeit bei den Strukturbestimmungen von Gold- und Bismutclustern und das Korrekturlesen
- *Dr. Nedko Drebov* für die gute Zusammenarbeit bei der Struktursuche von Zinnclustern
- *Thomas Rapps* für die interessanten Diskussionen gegen Ende meiner Arbeit und die Unterstützung bei den Messungen der größeren Zinncluster
- *Dr. Jason Stairs* und *Dr. Martine Blom* für die Einführung in die TIED-Apparatur
- *Klaus Stree* für die Hilfe mit Elektronikproblemen, der feinmechanischen Werkstatt um *Herrn M. Schlenker* für die akkurate Herstellung von Werkstücken für TIED und *Florian Schinle* für die Hilfe beim Umzug der TIED-Apparatur
- *Dr. Mattias Kordel* und *Tatjana Karpuschkin* für die gute Atmosphäre im Büro, *Dr. Marco Neumaier* und *Dr. Oliver Kiowski* für die gemeinsamen Unternehmungen mit der (Teil-) Gruppe am Institut für Nanotechnologie
- Allen weiteren Kollegen und ehemaligen Mitarbeitern vom Arbeitskreis Kappes für die angenehme (Arbeits-) Stimmung
- *Meinen Eltern* und meinem Lebensgefährten *Urs Wiesel* für die stetige Unterstützung während meines Studiums und der Doktorarbeit