

Elektronenbeugung an Metallclusterionen in der Gasphase zur Identifikation strukturbedingter Eigenschaften

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

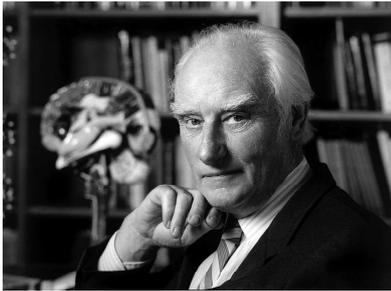
genehmigte

DISSERTATION

von

M.Sc. Dennis Bumüller

1. Referent: Prof. Dr. Manfred M. Kappes
 2. Referent: Priv. Doz. Dr. Andreas-Neil Unterreiner
- Tag der mündlichen Prüfung: 04.02.2019



If you want to understand function,
study structure.

Francis Crick

[1]

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Einführung in die Clusterphysik	4
3	Elektronenbeugung in der Gasphase	6
3.1	Einführung in die Streutheorie [2]	8
3.2	Streuung am Molekül [2]	9
3.3	Anwendung der Streutheorie auf das Experiment	10
4	Experiment - TIED	12
4.1	Vakuumsystem	14
4.2	Clusterquelle	15
4.3	Flugzeitmassenspektrometer	17
4.4	Massenselektion	18
4.5	Ionenspeicherung	20
4.5.1	Aufnahme von Massenspektren	22
4.5.2	Paulfalle als Massenfilter	23
4.5.3	Nichtlineare Resonanzen der PAULfalle	24
4.6	Elektronenkanone	25
4.6.1	Austausch des Filaments	26
4.7	Durchführung des Beugungsexperiments	28
4.8	Datenanalyse	29
4.9	Vergleich von 300 kHz und 600 kHz RF-Spannungsversorgung	33
4.10	Detektor nach dem Quadrupol	35
4.11	Restgasanalysator	38
5	Clusterstrukturfindung	40
6	Strukturen von Rutheniumclusterionen	42
6.1	Strukturänderung von Ru_{19}^- durch Wasserstoff	45
6.2	Strukturänderung von Ru_{14}^- - Ein Phasengleichgewicht?	54
6.3	Strukturänderung bei Ru_{13}^-	63
6.4	Strukturänderung großer Rutheniumclusteranionen ($n > 19$) durch Wasserstoffadsorption	66
6.5	Weitere Untersuchungen an Ru -Clusteranionen	75
6.5.1	Untersuchung des Isotopeneffekts (H/D) bei Ru -Clustern	75
6.5.2	Temperaturbeständigkeit von Ru -Strukturen	77
6.6	Diskussion und Zusammenfassung	79
7	Strukturen von Platinclusterionen	86
7.1	Strukturen von Platinclusteranionen (Pt_n^- , $6 \leq n \leq 13$)	88
7.2	Strukturänderung von Platinclusteranionen durch Wasserstoff ($Pt_nD_x^-$, $6 \leq n \leq 13$)	100
7.3	Diskussion und Zusammenfassung	112

8	Strukturen von Goldclusteranionen Au_n^- ($31 \leq n \leq 33$)	118
8.1	Diskussion und Zusammenfassung	125
9	Strukturen von Bismutclusteranionen	127
9.1	Strukturen kleiner Bismutclusteranionen	128
9.2	Struktur von Bi_{18}^-	131
9.3	Diskussion und Zusammenfassung	132
10	Zusammenfassung und Ausblick	135
11	Anhang	140
11.1	Binäre Systeme: Messungen an $Si_{16}Ta^-$	140
11.2	Beugung an C_{60}^- - Kalibrationsmessung für die TIED	143
12	Abbildungsverzeichnis	145
13	Tabellenverzeichnis	154
14	Literaturverzeichnis	155

Abkürzungsverzeichnis

bcc	body centered cubic (kubisch-innenzentriert)
CCD	charge-coupled device
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DOS	density of states
eV	Elektronenvolt
fcc	face centered cubic (kubisch-flächenzentriert)
GED	gas phase electron diffraction
hcp	hexagonal close packed (hexagonal-dicht gepackt)
KZ	Koordinationszahl
m/z	Masse-zu-Ladungsverhältnis
NNA	Nächster-Nachbar-Abstand
QMS	Quadrupolmassenfilter
RF	Radiofrequenz
SWIFT	stored waveform inverse fourier transform
TIED	Trapped Ion Electron Diffraction
TMP	Turbomolekularpumpe
TOF	time of flight
UHV	Ultrahochvakuum

1 Einleitung

Der Begriff *Cluster* findet in vielen Fachgebieten Anwendung. Die grundlegende Gemeinsamkeit all dieser Verwendungen der Bezeichnung Cluster wird anhand der im Duden-Wörterbuch niedergeschriebene Bedeutung verständlich: 'als einheitliches Ganzes zu betrachtende Menge von Einzelteilchen' [3].

In dieser Arbeit wird unter dem Begriff Cluster eine Ansammlung von Atomen, hauptsächlich Metallatomen, verstanden, deren Anzahl zwischen $n = 2$ und $n \approx 200$ liegt. Dieser von den Clustern besetzte Ausschnitt der Größenskala ist zugleich der Ursprung des wissenschaftlichen Interesses. Denn auf Grund ihrer Größe resultieren besondere chemische und physikalische Eigenschaften, die weder mit denen des Festkörpers noch des Atoms in Einklang zu bringen sind. Die Forschung an Clustern stellt somit ein Schlüsselement zwischen der Molekül- und Festkörperforschung dar.

Beispiele, wie das als Festkörper inerte Gold, welches als disperser Goldnanopartikel und Goldcluster hohe Reaktivität bei Oxidationsreaktionen [4–6] zeigt, sind Grund für die stetig wachsende Zahl an Publikationen zum Thema Metallcluster. Bereits seit den Anfängen der Clusterforschung stellte sich immer wieder die Frage nach der katalytischen Aktivität dieser Stoffgruppe. Viel mehr noch wurde darüber spekuliert, ob diese Aktivität genauso größenabhängig ist wie andere Clustereigenschaften und sie folglich für die jeweiligen Bedürfnisse einer Anwendung [7] angepasst werden kann. Die Antwort lautet: Ja!

In den letzten Jahren wurde nicht nur mittels theoretischer Berechnungen, sondern vor allem anhand experimenteller Ergebnisse gezeigt, dass die katalytische Aktivität und Selektivität sich mit der Clustergröße ändert [8,9]. Es wird daher oftmals der Satz zitiert: 'Jedes Atom zählt!' [10]

Diese These konnte unter anderem bei der Untersuchung von *CO*-Oxidation auf Platinclusteranionen sowohl in der Gasphase [11] als auch auf der Oberfläche [10] bewiesen werden.

Ungeachtet der generellen wissenschaftlichen Bedeutung von Clustern gibt es für das katalytische Verhalten dieser Stoffgruppe durchaus einen lokalen Bezug. So wurden in Karlsruhe nicht nur viele Grundlagen der Clusterphysik erarbeitet [12], sondern es handelt sich auch um die ehemalige Wirkungsstätte des Begründers der Ammoniaksynthese: FRITZ HABER. Doch auch diese vor rund 110 Jahren patentierte Pionierleistung der Katalyse [13] gibt bis heute Anlass sowohl theoretisch [14] als auch experimentell [15,16] an der Optimierung des Prozesses, durch Verbesserung der Katalysatoren, zu forschen. Auch hier können Cluster und Nanopartikel ein Lösungsansatz sein, um basierend auf theoretischen Vorschlägen einen kostengünstigen, effizienten Katalysator zu entwickeln. Hierfür muss vor allem auf der Nanometerskala, also mikroskopisch, verstanden werden, was während eines katalytischen Zyklus mit dem Cluster passiert. Im Besonderen sollte dabei die Struktur der Oberfläche im Fokus stehen, da diese der chemisch interagierende Teil des Clusters ist. Bei kleinen Clustern sind alle Atome Teil der Oberfläche und die elektronischen und strukturellen Auswirkungen durch Adsorption und Desorption während eines katalytischen Zyklus daher besonders ausgeprägt. Des Weiteren ist es wichtig, die Untersuchung dieser Auswirkungen in einer chemisch wohldefinierten Umgebung durchzuführen, um etwaige ungewollte Wechselwirkungen zwischen dem Cluster und seiner Umgebung ausschließen zu können. Es bietet sich daher die Untersuchung der Clusterstruktur in der Gasphase an.

Eine der direktesten Methoden zur Bestimmung der Struktur von Metallclustern in der Gasphase ist die in dieser Arbeit verwendete Elektronenbeugung an gespeicherten, massenselektierten Clusterionen. Die experimentellen Beugungsintensitäten der TIED (**T**rapped **I**on **E**lectron **D**iffraction) werden mit modellierten Beugungsintensitäten basierend auf DFT-Modellstrukturen verglichen, wodurch eine Bestimmung der Clusterstruktur möglich ist. Das TIED-Experiment

wurde ursprünglich in der Gruppe von J. H. PARKS [17] entwickelt. Anhand der in Karlsruhe befindlichen Anlage wurde die Methode in den letzten Jahren hinsichtlich der Stabilität, dem Signal-Rausch Verhältnis und der Anwendbarkeit auf heteroelementare Cluster fortwährend weiterentwickelt [18–20].

Im Gegensatz zu Ionenmobilitätsmessungen (IMS) und Photoelektronenspektroskopie (PES), die sich ebenfalls für strukturelle Untersuchungen an kleinen Clustern eignen, nimmt das Signal-Rausch Verhältnis und die damit verbundene Aussagekraft der TIED-Beugungsdaten mit wachsender Clustergröße zu. So können, wie in dieser Arbeit präsentiert, Strukturzuordnungen für 6- bis ≈ 85 -atomige Cluster gemacht werden, wobei das obere Limit der Einsetzbarkeit dieser Methode stark mit den zeit- und kostenintensiven Berechnungen der Modellstrukturen zusammenhängt, welche zur Auswertung der Beugungsdaten benötigt werden. Des Weiteren ist es möglich die strukturelle Reaktion der Metallcluster auf Adsorbate wie z. B. Wasserstoff zu untersuchen, was essentiell ist für die Modellierung von Cluster basierten Katalysatoren.

Das primäre Ziel dieser Arbeit war es, die Strukturen von Metallclusterionen katalytisch relevanter Übergangsmetalle zu untersuchen, um das Verständnis strukturbedingter Eigenschaften des Clusters und deren Änderung zu verbessern. Dazu wurde zunächst das für die Ammoniaksynthese katalytische relevante Ruthenium in den Fokus gestellt. Die bereits bekannten Strukturen von Rutheniumclusteranionen der Größe 14 und 19 [21, 22] wurden als Ausgangspunkt genutzt, um in einer extensiven Studie die strukturellen Auswirkungen der Wasserstoffadsorption auf Ru-Clusteranionen unterschiedlicher Größe zu analysieren. Wasserstoff bot sich als Adsorptionsgas für diese Untersuchungen an, da die Katalysatorvergiftung durch Wasserstoff bei der Ammoniaksynthese eine große Herausforderung darstellt. Außerdem ist Wasserstoff sowohl theoretisch als auch experimentell einfacher zu handhaben als schwerere reaktive Gase wie O_2 oder CO .

Bei Ru_{14}^- und Ru_{19}^- stand neben der reinen Observation der strukturellen Reaktion des Metallclusters auch die Triebkraft dieses Phänomens im Mittelpunkt, wobei beide aus einer Kombination von TIED-Messungen und Dichtefunktionalrechnungen [23] aufgeklärt wurden. Anschließend wurde das strukturelle Verhalten von Rutheniumclusteranionen durch Adsorption von Wasserstoff bis zu einer Größe von rund 230 Atomen untersucht, um an Studien zu kleinen Ru-Nanopartikeln anknüpfen zu können. Dazu wurden zusätzlich zu den Strukturen der hydrierten Rutheniumcluster auch die teils noch unbekannt Strukturen der reinen Ru-Cluster bestimmt, damit ein Vergleich beider möglich war. Schließlich sollte das untersuchte System aus Ruthenium und Wasserstoff dann als eine Art 'Benchmark' für weitere Messungen mit anderen Metallen dienen.

Als direkter Vergleich wurden die Strukturen von Platinclusteranionen und deren strukturelle Reaktion auf die Adsorption von Wasserstoff gemessen. Platin ist ebenfalls von hohem katalytischen Interesse, was die Vielzahl von Studien zu diesem System beweist. Dennoch ist selbst die Adsorption von Wasserstoff auf kleinen bis mittelgroßen Clustern und deren strukturelle Konsequenz für den Pt-Cluster nicht eindeutig geklärt. Daher wurden in einem Größenbereich von 6 bis 13 Pt-Atomen die Strukturen der reinen und hydrierten Platinclusteranionen mittels TIED-Messungen untersucht, unterstützt durch DFT-basierte Modellstrukturen.

Des Weiteren sollten im Rahmen dieser Arbeit Messungen zu mittelgroßen Goldclusterionen ($n = 31 - 33$) gemacht werden, die experimentell fundierte Ergebnisse zu widersprüchlichen theoretischen Vorhersagen von Käfig- bzw. kompakten Strukturen liefern.

Experimentell wurde unter anderem eine neue RF-Versorgung für die Ionenfalle in den TIED-Aufbau integriert. Die Zugänglichkeit kleinerer Massenbereiche wurde anhand von Messungen zu kleinen Bismutclusterionen ($n = 6, 7$) getestet, wobei im Zuge der Messung von Bismut auch die Strukturen größere Clusterionen nochmals überprüft wurden. Anlass hierfür gab sowohl der durch

apparative Verbesserungen größere, zugängliche Messbereich des Experiments als auch neue Dichtefunktionaltheorierechnungen. Diese Messungen sollen die über viele Jahre gesteigerte Auflösung des TIED-Experiments dokumentieren und einige offene Fragen in der strukturellen Evolution von kleinen und mittelgroßen Bismutcluster klären.

Die nachfolgende Arbeit ist wie folgt gegliedert:

Anschließend an diese Einleitung wird zunächst eine kurze Einführung in die Clusterphysik gegeben, bevor im nächsten Kapitel eine Einführung in die Theorie der Elektronenbeugung folgt. Im nachkommenden Kapitel 4 werden der experimentelle Aufbau der TIED-Apparatur, die Datenanalyse und apparative Weiterentwicklungen des Experiments vorgestellt, die während dieser Arbeit implementiert wurden. Nach Kapitel 5, welches sich der Clusterstrukturfindung widmet, werden die Ergebnisse zu Rutheniumclusterionen und deren hydrierten Spezies präsentiert. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden zuerst die zugeordneten Strukturen von Platinclusterionen und hydrierten Platinclusterionen, dann die gemessenen Clusteranionen von Gold und Bismut vorgestellt, bevor diese jeweils nachfolgend diskutiert werden.

Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung und Bewertung aller präsentierten Ergebnisse und einem kurzen Ausblick auf mögliche an diese Arbeit anschließende Experimente.

2 Einführung in die Clusterphysik

Das Hauptuntersuchungsobjekt dieser Dissertation sind Cluster, um genauer zu sein, die strukturellen Eigenschaften von Clustern. Daher soll hier kurz eine Einführung gegeben werden wie Cluster definiert und klassifiziert werden können.

Ein Cluster ist definiert als *'eine Ansammlung von Atomen oder Molekülen [...], deren Anzahl (n) zwischen $n = 3$ [...] und $n = 10^5$ variiert'* [24, S.549]. Die Größe eines Clusters liegt folglich zwischen der eines Atompaars (Dimer) und dem Festkörper eines Materials, was wiederum Grund für seine speziellen Eigenschaften ist. Eines der bekanntesten Beispiele für größenabhängige Unterschiede von Materialeigenschaften ist Gold: Während sich der Festkörper im Allgemeinen inert gegenüber Oxidation verhält, zeigen spezifische Größen von Goldclustern hohe Reaktivität bei Oxidationsreaktionen und dienen als Katalysator [25] [26].

J. JORTNER schlägt die folgende Unterteilung nach Größe vor [27]:

- **Mikrocluster (n=2-10 oder 13):** Alle Atome des Clusters sind Teil der Clusteroberfläche.
- **Kleine Cluster (n≈10-100):** Molekulare Konzepte versagen für die Beschreibung des Clusterverhaltens, da es eine Vielzahl von Isomeren geben kann. Da die Eigenschaften immer noch dominiert sind von Quanteneffekten, kann ein Atom mehr oder weniger einen großen Einfluss auf das physikalische und chemische Verhalten des Clusters haben.
- **Große Cluster (n>100):** Die elektronischen Zustände gehen in ein Quasikontinuum über mit einer spezifischen Zustandsdichte. Für $n > 1000$ sind zunehmend Bereiche mit Festkörperstrukturen zu beobachten.

Neben der Größe unterscheidet man zwischen Atomclustern (z. B. Ru_{55}) und Molekülclustern bestehend aus molekularen Untereinheiten (z. B. $(H_2O)_{21}$). Diese Arbeit wird sich primär mit Atomclustern befassen. Dabei ist der Bindungstyp zwischen den Atomen (Monomeren) eine weitere Hauptkategorie zur Charakterisierung. Die unterschiedlichen Typen von Bindungen sind nachfolgend aufgelistet.

- ionische Bindung
- kovalente Bindung
- metallische Bindung
- Wasserstoffbrückenbindung
- VAN-DER-WAALS Bindung

Die Art der intermolekularen Bindung des Clusters hängt von den Elementen ab, aus denen selbiger aufgebaut ist. Tabelle 1 zeigt eine strukturierte Gruppierung der Bindungen für einen Großteil der Kombinationsmöglichkeiten innerhalb des Periodensystems.

Die letzte clusterspezifische Charakteristik, welche in diesem Kapitel diskutiert werden soll, ist das Oberflächen-Volumen Verhältnis (O/V-Verhältnis) D . Da viele Eigenschaften wie beispielsweise katalytische Reaktivität durch die Oberfläche dominiert werden, ist dieses Verhältnis D entscheidend für die Beschreibung von Clustern.

$$D = \frac{n_S}{n} \frac{[\text{Anzahl der Oberflächenatome}]}{[\text{Anzahl aller Atome}]} \quad (1)$$

Art des Clusters	Beispiele	Mittlere Bindungsenergie (pro Monomer) [eV]	Vorkommen im Periodensystem
<i>ionische Cluster</i> gebunden durch COULOMBKräfte zwischen den Ionen	$(KF)_n$ $(CaI_2)_n$	2-4	Metalle von der linken Seite des Periodensystems mit elektronennegativen Elementen von der rechten Seite des Periodensystems
<i>kovalente Cluster</i> durch sp-Hybridisierung ausgerichteter Bindungen durch Elektronenpaare	C_n, Si_n Hg_n $80 \geq n \leq 30$	1-4 ($Hg \approx 0.5$)	B, C, Si, Ge
<i>metallische Cluster</i> halbvollständiges Band delokalisierte Elektronen	$(Alkalimetall)_n$ Al_n, Cu_n, Fe_n Pt_n, W_n $Hg_n, n > 200$	0.5-3	Alkalimetalle, Übergangsmetalle, Metalle
<i>molekulare Cluster</i> wie van-der-Waals Cluster plus schwache kovalente Anteile	$(I_2)_n, (As_4)_n$ $(S_8)_n$ <i>(organisches Molekül)_n</i>	0.3-1	organische Moleküle, einige geschlossenschalige Moleküle
<i>Cluster mit Wasserstoffbrückenbindung</i> starke Dipol-Dipol- Anziehung	$(HF)_n$ $(H_2O)_n$	0.15-0.5	Moleküle mit abgeschlossener Elektronenschale, die H und stark elektronegative Elemente (F, O, N) enthalten
<i>Van-der-Waals Cluster</i> induzierte Dipol-Wechselwirkung zwischen Atomen und Molekülen mit abgeschlossener elektronischer Schale	$(Edelgas)_n$ $(H_2)_n, (CO_2)_n$ Hg_n	0.001-0.3	Edelgase, geschlossenschalige Atome und Moleküle

Tabelle 1: Unterschiedliche Typen von Bindungen innerhalb eines Clusters mit typischen Beispielen, mittleren Bindungsenergien und dem Vorkommen im Periodensystem. [24]

Während für kleine Cluster $D \cong 1$ gilt, da alle Atome Teil der Oberfläche sind, sinkt das Oberflächen-Volumen Verhältnis mit zunehmender Atomzahl und Cluster- bzw. Partikelgröße [28, S.6ff]. Durch die Annahme von Radialsymmetrie für Atome und Cluster sowie eine dicht gepackte Struktur des Clusters kann die Zahl der Oberflächenatome wie folgt mittels der Gesamtzahl der Atome (Clustergröße) n abgeschätzt werden [29]:

$$n_S = 4n^{\frac{2}{3}}. \quad (2)$$

Diese Abschätzung wird jedoch für Cluster mit weniger als 100 Atomen problematisch, da die zugrundeliegenden Annahmen nicht mehr zutreffen, wodurch sich der Vorfaktor (hier: 4) verkleinert und die Dispersion D abknickt.

R in nm	n	n_S	$\frac{n_S}{n}$
1	125	100	0.8
2	10^3	400	0.4
10	10^5	$\approx 10^4$	0.08
100	10^8	$\approx 10^6$	0.008
10^7	10^{23}	$\approx 10^{16}$	10^{-7}

Tabelle 2: Beispiele für das Oberflächen-Volumen Verhältnis eines Partikels. Dabei ist R der Radius und n die Zahl der Atome eines Clusters. [24]

Die Werte in Tabelle 2 zeigen, dass bei einem großen Cluster mit 1 nm Radius bestehend aus ungefähr 125 Atomen von diesen immer noch 80% an der Oberfläche beteiligt sind. Durch diese einfache Abschätzung wird ersichtlich, weshalb kleine Cluster und deren Struktur ($n \cong 3 - 100$) von hohem Interesse für oberflächenbasierte Prozesse wie Katalyse oder Adsorption sind.

3 Elektronenbeugung in der Gasphase

Die Gasphasenelektronenbeugung ist eine instrumentelle Methode zur Aufklärung der Struktur von Molekülen [2]. Zur Entwicklung dieser Technik waren vorangehende Experimente und das Hinzuziehen bereits bestehender Theorien notwendig, welche im Folgenden kurz vorgestellt werden.

Basierend auf der fundamentalen Theorie von CHRISTIAAN HUYGENS, bei Licht handle es sich um eine Welle, wurden rund 150 Jahre später das *Doppelspaltexperiment* von THOMAS YOUNG durchgeführt [30]. Dabei wird kohärentes Licht an zwei Schlitzen in einer Blende gebeugt und es kommt zu konstruktiver beziehungsweise destruktiver Überlagerung des Lichts; dies hat bei monochromatischem Licht ein für den Aufbau (Wellenlänge, Spaltmaß) spezifisches Beugungsmuster bestehend aus hellen und dunklen Zonen zur Folge. Die gewonnenen Erkenntnisse halfen P. DEBYE 1915 dabei, zufällig im Raum orientierte, starre Moleküle mittels Röntgenbeugung zu untersuchen, was einen der beiden Grundsteine für das theoretische Verständnis und die experimentelle Durchführbarkeit der heutigen Elektronenbeugung darstellt [31]. Als zweiter Grundstein ist die Erweiterung des *Welle-Teilchen-Dualismus* auf massebehaftete Teilchen, formuliert 1924 von LOUIS-VICTOR DE BROGLIE, zu nennen. Diese ordnet allen Objekten bzw. Teilchen mit einem Impuls p eine davon abhängige Wellenlänge λ zu, wodurch das Prinzip der Beugung auch auf Elektronen anwendbar wird [32].

1927 wurde diese Theorie durch C.J. DAVISSON und L.H. GERMER experimentell belegt, indem sie die BRAGG'schen Bedingungen für Röntgenbeugung bei der Beugung von Elektronen an einer Nickeloberflächen reproduzieren konnten [33]. Die elektrostatischen Potentiale der einzelnen Atome im Nickelkristall wirken wie ein optisches Beugungsgitter und die Elektronen wie ein kohärenter Lichtstrahl, so dass die gebeugten Elektronen ein Interferenzmuster analog zum *Doppelspaltexperiment* von YOUNG erzeugen.

Das erste Elektronenbeugungsexperiment in der Gasphase wurde 1930 von H. MARK und R. WIERL an Tetrachlormethan durchgeführt, wobei die Messzeit mit wenigen Zehntelsekunden um fünf Größenordnungen geringer war als das ein Jahr zuvor mit Röntgenstrahlung aufgenommene Spektrum von P. DEBYE [34]. Die wesentlich kürzere Messzeit lässt sich mit dem größeren Wirkungsquerschnitt der Elektronenbeugung erklären, dieser ist bei Elektronen mit 40 keV bis zu sechs Größenordnungen höher als die Röntgenbeugung. Bei letzterer wird ausschließlich an der Elektronendichte gebeugt wird, während die Elektronen vom elektrostatischen Gesamtpotential des Atoms beeinflusst werden.

Zur Aufzeichnung der gebeugten Elektronen wird bei Molekularstrahlapparaturen im Allgemeinen eine Fotoplatte verwendet, über der auf Grund der konzentrischen Symmetrie des Signals während der Messung ein sogenannter Sektor rotiert wird, um ungewollte Intensitätsdifferenzen zu minimieren. Alternativ kann wie im hier verwendeten Aufbau auch ein CCD-Sensor (*engl.: charge-coupled device*) gekoppelt mit einem Phosphorschirm eingesetzt werden.

Während zuvor Elektronenbeugung zumeist an Molekularstrahlen durchgeführt wurde, z. B. von H. OBERHAMMER [35] (und vielen anderen [36]), sind die Strukturen von Metallclustern erst seit Ende der 1980er Jahren in den Fokus geraten. Zu Beginn des neu aufkommenden Forschungsfeldes der Clusterphysik waren Expansionsquellen zur Herstellung der Partikel weit verbreitet (genauerer siehe Kapitel 4.2), jedoch sind diese für strukturelle Analysen suboptimal, da hierbei eine Vielzahl von Clustergrößen, -strukturen und Ladungszuständen entstehen [24].

Eine Lösung dieser Problematik stellt die Größenselektion von Ionen zur Untersuchung dar, da diese mit Hilfe einer Ionenfalle gespeichert und m/z -spezifisch isoliert analysiert werden können. Die von J.H. PARKS et al. entwickelte Methode [37] [17] hat sich als 'State of the Art' Vorgehensweise in der modernen Elektronenbeugung bewährt. Das hier vorgestellte TIED-Experiment ist nach seinen Plänen aufgebaut und im Laufe der letzten Jahre technisch verbessert worden [18].

Die theoretische Beschreibung der Elektronenbeugung in der Gasphase (GED) wird ausführlich im Werk von HARGITTAI und HARGITTAI [2] aus dem Jahr 1987 behandelt. Dabei fällt auf, dass zwar von der Beugung der Elektronen am Untersuchungsobjekt gesprochen wird, die mathematische und physikalische Beschreibung aber auf der Streutheorie basiert. Dieser Umstand soll hier kurz erläutert werden, bevor auf die Theorie im Detail eingegangen wird.

Das Phänomen der Beugung ist definiert als die Ablenkung einer eintreffenden Welle an einem Hindernis, bei der nach dem HUYGENS-FRESNEL-Prinzip neue Wellen entlang einer Wellenfront gebildet werden, vorausgesetzt die Abstände der Hindernisse bzw. Wellenfronten befinden sich in der Größenordnung der Wellenlänge. Die sich überlagernden neuen entstehenden Wellen bilden dann das Interferenzmuster.

Die Streuung bezeichnet im klassischen Sinne die Ablenkung eines bewegten Objekts (Streuobjekt) durch eine Wechselwirkung mit einem zweiten lokalen Objekt (Streuzentrum). Im Bild der klassischen Mechanik würde dies der Streuung eines Massepunktes mit einem kugelförmigen Objekt entsprechen, wobei die räumliche Ausdehnung des Streuzentrums dem Streuquerschnitt entspricht.

Des Weiteren unterscheidet man noch die elastische Streuung, bei der keinerlei Energie übertragen wird, und die unelastische Streuung, bei der ein Energieübertrag bei der Wechselwirkung der beiden Objekte stattfindet. Bei der Streuung von Wellen ist zu unterscheiden, ob einlaufende und auslaufende Welle eine Phasenbeziehung zueinander haben, also kohärent sind, oder keine Phasenbeziehung vorliegt. Bei ersterer ist eine Überlagerung verschiedener auslaufenden Wellen möglich und es kommt zum Interferenzmuster.

Bei Elektronen der Elektronenbeugung handelt es sich um kohärente Materiewellen, die kohärent und im Idealfall elastisch an den Atomen des Moleküls (Streuzentren) gestreut werden. Da sich die Abstände der Atome und die Wellenlänge der Elektronen (bei 40 keV \approx 6.02 pm) nur geringfügig in ihrer Größenordnung unterscheiden, ist der Begriff Elektronenbeugung physikalisch gerechtfertigt. Dennoch wird zur theoretischen Beschreibung die allgemeine Streutheorie verwendet.

3.1 Einführung in die Streutheorie [2]

Zur Beschreibung der Streuung von Elektronen an einem Molekül bedient man sich des Modells der unabhängigen Atome (IAM, *engl.: independent atomic model*). Die Elektronen streuen als geladene Teilchen, wie bereits erwähnt, am Gesamtpotential des Atoms bestehend aus Elektronenhülle und Atomkern, was auf Grund seiner Geometrie und des dominierenden Kernpotentials vereinfacht als sphärisches Potential im Raum betrachtet werden kann. Ein Molekül besteht nach diesem Modell daher aus einer Vielzahl unabhängiger sphärischer Potentiale, die spezifisch in Winkeln und Abständen zueinander angeordnet sind. Die für chemische Bindungen essenziellen Valenzelektronen, welche zwischen diesen Kugelpotentialen angesiedelt sind, werden in diesem Modell vernachlässigt, da sie nur wenig zur Gesamtstreuung beitragen.

Durch die Anwendung des IAM Modells ist es möglich, die Streuintensität der Elektronen $I(s)$ in Abhängigkeit vom Betrag des Streuvektors (Definition folgt später) in einen atomaren, von der Clustergeometrie unabhängigen Teil $I_{at}(s)$ und einen molekularen Teil $I_m(s)$, der Information über die Clusterstruktur enthält, zu unterteilen.

$$I(s) = I_{at}(s) + I_m(s) \quad (3)$$

Auf die molekulare Streuintensität $I_m(s)$ soll im folgenden Kapitel genaueren Bezug genommen werden. Die atomare Streuintensität setzt sich aus einem elastischen und einem inelastischen Teil zusammen:

$$I_{at}(s) = \sum_i \left(|f_i(s)|^2 + \frac{4S_i}{a_0^2 s^4} \right). \quad (4)$$

Das i -te Atom bzw. Streuzentrum hat dabei je eine elastische f_i und eine inelastische Streuamplitude S_i . Bei a_0 handelt es sich um den BOHRschen Radius.

Das freie einfallende Elektron mit Bewegungsrichtung z , kann als ebene Welle mit der Wellenfunktion Ψ_0 und dem Wellenvektor \vec{k}_0 beschrieben werden:

$$\Psi_0 = A e^{i\vec{k}_0 z}. \quad (5)$$

Die Wechselwirkung zwischen Elektron und dem Potential V des Atoms wird für den nicht-relativistischen Fall beschrieben durch die nachfolgende Schrödingergleichung:

$$\Delta\Psi + \vec{k}_0^2 \Psi = -\frac{2m_e}{\hbar^2} V\Psi. \quad (6)$$

Die Wellenfunktion Ψ setzt sich hierbei zusammen aus der einfallenden Welle Ψ_0 und der gestreuten Welle Ψ' . Unter Verwendung der ersten BORNschen Näherung ($|\Psi'| \ll |\Psi_0|$) kann die obige Gleichung geschrieben werden als

$$\Delta\Psi' + k_0^2\Psi' = -\frac{2m_e}{\hbar^2}V \cdot Ae^{ik_0z} \quad (7)$$

Für den Fall des sphärischem Potentials erhält man als exakte Lösung der Schrödingergleichung für die Wellenfunktion der gestreuten Welle eine Kugelwelle:

$$\Psi'(R) = \frac{A}{R}f(\theta)e^{ik_0R}. \quad (8)$$

Die elastische Streuamplitude f ist dabei in Abhängigkeit des Streuwinkels θ angegeben. Mit Hilfe der Beziehung zwischen dem Streuwinkel und dem Betrag s des Streuvektors \vec{s} , welcher eine Differenz des in z-Richtung zeigenden Wellenvektors \vec{k}_0 (einfallende Welle) und \vec{k} (gestreute Welle) ist,

$$s = |\vec{s}| = |\vec{k}_0 - \vec{k}| = 2k_0 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (9)$$

kann die elastische Streuamplitude in einen Betrag $|f(s)|$ und eine Phase $\eta(s)$ unterteilt werden.

$$f(s) = |f(s)| \cdot e^{i\eta(s)} \quad (10)$$

Die elastische Streuamplitude hängt sowohl von der Wellenlänge der Elektronen, als auch vom Potential des Streuzentrums ab. Letzteres korreliert näherungsweise linear mit der Kernladungszahl Z des untersuchten Atoms. Die Phase der Streuamplitude hängt ebenfalls von der Kernladungszahl ab, weshalb sie bei Elementen mit stark unterschiedlichem Z -Wert innerhalb eines Moleküls von großer Bedeutung ist.

Die Werte für die Amplituden werden implizit mit Hilfe der Partialwellenentwicklung für jedes Element berechnet und sind über einen weiten s -Bereich tabelliert [38].

3.2 Streuung am Molekül [2]

Bei der Streuung an einem Molekül befinden sich nach dem IAM Modell mehrere Atome im Abstand der Größenordnung der Elektronenwellenlänge (bei 40 keV ≈ 6.02 pm) beieinander, wobei die an den einzelnen Potentialen gestreuten Elektronen anschließend je mit sich selbst interferieren. Das entstehende Beugungsmuster ist radialsymmetrisch und enthält mit dem molekularen Streuanteil $I_m(s)$ eine für das Molekül charakteristische Komponente, welche wie folgt formuliert werden kann:

$$I_m(s) = \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j, j=1}^N |f_i(s)||f_j(s)| \cos(\eta_i - \eta_j) \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}}. \quad (11)$$

Die Doppelsumme läuft dabei über alle Atompaaire der N Atome des Moleküls mit den jeweiligen elastischen Streuamplituden $f_{i,j}$, deren Phasen $\eta_{i,j}$ und dem Abstand der beiden Atome eines Paares r_{ij} .

Schließlich muss noch die Schwingung des Moleküls und die daraus resultierende zeitliche Variation der Abstände und Winkel der Atome berücksichtigt werden. Die Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion der Abstände in Abhängigkeit der Temperatur $P_{ij}(r_{ij}, T)$ kann durch die Annahme harmonischer Schwingungen innerhalb des Moleküls wie folgt genähert werden:

$$P_{ij}(r_{ij}, T) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}l_{ij}(T)} \cdot e^{-\frac{r_{ij}^2}{2l_{ij}^2(T)}} \quad (12)$$

Bei l_{ij}^2 handelt es sich um die mittlere quadratische Schwingungsamplitude zwischen Atom i und j . Im nächsten Schritt wird die Gleichung 11 für den Fall der Streuung an einem schwingenden Molekül mit einer Integration über die Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion P_{ij} der Paarabstände r_{ij} erweitert:

$$I_m(s) = \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j, j=1}^N |f_i(s)| |f_j(s)| \cos(\eta_i - \eta_j) \int_0^\infty P_{ij}(r_{ij}, T) \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}} dr_{ij}. \quad (13)$$

Durch das Einsetzen von Gleichung 12 und anschließendes Lösen des Integrals erhält man die Formel der molekularen Streuintensität für ein schwingendes Molekül unter Berücksichtigung der Näherung des harmonischen Oszillators.

$$I_m(s) = \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j, j=1}^N |f_i(s)| |f_j(s)| \cos(\eta_i - \eta_j) \cdot e^{-\frac{l_{ij}^2}{2}s^2} \cdot \frac{\sin\left(s\left(r_{ij} - \frac{l_{ij}^2}{r_{ij}}\right)\right)}{sr_{ij}} \quad (14)$$

3.3 Anwendung der Streutheorie auf das Experiment

Für das hier durchgeführte Experiment ist hauptsächlich der strukturbedingte Teil der Beugungsintensität von Bedeutung, weshalb die sogenannte modifizierte molekulare Beugungsintensität sM eingeführt wird:

$$sM(s) = s \cdot \frac{I_m(s)}{I_{at}(s)} = s \cdot \left(\frac{I(s)}{I_{at}(s)} - 1 \right). \quad (15)$$

Bei der Berechnung von sM wird die molekulare Streuintensität $I_m(s)$ mit der atomaren Streuintensität $I_{at}(s)$ ins Verhältnis gesetzt und mit dem Betrag des Streuvektors s linear skaliert. Damit wird ein langsames Abfallen des strukturelevanten Interferenztermes des Beugungssignals erreicht und die Auswertbarkeit verbessert.

Somit ergibt sich die exakte Darstellung der modifizierten molekularen Beugungsintensität sM aus Gleichung 14:

$$sM(s) = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j, j=1}^N |f_i(s)| |f_j(s)| \cos(\eta_i - \eta_j) \cdot e^{-\frac{l_{ij}^2}{2}s^2} \cdot \frac{\sin\left(s\left(r_{ij} - \frac{l_{ij}^2}{r_{ij}}\right)\right)}{r_{ij}}}{\sum_{i=1}^N \left(|f_i(s)|^2 + \frac{4S_i}{a_0^2 s^4} \right)}. \quad (16)$$

Bei den gespeicherten Metallclustern an denen gestreut wird, kann man von einem kanonischen Ensemble sprechen mit einer definierten endlichen Temperatur. Daraus resultierend müssen auch die Schwingungen der Moleküle, wie bereits in Gleichung 14 bzw. Gleichung 16 vorgestellt, berücksichtigt werden. Im Bezug auf das Experiment geht man jedoch von zwei Annahmen aus: Zum einen wird angenommen, dass die Schwingungen der Atome l_{ij} des Clusters sehr klein sind im Vergleich zu ihren Abständen r_{ij} ($l_{ij} \ll r_{ij}$), weshalb die Phasenverschiebung l_{ij}^2/r_{ij} vernachlässigt werden kann. Zum anderen wird angenommen, dass die Schwingungsamplituden innerhalb eines Clusters und eines Elements im Cluster ähnlich sind. Dadurch kann für alle identischen Atompaare eine mittlere quadratische Schwingungsamplitude l_a^2 eingeführt werden. Der daraus resultierende Ausdruck für die sM sieht wie folgt aus:

$$sM(s) = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j, j=1}^N |f_i(s)| |f_j(s)| \cos(\eta_i - \eta_j) \cdot e^{-\frac{l_a^2}{2}s^2} \cdot \frac{\sin(sr_{ij})}{r_{ij}}}{\sum_{i=1}^N \left(|f_i(s)|^2 + \frac{4S_i}{a_0^2 s^4} \right)}. \quad (17)$$

Nimmt man an, dass elastische Streuprozesse dominieren, dann kann der inelastische Anteil von I_{at} vernachlässigt werden:

$$I_{at}(s) = \sum_{i=1}^N |f_i(s)|^2. \quad (18)$$

Für den Fall eines Enelementclusters vereinfacht sich Gleichung 17 durch Wegfall von Phasenrelation und Berücksichtigung unterschiedlicher Streuamplituden dann zu:

$$sM(s) = \frac{1}{N} \cdot e^{-\frac{i^2}{2}s^2} \cdot \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j, j=1}^N \frac{\sin(sr_{ij})}{r_{ij}}. \quad (19)$$

Abschließend sollten noch einige Anmerkungen zur Anwendung der Streutheorie auf das TIED Experiment gemacht werden.

Zum einen wurde für die grundlegende Herleitung der Theorie das sogenannte IAM-Modell, das Modell unabhängiger Atome, welches von einem kugelsymmetrischen Potential der Atome ausgeht genutzt. Delokalisierte Elektronen, Valenzelektronen und die daraus resultierende Deformierung des Potentials wird dabei ignoriert. Da bei den hier untersuchten Metallatomen die Zahl der Valenzelektronen klein gegenüber der Gesamtelektronenzahl ist, sorgt die Annahme des Modells in diesem Fall dennoch für sehr gute Resultate.

Zum Zweiten wird in dieser Herleitung immer von Einzelstreuung ausgegangen, also der Streuung des Elektrons an nur einem Streuzentrum, bevor es auf den Detektor trifft. Die Mehrfachstreuung von Elektronen an mehreren unterschiedlichen Streuzentren ist aufgrund der niedrigen Clusterdichte im Experiment von $< 10^8 \text{ cm}^{-3}$, bedingt durch die COULOMBABSTOßUNG in der Falle, als nicht signifikant einzustufen. Die Mehrfachstreuung am gleichen Streuzentrum wird erst für schwerere Elemente relevant. Zudem skaliert sie mit der Größe des Clusters ($N^{2/3}$) und ist antiproportional zum s-Wert.

Im Falle von Gasphasenelektronenbeugung an Molekularstrahlen können wegen der hohen Dichten der Moleküle sehr große s-Werte von $s_{max} \approx 30 \text{ \AA}^{-1}$ und damit verbundene gute Signal-zu-Rausch Verhältnisse erreicht werden. Diese Art der Messergebnisse ermöglichen es einzelne Bindungslängen und -winkel bis auf mehrere Nachkommastellen genau zu bestimmen [2]. Dafür kann die modifizierte molekulare Beugungsintensität $sM(s)$ durch eine sin-Fouriertransformation in die modifizierte radiale Verteilungsfunktion $D(r)$ umgerechnet werden.

$$D(r) = \int_{s_{min}}^{s_{max}} sM(s) \sin(sr) ds \quad (20)$$

Die Genauigkeit dieser radialen Verteilungsfunktion hängt von der Differenz von s_{min} und s_{max} ab, weshalb die Einsetzbarkeit dieser Fouriertransformierten bei TIED- Messungen begrenzt ist, da hier s_{max} im Bereich von $8 - 12 \text{ \AA}^{-1}$ liegt ¹. Daher werden die Daten des TIED-Experiments im Gegensatz zu Molekularstrahlexperimenten durch eine direkte Anpassung der Streufunktion und nicht unter Verwendung von $D(r)$ ausgewertet (Details siehe Kapitel 4.8).

¹Der erreichbare s-Wert bei einer Messung hängt von der Größe des Clusters (Anzahl Atome N und Kernladungszahl Z) und der Messzeit ab.

4 Experiment - TIED

In der nachfolgenden Abbildung 1 wird eine schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus der TIED-Apparatur (**T**rapped **I**on **E**lectron **D**iffraction) gezeigt.

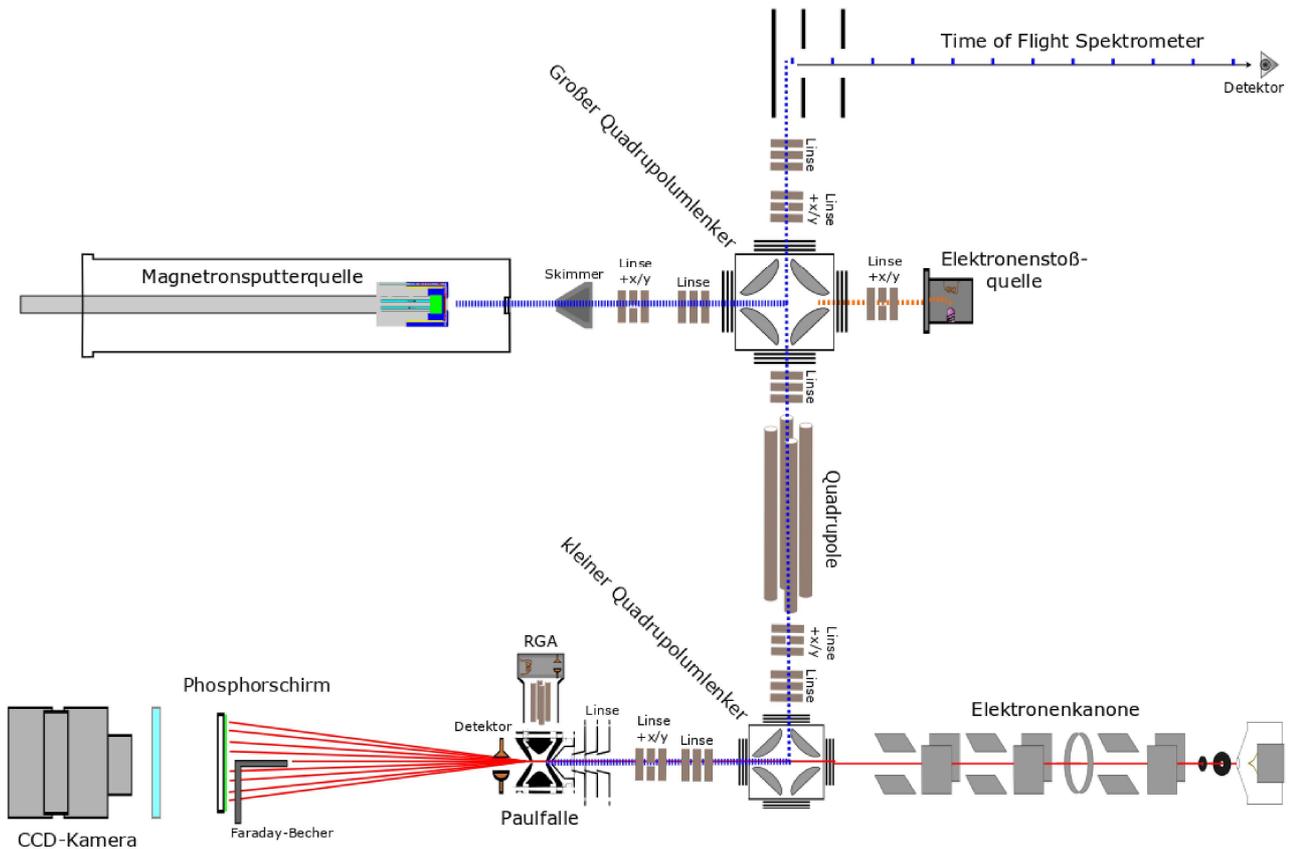


Abbildung 1: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus der TIED-Apparatur.

Die in der Magnetronsputterquelle erzeugten Clusterionen werden zum Ende des Aggregationsrohrs der Quelle auf eine Führungsspannung von $\pm 15-25$ V (abhängig von der Polarität der erwünschten Ionen) beschleunigt und nach dem 'Abskimmen' der leichten Sputtergase in den großen Quadrupolulnenker geleitet. Durch den Umlenker werden zum einen die Neutralteilchen von den Ionen getrennt, zum anderen können die Ionen basierend auf ihrer Polarität in Richtung der Streukammer oder in Richtung des Flugzeitmassenspektrometers (TOF) umgelenkt werden. Das TOF wird genutzt, um die Größenverteilung als auch eventuelle Verunreinigungen der Cluster zu prüfen und die Ionenoptiken, die elektrostatischen Linsen und X/Y- Ablenker zur Ionenstrahlführung, zu optimieren. Zur Durchführung der Elektronenbeugung an den Clusterionen wird der Quadrupolulnenker umgepolt, wodurch die Ionen den Quadrupolmassenfilter (QMS) passieren in dem nach eingestelltem m/z -Verhältnis selektiert wird. Über weitere Linsen, X/Y-Ablenker und den kleinen Quadrupolulnenker in der Haupt- beziehungsweise Streukammer wird der Clusterstrahl kollinear zur Elektronenstrahlrichtung in die Paulfalle fokussiert.

Mit Hilfe des eingepulsten Heliums werden die Ionen in der Paulfalle zunächst über Stöße stabili-

siert und anschließend in wenigen Millisekunden thermalisiert. Die so gespeicherten Cluster können nun in der Falle mittels SWIFT-Methode (engl.: *stored waveform inverse fourier transform*) nach dem m/z -Verhältnis selektiert und/oder Massenspektren mit dem Channeltrondetektor hinter der Falle aufgenommen werden, was in den nachfolgenden Kapiteln genauer erläutert wird. In dieser Arbeit wurde SWIFT nur für Cluster verwendet, die nicht mit dem QMS gefiltert werden konnten oder zum Entfernen von mehrfach geladenen und fragmentierten Spezies aus der Falle.

Zur Kalibration des TOF und der m/z -Skala der Paulfalle wurde $C_{60}^{+/-}$ und $C_{70}^{+/-}$ verwendet. Beide wurden mittels der an den großen Quadrupolumlenker angebauten Elektronenstoßquelle erzeugt.

Die freien Elektronen für die Beugung wurden in der Elektronenquelle durch ein geheiztes Wolframfilament erzeugt, auf 40 keV beschleunigt und durch die anschließenden Blenden, Ablenkplatten und die Magnetlinse fokussiert, bevor sie durch ein Loch in der Endkappe der Paulfalle einstrahlen. Die nicht gebeugten Elektronen, der sogenannte Primärstrahl, verlassen die Falle durch die gegenüberliegende Endkappenelektrode und werden vom FARADAY-Becher oberhalb des Phosphorschirms eingefangen. Die an den gespeicherten Clustern gebeugten Elektronen treten ebenfalls durch die zweite Endkappe aus der Falle und treffen auf den phosphoreszierenden Schirm. Durch die auftreffenden Elektronen werden Photonen auf der hinteren Seite des Schirms emittiert, welche außerhalb der Kammer durch eine CCD-Kamera (*charge-coupled device*) über 10-45 Sekunden aufgenommen werden. Nach der Beugung wird durch eine RF-Spannungsrampe der Falle und den dahinter liegenden Detektor ein Massenspektrum aufgenommen, um zu kontrollieren ob die Masseselektion des QMS funktioniert hat und es zu Fragmentationen und/oder Mehrfachladung der Cluster während der Bestrahlung gekommen ist.

Im Vergleich zum experimentellen Aufbau beschrieben von T. RAPPS [20] wurden während dieser Arbeit einige Modifikationen an der Apparatur vorgenommen. Zum einen wurde eine neue RF-Spannungsversorgung mit 600 kHz an der Falle implementiert, wodurch kleinere Cluster effektiver eingefangen werden können. Des Weiteren wurde ein zusätzlicher Detektor direkt hinter dem Quadrupol eingebaut, um Massenspektren mit dem QMS zu ermöglichen. Zudem wurden je zwei weiteren Gaszuleitungen für die Paulfalle als auch die Magnetronsputterquelle implementiert, welche Clusterchemie mit mehreren reaktiven Gasen wie z. B. H_2 , O_2 , N_2 , CO , CO_2 u. a., praktikabel machen. Schließlich wurde ein Restgasanalysator (RGA) oberhalb der Falle implementiert, welcher die Analyse des He-Puffergases und der Produkte zukünftiger Clusterchemieversuche zulässt.

In den folgenden Unterkapiteln werden die wichtigsten Bestandteile und Weiterentwicklungen der TIED-Apparatur detaillierter beschrieben.

