

# **Strukturen und Fragmentationsverhalten massenselektierter Blei-, Bismut- und Lanthanclusterionen**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

Karlsruher Institut für Technologie (KIT) – Universitätsbereich

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Rebecca Kelting

aus

Eutin

Dekan: Prof. Dr. M. Bastmeyer

Referent: Prof. Dr. M. M. Kappes

Korreferent: PD Dr. F. Weigend

Tag der mündlichen Prüfung: 20.04.2012



# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>3</b>
<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>5</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>7</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>9</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen .....</b>	<b>12</b>
<b>2.1 Ionenmobilität und Diffusion.....</b>	<b>12</b>
<b>2.2 Ionenmobilität und Stoßquerschnitt .....</b>	<b>15</b>
2.2.1 Impulsbilanz .....	15
2.2.2 Energiebilanz.....	17
2.2.3 Zusammenhang zwischen Ionenmobilität und Stoßquerschnitt.....	19
<b>2.3 Quantenchemische Berechnung von Strukturkandidaten.....</b>	<b>20</b>
2.3.1 Genetischer Algorithmus.....	20
2.3.2 Dichtefunktionaltheorie.....	21
<b>2.4 Bestimmung der Stoßquerschnitte der Kandidaten .....</b>	<b>26</b>
2.4.1 Projektionsnäherung .....	26
2.4.2 Exaktes-Harte-Kugel-Verfahren.....	27
2.4.3 Streuung an der Elektronendichte.....	28
2.4.4 Trajektorienrechnung anhand realistischer Potentiale .....	29
<b>2.5 Kollisionsinduzierte Dissoziation.....</b>	<b>29</b>
<b>3 Durchführung der Untersuchungen .....</b>	<b>31</b>
<b>3.1 Experimenteller Aufbau.....</b>	<b>31</b>
3.1.1 Überblick .....	31
3.1.2 Ionenquelle .....	32
3.1.3 Flugzeitmassenspektrometer mit Massenfilter .....	33
3.1.4 Driftzelle mit Ionentrichtern.....	36
3.1.5 Quadrupolmassenspektrometer und Detektor.....	38
<b>3.2 Experimentelle Durchführung und Auswertung .....</b>	<b>41</b>
3.2.1 Probenvorbereitung .....	41
3.2.2 Ionenmobilitätsmessung.....	42
3.2.3 Bestimmung des Fragmentationsverhaltens .....	43
<b>3.3 Weiterführende Untersuchungen.....</b>	<b>44</b>
3.3.1 Quantenchemische Berechnungen.....	44
3.3.2 Berechnung der Stoßquerschnitte der Strukturkandidaten.....	45
3.3.3 Berechnung der Fragmentations- und Kohäsionsenergien .....	46
<b>3.4 Fehlerbetrachtung .....</b>	<b>47</b>

---

<b>4</b>	<b>Bleicluster</b> .....	<b>49</b>
4.1	<b>Einleitung</b> .....	<b>49</b>
4.2	<b>Bleiclusteranionen</b> .....	<b>51</b>
4.2.1	Stoßquerschnitte und Strukturen.....	51
4.2.2	Fragmentationsverhalten .....	60
4.3	<b>Bleiclusterkationen</b> .....	<b>63</b>
4.3.1	Stoßquerschnitte und Strukturen.....	63
4.3.2	Fragmentationsverhalten .....	71
4.4	<b>Vergleich der Ladungszustände</b> .....	<b>75</b>
<b>5</b>	<b>Bismutcluster</b> .....	<b>80</b>
5.1	<b>Einleitung</b> .....	<b>80</b>
5.2	<b>Bismutclusterkationen</b> .....	<b>83</b>
5.2.1	Stoßquerschnitte und Strukturen.....	83
5.2.2	Fragmentationsverhalten .....	93
5.3	<b>Bismutclusteranionen</b> .....	<b>100</b>
5.3.1	Strukturen .....	100
5.3.2	Fragmentationsverhalten .....	110
5.4	<b>Vergleich der Ladungszustände</b> .....	<b>114</b>
<b>6</b>	<b>Lanthan- und Lanthanoxidcluster</b> .....	<b>116</b>
6.1	<b>Einleitung</b> .....	<b>116</b>
6.2	<b>Lanthanclusterkationen</b> .....	<b>118</b>
6.2.1	Stoßquerschnitte und Strukturen.....	118
6.2.2	Fragmentationsverhalten .....	131
6.3	<b>Lanthanoxidclusterkationen</b> .....	<b>133</b>
6.3.1	Ionenmobilitäten.....	133
6.3.2	Fragmentationsverhalten .....	135
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b> .....	<b>138</b>
	<b>Anhang A: Samariumclusterkationen</b> .....	<b>141</b>
	<b>Danksagung</b> .....	<b>144</b>
	<b>Lebenslauf</b> .....	<b>145</b>
	<b>Publikationsliste</b> .....	<b>146</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>147</b>

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Ankunftszeitverteilung einer Ionenwolke unter typischen Bedingungen .....	15
Abbildung 2: Anlage zur Ionenmobilitäts- und Fragmentationsmessung (schematisch).....	31
Abbildung 3: prinzipieller Aufbau der Ionenquelle (schematisch) .....	33
Abbildung 4: einstufiges Flugzeitmassenspektrometer (schematisch).....	34
Abbildung 5: Flugzeitmassenspektrometer nach Wiley-McLaren (schematisch).....	34
Abbildung 6: Aufbau (a) sowie Ionendurchlässigkeit (b) des Massenfilters (schematisch) .....	35
Abbildung 7: Driftzelle mit Ionentrichtern (schematisch) .....	36
Abbildung 8: Auftrennung zweier Isomere gleicher Masse in der Driftzelle nach ihrer unterschiedlichen Geometrie (schematisch).....	37
Abbildung 9: Simulation einer Ionenwolke in einer Driftzelle mit Fokussierungslinse am Zellausgang .....	38
Abbildung 10: Elektrodenstruktur des realen sowie eines idealen Quadrupolmassenfilters (schematisch).....	39
Abbildung 11: Stabile (2) beziehungsweise instabile Trajektorien (1) und (3) in einem Quadrupolmassenfilter .....	40
Abbildung 12: Sekundärelektronenvervielfachung in einem hornförmigen Channeltron mit vorgeschnittener Konversionsdynode (schematisch).....	41
Abbildung 13: Probenhalter und Stempel für den Pressvorgang .....	41
Abbildung 14: exemplarische Ankunftszeitverteilungen mit angepasster Gaußkurve (a) sowie lineare Auftragung der gesamten Einzelmessungen einschließlich linearer Regression (b) und dazugehörigem Korrelationskoeffizienten $R^2$ am Beispiel einer Messreihe des $\text{La}_{12}^+$ .....	43
Abbildung 15: Fragmentationsspektrum des $\text{Bi}_{10}^+$ , aufgetragen als Funktion der Zeit (a) beziehungsweise der Clustergröße (b).....	44
Abbildung 16: experimentell erhaltene Stoßquerschnitte der Bleiclusteranionen .....	51
Abbildung 17: Strukturkandidaten der Bleiclusteranionen .....	54
Abbildung 18: Deltapolyeder als Strukturmotiv am Beispiel der closo-Hydridoborate .....	56
Abbildung 19: berechnete deltapolyedrische Strukturen der closo-Hydridoborate mit $n = 13-15$ .....	58
Abbildung 20: Stoßquerschnitte und Strukturen der Bleiclusteranionen .....	59
Abbildung 21: Fragmentationsspektren der Bleiclusteranionen mit $n = 12-15$ .....	60
Abbildung 22: Kohäsionsenergien und Differenzen 2. Ordnung der Bleiclusteranionen .....	63
Abbildung 23: experimentell erhaltene Stoßquerschnitte der Bleiclusterkationen .....	63
Abbildung 24: Strukturkandidaten der Bleiclusterkationen .....	66
Abbildung 25: Stoßquerschnitte und Strukturen der Bleiclusterkationen .....	71
Abbildung 26: Fragmentationsspektren der Bleiclusterkationen mit $n = 12-15$ .....	72
Abbildung 27: Kohäsionsenergien und Differenzen 2. Ordnung der Bleiclusterkationen .....	74
Abbildung 28: Vergleich der relativen Mobilitäten der Bleiclusterkationen dieser Arbeit mit Ionenmobilitätsmessungen von Shvartsburg et al. ....	75

Abbildung 29: Fragmentationsspektren für $\text{Pb}_{12}^-$ und $\text{Pb}_{13}^-$ sowie $\text{Pb}_{12}^+$ und $\text{Pb}_{13}^+$ .....	77
Abbildung 30: Fragmentationsspektren für $\text{Pb}_{14}^-$ und $\text{Pb}_{15}^-$ sowie $\text{Pb}_{14}^+$ und $\text{Pb}_{15}^+$ .....	78
Abbildung 31: experimentell erhaltene Stoßquerschnitte der Bismutclusterkationen .....	83
Abbildung 32: Vergleich der Ankunftszeitverteilungen für $\text{Bi}_8^+$ und $\text{Bi}_9^+$ .....	84
Abbildung 33: Anpassung zweier Gaußkurven, jeweils mit einer für ein Isomer typischen Halbwertsbreite, an die Ankunftszeitverteilung des $\text{Bi}_9^+$ .....	85
Abbildung 34: Strukturkandidaten und zugehörige Relativenergien der Bismutclusterkationen	88
Abbildung 35: Strukturen und Stoßquerschnitte der Bismutclusterkationen .....	93
Abbildung 36: Fragmentationsspektren der Bismutclusterkationen .....	94
Abbildung 37: Kohäsionsenergien und Differenzen 2. Ordnung der Bismutclusterkationen ....	99
Abbildung 38: experimentell erhaltene Stoßquerschnitte der Bismutclusteranionen .....	100
Abbildung 39: Ankunftszeitverteilungen der beiden Isomere des $\text{Bi}_4^-$ mit Gaußanpassung.....	101
Abbildung 40: Strukturkandidaten der Bismutclusteranionen .....	104
Abbildung 41: a) und b) Ankunftszeitverteilungen der beiden Isomere des $\text{Bi}_4^-$ bei einer Injektionsenergie von 100 eV bei Quellbedingungen a) optimiert für die Erzeugung des zweiten Isomers beziehungsweise b) optimiert für die Erzeugung des ersten Isomers. c) Ankunftszeitverteilung des aus $\text{Bi}_8^-$ bei einer Injektionsenergie von 150 eV als Fragment erhaltenen ersten Isomers .....	106
Abbildung 42: Strukturen und Stoßquerschnitte der Bismutclusteranionen .....	109
Abbildung 43: Fragmentationsspektren der Bismutclusteranionen .....	111
Abbildung 44: Kohäsionsenergien und Differenzen 2. Ordnung der Bismutclusteranionen ....	113
Abbildung 45: experimentell erhaltene Stoßquerschnitte der Lanthanclusterkationen.....	118
Abbildung 46: Strukturkandidaten der Lanthanclusterkationen.....	121
Abbildung 47: Vergleich der über eine Kalibrierung an $\text{La}_4^+$ erhaltenen berechneten Stoßquerschnitte mit den über eine Kalibrierung an $\text{La}_7^+$ berechneten sowie den experimentellen Werten .....	129
Abbildung 48: Stoßquerschnitte und Strukturen der Lanthanclusterkationen .....	130
Abbildung 49: experimentell erhaltene Stoßquerschnitte der Lanthanoxidclusterkationen $\text{La}_n\text{O}^+$ .....	133
Abbildung 50: Vergleich der Stoßquerschnitte der reinen und einfach oxidierten Lanthanclusterkationen .....	134
Abbildung 51: Massenspektrum der in der Clusterquelle erzeugten reinen und oxidierten Samariumoxidcluster, optimiert für sehr kleine Größen mit bis zu drei Atomen .....	142

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: relative Energien der quantenchemisch berechneten Strukturkandidaten der Bleiclusteranionen sowie berechnete und experimentelle Stoßquerschnitte .....	53
Tabelle 2: Fragmentationsverhalten der Bleiclusteranionen .....	61
Tabelle 3: prozentualer Anteil des unfragmentierten $\text{Pb}_n^-$ -Mutterions .....	62
Tabelle 4: relative Energien der quantenchemisch berechneten Strukturkandidaten der Bleiclusterkationen sowie berechnete und experimentelle Stoßquerschnitte .....	65
Tabelle 5: Fragmentationsverhalten der Bleiclusterkationen .....	73
Tabelle 6: prozentualer Anteil des unfragmentierten $\text{Pb}_n^+$ -Mutterions .....	74
Tabelle 7: Auflösungen ( $t_{\text{max}}/\Delta t$ ) der experimentell erhaltenen Ankunftszeitverteilungen der Bismutclusterkationen .....	84
Tabelle 8: relative Energien der quantenchemisch berechneten Strukturkandidaten der Bismutclusterkationen sowie berechnete und experimentelle Stoßquerschnitte .....	87
Tabelle 9: Fragmentationsverhalten der Bismutclusterkationen bei geringer Stoßenergie .....	95
Tabelle 10: Fragmentationsverhalten der Bismutclusterkationen bei hoher Stoßenergie .....	98
Tabelle 11: prozentualer Anteil des unfragmentierten $\text{Bi}_n^+$ -Mutterions .....	100
Tabelle 12: Auflösungen ( $t_{\text{max}}/\Delta t$ ) der experimentell erhaltenen Ankunftszeitverteilungen der Bismutclusteranionen .....	101
Tabelle 13: relative Energien der quantenchemisch berechneten Strukturkandidaten der Bismutclusteranionen sowie berechnete und experimentelle Stoßquerschnitte .....	103
Tabelle 14: Fragmentationsverhalten der Bismutclusteranionen .....	110
Tabelle 15: Elektronenaffinität der Bismutclusteranionen (in eV), berechnet aus der Differenz der Energien der anionischen sowie der neutralen globalen Minimumsstrukturen .....	112
Tabelle 16: prozentualer Anteil des unfragmentierten $\text{Bi}_n^-$ -Mutterions .....	113
Tabelle 17: experimentell erhaltene Stoßquerschnitte der Lanthanclusterkationen .....	119
Tabelle 18: relative Energien und Spinzustände der quantenchemisch berechneten Strukturkandidaten der Lanthanclusterkationen sowie berechnete und experimentelle Stoßquerschnitte .....	120
Tabelle 19: Vergleich der Stoßquerschnitte der Strukturkandidaten der Lanthanclusterkationen, berechnet über Projektionsnäherung, Exaktes-Harte-Kugel-Verfahren sowie Streuung an der Elektronendichte (jeweils kalibriert an $\text{La}_7^+$ ) .....	125
Tabelle 20: Stoßquerschnitte (und prozentuale Abweichung) der Strukturkandidaten der Lanthanclusterkationen, berechnet über Projektionsnäherung mit Kalibrierung an $\text{La}_5^+$ .....	127
Tabelle 21: Stoßquerschnitte (und prozentuale Abweichung) der Strukturkandidaten der Lanthanclusterkationen, berechnet über Projektionsnäherung mit Kalibrierung an $\text{La}_4^+$ .....	128
Tabelle 22: Abweichungen zwischen experimentellen und berechneten Stoßquerschnitten der Tetramere verschiedener Clustersysteme .....	129

---

Tabelle 23: relative Häufigkeiten (in %) der einzelnen Fragmentationskanäle der Lanthanclusterkationen .....	131
Tabelle 24: prozentualer Anteil des unfragmentierten $\text{La}_n^+$ -Mutterions .....	132
Tabelle 25: experimentell erhaltene Stoßquerschnitte der Lanthanoxidclusterkationen $\text{La}_n\text{O}^+$ .....	134
Tabelle 26: relative Häufigkeiten (in %) der einzelnen Fragmentationskanäle der einfach oxidierten Lanthanclusterkationen .....	136
Tabelle 27: prozentualer Anteil des unfragmentierten $\text{La}_n\text{O}^+$ -Mutterions .....	137



# 1 Einleitung

Als Cluster (engl.: Haufen) werden Aggregate aus Atomen und Molekülen bezeichnet, die sich aus wenigen bis hin zu  $10^5$  Teilchen zusammensetzen. In diesem Größenbereich findet der Übergang vom molekularen Zustand zum Festkörper statt, in dessen Verlauf sich physikalische und chemische Eigenschaften teilweise dramatisch und diskontinuierlich ändern. Insbesondere für Cluster bis 100 Atome können die Eigenschaften des Systems mit jedem einzelnen Atom stark variieren, da in diesem Größenbereich das Verhältnis aus Oberfläche zu Volumen groß ist, sodass die meisten Atome auf der Oberfläche liegen.<sup>1</sup> So ist beispielsweise die katalytische Aktivität eine besonders von Wechselwirkungen an der Oberfläche geprägte Größe. Während Gold im Festkörper als inert betrachtet wird, adsorbiert nanokristallines Gold schon bei relativ geringen Temperaturen Moleküle wie  $H_2$ ,  $O_2$  und  $CO$  an seiner Oberfläche und kann daher eine Vielzahl an Reaktionen katalysieren.<sup>2</sup> Auf Magnesiumoxidoberflächen deponierte Goldcluster lassen sich für die Oxidation von  $CO$  einsetzen; ihre katalytische Aktivität hängt jedoch stark von der Clustergröße ab. Während Cluster mit bis zu sieben Atomen inert sind und zu keiner Oxidation führen, findet sich für  $Au_8$  die höchste katalytische Aktivität des Größenbereichs bis 20 Atome; bereits das Hinzufügen eines einzelnen Atoms entscheidet hier über Inertheit oder Reaktion.<sup>3</sup>

Da physikalische und chemische Eigenschaften maßgeblich von der Geometrie und der elektronischen Beschaffenheit des jeweiligen Clusters abhängen, tragen strukturelle Untersuchungen entscheidend zum Verständnis der größenabhängigen Veränderungen bei. Eine Analyse in der Gasphase hat den Vorteil, dass die Cluster unabhängig von Wechselwirkungen mit einer Oberfläche beziehungsweise mit Lösungsmittelmolekülen untersucht werden können, die die Clustereigenschaften deutlich beeinflussen und verändern können. Während im Festkörper NMR und Röntgenstreuung zum Einsatz kommen, muss für kleine Atomverbände in der Gasphase auf indirekte Methoden zurückgegriffen werden, da die klassischen spektroskopischen Verfahren wie Fluoreszenz, Flammen- oder Atomabsorptionsspektroskopie und resonante Zweiphotonenionisierung aufgrund der schnellen Umverteilung der Energie zumeist nicht anwendbar sind.<sup>4</sup>

Eine der dominanten Gasphasenmethoden stellt die Photoelektronenspektroskopie dar, bei der ein Vergleich der aus den Spektren gewonnenen Informationen wie Ablöseenergien und Elektronenaffinitäten mit den Werten quantenchemisch berechneter Strukturkandidaten eine Aussage über die Geometrie des Clusters erlaubt.<sup>5,6</sup> Auch Photodissoziation kann über einen Vergleich der Wirkungsquerschnitte mit simulierten Spektren für eine Strukturzuordnung eingesetzt werden.<sup>7,8</sup> Die Bestimmung der

Dissoziationskanäle über Photofragmentationsuntersuchungen oder kollisionsinduzierte Dissoziation hingegen liefert Informationen über die Stabilitäten der untersuchten Cluster, die Rückschlüsse auf geometrisch (oder elektronisch) besonders begünstigte Clustergrößen erlauben.<sup>9,10,11</sup> Diese Methoden stellen jedoch indirekte Verfahren dar, da sie die Abfolge der Energieniveaus eines Clusters (beziehungsweise seine Stabilität) abbilden, nicht aber unmittelbar seine Geometrie.

Eine direktere Methode zur Strukturbestimmung geladener Cluster besteht in der Elektronenbeugung, bei der aus den erhaltenen Beugungsbildern in Kombination mit quantenchemischen Rechnungen strukturelle Aussagen bis hin zu den mittleren Atomabständen möglich sind. Da das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis mit zunehmender Clustergröße steigt, eignet sie sich insbesondere für größere Systeme mit mehr als 10 Atomen.<sup>12,13,14,15</sup> Auch für Cluster mit weniger Atomen anwendbar ist die Ionenmobilitätsspektrometrie, bei der die erhaltenen Mobilitäten unmittelbar mit den Stoßquerschnitten der entsprechenden Ionen und damit ihrer Struktur verknüpft sind. Hierbei wird die Zeit ermittelt, die ein Ion zur Durchquerung einer mit Gas befüllten Driftzelle benötigt und in einen zugehörigen Stoßquerschnitt umgerechnet. Die endgültige Clustergeometrie ergibt sich allerdings auch hier aus dem Vergleich mit Querschnitten quantenchemisch berechneter Strukturkandidaten. Die Anfänge dieses Verfahrens reichen zurück in die 1930er Jahre, als die ersten akkuraten Messungen an Alkaliionen in einer edelgasgefüllten Zelle gelangen. In der Folgezeit diente die Mobilitätsmessung zunächst dem Nachweis atomarer und molekularer Ionen, insbesondere organischer Substanzen, bis sie in den 1990er Jahren von den Arbeitsgruppen um Bowers<sup>16</sup> und Jarrold<sup>17</sup> als Verfahren zur Strukturbestimmung etabliert wurde. Durch Kombination mit Massenspektrometern an beiden Enden der Driftzelle wurde es möglich, selektiv einzelne Massen (entsprechend Clustergrößen) auszuwählen und deren Driftzeit zu bestimmen. Mit der Weiterentwicklung der Möglichkeiten in der quantenchemischen Strukturbestimmung und der Berechnung der zugehörigen Stoßquerschnitte konnte die Bandbreite der untersuchten Systeme sowie die Genauigkeit der Resultate stetig verbessert werden, sodass heute die Clusterstrukturen einer Vielzahl an Elementen, darunter insbesondere Kohlenstoff, Münzmetalle sowie einige Halbleiter, mithilfe von Ionenmobilitätsmessungen untersucht sind.<sup>18</sup> Dennoch gibt es weiterhin Clustersysteme, für die zwar quantenchemische Vorhersagen gemacht wurden, deren Struktur jedoch noch immer experimentell nicht (vollständig) aufgeklärt wurde, sowie eine Reihe von Elementen, die zwar experimentell untersucht, denen jedoch systematisch noch keine konkreten Strukturen zugeordnet wurden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden drei dieser Systeme, positiv und negativ geladene Blei- und Bismutcluster sowie Lanthanclusterkationen, mittels Ionenmobilitätsspektrometrie auf ihre Strukturen hin untersucht. Dabei wurden quantenchemisch berechnete Strukturen verschiedener Kooperationspartner zum Vergleich mit den in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen herangezogen. Zudem wurden Mobilitätsmessungen an einfach oxidierten Lanthanclusterkationen durchgeführt und die Ergebnisse mit den Resultaten der reinen Cluster verglichen. Da die angesprochene Kombination der Driftzelle mit Massenspektrometern vor und hinter der Zelle eine separate Selektion der Clustergröße an beiden Enden erlaubt, konnte parallel dazu derselbe experimentelle Aufbau auch für Messungen über kollisionsinduzierte Dissoziation verwendet werden, um das Fragmentationsverhalten der untersuchten Clustersysteme zu analysieren und so besondere (In-)Stabilitäten einzelner Clustergrößen zu bestimmen.

Kapitel 2 enthält zunächst die theoretischen Grundlagen der verwendeten experimentellen Methoden, der Berechnung von Stoßquerschnitten sowie der quantenchemischen Verfahren, deren Ergebnisse für den Vergleich mit den experimentell erhaltenen Resultaten herangezogen wurden. Kapitel 3 umfasst die Darstellung des apparativen Aufbaus sowie Ausführungen zu der Vorgehensweise bei den experimentellen Untersuchungen, den Stoßquerschnittsberechnungen sowie den quantenchemischen Rechnungen der Kooperationspartner. In den Kapiteln 4, 5 und 6 sind anschließend, getrennt nach Clustersystem, die erhaltenen Resultate zusammengestellt, beginnend mit den Bleiclusterionen, gefolgt von den Bismutclusterionen und endend mit den reinen und oxidierten Lanthanclusterkationen. In Kapitel 7 werden alle Ergebnisse zusammengefasst dargestellt. Anhang A beinhaltet darüber hinaus eine kurze Darstellung der Tests an Samariumclusterkationen, die zur Erzeugung und Bestimmung der Ionenmobilität dieses Clustersystems durchgeführt wurden.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Ionenmobilität und Diffusion

Steht ein Ion unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes, so wird es in Feldrichtung beschleunigt; befindet es sich hierbei zusätzlich in einem Gas, erfährt das Ion gleichzeitig eine abbremsende Kraft durch Stöße mit den umgebenden Gasmolekülen. Diese beiden entgegengesetzt wirkenden Kräfte führen im Gleichgewicht zu einer mittleren Driftgeschwindigkeit  $v_D$  des Ions entlang des angelegten Feldes, die zu der Feldstärke  $E$  proportional ist:

$$v_D = K \cdot E. \quad (2-1)$$

Die Proportionalitätskonstante  $K$  wird als Mobilität<sup>19</sup> des Ions bezeichnet. Wird anstelle eines einzelnen Ions eine Ionenwolke in einem Gas betrachtet, so wird die Bewegung der Ionen neben dem angelegten elektrischen Feld auch von dem Konzentrationsgradienten  $\nabla n$  im Gas bestimmt; es kommt zur Diffusion der Teilchen entgegen dem Gradienten. Für eine hinreichend kleine Anzahldichte  $n$ , für die die Coulombabstoßung der Ionen vernachlässigt werden kann, wird die Diffusion durch das 1. Fick'sche Gesetz

$$J_D = -D\nabla n \quad (2-2)$$

mit der Teilchenstromdichte  $J$  und dem Diffusionskoeffizienten  $D$  beschrieben. Der Gesamtfluss der Ionen ergibt sich somit aus der Überlagerung der feldverursachten axialen Wanderung und der wesentlich stärkeren Diffusion der Teilchen zu

$$J = nKE - D\nabla n. \quad (2-3)$$

Den Zusammenhang zwischen Ionenmobilität und Diffusionskoeffizient beschreibt die Nernst-Townsend-Einstein-Beziehung

$$K = \frac{eD}{k_B T}. \quad (2-4)$$

mit der Ladung  $e$  des Teilchens, der Temperatur  $T$  sowie der Boltzmannkonstanten  $k_B$ . Entscheidend für die Gültigkeit dieser Gleichung ist eine geringe Feldstärke im Verhältnis zur Teilchenzahldichte, die garantiert, dass die Bewegung der Ionen im Wesentlichen thermisch ist, sodass demgegenüber die Beschleunigung durch das elektrische Feld vernachlässigt werden kann. Bei höheren Feldstärken (ca. 50 V/cm je nach System) wird die Mobilität  $K$  abhängig von dem Verhältnis aus angelegter Feldstärke und Anzahldichte des Gases; der Diffusionskoeffizient kann entsprechend

nicht mehr als Skalar, sondern muss als Tensor zweiter Stufe beschrieben werden, da sich die Diffusionsraten parallel und orthogonal zum Feld unterscheiden.<sup>19</sup>

Experimentell wird die Mobilität eines Ions typischerweise durch die Messung seiner Driftzeit durch eine zylindrische Driftzelle bestimmt. Infolge der Diffusion der einzelnen Ionen einer Ionenwolke unterliegen die Driftzeiten durch die Zelle dabei einer Ankunftszeitverteilung<sup>19</sup>. Die Teilchenstromdichte für eine Ionenwolke in einem Gas ist gemäß (2-2) gegeben durch

$$\vec{J}(\vec{r}, t) = \vec{v}_d n(\vec{r}, t) - D \nabla n(\vec{r}, t), \quad (2-5)$$

wobei infolge der in Driftzellmessungen eingesetzten geringen Feldstärken im Verhältnis zur Teilchenzahldichte (s. oben)  $D$  hier als Skalar geschrieben wird. Werden mögliche Verluste durch Reaktionen im Verlauf der Driftstrecke berücksichtigt, ergibt sich daraus die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial n}{\partial t} - D \nabla^2 n + \vec{v}_d \cdot \nabla n + \alpha n = 0. \quad (2-6)$$

Wird ferner ein Quellterm  $\beta(\vec{r}, t)$  berücksichtigt, der den Ioneneintritt markiert, so folgt für die Änderung der Anzahldichte

$$\frac{\partial n(x, y, z, t)}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \right) - v_d \frac{\partial n}{\partial z} - \alpha n + \beta(x, y, z, t). \quad (2-7)$$

Die Integration dieser Gleichung führt, unter Festlegung des Koordinatenursprungs auf den Eintrittspunkt der Ionen entlang der Driftzellachse sowie anschließender Transformation in Zylinderkoordinaten entsprechend der Driftzellgeometrie, auf

$$n(r, \theta, z, t) = \int_0^\infty r' dr' \int_0^{2\pi} d\theta' \int_{-\infty}^\infty dz' \int_{-\infty}^t dt' \frac{\beta(r', \theta', z', t')}{[4\pi(t-t')]^{3/2} D^{3/2}} \times \exp \left( -\alpha(t-t') - \frac{r^2 + r'^2 - 2rr' \cos(\theta - \theta')}{4D(t-t')} - \frac{[z - z' - v_d(t-t')]^2}{4D(t-t')} \right). \quad (2-8)$$

In dem für diese Arbeit verwendeten Aufbau werden die Ionen als nahezu deltaförmiger Puls durch eine kreisförmige Eintrittsöffnung mit einem Durchmesser von 0,5 mm in die Driftzelle injiziert (s. auch Kapitel 3.1.3 sowie 3.1.4). Als Ursprung der Ionen lässt sich infolgedessen eine dünne Scheibe mit einheitlicher Oberflächendichte und Radius  $r_0$  annehmen, die zum Zeitpunkt  $t_0$  in der Ebene mit  $z' = 0$  gebildet wird, sodass der Quellterm  $\beta$  als Stufenfunktion der Form

$$\beta(r', z', t') = \frac{b}{\pi r_0^2} S(r_0 - r') \delta(z') \delta(t') \quad (2-9)$$

mit

$$S(r_0 - r') = \begin{cases} 0 & \text{für } (r_0 - r') < 0 \\ 1 & \text{sonst} \end{cases} \quad (2-10)$$

geschrieben werden kann. Einsetzen in (2-8) liefert dann unter Verwendung der Integrale

$$\frac{1}{\pi} \int_0^\pi e^{\pm x \cos \theta} d\theta = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(x/2)^{2m}}{(m!)^2} \quad \text{sowie} \quad (2-11)$$

$$\int_0^a x^m e^{-x} dx = m! \left( 1 - e^{-a} \sum_{i=0}^m \frac{a^i}{i!} \right) \quad (2-12)$$

mit  $x = \frac{r'^2}{4Dt}$  und  $s = \frac{b}{\pi r_0^2}$  für die Anzahldichte der Ionen an einem beliebigen Ort im

Raum den Ausdruck

$$n(r, z, t) = \frac{s}{(4\pi Dt)^{1/2}} \exp\left(-\alpha t - \frac{(z - v_d t)^2}{4Dt}\right) \times \left[ 1 - \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{i=0}^m \frac{1}{m! i!} \left(\frac{r^2}{4Dt}\right)^m \left(\frac{r_0^2}{4Dt}\right)^i \exp\left(-\frac{r_0^2 + r^2}{4Dt}\right) \right] \quad (2-13)$$

Die für den Austritt aus der Driftzelle relevante axiale Anzahldichte ist demnach gegeben als

$$n(0, z, t) = \frac{s e^{-\alpha t}}{(4\pi Dt)^{1/2}} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{r_0^2}{4Dt}\right) \right] \exp\left(-\frac{(z - v_d t)^2}{4Dt}\right). \quad (2-14)$$

Der entsprechende Ionenfluss, der die Driftzelle durch eine Austrittsöffnung der Fläche  $a$  verlässt und im Abstand  $z$  von der Quellebene detektiert wird, wird beschrieben durch

$$\Phi(0, z, t) = aJ(0, z, t) \quad (2-15)$$

mit der axialen Komponente  $J(0, z, t)$  der Teilchenstromdichte, gegeben als

$$J(0, z, t) = -D \frac{\partial n}{\partial z} + v_d n. \quad (2-16)$$

Differenzieren von (2-14) und Kombination des Ergebnisses mit (2-15) und (2-16) liefert schließlich den Ionenfluss<sup>19</sup>

$$\Phi(0, z, t) = \frac{s a e^{-\alpha t}}{4(\pi Dt)^{1/2}} \left( v_d + \frac{z}{t} \right) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{r_0^2}{4Dt}\right) \right] \exp\left(-\frac{(z - v_d t)^2}{4Dt}\right). \quad (2-17)$$

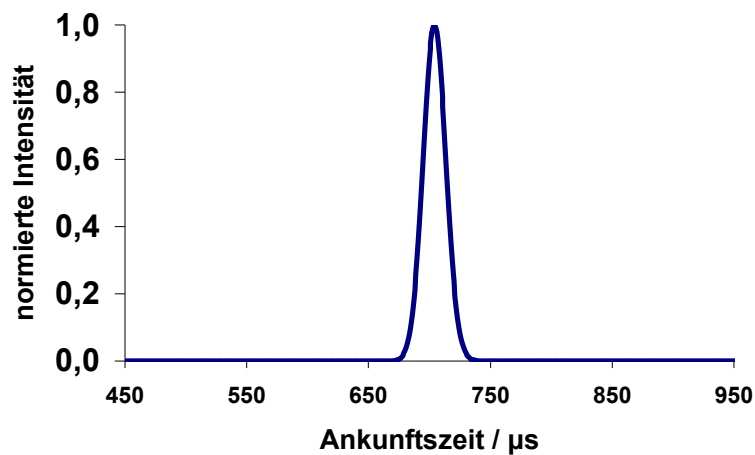


Abbildung 1: Ankunftszeitverteilung einer Ionenwolke unter typischen Bedingungen gemäß (2-17)

Wird Gleichung (2-17) zugrunde gelegt, ergibt sich aus typischen Werten der in dieser Arbeit verwendeten Parameter (Radius der Eintrittsöffnung  $r_0 = 0,5$  mm, Driftzelllänge  $z = 14$  cm, Driftgeschwindigkeit  $v_d$  bestimmt aus einer Mobilität  $K = 927$  cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> bei einem Druck  $p = 8$  mbar und einer angelegten Driftzellspannung  $U = 300$  V, Diffusionskonstante  $D$  berechnet über Gleichung (2-4) mit  $T = 300$  K) die in Abbildung 1 gezeigte Ankunftszeitverteilung der entsprechenden Ionenwolke. Diese kann demnach als Gaußfunktion genähert werden (s. auch Kapitel 3.2.2).

Aufgrund der Abhängigkeit der Ionenmobilität von Druck und Temperatur findet zur besseren Vergleichbarkeit von Messwerten unterschiedlicher Herkunft häufig die reduzierte Ionenmobilität  $K_0$  Verwendung, für die unter Normalbedingungen gilt<sup>20</sup>

$$K_0 = K \cdot \frac{p}{1013 \text{ mbar}} \cdot \frac{273,2 \text{ K}}{T} \quad (2-18)$$

## 2.2 Ionenmobilität und Stoßquerschnitt

### 2.2.1 Impulsbilanz

Der Zusammenhang zwischen der Mobilität eines Ions und seinem Stoßquerschnitt kann über verschiedene Ansätze bestimmt werden. Eine Abschätzung liefert ein lediglich auf Impuls- und Energiebilanzierung basierender Ansatz, der als „momentum transfer theory“<sup>19</sup> bezeichnet wird. Betrachtet wird zunächst die Impulsbilanz eines Teilchens, das unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes mit umgebenden Gasmolekülen stößt.

Der von einem Ion in einem elektrischen Feld pro Zeiteinheit aufgenommene Impuls ist gegeben als

$$\Delta p_{el} = eE, \quad (2-19)$$

der Impulsverlust durch Stöße mit den umgebenden Gasteilchen ergibt sich aus dem Produkt des mittleren Impulsverlusts je Stoß und der durchschnittlichen Anzahl Stöße, summiert über alle möglichen Stöße. Der relative Impulsübertrag bei einem Stoß zwischen Ion und Neutalmolekül ist gegeben durch

$$\Delta p = \mu \vec{v}_r, \quad (2-20)$$

mit der Relativgeschwindigkeit  $\vec{v}_r$  und der reduzierten Masse  $\mu$ . Wird ein einzelner Stoß betrachtet, so hat der Impulsübertrag eine Komponente parallel zu  $\vec{v}_r$  mit

$$\Delta p = \mu \vec{v}_r (1 - \cos \theta), \quad (2-21)$$

wobei  $\theta$  den relativen Streuwinkel angibt. Erfährt das Teilchen viele Stöße, verschwinden die nicht parallelen Komponenten von  $\vec{v}_r$ , sodass lediglich der Beitrag der Driftgeschwindigkeit  $v_d$  übrig bleibt. Der mittlere Impulsübertrag pro Stoß ergibt sich dann zu

$$\Delta p = \mu v_d (1 - \cos \theta) \quad (2-22)$$

Die mittlere Anzahl Stöße ist gegeben als

$$N \bar{v}_r 2\pi \sigma(\theta, \bar{v}_r) \sin \theta d\theta \quad (2-23)$$

mit der mittleren Relativgeschwindigkeit  $\bar{v}_r$  und dem differentiellen Streuquerschnitt  $\sigma(\theta, \bar{v}_r)$  für die Ablenkung im Winkel  $\theta$  bei der Geschwindigkeit  $\bar{v}_r$ . Kombiniert man Gleichungen (2-22) und (2-23) und integriert über alle Streuwinkel, ergibt sich für den Impulsverlust

$$\Delta p_{st} = \mu v_d N \bar{v}_r 2\pi \int_0^\pi (1 - \cos \theta) \sigma(\theta, \bar{v}_r) \sin \theta d\theta \quad (2-24)$$

Der Ausdruck

$$2\pi \int_0^\pi (1 - \cos \theta) \sigma(\theta, \bar{v}_r) \sin \theta d\theta$$

kann als Querschnitt  $\Omega(\bar{\varepsilon})$  definiert werden mit der mittleren Relativenergie  $\bar{\varepsilon}$  der Stöße, für die gilt

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} \mu \overline{v_r^2} \quad (2-25)$$



Mit der Stoßfrequenz, definiert als

$$\nu(\bar{\varepsilon}) = N \bar{v}_r \Omega_D(\bar{\varepsilon}), \quad (2-26)$$

folgt für die Impulsbilanz schließlich

$$eE = \mu v_d \nu(\bar{\varepsilon}). \quad (2-27)$$

Um aus dieser Gleichung die Driftgeschwindigkeit und damit die Mobilität  $K$  des Ions zu berechnen, bedarf es der Kenntnis der mittleren Relativgeschwindigkeit. Wird der Unterschied zwischen dem Quadrat der mittleren Relativgeschwindigkeit und der quadratisch gemittelten Relativgeschwindigkeit vernachlässigt, ergibt sich

$$\overline{v_r^2} = \overline{(\bar{v} - \bar{V})^2} = \overline{v^2} + \overline{V^2}, \quad (2-28)$$

da der gemischte Term infolge der Mittelung Null wird, wobei  $v$  die Geschwindigkeit des Ions,  $V$  die des Neutalmoleküls bezeichnet. Der zweite Teil dieses Ausdrucks ist rein thermischer Natur, da

$$\frac{1}{2} M \overline{V^2} = \frac{3}{2} k_B T \quad (2-29)$$

$\overline{v^2}$  hingegen besitzt neben der thermischen auch eine feldverursachte Komponente. Zur Berechnung von  $\bar{\varepsilon}$  und  $\overline{v^2}$  muss die Impulsbilanz mit der Energiebilanz kombiniert werden.<sup>19</sup>

### 2.2.2 Energiebilanz

Der Energiegewinn eines Ions in einem elektrischen Feld pro Zeiteinheit ist gegeben als

$$\Delta E_{el} = eE v_d, \quad (2-30)$$

der mittlere Energieverlust infolge eines Stoßes ergibt sich aus

$$\Delta E = \frac{1}{2} m \overline{v'^2} - \frac{1}{2} m \overline{v^2} \quad (2-31)$$

mit den Geschwindigkeiten  $v$  und  $v'$  vor beziehungsweise nach dem Stoß.

Berechnet man den Energieverlust aus allen Stößen unter Zuhilfenahme der Stoßfrequenz, ergibt sich für die Energiebilanz

$$\frac{1}{2} m \left( \overline{v'^2} - \overline{v^2} \right) \nu(\bar{\varepsilon}) = eE v_d. \quad (2-32)$$

Eine Transformation in Schwerpunktkoordinaten ergibt

$$\vec{v}_{SP} = \frac{m\vec{v} + M\vec{V}}{m+M} \quad (2-33)$$

mit der Masse  $m$  des Ions beziehungsweise  $M$  des Neutalmoleküls. Mit der relativen Geschwindigkeit

$$\vec{v}_r = \vec{v} - \vec{V} \quad (2-34)$$

folgt für die Geschwindigkeiten vor beziehungsweise nach dem Stoß

$$\vec{v} = \vec{v}_{SP} + \frac{M}{m+M} \vec{v}_r \quad \text{und} \quad (2-35)$$

$$\vec{v}' = \vec{v}'_{SP} + \frac{M}{m+M} \vec{v}'_r. \quad (2-36)$$

Unter Berücksichtigung der Impulserhaltung, d.h.  $\vec{v}'_{SP} = \vec{v}_{SP}$ , sowie der für elastische Stöße geltenden Energieerhaltung, d.h.  $v_r'^2 = v_r^2$ , folgt daraus

$$v^2 - v'^2 = \frac{2M}{m+M} \vec{v}'_{SP} \cdot (\vec{v}_r - \vec{v}'_r). \quad (2-37)$$

Eine Mittelung über alle Stöße unter der Annahme, dass für jeden Stoß eine Streuung in alle Richtungen gleich wahrscheinlich ist, führt auf

$$\overline{v^2 - v'^2} = \frac{2M}{m+M} \overline{(\vec{v}'_{SP} \cdot \vec{v}_r)} \quad (2-38)$$

mit dem Skalarprodukt

$$\vec{v}'_{SP} \cdot \vec{v}_r = \frac{mv^2 - MV^2 + (M-m)\vec{v} \cdot \vec{V}}{m+M}. \quad (2-39)$$

Mit  $\vec{V} = 0$  infolge der Mittelung ergibt sich aus (18) und (25) schließlich die Energiebilanz zu<sup>19</sup>

$$eE v_d = \frac{mM}{(m+M)^2} \left( m\overline{v^2} - M\overline{V^2} \right) \nu(\bar{\varepsilon}). \quad (2-40)$$

### 2.2.3 Zusammenhang zwischen Ionenmobilität und Stoßquerschnitt

Kombiniert man die Ergebnisse aus den Abschnitten 2.2.2 und 2.2.3, ergibt sich für die über Stöße aufgenommene Energie des Ions

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{1}{2} M \overline{V^2} + \frac{1}{2} m v_d^2 + \frac{1}{2} M v_d^2. \quad (2-41)$$

Der erste Term stellt, wie bereits in Abschnitt 2.2.2 dargestellt, den thermischen Anteil der aufgenommenen Energie dar, der zweite Term gibt den der Driftbewegung entsprechenden Anteil der Feldenergie an, der dritte den übrigen Teil, der in zufällige Bewegungen verteilt ist.

Die mittlere Relativenergie ergibt sich aus der Kombination der Gleichungen (2-25), (2-28) und (2-41) zu

$$\overline{\varepsilon} = \frac{1}{2} \mu (\overline{v^2} + \overline{V^2}) = \frac{1}{2} M \overline{V^2} + \frac{1}{2} M v_d^2. \quad (2-42)$$

Über sie kann eine effektive Temperatur  $T_{\text{eff}}$  der Ionen formuliert werden, gegeben als

$$\frac{3}{2} k_B T_{\text{eff}} = \overline{\varepsilon} = \frac{3}{2} k_B T + \frac{1}{2} M v_d^2, \quad (2-43)$$

die neben der thermischen Energie auch den feldverursachten Anteil berücksichtigt.

Der Zusammenhang zwischen der Mobilität  $K$  des Ions und dem bereits in Abschnitt 2.2.1 eingeführten Stoßquerschnitt  $\Omega(\overline{\varepsilon})$  ergibt sich aus (2-1) durch Einsetzen von (2-25), (2-26), (2-27) und (2-43) zu

$$K = \frac{e}{N} \left( \frac{1}{3 \mu k_B T_{\text{eff}}} \right)^{1/2} \frac{1}{\Omega(T_{\text{eff}})}. \quad (2-44)$$

Infolge der im Lauf der Berechnung gemachten Näherungen ist dieses Resultat lediglich eine Abschätzung und muss zur Feststellung der Schwere der Abweichungen mit einer exakteren Theorie verglichen werden. Da für kleine Felder die Nernst-Townsend-Einstein-Beziehung gilt, kann hierfür die Chapman-Enskog-Theorie<sup>19</sup> herangezogen werden, über die der Diffusionskoeffizient und damit die Mobilität eines Ions in schwachen Feldern berechnet werden kann. Danach ist die Mobilität gegeben als

$$K = \frac{3e}{16N} \left( \frac{2\pi}{\mu k_B T} \right)^{1/2} \frac{1}{\Omega}. \quad (2-45)$$

Ein Vergleich der Koeffizienten ergibt somit einen Vorfaktor von 0,470 anstelle der berechneten 0,577, die Abweichung der verwendeten Abschätzung liegt demnach bei 20 %.<sup>19</sup>

## 2.3 Quantenchemische Berechnung von Strukturkandidaten

Den in Ionenmobilitätsmessungen untersuchten Clusterionen können anhand des erhaltenen Stoßquerschnittes Strukturen zugeordnet werden, indem die experimentellen Werte mit den Querschnitten quantenchemisch berechneter Strukturkandidaten verglichen werden. Deutliche Abweichungen führen hierbei zu einem sicheren Ausschluss der betreffenden Struktur, hinreichend gute Übereinstimmung zu einer Berücksichtigung als potentiell zutreffende Geometrie (für weitergehende Ausführungen siehe Kapitel 3.4). So ist es je nach Anzahl und Verschiedenartigkeit der Kandidaten des untersuchten Systems möglich, Struktur motive bis hin zu einzelnen Strukturen zuzuordnen. Die für die Berechnung der Strukturkandidaten relevanten Grundlagen sollen im Folgenden dargestellt werden, weitergehende Ausführungen zu der konkreten Vorgehensweise der Kooperationspartner zur Bestimmung der in dieser Arbeit verwendeten Strukturkandidaten finden sich in Kapitel 3.3.1.

### 2.3.1 Genetischer Algorithmus

Die Schwierigkeit der Kandidatenauswahl besteht in der Suche nach dem wahrscheinlichsten Kandidaten, entsprechend dem globalen Energieminimum, die eine Vielzahl an unterschiedlichen Strukturvarianten einschließen muss, um zuverlässige Ergebnisse liefern zu können. Eine bewährte Methode zur Bestimmung der Strukturkandidaten für Cluster stellt der genetische Algorithmus dar, über den schnell und effizient neue Kandidaten erzeugt werden können. Zunächst wird, ausgehend von einer Population geeigneter Strukturkandidaten, durch Geometrieoptimierung das jeweilige lokale Minimum und die zugehörige Energie bestimmt. Die Generierung der Kandidaten erfolgt meist zufällig, kann jedoch auch durch bereits bekannte Strukturmerkmale ergänzt werden. Der energetisch günstigste Teil dieser Strukturen stellt die sogenannte Elterngeneration; die Erzeugung der nächsten Generation erfolgt durch Kreuzung.<sup>21</sup> Jeweils zwei Cluster werden über eine zufällig orientierte Ebene in zwei Teile getrennt und die entstehenden Fragmente beider Eltern miteinander kombiniert, wobei der korrekten Atomanzahl Rechnung zu tragen ist.<sup>22</sup> Die Position der Schnittebene kann zufällig gewählt oder durch den Schwerpunkt der Cluster bestimmt werden. Darüber hinaus ist es in der sogenannten Zweipunkt-Kreuzung möglich, zwei Schnittebenen einzusetzen, die die Cluster in jeweils drei Teile zerlegen, von denen der mittlere zwischen den Eltern ausgetauscht wird.<sup>21</sup>

Die neu entstandenen Clusterstrukturen werden wiederum geometrieoptimiert und bei ausreichend geringer Energie in den „Genpool“ aufgenommen. Um die Strukturvielfalt, die für das Auffinden der globalen Minimumsstruktur notwendig ist, über alle Generationen zu erhalten, können Mutationen, beispielsweise eine Verzerrung des Gesamtsystems, eine Verdrehung einzelner Teilstücke bis hin zu dem Ersatz des

gesamten Clusters durch einen zufällig generierten, durchgeführt werden. Diese Mutationen finden jedoch nur dann Eingang in den „Genpool“, wenn die aus der anschließenden Optimierung resultierende Energie niedrig genug ist. Die Endpopulation ist erreicht, sobald der Energiebereich über eine festgelegte Anzahl Generationen nicht mehr variiert, die Population damit konvergiert ist.<sup>21</sup>

### 2.3.2 Dichtefunktionaltheorie

#### Elektronendichte und Schrödingergleichung

Die in Abschnitt 2.4.1 dargelegte Geometrieoptimierung findet unter Verwendung von Dichtefunktionalmethoden<sup>23</sup> (DFT, von density functional theory) statt, da diese weniger teuer als Hartree-Fock-Methoden sind, jedoch für Metallcluster wesentlich bessere Ergebnisse liefern.<sup>24</sup> Sie beruhen anstelle von Wellenfunktionen  $\Psi$  auf der Elektronendichte  $\rho$  eines Systems, definiert als die Wahrscheinlichkeit

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N, \quad \vec{x} = \vec{r}, s \quad (2-46)$$

eines der  $N$  Elektronen des Systems mit beliebigem Spin, definiert durch die Spinkoordinate  $s$ , in dem infinitesimalen Volumenelement  $d\vec{r}$  zu finden. Der Hamiltonoperator der zu lösenden elektronischen Schrödingergleichung ist

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}. \quad (2-47)$$

Der erste Term stellt hierbei die kinetische Energie des Systems dar, der zweite Term gibt die anziehende Wechselwirkung der Kerne und Elektronen an, der dritte bezeichnet die Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Die Energie  $E_0$  des Grundzustands ergibt sich damit als Funktional der Grundzustandselektronendichte  $\rho_0$  zu

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0]. \quad (2-48)$$

Während der zweite Term, gegeben als

$$E_{Ne}[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r}, \quad (2-49)$$

von dem jeweils untersuchten System abhängt, sind die beiden anderen Terme lediglich von den Elektronen abhängig. Sie lassen sich zusammenfassen zu dem sogenannten Hohenberg-Kohn-Funktional  $F_{HK}[\rho_0]$ , sodass sich für die Energie ergibt

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} + F_{HK}[\rho_0]. \quad (2-50)$$

Die exakte Form der Terme in  $F_{HK}[\rho_0]$  ist unbekannt, die Elektron-Elektron-Wechselwirkung kann jedoch aufgeteilt werden in einen klassischen Coulombanteil

$J[\rho_0]$  sowie die nichtklassischen Beiträge, zusammengefasst in  $E_{\text{ncl}}[\rho_0]$ , die die Selbstwechselwirkungskorrektur sowie Austausch- und Korrelationsterme enthalten.<sup>23</sup>

### Kohn-Sham-Orbitale

Die kinetische Energie des Systems ist jedoch nicht ausreichend mit der Elektronendichte beschreibbar, lediglich für das homogene Elektronengas ist eine exakte Berechnung möglich. Aus diesem Grund bedarf es auch in der Dichtefunktionaltheorie des Einsatzes von Wellenfunktionen. Kohn und Sham führten daher ein Referenzsystem aus nicht wechselwirkenden Elektronen ein, um die kinetische Energie des realen Systems möglichst genau zu nähern. Der Hamiltonoperator eines solchen Referenzsystems ist gegeben über

$$\hat{H}_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N V_S(\vec{r}_i) \quad (2-51)$$

mit dem effektiven Potential  $V_S(\vec{r}_i)$ . Die kinetische Energie des Referenzsystems lässt sich schreiben als

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (2-52)$$

mit den Kohn-Sham-Orbitalen  $\varphi_i$ . Die Energie  $T_S$  entspricht jedoch nicht der vollständigen kinetischen Energie  $T$  des realen Systems. Der verbleibende Teil  $T_C$  der realen kinetischen Energie, der nicht durch  $T_S$  erfasst wird, wird in den nichtklassischen Term von  $F[\rho]$  aufgenommen, für das sich damit

$$F[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho] \quad (2-53)$$

mit der sogenannten Austauschkorrelationsenergie  $E_{\text{XC}}$  ergibt, entsprechend definiert als

$$E_{\text{XC}}[\rho] = T_C[\rho] + E_{\text{ncl}}[\rho]. \quad (2-54)$$

Die für das reale System zu lösenden Eielektronen-Kohn-Sham-Gleichungen lauten dann

$$\hat{f}^{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2-55)$$

mit den Orbitalenergien  $\varepsilon_i$  und dem Kohn-Sham-Operator, gegeben als

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[ \sum_j^N \int \frac{|\varphi_j(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{\text{XC}}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right]. \quad (2-56)$$

Da das effektive Potential  $V_S$  wiederum von den Kohn-Sham-Orbitalen abhängt, bedarf es einer iterativen Lösung, in der so oft neue Orbitale und damit verbunden ein neues Potential erzeugt und erneut eingesetzt werden, bis das Ergebnis selbstkonsistent ist, das

heißt innerhalb zuvor festgelegter Konvergenzgrenzen nicht mehr variiert. Die Kohn-Sham-Orbitale werden hierbei als Linearkombination (LCAO-Ansatz, von linear combination of atomic orbitals) aus  $L$  Basisfunktionen  $\eta_v$  gemäß

$$\varphi_i = \sum_v^L c_{vi} \eta_v \quad (2-57)$$

aufgebaut, sodass die eigentliche Optimierung in der Variation der Koeffizienten  $c_{vi}$  und der Berechnung der zugehörigen Energiewerte liegt. Als Basisfunktionen werden zumeist gaußförmige Orbitale (GTO, von Gaussian-type-orbital) eingesetzt. Häufig werden die Gaußfunktionen zu sogenannten kontrahierten Gaußfunktionen (CGF, von contracted Gaussian function) zusammengefasst gemäß

$$\eta_\tau^{CGF} = \sum_a^A d_{a\tau} \eta_a^{GTO} \quad (2-58)$$

mit der Anzahl  $A$  an Gaußfunktionen und den Koeffizienten  $d_{a\tau}$ .<sup>23</sup>

### Basissätze und Austauschkorrelationsfunktionale

Die Anzahl der Basisfunktionen, die für die Beschreibung eines einzelnen Orbitals herangezogen wird, variiert je nach zu lösendem Problem und Ansatz. Zumeist wird für die Valenzelektronen mehr als eine Basisfunktion gewählt, für die inneren Elektronen, die chemisch wenig relevant sind, jedoch nur eine Basisfunktion, was zu sogenannten split-valence Basissätzen führt. Zusätzlich können Polarisationsfunktionen berücksichtigt werden, resultierend in den für Metallcluster häufig verwendeten SVP- (von split-valence plus polarization) oder TZVP-Basissätzen (von triple zeta valence plus polarization). Die inneren Elektronen können außerdem, anstatt explizit in die Berechnung einzugehen, über ein sogenanntes effektives Kernpotential (ECP, von effective core potential) beschrieben werden, was den notwendigen Rechenaufwand minimiert und die Berücksichtigung von relativistischen Effekten ermöglicht. In den meisten Fällen genügt es hier, ein skalarrelativistisches ECP wie die Stuttgarter ECPs<sup>25</sup> zu wählen, für schwerere Elemente müssen jedoch weitere Effekte berücksichtigt werden (s. folgendes Unterkapitel).