4.1 Vakuumsystem

Der gesamte experimentelle Aufbau befindet sich im Vakuum; dies ist notwendig, um eine kontrollierte und verunreinigungsfreie Umgebung für das hier vorgestellte Gasphasenexperiment TIED zu schaffen. So werden in die Clusterquelle zwar gezielt Prozessgase (Helium und Argon) und Reaktionsgase wie z. B. Wasserstoff eingebracht, jedoch soll eine ungewollte Verunreinigung der Metallcluster z. B. durch den in der Luft enthaltenen Sauerstoff vermieden werden. Daher sind an der Kammer der Magnetronsputterquelle zwei Turbomolekularpumpen mit einer Pumpleistung von 1000 l/s (Oerlikon-Leybold) und 1500 l/s (Pfeiffer) angebracht, die ohne Gaslast einen Enddruck von $4 \cdot 10^{-8}$ mbar erreichen und im Betrieb (mit Gaslast) etwa 10^{-3} mbar beziehungsweise im Aggregationsrohr 0.1 – 2 mbar gewährleisten.

Die sich anschließenden Kammern des großen Quadrupolumlenkers, des Flugzeitmassenspektrometers und des Quadrupolmassenfilters sind jeweils mit einer 600 l/s, 1000 l/s und 360 l/s Turbomolekularpumpe ausgestattet, was ohne Gaslast aus der Quelle für einen Enddruck von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar, $1 \cdot 10^{-8}$ mbar und $2 \cdot 10^{-9}$ mbar sorgt. Durch die Prozessgase der Quelle im Betrieb steigen die Drücke auf $1 \cdot 10^{-6}$ mbar, $8 \cdot 10^{-8}$ mbar und $4 \cdot 10^{-7}$ mbar. Dennoch wird die Teilchendichte um rund sieben Größenordnungen gesenkt, um zum einen die Clusterionen möglichst frei von Wechselwirkungen in die Streukammer zu leiten und zum anderen den Betrieb des Quadrupolmassenfilters zu gewährleisten. Dieser benötigt ein Vakuum von mindestens $1 \cdot 10^{-5}$ mbar, da ansonsten Überschläge bzw. Kurzschlüsse durch die angelegte dreistellige RF-Spannung auftreten. Um letzteres zu verhindern ist die die RF-Spannung des Quadrupolmassenfilters mittels einer Sicherheitsabschaltung (Vakuuminterlock) abgesichert.

In der Hauptkammer bzw. Streukammer der Anlage sind insgesamt drei Turbopumpen verbaut. Zum einen ist direkt unterhalb der Paulfalle eine Varian Turbomolekularpumpe (TMP) mit einer Saugleistung von 1000 l/s verbaut, wodurch im besten Fall ein Enddruck von rund $5 \cdot 10^{-10}$ mbar erreicht wird. Zum anderen ist in der Gasleitung, welche zum Einpulsen von Helium in die Falle verwendet wird, nach dem Pulsventil eine weitere 50 l/s (Oerlikon-Leybold) TMP verbaut, die es ermöglicht, nach dem Einfangen der Clusterionen den Druck in der Leitung und der Falle so schnell wie möglich zu senken. Das erzeugte Ultrahochvakuum ist in der Streukammer wegen der für das Beugungsexperiment eingesetzten Elektronen notwendig. Diese interagieren auf ihrem Weg durch die Falle zum Phosphorschirm mit jeglichem Molekül in der Kammer, weshalb es bei Kammerdrücken höher als 10^{-8} mbar zu einem signifikant verschlechterten Signal-Rausch-Verhältnis kommt. Da diese Wechselwirkung zwischen Gasmolekülen und Elektronen bereits in der Elektronenquelle und den nachfolgenden strahlformenden Modulen der Kanone verhindert werden soll, ist direkt unterhalb der Elektronenquelle eine weitere TMP von Oerlikon-Leybold mit 360 l/s angebracht. Abschließend ist auch die Elektronenkanone mit einem Vakuuminterlock gesichert, welches bei einem Druck von mehr als $3 \cdot 10^{-6}$ mbar den Filamentstrom abschaltet, um das Wolframfilament nicht unnötig durch Sauerstoffoxidation zu beschädigen.

4.2 Clusterquelle

Zur Herstellung von Metallclustern in der Gasphase haben sich in den letzten Dekaden unterschiedliche Quelltypen als effektiv herausgestellt. In dem hier beschriebenen Aufbau wird Wert auf eine konstante und hohe Ionenausbeute gelegt. Zudem ist sowohl das interaktionslose Verlassen der Quelle als auch die einfach positiv bzw. negative Ladung der Cluster wichtig für das hier vorgestellte Experiment. Bevor Aufbau und Funktionsweise der im experimentellen Setup verwendete Magnetronsputterquelle im Detail erklärt wird, soll kurz auf alternative Clusterquellen eingegangen werden.

Eine der Methoden, welche zur Herstellung von Clustern genutzt wurde, ist die adiabatische Expansion, bei der Gas unter hohem Druck durch eine sehr kleine Düse in das Vakuum expandiert wird [24]. Bei diesem Prozess kühlt das Gas adiabatisch ab und kondensiert in Cluster. Einer der großen Nachteile dieses Quellentyps ist die niedrige Intensität und die Tatsache, dass er nur mit Materialien funktioniert, die sich in der Gasphase befinden. Materialien, welche sich bei Raumtemperatur nicht in der Gasphase befinden, wie z. B. Metalle, müssen geheizt werden. Da Metalle schwer flüchtig sind, muss die Quelle auf hohe Temperaturen geheizt werden, was wiederum Cluster mit einer sehr großen Bandbreite an kinetischen Energien erzeugt [7]. Die zwei am weitesten verbreiteten Techniken, um Materialien in die Gasphase zu bringen, sind das Erhitzen in einem Ofen [39] und die Evaporation durch einen Laser [40]. Letztere kann auch als eigenständiger Quellentyp (Laserablationsquelle) verwendet werden und ermöglicht es sogar Materialien wie Wolfram, Kohlenstoff und Silicium in die Gasphase zu überführen [24].

Die in diesem Experiment verwendete Quelle, eine Magnetronsputterquelle, basiert auf dem Konstruktionsdesign der Gruppe um H. HABERLAND [41]. Einer der Vorteile dieser Bauart ist die Möglichkeit, während des Betriebes sowohl Größenverteilung als auch deren Intensität zu modifizieren. Als Parameter zur Beeinflussung der Größe und Intensität der Metallcluster sind folgende Punkte zu nennen:

1. Menge und Verhältnis des Sputtergases Argon und des Stoßgases Helium
2. Abstand zwischen Quellenkopf und Iris
3. Kathodenspannung des Sputterkopfs
4. Spannung des Skimmers
5. Temperatur des Quellenkopfs
6. Druck der Quellengase innerhalb des Aggregationsrohrs

Abbildung 2 zeigt einen Querschnitt des Quellenkopfes axial zur Clusterabzugsrichtung der Magnetronsputterquelle. Die Quelle arbeitet kontinuierlich, was bedeutet, dass sowohl die Kathodenspannung U_{kat} als auch der Gasfluss des Sputter- und Stoßgases kontinuierlich ist. Sowohl Sputtergas als auch Stoßgas sind Edelgase, wobei das leichtere Helium als Stoßgas und das schwerere Argon wegen seines größeren Impulsübertrages als Sputtergas verwendet wird.

Sputter- und Stoßgas werden beide durch Gasleitungen innerhalb der Transferstange des Quellenkopfes zu den Düsen direkt am Targetmaterial geleitet. Durch das starke elektrische Feld zwischen Anode und Kathode findet eine Ionisierung statt, bevor die produzierten Plasmaionen (hauptsächlich Argonionen) auf das Target treffen und dabei Atome und Ionen aus dem Festkörper herausputtern. Der eingebaute Magnet hinter dem Sputtertarget zwingt freie Elektronen auf eine zirkuläre Bahn, wodurch die Erzeugung von Argonionen verstärkt wird und die Clusterintensität

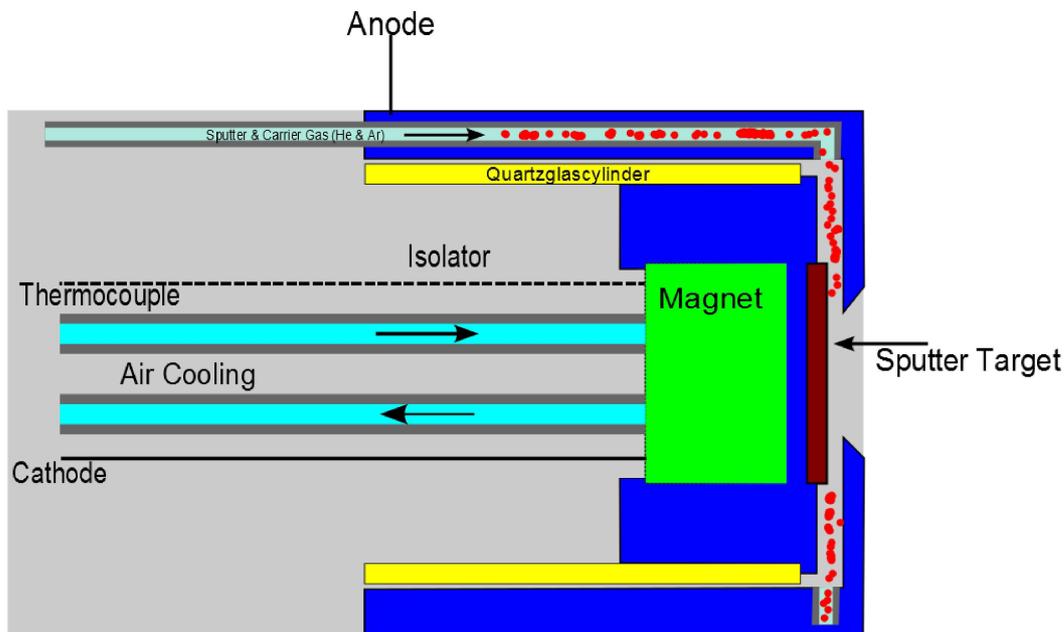


Abbildung 2: Querschnitt des Quellenkopfs. Eigene Darstellung.

steigt. Helium wird dabei hauptsächlich als Stoßgas genutzt, welches das gesputterte Material weg vom Target trägt und durch Stöße Energie auf die Wand des Aggregationsrohres transferiert. Während des Abkühlens kondensiert das gesputterte Material langsam zu Clustern unterschiedlicher Größe und Ladung.

Im Allgemeinen ist es zwar nicht möglich, die beiden Edelgase so stringent nach ihren Funktionen aufzuteilen wie zuvor beschrieben, jedoch gilt für die statistische Majorität der Gasteilchen die oben beschriebene Aufgabenverteilung. Des Weiteren liegt die Ionisierungsenergie von Argon mit 15.77 eV rund 10 eV niedriger als die von Helium mit 24.59 eV, sodass Argon einfacher zu ionisieren ist als Helium [42].

Zusätzlich ist es möglich, reaktive Gase wie Wasserstoff, Stickstoff oder Sauerstoff zusammen mit dem Sputter- und Stoßgas oder dieses am hinteren Ende des Aggregationsrohres einzulassen, wodurch die Erzeugung von Metallverbindungsclustern möglich gemacht wird.

Das Querprofil des Magnetronsputterquellenkopfs in Abbildung 2 zeigt einen Quarzglaszylinder, welcher die Kathode und das darauf fixierte Target umschließt, um sie gegen die Anode zu isolieren. Außerdem ist der in der Kathode befindliche Magnet mit Luft kühlbar, sodass ein Überhitzen und eine daraus resultierende Entmagnetisierung auch bei hohen Sputterleistungen bzw. hohen Quellentemperaturen verhindert werden kann.

4.3 Flugzeitmassenspektrometer

Das verwendete Flugzeitmassenspektrometer dient mit den Massenspektren der Clusterintensitäten zur Kontrolle der Quelleneinstellungen. So kann die Variation und Optimierung der Quellenparameter schnell und zielgerichtet durchgeführt werden, da das TOF (Flugzeitmassenspektrometer; *engl.*: time of flight, Abk.: TOF) direktes Feedback über die Größenverteilung des resultierenden Clustersignals gibt.

Dabei werden zwei der größten Vorteile der Flugzeitmassenspektrometrie genutzt: Zum einen werden in einem einzigen Spektrum sämtliche Massen aufgezeichnet, es ist also kein Durchscannen der unterschiedlichen Massen (genauer: m/z -Verhältnisse) notwendig wie z. B. beim Quadrupolmassenspektrometer. Zum anderen resultiert durch diese kurze Aufnahmezeit eines Spektrums eine sehr hohe Wiederholungsrate von etwa 100 Hz, sodass Änderungen der Quellparameter direkt mit einem Spektrum korreliert werden können.

Tritt ein Ion mit der Ladung q ($q = z \cdot e$; Elementarladung e , Ladungszahl z) in ein homogenes elektrisches Feld mit dem Betrag der Feldstärke E ein, so erhält es eine kinetische Energie E_{kin} , welche unabhängig von der Masse m des Ions ist.

$$E_{kin} = qEs_a = \frac{1}{2}mv^2 \quad (21)$$

Abhängig von der Beschleunigungsstrecke s_a des Ions im Feld resultiert eine bestimmte Geschwindigkeit v im anschließenden feldfreien Flug, welche von der Ionenmasse m abhängt. Wird nun v durch die Flugstrecke im feldfreien Raum s_f und die dafür benötigte Flugzeit t_f ersetzt, so erhält man eine Relation zwischen t_f und m/q .

$$qEs_a = \frac{1}{2}mv^2 \quad (22)$$

$$t_f = s_f \sqrt{\frac{m}{2Eq s_a}} \quad (23)$$

$$t_f \propto \sqrt{\frac{m}{q}} \quad (24)$$

Der Anteil der Flugzeit t_a , welche das Ion im homogenen Feld verbringt, wird in dieser Rechnung nicht berücksichtigt und mittels der Kalibration des TOF-Spektrometers verrechnet, da die Zeit im Beschleunigungsfeld vernachlässigbar klein ist. Es gilt somit für die Gesamtflugzeit t :

$$t = t_a + t_f \approx t_f \quad (25)$$

Die nach dem Auftreffen des Ions auf dem Detektor bestimmte Flugzeit ist daher direkt proportional zur Wurzel aus dem Masse-zu-Ladungsverhältnis.

Da der Ionenstrahl jedoch einen endlichen Durchmesser besitzt, starten die detektierten Ionen nicht alle am gleichen Ort im elektrischen Feld und haben somit eine unterschiedlich lange Beschleunigungsstrecke s_a . Diese Ortsunschärfe des Startpunktes im Feld und die daraus folgende verminderte Auflösung des Spektrometers kann durch eine zweistufige Beschleunigung der Ionen, dem sogenannten WILEY-MCLAREN-Aufbau [43], wie er in Abb. 3 gezeigt ist, verhindert werden. Durch den Einbau eines zweiten Beschleunigungspotentials kann der Flugzeitfokus örtlich so variiert werden, dass er genau am Punkt des Detektors liegt. Zudem kann mittels eines Reflektrons ein zeitlicher Fokuspunkt auf dem Detektor erzeugt werden, so dass auch unterschiedliche Startenergien der Ionen korrigierbar sind [44].

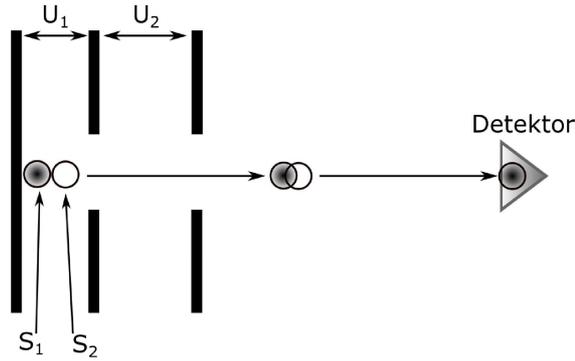


Abbildung 3: Schematische Darstellung einer zweistufigen Abzugsregion und des Detektors in einem TOF.

Die TOF-Spektren in der TIED-Apparatur wurden mit einem linearen Spektrometer mit rund 90 cm Flugstrecke und zweistufiger Beschleunigung aufgenommen. Als Detektor wurde ein MCP-Detektor verwendet (*micro channel plate*). Typische Werte der Potentiale für die drei Elektrodenplatten zur Beschleunigung waren $\pm 0V$, $\pm 4500V$ und $\pm 5000V$, wodurch eine Auflösung der m/z -Verhältnisse von 150-200 möglich war. Die Auflösung von Flugzeitmassenspektrometern ist wie folgt definiert:

$$R = \frac{m}{\Delta m} \approx \frac{t}{2\Delta t} \quad (26)$$

4.4 Massenselektion

Die zu untersuchenden Metallclusterionen wurden vor der Untersuchung mittels des Elektronenstrahls durch einen kommerziell erhältlichen linearen Quadrupol-Massenanalysator (Extrel QMS) im statischen Modus (*non-scanning mode*) nach ihrem m/z -Verhältnis gefiltert. Dieser Massenanalysator besteht aus vier identischen zylindrisch geformten Metallelektroden, welche quadratisch entlang der Ionenbewegungsrichtung (z -Richtung) angeordnet sind. Der schematische Aufbau, basierend auf der 1953 erfundenen Konstruktion von W. PAUL und H. STEINWEDEL, ist in Abbildung 4 (b) für den idealen Fall mit hyperbolischen Elektroden und in (c) für die in der hier beschriebenen Anlage verwendeten runden Stäbe gezeigt [45].

Die sich gegenüberliegenden Stäbe werden, wie in Abb. 4 (c) beschriftet, paarweise auf das gleiche Potential ϕ_0 geschaltet, wobei dieses jeweils aus einem Gleichspannungs- U und einem Wechselspannungsanteil V mit der Frequenz ω besteht.

$$\phi_0 = U + V \cos(\omega t) \quad (27)$$

Der Abstand zweier sich gegenüberliegenden Elektroden wird dabei als $2r_0$ bezeichnet, wodurch sich nach Definition der z -Richtung als Ionenflugrichtung das orts- und zeitabhängige hyperbolische elektrische Potential wie folgt beschreiben lässt:

$$\phi(x, y, t) = \frac{U + V \cdot \cos(\omega t)}{2r_0^2} (x^2 - y^2) \quad (28)$$

Die Ionen werden in z -Richtung mit U_0 beschleunigt bevor sie in das Quadrupolfeld eintreten. Bedingt vom Verhältnis der Gleichspannung zur Wechselspannung $\frac{U}{V}$ und der Kreisfrequenz ω

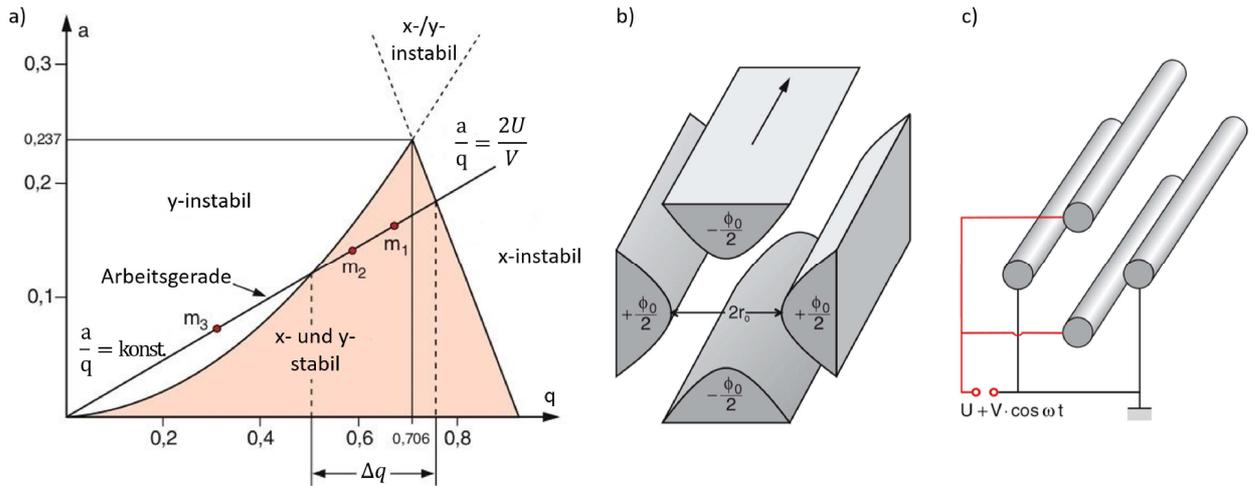


Abbildung 4: (a) a - q Stabilitätsdiagramm mit der Arbeitsgeraden $\frac{a}{q} = \text{konst.}$. Die Massen m_1 und m_2 sind im Stabilitätsbereich und werden das Quadrupolfeld passieren, wobei Masse m_3 sich in einer instabilen Region befindet und nicht transmittiert wird. (b) Hyperbolische Elektroden; (c) in der Praxis, wie auch im Aufbau der TIED-Apparatur verwendete runde Stäbe (Ref. [46], S.54f, modifiziert).

werden Ionen mit bestimmtem m/z -Verhältnis stabilisiert, während andere das Feld nicht passieren können und mit einer Elektrode stoßen. Durch die Einführung der dimensionslosen Parameter

$$a = \frac{4zeU}{mr_0^2\omega^2}; \quad q = \frac{2zeV}{mr_0^2\omega^2}; \quad \tau = \frac{1}{2}\omega t \quad (29)$$

kann die Bewegungsgleichung im Quadrupolfeld als ein Fall der MATHEUSCHEN Differentialgleichungen geschrieben werden.

$$\frac{d^2x}{d^2\tau} + (a + 2q \cos(2\tau))x = 0 \quad (30)$$

$$\frac{d^2y}{d^2\tau} + (a + 2q \cos(2\tau))y = 0 \quad (31)$$

In Abhängigkeit von a und q haben diese Gleichungen sowohl *stabile* Lösungen, wodurch die Ionen oszillierend mit kleinen Amplituden das Feld in z -Richtung verlassen, als auch *instabile* Lösungen, bei denen die Ionen mit zunehmender Amplitude oszillieren und dadurch an eine der Elektroden stoßen, bevor sie das Feld in z -Richtung passiert haben. Eine graphische Darstellung dieser Stabilitäts- und Instabilitätsregionen ist in Abbildung 4 (a) gezeigt. Sind die Werte für U und V gegeben, dann befinden sich alle Massen m_i auf der sogenannten Arbeitsgeraden. Nun hängt die Position auf der Geraden einer spezifischen Masse $m = \frac{4qU}{ar_0^2\omega^2}$ lediglich von den Parametern r_0 , ω und a ab. Ist die Arbeitsgerade näher an der Spitze des Stabilitätsdreiecks $a/q = 2U/V = 0,237/0,706 = 0,336$ (siehe Abbildung 4 (a)), dann verringert sich der passierbare Massenbereich Δm und die Auflösung des Filters wird größer. Mit dem Filter können nicht nur unterschiedliche Massen voneinander getrennt werden, indem U und V variiert werden bzw. durch Konstanz beider und der Variation von ω . Es ist auch möglich, die Breite des Transmissionsfensters des Filters durch Variation des Verhältnisses von $\frac{U}{V}$ zu ändern [46].

Der im TIED-Experiment verwendete Massenfilter von EXTREL benutzt ein konstantes ω von 440 kHz, was durch die Variation von U und V zu einem zugänglichen Massenbereich von 20 - 16000 amu führt.

4.5 Ionenspeicherung

Das Schlüsselement der Elektronenbeugung an Metallclustern ist die Speicherung der Ionen, um hohe Dichten der Streuobjekte und somit hohe Streuintensitäten zu erreichen. In diesem Aufbau wird die von WOLFGANG PAUL entwickelte und 1989 mit dem NOBELPREIS FÜR PHYSIK bedachte Paulfalle zur Speicherung der Clusterionen verwendet [47].

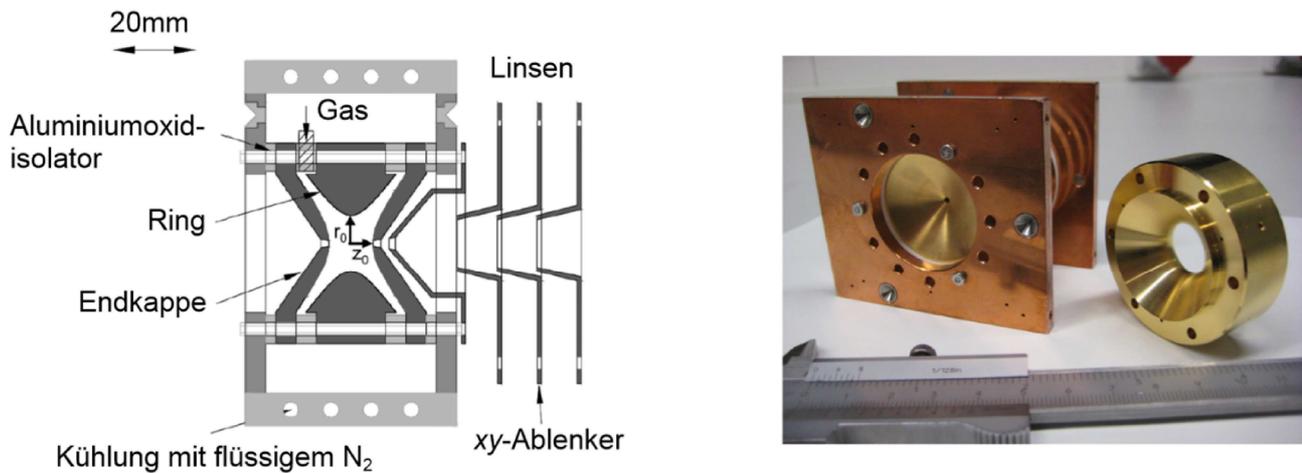


Abbildung 5: Technische Zeichnung (links) des Aufbaus der Paulfalle nach und entnommen von M. BLOM [48]. Bild der Paulfalle (rechts) mit herausgenommener vergoldeter Ringelektrode entnommen von T. RAPPS [20].

Im Gegensatz zum linearen Quadrupol wird bei der Paulfalle ein dreidimensionales zeitlich veränderliches Quadrupolfeld genutzt. Wie in der technischen Zeichnung und dem Foto in Abbildung 5 zu erkennen ist, besteht die Falle aus einer hyperbolisch geformten Ringelektrode mit einem inneren Durchmesser von 14.1 mm ($2r_0$) und zwei Endkappenelektroden mit einem Abstand von 10.8 mm ($2z_0$), welche alle elektrisch voneinander isoliert sind. Sowohl Ionen als auch der Elektronenstrahl können durch die beiden sich gegenüberliegenden Löcher in den Endkappen (1.5 mm Durchmesser) ein- bzw. austreten, wobei die Ionen mittels vorgeschalteter elektrostatischer Linsen und Ablenkplatten in die Falle fokussiert werden können. Zusätzlich wird zum Einfangen der Ionen Helium durch eine Glaskapillare in den Innenraum der Falle gepulst, um den Druck dort lokal auf rund 10^{-3} mbar zu erhöhen. Dadurch wird die kinetische Energie der Ionen über Stöße auf das Helium übertragen, was die Einfangquote erheblich erhöht. Mit Hilfe des umgebenden Kupferblocks kann die Falle gekühlt (flüssiger Stickstoff) und geheizt (Widerstandsheizdraht) werden in einem Temperaturbereich von 90 - 450 K.

Die Ringelektrode wurde im Experiment mit zwei unterschiedlichen Spannungsversorgungen betrieben, welche beide eine bis zu 4000 V große Wechselspannung mit einer RF von $\Omega_1/2\pi = 300$ kHz beziehungsweise $\Omega_2/2\pi = 600$ kHz erzeugen können.

Das allgemeine Quadrupolfeld wird aufgrund der zylindrischen Symmetrie des Feldes in der Falle

mit Zylinderkoordinaten formuliert ($z = z; r = x^2 + y^2$) [49]:

$$\Phi(r, z) = \frac{\Phi_0^R - \Phi_0^E}{r_0^2 + 2z_0^2}(r^2 - 2z^2) + \frac{2z_0^2\Phi_0^R + r_0^2\Phi_0^E}{r_0^2 + 2z_0^2} \quad (32)$$

Bei r_0 und z_0 handelt es sich dabei um den Innenradius der Ringelektrode und den Abstand der Endkappe zur Fallmitte. Φ_0^R und Φ_0^E stehen für das anliegende Potential an der Ring- und Endkappenelektrode. Die Endkappenelektroden wurden im Experiment in der Regel geerdet, an die Ringelektrode wurde eine Gleichspannung U und eine Wechselspannung V angelegt:

$$\Phi_0^R = U + V \cos(\Omega_{1/2}t) \quad (33)$$

Betrachtet man die Kraft F_u (mit $u = r, z$), welche auf ein Ion mit der Masse m und der Ladung q wirkt,

$$F_u = m \frac{d^2u}{dt^2} = -q \frac{\partial \Phi}{\partial u} \quad (34)$$

so kann man daraus durch Umformen das Differentialgleichungssystem der Bewegungsgleichungen dieser Ionen aufstellen.

$$\frac{d^2r}{dt^2} + \frac{2q}{m(r_0^2 + 2z_0^2)}(U - \cos(\Omega_{1/2}t))r = 0 \quad (35)$$

$$\frac{d^2z}{dt^2} + \frac{4q}{m(r_0^2 + 2z_0^2)}(U - \cos(\Omega_{1/2}t))z = 0 \quad (36)$$

Dieses Differentialgleichungssystem kann wie bereits beim linearen Quadrupolmassenfilter mit Hilfe der MATHIEU-Gleichungen

$$\frac{d^2u}{d\tau^2} + (a_u - 2q_u \cos(2\tau))u = 0 \quad (37)$$

und den nachfolgenden Substitutionen gelöst werden.

$$\tau = \Omega_{1/2}t/2 \quad (38)$$

$$a_z = -2a_r = -\frac{16qU}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega_{1/2}^2} \quad (39)$$

$$q_z = -2q_r = \frac{8qV}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega_{1/2}^2} \quad (40)$$

Die beiden Parameter a_z und q_z werden Stabilitätsparameter genannt, abhängig von ihrer Größe handelt es sich um eine stabile oder instabile Ionenbewegung innerhalb der Falle. Das zugehörige Stabilitätsdiagramm ist im linken Teil der Abbildung 6 dargestellt. Die Lösung der MATHIEU-Gleichungen ergibt die allgemeine Form einer stabilen Ionentrajektorie und ist exemplarisch in Abbildung 6 auf der rechten Seite zu sehen [49].

$$u(t) = A_u \sum_{n=-\infty}^{+\infty} C_{2n,u} \cos((2n + 0,5\beta_u)\Omega_{1/2}t) + B_u \sum_{n=-\infty}^{+\infty} C_{2n,u} \sin((2n + 0,5\beta_u)\Omega_{1/2}t) \quad (41)$$

Dabei sind A_u und B_u Integrationskonstanten, $C_{2n,u}$ die Amplituden der n -ten erlaubten Mode und β_u die Stabilitätsparameter (siehe Abbildung 6, links), welche entweder iterativ berechnet werden können oder in erster Näherung für $a_u \ll q_u \ll 1$ geschrieben werden können als [49]:

$$\beta_u^2 = a_u + \frac{q_u^2}{2}. \quad (42)$$

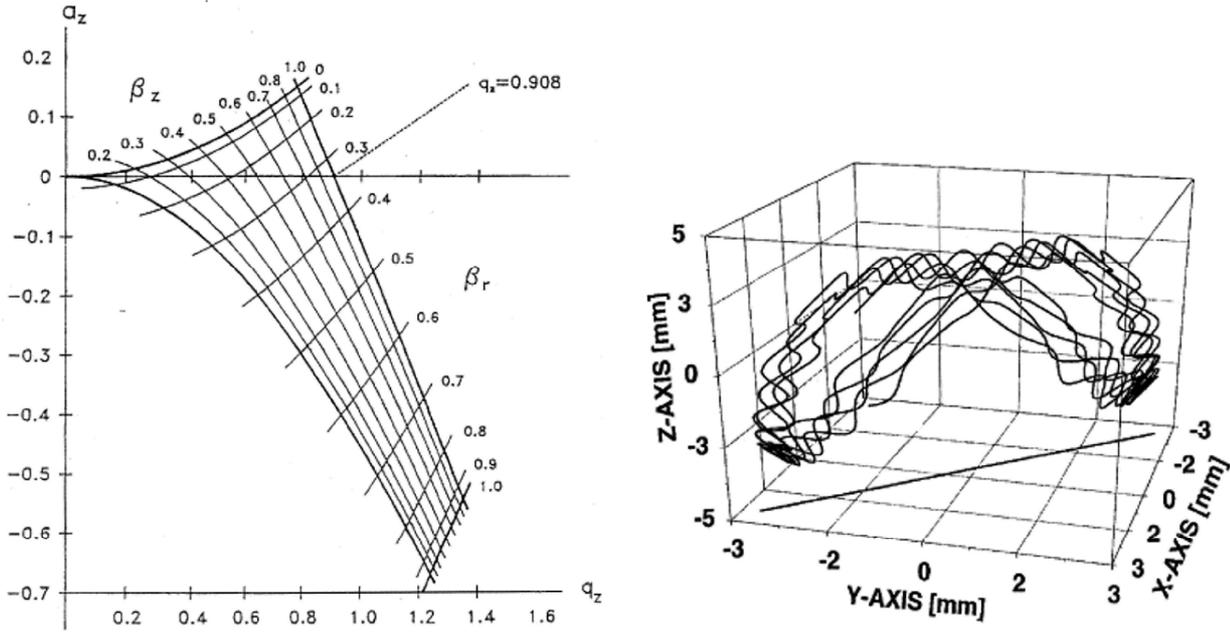


Abbildung 6: Stabilitätsdiagramm der Paulfalle (links) [47]. Typische Trajektorie (rechts) eines einzelnen Ions (mit $m/z = 107$ und $q_z = 0,3$) [50].

Die Kreisfrequenz der Ionen ω_u auf einer stabilen Bahn (siehe Abb. 6, rechts) können aus β_u und $\Omega_{1/2}$ berechnet werden [51].

$$\omega_{u,n} = (n + 0,5\beta_u)\Omega_{1/2} \quad 0 \leq n < \infty \quad (43)$$

$$\omega_{u,n} = -(n + 0,5\beta_u)\Omega_{1/2} \quad -\infty < n < 0 \quad (44)$$

Während der Messungen, die in dieser Arbeit präsentiert werden, wurde eine RF-Spannung U mit einer der beiden Frequenzen $\Omega_{1/2}$ angelegt, der Gleichspannungsanteil U wurde auf Null gesetzt ($a_u = 0$) und die beiden Endkappenelektroden wurden geerdet. Somit wird die Arbeitsgerade der Paulfalle im Stabilitätsdiagramm (Abb. 6, links) auf die q_z -Achse gelegt und stabile Flugbahnen für die Ionen sind möglich für $0 < q_z < 0,908$. Zur Speicherung der Ionen wurden zumeist Speicherspannungen mit einem q_z -Wert von 0,3 verwendet.

4.5.1 Aufnahme von Massenspektren

Die Paulfalle ist in der Lage, Ionen nicht nur zu speichern, sondern auch nach dem m/z -Verhältnis zu filtern (kurze Beschreibung in nachfolgendem Kapitel) und Massenspektren aufzuzeichnen. Der Stabilitätsparameter q_z ist reziprok proportional zur Masse m des Ions, wodurch schwerere Ionen mit der Masse m_1 bei kleineren q_z -Werten zu finden sind als leichtere Ionen mit der Masse m_2 . Wird nun die Amplitude der RF-Spannung der Falle erhöht, so bewegen sich die beiden Massen entlang des Stabilitätsdiagramms nach rechts und erreichen bei $q_{z,A} = 0,908$ die Auswurfspannung. Ab dieser werden die Trajektorien der Ionen instabil und sie verlassen die Falle durch eine der Öffnungen in den Endkappen entlang der z -Achse. In diesem Beispiel würde zuerst m_1 , dann m_2 die Falle verlassen.

Für das i -te Ion mit dem Masse-zu-Ladungsverhältnis $(m/z)_i$ gilt für die Auswurfspannung V_i :

$$\left(\frac{m}{z}\right)_i = \frac{8qV_i}{(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega_{1/2}^2 q_{z,A}} \quad (45)$$

Die ausgeworfenen Ionen werden von einer Kombination aus Dynode und Channeltron an einer der beiden Öffnungen der Endkappe detektiert und als Funktion der RF-Spannungsamplitude abgespeichert.

Bei sehr großen Ionen (ca. ab $m/z > 7500$ amu) kann $q_{z,A}$ bzw. die Auswurfspannung nicht mehr erreicht werden, da es ab ungefähr 3700 V in der Falle des TIED Experiments zu Überschlügen kommt. In diesem Massenbereich werden mit Hilfe einer zusätzlichen Anregungsfrequenz in z -Richtung, welche als bipolare Wechselspannung auf die Endkappenelektroden gegeben wird, ausgeworfen. Diese Anregung erzeugt eine Art 'Loch' im Stabilitätsdiagramm. Die Frequenz der Ionentrajektorie in z -Richtung kann durch Einsetzen von $n = 0$ und Gl. (42) in Gl. (43) bestimmt werden.

$$\omega_{z,0} = \frac{q_z \Omega_{1/2}}{2\sqrt{2}} \quad (46)$$

Erreicht $\omega_{z,0}$ durch Erhöhen der RF-Spannung die Anregungsfrequenz der Endkappen, dann nehmen die in Resonanz stehenden Ionen Energie in der Säkularbewegung auf und verlassen die Falle in z -Richtung. Theoretisch ist es möglich, dass schwerere Cluster durch diese sog. *resonant ejection* [44] die Falle zum gleichen Zeitpunkt verlassen wie leichtere Cluster, die unabhängig von der *resonant ejection* die Auswurfspannung erreichen. Da bei diesem Aufbau der Nachweis einzelner Clustergrößen beziehungsweise kleine Intervalle von Clustergrößen im Fokus steht, welche durch den QMS gefiltert werden, ist diese Problematik zu vernachlässigen.

Für die Aufzeichnung von Massenspektren der Falle mit optimaler Auflösung wurde mit einer geringeren Anzahl an Ionen, ungefähr 10^3 , gemessen, um Coulombwechselwirkungen zwischen den Clustern zu vermeiden. Zudem wurde die Rampe der RF-Spannungsamplitude über mehrere Sekunden langsam gefahren und ein zusätzlicher Helimpuls kurz vor der Rampe eingesetzt, damit die Energieverteilung der Ionen über Stöße minimiert wird.

4.5.2 Paulfalle als Massenfiter

Wie bereits erwähnt, kann die Paulfalle auch als Massenfiter eingesetzt werden. Dazu wird wie beim Nachweis großer Clusterionen eine zusätzliche bipolare Wechselspannung auf die Endkappenelektroden gegeben. Dabei können entweder einzelne m/z -Werte durch ihre korrespondierende Resonanzfrequenz aus der Falle eliminiert werden oder ganze Massenbereiche durch Einstrahlen des zugehörigen Frequenzbandes. Dies erfolgt mit der sogenannten SWIFT-Methode über einen programmierbaren Frequenzgenerator [52] [53]. Durch inverse Fouriertransformation wird hier aus den einzelnen Frequenzen ein Signal in der Zeitdomäne erzeugt. Die Nachteile sind der große Verlust von Clusterintensität und die geringe Auflösung des Filters, weshalb er innerhalb der hier vorgestellten Ergebnisse nur für die Selektion von Clustern mit $m/z > 16000$ amu verwendet wurde. Da Cluster in diesem Größenbereich jenseits des Massenlimits des vorgeschalteten Quadrupolmassenfilters (QMS) liegen.

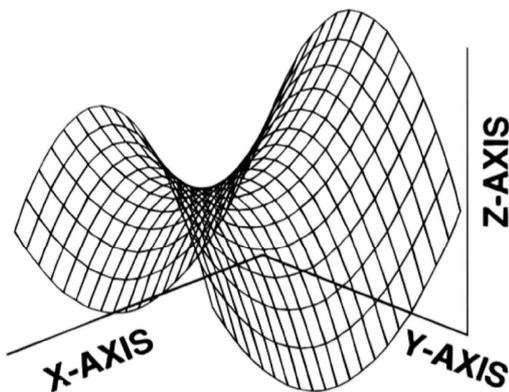
4.5.3 Nichtlineare Resonanzen der Paulfalle

Die vorangehenden Kapitel zur Paulfalle gehen von der Annahme aus, dass es sich bei der Geometrie um eine ideale Quadrupolfalle mit einem idealen Quadrupolfeld handelt wie es in Abbildung 7 simuliert ist.

Dieses Potential sorgt mit seiner Sattel-artigen Form durch seine Rotation (Drehachse ist der Schnittpunkt der z-Achse durch den Sattelpunkt) für eine zeitlich stabile Trajektorie des Ions, welches sich wie eine Kugel in der Parabel des Sattelpunktes hin- und herbewegt. Die Potentialtiefe $D_{0,u}$ dieses Feldes kann für beide Dimensionen u mit $u = r, z$ für kleine Werte des Stabilitätsparameters q_u in Näherung wie folgt ausgedrückt werden:

$$D_{0,u} = \frac{m_i q_u^2 \Omega_{1/2}^2 u_0^2}{16q}. \quad (47)$$

Bedingt durch die endliche Elektrodengeometrie, durch Löcher in den Endkappenelektroden und durch etwaige Metallablagerungen wegen der Deposition von Metallclustern auf den Elektroden entstehen nichtlineare Resonanzen, die das Quadrupolfeld überlagern. Die dadurch ermöglichten sogenannten Obertöne der Säkularfrequenzen können an die RF-Spannung koppeln und im resonanten Fall Energie aus dem RF-Feld in die Ionenbewegung transferieren. Diese Änderung der Iontrajektorien führt zu einer Vergrößerung der Bewegungsamplitude, die im Extremfall wiederum einen Verlust von Ionen aus der Falle zur Folge haben kann. Die dominantesten Beiträge dieser überlagernden Multipolfelder sind Hexapole und Oktupole, sie sind in der relevanten Stabilitätsregion (siehe Abbildung 6, links) mit $0 < \beta_u < 1$ unter den nachfolgenden Bedingungen zu finden [49]:



Hexapol: $3\beta_z = 2 \quad 2\beta_r + \beta_z = 2$

Oktupol: $4\beta_u = 2 \quad 2\beta_r + 2\beta_z = 2.$

Abbildung 7: Ideales Quadrupolfeld bzw. Potentialoberfläche für eine Quadrupolionenfalle [51].

Die Frequenzen der nichtlinearen Resonanzen können bei der Aufnahme von Massenspektren in der Falle mit *resonant ejection* aufgrund ihrer Dominanz genutzt werden, um eine hohe Nachweiseffizienz zu erhalten.

4.6 Elektronenkanone

Ein weiteres zentrales Bauelement des Experiments ist die Elektronenkanone mit den zugehörigen Modulen zur Strahlformung, wie im schematischen Aufbau in Abbildung 8 gezeigt.

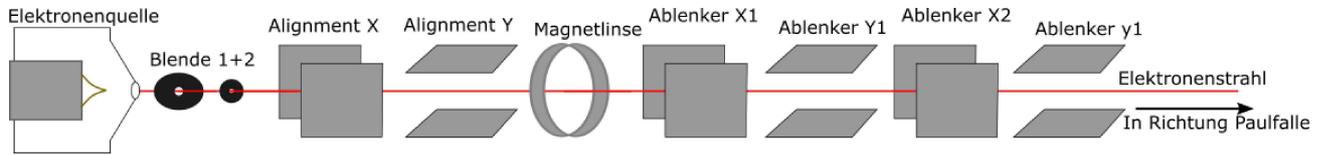


Abbildung 8: Schematische Skizze der Elektronenkanone, bestehend aus der Elektronenquelle und den strahlformenden Modulen.

Die Elektronenkanone HP4-SP der Firma VTS-CREATEC besteht aus einer Elektronenquelle, in der die Elektronen auf bis zu 50 keV beschleunigt werden können sowie aus 15 Strahlformungsmodulen. Neben zwei mechanischen Lochblenden, welche die Möglichkeit bieten mit unterschiedlichen Durchmessern den Strahl zu formen, gibt es noch eine Magnetlinse, mit der durch ein Magnetfeld der Elektronenstrahl fokussiert werden kann, und sechs elektrostatische Ablenkplattenpaare, die gekoppelt aneinander über Potentiometer angesteuert werden können. Die Vielzahl dieser Manipulationsmöglichkeiten des Elektronenstrahls wird benötigt, da dieser nicht nur fokussiert, sondern auch zentriert auf Höhe der beiden Endkappenöffnungen durch die Paulfalle in den Faradaybecher treffen soll. Dabei erlaubt die Kopplung mehrerer Ablenkplatten das parallele Verschieben des Elektronenstrahls.

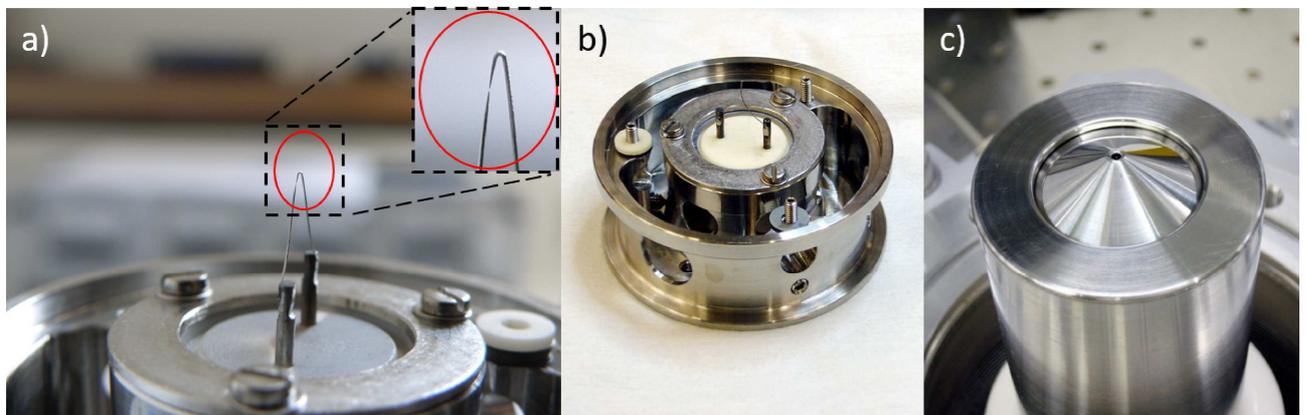


Abbildung 9: Darstellungen der Elektronenquelle der Elektronenkanone. a) Gezoomte Ansicht des Filamentsockels mit dem festgepunkteten durchgebrannten Wolframfilament (rechts oben: Vergrößerung des durchgebrannten Filaments). b) Gesamtaufnahme des Filamentsockels mit umgebendem Halter. c) Aufnahme der gesamten Elektronenquelle mit WEHNELTZylinder und umschließender Abschirmungsabdeckung.

Durch das Heizen des Wolframfilaments mit einem Strom von 2.25 A bei einer Spannung von 2.4 V werden Elektronen aus dem Material des Filaments emittiert. Die Form des Filamentes, im Speziellen die Beschaffenheit der Krümmung, ist ausschlaggebend für ein punktförmiges Strahlprofil mit hoher Intensität. Der in Abbildung 9 c) sichtbare WEHNELTZylinder wird auf die sogenannte

Grid-Spannung (hier zwischen 170 V und 230 V) gelegt, wodurch er die emittierten Elektronen fokussiert und geringfügig beschleunigt. Anschließend wird der Strahl über eine weitere Elektrode auf die angelegte Beschleunigungsspannung akzeleriert. Diese hat im hier beschriebenen Versuchsaufbau bei allen Messungen 40 keV betragen, was einer DE BROGLIE Wellenlänge der Elektronen von $\lambda = 0.0601 \text{ \AA}$ entspricht.

Damit die für eine Messung notwendige Intensitäts- und Ortsstabilität des Strahls gewährleistet ist, muss die Elektronenkanone bereits einige Stunden vor einer Messung im 'Blank-Off'-Modus eingeschaltet werden (Temperatur stationär). Der Strahl ist hierbei an, wird jedoch an die Kammerwand abgeblendet und gelangt dabei nicht in den von Ionen genutzten Teil der Streukammer. Zudem sollte das auf dem Phosphorschirm ankommende Strahlprofil vor jeder Messung so optimiert werden, dass bei 1s Aufnahmezeit der CCD-Kamera weniger als 300 Counts als nierenförmiges Hintergrundsignal vorhanden sind und der Primärstrahl über den Faradaybecher eingefangen wird. Übliche Elektronenströme im Faradaybecher während der hier vorgestellten Messungen liegen zwischen $1.2 \mu\text{A}$ und $3.4 \mu\text{A}$.

4.6.1 Austausch des Filaments

Während der Anfertigung dieser Arbeit wurde das Filament der Elektronenkanone getauscht, da es durch einen Defekt in der Elektronik zum Durchbrennen des selbigen kam (siehe Abbildung 9 a)). Nachfolgend soll hier die durchgeführte Prozedur als Musterablauf kurz erläutert werden.

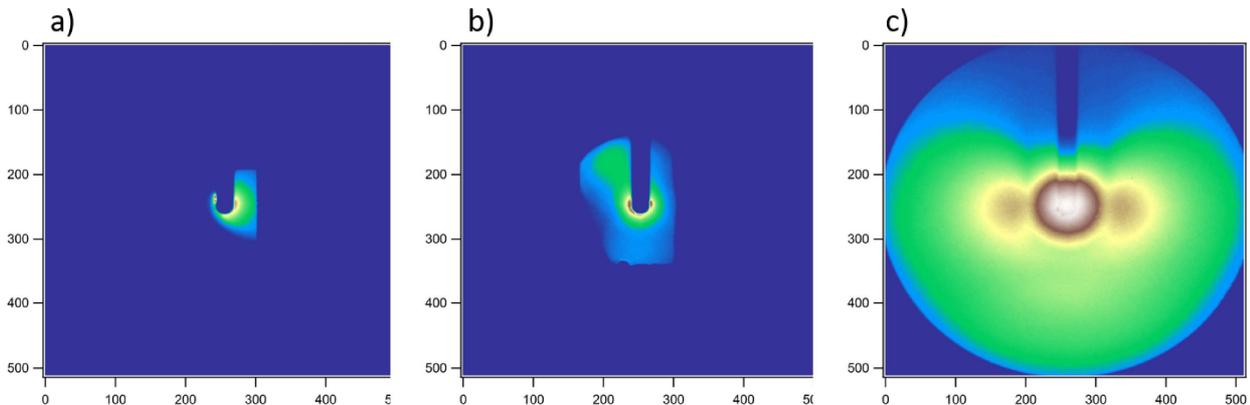


Abbildung 10: Unterschiedliche Aufnahmen der CCD-Kamera des Elektronenstrahls während der Einjustierung des neuen Wolframfilamentes. a) Aufnahme ohne Paulfalle, Detektor (ausgebaut) und Grid-Spannung (Aufnahmezeit: 1 s). b) Aufnahme ohne Paulfalle und Detektor, jedoch mit eingeschalteter Grid-Spannung und 13 Strahlelektroden (Aufnahmezeit: 1 s). c) Aufnahme mit eingebauter Paulfalle und Detektor (Aufnahmezeit: 10 s).

Zunächst muss die Hauptkammer belüftet und der hintere Flansch der Kanone mit der Elektronenquelle ausgebaut werden. Das durchgebrannte Filament wird herausgeschraubt und durch ein neues mit einer möglichst kleinen Emissionsfläche, also mit einer spitzen und symmetrischen Schlaufe, ersetzt. Dabei wird das Filament parallel zum Steg des Faradaybechers befestigt und der Wehneltzylinder vorsichtig übergestülpt. Das Filament sollte nun so einjustiert werden, dass es etwa 0.5-0.7 mm unterhalb der Kante des Lochs im Wehneltzylinder zu sehen ist. Korrekturen

der Höhe sind durch Keramikunterlegscheiben möglich. Vor dem Einbau in die Kammer sollte das Filament nun noch zentriert werden (bezogen auf das Loch des Wehneltzylinders) und eine Kontaktmessung durchgeführt werden. Zur ersten Justierung sollte auch die Paulfalle und das Channeltron ausgebaut werden, damit der Strahl unbeschnitten auf dem Phosphorschirm zu sehen ist.

Nach dem Abpumpen der Kammer (rund 10 Stunden) werden die 13 elektrischen strahlformenden Elemente geerdet und der Filamentstrom wird langsam erhöht (<1.6 A) während die CCD-Kamera kontinuierlich Bilder (mit 0.5 s Aufnahmezeit) aufnimmt. Nach Nullen der Grid-Spannung wird mittels der mechanischen Justierung und den beiden Blenden der Kanone ein möglichst runder, zentraler und intensiver Strahl gesucht. Dabei sollte beachtet werden, dass der Phosphorschirm nicht dauerhaft einer hohen Elektronenzahl ausgesetzt ist ($<40\,000$ Counts in einem Kamerabild), um einen bleibenden Schaden zu verhindern. Nun wird die Grid-Spannung hochgefahren und alle mechanischen Einstellungen nachjustiert.

Die Kanone wird ausgeschaltet, die 13 elektrischen Strahlengangmodule werden angeschlossen und der Strahl wird wieder langsam hochgefahren. Anschließend wird zunächst mit den groben Alignment-X bzw. Alignment-Y Ablenkplatten versucht den Strahl auf den Faradaybecher zu fokussieren (siehe Abbildung 10 a) und b). Bei erfolgreicher rudimentärer Einjustierung kann die Kammer erneut belüftet, Paulfalle und Channeltrondetektor eingebaut und wieder auf UHV abgepumpt werden.

Schließlich werden die anderen Ablenkplatten und die Magnetlinse ebenfalls genutzt um den Strahl auf den Becher zu fokussieren, während der Filamentstrom langsam auf rund $2.25\ \mu\text{A}$ erhöht wird. Mit den finalen Einstellungsparametern sollten rund $2\ \mu\text{A}$ Elektronenstrom im Faradaybecher gemessen werden können und bei einer 10 sekündigen Aufnahme der CCD-Kamera weniger als 8000 Counts als Hintergrundsignal auf dem Phosphorschirm zu sehen sein (siehe Abbildung 10 c)).

4.7 Durchführung des Beugungsexperiments

Die Strukturanalyse durch Elektronenbeugung birgt einige Herausforderungen, die zusammen mit den hier angewendeten Lösungsansätzen in diesem Kapitel kurz erläutert werden. Die Intensität des Beugungssignals hängt direkt von der Anzahl der vorhandenen Streuzentren ab, also von der Quantität und Dichte der gespeicherten Clusterionen. Bedingt durch die COULOMBabstoßung und dem Raumladungslimit sind basierend auf Messungen von M. KORDEL [54] ca. 10^5 - 10^6 Ionen in der Paulfalle, was eine geringe Zahl an Streuzentren verglichen mit Molekularstrahlexperimenten ist [36]. Das niedrige Signal-Rausch Verhältnis ist jedoch nicht nur ein Ergebnis dieses Limits, sondern auch dem ungefähr eine Größenordnung höheren experimentellen Hintergrundsignal geschuldet, das durch Streuung an Restgasmolekülen (hauptsächlich das Stoßgas Helium) und nicht fokussierten Elektronenstrahlanteilen erzeugt wird. Die große Diskrepanz zwischen Beugungssignal und Hintergrundsignal wird in Abbildung 11, die das Beugungsbild eines großen Rutheniumclusteranions zeigt, graphisch deutlich gemacht. Zur Lösung dieser Problematik wird direkt nach jeder

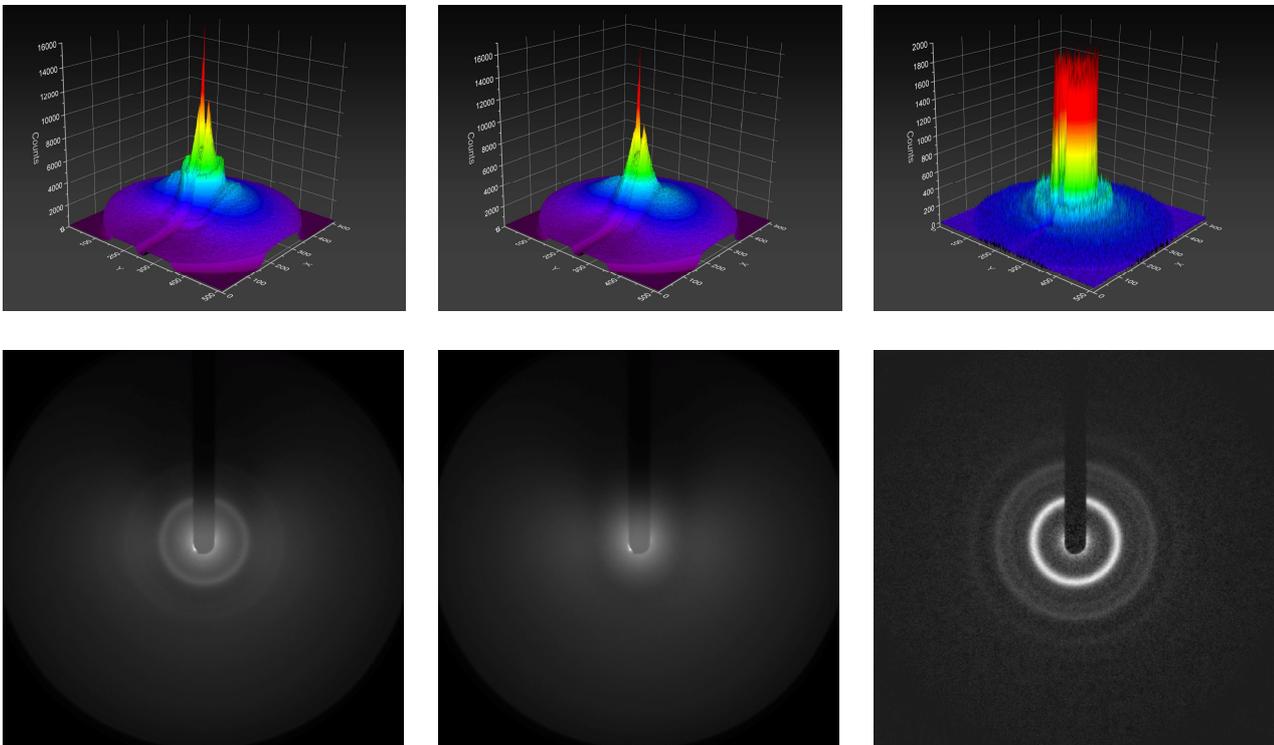


Abbildung 11: Einzelbilder des Clusters $Ru_{231\pm 1}^-$ (links) mit der höchsten Streuintensität aller vorgenommenen Messungen. Das open-Bild (links) als Streubild mit Clustern, das close-Bild (Mitte) als Hintergrundaufnahme ohne Cluster und das diff-Bild (rechts) als Differenzbild der beiden. Für alle drei Bilder gibt es jeweils eine direkte CCD-Aufnahme in schwarz-weiß (untere Reihe) und ein 3D-Farbplot (obere Reihe). Letzterer soll veranschaulichen, wie gering das eigentliche Streusignal im Verhältnis zum Hintergrund ist.

Messung mit Ionen (open-Bild) eine Referenzmessung mit identischen Parametern, aber ohne Ionen gemacht (close-Bild). Beide Aufnahmen werden anschließend voneinander subtrahiert (diff-Bild). Um eine Gesamtmessung zu erhalten, die aussagekräftig genug für eine zuverlässige Strukturzuordnung ist, wurden in den hier vorgestellten Messungen 50-3300 Bilder aufgenommen, was einer Gesamtaufnahmezeit von 2-210 Stunden pro Cluster entspricht.

Die Aufnahme der Bilder wird in Messzyklen durchgeführt, wobei ein Zyklus wie folgt aufgebaut ist: Nach dem Anschalten der Quelle erreichen die durch den QMS massenselektierten Clusterionen mit rund 15-25 eV (kinetische Energie) die Paulfalle. Dort stoßen sie mit dem eingepulsten Helium, verlieren dadurch den Großteil ihrer kinetischen Energie und thermalisieren schließlich mit der Fallentemperatur. Dieses Laden der Cluster in die Falle wird in der Regel 1 bis 15 Mal wiederholt, um die maximal speicherbare Anzahl an Ionen einzufangen (Dauer: $\approx 2 - 30$ s). Das Helium wird aus einem Reservoir mit 77 mbar gepulst, um auch über mehrere Pulse hinweg kein drastisches Einbrechen des He-Vordrucks zu gewährleisten. Nach dem erfolgreichen Einfangen der Ionen wird das He-Gas bis auf einen Kammerdruck von ca. $5 \cdot 10^{-9}$ abgepumpt (Dauer: ≈ 20 s), damit die Hintergrundbeugung möglichst minimiert wird. Im nächsten Schritt wird der Elektronenstrahl aufgeblendet und je nach experimentellen Bedingungen für 10-45 s belichtet, während die CCD-Kamera das Beugungsbild hinter dem Phosphorschirm aufnimmt. Der FARADAY-Becher dient dabei als Primärstrahlfänger und gibt gleichzeitig mit dem gemessenen Elektronenstrom an, wie groß die ankommende Emission der Elektronenkanone ist. Typische Werte betragen zwischen $1.5 \mu\text{A}$ und $3.6 \mu\text{A}$.

Bei der Analyse von kationischen Clustern können mehrfachgeladene und fragmentierte Spezies, die durch die Bestrahlung mit den Elektronen entstehen, mit Hilfe der SWIFT-Methode aus der Falle aussortiert werden. Bei anionischen Clustern ist der Hauptreaktionskanal nach einem inelastischen Stoß mit einem Elektron das Abdampfen eines selbigen, wodurch der Cluster zu einer neutralen Spezies wird und in der Falle nicht weiter gespeichert werden kann. Somit ist hier die Verwendung von SWIFT nicht notwendig.

Im letzten Schritt des Zyklus werden die belichteten Clusterionen kontrolliert, indem mit der Falle ein Massenspektrum aufgenommen wird (Dauer: $\approx 2 - 5$ s). Übersteigt die Zahl der unerwünschten Spezies (Fragmente, Mehrfachgeladene und verunreinigte Spezies) in diesem Spektrum den Wert von 4-5% der zu Messenden, dann ist das Beugungsbild signifikant verändert und wird aussortiert.

4.8 Datenanalyse

Die aufgenommenen Einzelbilder (Beispiel siehe Abbildung 11) werden mit Hilfe des VisualBasic-basierten Programmes SumSPE zu einem Gesamtdifferenzbild aufsummiert, welches die eindimensionale Abstandsinformation $I_{tot}^{exp}(r)$ enthält. Dabei ist r der Radius der konzentrischen Kreise auf dem 512×512 Pixel großen CCD-Chip und I die Intensität des Streusignals. Im nächsten Schritt wird das Programm IGORPro benutzt, um die unerwünschten Bereiche, die durch den Faradaybecher und den damit abgefangenen Primärstrahl der Elektronenkanone verursacht wird, zu maskieren. Danach wird das geometrische Zentrum von $I_{tot}^{exp}(r)$ durch Maximierung des Integrals über die Intensität des ersten Beugungsringes ermittelt.

Das Signal wird nun über den Kreis gemittelt und die gerätespezifische Koordinate r wird mit der nachfolgenden Transformation durch die geräteunabhängige Koordinate s , dem Betrag des Streuvektors \vec{s} (siehe Gleichung 9), ersetzt.

$$s = 2 \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (48)$$

$$\text{mit } \frac{r}{L_s} = \tan(\theta) \quad (49)$$

Dabei wird der Streuwinkel θ , welcher als der Winkel zwischen gestreutem und ungestreutem Elektronenstrahl definiert ist, über den Pixelabstand r und den Abstand des Fallenzentrums (Streuungszentrum) zum Phosphorschirm L_s beschrieben. λ ist die Wellenlänge der Elektronen mit 6.01 pm. Bedingt durch die 1.5 mm große Öffnung der Paulfallenendkappen und dem Faradaybecher sind experimentell nur Streuwinkel im Bereich von $\theta_{min} = 0.38^\circ$ bis $\theta_{max} = 7.7^\circ$ (entspricht $s_{min} = 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ bis $s_{max} = 14 \text{ \AA}^{-1}$) zugänglich.

Nach Arbeiten am Channeltrondetektor, dem Phosphorschirm oder der Falle muss der Abstand L_s jeweils erneut gemessen werden und in den Kalibrierung beziehungsweise Auswertungen der anschließenden Messungen berücksichtigt werden. Der letzte gemessene Wert für L_s lautet 153.7[675] mm. Der Fehler dieses von Hand gemessenen Abstandes geht direkt in Skalierung des Streuvektors s ein und ist eine der Hauptfehlerquellen des TIED-Experiments.

Anzumerken ist, dass die Elektronen die auf dem Phosphorschirm einschlagen, in Photonen umgewandelt werden und dieses optische Bild der Elektronenstreuung wird dann auf dem CCD-Chip detektiert. Daher wird bei der Berechnung von k_r ein weiterer oben nicht aufgeführter gerätespezifischer Faktor multipliziert, der Abstände auf dem Phosphorschirm (in mm) in Pixel-Abstände (in Pixel) auf dem CCD-Chip umrechnet.

Die modifizierte experimentelle molekulare Beugungsintensität sM^{exp} wird analog zur Gleichung 15 aus der transformierten $I_{tot}^{exp}(s)$ bestimmt:

$$sM^{exp}(s) = s \cdot \left(\frac{I_{tot}^{exp} - (I_{at} + I_{back})}{I_{at}} \right) \quad (50)$$

Neben dem atomaren Anteil des Streusignals I_{at} , der bereits aus Kapitel 3.3 bekannt ist, wird ein weiterer rein experimentell bedingter Hintergrund I_{back} eingeführt mit:

$$I_{back} = \sum_{i=0}^4 a_i s^i. \quad (51)$$

I_{back} wird erzeugt durch alle Prozesse, die während der Streuung auftreten und nicht in Gleichung 16 enthalten sind, wie z. B. inelastische Streuung und Mehrfachstreuung. Diese kann *a priori* nicht bestimmt werden und besteht aus einem Polynom bis maximal 4. Ordnung. Die Koeffizienten der Polynome werden während des Fit berechnet und sorgen somit für eine Abhängigkeit zwischen sM^{exp} und der verwendeten Kandidatstruktur. I_{back} ist, wie in Abbildung 12 (Mitte, grüne Linie) beispielhaft gezeigt, eine flache Funktion ist, deren Frequenzspektrum keine Frequenzen im Bereich der Beugungsfunktion besitzt.

Als Resultat ist der Einfluss von I_{back} auf die Bestimmung der Struktur bzw. das Ergebnis des Fits vernachlässigbar gering.

Wie bereits in Kapitel 3.3 angesprochen, wird bei Molekularstrahlexperimenten die modifizierte radiale Verteilungsfunktion $D(r)$ zur Bestimmung der Struktur des beugenden Objekts genutzt. Beim TIED Experiment ist dies aufgrund des kleinen experimentell zugänglichen s -Bereichs ($2 - 12 \text{ \AA}^{-1}$) nicht sinnvoll, um eine zuverlässige Strukturzuordnung zu erhalten. Da für die sin-Fouriertransformation sowohl im unteren s -Bereich ($s = 0$ bis $s = 2$) als auch für s -Werte größer als 12 \AA^{-1} simulierte Teile einer Modellbeugungsfunktion an die gemessene Beugungsfunktion ange-setzt werden müssten. Ein Großteil der resultierenden modifizierten radialen Verteilungsfunktion wäre dann unabhängig von den gemessenen Ergebnissen, aber dafür abhängig von der Modellbeugungsfunktion.

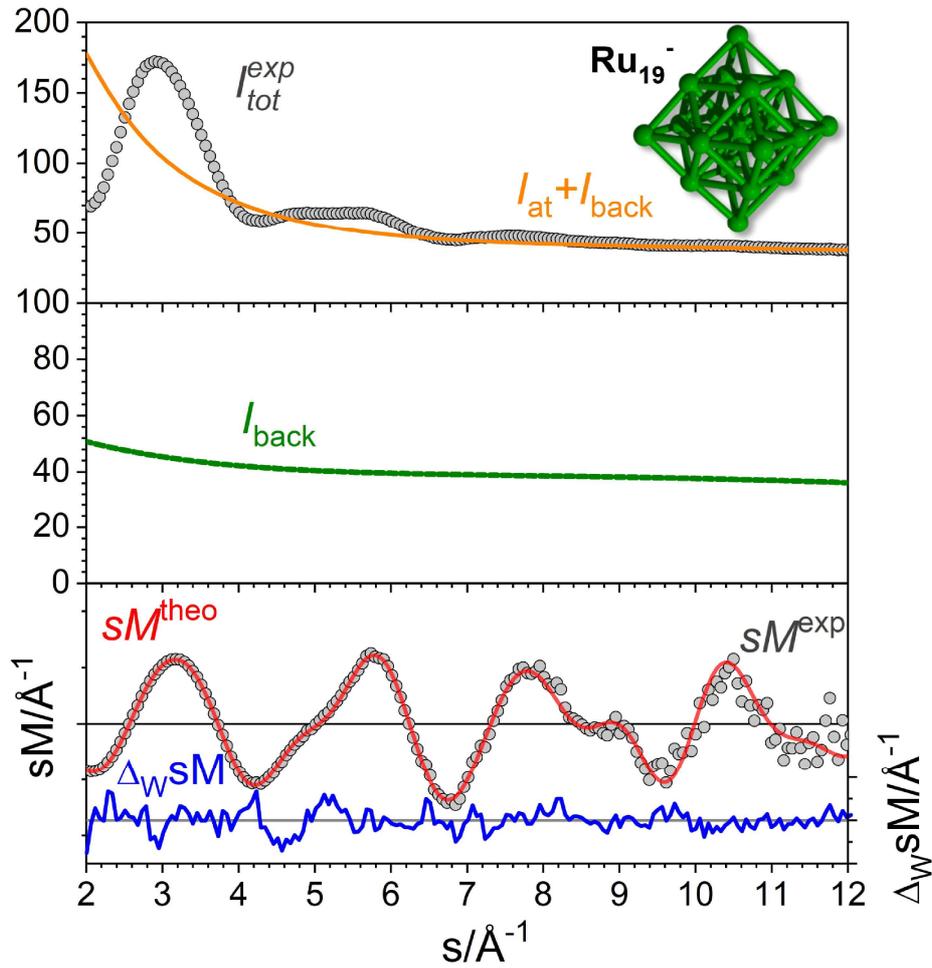


Abbildung 12: Exemplarische Auswertung von Ru_{19}^- . Gesamtbeugungsintensität $I_{tot}^{exp}(s)$ (oben, graue Kreise), die Summe aus experimentellem Hintergrund I_{back} und atomarem Hintergrund I_{at} (oben, orangene Linie), der isolierte Anteil des experimentellen Hintergrunds I_{back} (Mitte, grüne Linie) und der Fit (unten) der Oktaeder Struktur (oben rechts). Letzterer besteht aus der experimentellen, modifizierten, molekularen Beugungsintensität sM^{exp} (unten, graue Kreise), theoretischen, modifizierten, molekularen Beugungsintensität sM^{theo} (unten, rote Linie) und der gewichteten Abweichung $\Delta_w sM$ (unten, blaue Linie).

Stattdessen wird direkt die modifizierte molekulare Beugungsintensität des Experiments sM^{exp} und die simulierte (theoretische) Beugungsintensität sM^{theo} , welche basierend auf einer Modellstruktur berechnet wird, bestimmt. Die Modellstrukturen werden z. B. aus *ab initio* Methoden errechnet, detailliert wird hierauf in Kapitel 5 eingegangen.

Die theoretische modifizierte molekulare Beugungsintensität sM^{theo} lässt sich anhand des Kapitels

3.3 aus den Abstandsinformationen r_{ij} der Modellstruktur näherungsweise berechnen mit:

$$sM(s) = \frac{S_c}{I_{at}} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j, j=1}^N |f_i(s)| |f_j(s)| \cos(\eta_i - \eta_j) \cdot e^{-\frac{l_a^2}{2} s^2} \cdot \frac{\sin(s k_s r_{ij})}{k_s r_{ij}}. \quad (52)$$

Dabei ist I_{at} der atomare Anteil des Streusignals, S_c und k_s sind Skalierungsfaktoren der Amplitude und der Abstände. Des Weiteren wird im Vergleich zur exakten Beschreibung aus Gleichung 16 angenommen, dass die Phasenverschiebung im Sinusterm aufgrund der niedrigen Temperaturen sehr klein ist und daher vernachlässigt werden kann. Zudem wurden die $N(N-1)/2$ individuellen Schwingungsamplituden l_{ij} in eine gemittelte Schwingungsamplitude l_a pro Atompaartyp umgewandelt. Somit wurde die Zahl der Fitparameter für den Vergleich von Theorie und Experiment mittels des χ^2 -Fit (Chi-Quadrat-Test) auf S_c , k_s , l_a und die Koeffizienten von I_{back} reduziert.

Vor dem eigentlichen Fit wird die theoretische Beugungsintensität sM^{theo} mit einer Gaußfunktion ($\sigma_G = 0.156 \text{ \AA}^{-1}$) gefaltet, um experimentell bedingte Verbreiterungen des Beugungssignals zu imitieren. Diese sind das Ergebnis einer endlich ausgedehnten Clusterwolke in der Falle an der gestreut wird und dem endlich ausgedehnten Elektronenstrahl, welcher ebenfalls nicht ideal, also punktförmig ist.

Außerdem muss die Abschattung des gestreuten Elektronenstrahls durch die 1.5 mm großen Endkappenöffnungen der Falle berücksichtigt werden. Dazu wird sM^{theo} mit einer Fehlerfunktion gewichtet ($\sigma_F = 0.156 \text{ \AA}^{-1}$), die ihr Zentrum beim durch den Aufbau bedingten Maximum des s -Wertes hat: $s_{max} = 14 \text{ \AA}^{-1}$.

Bei der Evaluation einer Modellstruktur wird mit Hilfe des χ^2 -Test

$$\chi^2 = \sum_i w_i (sM_i^{theo} - sM_i^{exp})^2 \quad (53)$$

die Abweichungen aller Datenpunkte i aufsummiert und durch ein Levenberg-Marquardt-Verfahren [55] minimiert. Da die Datenpunkte mit unterschiedlichem Fehler behaftet sind, wird ein Gewichtungsfaktor w_i eingeführt:

$$w_i = \frac{1}{\sigma_i^2(s)}. \quad (54)$$

Die Werte von $\sigma_i^2(s)$ stellen die Varianz der ringförmigen Mittlung der experimentellen Beugungsintensität I_{tot}^{exp} dar.

Die finale Gesamtbewertung einer Modellstruktur wird durch den gewichteten R_w -Wert angegeben:

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (sM_i^{theo} - sM_i^{exp})^2}{\sum_i w_i (sM_i^{exp})^2}} \quad (55)$$

Der R_w -Wert ist normiert und kann Werte zwischen 0 und 1 bzw. 0% und 100% annehmen, wobei Werte über 0.40 (40%) sehr unüblich sind. Im Allgemeinen gilt: Je kleiner der R_w -Wert desto besser die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Da die Berechnung des Wertes mittels der Varianz an den jeweiligen experimentellen Datensatz gekoppelt ist, sind jedoch nur Vergleiche von R_w -Werten innerhalb eines Datensatzes bzw. einer Messung aussagekräftig.

Die generelle Signifikanz der R_w -Werte eines Datensatzes hängen auch vom Signal-Rausch Verhältnis ab. Ein starkes Rauschen bzw. schwaches Signal sorgt dafür, dass die Werte von Modellstrukturen

mit niedrigem R_w und Strukturen mit hohen Werten näher zusammenrücken und somit schlechter zu selektieren sind.

Als globales Kriterium zum Verwerfen einer Struktur gilt ein R_w -Wert, der doppelt oder mehr als doppelt so hoch ist wie derjenige der besten Modellstruktur (niedrigster R_w -Wert).

Des Weiteren kann es vorkommen, dass mehrere Strukturen zur Beugungsintensität beitragen. Dieser Fall kann mit einem Zweikomponentenfit adressiert werden, bei dem eine zweite Modellstruktur mit einem unterschiedlichen strukturellen Motiv in den Fit einbezogen wird.

Es ist jedoch darauf zu achten, dass die Verringerung des R_w -Wertes signifikant ist und nicht nur aus der Erweiterung der Anzahl der Fitparameter resultiert. Zudem sollte auch der prozentual beigemischte Anteil der zweiten Modellstruktur signifikant sein, also in der Regel mehr als 5% betragen, da ansonsten eine Relevanz für die Auswertung nicht gegeben ist.

Neben der Zuordnung von Strukturen anhand des R_w -Wertes werden Eigenschaften der Strukturen, wie die mittlere Koordinationszahl oder der mittlere NN-Abstand (Nächster-Nachbar-Abstand) analysiert. Bevor diese berechnet werden, wird die verwendete Struktur anhand des oben erwähnten Bindungs-Skalierungsfaktors k_s skaliert.

4.9 Vergleich von 300 kHz und 600 kHz RF-Spannungsversorgung

Im Januar 2016 wurde eine neue 600 kHz RF-Spannungsversorgung für die Paulfalle implementiert und getestet. Ein Bild der zugehörigen Elektronik, bestehend aus vier Einzelgeräten, ist in Abbildung 13 zu sehen. In Kapitel 4.5 wurde bereits die Funktionsweise der Paulfalle erläutert, hier soll nun zunächst theoretisch, dann anhand eines Experimentes gezeigt werden, welche Vorteile eine Verdopplung der Frequenz (300 kHz \rightarrow 600 kHz) der RF-Spannung mit sich bringt.

Die Erhöhung der RF-Frequenz Ω vergrößert die Potentialtiefe $D_{0,u}$ aufgrund der quadratischen Relation zu Ω um den Faktor vier, wodurch Gleichung 47 wie folgt aussieht:

$$D_{0,u} = \frac{m_i q_u^2 4 \cdot \Omega_1^2 u_0}{16q}. \quad (56)$$

Durch das tiefere Potential des Quadrupolfeldes werden Ionen einfacher eingefangen, da zum Verlassen des Feldes eine höhere kinetischen Energie notwendig ist. Auf das Experiment übertragen bedeutet dies, dass bei gleichbleibender kinetischer Energieverteilung der ankommenden Clustereionen mehr davon pro Ladezyklus in der Falle eingefangen werden können, da nur noch wenige die notwendige Energie besitzen um den tieferen Potentialtopf zu überwinden und die Falle zu verlassen. Nimmt man basierend auf den Untersuchungen von M. KORDEL [54] ein zweidimensionales harmonisches Potential an, dann erhöht sich auch die theoretisch maximale Ionenzahl um den Faktor 4. Die Dichte der Ionen wächst näherungsweise mit der Wurzel der Ionenzahl [54].

Neben der Potentialtiefe ändert sich durch die Vergrößerung der RF-Frequenz auch die minimale Masse bzw. das minimale m/z -Verhältnis, welches in der Ionenfalle gespeichert werden kann. Setzt man den Faktor 2 in Gleichung 45 ein, so erhält bei konstantem Auswurfstabilitätsparameter $q_{z,A}$, den folgenden Zusammenhang:

$$\left(\frac{m}{z}\right)_i = \frac{1}{4} \frac{8qV_i}{(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega_{1/2}^2 q_{z,A}} \quad (57)$$

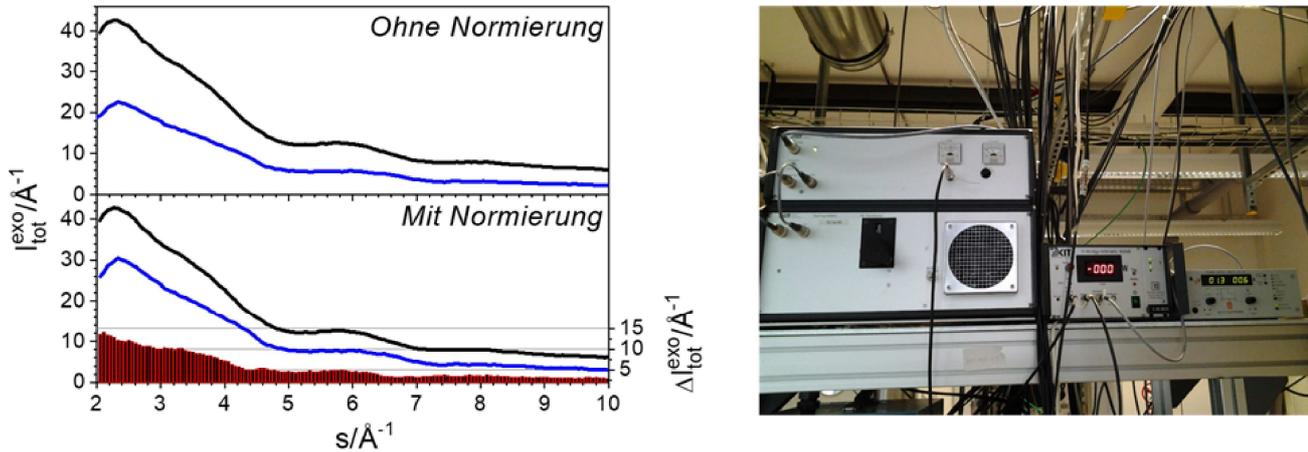


Abbildung 13: **Links:** Experimentelle Gesamtbeugungsintensität I_{tot}^{exp} für Ru_8^- bei Messungen mit der 300 kHz (blau) und 600 kHz (schwarz) RF-Versorgung der Paulfalle. Im oberen Diagramm sind die beiden Intensitäten ohne Berücksichtigung der Elektronenzahl aufgetragen, im unteren wurde diese zur Normierung benutzt (Details s. Text). Die schwarz-roten Balken (unten) zeigen die Abweichungen der beiden normierten Gesamtbeugungsintensitäten der Messungen. **Rechts:** Abbildung der neu implementierten 600 kHz RF-Versorgung der Paulfalle.

Experimentell bedeutet dies entweder, dass man die vierfache Speicherspannung im Vergleich zur 300 kHz-Versorgung für ein Ion verwenden kann, oder dass vierfach kleinere Massen in der Paulfalle gespeichert werden können.

Zur Evaluierung der Vorteile für die Elektronenbeugung wurde mit der 600 kHz RF-Versorgung eine Messung an Ru_8^- durchgeführt. Dieser Cluster hat zum einen den Vorteil, dass dessen Struktur aus vorangegangenen Messungen von E. WALDT [21] bekannt ist, zum anderen liegt die Masse mit rund 808.5 amu nahe am unteren Massenlimit der Ionenfalle. Außerdem ist für die Messung solcher kleiner Cluster eine hohe Einfangquote und eine Clusterdichte nahe dem Raumladungslimit notwendig, was durch den tieferen Potentialtopf der 600 kHz RF-Spannungsversorgung einfacher realisierbar sein sollte.

In Abbildung 13 (links) ist die experimentelle Gesamtbeugungsintensität I_{tot}^{exp} für Ru_8^- gemessen mit der 300 kHz (blau) und 600 kHz (schwarz) RF-Versorgung. In der oberen Darstellung wurde keine Normierung vorgenommen, in der unteren wurden beide Messungen unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Aufnahme- bzw. Strahlzeit und dem Elektronenstrom im Faradaybecher normiert. Dazu wurde die Anzahl der Bilder 862 (300 kHz) bzw. 1885 (600 kHz) mit der jeweiligen Belichtungszeit 30 s (300 kHz) bzw. 30 s (600 kHz) und dem Strom des eingefangenen Primärstrahls im Faradaybecher $2.91 \mu A$ (300 kHz) bzw. $1.8 \mu A$ (600 kHz) multipliziert. Da bei der Messung mit 300 kHz demnach rund 26% weniger belichtet wurde, sind die beiden I_{tot}^{exp} mittels dieses Faktors

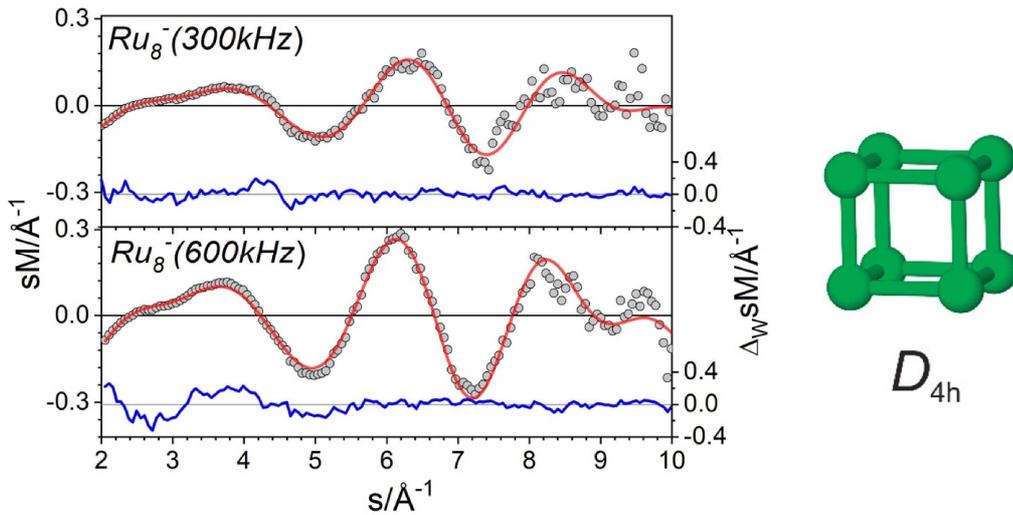


Abbildung 14: Links: Experimentelle (graue Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) für Ru_8^- bei Messungen mit der 300 kHz (oben) und 600 kHz (unten) RF-Versorgung der Paulfalle. Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie (jeweils unten). Rechts: Würfelförmige Struktur von Ru_8^- mit D_{4h} -Symmetrie.

normiert worden. Die schwarz-roten Balken (links unten) geben die absolute Differenz der beiden Beugungsintensität an. Über den gesamten s -Bereich ($s = 2 - 10$) ergibt sich im Mittel ein um den Faktor 1.65 besseres Beugungssignal. Somit ist anhand dieser Messung eine signifikante Verbesserung des Beugungssignals durch die Verwendung der 600 kHz RF-Spannungsversorgung für kleine Cluster erkennbar.

Es sei an dieser Stelle noch angemerkt, dass der Strom des eingefangenen Primärstrahls im Faradaybecher keine exakte Angabe über die Anzahl der auf die Clusterionen getroffenen Elektronen erlaubt. Dennoch ist diese Größe ein sinnvoll gewähltes Maß zur Abschätzung der Intensität des Elektronenstrahls der auf die Ionen trifft, weshalb die Einbeziehung in obige Normierung wissenschaftlich vertretbar ist.

Die weitere Auswertung der Gesamtbeugungsintensität zur modifizierten molekularen experimentellen Beugungsintensität sM und der Vergleich mit der bereits bekannten Struktur von Ru_8^- (siehe Abb. 14) zeigen, dass auch hier ein besseres Signal-Rausch Verhältnis erkennbar ist. Dies kann mitunter an der geringeren Streuung der Datenpunkte im s -Bereich von 7\AA^{-1} bis 9\AA^{-1} festgestellt werden.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Verwendung der 600 kHz RF-Versorgung für kleinere Cluster ein besseres Signal-Rausch Verhältnis ermöglicht, wodurch manche Messungen kleiner Systeme erst in angemessener Zeit durchführbar werden (z. B. Bi_6^- oder C_{60}^-).

4.10 Detektor nach dem Quadrupol

Eine weitere apparative Erweiterung des TIED-Aufbaus wurde zu Beginn des Jahres 2017 realisiert: Der Detektor nach dem QMS.

Bereits seit längerem gab es Überlegungen dazu, einen weiteren Detektor hinter dem Quadrupol (QMS) zu verbauen, um auch hier Massenspektren der selektierten Clustern aufnehmen zu

können. Bisher wurde die Qualität und Fensterbreite der Selektion des QMS durch kalibrierte Massenspektren aufgenommen und durch die Paulfalle geprüft. Diese Spektren müssen jedoch mit einem zeitaufwändigen Verfahren tagesaktuell kalibriert werden, da sonst eine zuverlässige Aussage über ihre Qualität nicht gegeben ist. Somit spart der Einbau eines zusätzlichen Detektors hinter dem QMS im alltäglichen Messbetrieb viel Zeit und gibt Sicherheit bei Messungen, welche kleine Transmissionsfenster des QMS benötigen (z. B. Messung von Ru_{14}^- mit Deuterium).

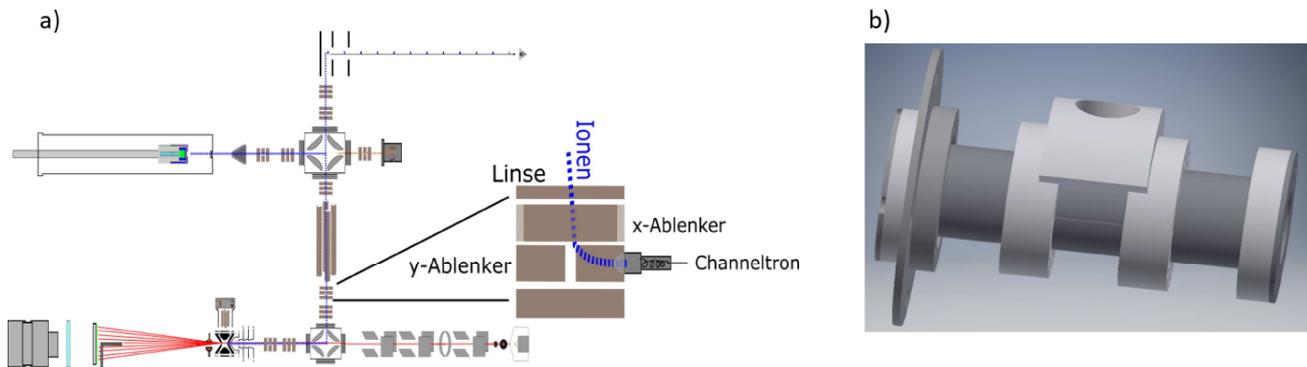


Abbildung 15: a) zeigt den Einbauort des neuen Detektors in der Gesamtansicht des TIED Aufbaus und einen schematischen Aufbau der elektrostatischen Linse, in die der Detektor integriert wurde. Die CAD-Zeichnung in b) zeigt alle metallischen Bauteile (dunkelgrau) und isolierende Teile aus Peek (hellgrau) der neu konstruierten Linse.

Der Ort der Implementierung dieses Detektors ist in Abbildung 15 a) zu erkennen. Die vorhandenen drei-segmentige elektrostatische Linse mit integrierten Ablenkplattenpaaren wurde durch eine modifizierte Version ersetzt (CAD-Zeichnung siehe Abbildung 15 b)), bei der die beiden Ablenkplattenpaare für die Ablenkung in x- und y-Richtung getrennt in einem Linsensegment untergebracht sind. Dadurch bietet sich, wie im obigen schematischen Aufbau gezeigt, die Möglichkeit durch ein Loch in einer der Ablenkplatten ein Channeltrondetektor (*Photonis 5901 MAGNUM ELECTRON MULTIPLIER*) anzubringen. Dieser wird durch eine isolierte Halterung aus Peek (siehe Abbildung 15 b), hellgrau) senkrecht zur Clusterionenbewegungsrichtung fixiert. Die umgebende Kammer musste auf Grund der benötigten Durchführungen für den neuen Detektor ebenfalls neu mittels CAD konstruiert und speziell angefertigt werden.

Die Clusterionen werden durch die dem Detektor gegenüberliegende Ablenkplatte und das vorangegliederte Plattenpaar in den Eintrittsbereich des Channeltrons fokussiert. Um die generelle Realisierbarkeit und notwendigen Spannungen für diese Ablenkung zu überprüfen, wurden mit Hilfe der CAD-Zeichnungen und des Programmes SIMION 8.0 Simulationen durchgeführt. Diese ergaben, dass für den vorgeschlagenen Aufbau der Linse mit integriertem Detektor abhängig von der Ionenenergie (üblicherweise 15-30 eV) und dem Eintrittswinkel eine Ablenkspannung von maximal 60 V notwendig sind.

Das in Abbildung 16 a) wiedergegebene Massenspektrum von Rutheniumclusteranionen wurde durch das neue Channeltron aufgenommen. Das Signal-Rausch-Verhältnis ist relativ schlecht, was vermutlich das Resultat der direkten Detektion der Ionen ist, die nicht wie beim Detektor nach der Ionenfalle zunächst auf eine Dynode beschleunigt werden bevor die Fragmente vom Channeltron registriert werden. Außerdem wird von der genutzten Nachweiselektronik eine zusätzliche Frequenz aufmoduliert, was in einer zukünftigen Weiterentwicklung des Detektoraufbaus vermieden werden

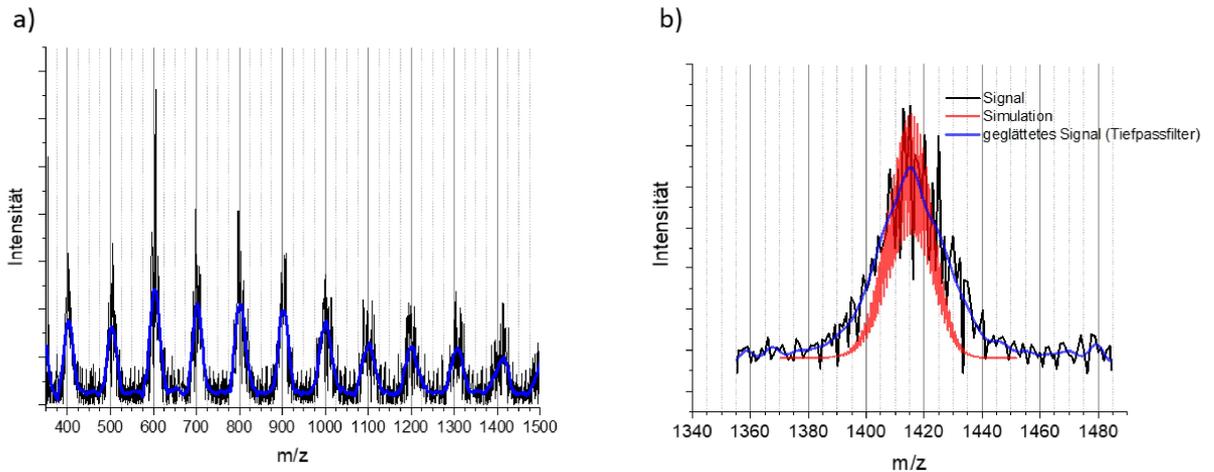


Abbildung 16: Massenspektrum von Ru_n^- aufgenommen vom Detektor hinter dem Quadrupol (a), schwarze Linie) und geglättetes Signal (a), blaue Linie). b) zeigt ein Massenspektrum von Ru_{14}^- mit dem QMS aufgenommen (schwarze Linie), geglättetes Signal (blaue Linie) und eine Simulation der Messung von *Chemcalc* mit einer Auflösung von 2000 (rote Linie).

soll. Um die vorhandenen Peaks der Clustergrößen $n = 4 - 14$ dennoch gut erkennbar zu machen, wurde das Signal nachträglich in ORIGIN mittels eines Tiefpassfilters geglättet. Die Graphik in Abbildung 16 b) zeigt eine exemplarische Aufnahme von Ru_{14}^- , welches durch den Quadrupolmassenfilter selektiert wurde.

Des Weiteren ist auch hier das Signal durch einen Tiefpassfilter (blaue Linie) geglättet worden und es wurde ein simuliertes Spektrum von *Chemcalc* mit einer Auflösung von $\Delta m/m = 2000$ zum qualitativen Vergleich eingefügt. Experimentell bedingte Verbreiterungen des Signals sind in der Simulation nicht berücksichtigt worden. Das simulierte Spektrum zeigte einen Versatz von ungefähr 5 amu zu größeren Massen im Vergleich zu ersten Messungen mit dem Detektor.

Die Kalibration des Quadrupols wurde daher überprüft und eine programm-basierte Korrektur der Abweichung wurde vorgenommen. Zudem ist anzumerken, dass bei der Aufnahme von Massenspektren mittels des neu eingebauten Detektors darauf geachtet werden muss, das naheliegende Ionisations-Vakuummeter vor der Messung zu deaktivieren. Die Ionisierungseinheit des Ionengauges stört durch die erzeugten Ionen das Channeltron in erheblichem Maße und verschlechtert das Signal-Rausch Verhältnis bis zur Unkenntlichkeit des Signals.

Im Allgemeinen ist der Einbau des zusätzlichen Detektors hinter dem QMS sehr nützlich, um das massengefilterte Clustersignal zu verfolgen. Zudem stellt der Detektor eine große Hilfe bei der Optimierung der Spannungen der Ionenoptiken und somit des Clustersignals dar, da mit ihm ein weiterer Messpunkt des Signals zwischen TOF und Ionenfalle etabliert wurde. Dennoch sind bei längerer Benutzung des Detektors geringfügige Aufladungseffekte aufgefallen, welche sich über längere Zeit aufbauen und das Ionensignal empfindlich stören. Dies soll in einem zukünftigen Umbau der Detektoreinheit durch ein sehr dünnes und großmaschiges Metallnetz, welches vor den Eingang des Channeltrons gepunktet wird, behoben werden.

4.11 Restgasanalysator

Die Analyse von Restgasen der Falle und der umgebenden Streukammer sind sowohl für die zukünftig in der Falle geplante Clusterchemie als auch die Messung hoch reaktiver Clusterspezies sehr wichtig. Des Weiteren soll eine mögliche Wasserstoffkontamination struktur-empfindlicher Cluster, hier im speziellen Platincluster, durch Reste aus dem verwendeten Puffergas (He 6.0) ausgeschlossen werden können.

Der MPH100 Restgasanalysator (RGA) der Firma Inficon wurde im Januar 2018 an die Streukammer direkt oberhalb der Ionenfalle angeflanscht. Die schematische Position des RGA ist im rechten Teil der Abbildung 17 zu erkennen. Der Analysator besteht aus einem linearen Quadrupolmassenfilter, dessen theoretische Funktionsweise bereits in Kapitel 4.4 beschrieben wurde, und einem Faradaybecher (FC) als Detektor mit optional aktivierbarem Elektronenvervielfacher (EM). Der mögliche Aufnahmebereich liegt zwischen 0 und 100 amu bei einer maximalen Auflösung von 0.9 amu (Peakbreite bei 10% der Peakhöhe). In der hier vorgestellten Arbeit wurde der Restgas-

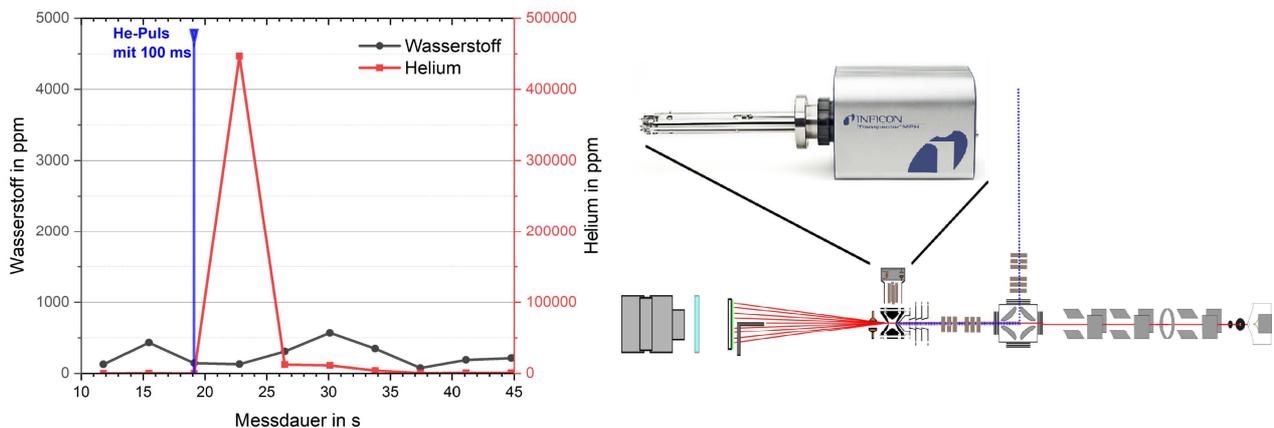


Abbildung 17: **Links:** Exemplanische Spuraufzeichnung des Wasserstoff- (2 amu) und Helium- (4 amu) Signals durch den Restgasanalysator. Bei ca. 20 Sekunden nach Messstart wurde ein 100 ms langer He-Puls in die Falle gegeben (blaue Markierung). Ein Hintergrund wurde bei dieser Messung nicht abgezogen. **Rechts:** Ausschnitt des schematischen Gesamtaufbaus der TIED-Apparatur mit graphischer Abbildung des verbauten Restgasanalysators [56]. Der Analysator wurde direkt oberhalb der Paulfalle mit der Vakuumkammer verbunden.

analysator eingesetzt um die potentielle Kontamination des Stoßgases und die daraus resultierende Verunreinigung der Cluster, im Speziellen der gemessenen Platinclusteranionen, zu untersuchen. Dazu wurde ein für den Ladezyklus des Beugungsexperiments üblicher Helimpuls von 100 ms in die Falle gegeben und mit Hilfe des RGA die Häufigkeit der vorkommenden Gase mit besonderem Blick auf Helium und den unerwünschten Wasserstoff verfolgt.

Eine Messung über 45 Sekunden mit einem Helimpuls nach rund 20 Sekunden Messzeit ist im linken Teil der Abbildung 17 zu sehen. Nach der Öffnung des Heliumventils (blaue Markierung) steigt dessen Volumenanteil auf rund 450000 ppm an und sinkt anschließend innerhalb von weiteren 15 Sekunden wieder auf das Ausgangsniveau. Zeitgleich bleibt der Volumenanteil von Wasserstoff innerhalb der Messschwankungen konstant und zeigt keinen signifikanten Anstieg.