Für die Wahl des verwendeten Austauschkorrelationsfunktionals gibt es ebenfalls verschiedene Ansätze. Die einfachste Variante stellt die lokale Dichtenäherung (LDA, von local density approximation) dar; als Modell wird dabei ein homogenes Elektronengas betrachtet. Die Austauschkorrelationsenergie ist dann gegeben zu

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2-59)$$

mit der Austauschkorrelationsenergie  $\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$  pro Teilchen des Elektronengases mit der Dichte  $\rho(\vec{r})$ . Dieser Ansatz lässt sich verbessern, indem zusätzlich zu der

Elektronendichte auch Gradienten derselben berücksichtigt werden. Wird nur die erste Ableitung in die Berechnung einbezogen, ergibt sich daraus der GEA-Ansatz (von gradient expansion approximation), im allgemeinen Fall werden diese Verfahren als Gradientennäherung (GGA, von generalized gradient approximation) zusammengefasst. Die Austausch- und Korrelationsanteile können hierbei separat genähert und anschließend addiert werden. Darüber hinaus finden Ansätze Anwendung, in denen neben der genäherten Austauschkorrelationsenergie auch die über Hartree-Fock-Methoden berechenbare exakte Austauschenergie zu einem bestimmten Anteil berücksichtigt wird, was zu sogenannten Hybridfunktionalen führt.<sup>23</sup> Für die quantenchemische Untersuchung von Metallclustern haben sich insbesondere die nicht-Hybridfunktionale wie BP86<sup>26,27</sup> oder TPSS<sup>28</sup> als geeignet erwiesen.<sup>24</sup>

### Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung

Die in dem letzten Abschnitt dargestellte Vorgehensweise kann für schwere Elemente zu Fehlern führen, da auftretende relativistische Effekte nicht vollständig beschrieben werden. Diese lassen sich in skalarrelativistische Effekte, die in der obigen Betrachtung enthalten sind, sowie die sogenannte Spin-Bahn-Kopplung unterteilen. Diese Kopplung des Elektronenspins mit dem Bahndrehimpuls lässt sich über die Schrödingergleichung nicht berücksichtigen, es bedarf daher einer neuen Ausgangsgleichung, der zeitabhängigen Diracgleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \Psi(\vec{r}, t) \quad (2-60)$$

mit dem Dirac-Operator

$$\hat{H} = c\alpha \cdot \vec{p} + \beta mc^2 + V(\vec{r}) \quad (2-61)$$

für den Fall eines Teilchens im Potential  $V(\vec{r})$ .  $\vec{p}$  gibt dabei den quantenmechanischen Impulsoperator  $\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$  an,  $\alpha$  (entsprechend  $\alpha_j$  mit  $j=1,2,3$ ) und  $\beta$  sind die vier vierdimensionalen Dirac-Matrizen der Form

$$\underline{\alpha} = \begin{pmatrix} \underline{0} & \underline{\sigma} \\ \underline{\sigma} & \underline{0} \end{pmatrix} \text{ beziehungsweise } \underline{\beta} = \begin{pmatrix} \underline{1} & \underline{0} \\ \underline{0} & \underline{1} \end{pmatrix}. \quad (2-62)$$

Als Matrizen  $\underline{\sigma}$  werden die Paulimatrizen

$$\underline{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \underline{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \underline{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2-63)$$

verwendet.<sup>29</sup> Die zeitunabhängige Diracgleichung ist im Ortsraum analog gegeben über

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = \left[ c\underline{\alpha} \cdot \vec{p} + (\underline{\beta} - \underline{1})mc^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}). \quad (2-64)$$



Der Faktor  $mc^2$  entspricht der Ruheenergie des Elektrons und ergibt sich aus der Verschiebung der Energieskala.<sup>30</sup> Die entsprechenden Lösungen der Diracgleichung sind infolge des vierdimensionalen Problems vierkomponentige Wellenfunktionen

$$\Psi(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \Psi_1(\vec{r}) \\ \Psi_2(\vec{r}) \\ \Psi_3(\vec{r}) \\ \Psi_4(\vec{r}) \end{pmatrix}, \quad (2-65)$$

deren Komponenten als Spinoren bezeichnet werden.<sup>29</sup>

Für quantenchemische Rechnungen an schwereren Elementen muss zur Erzeugung korrekter Resultate demnach die Diracgleichung und damit ein vierkomponentiger Ansatz der Wellenfunktionen verwendet werden. Da dies jedoch zu einem erheblichen Rechenaufwand führt, wird der Ansatz zumeist auf zwei Komponenten reduziert. Für dieses Vorgehen stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung. Einerseits kann eine Reduktion über eine Folge unitärer Transformationen wie beispielsweise im Douglas-Kroll-Verfahren erreicht werden, andererseits kann die Eliminierung der sogenannten kleinen Komponente angewendet werden. Dabei wird die vierkomponentige Wellenfunktion als Kombination zweier zweikomponentiger Spinoren gemäß

$$\Psi(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \phi^L(\vec{r}) \\ \phi^S(\vec{r}) \end{pmatrix} \quad (2-66)$$

geschrieben.  $\phi^L(\vec{r})$  gibt die große Komponente an,  $\phi^S(\vec{r})$  entsprechend die sogenannte kleine Komponente, da diese für die chemisch relevanten Fälle gegenüber  $\phi^L(\vec{r})$  vernachlässigt werden kann. Über die zeitunabhängige Diracgleichung (2-64) kann der Zusammenhang zwischen den beiden Komponenten zu

$$\phi^S = X\phi^L = (E - V + 2mc^2)^{-1} c\vec{\sigma} \cdot \vec{p} \phi^L \quad (2-67)$$

bestimmt werden. Ersetzen der kleinen Komponente in (2-64) liefert die zweikomponentige Gleichung

$$(V - E)\phi^L + \frac{1}{2mc^2} \left[ c\vec{\sigma} \cdot \vec{p} \left( 1 - \frac{V - E}{2mc^2} \right)^{-1} c\vec{\sigma} \cdot \vec{p} \right] \phi^L = 0, \quad (2-68)$$

in der der Ausdruck  $\left( 1 - \frac{V - E}{2mc^2} \right)^{-1}$  durch eine geometrische Reihe ersetzt werden kann.

Wird diese nach dem zweiten Glied abgebrochen, resultiert die Pauligleichung

$$\hat{H}_{Pauli} \phi^L = \left[ \frac{\vec{p}^2}{2m} + V - \frac{\vec{p}^4}{8m^3c^2} + \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \Delta V + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \vec{\sigma} (\vec{\nabla} V \times \vec{p}^2) \right] \phi^L = E\phi^L. \quad (2-69)$$

Die ersten beiden Terme entsprechen der nichtrelativistischen Betrachtung des Systems, alle anderen stellen Korrekturterme für die relativistische Betrachtung dar. Der dritte Ausdruck beschreibt die relativistische Massenkorrektur, der vierte stellt den Darwinterm dar. Der Term  $\frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \underline{\sigma} (\nabla V \times \vec{p}^2)$  gibt die Spin-Bahn-Kopplung wieder.<sup>30</sup>

Für die Geometrieoptimierung und Berechnung der entsprechenden Energien eines Systems unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung muss demnach eine zweikomponentige Dichtefunktionaltheorie eingesetzt werden, für die die Basissätze entsprechend angepasst werden müssen; hier bietet sich wiederum der Einsatz von effektiven Kernpotentialen an, da diese additiv aus einem Potential für den skalarrelativistischen Teil sowie einem zusätzlichen Spin-Bahn-Potential zusammengesetzt werden können.<sup>31</sup> Für nähere Ausführungen hierzu siehe A. Baldes<sup>32</sup> sowie B. Metz et al.<sup>33</sup>.

## 2.4 Bestimmung der Stoßquerschnitte der Kandidaten

Für die Bestimmung der zugehörigen Querschnitte der einzelnen Strukturkandidaten stehen verschiedene Ansätze zur Verfügung, die in unterschiedlichem Maße die Einzelheiten des Stoßprozesses sowie die Wechselwirkungen der Stoßpartner miteinander berücksichtigen, sodass je nach Rechenaufwand die größtmögliche Genauigkeit realisierbar ist. Da in einer Driftzelle im Verhältnis zur Teilchenzahldichte geringe Feldstärken eingesetzt werden, ist die Bewegung der betrachteten Ionen im Wesentlichen thermisch (s. auch Kapitel 2.1). Sie weisen daher freie Rotierbarkeit und damit eine zufällige Orientierung während des Stoßes auf, sodass alle Verfahren der Berechnung des über verschiedene Orientierungen gemittelten Querschnittes  $\Omega$  bedürfen, der sich beschreiben lässt über das Kollisionsintegral

$$\Omega = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^\pi \sin\varphi d\varphi \int_0^{2\pi} d\gamma \Omega_p(\theta, \varphi, \gamma) \quad (2-70)$$

mit den drei Winkeln  $\theta$ ,  $\varphi$  und  $\gamma$ , die die Orientierung des Ions im Raum bestimmen, sowie dem Querschnitt  $\Omega_p$  der jeweiligen Orientierung, dessen Form von dem gewählten Ansatz abhängt.<sup>34</sup>

### 2.4.1 Projektionsnäherung

Das einfachste Verfahren stellt die Projektionsnäherung<sup>35</sup> (PA, von projection approximation) dar, bei der das Kollisionsintegral mit der über verschiedene Orientierungen gemittelten Projektion des Clusterschattens gleichgesetzt wird.<sup>36</sup>

Hierfür wird zunächst der aus der quantenchemischen Rechnung erhaltene Cluster durch zufällige Wahl dreier Eulerwinkel in eine zufällige Orientierung gedreht und der

erhaltene Cluster als Schatten auf die xy-Ebene projiziert; die einzelnen Atome werden hierbei durch harte Kugeln konstanten Radius repräsentiert. Da die Fläche aus zahlreichen sich schneidenden Kugeln analytisch nur sehr schwer zu berechnen ist, wird für die Berechnung Monte-Carlo-Integration verwendet. Durch Festlegen eines Kastens um den Clusterschatten, dessen Seitenlängen so gewählt werden, dass sie die Extrema des Clusters in beiden Dimensionen tangieren, wird der für die Untersuchung relevante Bereich in der xy-Ebene festgelegt. Nun wird zufällig ein Punkt innerhalb des Kastens gewählt, für den zwei Fälle auftreten können. Ist der Abstand des gewählten Punktes zu dem nächstliegenden Atom kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien eines Clusteratoms und eines Stoßgasatoms, so wird eine Kollision angenommen, ist der Abstand hingegen größer, wird keine Kollision verzeichnet. Nach Wahl mehrerer Hundert Punkte innerhalb des Kastens ergibt sich daraus der Querschnitt zu

$$\text{Querschnitt} = \frac{\text{Anzahl Treffer}}{\text{Anzahl Punkte}} \cdot \text{Fläche des Kastens} . \quad (2-71)$$

Dieser Algorithmus wird ausreichend oft durchgeführt, um den Fehler infolge der Monte-Carlo-Integration vernachlässigbar klein zu halten. Durch zufällige Neuorientierung über drei neue Eulerwinkel wird eine neue Projektionsfläche erzeugt und wiederum wie eben beschrieben behandelt. Dieses Verfahren wiederholt sich typischerweise über 50 bis mehrere Hundert Orientierungen bis Konvergenz für den resultierenden gemittelten Querschnitt erreicht ist.<sup>35</sup>

Die Anwendung der Projektionsnäherung bedarf demnach der Festlegung der Summe der van-der-Waals-Radien des Stoßgases und des betrachteten Elementes als einzigem Parameter. Während der Radius für die leichteren Elemente wie Wasserstoff, Kohlenstoff oder Sauerstoff tabelliert ist, liegen für die schweren Elemente keine Tabellendaten vor. Ihr Radius wird daher über eine Kalibrierung an einer Clustergröße des untersuchten Systems bestimmt, für die die Geometrie bereits bekannt beziehungsweise hinreichend gesichert ist (beispielsweise infolge des Auftretens lediglich eines quantenchemisch berechneten Kandidaten im relevanten Energiebereich). Die Reduktion auf den geometrischen Querschnitt der Projektion vernachlässigt jedoch neben anziehenden Wechselwirkungen insbesondere auch möglicherweise auftretende Mehrfachstreuung an der Oberfläche und eignet sich damit lediglich für weitgehend konvexe Clusterformen.<sup>37</sup>

#### 2.4.2 Exaktes-Harte-Kugel-Verfahren

Zur korrekten Bestimmung des Querschnittes von Clustern mit großen konkaven Teilbereichen findet das Exakte-Harte-Kugel-Verfahren<sup>37</sup> (EHSS, von exact hard-sphere scattering) Verwendung, das auftretende Mehrfachstreuung berücksichtigt (nicht jedoch attraktive Wechselwirkungen). Die Atome des Clusters werden analog zu der

Projektionsnäherung als harte Kugeln angenommen, an denen das Stoßgas elastisch reflektiert wird. Der Querschnitt  $\Omega_p$  einer Orientierung ist in diesem Modell allerdings gegeben als<sup>34</sup>

$$\Omega_p(\theta, \varphi, \gamma, b) = 2\pi \int_0^{\infty} b(1 - \cos \chi(\theta, \varphi, \gamma, b)) db \quad (2-72)$$

mit dem Stoßparameter  $b$  sowie den bereits erläuterten Winkeln  $\theta$ ,  $\varphi$  und  $\gamma$ .  $\chi$  stellt den Streuwinkel dar, der sich aus den Trajektorien des Stoßgases vor beziehungsweise nach dem Stoß ergibt. Für das Kollisionsintegral folgt daraus

$$\Omega = \frac{1}{4\pi^2} \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\pi} \sin \varphi d\varphi \int_0^{2\pi} d\gamma \int_0^{\infty} 2b(1 - \cos \chi(\theta, \varphi, \gamma, b)) db, \quad (2-73)$$

die Mittelung erfolgt demnach über eine große Anzahl Starttrajektorien. Der zu kalibrierende Parameter in diesem Modell ist der Stoßparameter  $b$ , der sich aus den Atomradien des Stoßgases sowie des Clusters ergibt.<sup>37</sup>

### 2.4.3 Streuung an der Elektronendichte

Die bisher dargestellten Ansätze beruhen beide auf der Verwendung der Atompositionen als Ankerpunkte der Streuung. Physikalisch gesehen ist es jedoch korrekter, hierfür die Elektronenwolke zu betrachten, da eine Streuung des Stoßgases an dieser, nicht an den Atomkernen erfolgt. Daraus ergeben sich insbesondere für Clusteranionen signifikante Abweichungen der jeweils resultierenden Querschnitte, da die Elektronenwolke infolge der höheren Ladung weiter vom Kern entfernt ist als für Kationen, es kommt zu einem sogenannten „electron spill-out“.<sup>38</sup> Ein Modell, das entsprechend anstelle des Stoßradius mit einer kritischen Elektronendichte als Parameter arbeitet, ist die sogenannte Streuung an der Elektronendichte<sup>36</sup> (SEDI, von scattering on electronic density isosurfaces). Das Stoßgas wird dabei formal an einer unendlich hohen Wand reflektiert, deren Position über den aus der Kalibrierung erhaltenen Schwellenwert der Elektronendichte festgelegt wird. Hierfür wird wieder ein dreidimensionales Gitter um das Molekül erzeugt und an jedem Gitterpunkt die Elektronendichte berechnet. Liegt diese über dem kritischen Wert, so wird diese Position als innermolekular angesehen, liegt sie unterhalb des Schwellenwertes, wird der Punkt als außerhalb des Moleküls verzeichnet. Damit ergibt sich aus der Elektronendichte ein Molekülmodell, das analog zu der Projektionsnäherung auf eine Ebene abgebildet werden kann (s. auch Kapitel 3.3.2). Entsprechend der unterschiedlichen Elektronenwolken für An- und Kationen desselben Systems unterscheidet sich der Schwellenwert für die beiden Ladungszustände, sodass diese getrennt kalibriert werden müssen.

#### 2.4.4 Trajektorienrechnung anhand realistischer Potentiale

Alle bisher ausgeführten Ansätze haben die Vernachlässigung attraktiver Wechselwirkungen zwischen den Stoßpartnern gemeinsam. Zur Verbesserung der Ergebnisse kann jedoch in manchen Fällen eine Einbeziehung notwendig werden. Dafür können die Trajektorien unter Annahme eines realistischeren Potentials, beispielsweise eines Lennard-Jones-Potentials, berechnet und die Polarisierung des Stoßgases durch ladungsinduzierte Dipolwechselwirkung berücksichtigt werden, was auf ein Potential der Form

$$\Phi(\theta, \varphi, \gamma, b, r) = 4\varepsilon \sum_i^n \left[ \left( \frac{\sigma}{r_i} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_i} \right)^6 \right] - \frac{\alpha}{2} \left( \frac{ze}{n} \right)^2 \left[ \left( \sum_i^n \frac{x_i}{r_i^3} \right)^2 + \left( \sum_i^n \frac{y_i}{r_i^3} \right)^2 + \left( \sum_i^n \frac{z_i}{r_i^3} \right)^2 \right] \quad (2-74)$$

mit den Lennard-Jones-Parametern  $\varepsilon$  und  $\sigma$ , der Anzahl  $n$  der Atome im Cluster sowie der Polarisierbarkeit  $\alpha$  des Stoßgases führt. Die Koordinaten  $x$ ,  $y$ ,  $z$  und  $r$  dienen der Festlegung der Position des Clusters relativ zum Stoßgas. Dieser Ansatz birgt jedoch die Schwierigkeit, dass das exakte Wechselwirkungspotential bekannt sein muss, was im Allgemeinen nicht der Fall ist, sodass diese Form der Querschnittsbestimmung zwar die besten Resultate liefert, in den meisten Fällen allerdings nicht einsetzbar ist. Um auf die zuvor beschriebenen Methoden zurückgreifen zu können, wird für die Ionenmobilitätsmessung ein sehr wenig polarisierbares Stoßgas, in dieser Arbeit Helium, eingesetzt, da in diesen Fällen die attraktive Wechselwirkung vernachlässigbar ist, sodass weniger aufwendige Verfahren zur Strukturbestimmung genügen.<sup>39,40</sup>

## 2.5 Kollisionsinduzierte Dissoziation

Für einzelne Stöße zwischen zwei Teilchen können die relativen Orientierungen der beteiligten Partner sehr stark variieren. Wird die Energie einer Reihe von Molekülen unter Einzelstoßbedingungen betrachtet, ergibt sich daher eine breite Verteilung infolge sehr unterschiedlicher Kollisionswinkel. Für eine große Anzahl Stöße wird die aufgenommene Energie über alle Stöße addiert, sodass sich die unterschiedlichen Kollisionswinkel herausmitteln, was zu einer schmalen Verteilung führt. Daher eignen sich Multikollisionsbedingungen, wie sie in dieser Arbeit eingesetzt werden, zur Messung der Fragmentationsenergien von Clustern über Dissoziation.

Der Anteil an Clustern, die innerhalb einer Zeit  $t$  dissoziieren, ist nach Jarrold et al.<sup>41,42</sup> gegeben durch das Integral

$$f(t) = \int_0^{\infty} \frac{dE_v \rho_v(E_v) e^{(-E_v/k_B T)}}{Q_v} \left(1 - e^{-k(E,D)t}\right). \quad (2-75)$$

$E_v$  gibt hierbei die Schwingungsenergie der Cluster an,  $Q_v$  ist die Schwingungszustandssumme,  $\rho_v(E_v)$  die Schwingungszustandsdichte und  $k(E,D)$  die Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation, die von der gesamten inneren Energie  $E$  und der Dissoziationsenergie  $D$  abhängt. Die gesamte innere Energie setzt sich hierbei additiv aus der Schwingungsenergie  $E_v$  des Clusters sowie der bei den Stößen zusätzlich aufgenommenen inneren Energie  $E_i$  zusammen.

Wird das Experiment in einer mit Stoßgas gefüllten Driftzelle durchgeführt, ist die Injektionsenergie  $E_{inj}$  entscheidend für die von den Clustern aufgenommene innere Energie. Der Anteil der Injektionsenergie, der in innere Energie umgewandelt wird, lässt sich beschreiben über

$$E_i = F_{ie} E_{inj} \quad (2-76)$$

mit dem Faktor  $F_{ie}$ . Dieser kann über ein einfaches Modell abgeschätzt werden zu

$$F_{ie} \approx C \frac{(n-1)(1-c)}{2n} \quad (2-77)$$

mit dem empirischen Korrekturfaktor  $C$ , der Anzahl  $n$  der Atome sowie

$$c = \frac{m_A - m_G}{m_A + m_G} \quad (2-78)$$

mit der Masse  $m_A$  der Clusteratome beziehungsweise  $m_G$  des Stoßgases. Der Anteil an umgewandelter Energie hängt somit unmittelbar mit der Art des Stoßgases zusammen. In Helium beispielsweise ergab eine Reihe von Experimenten für  $F_{ie}$  einen Wert von ungefähr 0,046, für Argon fand sich ein Faktor von 0,225.<sup>41</sup>

## 3 Durchführung der Untersuchungen

### 3.1 Experimenteller Aufbau

#### 3.1.1 Überblick

Die in dieser Arbeit eingesetzte Apparatur ist in Abbildung 2 schematisch dargestellt. Sie kombiniert Ionenmobilitätsspektrometrie mit Massenspektrometrie und gliedert sich in fünf Teilbereiche

- Quellkammer mit Laserverdampfungsquelle, die der Clustererzeugung dient
- Flugzeitmassenspektrometer mit Massenselektor, über das die entstandenen Clusterionen nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis getrennt und das zu untersuchende Ionenpaket separiert wird
- Driftzelle, die die Ionen abhängig von ihrer Mobilität in unterschiedlichen Zeiten passieren
- Quadrupolmassenspektrometer zur erneuten Selektion der gewünschten Clustergröße(n) nach Durchlaufen der Driftzelle
- Detektor zur Aufnahme der Ankunftszeitverteilung der Ionen

Die wechselnden Druckanforderungen der einzelnen Teilbereiche machen den Einsatz unterschiedlicher Pumpstufen notwendig, wobei alle verwendeten Pumpen durch entsprechende Vorpumpen unterstützt werden. In der Quellkammer herrscht typischerweise ein Druck von wenigen  $10^{-5}$  bar, erzeugt über eine Diffusionspumpe (Varian VHS-10, Pumpleistung 6000 l/s). Der eigentliche Quellbereich weist einen Druck von  $10^{-4}$  bar auf, der über eine Wälzkolbenpumpe (Pfeiffer, 555 m<sup>3</sup>/h) aufrechterhalten wird.

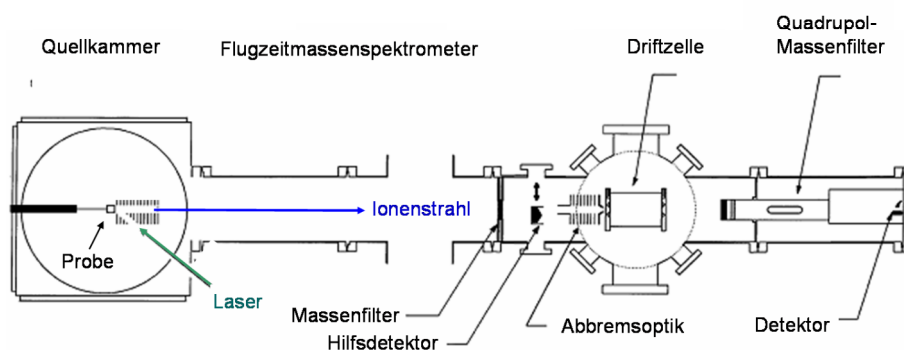


Abbildung 2: Anlage zur Ionenmobilitäts- und Fragmentationsmessung (schematisch)<sup>20</sup>

Für die oxidationsempfindlicheren Systeme wurde zusätzlich eine Turbomolekularpumpe (Leybold, Pumpleistung 230 l/s) zwischengeschaltet, um ein effizienteres Entfernen von Sauerstoff zu gewährleisten. Der Flugrohrbereich wird von einer Diffusionspumpe (Varian VHS-6, Pumpleistung 1500 l/s) evakuiert, ebenso wie die Hauptkammer, die die Driftzelle enthält (Edwards Diffstak, Pumpleistung 2000 l/s). Die Detektorkammer, die einen Druckbereich von  $10^{-6}$  bis  $10^{-8}$  bar erfordert, wird über eine Turbomolekularpumpe (Varian, Pumpleistung 500 l/s) evakuiert, der Übergang aus der Hauptkammer erfolgt über das Quadrupolmassenspektrometer. Für die Druckmessungen in den einzelnen Bereichen werden Druckmessröhren der Firma Varian eingesetzt. Für über die nachfolgenden Ausführungen hinausgehende Informationen siehe auch <sup>43,44,45</sup>.

### 3.1.2 Ionenquelle

Die Clustererzeugung erfolgt über eine Laserverdampfungsquelle, die auf einer Variante von Heiz *et al.*<sup>46</sup> der ursprünglich von Smalley<sup>1</sup> und Mitarbeitern entwickelten Quelle basiert. Der prinzipielle Aufbau gliedert sich in eine rotierende Probe, ein gepulstes Ventil zum Einlass eines Stoßgases sowie eine konische Düse, über die die entstehenden Clusterionen den Quellbereich verlassen (Abbildung 3).

Bei Bestrahlung der metallischen Probe mithilfe eines Nd-YAG-Lasers (2. Harmonische,  $\lambda = 532$  nm, Wiederholrate 30 Hz) werden Metallatome verdampft und ionisiert, wodurch ein expandierendes Plasma entsteht. Durch Stöße der entstandenen Atome miteinander bilden sich hochenergetische Komplexe, die über Stöße mit weiteren Atomen stabilisiert werden müssen. Da die Anzahl atomisierter Metalle dafür zu gering ist, wird über ein gepulstes Ventil (General Valve Corp.) Helium (5 bar, zur Vermeidung von oxidischen Verunreinigungen mit Flüssigstickstoff gekühlt) als Stoßgas zugeleitet, das die Zahl der verfügbaren Atome und damit die Ausbeute an stabilisierten Clustern erhöht. Diese werden im Gasstrom in Richtung der Austrittsöffnung gelenkt, wo über eine konische Düse die Expansion in das Vakuum erfolgt. Die Breite des gebildeten Ionenstrahles wird durch einen Strahlabschäler reguliert; die Abkühlung infolge der adiabatischen Expansion führt dazu, dass die letztlich in die Beschleunigungsregion des Flugzeitmassenspektrometers gelangenden Clusterionen nur noch eine geringe innere Energie aufweisen. Für die Intensitätsverteilung der gebildeten Clustergrößen entscheidend ist die zeitliche Koordinierung von Gaspuls, Laser und Beschleunigungspuls des Flugzeitmassenspektrometers. So ist es möglich, durch Variation der Bedingungen die Verteilung zu beeinflussen und die Intensität einzelner Clustergrößen zu optimieren.



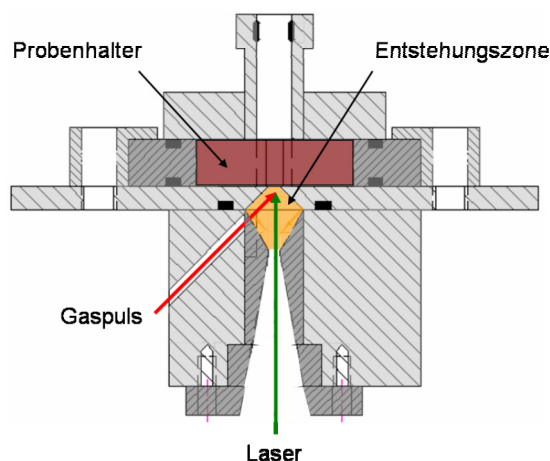


Abbildung 3: prinzipieller Aufbau der Ionenquelle (schematisch)

Im Rahmen dieser Arbeit wurden, je nach Art der Probe, zwei verschiedene Quellaufbauten eingesetzt. Im Fall der Folienquelle wird die Probenfolie auf einer kreisförmigen Edelstahlplatte (Durchmesser 50 mm) angebracht, die mit dem eigentlichen Probenhalter verschraubt wird. Um die Bildung von Löchern durch Laserbeschuss zu vermeiden, rotiert die Probe in sich sowie auf der Grundplatte derart, dass der Laser eine Hyperradkurve auf der Oberfläche beschreibt. Für die Untersuchung pulverförmiger Substanzen findet ein befüllbarer Probenhalter aus Edelstahl (Innendurchmesser 19,5 mm) Verwendung, der variable Füllhöhen bis 9 mm erlaubt. Da die Position der in sich rotierenden Probe auf der Grundplatte unverändert bleibt, beschreibt der Laser in diesem Fall einen Kreis, dessen Durchmesser über die Ausrichtung der Deckplatte relativ zur Grundplatte eingestellt werden kann.

### 3.1.3 Flugzeitmassenspektrometer mit Massenfilter

#### Flugzeitmassenspektrometer

Das Trennprinzip eines Flugzeitmassenspektrometers beruht auf einer unterschiedlichen Geschwindigkeit verschiedener Ionen abhängig von ihrem jeweiligen Masse-zu-Ladungs-Verhältnis. Dies wird durch die Kombination aus einem feldbehafteten sowie einem feldfreien Bereich realisiert. Im einfachsten Aufbau (Abbildung 4) befinden sich die zu trennenden Ionen in der Beschleunigungsregion des Spektrometers zwischen einer Repellerplatte und einem auf Nullpotential liegenden Netz als Gegenelektrode. Durch Anlegen einer Spannung an die Repellerplatte entsteht ein homogenes elektrisches Feld, das die Ionen in Richtung des Netzes beschleunigt; die von ihnen aufgenommene Energie ergibt sich dabei zu

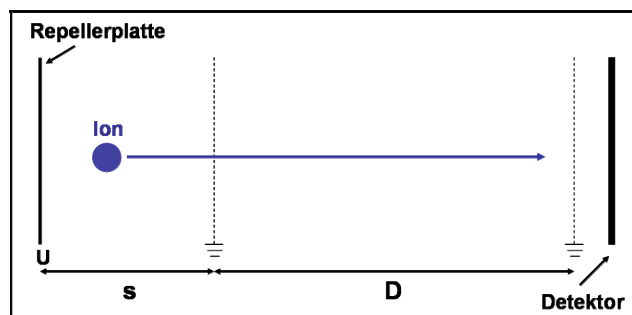


Abbildung 4: einstufiges Flugzeitmassenspektrometer (schematisch)

$$\frac{1}{2}mv^2 = e \cdot E \cdot s, \quad (3-1)$$

wobei  $E$  die Feldstärke des auf der Strecke  $s$  angelegten Feldes angibt,  $m$  die Masse,  $e$  die Ladung und  $v$  die Geschwindigkeit des Ions. Für die Flugzeit der einzelnen Ionen auf der feldfreien Driftstrecke  $D$  folgt hieraus

$$t = D \left( \frac{m}{2e \cdot E \cdot s} \right)^{1/2}. \quad (3-2)$$

Aufgrund der Proportionalität der Flugzeit zu  $\sqrt{m/e}$  erreichen leichtere Ionen den Detektor früher als schwerere gleicher Ladung; die einzelnen Ionenpakete unterschiedlicher Masse werden zeitlich aufgetrennt. Dabei unterliegt die Flugzeit eines Ionenpaketes jedoch infolge auftretender Ortsunschärfe, zeitlicher Unschärfe sowie Unterschieden in der Anfangsenergie der Ionen gleicher Masse einer räumlichen Verteilung. Der Detektor am Ende des Aufbaus wird daher zur Minimierung dieser Verteilung im Ortsfokus platziert.<sup>47</sup>

Der praktische Gebrauch eines solchen einstufigen Flugzeitmassenspektrometers wird infolge der benannten Unschärfen dennoch stark eingeschränkt. Daher wurde in dem für diese Arbeit verwendeten experimentellen Aufbau ein Flugzeitmassenspektrometer mit zweistufiger Beschleunigungsregion nach Wiley und McLaren<sup>48</sup> verwendet, in dem sich die einzelnen Felder unabhängig voneinander anpassen lassen (Abbildung 5).

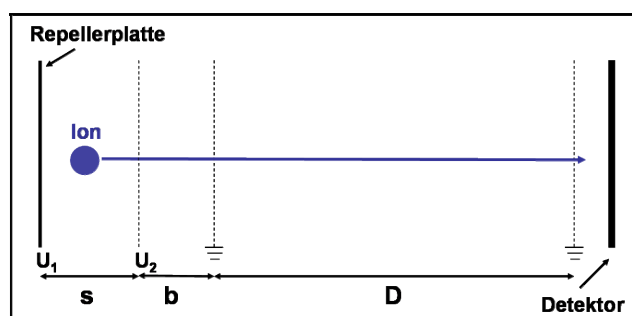


Abbildung 5: Flugzeitmassenspektrometer nach Wiley-McLaren (schematisch)

Durch Anlegen einer Spannung von 4-5 kV an eine Repellerplatte und 3,5-4 kV an das folgende Netz wird in der ersten, 30 mm langen Beschleunigungsregion (s) ein homogenes Feld geringer Stärke erzeugt, das der aus der Clustererzeugung resultierenden Ortsunschärfe der Ionen entgegenwirkt. Ein zweites, 10 mm langes Feld (b) zwischen dem auf Potential liegenden und einem auf Grund gehaltenen Netz verringert durch seine große Feldstärke die Auswirkungen der Anfangsenergieverteilung auf die Driftzeit der Ionen durch die 900 mm lange feldfreie Driftstrecke (D) bis zu einem in den Strahl fahrbaren Hilfsdetektor. Der Einsatz zweier unabhängiger Beschleunigungsfelder ermöglicht so eine Einstellung des Ortsfokus auf den Standort des Hilfsdetektors, über den das Ankunftszeitspektrum der gebildeten Ionen auf ein Oszilloskop übertragen und die zu untersuchende Ionensorte anhand ihrer Flugzeit identifiziert werden kann.

### Massenfilter

Da in der auf das Flugzeitmassenspektrometer folgenden Driftzelle lediglich eine einzelne Clustergröße analysiert werden soll, muss diese von den Clusterionen anderer Masse, die lediglich zeitversetzt am Zelleingang eintreffen, abgetrennt werden. Die Separation des gewünschten Ionenpaketes erfolgt über einen am Ende des Spektrometers gelegenen, gepulst betriebenen Massenfilter (Abbildung 6a). Dieser besteht aus einem Satz 0,1 mm dicker und 7 mm langer Edelstahlstreifen, die auf Potential (bis 800 V) gelegt werden können, wobei benachbarte Streifen alternierende Polarität erhalten. Erreichen unerwünschte Ionen den Filter, werden sie an den auf Potential liegenden Metallstreifen entladen und können nicht passieren. Gelangt die zu separierende Ionensorte (als nahezu Deltapuls) an den Massenfilter, werden die Streifen innerhalb von 150 ns auf Nullpotential geschaltet und machen ihn vorübergehend passierbar (Abbildung 6b). Die zeitliche Dauer der Passierbarkeit lässt sich variieren, um auch das Ausfiltern von Verunreinigungen (Oxiden etc.) sicherzustellen; das Minimum liegt bei 0,4  $\mu\text{s}$ , sodass sichergestellt ist, dass lediglich die gesuchte Clustergröße transmittiert wird.<sup>20</sup>

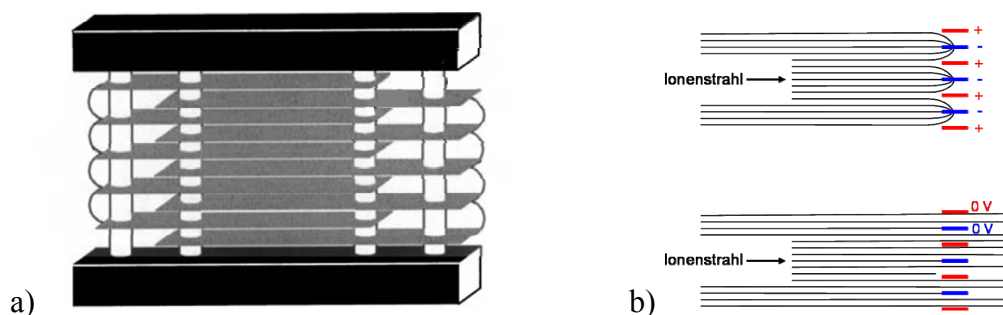


Abbildung 6: Aufbau (a) sowie Ionendurchlässigkeit (b) des Massenfilters (schematisch)<sup>20</sup>

### 3.1.4 Driftzelle mit Ionentrichtern

#### Driftzelle

Vor Eintritt in die Driftzelle wird die Geschwindigkeit des Ionenstrahls und damit die Injektionsenergie in die Zelle über eine Abbremsoptik abhängig von dem jeweiligen System sowie der zu untersuchenden Fragestellung eingestellt. Für Mobilitätsmessungen wird die Injektionsenergie so gering wie möglich gewählt, um die Anzahl möglicher Fragmentationen, die zu Intensitätsverlusten des Mutterions führen, möglichst klein zu halten; für Untersuchungen des Fragmentationsverhaltens hingegen, bei denen ein großer Anteil an Fragmenten erzeugt werden soll, wird eine höhere Injektionsenergie verwendet, bei der jedoch ein Auslösen möglicher Sekundärfragmentationen berücksichtigt werden muss. Typische Injektionsenergien liegen im Bereich von einigen hundert Volt.

Die Driftzelle (Abbildung 7) selbst besteht aus einer Reihe von 15 über eine Widerstandskette verbundenen Kupferringen (Innendurchmesser 52 mm, Dicke 6 mm; äußerste Ringe 10 mm dick), durch die ein homogenes elektrisches Feld erzeugt wird, das die eintretenden Ionen in Richtung des Zellendes lenkt. Es lässt sich in einem Bereich von 100 bis 350 V variieren; die geringe Feldstärke garantiert eine im Wesentlichen diffusionsbedingte Ionenbewegung. Im Inneren der Zelle befindet sich bei einem Druck von 3 bis 8 mbar (Druckmessröhre Baratron, Fehler 0,15 %) Helium als Puffergas, mit dem die Ionen auf ihrem Weg durch die Zelle  $10^6$  bis  $10^8$  Stöße vollführen, wobei auf den ersten 3 mm zunächst eine Thermalisierung der Ionen stattfindet. Die gesamte Driftzelle wird von einem hohlen Glaszylinder umschlossen, in den Flüssigstickstoff eingeleitet werden kann; die Endplatten werden direkt über eingelassene Kanäle mit Flüssigstickstoff in Kontakt gebracht. So ist es möglich, die gesamte Einheit, über einen PID-Regler kontrolliert, auf eine definierte Temperatur abzukühlen, um temperaturabhängige Untersuchungen durchzuführen.

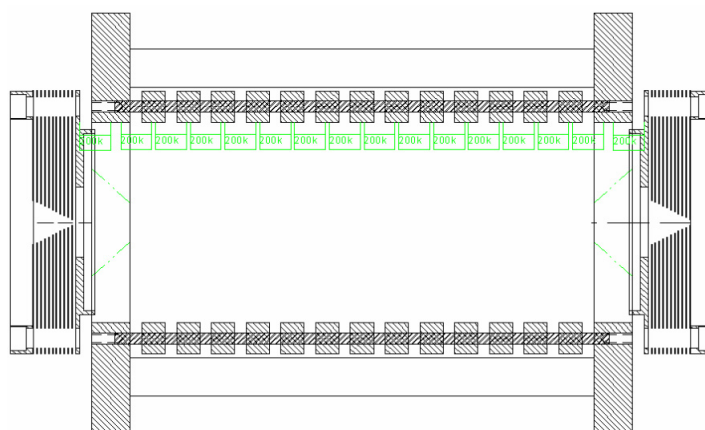


Abbildung 7: Driftzelle mit Ionentrichtern (schematisch)

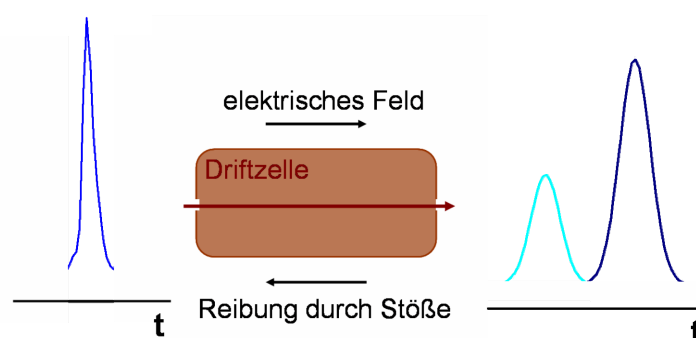


Abbildung 8: Auftrennung zweier Isomere gleicher Masse in der Driftzelle nach ihrer unterschiedlichen Geometrie (schematisch)

Aufgrund der entgegengesetzten Wirkungen des elektrischen Feldes sowie der Stöße stellt sich in der Zelle eine konstante Driftgeschwindigkeit der Ionen ein, die abhängig von ihrer Geometrie ist. Kompaktere Ionen mit geringerem Querschnitt durchlaufen die Zelle aufgrund der geringeren Anzahl Stöße schneller als solche mit gestreckterer Form und damit größerem Querschnitt und finden sich im Spektrum bei kleineren Driftzeiten entsprechend größerer Mobilität (Abbildung 8). Strukturisomere einer Clustergröße, die sich infolge unterschiedlicher Geometrie in ihrem Querschnitt unterscheiden, können so zeitlich getrennt und, sofern sich die Querschnitte um mindestens 4 % unterscheiden, einzeln aufgelöst und untersucht werden.

### Ionentrichter

Aufgrund des kleinen Durchmessers (0,5 mm) der Eintrittsöffnung, verglichen mit der Breite des im Flugzeitmassenspektrometer gebildeten Ionenstrahls, gelangt ohne Fokussierung nur ein kleiner Anteil der Ionen in die Driftzelle. In ihrem Inneren führen die Diffusion der Ionen und die Ablenkung infolge der Stöße zu weiteren starken Intensitätsverlusten, da nur ein Bruchteil der Ionen die Austrittsöffnung passiert. In Abbildung 9 ist exemplarisch die Simulation der Driftbewegung einer Ionenwolke (Ionenmasse 500 amu) in einer Driftzelle ohne Trichter, jedoch mit Fokussierungslinse am Zellausgang dargestellt. Unter den gewählten Simulationsbedingungen (7 mbar Driftzellendruck, 300 K Driftzelltemperatur) ist die starke radiale Aufweitung des eintretenden Ionenstrahls in der Zelle erkennbar, die dazu führt, dass trotz fokussierender Elemente lediglich circa 1 % der eingetretenen Ionen die Zelle auch wieder verlassen.<sup>20</sup> Um den auftretenden Verlusten effizienter entgegenzuwirken, werden in dem für diese Arbeit verwendeten Aufbau zwei Ionentrichter vor beziehungsweise hinter der Zelle eingesetzt, um die Ionen auf die schmalen Zellöffnungen zu fokussieren (Abbildung 7). Sie bestehen aus Serien von 10 Ringelektroden in gleichen Abständen (1 mm), deren Innendurchmesser in Richtung der

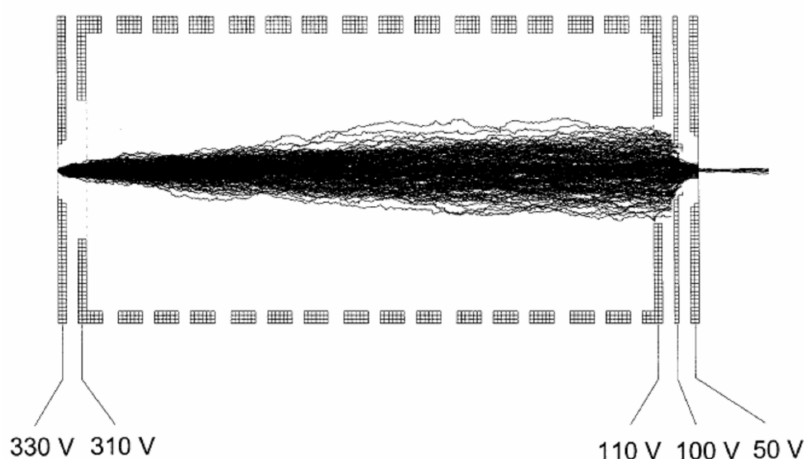


Abbildung 9: Simulation einer Ionenwolke in einer Driftzelle mit Fokussierungslinse am Zellausgang (gewählte Bedingungen: Ionenmasse 500 amu, Driftzellendruck 7 mbar, Driftzelltemperatur 300 K)<sup>20</sup>

Ein- beziehungsweise Austrittsöffnung der Driftzelle von 10,5 mm auf 1,5 mm stetig ab- beziehungsweise zunehmen. Durch Anlegen eines elektrischen Hochfrequenzfeldes alternierender Polarität an benachbarten Elektroden wird ein Pseudopotential erzeugt, das den Großteil des Trichterinneren nahezu feldfrei von der Wechselspannung lässt, jedoch einen steilen Potentialgradienten in der Nähe der Elektrodenoberflächen hervorruft.<sup>49</sup> Infolge der Verringerung des Elektrodeninnendurchmessers werden die Ionen entsprechend auf die Achse der Ein- bzw. Austrittsöffnung fokussiert. Durch zusätzliches Anlegen einer Gleichspannung an die jeweils erste und letzte Ringelektrode des Trichters wird ein konstantes elektrisches Feld, ähnlich dem in der Driftregion, erzeugt, das die Ionen in Richtung des jeweiligen Trichterendes lenkt und damit für ausreichende Transmission in beziehungsweise aus der Zelle sorgt.

### 3.1.5 Quadrupolmassenspektrometer und Detektor

#### Quadrupolmassenspektrometer

Um die Detektion lediglich auf die zu untersuchende Clustergröße zu beschränken und ein Detektieren unerwünschter anderer Clusterionen zu vermeiden, wird der Ionenstrahl nach Austritt aus der Driftzelle mithilfe eines Quadrupolmassenspektrometers (Extrel, 0-4000 amu) erneut massenselektiert. Dieses beruht auf der Erzeugung eines elektrischen Feldes über ein Potential der Form

$$\Phi = \Phi_0 (\alpha x^2 + \beta y^2 + \gamma z^2) \quad (3-3)$$

mit den Gewichtungsfaktoren  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ . Das zugehörige Potential

$$\Phi_0 = (U + V \cos \omega t) \quad (3-4)$$

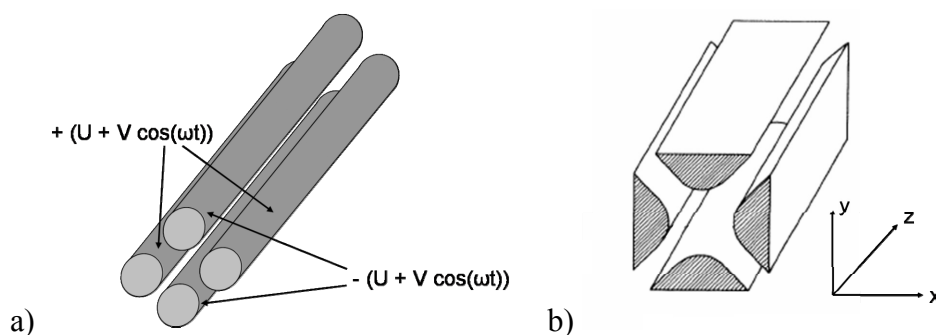


Abbildung 10: Elektrodenstruktur des realen sowie eines idealen<sup>50</sup> Quadrupolmassenfilters (schematisch)

setzt sich aus einer Gleich- ( $U$ ) sowie einer Wechselspannungskomponente ( $V$ ) zusammen, die die Speicherung der Ionen in  $x$ - und  $y$ -Richtung ermöglicht. Die Erzeugung eines solchen Potentials erfolgt idealerweise über vier hyperbolische Zylinder, die paarweise gegenüberliegend gleiche Polarität besitzen.<sup>51</sup> Im praktischen Gebrauch werden die hyperbolischen Zylinder jedoch meist durch runde Stäbe ersetzt (Abbildung 10), was zu Feldfehlern und damit einer Einschränkung der maximalen Massenauflösung führt.<sup>52</sup>

Zur Festlegung der für die Auswahl einzelner Massen notwendigen Spannungen müssen die Bewegungsgleichungen in  $x$ - und  $y$ -Richtung, gegeben durch die Mathieu-Gleichung

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} + (a - 2q \cos 2\xi)u = 0 \quad (3-5)$$

mit  $u$  entsprechend  $x$  beziehungsweise  $y$ ,  $\xi = \frac{\omega t}{2}$  sowie den dimensionslosen Größen

$$a = \frac{8eU}{mr_0^2 \omega^2} \text{ sowie } q = \frac{4eV}{mr_0^2 \omega^2}, \quad (3-6)$$

gelöst werden.

Allerdings führt lediglich ein Teil der möglichen Werte von  $a$  und  $q$  auf sowohl in  $x$ - als auch  $y$ -Richtung stabile Ionenflugbahnen, für alle anderen Werte ergeben sich instabile Trajektorien, infolge derer die Ionen entsprechender Massen an den Stäben entladen werden. In Abbildung 11 sind die Trajektorien dreier Ionen unterschiedlicher Masse ( $m_1 > m_2 > m_3$ ) dargestellt. Das Quadrupolmassenspektrometer ist hierbei auf Transmission des Ions (2) eingestellt, das als einziges eine stabile Flugbahn aufweist. Ion (1) hingegen besitzt eine höhere Masse und demzufolge eine instabile Trajektorie; die Amplitude der Schwingung wird kontinuierlich größer, sodass das Ion nach wenigen

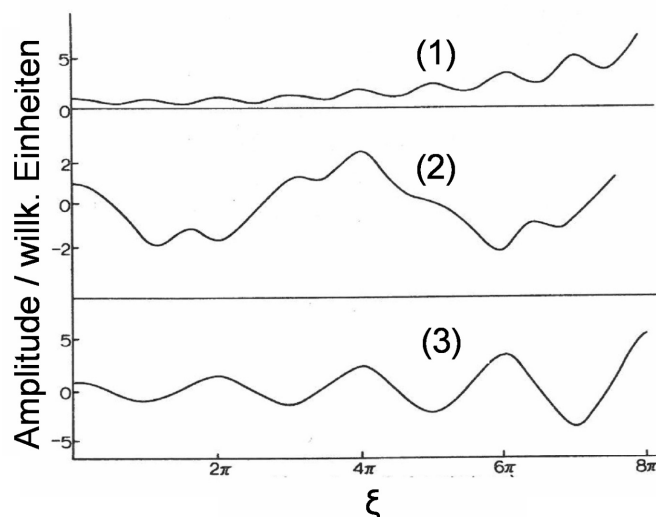


Abbildung 11: Stabile (2) beziehungsweise instabile Trajektorien (1) und (3) in einem Quadrupolmassenfilter<sup>50</sup>

Zyklen an einer der Elektroden entladen wird. Trajektorie (3) hingegen gehört zu einem Ion kleinerer Masse als (2), welches analog zu (1) eine instabile Flugbahn aufweist, demnach ebenfalls nicht transmittiert wird.<sup>50</sup> Abhängig von den Werten für  $U$  und  $V$  wird daher lediglich eine einzelne Masse derart stabilisiert, dass das betreffende Ion das Spektrometer passieren kann, sodass ein ionenselektiver Massenfilter entsteht.<sup>51</sup>

## Detektor

Der Nachweis der das Quadrupolmassenspektrometer verlassenden Ionen erfolgt über ein Modell #402A Channeltron, einen kontinuierlichen, aus hochdotiertem Bleiglas bestehenden Sekundärelektronenvervielfacher mit gebogenem Aufbau (Abbildung 12). Zwischen den Enden des Channeltrons wird eine Spannung angelegt, die aufgrund des einheitlichen Widerstandes der inneren Oberfläche ein kontinuierliches Beschleunigungsfeld in Richtung der kleineren Öffnung erzeugt. Die ankommenden Ionen schlagen am Detektoreingang Elektronen aus dem Halbleitermaterial heraus, die durch das elektrische Feld in Richtung der Anode beschleunigt werden. Durch erneutes Auftreffen auf die Wände entsteht eine Elektronenkaskade, die das eingegangene Signal bis zu  $10^8$ -fach verstärkt und den Nachweis als Strompuls auf der Anode ermöglicht, sodass einzelne Ionen detektiert werden können. Das analoge Signal der einzelnen Ionen wird anschließend über einen Vorverstärker (Faktor 200) an einen Vielkanalzähler (TurboMCS, EG&G) weitergegeben und in Abhängigkeit der Zeit digitalisiert. Da die Nachweiseffizienz des Detektors für schwerere Ionen aufgrund ihrer geringeren Geschwindigkeit sinkt, wird eine Konversionsdynode am Detektoreingang eingesetzt, an die ein dem Vorzeichen der Ionenladung entgegengesetztes Potential angelegt wird, sodass bereits an dieser Stelle Sekundärelektronen entstehen.<sup>53</sup>



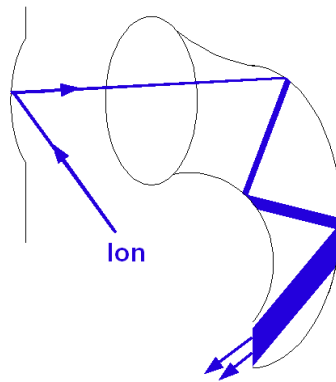


Abbildung 12: Sekundärelektronenvervielfachung in einem hornförmigen Channeltron mit vorgeschalteter Konversionsdynode (schematisch)

## 3.2 Experimentelle Durchführung und Auswertung

### 3.2.1 Probenvorbereitung

Mit Ausnahme der Messungen an den Bismutclusterionen wurden 0,25 mm dicke Metallfolien (Reinheit 99,999 % für Blei, 99,9 % für Lanthan; jeweils ChemPur) als Proben verwendet. Nach Zuschneiden auf den richtigen Kreisdurchmesser wurden sie mit Hochvakuumkleber (TorrSeal, Varian) auf dem Probenhalter fixiert und zum Aushärten angepresst.

Da für die Bismutproben keine Folie zur Verfügung stand, wurde in diesem Fall Bismutpulver (Reinheit 99,995 %, Korngrößen  $< 250 \mu\text{m}$ , ChemPur) eingesetzt. Die innere Oberfläche der Edelstahlprobenhalter wurde hierfür vor Befüllen mit Hochvakuumkleber (TorrSeal, Varian) bestrichen. Um ein Zerfallen der Probe in der Apparatur zu verhindern, wurde anschließend mit einer Last von 10 Tonnen/cm<sup>2</sup> gepresst, indem ein in den Probenhalter passender Stempel derart aufgesetzt wurde, dass die Kraft lediglich auf die Probe, nicht jedoch auf den Halter übertragen wird (Abbildung 13).

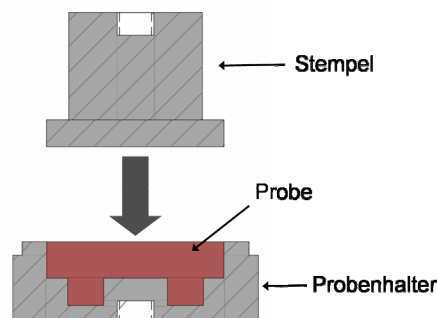


Abbildung 13: Probenhalter und Stempel für den Pressvorgang

### 3.2.2 Ionenmobilitätsmessung

Für die Bestimmung der Ionenmobilität wurde bei Raumtemperatur eine Messreihe der Driftzeiten des jeweiligen Ionenpaketes in Abhängigkeit unterschiedlicher Zellspannungen erstellt. Hierzu wurde über den Massenfilter die gewünschte Clustergröße ausgewählt und das Quadrupolmassenspektrometer derart eingestellt, dass es ebenfalls lediglich für Ionen des entsprechenden Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses passierbar ist. Die Auslösung des Vielkanalzählers erfolgte zeitgleich zu der des Abbremspulses bei Eintreffen des nahezu deltaförmigen Ionenpulses in der Abbremsoptik.

Da die Ankunftszeitverteilung des Ionenpaketes am Detektor, wie in Kapitel 2.1 dargestellt, in guter Näherung Gaußform aufweist, wurde pro Messpunkt der Reihe ein näherungsweise gaußförmiges Signal mit einer Breite im 10  $\mu$ s-Bereich, je nach Mobilität der Ionen bzw. gewählter Zellbedingungen, detektiert. Als zugehörige Driftzeit  $t$  des Clusterions wurde das Maximum der erhaltenen Verteilung verwendet, das über die Anpassung einer Gaußkurve mithilfe des Programmes Origin bestimmt wurde (s. Abbildung 14a). Die Berechnung der Mobilität des Clusterions erfolgte anschließend über eine grafische Auftragung. Hierzu wurde der Quotient aus dem während der Messung vorliegenden Driftzellendruck  $p$  und der anliegenden Zellspannung  $U$  gebildet und über der jeweils erhaltenen Driftzeit  $t$  aufgetragen, woraus sich eine lineare Anordnung der einzelnen Messpunkte ergibt (s. Abbildung 14b). Durch Anpassen einer Geraden mittels linearer Regression wurde die zugehörige Steigung  $s$ , gegeben durch

$$s = \frac{p}{Ut}, \quad (3-7)$$

ermittelt. Diese ist, wie aus der Kombination der Gleichungen (2-1) und (3-7) nach Umformen folgt, mit der Mobilität des Clusterions über

$$K = \frac{L^2 s}{p} \quad (3-8)$$

mit der Driftzelllänge  $L$  beziehungsweise mit seiner reduzierten Mobilität  $K_0$  aus Gleichung (2-18) über den Ausdruck

$$K_0 = \frac{L^2 s}{1013 \text{ mbar}} \cdot \frac{273,2 \text{ K}}{T} \quad (3-9)$$

verknüpft. Aus der erhaltenen reduzierten Ionenmobilität wurde anschließend nach Gleichung (2-45) der zugehörige Stoßquerschnitt bestimmt. Um die Qualität der linearen Regression sicherzustellen, wurden lediglich solche Messreihen berücksichtigt, die einen Korrelationskoeffizienten  $R^2$  von mindestens 0,9993 lieferten.

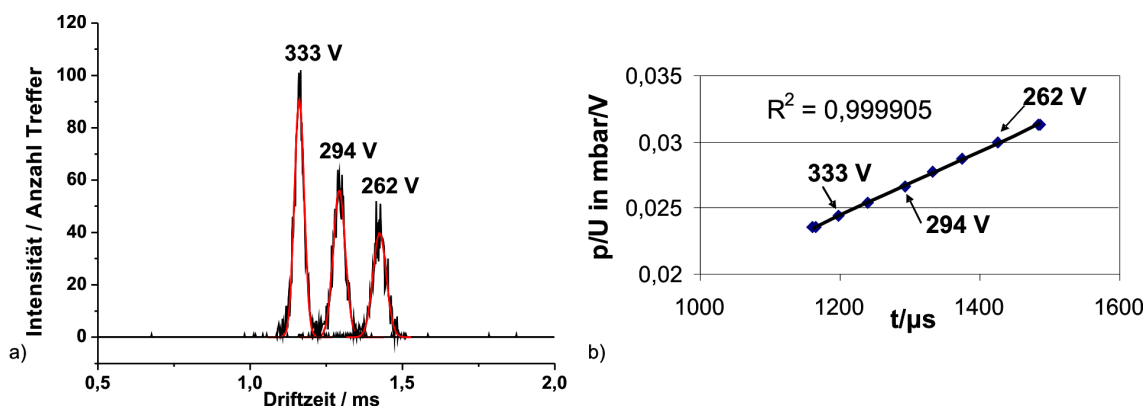


Abbildung 14: exemplarische Ankunftszeitverteilungen mit angepasster Gaußkurve (a) sowie lineare Auftragung der gesamten Einzelmessungen einschließlich linearer Regression (b) und dazugehörigem Korrelationskoeffizienten  $R^2$  am Beispiel einer Messreihe des  $\text{La}_{12}^+$  (Driftzellendruck 8 mbar, Injektionsenergie 300 eV)

### 3.2.3 Bestimmung des Fragmentationsverhaltens

Zusätzlich zu den ermittelten Mobilitäten der Ionen wurden in einem alternativen Experiment Fragmentationsmuster der einzelnen Clustergrößen aufgenommen. Hierzu wurde über den Massenfilter das gewünschte Mutterionenpaket ausgewählt, während das Quadrupolmassenspektrometer, synchron zum Vielkanalzähler, computergesteuert den für die Fragmente relevanten Massenbereich durchfährt. Der Laser besitzt dabei weiterhin eine Wiederholrate von 30 Hz und ist zeitlich nicht mit der Massenscaneinheit synchronisiert. Diese läuft kontinuierlich mit 20 ms je Kanal (ein Kanal entsprechend einer Masse), wobei ein vor den Vielkanalzähler geschalteter Filter sicherstellt, dass nur dann eine Detektion erfolgt, wenn ein Laserpuls unmittelbar vorausgeht, sodass Signal zu erwarten ist; dies verhindert ein kontinuierliches Aufsummieren von Hintergrundrauschen. Das Zeitfenster des eingesetzten Filters beträgt dabei 1 ms, der Startpunkt lässt sich zeitlich flexibel einstellen, damit gewährleistet ist, dass auch Ionen mit längerer Ankunftszeit als 1 ms detektiert werden können (typische Zeiten der untersuchten Systeme liegen im Bereich von 0,4 ms bis 1,7 ms). Der gesamte Massenbereich wird typischerweise 100 bis 200 Mal durchlaufen und das Signal kontinuierlich aufsummiert, sodass sich ein Spektrum der Ankunftszeitverteilungen ähnlich dem in Abbildung 15a gezeigten ergibt. Anschließend wurden zur leichteren Kenntlichkeit die Ankunftszeiten in Clustergrößen konvertiert (Abbildung 15b).