Betrachtet man einzelne Massenspektren zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Messung, hier 10 s vor dem Helimpuls, zum Zeitpunkt des Pulses, 10 s danach und 20 s danach (siehe Abbildung

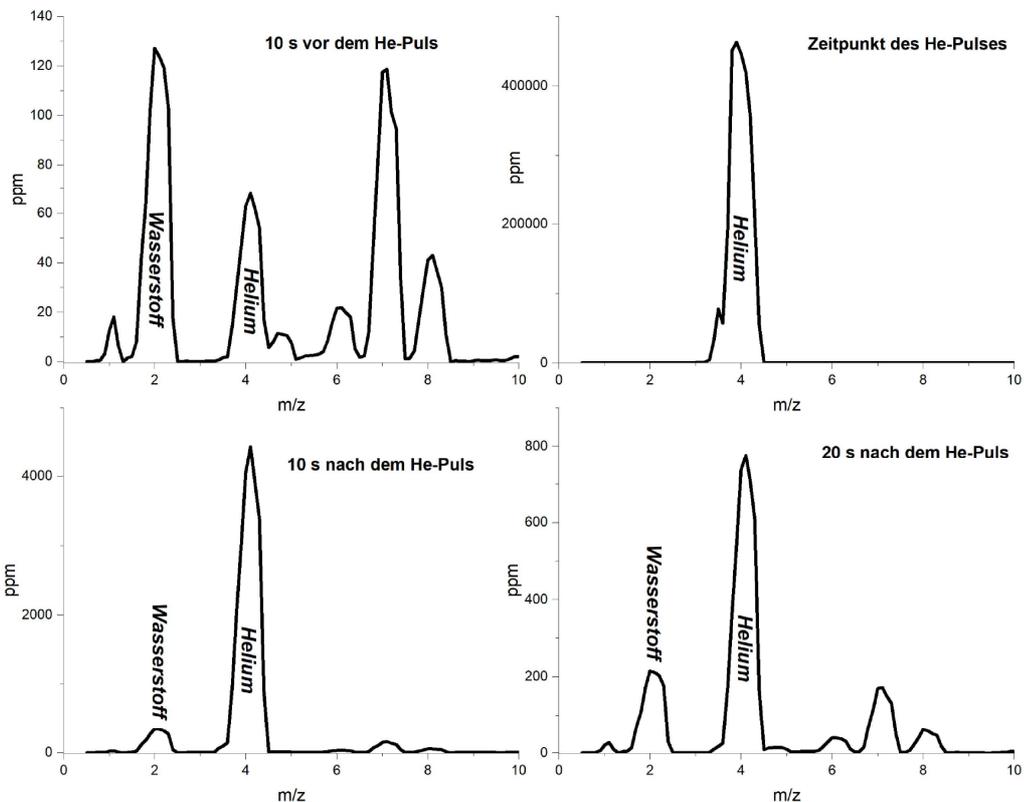


Abbildung 18: Massenspektren des Restgasanalysators aufgenommen 10 s vor, während, 10 s nach, 20 s nach einem Helimpuls in der Falle mit 100 ms Länge. Der Volumenteil (ppm) des Wasserstoffsignals steigt bei Zugabe des Heliums nur sehr gering an, während die Zu- und Abnahme des Heliumvolumentanteils deutlich zu verfolgen ist.

18), dann wird obige Beobachtung bestätigt. Der Heliumanteil in der Kammer steigt mit dem Puls an und senkt sich danach kontinuierlich wieder, während der Wasserstoffanteil konstant auf einem geringen Hintergrundlevel von 120-200 ppm bleibt.

Daher lässt sich abschließend folgern, dass zum einen der Restgasanalysator eine adäquate Methode zur Überprüfung der Reinheit des Stoßgases darstellt. Zum anderen enthält das Stoßgas nach erneutem Reinigen durch einen Filter der Firma *NuPure* und das separieren der Pumpwege einen verschwindend geringen Anteil an Wasserstoff, der im Maximum 0.05 % beträgt.

5 Clusterstrukturfindung

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Materialklasse der Cluster, im Speziellen der Metallcluster, wird aufgrund ihrer Größe und dem in Kapitel 2 bereits angesprochenen Oberflächen-Volumen Verhältnis sehr stark von der Struktur des Clusters bestimmt [57]. Die Strukturbestimmung stellt daher eine der grundlegenden Herausforderungen dar, um eine Voraussage oder gezielte Modifizierung solcher Eigenschaften zu ermöglichen.

Experimentelle Ansätze zur Strukturbestimmung in der Gasphase gibt es neben der in dieser Arbeit genutzten Gasphasenelektronenbeugung an gespeicherten Ionen [17] [18] mehrere. Doch sei es Ionenmobilitätsspektroskopie (*IMS: ion mobility spectroscopy*) [58], Photoelektronenspektroskopie (PES) [59] [60], Photodissoziations- bzw. Schwingungsphotodepletionspektroskopie [61] [62] [63] oder das TIED-Experiment: Zur Interpretation der Ergebnisse dieser Methoden ist man immer auf Strukturvorschläge, sogenannte Kandidatstrukturen bzw. Modellstrukturen, angewiesen.

Üblicherweise werden diese Modellstrukturen basierend auf quantenchemischen Methoden wie z. B. der Dichtefunktionaltheorie errechnet. Dabei wird zur Interpretation des Experiments zunächst eine Reihe niederenergetischer Strukturen gesucht, anschließend für jede die experimentelle Größe (modifizierte molekulare Beugungsintensität, Photoelektronenspektrum, Kollisionsquerschnitt) berechnet und schließlich durch Vergleich mit den experimentellen Daten das am besten passende Isomer selektiert.

Der erste Schritt, das Berechnen von Strukturen globaler minimaler Energie, gehört zur Klasse der NP-vollständigen Problemen (NP-hard problem) [64], weshalb die Rechenzeit für das Finden des globalen Minimums exponentiell mit der Atomanzahl bzw. Clustergröße n steigt. Die erwähnten, für Cluster üblichen *ab initio* Methoden (z. B. DFT), sind daher aufgrund der Rechenkosten und -zeit nur begrenzt einsetzbar [57].

Eine Methode um systematisch nach energetisch sinnvollen Modellstrukturen zu suchen, welche relevant für die experimentellen Daten sind, bildet der *genetische Algorithmus*, der im Folgenden kurz erläutert werden soll.

Seit den 1990er Jahren wird der genetische Algorithmus (GA) erfolgreich zur Ermittlung von Clusterstrukturen mit minimaler Energie genutzt [65]. Die Namensanlehnung an die Genetik ist dabei kein Zufall, sondern gibt an, dass der Algorithmus angelehnt ist an das darwinistische Prinzip der Evolution: 'survival of the fittest'.

Zu Beginn wird ein Satz von Startstrukturen ausgewählt, der sogenannte *seed*. Dabei kann auf bereits von anderen Clustern bekannte Modellstrukturen und -motive zurückgegriffen oder zufällig Atomkoordinaten gesetzt werden. Alle Strukturen werden in einem ersten Schritt zu einem lokalen Minimum auf der Potentialhyperfläche relaxiert. Im nächsten Schritt wird mittels Kreuzen (*crossover*) und Mutation (*mutation*) ein neuer Satz an Strukturen erzeugt, welcher wieder lokal energetisch optimiert wird. Bei der Kreuzung zweier Strukturen werden beide Elterncluster entlang einer zufällig gewählten Ebene durch das Zentrum des Clusters geteilt und über Kreuz wieder zusammengesetzt, ohne dass sich die Gesamtzahl der Atome im Cluster verändert.

Bei der Mutation sind mehrere Modifikationsmöglichkeiten wie zufälliges Verschieben der Atome, Verdrehen zweier Clusterhälften gegeneinander oder das Vertauschen unterschiedlicher Atome (nur bei mehrelementigen Clustern) möglich. Die durch Mutation und Kreuzung aus den Elternclustern entstehenden Strukturen sind die sogenannten Kinderstrukturen, die geometrieoptimiert werden. Mit Hilfe der Fitnessfunktion f werden diese bewertet und selektiert bis wieder die ursprüngliche Größe der Startpopulation gegeben ist. Die Häufigkeit dieses Vorgangs kann dabei genauso vari-

iert werden, wie die Populationsgröße und das Verhältnis von Mutations- und Kreuzungsvorgängen.

Als Standard wird bei der Fitnessfunktion f die Gesamtenergie E_i der i -ten Struktur herangezogen, um die Kindercluster zu evaluieren:

$$f(E_i) = k \exp\left(-\frac{E_i - E_{min}}{E_{max} - E_{min}}\right). \quad (58)$$

Für die Auswertung der TIED Ergebnisse wurde ebenfalls eine exponentiell abfallende Fitnessfunktion $f(E_i)$ verwendet [57], wobei k ein Normierungsfaktor ist. Zur Bewertung der Strukturen mit einer Fitnessfunktion f können auch weitere Größen einbezogen werden. In dieser Arbeit wurde, wie in der nachfolgenden Gleichung ersichtlich, der experimentelle Wert R_w zusätzlich zu E_i genutzt.

$$f(E_i, R_{w,i}) = k \exp\left(-a \frac{E_i - E_{min}}{E_{max} - E_{min}}\right) \exp\left(-b \frac{R_{w,i} - R_{w,min}}{R_{w,max} - R_{w,min}}\right) \quad (59)$$

Die Indizes *min* bzw. *max* kennzeichnen hierbei den minimalen bzw. maximalen Wert der jeweiligen Größe innerhalb der evaluierten Population. Die beiden Vorfaktoren a und b bieten die Möglichkeit die beiden Größen zu gewichten, sodass im Falle von $a = 0$ die Strukturen nur anhand des R_w Wertes beurteilt werden und bei $b = 0$ die Gesamtenergie das einzige Entscheidungskriterium ist.

Für alle Strukturen in dieser Arbeit wurde der GA basierend auf semi-empirischen Potentialen (Gupta, Sutton-Chen, Morse u. a.) genutzt, die teils auch spezifisch für das jeweilige Übergangsmetall parametrisiert sind. Bei kleinen Clustern bis $n \approx 40$ wurden die so generierten Strukturen an die experimentellen Daten angefitet, bevor die besten dieser Sets als Strukturvorschläge an Kooperationspartner weitergeleitet und mit DFT nachoptimiert wurden. Bei Metallclustern jenseits dieser Größengrenze wurde nur mit semi-empirischen Potentialen systematisch nach Strukturen gesucht.

Die Herkunft der Strukturen wird im jeweiligen konkreten Fall nochmals erläutert.

6 Strukturen von Rutheniumclusterionen

Ruthenium ist ein Nebengruppenelement der 5. Periode, Teil der Eisengruppe (8. Gruppe) und gehört zu den Platinmetallen. Es wurde 1844 als letztes der Platinmetalle vom russischen Chemiker CARL E. CLAUS entdeckt, weshalb es nach dessen Heimatland Russland (*lat.: Ruthenia*) benannt wurde.

Natürliches Ruthenium besteht aus 7 Isotopen: $^{96}_{44}\text{Ru}$ (5.52%), $^{98}_{44}\text{Ru}$ (1.88%), $^{99}_{44}\text{Ru}$ (12.7%), $^{100}_{44}\text{Ru}$ (12.6%), $^{101}_{44}\text{Ru}$ (17.0%), $^{102}_{44}\text{Ru}$ (31.6%) und $^{104}_{44}\text{Ru}$ (18.7%) (graphische Darstellung siehe 19) [66]. Auf der Erde kommt es als reines Element, aber auch als in gebundenem Zustand vor, wie z. B. dem *Laurit* (RuS_2); in beiden Fällen jedoch meist im Gemisch mit anderen Platinmetallen.

Ruthenium hat eine Dichte von 12.45 g/cm^3 , eine Atommasse von $101,07 \text{ amu}$ und kristallisiert im Festkörper in einer hexagonal-dichtesten Metallatompäckung (*hcp: hexagonal closed packed*). Schließlich tendiert Ru wie viele andere Nebengruppenmetalle dazu, Metallcluster zu bilden [66]. Ein mit dem Flugzeitmassenspektrometer aufgenommenes Spektrum der Rutheniumclusteranionen (Ru_n^-) ist in guter Übereinstimmung mit einem simulierten Spektrum für $n = 4 - 6$ in Abb. 19 dargestellt.

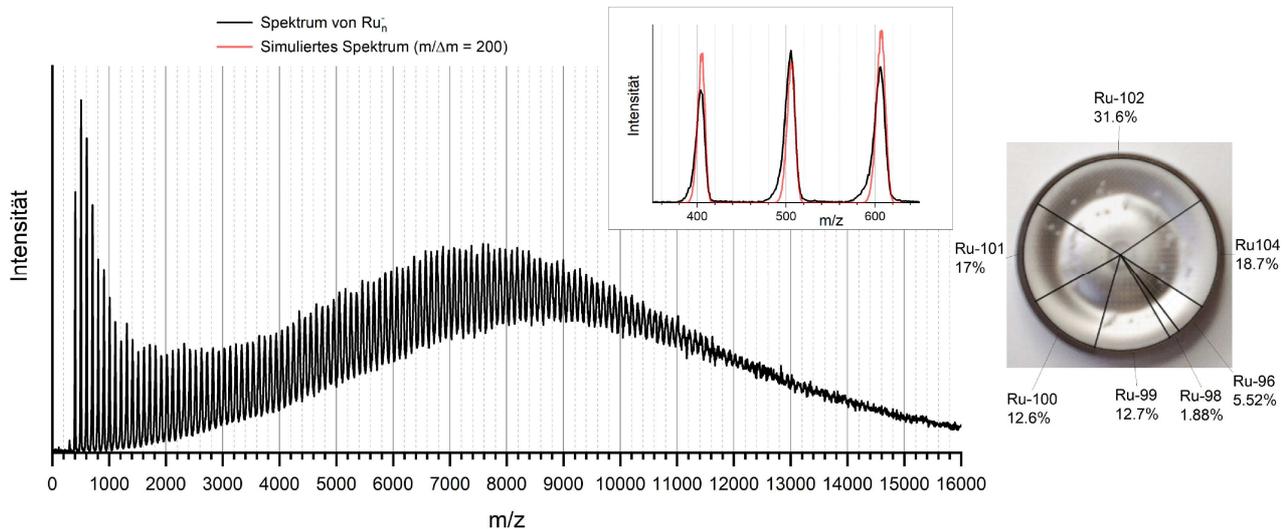


Abbildung 19: Exemplarisches Massenspektrum von Rutheniumclusteranionen aufgenommen im TOF (links). Der gezoomte Bereich des Massenspektrums zeigt Ru_4^- , Ru_5^- und Ru_6^- im Vergleich zu einem simulierten Spektrum (Auflösung: $m/\Delta m = 200$, rote Linie). Rechts ist die Isotopenverteilung des natürlichen Rutheniums dargestellt mit einer Abbildung eines benutzten Ru-Targets im Hintergrund.

Anwendung findet Ruthenium zum Härten anderer Platinmetalle, als dünne Zwischenschicht bei der Produktion von Festplatten [67] sowie als Hydrierungs- [66] und NH_3 -Katalysator [68].

Einer der wichtigsten und mit dem Verbrauch von bis zu 2% der globalen Energieerzeugung einer der energieintensivsten katalytischen Prozesse stellt der HABER-BOSCH Prozess dar. Eine Möglichkeit den Energiebedarf für diesen Prozess zu senken besteht darin, den Eisenkatalysator durch einen auf Rutheniumnanopartikel basierenden Katalysator zu ersetzen. Dieser sogenannte *Kellog Advanced Ammonia Process* (KAAP) ermöglicht die Produktion von Ammoniak bei niedrigeren Drücken und geringeren Temperaturen [68] [69].

Studien bezüglich der katalytischen Aktivität von Ru-Nanopartikeln haben gezeigt, dass die optimale Größe dieser Partikel im Bereich weniger Nanometer liegt, was wiederum mit der Anzahl der katalytische aktiven Zentren für die N_2 -Dissoziation zusammenhängt [15] [70]. Die aktiven Zentren, sogenannte B5-sites, stellen eine Art Stufe innerhalb der dichtgepackten fcc- bzw. hcp-Struktur eines Partikels dar und senken die Energiebarriere für die dissoziative Adsorption von Stickstoff [71]. Die Berechnungen der Häufigkeit dieser B5-sites zeigen, dass diese mit der Größe des Partikels korreliert [14]. Jedoch stützen sich diese Rechnungen auf Partikelstrukturen, die auf WULFF-Konstruktionen von hcp-Festkörperausschnitten basieren [16]. Die Strukturen von Rutheniumclustern mit einer Größe von < 2 nm können jedoch stark vom hcp-Festkörpermotiv differieren, wie z. B. Messungen von Ru_{55}^- zeigen [72]. Bei früheren Untersuchungen kleiner Ru-Cluster wurden B5-sites entdeckt [22] (siehe Abbildung 20, $n = 38$). Im Zuge dessen wurde die strukturelle Entwicklung kleiner und mittelgroßer Rutheniumclusteranionen Ru_n^- im Bereich von $n = 8 - 44$ bestimmt: Diese wachsen ausgehend von einem kubischen Motiv über hexagonal-doppelschichtige Strukturen ab einer Clustergröße von $n = 17$ als dicht-gepacktes Motiv (siehe Abbildung 20).

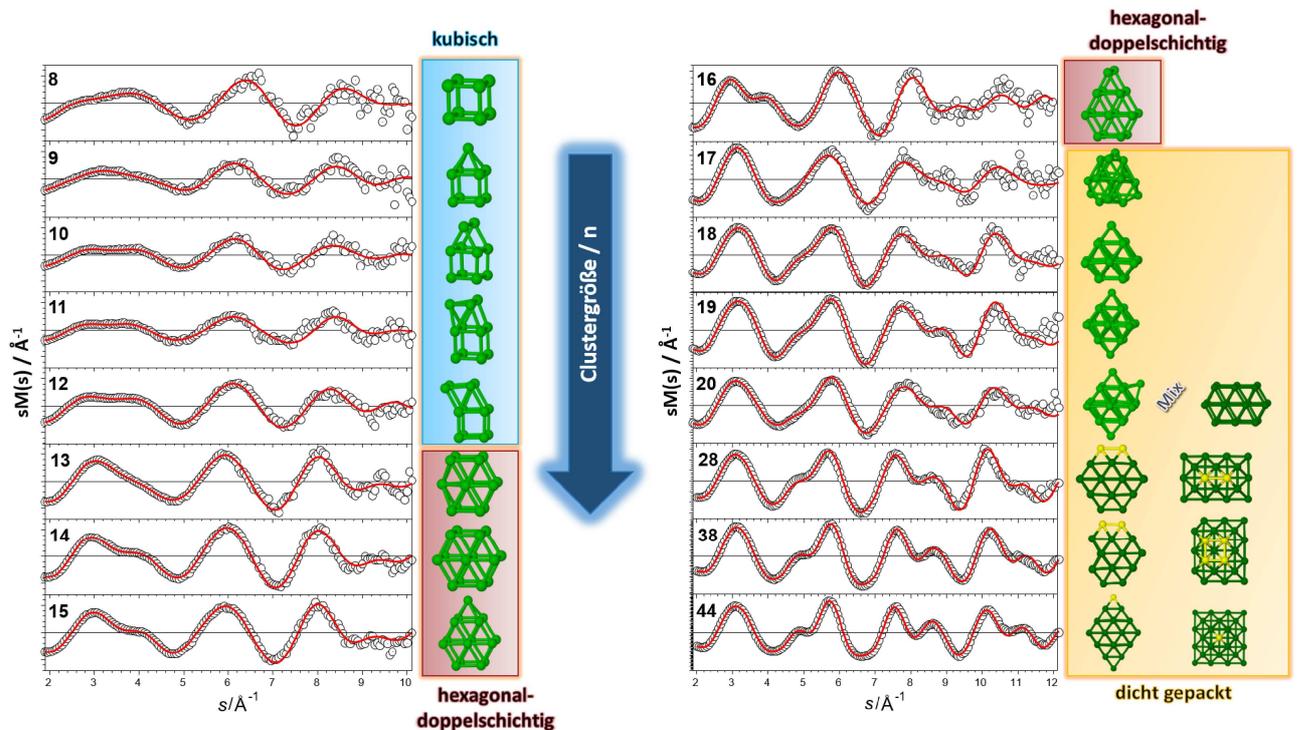


Abbildung 20: Strukturelle Entwicklung kleiner und mittelgroßer Rutheniumclusteranionen Ru_n^- im Bereich von $n = 8 - 44$. Gezeigt sind jeweils die experimentelle (schwarze Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsintensität (rote Linie), die zugeordnete Struktur und die jeweilige Strukturmotivgruppe. Es ist zudem erwähnenswert, dass bei der Größe $n = 38$ eine B5-Site nachgewiesen werden konnte [22] [21].

Da in diesem Größenregime die Mehrzahl der Atome eines Clusters Teil der Clusteroberfläche sind, werden die Strukturen stark von Oberflächeneffekten dominiert und können durch Interaktion mit der chemischen Umgebung verändert werden. Die nachfolgenden Untersuchungen sollen die Frage beantworten, ob die Interaktion zwischen Cluster und chemischer Umgebung stark genug ist um eine ganzheitliche Strukturänderung des Clusters zu bewirken. Als Beispielsystem wurde dazu die

Adsorption von Wasserstoff beziehungsweise Deuterium auf Rutheniumclusteranionen ausgewählt. Zunächst soll jedoch kurz ein Blick auf bereits veröffentlichte Studien geworfen werden, um die nachfolgenden Ergebnisse besser einordnen zu können. Vorangegangene Studien an Ruthenium als Festkörper zeigten, dass Hydrierung nur an der Oberfläche stattfindet [73–75] und ein Eindringen des Wasserstoffes in den Festkörper nur unter sehr hohen Drücken realisiert wird [76].

Für Nanopartikel im Größenbereich mehrerer Nanometer wurden ebenfalls bereits Studien zur Wasserstoffadsorption veröffentlicht. Dabei wurde von einem hcp- beziehungsweise fcc-Strukturmotiv des Partikels ausgegangen und eine Beladung von bis zu 2 Wasserstoffatomen pro Oberflächenatom gemessen [77–79]. Des Weiteren wurden theoretische Beschreibungen von Wasserstoffadsorption auf Rutheniumoberflächen mit Hilfe von Schichtoberflächenmodellen (*engl.: infinite slab surface model*) durchgeführt. Die Rechnungen zeigten bei Ru (0001) Oberflächen eine Präferenz für fcc-artige Adsorptionsplätze (μ_3), da diese eine höhere Adsorptionsenergie (0.6 eV) gegenüber hcp-artigen (0.47 eV), zweifach gebunden (μ , 0.44 eV) oder einzeln gebunden (η , 0.14 eV) H-Atomen ergab [75, 80] [81]. Theoretische Arbeiten zu großen Ru-Nanopartikeln mit hcp-artigen Strukturmotiven zeigten die gleiche Bevorzugung von μ_3 -Adsorptionsplätzen [82, 83].

Im Gegensatz zum Festkörper und großen Nanopartikeln, gibt es bisher keine detaillierte Untersuchungen von Wasserstoffadsorption auf Rutheniumclustern. Allein die Gruppe um GUTMANN et al. untersuchte mittels Schwingungsspektroskopie einen Hydridorutheniumkomplex ($Ru_nH_xL_y$), der als eine Art Modellsystem für die Interaktion zwischen Wasserstoff und Ruthenium in kleinen Molekülen sowie auch Clustern gesehen werden kann [84].

Theoretisch wurden kleine Rutheniumcluster ($Ru_{1-9}H_2$) mit Hilfe von Dichtefunktionaltheorie behandelt. Dabei wurde auf die Gleichgewichtsstruktur, deren magnetische Eigenschaften und die Bindungsenergien fokussiert, allerdings konnte keine strukturelle Veränderung des Rutheniumgerüsts durch die Adsorption von H bzw. H_2 beobachtet werden [85, 86]. Für Ru_{55} wurde eine Studie mit höherer Beladung durchgeführt, jedoch basiert hier die Struktur des reinen Clusters auf einem Ausschnitt der hcp-Festkörperstruktur. Hierbei wurden zum einen Übereinstimmungen mit den Adsorptionsenergien für eine (0001) Festkörperoberfläche gefunden, zum andern wurden starke Präferenzen des Wasserstoffs für Eckatome, Kanten- bzw. Stufenatome und Adsorptionsplätze mit Fehlstellen unterhalb der Oberfläche gezeigt. Für solche Stellen wurden Adsorptionsenergien im Bereich von 1 – 1.2 eV berechnet [87].

Während diese DFT-basierten theoretischen Studien einen großen Beitrag zum grundlegenden physikalischen Verständnis der Wechselwirkung von Wasserstoff und Ruthenium geleistet haben, können sie die experimentelle Realität solcher Clustersystem nicht in Gänze abbilden. Dies belegen bereits veröffentlichte Messungen mittels der TIED-Apparatur an Ru_{55}^- [72] und Ru_{6}^- bis Ru_{44}^- [21, 22], deren Ergebnisse z. T. in Abbildung 20 zu sehen sind. Dabei ist entgegen der in theoretischen Studien oft zugrundeliegenden hcp-Festkörperstruktur ein fcc-artiges Strukturmotiv ab Ru_{18}^- gezeigt worden, welches ein oktaedrisches Wachstumsverhalten aufweist.

Im Detail sollen nun anhand von Ru_{19}^- , das eine geschlossene Oktaederschale mit fcc-artiger Struktur besitzt, und Ru_{14}^- , das ein abgeschlossenes hexagonales Doppelschichtstrukturmotiv zeigt, die strukturellen Auswirkungen von Deuteriumadsorption auf Rutheniumclusteranionen untersucht werden. Beide Motive wurden nicht nur aufgrund ihrer hohen Symmetrie ausgesucht, sondern auch weil diese Clustergrößen für DFT noch gut handhabbar sind. Außerdem wurden noch weitere Untersuchungen durchgeführt zu Ruthenium- und Rutheniumhydridclusteranionen. Dazu gehören die strukturelle Veränderung von Ru_{13}^- und größerer Cluster Ru_n^- ($n = 28, 38, 45, 55, 75, 85, 140, 146, 153, 231$), etwaige Isotopeneffekten von Deuterium und Wasserstoff und die Temperaturbeständigkeit von Ru-Strukturen. Bei allen Experimenten mit Zugabe von H bzw. D lag das Verhältnis zwischen Adsorbat und Metall (Ru/H bzw. Ru/D) in einem Bereich zwischen 1 und 3.5.

6.1 Strukturänderung von Ru_{19}^- durch Wasserstoff

Die Rutheniumhydridclusteranionen wurden mit der in Kapitel 4.2 beschriebenen Magnetronspulterquelle erzeugt. Dazu wird ein Rutheniumtarget wie in Abbildung 19 (rechts im Hintergrund) zum Sputtern verwendet, während durch ein Gaseinlass im hinteren Teil des Aggregationsrohrs Deuterium eingeleitet wird. Das Massenspektrum in Abbildung 21 wurde mit dem TOF aufgenommen und zeigt sowohl reine Rutheniumclusteranionen (oben), als auch unterschiedlich deuterierte Cluster, deren Beugungssignal in der hier vorliegenden Arbeit gemessen wurden.

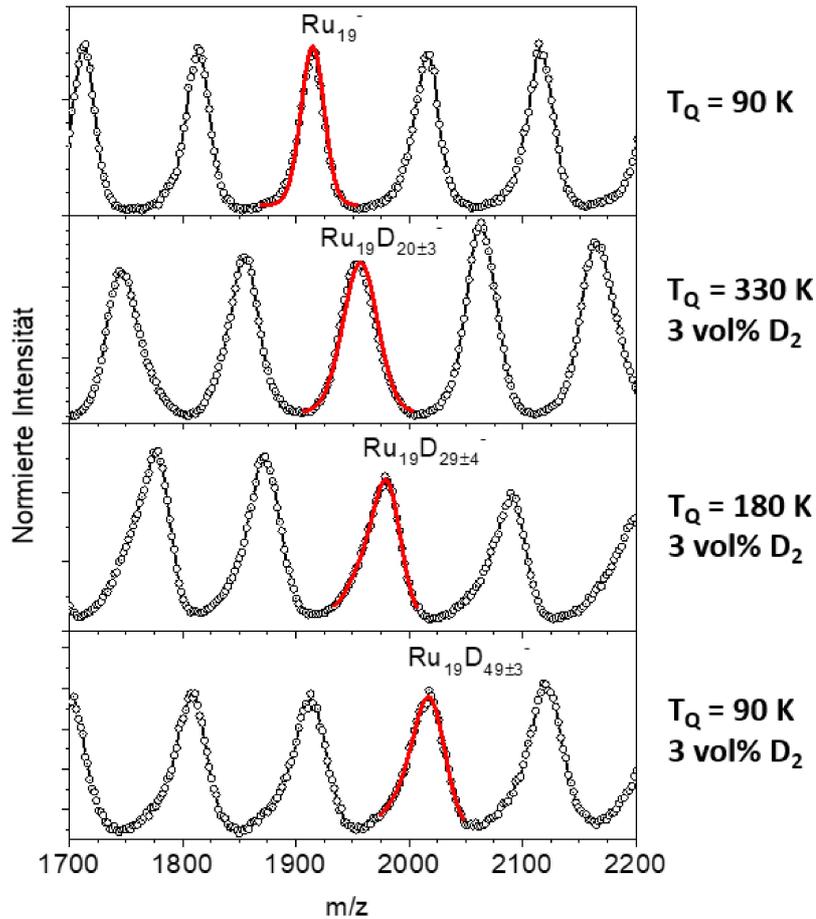


Abbildung 21: Exemplarische Massenspektren aufgenommen mit dem Flugzeitmassenspektrometer für reine Rutheniumcluster (oben) und Rutheniumclusteranionen mit unterschiedlichen Deuteriumbeladungen unter Angabe der jeweiligen Quelltemperatur T_Q und des Volumenanteils.

Mit der Clustergröße steigt die Beladung, also die Zahl an Deuteriumatomen an. Da die D-Atome an der Oberfläche des Metallclusters adsorbieren und die Zahl der Oberflächenatome ebenfalls mit der Clustergröße skaliert, ist dies zu erwarten. Es ist auch zu erwähnen, dass im Bereich des in Abbildung 21 dargestellten Spektrums jeweils nur ein Peak pro Messung und somit nur eine spezifische Deuteriumbeladung pro Clustergröße mit jeweiliger nicht massenspektrometrisch auflösbarer Verteilung vorliegt. Die Anzahl der D-Atome wurde durch die Subtraktion der Positionen der Peakmaxima und die Verteilung durch Subtraktion der Halbwertsbreite (FWHM) des

Peaks von Ru_{19}^- und des jeweiligen Peaks von $Ru_{19}D_x^-$ bestimmt. Dazu wurden beide Peaks, die des reinen Metallclusters und des Metallhydridclusters, mit einer asymmetrischen Gaußfunktion (GRAM-CHARLIER) angefitet. Die Breite der Beladungsverteilung liegt zwischen ± 3 und ± 4 , was die massenspezifische Selektion eines Rutheniumkerns durch den Quadrupolmassenfilter möglich macht.

Die unterschiedlichen Deuteriumbelegungen wurden durch die Variation der Temperatur der Clusterquelle zwischen 90 K und 330 K erzeugt. Im konkreten Fall der nachfolgend untersuchten Spezies von $Ru_{19}D_x^-$ wurden als Temperatur 90 K, 180 K und 330 K gewählt. Es wurde auch getestet, ob die Variation des Volumenanteils des zugegebenen Deuterium im Verhältnis zu den Sputtergasen Helium und Argon zur Variation der Deuteriumbelegung genutzt werden kann. Jedoch hat die technisch mögliche Veränderung von 3-5 vol% und des Gesamtdruckes, welcher im Bereich von 0.3 bis 2 mbar modifiziert wurde, zu keiner signifikanten Änderung der Deuteriumbeladung der Cluster geführt. Daher wurde für die Erzeugung der hier gezeigten Spezies immer 3 vol% Deuterium verwendet (siehe Abbildung 21 rechts). Die Flugzeitmassenspektren in Abbildung 21 zeigen bei hohen Temperaturen eine kleine Anzahl adsorbierter D-Atome (20 ± 3), die mit abnehmender Quelltemperatur von 29 ± 4 auf 49 ± 3 zunimmt.

Die in Abbildung 22 geplotteten theoretischen modifizierten molekularen Beugungsfunktionen sM_{theo} wurden mit Strukturen berechnet, die aus Dichtefunktionaltheorierechnungen (TPSS/SVP), durchgeführt von ANNA-SOPHIA HEHN und REINHART AHLRICHS, erhalten wurden. Detailliertere Informationen zu den theoretischen Methoden können in [88] nachgelesen werden. Für den Fit mit den experimentellen Daten wurden Strukturen verwendet (siehe Tabelle 3), deren Wasserstoffbelegung nah (± 1) am Mittelwert der experimentell gemessenen Spezies liegt. Dies sind im folgenden: $Ru_{19}H_{20}^-$, $Ru_{19}H_{30}^-$ und $Ru_{19}H_{50}^-$.

Dabei ist es wichtig anzumerken, dass die Elektronenstreuamplitude von Wasserstoff bzw. Deuterium ungefähr 15-mal kleiner ist als die von Ruthenium, weshalb die experimentelle modifizierte molekulare Beugungsfunktion sM_{exp} von der Beugung am Rutheniumkern des Hydridclusters dominiert wird [42]. Daher sind Variationen der Adsorbatbeladung nicht direkt, sondern nur indirekt an der Beugungsfunktion zu erkennen. Dies bedeutet, dass die Änderung der Struktur des Rutheniumkerns detektiert wird, welche wiederum ein Resultat der Zahl adsorbierter Deuterium- bzw. Wasserstoffatomen ist. Die Anordnung der D-Atome auf der Oberfläche ist mit TIED nicht zugänglich.

Die experimentelle und theoretische modifizierte molekulare Beugungsintensität werden in Abbildung 22 verglichen. Dabei ist jeweils die beste einzelne Struktur oder für die beiden mittleren Belegungen die beste zwei-komponentige Mischung gefittet und mit den zugehörigen gewichteten Abweichungen (blaue Linie) dargestellt. Bei Betrachtung der vier Beugungsfunktionen erkennt man allein durch optischen Vergleich, dass diese sich mit zunehmender Deuteriumbeladung stark verändern. Vor allem anhand der Peaks zwischen $s = 4 \text{ \AA}^{-1}$ und $s = 6.5 \text{ \AA}^{-1}$ oder auch $s = 7 \text{ \AA}^{-1}$ und $s = 9 \text{ \AA}^{-1}$ ist eine Änderung des strukturellen Motivs der Ru-Kernstruktur deutlich erkennbar.

Der reine Ru_{19}^- Cluster ist ein geschlossenschaliger Oktaeder (octa, Abbildung 23 1. und 2. von links), wohingegen die Beugungsfunktion des deuterierten Clusters mit der höchsten Beladung, $Ru_{19}D_{49\pm 3}^-$, das beste Fitergebnis mit einem bi-ikosaedrischen Isomer ($Ru_{19}H_{50}^-$, siehe Abbildung 24), erzielt. Dieses bi-ikosaedrische Strukturmotiv (bico) des Rutheniumkerns ist ohne den adsorbierten Wasserstoff in Abbildung 23 (1. und 2. von rechts) dargestellt und besteht aus zwei ineinander geschobene 13-atomige Ikosaeder, welche sich jeweils 7 Atome teilen. Weiterhin ist diese Struktur nur wenig gegenüber einem perfekten Bi-Ikosaeder (D_{5h} -Symmetrie) verzerrt.

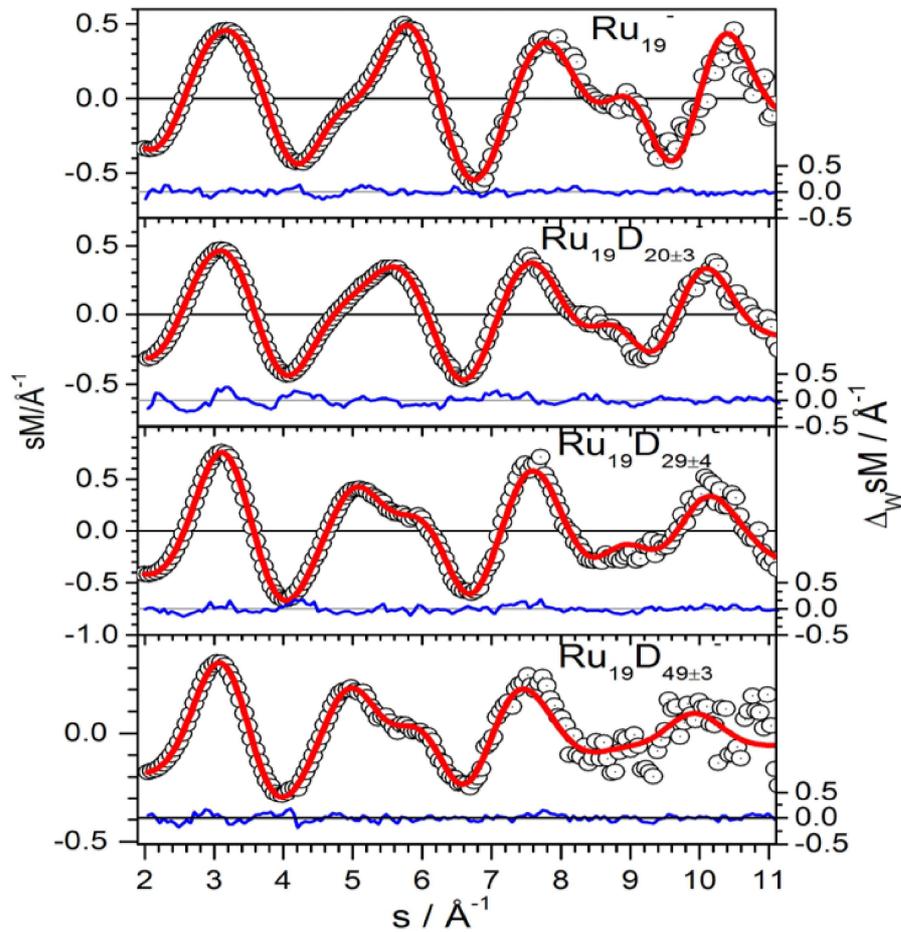


Abbildung 22: Vergleich zwischen experimenteller (schwarze offene Kreise) und theoretischer modifizierter molekularer Beugungsfunktion (rote Linie) für Ru_{19}^- und $Ru_{19}D_x^-$ mit unterschiedlichen x . Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie. [88]

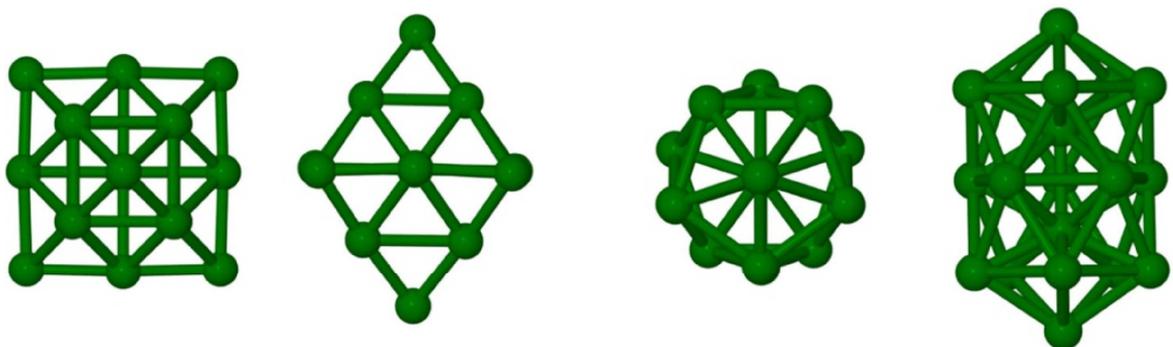


Abbildung 23: Oktaedrische (1. und 2. von links) und bi-ikosaedrische Struktur (1. und 2. von rechts) von Ru_{19}^- jeweils in Draufsicht und Seitenansicht.

Die experimentellen Daten von Clustern mit geringerer D-Beladung, $Ru_{19}D_{20\pm 3}^-$ und $Ru_{19}D_{29\pm 4}^-$, können im Gegensatz zu $Ru_{19}D_{49\pm 3}^-$ nicht mit einem Isomer allein beschrieben werden. Eine Auswertung mit einem möglichst geringen R_w -Wert ist nur mit Hilfe einer Mischung aus zwei Isomeren mit unterschiedlicher Kernstrukturen möglich.

exp. Stöchiometrie	theo. Stöchiometrie	$R_w/\%$	x_{octa}	T_Q/K
Ru_{19}^-	Ru_{19}^-	1.1	1	90
$Ru_{19}D_{20\pm 3}^-$	$Ru_{19}H_{20}^-$	3.3	0.78	330
$Ru_{19}D_{29\pm 4}^-$	$Ru_{19}H_{30}^-$	1.4	0.14	180
$Ru_{19}D_{49\pm 3}^-$	$Ru_{19}H_{50}^-$	3.1	0	90

Tabelle 3: Experimentelle und theoretische Stöchiometrie, R_w -Wert, Anteil des oktaedrischen Strukturmotivs x_{octa} beim Fit mit kleinstem R_w -Wert und die Temperatur der Clusterquelle T_q für die jeweilige Messung.

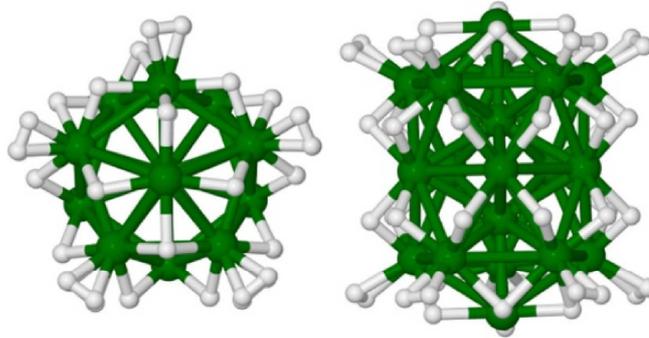


Abbildung 24: Bi-ikosaedrische Struktur von $Ru_{19}H_{50}^-$ mit der niedrigsten Energie, jeweils in Draufsicht (links) und Seitenansicht (rechts).

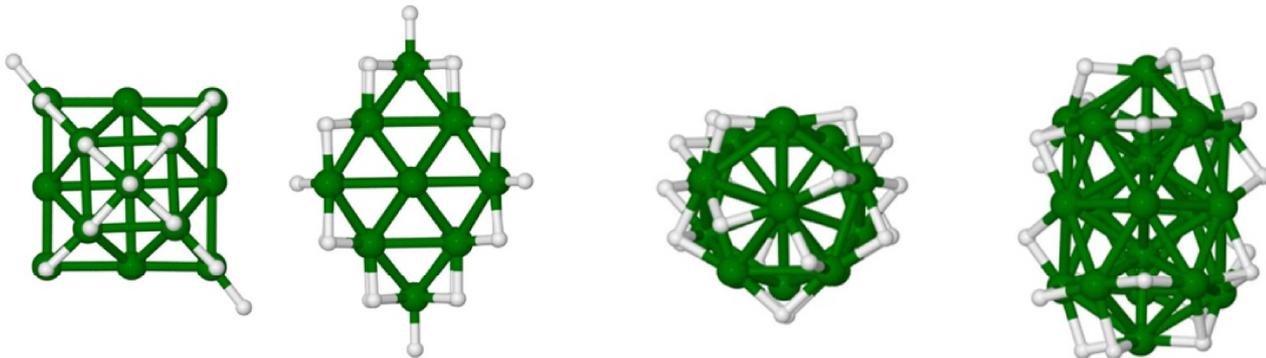


Abbildung 25: Oktaedrische (1. und 2. von links) und bi-ikosaedrische Isomere (1. und 2. von rechts) von $Ru_{19}H_{20}^-$ jeweils in Draufsicht und Seitenansicht.

Für $Ru_{19}D_{20\pm 3}^-$ bleibt das oktaedrische Motiv der Kernstruktur mit rund 78 % (siehe Tabelle 3) dominant gegenüber dem bi-ikosaedrischen Isomer, welche beide in Seiten- und Draufsicht in Abbildung 25 links beziehungsweise rechts zu sehen sind. Bei $Ru_{19}H_{29\pm 4}^-$ beherrscht der Bi-Ikosaeder das Beugungssignal mit rund 86 % (siehe Tabelle 3). Beide Isomere sind in Abbildung 26 gezeigt, der oktaedrische Rutheniumkern links, der Bi-Ikosaeder rechts.

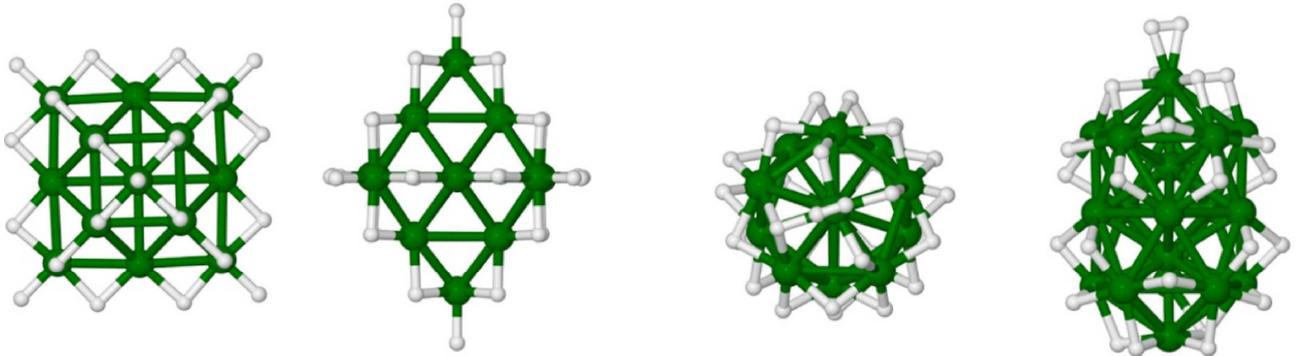


Abbildung 26: Oktaedrische (1. und 2. von links) und bi-ikosaedrische Isomere (1. und 2. von rechts) von $Ru_{19}H_{30}^-$ jeweils in Draufsicht und Seitenansicht.

Es kommt folglich im Bereich zwischen 20 und 30 Wasserstoffatomen zu einem adsorbatinduzierten Übergang von der oktaedrisch zur bi-ikosaedrisch dominierten Kernstruktur. Dabei ist die exakte Anzahl der Deuteriumatome auf dem Cluster der theoretischen Struktur nicht entscheidend, da ähnliche Ergebnisse mit größeren R_w -Werten, aber gleicher Tendenz (octa nach bico Übergang) auch mit leicht unterschiedlichen D-Belegungen oder gar unter Verwendung der in Abbildung 23 gezeigten adsorbatfreien Rutheniumstrukturmotive erreicht werden können.

Es wurden auch Strukturen getestet, bei denen der Wasserstoff in das Metallatomgerüst eindringt. Das in Abbildung 27 (links) gezeigte hochenergetische Isomer von $Ru_{19}H_{50}^-$ wurde exemplarisch ausgewählt.

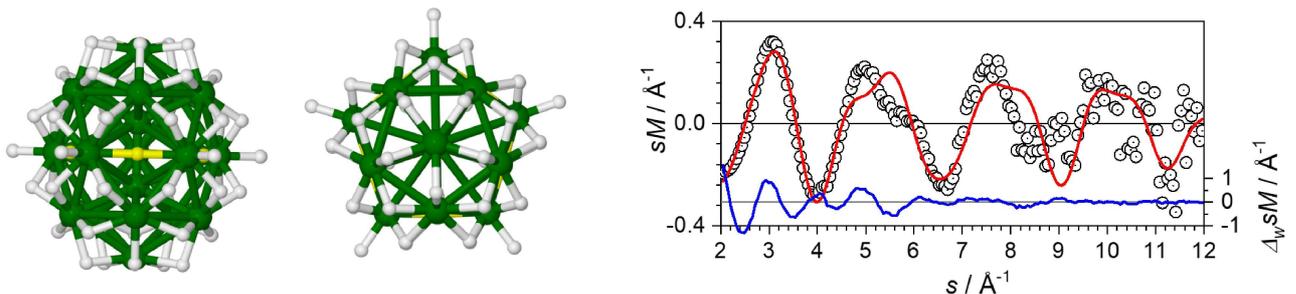


Abbildung 27: Beispiel eines Isomers für $Ru_{19}H_{50}^-$ mit einer relativen Energie von 6.31 eV und fünf H-Atomen (gelb eingefärbt) innerhalb der Kernoberfläche aus Rutheniumatomen. Das Einbringen der H-Atome resultiert in einer signifikanten Deformierung der Ru-Kernstruktur (links). Rechts ist die experimentelle (schwarze offene Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) der Struktur zu sehen. Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.

An äquatorialer Position des bi-ikosaedrischen Metallkerns sind fünf H-Atome, welche in der Abbildung gelb markiert sind, in die Kernstruktur eingebaut. Dieses Eindringen des Wasserstoff sorgt für eine merkliche Deformation des Bi-Ikosaeders, die ebenfalls in einer deutlichen Änderung der Beugungsfunktion resultiert (siehe Abbildung 27, rechts). Der R_w -Wert liegt bei 17 %. Dies zeigt, dass mit den TIED-Ergebnissen verzerrte Variationen der oktaedrischen bzw. bi-ikosaedrischen Struktur ausgeschlossen werden können, da diese Verzerrungen sich direkt in der Beugungsfunktion sM_{theo} widerspiegeln und den R_w -Wert signifikant erhöhen. Somit ist es durch die Messungen möglich, Strukturen, bei denen der Wasserstoff innerhalb des Rutheniumkerns positioniert ist, auszuschließen, da dies stets das octa- und bico-Motiv signifikant verzerrt.

Der experimentell dokumentierte Strukturwandel des Metallkerns wurde ebenfalls theoretisch behandelt [23], um eine Erklärung für dieses Phänomen geben zu können. Dazu wurden Rechnungen mit Dichtefunktionaltheorie (DFT) für reine Rutheniumclusteranionen und hydrierte Rutheniumclusteranionen für beide Struktur motive (octa und bico) durchgeführt.

Im Abstand von zwei H-Atomen wurden beginnend vom reinen Cluster bis zu einer maximalen Belegung von 40 H-Atomen die Energien beider Isomere (octa, bico) berechnet und als Differenz $\Delta E = E_{bico} - E_{oct}$ in Abbildung 28 aufgetragen.

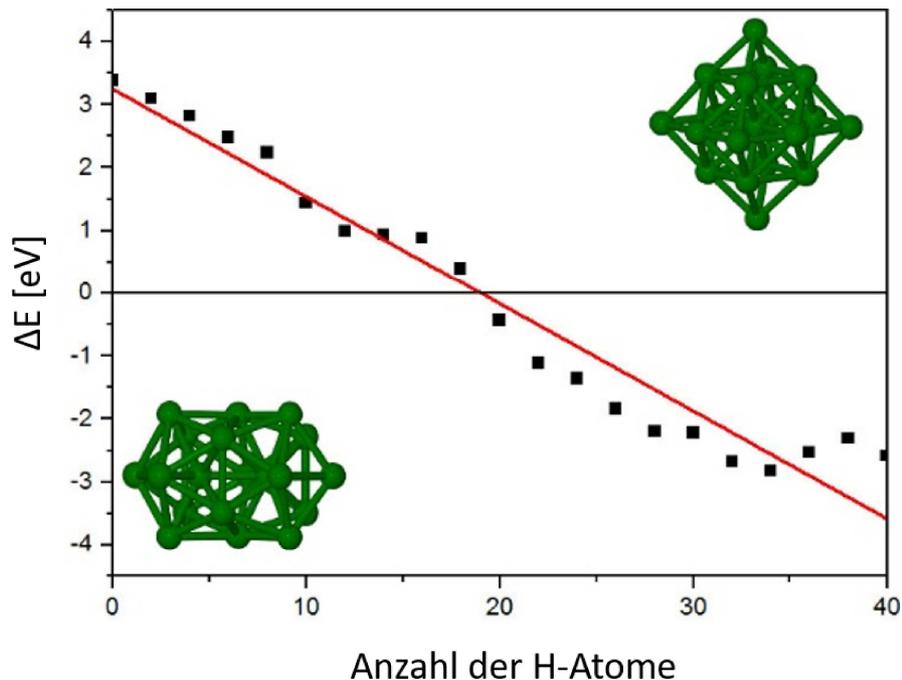


Abbildung 28: Energiedifferenzen (BP/SVP) zwischen $Ru_{19}H_x^-$ Isomeren mit bi-ikosaedrischer (bico, unten links) und oktaedrischer (octa, oben rechts) Ru Kernstruktur als Funktion der Wasserstoffbeladung. Die rote Linie ist als Leitlinie eingezeichnet [88] (modifiziert).

Das Maximum von 40 H-Atomen wurde gewählt, weil das oktaedrische Motiv im Gegensatz zum Bi-Ikosaeder bei höheren Beladungen verzerrt wurde. Diese Verzerrung ist ein Zeichen dafür, dass bei mehr als 40 H-Atomen der Oktaederkern kein lokales Minimum mehr in den Rechnungen bildet und somit die energetische Differenz der beiden Motive nicht mehr relevant ist. Zudem ist anzumerken, dass von theoretischer Seite keine Garantie für die Entdeckung des globalen Minimums

bezüglich der Bindungskonfiguration des Wasserstoffes auf dem jeweiligen Ru-Kernmotiv gegeben werden kann. Grund hierfür ist, dass die H-Atome sehr mobil auf der Oberfläche sind und folglich die Energieunterschiede der verschiedenen Konfigurationen sehr gering sind.

Indes ist der in Abbildung 28 gezeigte Trend (rote Linie) klar zu erkennen: Die Energiedifferenz fällt mit durchschnittlich 0.17 eV pro zusätzlichem H-Atom von 3.4 eV (reiner Ru-Cluster) auf -2.8 eV ($Ru_{19}H_{40}^-$). Der Nulldurchgang, welcher für den strukturellen Übergang von octa nach bico steht, liegt bei ungefähr 20 adsorbierten H-Atomen auf dem Cluster. Dieser theoretisch berechnete Übergang fällt mit dem durch das Experiment vorhergesagten Übergang zusammen.

Außerdem wurde eine Analyse der Adsorptionsenergien zwischen Ruthenium und Wasserstoff vorgenommen. Da für beide Motiven (bico, octa) Strukturen gefunden wurden, bei denen der Wasserstoff bevorzugt atomar an das Ruthenium bindet, wurde zunächst die Adsorptionsenergie eines einzelnen H-Atoms abhängig vom Adsorptionsplatz berechnet. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Tabelle 29 aufgelistet und die benachbarte Abbildung der beiden Kernstruktur motive demonstriert den Ort des jeweiligen Adsorptionsplatzes.

Bindungs- motiv	Adsorptions- platz	E_{ads}^{octa} [eV]	E_{ads}^{bico} [eV]
einzeln (η)	A1		
	A2	-0.47	
	A3		
gebrückt (μ)	E1	-0.43	-0.78
	E2		-0.70
	E3		-0.71
	E4		
fcc (μ_3)	F1	-0.41	-0.69
	F2		
	F3		

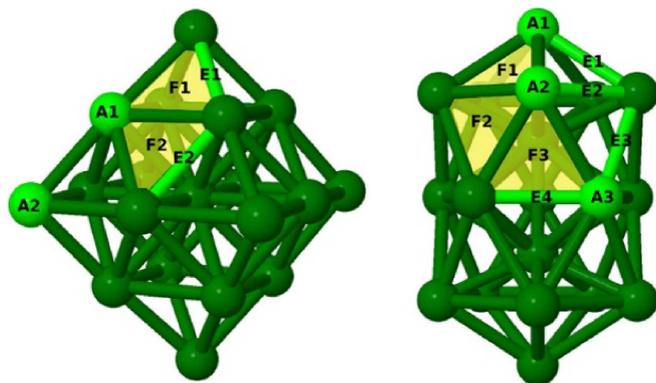


Abbildung 29: Adsorptionsenergien von Wasserstoff für Ru_{19}^- . Adsorptionsplätze sind in der benachbarten Graphik für den Oktaeder (links) und den Bi-Ikosaeder (rechts) von Ru_{19}^- veranschaulicht [88].

Für das oktaedrische Motiv geht aus den Rechnungen klar hervor, dass das H-Atom bevorzugt 'on top' (η , -0.47 eV) dicht gefolgt von einer zweifach-koordinierten gebrückten Position (μ , -0.43 eV) und der dreifach-koordinierten Position (μ_3 , -0.41 eV) an den Ru-Kern bindet. Beim Kernmotiv des Bi-Ikosaeders liegen die Adsorptionsenergien im Bereich von -0.69 eV bis -0.78 eV und somit betragsmäßig wesentlich höher als beim oktaedrischen Motiv. Die Präferenz für zweifach-koordinierte verbrückte Adsorptionsplätze entlang der pentagonalen Kappen des Bi-Ikosaeders ist ersichtlich. Bei höheren Wasserstoffbeladungen sind nicht nur alle Bindungsmotive vertreten, sondern bei Beladungen von ≥ 30 H-Atome wurden auch chemisorbierte H_2 Moleküle (η^2 Bindung) beobachtet. Im nächsten Schritt wurde die Adsorptionsenergie nach

$$E_{ads}(x) = \frac{1}{x} \left(E_{Ru_{19}H_x^-} - E_{Ru_{19}^-} - \frac{x}{2} E_{H_2} \right) \quad (60)$$

für das x-te Wasserstoffatom berechnet. In Abbildung 30 sind die Ergebnisse für $x = 2 - 40$ (mit $\Delta x = 2$) für den oktaedrischen Ru-Kern (schwarze Quadrate) und den bi-ikosaedrischen Kern (rote Kreise) aufgetragen. Zusätzlich ist jeweils ein linearer Fit durch die Datenpunkte eingezeichnet

(schwarze bzw. rote gestrichelte Linie).

Die aus Tabelle 29 ablesbare Differenz zwischen den Adsorptionsenergien für ein H-Atom auf dem Ru-Oktaeder und dem Ru-Bi-Ikosaeder setzt sich für größere H-Beladungen fort wie man anhand der Abbildung 30 erkennen kann. Der Trend, dass der Absolutwert der Adsorptionsenergie eines jeden weiteren Wasserstoffatoms für das bi-ikosaedrische Motiv immer höher ist als für das oktaedrische Motiv, ist deutlich. Diese von der Zahl der H-Atome weitgehend unabhängige Energiedifferenz beträgt rund 0.17 eV. Sie ist die Triebkraft für die Umwandlung der Ru-Kernstruktur. Der Abfall des Betrags der Adsorptionsenergie mit zunehmender H-Beladung hängt mit der lateralen Abstoßung zwischen den H-Atomen zusammen, die mit steigender Dichte der H-Atome auf der Oberfläche dominanter wird. Des Weiteren ist von einer Unsicherheit der Energieachse (y-Achse) auszugehen, da unter Umständen das globale Minimum für jede Belegungskonfiguration nicht gefunden wurde. Schließlich ist bei der Berechnung der Adsorptionsenergien auf Grund der verwendeten Methode (BP86/SVP) eine Unsicherheit zu erwarten die größer als die jeweiligen Energiedifferenzen zwischen zwei Datenpunkten in Abbildung 30 einzuschätzen ist. Da hier jedoch keine Absolutwerte, sondern die Differenz der Adsorptionsenergien, also ein relativer Bezug, verglichen wird, haben diese Unsicherheiten keinen signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse.

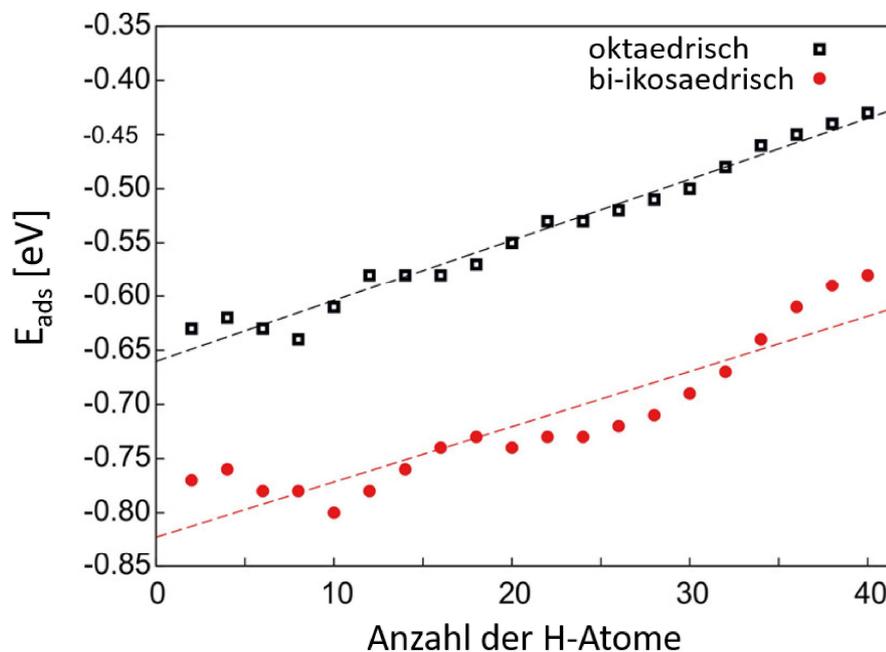


Abbildung 30: Mittlere Adsorptionsenergie des Wasserstoffs von $Ru_{19}H_x^-$ (nach Gl. 60) aufgetragen über der Anzahl der adsorbierten H-Atome, für den Oktaederkern (schwarze Quadrate) und den Bi-Ikosaederkern (rote Kreise). Die gestrichelten Geraden sind lineare Anpassungen der jeweiligen Daten [88] (modifiziert).

Abschließend soll nun noch ein Vergleich der hier präsentierten Rechnungen und Messungen mit dem von HAMMER et al. vorgestellten d-Bandzentrum Modell angestellt werden. Für die Entwicklung des Modells wurde die Stärke der Interaktion zwischen Adsorbatmolekülen und verschiedenen Übergangsmetalloberflächen über deren reaktiver Stärke aufgetragen. Dabei wurde die Stärke der Interaktion durch die Adsorptionsenergie und die reaktive Stärke des Metalls als Differenz zwischen d-Bandzentrum und Fermi-Niveau definiert. Bei Auftragung der Adsorptionsenergie über

dem Abstand des d-Bandzentrums zum Fermi-Niveau stellten HAMMER et al. fest: Je näher das metallische d-Band am Fermi-Niveau liegt, desto stärker ist die Interaktion des Metalls mit den Adsorbaten und desto höher sind die Bindungsenergien zwischen Metall und selbigem [89]. Die Bindungsenergie E_b ist hier als Energie definiert, die zum Brechen der Bindung zwischen Metall und Wasserstoff aufgewendet werden muss: $E_b = -E_{ads}$.

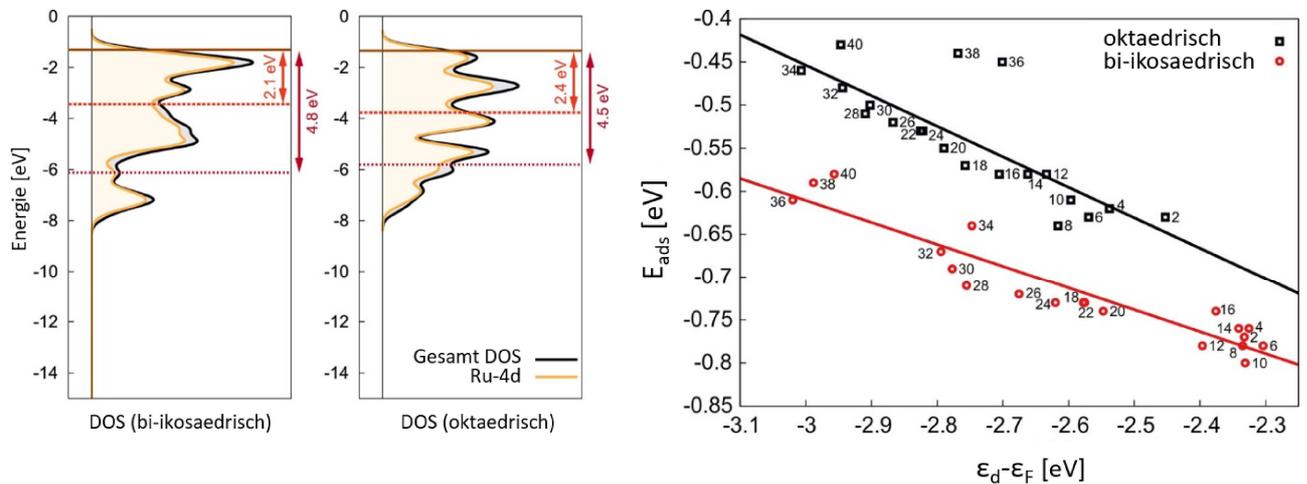


Abbildung 31: **Links:** Zustandsdichte (DOS, density of states) und d-Bandzentrum für beide Struktur motive von Ru_{19}^- : Oktaeder und Bi-Ikosaeder. Der Beitrag des 4d-Atomorbitals zur Gesamtzustandsdichte ist in gelb, das Fermi-Niveau ist als braune horizontale Linie eingezeichnet. Das d-Bandzentrum der Oberflächenatome ist in hellrot, das der Kernatome in dunkelrot gekennzeichnet. **Rechts:** Darstellung der Adsorptionsenergie über der energetischen Position des d-Bandzentrums relativ zum Fermi-Niveau ($\varepsilon_d - \varepsilon_F$) für beide Struktur motive. Die H-Beladung ist jeweils neben den Datenpunkten angegeben. [88]

Die berechneten Zustandsdichten (DOS) und d-Bandzentren für Oberflächenatome und Kernatome der beiden Struktur motive (octa und bico) werden in Abbildung 31 (links) graphisch dargestellt. Das d-Bandzentrum aller Oberflächenatome des Metallclusters liegt für den Bi-Ikosaeder mit 2.1 eV näher am Fermi-Niveau als das des Oktaeders mit 2.4 eV. Dies deckt sich mit dem von HAMMER et al. vorgeschlagenen Modell, da der Bi-Ikosaeder höhere Bindungsenergien hat (siehe Tabelle 29) und damit für die Oberflächenatome als favorisiertes Struktur motiv für die Wasserstoffadsorption gilt.

Final wurde der Abstand des d-Bandzentrums zum Fermi-Niveau auch für höhere H-Beladungen berechnet, was in Abbildung 31 (rechts) zu sehen ist. Zum einen sind für alle Beladungen die relative Position des d-Bandzentrums (relativ zum Fermi-Niveau) bis auf wenige Ausnahmen ($x = 36, 38, 40$) kleiner für das bi-ikosaedrische Motiv, zum anderen konnte eine lineare Abhängigkeit zwischen der Adsorptionsenergie und der relativen Position des d-Bandzentrums gefunden werden. Letztere wurde bereits in anderen veröffentlichten theoretischen Arbeiten für unterschiedlich große Rutheniumcluster vorgeschlagen [83, 87]. Die hier gefundene Relation zur Wasserstoffbeladung konnte jedoch erstmals gezeigt werden.

6.2 Strukturänderung von Ru_{14}^- - Ein Phasengleichgewicht?

Das in Abbildung 32 gezeigte Massenspektrum von Ruthenium- und Rutheniumdeuteridclusteranionen wurde mit dem Flugzeitmassenspektrometer gemessen und demonstriert exemplarisch die unterschiedlichen Deuteriumbeladungen von Ru_{14}^- , welche im nachfolgenden Kapitel präsentiert werden. Zur Produktion der Cluster wurde wie bei Ru_{19}^- ein Rutheniumtarget verwendet und Deuterium im hinteren Teil des Aggregationsrohrs eingeleitet. Es wurde im Gegensatz zu den Messungen im Kapitel von Ru_{19}^- noch bei zwei weiteren Quellentemperaturen, 260 K und 220 K, Massenspektren und Elektronenbeugungsmessungen durchgeführt. Da die Anzahl der adsorbierten Deuteriumatome mit der Clustergröße steigt, liegen die D-Belegungen bei den jeweiligen Quellentemperaturen unterhalb der Werte von Ru_{19}^- .

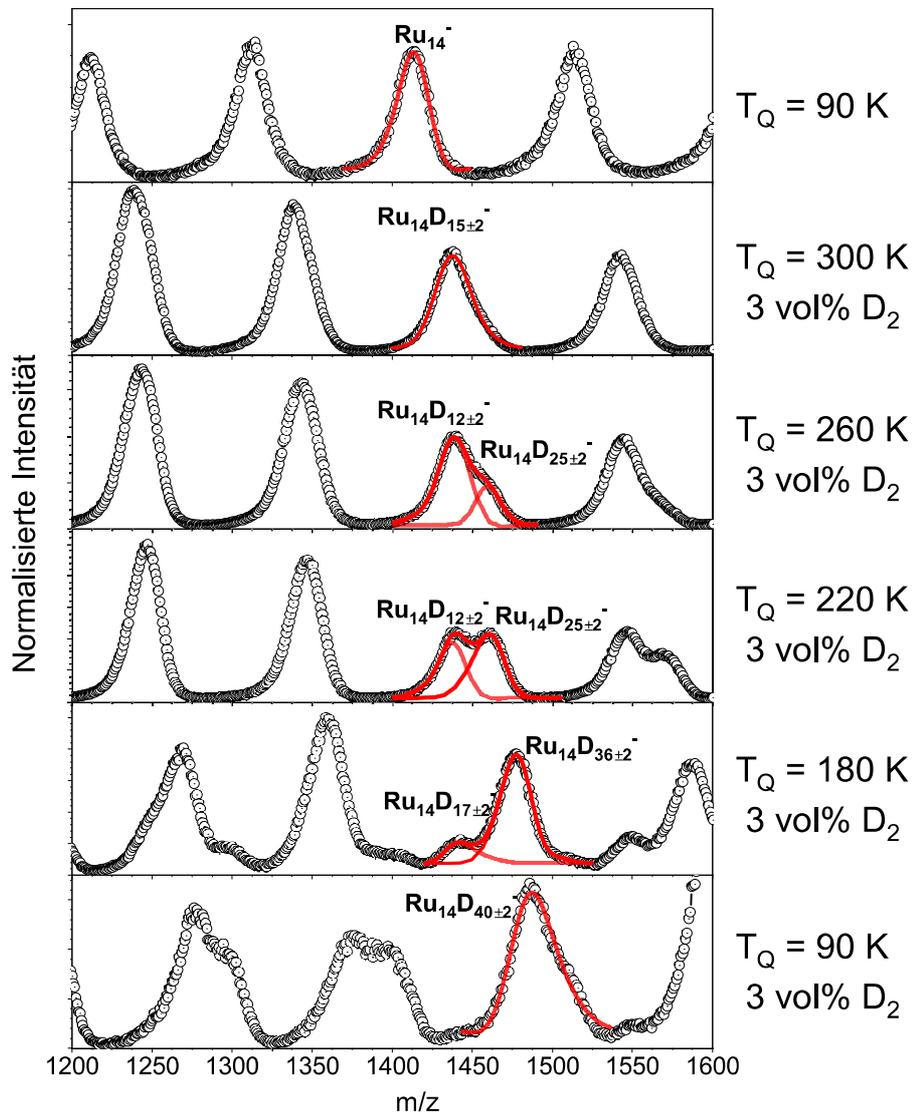


Abbildung 32: Massenspektren aufgenommen mit dem Flugzeitmassenspektrometer (TOF) von reinem Ru_{14}^- (oben) und $Ru_{14}D_x^-$ unter Angabe der jeweiligen Quellentemperatur T_Q und des Volumenanteils D_2 .

Da das Deuterium an Oberflächenatomen adsorbiert und deren Zahl bei $n = 14$ unterhalb derer von $n = 19$ liegt, ist diese Relation zu erwarten. Wie im Falle von Ru_{19}^- nehmen die Wasserstoffbeladungen der Cluster mit abnehmender Quellentemperatur von 15 ± 2 bei 300 K bis 40 ± 2 bei 90 K zu.

Zur Bestimmung der mittleren Zahl an adsorbierten D-Atomen wurden gleich dem Prozedere bei Ru_{19}^- die jeweiligen Massenspektren mittels einer asymmetrischen Peakfunktion (Gram-Charlier) angefitet und die Verschiebung zum reinen Ru_{14}^- berechnet. Für die Angabe der Verteilung der Belegung wurden die beiden Halbwertsbreiten (FWHM) voneinander subtrahiert. Als kleinste Unsicherheit der Belegung wurde dabei auf Grund der Auflösung der TOF-Spektren der Wert ± 2 definiert.

Die Bandbreite der Belegung von Ru_{14}^- reicht von 12 ± 2 bis 40 ± 2 , was klein genug ist für die Selektion eines einzelnen massenseparierten Rutheniumkerns für das Beugungsexperiment durch den QMS.

Die unterschiedlichen Deuteriumbelegungen, welche in Abb. 32 von oben nach unten gezeigt sind, wurden wie bei Ru_{19}^- durch die Variation der Clusterquellentemperatur erreicht. Hier wurde im Bereich zwischen 90 K und 300 K Messungen aufgenommen. Auch hier wurde versucht, die Belegung durch die Menge bzw. den Volumenanteil des Deuteriums am Gesamtgasfluss der Quelle zu beeinflussen. Jedoch hatte auch für Ru_{14}^- weder die Variation des Gesamtdruckes (0.3-2 mbar) noch des Volumenanteils D_2 (3-5%) einen signifikanten Einfluss auf die Belegung. Die Auswertung der TOF-Massenspektren in Abbildung 32 zeigt, dass zwischen der einzelnen niedrigen Belegungszahl für hohe Temperaturen (300 K, zweites Spektrum von oben) und der einzelnen Belegungszahl für niedrige Temperaturen (90 K, unterstes Spektrum) eine Reihe intermediärer Deuteriumbelegungen zu finden sind.

Im Temperaturbereich der Quelle zwischen 260 K und 180 K ist keine kontinuierliche Zunahme der D-Belegung wie bei Ru_{19}^- zu erkennen, sondern zwei klar trennbare Belegungen. Diese ändern bei Variation der Quellentemperatur sowohl ihre zentrale D-Belegung als auch ihr Intensitätsverhältnis. Während für höhere Temperaturen in der Quelle der Rutheniumcluster mit 12 ± 2 D-Atomen die dominierende Spezies gegenüber der schwereren Kospezies mit 25 ± 2 Deuterium ist, verschiebt sich diese Relation über einen Bereich gleicher Peakintensitäten bei 220 K (mittleres Spektrum) hin zu einem Versatz des Peakpaares und einer Dominanz der höheren Deuteriumbelegung mit 36 ± 2 D-Atomen gegenüber der kleineren Belegung 17 ± 2 .

Die in Abbildung 33 gezeigten Beugungsmessungen wurden bei 300 K und 90 K mit je 3 vol% Deuterium in der Quelle durchgeführt. Dabei wurden neben der Messung ohne Deuterium eine mit geringer D-Belegung, $Ru_{14}D_{14\pm 3}^-$ (300 K), und eine mit hoher Belegung, $Ru_{14}D_{38\pm 2}^-$, aufgenommen. Der Temperaturbereich des Doppelpeaks wird im späteren Verlauf dieses Kapitels behandelt.

Die zur Berechnung der theoretischen modifizierten molekularen Beugungsfunktion sM_{theo} (rote Linien) benötigten Modellstrukturen wurden mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (TPSS/def2-SVP) erstellt [23].

Jeder der in Abbildung 33 gezeigten Fits der modifizierten molekularen Beugungsfunktion (sM) wurde mit einer einzelnen Stöchiometrie durchgeführt, deren Wasserstoffgehalt nah am experimentellen Mittelwert der Verteilung liegt ($Ru_{14}D_{14}^-$ und $Ru_{14}D_{38}^-$).

Die experimentelle und theoretische modifizierte molekulare Beugungsintensität des reinen Rutheniumclusteranions und der deuterierten Rutheniumclusteranionen sind in Abbildung 33 gezeigt. Es handelt sich um einkomponentige Anpassungen, bei denen jeweils die beste Struktur angepasst wurde. Schon durch optischen Vergleich der Beugungsfunktionen ist zu erkennen, dass die obere

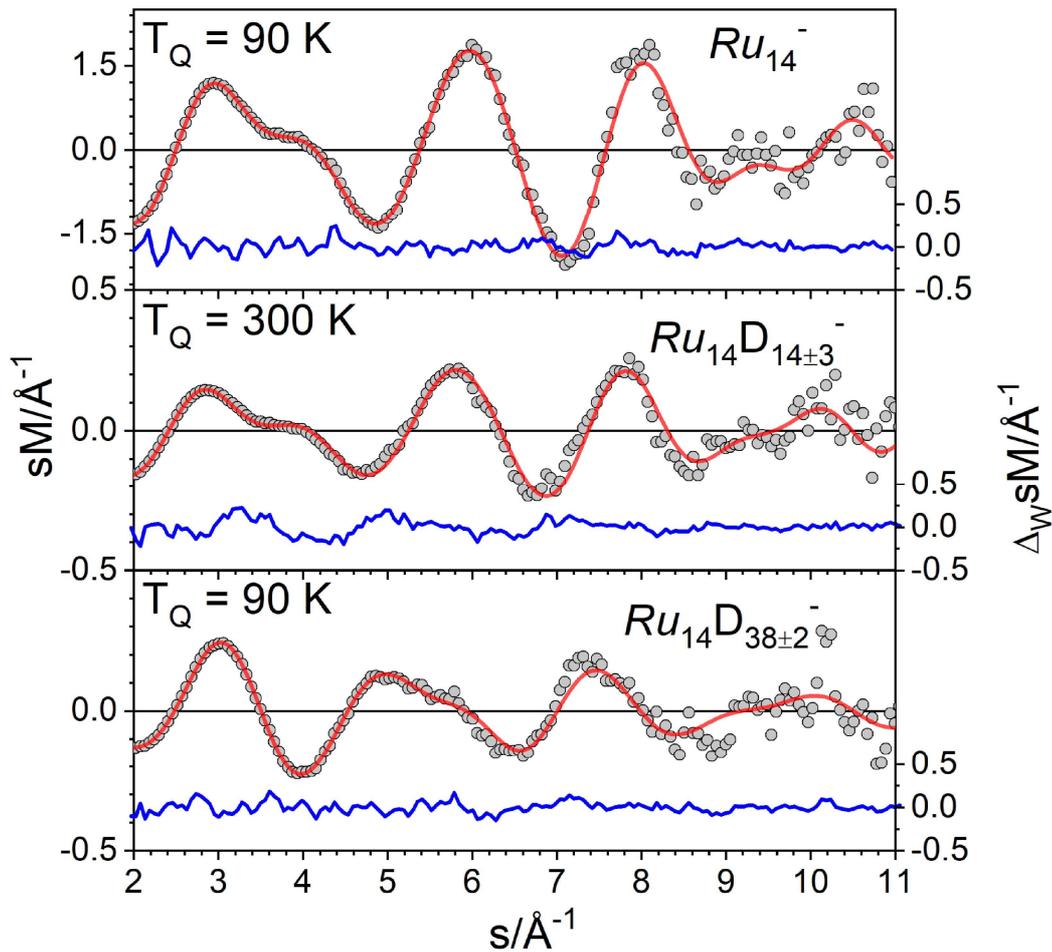


Abbildung 33: Vergleich von experimenteller (graue Kreise) und theoretischer modifizierter molekularer Beugungsfunktion (rote Linie) für Ru_{14}^- und $Ru_{14}D_x^-$ mit unterschiedlichen x und T_Q . Die blaue Kurve zeigt jeweils die gewichteten Abweichungen zwischen Theorie und Experiment.

und mittlere Beugungsfunktion beinahe identisch sind, die untere sich jedoch signifikant von den anderen beiden unterscheidet. Es ist für das maximal gemessene x eine deutliche Änderung des strukturellen Motivs des Ru-Kerns erkennbar.

Während der reine Ru_{14}^- Cluster das abgeschlossene hexagonal-doppelschichtige Motiv (hex, Abbildung 34 links) besitzt, ändert sich die Struktur des Ru-Kern bei hoher Wasserstoffbeladung zu einem ikosaedrischen Motiv (ico). Die hexagonal doppelschichtige Struktur weist eine C_{2h} Symmetrie auf. Die ikosaedrische Struktur, dargestellt rechts in Abbildung 34, besteht aus einem nahezu perfekten Ikosaeder aus 13 Atomen und einem Adatom, welches äquatorial an den Ikosaeder bindet. Das zur Anpassung genutzte Isomer, $Ru_{14}H_{38}^-$ ist in Abbildung 35 gezeigt.

Bei niedriger D-Belegung, $Ru_{14}H_{14\pm 3}^-$, bleibt das hexagonal-doppelschichtige Motiv des reinen Clusteranions erhalten. Dies ist sowohl an der Beugungsfunktion (siehe Abb. 33 mittig) als auch an der Struktur des Isomers mit der geringsten Energie und dem kleinsten R_w -Wert (siehe Abb.

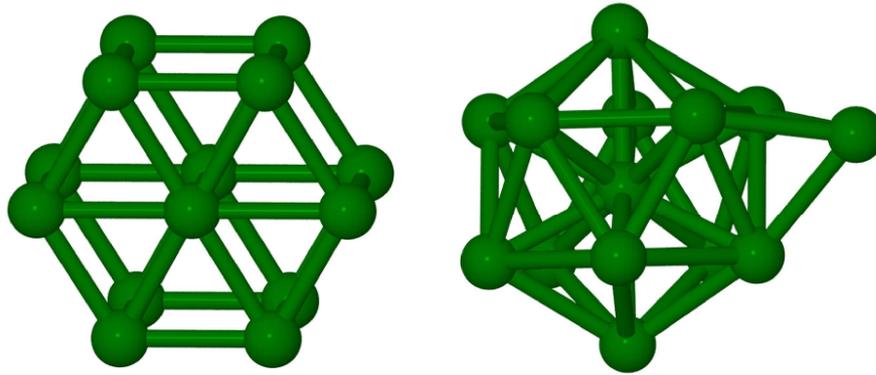


Abbildung 34: Hexagonal doppelschichtige (links) und ikosaedrische Struktur von Ru_{14}^- .

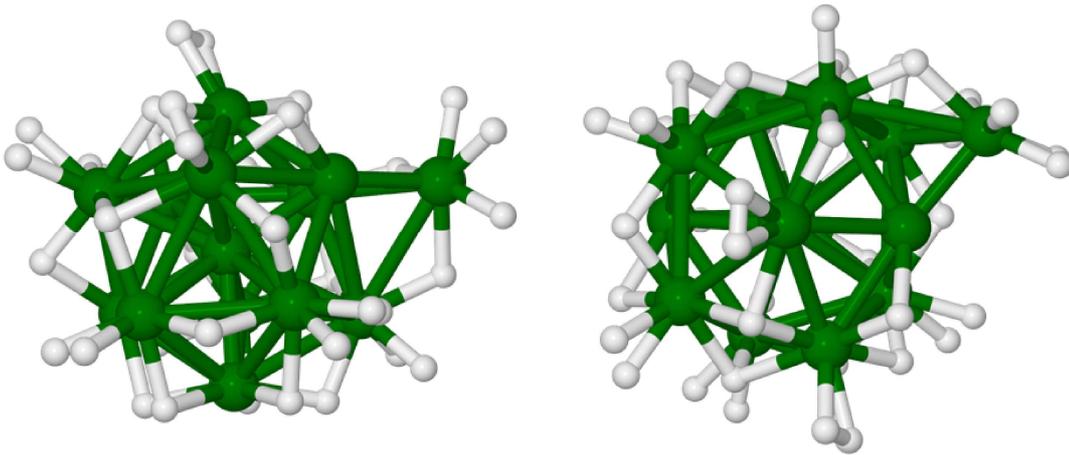


Abbildung 35: Ikosaedrische Struktur von $Ru_{14}H_{38}^-$ mit der niedrigsten Energie, jeweils in Seitenansicht (links) und Draufsicht (rechts).

exp. Stöchiometrie	theo. Stöchiometrie	$R_w/\%$	T_Q/K
Ru_{14}^-	Ru_{14}^-	2.0	90
$Ru_{14}D_{14\pm 3}^-$	$Ru_{14}H_{14}^-$	3.4	300
$Ru_{14}D_{38\pm 2}^-$	$Ru_{14}H_{38}^-$	2.6	90

Tabelle 4: Experimentelle und theoretische Stöchiometrie, R_w -Wert und die Temperatur der Clusterquelle T_Q für die jeweilige Messung.

36) zu erkennen. Die zugehörigen R_w -Werte, Stöchiometrien und Quellentemperaturen T_Q sind in Tabelle 4 dokumentiert. Es muss folglich zwischen 14 und 38 D-Atomen zu einer Strukturumwandlung des Ru-Kerns von hexagonal-doppelschichtig zu ikosaedrisch kommen.

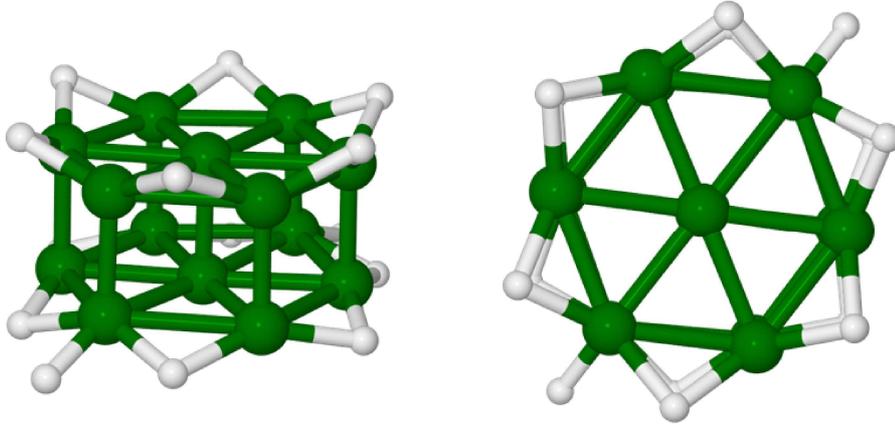


Abbildung 36: Hexagonal-doppelschichtige Struktur von $Ru_{14}H_{14}^-$, jeweils in Seitenansicht (links) und Draufsicht (rechts).

Diese experimentell beobachtete Strukturänderung wurde mit Hilfe von Dichtefunktionalrechnungen [23] zu beiden Kernstrukturmotiven (hex und ico) bestätigt. Dazu wurden die Energien der beiden Struktur motive für Belegungen von 0 bis 40 H-Atome mit einem Datenpunkt abstand von zwei H-Atomen berechnet und die Differenz gebildet: $\Delta E = E_{ico} - E_{hex}$. Diese Differenz ist in Abbildung 37 über der jeweiligen H-Beladung aufgetragen. Wie im Fall von Ru_{19}^- ist auch hier anzumerken, dass zum einen keine Garantie für die Entdeckung des globalen energetischen Minimums gegeben werden kann und zum anderen oberhalb von 40 H-Atomen für das hex-Motiv kein lokales Minimum mehr gefunden wurde.

Die Energiedifferenz fällt mit ungefähr 0.19 eV pro H-Atom vom reinen Cluster (≈ 4.6 eV) bis zu $Ru_{14}H_{40}^-$ (≈ -2.5 eV). Der Nulldurchgang liegt zwischen 24 und 26 adsorbierten H-Atomen und stimmt mit den experimentellen Vorhersagen überein. Des Weiteren ist sowohl die energetische Präferenz für das hexagonale Motiv bei einer Belegung von 14 ± 3 als auch die Bevorzugung des ikosaedrischen Struktur motivs bei 38 ± 2 H-Atomen aus den Rechnungen beziehungsweise dem Diagramm ablesbar.

Als nächstes wurde eine Analyse der Adsorptionsenergien durchgeführt. Dazu wurde mittels der Formel

$$E_{ads}(x) = \frac{1}{x} \left(E_{Ru_{14}H_x^-} - E_{Ru_{14}^-} - \frac{x}{2} E_{H_2} \right) \quad (61)$$

die Adsorptionsenergie des x-ten H-Atoms für beide Struktur motive berechnet.

In Abbildung 38 sind die Ergebnisse obiger Gleichung für $x = 2 - 40$ mit einer Schrittgröße von $\Delta x = 2$ aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die mittleren Adsorptionsenergien über den gesamten Wertebereich von x für die ikosaedrische Struktur höhere Absolutwerte haben als für die hexagonale Struktur. Zwar beträgt die Differenz bis zum 10-ten H-Atom nur rund 0.05 eV, aber schon beim zwanzigsten Wasserstoffatom ist diese auf 0.20 eV angewachsen, was sich bis $x = 40$ nicht mehr signifikant verändert.

Die tendenzielle Abnahme der Absolutwerte der Adsorptionsenergie mit zunehmender Belegung des Clusters ist bei beiden Motive gleich, jedoch beim hexagonalen Motiv etwas stärker als beim ikosaedrischen Motiv, was anhand der unterschiedlichen Steigung der linearen Anpassungen (ge-

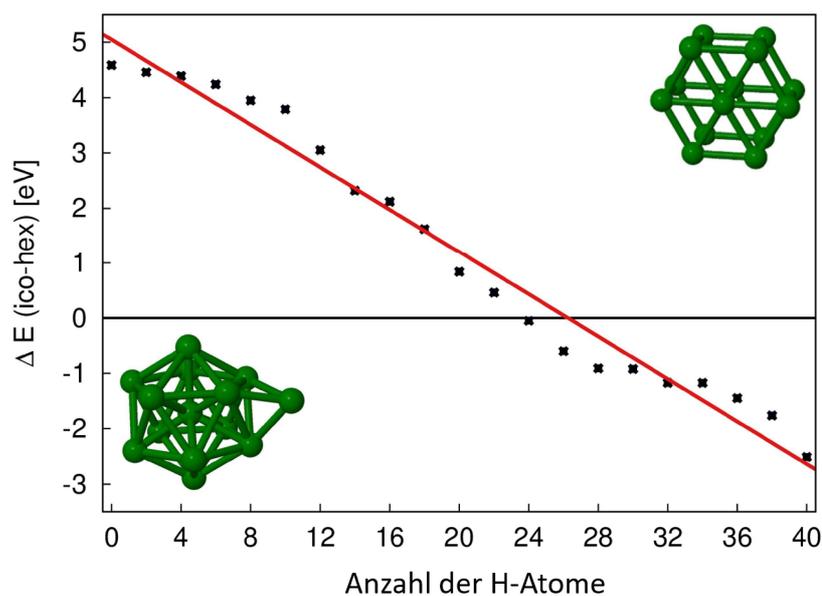


Abbildung 37: Energiedifferenzen (BP86/def2-SVP) zwischen $Ru_{14}H_x^-$ Isomeren mit ikosaedrischer (ico, unten links) und hexagonal-doppelschichtiger (hex, oben rechts) Ru Kernstruktur als Funktion der Wasserstoffbeladung. Die rote Linie ist als Leitlinie eingezeichnet.

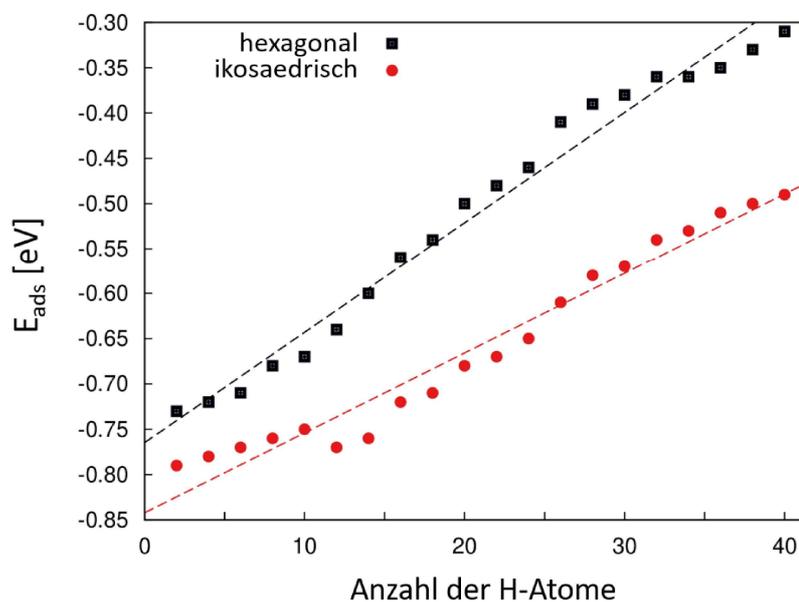


Abbildung 38: Mittlere Adsorptionsenergie des Wasserstoffs auf $Ru_{14}H_x^-$ (nach Gl. 61) aufgetragen über der Anzahl der adsorbierten H-Atome, für den hexagonal-doppelschichtigen Kern (schwarze Quadrate) und den ikosaedrischen Kern (rote Kreise). Die gestrichelten Geraden sind lineare Anpassungen der jeweiligen Daten.

strichelte Linien) zu erkennen ist. Diese Abnahme deutet auf laterale Abstoßungen zwischen den H-Atomen auf der Oberfläche des Clusters hin, welche beim ikosaedrischen Kern weniger ausgeprägt sind.

Der Unterschied zwischen der experimentellen Beobachtungen bei Ru_{19}^- und denen in diesem Kapitel vorgestellten von Ru_{14}^- ist der Bereich, in welchem die beiden möglichen Motive energetisch nah beieinander liegen (zwischen $x = 24$ und $x = 26$): Während sich bei Ru_{19}^- das Signal des hydrierten Rutheniumclusteranions im TOF-Massenspektrum (siehe Abbildung 21) mit zunehmender Wasserstoffbeladung als einzelner Peak immer weiter zu größeren m/z -Werten verschoben hat, wurde bei Ru_{14}^- ein Doppelpack beobachtet.

Wie bereits im Massenspektrum in Abbildung 32 zu sehen ist, weisen die Spektren des mittleren Temperaturbereichs (von 180 K bis 260 K) zwei unterschiedliche Verteilungen von D-Belegungen auf. Für die strukturelle Untersuchung durch Elektronenbeugung wurden die beiden Spezies mit Hilfe des Quadrupolmassenfilters voneinander isoliert in die Paulfalle geladen und untersucht (siehe Abb. 39).

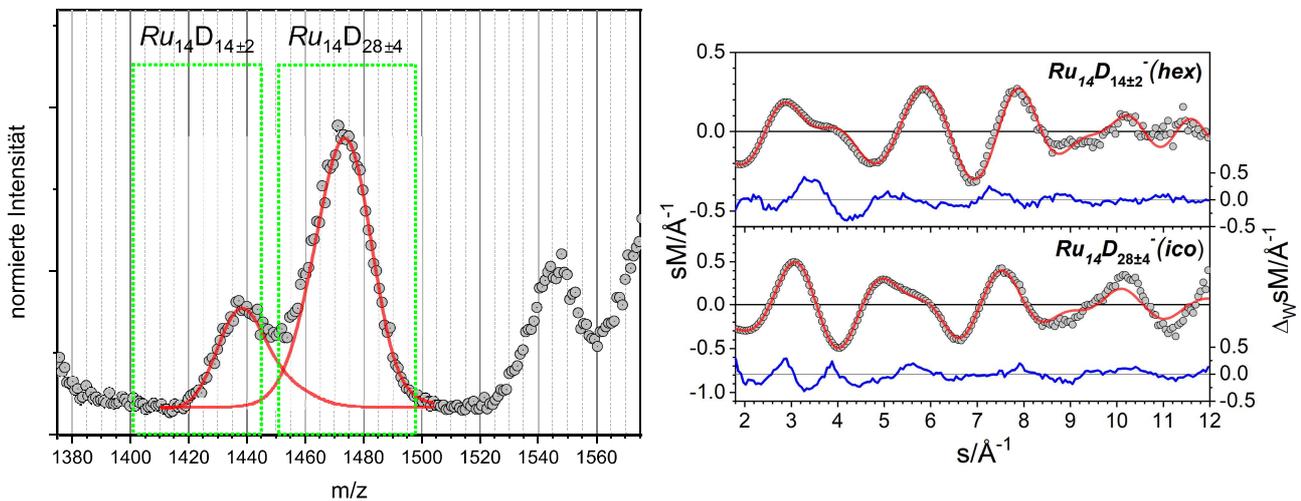


Abbildung 39: Vergleich der experimentellen (graue Kreise) und theoretischen modifizierten molekularen Beugungsfunktion (rote Linie) für $Ru_{14}D_{14\pm 2}^-$ und $Ru_{14}D_{28\pm 4}^-$. Die blaue Kurve in beiden Diagrammen zeigt die gewichteten Abweichungen. Die Fits wurden mit den in Abb. 36 und Abb. 40 gezeigten Isomeren erstellt. Links sind anhand eines TOF-MS die vom QMS selektierten Massenfenster (grüne gestrichelte Kästen) für die rechts gezeigten Beugungsfunktionen dargestellt.

Während die Beugungsfunktion der Cluster mit niedriger Deuteriumbeladung (siehe Abbildung 39, oben) klare Erkennungsmerkmale der hexagonal-doppelschichtigen Kernstruktur zeigt, kann die Beugungsfunktion der Spezies mit höherer D-Beladung (siehe Abbildung 39, unten) am besten mit der ikosaedrisch-basierten Kernstruktur angefitet werden. Für beide Fits der molekularen modifizierten Beugungsfunktion wurde eine Kernstruktur bedeckt mit einer spezifischen Menge an Wasserstoffatomen nahe des zuvor ermittelten experimentellen Mittelwerts der Messung genutzt, die in Abbildung 36 beziehungsweise 40 zusehen ist.

Die Stöchiometrien, R_w -Werte und die genutzte Quelltemperatur T_Q der beiden Messungen der Doppelpackspezies sind in Tabelle 5 gelistet.

Anzumerken ist, dass auch bei diesen Messungen ähnliche R_w -Werte unter Verwendung der reinen Kernstrukturmotive ohne Wasserstoffatome (siehe Abb. 34) oder geringfügig vom Experiment ab-

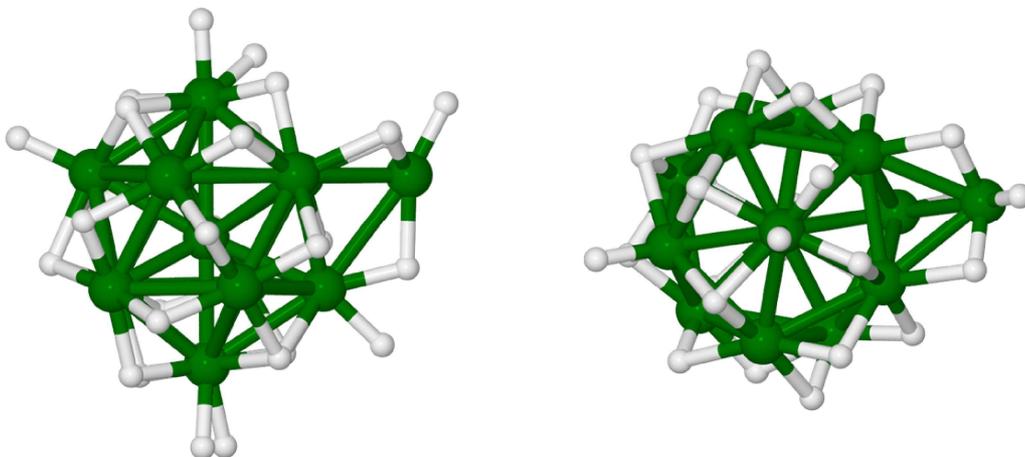


Abbildung 40: Energetisch günstigstes Isomer von $Ru_{14}H_{28}^-$ mit ikosaedrischem Strukturmotiv, jeweils in Seitenansicht (links) und Draufsicht (rechts).

exp. Stöchiometrie	theo. Stöchiometrie	$R_w/\%$	T_Q/K
$Ru_{14}D_{14\pm 2}^-$	$Ru_{14}H_{14}^-$	2.8	180
$Ru_{14}D_{28\pm 4}^-$	$Ru_{14}H_{28}^-$	1.9	180

Tabelle 5: Experimentelle und theoretische Stöchiometrie, R_w -Wert und die Temperatur der Clusterquelle T_Q .

weichender Zahl an H-Atomen erzielt werden können. Schließlich können auch hier Strukturen mit Wasserstoffatomen innerhalb des Metallatomkerns ausgeschlossen werden, da die resultierenden deformierten Strukturen keine R_w -Werte unterhalb von 5 % liefern.

Die Observation zweier parallel auftretenden Wasserstoffbeladungen eines Übergangsmetallclusters ist bemerkenswert und neu. Dieses Phänomen wurde im experimentell zugänglichen Temperaturbereich der Magnetronsputterquelle neben Ru_{14}^- auch für Ru_{12}^- , Ru_{13}^- und Ru_{15}^- beobachtet, was im Massenspektrum in Abb. 32 gut zu erkennen ist. Beim ebenfalls gemessenen System von $Ru_{19}D_x^-$ konnte diese Art des parallelen Auftauchens zweier separierter D-Beladungen nicht entdeckt werden.

Zur Gewinnung eines tieferen Verständnisses dieses Phänomens wurden Rechnungen [23] zur freien Enthalpie des Systems durchgeführt. Dazu wurde folgende Reaktionsgleichung zugrunde gelegt:



Dabei müssen 2a und 2b jeweils ganze Zahlen sein, für c gilt $1 > c > 0$ und die Nebenbedingung $z = b + c(a - b)$ muss erfüllt sein. Die freie Enthalpie ΔG wurde nun für unterschiedliche Temperaturen und Werte von z und c berechnet. Anschließend wurde für z-Werte im Bereich des Strukturübergangs ($z = 24$) nach dem tiefsten Minimum der freien Enthalpie beider Struktur motive (hex, ico) unter Variation von c gesucht. In Abbildung 41 ist unter Berücksichtigung der obigen

Reaktionsgleichung der berechnete Verlauf der freien Enthalpie bei einer Temperatur von 150 K, $z = 24$ und für drei Werte von c dargestellt: $c = 0.4$ (durchgezogene Linien), $c = 0.5$ (gestrichelte Linien) und $c = 0.6$ (gepunktete Linien).

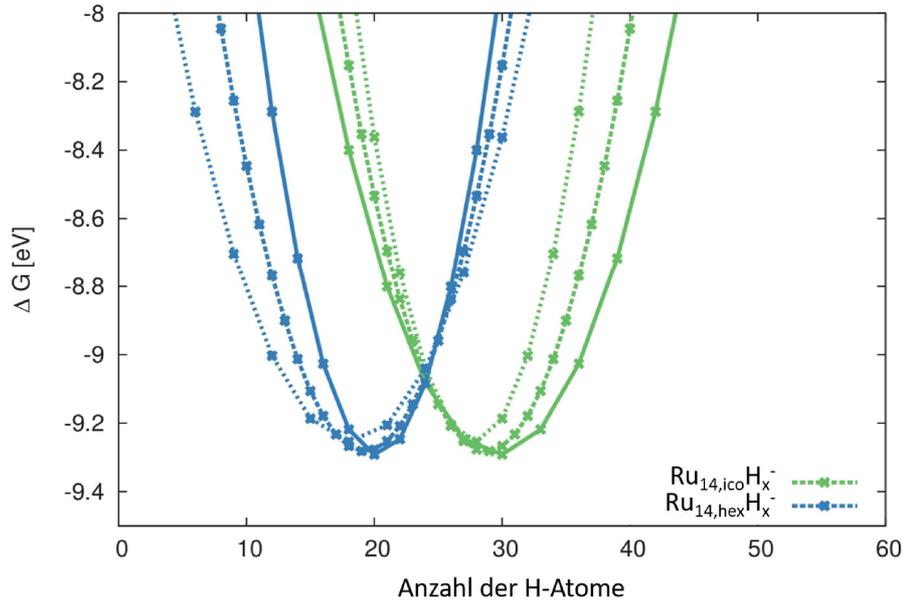


Abbildung 41: Die freie Enthalpie über der Anzahl der H-Atome für das ikosaedrische Motiv (grün) und das hexagonale Motiv (blau). Die durchgezogenen Linien zeigt die günstigste Verhältnis der beiden Motive an (Details siehe Text). Die Berechnung wurde bei 150 K und für $z = 24$ durchgeführt.