Um die relativen Verhältnisse der erhaltenen Ankunftszeitverteilungen der einzelnen Fragmente zu untersuchen, wurde zunächst die Anzahl der detektierten Ionen pro Fragmentsignal direkt in dem Messprogramm MCS-32, Version 2.00, ausgezählt. Anschließend wurde diese durch die Gesamtzahl aller detektierten Fragmentionen geteilt, um die relativen Anteile der einzelnen Tochterionen zu erhalten. Der Anteil des

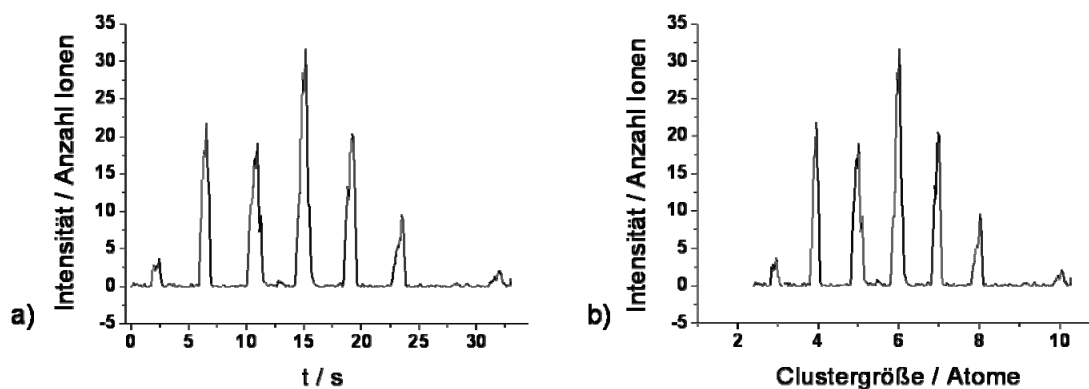


Abbildung 15: Fragmentationsspektrum des  $\text{Bi}_{10}^+$  (Driftzellendruck 6 mbar, Injektionsenergie 400 eV), aufgetragen als Funktion der Zeit (a) beziehungsweise der Clustergröße (b)

unfragmentierten Mutterions wurde analog aus dem Quotienten der Ionenzahl des Mutterions zu der Gesamtzahl der Tochterionen bestimmt. In beiden Fällen wurden anschließend zur besseren Vergleichbarkeit die Absolutwerte in Prozentzahlen umgerechnet. Durch Vergleich der relativen Anteile der einzelnen Fragmentverteilungen konnten so Aussagen über das bevorzugte Fragmentationsverhalten getroffen werden sowie durch Vergleich des Gesamtanteils der Tochterionen mit dem Anteil des unversehrten Mutterions die Stabilitäten einzelner Clustergrößen gegenüber Fragmentation untersucht werden. Durch Variation der Abbremsspannung am Zelleingang und Vergleich der relativen Anteile der entstandenen Fragmente konnte der Einfluss unterschiedlicher Injektionsenergien der Cluster auf die Tochterionenverteilung analysiert werden.

### 3.3 Weiterführende Untersuchungen

#### 3.3.1 Quantenchemische Berechnungen

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Strukturzuordnungen wurden über Dichtefunktionalmethoden berechnete Strukturkandidaten verschiedener Kooperationspartner verwendet. Die Bestimmung der zu berücksichtigenden günstigsten Strukturen des jeweiligen Systems beruht dabei auf einem mehrstufigen Prozess der Kandidatenauswahl, Geometrieoptimierung unter Bestimmung der zugehörigen Energien sowie Reoptimierung mithilfe größerer Basissätze und eventueller Einbeziehung der Spin-Bahn-Kopplung. Die quantenchemischen Berechnungen wurden dabei mit dem Progammpaket TURBOMOLE<sup>54</sup> durchgeführt.

In allen Fällen wurden zunächst über einen genetischen Algorithmus günstige Strukturen ermittelt, wobei jeweils ein skalarrelativistischer def2-SVP-Basissatz in Kombination mit effektiven Kernpotentialen für die inneren Elektronen verwendet wurde. Als Funktional wurde für die Blei-Cluster BP86<sup>26,27</sup> gewählt, im Fall der Bismut- und Lanthancluster TPSS<sup>28</sup>. Die erhaltenen Strukturkandidaten der drei Systeme wurden anschließend unter Verwendung eines größeren Basissatzes auf skalarrelativistischem Niveau nachoptimiert sowie die zugehörigen Schwingungsfrequenzen berechnet, um Sattelpunkte auszuschließen und so die Strukturen als lokale Minima zu bestätigen. Für die Untersuchungen an den Blei- und Lanthanclustern wurde der def2-TZVP-Basissatz verwendet, im Fall der Bismutcluster der von A. Baldes bereits für die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung optimierte dhf-TZVP-2c-Basissatz<sup>32</sup>. In einem dritten Schritt wurden die Blei- und Bismutcluster, die aus den skalarrelativistischen Berechnungen erhalten wurden, unter Einbeziehung der Spin-Bahn-Kopplung anhand des entsprechenden Basissatzes, def2-TZVP-2c für Blei, dhf-TZVP-2c für Bismut, nachoptimiert, um die korrekte energetische Reihenfolge zu ermitteln (s. Kapitel 2.3.2).

Für die Bestimmung der Fragmentationsenergien (s. Kapitel 3.3.3) der Blei- und Bismutcluster wurden zusätzlich zu den Energien der geladenen Cluster auch die Energiewerte der entsprechenden neutralen Gegenstücke benötigt. Die in dieser Arbeit verwendeten neutralen Cluster wurden entsprechend in analoger Weise berechnet.

### 3.3.2 Berechnung der Stoßquerschnitte der Strukturkandidaten

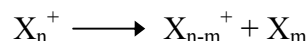
Für die Berechnung der Stoßquerschnitte der einzelnen Strukturkandidaten wurde die Methode der Streuung an der Elektronendichte (SEDI) gewählt, da diese die zuverlässigsten Ergebnisse für anionische Cluster liefert und damit aus Gründen der Konsistenz auch für die kationischen Systeme eingesetzt wurde (s. auch Kapitel 2.4.3). Als Kalibrierungspunkte wurden jeweils solche Clustergrößen ausgewählt, die eine zuverlässige Strukturzuordnung infolge eines großen energetischen Unterschiedes zwischen globalem und energetisch tiefstliegendem lokalem Minimum erlauben. Sofern mehrere Clustergrößen diese Voraussetzung erfüllten, wurde diejenige gewählt, die den geringsten Standardfehler des experimentellen Stoßquerschnittes aufwies, um einen möglichst geringen experimentellen Größtfehler zu gewährleisten (vgl. Kapitel 3.4).

Für die aus der einkomponentigen beziehungsweise zweikomponentigen Dichtefunktionalrechnung erhaltenen Geometrien der einzelnen Kandidatenstrukturen wurden über die SEDI-Routine Stoßquerschnitte berechnet. Hierbei ist es entscheidend, den Fehler der Monte-Carlo-Integration unterhalb von 0,1 % zu halten, indem entsprechend viele Schritte durchgeführt werden. Insbesondere von Bedeutung ist es ferner, den Schwellenwert der Elektronendichte so verlässlich wie möglich zu berechnen. Daher wurden für mehrere Testelektronendichten im Abstand von  $0,001 \text{ \AA}^{-3}$

im Bereich des erwarteten Wertes die resultierenden Stoßquerschnitte berechnet und durch anschließende Interpolation derjenige Wert der Elektronendichte bestimmt, mit dem der experimentell ermittelte Stoßquerschnitt reproduziert wird. Anschließend wurden unter Verwendung des erhaltenen Schwellenwertes die Querschnitte der Strukturkandidaten der übrigen Clustergrößen, typischerweise über 20000 Berechnungen und anschließende Mittelung, bestimmt.

### 3.3.3 Berechnung der Fragmentations- und Kohäsionsenergien

Um die experimentellen Resultate der Fragmentationsmessungen mit Überlegungen zu dem energetisch erwarteten Verhalten zu vergleichen, wurden Fragmentationsenergien der möglichen Kanäle einer Clustergröße herangezogen. Hierzu wurde die Fragmentationsenergie  $E_{Fr}$  des (hier exemplarisch kationischen) Kanals



über

$$E_{Fr} = E(X_{n-m}^+) + E(X_m) - E(X_n^+) \quad (3-10)$$

berechnet, wobei E jeweils den aus den quantenchemischen Rechnungen erhaltenen Absolutwert der Energie des globalen Minimums angibt sowie n und m als Platzhalter für die jeweilige Atomanzahl des Mutterions beziehungsweise der Tochterionen stehen. Die erhaltenen Werte erlauben, über einen Vergleich aller möglichen Fragmentationskanäle einer einzelnen Clustergröße, eine energetische Abschätzung der Stabilität gegenüber Fragmentation beziehungsweise der bevorzugten Fragmentationskanäle.

Darüber hinaus wurden in analoger Weise die Kohäsionsenergien  $E_{coh}$  der einzelnen (hier exemplarisch kationischen) Clustergrößen über

$$E_{coh}(X_n^+) = \frac{[E(X^+) + (n-1)E(X) - E(X_n^+)]}{n} \quad (3-11)$$

sowie der Differenz 2. Ordnung  $\Delta_2$  gemäß

$$\Delta_2(X_n^+) = E(X_{n-1}^+) + E(X_{n+1}^+) - 2E(X_n^+) \quad (3-12)$$

berechnet und die Resultate für das jeweilige System als Funktion der Clustergröße grafisch aufgetragen. Dies ermöglicht Rückschlüsse auf periodisch auftretende Stabilitätsunterschiede, beispielsweise in Form alternierender Stabilitäten für Cluster mit gerader beziehungsweise ungerader Atomanzahl, sowie auf besonders (in)stabile Clustergrößen. Ferner lässt sich das Verhalten der Kohäsionsenergie für Cluster jenseits des untersuchten Bereichs abschätzen und mit dem Wert des Festkörpers vergleichen.

### 3.4 Fehlerbetrachtung

Die experimentell ermittelten Stoßquerschnitte einer einzelnen Clustergröße unterliegen einer Streuung infolge zufälliger sowie systematischer Fehler. Um zufällige Fehler zu minimieren, wurden daher die Messwerte mehrfach reproduziert und das arithmetische Mittel der Stoßquerschnitte für den Vergleich mit den theoretischen Werten verwendet. Für die Zuverlässigkeit der experimentellen Resultate sind somit die Fehler der jeweiligen Mittelwerte relevant. Um zunächst die Streuung der  $n$  Messwerte  $x_i$  um das arithmetische Mittel  $\bar{x}$  abzuschätzen, wird die Standardabweichung der Stichprobe gemäß

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (3-13)$$

bestimmt. Daraus ergibt sich der Standardfehler der Mittelwerte nach

$$\sigma_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} = \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}. \quad (3-14)$$

Die in die bisherige Betrachtung nicht einfließenden systematischen Fehler lassen sich infolge der Kalibrierung der quantenchemisch berechneten Stoßquerschnitte des gesamten Systems an dem experimentellen Wert einer Clustergröße eliminieren, was jedoch dazu führt, dass sich der hier auftretende Fehler des arithmetischen Mittels ebenfalls auf die übrigen Clustergrößen auswirkt. Daher muss der Größtfehler der Mittelwerte als Summe aus dem Standardfehler des jeweiligen Mittelwertes und dem Standardfehler des Mittelwertes der Kalibriergröße abgeschätzt werden, der demzufolge durch eine entsprechende Anzahl Messungen möglichst gering (typischerweise unterhalb 0,5 %) gehalten wird. Für die in dieser Arbeit vorgestellten kationischen Systeme ergeben sich aus dieser Größtfehlerbetrachtung Fehler, die, je nach Clustergröße und System, im Bereich bis zu maximal 1,5 % des mittleren Stoßquerschnittes liegen, für die anionischen Systeme ergeben sich infolge geringerer Intensitäten geringfügig höhere Fehler im Bereich bis zu 2 %. In Einzelfällen, in denen mehrere nicht vollständig getrennt aufzulösende Isomere vorliegen, steigt dieser Fehler auf bis zu 2,5 %. Daher wird zur Vereinfachung der grafischen Darstellung der Größtfehler aller betrachteten Clustergrößen konservativ auf 1,5 % beziehungsweise 2 % abgeschätzt, in den erwähnten Ausnahmefällen entsprechend auf 2,5 %.

Die Ergebnisse der quantenchemischen Berechnung der möglichen Strukturkandidaten sind ebenfalls fehlerbehaftet. Die erhaltenen Energiewerte der einzelnen Strukturen unterliegen typischerweise einem Fehler im Bereich von circa 0,2 eV, sodass alle in diesem Bereich liegenden Strukturen für den Vergleich mit den experimentellen Daten herangezogen werden müssen, selten auch energetisch höherliegende Strukturen. Diese Abschätzung setzt voraus, dass die Strukturkandidaten quantenchemisch sinnvoll, das

heißt, sofern notwendig, unter Einbeziehung der Spin-Bahn-Kopplung berechnet wurden. Eine Vernachlässigung dieser kann, wie von A. Baldes am Beispiel der Bismutclusterkationen gezeigt<sup>32</sup>, zu starken Änderungen (bis zu 0,5 eV) in der energetischen Reihenfolge führen, sodass unter Umständen vollkommen andere globale und zu berücksichtigende lokale Minimumsstrukturen gefunden werden.

Die Kombination aus experimentellen und theoretischen Fehlern führt dazu, dass Strukturen, die innerhalb von 0,2 eV zu dem globalen Minimum liegen und Stoßquerschnitte im experimentellen Fehlerbereich aufweisen, als potentiell vorliegende Geometrien betrachtet werden, wohingegen diejenigen Kandidaten, die höhere Energien oder Querschnitte außerhalb des Fehlerbereichs aufweisen, ausgeschlossen werden.



## 4 Bleicluster

### 4.1 Einleitung

Innerhalb der Hauptgruppenelemente weist die vierte Gruppe eine der größten Variabilitäten in den Festkörpereigenschaften der einzelnen Elemente auf, die sich teilweise für den Bereich der Cluster wiederfindet. Kohlenstoff<sup>6,55</sup> als leichtestes Element der Gruppe kann in Form seiner Cluster eine Vielzahl unterschiedlicher Struktur motive von linearen Ketten und Ringen bis hin zu Fullerenkäfigen einnehmen. Cluster des Silizium<sup>17,56,57,58</sup> und Germanium<sup>59,60,61</sup> hingegen weisen für kleinere Clustergrößen prolate Strukturen auf, für die größeren Cluster werden kugelförmigere Geometrien gebildet. Zinncluster<sup>62</sup> besitzen ebenfalls prolate Strukturen gefolgt von einem Übergang zu sphärischeren Strukturen für größere Cluster; sie verhalten sich daher wie die leichteren Homologen Silizium und Germanium. In Analogie dazu findet sich für die Festkörperstruktur des Zinns eine Tieftemperaturmodifikation ( $\alpha$ -Zinn), die wie Silizium und Germanium Diamantstruktur aufweist; die bei Raumtemperatur stabilste Modifikation hingegen ist das metallische  $\beta$ -Zinn, sodass hier ein unterschiedliches Verhalten für Cluster und Festkörper beobachtet wird. Blei als schwerster Vertreter der vierten Hauptgruppe besitzt im Festkörper im Gegensatz zu der Diamantstruktur des Siliziums, Germaniums und  $\alpha$ -Zinns eine metallische fcc-Struktur.

Die frühesten experimentellen Untersuchungen an Bleiclustern reichen zurück in die 1980er Jahre, als Massenspektren für neutrale Bleicluster aufgenommen wurden.<sup>63,64,65</sup> Hierbei wurden  $Pb_7$  und  $Pb_{10}$  als besonders stabile Clustergrößen identifiziert,  $Pb_{14}$  hingegen erwies sich als auffallend instabil. Im Vergleich zu analog untersuchten Zinnclustern ergaben sich Unterschiede der Stabilitäten für die größeren Cluster ab  $n = 11$ , während insbesondere für  $n = 7$  und  $n = 10$  in beiden Fällen Stabilitätsmaxima gefunden wurden, was darauf hinweist, dass sich die Strukturen der Zinn- und Bleicluster im kleinen Größenbereich stark ähneln. In Übereinstimmung mit dieser Vermutung berechneten Wang et al.<sup>66</sup> nahezu identische, kompakte Strukturen der Zinn- und Bleicluster für 3 bis 10 Atome. Die berechnete minimale Energie zur Abspaltung eines Atoms des Clusters lieferte zudem in Übereinstimmung mit den massenspektrometrischen Untersuchungen Maxima für  $Pb_7$  und  $Pb_{10}$ . Rajesh et al.<sup>67</sup> erweiterten den Größenbereich der Bleicluster auf 15 Atome und erhielten analoge Geometrien mit einer Fortführung der kompakten Strukturen. Insbesondere fanden sie für  $Pb_{13}$  einen gefüllten Ikosaeder mit  $I_h$ -Symmetrie.

Neben den Strukturen der neutralen Cluster wurden auch Geometrien der geladenen Bleicluster quantenchemisch vorhergesagt. Die Strukturen der Bleiclusteranionen<sup>66</sup>

stimmen für die meisten Clustergrößen mit den neutralen Gegenstücken überein, lediglich für  $\text{Pb}_3^-$ ,  $\text{Pb}_9^-$  und  $\text{Pb}_{10}^-$  wurden vollkommen andere Strukturen gefunden. Insgesamt ergab sich durch das zusätzliche Elektron eine Verschiebung der Geometrie in Richtung kugelförmigerer Strukturen. Die Untersuchungen an kationischen Bleiclustern<sup>67,68,69</sup> lieferten für den Bereich der kleinen Cluster bis neun Atome sowie für  $n = 12, 13$  und  $15$  identische Struktur motive wie im Fall der neutralen Cluster, die übrigen Clustergrößen weisen andere kompakte Geometrien auf. Die berechneten Bindungsenergien zeigen ein Maximum bei  $n = 13$  sowie ein lokales Minimum bei  $n = 8$ .<sup>67</sup>

Parallel zu den quantenchemischen Vorhersagen wurden die Strukturen der Bleiclusterionen auch experimentell untersucht. Shvartsburg et al.<sup>70</sup> analysierten die kationischen Cluster bis 32 Atome mittels Ionenmobilitätsspektrometrie, ordneten jedoch keine konkreten Strukturen zu. Im Vergleich mit den leichteren Homologen der Gruppe wurde für Bleicluster in dem untersuchten Größenbereich kein struktureller Übergang gefunden, die Strukturen bleiben kugelförmig wie für metallische Cluster erwartet. Für die Bleiclusteranionen wurde eine Reihe von photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen<sup>4,71,72,73,74</sup> bis hin zu 204 Atomen durchgeführt, in denen Elektronenaffinitäten und vertikale Ablöseenergien bestimmt wurden. Die kleinen Anionen bis vier Atome wurden zusätzlich mittels Photoelektronenimaging<sup>75</sup> untersucht. Eine Gegenüberstellung der Photoelektronenspektren von Zinn- und Bleiclusteranionen offenbarte deutliche Unterschiede zwischen den beiden Elementen<sup>4</sup>, der Vergleich der Elektronenaffinitäten der Bleicluster als Funktion der Clustergröße lieferte zudem ein Verhalten ähnlich dem für eine metallische Kugel berechneten<sup>73</sup>. Für  $\text{Pb}_{12}^-$  wurde darüber hinaus im Gegensatz zu den umliegenden Clustergrößen ein deutlich einfacheres Photoelektronenspektrum gefunden, das zu der Zuordnung einer verzerrt ikosaedrischen Symmetrie führte. Für das zweifach geladene  $\text{Pb}_{12}^{2-}$ , das in Form des  $\text{KPb}_{12}^-$  gemessen wurde, wurde in Analogie zu  $\text{Sn}_{12}^{2-}$  ein Ikosaeder vorhergesagt.<sup>74</sup>

Neben den Strukturen der Bleiclusterionen war auch ihr Fragmentationsverhalten Gegenstand einiger Forschungsarbeiten.<sup>9,67,76,77</sup> Hierbei wurde  $\text{Pb}_{14}^+$  als unter Photoionisationsbedingungen besonders instabiler Cluster gefunden.<sup>9</sup> Die Dissoziation an einer HOPG-Oberfläche ergab ferner, in Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen von Rajesh et al.<sup>67</sup>, dass für  $\text{Pb}_{14}^+$  im Gegensatz zu  $\text{Sn}_{14}^+$  kein Zerfall in zwei  $\text{Pb}_7$ -Einheiten auftritt, sondern wie für die kleineren Clustergrößen die Abspaltung eines einzelnen Atoms favorisiert wird. Auch die größeren Cluster im experimentell untersuchten Bereich bis 20 Atome wiesen bevorzugt Atomverlust auf, mit Ausnahme des  $\text{Pb}_{15}^+$ , dessen Präferenz für  $\text{Pb}_{13}^+$  als Hauptfragment auf eine besondere Stabilität des  $\text{Pb}_{13}^+$  zurückgeführt wurde.<sup>77</sup>

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl die Bleiclusteranionen als auch die Kationen im Bereich von 4 bis 15 Atomen auf Strukturen, im Bereich von 5 bis 15 Atomen auf das Fragmentationsverhalten hin untersucht. Das nachfolgende Kapitel fasst daher zunächst die Ergebnisse für die Anionen zusammen, in Abschnitt 4.3 werden analog die Kationen dargestellt, Kapitel 4.4 stellt die beiden Ladungszustände sowie wesentliche Beiträge aus der Literatur vergleichend gegenüber.

## 4.2 Bleiclusteranionen

### 4.2.1 Stoßquerschnitte und Strukturen

Die bei einem Driftzellendruck von 8 mbar und einer Injektionsenergie von 200 eV bei Raumtemperatur experimentell erhaltenen Stoßquerschnitte der Bleiclusteranionen für einen Größenbereich von 4 bis 15 Atomen sind in Abbildung 16 dargestellt; die zugehörigen Zahlenwerte finden sich in Tabelle 1. Die Stoßquerschnitte nehmen mit steigender Atomanzahl des Clusters zu, wobei ein nahezu linearer Trend bis  $n = 12$  zu verzeichnen ist. Zwischen  $\text{Pb}_{12}^-$  und  $\text{Pb}_{14}^-$  kommt es zu einem stärkeren Anstieg der Werte, der zwischen  $\text{Pb}_{12}^-$  und  $\text{Pb}_{13}^-$  besonders groß ausfällt, während  $\text{Pb}_{15}^-$  wiederum nur minimal über dem Querschnitt des  $\text{Pb}_{14}^-$  liegt.

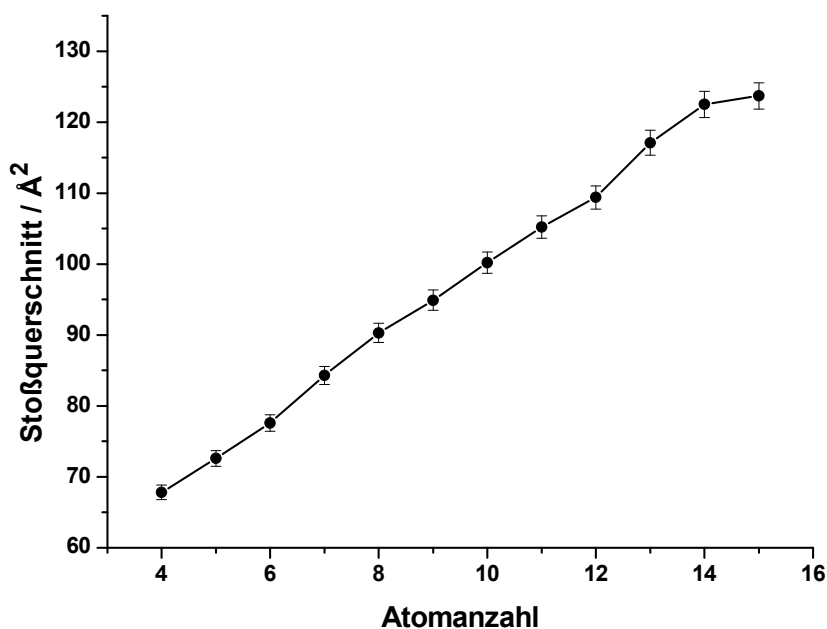


Abbildung 16: experimentell erhaltene Stoßquerschnitte der Bleiclusteranionen (Driftzellendruck 8 mbar, Injektionsenergie 200 eV, Raumtemperatur)

Im Folgenden sollen die Strukturkandidaten der einzelnen Clustergrößen dargestellt sowie eine Zuordnung zu den experimentellen Resultaten vorgenommen werden. Die Energien und Stoßquerschnitte der für die Strukturzuordnung verwendeten quantenchemischen Strukturkandidaten sind in Tabelle 1 zusammengefasst und den experimentellen Stoßquerschnitten gegenübergestellt. Die zugehörigen Geometrien sind in Abbildung 17 dargestellt. Die Auflistung wurde jeweils auf diejenigen Strukturkandidaten beschränkt, die innerhalb des quantenchemischen Fehlerbereichs von 0,2 eV liegen; in den Fällen, in denen bereits unter den ersten drei energetisch günstigsten Kandidaten solche mit höheren relativen Energien zu finden sind, wurden diese in die Darstellung eingeschlossen. Die letztlich zugeordneten Strukturen der einzelnen Clustergrößen sind zusammen mit den entsprechenden Stoßquerschnitten im Anschluss an die folgenden Ausführungen in Abbildung 20 noch einmal grafisch zusammengefasst und den experimentellen Ergebnissen gegenübergestellt.

### **Pb<sub>7</sub><sup>-</sup>**

Als Kalibrierungspunkt für dieses System wurde Pb<sub>7</sub><sup>-</sup> gewählt, da, wie aus Tabelle 1 ersichtlich, die als globales Minimum gefundene pentagonale Bipyramide eindeutig die günstigste Struktur darstellt. Eine prolate Struktur (7-II, 0,75 eV) als günstigstes lokales Minimum ist bereits infolge der deutlich höheren Energie auszuschließen. Für den Schwellenwert der Elektronendichte ergibt sich durch Anpassung an den experimentellen Stoßquerschnitt von 84,3 Å<sup>2</sup> ein Wert von 0,0165 Å<sup>-3</sup>. Basierend auf diesem Wert wurden die aufgeführten Querschnitte der Strukturkandidaten der übrigen Clustergrößen berechnet.

### **Pb<sub>4</sub><sup>-</sup>**

Im Gegensatz zu den übrigen Bleiclusteranionen wird für Pb<sub>4</sub><sup>-</sup> in den quantenchemischen Rechnungen keine dreidimensionale Struktur als globales Minimum gefunden. Stattdessen wird ein planarer Rhombus (4-I) mit D<sub>2h</sub>-Symmetrie erhalten, dessen Querschnitt von 66,6 Å<sup>2</sup>, innerhalb der Fehlergrenzen (2 %) der Methode, mit dem experimentellen Wert von 67,8 Å<sup>2</sup> übereinstimmt. Darüber hinaus wurden zwei isoenergetische lokale Minima gefunden, die unterschiedlich stark abgeknickte Versionen des planaren Rhombus darstellen. 4-II besitzt mit 66,5 Å<sup>2</sup> einen mit 4-I nahezu identischen Querschnitt, sodass zwischen diesen Strukturen nicht unterschieden werden kann. Da die Ionenmobilitätsmessungen bei Raumtemperatur durchgeführt werden, kann hier jedoch davon ausgegangen werden, dass sich infolge einer zu vermutenden leichten Isomerisierung die beiden Strukturen ineinander umwandeln, sodass sie nicht getrennt betrachtet werden können. Die topologisch unterschiedliche Struktur 4-III kann jedoch aufgrund ihres deutlich zu kleinen Querschnittes (65,7 Å<sup>2</sup>) ausgeschlossen werden.

Tabelle 1: relative Energien der quantenchemisch berechneten Strukturkandidaten der Bleiclusteranionen sowie berechnete und experimentelle Stoßquerschnitte. Der experimentelle Fehler beträgt für alle Clustergrößen 2 %.

Clustergröße	Isomer	Symmetrie	$\Delta E_{BP86}$ (eV)	$\Omega_{SEDI}$ ( $\text{\AA}^2$ )	$\Omega_{exp}$ ( $\text{\AA}^2$ )
4	4-I	$D_{2h}$	0	66,6	67,8
	4-II	$C_{2v}$	0,12	66,5	
	4-III	$D_{2d}$	0,12	65,7	
5	5-I	$D_{3h}$	0	72,2	72,6
	5-II	$C_2$	0,61	75,8	
6	6-I	$O_h$	0	78,4	77,6
	6-II	$C_{2v}$	0,27	79,3	
	6-III	$C_1$	0,61	81,4	
7	7-I	$D_{5h}$	0	84,4	84,3
	7-II	$C_s$	0,75	88,1	
8	8-I	$D_{2d}$	0	90,7	90,3
	8-II	$C_s$	0,14	91,2	
	8-III	$C_2$	0,42	93,4	
9	9-I	$D_{3h}$	0	95,3	94,9
	9-II	$C_{2v}$	0,33	96,6	
10	10-I	$D_{4d}$	0	100,8	100,2
	10-II	$C_s$	1,04	103,8	
11	11-I	$C_{2v}$	0	106,6	105,2
	11-II	$C_s$	0,35	107,8	
12	12-I	$I_h$	0	111,0	109,4
	12-II	$C_s$	0,85	112,9	
13	13-I	$C_{3v}$	0	117,4	117,1
	13-II	$C_{2v}$	0,16	118,1	
	13-III	$C_2$	0,52	117,1	
14	14-I	$D_{6d}$	0	121,1	122,5
	14-II	$C_1$	0,33	124,2	
15	15-I	$C_1$	0	129,3	123,7
	15-II	$C_{2v}$	0,05	129,1	
	15-III	$C_s$	0,14	125,0	
	15-IV	$C_s$	0,18	132,9	

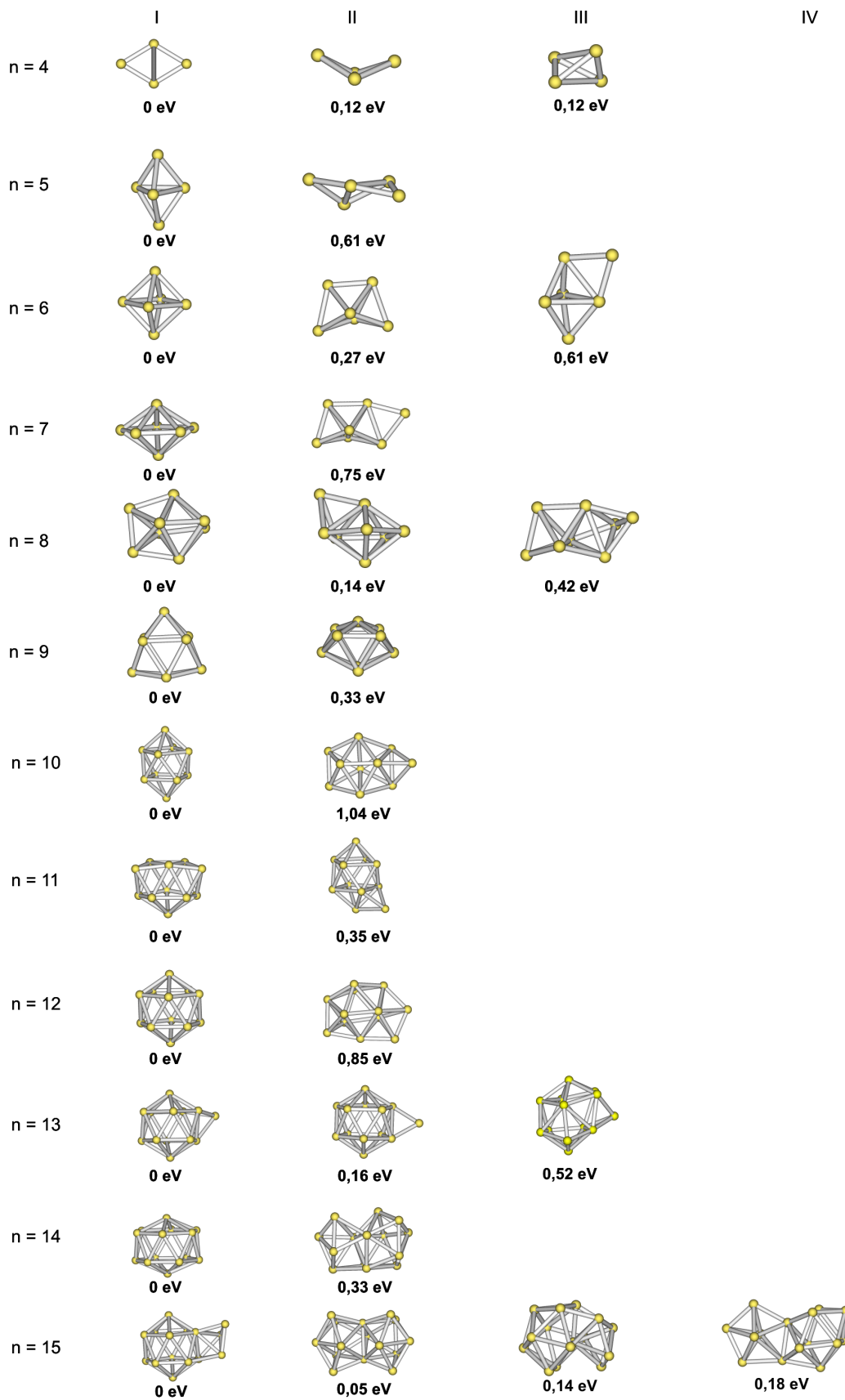


Abbildung 17: Strukturkandidaten der Bleiclusteranionen (vgl. Tabelle 1; Bindungslängenschwellwert 3,7 Å)

**Pb<sub>5</sub><sup>-</sup>**

Im Fall des Pb<sub>5</sub><sup>-</sup> findet sich lediglich eine Struktur innerhalb der energetischen Fehlergrenzen. Das globale Minimum 5-I ist eine trigonale Bipyramide, deren Querschnitt mit einem Wert von 72,2 Å<sup>2</sup> lediglich 0,6 % unterhalb des experimentell gefundenen Stoßquerschnittes (72,6 Å<sup>2</sup>) liegt. Das lokale Minimum 5-II, eine planare Struktur, hingegen besitzt eine relative Energie von 0,61 eV und ist damit bereits energetisch auszuschließen. Auch der Stoßquerschnitt liegt mit 75,8 Å<sup>2</sup> 4,4 % über dem experimentellen Wert, sodass die quantenchemisch gefundene dreidimensionale Struktur experimentell bestätigt wird.

**Pb<sub>6</sub><sup>-</sup>**

Für Pb<sub>6</sub><sup>-</sup> werden drei Strukturen innerhalb eines Energiebereichs von 0,61 eV gefunden. Das globale Minimum 6-I ist ein Oktaeder und liegt mit einem Querschnitt von 78,4 Å<sup>2</sup> 1 % unterhalb des experimentell gefundenen Wertes (77,6 Å<sup>2</sup>). Die beiden anderen Strukturen 6-II und 6-III hingegen besitzen Stoßquerschnitte, die 2,2 % beziehungsweise 4,9 % höher liegen als der experimentelle Wert (damit deutlich außerhalb des Fehlerbereichs), sowie relative Energien von 0,27 eV beziehungsweise 0,61 eV. Eine aus zwei Tetraedern aufgebaute Struktur sowie eine einfach überkappte trigonale Bipyramide können daher als Geometrien ausgeschlossen, eine oktaedrische Struktur eindeutig zugeordnet werden.

**Pb<sub>8</sub><sup>-</sup>**

Im Fall des Pb<sub>8</sub><sup>-</sup> liefern die quantenchemischen Rechnungen zwei Strukturen innerhalb der Fehlergrenzen von 0,2 eV. Das globale Minimum 8-I basiert auf einer pentagonalen Bipyramide, bei der ein Atom des Fünfrings durch zwei Atome ersetzt ist, von denen je eines ober- beziehungsweise unterhalb der Ringebene liegt. Sein Querschnitt von 90,7 Å<sup>2</sup> stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem experimentellen Wert von 90,3 Å<sup>2</sup> überein. Das lokale Minimum 8-II mit einer Energiedifferenz von 0,14 eV basiert ebenfalls auf einer pentagonalen Bipyramide, in diesem Fall überkappt das zusätzliche Atom jedoch eine Fläche. Infolge des identischen Strukturmotivs ergibt sich ein Querschnitt (91,2 Å<sup>2</sup>), der mit einer Abweichung von 1 % ebenfalls in den Fehlergrenzen liegt, sodass zwischen diesen beiden Strukturen keine Unterscheidung möglich ist. Eine prolate Struktur, 8-III, kann jedoch infolge ihrer hohen relativen Energie von 0,42 eV sowie eines Querschnittes 3,4 % über dem experimentellen Wert ausgeschlossen werden. Für Pb<sub>8</sub><sup>-</sup> kann daher eine pentagonale Bipyramide als Geometriemotiv zugeordnet werden.

**Pb<sub>9</sub><sup>-</sup>**

Für Pb<sub>9</sub><sup>-</sup> findet sich lediglich ein Strukturkandidat innerhalb des quantenchemischen Fehlerbereichs. Das globale Minimum 9-I ist ein dreifach überkapptes trigonales Prisma, das mit einem Querschnitt von 95,3 Å<sup>2</sup> im Fehlerbereich um den experimentellen Wert (94,9 Å<sup>2</sup>) liegt, sodass diese Geometrie bestätigt wird. Das energetisch günstigste lokale Minimum 9-II, ebenfalls ein dreifach überkapptes trigonales Prisma, besitzt bereits eine relative Energie von 0,33 eV und kann demzufolge ausgeschlossen werden. Für Pb<sub>9</sub><sup>-</sup> ergeben sich demnach lediglich Strukturkandidaten, die ein delpolyedrisches Motiv besitzen, das heißt, hohle Polyeder, die nur aus Dreiecksflächen zusammensetzt sind. Ein Vergleich mit den bisherigen Clustergrößen zeigt, dass mit Ausnahme des Pb<sub>4</sub><sup>-</sup> für alle Größen Delpolyeder als Geometrien gefunden werden. Ein solches Strukturmotiv weisen insbesondere auch die in Abbildung 18 dargestellten aromatischen closo-Hydridoborate im Bereich n = 4-12 auf.

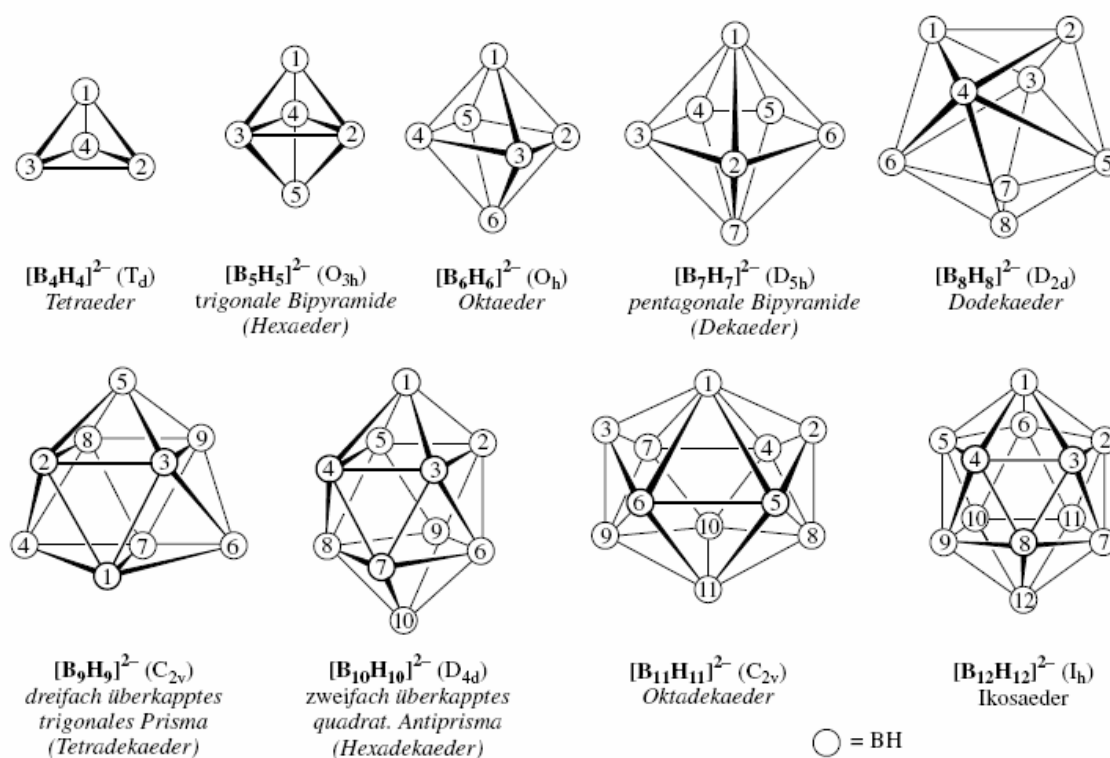


Abbildung 18: Delpolyeder als Strukturmotiv am Beispiel der closo-Hydridoborate<sup>78</sup>



**Pb<sub>10</sub><sup>-</sup>**

Pb<sub>10</sub><sup>-</sup> weist ebenfalls nur einen möglichen Strukturkandidaten auf. Das globale Minimum 10-I ist ein zweifach überkapptes quadratisches Antiprisma, dessen Querschnitt (100,8 Å<sup>2</sup>) innerhalb von 0,6 % mit dem experimentell gefundenen Wert von 100,2 Å<sup>2</sup> übereinstimmt. Das energetisch günstigste lokale Minimum 10-II, eine prolata Struktur, besitzt bereits eine relative Energie von mehr als 1 eV und ist damit schon aus energetischen Aspekten auszuschließen. Für Pb<sub>10</sub><sup>-</sup> ist die Favorisierung des Hexadekaeders gemäß dem Motiv der Deltapolyeder damit ebenfalls sehr deutlich.

**Pb<sub>11</sub><sup>-</sup>**

Für Pb<sub>11</sub><sup>-</sup> ist die Energiedifferenz zwischen den beiden günstigsten Strukturen deutlich kleiner als im Fall des Pb<sub>10</sub><sup>-</sup>, 11-II liegt jedoch mit 0,35 eV weiterhin außerhalb des quantenchemischen Fehlerbereichs (sowie mit einem Querschnitt von 107,8 Å<sup>2</sup> auch außerhalb des experimentellen Fehlers), sodass nur das globale Minimum 11-I als Struktur infrage kommt. Es lässt sich als ein Ikosaeder, dem eine Spitze fehlt, beschreiben und stimmt mit einem Querschnitt von 106,6 Å<sup>2</sup> innerhalb des Fehlers mit dem experimentellen Wert (105,2 Å<sup>2</sup>) überein, sodass dieses Strukturmotiv experimentell bestätigt werden kann.

**Pb<sub>12</sub><sup>-</sup>**

Im Fall des Pb<sub>12</sub><sup>-</sup> ergeben die quantenchemischen Rechnungen wiederum nur einen potentiellen Strukturkandidaten, das lokale Minimum 12-II liegt mit einer relativen Energie von 0,85 eV weit außerhalb des energetischen Fehlerbereichs. Zudem besitzt es einen Querschnitt, der ebenfalls außerhalb des experimentellen Fehlerbereichs liegt, sodass diese Geometrie definitiv ausgeschlossen werden kann. Das verbleibende globale Minimum 12-I ist ein regelmäßiger Ikosaeder mit einem Querschnitt 1,5 % unterhalb der experimentell gefundenen 109,4 Å<sup>2</sup> und kann daher experimentell bestätigt werden. Damit finden sich auch für Pb<sub>11</sub><sup>-</sup> und Pb<sub>12</sub><sup>-</sup> streng delpolyedrische Strukturen.

**Pb<sub>13</sub><sup>-</sup>**

Pb<sub>13</sub><sup>-</sup> weist, im Gegensatz zu den letzten Clustergrößen, wieder mehr als eine Struktur innerhalb der möglichen 0,2 eV auf. Alle drei gezeigten Strukturen sind Ikosaeder mit einem zusätzlichen Atom an der Außenseite des Clusters und folgen damit einheitlich dem für Deltapolyeder mit 13 Atomen erwarteten Strukturmotiv, dargestellt in Abbildung 19. Insbesondere weist keine der Kandidatenstrukturen die ebenfalls als günstig zu vermutende Geometrie eines gefüllten Ikosaeders auf. Infolge des gleichen Strukturmotivs besitzen alle Kandidaten ähnliche Querschnitte, die im experimentellen Fehlerbereich um den experimentellen Wert von 117,1 Å<sup>2</sup> liegen. 13-III kann jedoch

aufgrund seiner hohen relativen Energie von 0,52 eV ausgeschlossen werden, während zwischen 13-I sowie 13-II (0,16 eV) keine eindeutige Unterscheidung möglich ist.

### **Pb<sub>14</sub><sup>-</sup>**

Für Pb<sub>14</sub><sup>-</sup> findet sich erneut lediglich eine Struktur im quantenchemisch relevanten Energiebereich. Das globale Minimum 14-I lässt sich aus 13-I ableiten, indem die jetzt zusätzlich vorliegenden zwei Außenatome in die beiden Ringebenen eingebaut werden, sodass wieder eine hochsymmetrische (D<sub>6d</sub>), ikosatetraedrische Struktur entsteht, deren Querschnitt (121,1 Å<sup>2</sup>) innerhalb des experimentellen Fehlers mit dem gefundenen Wert von 122,5 Å<sup>2</sup> übereinstimmt. Demgegenüber kann eine prolate Struktur (14-II) infolge der hohen relativen Energie von 0,33 eV ausgeschlossen werden. Damit finden sich, mit Ausnahme des Pb<sub>4</sub><sup>-</sup>, für die Bleiclusteranionen bis zu dieser Größe ausschließlich Deltapolyeder.

### **Pb<sub>15</sub><sup>-</sup>**

Für Pb<sub>15</sub><sup>-</sup> finden sich wieder vier Strukturkandidaten innerhalb des quantenchemischen Fehlerbereichs. Das globale Minimum ergibt sich aus Addition eines Dreirings an den Ikosaeder aus 12-I und folgt damit dem Aufbauprinzip der Clustergrößen ab n = 11, lediglich ein Atom an die Struktur der vorhergehenden Clustergröße zu addieren. Sein Querschnitt von 129,3 Å<sup>2</sup> liegt jedoch außerhalb des experimentellen Fehlerbereichs, sodass diese Struktur ausgeschlossen werden muss. Dies gilt auch für die Kandidaten 15-II und 15-IV, die ebenfalls zu hohe Stoßquerschnitte (129,1 Å<sup>2</sup> sowie 132,9 Å<sup>2</sup>) aufweisen. Lediglich 15-III (0,14 eV) besitzt mit 125,0 Å<sup>2</sup> einen Querschnitt, der innerhalb des Fehlers der Methode mit dem experimentellen Wert (123,7 Å<sup>2</sup>) übereinstimmt, sodass diese Struktur zugeordnet werden kann. Damit findet sich hier erstmals eine nicht als typischer Deltapolyeder beschreibbare Struktur.

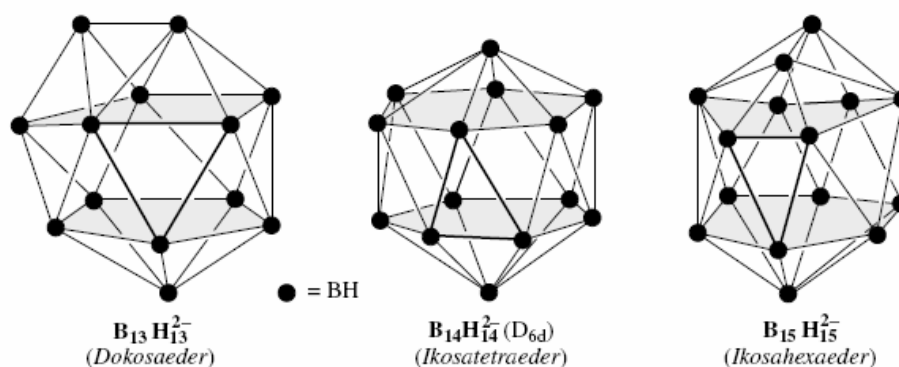


Abbildung 19: berechnete deltapolyedrische Strukturen der closo-Hydridoborate mit n = 13-15<sup>78</sup>

Zusammenfassend sind die Resultate der Strukturzuordnung in Abbildung 20 dargestellt. Neben den experimentellen Stoßquerschnitten (rote Kreise) mit den entsprechenden Fehlerbalken sind die Werte der zugehörigen Strukturkandidaten (leere Kreise) aufgetragen. In den Fällen, in denen keine eindeutige Zuordnung zu einer einzelnen Struktur möglich war, wurde die jeweils energetisch günstigste Struktur ausgewählt. Für  $\text{Pb}_{15}^-$ , bei dem das globale Minimum infolge des großen Querschnittes ausgeschlossen werden muss, ist dieses (rot durchgestrichene Struktur) zusätzlich dargestellt. Wie bereits aus dem Verlauf der experimentellen Werte erwartet, weisen die Bleiclusteranionen einheitlich kompakte Strukturen auf. Für  $\text{Pb}_{15}^-$  wird dabei eine Struktur gefunden, die nicht dem Aufbauprinzip der Deltapolyeder der übrigen Clustergrößen folgt; in diesem Bereich werden die hohlen Strukturen nicht mehr bevorzugt. Aus dem Wechsel des strukturellen Motivs erklärt sich entsprechend der geringe Unterschied in den Querschnitten von  $\text{Pb}_{14}^-$  und  $\text{Pb}_{15}^-$ . Der darüber hinaus erhaltene Sprung zwischen  $\text{Pb}_{12}^-$  und  $\text{Pb}_{14}^-$  resultiert aus dem Hinzufügen eines weiteren Atoms auf der Außenseite des Ikosaeders aus  $\text{Pb}_{12}^-$  (anstelle eines Einbaus im Zentrum des Clusters) beziehungsweise aus dem Einbau zweier zusätzlicher Atome in den Ringebenen des Ikosaeders, was beides zu einer deutlichen Vergrößerung des Querschnittes im Vergleich zu dem hochkompakten  $\text{Pb}_{12}^-$  führt.

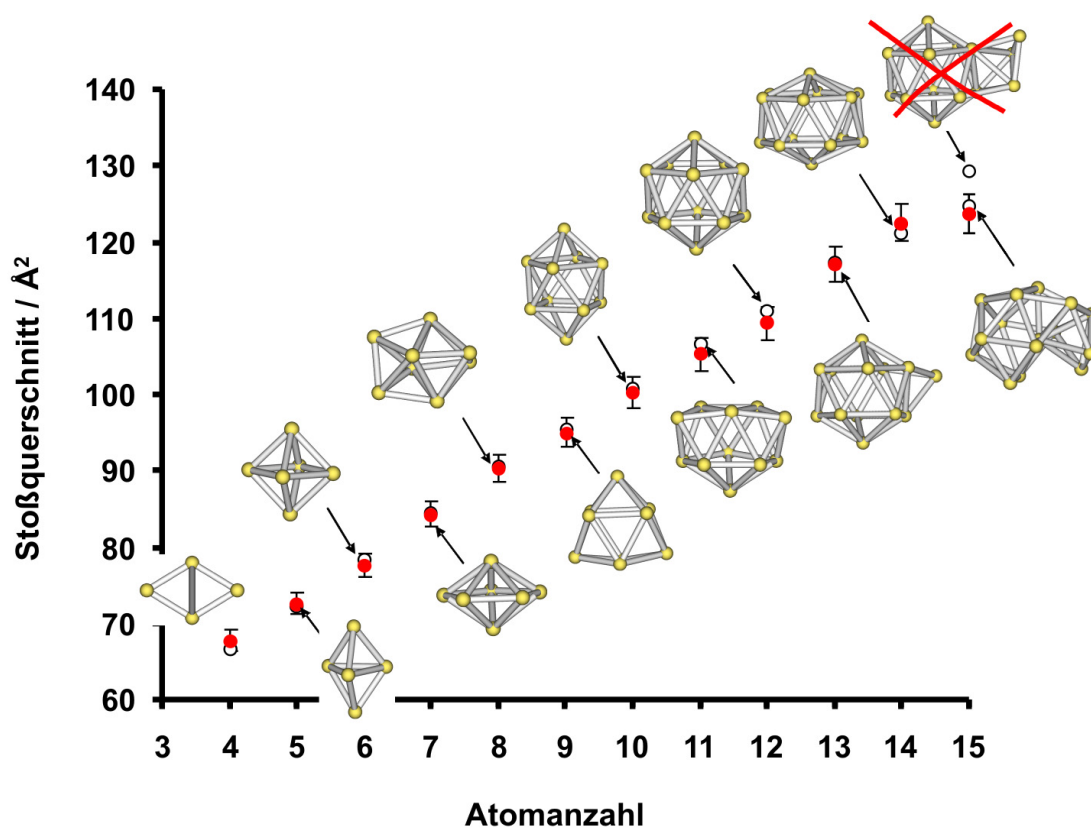


Abbildung 20: Stoßquerschnitte und Strukturen der Bleiclusteranionen (Zuordnung siehe Text)

## 4.2.2 Fragmentationsverhalten

Neben ihrer Struktur wurde das Fragmentationsverhalten der Bleiclusteranionen mit 5 bis 15 Atomen untersucht. Die bei einer Injektionsenergie von 200 eV (Laborsystem) und einem Driftzelldruck von 8 mbar bei Raumtemperatur ermittelten relativen Häufigkeiten der einzelnen Fragmentationskanäle (unterer Zahlenwert) sowie die zugehörigen berechneten Fragmentationsenergien (oberer Zahlenwert, in eV) sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Zur Führung des Auges wurden diejenigen Kanäle mit der größten sowie zweitgrößten relativen Häufigkeit farblich sowie die Energie der günstigsten Zerlegung durch Fettdruck hervorgehoben. Zusätzlich sind die erhaltenen Fragmentationsspektren für die großen Clustergrößen mit  $n = 12-15$  in Abbildung 21 dargestellt.

Wie aus der Diagonalen in Tabelle 2 ersichtlich, fragmentieren die Clusterionen bis  $n = 11$  sowie  $\text{Pb}_{13}^-$  unter Verlust eines einzelnen Atoms;  $\text{Pb}_{12}^-$  hingegen spaltet bevorzugt zwei Atome ab (s. auch Abbildung 21). Zwischen  $\text{Pb}_{13}^-$  und  $\text{Pb}_{14}^-$  vollzieht sich ein Wechsel im Fragmentationsverhalten. Anstelle eines Monomer- (dunkelbraune Pfeile) oder Dimerverlustes (hellbraune Pfeile) tritt für  $\text{Pb}_{14}^-$  und  $\text{Pb}_{15}^-$  vermehrt ein Zerfall (gelbe Pfeile) unter Bildung eines  $\text{Pb}_7^-$  beziehungsweise (nahezu gleichwertig)  $\text{Pb}_9^-$  sowie  $\text{Pb}_{10}^-$  auf.