Die Gleichgewichtszusammensetzung mit den niedrigsten ΔG Werten für beide Struktur motive zeigen die durchgezogenen Linien für $c = 0.4$ (Abb. 41). Da $c = 0.4$, folgt ein leichtes Übergewicht der hexagonalen Kernstruktur in der Zusammensetzung. Die beiden Minima der freien Enthalpie liegen bei einer Belegung von 20 H-Atomen für hex und 30 H-Atome für ico. Die Barriere der freien Enthalpie zwischen den beiden Stöchiometrien liegt dabei bei rund 0.3 eV.

Diese Ergebnisse decken sich sowohl in der Höhe der Belegung als auch der Temperatur erstaunlich gut mit unseren experimentellen Befunden.

6.3 Strukturänderung bei Ru_{13}^-

Nachdem die Messungen von Ru_{14}^- ein 'Phasengleichgewicht' zweier Strukturen gezeigt haben, wobei die hexagonal-doppelschichtige Struktur sich hin zu einem Ikosaeder mit einem Adatom ändert durch Adsorption von Deuterium, wurde in einer kurzen Messreihe ein äquivalentes Verhalten von Ru_{13}^- überprüft. Des Weiteren wurde eine Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe um G. NIEDNER-SCHATTEBURG angedacht, um mit Hilfe von N_2 -Tagging IR-Spektroskopie den Mechanismus des Wasserstoffinduzierten Strukturübergangs genauer zu untersuchen. Hierzu musste jedoch erst mittels Beugungsexperimenten an der TIED geklärt werden, ob und wie die Strukturänderung bei Ru_{13}^- der von Ru_{14}^- ähnelt.

Die in Abbildung 42 gezeigten Massenspektren wurden mit dem Flugzeitmassenspektrometer aufgenommen und repräsentieren exemplarisch die mit TIED gemessenen unterschiedlichen Wasserstoffbelegungen von Ru_{13}^- .

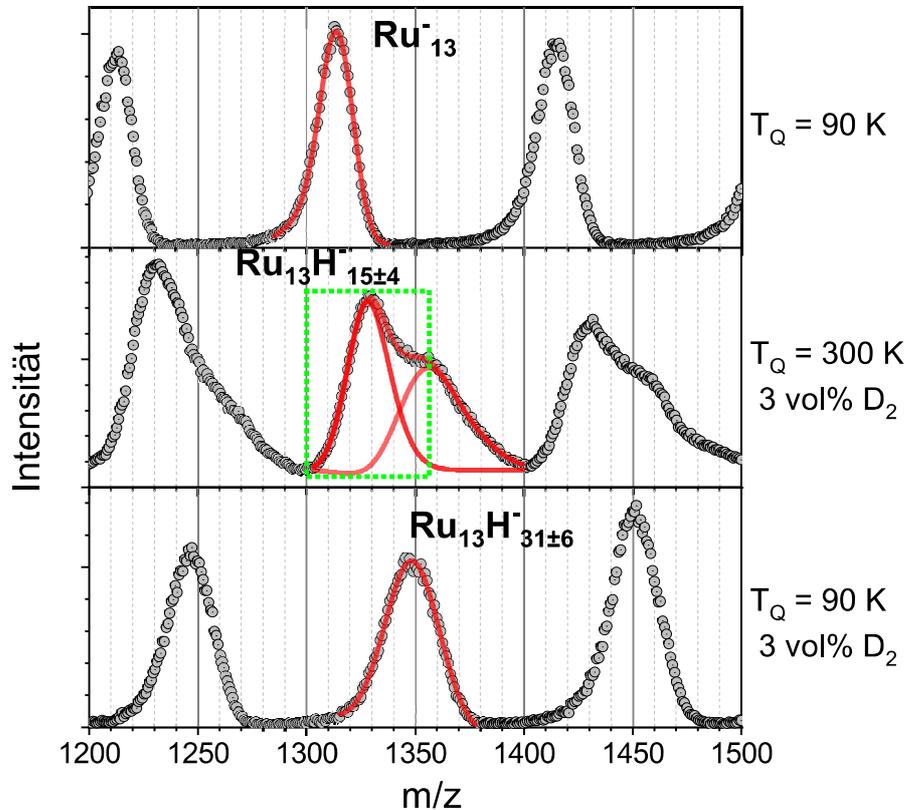


Abbildung 42: Exemplarische Massenspektren aufgenommen mit dem Flugzeitmassenspektrometer für reine Rutheniumcluster (oben) und Rutheniumclusteranionen mit unterschiedlichen Wasserstoffbeladungen sowie Angabe der jeweiligen Quellentemperatur T_Q . Zudem ist für die kleinere Belegung das vom QMS selektierte Massenfenster eingezeichnet (grüne gestrichelte Box).

Vom Spektrum des reinen Clusters (siehe Abb. 42 oben) nimmt die adsorbierte Wasserstoffzahl bis zu einer Belegung von 31 ± 6 zu. Sowohl das untere Spektrum als auch der reine Cluster wurden bei einer Quellentemperatur von 90 K, das mittlere Spektrum bei 300 K gemessen. Bei beiden Messungen mit Wasserstoff wurden 3 vol% Wasserstoff im hinteren Teil des Aggregationsrohres

eingeleitet. Im Fall des Doppelpeaks im mittleren Spektrum (siehe Abbildung 42 links) wurde nur die dominantere Spezies (grün gestrichelter Kasten) mit kleinerer Belegung ($Ru_{13}H_{15\pm 4}^-$) mittels Elektronenbeugung vermessen. Die mittlere H-Belegung und deren Breite wurden analog zur bereits bei Ru_{14}^- und Ru_{19}^- vorgestellten Methode bestimmt.

Das Ergebnis der Beugungsexperimente wird in Abbildung 43 als Fits zwischen der theoretischen (rote Linie) und experimentellen (graue Kreise) modifizierten molekularen Beugungsfunktion als deren gewichtete Abweichungen (blaue Linie) vorgestellt. Dabei wurde die theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion aus den beiden im rechten Teil der Abbildung 43 dargestellten Kernstrukturen berechnet. Sowohl die hexagonale Struktur mit C_{2v} Symmetrie, welche bereits von EUGEN WALDT et al. dem reinen Ru_{13}^- Cluster zugeordnet und veröffentlicht wurde [21], als auch der Ikosaeder wurden mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie [23] (TPSS/def2-SVP) erstellt. Es wurden für $Ru_{13}H_x^-$ jedoch nur die Ru-Strukturen ohne H-Beladung gerechnet, weshalb auch der Vergleich mit dem Experiment allein auf den Ru-Strukturen beruht.

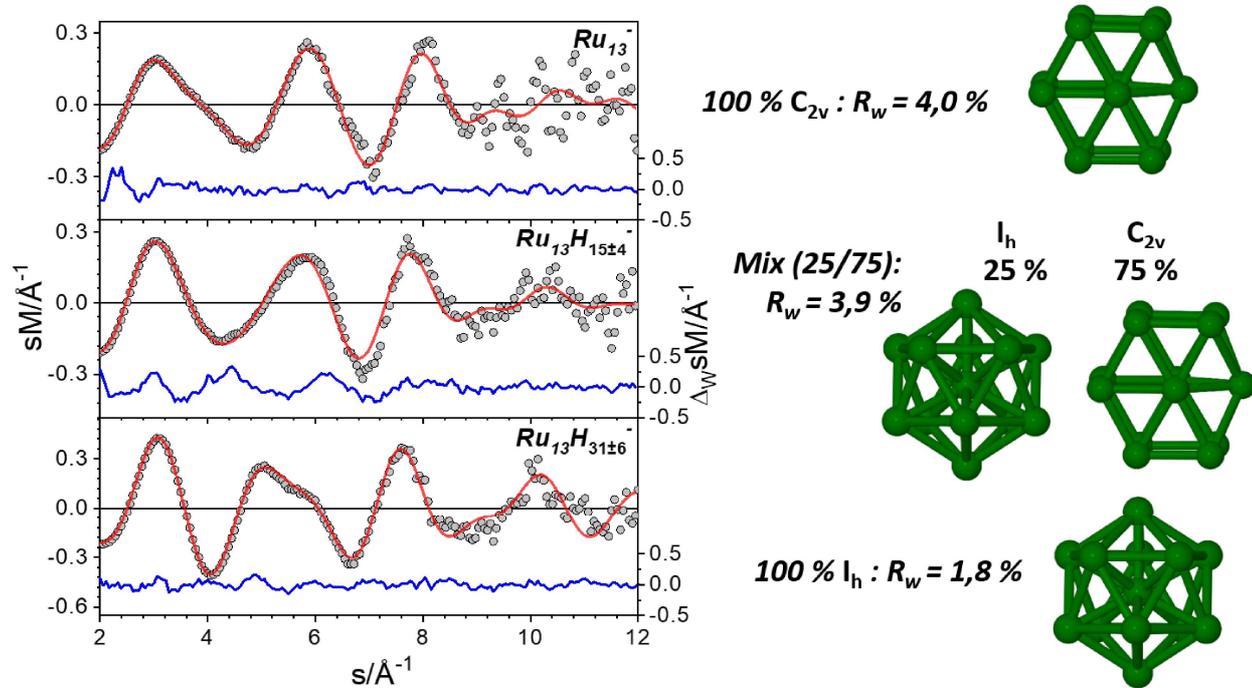


Abbildung 43: **Links:** Vergleich zwischen experimenteller (schwarze offene Kreise) und theoretischer modifizierter molekularer Beugungsfunktion (rote Linie) für Ru_{13}^- und $Ru_{13}H_x^-$ mit unterschiedlichen x . Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie. **Rechts:** R_w -Werte der Fits und Strukturen der C_{2v} hexagonalen Struktur bzw. der Ikosaederstruktur (I_h). Die Wasserstoffatome wurden bei den Fits von $Ru_{13}H_x^-$ vernachlässigt.

Für den Fall des reinen Clusters konnte die hexagonal-doppelschichtige Ru-Kernstruktur mit einem fehlenden Atom zugeordnet werden. Bei hoher H-Beladung findet, wie bereits bei Ru_{14}^- gezeigt, eine Strukturänderung zum Ikosaeder statt. Hier konnte mit einem R_w -Wert von 1.8 % der abgeschlossene perfekte Ikosaeder in einer einkomponentigen Anpassung zugeordnet werden, was nach der beobachteten strukturellen Evolution von Ru_{14}^- keine Überraschung darstellt.

Wie bereits bei den anderen vorgestellten Systemen ($n = 14, 19$) ergab bei niedriger Belegung von 15 ± 4 H-Atomen eine zweikomponentige Anpassung aus hexagonaler und ikosaedrischer Struktur (siehe 43 rechts oben bzw. unten) das beste Ergebnis mit einem R_w -Wert von 3.9 %. Dabei dominiert das hexagonale Motiv mit rund 75 % gegenüber dem perfekten Ikosaeder mit 25 % Anteil am Fit.

Der ikosaedrische Anteil lässt sich damit erklären, dass bei der Messung das Transmissionsfenster Quadrupolmassenfilter nicht ideal eingestellt wurde, sodass Cluster aus dem rechten Peak des Doppelpeaks (siehe 42 mittleres Spektrum) ebenfalls in die Paulfalle gelangen konnten.

Weitere Elektronenbeugungsmessungen bei denen die Spezies des Doppelpeaks komplett isoliert voneinander betrachtet werden stehen noch aus und sind Teil zukünftiger Messvorhaben.

6.4 Strukturänderung großer Rutheniumclusteranionen ($n > 19$) durch Wasserstoffadsorption

In diesem Unterkapitel werden die Messungen und gefundenen Strukturen für größere Ruthenium- und hydrierte Rutheniumclusteranionen vorgestellt. Die hier gezeigten Größen $n = 28, 38, 45, 55, 75, 85, 140, 146, 153, 231$ (Ru_n^- bzw. $Ru_nH_x^-$) decken den katalytisch relevanten Schlüsselbereich zwischen kleinen System, wie denen von Ru_{14}^- und Ru_{19}^- , und kleiner Nanopartikel in der Größenordnung weniger Nanometer ab. Daher ist es essentiell, auch hier Messungen zur Strukturänderung der Cluster durch Wasserstoffadsorption durchzuführen.

Bei den im Folgenden gezeigten Messungen wird in den Abbildungen jeweils oben die Messung und die zugeordnete Struktur des reinen Rutheniumclusters, unten die Messung und beste Struktur des hydrierten Rutheniumclusters gleicher Größe dargestellt. Bei den Messungen wurde immer eine Quelltemperatur von 90 K verwendet und 3 vol% Wasserstoff im hinteren Ende des Aggregationsrohrs der Quelle hinzugegeben. Es handelt sich somit bei allen Größen um hohe H-Belegungen nahe der Sättigung des Clusters. Die H-Belegung der Cluster und deren Verteilung wurde gleich wie bei Ru_{14}^- und Ru_{19}^- bestimmt.

Zum Vergleich zwischen experimenteller und theoretischer modifizierter molekularer Beugungsfunktion wurden Modellstrukturen ohne Wasserstoffatome benutzt. Grund hierfür ist, dass zum Zeitpunkt dieser Arbeit nur für Ru_{55}^- H_2 -beladene Modellstrukturen vorlagen. Wie bereits in den Kapiteln zuvor erwähnt, haben die Wasserstoffatome jedoch nur indirekt Einfluss auf die Beugungsfunktion, weshalb der Fehler durch Anpassung der reinen Kernstruktur gering ist und hier vernachlässigt werden kann.

Die grün eingefärbten Cluster in den Abbildungen wurden mittels Dichtefunktionaltheorie erstellt, türkis eingefärbte Clusterstrukturen basieren auf Rechnungen mit semi-empirischen Potentialen.

$Ru_{28}H_{89\pm 5}^-$

Der kleinste der untersuchten Cluster jenseits von Ru_{19}^- ist Ru_{28}^- bzw. $Ru_{28}H_{89\pm 5}^-$.

Die Struktur des reinen Ru-Clusters wurde bereits zugeordnet und in [22] veröffentlicht. Die Struktur ist ein Ausschnitt aus einer fcc-Festkörperstruktur mit D_{2h} Symmetrie und die Erweiterung des von Ru_{19}^- bekannten Oktaedermotivs. Von Oben betrachtet (siehe 44 rechts oben) erkennt man, dass die Struktur aus zwei ineinander geschobenen Oktaedern besteht, die sich 10 Atome teilen.

Nach der Adsorption von Deuterium verändert sich die Struktur, was zum einen an dem Doppelpeak in der Beugungsfunktion zwischen $s = 4 \text{ \AA}^{-1}$ und $s = 6.5 \text{ \AA}^{-1}$ aber auch am Verschwinden des zweiten Peaks von $s = 7 \text{ \AA}^{-1}$ bis $s = 9.5 \text{ \AA}^{-1}$ deutlich zu erkennen ist. Durch die Adsorption von mehr als der dreifachen Ru-Atomzahl an Deuterium zeigt die Beugungsfunktion typisch ikosaedrische Charakteristika. Eine Ru-Kernstruktur, welche den D-beladenen Cluster gut beschreiben kann, ist in Abb. 44 (rechts unten) abgebildet und wurde mittels des genetischen Algorithmus unter Verwendung eines semi-empirischen Potentials (Gupta Potential für Kupfer) gefunden. Daher ist die Struktur in einem anderen Farbton markiert und es ist nicht möglich, eine relative Energie dieses lokalen Minimums anzugeben. Sie besteht aus dem Bi-Ikosaeder von Ru_{19}^- , der waagrecht den Sockel der Struktur bildet. Obenauf ist ein um etwa 45° gedrehter 13-atomiger Ikosaeder aufgesetzt, der sich mit dem Bi-Ikosaeder vier Atome teilt.

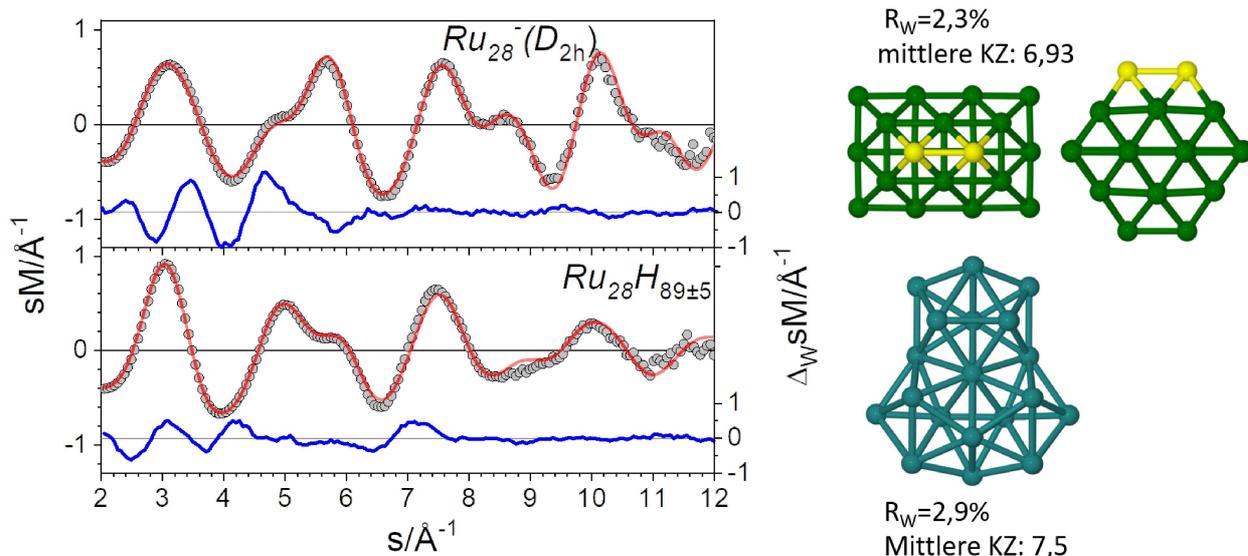


Abbildung 44: **Links:** Experimentelle (graue Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) für Ru_{28}^- (oben) und $Ru_{28}H_{89\pm 5}^-$ (unten). Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie. **Rechts:** Das energetisch günstigste Isomer für Ru_{28}^- (oben) und das beste semi-empirische Isomer für den Ru-Kern von $Ru_{28}H_{89\pm 5}^-$ (unten), jeweils in Top- bzw. Seitenansicht. Zwei Atome sind zur Orientierung gelb eingefärbt.

$Ru_{38}H_{100\pm 6}^-$

Der nächste Cluster in der Reihe ist Ru_{38}^- , dessen Struktur ebenfalls bereits in [22] veröffentlicht ist. Die fcc-artige Struktur hat eine C_{2v} Symmetrie und wurde als Hauptstrukturisomer für Ru_{38}^- zugeordnet, weil sie sowohl als energetisch günstigstes Motiv von DFT gefunden wurde als auch die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten hat. Das Isomer resultiert aus einem gekappten Oktaeder und ist durch seine äquatorial-liegenden Kerbe markant. Diese entsteht durch das Herausnehmen zweier Ru-Atome, die wiederum an zwei offene Eckpositionen (fcc (100) Positionen) gesetzt werden. Dabei entsteht ein konkaver Bereich.

Im Festkörper nimmt die Stabilität von fcc-Oberflächen von (111) über (100) nach (110) ab [22]. Dennoch wird die Abdeckung zweier (100) Positionen und die daraus entstehende (110) Kerbe in der Struktur energetisch vom Ru_{38}^- Cluster präferiert. Dies lässt vermuten, dass die relativen Energien von (100) und (110) Oberflächen im Cluster von denen im Festkörper differieren.

Die entstehende (110) Facette (Kerbe) spannt eine sogenannte B5-site auf, welche, wie bereits zuvor erwähnt, bekannt von Arbeiten zu Ru-Nanopartikeln ist. Sie gilt als katalytisch aktiver Adsorptionsplatz für N_2 indem sie für den entscheidenden Schritt der Ammoniaksynthese, die N_2 -Dissoziation, die Energiebarriere senkt [71]. Die beteiligten Atome an dieser reaktiven B5-site sind in Abbildung 46 nochmals detaillierter dargestellt, wobei die betreffenden Rutheniumatome jeweils gelb markiert wurden.

Durch Adsorption von Wasserstoff ändert sich auch bei Ru_{38}^- die Beugungsfunktion signifikant. Dies ist vor allem im s-Bereich zwischen $s = 4 \text{\AA}^{-1}$ bis $s = 9 \text{\AA}^{-1}$ zu erkennen, da hier erneut zwei Doppelpeaks der Funktion verschwinden und sich in je einen einzelnen Peak wandeln.

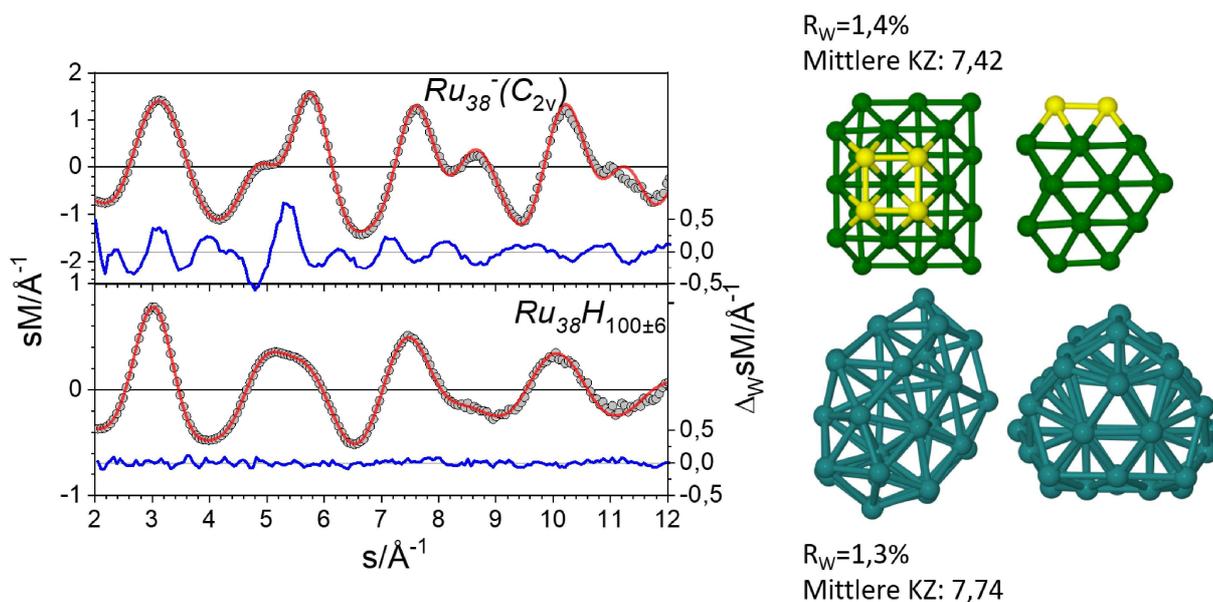


Abbildung 45: **Links:** Experimentelle (graue Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) für Ru_{38}^{-} (oben) und $Ru_{38}H_{100\pm 6}^{-}$ (unten). Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie (jeweils unten). **Rechts:** Das energetisch günstigste Isomer für Ru_{38}^{-} (oben) und das beste semi-empirische Isomer für den Ru-Kern von $Ru_{38}H_{100\pm 6}^{-}$ (unten), jeweils in Top- bzw. Seitenansicht. Die gelb eingefärbten Atome dienen der Orientierung.

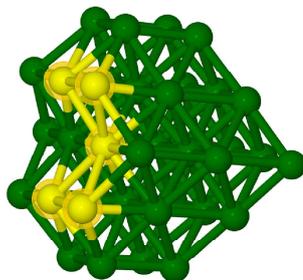


Abbildung 46: Seitliche Ansicht der B5-site bei Ru_{38}^{-} . Die fünf an der B5-site beteiligten Rutheniumatome sind gelb markiert.

Die Belegung liegt mit mehr als 2.5 H-Atome pro Ru-Atom im Bereich der Sättigung des Clusters. Das am besten zum Experiment passende Isomer des Rutheniumkerns wurde wieder mittels des GA und semi-empirischen Potentialen gefunden. Strukturell handelt es sich bei der zugeordneten Kernstruktur um ein poly-ikosaedrisches Motiv, welches mit einem R_w -Wert von 1.3 % die experimentellen Daten sehr gut beschreibt.

Durch die vom Wasserstoff induzierte Strukturänderung gehen die katalytisch relevanten B5-sites verloren. In diesem Sinne ist dies eine Katalysatorvergiftung durch H-Adsorption, die hier für Ru_{38}^{-} zum ersten Mal strukturell aufgelöst gezeigt werden kann.

$Ru_{45}H_{113\pm 6}^-$

Die nächste Clustergröße in der hier vorgestellten Reihe ist $n = 45$. Da für die reine Struktur noch keine Messung beziehungsweise zugeordnete Struktur vorhanden war, musste diese ebenfalls mittels genetischem Algorithmus und semi-empirischen Potentialen gesucht werden. Dabei wurden sowohl Motive basierend auf den aus Ref. [22] bekannten Isomeren von Ru_{44}^- als auch auf reduzierten Motiven von Ru_{55}^- bekannt aus Ref. [72] als Startstrukturen gewählt. Entgegen der Annahme, die Struktur von Ru_{45}^- besteht aus dem Oktaederabschluss von Ru_{44}^- mit einem Adatom, stellt sich ein dicht gepacktes Isomer ähnlich der Ru_{55}^- -Struktur als am besten zu den experimentellen Daten passend heraus ($R_w = 2.6\%$). Die Struktur weist dabei ebenfalls einen sogenannten Stapelfehler auf, da sie mit einer ABAC-Schichtung weder der fcc-Stapelung (ABCA) noch der hcp-Stapelung (ABAB) entspricht. Wie bereits von THOMAS RAPPS ET AL. ([72]) formuliert können mit Hilfe dieses Stapelfehlers energetisch anspruchsvollere (100)-Facetten vermieden und durch energetisch günstigere (111)-Oberflächenfacetten ersetzt werden.

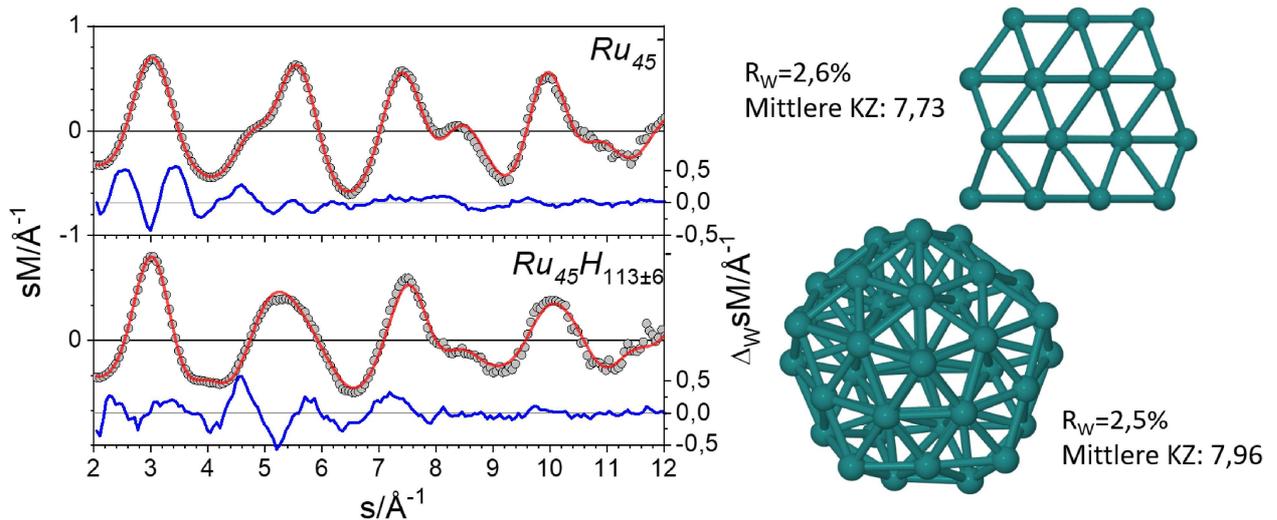


Abbildung 47: **Links:** Experimentelle (graue Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) für Ru_{45}^- (oben) und $Ru_{45}H_{113\pm 6}^-$ (unten). Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie (jeweils unten). **Rechts:** Die besten semi-empirischen Isomere für Ru_{45}^- (oben) und den Ru-Kern von $Ru_{45}H_{113\pm 6}^-$ (unten).

Durch das Einleiten von Wasserstoff in die Quelle ändert sich auch bei dieser Clustergröße die Beugungsfunktion. Zudem sind die Änderungen wie bereits bei $n = 28, 38$ im s -Bereich $s = 4 - 9 \text{ \AA}^{-1}$ zu finden, was anhand des Beugungssignals erneut auf ein ikosaedrisches Strukturmotiv schließen lässt. Das am besten passende Isomer mit $R_w = 2.5\%$, siehe Abbildung 47 (links unten), besitzt die vermutete Ikosaederstruktur. Allerdings fehlen dem Motiv noch 10 weitere Atome zum Schalenabschluss, weshalb die Unterseite des Clusters einseitig abgeflacht und unsymmetrisch ist.

$Ru_{55}H_{84\pm 7}^-$

Bei Ru_{55}^- wurden bereits Arbeiten zu dessen Struktur von THOMAS RAPPS ET AL. [72] und zu Adsorptionseigenschaften des Cluster von POTEAU et al. [87] veröffentlicht. Die von RAPPS et al. mittels TIED zugeordnete Struktur ist in Abbildung 48 (rechts oben) zu sehen. Die Struktur besteht aus einem dicht gepackten Motiv bei dem es jedoch zu einem Stapelfehler kommt, da die Reihenfolge der Lagen weder ABCAB (fcc) noch ABABA (hcp) lautet, sondern ABCBA. Wie bereits bei Ru_{45}^- angesprochen, werden dadurch die energieintensiveren (100) Oberflächen zugunsten von (111) Facetten vermieden, was zu einer energetischen Stabilisierung des Clusters von 4.2 eV führt [72]. Durch die Vermeidung der (110) Facetten kommt es bei Ru_{55}^- auch zu keiner B5-site.

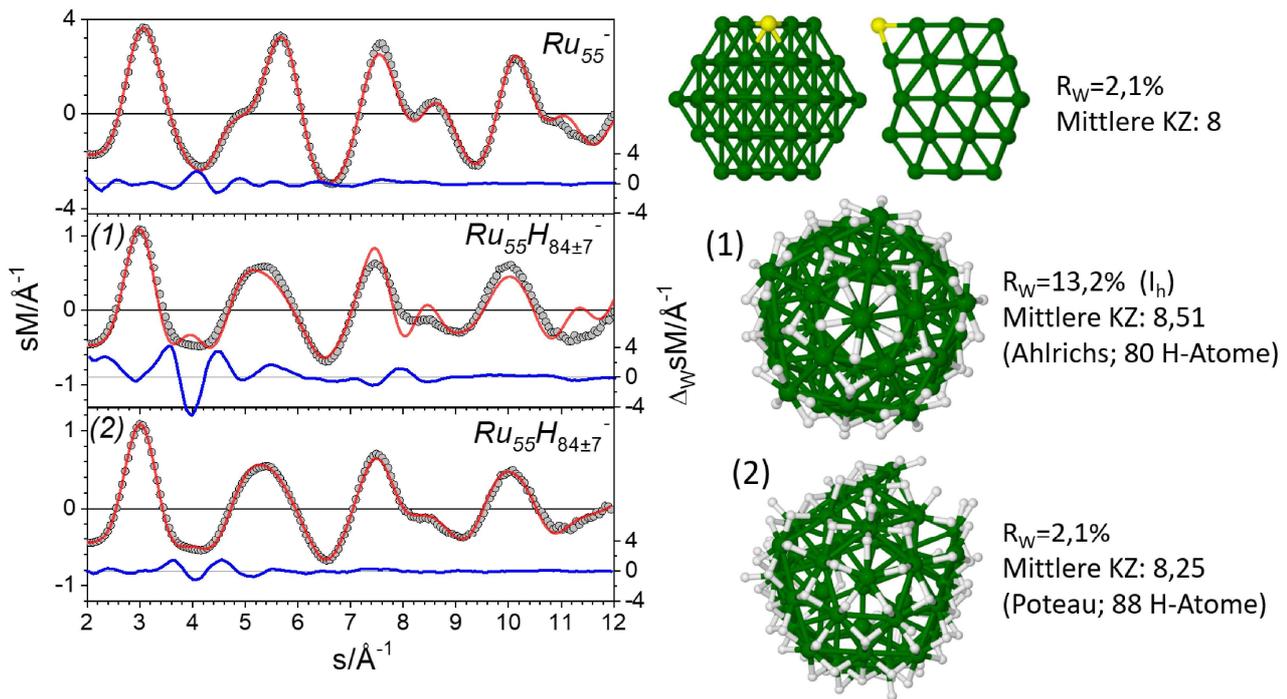


Abbildung 48: **Links:** Experimentelle (graue Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) für Ru_{55}^- (oben) und $Ru_{55}H_{84\pm 7}^-$ (mittig, unten). Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie (jeweils unten). **Rechts:** Das energetisch günstigste Isomer für Ru_{55}^- (oben) und zwei Isomere für $Ru_{55}H_{84\pm 7}^-$ gerechnet von REINHART AHLRICHS (1) und R. POTEAU (2). Das gelb eingefärbte Atom dient der Orientierung.

Die bereits kurz erwähnten Arbeiten von POTEAU et al. beschäftigen sich unter anderem mit der Adsorption von Wasserstoff auf Ru_{55}^- . Jedoch wurden bei den Rechnungen immer von einem hcp-artigen Festkörperstrukturmotiv für den reinen Cluster ausgegangen und ein Strukturübergang in ein ikosaedrisches Motiv vorhergesagt [87]. Nachdem die beiden Beugungsfunktionen ohne Wasserstoff (siehe Abb. 48 links oben) und mit Wasserstoff (siehe Abb. 48 links mittig und unten) sich klar unterscheiden und somit ein Strukturwandel des Rutheniumkerns als gesichert gilt, wurde zunächst auf Grund der Änderungen im Beugungsbild und des Schalenabschlusses eine Ikosaederstruktur (gerechnet von REINHART AHLRICHS) getestet. Diese (1) erreichte jedoch nur R_w -Werte um etwa 13% und kann als Motiv ausgeschlossen werden.

Durch Vergleich zwischen Rechnungen von ROMUALD POTEAU und unseren Messungen können wir die in Abbildung 48 (rechts unten, (2)) gezeigte Struktur als bisher bestes zum Experiment passendes Isomer vorschlagen. Der erreichte R_w -Wert von 2.1 % zeigt eindeutig, dass dieses Motiv des gestörten Ikosaeders wesentlich besser als der perfekte Ikosaeder als Kernstruktur des gemessenen $Ru_{55}H_{84\pm 7}^-$ passt.

$Ru_{75}H_{125\pm 5}^-$

Die Clustergröße $n = 75$ wurde aufgrund der Vermutung eines abgeschlossenen Dodekaedermotivs des hydrierten Rutheniumcluster gewählt.

Betrachtet man zunächst die gemessene Beugungsfunktion des reinen Ru_{75}^- , so ist große Ähnlichkeit mit der Beugungsfunktion von Ru_{55}^- zu erkennen. Daher wurde hier die Struktur von Ru_{55}^- mit 20 Adatomen als Startwert (Seed) für den GA genutzt. Das beste Ergebnis liefert die in Abbildung 49 (rechts oben) dargestellte dicht gepackte Struktur mit $R_w = 3.7\%$. Das Motiv ist das gleiche wie bereits bei Ru_{45}^- und Ru_{55}^- , auch der Stapelfehler setzt sich bei $n = 75$ mit ABCBA fort.

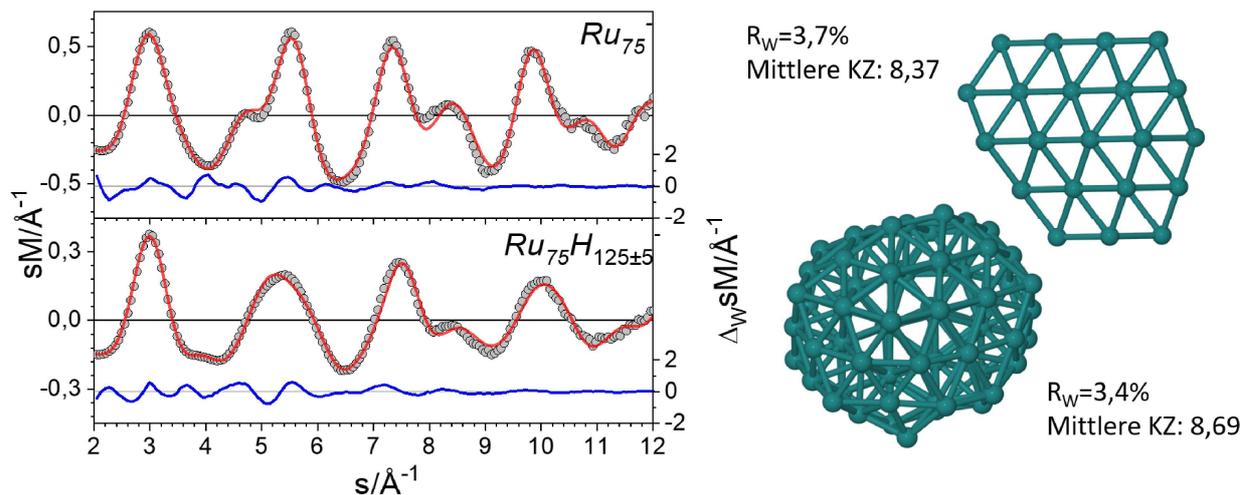


Abbildung 49: **Links:** Experimentelle (graue Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) für Ru_{75}^- (oben) und $Ru_{75}H_{125\pm 5}^-$ (unten). Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie (jeweils unten). **Rechts:** Die besten semi-empirischen Isomere für Ru_{75}^- (oben) und den Ru-Kern von $Ru_{75}H_{125\pm 5}^-$ (unten), jeweils in Topansicht

Ebenso wie das Motiv des reinen Clusters setzt sich auch das Motiv des hydrierten Rutheniumclusteranions sehr ähnlich zu kleineren Clustergrößen fort. Nach Adsorption von mehr als 1.5 Wasserstoffatomen pro Rutheniumatom verändert sich die in Abbildung 49 (links) gezeigte Beugungsfunktion im s -Bereich zwischen 4 \AA^{-1} und 9 \AA^{-1} vergleichbar deutlich wie $n = 28, 38, 45, 55$. Des Weiteren prägt sich ein kleiner Peak bei $s = 4 \text{ \AA}^{-1}$ mit zunehmender Clustergröße markanter aus. Dieser Peak ist aus ikosaedrischen Motiven von 55-Clustern [72] als charakteristisches Merkmal bekannt. Das hier am besten zu den experimentellen Daten passende polykosaedrische Isomer

ist in Abb. 49 (rechts unten) graphisch dargestellt und erreicht einen zufriedenstellenden R_w -Wert von 3.4 %.

$Ru_{85}H_{116\pm 27}^-$

Die letzte Clustergröße, für die Strukturvorschläge gemacht werden können, ist $n = 85$, welche wegen bereits vorgenommener TIED-Messungen und DFT-Rechnungen zum reinen Ru_{85}^- System ausgewählt wurde.

Das Motiv der dicht gepackten festkörperähnlichen Struktur mit Stapelfehlern setzt sich hier weiter fort und die von REINHART AHLRICHS berechnete Struktur mit der Schichtung ABCBA ist in Abbildung 50 (rechts oben) abgebildet. Das Isomer erreicht eine experimentelle Übereinstimmung (R_w -Wert) von 3.7 % und weist eine D_{3h} Symmetrie auf. Dennoch sind im Bereich von $s = 4 \text{ \AA}^{-1}$ große gewichtete Abweichungen (blaue Linie) in der Beugungsfunktion (siehe Abbildung 50 links oben) zu erkennen, die darauf schließen lassen, dass das perfekte Isomer bzw. Mischung mehrerer Isomere noch nicht gefunden wurde. Aber das zugrundeliegende Motiv der Modellstruktur ist korrekt, da die Übereinstimmung über den gesamten gemessenen s -Bereich betrachtet mit 3.7 % in einem akzeptablen Bereich liegt.

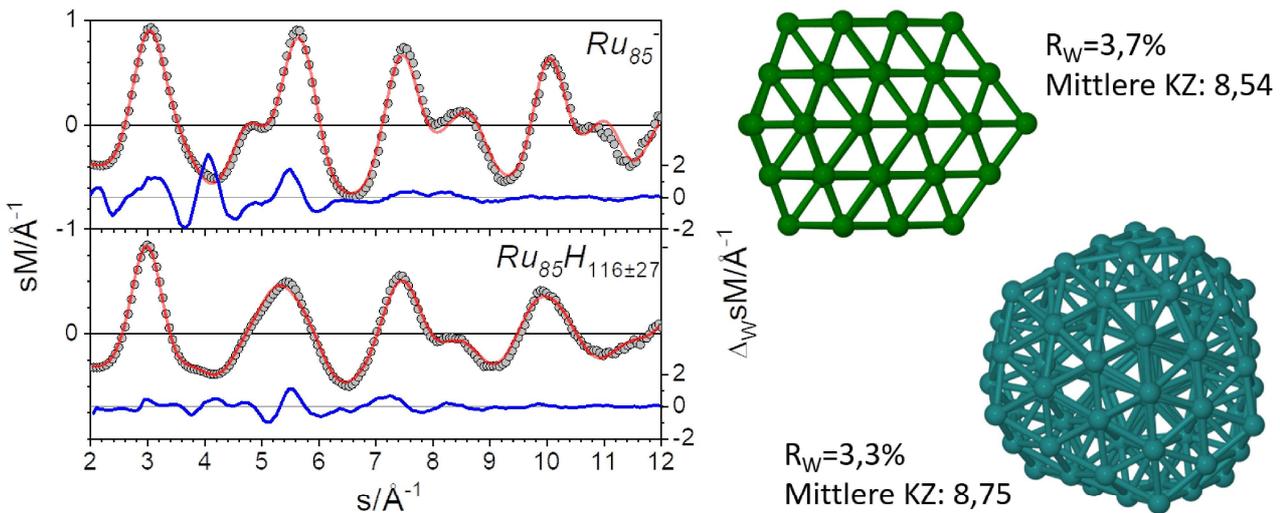


Abbildung 50: **Links:** Experimentelle (graue Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) für Ru_{85}^- (oben) und $Ru_{85}H_{116\pm 27}^-$ (unten). Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie (jeweils unten). **Rechts:** Das energetisch günstigste Isomer für Ru_{85}^- (oben) und das beste semi-empirische Isomer für den Ru-Kern von $Ru_{85}H_{116\pm 27}^-$ (unten).

Durch die Adsorption von Wasserstoff wird die Beugungsfunktion vor allem im Bereich von $s = 4 - 6.5 \text{ \AA}^{-1}$ von einem Doppelpack hin zu einem breiten einzelnen Peak verändert. Diese starke Modulation des Beugungssignals schlägt sich auch in der durch den GA gefundenen Struktur wieder. Es handelt sich um einen Polykosaeder, welcher mit 3.3 % als R_w -Wert am besten zur TIED-Messung gepasst hat. Die Transformation des gesamten Metallkerns führt offensichtlich selbst bei

85 Atomen immer noch zu einem größeren energetischen Vorteil bei der H-Adsorption als eine nur oberflächliche Strukturveränderung des dicht gepackten Motivs.

Ru_nH_x^- mit $n > 85$

Neben den zuvor beschriebenen Clustergrößen wurden auch Messungen an noch größeren Ruthenium- und hydrierten Rutheniumclusteranionen gemacht, jedoch konnte hier auf Grund der hohen Zahl an Atomen auch mit dem genetischen Algorithmus innerhalb dieser Arbeit keine Struktur zugeordnet beziehungsweise vorgeschlagen werden. Dennoch sollen die Ergebnisse hier gezeigt werden, da sie die entscheidende Lücke auf dem Weg zwischen Cluster und Nanopartikel schließen.

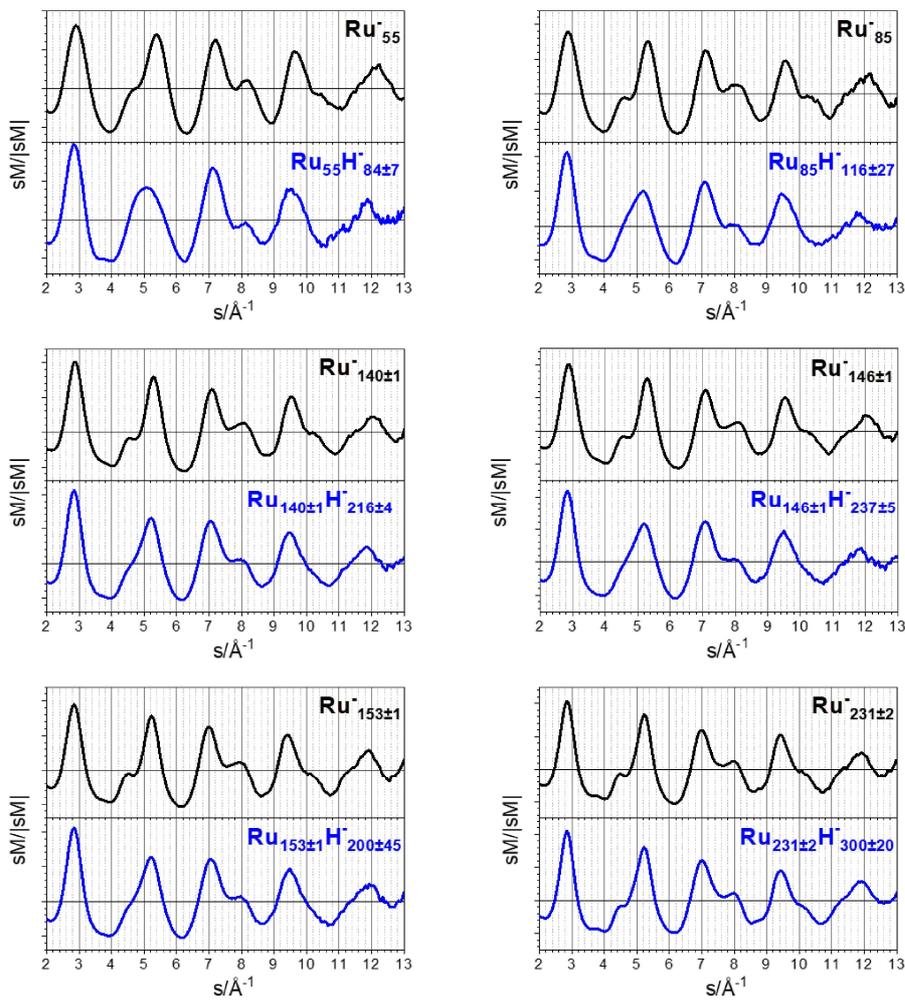


Abbildung 51: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsfunktion der reinen Rutheniumcluster (schwarze Linie, jeweils oben) und der mit Wasserstoff belegten Rutheniumcluster (blaue Linie, jeweils unten). Die Beugungsfunktionen wurden normiert und zeigen mit zunehmender Clustergröße geringere Differenzen zwischen reinen und belegten Clustern.

Um eine vergleichbare und anschauliche Darstellung der Beugungsfunktionen zu gewährleisten, wurden zunächst der atomare und experimentell bedingte Hintergrund von Silberclustern abgezogen, bevor die entstandenen modifizierten molekularen Beugungsfunktionen mittels ihres Betrages normiert wurden. Die Verwendung des Hintergrundes von Silber erzeugt zwar einen Fehler, jedoch kommt dieser bei allen in Abbildung 51 gezeigten Funktionen zum tragen, was daher den Vergleich zwischen diesen nicht signifikant beeinträchtigt.

Des Weiteren sollte erwähnt werden, dass bei Messungen nahe des Massenlimits des Quadrupolmassenfilters (16000 m/z) die Auflösung des selbigen nicht mehr sicherstellen kann, dass nur eine Größe des Rutheniumkerns isoliert wird. Daher wurden neben der bereits bekannten Angabe der Verteilungen des Wasserstoffs bei den Clustergrößen $n = 140, 146, 153$ auch eine Verteilung der Rutheniumkerngröße von ± 1 eingeführt (siehe Abbildung 51).

Die Messung von $Ru_{231}H_x^-$ konnte nicht mehr mit dem QMS als Massenfilter durchgeführt werden, da dieser Cluster mit rund 23600 amu jenseits des Massenlimits des QMS liegt. Daher wurde für die Realisierung dieser Messung das *SWIFT*-Verfahren zur Massenselektion verwendet, welches in Kapitel 4.5.2 kurz beschrieben wird. Da dieses Verfahren ebenfalls ein Auflösungslimit besitzt, wurde eine Verteilung der Ru-Kerngröße von ± 2 angenommen. Die Wasserstoffbelegung konnte bei dieser Größe gleichfalls nicht wie bei allen anderen Clustergrößen aus der Subtraktion der Peakbreite (FWHM) der TOF-Spektren bestimmt werden, da die Isotopenverbreiterung so groß war, dass keine einzelnen Peaks mehr angefitet werden konnten. Daher wurden die Belegungen aller Messungen mit $n < 231$ über der jeweiligen Rutheniumatomzahl aufgetragen und mit einer Wurzelfunktion basierend auf dem Oberflächen zu Volumen Verhältnis aus Kapitel 2 angefitet. Die entstandene Fitkurve wurde zur Extrapolation genutzt, um die Belegung von Ru_{231}^- mit einer Unsicherheit von ± 20 bestimmen zu können.

Betrachtet man nun die in Abbildung 51 dargestellten normierten Beugungsfunktionen der jeweiligen reinen Rutheniumclusteranionen (schwarze Linie) und der hydrierten Rutheniumclusteranionen (blaue Linie), so stellt man fest, dass im Vergleich miteinander die Unterschiede mit zunehmender Clustergröße immer geringer werden.

So sind im s-Bereich von 4 \AA^{-1} bis 6.5 \AA^{-1} bei $n = 55$ noch sehr deutlich die Unterschiede zwischen reinem Ruthenium (Doppelpeak) und hydriertem Ruthenium (einzelner breiter Peak) zu sehen. Doch schon bei $n = 85$, aber vor allem bei $n = 140$ und $n = 146$ ist eine merkliche Aufspaltung des breiten Einzelpeaks in der Beugungsfunktion des hydrierten Rutheniumclusters zu einem Doppelpeak zu erkennen, welche sich bei $n = 153$ weiter ausprägt und für $n = 231$ nahezu identisch zu der reinen Beugungsfunktion (schwarze Linie) wird. Auch im restlichen experimentell gemessenen s-Bereich gleichen sich die Beugungsfunktionen soweit an, dass man bei der Clustergröße $n = 231$ nur noch von minimalen Änderungen durch die Adsorption von Wasserstoff sprechen kann.

Die Messungen der großen Rutheniumcluster und ihrer Strukturänderung zeigen, auch ohne die Zuweisung spezifischer Strukturen eine klare Tendenz des schwindenden Einflusses des adsorbierten Wasserstoffes. Zudem ist die durch den Wasserstoff induzierte Strukturänderung bei Ru_{231}^- so gering, dass ein kompletter Motivwechsel wie bei $n = 28, 38, 45, 55, 75, 85$ nicht vorstellbar ist.