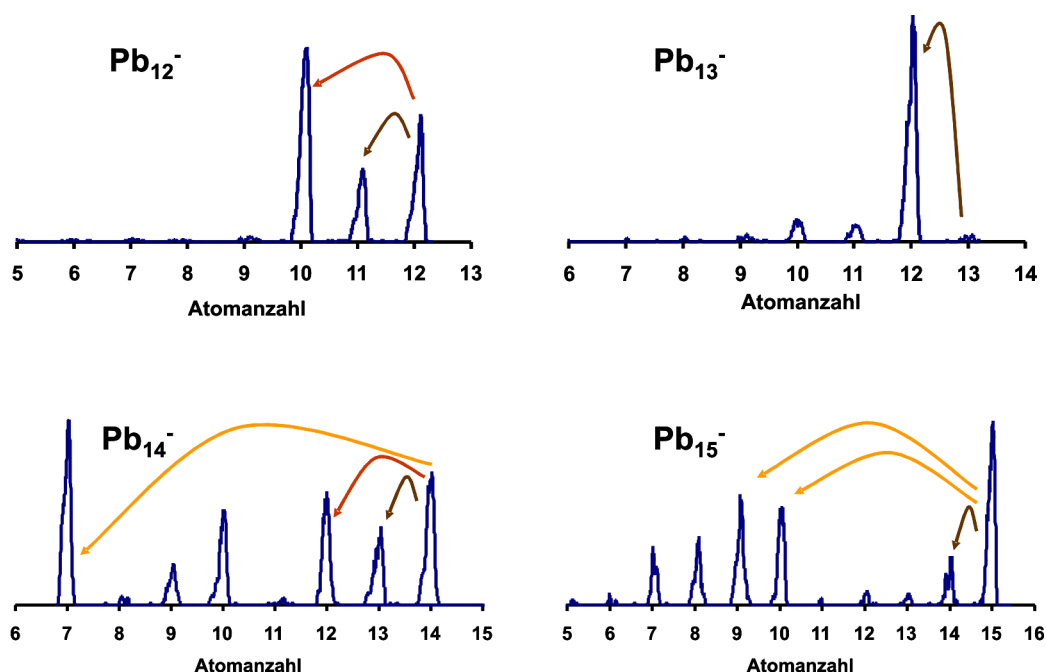


Abbildung 21: Fragmentationsspektren der Bleiclusteranionen mit  $n = 12-15$  (Driftzelldruck 8 mbar, Injektionsenergie 200 eV, Raumtemperatur)

Tabelle 2: Fragmentationsverhalten der Bleiclusteranionen: quantenchemisch berechnete Energien in eV (oberer Zahlenwert) sowie relative Häufigkeiten in % (unterer Zahlenwert). Die beiden größten Häufigkeiten wurden farbig, die geringste Fragmentationsenergie durch Fettdruck hervorgehoben. (Driftzelldruck 8 mbar, Injektionsenergie 200 eV, Raumtemperatur)

Fragment→ Mutterion ↓	Pb <sub>14</sub> <sup>-</sup>	Pb <sub>13</sub> <sup>-</sup>	Pb <sub>12</sub> <sup>-</sup>	Pb <sub>11</sub> <sup>-</sup>	Pb <sub>10</sub> <sup>-</sup>	Pb <sub>9</sub> <sup>-</sup>	Pb <sub>8</sub> <sup>-</sup>	Pb <sub>7</sub> <sup>-</sup>	Pb <sub>6</sub> <sup>-</sup>	Pb <sub>5</sub> <sup>-</sup>	Pb <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Pb <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Pb <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Pb <sub>15</sub> <sup>-</sup>	1,63 (15)	1,92 (4)	1,48 (4)	1,70 (<2)	<b>1,63</b> (24)	<b>1,44</b> (25)	<b>1,40</b> (13)	1,56 (11)	1,50 (3)	1,76 (<2)	2,53 (<2)	2,55 (<2)	2,89 (<2)
Pb <sub>14</sub> <sup>-</sup>	---- --	1,51 (17)	<b>1,55</b> (25)	2,09 (<2)	1,37 (17)	2,12 (5)	1,96 (<2)	<b>1,18</b> (33)	1,94 (<2)	2,02 (<2)	2,23 (<2)	2,72 (<2)	2,93 (<2)
Pb <sub>13</sub> <sup>-</sup>	---- --	---- --	<b>1,26</b> (86)	2,28 (6)	1,87 (6)	1,98 (<2)	2,76 (<2)	1,87 (<2)	1,69 (<2)	2,58 (<2)	2,61 (<2)	2,54 (<2)	3,22 (<2)
Pb <sub>12</sub> <sup>-</sup>	---- --	---- --	---- --	<b>2,24</b> (23)	2,31 (70)	2,73 (5)	2,87 (<2)	2,92 (<2)	2,63 (<2)	2,58 (<2)	3,42 (<2)	3,17 (<2)	3,29 (<2)
Pb <sub>11</sub> <sup>-</sup>	---- --	---- --	---- --	---- --	<b>1,30</b> (86)	2,20 (13)	2,64 (<2)	2,05 (<2)	2,70 (<2)	2,54 (<2)	2,45 (<2)	3,01 (<2)	2,94 (<2)
Pb <sub>10</sub> <sup>-</sup>	---- --	---- --	---- --	---- --	---- --	<b>2,12</b> (89)	3,05 (8)	2,77 (2)	2,77 (<2)	3,55 (<2)	3,34 (<2)	2,97 (<2)	3,72 (<2)
Pb <sub>9</sub> <sup>-</sup>	---- --	---- --	---- --	---- --	---- --	---- --	<b>2,15</b> (54)	2,35 (41)	2,67 (4)	2,80 (<2)	3,53 (<2)	3,04 (<2)	2,86 (<2)
Pb <sub>8</sub> <sup>-</sup>	---- --	---- --	---- --	---- --	---- --	---- --	---- --	<b>1,42</b> (80)	2,22 (19)	2,67 (2)	2,75 (<2)	3,20 (<2)	2,90 (<2)
Pb <sub>7</sub> <sup>-</sup>	---- --	---- --	---- --	---- --	---- --	---- --	---- --	---- --	<b>2,02</b> (91)	2,95 (8)	3,35 (<2)	3,15 (<2)	3,79 (<2)
Pb <sub>6</sub> <sup>-</sup>	---- --	---- --	---- --	---- --	---- --	---- --	---- --	---- --	---- --	<b>2,15</b> (97)	3,03 (3)	3,15 (<2)	3,14 (<2)
Pb <sub>5</sub> <sup>-</sup>	---- --	---- --	---- --	---- --	---- --	---- --	---- --	---- --	---- --	---- --	<b>2,10</b> (82)	2,70 (17)	3,01 (<2)

Mit Ausnahme des  $\text{Pb}_{12}^-$  sowie des  $\text{Pb}_{15}^-$  decken sich die experimentellen Hauptfragmente mit den günstigsten quantenchemisch berechneten Kanälen. Für  $\text{Pb}_{12}^-$ , für das energetisch mit 2,24 eV ein Monomerverlust bevorzugt sein sollte, findet sich experimentell ein Dimerverlust, dessen Energie jedoch mit 2,31 eV nur geringfügig höher liegt. Im Fall des  $\text{Pb}_{15}^-$ , bei dem experimentell  $\text{Pb}_9^-$  anstelle des energetisch zu erwartenden  $\text{Pb}_8^-$  als Hauptfragment gefunden wird, ist die Differenz der Kanäle (1,44 eV gegenüber 1,40 eV) noch geringer. Die zusätzliche Bildung des  $\text{Pb}_{10}^-$  als zweithäufigstes Fragment lässt sich analog erklären.

Neben den bevorzugten Fragmentationskanälen ist auch die relative Stabilität der untersuchten Clustergrößen gegenüber Fragmentation interessant. Die Anteile der unfragmentierten Clusterionen (Driftzelldruck 8 mbar, Injektionsenergie 200 eV, Raumtemperatur) sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Während  $\text{Pb}_8^-$ ,  $\text{Pb}_{11}^-$  und  $\text{Pb}_{13}^-$  nahezu vollständig fragmentieren, erweist sich  $\text{Pb}_{10}^-$  als stabilste Clustergröße. Dies korreliert mit den Energien der energetisch günstigsten Fragmentationskanäle aus Tabelle 2, die im Fall des  $\text{Pb}_{10}^-$  bei 2,12 eV liegt, für die vollständig fragmentierten Cluster jedoch durchweg unter 1,5 eV, sodass deren Zerlegung energetisch deutlich günstiger ist. Die gefundenen (In-)Stabilitäten finden sich ferner in den Kohäsionsenergien beziehungsweise den Differenzen 2. Ordnung (vgl. Kapitel 3.3.3) wieder, die in Abbildung 22 als Funktion der Clustergröße aufgetragen sind. Für  $n = 8$  und  $n = 11$  ergeben sich lokale Minima, wohingegen bei  $\text{Pb}_{10}^-$  ein lokales Maximum auftritt. Auch die Maxima bei  $n = 7$  und  $n = 12$  korrelieren mit den Verhältnissen der unfragmentierten Anteile im entsprechenden Bereich benachbarter Clustergrößen.

Tabelle 3: prozentualer Anteil des unfragmentierten  $\text{Pb}_n^-$ -Mutterions (Driftzelldruck 5 mbar, Injektionsenergie 200 eV, Raumtemperatur)

Mutterion	Anteil (%)	Mutterion	Anteil (%)
5	$27 \pm 2$	11	$2,2 \pm 1$
6	$23 \pm 2$	12	$29 \pm 2$
7	$24 \pm 2$	13	$2,4 \pm 1$
8	$1,3 \pm 0,5$	14	$22 \pm 2$
9	$37 \pm 2$	15	$29 \pm 2$
10	$47 \pm 2$		

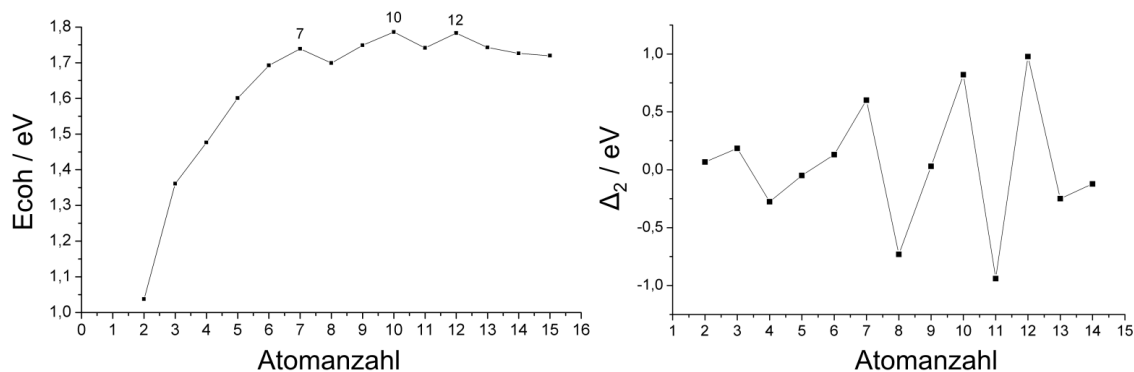


Abbildung 22: Kohäsionsenergien und Differenzen 2. Ordnung der Bleiclusteranionen

## 4.3 Bleiclusterkationen

### 4.3.1 Stoßquerschnitte und Strukturen

Die bei einem Driftzelldruck von 8 mbar und einer Injektionsenergie von 550 eV bei Raumtemperatur experimentell erhaltenen Stoßquerschnitte der Bleiclusterkationen für einen Größenbereich von 4 bis 15 Atomen sind in Abbildung 23 dargestellt; die zugehörigen Zahlenwerte finden sich in Tabelle 4. Die Stoßquerschnitte steigen zunächst mit zunehmender Atomanzahl des Clusters gemäß einem linearen Trend, wobei zwischen  $Pb_9^+$  und  $Pb_{10}^+$  ein Wechsel in der Steigung erkennbar ist.

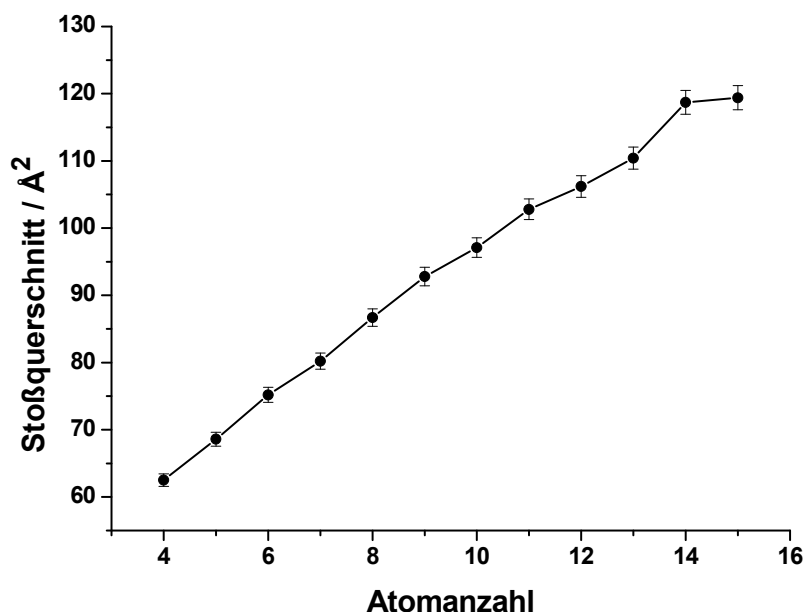


Abbildung 23: experimentell erhaltene Stoßquerschnitte der Bleiclusterkationen (Driftzelldruck 8 mbar, Injektionsenergie 550 eV, Raumtemperatur)

Auffallend ist der Sprung zwischen  $n = 13$  und  $n = 14$ , der durch einen ungewöhnlich niedrigen Stoßquerschnitt für  $\text{Pb}_{13}^+$  und einen ungewöhnlich großen Wert im Fall des  $\text{Pb}_{14}^+$  hervorgerufen wird.  $\text{Pb}_{15}^+$  liegt im Gegensatz dazu wieder auf der Trendlinie der Größen 10 bis 12 und besitzt damit einen Querschnitt, der nur minimal über dem des  $\text{Pb}_{14}^+$  liegt, sodass für  $\text{Pb}_{14}^+$  eine ungewöhnlich ausgedehnte Struktur verglichen mit allen anderen Clustergrößen zu erwarten ist. Für  $\text{Pb}_{13}^+$  ist demgegenüber eine besonders kompakte Struktur zu vermuten.

Wie bereits in Kapitel 4.1 dargestellt, liegen für die Bleiclusterkationen in der Literatur bereits Ionenmobilitätsdaten von Shvartsburg et al.<sup>70</sup> vor. Ein Vergleich der beiden Arbeiten zeigt eine Übereinstimmung innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen dieser Arbeit, im Mittel ergeben sich Unterschiede von 0,7 % (für nähere Ausführungen hierzu siehe Kapitel 4.4).

Im Folgenden sollen die Strukturkandidaten der einzelnen Clustergrößen dargestellt sowie eine Zuordnung zu den experimentellen Resultaten vorgenommen werden. Die Energien und Stoßquerschnitte der für die Strukturzuordnung verwendeten quantenchemischen Strukturkandidaten sind in Tabelle 4 zusammengefasst und den experimentellen Stoßquerschnitten gegenübergestellt. Die zugehörigen Geometrien sind in Abbildung 24 dargestellt. Die Auflistung wurde jeweils auf diejenigen Strukturkandidaten beschränkt, die innerhalb des quantenchemischen Fehlerbereichs von 0,2 eV liegen; in den Fällen, in denen bereits unter den ersten drei energetisch günstigsten Kandidaten solche mit höheren relativen Energien zu finden sind, wurden diese in die Darstellung eingeschlossen. Für  $\text{Pb}_{13}^+$  wurde darüber hinaus zur Verdeutlichung auch die günstigste prolate Struktur in die Liste aufgenommen. Die letztlich zugeordneten Strukturen der einzelnen Clustergrößen sind zusammen mit den entsprechenden Stoßquerschnitten im Anschluss an die folgenden Ausführungen in Abbildung 25 noch einmal grafisch zusammengefasst und den experimentellen Ergebnissen gegenübergestellt.

### **$\text{Pb}_7^+$**

Als Kalibrierungspunkt für dieses System wurde, in Analogie zu den Bleiclusteranionen,  $\text{Pb}_7^+$  gewählt, für das, wie aus Tabelle 4 ersichtlich, lediglich eine mögliche Struktur innerhalb eines Energiebereiches von 0,34 eV liegt und damit infrage kommt. Das globale Minimum 7-I besitzt die Form einer pentagonalen Bipyramide, während ein einfach überkappter Oktaeder (7-II, 0,35 eV) bereits infolge der deutlich höheren Energie auszuschließen ist. Für den Schwellenwert der Elektronendichte ergibt sich durch Anpassung an den experimentellen Stoßquerschnitt von  $80,2 \text{ \AA}^2$  ein Wert von  $0,0194 \text{ \AA}^{-3}$ . Basierend auf diesem Wert wurden die aufgeführten Querschnitte der Strukturkandidaten der übrigen Clustergrößen berechnet.



Tabelle 4: relative Energien der quantenchemisch berechneten Strukturkandidaten der Bleiclusterkationen sowie berechnete und experimentelle Stoßquerschnitte. Der experimentelle Fehler beträgt für alle Clustergrößen 1,5 %.

Clustergröße	Isomer	Symmetrie	$\Delta E_{BP86}$ (eV)	$\Omega_{SEDI}$ ( $\text{\AA}^2$ )	$\Omega_{exp}$ ( $\text{\AA}^2$ )
4	4-I	$D_{2h}$	0	62,2	62,5
5	5-I	$C_{2v}$	0	69,9	68,6
	5-II	$C_{2v}$	0,01	68,7	
	5-III	$C_{2v}$	0,40	75,6	
6	6-I	$C_{2v}$	0	74,9	75,2
	6-II	$D_{4h}$	0,02	73,7	
	6-III	$C_s$	0,17	75,4	
7	7-I	$D_{5h}$	0	80,1	80,2
	7-II	$C_{3v}$	0,35	80,8	
8	8-I	$C_s$	0	86,8	86,7
	8-II	$C_{2v}$	0,01	86,1	
	8-III	$C_{2h}$	0,14	87,5	
9	9-I	$C_{2v}$	0	91,8	92,8
	9-II	$C_{2v}$	0,30	93,2	
10	10-I	$C_{3v}$	0	96,7	97,1
	10-II	$C_{3v}$	0,08	97,1	
	10-III	$C_{2v}$	0,10	96,3	
	10-IV	$C_s$	0,17	98,9	
11	11-I	$C_s$	0	102,7	102,8
	11-II	$C_{2v}$	0,05	102,3	
	11-III	$C_s$	0,05	102,4	
	11-IV	$C_2$	0,07	104,0	
	11-V	$C_{2v}$	0,08	102,9	
	11-VI	$C_s$	0,18	103,8	
12	12-I	$C_{5v}$	0	106,6	106,2
	12-II	$C_{5v}$	0,03	106,1	
	12-III	$C_s$	0,20	108,2	
13	13-I	$I_h$	0	109,8	110,4
	13-II	$C_{3v}$	0,75	112,6	
	13-III	$C_1$	0,78	113,7	
14	14-I	$C_1$	0	119,1	118,7
	14-II	$C_1$	0,13	118,4	
	14-III	$C_2$	0,19	115,2	
15	15-I	$D_{6d}$	0	119,3	119,4
	15-II	$C_{2v}$	0,40	123,8	

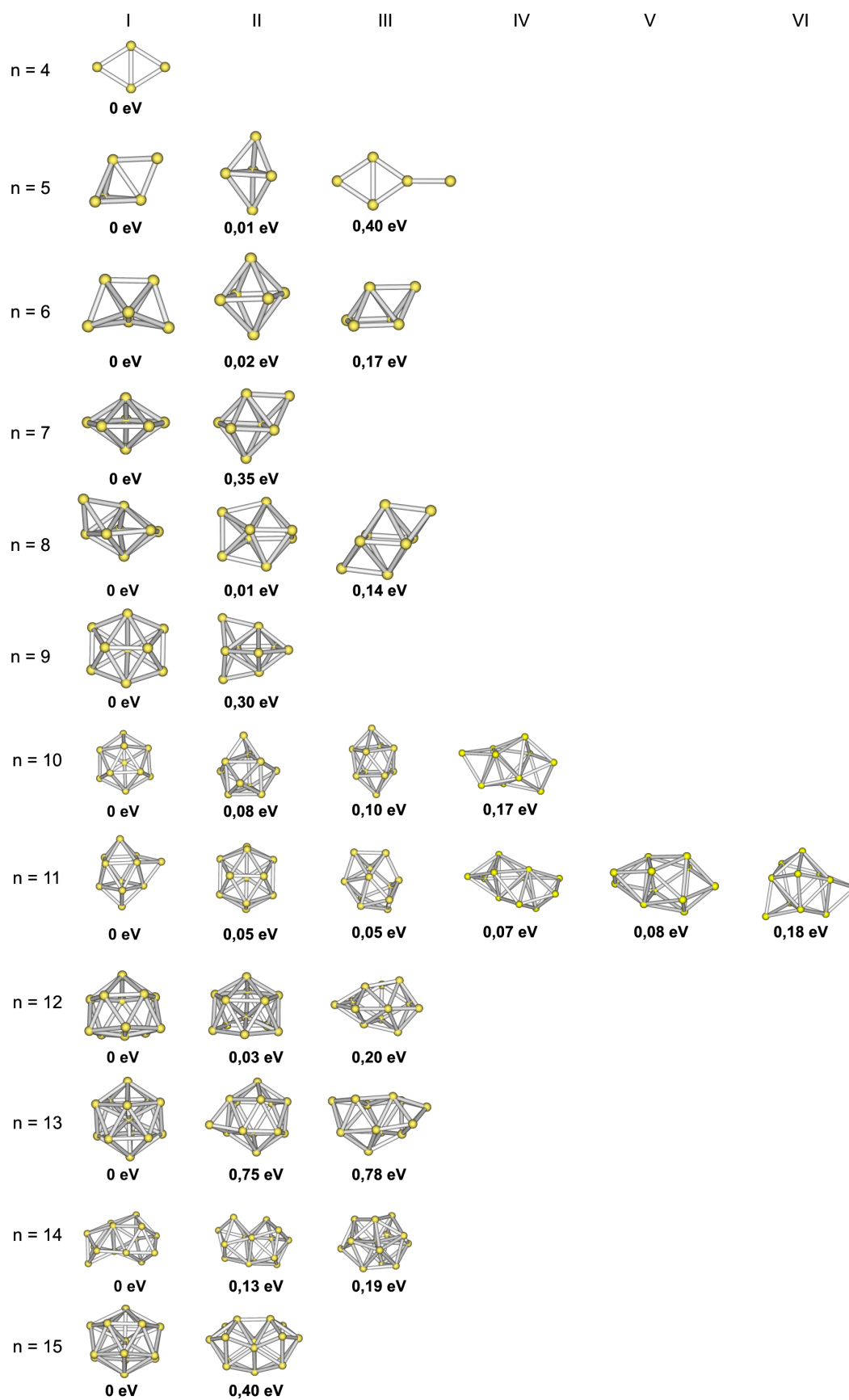


Abbildung 24: Strukturkandidaten der Bleiclusterkationen (vgl. Tabelle 4; Bindungslängenschwellwert 3,7 Å)

**Pb<sub>4</sub><sup>+</sup>**

Im Gegensatz zu den übrigen Bleiclusterkationen wird für Pb<sub>4</sub><sup>+</sup> in den quantenchemischen Rechnungen keine dreidimensionale Struktur als globales Minimum 4-I gefunden. Stattdessen wird ein planarer Rhombus mit D<sub>2h</sub>-Symmetrie erhalten, dessen Querschnitt von 62,2 Å<sup>2</sup> innerhalb der Fehlergrenzen der Methode mit dem experimentellen Wert von 62,5 Å<sup>2</sup> übereinstimmt, sodass die quantenchemisch berechnete Geometrie experimentell bestätigt wird.

**Pb<sub>5</sub><sup>+</sup>**

Im Fall des Pb<sub>5</sub><sup>+</sup> finden sich zwei Strukturen, ein kantenüberkappter Tetraeder sowie eine trigonale Bipyramide, die mit einer Energiedifferenz von 0,01 eV nahezu isoenergetisch sind. Der Tetraeder 5-I, der sich aus der Addition eines Atoms an den Rhombus von Pb<sub>4</sub><sup>+</sup> ergibt, liegt mit einem Stoßquerschnitt von 69,9 Å<sup>2</sup> allerdings 1,9 % oberhalb des experimentellen Wertes von 68,6 Å<sup>2</sup>, sodass diese Geometrie ausgeschlossen werden kann. Im Gegensatz dazu ist der Querschnitt der trigonalen Bipyramide 5-II mit 68,7 Å<sup>2</sup> nahezu identisch mit dem experimentell gefundenen Wert. Von den beiden nahezu isoenergetischen Strukturen wird demnach eindeutig die trigonale Bipyramide bevorzugt. Eine dritte, planare Struktur (5-III) liegt mit einer relativen Energie von 0,4 eV und einem Querschnitt von 75,6 Å<sup>2</sup> sowohl außerhalb der quantenchemischen als auch der experimentellen Fehlergrenzen, sodass eindeutig 5-II als Struktur des Clusters zugeordnet werden kann.

**Pb<sub>6</sub><sup>+</sup>**

Für Pb<sub>6</sub><sup>+</sup> werden drei Strukturen innerhalb des quantenchemischen Fehlerbereichs von 0,2 eV gefunden. Das globale Minimum 6-I ist aus zwei eckenverknüpften Tetraedern aufgebaut und liegt mit einem Querschnitt von 74,9 Å<sup>2</sup> nur minimal unterhalb des experimentell gefundenen Wertes von 75,2 Å<sup>2</sup>. Ein Oktaeder (6-II) ist mit 0,02 eV zwar nahezu isoenergetisch, besitzt jedoch mit 73,7 Å<sup>2</sup> einen Querschnitt außerhalb der experimentellen Fehlergrenze, sodass diese Struktur ausgeschlossen werden kann. Ein weiteres Isomer, eine überkappte quadratische Pyramide (6-III), kann zwar infolge ihres Querschnitts von 75,4 Å<sup>2</sup> nicht ausgeschlossen werden, ist jedoch aufgrund ihrer relativ hohen Energie von 0,17 eV unwahrscheinlicher.

**Pb<sub>8</sub><sup>+</sup>**

Pb<sub>8</sub><sup>+</sup> weist wiederum drei Strukturen innerhalb der quantenchemischen Fehlergrenzen auf. Als globales Minimum 8-I findet sich eine einfach überkappte pentagonale Bipyramide, die mit einem Querschnitt von 86,8 Å<sup>2</sup> nahezu identisch zu dem experimentellen Wert von 86,7 Å<sup>2</sup> ist. Das lokale Minimum 8-II mit einer Energiedifferenz von lediglich 0,01 eV ist ebenfalls eine pentagonale Bipyramide, bei

der anstelle eines Ringatoms ein Atom ober- sowie eines unterhalb der Ringebene eingebaut ist. Ihr Querschnitt liegt mit  $86,1 \text{ \AA}^2$  ebenfalls sehr nah am experimentellen Wert, ebenso wie eine weitere, oktaedrische Geometrie (8-III, 0,14 eV), bei der entgegengesetzte Flächen überkappt sind, sodass der Querschnitt mit  $87,5 \text{ \AA}^2$  1 % oberhalb des experimentellen Vergleichswertes liegt. Für diese Clustergröße kann daher keine eindeutige Zuordnung erfolgen.

### **Pb<sub>9</sub><sup>+</sup>**

Für Pb<sub>9</sub><sup>+</sup> finden sich erneut lediglich zwei Strukturen innerhalb einer Energiedifferenz von 0,3 eV. Das globale Minimum (9-I) ist eine zweifach überkappede pentagonale Bipyramide, bei der sich die beiden überkappenden Atome auf derselben Seite der Fünfringebene befinden. Der Stoßquerschnitt liegt mit  $91,8 \text{ \AA}^2$  1,1 % unterhalb des experimentellen Wertes ( $92,8 \text{ \AA}^2$ ) und damit im Fehlerbereich der Methode. Das lokale Minimum 9-II stellt ebenfalls eine zweifach überkappede pentagonale Bipyramide dar, bei der jedoch auf beiden Seiten der Fünfringebene je ein Atom sitzt. Ihr Querschnitt ist daher etwas größer als der experimentelle Wert, liegt aber mit  $93,2 \text{ \AA}^2$  ebenfalls innerhalb der experimentellen Grenzen. Infolge ihrer zu großen relativen Energie von 0,3 eV kann diese Geometrie jedoch ausgeschlossen werden.

### **Pb<sub>10</sub><sup>+</sup>**

Pb<sub>10</sub><sup>+</sup> ist neben Pb<sub>11</sub><sup>+</sup> die einzige Clustergröße, für die sich mehr als drei Strukturkandidaten innerhalb der quantenchemischen Fehlergrenzen finden. Das globale Minimum 10-I kann analog zu 8-I und 9-I als pentagonale Bipyramide betrachtet werden, bei der jetzt drei benachbarte Flächen durch je ein Atom überkappt werden. Mit einem Stoßquerschnitt von  $96,7 \text{ \AA}^2$  liegt sie innerhalb der Fehlergrenzen um den experimentellen Wert von  $97,1 \text{ \AA}^2$ . Das energetisch günstigste lokale Minimum 10-II, ein vierfach überkappedes trigonales Prisma, besitzt allerdings einen Querschnitt, der identisch zu dem experimentellen Wert ist, und liegt nur 0,08 eV über dem globalen Minimum. Auch 10-III, ein zweifach überkappedes quadratisches Antiprisma mit einer relativen Energie von 0,1 eV, kann infolge seines Querschnittes 0,8 % unterhalb des Experimentes nicht ausgeschlossen werden, sodass hier keine Unterscheidung möglich ist. Lediglich Struktur 10-IV (0,17 eV) liegt mit einem Querschnitt von  $98,9 \text{ \AA}^2$  1,9 % oberhalb des experimentellen Wertes und kommt als Zuordnung nicht infrage. Für Pb<sub>10</sub><sup>+</sup> ergibt sich damit eine sehr kompakte Struktur, auch wenn eine genauere Zuordnung zu einer einzelnen Geometrie auf Basis der Ionenmobilitätsdaten nicht möglich ist.

**Pb<sub>11</sub><sup>+</sup>**

Auch für Pb<sub>11</sub><sup>+</sup> finden sich mehr als drei Strukturkandidaten innerhalb von 0,2 eV relativer Energie. Das globale Minimum 11-I lässt sich aus 10-III durch Anfügen eines überkappenden Atoms erhalten, während 11-II und 11-III das Motiv der überkappten pentagonalen Bipyramide aus 10-I enthalten, an die in diesem Fall vier Atome addiert wurden. Beide sind isoenergetisch und liegen lediglich 0,05 eV oberhalb des globalen Minimums. Die Stoßquerschnitte der drei Strukturen (102,7 Å<sup>2</sup>, 102,3 Å<sup>2</sup> und 102,4 Å<sup>2</sup>) liegen ebenfalls sehr nah beieinander und stimmen mit Abweichungen von 0,1 %, 0,4 % beziehungsweise 0,5 % innerhalb der Fehlergrenzen mit dem experimentell gefundenen Wert (102,8 Å<sup>2</sup>) überein. Darüber hinaus finden sich drei weitere Strukturkandidaten, 11-IV, 11-V und 11-VI, innerhalb einer relativen Energie von 0,18 eV, die ebenfalls Querschnitte (104,0 Å<sup>2</sup>, 102,9 Å<sup>2</sup> beziehungsweise 103,8 Å<sup>2</sup>) im experimentellen Fehlerbereich aufweisen, sodass hier wiederum keine Zuordnung zu einer einzelnen Struktur erfolgen kann.

**Pb<sub>12</sub><sup>+</sup>**

Im Fall des Pb<sub>12</sub><sup>+</sup> finden sich in den quantenchemischen Rechnungen zwei Struktur motive innerhalb von 0,2 eV. 12-I und 12-II weisen dasselbe Motiv, einen verzerrten Ikosaeder, bei dem ein Atom einer Spitze in Richtung des Ikosaederinneren verschoben ist, auf. Daher besitzen sie ebenfalls sehr ähnliche Stoßquerschnitte (106,6 Å<sup>2</sup> beziehungsweise 106,1 Å<sup>2</sup>), die beide innerhalb von 0,4 % mit dem experimentell gefundenen Wert von 106,2 Å<sup>2</sup> übereinstimmen. 12-III hingegen zeigt ein anderes Strukturmotiv, das von dem zweifach überkappten quadratischen Antiprisma 10-III durch Hinzufügen zweier weiterer überkappende Atome abgeleitet werden kann. Der Stoßquerschnitt dieser Geometrie liegt mit 108,2 Å<sup>2</sup> jedoch 1,8 % oberhalb des experimentellen Wertes, sodass diese Struktur ausgeschlossen werden und Pb<sub>12</sub><sup>+</sup> eine verzerrt ikosaedrische Geometrie zugeordnet werden kann.

**Pb<sub>13</sub><sup>+</sup>**

Pb<sub>13</sub><sup>+</sup> weist lediglich einen Strukturkandidaten (13-I) innerhalb von 0,7 eV auf, einen gefüllten Ikosaeder mit I<sub>h</sub>-Symmetrie. Eine auf einem hohlen Ikosaeder basierende Geometrie (13-II), bei der ein zusätzliches Atom auf der Außenseite des Clusters liegt, kann bereits infolge der immens hohen relativen Energie von 0,75 eV ebenso ausgeschlossen werden wie eine prolate Struktur (13-III), deren Energiedifferenz zum globalen Minimum 0,78 eV beträgt. Die Stoßquerschnitte der drei Strukturkandidaten bestätigen die quantenchemischen Resultate, da lediglich das globale Minimum mit 109,8 Å<sup>2</sup> innerhalb der experimentellen Grenzen um die gefundenen 110,4 Å<sup>2</sup> liegt, die lokalen Minima hingegen 2,0 % beziehungsweise 3,0 % größere Querschnitte aufweisen. Für Pb<sub>13</sub><sup>+</sup> findet sich daher ein Ikosaeder mit einem zusätzlichen Bleiatom

im Zentrum. Diese sehr kompakte Geometrie erklärt den bereits in Abbildung 23 auffallenden Stoßquerschnitt, der deutlich kleiner als der Mittelwert der umgebenden Clustergrößen ist.

### **Pb<sub>14</sub><sup>+</sup>**

Wie aus Abbildung 23 hervorgeht, besitzt Pb<sub>14</sub><sup>+</sup> gegenüber Pb<sub>13</sub><sup>+</sup> einen deutlich größeren Stoßquerschnitt, was den quantenchemischen Resultaten entspricht, da im Gegensatz zu allen bisher betrachteten Clustergrößen keine kompakte Struktur als globales Minimum gefunden wird. 14-I besitzt stattdessen eine prolata Geometrie, ebenso wie 14-II. Eine kompakte, ikosaedrische Geometrie (14-III, 0,19 eV) kann infolge ihres geringen Stoßquerschnittes (115,2 Å<sup>2</sup>) 2,9 % unterhalb des experimentellen Wertes (118,7 Å<sup>2</sup>) definitiv ausgeschlossen werden. Die verbleibenden prolata Strukturen besitzen Querschnitte 0,4 % oberhalb beziehungsweise 0,3 % unterhalb des gemessenen Wertes, sodass zwischen ihnen keine Unterscheidung möglich ist.

### **Pb<sub>15</sub><sup>+</sup>**

Für Pb<sub>15</sub><sup>+</sup> findet sich, wie für die Clustergrößen bis 13 Atome, in den quantenchemischen Rechnungen ein kompaktes globales Minimum (15-I), in diesem Fall ein zweifach überkapptes hexagonales Antiprisma mit einem zusätzlichen Atom im Zentrum (D<sub>6d</sub>), sodass der experimentelle Stoßquerschnitt mit 119,4 Å<sup>2</sup> kaum über dem Wert für Pb<sub>14</sub><sup>+</sup> liegt. Eine prolata Geometrie (15-II, 0,4 eV) kann sowohl aufgrund ihrer hohen relativen Energie als auch infolge eines Stoßquerschnittes 3,7 % über dem experimentellen Wert ausgeschlossen werden. Der Stoßquerschnitt des globalen Minimums hingegen ist mit 119,3 Å<sup>2</sup> nahezu identisch zu dem experimentellen Wert von 119,4 Å<sup>2</sup>, sodass das quantenchemische Ergebnis bestätigt wird.

Zusammenfassend sind die Resultate der Strukturzuordnung in Abbildung 25 dargestellt. Neben den experimentellen Stoßquerschnitten (rote Kreise) mit den entsprechenden Fehlerbalken sind die Werte der zugehörigen Strukturkandidaten (leere Kreise) aufgetragen. In den Fällen, in denen keine eindeutige Zuordnung zu einer einzelnen Struktur möglich war, wurde die jeweils energetisch günstigste Struktur ausgewählt. Für Pb<sub>5</sub><sup>+</sup>, bei dem das globale Minimum infolge des großen Querschnittes ausgeschlossen werden muss, ist dieses (rot durchgestrichene Struktur) zusätzlich dargestellt. Wie bereits aus dem Verlauf der experimentellen Werte erwartet, weisen die Bleiclusterkationen mit Ausnahme von Pb<sub>14</sub><sup>+</sup> demnach kompakte Strukturen auf, wobei Pb<sub>13</sub><sup>+</sup> als gefüllter Ikosaeder eine besonders kompakte, symmetrische Geometrie besitzt. Lediglich Pb<sub>14</sub><sup>+</sup> folgt nicht dem typischen Aufbauprinzip der anderen globalen Minima, woraus sich der beobachtete Sprung zwischen n = 13 und n = 14 sowie der geringe Unterschied in den Querschnitten von Pb<sub>14</sub><sup>+</sup> und Pb<sub>15</sub><sup>+</sup> erklärt.

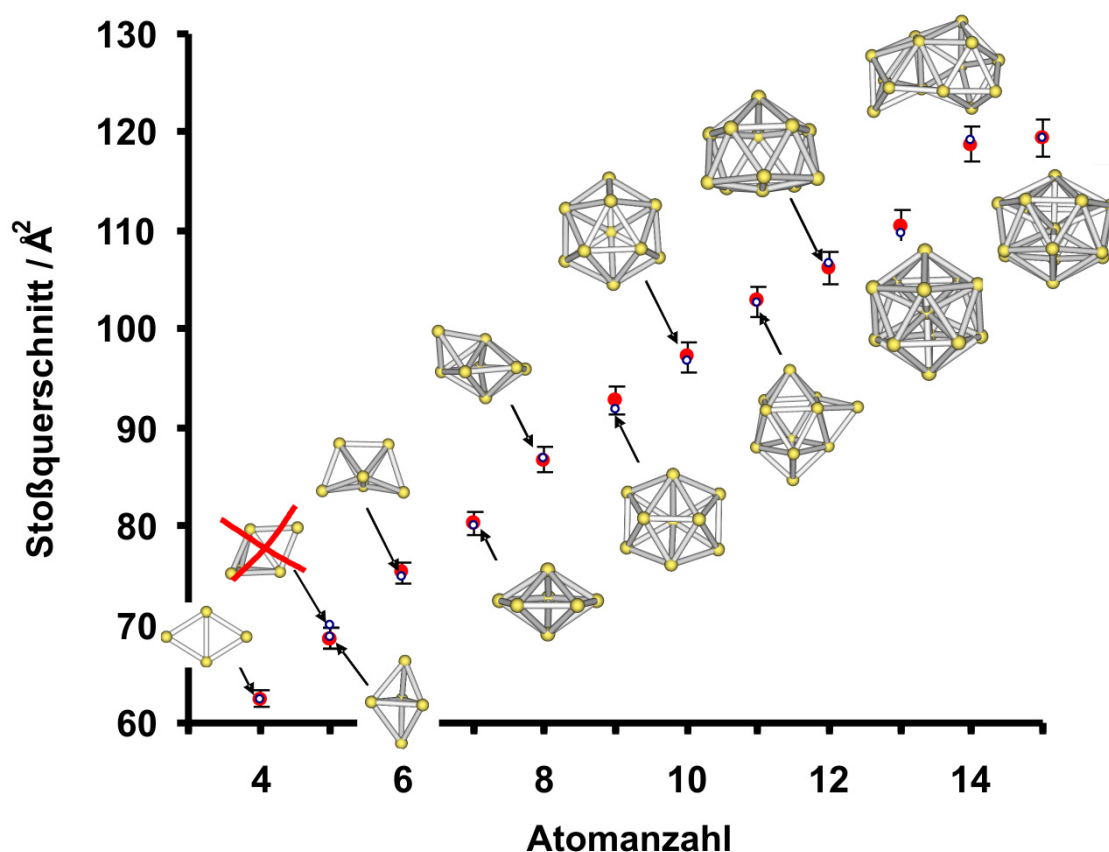


Abbildung 25: Stoßquerschnitte und Strukturen der Bleiclusterkationen (Zuordnung siehe Test)

#### 4.3.2 Fragmentationsverhalten

Neben ihrer Struktur wurde das Fragmentationsverhalten für die Bleiclusterkationen mit 5 bis 15 Atomen untersucht. Die bei einer Injektionsenergie von 200 eV (Laborsystem) und einem Driftzellendruck von 8 mbar bei Raumtemperatur ermittelten relativen Häufigkeiten der einzelnen Fragmentationskanäle (unterer Zahlenwert) sowie die zugehörigen berechneten Fragmentationsenergien (oberer Zahlenwert, in eV) sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Zur Führung des Auges wurden diejenigen Kanäle mit der größten sowie zweitgrößten relativen Häufigkeit farblich sowie die Energie der günstigsten Zerlegung durch Fettdruck hervorgehoben. Zusätzlich sind die erhaltenen Fragmentationsspektren für die großen Clustergrößen mit  $n = 12-15$  in Abbildung 26 dargestellt.

Wie aus den Diagonalen in Tabelle 5 sowie für die größeren Cluster aus Abbildung 26 ersichtlich, fragmentieren die Clusterionen bis  $n = 14$  einheitlich unter Verlust eines einzelnen Atoms (dunkelbraune Pfeile), gefolgt von der Abspaltung zweier Atome (hellbraune Pfeile) als zweitwichtigstem Fragmentationskanal mit deutlich geringeren relativen Häufigkeiten; die Fragmentation erfolgt demnach sehr selektiv.  $\text{Pb}_{15}^+$  hingegen

spaltet anstelle eines einzelnen Atoms bevorzugt zwei Atome ab, den zweithäufigsten Kanal bildet ein Zerfall (gelber Pfeil) in  $\text{Pb}_8^+$  und  $\text{Pb}_7$ . Dies deutet auf eine Änderung des Fragmentationsverhaltens für die größeren Cluster hin, insbesondere verstärkt durch die Tatsache, dass auch  $\text{Pb}_{14}^+$ , wenn auch in geringeren relativen Häufigkeiten, Zerfallskanäle in  $\text{Pb}_9^+$  und  $\text{Pb}_{10}^+$  aufweist (gelbe Pfeile).

Für den Größenbereich bis 14 Atome decken sich die experimentell gefundenen Hauptfragmente mit den günstigsten quantenchemisch berechneten Kanälen. Der berechnete Energieunterschied zu den zweitgünstigsten Fragmentationswegen fällt zumeist sehr groß aus, was die Beobachtung sehr großer relativer Häufigkeiten des Hauptfragmentationskanals erklärt. Für  $\text{Pb}_{15}^+$ , für das energetisch mit 1,76 eV der Zerfallskanal in  $\text{Pb}_8^+$  und  $\text{Pb}_7$  gegenüber dem experimentell gefundenen Dimerverlust (1,91 eV) bevorzugt sein sollte, ist die Energiedifferenz zwischen den Kanälen entsprechend dem weniger selektiven Zerfall deutlich geringer.

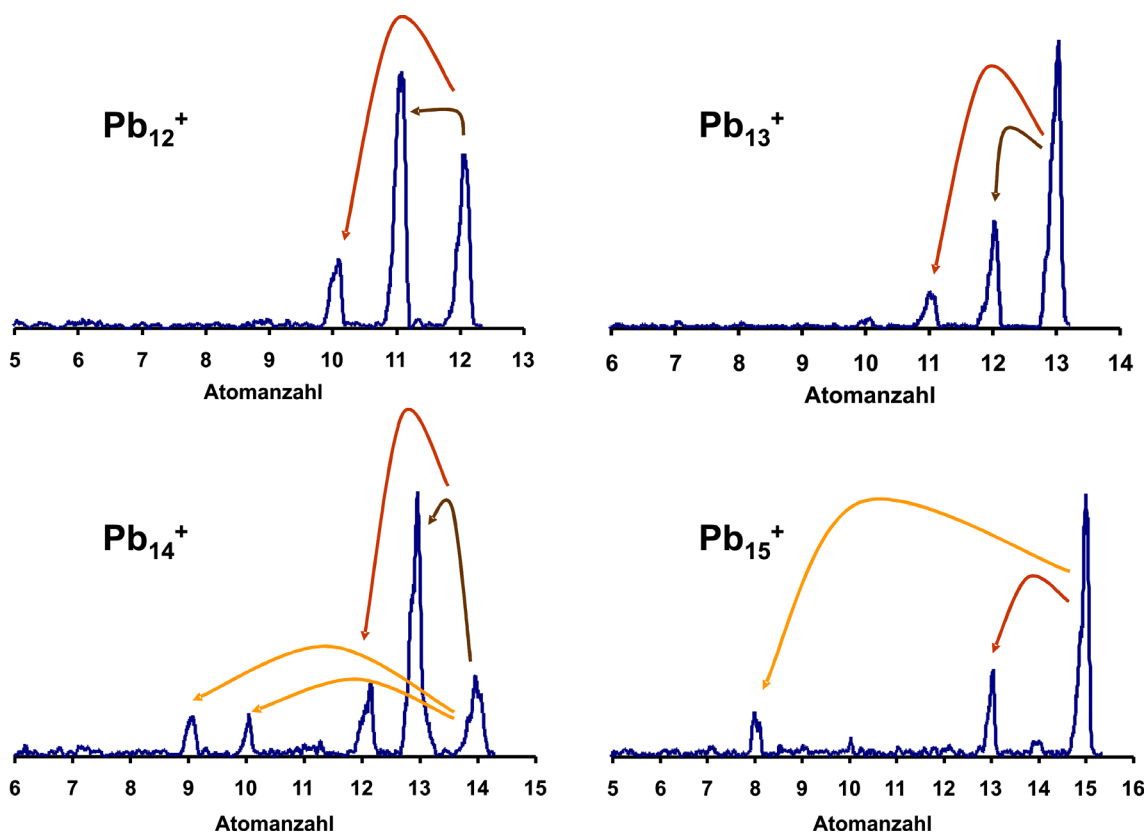


Abbildung 26: Fragmentationsspektren der Bleiclusterkationen mit  $n = 12-15$  (Driftzellendruck 8 mbar, Injektionsenergie 550 eV, Raumtemperatur)



Tabelle 5: Fragmentationsverhalten der Bleiclusterkationen: quantenchemisch berechnete Energien in eV (oberer Zahlenwert) sowie relative Häufigkeiten in % (unterer Zahlenwert). Die beiden größten Häufigkeiten wurden farbig, die geringste Fragmentationsenergie durch Fettdruck hervorgehoben. (Driftzelldruck 8 mbar, Injektionsenergie 550 eV, Raumtemperatur)

Fragment→ Mutterion ↓	Pb <sub>14</sub> <sup>+</sup>	Pb <sub>13</sub> <sup>+</sup>	Pb <sub>12</sub> <sup>+</sup>	Pb <sub>11</sub> <sup>+</sup>	Pb <sub>10</sub> <sup>+</sup>	Pb <sub>9</sub> <sup>+</sup>	Pb <sub>8</sub> <sup>+</sup>	Pb <sub>7</sub> <sup>+</sup>	Pb <sub>6</sub> <sup>+</sup>	Pb <sub>5</sub> <sup>+</sup>	Pb <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Pb <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Pb <sub>2</sub> <sup>+</sup>
Pb <sub>15</sub> <sup>+</sup>	2,05 (9)	<b>1,91</b> (39)	2,49 (6)	2,18 (5)	2,42 (14)	1,96 (4)	<b>1,76</b> (19)	2,15 (4)	2,40 (<2)	2,79 (<2)	3,28 (<2)	3,70 (<2)	3,54 (<2)
Pb <sub>14</sub> <sup>+</sup>	----- --	<b>1,08</b> (64)	<b>2,14</b> (17)	2,14 (3)	1,73 (7)	2,22 (9)	1,91 (<2)	1,35 (<2)	2,42 (<2)	2,63 (<2)	2,56 (<2)	3,46 (<2)	3,16 (<2)
Pb <sub>13</sub> <sup>+</sup>	----- --	----- --	<b>2,28</b> (65)	<b>2,76</b> (26)	2,67 (6)	2,51 (<2)	3,13 (<2)	2,47 (3)	2,60 (<2)	3,62 (<2)	3,37 (<2)	3,70 (<2)	3,88 (<2)
Pb <sub>12</sub> <sup>+</sup>	----- --	----- --	----- --	<b>1,71</b> (78)	<b>2,09</b> (20)	2,25 (2)	2,23 (<2)	2,50 (<2)	2,52 (<2)	2,60 (<2)	3,16 (<2)	3,32 (<2)	2,93 (<2)
Pb <sub>11</sub> <sup>+</sup>	----- --	----- --	----- --	----- --	<b>1,60</b> (90)	<b>2,24</b> (10)	2,53 (<2)	2,16 (<2)	3,12 (<2)	3,09 (<2)	2,72 (<2)	3,68 (<2)	3,12 (<2)
Pb <sub>10</sub> <sup>+</sup>	----- --	----- --	----- --	----- --	----- --	<b>1,86</b> (77)	<b>2,63</b> (19)	2,57 (3)	2,88 (<2)	3,79 (<2)	3,30 (<2)	3,34 (<2)	3,58 (<2)
Pb <sub>9</sub> <sup>+</sup>	----- --	----- --	----- --	----- --	----- --	----- --	<b>1,99</b> (73)	<b>2,41</b> (26)	3,04 (<2)	3,30 (<2)	3,75 (<2)	3,67 (<2)	2,99 (<2)
Pb <sub>8</sub> <sup>+</sup>	----- --	----- --	----- --	----- --	----- --	----- --	----- --	<b>1,64</b> (92)	<b>2,75</b> (8)	3,33 (<2)	3,13 (<2)	3,99 (<2)	3,19 (<2)
Pb <sub>7</sub> <sup>+</sup>	----- --	----- --	----- --	----- --	----- --	----- --	----- --	----- --	<b>2,33</b> (94)	<b>3,38</b> (6)	3,51 (<2)	3,72 (<2)	3,85 (<2)
Pb <sub>6</sub> <sup>+</sup>	----- --	----- --	----- --	----- --	----- --	----- --	----- --	----- --	----- --	<b>2,28</b> (78)	<b>2,88</b> (20)	3,40 (2)	2,89 (<2)
Pb <sub>5</sub> <sup>+</sup>	----- --	----- --	----- --	----- --	----- --	----- --	----- --	----- --	----- --	----- --	<b>1,82</b> (82)	<b>2,83</b> (17)	2,63 (<2)

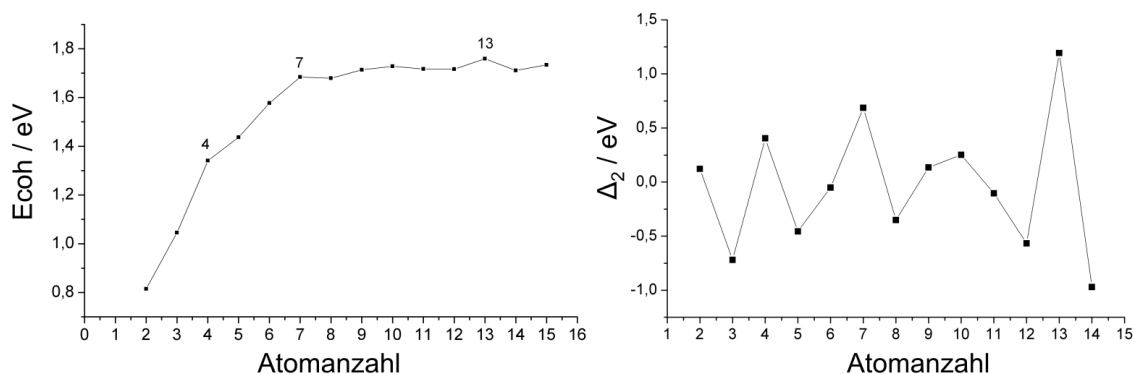


Abbildung 27: Kohäsionsenergien und Differenzen 2. Ordnung der Bleiclusterkationen

Neben den bevorzugten Fragmentationskanälen ist auch die relative Stabilität der untersuchten Clustergrößen gegenüber Fragmentation interessant. Die Anteile der unfragmentierten Clusterionen (Driftzelldruck 8 mbar, Injektionsenergie 550 eV, Raumtemperatur) sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Während für  $\text{Pb}_5^+$ ,  $\text{Pb}_8^+$  und  $\text{Pb}_{14}^+$  mit Anteilen um 10 % kaum Mutterion zu finden ist, weisen  $\text{Pb}_{13}^+$  und  $\text{Pb}_{15}^+$  starke Signale (um 60 %) des unfragmentierten Clusters auf, sind demnach gegenüber Fragmentation deutlich stabiler. Unter den kleinen Clustergrößen bis  $n = 11$  bildet  $\text{Pb}_7^+$  eine Stabilitätsinsel; für die größeren Cluster liegt das Maximum der Stabilität mit 66 % unfragmentiertem Mutterion bei  $n = 13$ . Dies wird bei der Betrachtung der Kohäsionsenergien beziehungsweise der Differenzen 2. Ordnung bestätigt (vgl. Kapitel 3.3.3), die in Abbildung 27 als Funktion der Clustergröße aufgetragen sind. Für  $\text{Pb}_7^+$  findet sich ein lokales Maximum und  $\text{Pb}_{13}^+$  weist den höchsten Wert des gesamten Größenbereichs auf, während für  $\text{Pb}_8^+$  sowie  $\text{Pb}_{14}^+$  lokale Minima gemäß der geringen Stabilität gegenüber Fragmentierung auftreten.

Tabelle 6: prozentualer Anteil des unfragmentierten  $\text{Pb}_n^+$ -Mutterions (Driftzelldruck 5 mbar, Injektionsenergie 550 eV, Raumtemperatur)

Mutterion	Anteil (%)	Mutterion	Anteil (%)
5	$7 \pm 1$	11	$27 \pm 2$
6	$18 \pm 2$	12	$35 \pm 2$
7	$33 \pm 2$	13	$66 \pm 2$
8	$8 \pm 1$	14	$12 \pm 1$
9	$23 \pm 1$	15	$59 \pm 2$
10	$24 \pm 1$		

#### 4.4 Vergleich der Ladungszustände

Die im Rahmen dieser Arbeit gefundenen Strukturen sowie das Fragmentationsverhalten der Bleiclusterionen weisen abhängig vom Ladungszustand sowohl Gemeinsamkeiten wie auch signifikante Unterschiede auf, auf die im Folgenden näher eingegangen werden soll, wobei zusätzlich Bezug auf vergleichbare Literaturarbeiten genommen werden soll.

Für die Bleiclusterkationen existieren in der Literatur bereits Ionenmobilitätsmessungen, die jedoch nicht mit einer konkreten Strukturzuordnung kombiniert wurden. Ein Vergleich der in dieser Arbeit gemessenen Werte mit den von Shvartsburg et al.<sup>70</sup> publizierten Ergebnissen ist in Abbildung 28 dargestellt. Um die Ergebnisse direkt vergleichen zu können, wurde wie in der Veröffentlichung von Shvartsburg et al. eine relative Mobilität als Vergleichsgröße gewählt, die auf den Querschnitt einer Kugel normiert ist. Ergeben sich demnach für die relative Mobilität Werte nahe 1, so liegen kompakte, kugelförmige Geometrien vor; kleine relative Mobilitäten sind ein Indiz für stark von sphärischen Strukturen abweichende Geometrien. Diese Auftragung erleichtert es daher, Abweichungen der Clustergrößen von kompakten kugelförmigen Strukturen direkt zu erkennen.

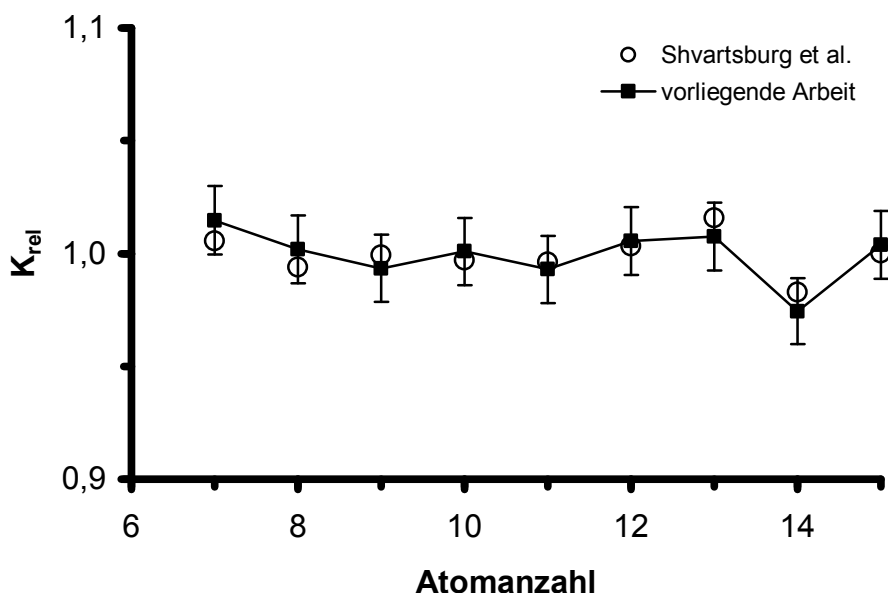


Abbildung 28: Vergleich der relativen Mobilitäten der Bleiclusterkationen dieser Arbeit mit Ionenmobilitätsmessungen von Shvartsburg et al.<sup>70</sup>

Werden die in dieser Arbeit erhaltenen relativen Mobilitäten mit den bisherigen Ergebnissen verglichen, so findet sich eine vollständige Übereinstimmung innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen der Messwerte (1,5 %) dieser Arbeit; im Mittel unterscheiden sich die Werte um lediglich 0,7 %, was die in dieser Arbeit erhaltenen Resultate stützt. Für alle Clustergrößen werden in beiden Arbeiten Werte nahe 1 gefunden, wobei für  $n = 14$  ein lokales Minimum zu verzeichnen ist, was die Zuordnung einer prolaten Struktur bestätigt.

Während für die Bleiclusterkationen demnach  $\text{Pb}_{14}^+$  strukturell eine Ausnahme bildet, stellt für die entsprechenden Anionen  $\text{Pb}_{15}^-$  einen Spezialfall dar, für den ein anderes Strukturmotiv gefunden wird. Insgesamt finden sich, in Übereinstimmung mit den bisherigen Resultaten von Wang et al.<sup>66</sup> beziehungsweise Rajesh et al.<sup>67</sup>, in einem direkten Vergleich der beiden Ladungszustände übereinstimmend kompakte, zumeist kugelförmige Strukturen, die sich im Einzelnen jedoch für Anionen und Kationen unterscheiden. Lediglich für  $n = 4, 5$  und  $7$  werden identische Struktur motive (prolate Rhomben, trigonale Bipyramiden beziehungsweise pentagonale Bipyramiden) gefunden. Die Clusteranionen favorisieren demnach sehr stark das Strukturmotiv der Deltapolyeder, das für alle Clustergrößen mit Ausnahme des  $\text{Pb}_4^-$  und  $\text{Pb}_{15}^-$  erhalten wird. Für die Bleiclusterkationen hingegen ist das Motiv der Deltapolyeder weit weniger ausgeprägt, bereits  $\text{Pb}_6^+$  weist eine abweichende Geometrie auf, ebenso wie die Größen ab  $n = 9$ ;  $\text{Pb}_{15}^+$  folgt wieder dem Deltapolyedermotiv. Hier kann ein Vergleich zu den bereits in Kapitel 4.2.1 dargestellten closo-Hydridoboraten  $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$ , die ebenfalls ausschließlich deltapolyedrische Strukturen aufweisen, gezogen werden. Werden für Blei die tiefliegenden äußeren s-Elektronen vernachlässigt, kann ein Bleiatom als isovalenzelektronisch zu den BH-Einheiten angesehen werden, aus denen die Hydridoborate gebildet sind. Die Bleiclusteranionen besitzen damit, im Vergleich zu den zweifach negativ geladenen closo-Hydridoboraten, lediglich ein Elektron weniger und weisen identische Strukturen auf; der Einfluss des fehlenden Elektrons auf die Geometrie ist offenbar gering. Im Fall der Bleiclusterkationen hingegen fehlen bereits drei Elektronen zu den Hydridoboraten, sodass hier ein deutlich stärkerer Einfluss auf die Strukturen erfolgt, der dazu führt, dass Deltapolyeder als Geometrien nicht mehr bevorzugt werden.

Insbesondere auffallend sind die strukturellen Unterschiede zwischen Anionen und Kationen im Bereich der Clustergrößen 12 und 13, die auf einem ikosaedrischen Motiv beruhen. Während sich für  $\text{Pb}_{12}^+$  sowie  $\text{Pb}_{12}^-$ , letzteres in Übereinstimmung mit Ergebnissen aus Photoelektronenspektren<sup>74</sup> dieser Clustergröße, einheitlich ein (verzerrter) Ikosaeder findet, stellt  $\text{Pb}_{13}^+$  einen gefüllten Ikosaeder dar, wohingegen  $\text{Pb}_{13}^-$  die Geometrie des einfach überkappten  $\text{Pb}_{12}^-$  aufweist. Die strukturelle Ähnlichkeit von  $\text{Pb}_{12}^-$  und  $\text{Pb}_{13}^+$  als Ikosaeder lässt sich über eine identische Zahl der relevanten Elektronen beider Cluster erklären. Werden entsprechend je Bleiatom lediglich zwei

Elektronen berücksichtigt, besitzt  $\text{Pb}_{13}^+$  ebenso viele Elektronen wie das einfach negativ geladene  $\text{Pb}_{12}^-$ , da formal ein zusätzliches Atom mit lediglich einem Elektron (da  $\text{Pb}_{13}^+$ ) in die Mitte des Ikosaeders eingebaut wird. Analog lässt sich auch das identische Strukturmotiv von  $\text{Pb}_{14}^-$  und  $\text{Pb}_{15}^+$  erklären, bei dem wiederum in die  $D_{6d}$ -Struktur des  $\text{Pb}_{14}^-$  ein zusätzliches Atom im Zentrum eingebaut wird. Auch hier ergibt sich formal für das Zentralatom lediglich ein Elektron, sodass die beiden Cluster isoelektronisch zueinander sind.

Die Stabilitäten der jeweiligen Clustergröße gegenüber Fragmentation korrelieren mit den aufgezeigten strukturellen Unterschieden. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 29 die gemessenen Fragmentationsspektren der  $\text{Pb}_{12}$ - und  $\text{Pb}_{13}$ -Cluster gegenübergestellt (Driftzellendruck 8 mbar, Injektionsenergien 200 eV für die Anionen beziehungsweise 550 eV für die Kationen, jeweils Raumtemperatur). Während für die beiden (verzerrt) ikosaedrischen  $\text{Pb}_{12}$ -Cluster ähnliche Stabilitäten gefunden werden, sind die Unterschiede für die beiden  $\text{Pb}_{13}$ -Cluster signifikant.  $\text{Pb}_{13}^-$  zerfällt bereits unter den experimentell eingesetzten 200 eV Injektionsenergie nahezu vollständig, wohingegen  $\text{Pb}_{13}^+$  noch bei einer deutlich höheren Energie von 550 eV zu einem wesentlichen Anteil

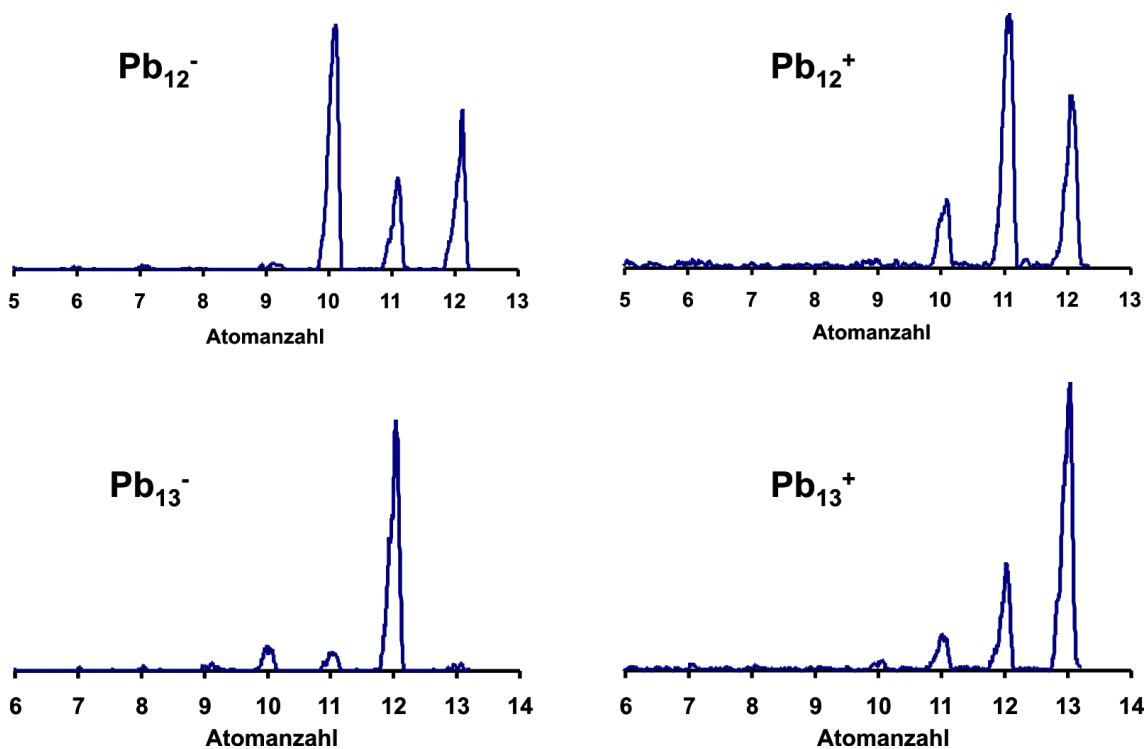


Abbildung 29: Fragmentationsspektren für  $\text{Pb}_{12}^-$  und  $\text{Pb}_{13}^-$  sowie  $\text{Pb}_{12}^+$  und  $\text{Pb}_{13}^+$  (Driftzellendruck 8 mbar, Injektionsenergie 200 eV beziehungsweise 550 eV, Raumtemperatur)

unfragmentiert vorliegt, demnach resultierend aus der hochsymmetrischen Geometrie des gefüllten Ikosaeders deutlich stabiler ist. Dies ist aus den berechneten Fragmentationsenergien zu erwarten, woraus für  $\text{Pb}_{13}^+$  mit 2,28 eV eine wesentlich höhere Energie gemäß einer größeren Stabilität vorliegt als im Fall des  $\text{Pb}_{13}^-$ , für dessen Fragmentation lediglich 1,26 eV aufgebracht werden müssen (vgl. Tabelle 2 sowie Tabelle 5). Auch die Kohäsionsenergien bestätigen diesen Befund, da für  $\text{Pb}_{13}^+$  ein Maximum, für  $\text{Pb}_{13}^-$  hingegen ein Minimum gefunden wird (Abbildung 22 sowie Abbildung 27). Demnach ist für kationische Bleicluster eine Größe von 13 Atomen favorisiert, für anionische Cluster hingegen  $n = 12$  bevorzugt.

Unabhängig von ihrem Ladungszustand folgen die Bleiclusterionen in ihrem Fragmentationsverhalten den energetisch stabilsten Fragmentationskanälen; sie weisen entsprechend einen Wechsel im Fragmentationsverhalten im Bereich  $n = 14$  und  $n = 15$  auf. In beiden Fällen wird für die größeren Cluster ein Zerfall in zwei Untereinheiten relevant (siehe Abbildung 30 sowie Tabelle 2 und Tabelle 5), während die kleineren Cluster Einheiten von einem beziehungsweise zwei Atomen abspalten.

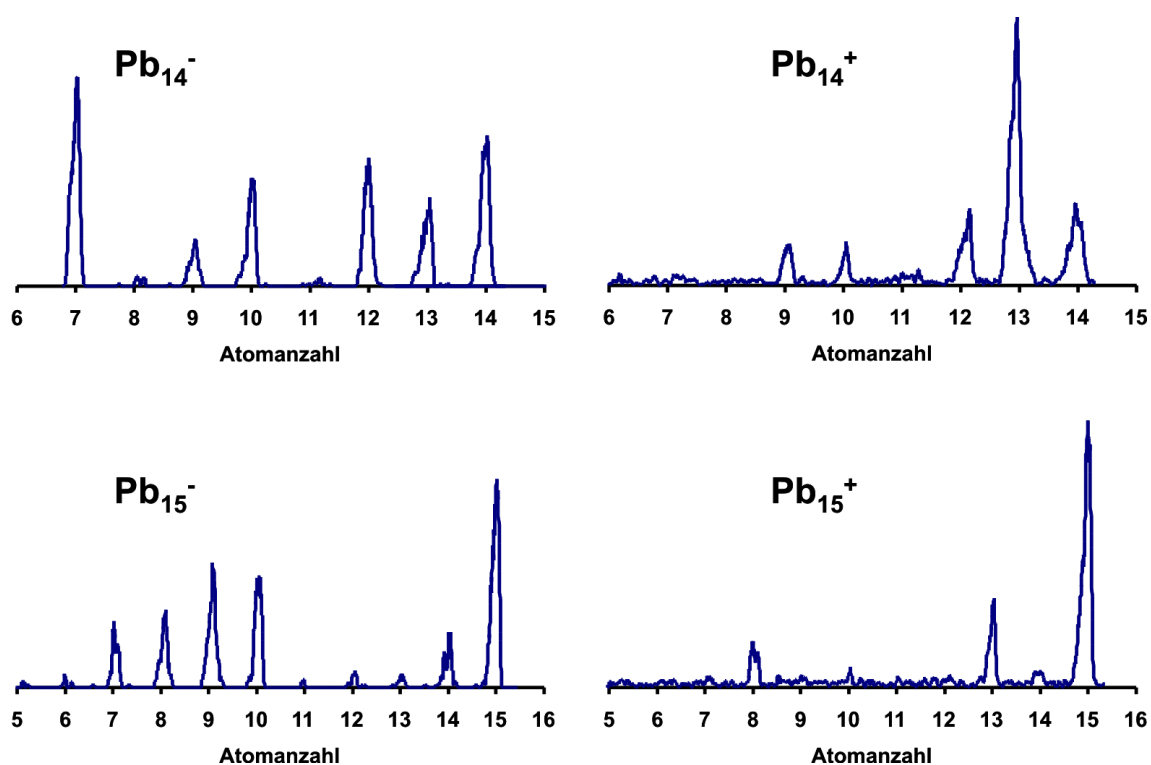


Abbildung 30: Fragmentationsspektren für  $\text{Pb}_{14}^-$  und  $\text{Pb}_{15}^-$  sowie  $\text{Pb}_{14}^+$  und  $\text{Pb}_{15}^+$  (Driftzelldruck 8 mbar, Injektionsenergie 200 eV beziehungsweise 550 eV, Raumtemperatur)

In Übereinstimmung mit den Untersuchungen zur oberflächeninduzierten Dissoziation<sup>77</sup> findet sich analog zu den kleineren Clustergrößen für  $\text{Pb}_{14}^+$  ein Atomverlust sowie für  $\text{Pb}_{15}^+$  die Abspaltung zweier Atome als Hauptfragmentationskanal. Werden allerdings für  $\text{Pb}_{14}^+$  die Gesamthäufigkeiten der Fragmentationskanäle unter Bildung der Fragmentcluster  $\text{Pb}_{10}^+$  sowie  $\text{Pb}_9^+$  addiert und mit der Gesamthäufigkeit des Verlustes von ein und zwei Atomen verglichen, ergibt sich ein Verhältnis von 16 % zu 81 % (der Rest entfällt auf einen Verlust von drei Atomen). Für  $\text{Pb}_{15}^+$  folgen analog Werte von 41 % für die Bildung von Fragmentclusterionen mit sieben bis zehn Atomen beziehungsweise 48 % für den kombinierten Monomer- und Dimerverlust. Für  $\text{Pb}_{14}^-$  ist der Zerfall in zwei Untereinheiten unter Bildung von  $\text{Pb}_7^-$ ,  $\text{Pb}_9^-$  oder  $\text{Pb}_{10}^-$  mit einer relativen Gesamthäufigkeit der Kanäle von 55 % ebenfalls stärker vertreten als die Abspaltung eines und zweier Atome mit einer relativen Gesamthäufigkeit von 43 %. Bei  $\text{Pb}_{15}^-$  steigt die Bevorzugung des Zerfalls gemäß relativen Häufigkeiten von 76 % ( $\text{Pb}_6^-$  bis  $\text{Pb}_{10}^-$ ) gegenüber 19 % ( $\text{Pb}_{13}^-$  und  $\text{Pb}_{14}^-$ ) stark an. Als Erklärung hierfür kann die Kohäsionsenergie angeführt werden, die im Fall der Anionen schneller gegen den Wert des Festkörpers (2 eV)<sup>76</sup> geht als für die Kationen, sodass diese weniger bevorzugt große Cluster bilden.

## 5 Bismutcluster

### 5.1 Einleitung

Bismut ist das einzige Element der fünften Hauptgruppe, das als metallisch beschrieben wird; seine leichteren Homologen sind entweder Nichtmetalle (Stickstoff und Phosphor) oder Halbmetalle (Arsen und Antimon). Im Festkörper kann es eine Reihe von Modifikationen einnehmen, von denen das  $\alpha$ -Bismut die bei Raumtemperatur stabilste Form darstellt. Es besitzt, analog zu  $\alpha$ -Arsen und  $\alpha$ -Antimon, eine rhomboedrische Struktur, die aus parallel angeordneten Doppelschichten mit drei nächsten Nachbarn innerhalb der Schicht sowie drei weiteren Nachbarn in der angrenzenden Schicht aufgebaut ist. Der Abstand zwischen den Schichten verringert sich hierbei von Arsen bis Bismut, bei dem der Unterschied der Distanzen innerhalb ( $3,072 \text{ \AA}$ ) und zwischen den Schichten ( $3,529 \text{ \AA}$ ) so gering ist, dass jedes Bismutatom näherungsweise von sechs anderen oktaedrisch umgeben ist, entsprechend einer kubischen Metallstruktur. Unter Hochdruck bildet sich aus  $\alpha$ -Bismut kubisch-raumzentriertes  $\zeta$ -Bismut. In der Flüssigkeit liegen  $\text{Bi}_4$ -Einheiten wie im Fall des Arsens und Antimons vor, im Festkörper jedoch kommt, in Analogie zu Antimon, keine  $\text{Bi}_4$ -basierte Form vor, wie sie in weißem Phosphor ( $\text{P}_4$ ) und gelbem Arsen ( $\text{As}_4$ ) gefunden wird.<sup>78,79</sup> Auffallend ist außerdem der niedrige Schmelzpunkt von  $271^\circ\text{C}$ . Neben seiner Festkörpereigenschaften ist Bismut insbesondere für eine große Anzahl von Polykationen  $\text{Bi}_n^{m+}$  in seinen Salzschnmelzen bekannt. Unter ihnen sind  $\text{Bi}_5^{3+}$ ,  $\text{Bi}_6^{2+}$  und  $\text{Bi}_8^{2+}$  klassische Beispiele für Elektronenmangelverbindungen, die den Wade-Regeln folgen.  $\text{Bi}_9^{5+}$  hingegen ist ein Vertreter, der eine Geometrie abweichend von der aus den Elektronenabzählregeln vorhergesagten einnimmt.<sup>80,81</sup>

Die frühesten experimentellen Untersuchungen an Bismutclustern in der Gasphase stammen aus den späten 1980er Jahren, als Massenspektren der neutralen und geladenen Cluster aufgenommen wurden.<sup>82,83,84</sup> Ein Vergleich zwischen den Ladungszuständen ergab, dass für die neutralen Cluster lediglich Größen bis fünf Atome gefunden wurden, die geladenen Clusterionen jedoch bis 15 Atome im Spektrum vertreten waren, wobei unterschiedliche Häufigkeitsmaxima auftraten. Für das anionische System fanden sich  $\text{Bi}_2^-$  und  $\text{Bi}_5^-$  mit auffallend großer Häufigkeit, im Fall der kationischen Cluster erwiesen sich die ungeradzahigen Clustergrößen mit  $n = 3, 5$  und  $7$  als besonders stabil, was sich mit den nach den Wade-Regeln zu erwartenden Stabilitäten deckt.<sup>83</sup>



Parallel dazu wurden Fragmentationsuntersuchungen an den positiv geladenen Bismutclustern durchgeführt.<sup>10,11,85</sup> Photofragmentation<sup>10</sup> der kleinen Cluster bis acht Atome lieferte einen kontinuierlichen Übergang in den bevorzugten Fragmentationskanälen von der Abspaltung zweier Atome für  $\text{Bi}_4^+$  und  $\text{Bi}_5^+$  über den Verlust dreier Atome für  $n = 6$  und  $7$  bis hin zu dem Zerfall in zwei Tetramere für  $\text{Bi}_8^+$ . Fragmentationsuntersuchungen über kollisionsinduzierte Dissoziation<sup>11</sup> lieferten für  $\text{Bi}_8^+$  dasselbe Ergebnis, die kleineren Cluster hingegen fragmentierten einheitlich unter Bildung eines ungeradzahigen Tochterions, was auf eine erhöhte Stabilität der ungeradzahigen Clusterkationen hindeutete. Für die zudem untersuchten größeren Cluster mit  $n = 9$  bis  $14$  setzte sich die Abspaltung eines neutralen Tetramers mit Ausnahme des  $\text{Bi}_{10}^+$  fort, für das stattdessen unter Verlust von zwei Atomen  $\text{Bi}_8^+$  gebildet wurde. Die Dissoziation durch Kollision mit einer HOPG-Oberfläche<sup>85</sup> lieferte bevorzugt den Verlust von Dimeren für die kleineren Clusterkationen bis sechs Atome, für  $\text{Bi}_7^+$  und  $\text{Bi}_8^+$  wurden wiederum  $\text{Bi}_3^+$  beziehungsweise  $\text{Bi}_4^+$  als Fragmente gebildet, was einen Tetramerverlust impliziert. Hohe Kollisionsenergien von mehr als  $200 \text{ eV}$  verschoben das Spektrum der gebildeten Tochterionen zu kleineren Clustergrößen mit einem bis drei Atomen.

Neben dem Fragmentationsverhalten der Bismutcluster war insbesondere deren geometrische und elektronische Struktur Gegenstand experimenteller Forschungsarbeiten. Für die ungeladenen Cluster wurden in einem Stern-Gerlach-Experiment<sup>86</sup> magnetische Momente bestimmt, die kationischen Dimere wurden über Photoelektronenspektroskopie<sup>87</sup> untersucht. Neben den Kationen wurde auch eine Reihe von photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen an Bismutclusteranionen im Größenbereich bis 21 Atome durchgeführt.<sup>5,6,88,89</sup> Insbesondere wurde für  $\text{Bi}_5^-$  ein planarer aromatischer Ring gefunden, der auch von den übrigen Pnikogenclustern<sup>6</sup> gebildet wird. Quantenchemische Rechnungen zeigten ferner, dass die planare Struktur des  $\text{Bi}_5^-$  auch nach Einbau atomarer Gegenionen erhalten bleibt.<sup>90</sup>

Die quantenchemischen Berechnungen an Bismutclustern beschränkten sich lange Zeit auf einen engen Größenbereich bis maximal 5 Atome, der zum Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen herangezogen wurde.<sup>91,92</sup> Erst 2008 folgte eine Reihe von systematischen quantenchemischen Untersuchungen an allen drei Ladungszuständen. Jia et al.<sup>93</sup> und Gao et al.<sup>94</sup> analysierten den Größenbereich bis 14 beziehungsweise 13 Atome der neutralen und anionischen Cluster und fanden übereinstimmend kompakte kleinere Cluster gefolgt von prolaten Strukturen für die größeren. Die aus der Differenz zwischen dem höchsten besetzten und dem niedrigsten unbesetzten Orbital sowie den Bindungsenergien abgeleiteten Stabilitäten zeigten zudem Oszillationen zwischen ungeraden und geraden Clustern, wobei im Fall der neutralen Cluster die geraden Atomanzahlen zu stabileren Systemen führten, für die anionischen sich hingegen ungerade Atomanzahlen als stabiler erwiesen, was als Indiz für eine elektronisch

bedingte Stabilität gedeutet wurde. Die erhaltenen Strukturen wiesen zudem mehrheitlich drei Bindungen je Bismutatome auf, was sich aus einer geringen s-p-Hybridisierung erklärt, sodass die Bildung von drei Bindungen aus Sicht der Absättigung der Bismutatome vorteilhaft ist, was in Kombination mit den prolaten Strukturen auf einen weniger metallischen Charakter der Bismutcluster hinweist. Yuan et al.<sup>95</sup> erweiterten den untersuchten Bereich der neutralen Cluster auf bis zu 24 Atome und fanden für die Clustergrößen ab circa 15 Atomen sehr ausgedehnte Strukturen aus zum Teil lose gebundenen Einheiten. Sie fügten zudem quantenchemische Rechnungen an den Kationen im entsprechenden Größenbereich hinzu und fanden analoge Strukturen, die sich mit zunehmender Atomanzahl von kompakten Geometrien zu prolaten Strukturen aus stabilen Untereinheiten entwickelten; sie beschrieben es als Tendenz zur Bildung amorpher Strukturen. Die Lücke zwischen dem höchsten besetzten und dem niedrigsten unbesetzten Orbital lieferte neben höheren Stabilitäten für die neutralen Cluster mit gerader Atomanzahl insbesondere geringere Stabilitäten für die Clusterkationen mit gerader Atomanzahl verglichen mit den ungeradzahlig Clustergrößen (analog zu dem Verhalten der anionischen Cluster). Neben den strukturellen Eigenschaften berechneten Yuan et al.<sup>95</sup> ferner die energetisch bevorzugten Fragmentationskanäle und fanden hier für die neutralen Cluster ab einem Mutterion mit acht Atomen einheitlich einen Zerfall unter Bildung eines neutralen  $\text{Bi}_4$ -Clusters, dessen Fragmentationsenergie (in zwei  $\text{Bi}_2$ -Einheiten) sich wiederum als besonders hoch erwies. Für die Kationen fand sich, in Übereinstimmung mit dem Experiment von Geusic et al.<sup>10</sup>, ab  $\text{Bi}_8^+$  ein analoges Verhalten, während die kleineren Cluster bevorzugt ein oder zwei Atome abspalten um gemäß der größeren Stabilität Cluster mit ungerader Atomanzahl zu bilden. Als zweitgünstigster Fragmentationskanal der größeren Cluster wurde zudem die Bildung eines  $\text{Bi}_7^+$  als Tochterion festgestellt, was auf eine erhöhte Stabilität dieser Clustergröße hinweist, die sich mit einem Maximum der Bindungsenergie deckt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Bismutclusterkationen im Bereich bis 14 Atome sowie die Anionen im Bereich bis acht Atome auf Strukturen und Energetik hin untersucht; größere Anionen waren aufgrund zu geringer Intensitäten experimentell nicht zugänglich. Das nachfolgende Kapitel fasst daher zunächst die Ergebnisse für die Kationen zusammen, in Kapitel 5.3 werden analog die Anionen dargestellt. Abschnitt 5.4 stellt die beiden Ladungszustände sowie wesentliche Beiträge aus der Literatur vergleichend gegenüber.

## 5.2 Bismutclusterkationen

### 5.2.1 Stoßquerschnitte und Strukturen

Die bei einem Driftzellendruck von 7 mbar und einer Injektionsenergie von 350 eV bei Raumtemperatur experimentell erhaltenen Stoßquerschnitte der Bismutclusterkationen für einen Größenbereich von 4 bis 14 Atomen sind in Abbildung 31 dargestellt; die zugehörigen Zahlenwerte finden sich in Tabelle 8. Die Querschnitte nehmen mit steigender Atomanzahl des Clusters gemäß einem linearen Trend zu. Eine Ausnahme bildet hierbei lediglich  $\text{Bi}_9^+$ , für das eine Abweichung hin zu größeren Werten auftritt.

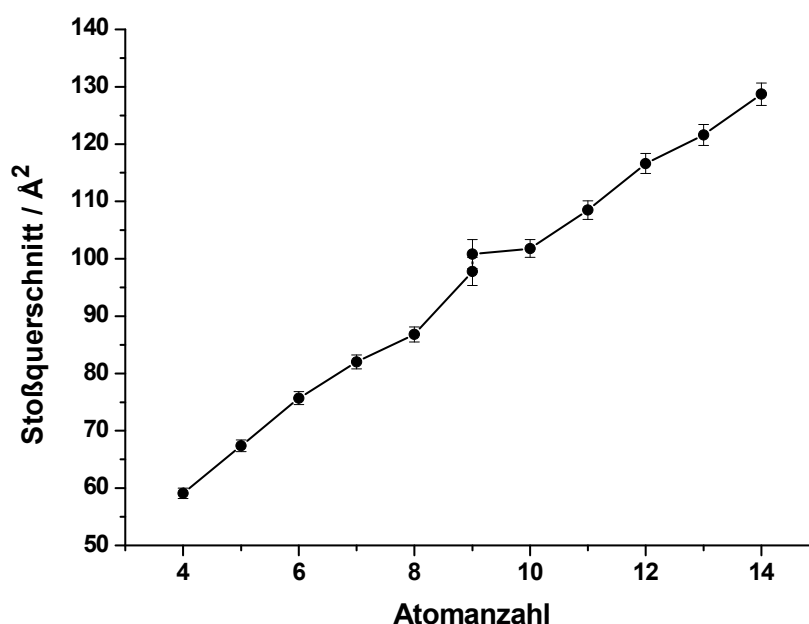


Abbildung 31: experimentell erhaltene Stoßquerschnitte der Bismutclusterkationen (Driftzellendruck 7 mbar, Injektionsenergie 350 eV, Raumtemperatur)

$\text{Bi}_9^+$  stellt zusätzlich einen weiteren Sonderfall unter den in dieser Arbeit untersuchten Bismutclusterkationen dar, da hier, im Gegensatz zu allen anderen Größen, experimentell mehrere nebeneinander vorliegende Isomere gefunden werden. In Abbildung 32 sind die erhaltenen Ankunftszeitverteilungen für  $\text{Bi}_8^+$  und  $\text{Bi}_9^+$  gegenübergestellt. Entscheidend ist hierbei die Halbwertsbreite der einzelnen Verteilungen, die für  $\text{Bi}_8^+$  mit 0,019 ms im für ein einzelnes Isomer erwarteten Bereich liegt, für  $\text{Bi}_9^+$  mit 0,035 ms jedoch deutlich größer ist. Aus den Halbwertsbreiten  $\Delta t$  lässt sich eine effektive Auflösung der einzelnen Clustergrößen berechnen, indem die jeweilige Driftzeit, entsprechend dem Maximum der Ankunftszeitverteilung  $t_{\text{max}}$ , durch die Halbwertsbreite geteilt wird (vgl. Abbildung 32).

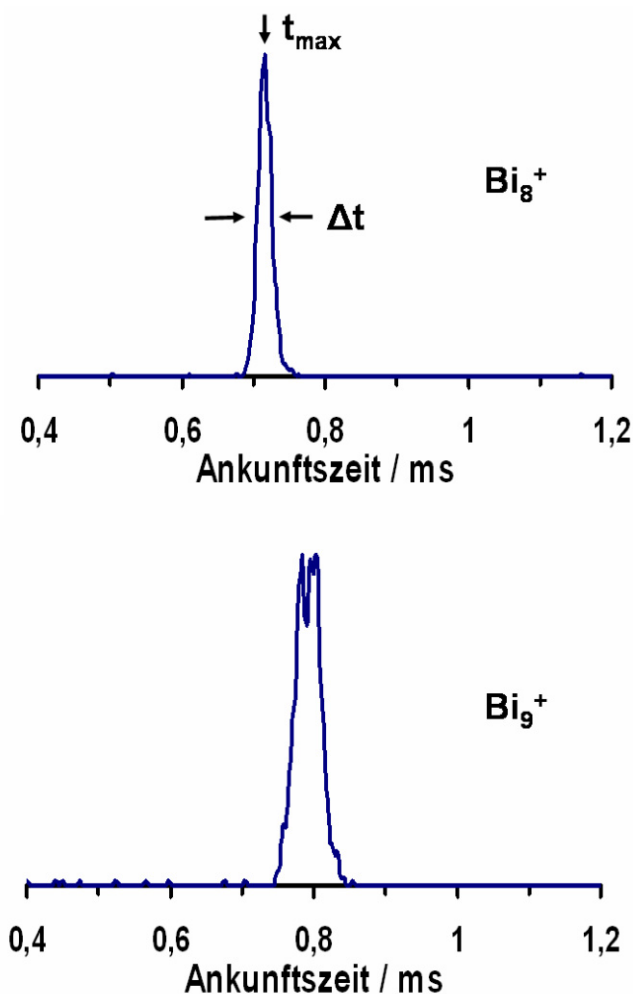


Abbildung 32: Vergleich der Ankunftszeitverteilungen für  $\text{Bi}_8^+$  und  $\text{Bi}_9^+$  (Driftzelldruck 6 mbar, Driftzellspannung 340 V, Injektionsenergie 350 eV, Raumtemperatur)

Tabelle 7: Auflösungen ( $t_{\text{max}}/\Delta t$ ) der experimentell erhaltenen Ankunftszeitverteilungen der Bismutclusterkationen (Driftzelldruck 7 mbar, Driftzellspannung circa 335 V, Injektionsenergie 350 eV, Raumtemperatur). Die angegebenen Werte sind Mittelwerte.

Clustergröße	Auflösung	Clustergröße	Auflösung
4	$36 \pm 2$	10	$33 \pm 2$
5	$34 \pm 1$	11	$34 \pm 2$
6	$37 \pm 2$	12	$38 \pm 2$
7	$35 \pm 3$	13	$37 \pm 3$
8	$38 \pm 1$	14	$35 \pm 4$
9	$24 \pm 1$		

Ein Vergleich der so ermittelten Auflösungen  $t_{\max}/\Delta t$  für alle untersuchten Clustergrößen in Tabelle 7 zeigt, dass die Auflösung bei  $\text{Bi}_9^+$  mit einem Wert von 24 deutlich unterhalb der der übrigen Größen liegt, deren Werte von 33 bis 38 der apparativen Auflösung entsprechen. Demnach liegen für  $\text{Bi}_9^+$  mehrere Isomere vor, die sich auf der Zeitskala des Experimentes nicht ineinander umwandeln, da in diesem Fall eine schmale Ankunftszeitverteilung, näherungsweise in der Mitte der für die einzelnen Isomere erwarteten Verteilungen gelegen, detektiert würde.<sup>96</sup> Die Stoßquerschnitte der Isomere unterscheiden sich jedoch auch nicht ausreichend, um eine vollständige Auftrennung in einzelne Signale zu ermöglichen. Auch bei Messungen unter gekühlten Driftzellbedingungen gelang es nicht, die Signale zu separieren. Die Zuordnung zweier Isomere wird durch eine Anpassung zweier überlagerter Gaußverteilungen, die analog zu  $\text{Bi}_8^+$  eine Halbwertsbreite von 0,019 ms aufweisen, an das für  $\text{Bi}_9^+$  erhaltene Signal bestätigt (s. Abbildung 33). Die Differenz der beiden Querschnitte beträgt demzufolge circa 3 %, sodass sich aus der gemessenen Ankunftszeitverteilung die experimentellen Stoßquerschnitte  $97,8 \text{ \AA}^2$  und  $100,8 \text{ \AA}^2$  für die vorliegenden Isomere ergeben. Infolge der Ungenauigkeiten bei der Abschätzung der einzelnen Ankunftszeitverteilungen aus der real gemessenen ergibt sich entsprechend ein größerer zu berücksichtigender Fehlerbereich für den experimentellen Wert beider Isomere von jeweils 2,5 %, im Gegensatz zu 1,5 % in allen anderen Fällen (s. auch Kapitel 3.4).

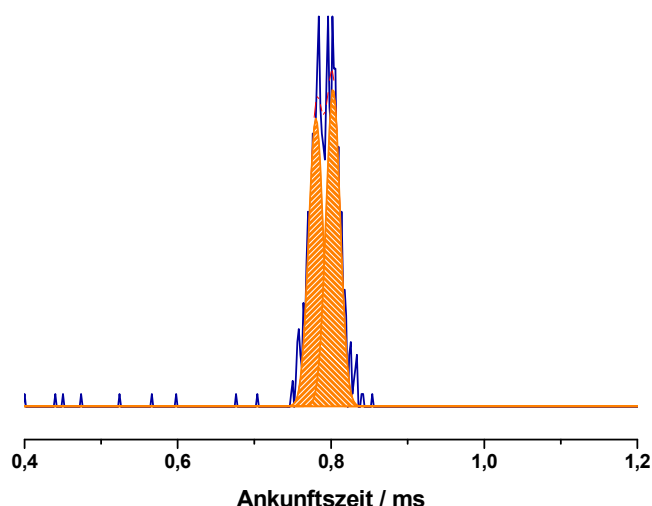


Abbildung 33: Anpassung zweier Gaußkurven, jeweils mit einer für ein Isomer typischen Halbwertsbreite, an die Ankunftszeitverteilung des  $\text{Bi}_9^+$  (Driftzelldruck 6 mbar, Driftzellspannung 340 V, Injektionsenergie 350 eV, Raumtemperatur)

Im Folgenden sollen die aus den in Kapitel 3.3.1 dargestellten quantenchemischen Rechnungen erhaltenen Strukturkandidaten der einzelnen Clustergrößen vorgestellt sowie eine Zuordnung zu den experimentellen Resultaten vorgenommen werden. Die Energien und Stoßquerschnitte der für die Strukturzuordnung verwendeten quantenchemischen Strukturkandidaten sind in Tabelle 8 zusammengefasst und den experimentellen Stoßquerschnitten gegenübergestellt. Die zugehörigen Geometrien sind in Abbildung 34 dargestellt, wobei das Strukturmotiv einer korbartigen  $\text{Bi}_8$ -Einheit farblich hervorgehoben wurde (s. Abschnitt  $\text{Bi}_8^+$ ). Mit Ausnahme des  $\text{Bi}_5^+$  und  $\text{Bi}_7^+$ , wurde die Auflistung auf diejenigen Strukturen beschränkt, deren Energie innerhalb einer Grenze von 0,3 eV über der des globalen Minimums liegt. Insbesondere für die größeren Clustergrößen ab 11 Atomen finden sich teilweise mehrere strukturell sehr ähnliche Kandidaten innerhalb geringer Energiedifferenzen, sodass in diesen Fällen die Auswahl der dargestellten Strukturen auf die energetisch tiefstliegenden Vertreter des jeweiligen Strukturmotives beschränkt wurde (da eine eindeutige Zuordnung zu einer einzelnen Struktur in diesen Fällen ohnehin nicht möglich ist). Die letztlich zugeordneten Strukturen der einzelnen Clustergrößen sind zusammen mit den entsprechenden Stoßquerschnitten im Anschluss an die folgenden Ausführungen in Abbildung 35 noch einmal grafisch zusammengefasst und den experimentellen Ergebnissen gegenübergestellt.

### $\text{Bi}_5^+$

Als Kalibrierungspunkt für dieses System wurde  $\text{Bi}_5^+$  gewählt, da, wie aus Tabelle 8 ersichtlich, die als globales Minimum 5-I gefundene quadratische Pyramide eindeutig die günstigste Struktur darstellt. Sowohl eine trigonale Bipyramide (5-II, 0,51 eV) als auch eine zweidimensionale ringförmige Struktur (5-III, 1,6 eV) sind bereits infolge der deutlich höheren Energien auszuschließen. Für den Schwellenwert der Elektronendichte ergibt sich durch Anpassung an den experimentellen Stoßquerschnitt von  $67,4 \text{ \AA}^2$  ein Wert von  $0,0172 \text{ \AA}^{-3}$ . Basierend auf diesem Wert wurden die aufgeführten Querschnitte der Strukturkandidaten der übrigen Clustergrößen berechnet.

### $\text{Bi}_4^+$

Für  $\text{Bi}_4^+$  wird in den quantenchemischen Rechnungen ein verzerrter Tetraeder (4-I) mit  $D_{2d}$ -Symmetrie gefunden, wie es angesichts der tetraedrischen  $\text{Bi}_4$ -Einheiten in flüssigem Bismut zu erwarten ist. Sein Stoßquerschnitt ( $59,6 \text{ \AA}^2$ ) stimmt mit dem experimentellen Wert von  $59,1 \text{ \AA}^2$  überein, sodass diese Geometrie experimentell bestätigt wird.

Tabelle 8: relative Energien der quantenchemisch berechneten Strukturkandidaten der Bismutclusterkationen sowie berechnete und experimentelle Stoßquerschnitte. Der experimentelle Fehler beträgt für  $\text{Bi}_9^+$  2,5 %, für alle anderen Clustergrößen 1,5 %. Die Spinmultiplizitäten beschränken sich auf Singulett- und Dublettzustände, 5-II und 5-III sind Triplettzustände (die Zuordnung basiert auf den einkomponentigen Rechnungen).

Clustergröße	Isomer	Symmetrie	$\Delta E_{\text{TPSS}}$ (eV)	$\Omega_{\text{SEDI}}$ ( $\text{\AA}^2$ )	$\Omega_{\text{exp}}$ ( $\text{\AA}^2$ )
4	4-I	$D_{2d}$	0	59,6	59,1
5	5-I	$C_{4v}$	0	67,4	67,4
	5-II	$D_{3h}$	0,51	67,3	
	5-III	$C_s$	1,6	72,3	
6	6-I	$C_2$	0	75,0	75,7
	6-II	$C_s$	0,02	75,9	
	6-III	$C_{2v}$	0,04	77,4	
	6-IV	$C_2$	0,09	77,8	
7	7-I	$C_s$	0	82,0	82,0
	7-II	$C_{3v}$	0,54	80,9	
8	8-I	$D_{4d}$	0	86,1	86,8
	8-II	$C_s$	0,14	89,0	
9	9-I	$C_{3v}$	0	95,5	97,8
	9-II	$C_s$	0,18	94,4	
	9-III	$C_{3h}$	0,23	96,7	
	9-IV	$C_s$	0,27	100,6	
10	10-I	$C_{2v}$	0	99,7	101,8
	10-II	$C_s$	0,16	102,0	
11	11-I	$C_2$	0	107,6	108,5
	11-II	$C_s$	0,12	117,8	
12	12-I	$C_s$	0	115,8	116,6
	12-II	$C_s$	0,03	115,2	
13	13-I	$C_s$	0	119,4	121,6
	13-II	$C_1$	0,04	120,8	
14	14-I	$C_1$	0	126,8	128,7
	14-II	$C_s$	0	129,6	
	14-III	$C_s$	0,25	125,7	

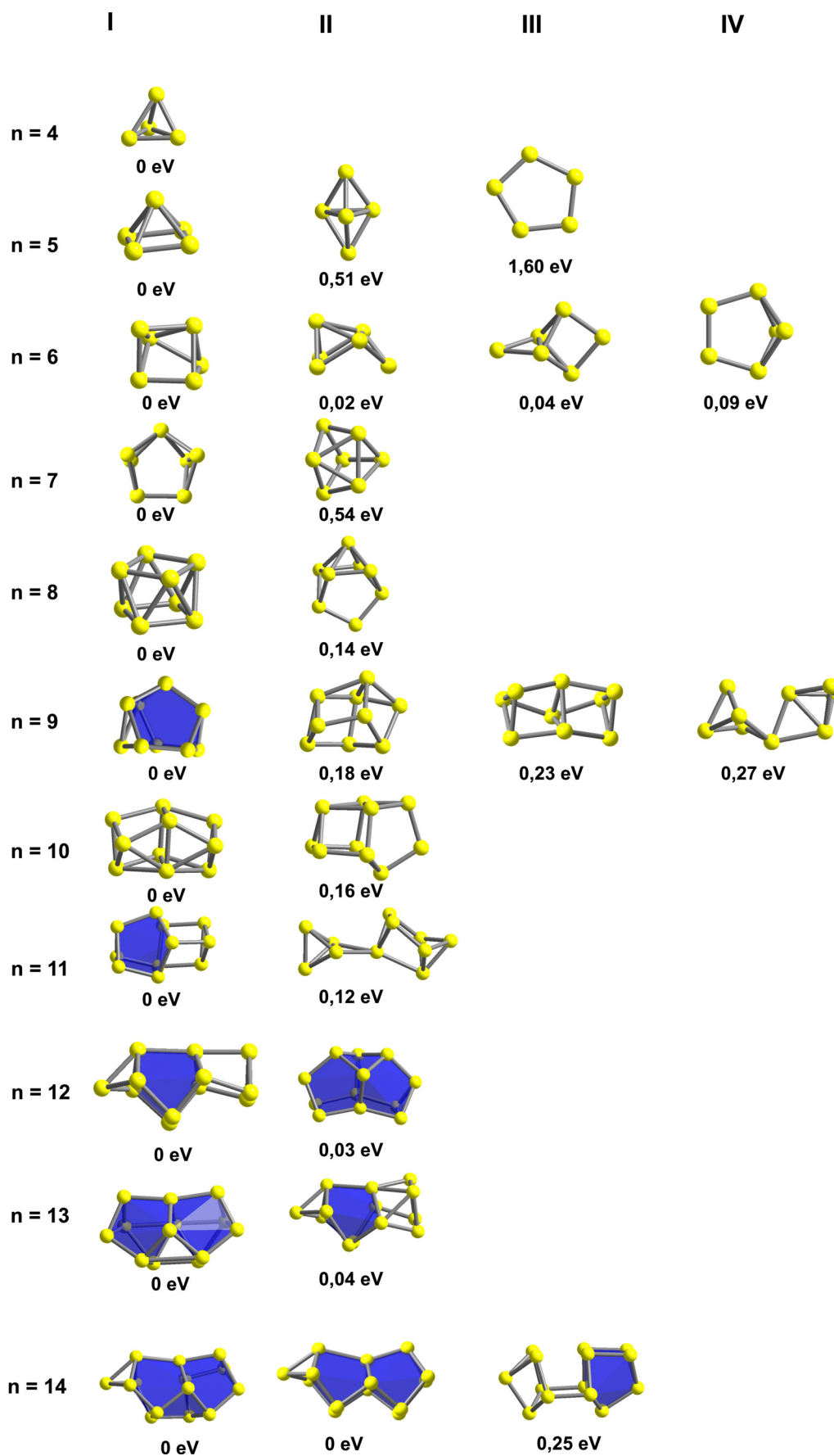


Abbildung 34: Strukturkandidaten und zugehörige Relativenergien der Bismutclusterkationen (vgl. Tabelle 8, Bindungslängenschwellwert 3,7 Å)



## **Bi<sub>6</sub><sup>+</sup>**

Für Bi<sub>6</sub><sup>+</sup> finden sich vier Strukturen innerhalb eines Energiebereichs von 0,1 eV. Das globale Minimum 6-I ist ein verzerrtes trigonales Antiprisma mit einem Stoßquerschnitt von 75,0 Å<sup>2</sup>. Eine einfach überkappte quadratische Pyramide (6-II) ist mit 0,02 eV nahezu isoenergetisch und liegt mit einem Querschnitt von 75,9 Å<sup>2</sup> ebenfalls innerhalb der experimentellen Grenze um den gemessenen Wert (75,7 Å<sup>2</sup>), sodass nicht zwischen diesen beiden Strukturmotiven unterschieden werden kann. Die beiden übrigen Isomere, eine überkappte trigonale Bipyramide (6-III, 0,04 eV) sowie eine überkappte Fünfringstruktur (6-IV, 0,09 eV), können jedoch infolge ihrer deutlich größeren Querschnitte (77,4 Å<sup>2</sup> beziehungsweise 77,8 Å<sup>2</sup>) ausgeschlossen werden, die mit 2,3 % beziehungsweise 2,8 % Abweichung zu dem experimentellen Wert jenseits des Fehlers der Methode liegen. Für Bi<sub>6</sub><sup>+</sup> kommen demnach ein trigonales Antiprisma sowie eine überkappte quadratische Pyramide als Strukturen infrage. Während die bei Raumtemperatur aus der Halbwertsbreite der Ankunftszeitverteilung bestimmte Auflösung von 37 im Bereich der übrigen Clustergrößen liegt (vgl. Tabelle 7), findet sich in den Messungen unter gekühlten Driftzellbedingungen (94 K) eine Auflösung von lediglich 32. Die Auflösung des Bi<sub>7</sub><sup>+</sup> beträgt zum Vergleich unter denselben Bedingungen wiederum 37 (verglichen mit 35 bei Raumtemperatur). Es ist daher durchaus möglich, dass in diesem Fall für Bi<sub>6</sub><sup>+</sup> beide Isomere nebeneinander in dem detektierten Signal vorliegen, da sie infolge der sehr geringen Differenz in den Stoßquerschnitten nicht aufgetrennt werden können. Die hohe Auflösung bei Raumtemperatur hingegen deutet darauf hin, dass hier eine schnelle Umwandlung der Isomere ineinander stattfindet, die dazu führen würde, dass lediglich eine schmale Ankunftszeitverteilung detektiert wird, dessen Wert zwischen denen der beiden Isomere liegt, wie es für Bi<sub>6</sub><sup>+</sup> tatsächlich der Fall ist (75,7 Å<sup>2</sup> gegenüber 75,0 Å<sup>2</sup> und 75,9 Å<sup>2</sup> für die beiden Isomere). Da 6-I und 6-II strukturell recht ähnlich sind, könnte eine solche Umwandlung zudem eine kleine Energiebarriere aufweisen.

## **Bi<sub>7</sub><sup>+</sup>**

Im Fall des Bi<sub>7</sub><sup>+</sup> findet sich analog zu Bi<sub>5</sub><sup>+</sup> ebenfalls nur eine einzige Struktur innerhalb von 0,5 eV. Das globale Minimum 7-I ist ein überkapptes trigonales Prisma, dessen Stoßquerschnitt (82,0 Å<sup>2</sup>) identisch zu dem experimentellen Wert von 82,0 Å<sup>2</sup> ist. Das energetisch nächstgelegene lokale Minimum 7-II weist eine Energiedifferenz von 0,54 eV auf und kann demnach bereits aus energetischen Aspekten ausgeschlossen werden. Sein Querschnitt von 80,9 Å<sup>2</sup> liegt zudem mit einer Abweichung von 1,4 % an der experimentellen Fehlergrenze, was die quantenchemischen Resultate untermauert, sodass eindeutig Struktur 7-I zugeordnet werden kann.

**Bi<sub>8</sub><sup>+</sup>**

Bi<sub>8</sub><sup>+</sup> weist wiederum lediglich zwei Struktur motive innerhalb der quantenchemischen Fehlergrenzen auf. Als globales Minimum 8-I findet sich ein quadratisches Antiprisma, das mit einem Querschnitt von 86,1 Å<sup>2</sup> 0,8 % unter dem experimentellen Wert (86,8 Å<sup>2</sup>) liegt. Das lokale Minimum 8-II mit einer Energiedifferenz von 0,14 eV ist ein zweifach überkapptes trigonales Prisma; sein Querschnitt liegt mit 89,0 Å<sup>2</sup> 2,5 % höher als der experimentelle Wert, sodass diese Struktur für Bi<sub>8</sub><sup>+</sup> definitiv ausgeschlossen werden kann. Das hier auftretende Struktur motiv besitzt jedoch, in leicht modifizierter Form, für die größeren Cluster besondere Relevanz. Es lässt sich als korbähnliche Geometrie mit einem einzelnen Atom als Henkel sowie den Seitenflächen aus zwei Dreiecken auffassen, auf die in diesem Fall ein einzelnes Atom aufgesetzt wurde. Für die nachfolgenden Clustergrößen wandert dieses zusätzliche Atom in eine Seitenfläche des Korbes, sodass der Korb dann auf einer Seite von drei, auf der anderen von vier Atomen begrenzt wird. Diese Baueinheit wird infolge ihrer Relevanz in den in Abbildung 34 dargestellten Strukturen farblich hervorgehoben.

**Bi<sub>9</sub><sup>+</sup>**

Wie bereits dargelegt, stellt Bi<sub>9</sub><sup>+</sup> einen Sonderfall dar, da experimentell mehrere Isomere (als verbreitertes Signal) gefunden werden, denen ein Querschnitt von 97,8 Å<sup>2</sup> beziehungsweise 100,8 Å<sup>2</sup> zugeordnet wird. Aus den quantenchemischen Rechnungen für Bi<sub>9</sub><sup>+</sup> ergeben sich vier Strukturkandidaten innerhalb einer Energiedifferenz von 0,3 eV. Das globale Minimum (9-I) basiert auf der für 8-II dargelegten (modifizierten) Korbstruktur (in Abbildung 34 farblich hervorgehoben) mit einem zusätzlichen Atom über der quadratischen Fläche. Der Stoßquerschnitt liegt mit 95,5 Å<sup>2</sup> 2,4 % unterhalb des kleineren der beiden experimentellen Werte und damit im größeren Fehlerbereich der Methode für diese Clustergröße. Das energetisch tiefstliegende lokale Minimum (9-II, 0,18 eV) hingegen besitzt, verglichen mit dem kleineren experimentellen Wert, einen um 3,5 % kleineren Querschnitt (94,4 Å<sup>2</sup>) und liegt damit außerhalb der Fehlergrenzen. Strukturkandidat 9-III, eine prolate Struktur aus gestaffelten Dreiecken, liegt mit 96,7 Å<sup>2</sup> wiederum innerhalb der Fehlergrenzen des kompakteren Isomers, besitzt jedoch eine relative Energie von 0,23 eV, sodass das globale Minimum als Struktur für das kompaktere der beiden Isomere zugeordnet werden kann.

Für das experimentell nachgewiesene Isomer mit einem Stoßquerschnitt von 100,8 Å<sup>2</sup> hingegen findet sich innerhalb des bisher dargelegten Energiebereichs keine Entsprechung in den quantenchemischen Strukturkandidaten, selbst das größte Isomer 9-III liegt noch 4,1 % unterhalb des experimentellen Stoßquerschnittes. Erst die vierte Struktur 9-IV besitzt mit 100,6 Å<sup>2</sup> einen zu dem experimentellen Wert passenden Stoßquerschnitt, liegt jedoch mit 0,27 eV energetisch sehr hoch. Messungen unter gekühlten Zellbedingungen ergaben allerdings keine abweichenden Resultate, da

weiterhin eine verbreiterte Ankunftszeitverteilung detektiert wurde und es ebenfalls nicht gelang, die Signale zu separieren.

### **Bi<sub>10</sub><sup>+</sup>**

Bi<sub>10</sub><sup>+</sup> ist die erste Clustergröße, für die sich anstelle eines kompakten globalen Minimums eine gestreckte Geometrie findet. 10-I lässt sich entsprechend aus 9-III durch Hinzufügen eines Atoms im mittleren Dreieck zu einem Viereck herleiten. Der Stoßquerschnitt dieser Struktur (99,7 Å<sup>2</sup>) liegt jedoch 2,1 % unterhalb des experimentellen Wertes von 101,8 Å<sup>2</sup>, sodass sie ausgeschlossen werden muss. Das energetisch günstigste lokale Minimum (0,16 eV) hingegen besitzt einen Querschnitt von 102,0 Å<sup>2</sup>, der nahezu identisch zu dem experimentellen Wert ist, sodass diese Struktur zugeordnet werden kann. Damit findet sich für Bi<sub>10</sub><sup>+</sup> zwar im Gegensatz zu Bi<sub>9</sub><sup>+</sup> keine Struktur, die direkt die korbartige Bi<sub>8</sub>-Einheit aufweist, jedoch eine Geometrie, die ebenfalls auf Struktur 8-II basiert, an die jetzt aber auf der Seite des zusätzlichen Atoms in 8-II zwei weitere Atome angebaut wurden.

### **Bi<sub>11</sub><sup>+</sup>**

Als globales Minimum 11-I für Bi<sub>11</sub><sup>+</sup> findet sich wiederum eine Struktur, die auf der korbartigen Bi<sub>8</sub>-Einheit, in diesem Fall kombiniert mit einer Bi<sub>3</sub>-Einheit, basiert. Als Stoßquerschnitt ergibt sich ein Wert von 107,6 Å<sup>2</sup>, der 0,8 % unterhalb der experimentell gefundenen 108,5 Å<sup>2</sup> liegt. Mit einer relativen Energie von 0,12 eV findet sich ein lokales Minimum (11-II), das eine offenere Struktur entsprechend einem deutlich größeren Querschnitt (117,8 Å<sup>2</sup>, damit 8,6 % über dem experimentellen Wert) aufweist, sodass diese Geometrie ausgeschlossen und das globale Minimum als vorliegende Struktur bestätigt werden kann.

### **Bi<sub>12</sub><sup>+</sup>**

Im Fall des Bi<sub>12</sub><sup>+</sup> ergeben sich in den quantenchemischen Rechnungen zwei Struktur motive, die beide die bereits für die kleineren Clustergrößen gefundenen typischen Bi<sub>8</sub>-Einheiten aufweisen und nahezu isoenergetisch sind. Eines der beiden Motive (12-I) ist eine Geometrie, die sich aus 11-I durch Addition eines einzelnen Atoms an den Bi<sub>8</sub>-Ring ableiten lässt, das andere (12-II, 0,03 eV) eine Struktur aus zwei Bi<sub>8</sub>-Einheiten, die sich eine gemeinsame Fläche teilen. Die Querschnitte betragen 115,8 Å<sup>2</sup> beziehungsweise 115,2 Å<sup>2</sup> und liegen demnach beide innerhalb der Fehlergrenzen um den experimentellen Wert von 116,6 Å<sup>2</sup>, sodass hier keine eindeutige Zuordnung getroffen werden kann.

**Bi<sub>13</sub><sup>+</sup>**

Auch für Bi<sub>13</sub><sup>+</sup> finden sich lediglich Strukturen, die die korbartigen Bi<sub>8</sub>-Einheiten beinhalten. Wiederum sind zwei Strukturmodelle mit einer Energiedifferenz von 0,03 eV nahezu isoenergetisch. 13-I besteht analog zu 12-II aus zwei Bi<sub>8</sub>-Einheiten mit gemeinsamer Fläche, 13-II ergibt sich aus 12-I durch Hinzufügen eines Atoms zu der Bi<sub>3</sub>-Einheit. Für diese Clustergröße ist jedoch, anders als für Bi<sub>12</sub><sup>+</sup>, eine eindeutige Zuordnung anhand des experimentellen Stoßquerschnittes (121,6 Å<sup>2</sup>) möglich, da lediglich 13-II mit einer Abweichung von 0,7 % innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen liegt, 13-I hingegen mit 119,4 Å<sup>2</sup> einen Querschnitt 1,8 % unterhalb des Experimentes besitzt.

**Bi<sub>14</sub><sup>+</sup>**

Bi<sub>14</sub><sup>+</sup> zeigt, wie die Clustergrößen vorher, wieder nur mögliche Strukturkandidaten, die Bi<sub>8</sub>-Korbeinheiten beinhalten. 14-I und 14-II sind innerhalb von 0,01 eV isoenergetisch und jeweils aus zwei Bi<sub>8</sub>-Einheiten plus einem zusätzlichen Atom aufgebaut. Sie liegen mit 0,7 % beziehungsweise 1,5 % Abweichung von dem experimentell erhaltenen Wert (128,7 Å<sup>2</sup>) innerhalb der Fehlergrenzen, sodass hier keine eindeutige Zuordnung möglich ist. 14-III besitzt im Gegensatz dazu lediglich eine Bi<sub>8</sub>-Einheit, kombiniert mit einem trigonalen Prisma, und kann aufgrund der hohen relativen Energie von 0,25 eV und des geringen Stoßquerschnittes von 125,7 Å<sup>2</sup>, entsprechend einer Abweichung von 2,3 %, ausgeschlossen werden. Für Bi<sub>14</sub><sup>+</sup> wird demnach wie bereits für Bi<sub>13</sub><sup>+</sup>, eine Struktur mit zwei Bi<sub>8</sub>-Einheiten deutlich bevorzugt.

Zusammenfassend sind die Resultate der Strukturzuordnung in Abbildung 35 dargestellt. Neben den experimentellen Stoßquerschnitten (rote Kreise) mit den entsprechenden Fehlerbalken sind die Werte der zugehörigen Strukturkandidaten (leere Kreise) aufgetragen. In den Fällen, in denen keine eindeutige Zuordnung zu einer einzelnen Struktur möglich war, wurde die jeweils energetisch günstigste Struktur ausgewählt. Für Bi<sub>9</sub><sup>+</sup>, bei dem lediglich die Struktur des globalen Minimums zufriedenstellend zugeordnet werden konnte, ist lediglich diese dargestellt.

Wie aus dem Verlauf der experimentellen Stoßquerschnitte erwartet, folgen die Bismutclusterkationen einem einheitlichen strukturellen Aufbau von kompakten Strukturen hin zu prolaten Geometrien für die Clustergrößen mit mehr als neun Atomen; die mittlere Bindungslänge der Cluster liegt mit circa 3,1 Å im Bereich der im α-Bismut gefundenen Abstände (vgl. Kapitel 5.1). Insbesondere relevant ist dabei die farblich hervorgehobene korbartige Bi<sub>8</sub>-Einheit, die sich für alle Clustergrößen ab n = 9, in Bi<sub>10</sub><sup>+</sup> in modifizierter Form, findet. Vor allem aus der Betrachtung der Clustergrößen 11 bis 14 wird die Bevorzugung der Korbstruktur als Baueinheit deutlich. Während für

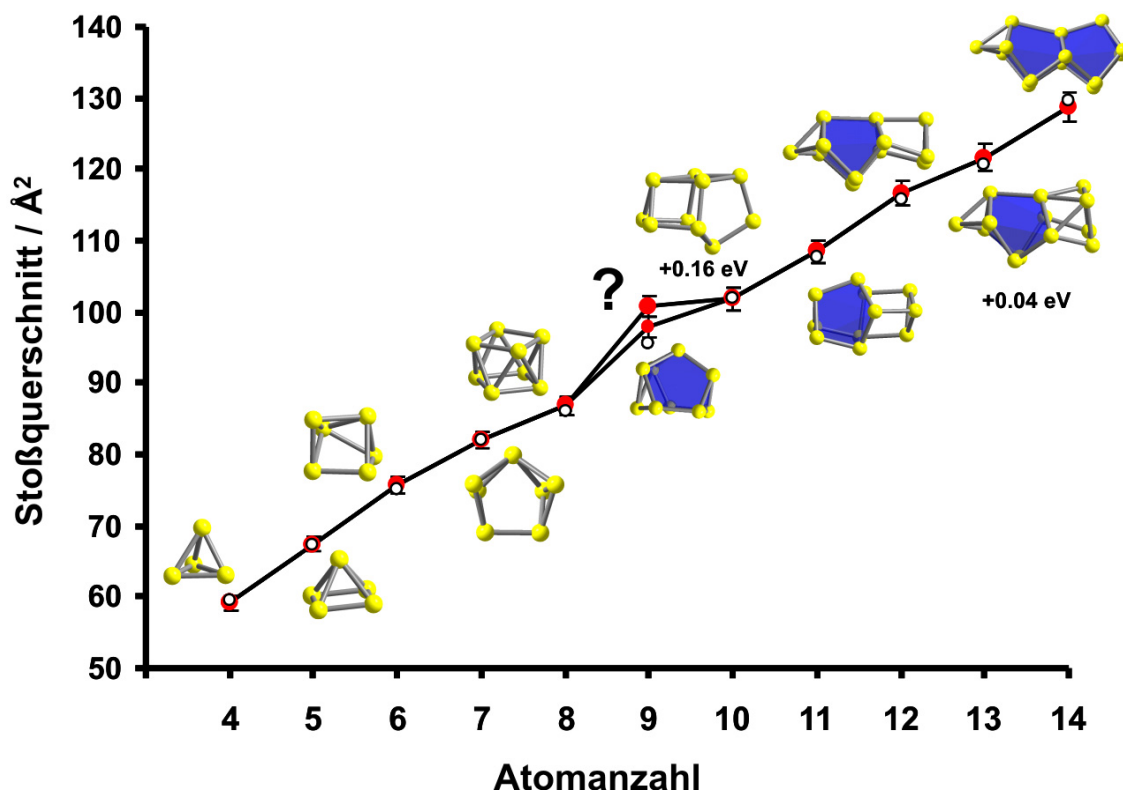


Abbildung 35: Strukturen und Stoßquerschnitte der Bismutclusterkationen (Zuordnung siehe Text)

$\text{Bi}_{11}^+$  neben einer Geometrie mit  $\text{Bi}_8$ -Einheit auch eine anders aufgebaute Struktur innerhalb der quantenchemischen Fehlergrenzen gefunden wird, weisen für die nachfolgenden Clustergrößen alle Strukturkandidaten  $\text{Bi}_8$ -Einheiten auf, andere Geometrien werden innerhalb des relevanten Energiebereichs nicht mehr gefunden.  $\text{Bi}_{14}^+$  favorisiert zudem deutlich die aus zwei  $\text{Bi}_8$ -Einheiten aufgebaute Struktur gegenüber der Geometrie mit lediglich einer solchen Einheit.