6.5 Weitere Untersuchungen an *Ru*-Clusteranionen

Neben den Elektronenbeugungsmessungen an Rutheniumclusteranionen und deren hydrierter Spezies wurden auch andere Untersuchungen an diesem System vorgenommen, deren Ergebnisse nachfolgend erläutert werden sollen.

6.5.1 Untersuchung des Isotopeneffekts (H/D) bei *Ru*-Clustern

Nachdem bei den Messungen zur Strukturänderung von Rutheniumclustern sowohl Wasserstoff (vor allem bei größeren Clustern) als auch dessen Isotop Deuterium zum Einsatz kam, stellt sich die Frage ob es ein isotopenabhängiges Adsorptionsverhalten, also einen Isotopeneffekt, gibt. Dazu wurden im TOF mehrere Flugzeitmassenspektren bei Raumtemperatur (≈ 300 K) und bei -170 °C (≈ 100 K) für $Ru_n H_x^-$, $Ru_n D_x^-$ und reine Rutheniumcluster im Bereich von 400 amu bis ungefähr 9100 amu aufgenommen. Beide Gase (H_2 und D_2) wurden wie bei den vorangegangenen Messungen im hinteren Teil des Aggregationsrohrs der Quelle eingeleitet. Zur Auswertung wurden alle Peaks der Massenspektren mittels einer asymmetrischen Peakfunktion (GRAM-CHARLIER) angefitet und der Versatz zur Peakposition des reinen Clusters ermittelt. Anschließend wurde die adsorbierte Anzahl an Deuterium- bzw. Wasserstoffatomen auf den Deuterium- bzw. Wasserstoffanteil der Gesamtgasflussmenge in der Quelle, bestehend aus He, Ar und Wasserstoff/Deuterium, normiert. Dies ist notwendig, da bei der Aufnahme der unterschiedlichen Größenbereiche für eine zur Auswertung der Peaks ausreichende Intensität unterschiedliche Quellenparameter und Gasströme verwendet werden mussten.

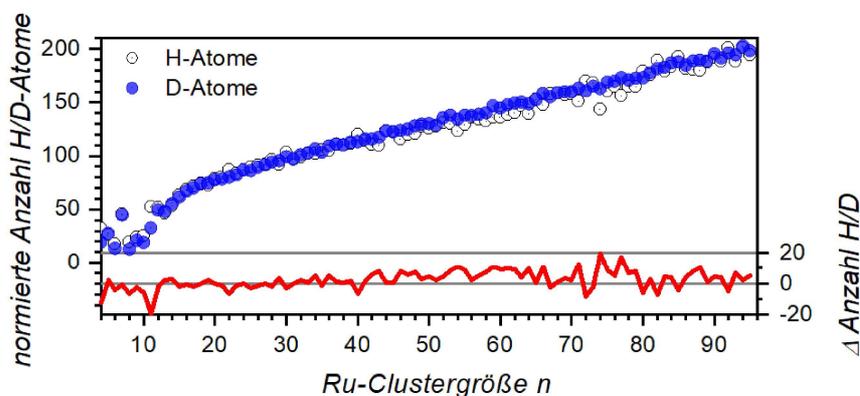


Abbildung 52: Auftragung der Belegungsanzahl von Deuterium- (blaue Kreise) bzw. Wasserstoffatomen (schwarze leere Kreise) über der Größe n der Rutheniumclusteranionen für eine Quellentemperatur von -170 °C. Die Differenz der Belegungen (rote Linie) ist definiert als Zahl der H-Atome minus Zahl der D-Atome. In beiden Diagrammen wurde die Anzahl an adsorbierten D- bzw. H-Atomen normiert auf den Deuterium- bzw. Wasserstoffanteil des Gesamtgasflusses in der Quelle bestehend aus He, Ar und Deuterium/Wasserstoff.

In Abbildung 52 und 53 sind die H- (schwarze leere Kreise) beziehungsweise D-Belegung (blaue Kreise) der Rutheniumclusteranionen über ihrer jeweiligen Clustergröße n für eine Quellentemperatur von -170 °C und 25 °C (Raumtemperatur) dargestellt. Bei beiden Graphen gibt die rote Linie den Verlauf der isotopenspezifischen Belegungs-differenz an.

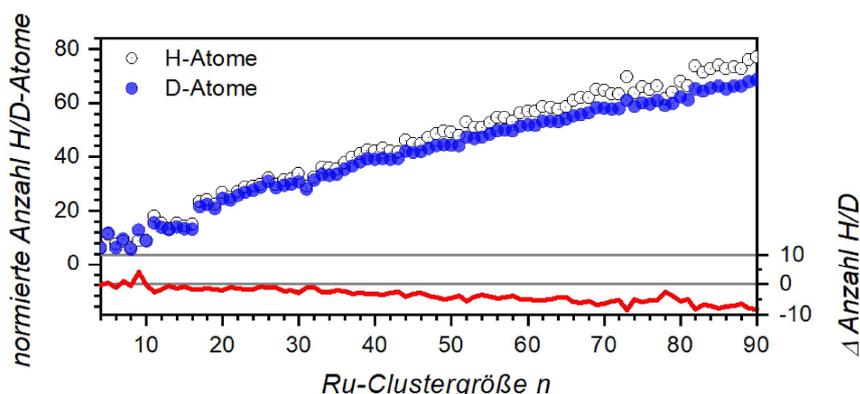


Abbildung 53: Auftragung der Belegungsanzahl von Deuterium- (blaue Kreise) bzw. Wasserstoffatomen (schwarze leere Kreise) über der Größe n der Rutheniumclusteranionen für eine Quelltemperatur von $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Raumtemperatur). Die Differenz der Belegungen (rote Linie) ist definiert als Zahl der H-Atome minus Zahl der D-Atome. In beiden Diagrammen wurde die Anzahl an adsorbierten D- bzw. H-Atomen normiert auf den Deuterium- bzw. Wasserstoffanteil des Gesamtgasfluss in der Quelle bestehend aus He, Ar und Deuterium/Wasserstoff.

Bei beiden Quelltemperaturen kann man eine Unterteilung in zwei Bereiche der Wasserstoffaufnahme durchführen:

1. Bereich: Bereich der kleinen Cluster mit $n = 4 - 16$; hier ist die Wasserstoffstöchiometrie sehr sprunghaft und abhängig von der Clustergröße.
2. Bereich: Bereich der mittleren bis großen Cluster ($n = 16 - 90$); hier steigt die Zahl der adsorbierten H- bzw. D-Atome linear mit der Clustergröße n . Bei niedriger Quelltemperatur ($-170\text{ }^{\circ}\text{C}$) gibt es im Bereich $n = 70 - 80$ einige Ausreißer, bei denen wesentlich mehr Wasserstoff (negative Differenz) bzw. Deuterium (positive Differenz) adsorbiert wurde. Ein genereller Trend ist jedoch im betrachteten Größenbereich nicht auszumachen. Das Verhältnis H/Ru bzw. D/Ru ist größer als 2 und pro weiterem Rutheniumatom kommen etwa 1.6 H-/D-Atome hinzu.
Bei Raumtemperatur liegt das H/Ru- bzw. D/Ru-Verhältnis zwischen 0.7 und 1.3, die lineare Zunahme pro weiterem Ru-Atom beträgt für D-Atome 0.6 und für H-Atome 0.7.

Während im 1. Bereich ein sich über mehrere Clustergrößen fortsetzender Trend oder Isotopeneffekt nicht eindeutig zu entdecken ist, sieht dies im 2. Bereich anders aus. Hier gleichen sich bei tiefer Quelltemperatur zwar die linearen Steigungen der Belegung, jedoch gibt es bei der Raumtemperaturmessung einen signifikanten Unterschied von 0.1 pro Ru-Atom zwischen den beiden Isotopen. Dieser Trend ist auch in Abbildung 53 anhand der roten Linie (Differenz) deutlich zu erkennen.

Generell ist zu beobachten, dass bei höherer Quelltemperatur eine isotopenunabhängige, über alle Clustergrößen geringere D-/H-Belegung im Verhältnis zur Ru-Atomanzahl auszumachen ist. Diese Beobachtung deckt sich mit den gemessenen Belegungen und Trends aus vorangegangenen Kapiteln zu Ru_{14}^- oder Ru_{19}^- .

6.5.2 Temperaturbeständigkeit von Ru -Strukturen

Eine weitere Fragestellung, die im Laufe der Arbeiten zu Ruthenium und dessen Strukturänderung aufkam, ist: Wie groß ist der Einfluss der Quelltemperatur auf die Strukturzuordnung bzw. den R_w -Wert? Kann die Strukturänderung des Ru-Clusteranions nicht nur durch die Adsorption des Wasserstoffs oder Deuteriums, sondern auch durch die unterschiedlichen Temperaturen der Quelle induziert werden?

Um dieser Frage nachzugehen wurden Beugungsmessungen von Ru_{14}^- bei drei unterschiedlichen Quelltemperaturen durchgeführt: 25 °C (≈ 300 K), -90 °C (≈ 180 K) und -170 °C (≈ 100 K). Die Temperatur der Falle wurde wie bei allen präsentierten Messungen in dieser Arbeit konstant bei einem Wert von -180 °C (≈ 90 K) gehalten.

Anschließend wurden die Messungen anhand der bereits zugeordneten Strukturen mit dem besten R_w -Wert und einem schlechter zur Beugungsfunktion passenden Strukturmotiv mit der zweitniedrigsten Energie ausgewertet. Die beiden Motive mit relativer Energie und Symmetrie sind links und rechts in Abbildung 54 graphisch dargestellt.



Abbildung 54: Die beiden energetisch günstigsten Struktur motive von Ru_{14}^- mit Angabe der relativen Energie in eV und der jeweiligen Symmetrie.

Symmetrie	ΔE [eV]	Quellentemperatur [°C]	Falltemperatur [°C]	R_w [%]	x_{C_s} [%]
C_{2h}	0.00	-170	-180	1.7	0
C_{2h}	0.00	-90	-180	2.1	0
C_{2h}	0.00	25	-180	2.8	0
C_s	1.28	-170	-180	21.1	100
C_s	1.28	-90	-180	20.6	100
C_s	1.28	25	-180	18.3	100
Mix	-	-170	-180	1.6	3
Mix	-	-90	-180	2.0	5
Mix	-	25	-180	2.6	5

Tabelle 6: Symmetrie, relative Energien, R_w -Werte und x_{C_s} Anteil der C_s -Struktur beim Fit für Beugungsexperimente bei unterschiedlichen Fallen- bzw. Quelltemperaturen.

Die Anpassungen zwischen experimenteller und theoretischer modifizierter molekularer Beugungsfunktion wurden sowohl einkomponentig, also nur mit einer der beiden Strukturen, als auch zweikomponentig, also einer Mischung aus beiden Strukturen, durchgeführt. Die Ergebnisse der Anpassungen sind mit den Temperaturen der Quelle und Falle, den relativen Energien als auch Symmetrien der Motive, dem zugehörigen R_w Wert und dem Anteil der C_s -Struktur (x_{C_s}) in Tabelle

6 gelistet.

Für Ru_{14}^- und die Messungen mit variiertem Quelltemperatur ist zu erkennen, dass sich weder die am besten zum Experiment passende Struktur ändert noch eine signifikante Streuung der R_w -Werte beider Motive ergibt. Es ist angesichts der Tatsache, dass jede Messung ihren eigenen experimentellen Hintergrund I_{back} hat und jeweilige Varianz des Datensatzes in die Berechnung des R_w -Wertes einfließt, überraschend, wie gering die Streuung der R_w -Werte sowohl bei den ein-komponentigen als auch zweikomponentigen Anpassungen von Ru_{14}^- ist.

Die zweikomponentigen Anpassungen zeigen jeweils eine geringfügige Verbesserung des R_w -Wertes im Vergleich zur ein-komponentigen Anpassung. Zudem erhöht sich der Anteil der C_s -Struktur um 2 % bei Quelltemperaturen jenseits von -170 °C ($\approx 100\text{ K}$). Jedoch liegt sowohl die Verbesserung des R_w -Wertes als auch der prozentuale Anteil der zweiten Struktur für alle drei Quelltemperaturen nicht in einem für das Experiment signifikanten Größenbereich. Schließlich wird durch Verwendung einer zweiten Komponente ein zusätzlicher Freiheitsgrad in die Anpassung integriert, weshalb dies aus rein mathematischen Gründen bereits zu einer kleinen Verbesserung des R_w -Wertes führen muss.

6.6 Diskussion und Zusammenfassung

Nach Präsentation der Ergebnisse zu den Ruthenium- und Rutheniumhydrid- bzw. Rutheniumdeuteridclustern werden diese nachfolgend diskutiert und einige Anmerkungen zu den experimentellen Messungen und Daten gemacht.

Bei den Elektronenbeugungsmessungen wurde zur Hydrierung der Rutheniumclusteranionen sowohl Deuterium für Clustergrößen mit $n \leq 19$ als auch Wasserstoff für $n > 19$ verwendet. Deuterium wurde bevorzugt gewählt, weil es mit seiner Masse von 2.014 amu eine doppelt so große Verschiebung in den Flugzeitmassenspektren erzeugt wie Wasserstoff. Somit kann die Belegungszahl der Metallcluster mit einer kleineren Verteilung beziehungsweise Unsicherheit angegeben werden. Oberhalb der Clustergröße von $n = 19$ übersteigt die maximal beobachtete Zahl der adsorbierten D-Atome jedoch die Zahl 50, wodurch ein Versatz von mehr als 100 amu zwischen reinem Rutheniumclusteranion und dem hydrierten Cluster vorliegt. Da der Abstand zwischen zwei reinen Clustergrößen ebenfalls in dieser Größenordnung liegt (101.07 amu), ist oberhalb dieser Belegungszahl nicht mehr allein anhand des Massenspektrums zuzuordnen, welche Ru-Kerngröße mit welcher Belegungszahl vorliegt. Durch die Verwendung von Wasserstoff anstatt Deuterium tritt dieser Effekt erst ab $n = 45$ auf. Dass zur gleichen Zeit zwei unterschiedliche Belegungen mit rund 100 H-Atomen Differenz für ein und den selben Ru-Clusterkern vorliegen, ist sehr unwahrscheinlich.

Der Einfluss der Isotope auf die Belegung wurde in Kapitel 6.5.1 untersucht. Dabei wurden jedoch für beide untersuchten Quellentemperaturen (-170 °C und Raumtemperatur) keine signifikanten Trends oder Differenzen zwischen den beiden Wasserstoffisotopen für die betrachteten Clustergrößen $n = 13, 14, 19$ gefunden. Auch für Cluster mit $n > 19$ wurden für hohe Belegungen bei -170 °C Quelltemperatur keine isotopenspezifische Unterschiede bezüglich der Adsorbierzahl gefunden.

Bei höheren Temperaturen wurde hingegen im Bereich 2 ($n = 16 - 90$) eine mit 0.1 H-Atomen pro Ru-Atom zunehmende Differenz der Belegung festgestellt. Während auf Ru_{16}^- bereits ein Wasserstoffatom mehr adsorbiert als Deuteriumatome, wächst der Belegungsunterschied bis Ru_{90}^- auf 7 Atome an. Da bei der Bestimmung der Belegungen im Clustergrößenbereich von $n = 19$ bis $n = 75$ die berechneten Verteilungen mit ± 3 bis ± 7 genau im gleichen Größenbereich liegen, ist die Signifikanz des beobachtbaren Isotopeneffekts nicht klar einzuordnen.

Eine mögliche Erklärung für die geringen Ausmaße des Effekts und des Effekts selbst könnte die um 0.08 eV höhere Dissoziationsbarriere von D_2 gegenüber H_2 sein [20]. Für Ru_{19}^- wurde gezeigt, dass ein Großteil der adsorbierten H-Atome nicht als Molekül, sondern atomar an den Cluster binden. Erst bei sehr hohen Beladungen wird auch molekularer Wasserstoff adsorbiert (η^2 -Bindung). Geht man nun davon aus, dass bei der Belegungsanalyse mit hoher Quelltemperatur (Raumtemperatur) nur dissoziierte H- bzw. D-Atome auf dem Cluster chemisorbieren, dann kann eine geringfügig höhere Energiebarriere der Dissoziation von D_2 zu einer Hemmung führen. Als Resultat würden weniger D- als H-Atome auf einem Cluster gleicher Größe adsorbiert werden. Da dieser Effekt bzw. diese Hemmung klein gegenüber der Gesamtzahl an adsorbierten D- bzw. H-Atomen ist, wird er erst bei größeren Clustern sichtbar.

Ob die gegebene Erklärung zutrifft kann anhand der hier vorliegenden Messungen nicht endgültig geklärt werden.

Die Änderung der Kernstruktur von Ru_{19}^- durch die Adsorption von Deuterium konnte mit Hilfe von TIED-Messungen aufgedeckt werden. Bei den zugeordneten Kernstrukturen bestehend aus Oktaeder und Bi-Ikosaeder mit der jeweiligen H-Belegung zeigten die DFT-Rechnungen eine klare

energetische Präferenz für Strukturen bei denen der Wasserstoff auf der Clusteroberfläche adsorbiert. Zudem konnte im vorangegangenen Ergebnisteil gezeigt werden, dass das Eindringen von H-Atomen in die Ru-Kernstruktur eine signifikante Verzerrung der selbigen verursacht. Diese Art von verzerrten Kernstrukturen und somit die Präsenz von H-Atomen innerhalb des Metallclusters kann anhand der experimentellen Daten ausgeschlossen werden.

Die Dichtefunktionalrechnungen zu den Adsorptionsenergien des Wasserstoffs auf dem jeweiligen Rutheniummotiv (octa oder bico) zeigen, dass die Adsorption auf dem bi-ikosaedrischen Strukturmotiv im Mittel rund 0.17 eV pro H günstiger als auf dem oktaedrischen Motiv ist. Bei Adsorption von rund 20 H-Atomen auf dem Bi-Ikosaeder steht somit eine Energie von 3.4 eV zur Verfügung, die der Energiedifferenz der beiden wasserstofffreien Kernmotive (siehe Abbildung 28) entspricht. Folglich wird die unterschiedliche Adsorptionsenergie der beiden Kernstrukturen als treibende Kraft hinter dem Strukturübergang identifiziert.

Durch die Berechnung der Energiedifferenz zwischen Fermi-Niveau und d-Bandzentrum für die beiden Motive konnte gezeigt werden, dass diese für den Bi-Ikosaeder kleiner ist als für den Oktaeder. Damit und mit der Auftragung der Adsorptionsenergie über dieser Energiedifferenz für unterschiedliche H-Belegungen der beiden Motive konnte die Anwendbarkeit des d-Bandzentrum Modells [89] gezeigt werden. Offensichtlich folgt die Wasserstoffadsorption auf Rutheniumclusteranionen dem gleichen Trend wie die Adsorption von Wasserstoff auf unterschiedlichen Metalloberflächen: Je näher das metallische d-Band am Fermi-Niveau liegt, desto stärker ist die Interaktion des Metalls mit Wasserstoff und desto höher sind die Bindungsenergien ($E_b = -E_{ads}$) zwischen Metall und selbigem [89].

Ru₁₄⁻ zeigt ähnlich dem Verhalten von **Ru₁₉⁻** eine Transformation der Ru-Kernstruktur durch Adsorption von Wasserstoff. Unterschiede zum Mechanismus von **Ru₁₉⁻** lassen sich jedoch bereits am TOF-Massenspektrum ablesen, da bei **Ru₁₄⁻** kein kontinuierliches Verschieben des **Ru₁₄H_x⁻**-Peaks mit zunehmender D-Beladung bzw. abnehmender Quelltemperatur stattfindet. Ab einer Quelltemperatur von 260 K sind zwei separierte Verteilungen mit unterschiedlicher Stöchiometrie zu erkennen, bevor bei 90 K wieder nur eine einzelne hohe D-Belegung zu sehen ist.

Auch wenn sich die beiden Verteilungen mit abnehmender Quelltemperatur leicht zu größeren Massen verschieben, also ihre D-Beladung steigt, sind sie stets getrennt. Durch die getrennte Untersuchung der beiden parallel auftretenden Verteilungen mittels TIED wurde festgestellt, dass der Peak mit niedriger D-Belegung aus Rutheniumclusteranionen mit doppelschichtig-hexagonaler Kernstruktur und der Peak mit höherer D-Belegung nur aus Clustern mit ikosaedrischen Kernstrukturen besteht.

Die vorliegende Strukturtransformation des Metallkerns kann wie bereits bei **Ru₁₉⁻** durch die Differenz der Adsorptionsenergien erklärt werden. Deren Absolutbetrag ist für das ikosaedrische Motiv abhängig von der Anzahl der bereits adsorbierten H-Atome um 0.05 eV bis 0.20 eV höher als beim hexagonalen Motiv. Der durch DFT-Rechnungen bestimmte Übergang der Struktur motive zwischen 24 und 26 stimmt ebenfalls mit den experimentellen Daten überein, da jenseits dieser Grenze auf beiden Seiten nur ein strukturelles Motiv für die jeweilige D-Belegung vorliegt.

Dennoch gibt es schon hier mehrere Unterschiede zu den Ergebnissen von **Ru₁₉⁻**. Zum einen liegt die Energiedifferenz der beiden reinen Metallstrukturen von **Ru₁₄⁻** mit 4.6 eV mehr als 1 eV höher gegenüber der bei **Ru₁₉⁻**. Zum anderen liegen die Absolutwerte der Adsorptionsenergien für beide Motive (hex und ico) höher als bei **Ru₁₉⁻**. Außerdem sind die Steigungen der mittleren Adsorptionsenergie beider Kernstrukturen nicht gleich wie bei **Ru₁₉⁻**. Die Absolutwerte der Adsorptionsenergie nehmen für das hexagonale Motiv mit ca. 12 meV pro H, die des ikosaedrischen Motivs mit rund 9 meV pro H ab. Diese ungefähr 25 % geringere Abnahme beim ikosaedrischen Motiv mit zuneh-

mender Anzahl an H-Atomen sorgt ab $x \approx 20$ für eine Differenz zwischen den Adsorptionsenergien der beiden Motive, die größer als diejenige bei Ru_{19}^- ist. Da die Differenz der Adsorptionsenergien als Triebkraft der Strukturtransformation identifiziert wurde folgt, dass die treibende Kraft für Ru_{14}^- größer ist als bei Ru_{19}^- .

Der markanteste Unterschied ist jedoch die bereits angesprochenen separierten D-Belegungsverteilungen und deren unterschiedliche Kernstrukturen. Eine Erklärung hierfür liefert die freie Enthalpie der beiden Strukturen abhängig von ihrer H-Belegung. Das in Abbildung 41 dargestellte Diagramm der freien Enthalpie ΔG [23] zeigt die berechnete Gleichgewichtszusammensetzung für die beiden Clusterstrukturen (durchgezogene Linie). Die kleinsten Werte der freien Enthalpie werden bei doppelschichtig-hexagonalen Kernstrukturen mit 20 adsorbierten H-Atom und bei ikosaedrischen Kernstrukturen mit 30 adsorbierten H-Atomen erreicht. Dabei liegt die energetische Barriere zwischen diesen beiden Minima bei nur 0.3 eV. Dieser theoretische Befund deckt sich nicht nur sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen, sondern zeigt auch, weshalb ein paralleles Auftreten dieser unterschiedlichen Spezies energetisch möglich ist.

Neben der Tatsache, dass diese Art von Phasengleichgewicht zweier Struktur motive unterschiedlicher H-Belegung zum ersten Mal mit der TIED-Apparatur beobachtet werden konnte, ist dieses Phänomen Beweis für das chemische und thermodynamische Gleichgewicht in der Magnetronspalterquelle. Würde dort kein thermodynamisches Gleichgewicht vorherrschen, wäre die Erzeugung einer der beiden Spezies gehemmt und ein Verschieben des Verhältnisses zwischen hexagonaler und ikosaedrischer Kernstruktur wäre nicht so lückenlos durch die Variation der Quelltemperatur beobachtbar.

Allerdings stellt sich die Frage, weshalb man dieses Phänomen der separierten D-Belegungsverteilungen nicht bei Ru_{19}^- beobachtet. Zum einen könnte es sein, dass die energetische Barriere der freien Enthalpie im Falle von Ru_{19}^- wesentlich kleiner bzw. flacher als bei Ru_{14}^- ist. Dadurch würde eine dynamische Gleichgewichtszusammensetzung entstehen, die eine Unterscheidung der beiden Kernstrukturen durch unterschiedliche Belegungsverteilungen unmöglich macht. Zum anderen könnte es sein, dass Δx , also die Differenz der beiden zentralen D-Belegungen, kleiner als die Verteilungsbreite der beiden Belegungen ist. Damit würden sich beide Verteilungen überlagern und eine Separation wäre nicht erkennbar. Die Überprüfung beider Thesen ist an dieser Stelle nicht möglich, da hierfür Rechnungen zur freien Enthalpie und der Gleichgewichtszusammensetzung von Ru_{19}^- nach dem Vorbild von Ru_{14}^- notwendig sind, welche jedoch noch nicht vorliegen.

Die Messungen an \mathbf{Ru}_{13}^- zeigten, dass auch hier eine Strukturtransformation gleich der von Ru_{14}^- bzw. Ru_{19}^- auftritt. Basierend auf den Beobachtungen von Ru_{14}^- wurde erwartet, dass sich Ru_{13}^- durch Wasserstoffadsorption zu einem Ikosaeder transformiert. Dies konnte nicht nur bestätigt werden, sondern es wurden auch erste Messungen an den wie bei Ru_{14}^- auftretenden doppelten Verteilungsmaxima durchgeführt. Die zweikomponentige Anpassung der Messung lässt darauf schließen, dass sich ein zu Ru_{14}^- vergleichbares Ergebnis bei der isolierten Betrachtung der beiden Belegungsverteilungen zeigt.

Im Folgenden soll nun aus **struktureller Sichtweise** ein Blick auf die durch Wasserstoff induzierte Strukturänderungen geworfen werden.

Beginnend mit \mathbf{Ru}_{19}^- soll diskutiert werden, welche Parameter der Ru-Kernstruktur sich bei der Transformation von Oktaeder zum Bi-Ikosaeder ändern.

Betrachtet man die Anzahl der Facetten, Kanten und Atome, die Teil der Oberfläche sind, dann

stellt man fest, dass der Oktaeder mit 32 Facetten, 48 Kanten und 18 Atomen eine größere Oberfläche als der Bi-Ikosaeder (30, 45, 17) besitzt. Des Weiteren steigt die mittlere Koordinationszahl der Rutheniumatome im Cluster wie in Tabelle 7 zu sehen ist von 6.32 auf 7.16 an beim Übergang von octa nach bico. Auch die mittlere Koordinationszahl zwischen Wasserstoff und Ru-Oberflächenatomen steigt mit zunehmender H-Belegung von 1.89 auf bis zu 4.53 an. Der mittlere Abstand zum nächsten Nachbarn (NN-Abstand) der Rutheniumatome im Cluster steigt mit zunehmender H-Belegung von 2.55 Å auf 2.70 Å.

		$NNA(Ru)/\text{Å}$	$KZ(Ru - Ru)$	$KZ(Ru - H)$
Oktaeder	Ru_{19}^-	2.55	6.32	-
	$Ru_{19}H_{20}^-$	2.59	6.32	1.89
	$Ru_{19}H_{30}^-$	2.60	6.32	2.84
Bi-Ikosaeder	Ru_{19}^-	2.61	7.16	-
	$Ru_{19}H_{20}^-$	2.62	7.16	2.42
	$Ru_{19}H_{30}^-$	2.65	7.16	3.37
	$Ru_{19}H_{50}^-$	2.70	7.16	4.53

Tabelle 7: Vergleich der mittleren NN-Abstände (nächster Nachbarabstand, NNA) und mittleren Koordinationszahlen ($KZ(Ru-Ru)$) der Rutheniumatome als auch die mittlere Koordinationszahl des Wasserstoffes zu Rutheniumatomen ($KZ(Ru-H)$), jeweils für die oktaedrische und bi-ikosaedrische Struktur von $Ru_{19}H_x^-$.

Aus den Werten der Tabelle 7 kann gefolgert werden, dass sich durch die Strukturtransformation die Oberfläche des Ru-Kerns verkleinert. Zugleich wird mit steigender Anzahl an H-Atomen, die pro Ru-Atom koordinieren, die Bindungslänge der Ru-Atome größer. Die Ursache hierfür ist ein Abziehen der Elektronendichte nach außen durch die H-Atome, wodurch weniger Elektronendichte für Bindungen zwischen den Ru-Atomen zu Verfügung steht. Als Resultat wird die mittlere Bindungslänge zwischen den Metallatomen größer.

Der Nachteil einer höher koordinierten Struktur und der daraus folgenden dichteren Packung von Wasserstoff an der Oberfläche wird offensichtlich von Vorteilen, die durch die elektronische Veränderung des Clusters entstehen (höhere Adsorptionsenergie), überwogen.

Der berechneten Strukturen für unterschiedliche H-Belegungen zeigen, dass der Wasserstoff bevorzugt atomar zweifach-koordiniert an der Oberfläche des Metallclusters bindet. Erst bei höheren Belegungen (≥ 30 H-Atome) wurde molekular gebundener Wasserstoff gefunden.

Die durch H-Adsorption induzierte Strukturtransformation von \mathbf{Ru}_{14}^- zeigt strukturell einige Parallelen zu Ru_{19}^- :

Die mittleren Koordinationszahlen der Rutheniumatome für die beiden Kernmotive (siehe Tabelle 8) steigen durch die Transformation des Kerns von 4.43 auf 6.43 an. Die Anzahl der Oberflächenatome der Struktur nimmt also durch die Adsorption von mehr als 26 H-Atomen von 14 auf 13 ab. Auch bei Ru_{14}^- ist der Wasserstoff somit bei gleicher H-Atomanzahl höher koordiniert nach der Strukturänderung des Ru-Clusters. Zugleich steigt mit der H-Belegung die Bindungslänge, was auf ein Absaugen der Elektronendichte nach außen durch den Wasserstoff hindeutet (vergleichbar zu Ru_{19}^-).

Offensichtlich wiegt auch bei Ru_{14}^- der elektronische Vorteil durch die höher Adsorptionsenergie den entgegenwirkenden Effekt des dichteren Packens der Wasserstoffatome auf. Die Differenz der mittleren $KZ(Ru - Ru)$ und des $NNA(Ru)$ zwischen dem reinen Metallcluster und dem Cluster

		$NNA(Ru)/\text{\AA}$	$KZ(Ru - Ru)$	$KZ(Ru - H)$
hexagonal	Ru_{14}^-	2.45	4.43	-
	$Ru_{14}H_{14}^-$	2.50	4.43	2.14
	$Ru_{14}H_{28}^-$	2.62	4.43	2.93
ikosaedrisch	Ru_{14}^-	2.69	6.43	-
	$Ru_{14}H_{28}^-$	2.70	6.43	3.93
	$Ru_{14}H_{38}^-$	2.72	6.43	4.43

Tabelle 8: Vergleich der mittleren NN-Abstände (nächster Nachbarabstand, $NNA(Ru)$) und mittleren Koordinationszahlen ($KZ(Ru-Ru)$) der Rutheniumatome als auch die mittlere Koordinationszahl des Wasserstoffes zu Rutheniumatomen ($KZ(Ru-H)$), jeweils für die oktaedrische und bi-ikosaedrische Struktur von $Ru_{14}H_x^-$.

mit maximaler H-Atomzahl ist bei Ru_{14}^- höher als bei Ru_{19}^- . Ein Hinweis für das Auftreten der separierten D-Belegungsverteilungen kann anhand der obigen Kennzahlen jedoch nicht abgelesen werden.

Vergleichbar zu Ru_{19}^- geht aus den berechneten Strukturen und deren Wasserstoffkonfiguration für die Clustergröße $n = 14$ hervor, dass der Wasserstoff mehrheitlich atomar in gebückter Position an die Clusteroberfläche bindet. Molekular gebundener Wasserstoff ist ebenfalls erst ab höheren Beladungen ($\gtrsim 28$) zu finden.

Im Gegensatz zu Ru_{14}^- und Ru_{19}^- konnten für die **großen Rutheniumclusteranionen mit $n \geq 28$** nur vereinzelt final Strukturen zugeordnet werden. So wurden die Strukturen der reinen Cluster Ru_{28}^- , Ru_{38}^- und Ru_{55}^- zwar bereits veröffentlicht [22] [72] und für Ru_{85}^- DFT-Rechnungen durchgeführt, jedoch existieren für $n = 45, 75$ bisher nur Strukturen aus semi-empirischen Rechnungen. Für $n > 85$ konnten auch mit diesen Methoden bisher keine konkreten Strukturvorschläge gemacht werden.

Für die Messungen an den hydrierten Spezies dieser Clustergrößen konnten bisher nur bei $Ru_{55}H_x^-$ [90] erste Strukturen aus DFT-Rechnungen mit den Beugungsfunktionen verglichen werden, jedoch existiert hier bisher nur ein vorläufiger Strukturvorschlag. Die präsentierten Strukturvorschläge der anderen hydrierten Rutheniumclusteranionen in diesem Größenbereich basieren auf Strukturen aus semi-empirischen Potentialen, wobei jeweils nur Vorschläge für die Kernstruktur des Rutheniums gemacht wurden.

Global betrachtet zeigen alle Cluster im Bereich von $n = 13$ bis $n = 85$ die Tendenz, durch Adsorption von H- bzw. D-Atomen nahe der Sättigung ihren Ru-Metallkern in ikosaedrische oder polyikosaedrische Strukturen zu transformieren. Denn auch für die größeren Cluster wurde jeweils eine deutliche Änderung der Beugungsfunktion beobachtet. Offensichtlich werden dabei jedoch keine Schalenabschlüsse des Ikosaeders realisiert, wie dies z. B. bei $Ru_{55}H_x^-$ denkbar gewesen wäre. Des Weiteren wurden strukturelle Eigenschaften für das Größenregime $n = 14 - 85$ analysiert. Hierzu wurden die vorgeschlagene Strukturen bezüglich ihrer mittleren Koordinationszahl (KZ) und des mittleren NN-Abstandes (Nächster-Nachbar-Abstandes) der Ru-Atome vor und nach der Adsorption von Wasserstoff bzw. Deuterium analysiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 55 zu sehen.

Die mittlere Koordinationszahl (siehe Abbildung 55 rechts) steigt mit der Clustergröße sowohl für die reinen Rutheniumclusteranionen als auch die hydrierten Clusteranionen kontinuierlich an. Dabei liegt die KZ des reinen Clusters stets unterhalb dem des hydrierten Rutheniumclusters.

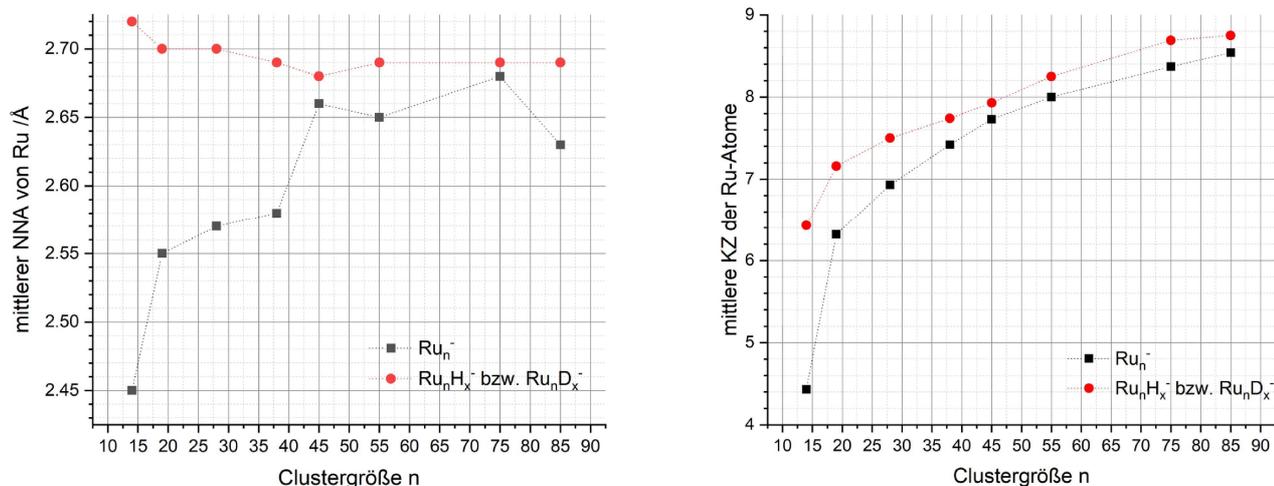


Abbildung 55: Vergleich der mittleren NN-Abstände $NNA(Ru)$ (links) und mittleren Koordinationszahlen $KZ(Ru-Ru)$ (rechts) der Rutheniumatome. Jeweils für Ru_n^- und $Ru_nH_x^-$ mit $n = 28, 38, 45, 55, 75, 85$ bzw. $Ru_nD_x^-$ mit $n = 14, 19$.

Die Adsorption scheint also auch bei größeren Clustern, wie bereits bei Ru_{14}^- und Ru_{19}^- von uns entdeckt, zu kompakteren im Sinne von höher koordinierten Strukturen zu führen. Da jedoch eine Transformation der Kernstruktur eindeutig stattfindet, kann auch hier vermutet werden, dass die Absolutwerte der Adsorptionsenergien der ikosaedrischen und polyikosaedrischen Motive ebenfalls höher sind wie bei Ru_{14}^- und Ru_{19}^- und somit den Nachteil durch die kompakter werdende Struktur überwiegen.

Im linken Teil von Abbildung 55 ist der mittlere NN-Abstand der Cluster graphisch dargestellt. Die Unsicherheit dieses berechneten NN-Abstandes wird auf $\pm 0.05 \text{ \AA}$ geschätzt. Dieser Wert liegt oberhalb des Fehlers für die Bindungslänge bei Beugungsmessungen mit dem TIED-Experiment, der rund 1 % der Bindungslänge beträgt [91].

Während der mittlere NN-Abstand (NNA) des hydrierten Ru-Clusters sich im Größenbereich der Unsicherheit um einen Wert von 2.7 \AA bewegt, steigt beim reinen Cluster der NN-Abstand mit zunehmender Clustergröße an. Eine mit der Clustergröße zunehmende KZ gilt für Metallcluster als allgemein gültiger Trend, der dem generellen Übergang aller Clustereigenschaften mit zunehmender Größe hin zu den Festkörpercharakteristika folgt. Die Differenzen des NNA für $n = 45$ bis $n = 85$ liegen im Bereich der Unsicherheit, der Sprung zwischen $n = 38$ und $n = 45$ hingegen ist sehr markant und größer als 0.05 \AA . Dieser Sprung hängt vermutlich mit dem Wachstums- bzw. Motivwechsel zusammen, der zwischen diesen beiden Clustergrößen stattfindet. Denn bis zu Ru_{38}^- wächst der Ru-Cluster in fcc-artigen Oktaedermotiv, Ru_{45}^- und größer Cluster weisen jedoch ein dicht gepacktes Motiv mit einem Stapelfehler auf. Das der mittlere NNA des hydrierten Clusters über den gesamten Größenbereich oberhalb dem der reinen Rutheniumclusteranionen liegt, wurde bereits von ZHOU et al. [92] in einer theoretischen Studie zu kleinen Platinclustern und deren hydrierter Spezies beobachtet.

Die **Cluster mit $n > 85$** , für die keine Strukturvorschläge gemacht werden konnten, wurden anhand ihrer Beugungsfunktionen analysiert (siehe Abbildung 51). Dabei konnte festgestellt werden, dass die Differenz zwischen dem Beugungssignal der reinen Ru-Clusteranionen und der hydrierten Ru-Clusteranionen mit zunehmender Clustergröße n abnimmt und bei $Ru_{231\pm 2}^-$ kaum noch auszumachen ist. Offensichtlich finden ab dieser Größe keine oder nur noch vernachlässigbar kleine Transformationen der Ru-Kernstruktur statt. Dabei ist anzumerken, dass bei solch großen Clustern die Beugungsfunktion durch ein Hauptmotiv dominiert sein wird, während zugleich eine vom Wasserstoff induzierte Oberflächenmodifikation der Metallstruktur vorliegt. Da bis zu einer Clustergröße von rund 300 Atomen abhängig von der jeweiligen Struktur immer noch mehr als 50 % aller Atome des Clusters Teil der Oberfläche sind (siehe Kapitel 2), sollte diese Modulation in den TIED-Beugungsfunktionen erkennbar sein.

Interessanterweise deckt sich der Größenbereich mit Untersuchungen von JACOBSEN et al. [16] und KOWALCZYK et al. [15] zur katalytischen Aktivität von Ru-Nanopartikeln bei der Ammoniaksynthese. So konnte diese nachweisen, dass die optimale Partikelgröße im Bereich von rund 200 Atomen (Durchmesser ≈ 2 nm) liegt. Die von ihnen beobachtete zu kleineren Partikelgrößen stark sinkende Aktivität könnte mit der von uns beobachteten Transformation des Ru-Clusterkerns erklärt werden, da die katalytisch aktiven Adsorptionsplätze (B5-sites) durch die Adsorption von Wasserstoff induzierte Strukturtransformation verschwinden. Grund hierfür ist, dass die entstehenden ikosaedrischen und polyikosaedrischen Strukturen keine B5-sites aufweisen können. Als beobachtetes Beispiel kann hierfür die gezeigten Strukturtransformation von Ru_{38}^- angeführt werden. Ab einer Clustergröße von 200 Rutheniumatomen und mehr zeigen die TIED-Messungen ein Verschwinden dieser Kerntransformation durch H-Adsorption, was sich ebenfalls gut in die zuvor erwähnten Ergebnisse einfügt.

Abschließend soll noch auf die Messungen zur **Temperaturbeständigkeit von Ru-Strukturen** Bezug genommen werden. Bei den Messungen sollte überprüft werden, ob allein durch die Temperaturänderung der Quelle, die sich als einfachste Methode zur Steuerung der H- bzw. D-Belegung der Rutheniumclusteranionen herauskristallisiert hat, eine Strukturänderung des Ru-Kerns induziert werden kann. Wie bereits auf Grund der geringen thermisch zur Verfügung stehenden Energie vermutet wurde, ist dies nicht der Fall. Unabhängig von der Quelltemperatur wurden die gleichen Isomere als Hauptmotive anhand der Beugungsfunktion identifiziert. Des Weiteren hätte man erwarten können, dass durch die breitere BOLTZMANN-Verteilung der Clustertemperatur bei höheren Quelltemperaturen größere Anteile energetisch höherer Strukturen in zweikomponentigen Anpassungen zu finden sind. Dies konnte mit den durchgeführten Messungen nicht eindeutig belegt werden, da die Änderungen bei den Anpassungsparametern zu gering war.

Es konnte durch die Ergebnisse von Ru_{14}^- nicht nur ein Beweis für chemisches Gleichgewicht in der Clusterquelle präsentiert werden, sondern es ist daneben auch davon auszugehen, dass nach dem Verlassen der Quelle die Struktur der Cluster eingefroren wird und an diesen Strukturen in der kalten Falle gemessen wird.

7 Strukturen von Platinclusterionen

Platin ist ein Nebengruppenelement der 6. Periode, Teil der Nickelgruppe (9. Gruppe) und Namensgeber der Platinmetalle zu welchen es ebenso wie das bereits behandelte Ruthenium gehört. Platin ist von allen Platinmetallen am längsten bekannt und wurde auf Grund seiner dem Silber ähnlichen Farbe benannt (Silber: *span. plata*). Wie Ruthenium gilt es für Lebewesen nicht als essentiell [66].

Natürliches Platin besteht aus 6 Isotopen: $^{190}_{78}\text{Pt}$ (0.01%, α -Strahler, $\tau_{1/2} = 6.9 \cdot 10^{11} \text{ a}$), $^{192}_{78}\text{Pt}$ (0.79%, α -Strahler, $\tau_{1/2} = 10^{15} \text{ a}$), $^{194}_{78}\text{Pt}$ (32.9%), $^{195}_{78}\text{Pt}$ (33.8%), $^{196}_{78}\text{Pt}$ (25.3%) und $^{198}_{78}\text{Pt}$ (7.2%). Die Masse des natürlichen Platins beträgt 195.08 amu und seine Dichte liegt bei 21.45 g/cm^3 , womit beide Werte fast um einen Faktor 2 höher als die des Rutheniums sind. Die Kristallstruktur des Festkörpers ist eine fcc kubisch-dichteste Packung mit einer Gitterkonstanten von 3.924 \AA und einem daraus resultierenden NN-Abstand von 2.77 \AA [66, 93]. Neben der Verwendung in der Schmuckindustrie und Zahntechnik wird Platin als Katalysator für Hydrierungen eingesetzt. Im Gegensatz zu Palladium absorbiert Platin Wasserstoff nur, wenn es erhitzt (Rotglut) wird [66].

Platin ist zwar eines der teuersten Übergangsmetalle, zugleich jedoch einer der vielseitigsten Katalysatoren, dessen Anwendungsgebiete von der Nachbehandlung automobiler Abgase [94] über Konversionsverfahren von Biomasse [95], Reformierung von Kohlenwasserstoffen [96], Brennstoffzellentechnologie [97, 98] bis hin zu Hydrierungsreaktionen [99, 100] reichen. Besonders Platinnanopartikel und Platincluster sind in den letzten Jahren in den wissenschaftlichen Fokus gerückt, da sie hohe Selektivität und Reaktivität [101] bei geringem Platinbedarf zeigen. Wegen der hohen Reaktivitäten wurden im Größenbereich von bis zu 30 Pt-Atomen viele Arbeiten zu katalytischen Mechanismen von deponierten und ligandenstabilisierten Platinclustern durchgeführt [10, 102–105]. Die Eigenschaften von Clustern in diesem Größenbereich sind stark von ihrer Struktur abhängig, weshalb kleine Änderungen der Koordination oder der Morphologie signifikante Auswirkungen z. B. auf die Adsorptionseigenschaften haben kann [106, 107]. Daher sind Untersuchungen zur Struktur dieser Cluster in der Gasphase, also unabhängig von Liganden oder Depositionsoberflächen, notwendig.

Theoretische Studien zu Strukturen und elektronischen Eigenschaften von Platinclustern in der Gasphase wurden bereits von CHAVES et al. [108] mittels Dichtefunktionaltheorie für Pt_n mit $n = 2 - 15$ veröffentlicht. Neben weiteren Arbeiten für die Clustergrößen von $n = 6 - 13$ [109, 110] wurde auch die strukturelle Entwicklung bis zu 344 Pt-Atomen berechnet [111]. Außerdem wurden Dichtefunktionaltheorierechnungen an Ru-Pt-Mischclustern für 2-8 Atome des jeweiligen Übergangsmetalls durchgeführt [112].

Bei vielen der katalytischen Prozesse in denen Platin eingesetzt wird kommt es zur Interaktion mit Wasserstoff, weshalb sich bereits viele Studien speziell mit der Adsorption von Wasserstoff auf Platin-Einkristalloberflächen [113] und Clustern [92] beschäftigt haben. Massenspektrometrische Untersuchungen mit einem FT-ICR Massenspektrometer an Platinclusterkationen (Pt_n^+ mit $n = 1 - 5$) zeigten, dass H_2 vorwiegend dissoziativ auf Pt_n^+ chemisorbiert [114]. Messungen mit Infrarot-Multi-Photon Dissoziationsspektroskopie (IR-MPD) an Pt_n^+ ($n = 2 - 7$) fanden vergleichbare Reaktivitäten mit Wasserstoff und ein mit zunehmender Clustergröße bis auf 2 abnehmendes Verhältnis von H/Pt. Zudem wurde bei den gemessenen Strukturen sowohl gebrückt atomar als auch molekular gebundener Wasserstoff festgestellt [115]. Schließlich konnte bei der Koadsorption von Wasserstoff und Sauerstoff auf Pt_n ($n = 7 - 30$) die Bildung und anschließende Desorption von H_2O nachgewiesen werden [116].

Auch mittels Dichtefunktionaltheorie wurde der Mechanismus der Adsorption von Wasserstoff auf Platinclustern versucht zu entschlüsseln. Zwar weisen sowohl theoretische Studien deponierter Cluster [117] als auch Gas-Phasen-Rechnungen [92, 118] auf eine mögliche Rekonstruktion der Clusterstruktur induziert durch Wasserstoff hin, jedoch basieren die Platinstrukturen zumeist auf Modellstrukturen, denen keine experimentellen Ergebnisse zu Grunde liegen.

An dieser Stelle sollen die hier präsentierten experimentellen TIED-Daten unterstützt von DFT-Rechnungen angesetzt und in Kombination die strukturelle Entwicklung reiner und hydrierter Platinclusteranionen im Größenbereich von $n = 6 - 13$ untersuchen.

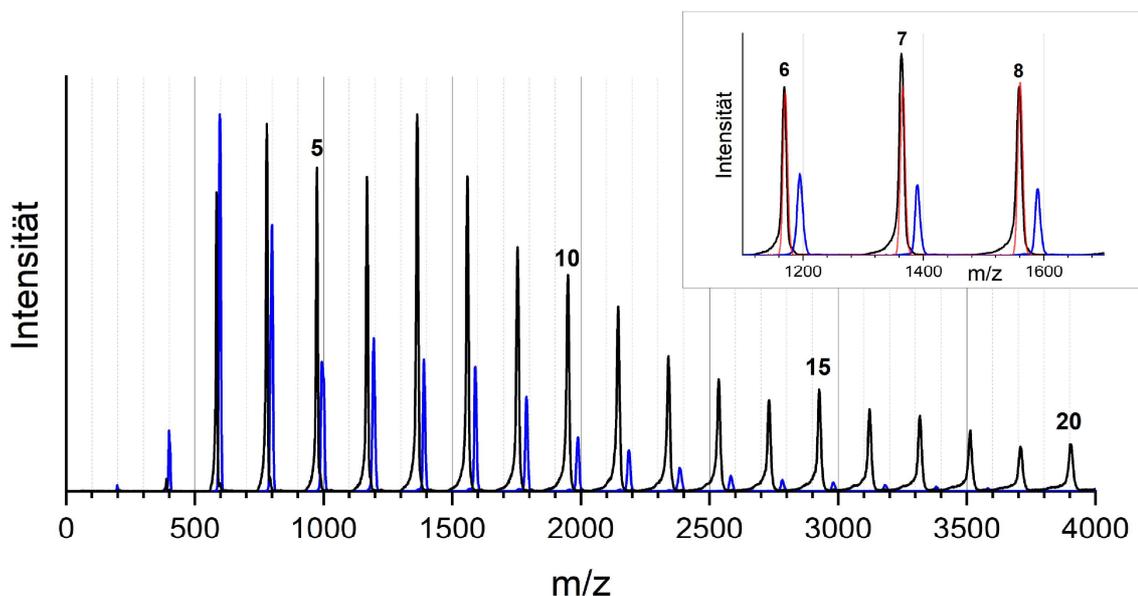


Abbildung 56: Exemplarisches Massenspektrum von Platinclusteranionen Pt_n^- (schwarze Linie) und deuterierten Platinclusteranionen $Pt_n D_x^-$ (blaue Linie) aufgenommen im TOF. Der gezoomte Bereich des Massenspektrums zeigt den Versatz durch die Adsorption von Deuterium für $n = 6, 7, 8$ und ein simuliertes Spektrum für Pt_6^- bis Pt_8^- (rote Linie).