### 5.2.2 Fragmentationsverhalten

Neben der Struktur der Bismutclusterkationen wurde auch ihr Fragmentationsverhalten untersucht. Die bei einer Injektionsenergie von 400 eV (Laborsystem) und einem Driftzelldruck von 6 mbar bei Raumtemperatur gemessenen experimentellen Fragmentationsspektren sind in Abbildung 36 zusammengestellt. Die daraus ermittelten relativen Häufigkeiten der einzelnen Fragmentationskanäle (unterer Zahlenwert) sowie die zugehörigen berechneten Fragmentationsenergien (oberer Zahlenwert, in eV) sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Zur Führung des Auges wurden diejenigen Kanäle mit der größten relativen Häufigkeit farblich sowie die Energie der günstigsten Zerlegung durch Fettdruck hervorgehoben. Infolge des quantenchemischen Rechenaufwands zur Bestimmung der Strukturen der neutralen Cluster wurden von den Kooperationspartnern

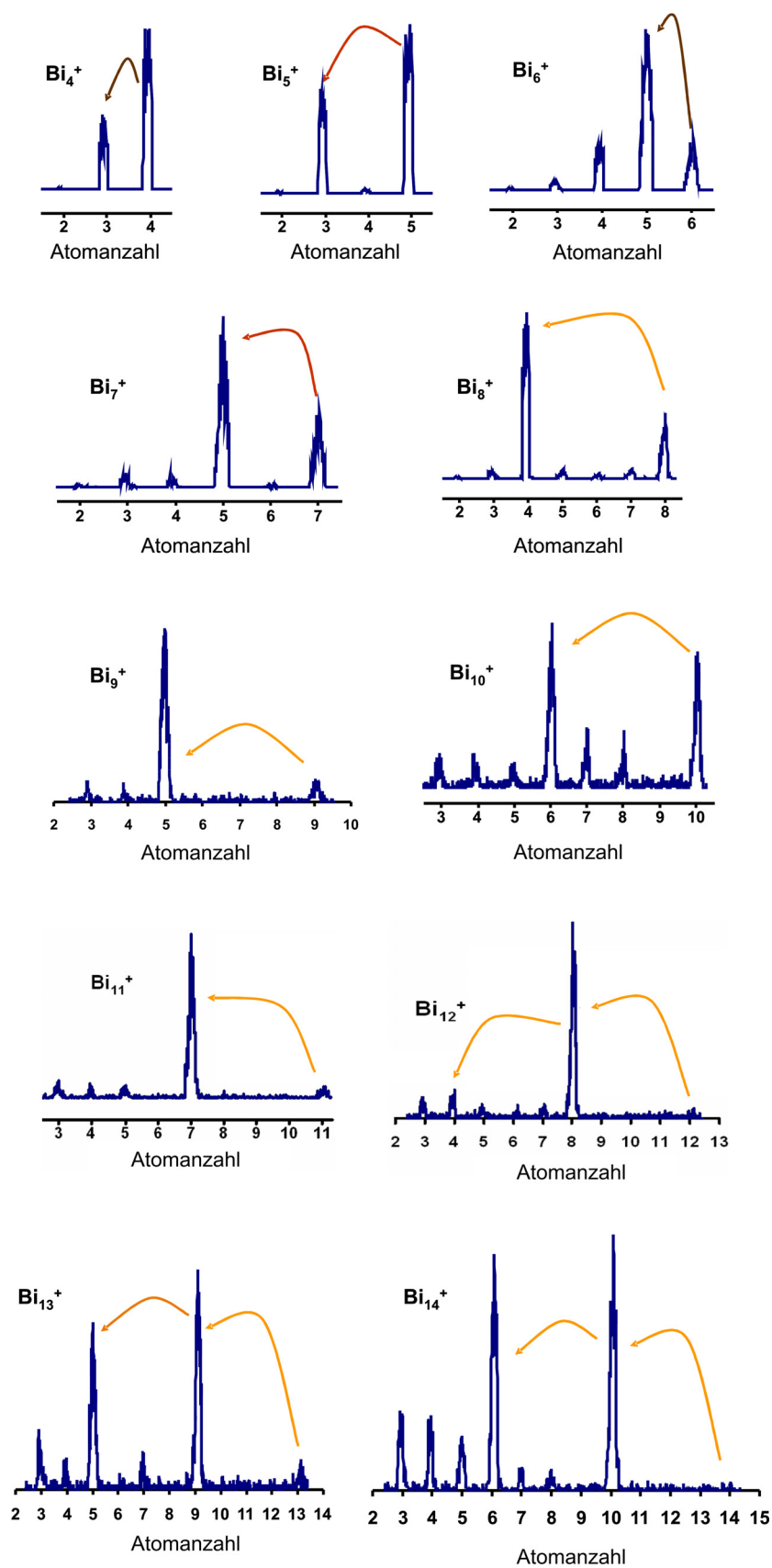


Abbildung 36: Fragmentationsspektren der Bismutclusterkationen (Driftzellendruck 6 mbar, Injektionsenergie 400 eV, Raumtemperatur)

Tabelle 9: Fragmentationsverhalten der Bismutclusterkationen bei geringer Stoßenergie: quantenchemisch berechnete Energien in eV (oberer Zahlenwert) sowie relative Häufigkeiten in % (unterer Zahlenwert). Die jeweils größte Häufigkeit wurde farbig, die geringste Fragmentationsenergie durch Fettdruck hervorgehoben. (Driftzelldruck 6 mbar, Injektionsenergie 400 eV, Raumtemperatur)

Fragment→ Mutterion ↓	Bi <sub>13</sub> <sup>+</sup>	Bi <sub>12</sub> <sup>+</sup>	Bi <sub>11</sub> <sup>+</sup>	Bi <sub>10</sub> <sup>+</sup>	Bi <sub>9</sub> <sup>+</sup>	Bi <sub>8</sub> <sup>+</sup>	Bi <sub>7</sub> <sup>+</sup>	Bi <sub>6</sub> <sup>+</sup>	Bi <sub>5</sub> <sup>+</sup>	Bi <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Bi <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Bi <sub>2</sub> <sup>+</sup>
Bi <sub>14</sub> <sup>+</sup>	1,84 (<2)	1,74 (<2)	1,63 (<2)	<b>0,83</b> (37)	1,63 (<2)							
Bi <sub>13</sub> <sup>+</sup>	---- ---	2,13 (<2)	1,57 (<2)	1,85 (<2)	<b>0,85</b> (47)	1,74 (<2)						
Bi <sub>12</sub> <sup>+</sup>	---- ---	---- ---	1,66 (<2)	1,49 (<2)	1,57 (<2)	<b>0,66</b> (74)	1,34 (4)					
Bi <sub>11</sub> <sup>+</sup>	---- ---	---- ---	---- ---	2,06 (<2)	1,68 (<2)	1,85 (<2)	<b>0,73</b> (83)	2,41 (<2)				
Bi <sub>10</sub> <sup>+</sup>	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	1,85 (<2)	1,57 (11)	1,52 (13)	<b>1,41</b> (54)	1,72 (6)			
Bi <sub>9</sub> <sup>+</sup>	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	1,95 (<2)	1,45 (<2)	2,41 (<2)	<b>0,92</b> (90)	2,25 (4)		
Bi <sub>8</sub> <sup>+</sup>	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	1,73 (5)	2,24 (<2)	1,82 (4)	<b>1,36</b> (86)	2,57 (6)	
Bi <sub>7</sub> <sup>+</sup>	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	2,73 (<2)	<b>1,87</b> (89)	2,48 (4)	1,89 (6)	3,74 (<2)
Bi <sub>6</sub> <sup>+</sup>	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	<b>1,36</b> (78)	1,52 (18)	2,01 (4)	2,06 (<2)
Bi <sub>5</sub> <sup>+</sup>	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	<b>2,38</b> (3)	<b>2,43</b> (96)	3,55 (<2)
Bi <sub>4</sub> <sup>+</sup>	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	<b>2,27</b> (88)	2,94 (<2)

lediglich Clustergrößen bis  $\text{Bi}_5$  berechnet, sodass sich die berechneten Fragmentationsenergien auf diejenigen Kanäle beschränken, in denen keine größeren neutralen Cluster auftreten. Fragmentationskanäle unter Bildung kleiner ionischer und großer neutraler Tochtercluster wurden nicht berücksichtigt, da diese aufgrund der Differenz der Ionisierungspotentiale ausgeschlossen werden. Dies deckt sich zudem mit den experimentellen Beobachtungen, lediglich für  $\text{Bi}_{13}^+$  und  $\text{Bi}_{14}^+$  finden sich auch größere Häufigkeiten jenseits des berechneten Bereiches, die jedoch auf einen sequenziellen Zerfall zurückzuführen sind, auf den später näher eingegangen werden soll.

Für die experimentell gefundene Fragmentation der Bismutclusterkationen lassen sich zwei Fälle unterscheiden. Die kleinen Cluster bis  $n = 7$  fragmentieren unter Abspaltung eines (dunkelbraune Pfeile in Abbildung 36) beziehungsweise zweier Atome (hellbraune Pfeile). In allen Fällen wird ein ungeradzahliges Tochterion gebildet, was auf eine erhöhte Stabilität der Cluster mit ungerader Atomanzahl hindeutet. Clustergrößen ab acht Atomen hingegen zeigen ein anderes Fragmentationsmuster; sie spalten einheitlich eine neutrale  $\text{Bi}_4$ -Einheit (gelbe Pfeile) ab. Dieser Verhaltenswechsel findet sich entsprechend in Tabelle 9 wieder, in der für die kleinen Cluster die farbliche Hervorhebung zu zwei senkrechten Linien führt, die Hauptfragmente der größeren Cluster jedoch auf einer Diagonalen liegen.

Mit Ausnahme des  $\text{Bi}_5^+$  decken sich die experimentell gefundenen Hauptfragmente mit den Fragmentationskanälen, die die geringste berechnete Fragmentationsenergie aufweisen. Für  $\text{Bi}_5^+$  wird anstelle des theoretisch zu erwartenden  $\text{Bi}_4^+$ -Clusters mit einer Energie von 2,38 eV jedoch bevorzugt  $\text{Bi}_3^+$  gebildet; die Fragmentationsenergie für diesen Kanal liegt mit 2,43 eV etwas höher. Angesichts dieses geringen Energieunterschiedes ist die Bildung des Trimerkations anstelle des Tetramers zwar nicht unverständlich, die starke Selektivität der Fragmentation von 96 % ist jedoch ungewöhnlich hoch zugunsten der energetisch weniger favorisierten Variante. Im Vergleich dazu findet sich beispielsweise für  $\text{Bi}_6^+$  neben dem Verlust eines einzelnen Atoms (1,36 eV) außerdem ein energetisch deutlich höherliegender Kanal (1,52 eV) unter Bildung des  $\text{Bi}_4^+$ . Obwohl in diesem Fall der energetisch günstigste Kanal eine größere Differenz zum zweitgünstigsten aufweist, ist die Selektivität dieser Fragmentation mit relativen Häufigkeiten von 78 % zu 18 % dennoch wesentlich niedriger als im Falle des  $\text{Bi}_5^+$ , bei dem sogar das energetisch ungünstigere Produkt bevorzugt gebildet wird. Ein denkbarer sequenzieller Zerfall über eine Kaskade gemäß



ist infolge der großen Fragmentationsenergien der beiden beteiligten Schritte (2,38 eV beziehungsweise 2,27 eV) sowie aufgrund der hohen Stabilität des  $\text{Bi}_4^+$  gegenüber Fragmentation (der Anteil des unfragmentierten Mutterions liegt bei 72 %, s. unten)

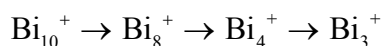
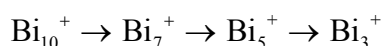
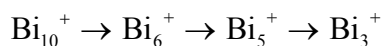


auszuschließen und kann daher als Erklärung nicht herangezogen werden. Der experimentelle Befund deckt sich in jedem Fall mit den Resultaten von Geusic et al.<sup>10</sup> zur kollisionsinduzierten Dissoziation des  $\text{Bi}_5^+$ .

Für  $\text{Bi}_{13}^+$  und  $\text{Bi}_{14}^+$  finden sich, im Gegensatz zu  $\text{Bi}_{11}^+$  und  $\text{Bi}_{12}^+$ , neben dem experimentellen Hauptkanal Fragmentationen unter Bildung kleiner ( $n \leq 6$ ) kationischer Cluster, die eine relative Häufigkeit von mehr als 10 % aufweisen. Diese sind auf einen sequenziellen Zerfall zurückzuführen. Für  $\text{Bi}_{13}^+$  lässt sich folgende Fragmentationsreihe formulieren



Die Fragmentationsenergie des Zerfalls von  $\text{Bi}_{13}^+$  in  $\text{Bi}_9^+$  und  $\text{Bi}_4$  liegt mit 0,85 eV energetisch recht niedrig, die Fragmentation des  $\text{Bi}_9^+$  unter Bildung eines  $\text{Bi}_5^+$  als Tochterion benötigt mit 0,92 eV ebenfalls relativ wenig Energie, sodass ein (partieller) sequenzieller Zerfall möglich ist. Im Fall des  $\text{Bi}_{14}^+$  hingegen entsteht  $\text{Bi}_{10}^+$  als Primärfragment, dessen mögliche Fragmentationskanäle deutlich über 1 eV liegen. Da jedoch drei Fragmentationswege gemäß



energetisch nahe beieinander liegen und damit in geringem Ausmaß infrage kommen, addieren sich die relativen Häufigkeiten der über die einzelnen Kanäle erzeugten Fragmente, was das Auftreten des  $\text{Bi}_3^+$  als dritthäufigstes Fragment erklärt. Die Hauptfragmente der kleineren Clustergrößen hingegen besitzen in allen Fällen Dissoziationsenergien deutlich über 1 eV sowie lediglich einen infrage kommenden Kanal, sodass unter den gewählten experimentellen Bedingungen eine Sekundärfragmentation für diese Cluster offensichtlich nicht in nennenswertem Ausmaß stattfindet. Wird allerdings die zur Verfügung stehende Energie erhöht, die Fragmentation dementsprechend weniger selektiv, finden sich auch für die übrigen Clustergrößen vermehrt Sekundärfragmente, wie in Tabelle 10 für eine Injektionsenergie von 600 eV zusammengefasst. Insbesondere weist nun auch  $\text{Bi}_{12}^+$  einen erhöhten Anteil an Sekundärfragment entsprechend der Kaskade



auf. Der Anteil an Sekundärfragmenten für  $\text{Bi}_{13}^+$  und  $\text{Bi}_{14}^+$  wird erwartungsgemäß ebenfalls größer, sodass sich insgesamt die gemessenen Verteilungen in Richtung kleinerer Clustergrößen verschieben. Auch für die stabileren kleineren Clustergrößen werden jetzt signifikante Anteile an Sekundärfragmenten gefunden, für  $\text{Bi}_6^+$  wird mit einer relativen Häufigkeit von 15 % das aus  $\text{Bi}_5^+$  gebildete  $\text{Bi}_3^+$  relevant, für  $\text{Bi}_7^+$  findet sich  $\text{Bi}_3^+$  als Fragment mit einer Häufigkeit von 16 %.

Tabelle 10: Fragmentationsverhalten der Bismutclusterkationen bei hoher Stoßenergie: quantenchemisch berechnete Energien in eV (oberer Zahlenwert) sowie relative Häufigkeiten in % (unterer Zahlenwert). Die größte Häufigkeit wurde farbig, die geringste Fragmentationsenergie durch Fettdruck hervorgehoben. (Driftzelldruck 6 mbar, Injektionsenergie 600 eV, Raumtemperatur)

Fragment→ Mutterion ↓	Bi <sub>13</sub> <sup>+</sup>	Bi <sub>12</sub> <sup>+</sup>	Bi <sub>11</sub> <sup>+</sup>	Bi <sub>10</sub> <sup>+</sup>	Bi <sub>9</sub> <sup>+</sup>	Bi <sub>8</sub> <sup>+</sup>	Bi <sub>7</sub> <sup>+</sup>	Bi <sub>6</sub> <sup>+</sup>	Bi <sub>5</sub> <sup>+</sup>	Bi <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Bi <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Bi <sub>2</sub> <sup>+</sup>
Bi <sub>14</sub> <sup>+</sup>	1,84 (<2)	1,74 (<2)	1,63 (<2)	<b>0,83</b> (22)	1,63 (<2)	(3)	(5)	(60)	(3)	(<2)	(4)	(<2)
Bi <sub>13</sub> <sup>+</sup>	---- ---	2,13 (<2)	1,57 (<2)	1,85 (<2)	<b>0,85</b> (14)	1,74 (<2)	(<2)	(<2)	(78)	(<2)	(3)	(<2)
Bi <sub>12</sub> <sup>+</sup>	---- ---	---- ---	1,66 (<2)	1,49 (<2)	1,57 (<2)	<b>0,66</b> (34)	1,34 (9)	(6)	(4)	(45)	(3)	(<2)
Bi <sub>11</sub> <sup>+</sup>	---- ---	---- ---	---- ---	2,06 (<2)	1,68 (<2)	1,85 (<2)	<b>0,73</b> (79)	2,41 (<2)	(15)	(<2)	(5)	(<2)
Bi <sub>10</sub> <sup>+</sup>	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	1,85 (<2)	1,57 (8)	1,52 (19)	<b>1,41</b> (31)	1,72 (21)	(18)	(3)	(<2)
Bi <sub>9</sub> <sup>+</sup>	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	1,95 (<2)	1,45 (<2)	2,41 (<2)	<b>0,92</b> (91)	2,25 (<2)	(9)	(<2)
Bi <sub>8</sub> <sup>+</sup>	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	1,73 (3)	2,24 (<2)	1,82 (7)	<b>1,36</b> (85)	2,57 (4)	(<2)
Bi <sub>7</sub> <sup>+</sup>	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	2,73 (<2)	<b>1,87</b> (76)	2,48 (7)	1,89 (16)	3,74 (<2)
Bi <sub>6</sub> <sup>+</sup>	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	<b>1,36</b> (44)	1,52 (40)	2,01 (15)	2,06 (<2)
Bi <sub>5</sub> <sup>+</sup>	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	<b>2,38</b> (3)	2,43 (97)	3,55 (<1)
Bi <sub>4</sub> <sup>+</sup>	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	---- ---	<b>2,27</b> (99)	2,94 (<1)

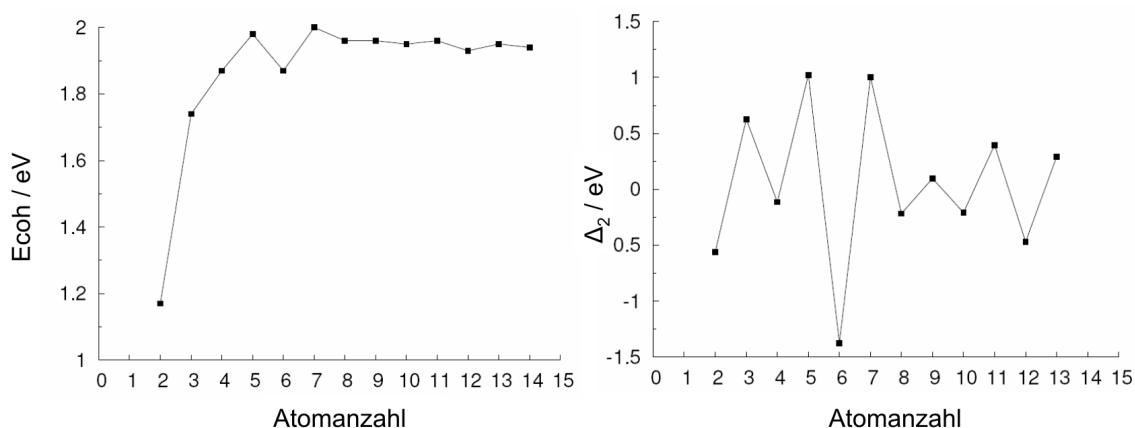


Abbildung 37: Kohäsionsenergien und Differenzen 2. Ordnung der Bismutclusterkationen

Die experimentell gefundene erhöhte Stabilität der kleinen Cluster mit ungerader Atomanzahl wird bei der Betrachtung der Kohäsionsenergien beziehungsweise der Differenzen 2. Ordnung (vgl. Kapitel 3.3.3) bestätigt, die in Abbildung 37 als Funktion der Clustergröße aufgetragen sind. Die Kohäsionsenergie nimmt mit steigender Atomzahl zunächst stark zu, weist bei  $\text{Bi}_6^+$  ein lokales Minimum, bei  $n = 7$  ein lokales Maximum auf und erreicht für die großen Cluster nahezu konstante Werte. Die Differenz 2. Ordnung verdeutlicht das Minimum bei  $\text{Bi}_6^+$  sowie die Oszillationen zwischen den Clustern gerader und ungerader Atomanzahl; der Trend der stabileren ungeradzahlig Clustergrößen setzt sich demnach auch für die größeren Cluster ( $n > 7$ ) fort.

Ein interessanter Aspekt ist zudem die Frage, wie groß der Anteil an Clusterionen ist, der bei den Dissoziationsmessungen unfragmentiert erhalten bleibt. Die relative Stabilität der untersuchten Clustergrößen gegenüber Fragmentation lässt sich mithilfe von Abbildung 36 analysieren, die zugehörigen Zahlenwerte finden sich in Tabelle 11. Während die Cluster bis  $n = 8$  sowie  $\text{Bi}_{10}^+$  ein deutliches Signal ( $> 10\%$ ) des unfragmentierten Mutterions zeigen, ist für  $\text{Bi}_9^+$  sowie die Clustergrößen ab 11 Atomen kaum Mutterion zu verzeichnen, sodass in diesen Fällen die Fragmentation begünstigt zu sein scheint. Dies wird durch einen Vergleich mit den energetisch günstigsten Fragmentationskanälen aus Tabelle 9 bestätigt. Demnach finden sich für die Clustergrößen mit geringem Anteil an Mutterion Dissoziationsenergien kleiner als 0,92 eV, während alle anderen Fälle Energien deutlich größer als 1 eV aufweisen, sodass unter den gewählten experimentellen Bedingungen eine vollständige Fragmentation infolge zu hoher Aktivierungsenergie nicht stattfinden wird.

Tabelle 11: prozentualer Anteil des unfragmentierten  $\text{Bi}_n^+$ -Mutterions (Driftzelldruck 6 mbar, Injektionsenergie 400 eV, Raumtemperatur)

Mutterion	Anteil (%)	Mutterion	Anteil (%)
4	$72 \pm 0,5$	10	$30 \pm 1$
5	$63 \pm 1$	11	$5 \pm 0,5$
6	$18 \pm 0,5$	12	$2,7 \pm 0,5$
7	$30 \pm 0,5$	13	$5 \pm 1$
8	$23 \pm 0,5$	14	$0,7 \pm 0,5$
9	$10 \pm 1$		

## 5.3 Bismutclusteranionen

### 5.3.1 Strukturen

Die bei einem Driftzelldruck von 6 mbar und einer Injektionsenergie von 100 eV bei Raumtemperatur experimentell erhaltenen Stoßquerschnitte der Bismutclusteranionen für einen Größenbereich von 3 bis 8 Atomen sind in Abbildung 38 dargestellt; die zugehörigen Zahlenwerte finden sich in Tabelle 13. Infolge der geringen Intensität des Ionensignals konnten keine Clustergrößen mit mehr als acht Atomen gemessen werden. Die ermittelten Querschnitte nehmen erwartungsgemäß mit steigender Atomanzahl des Clusters zu, die Differenz zwischen  $\text{Bi}_3^-$  und  $\text{Bi}_5^-$  ist dabei etwa so groß wie die zwischen  $n=5$  und  $n=8$ , was auf einen Wechsel im Strukturmotiv bei den kleinen Clustern hinweist.

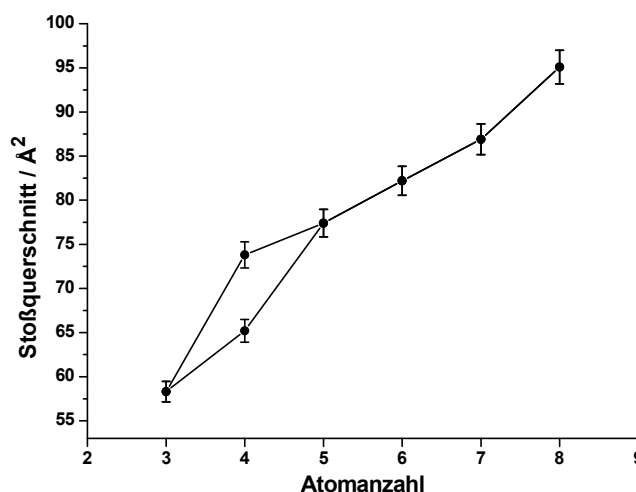


Abbildung 38: experimentell erhaltene Stoßquerschnitte der Bismutclusteranionen (Driftzelldruck 6 mbar, Injektionsenergie 100 eV, Raumtemperatur)

$\text{Bi}_4^-$  stellt außerdem einen Spezialfall innerhalb der untersuchten Clustergrößen dar, da hier zwei Isomere gefunden werden, deren Stoßquerschnitte sich stark unterscheiden, sodass sie getrennt aufgelöst und analysiert werden können (s. Abbildung 39). Infolgedessen liegen die Auflösungen erwartungsgemäß im Bereich der übrigen Clustergrößen (s. Tabelle 12) und der experimentelle Fehler beider Isomere beschränkt sich wie für die übrigen Clustergrößen auf 2 %. Die kompaktere der beiden Geometrien ist dabei in ihrem Querschnitt deutlich näher an  $\text{Bi}_3^-$ , während die größere Struktur einen Querschnitt aufweist, der nahe an dem des  $\text{Bi}_5^-$  liegt. Auch unter gekühlten Zellbedingungen werden beide Isomere (getrennt) erhalten.

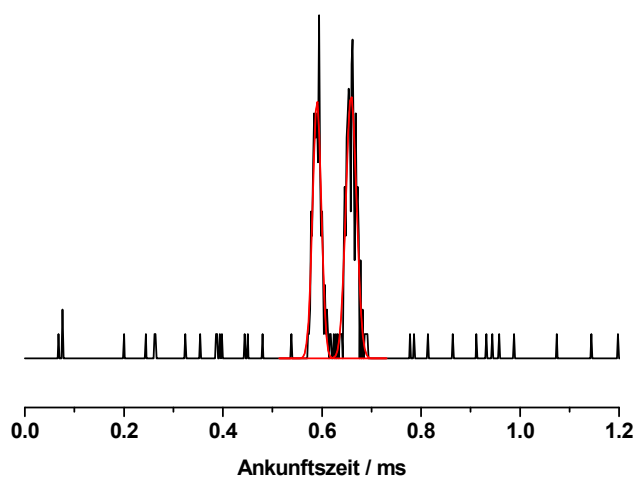


Abbildung 39: Ankunftszeitverteilungen der beiden Isomere des  $\text{Bi}_4^-$  mit Gaußanpassung (Driftzelldruck 6 mbar, Driftzellspannung 267 V, Injektionsenergie 100 eV, Raumtemperatur)

Tabelle 12: Auflösungen ( $t_{\text{max}}/\Delta t$ ) der experimentell erhaltenen Ankunftszeitverteilungen der Bismutclusteranionen. 4-1 und 4-2 bezeichnen die beiden Isomere des  $\text{Bi}_4^-$ . (Driftzelldruck 6 mbar, Driftzellspannung circa 330 V, Injektionsenergie 100 eV, Raumtemperatur). Die angegebenen Werte sind Mittelwerte.

Clustergröße	Auflösung	Clustergröße	Auflösung
3	$31 \pm 2$	6	$37 \pm 1$
4-1	$33 \pm 1$	7	$34 \pm 2$
4-2	$34 \pm 3$	8	$35 \pm 2$
5	$31 \pm 1$		

Im Folgenden sollen die Strukturkandidaten der einzelnen Clustergrößen dargestellt sowie eine Zuordnung zu den experimentellen Resultaten vorgenommen werden. Die Energien und Stoßquerschnitte der für die Strukturzuordnung verwendeten quantenchemischen Strukturkandidaten sind in Tabelle 13 zusammengefasst und den experimentellen Stoßquerschnitten gegenübergestellt. Die zugehörigen Geometrien sind in Abbildung 40 dargestellt. Die Auflistung wurde jeweils auf diejenigen Strukturkandidaten beschränkt, die innerhalb des quantenchemischen Fehlerbereichs von 0,2 eV liegen; in den Fällen, in denen bereits unter den ersten drei energetisch günstigsten Kandidaten solche mit höheren relativen Energien zu finden sind, wurde die günstigste in die Darstellung eingeschlossen. Für  $\text{Bi}_4^-$  wurden zur Verdeutlichung die zwei energetisch günstigsten Minima aufgeführt. Die letztlich zugeordneten Strukturen der einzelnen Clustergrößen sind zusammen mit den entsprechenden Stoßquerschnitten im Anschluss an die folgenden Ausführungen in Abbildung 42 noch einmal grafisch zusammengefasst und den experimentellen Ergebnissen gegenübergestellt.

### $\text{Bi}_5^-$

Als Kalibrierungspunkt für dieses System wurde in Analogie zu den Bismutclusterkationen  $\text{Bi}_5^+$  gewählt, da, wie aus Tabelle 13 ersichtlich, lediglich eine mögliche Struktur innerhalb eines Energiebereiches von 0,6 eV liegt und damit infrage kommt. Das globale Minimum 5-I ist ein planarer Fünfring, wie er auch in photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen<sup>5,6</sup> an  $\text{Bi}_5^+$  gefunden wurde. Eine dreidimensionale Struktur (5-II, 0,62 eV) als günstigstes lokales Minimum ist bereits infolge der deutlich höheren Energie auszuschließen. Für den Schwellenwert der Elektronendichte ergibt sich durch Anpassung an den experimentellen Stoßquerschnitt von  $77,4 \text{ \AA}^2$  ein Wert von  $0,0151 \text{ \AA}^{-3}$ . Basierend auf diesem Wert wurden die aufgeführten Querschnitte der Strukturkandidaten der übrigen Clustergrößen berechnet.

### $\text{Bi}_3^-$

Für  $\text{Bi}_3^-$  wird in den quantenchemischen Rechnungen ein gleichseitiges Dreieck als globales Minimum 3-I gefunden, dessen Querschnitt von  $58,7 \text{ \AA}^2$  mit dem experimentellen Wert ( $58,3 \text{ \AA}^2$ ) übereinstimmt, sodass diese Geometrie experimentell bestätigt wird. Das energetisch günstigste lokale Minimum 3-II, eine lineare Kette, besitzt bereits eine relative Energie von 0,72 eV und liegt mit einem Stoßquerschnitt von  $62,9 \text{ \AA}^2$  fast 8 % über dem gefundenen Wert, sodass es sowohl aus energetischen als auch aus experimentellen Gründen ausgeschlossen werden kann.

Tabelle 13: relative Energien der quantenchemisch berechneten Strukturkandidaten der Bismutclusteranionen sowie berechnete und experimentelle Stoßquerschnitte. Der experimentelle Fehler beträgt für alle Clustergrößen 2 %.

Clustergröße	Isomer	Symmetrie	$\Delta E_{\text{TPSS}}$ (eV)	$\Omega_{\text{SEDI}}$ ( $\text{\AA}^2$ )	$\Omega_{\text{exp}}$ ( $\text{\AA}^2$ )
3	3-I	$C_{2v}$	0	58,7	58,3
	3-II	$D_{6h}$	0,72	62,9	
4	4-I	$C_{2v}$	0	66,2	65,2 73,8
	4-II	$D_{2h}$	0,37	68,3	
	4-III	$C_{2h}$	0,73	74,1	
5	5-I	$C_{2v}$	0	77,3	77,4
	5-II	$C_{2v}$	0,62	74,8	
6	6-I	$C_{2h}$	0	83,9	82,2
	6-II	$C_2$	0,01	83,4	
	6-III	$C_2$	0,04	81,1	
	6-IV	$C_s$	0,13	82,0	
	6-V	$C_{2v}$	0,14	83,4	
7	7-I	$C_{2v}$	0	89,0	86,9
	7-II	$C_s$	0,05	88,7	
	7-III	$C_{2v}$	0,49	93,4	
8	8-I	$C_s$	0	95,8	95,1
	8-II	$C_s$	0	96,5	
	8-III	$C_2$	0,13	96,2	
	8-IV	$C_2$	0,17	95,1	

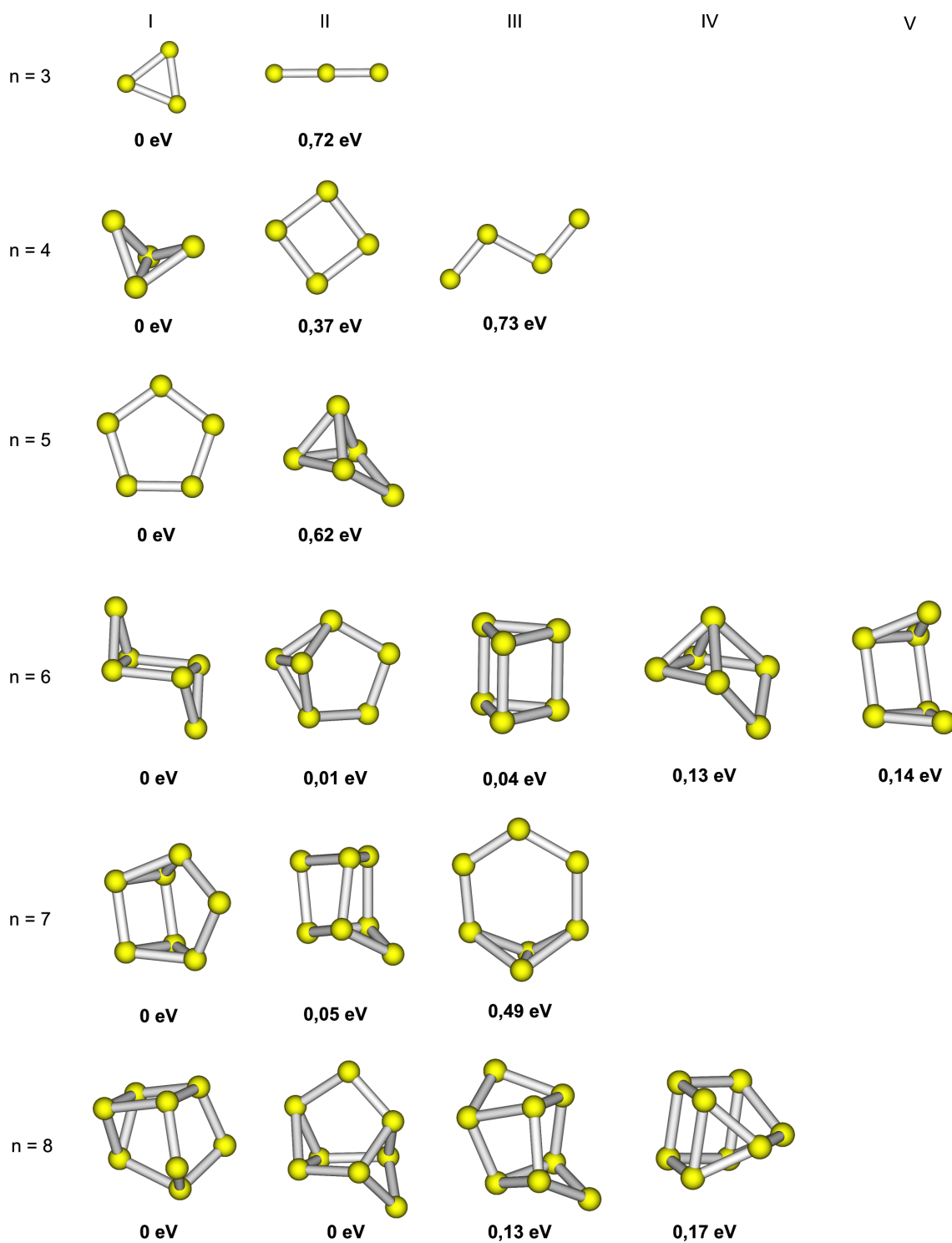


Abbildung 40: Strukturkandidaten der Bismutclusteranionen (vgl. Tabelle 13; Bindungslängenschwellenwert 3,5 Å)



**Bi<sub>4</sub><sup>-</sup>**

Für Bi<sub>4</sub><sup>-</sup> werden experimentell (auch unter gekühlten Zellbedingungen) zwei verschiedene Isomere gefunden, die sich deutlich in ihren Stoßquerschnitten unterscheiden. Die irrtümliche Detektion eines Clusteroxids kann hierbei infolge der strikten Massenfilterung des Quadrupolmassenspektrometers (Massengenauigkeit 10 amu) ausgeschlossen werden. Die quantenchemischen Rechnungen liefern, im Gegensatz zu dem darauf folgenden Bi<sub>5</sub><sup>-</sup>, eine dreidimensionale Struktur als globales Minimum. 4-I (Dublett) stellt einen Tetraeder mit C<sub>2v</sub>-Symmetrie dar, dessen Querschnitt (66,2 Å<sup>2</sup>) mit dem kleineren der beiden experimentellen Werte (65,2 Å<sup>2</sup>) innerhalb des Fehlers der Methode übereinstimmt. Das energetisch günstigste lokale Minimum 4-II (Dublett), ein planarer Rhombus mit einer relativ hohen Energie von 0,37 eV, besitzt einen Querschnitt (68,3 Å<sup>2</sup>), der mit 4,8 % deutlich außerhalb des Fehlerbereichs liegt, sodass die dreidimensionale Geometrie 4-I dem kompakteren Isomer zugeordnet werden kann. Das zweite Bi<sub>4</sub><sup>-</sup>-Isomer besitzt einen Stoßquerschnitt von 73,8 Å<sup>2</sup>, sodass Struktur 4-II mit einer Abweichung von 7,5 % auch in diesem Fall eindeutig ausgeschlossen werden kann. Lediglich 4-III (Dublett), eine Zickzackkette aus vier Atomen, stimmt mit einem Stoßquerschnitt von 74,1 Å<sup>2</sup> innerhalb des experimentellen Fehlerbereichs mit dem für das weniger kompakte Isomer gemessenen Wert überein und kommt daher als Struktur infrage. Sie weist jedoch eine sehr hohe relative Energie von 0,73 eV auf und wäre daher infolge der energetischen Betrachtung auszuschließen, wenn thermodynamische Bedingungen zugrunde gelegt werden.

Eine genauere Betrachtung der für Bi<sub>4</sub><sup>-</sup> erhaltenen Ankunftszeitverteilungen zeigt allerdings, dass das relative Verhältnis der beiden Isomere nicht konstant ist. Abbildung 41 stellt exemplarisch drei verschiedene Ankunftszeitverteilungen für Bi<sub>4</sub><sup>-</sup> gegenüber, aufgenommen bei identischen Driftzellspannungen und Driftzelldruck, jedoch unter unterschiedlichen Quell- beziehungsweise Injektionsbedingungen. Abbildung 41a) und b) stellen zwei Driftzeitmessungen unter identischen Zell- und Injektionsbedingungen dar, bei denen sich lediglich die Bedingungen in der Clusterquelle minimal unterscheiden. Dies führt bereits dazu, dass im ersten Fall das weniger kompakte der beiden Isomere vermehrt gebildet wird, während im zweiten Fall das kompaktere Isomer überwiegt. Diese beiden Fälle stellen Extrema der beobachteten Verteilungen dar. Insgesamt finden sich abhängig von minimalen Änderungen in der Clusterquelle alle relativen Verhältnisse der beiden Isomere bis hin zu Messungen, bei denen lediglich eines der beiden Isomere detektiert wird, da die Intensität des zweiten zu gering ist, um ein deutliches Signal über dem Rauschen zu erzeugen. Diese Schwankungen in den relativen Intensitäten deuten darauf hin, dass in diesem Fall keine thermodynamischen Bedingungen vorliegen.

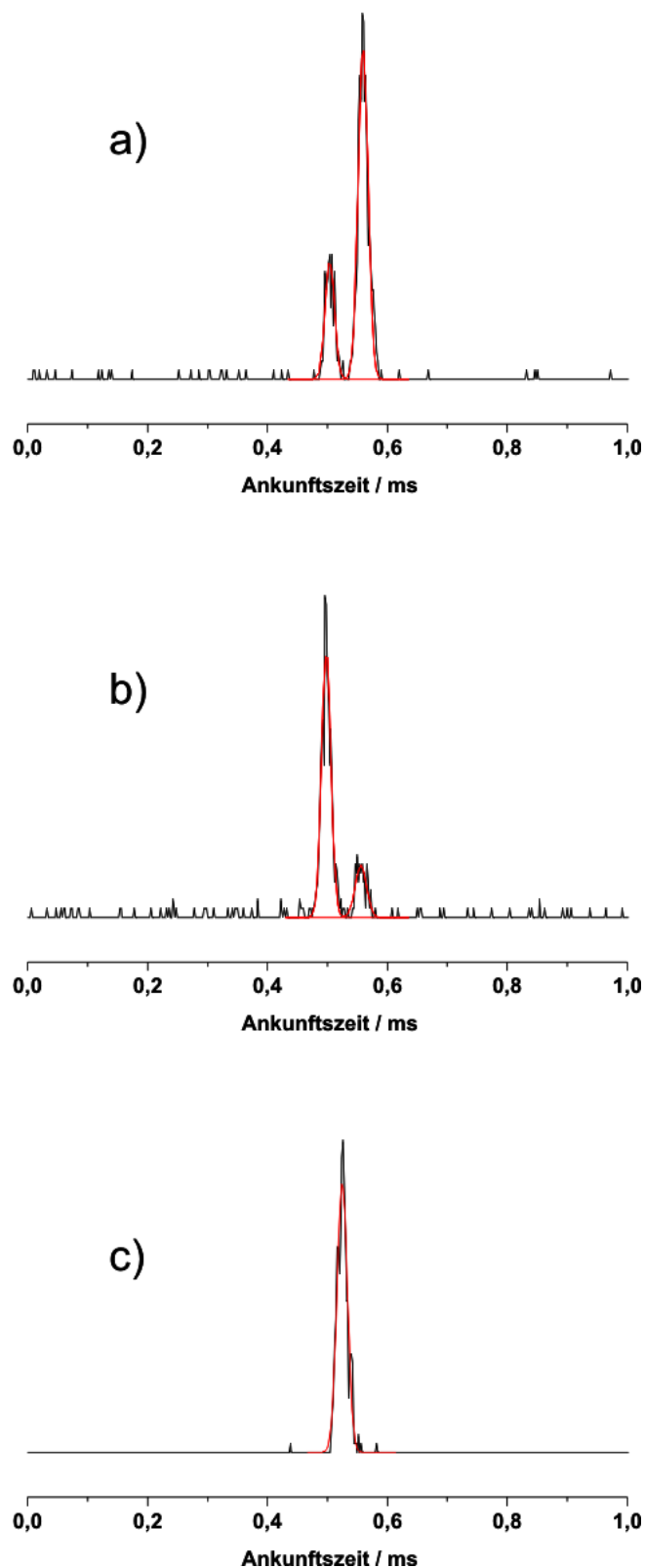


Abbildung 41: a) und b) Ankunftszeitverteilungen der beiden Isomere des  $\text{Bi}_4^-$  bei einer Injektionsenergie von 100 eV bei Quellbedingungen a) optimiert für die Erzeugung des zweiten Isomers beziehungsweise b) optimiert für die Erzeugung des ersten Isomers. c) Ankunftszeitverteilung des aus  $\text{Bi}_8^-$  bei einer Injektionsenergie von 150 eV als Fragment erhaltenen ersten Isomers (jeweils Driftzelldruck 6 mbar, Driftzellspannung 330 V, Raumtemperatur)

Solche Bedingungen lassen sich jedoch eventuell über eine Erhöhung der Injektionsenergie erzeugen, da mit ausreichender Injektionsenergie ein möglicherweise erzeugtes metastabiles Isomer infolge der hohen Energie in die energetisch günstigere Form überführt werden kann. Eine direkte Messung des  $\text{Bi}_4^-$  bei höheren Injektionsenergien war allerdings nicht möglich, da in diesem Fall, infolge von Elektronenverlust oder Fragmentation, kein Ionensignal hinter der Driftzelle detektiert werden konnte. Alternativ bot sich an, das  $\text{Bi}_4^-$  selbst als Fragment eines größeren Clusterions zu messen. Wird anstelle des  $\text{Bi}_4^-$  entsprechend  $\text{Bi}_8^-$  in die Zelle injiziert, das unter diesen Bedingungen in  $\text{Bi}_4^-$  fragmentiert (s. Kapitel 5.3.2), findet sich reproduzierbar lediglich das günstigere der beiden Isomere (Abbildung 41c)). Demnach stellt das weniger kompakte Isomer offenbar ein metastabil in der Clusterquelle erzeugtes Isomer dar, das die geringe Injektionsenergie der Direktmessungen übersteht.

### **$\text{Bi}_6^-$**

Im Fall des  $\text{Bi}_6^-$  finden sich fünf Strukturen innerhalb eines Energiebereichs von 0,14 eV. Das globale Minimum 6-I ist eine sesselförmige Struktur mit einem Querschnitt von  $83,9 \text{ \AA}^2$ , liegt damit 2,1 % über dem experimentellen Wert von  $82,2 \text{ \AA}^2$  und daher nur minimal außerhalb des Fehlerbereichs. Mit 0,01 eV nahezu isoenergetisch ist eine aus 5-I gebildete Struktur (6-II), bei der anstelle eines Ringatoms eine Einheit aus zwei Atomen senkrecht in den Ring eingebaut ist, und die mit einem Querschnitt von  $83,4 \text{ \AA}^2$  deutlich (1,5 %) innerhalb der experimentellen Grenzen liegt. Auch eine überkappte quadratische Pyramide (6-V, 0,14 eV) kann infolge ihres Querschnittes ( $83,4 \text{ \AA}^2$ ) nicht ausgeschlossen werden. Zudem finden sich zwei auf trigonalen Prismen basierende Strukturen (6-III und 6-IV) mit relativen Energien von 0,04 eV beziehungsweise 0,13 eV, die mit Abweichungen von 1,3 % beziehungsweise 0,2 % ebenfalls innerhalb der Fehlergrenzen liegen, sodass für diese Clustergröße nicht zwischen den einzelnen Strukturmotiven unterschieden werden kann. Struktur 6-I ist jedoch infolge der wesentlich besseren Übereinstimmungen der anderen Strukturen als unwahrscheinlich anzusehen. Für  $\text{Bi}_6^-$  finden sich daher, in Analogie zu  $\text{Bi}_6^+$ , zwei Struktur motive, zwischen denen nicht unterschieden werden kann. Im Gegensatz zu  $\text{Bi}_6^+$ , für das bei gekühlten Zellbedingungen (vgl. Kapitel 5.2.1) eine Verbreiterung der Ankunftszeitverteilung detektiert wurde, findet sich bei  $\text{Bi}_6^-$  keine Verbreiterung des Signals. Die Auflösung liegt mit einem Wert von 37 weiterhin im erwarteten Bereich, sodass hier nicht von einer Interkonversion der Isomere ausgegangen werden kann, die bei tiefen Temperaturen nicht mehr abläuft.

**Bi<sub>7</sub><sup>-</sup>**

Für Bi<sub>7</sub><sup>-</sup> liegen wiederum lediglich zwei Strukturen, beides überkappte trigonale Prismen, innerhalb der quantenchemischen Fehlergrenzen von 0,2 eV. In dem globalen Minimum 7-I wird eine Seitenkante des Prismas überkappt, was zu einem Stoßquerschnitt von 89,0 Å<sup>2</sup> führt; 7-II mit einer relativen Energie von lediglich 0,05 eV besitzt eine überkappte Dreiecksseite, sodass ein etwas kleinerer Querschnitt von 88,7 Å<sup>2</sup> resultiert. Der Vergleich mit dem experimentell gefundenen Wert von 86,9 Å<sup>2</sup> liefert eine Abweichung von 2,4 % beziehungsweise 2,1 %, sodass 7-I definitiv ausgeschlossen werden kann, während 7-II nur minimal oberhalb der experimentellen Grenze liegt. Eine dritte Struktur (7-III), basierend auf dem Ring aus 6-II, in den ein zusätzliches Atom eingebaut ist, kann sowohl infolge ihrer hohen relativen Energie (0,49 eV) als auch ihres Stoßquerschnittes von 93,4 Å<sup>2</sup>, entsprechend einer Abweichung von 7,5 %, eindeutig ausgeschlossen werden. Daher kann Bi<sub>7</sub><sup>-</sup> als wahrscheinlichste Struktur Geometrie 7-II zugeordnet werden, da diese an der experimentellen Fehlergrenze liegt, während sich für alle anderen Kandidaten höhere Querschnitte deutlich außerhalb des Fehlerbereichs finden. Für Bi<sub>7</sub><sup>-</sup> findet sich demnach, wie auch für Bi<sub>7</sub><sup>+</sup> (s. Kapitel 5.2.1), ein überkapptes trigonales Prisma.

**Bi<sub>8</sub><sup>-</sup>**

Bi<sub>8</sub><sup>-</sup> weist als energetisch günstigste Geometrien zwei isoenergetische Strukturen auf, die auf einem zweifach überkappten trigonalen Prisma basieren. In Struktur 8-I überkappten die beiden Atome jeweils eine Kante einer gemeinsamen Dreiecksfläche, in 8-II hingegen ist eines der Atome stattdessen in eine Seitenkante des Prismas eingebaut. Aus der unterschiedlichen Überkappung resultieren Stoßquerschnitte von 95,8 Å<sup>2</sup> beziehungsweise 96,5 Å<sup>2</sup>, die beide innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen um den gemessenen Wert (95,1 Å<sup>2</sup>) liegen. Auch eine dritte Struktur (8-III, 0,13 eV) lässt sich aus einem trigonalen Prisma ableiten; hier sind beide Dreiecke einfach kantenüberkappt. Infolge des identischen Strukturmotivs weist auch diese Geometrie einen Querschnitt (96,2 Å<sup>2</sup>) innerhalb des Fehlerbereichs auf. Die vierte innerhalb der quantenchemischen Fehlergrenzen gefundene Struktur (8-IV, 0,17 eV) folgt dem Motiv der bisherigen Kandidaten und basiert auf einem trigonalen Prisma, dessen eine Seitenfläche in diesem Fall zweifach überkappt ist. Ihr Querschnitt ist mit 95,1 Å<sup>2</sup> identisch zu dem gemessenen Wert. Für Bi<sub>8</sub><sup>-</sup> kann demnach unter den Strukturkandidaten nicht unterschieden werden. Da jedoch alle auf demselben Motiv beruhen, kann, unter Vernachlässigung der Art der Überkappung, für diese Clustergröße eindeutig die Struktur eines überkappten trigonalen Prismas zugeordnet werden (im Gegensatz zu Bi<sub>8</sub><sup>+</sup>, für das ein quadratisches Antiprisma gefunden wurde, s. Kapitel 5.2.1).

Zusammenfassend sind die Resultate der Strukturzuordnung in Abbildung 42 dargestellt. Neben den experimentellen Stoßquerschnitten (rote Kreise) mit den entsprechenden Fehlerbalken sind die Werte der zugehörigen Strukturkandidaten (leere Kreise) aufgetragen. In den Fällen, in denen keine eindeutige Zuordnung zu einer einzelnen Struktur möglich war, wurde die jeweils energetisch günstigste Struktur ausgewählt. Für  $\text{Bi}_6^-$  wurde anstelle des globalen Minimums, das als unwahrscheinlich anzusehen ist, das energetisch günstigste lokale Minimum dargestellt. Im Fall des  $\text{Bi}_4^-$ , bei dem neben dem globalen Minimum ein metastabiles zweites Isomer aus einer Zickzackkette gefunden wurde, das sich jedoch unter geeigneten Bedingungen in die günstigere Struktur überführen ließ, ist lediglich das globale Minimum dargestellt. Wie bereits aus dem Verlauf der experimentellen Werte erwartet, weisen die Bismutclusteranionen für  $\text{Bi}_3^-$  und  $\text{Bi}_4^-$  sehr kompakte Strukturen entsprechend der gefundenen kleinen Stoßquerschnitte auf, während  $\text{Bi}_5^-$  als planarer Ring eine deutlich ausgedehntere Geometrie einnimmt, woraus sich der starke Anstieg der Querschnitte zwischen  $n = 3$  und  $n = 5$  erklärt. Ab  $\text{Bi}_6^-$  finden sich dann gemäß dem weniger steilen Anstieg wieder relativ kompakte Strukturen.

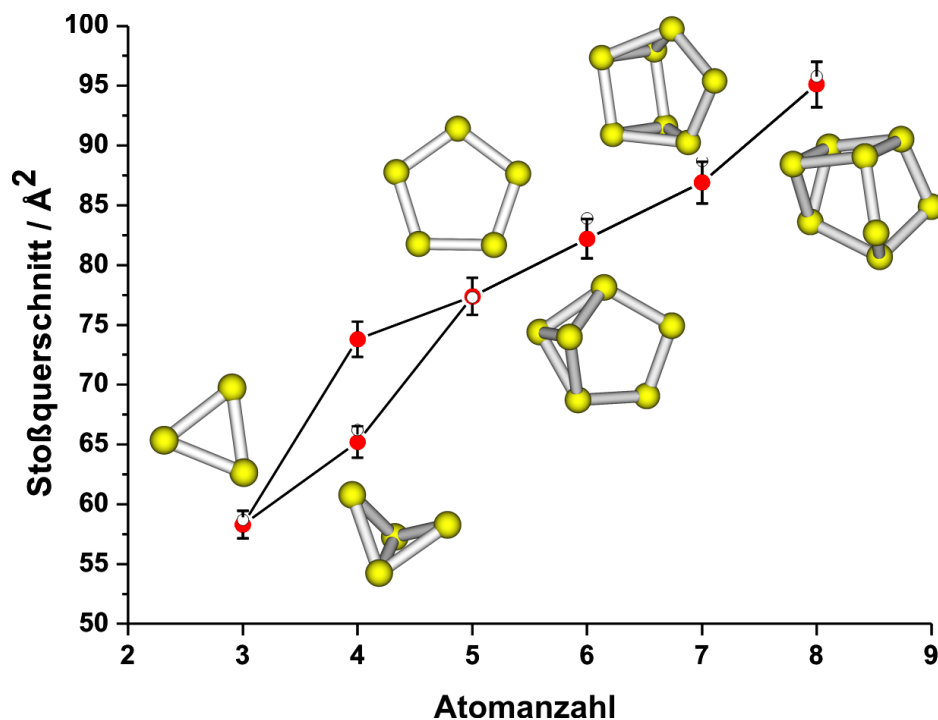


Abbildung 42: Strukturen und Stoßquerschnitte der Bismutclusteranionen (Zuordnung siehe Text)

### 5.3.2 Fragmentationsverhalten

Neben der Struktur der Bismutclusteranionen mit 4 bis 8 Atomen wurde auch deren Fragmentationsverhalten untersucht. Die bei einer Injektionsenergie von 150 eV (Laborsystem) und einem Driftzelldruck von 6 mbar bei Raumtemperatur gemessenen experimentellen Fragmentationsspektren sind in Abbildung 43 zusammengestellt. Die daraus ermittelten relativen Häufigkeiten der einzelnen Fragmentationskanäle (unterer Zahlenwert) sowie die zugehörigen berechneten Fragmentationsenergien (oberer Zahlenwert, in eV) sind in Tabelle 14 zusammengefasst. Zur Führung des Auges wurden diejenigen Kanäle mit der größten relativen Häufigkeit farblich sowie die Energie der günstigsten Zerlegung durch Fettdruck hervorgehoben. Infolge des quantenchemischen Rechenaufwands zur Bestimmung der Strukturen der neutralen Cluster wurden von den Kooperationspartnern lediglich Clustergrößen bis  $\text{Bi}_5$  berechnet, sodass sich die berechneten Fragmentationsenergien auf diejenigen Kanäle beschränken, in denen keine größeren neutralen Cluster auftreten. Fragmentationskanäle unter Bildung kleiner ionischer und großer neutraler Tochtercluster wurden nicht berücksichtigt, da diese aufgrund der Differenz der Ionisierungspotentiale ausgeschlossen werden; dies deckt sich mit den experimentellen Beobachtungen.

Tabelle 14: Fragmentationsverhalten der Bismutclusteranionen: quantenchemisch berechnete Energien in eV (oberer Zahlenwert) sowie relative Häufigkeiten in % (unterer Zahlenwert). Die größte Häufigkeit wurde farblich, die geringste Fragmentationsenergie durch Fettdruck hervorgehoben. (Driftzelldruck 6 mbar, Injektionsenergie 150 eV, Raumtemperatur)

Fragment→ Mutterion ↓	$\text{Bi}_7^-$	$\text{Bi}_6^-$	$\text{Bi}_5^-$	$\text{Bi}_4^-$	$\text{Bi}_3^-$	$\text{Bi}_2^-$
$\text{Bi}_8^-$	1,81 (2)	1,87 (3)	1,61 (2)	<b>1,26</b> (86)	2,37 (4)	(2)
$\text{Bi}_7^-$	----- --	2,28 (7)	<b>1,58</b> (58)	2,29 (13)	1,61 (20)	2,54 (2)
$\text{Bi}_6^-$	----- --	----- --	1,52 (6)	1,79 (6)	2,18 (2)	<b>1,31</b> (87)
$\text{Bi}_5^-$	----- --	----- --	----- --	2,49 (2)	<b>2,43</b> (95)	2,64 (3)
$\text{Bi}_4^-$	----- --	----- --	----- --	----- --	2,16 (15)	<b>1,92</b> (85)

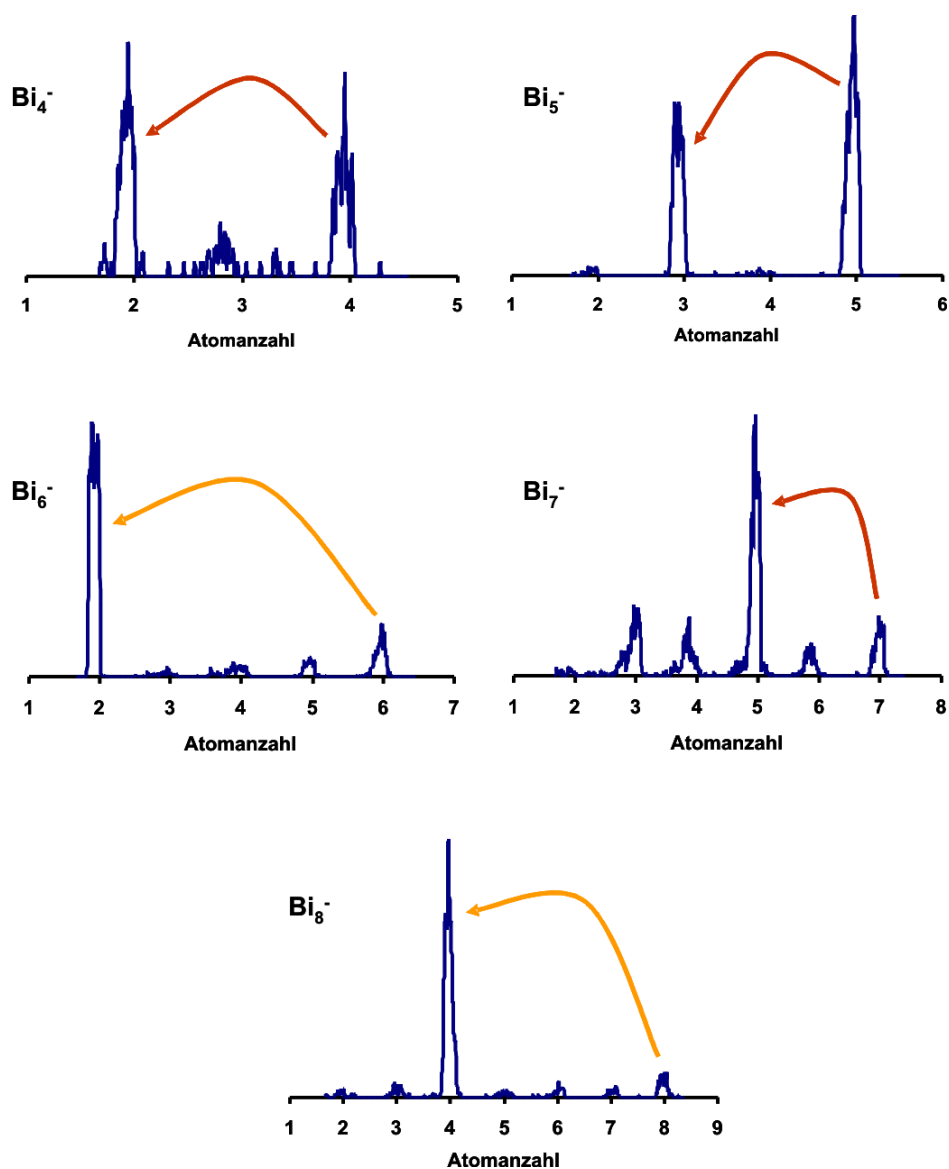
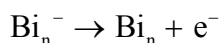


Abbildung 43: Fragmentationsspektren der Bismutclusteranionen (Driftzelldruck 6 mbar, Injektionsenergie 150 eV, Raumtemperatur)

Für die experimentell gefundene Fragmentation der Bismutclusteranionen lassen sich zwei Fälle unterscheiden.  $\text{Bi}_4^-$  sowie die ungeradzahligen Cluster  $\text{Bi}_5^-$  und  $\text{Bi}_7^-$  fragmentieren unter Verlust zweier Atome (hellbraune Pfeile), die größeren geradzahligen Cluster  $\text{Bi}_6^-$  und  $\text{Bi}_8^-$  hingegen spalten eine neutrale  $\text{Bi}_4$ -Einheit (gelbe Pfeile) ab. Dieser Verhaltenswechsel findet sich entsprechend in den zwei verschiedenfarbigen Diagonalen in Tabelle 14 wieder. Für  $\text{Bi}_7^-$  tritt außerdem mit einer relativen Häufigkeit von 20 % ein Zerfall unter Bildung einer  $\text{Bi}_4$ -Einheit als zweitgünstigster Fragmentationsweg auf, was auf eine systematisch begünstigte Bildung von  $\text{Bi}_4$  hindeutet, insbesondere da in den übrigen Fällen die Fragmentation deutlich selektiver zugunsten des wichtigsten Kanals ausfällt.

Die experimentell gefundenen Hauptfragmente decken sich mit den Fragmentationskanälen, die die geringste berechnete Fragmentationsenergie aufweisen. Die energetische Begünstigung der Abspaltung einer neutralen  $\text{Bi}_4$ -Einheit zeigt sich hier ebenfalls in der nur minimal höheren Fragmentationsenergie des Zerfalls von  $\text{Bi}_7^-$  in  $\text{Bi}_4$  und  $\text{Bi}_3^-$  (1,61 eV) verglichen mit der Dissoziationsenergie des Hauptkanals (1,58 eV). In Kombination mit der auffallend großen Fragmentationsenergie des  $\text{Bi}_5^-$  (2,43 eV) infolge seiner aromatischen Ringstruktur (s. auch Kapitel 5.4) kann demnach für das Auftreten des  $\text{Bi}_3^-$  aus  $\text{Bi}_7^-$  eine als Erklärung ebenfalls mögliche Sekundärfragmentation über  $\text{Bi}_5^-$  ausgeschlossen werden, sodass der vermutete direkte Fragmentationsweg bestätigt wird.

Ein Vergleich der quantenchemisch erhaltenen Fragmentationsenergien mit den Elektronenaffinitäten der Bismutclusteranionen gibt außerdem Aufschluss über eine Favorisierung der Fragmentation beziehungsweise des Elektronenverlustes. Hierzu wurde die Differenz der Energien des anionischen und neutralen Bismutclusters, jeweils in Form ihres globalen Minimums, gemäß der Reaktion



berechnet; die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 15 zusammengefasst. Mit Ausnahme des  $\text{Bi}_4^-$  finden sich für die Elektronenverluste hohe Energien von mehr als 1,7 eV, das Maximum von 2,57 eV bei  $n = 5$  bestätigt  $\text{Bi}_5^-$  als besonders stabile Struktur. Für die Bildung des neutralen  $\text{Bi}_4$  hingegen wird infolge der Stabilität des Neutralclusters lediglich eine Energiedifferenz von 0,69 eV gefunden; das Minimum für diese Clustergröße steht in Übereinstimmung mit den bisherigen Untersuchungen<sup>89,93,94</sup> der adiabatischen Elektronenaffinitäten beziehungsweise vertikalen Ablöseenergien.  $\text{Bi}_4^-$  stellt zugleich den einzigen beobachteten Fall dar, in dem der Elektronenverlust energetisch günstiger als eine Fragmentation des Anions ist.

Tabelle 15: Elektronenaffinität der Bismutclusteranionen (in eV), berechnet aus der Differenz der Energien der anionischen sowie der neutralen globalen Minimumsstrukturen. Zum Vergleich sind zusätzlich die Energien der günstigsten Fragmentationskanäle aus Tabelle 14 gegenübergestellt.

Clustergröße	$\Delta E_{\text{Elektronenverlust}} / \text{eV}$	$\Delta E_{\text{Fragmentation}} / \text{eV}$
4	0,69	1,92
5	2,57	2,43
6	1,79	1,31
7	2,09	1,58
8	1,83	1,26



Tabelle 16: prozentualer Anteil des unfragmentierten  $\text{Bi}_n^-$ -Mutterions (Driftzellendruck 6 mbar, Injektionsenergie 150 eV, Raumtemperatur)

Mutterion	Anteil (%)
4	$41 \pm 5$
5	$59 \pm 2$
6	$13 \pm 1$
7	$12 \pm 1$
8	$1 \pm 0,5$

Neben den bevorzugten Fragmentationskanälen ist auch die relative Stabilität der untersuchten Clustergrößen gegenüber Fragmentation interessant. Die Anteile der unfragmentierten Clusterionen (Driftzellendruck 6 mbar, Injektionsenergie 150 eV) sind in Tabelle 16 zusammengestellt. Während für  $\text{Bi}_6^-$  und  $\text{Bi}_7^-$  bereits kaum Mutterion zu finden ist, fragmentiert  $\text{Bi}_8^-$  nahezu vollständig. Demgegenüber sind die kleinen Cluster  $\text{Bi}_4^-$  und  $\text{Bi}_5^-$  mit Anteilen von 41 % beziehungsweise 59 % bedeutend stabiler, für  $n = 5$  findet sich (infolge der aromatischen Ringstruktur, s. auch Kapitel 5.4) die mit Abstand größte Stabilität. Dies wird durch einen Vergleich mit den energetisch günstigsten Fragmentationskanälen aus Tabelle 14 bestätigt, da sich für die größeren Clustergrößen, mit geringem Anteil an Mutterion, Energien bis maximal 1,6 eV finden,  $\text{Bi}_4^-$  und  $\text{Bi}_5^-$  hingegen Energien von 1,92 eV beziehungsweise 2,43 eV aufweisen, sodass unter den gewählten experimentellen Bedingungen eine vollständige Fragmentation infolge zu hoher Energie nicht stattfinden wird. Auch der Verlauf der Kohäsionsenergien beziehungsweise der Differenzen 2. Ordnung (vgl. Kapitel 3.3.3), die in Abbildung 44 als Funktion der Clustergröße aufgetragen sind, folgt dem beobachteten Verhalten. Für  $\text{Bi}_5^-$  findet sich demnach ein Maximum entsprechend einer erhöhten Stabilität, während für  $\text{Bi}_6^-$  ein Minimum gemäß der Instabilität gegenüber Fragmentierung auftritt.

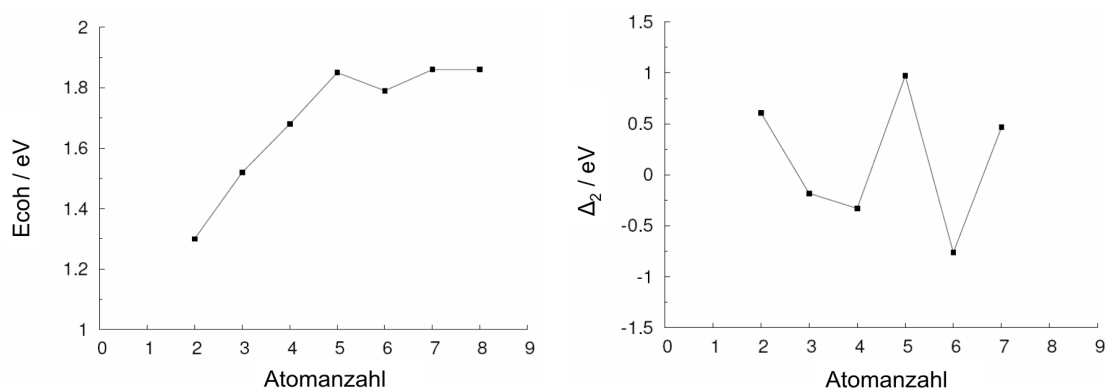


Abbildung 44: Kohäsionsenergien und Differenzen 2. Ordnung der Bismutclusteranionen

## 5.4 Vergleich der Ladungszustände

Die im Rahmen dieser Arbeit gefundenen Strukturen sowie das Fragmentationsverhalten der Bismutclusterionen weisen abhängig vom Ladungszustand sowohl Gemeinsamkeiten wie auch signifikante Unterschiede auf, auf die im Folgenden näher eingegangen werden soll, wobei zusätzlich Bezug auf vergleichbare Literaturarbeiten genommen werden soll.

Während sich die kleineren Bismutclusterkationen durch eine geringe Anzahl potentieller Strukturkandidaten auszeichnen, finden sich bereits für die Anionen ab sechs Atomen mehrere energetisch ähnliche Strukturen. Die resultierenden Geometrien der beiden Ladungszustände unterscheiden sich insbesondere für  $n = 5$ , für das im kationischen Fall eine quadratische Pyramide, im anionischen Ladungszustand jedoch eine planare Fünfringstruktur gefunden wird. Dies steht in Übereinstimmung mit den bisherigen Strukturuntersuchungen<sup>5,90,92,94</sup>, die  $\text{Bi}_5^-$  als Ring beschreiben. Die unterschiedliche Geometrie resultiert demnach aus der Elektronenzahl des Anions, die ein aromatisches System möglich macht. Dies wird insbesondere bestätigt durch die Tatsache, dass für  $\text{Bi}_5^+$  zwar ebenfalls eine Fünfringstruktur gefunden wird (vgl. Tabelle 8 und Abbildung 34), diese aber 1,6 eV über dem globalen Minimum liegt. Für das nachfolgende  $\text{Bi}_6^+$  beziehungsweise  $\text{Bi}_6^-$  hingegen befindet sich die aus dem Fünfring gebildete Struktur in beiden Fällen innerhalb einer relativen Energie von 0,1 eV, da hier keine besondere Bevorzugung gemäß der Elektronenzahl resultiert (s. Tabelle 13 und Abbildung 40).

Für die größeren Clusterkationen finden sich zudem, in Übereinstimmung mit den aus der Literatur bekannten quantenchemischen Vorhersagen<sup>95</sup>, prolate Strukturen anstelle kompakter Geometrien, wie sie für Metallcluster typisch sind. Ein Blick auf die Anzahl der Bindungen in den in dieser Arbeit vorgestellten Strukturen liefert, in Analogie zu Gao et al.<sup>94</sup>, mehrheitlich dreibindige Bismutatome, was mit den drei zur Verfügung stehenden p-Elektronen des Elementes korreliert. Bismutcluster folgen demnach offensichtlich einem für Metallcluster eher untypischen prolaten Aufbauprinzip, sodass hier in der Tat eher von einem halbleiterähnlichen Verhalten ausgegangen werden kann.

Auch das Fragmentationsverhalten der Bismutcluster variiert je nach Ladungszustand, wobei in beiden Fällen für  $n = 8$  ein Zerfall in Tetramereinheiten gefunden wird. Übereinstimmend mit den Ergebnissen von Ross et al.<sup>11</sup> sowie Yuan et al.<sup>95</sup> wird dieses Verhalten für die größeren Bismutclusterkationen beibehalten, während die kleineren Cluster bis einschließlich sieben Atome ein beziehungsweise zwei Atome verlieren, um ungeradzahlige Tochterionen zu bilden.  $\text{Bi}_5^-$  und  $\text{Bi}_7^-$  fragmentieren analog unter Abspaltung zweier Atome,  $\text{Bi}_4^-$  hingegen bildet bevorzugt  $\text{Bi}_2^-$  anstelle des im kationischen Fall bevorzugten  $n = 3$ . Dies resultiert aus der höheren Stabilität des  $\text{Bi}_3^-$  gegenüber  $\text{Bi}_2^-$ , die sich aus dem Verlauf der Kohäsionsenergie beziehungsweise der

Differenz 2. Ordnung ergibt (vgl. Abbildung 44). Die für die Bismutclusterkationen bereits in diesem kleinen Größenbereich gefundenen Oszillationen zwischen Clustern mit gerader und ungerader Atomanzahl (s. Abbildung 37) setzen demnach für die Anionen erst bei  $n = 4$  ein. Für  $\text{Bi}_6^-$  findet sich zudem im Gegensatz zu  $\text{Bi}_6^+$  ein Tetramerverlust begünstigt, der sich aus der hohen Stabilität des neutralen  $\text{Bi}_4$  erklärt. Die deutlich geringere Elektronenaffinität des  $\text{Bi}_4^-$  verglichen mit  $\text{Bi}_2^-$  führt zudem dazu, dass in diesem Fall das Elektron auf dem kleineren Fragmentcluster verbleibt. Insgesamt zeigen die Bismutclusteranionen geringere Stabilität gegenüber Fragmentation als die Kationen, für die erst ab 14 Atomen nahezu kein Mutterion mehr detektiert wird, während die Anionen bereits ab acht Atomen nahezu vollständig fragmentieren. Ein Elektronenverlust der Anionen ist dabei gegenüber der Fragmentation außer für  $\text{Bi}_4^-$  energetisch weniger begünstigt. Dies erklärt in Kombination mit der bei der Clustererzeugung erreichbaren geringeren Intensität der Anionen, dass lediglich Clustergrößen bis acht Atome experimentell zugänglich waren.

## 6 Lanthan- und Lanthanoxidcluster

### 6.1 Einleitung

Lanthan stellt das schwerste Seltenerdelement mit unbesetzter f-Schale dar. Wie die leichteren Homologen Scandium und Yttrium nimmt es im Festkörper eine hexagonal dichteste Packung ein ( $\alpha$ -Lanthan); für höhere Temperaturen sind kubisch-dichtestes  $\beta$ -Lanthan beziehungsweise kubisch-raumzentriertes  $\gamma$ -Lanthan bekannt. Bei Kontakt mit Luft bilden die seltenen Erden eine schützende Oxidschicht, wobei die Reaktivität innerhalb der Gruppe nach unten hin zunimmt, sodass sich Lanthan schnell mit einer matten Schicht überzieht. Auch die Verbrennung zu Lanthanoxid erfolgt sehr leicht.  $\text{La}_2\text{O}_3$  weist dabei, im Gegensatz zu  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , eine siebenfach koordinierte Struktur auf, die für die leichteren Homologen gebildete Sechsfachkoordinierung wird erst bei höheren Temperaturen gefunden.<sup>78,79</sup>

Die experimentellen Untersuchungen zu reinen Lanthanclustern beschränken sich auf neutrale Cluster, meist im Vergleich zu den übrigen Seltenerdmetallen. Verhaegen et al.<sup>97</sup> führten massenspektrometrische Untersuchungen in einer Knudsenzelle durch und bestimmten die Dissoziationsenergie des  $\text{La}_2$ . Für das Dimer wurden darüber hinaus Absorptions- und Ramanspektren in Argonmatrix<sup>98</sup> sowie MATI-Spektren<sup>99</sup> (von mass-analyzed threshold ionization) gemessen.  $\text{La}_3$  konnte, im Gegensatz zu  $\text{Sc}_3$ , in ESR-Messungen<sup>100</sup> an den Seltenerdmetallen nicht erhalten werden. Knickelein et al.<sup>101</sup> untersuchten ferner die magnetischen Momente der neutralen Lanthancluster bis 20 Atome in einem Stern-Gealach-Experiment.

Neben diesen experimentellen Untersuchungen gibt es eine Reihe von quantenchemischen Analysen zu den neutralen Lanthanclustern bis 20 Atome.<sup>102,103,104,105,106,107,108,109</sup> Neben Molekulardynamik und semiempirischen Potentialen sowie Korrelationswechselwirkungs- und „Coupled-Cluster“-Methoden wurden hierbei insbesondere Dichtefunktionalrechnungen eingesetzt. Als Resultat werden einheitlich kompakte Strukturen vorhergesagt, die sich im Einzelnen je nach Rechnung teilweise unterscheiden. Insbesondere für  $\text{La}_{13}$  wurde jedoch in allen Fällen eine ikosaedrische Geometrie gefunden; der Verlauf der Bindungsenergien beziehungsweise der Differenz 2. Ordnung lieferte übereinstimmend eine besondere Stabilität für diese Clustergröße. Insgesamt ergab sich ein Trend für eine höhere Stabilität der Cluster mit ungerader Atomanzahl. Die hohe Symmetrie des  $\text{La}_{13}$  führte ferner zu einer Reihe von quantenchemischen Untersuchungen an davon abgeleiteten Clustern beziehungsweise Clusterderivaten.<sup>110,111,112</sup> Der Einfluss eines zusätzlichen beziehungsweise eines fehlenden Elektrons auf die geometrische und elektronische Struktur wurde hierin

ebenso analysiert wie die Stabilität und die Position des Einbaus eines Fremdatoms. Der Verlauf der Geometrien für die größeren Cluster wurde über Molekulardynamiksimulationen an ausgewählten Beispielen für als sphärisch eingestufte Cluster bis  $n = 157$  untersucht.<sup>105</sup>

Yang et al.<sup>109</sup> berechneten neben den Strukturen und elektronischen Eigenschaften der reinen Lanthancluster insbesondere auch die der entsprechenden einfach oxidierten Lanthancluster bis 12 Atome. Die Strukturen der oxidierten Spezies sind demnach ebenfalls kompakt, besitzen teilweise jedoch andere Geometrien und das zusätzliche Sauerstoffatom wird, mit Ausnahme des  $\text{La}_9\text{O}$ , für das es zentral eingebaut wird, bevorzugt an der Außenseite des Clusters gefunden. Ein Vergleich der reinen mit den oxidierten Clustern lieferte ferner einen ähnlichen Trend in den Ionisierungspotentialen und den Elektronenaffinitäten für beide Systeme. Die Bindungsenergien der oxidierten Cluster hingegen liegen deutlich über denen der reinen Spezies; der Einbau von Sauerstoff erhöht demnach die Stabilität der Lanthancluster. Zusätzlich zu den quantenchemischen Vorhersagen für die neutralen einfach oxidierten Cluster sind experimentelle Arbeiten an geladenen oxidierten Systemen vorhanden. Jackson et al.<sup>113</sup> bestimmten die Dissoziationsenergie von  $\text{LaO}^+$  über kollisionsinduzierte Dissoziation. Klingeler et al.<sup>114</sup> untersuchten die Clusteranionen  $\text{LaO}_n^-$  bis  $n = 5$  über Photoelektronenspektroskopie, Reed et al.<sup>115</sup> analysierten die Photodissoziation von Spezies der Form  $\text{La}_n\text{O}_m^+$ . Hierbei fand sich bereits in den vor der Fragmentation erhaltenen Massenspektren eine Bevorzugung von Stöchiometrien gemäß  $\text{LaO}(\text{La}_2\text{O}_3)_x^+$ , insbesondere mit ungerader Anzahl an Metallatomen. Als wesentliche Fragmentationskanäle wurde dominant der Verlust von  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Einheiten erhalten. Ein ähnliches Verhalten fanden auch van Stipdonk et al.<sup>116,117</sup> für Lanthanoxidcluster erzeugt aus Lanthannitrat.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Lanthanclusterkationen im Bereich von 4 bis 15 Atomen sowohl auf Mobilitäten als auch auf Fragmentationsverhalten hin untersucht. Infolge massiver Schwierigkeiten bei der quantenchemischen Berechnung möglicher Strukturkandidaten für dieses System stehen lediglich für Clustergrößen bis neun Atome quantenchemische Strukturen zum Vergleich zur Verfügung, sodass derzeit eine Strukturzuordnung aus den experimentell erhaltenen Mobilitäten für größere Cluster nicht möglich ist. Für einen Größenbereich von  $n = 4-11$  wurden darüber hinaus zusätzlich die Ionenmobilitäten sowie das Fragmentationsverhalten der auftretenden Lanthanoxidclusterionen  $\text{La}_n\text{O}^+$  gemessen, für die jedoch ebenfalls keine quantenchemischen Rechnungen vorliegen, sodass auch hier keine Strukturzuordnung erfolgen kann.

Das nachfolgende Kapitel fasst zunächst die Ergebnisse für die reinen Lanthanclusterkationen zusammen, in Abschnitt 6.3 werden Ionenmobilitäten und Fragmentationsverhalten der oxidierten Lanthanclusterkationen dargestellt und mit den Ergebnissen der reinen Cluster verglichen. In beiden Kapiteln werden den erhaltenen Resultaten außerdem wesentliche Beiträge aus der Literatur vergleichend gegenübergestellt.

## 6.2 Lanthanclusterkationen

### 6.2.1 Stoßquerschnitte und Strukturen

Die bei einem Driftzellendruck von 8 mbar und einer Injektionsenergie von 300 eV bei Raumtemperatur erhaltenen experimentellen Stoßquerschnitte der Lanthanclusterkationen für einen Größenbereich von 4 bis 15 Atomen sind in Abbildung 45 dargestellt; die zugehörigen Zahlenwerte finden sich in Tabelle 17. Eine Untersuchung der kleineren Clustergrößen mit  $n \leq 3$  war infolge zu geringer Intensitäten nicht zuverlässig möglich. Für  $\text{La}_7^+$  bis  $\text{La}_{15}^+$  steigen die Stoßquerschnitte mit zunehmender Atomanzahl des Clusters gemäß einem linearen Trend, für  $\text{La}_4^+$  bis  $\text{La}_6^+$  finden sich jedoch Werte, die deutlich unterhalb dieser Trendlinie liegen.

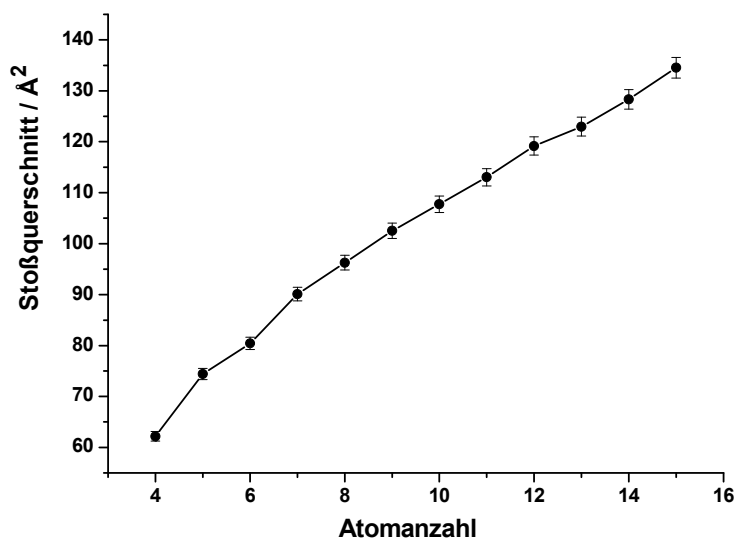


Abbildung 45: experimentell erhaltene Stoßquerschnitte der Lanthanclusterkationen (Driftzellendruck 8 mbar, Injektionsenergie 300 eV, Raumtemperatur)

Tabelle 17: experimentell erhaltene Stoßquerschnitte der Lanthanclusterkationen (Driftzellendruck 8 mbar, Injektionsenergie 300 eV, Raumtemperatur). Der experimentelle Fehler beträgt für alle Clustergrößen 1,5 %.

Clustergröße	$\Omega_{\text{exp}} (\text{Å}^2)$	Clustergröße	$\Omega_{\text{exp}} (\text{Å}^2)$
4	62,2	10	107,7
5	74,4	11	113,0
6	80,4	12	119,2
7	90,1	13	123,0
8	96,3	14	128,3
9	102,5	15	134,5

Im Folgenden sollen die Strukturkandidaten der einzelnen Clustergrößen dargestellt sowie eine Zuordnung zu den experimentellen Resultaten vorgenommen werden. Infolge der quantenchemischen Schwierigkeiten bei der Berechnung der größeren Clustergrößen ab 10 Atomen stehen lediglich bis  $\text{La}_9^+$  Strukturkandidaten für einen Vergleich zur Verfügung, darüber hinaus können keine Strukturen zugeordnet werden. Die Energien und Stoßquerschnitte der für die Strukturzuordnung verwendeten quantenchemischen Strukturkandidaten sind in Tabelle 18 zusammengefasst und den experimentellen Stoßquerschnitten gegenübergestellt. Die zugehörigen Geometrien sind in Abbildung 46 dargestellt. Die Auflistung wurde jeweils auf diejenigen Strukturkandidaten beschränkt, die innerhalb des quantenchemischen Fehlerbereichs von 0,2 eV liegen; in den Fällen, in denen bereits unter den ersten drei energetisch günstigsten Kandidaten solche mit höheren relativen Energien zu finden sind, wurde der günstigste in die Darstellung eingeschlossen. Die letztlich zugeordneten Strukturen der einzelnen Clustergrößen sind zusammen mit den entsprechenden Stoßquerschnitten im Anschluss an die folgenden Ausführungen in Abbildung 48 noch einmal grafisch zusammengefasst und den experimentellen Ergebnissen gegenübergestellt.

### $\text{La}_7^+$

Als Kalibrierungspunkt für dieses System wurde  $\text{La}_7^+$  gewählt, da, wie aus Tabelle 18 ersichtlich, die als globales Minimum gefundene pentagonale Bipyramide eindeutig die günstigste Struktur darstellt. Ein einfach überkappter Oktaeder (7-II) als günstigstes lokales Minimum besitzt eine relative Energie von 0,44 eV und ist daher auszuschließen. Allerdings unterscheiden sich die Querschnitte der beiden Strukturen um lediglich 0,5 %, sodass auch eine Kalibrierung an 7-II keine wesentlich abweichenden Resultate zur Folge hätte (s. unten). Für den Schwellenwert der Elektronendichte ergibt sich durch Anpassung an den experimentellen Stoßquerschnitt

Tabelle 18: relative Energien und Spinzustände der quantenchemisch berechneten Strukturkandidaten der Lanthanclusterkationen sowie berechnete und experimentelle Stoßquerschnitte. Der experimentelle Fehler beträgt für alle Clustergrößen 1,5 %.

Clustergröße	Isomer	Symmetrie	Spinzustand	$\Delta E_{\text{TPSS}}$ (eV)	$\Omega_{\text{SEDI}}$ ( $\text{\AA}^2$ )	$\Omega_{\text{exp}}$ ( $\text{\AA}^2$ )
4	4-I	$D_{2d}$	5	0	66,6	62,2
	4-II	$C_{2v}$	7	0,03	66,5	
	4-III	$C_s$	1	0,30	66,9	
5	5-I	$D_{3h}$	8	0	75,5	74,4
	5-II	$C_1$	4	0,09	75,4	
	5-III	$C_1$	2	0,17	75,7	
	5-IV	$D_{3h}$	0	0,18	75,8	
	5-V	$C_1$	4	0,18	75,5	
6	6-I	$C_s$	3	0	83,4	80,4
	6-II	$D_{4h}$	3	0	82,9	
	6-III	$C_{2v}$	5	0	83,2	
	6-IV	$C_1$	1	0,12	83,5	
	6-V	$C_{2v}$	3	0,13	84,3	
	6-VI	$D_{4h}$	1	0,14	82,9	
7	7-I	$C_1$	2	0	90,0	90,1
	7-II	$C_s$	2	0,44	89,6	
8	8-I	$C_{2v}$	1	0	96,0	96,3
	8-II	$C_{2v}$	1	0,05	95,7	
	8-III	$C_s$	1	0,21	97,6	
9	9-I	$C_2$	0	0	101,1	102,5
	9-II	$C_1$	2	0,07	101,5	
	9-III	$C_2$	4	0,10	101,8	
	9-IV	$C_s$	0	0,18	103,3	



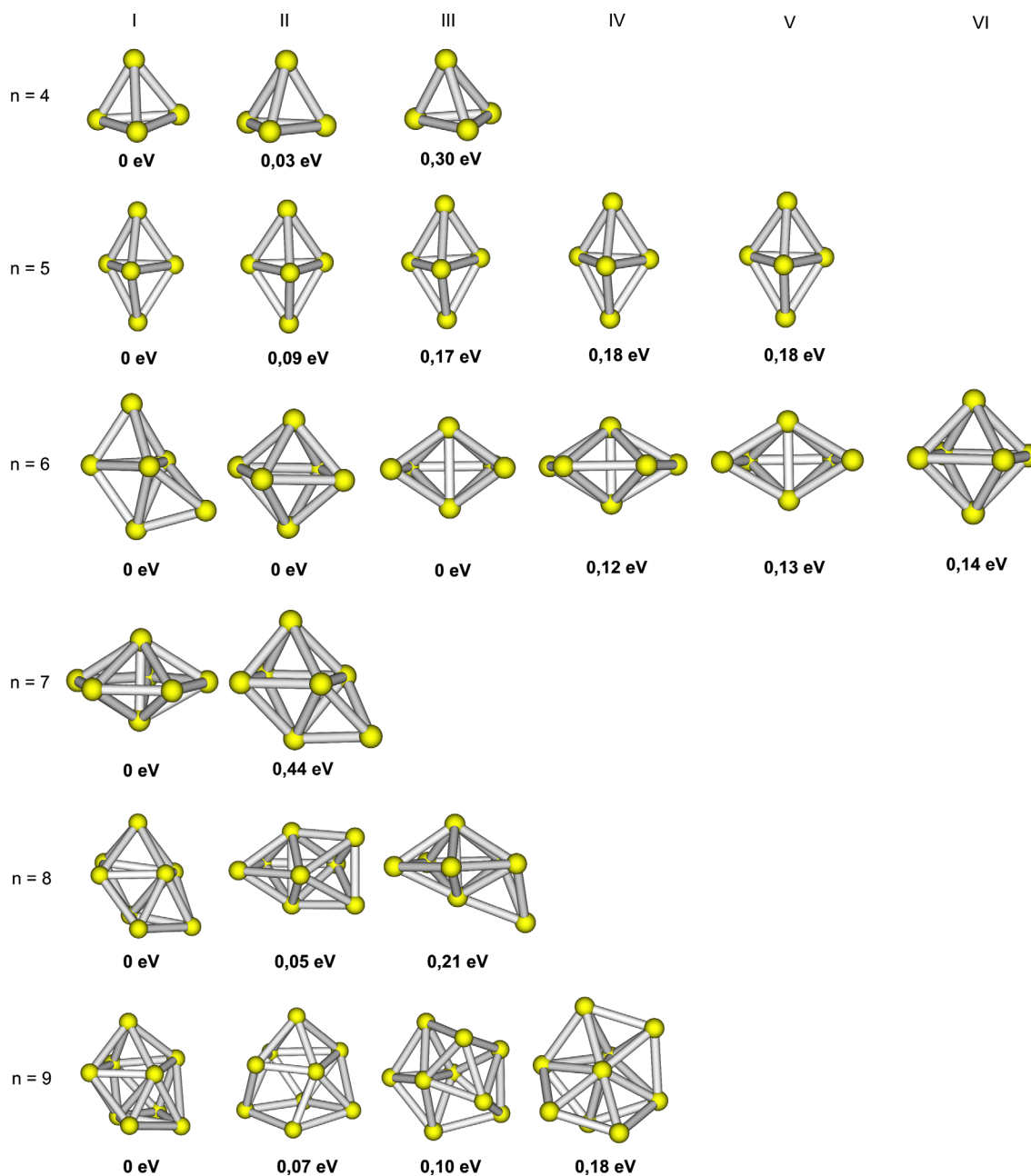


Abbildung 46: Strukturkandidaten der Lanthanclusterkationen (vgl. Tabelle 18; Bindungslängenschwellenwert 3,7 Å)

von  $90,1 \text{ \AA}^2$  ein Wert von  $0,01593 \text{ \AA}^{-3}$ . Basierend auf diesem Wert wurden die aufgeführten Querschnitte der Strukturkandidaten der übrigen Clustergrößen berechnet. Dabei ergeben sich für  $\text{La}_5^+$ ,  $\text{La}_8^+$  und  $\text{La}_9^+$  zufriedenstellende Ergebnisse, die globalen Minima lassen sich innerhalb von 1,5 % bestätigen. Für  $\text{La}_6^+$  und insbesondere  $\text{La}_4^+$  hingegen treten große Abweichungen auf, weshalb zunächst die übrigen Clustergrößen diskutiert werden sollen.

### **$\text{La}_5^+$**

Im Fall des  $\text{La}_5^+$  finden sich fünf Strukturkandidaten in einem Energiebereich von 0,2 eV, die ein gemeinsames Strukturmotiv, eine trigonale Bipyramide, aufweisen. Das globale Minimum 5-I besitzt mit acht ungepaarten Elektronen zudem den höchsten Spinzustand; ferner finden sich unter den Strukturkandidaten solche mit vier, zwei sowie keinen ungepaarten Elektronen. Insgesamt ergeben sich, übereinstimmend mit den bisherigen Literaturarbeiten<sup>102-109</sup> an den neutralen Clustern, für alle betrachteten Lanthanclusterkationen sehr breite Spinverteilungen; mögliche Auswirkungen dieser starken Variationen auf das für die Querschnittsberechnung verwendete Modell der Streuung an der Elektronendichte werden im auf die Strukturzuordnung folgenden Abschnitt diskutiert (s. unten). Die Querschnitte der  $\text{La}_5^+$ -Kandidaten liegen entsprechend dem identischen Strukturmotiv in einem sehr engen Bereich von  $75,4 \text{ \AA}^2$  für 5-II bis  $75,8 \text{ \AA}^2$  für 5-IV. Damit finden sich 5-I, 5-II und 5-V mit Abweichungen bis 1,5 % im Fehlerbereich um den experimentellen Wert ( $74,4 \text{ \AA}^2$ ). Für  $\text{La}_5^+$  wird entsprechend die trigonale Bipyramide experimentell bestätigt.

### **$\text{La}_8^+$**

Für  $\text{La}_8^+$  finden sich zwei verschiedene, auf einem Oktaeder beziehungsweise einer pentagonalen Bipyramide basierende, Struktur motive mit einheitlichem Spinzustand (Singulett). Das globale Minimum 8-I resultiert aus einem Oktaeder, bei dem zwei angrenzende Flächen einfach überkappt werden. Sein Stoßquerschnitt von  $96,0 \text{ \AA}^2$  stimmt mit dem experimentellen Wert ( $96,3 \text{ \AA}^2$ ) innerhalb des Fehlers der Methode überein, ebenso wie der Querschnitt des energetisch günstigsten lokalen Minimums 8-II (0,05 eV,  $95,7 \text{ \AA}^2$ ). Dieses basiert auf einer pentagonalen Bipyramide, bei der ein Atom des Rings durch zwei Atome ober- beziehungsweise unterhalb der Ebene ersetzt wurde. Struktur 8-III, ebenfalls eine pentagonale Bipyramide, bei der jetzt eine Fläche überkappt wurde, liegt mit einer relativen Energie von 0,21 eV an der quantenchemischen und mit einem Querschnitt ( $97,6 \text{ \AA}^2$ ) 1,4 % über dem gemessenen Wert an der experimentellen Fehlergrenze. Zwischen den drei Strukturkandidaten ist demnach keine Unterscheidung möglich, in jedem Fall findet sich für  $\text{La}_8^+$  aber eine kompakte Struktur.

**La<sub>9</sub><sup>+</sup>**

Im Fall des La<sub>9</sub><sup>+</sup> ergeben sich erneut drei verschiedene Struktur motive aus den quantenchemischen Rechnungen. Das globale Minimum 9-I sowie das energetisch günstigste lokale Minimum 9-II (0,07 eV) basieren auf einer oktaedrischen Struktur, bei der drei angrenzende Flächen einfach überkappt werden. Die Stoßquerschnitte (101,1 Å<sup>2</sup> sowie 101,5 Å<sup>2</sup>) liegen 1,5 % beziehungsweise 1 % unterhalb des experimentellen Wertes von 102,5 Å<sup>2</sup> und damit beide im Fehlerbereich der Methode. Auch Struktur 9-III (0,1 eV) besitzt mit 101,8 Å<sup>2</sup> einen Querschnitt, der innerhalb des Fehlers mit dem gemessenen Wert übereinstimmt. Sie basiert auf zwei trigonalen Bipyramiden, die sich eine gemeinsame Kante teilen sowie durch ein zusätzliches, überbrückendes Atom zusammengehalten werden. Sie besitzt mit vier ungepaarten Elektronen zudem den höchsten Spinzustand unter den Kandidaten. Die vierte quantenchemisch gefundene Struktur (9-IV, 0,18 eV) basiert auf einer pentagonalen Bipyramide, bei der zwei angrenzende Flächen einfach überkappt werden. Ihr Querschnitt ist mit 103,3 Å<sup>2</sup> 0,8 % größer als der experimentelle Wert und liegt daher auch innerhalb des Fehlerbereichs, sodass wiederum keine Unterscheidung zwischen den verschiedenen kompakten Struktur motiven möglich ist.

Für die bisher dargestellten Clustergrößen ergibt sich somit innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen eine Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den quantenchemischen Resultaten, wenngleich die Zuordnung nicht immer eindeutig ist. Die verbleibenden zwei Größen, auf die im Folgenden eingegangen werden soll, hingegen zeigen deutlich andere Ergebnisse; hier findet sich für keine berechnete Struktur eine Übereinstimmung mit dem Experiment.

**La<sub>6</sub><sup>+</sup>**

Im Gegensatz zu seinem Vorgänger La<sub>5</sub><sup>+</sup>, das lediglich ein mögliches Struktur motiv aufweist, befinden sich für La<sub>6</sub><sup>+</sup> drei verschiedene Geometrien unter den sechs Struktur kandidaten im relevanten Energiebereich. 6-I ist eine einfach überkappte trigonale Bipyramide und basiert damit auf der für La<sub>5</sub><sup>+</sup> gefundenen Struktur. Die isoenergetische Struktur 6-II besitzt, ebenso wie 6-VI (0,14 eV), oktaedrische Geometrie, die übrigen Struktur kandidaten 6-III (0 eV), 6-IV (0,12 eV) und 6-V (0,13 eV) basieren auf der pentagonalen Bipyramide 7-I, bei der in der Fünfringebene ein Atom fehlt. Als Spinzustände ergeben sich bis zu fünf ungepaarte Elektronen. Die Stoßquerschnitte der einzelnen Kandidaten liegen mit Werten von 82,9 Å<sup>2</sup> bis 84,3 Å<sup>2</sup> alle deutlich außerhalb des experimentellen Fehlerbereichs um den gemessenen Wert (80,4 Å<sup>2</sup>), die kompakteste Struktur 6-II weist eine Abweichung von 3,1 % auf.

## **La<sub>4</sub><sup>+</sup>**

Für La<sub>4</sub><sup>+</sup> wird in den quantenchemischen Rechnungen ausschließlich eine dreidimensionale Struktur im infrage kommenden Energiebereich gefunden (planare Strukturen besitzen Relativenergien größer als 2 eV und werden daher nicht diskutiert). Alle dargestellten Strukturkandidaten sind übereinstimmend verzerrte Tetraeder, unterscheiden sich jedoch im Spinzustand. 4-II (0,03 eV) besitzt mit sieben ungepaarten Spins den höchsten Spinzustand, gefolgt von 4-I mit fünf und 4-III (0,3 eV) mit einem ungepaarten Elektron. Die Querschnitte (66,6 Å<sup>2</sup>, 66,5 Å<sup>2</sup> beziehungsweise 66,9 Å<sup>2</sup>) sind infolge des identischen Strukturmotivs ebenfalls nahezu gleich, liegen jedoch alle deutlich höher als der experimentelle Wert (62,2 Å<sup>2</sup>). Im Vergleich zu La<sub>6</sub><sup>+</sup> sind die Abweichungen mit 6,9 % bis 7,6 % hier wesentlich größer.

Sowohl für La<sub>4</sub><sup>+</sup> als auch für La<sub>6</sub><sup>+</sup> kann infolge der Verwendung des genetischen Algorithmus bei der Suche nach Strukturkandidaten davon ausgegangen werden, dass keine alternativen Struktur motive übersehen wurden, die die Abweichungen zum Experiment erklären könnten. Die Resultate für La<sub>4</sub><sup>+</sup> und La<sub>6</sub><sup>+</sup> werfen daher zunächst die Frage auf, ob das zur Berechnung der Kandidatenquerschnitte verwendete Verfahren der Streuung an der Elektronendichte für dieses Clustersystem geeignet ist, da offensichtliche Schwierigkeiten bei mehreren Clustergrößen auftreten, eventuell aufgrund der unterschiedlichen Spinzustände. Für andere Metalle wie Blei (vgl. Kapitel 4) hat sich die Streuung an der Elektronendichte zwar als geeignet erwiesen, dort liegen jedoch lediglich niedrige Spinzustände vor. Zur Kontrolle wurden daher zwei andere Methoden, die nicht auf der Elektronendichte basieren, die Projektionsnäherung sowie das Exakte-Harte-Kugel-Verfahren, eingesetzt (vgl. auch Kapitel 2.4.1 sowie 2.4.2). Die Kalibrierung wurde hierbei ebenfalls an La<sub>7</sub><sup>+</sup> durchgeführt, sodass sich Werte von 3,164 Å beziehungsweise 3,022 Å ergaben, anhand derer die Querschnitte der übrigen Clustergrößen berechnet wurden. Alle Resultate der drei Verfahren sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

Ein Vergleich der erhaltenen Querschnitte zeigt lediglich minimale Variationen abhängig von der Methode; vor allem für die Cluster mit fünf bis neun Atomen sind die prozentualen Änderungen gering. So weist insbesondere La<sub>6</sub><sup>+</sup> als einer der beiden Problemfälle kaum unterschiedliche Stoßquerschnitte für die drei Verfahren auf. Für La<sub>4</sub><sup>+</sup> finden sich etwas größere prozentuale Unterschiede, wobei das Exakte-Harte-Kugel-Verfahren etwas geringere Werte liefert als die Streuung an der Elektronendichte, die Projektionsnäherung hingegen etwas höhere. Daraus ergeben sich in beiden Fällen ebenfalls massive minimale Abweichungen von 5,0 % für das Exakte-Harte-Kugel-Verfahren beziehungsweise 7,9 % für die Projektionsnäherung verglichen mit dem experimentellen Wert. Daraus kann geschlossen werden, dass die Stoßquerschnittsberechnung über die Streuung an der Elektronendichte nicht für die Schwierigkeiten im Fall von La<sub>4</sub><sup>+</sup> und La<sub>6</sub><sup>+</sup> verantwortlich ist.

Tabelle 19: Vergleich der Stoßquerschnitte der Strukturkandidaten der Lanthanclusterkationen, berechnet über Projektionsnäherung, Exaktes-Harte-Kugel-Verfahren sowie Streuung an der Elektronendichte (jeweils kalibriert an  $\text{La}_7^+$ ). In Klammern ist die jeweilige prozentuale Abweichung zum Experiment angegeben; der experimentelle Fehler beläuft sich auf 1,5 %.

Clustergröße	Isomer	$\Omega_{\text{PA}} (\text{\AA}^2)$	$\Omega_{\text{EHSS}} (\text{\AA}^2)$	$\Omega_{\text{SEDI}} (\text{\AA}^2)$	$\Omega_{\text{exp}} (\text{\AA}^2)$
4	4-I	67,2 (+8,0 %)	65,4 (+5,1 %)	66,6 (+7,1 %)	62,2
	4-II	67,1 (+7,9 %)	65,3 (+5,0 %)	66,5 (+6,9 %)	
	4-III	67,1 (+7,9 %)	65,3 (+5,0 %)	66,9 (+7,6 %)	
5	5-I	75,7 (+1,7 %)	74,4 ( $\pm 0$ %)	75,5 (+1,5 %)	74,4
	5-II	75,4 (+1,3 %)	74,1 (-0,4 %)	75,4 (+1,3 %)	
	5-III	75,6 (+1,6 %)	74,4 ( $\pm 0$ %)	75,7 (+1,7 %)	
	5-IV	75,4 (+1,3 %)	74,1 (-0,4 %)	75,8 (+1,9 %)	
	5-V	75,4 (+1,3 %)	74,2 (-0,3 %)	75,5 (+1,5 %)	
6	6-I	83,8 (+4,2 %)	83,0 (+3,2 %)	83,4 (+3,7 %)	80,4
	6-II	83,4 (+3,7 %)	82,9 (+3,1 %)	82,9 (+3,1 %)	
	6-III	83,3 (+3,6 %)	82,6 (+2,7 %)	83,2 (+3,5 %)	
	6-IV	83,8 (+4,2 %)	83,0 (+3,2 %)	83,5 (+3,9 %)	
	6-V	84,3 (+4,9 %)	83,8 (+4,2 %)	84,3 (+4,9 %)	
	6-VI	83,3 (+3,6 %)	82,9 (+3,1 %)	82,9 (+3,1 %)	
7	7-I	90,1 ( $\pm 0$ %)	90,0 (-0,1 %)	90,0 (-0,1 %)	90,1
	7-II	90,3 (+0,2 %)	90,0 (-0,1 %)	89,6 (-0,6 %)	
8	8-I	96,6 (+0,3 %)	96,9 (+0,6 %)	96,0 (-0,3 %)	96,3
	8-II	96,3 ( $\pm 0$ %)	96,4 (+0,1 %)	95,7 (-0,6 %)	
	8-III	97,7 (+1,5 %)	98,2 (+2,0 %)	97,6 (+1,3 %)	
9	9-I	102,0 (-0,5 %)	102,5 ( $\pm 0$ %)	101,1 (-1,4 %)	102,5
	9-II	102,2 (-0,3 %)	102,8 (+0,3 %)	101,5 (-1,0 %)	
	9-III	102,5 ( $\pm 0$ %)	103,2 (+0,7 %)	101,8 (-0,7 %)	
	9-IV	103,8 (+1,3 %)	105,1 (+2,5 %)	103,3 (+0,8 %)	

Alternativ kann als mögliche Erklärung die Korrektheit des Kalibrierungspunktes bezweifelt werden. Eine Messung des einfach oxidierten  $\text{La}_7^+$  anstelle des reinen Clusters könnte beispielsweise zu einem zu großen Stoßquerschnitt des Kalibrierungspunktes führen, dessen Fehler sich aufgrund der Kalibrierung auf die übrigen Clustergrößen übertragen würde. Eine Messung des  $\text{La}_7\text{O}^+$  kann jedoch infolge der für Lanthan sehr strikten Massenfilterung über das Quadrupolmassenspektrometer ausgeschlossen werden. Eine weitere Möglichkeit wäre, anstelle der zur Kalibrierung verwendeten Struktur experimentell ein anderes Isomer zu finden. So wurde beispielsweise für das im vorhergehenden Kapitel erläuterte  $\text{Bi}_4^-$  (s. Kapitel 5.3.1) ein metastabiles Isomer in der Clusterquelle erzeugt, das die milden Injektionsbedingungen überstand und daher als zweites Isomer detektiert wurde. Im Fall der Lanthanclusterkationen wurde jedoch lediglich ein Isomer pro Clustergröße detektiert, sodass es keinerlei Hinweise darauf gibt, experimentell nicht das günstigste Isomer des  $\text{La}_7^+$  zu erhalten. Darüber hinaus hätte eine Detektion des Isomers 7-II anstelle des globalen Minimums lediglich minimale Auswirkung auf den Schwellenwert der Elektronendichte und damit auf die Stoßquerschnitte des übrigen Systems, da die Querschnitte beider Strukturkandidaten mit  $90,0 \text{ \AA}^2$  gegenüber  $89,6 \text{ \AA}^2$  nahezu identisch sind.

Zur vollständigen Absicherung des Kalibrierungspunktes wurde jedoch auch eine alternative Clustergröße überprüft. Die Wahl fiel hierbei auf  $\text{La}_5^+$ , da dieses mit Ausnahme des  $\text{La}_4^+$  als einzige Clustergröße lediglich ein einzelnes Strukturmotiv aufweist, sodass hier kein systematischer Fehler möglich ist. Zur Querschnittsbestimmung wurde die Projektionsnäherung gewählt, da das Exakte-Harte-Kugel-Verfahren bereits bei einer Kalibrierung an  $\text{La}_7^+$  für 5-I einen Querschnitt liefert, der mit dem experimentellen Wert übereinstimmt (vgl. Tabelle 19), sodass eine Kalibrierung an  $\text{La}_5^+$  dieselben Werte ergeben würde, wie sie aus der Kalibrierung an 7-I erhalten wurden. Die Anpassung des Parameters an den Stoßquerschnitt von  $74,4 \text{ \AA}^2$  ergab einen Wert von  $3,126 \text{ \AA}$ , mit dem die Querschnitte der übrigen Clustergrößen berechnet wurden. Die Resultate sind in Tabelle 20 zusammengefasst und den Ergebnissen der Kalibrierung an  $\text{La}_7^+$  gegenübergestellt. Für  $\text{La}_4^+$  und  $\text{La}_6^+$  finden sich demnach zwar niedrigere Stoßquerschnitte als bei einer Kalibrierung am Heptamer, die Unterschiede sind dennoch zu gering, um ein Absenken der Werte in den experimentellen Bereich zu verursachen.  $\text{La}_7^+$  als Kalibrierungspunkt wird damit nochmals gestützt.

Tabelle 20: Stoßquerschnitte (und prozentuale Abweichung) der Strukturkandidaten der Lanthanclusterkationen, berechnet über Projektionsnäherung mit Kalibrierung an  $\text{La}_5^+$ . Der experimentelle Fehler beläuft sich auf 1,5 %.

Clustergröße	Isomer	$\Omega_{\text{PA}} (\text{\AA}^2)$		$\Omega_{\text{exp}} (\text{\AA}^2)$
		kalibriert an n = 5	kalibriert an n = 7	
4	4-I	66,1 (+6,3 %)	67,2 (+8,0 %)	62,2
	4-II	66,0 (+6,1 %)	67,1 (+7,9 %)	
	4-III	65,9 (+5,9 %)	67,1 (+7,9 %)	
5	5-I	74,4 ( $\pm 0$ %)	75,7 (+1,7 %)	74,4
	5-II	74,2 (-0,3 %)	75,4 (+1,3 %)	
	5-III	74,4 ( $\pm 0$ %)	75,6 (+1,6 %)	
	5-IV	74,2 (-0,3 %)	75,4 (+1,3 %)	
	5-V	74,2 (-0,3 %)	75,4 (+1,3 %)	
6	6-I	82,5 (+2,6 %)	83,8 (+4,2 %)	80,4
	6-II	82,1 (+2,1 %)	83,4 (+3,7 %)	
	6-III	82,0 (+2,0 %)	83,3 (+3,6 %)	
	6-IV	82,5 (+2,6 %)	83,8 (+4,2 %)	
	6-V	83,0 (+3,2 %)	84,3 (+4,9 %)	
	6-VI	82,1 (+2,1 %)	83,3 (+3,6 %)	
7	7-I	88,9 (-1,3 %)	90,1 ( $\pm 0$ %)	90,1
	7-II	89,0 (-1,2 %)	90,3 (+0,2 %)	
8	8-I	95,2 (-1,1 %)	96,6 (+0,3 %)	96,3
	8-II	94,9 (-1,5 %)	96,3 ( $\pm 0$ %)	
	8-III	96,3 ( $\pm 0$ %)	97,7 (+1,5 %)	
9	9-I	100,6 (-1,9 %)	102,0 (-0,5 %)	102,5
	9-II	100,7 (-1,8 %)	102,2 (-0,3 %)	
	9-III	101,1 (-1,4 %)	102,5 ( $\pm 0$ %)	
	9-IV	102,4 (0,1 %)	103,8 (+1,3 %)	

Da sich nach diesen Analysen die größten Abweichungen für  $\text{La}_4^+$  finden, an dem eine Kalibrierung aufgrund der Tatsache, dass lediglich Tetraeder als Strukturkandidaten gefunden werden, prinzipiell auch möglich ist, wurde der Vollständigkeit halber auch eine Kalibrierung an  $\text{La}_4^+$ , wiederum anhand der Projektionsnäherung, durchgeführt. Als Parameter ergab sich ein Wert von 2,995 Å, der zur Berechnung der in Tabelle 21 dargestellten Stoßquerschnitte verwendet wurde. Die Resultate für die globalen Minima sind außerdem in Abbildung 47 den experimentellen Werten sowie den Ergebnissen für eine Kalibrierung an  $\text{La}_7^+$  grafisch gegenübergestellt.

Tabelle 21: Stoßquerschnitte (und prozentuale Abweichung) der Strukturkandidaten der Lanthanclusterkationen, berechnet über Projektionsnäherung mit Kalibrierung an  $\text{La}_4^+$ . Der experimentelle Fehler beläuft sich auf 1,5 %.

Clustergröße	Isomer	$\Omega_{\text{PA}} (\text{Å}^2)$	$\Omega_{\text{exp}} (\text{Å}^2)$
4	4-I	62,2 ( $\pm 0$ %)	62,2
	4-II	62,1 (-0,2 %)	
	4-III	62,0 (-0,3 %)	
5	5-I	70,3 (-5,5 %)	74,4
	5-II	70,1 (-5,8 %)	
	5-III	70,2 (-5,6 %)	
	5-IV	70,1 (-5,8 %)	
	5-V	70,1 (-5,8 %)	
6	6-I	78,1 (-2,9 %)	80,4
	6-II	77,7 (-3,4 %)	
	6-III	77,6 (-3,5 %)	
	6-IV	78,2 (-2,7 %)	
	6-V	78,6 (-2,2 %)	
	6-VI	77,7 (-3,4 %)	
7	7-I	84,3 (-6,4 %)	90,1
	7-II	84,4 (-6,3 %)	
8	8-I	90,6 (-5,9 %)	96,3
	8-II	90,2 (-6,3 %)	
	8-III	91,5 (-5,0 %)	
9	9-I	95,7 (-6,6 %)	102,5
	9-II	96,0 (-6,3 %)	
	9-III	96,2 (-6,2 %)	
	9-IV	97,5 (-4,9 %)	



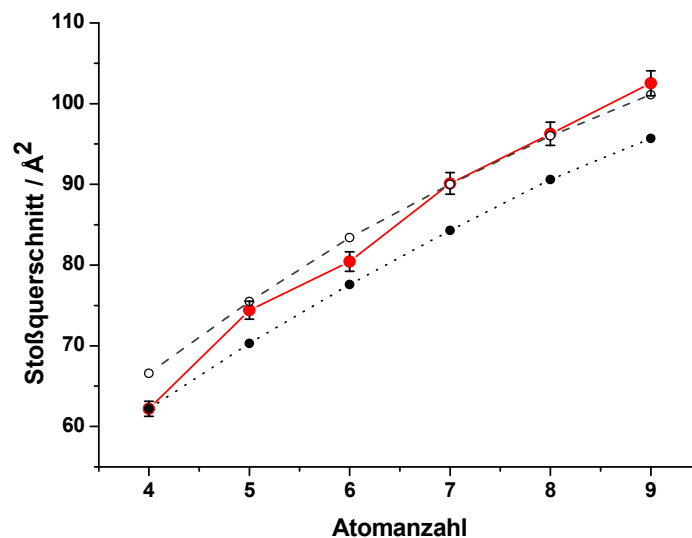


Abbildung 47: Vergleich der über eine Kalibrierung an  $\text{La}_4^+$  erhaltenen berechneten Stoßquerschnitte (schwarze Kreise) mit den über eine Kalibrierung an  $\text{La}_7^+$  berechneten (leere Kreise) sowie den experimentellen Werten (rote Kreise)

Während aus einer Kalibrierung an  $\text{La}_7^+$  Stoßquerschnitte resultieren, die für  $\text{La}_5^+$  sowie die größeren Cluster mit mehr als sechs Atomen innerhalb des Fehlers mit den experimentell erhaltenen Werten übereinstimmen, weichen bei einer Kalibrierung an  $\text{La}_4^+$  alle anderen Clustergrößen massiv von den gemessenen Werten ab. Dies ist ein deutliches Indiz dafür, dass Struktur und / oder relative Bindungslängen bei den kleinen Clustergrößen, insbesondere  $\text{La}_4^+$ , in den quantenchemischen Rechnungen nicht korrekt wiedergegeben werden. Dies ist offensichtlich ein für Lanthan spezifisches Problem; in den bisher durchgeführten kombinierten Ionenmobilitäts- und Quantenchemieuntersuchungen, in Tabelle 22 exemplarisch an einigen Werten dargestellt, fanden sich typische Abweichungen für  $n = 4$  in einem Bereich bis 2 %, für die analysierten Kationen einheitlich kleiner als 1 %.

Tabelle 22: Abweichungen zwischen experimentellen und berechneten Stoßquerschnitten der Tetramere verschiedener Clustersysteme

Cluster	$\Omega_{\text{theorie}} (\text{\AA}^2)$	$\Omega_{\text{exp}} (\text{\AA}^2)$	Abweichung (%)	Kalibrierungspunkt
$\text{Pb}_4^+$	62,2	$62,5 \pm 1,5 \%$	0,5	$\text{Pb}_7^+$
$\text{Pb}_4^-$	66,6	$67,8 \pm 2 \%$	1,8	$\text{Pb}_7^-$
$\text{Bi}_4^+$	59,6	$59,1 \pm 1,5 \%$	0,8	$\text{Bi}_5^+$
$\text{Au}_4^-$ <sup>118</sup>	58,5	$58,6 \pm 2 \%$	0,2	$\text{Au}_3^-$
$\text{Sn}_4^+$ <sup>119</sup>	61,2	$61,4 \pm 2 \%$	0,3	$\text{Sn}_7^+$
$\text{Sn}_4^-$ <sup>120</sup>	70	$71 \pm 2 \%$	1,5	$\text{Sn}_7^-$

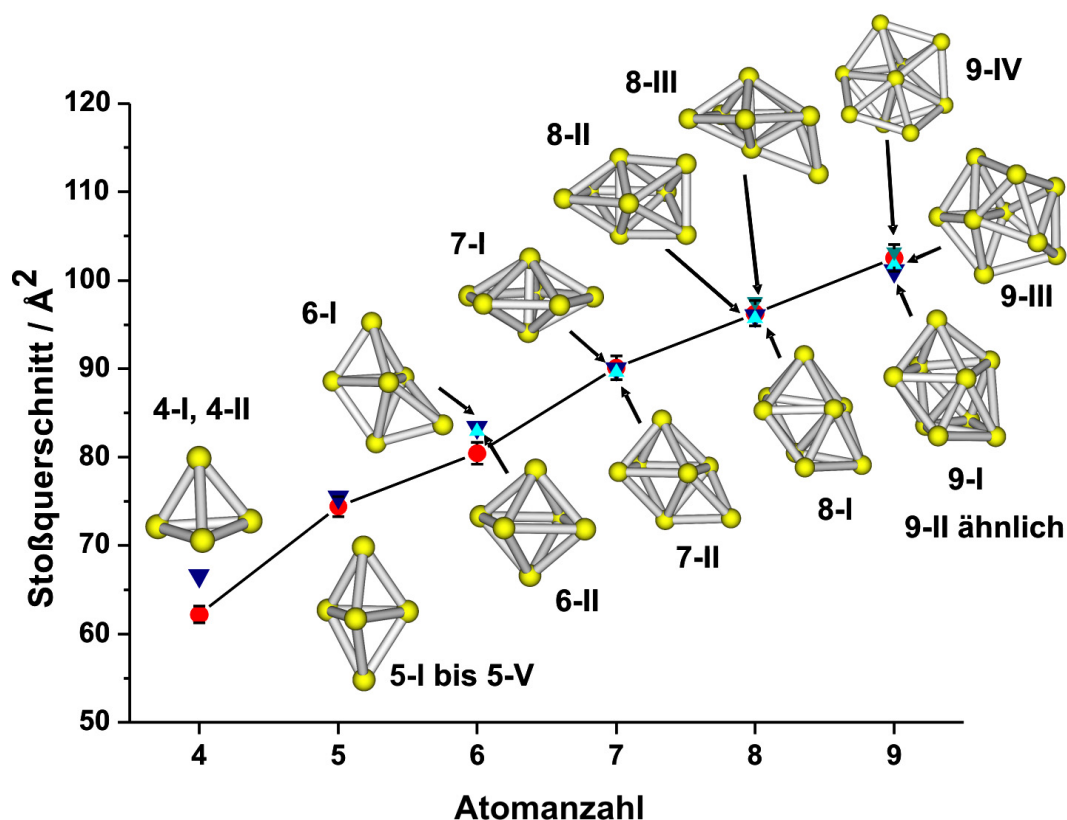


Abbildung 48: Stoßquerschnitte und Strukturen der Lanthanclusterkationen (Zuordnung siehe Text)

Zusammenfassend sind die Resultate der Strukturzuordnung noch einmal in Abbildung 48 dargestellt. Neben den experimentellen Stoßquerschnitten (rote Kreise) mit den entsprechenden Fehlerbalken sind die Werte der zugehörigen Strukturkandidaten aufgetragen. Die experimentell gefundenen Abweichungen der Stoßquerschnitte für  $\text{La}_4^+$  und  $\text{La}_6^+$  nach unten konnten quantenchemisch nicht reproduziert werden; alle Strukturkandidaten weisen Querschnitte deutlich größer als die experimentell erhaltenen Werte auf, was möglicherweise auf zu hohe quantenchemisch berechnete Bindungslängen für die kleinen Cluster zurückzuführen ist (s. oben). Für  $\text{La}_4^+$  und  $\text{La}_5^+$  findet sich in den quantenchemischen Rechnungen lediglich ein Strukturmotiv, ein Tetraeder beziehungsweise eine trigonale Bipyramide, in allen anderen Fällen liegen mehrere Motive vor, zwischen denen experimentell keine Unterscheidung möglich ist. Allen Lanthanclusterkationen gemein ist jedoch eine kompakte Struktur, wie sie auch in den bisherigen quantenchemischen Untersuchungen zu den Neutralen gefunden wurde.<sup>105-109</sup> Der einheitliche Verlauf der Stoßquerschnitte (Abbildung 45) über  $n = 9$  hinaus deutet darauf hin, dass die kompakte Struktur der Cluster beibehalten wird, was ebenfalls mit den quantenchemischen Vorhersagen für die neutralen Cluster sowie das  $\text{La}_{13}^+$ <sup>105-110</sup> übereinstimmt. Die hohe Zahl möglicher Strukturkandidaten mit einer zusätzlich großen Anzahl möglicher Spinzustände erklärt die Unterschiede in der Strukturzuordnung der einzelnen Beiträge der Literatur.



Wie aus den Diagonalen in Tabelle 23 ersichtlich, fragmentieren alle Clusterionen einheitlich unter Verlust eines einzelnen beziehungsweise zweier Atome. Für die kleinen Cluster  $\text{La}_5^+$  und  $\text{La}_6^+$  wird dabei die möglicherweise sequentiell erfolgende Abspaltung zweier Atome begünstigt, für  $\text{La}_7^+$  hingegen erstmals der Verlust eines einzelnen Atoms. In allen drei Fällen ist die relative Häufigkeit des zweitgünstigsten Fragmentationskanals mit mehr als 30 % recht groß. Für die übrigen Clustergrößen erfolgt die Fragmentation deutlich selektiver; der Hauptkanal weist hier Häufigkeiten von mindestens 74 % auf und besteht übereinstimmend aus der Abspaltung eines einzelnen Atoms. Demgegenüber wird ein Zerfall in mehrere größere Clusterfragmente nahezu nicht gefunden, lediglich für die kleinen Cluster mit  $n = 5$  bis  $7$  werden Neutralfragmente mit mehr als zwei Atomen mit geringen relativen Häufigkeiten von 5 bis 8 % gebildet, was die Selektivität der übrigen Clustergrößen unterstreicht.

Neben den bevorzugten Fragmentationskanälen ist auch die relative Stabilität der untersuchten Clustergrößen gegenüber Fragmentation interessant. Die Anteile der unfragmentierten Clusterionen (Driftzelldruck 9 mbar, Injektionsenergie 500 eV, Raumtemperatur) sind in Tabelle 24 zusammengestellt. Während  $\text{La}_5^+$  bis  $\text{La}_8^+$  nahezu vollständig fragmentieren, bleibt für  $n = 9$  und  $n = 10$  ein signifikanter Anteil des Mutterions erhalten; für die größeren Cluster ab 11 Atomen beträgt der unfragmentierte Anteil sogar über 40 %. Dies erklärt sich aus der Tatsache, dass die kleinen Cluster die Kollisionsenergie nicht (ausreichend lang) in internen Freiheitsgraden speichern können, um unfragmentiert den Detektor zu erreichen. Insbesondere  $\text{La}_{12}^+$  sowie  $\text{La}_{13}^+$  weisen die höchsten Stabilitäten auf, wobei das von diesen beiden Größen gebildete Maximum sehr flach ausfällt.

Tabelle 24: prozentualer Anteil des unfragmentierten  $\text{La}_n^+$ -Mutterions (Driftzelldruck 9 mbar, Injektionsenergie 500 eV, Raumtemperatur)

Mutterion	Anteil (%)	Mutterion	Anteil (%)
5	$0,6 \pm 0,4$	11	$42 \pm 2$
6	$2,5 \pm 0,5$	12	$52 \pm 2$
7	$8 \pm 1$	13	$49 \pm 2$
8	$11 \pm 1$	14	$47 \pm 3$
9	$26 \pm 1$	15	$44 \pm 3$
10	$31 \pm 2$		

## 6.3 Lanthanoxidclusterkationen

### 6.3.1 Ionenmobilitäten

Neben den reinen Lanthanclusterkationen wurden im Primärspektrum auch relevante Mengen einfach oxidiertes Cluster gefunden. Die bei einem Driftzellendruck von 8 mbar und einer Injektionsenergie von 400 eV bei Raumtemperatur erhaltenen experimentellen Stoßquerschnitte der Lanthanoxidclusterkationen  $\text{La}_n\text{O}^+$  für einen Größenbereich von 4 bis 11 Atomen sind in Abbildung 49 dargestellt; die zugehörigen Zahlenwerte finden sich in Tabelle 25. Analog zu den reinen Lanthanclustern ergibt sich ein linearer Trend für  $\text{La}_7\text{O}^+$  bis  $\text{La}_{15}\text{O}^+$ , für  $\text{La}_4\text{O}^+$  bis  $\text{La}_6\text{O}^+$  finden sich übereinstimmend mit den reinen Lanthanclusterkationen wiederum Werte, die deutlich unterhalb der Trendlinie der übrigen Clustergrößen liegen.

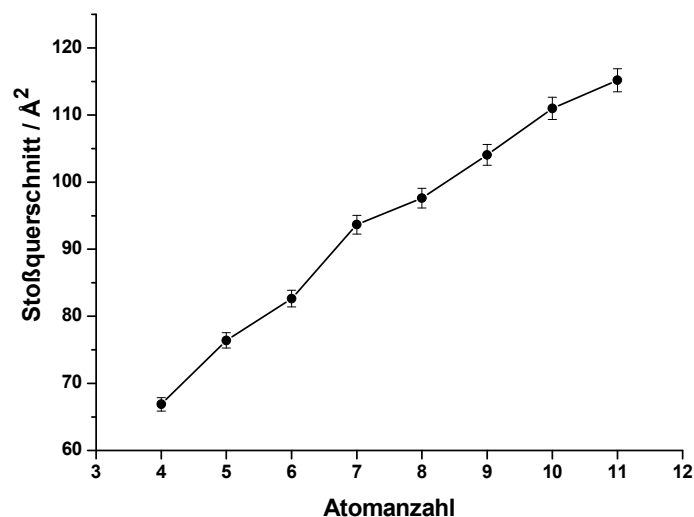


Abbildung 49: experimentell erhaltene Stoßquerschnitte der Lanthanoxidclusterkationen  $\text{La}_n\text{O}^+$  (Driftzellendruck 8 mbar, Injektionsenergie 400 eV, Raumtemperatur)

Ein Direktvergleich der erhaltenen Stoßquerschnitte für die reinen sowie die oxidierten Lanthanclusterkationen ist in Abbildung 50 dargestellt. Die Werte der oxidierten Cluster liegen einheitlich oberhalb der Querschnitte der reinen Cluster, was auf einen Einbau des Sauerstoffatoms an der Außenseite des Clusters hindeutet, wie er für die neutralen Cluster mit Ausnahme des  $\text{La}_9\text{O}$  bereits in der Literatur vorhergesagt wurde.<sup>109</sup> Für  $\text{La}_8\text{O}^+$  und  $\text{La}_9\text{O}^+$  ist der Unterschied besonders gering, für  $n = 4$  und  $n = 7$  hingegen besonders groß, was sich möglicherweise aus der Struktur der Cluster erklärt. So wird ein tetraedrisches  $\text{La}_4^+$  nach Addition eines Sauerstoffatoms einen wesentlich größeren Querschnitt aufweisen, ebenso wie sich der Querschnitt einer pentagonalen Bipyramide

infolge Überkappung deutlich ändern wird. Für die bereits mehrfach überkappten Strukturen des  $\text{La}_8^+$  und  $\text{La}_9^+$  hingegen dürften die Unterschiede geringer ausfallen, wenn eine weitere Überkappung hinzukommt. Möglicherweise ändert sich jedoch auch die Gerüststruktur der Cluster durch die Sauerstoffaddition, wie in der Literatur für die ungeladenen Cluster teilweise gefunden<sup>109</sup>, sodass hier keine sichere Aussage gemacht werden kann.

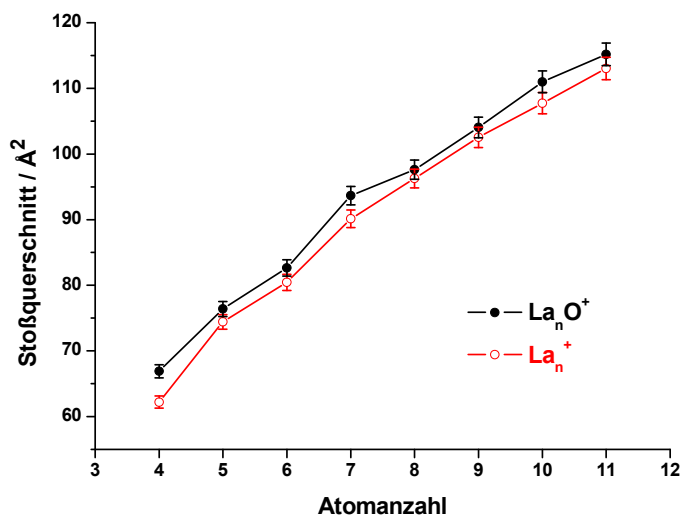


Abbildung 50: Vergleich der Stoßquerschnitte der reinen und einfach oxidierten Lanthanclusterkationen (Driftzelldruck 8 mbar, Injektionsenergie 400 eV, Raumtemperatur)

Tabelle 25: experimentell erhaltene Stoßquerschnitte der Lanthanoxidclusterkationen  $\text{La}_n\text{O}^+$  (Driftzelldruck 8 mbar, Injektionsenergie 400 eV, Raumtemperatur). Der experimentelle Fehler beträgt für alle Clustergrößen 1,5 %.

Clustergröße	$\Omega_{\text{exp}} (\text{Å}^2)$
4	66,9
5	76,4
6	82,6
7	93,7
8	97,6
9	104,0
10	111,0
11	115,2

### 6.3.2 Fragmentationsverhalten

Neben ihrer Mobilität wurde auch das Fragmentationsverhalten für die Lanthanoxidclusterkationen mit 5 bis 11 Atomen untersucht. Die bei einer Injektionsenergie von 600 eV (Laborsystem) und einem Driftzelldruck von 8 mbar bei Raumtemperatur ermittelten relativen Häufigkeiten der einzelnen Fragmentationskanäle sind in Tabelle 26 zusammengefasst. Zur Führung des Auges wurden diejenigen Kanäle mit der größten sowie zweitgrößten relativen Häufigkeit farblich hervorgehoben.

Für die größeren Cluster mit mehr als sechs Atomen erfolgt die Fragmentation bevorzugt unter Verlust eines Lanthanatoms, für die kleinen Cluster  $\text{La}_5\text{O}^+$  und  $\text{La}_6\text{O}^+$  werden dominierend zwei Lanthanatome abgespalten. Der Verlust eines einzelnen Atoms stellt hier jedoch den zweitgünstigsten Kanal dar, während für die größeren Cluster bis neun Atome die Abspaltung zweier Atome als zweitgünstigster Weg auftritt. Bis  $n=9$  ändert sich daher lediglich der relative Anteil der beiden wichtigsten Fragmentationskanäle, nicht jedoch die Art. Für  $\text{La}_{10}\text{O}^+$  wird neben der Abspaltung zweier Lanthanatome nun auch der Verlust einer LaO-Einheit mit einer relativen Häufigkeit von ebenfalls 21 % relevant, für  $\text{La}_{11}\text{O}^+$  tritt dieser Kanal anstelle des Verlustes zweier Lanthanatome auf.

Ein denkbarer Verlust des Sauerstoffatoms hingegen spielt für keine der untersuchten Clustergrößen eine wesentliche Rolle; bis  $n=9$  wird er überhaupt nicht gefunden, darüber hinaus steigt zwar der relative Anteil, wird jedoch nicht dominant. Dies korreliert mit der von Yang et al.<sup>109</sup> vorhergesagten Stabilität der neutralen Lanthanoxidcluster gegenüber den reinen Clustern. Zudem entspricht das Fragmentationsverhalten dem für die reinen Cluster gefundenen, da in beiden Fällen kein Zerfall in größere Untereinheiten, sondern im Wesentlichen der Verlust eines oder zweier Lanthanatome gefunden wird. Die Fragmentation der oxidischen Cluster ist jedoch mit Hauptfragmentationskanälen bis zu einer relativen Häufigkeit von maximal 66 % insgesamt weniger selektiv.





Neben den bevorzugten Fragmentationskanälen ist auch die relative Stabilität der untersuchten Clustergrößen gegenüber Fragmentation interessant. Die Anteile der unfragmentierten Clusterionen (Driftzelldruck 8 mbar, Injektionsenergie 600 eV, Raumtemperatur) sind in Tabelle 27 zusammengestellt. Die relativen Häufigkeiten der Mutterionen nehmen demnach kontinuierlich ab, wobei der Wert des  $\text{La}_5\text{O}^+$  mit 34 % doppelt so groß ist wie der des nachfolgenden  $\text{La}_6\text{O}^+$ .  $\text{La}_{11}\text{O}^+$  schließlich fragmentiert nahezu vollständig, was unter Fortsetzung dieses Trends erklärt, dass größere Cluster experimentell nicht zugänglich waren. Der globale Trend für die Lanthanoxidclusterkationen ist damit dem für die reinen Cluster gefundenen entgegengesetzt, bei denen die Stabilität mit zunehmender Clustergröße steigt. Dies deutet auf eine stabilisierende Wirkung des Sauerstoffatoms für die Cluster im kleinen Größenbereich hin.

Tabelle 27: prozentualer Anteil des unfragmentierten  $\text{La}_n\text{O}^+$ -Mutterions (Driftzelldruck 8 mbar, Injektionsenergie 600 eV, Raumtemperatur)

Mutterion	Anteil (%)
5	$34 \pm 6$
6	$17 \pm 3$
7	$13 \pm 2$
8	$7 \pm 1$
9	$4 \pm 1$
10	$5 \pm 1$
11	$0,8 \pm 0,3$

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, strukturelle und energetische Informationen über die geladenen Cluster des Blei, Bismut und Lanthan zu erhalten. Zu diesem Zweck wurden Ionenmobilitätsmessungen sowie Fragmentationsuntersuchungen über kollisionsinduzierte Dissoziation durchgeführt und die Ergebnisse mit quantenchemischen Rechnungen verschiedener Kooperationspartner verglichen.

Für die anionischen und kationischen Bleicluster im Bereich bis 15 Atome wurden weitgehend kompakte Strukturen gefunden. Die Anionen bis 14 Atome folgen dabei einheitlich dem Motiv der Deltapolyeder, erst  $\text{Pb}_{15}^-$  besitzt eine von der deltapolyedrischen Geometrie abweichende Struktur. Sie weisen damit dasselbe Strukturmotiv wie die closo-Hydridoborate  $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$  auf, deren Struktur sich aus zwei delokalisierten Elektronen je BH-Einheit erklärt. Die strukturelle Übereinstimmung der Bleiclusteranionen lässt sich entsprechend darauf zurückführen, dass Blei unter Vernachlässigung der äußeren s-Elektronen isovalenzelektronisch zu einer BH-Einheit ist, sodass sich die Analoga der beiden Systeme lediglich um ein Elektron unterscheiden. Dieses hat folglich im Fall der Bleicluster keine große Auswirkung auf die Geometrie. Die Bleiclusterkationen, denen im Vergleich zu den closo-Hydridoboraten bereits drei Elektronen fehlen, weisen hingegen entsprechend eine deutlich geringere Tendenz zur Bildung deltapolyedrischer Strukturen auf. Insgesamt liegen dennoch kompakte Strukturen vor, insbesondere besitzt  $\text{Pb}_{13}^+$  eine gefüllte Ikosaedergeometrie (im Gegensatz zu dem einfach überkappten Ikosaeder des  $\text{Pb}_{13}^-$ ), resultierend aus der identischen Anzahl delokalisierten Valenzelektronen verglichen mit dem ikosaedrischen  $\text{Pb}_{12}^-$ . Der einheitlich kompakte Aufbau der Kationen wird lediglich von  $\text{Pb}_{14}^+$  unterbrochen, das im Gegensatz zu den übrigen Clustergrößen eine prolatare Struktur aufweist.

Die aufgezeigten strukturellen Gemeinsamkeiten sowie Unterschiede zwischen den beiden Ladungszuständen spiegeln sich ebenfalls in ihrem Fragmentationsverhalten wider. In beiden Fällen werden zunächst ein bis zwei Atome abgespalten, bis bei  $n = 14$  auch ein Zerfall in zwei größere Untereinheiten relevant wird. Die Stabilität der Cluster gegenüber Fragmentation weist jedoch deutliche Abweichungen entsprechend dem Ladungszustand auf, die sich aus den abweichenden Strukturen erklären. Insbesondere  $\text{Pb}_{13}^+$  als hochsymmetrische Struktur besitzt eine erhöhte Stabilität verglichen mit dem deltapolyedrischen  $\text{Pb}_{13}^-$ , das bereits bei deutlich geringerer Injektionsenergie nahezu vollständig fragmentiert. Im Vergleich dazu sind die Stabilitäten der beiden (verzerrt) ikosaedrischen  $\text{Pb}_{12}$ -Cluster entsprechend ihrer übereinstimmenden Geometrie erwartungsgemäß sehr ähnlich.

Analog zu den Bleiclusterionen weisen auch die kleinen Bismutclusterkationen bis  $n = 9$  kompakte Strukturen auf, für die größeren Ionen im untersuchten Bereich bis 14 Atome findet sich hingegen eine Tendenz zur Bildung prolater Geometrien. Relevant für den Aufbau der Strukturen ist insbesondere eine korbartige  $\text{Bi}_8$ -Einheit, die sich, teilweise leicht modifiziert, in allen zugeordneten Geometrien der größeren Cluster ab  $\text{Bi}_9^+$  wiederfindet.  $\text{Bi}_9^+$  weist zudem experimentell zwei Isomere auf, die jedoch infolge geringer Mobilitätsunterschiede nicht vollständig getrennt werden können.

Der für die Bismutclusteranionen untersuchte Größenbereich beschränkt sich auf Cluster mit maximal acht Atomen, für die einheitlich relativ kompakte Geometrien gefunden werden. Im Fall des  $\text{Bi}_4^-$  wird zusätzlich zu der kompakten dreidimensionalen Struktur ein metastabiles Isomer mit deutlich größerem Querschnitt entsprechend langgestreckter zweidimensionaler Geometrie gebildet, das bei besonders milden Injektionsbedingungen erhalten bleibt. Der Vergleich mit den kationischen Analoga der Cluster liefert deutliche Unterschiede in den Strukturen der beiden Ladungszustände. So bildet insbesondere  $\text{Bi}_5^-$  eine planare Fünfringstruktur, während das Kation in Form einer quadratischen Pyramide vorliegt.

Das Fragmentationsverhalten der Anionen und Kationen weist neben Gemeinsamkeiten ebenfalls deutliche Unterschiede auf. Einheitlich spalten beide Ladungszustände zunächst ein bis zwei Atome ab, bis für größere Clustergrößen ( $n \geq 8$ ) die Abspaltung einer neutralen Tetramereinheit bevorzugt wird. Eine Ausnahme bildet  $\text{Bi}_6^-$ , für das anstelle eines infolge der Stabilität des  $\text{Bi}_5^-$  zu erwartenden Atomverlustes ebenfalls eine ungeladene  $\text{Bi}_4$ -Einheit gebildet wird. Die Bevorzugung dieses Fragmentationskanals resultiert aus der besonderen Stabilität des gebildeten  $\text{Bi}_4$ ; die deutlich geringere Elektronenaffinität des  $\text{Bi}_4^-$  verglichen mit  $\text{Bi}_2^-$  führt ferner dazu, dass in diesem Fall das Elektron auf dem kleineren Tochtercluster verbleibt. Auch  $\text{Bi}_4^-$  fragmentiert nicht, wie für  $\text{Bi}_4^+$  beobachtet, unter Atomverlust, sondern zerfällt in zwei  $\text{Bi}_2$ -Einheiten. Dies resultiert aus der geringeren Stabilität des  $\text{Bi}_3^-$  im Gegensatz zu seinem kationischen Analogon. Die bei den kleineren Kationen beobachtete Präferenz für ungerade Fragmentclusterionen tritt daher für die Anionen nicht auf. Insgesamt weisen die Anionen eine deutlich geringere Stabilität gegenüber Fragmentation auf als die kationischen Cluster.

Die untersuchten Lanthanclusterkationen im Bereich bis 15 Atome weisen im Gegensatz zu den kationischen Bismutclustern wieder Mobilitäten auf, die auf kompakte Strukturen hindeuten; eine direkte strukturelle Zuordnung ist hier infolge der Konvergenzschwierigkeiten der quantenchemischen Rechnungen lediglich bis neun Atome möglich. Es findet sich eine große Anzahl verschiedener Spinzustände (bis zu acht ungepaarte Elektronen im Fall des  $\text{La}_5^+$ ) mit ähnlicher bis gleicher Geometrie. Eine eindeutige Zuordnung zu einzelnen Kandidaten kann infolge der durchweg sehr ähnlichen Stoßquerschnitte nicht erfolgen. Zudem finden sich für  $\text{La}_6^+$  und insbesondere

$\text{La}_4^+$  starke Abweichungen der berechneten und experimentellen Stoßquerschnitte, was ein lanthanspezifisches Problem darstellt und sich möglicherweise aus zu großen Bindungslängen in den quantenchemischen Rechnungen erklärt. Alle quantenchemischen Strukturkandidaten weisen jedoch einheitlich kompakte Strukturen auf, sodass aus dem Verlauf der Mobilitäten auf eine Fortführung eines solchen Motivs auch für die Cluster mit mehr als neun Atomen geschlossen werden kann. Die bis  $n = 11$  ebenfalls analysierten einfach oxidierten Lanthanclusterkationen zeigen einen analogen Trend der Querschnitte entsprechend eines identischen Strukturmotivs. Für die Geometrie spielt das Sauerstoffatom daher offenbar lediglich eine untergeordnete Rolle.

Die Stabilität insbesondere der kleinen Cluster wird jedoch entscheidend durch das zusätzliche Sauerstoffatom beeinflusst. Die reinen Cluster im Größenbereich bis acht Atome fragmentieren nahezu vollständig, vermutlich infolge der Tatsache, dass die bei der Injektion aufgenommene Energie nicht ausreichend umverteilt werden kann, um unfragmentiert den Detektor zu erreichen. Die oxidierten Cluster mit fünf bis sieben Atomen hingegen weisen deutlich höhere Stabilität auf als die nachfolgenden Clustergrößen, eine Fragmentation wird hier mit zunehmender Clustergröße bevorzugt. Beide Systeme favorisieren einheitlich die Abspaltung eines oder zweier Lanthanatome als Hauptfragmentationskanal.

Für die Zukunft wäre eine Ausweitung der Untersuchungen an den Seltenerdmetallen auf die Lanthaniden erstrebenswert, da es sich hierbei um experimentell weitgehend unerforschte Clustersysteme handelt. Wie die vorliegende Arbeit am Beispiel der kationischen Samariumcluster gezeigt hat, ist eine Analyse dieser sehr oxidationsanfälligen Elemente mit dem derzeitigen apparativen Aufbau nicht zuverlässig möglich. Neben einer Optimierung der Clusterquelle auf die Anforderungen dieser Systeme wäre insbesondere eine bessere Entfernung sauerstoffhaltiger Restgase notwendig, um die reinen Lanthanidencluster experimentell zugänglich zu machen. Darüber hinaus wäre auch eine Reihe von bisher über Ionenmobilitätsmessungen nicht analysierten Übergangsmetallen für die Strukturuntersuchung attraktiv. Die in dieser Arbeit wiedereingeführte Möglichkeit der Temperaturvariation der Driftzelle bietet hierbei zusätzlich die Gelegenheit, eventuell auftretende Clustergrößen mit mehreren Isomeren genauer zu untersuchen, um temperaturabhängige Veränderungen der Isomerverteilungen zu detektieren beziehungsweise die Umwandlung der Isomere ineinander als Funktion der Driftzelltemperatur zu analysieren, um so die zugehörige Energiebarriere der Interkonversion abzuschätzen. Daneben ermöglicht sie eine bessere Abschätzung der Anzahl auftretender Isomere bei verbreiterten Ankunftszeitverteilungen infolge strukturell sehr ähnlicher Isomere.

## Anhang A: Samariumclusterkationen

Nach den erfolgreichen Ionenmobilitätsmessungen der Lanthanclusterkationen wurde versucht, die Untersuchungen an Seltenerdmetallen auf die Lanthaniden auszuweiten. Da, nach den Erfahrungen am Lanthan, vor Beginn der Tests bekannt war, dass quantenchemische Strukturkandidaten für die Lanthaniden infolge der Schwierigkeiten insbesondere bei der systematischen Suche mit dem genetischen Algorithmus nicht zur Verfügung stehen würden, wurde ein System angestrebt, für das allein anhand der Stoßquerschnitte, im Vergleich mit den Lanthanresultaten, Aussagen über den strukturellen Trend der Cluster getroffen werden könnten. Im Fall von zweidimensionalem linearem Clusterwachstum in der Gasphase würden die Resultate der Ionenmobilitätsmessungen deutliche Abweichungen zu den für Lanthan gefundenen Stoßquerschnitten aufweisen; ein ähnliches Verhalten würde hingegen auf ebenfalls kompakte Strukturen hinweisen. Die Wahl fiel dabei auf Samariumcluster, da diese bereits erfolgreich auf einer Oberfläche deponiert und zugehörige Photoelektronen- und Photoemissionsspektren aufgenommen wurden. Aus den Resultaten wurde darauf geschlossen, dass Samarium in seinen Clustern im zweiwertigen Zustand vorliegt, in den sich bei höherem Bedeckungsgrad bildenden Filmen jedoch analog zum Festkörper dreiwertig ist.<sup>121, 122</sup> Die Zuordnungen der gefundenen Signale sind allerdings nicht unumstritten, wie eine neuere Veröffentlichung von Yakovkin<sup>123</sup> zeigt. Dieser führt einen Teil der gemessenen Banden anstelle von dreiwertigem Samarium auf vermutlich auftretende oxidische Verunreinigungen zurück.

Infolge der hohen Reaktivität des Samariums gegenüber Sauerstoff wurde daher zunächst versucht, reine Samariumcluster in der Clusterquelle zu erzeugen. Hierzu wurde 0,25 mm dicke Samariumfolie (Reinheit 99,9 %, Chempur) verwendet, mit der analog zu den übrigen Metallfolien verfahren wurde (s. Kapitel 3.2.1). Ein Ausschnitt aus einem erhaltenen Massenspektrum vor der Driftzelle ist in Abbildung 51 dargestellt; die Quellbedingungen waren in diesem Fall auf die sehr kleinen Cluster mit maximal drei Atomen optimiert.

Es zeigte sich, dass mit Ausnahme des Samariummonomers keine reinen Cluster erzeugt werden; an den entsprechenden Stellen des Spektrums ist keinerlei Signal vorhanden. Stattdessen wurden oxidierte Cluster detektiert, wobei die Anzahl an Sauerstoffatomen mit zunehmender Clustergröße steigt, entsprechend der zunehmenden Verschiebung des Signals. Eine Optimierung der Quellbedingungen auf die Clustergrößen um fünf Atome reduzierte diese Verschiebung; es wurden dann auch für diese Clustergrößen Spezies mit nur einem Sauerstoffatom sichtbar. Eine Zuordnung war hier jedoch nur noch über die zu erwartende Flugzeit möglich, da die Signale der

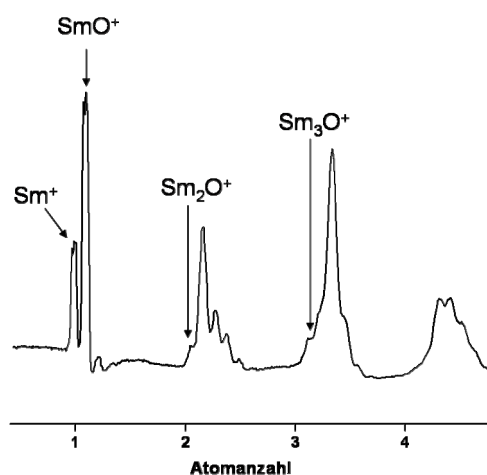


Abbildung 51: Massenspektrum der in der Clusterquelle erzeugten reinen und oxidierten Samariumoxidcluster, optimiert für sehr kleine Größen mit bis zu drei Atomen

Cluster mit aufeinanderfolgender Anzahl an Sauerstoffatomen nicht getrennt aufgelöst werden konnten. Zudem wurde generell eine geringe Clusterintensität registriert, was die Schwierigkeiten infolge der großen Anzahl Cluster mit unterschiedlicher Zusammensetzung verstärkte. Samarium weist demnach eine wesentlich höhere Reaktivität als Lanthan gegenüber Restgasmolekülen in der Apparatur ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ) auf; selbst für das Monomer tritt bevorzugt die einfach oxidierte Spezies auf.

Infolge dieser Beobachtungen war es ausgeschlossen, reine Samariumcluster zu untersuchen. Stattdessen bot sich jedoch die Möglichkeit, zumindest für die sehr kleinen Clustergrößen anstelle der reinen die einfach oxidierten Cluster zu wählen, da auch hier ein Vergleich mit dem Lanthan möglich wäre, für das ebenfalls einfach oxidierte Clusterionen gemessen wurden. Unter der Voraussetzung, dass die Addition eines einzelnen Sauerstoffatoms nicht zu massiven strukturellen Veränderungen führt, können so anhand der Stoßquerschnitte der oxidierten Cluster auch Hinweise auf die Struktur der reinen Cluster erhalten werden. Daher wurde versucht, Ionenmobilitäten der einfach oxidierten Samariumclusterkationen zu messen. Hierbei musste infolge der großen Reaktivität des Samariums eine sehr strikte Massenselektion am Quadrupolmassenspektrometer gewählt werden, um sicherzustellen, dass lediglich die gewünschten einfach oxidierten Cluster den Detektor erreichen. Dies bedeutete jedoch massive Einbußen in der (bereits in der Clusterquelle geringen) Intensität des detektierten Signals. Ein Test auf Ionenmobilitäten zeigte daher, dass die verbleibende Intensität nicht ausreichte, um die gewünschten Cluster zu messen.

Alternativ konnten die oxidierten Cluster als Fragmente aus der jeweils nächsthöheren Clustergröße erhalten werden. Die Messung als Fragment stellt prinzipiell eine Möglichkeit dar, Clustergrößen experimentell zugänglich zu machen, die nicht (ausreichend) als Mutterion detektierbar sind. Um zuverlässige Aussagen zu ermöglichen, muss hierbei jedoch sichergestellt sein, dass eine thermodynamische Kontrolle vorliegt und die gebildeten Cluster nicht aufgrund kinetischer Bedingungen eine von der günstigsten Struktur abweichende Geometrie aufweisen. Dies kann auf zwei verschiedenen Wegen erreicht werden. Sind die Cluster als Mutterionen zumindest in wenigen Fällen detektierbar, kann eine Anzahl Referenzmessungen an den entsprechenden Clustern durchgeführt werden, sodass die so erhaltene Datenbasis lediglich durch die Ergebnisse der als Fragmente gemessenen Cluster aufgestockt wird, um die Zuverlässigkeit der Resultate zu erhöhen. Sind jedoch die Cluster, wie im Fall des Samariums, als Mutterion überhaupt nicht zugänglich, muss zumindest eine Clustergröße unter denselben Injektionsbedingungen aus zwei verschiedenen Mutterionen gemessen werden, um sicherzustellen, dass in beiden Fällen dieselbe Struktur erhalten wird. Im Fall der Samariumoxidcluster gelang es innerhalb der wenigen zur Verfügung stehenden Clustergrößen jedoch nicht, unter denselben Bedingungen eine Clustergröße aus zwei verschiedenen Vorläuferionen zu erhalten. Daher entfiel die Möglichkeit für zuverlässige Aussagen, sodass auch Samariumoxidcluster unter den gegebenen apparativen Bedingungen nicht zuverlässig analysiert werden können.

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich ganz herzlich all jenen danken, die durch ihre Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- *Prof. Dr. Manfred M. Kappes* für die spannende Aufgabenstellung und die beständige Unterstützung während meiner Promotion
- *Dr. Patrick Weis* für die unerschütterliche Geduld bei der Beantwortung meiner Fragen, die rettende Hand bei der Überwindung apparativer Schwierigkeiten sowie die unzähligen wertvollen Diskussionen
- *Prof. Dr. Reinhart Ahlrichs, Dr. Nedko Drebov, Dr. Christian Neiss, Dr. Florian Weigend* sowie *Dr. Alexander Baldes* für die großartige Zusammenarbeit und die umfangreichen quantenchemischen Rechnungen, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre
- *Dr. Florian Weigend* zudem für die freundliche Übernahme des Korreferats
- *Ulrike Schwarz, Robin Otterstätter* und *Claudia Stauch* für die tatkräftige Unterstützung während ihrer Zeit an der Ionenmobilitätsapparatur
- *Klaus Stree* und *Holger Halberstadt* für die unermüdliche Lösung elektronischer Probleme sowie *Sebastian Kleinhans* und *Frank Imhoff* für die umfassende IT-Unterstützung
- dem Team der feinmechanischen Werkstatt um *Dieter Waltz* für die schnelle und zuverlässige Ausführung aller technischen Aufträge
- allen *(ehemaligen) Kolleginnen und Kollegen* für ihre Hilfsbereitschaft, Unterstützung und das positive Arbeitsklima
- der *“Karlsruhe School of Optics and Photonics”* für die Förderung während meiner Promotion
- sowie all jenen, die sich trotz arbeitsintensiver eigener Projekte die Zeit für die Korrektur dieser Arbeit genommen haben



## Lebenslauf

Name	Rebecca Kelting
Geburtsdatum	03. August 1983
Geburtsort	Eutin
Staatsangehörigkeit	deutsch
1989 - 1993	Wilhelm-Hausenstein-Schule Hornberg
1993 - 2002	Goethe-Gymnasium Gaggenau Abschluss: Abitur
WS 2002/03 - SS 2008	Chemiestudium an der Universität Karlsruhe (TH) Abschluss: Diplom
März - Mai 2007	Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Physikalische Chemie mikroskopischer Systeme an der Universität Karlsruhe (TH)
Nov. 2007 - Mai 2008	Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie mikroskopischer Systeme an der Universität Karlsruhe (TH) unter der Leitung von Prof. Dr. M. M. Kappes zum Thema „Ionenmobilitätsmessungen an Bor- und Zinnclusterionen“
seit Juni 2008	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Physikalische Chemie mikroskopischer Systeme an der Universität Karlsruhe (TH), seit 2009 Karlsruher Institut für Technologie (KIT), und Anfertigung der Doktorarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. M. M. Kappes
seit Dez. 2008	Kollegiatin der Karlsruhe School of Optics and Photonics (KSOP)

## Publikationsliste

1. W. Shi, R. Kelting, M. Shafael-Fallah, A. Rothenberger „Transformations of P-chalcogenide precursors with a hydrated metal salt” *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2678
2. E. Oger, N. R. M. Crawford, R. Kelting, P. Weis, M. M. Kappes, R. Ahlrichs „Boron Cluster Cations: Transition from Planar to Cylindrical Structures” *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8503
3. E. Oger, R. Kelting, P. Weis, A. Lechtken, D. Schooss, N. R. M. Crawford, R. Ahlrichs, M. M. Kappes „Small tin cluster anions: Transition from quasispherical to prolate structures” *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 124305
4. N. Drebov, E. Oger, T. Rapps, R. Kelting, D. Schooss, P. Weis, M. M. Kappes, R. Ahlrichs „Structures of tin cluster cations  $\text{Sn}_3^+$  to  $\text{Sn}_{15}^{+}$ ” *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 224302
5. R. Kelting, R. Otterstätter, P. Weis, N. Drebov, R. Ahlrichs, M. M. Kappes „Structures and energetics of small lead cluster ions” *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 024311
6. A. Wiesel, N. Drebov, T. Rapps, R. Ahlrichs, U. Schwarz, R. Kelting, P. Weis, M. M. Kappes, D. Schooss „Structures of medium sized tin cluster anions” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 234

## Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> R. E. Smalley, *Laser Chem.* **1983**, 2, 167
- <sup>2</sup> M. Haruta, *Catal. Today* **1997**, 36, 153
- <sup>3</sup> A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.-D. Schneider, H. Häkkinen, R. N. Barnett, U. Landman, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 9573
- <sup>4</sup> G. Ganteför, M. Gausa, K. H. Meiwes-Broer, H. O. Lutz, *Z. Phys. D* **1989**, 12, 405
- <sup>5</sup> M. Gausa, R. Kaschner, H. O. Lutz, G. Seifert, K.-H. Meiwes-Broer, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 230, 99
- <sup>6</sup> H.-J. Zhai, L.-S. Wang, A. E. Kuznetsov, A. I. Boldyrev, *J. Chem. Phys.* **2002**, 106, 5600
- <sup>7</sup> S. Gilb, K. Jacobsen, D. Schooss, F. Furche, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 4619
- <sup>8</sup> A. Fielicke, R. Mitric, G. Meijer, V. Bonacic-Koutecky, G. von Helden, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15716
- <sup>9</sup> R. W. Farley, P. Ziemann, A. W. Castleman Jr., *Z. Phys. D* **1989**, 14, 353
- <sup>10</sup> M. E. Geusic, R. R. Freeman, M. A. Duncan, *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 163
- <sup>11</sup> M. M. Ross, S. W. McElvany, *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 4821
- <sup>12</sup> M. Maier-Borst, D. B. Cameron, M. Rokni, J. H. Parks, *Phys. Rev. A* **1999**, 59, R3162
- <sup>13</sup> X. Xing, B. Yoon, U. Landman, J. H. Parks, *Phys. Rev. B* **2006**, 74, 165423
- <sup>14</sup> M. N. Blom, D. Schooss, J. Stairs, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 244308
- <sup>15</sup> A. Lechtken, *Elektronenbeugung in der Gasphase zur Strukturbestimmung von Metallclusterionen*, Dissertation, Karlsruhe, **2009**
- <sup>16</sup> G. von Helden, M.T. Hsu, P. R. Kemper, M. T. Bowers, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 3835
- <sup>17</sup> M. F. Jarrold, V. A. Constant, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 67, 2994
- <sup>18</sup> P. Weis, *Int. J. Mass Spectrom.* **2005**, 245, 1
- <sup>19</sup> E. A. Mason, E. W. McDaniel, *Transport Properties of Ions in Gases*, John Wiley and Sons, New York, **1988**
- <sup>20</sup> P. Weis, S. Gilb, P. Gerhardt, M. M. Kappes, *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, 216, 59

- <sup>21</sup> R. L. Johnston, *Dalton Trans.* **2003**, 4193
- <sup>22</sup> D. M. Deaven, K. M. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 75, 288
- <sup>23</sup> W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2000**
- <sup>24</sup> F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phil. Trans. R. Soc. A* **2010**, 268, 1245
- <sup>25</sup> W. Küchle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1991**, 74, 1245
- <sup>26</sup> A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098
- <sup>27</sup> J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822
- <sup>28</sup> J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 91, 146401
- <sup>29</sup> B. Thaller in *Relativistic Electronic Structure Theory – Part 1. Fundamentals* hrsg. von P. Schwerdtfeger, 1. Aufl., Elsevier Science, Amsterdam, **2002**, Kap. 2
- <sup>30</sup> A. Wolf, M. Reiher, B. A. Hess in *Relativistic Electronic Structure Theory – Part 1. Fundamentals* hrsg. von P. Schwerdtfeger, 1. Aufl., Elsevier Science, Amsterdam, **2002**, Kap. 11
- <sup>31</sup> P. Pyykkö in *Chemical Modelling: Applications and Theory, Volume 1* hrsg. von A. Hinchliff, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2000**, Kap. 5
- <sup>32</sup> A. Baldes, *Weiterentwicklung und Anwendung zweikomponentiger Hartree-Fock- und Dichtefunktionalmethoden*, Dissertation, Karlsruhe, **2012**
- <sup>33</sup> B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 2563
- <sup>34</sup> A. A. Shvartsburg, S. V. Mashkevich, E. S. Baker, R. D. Smith, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 2002
- <sup>35</sup> G. von Helden, M.-T. Hsu, N. Gotts, M. T. Bowers, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 8182
- <sup>36</sup> A. A. Shvartsburg, B. Liu, M. F. Jarrold, K.-M. Ho, *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 4517
- <sup>37</sup> A. A. Shvartsburg, M. F. Jarrold, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 261, 86
- <sup>38</sup> J. Lerme, P. Dugourd, R. R. Hudgins, M. F. Jarrold, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 304, 19
- <sup>39</sup> M. F. Mesleh, J. M. Hunter, A. A. Shvartsburg, G. C. Schatz, M. F. Jarrold, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 16082
- <sup>40</sup> A. A. Shvartsburg, G. C. Schatz, M. F. Jarrold, *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 2416
- <sup>41</sup> M. F. Jarrold, E. C. Honea, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 9181

- <sup>42</sup> A. K. Starace, C. M. Neal, B. Cao, M. F. Jarrold, A. Aguado, J. M. Lopez, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 144702
- <sup>43</sup> S. Gilb, *Strukturelle und elektronische Eigenschaften ionischer Goldcluster*, Dissertation, Karlsruhe, **2001**
- <sup>44</sup> E. Oger, *Strukturaufklärung durch Mobilitätsmessungen an massenselektierten Clusterionen in der Gasphase*, Dissertation, Karlsruhe, **2009**
- <sup>45</sup> U. Schwarz, *Ionenmobilitätsmessungen an Bismutclusterionen*, Diplomarbeit, Karlsruhe, **2011**
- <sup>46</sup> U. Heiz, F. Vanolli, L. Trento, W.-D. Schneider, *Rev. Sci. Instrum.* **1997**, *68*, 1986
- <sup>47</sup> R. J. Cotter, *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 1027A
- <sup>48</sup> W. C. Wiley, I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* **1955**, *26*, 1150
- <sup>49</sup> S. A. Shaffer, D. C. Prior, G. A. Anderson, H. R. Udseth, R. D. Smith, *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 4111
- <sup>50</sup> P. H. Dawson in *Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications* hrsg. von P. H. Dawson, American Institute of Physics, Woodbury, **1995**, Kap. 2
- <sup>51</sup> W. Paul, H. P. Reinhard, U. von Zahn, *Z. Phys.* **1958**, *152*, 143
- <sup>52</sup> W. E. Austin, A. E. Holme, J. H. Leck in *Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications* hrsg. von P. H. Dawson, American Institute of Physics, Woodbury, **1995**, Kap. 6
- <sup>53</sup> J. H. Gross, *Mass Spectrometry*, 1. Aufl., Springer, Berlin, **2004**
- <sup>54</sup> R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165
- <sup>55</sup> G. von Helden, M.T. Hsu, N. Gotts, M. T. Bowers, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8182
- <sup>56</sup> M. F. Jarrold, J. E. Bower, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 9180
- <sup>57</sup> K.-M. Ho, A. A. Shvartsburg, B. Pan, Z.-Y. Lu, C.-Z. Wang, J. G. Wacker, J. L. Fye, M. F. Jarrold, *Nature* **1998**, *392*, 582
- <sup>58</sup> R. R. Hudgins, M. Imai, M. F. Jarrold, P. Dugourd, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 7865
- <sup>59</sup> J. M. Hunter, J. L. Fye, M. F. Jarrold, J. E. Bower, *Phys.Rev.Lett.* **1994**, *73*, 2063
- <sup>60</sup> M. F. Jarrold, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 11
- <sup>61</sup> A. A. Shvartsburg, B. Liu, Z.-Y. Lu, C.-Z. Wang, M. F. Jarrold, K.-M. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 2167
- <sup>62</sup> A. A. Shvartsburg, M. F. Jarrold, *Phys. Rev. A* **1999**, *60*, 1235

- <sup>63</sup> K. Sattler, J. Mühlbach, E. Recknagel, *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 821
- <sup>64</sup> Y. Saito, K. Yamauchi, K. Mihama, T. Noda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1982**, *21*, L396
- <sup>65</sup> K. LaiHing, R. G. Wheeler, W. L. Wilson, M. A. Duncan, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 3401
- <sup>66</sup> B. Wang, L. M. Molina, M. J. Lopez, A. Rubio, J. A. Alonso, M. J. Stott, *Ann. Phys.* **1998**, *7*, 107
- <sup>67</sup> C. Rajesh, C. Majumder, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 244704
- <sup>68</sup> D. Dai, K. Balasubramanian, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9236
- <sup>69</sup> C. Zhao, K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 10287
- <sup>70</sup> A. A. Shvartsburg, M. F. Jarrold, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *317*, 615
- <sup>71</sup> J. Ho, M. L. Polak, W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 144
- <sup>72</sup> C. Lüder, K. H. Meiwes-Broer, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 391
- <sup>73</sup> Y. Negishi, H. Kawamata, A. Nakajima, K. Kaya, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2000**, *106*, 117
- <sup>74</sup> L.-F. Cui, X. Huang, L.-M. Wang, J. Li, L.-S. Wang, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10169
- <sup>75</sup> M. A. Sobhy, J. U. Reveles, U. Gupta, S. N. Khanna, A. W. Castleman Jr., *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 054304
- <sup>76</sup> A. Hoareau, P. Melinon, D. Rayane, B. Tribollet, M. Broyer, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *143*, 602
- <sup>77</sup> B. Waldschmidt, M. Turra, R. Schäfer, *Z. Phys. Chem.* **2007**, *221*, 1569
- <sup>78</sup> N. Wiberg, E. Wiberg, A. F. Holleman, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**
- <sup>79</sup> N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1988**
- <sup>80</sup> G. Day, R. Glaser, N. Shimomura, A. Takamuku, K. Ichikawa, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1078
- <sup>81</sup> A. N. Kuznetsov, L. Kloo, M. Lindsjö, J. Rosdahl, H. Stoll, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2821
- <sup>82</sup> R. G. Wheeler, K. Laihing, W. L. Wilson, M. A. Duncan, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *131*, 8

- <sup>83</sup> M. E. Geusic, R. R. Freeman, M. A. Duncan, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 223
- <sup>84</sup> A. Drescher, J. Kitching, J. E. Crawford, J. K. P. Lee, G. Thekkadath, *Z. Phys. D* **1991**, *19*, 203
- <sup>85</sup> T. M. Bernhardt, B. Kaiser, K. Rademann, *Z. Phys. D* **1997**, *40*, 327
- <sup>86</sup> S. Yin, X. Xu, R. Moro, W. A. de Heer, *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 174410
- <sup>87</sup> L.-S. Wang, Y. T. Lee, D. A. Shirley, K. Balasubramanian, P. Feng, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 6310
- <sup>88</sup> M. L. Polak, J. Ho, G. Gerber, W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 3053
- <sup>89</sup> M. Gausa, R. Kaschner, G. Seifert, J. H. Faehrmann, H. O. Lutz, K.-H. Meiwes-Broer, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 9719
- <sup>90</sup> Z. Li, C. Zhao, L. Chen, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2008**, *854*, 46
- <sup>91</sup> K. Balasubramanian, K. Sumathi, D. Dai, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 3494
- <sup>92</sup> R. Kaschner, U. Saalman, G. Seifert, M. Gausa, *Int. J. Quantum Chem.* **1995**, *56*, 771
- <sup>93</sup> J. M. Jia, G. B. Chen, D. N. Shi, B. L. Wang, *Eur. Phys. J. D* **2008**, *47*, 359
- <sup>94</sup> L. Gao, P. Li, H. Lu, S. F. Li, Z. X. Guo, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 194304
- <sup>95</sup> H. K. Yuan, H. Chen, A. L. Kuang, Y. Miao, Z. H. Xiong, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 094305
- <sup>96</sup> P. Weis, T. Bierweiler, E. Vollmer, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9293
- <sup>97</sup> G. Verhaegen, S. Smoes, J. Drowart, *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 239
- <sup>98</sup> Y. Liu, L. Fang, X. Shen, J. R. Lombardi, D. M. Lindsay, *Chem. Phys.* **2000**, *262*, 25
- <sup>99</sup> Y. Liu, L. Wu, C.-H. Zhang, S. A. Krasnokutski, D.-S. Yang, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 034309
- <sup>100</sup> L. B. Knight Jr., R. W. Woodward, R. J. Van Zee, W. Weltner Jr., *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 5820
- <sup>101</sup> M. B. Knickelbein, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 184442
- <sup>102</sup> M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1992**, *277*, 239
- <sup>103</sup> X. Cao, M. Dolg, *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *108*, 143
- <sup>104</sup> Z. J. Wu, J. S. Shi, S. Y. Zhang, H. J. Zhang, *Phys. Rev. A* **2004**, *69*, 064502
- <sup>105</sup> S. Erkoc, T. Bastug, M. Hirata, S. Tachimori, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *314*, 203

- <sup>106</sup> Y.-H. Luo, Y. Wang, *Phys. Rev. A* **2001**, *64*, 015201
- <sup>107</sup> D.-B. Zhang, J. Shen, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 5104
- <sup>108</sup> A. Lyalin, A. V. Solov'yov, W. Greiner, *Phys. Rev. A* **2006**, *74*, 043201
- <sup>109</sup> Z. Yang, Y. X. Wang, A. M. Guo, H. J. Zhu, S. J. Xiong, *Chem. Phys.* **2009**, *359*, 82
- <sup>110</sup> D.-B. Zhang, J. Shen, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 5081
- <sup>111</sup> D.-B. Zhang, J. Shen, N.-X. Chen, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 114305
- <sup>112</sup> D.-B. Zhang, J. Shen, N.-X. Chen, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 154313
- <sup>113</sup> G. P. Jackson, F. L. King, D. E. Goeringer, D. C. Duckworth, *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, *216*, 85
- <sup>114</sup> R. Klingeler, G. Lüttgens, N. Pontius, R. Rochow, P. S. Bechthold, M. Neeb, W. Eberhardt, *Eur. Phys. J. D* **1999**, *9*, 263
- <sup>115</sup> Z. D. Reed, M. A. Duncan, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 5354
- <sup>116</sup> M. J. van Stipdonk, E. A. Schweikert, *Nucl. Instrum. Meth. B* **1995**, *96*, 530
- <sup>117</sup> M. J. van Stipdonk, D. R. Justes, R. D. English, E. A. Schweikert, *J. Mass Spectrom.* **1999**, *34*, 677
- <sup>118</sup> F. Furche, R. Ahlrichs, P. Weis, C. Jacob, S. Gilb, T. Bierweiler, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 6982
- <sup>119</sup> N. Drebov, E. Oger, T. Rapps, R. Kelting, D. Schooss, P. Weis, M. M. Kappes, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 224302
- <sup>120</sup> E. Oger, R. Kelting, P. Weis, A. Lechtken, D. Schooss, N. R. M. Crawford, R. Ahlrichs, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 124305
- <sup>121</sup> M. G. Mason, S.-T. Lee, G. Apai, R. F. Davis, D. A. Shirley, *Phys. Rev. Lett.* **1981**, *47*, 730
- <sup>122</sup> G. K. Wertheim, G. Crecelius, *Phys. Rev. Lett.* **1978**, *40*, 813
- <sup>123</sup> I. N. Yakovkin, *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 1001