Das mit dem Flugzeitmassenspektrometer aufgenommene Spektrum, welches in Abbildung 56 zu sehen ist, zeigt die Intensitäten von Pt_6^- bis Pt_{20}^- (schwarze Linie). Zusätzlich ist das Spektrum von $Pt_n D_x^-$ als blaue Linie eingezeichnet, welches pro Clustergröße n eine schmale Verteilung aufweist. Der Versatz zum Spektrum von Pt_n^- und somit die Zahl der adsorbierten D-Atome wird mit zunehmender Clustergröße größer. Der gezoomte Bereich zeigte neben dem reinen und hydrierten Spektrum für $n = 6 - 8$ ein simuliertes Spektrum (rote Linie), welches in sehr guter Übereinstimmung mit den aufgezeichneten Daten ist. Man kann daher davon ausgehen, dass beim MS der reinen Platinclusteranionen keine Verunreinigung durch H- oder D-Atome vorliegt.

7.1 Strukturen von Platinclusteranionen (Pt_n^- , $6 \leq n \leq 13$)

Im Folgenden soll zunächst auf die Strukturen der reinen Platinclusteranionen im Größenbereich von $n = 6$ bis $n = 13$ eingegangen werden. Alle gezeigten Modellstrukturen wurden von ASFAW YOHANNES und STEPHAN KOHAUT mittels Dichtefunktionaltheorie berechnet. Teilweise basieren die Strukturen auf Vorschlägen aus semi-empirischen Potentialen, welche anschließend entweder mit dem Funktional PBE und dem Basissatz TZVP oder TPSSH und dem Basissatz dhf-TZVP geometrieoptimiert wurde. Mit Ausnahme von Pt_{11}^- und Pt_{12}^- , deren vorgestellte Modellstrukturen beide aus Rechnungen mit TPSSH (dhf-TZVP) stammen, sind alle anderen Modellstrukturen mit PBE (TZVP) berechnet.

Die Messungen an den reinen Platinclusteranionen wurden mehrfach reproduziert. Zudem wurde wie bereits im Kapitel 4.11 beschrieben ein besonderes Augenmerk auf die Reinheit des He-Puffergases geworfen, da die Strukturen der Platinclusteranionen besonders sensibel auf kleinste Mengen an Wasserstoff reagieren.

Pt_6^-

Der kleinste in dieser Messreihe untersuchte Platincluster ist Pt_6^- . Auf Grund der geringen Größe des Clusteranions waren mehr als 2000 Einzelaufnahmen mit einer Gesamtmesszeit von rund 120 h notwendig. Die erhaltene experimentell modifizierte molekulare Beugungsfunktion ist in Abbildung 58 gezeigt. Aus dem Satz von Modellstrukturen wurden drei Isomere (siehe Abbildung 57) mit unterschiedlichen Motiven aufgrund ihrer geringen relativen Energie oder ihres kleinen R_w -Wertes ausgewählt und an die experimentellen Daten angefitet.

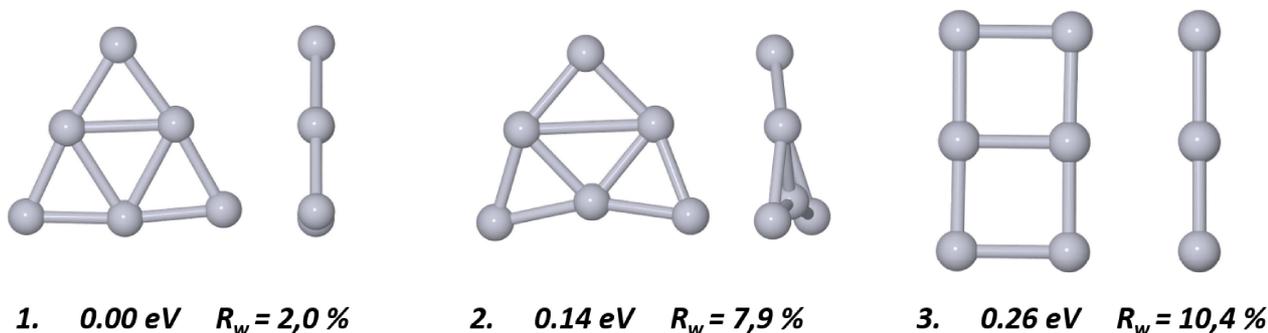


Abbildung 57: Energetisch günstigste Isomere von Pt_6^- (1) in Frontal- und Seitenansicht mit relativer Energie und R_w Wert.

Dabei handelt es sich um die energetisch günstigste Struktur (Isomer 1), die aus einem planaren, nahezu gleichschenkligen Dreieck mit drei Platinatomen pro Kantenlänge besteht. Das zweite Isomer hat eine ähnliche Grundstruktur, jedoch gehen zwei Eckatome leicht aus der Ebene heraus und eines der Kantenatome ist zur Strukturmitte eingezogen. Dieses leicht modifizierte Motiv liegt 0.14 eV höher in der Energie und hat einen um 2.5 % geringeren mittleren Bindungsabstand als Isomer 1. Das dritte Isomer weist mit 0.26 eV die höchste relative Energie der drei auf, ist planar und besteht aus zwei nebeneinander angeordneten Quadraten. Die mittlere Bindungslänge liegt hier mit 2.46 Å nochmals rund 2 % unterhalb derjenigen von Isomer 2.

Anhand des Vergleichs zwischen Experiment und Theorie in Abbildung 58 ist zu erkennen, dass

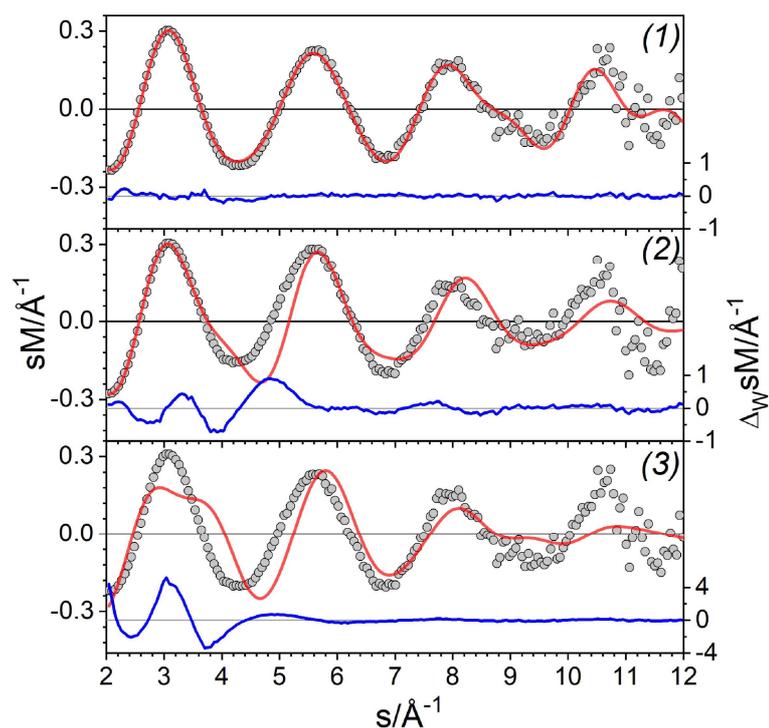


Abbildung 58: Experimentelle (schwarze offene Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) von Pt_6^- . Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.

Isomer 3 wegen eines R_w -Wertes von 10.4 % als Struktur von Pt_6^- ausgeschlossen werden kann. Auch Isomer 2 ist nicht das Hauptmotiv und weist mit 7.9 % einen viermal so hohen R_w -Wert wie Isomer 1 auf. Letzteres hat nicht nur die günstigste Energie, sondern mit 2 % ebenfalls den besten R_w -Wert, was sich in der geringen gewichteten Abweichung (siehe Abbildung 58 oben) zu den experimentellen Daten verdeutlicht. Folglich kann Struktur 1 dem Cluster Pt_6^- als Hauptmotiv zugeordnet werden.

Pt_7^-

Bei der Clustergröße $n = 7$ wurden sowohl planare (Isomer 2) als auch dreidimensionale Strukturen (Isomer 2, 3, 4) im Energiebereich < 1 eV durch DFT-Rechnungen gefunden. Alle Strukturen sind mit ihren jeweiligen relativen Energien und R_w -Werten in Abbildung 59 zu sehen.

Die energetisch günstigste Struktur (1) ist dabei genauso wie Isomer 3 eine Erweiterung des für Pt_6^- zugeordneten planaren Dreieckmotivs. Das Isomer mit der zweitniedrigsten relativen Energie (2) ist eine Erweiterung der Struktur 3 von Pt_6^- , jedoch scheiden sowohl 1 als auch 2 aufgrund ihres hohen R_w -Wertes als Hauptmotiv für Pt_7^- aus.

Die Vergleiche der theoretischen Beugungsfunktionen mit den experimentellen Daten, welche in Abbildung 60 zu sehen sind, verdeutlichen diese Exklusion; da für beide Isomere (1 und 2) die gewichtete Abweichung vor allem im s -Bereich bis zu 5 \AA^{-1} den Wert 1 übersteigt und somit eine separierte Skalierung bei der Darstellung notwendig ist.

Noch besser als das bereits erwähnte Isomer 3 passt Isomer 4 mit $R_w = 2.6\%$ zu den experimen-

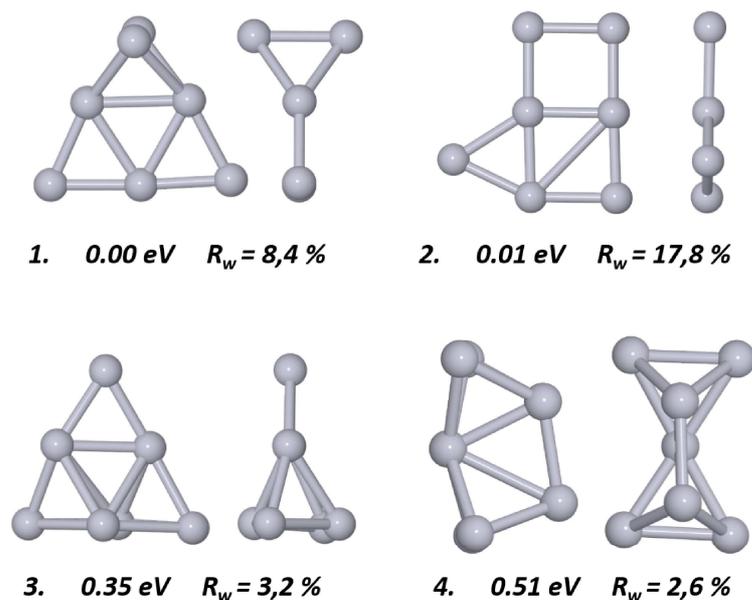


Abbildung 59: Energetisch günstigstes Isomer von Pt_7^- (1), das zweit günstigste Isomere mit anderem Motiv (2) und die Isomere mit den kleinsten R_w -Werten (3,4) jeweils in Frontal- und Seitenansicht mit relativer Energie und R_w -Wert.

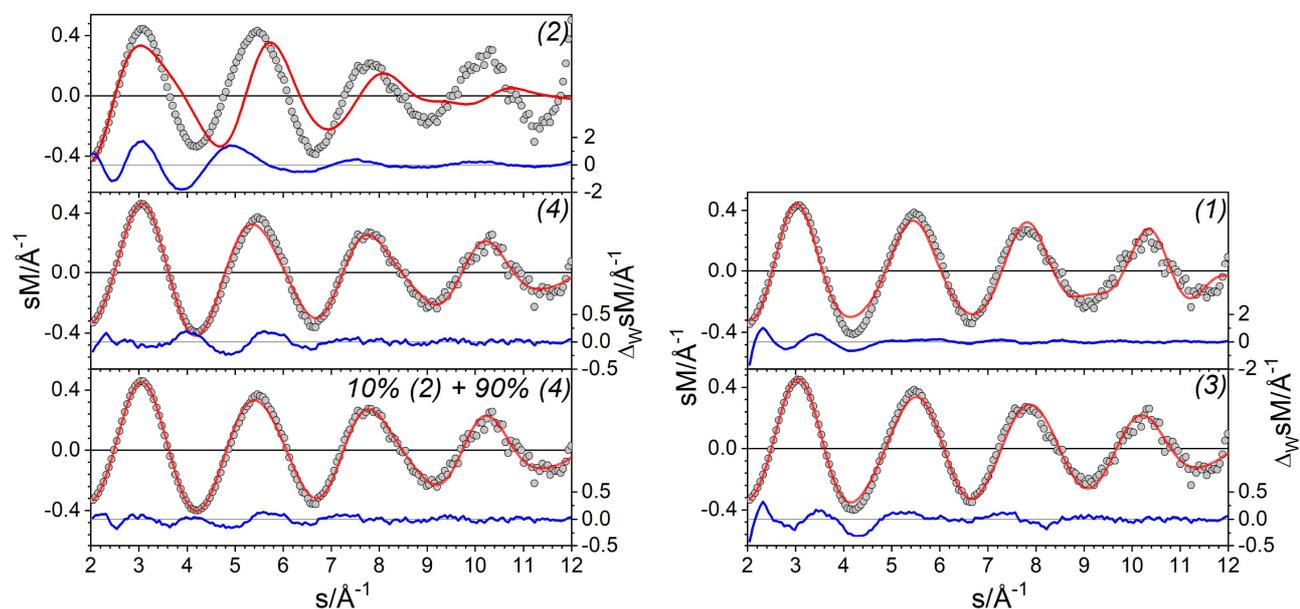


Abbildung 60: Experimentelle (schwarze offene Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) von Pt_7^- für die Isomere 1, 2, 3, 4 und der Mischung aus 2 und 4 (10%/90%). Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.

tellen Daten, wobei dieses Motiv nicht direkt aus einem der vorgestellten Strukturen von Pt_6^- entwickelt werden kann. Allerdings haben beide, Struktur 3 und 4, eine sehr hohe relative Energie (0.35 eV und 0.51 eV). Schließlich kann durch einen zweikomponentigen Fit, bei dem 10 % des

energetisch günstigeren Isomers 2 zu 90 % des Isomers 4 gemischt wird, eine minimale Abweichung zwischen Experiment und Theorie mit einem Profilmfaktor von 2.0 % erreicht werden (siehe Abbildung 60 links unten). Eine Mischung aus Isomer 3 und 4 konnte keinen besseren Profilmfaktor als die beste einkomponentige Anpassung erzeugen.

Festzuhalten ist, dass von Pt_6^- zu Pt_7^- eine strukturelle Transformation von 2D zu 3D vollzogen wird. Außerdem kann als Hauptmotiv Struktur 4 zugeordnet werden, wodurch ebenfalls eine Transformation des Motivs hin zu einem kompakteren Strukturmotiv vorliegt.

Pt_8^-

Die in Abbildung 61 dargestellten Strukturen zeigen das energetisch günstigste Isomer (1), das zweit günstigste Isomer (2) und schließlich das Isomer (3) mit dem kleinsten R_w -Wert.

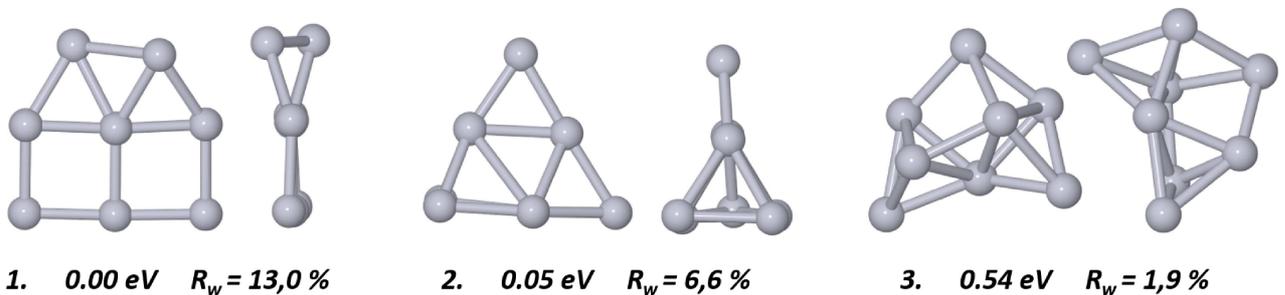


Abbildung 61: Energetisch günstigstes Isomer von Pt_8^- (1), das zweit günstigste Isomere (2) und das Isomer mit dem kleinsten R_w -Wert (3) jeweils in Frontal- und Seitenansicht mit relativer Energie und R_w -Wert.

Isomer (1) ist eine Weiterführung des quadratisch aufgebauten Motivs, welches bereits für Pt_6^- und Pt_7^- mit jeweils einem bzw. zwei Atomen weniger aufgetreten ist. Es ist das einzige der drei vorgestellten Strukturen für Pt_8^- , das quasi-planar ist. Das um 0.05 eV energetisch ungünstigere Isomer (2) ist eine mögliche Fortsetzung des Dreiecks-Motiv, welches ebenfalls für die beiden kleineren gemessenen Platinclusteranionen energetisch günstig war. Und schließlich bleibt Isomer (3), das mit mehr als 0.5 eV relativer Energie die ungünstigste Struktur der drei Isomere hat und sich aus dem Isomer 4 von Pt_7^- mit einem weiteren Platinatom zusammensetzt.

Struktur 1 weicht über den gesamten gemessenen s-Bereich von den experimentellen Beugungsdaten ab (siehe Abbildung 62 oben) und kann daher mit einem Profilmfaktor von 13 % ausgeschlossen werden. Isomer 2 zeigt zwar ab $s = 7 \text{ \AA}^{-1}$ nur sehr geringe gewichtete Abweichungen, hat jedoch für kleinere s-Werte große Differenzen zum Experiment und kann mit einem R_w -Wert von 6.6 % ebenso als Hauptmotiv von Pt_8^- unberücksichtigt bleiben.

Das energetisch ungünstigste Isomer (3) weist mit 1.9 % den kleinsten R_w -Wert auf und passt somit am besten zu den gemessenen Beugungsdaten. Da es sich um eine strukturelle Weiterentwicklung des zugeordneten Hauptisomers von Pt_7^- handelt, bleibt auch das Motiv nach dem Wechsel von 2D nach 3D zunächst gleich.

Versuche einer zweikomponentigen Anpassung waren erfolglos, da der Profilmfaktor bereits so niedrig ist, das die getesteten Mischungen keine signifikante Verbesserung des selben ergaben.

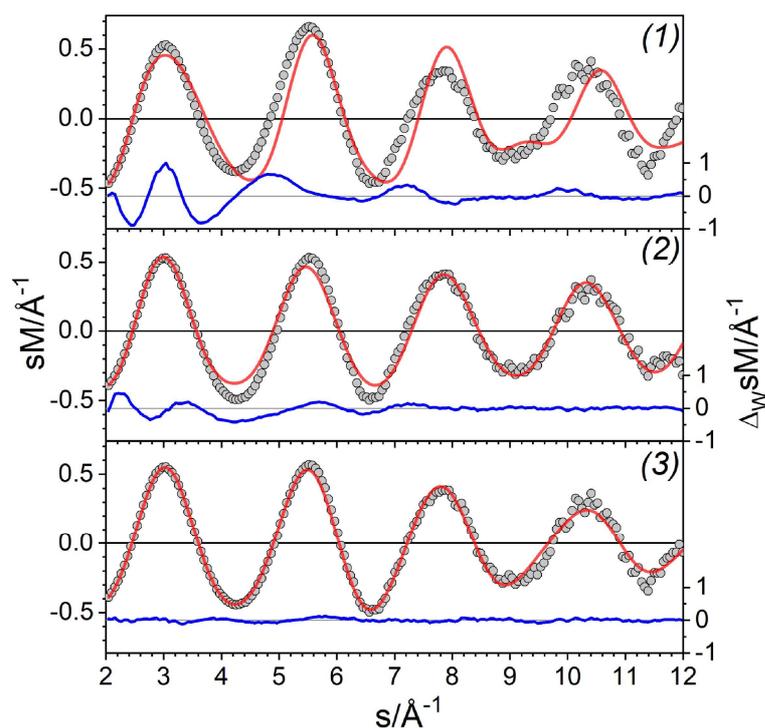


Abbildung 62: Experimentelle (schwarze offene Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) von Pt_8^- . Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.

Pt_9^-

Die DFT-Rechnungen für Clustergröße $n = 9$ ergaben erneut Struktur motive, die bereits bei den kleineren Größen enthalten waren. Dazu gehört das energetisch günstigste Isomer (1), welches in Abbildung 63 dargestellt ist, das mit seinen quadratischen Flächen und den drei zusätzlichen Atomen ein Vertreter des ursprünglich planaren quadratischen Motivs ist. Jedoch zeigt sowohl der R_w -Wert als auch der in Abbildung 64 gezeigte Fit der Beugungsfunktion eindeutig, dass dieses Motiv für Pt_9^- auszuschließen ist.

Isomer 2 repräsentiert das Dreiecks-Motiv, wobei hier nur noch drei Atome entlang einer Seite des Dreiecks nicht gedoppelt sind. Es ist das energetisch zweit günstigste Isomer der hier vorgestellten und zeigt in Abbildung 64 (links mittig) geringere gewichtete Abweichungen als (1) und (3).

Des Weiteren wurde mit Isomer 3 noch ein neues Motiv gefunden mit einer relativen Energie von 0.42 eV. Die Struktur besteht aus einer auf einer Seite eingedrückten Dreiecksfläche aus 6 Atomen, auf die in einer zweiten Lage drei weitere Atome leicht verdreht eine zweite Lage bilden. Auf Grund seines R_w -Wertes von 12.8 % kann es jedoch als Hauptmotiv ausgeschlossen werden.

Isomer 4 (0.72 eV) zeigt, wie in Abbildung 64 (rechts) zu sehen ist, die beste einkomponentige Übereinstimmung mit dem Experiment und hat einen rund ein Drittel besseren Profilmfaktor als Isomer 2. Struktur 4 ist eine strukturelle Fortsetzung des Isomers 3, welches Pt_8^- als Hauptmotiv zugeordnet wurde. Durch das Hinzukommen eines weiteren Atoms wird eine Art Dach über den beiden verknüpften Tetraedern aufgespannt. Durch Mischung von Isomer 4 als Hauptmotiv mit rund 30 % Anteil von Isomer 3 kann ein R_w -Wert von 2.2 % erreicht werden. Da sowohl der Anteil

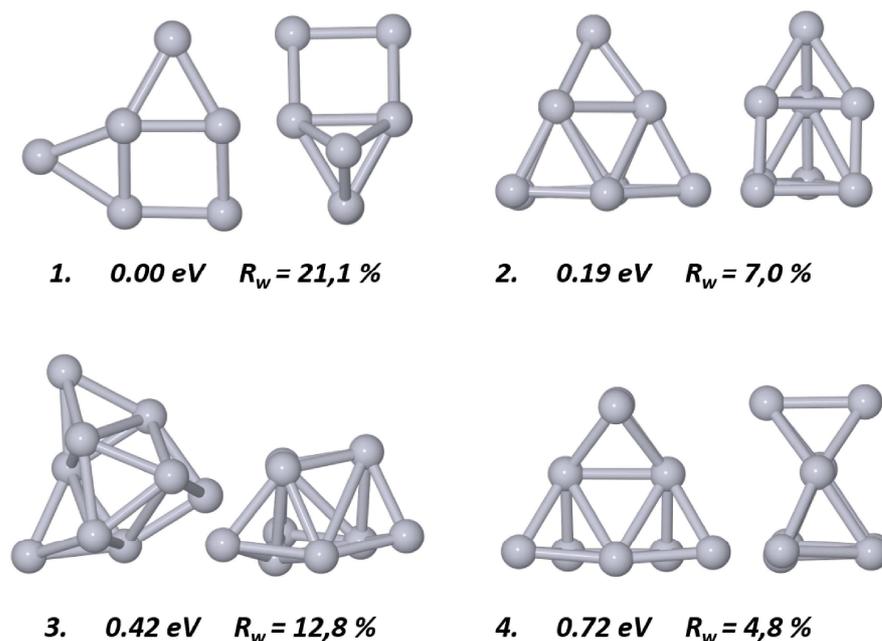


Abbildung 63: Energetisch günstigstes Isomer von Pt_9^- (1), weitere Isomere mit anderen Motiven und kleinen R_w -Werten jeweils in Frontal- und Seitenansicht mit relativer Energie und R_w -Wert.

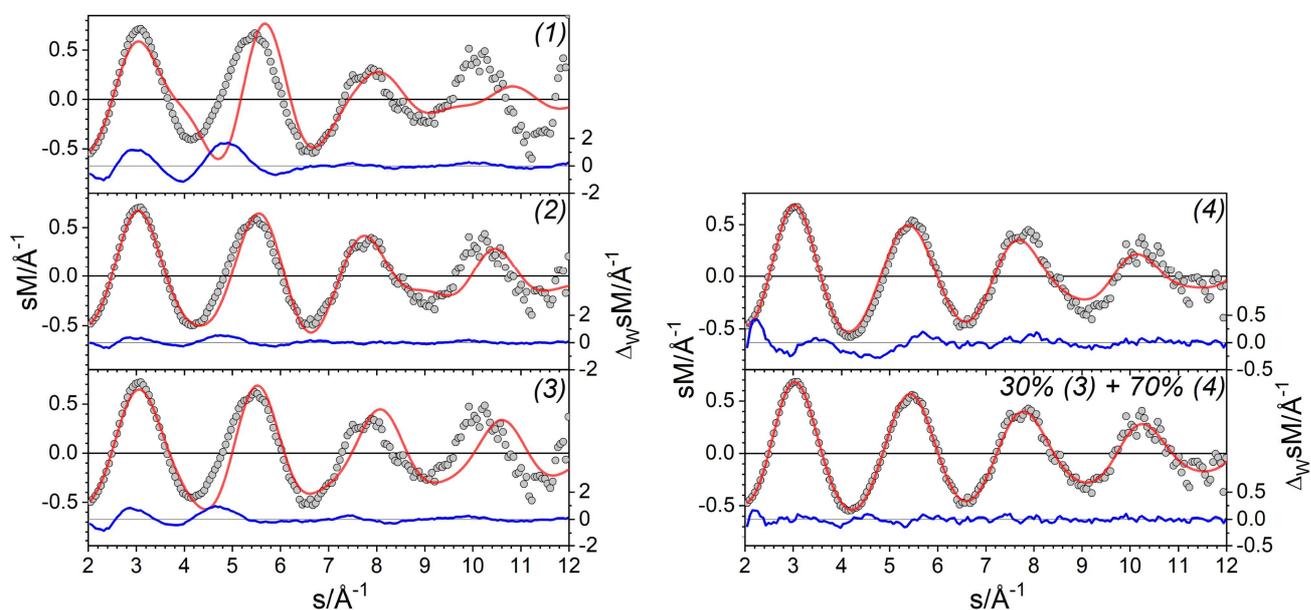


Abbildung 64: Experimentelle (schwarze offene Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) von Pt_9^- für die Isomere 1, 2, 3, 4 und der Mischung aus 3 und 4 (30%/70%). Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.

der beiden Strukturen an der Mischung als auch die Verbesserung des R_w -wertes signifikant ist, kann hier von einer Mischung ausgegangen werden. Das Hauptmotiv der Clustergrößen $n = 8$ und $n = 9$ geht für größere Cluster in das Motiv von Isomer 3 über.

Pt₁₀⁻

Der durch die Mischung bei Pt₉⁻ angekündigte Motivwechsel der Struktur wird anhand der Beugungsdaten von Pt₁₀⁻ bestätigt.

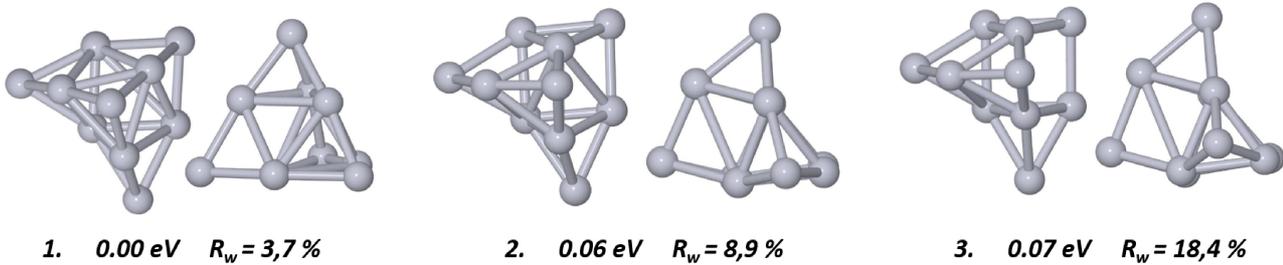


Abbildung 65: Energetisch günstigste Isomere von Pt₁₀⁻ (1) in Drauf- und Seitenansicht mit relativer Energie und R_w -Wert.

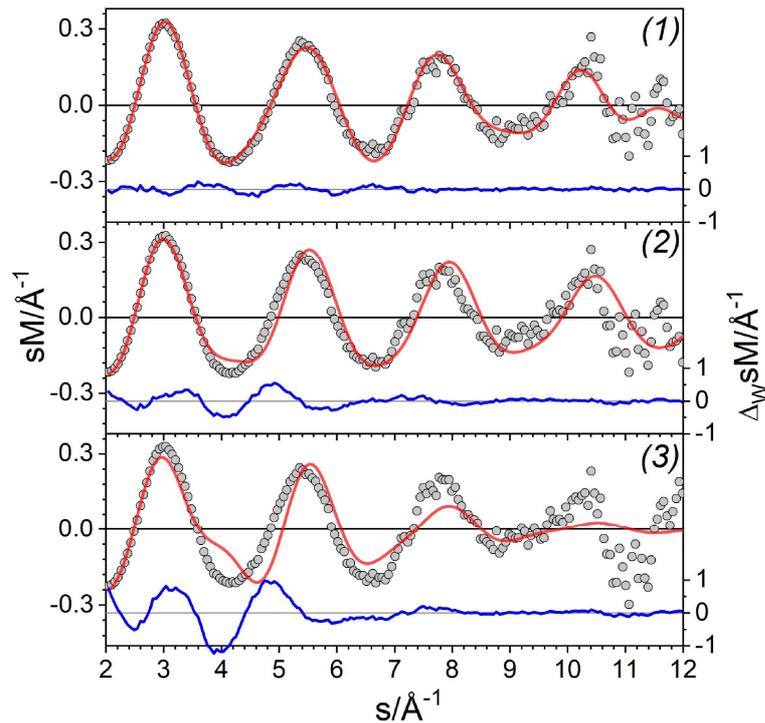


Abbildung 66: Experimentelle (schwarze offene Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) von Pt₁₀⁻. Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.

Die energetisch günstigsten Motive, die in Abbildung 65 zu sehen sind, zeigen alle die gleiche pyramidale Struktur mit einer nahezu dreieckigen Grundfläche. Alle drei Isomere bauen strukturell auf dem Motiv des Isomers 3 von Pt₉⁻ auf. Dabei ist die Differenz der relativen Energie zwischen

den drei Isomeren mit bis zu 0.07 eV sehr gering, die Unterschiede in den Bindungslängen und -winkeln sind jedoch deutlich unterschiedlich.

Dies lässt sich zum einen von den Fits der Beugungsfunktionen (siehe Abbildung 66) als auch den R_w -Werten der Strukturen ableiten. Die markanteste Veränderung eines Bindungswinkels findet beim aus der Papierebene heraus zeigenden Atom (Seitenansicht jeweils rechts) von (2) und (3) statt. Mit steigender relativer Energie verändert dieses Eckatom seine Position von einer μ_2 - zu einer μ_3 -Lage gegenüber den drei im Dreieck angeordneten Atomen dahinter.

Der beste Profilmfaktor wird mit 3.7 % für das energetisch günstigste Isomer (1) erzielt, welches eine fast planare Pyramidengrundfläche mit einer eingedrückten Seitenkante aufweist. Somit wird diese Struktur als Hauptmotiv für die Clustergröße $n = 10$ der Platinclusteranionen zugeordnet.

Pt_{11}^-

Für die Clustergröße $n = 11$ wurden Strukturen bis zu einer relativen Energie von 1.41 eV in die Auswertung mit einbezogen. Das energetisch günstigste Isomer (1), zu sehen in Abbildung 67, ist eine Erweiterung des Isomers 3 von Pt_{10}^- . Es kann jedoch mit einem R_w -Wert von 31.6 % definitiv als Hauptmotiv des gemessenen Clusters ausgeschlossen werden. Dies wird besonders anhand der theoretischen modifizierten molekularen Beugungsfunktion sM_{theo} von (1) klar, die in Abbildung 68 (links oben) zu sehen ist. Die experimentellen Daten weisen hier im s-Bereich $s = 2 - 4 \text{ \AA}^{-1}$ einen Einzelpeak auf, wohingegen sM_{theo} von Isomer 1 einen Doppelpeak verzeichnet.

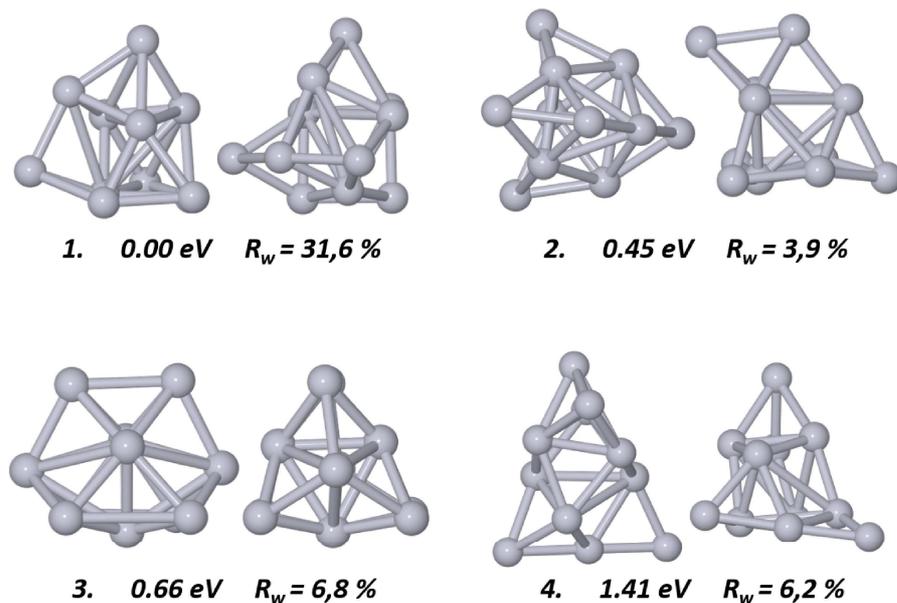


Abbildung 67: Energetisch günstigstes Isomer von Pt_{11}^- (1), weitere Isomere mit kleinen R_w -Werten jeweils in Frontal- und Seitenansicht mit relativer Energie und R_w -Wert.

Struktur 2 (0.45 eV) besitzt den besten R_w -Wert von allen getesteten Modellstrukturen. Sie besteht aus der Pt_{10}^- als Hauptmotiv zugeordneten Struktur und einem weiteren Metallatom, welches sich dreifach neben der Spitze der verzerrten Pyramide koordiniert. Dennoch weist die Struktur beim Vergleich mit den experimentellen Daten (siehe Abbildung 68 rechts oben) im s-Bereich von 2 \AA^{-1} bis 4.5 \AA^{-1} einige Defizite auf.

Die beiden Isomere 3 und 4 liegen beide einzeln sowohl energetisch als auch beim R_w -Wert deutlich höher als Isomer 2. Mischt man sie jedoch in einem zweikomponentigen Fit mit 40% bzw. 30% zu Isomer 2, dann erhält man sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment (siehe Abbildung 68 rechts mittig bzw. unten). Die Profilmotivfaktoren liegen hierbei mit 2.2 % beziehungsweise 2.8 % weit unterhalb dem besten Einzelkomponentenfit. Isomer 4 besitzt jedoch mit 1.41 eV eine sehr hohe relative Energie, was durch die offene Struktur und das häufige Auftreten von zweifach- und dreifachkoordinierten Pt-Atomen verursacht wird. Schließlich ist die Mischung aus Struktur 2 und 3 die energetisch schlüssigere Wahl. Somit wird als Hauptmotiv Isomer 2 zugeordnet, wobei die vorliegende Mischung einen weiteren Strukturmotivwechsel hin zur nächsten Größe nahelegt.

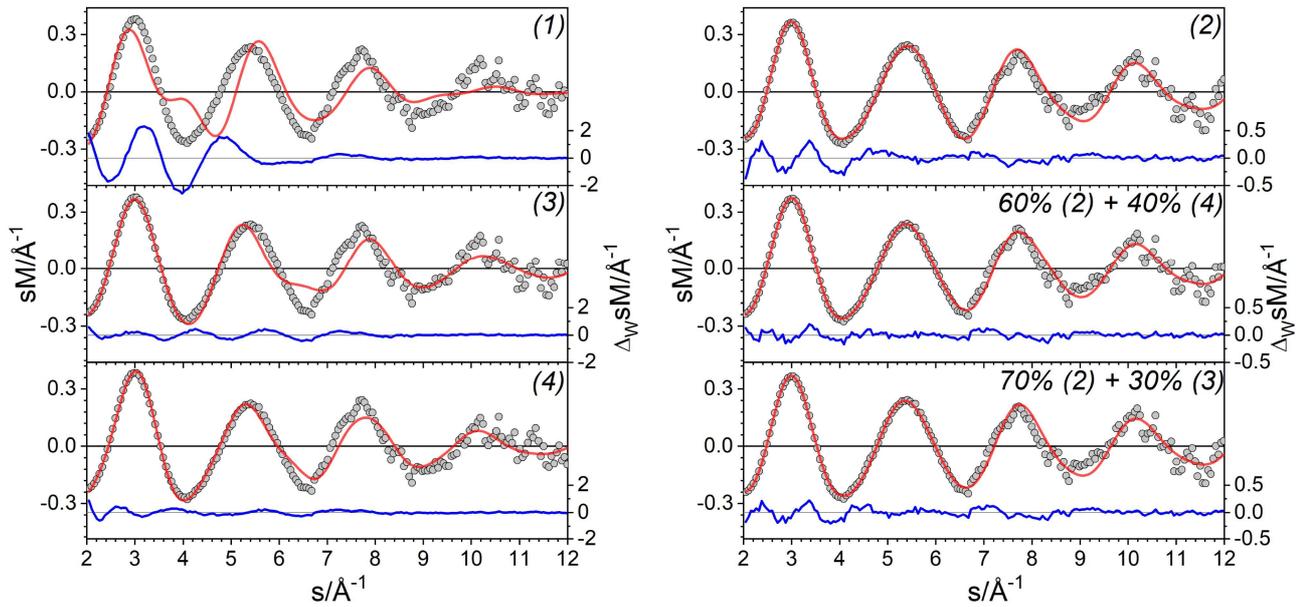


Abbildung 68: Experimentelle (schwarze offene Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) von Pt_{11}^- für die Isomere 1, 2, 3, 4 und den Mischungen aus 2 und 4 (60%/40%) bzw. 2 und 3 (70%/30%). Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.

Pt_{12}^-

Bei den Modellstrukturen der Clustergröße $n = 12$ gibt es nur zwei Motive, die sich mit einem Profilmotivfaktor von rund 3 % von allen anderen Motiven absetzen.

Das erste ist Isomer 3, bei dem es sich um eine Fortsetzung des Isomers 3 von Pt_{11}^- handelt. Das zweite (Isomer 4) ist ein hcp-Ausschnitt mit einer ABA-Schichtung. Beide Isomere sind nicht die energetisch günstigste Struktur; diese (Isomer 1) weist einen R_w -Wert von 25.5 % auf und kann als Motiv für Pt_{12}^- eindeutig ausgeschlossen werden. Auch das energetisch zweit-günstigste Isomer (2) kommt mit einem R_w -Wert von 16.3 % nicht als Hauptmotiv in Frage, obwohl es nur einige geringfügige Modifikationen zu Isomer 3 aufweist.

Zwar liegt Struktur 4 energetisch betrachtet rund 0.2 eV höher als Struktur 3, ihre R_w -Werte unterscheiden sich jedoch nur um 0,2 %. Diese Differenz der Profilmotivfaktoren kann nicht als signifikant betrachtet werden.

Mischt man beide Strukturen im Verhältnis von 55 % zu 45 %, wie beim Fit der unteren Beu-

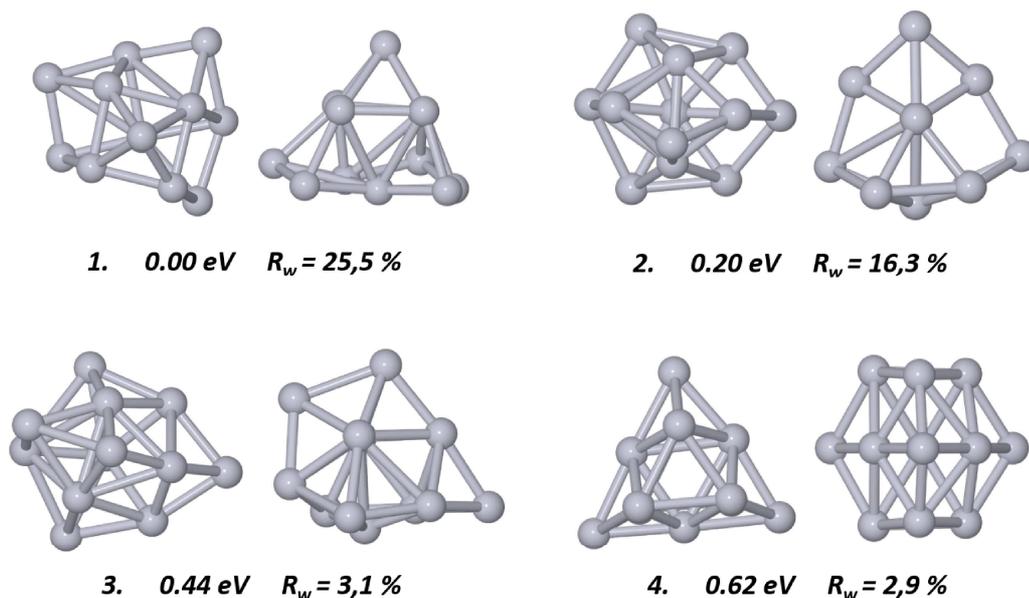


Abbildung 69: Energetisch günstigste Isomere von Pt_{12}^- (1, 2) und Isomere mit den kleinsten R_w -Werten jeweils in Frontal- und Seitenansicht mit relativer Energie und R_w Wert.

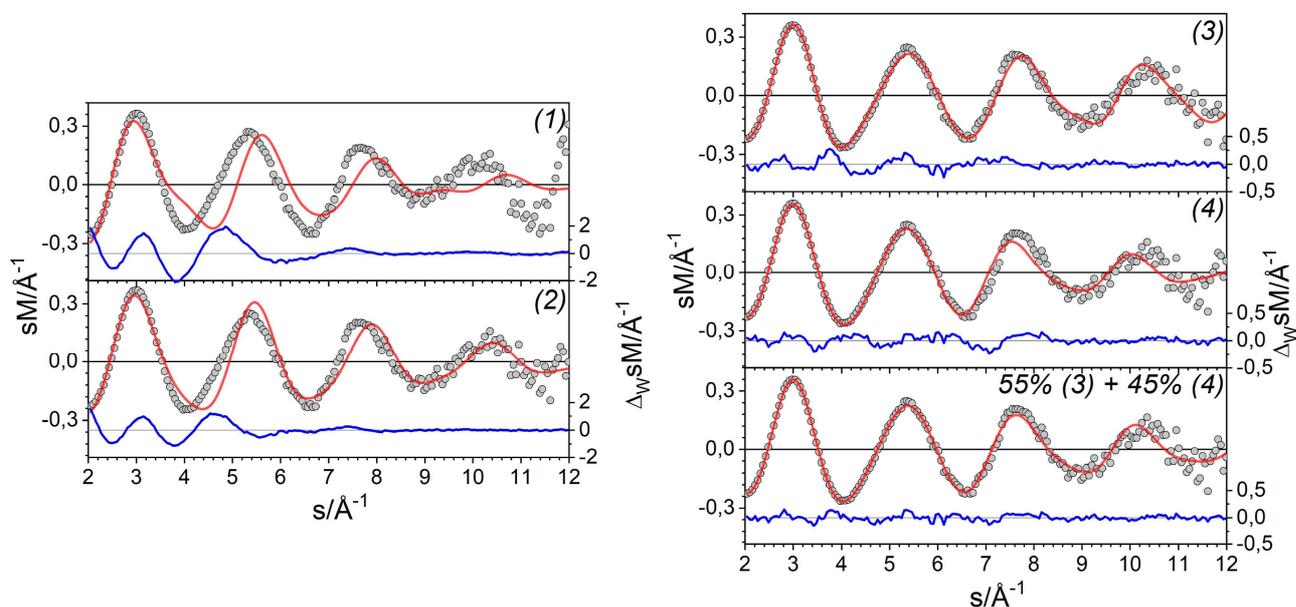


Abbildung 70: Experimentelle (schwarze offene Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) von Pt_{12}^- für die Isomere 1, 2, 3, 4 und der Mischung aus 3 und 4 (55%/45%). Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.

gungsfunktion in Abbildung 70, so senkt sich der R_w -Wert nochmals um rund 45 % auf 2.0 %. Somit kann im Fall von Pt_{12}^- kein dominantes Hauptmotiv zugeordnet werden, da beide Isomere (3 und 4) etwa jeweils zur Hälfte zur Anpassung der experimentellen Daten beiträgt.

Pt₁₃⁻

Für den größten der hier untersuchten Cluster Pt₁₃⁻ wurden die drei in Abbildung 71 dargestellten Isomere (2, 3, 4) mit den kleinsten R_w -Werten und einer relativen Energie unterhalb von 1 eV gefunden. Zudem ist das energetisch günstigste Isomer (1) gezeigt, welches jedoch mit einem R_w -Wert von 26.4 % eindeutig als Struktur von Pt₁₃⁻ ausgeschlossen werden kann.

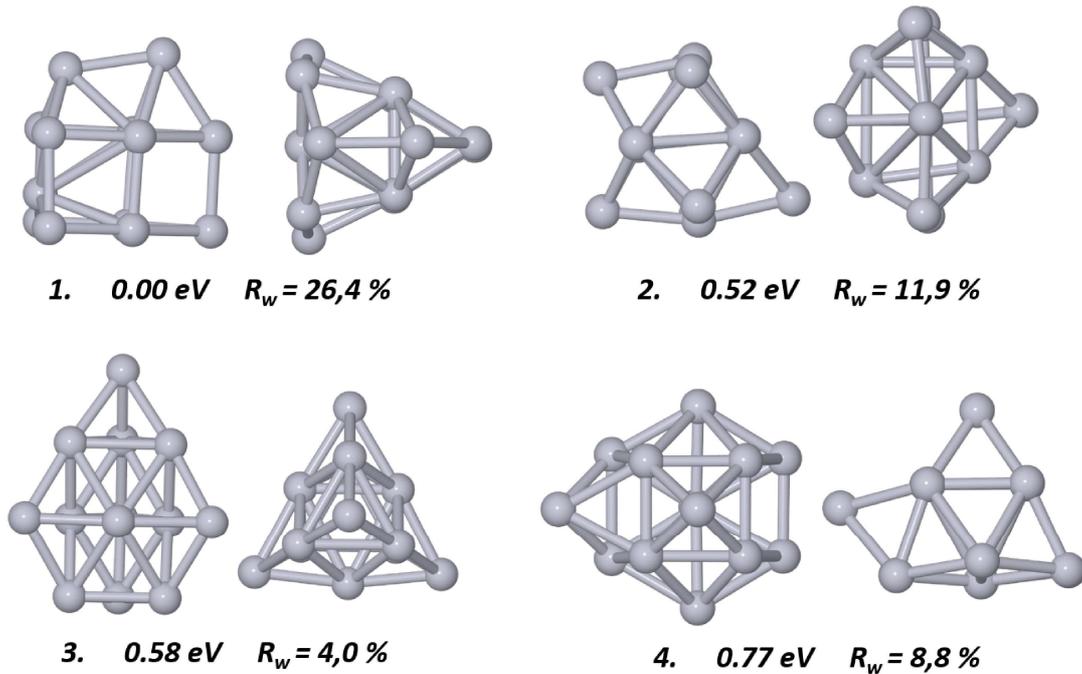


Abbildung 71: Energetisch günstigstes Isomer von Pt₁₃⁻ (1) und Isomere mit den kleinsten R_w -Werten jeweils in Frontal- und Seitenansicht mit relativer Energie und R_w -Wert.

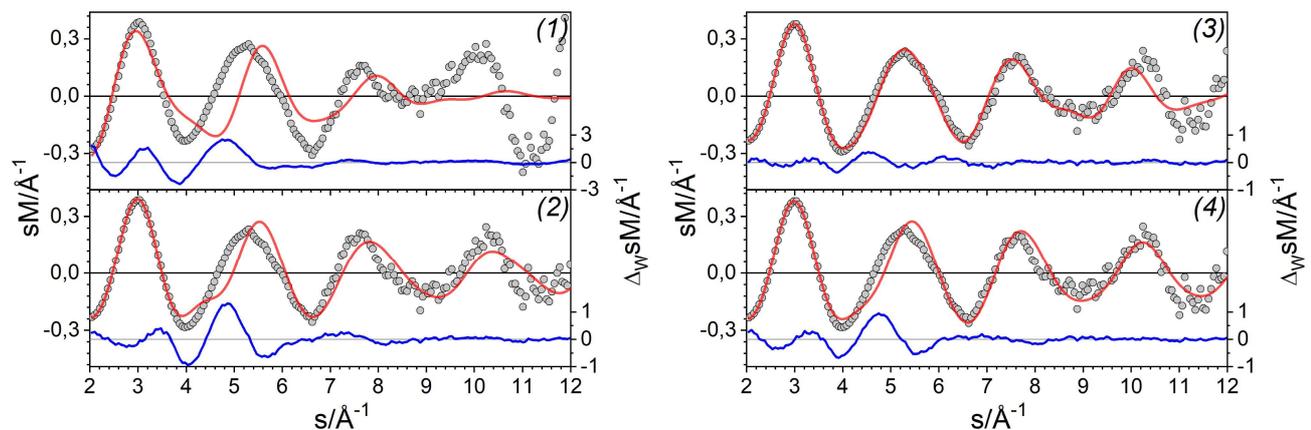


Abbildung 72: Experimentelle (schwarze offene Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) von Pt₁₃⁻. Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.

Die Struktur mit der zweit-kleinsten relativen Energie von 0.52 eV (Isomer 2) weist eine nicht kompakte Struktur auf, bei der mehrere Atome nur dreifach koordiniert sind. Sie hat neben dem Grundzustand den höchsten Profilmfaktor (11.9 %) und passt schlecht zur experimentellen Beugungsfunktion, was in Abbildung 72 sichtbar wird. Der zwischen 4 \AA^{-1} und 6.5 \AA^{-1} liegende Doppelpeak wird nicht von den experimentellen Daten wiedergegeben.

Isomer 3 ist eine strukturelle Fortsetzung des Motivs 4 von Pt_{12}^- . Es hat die zweithöchste relative Energie mit 0.58 eV, aber den besten R_w -Wert (4.0 %) aller getesteten Strukturen. Diese Struktur weist nur ein dreifach koordiniertes Atom auf und ist wesentlich kompakter (ABAB-Schichtung), was sich auch an der deutlich höheren mittleren Koordinationszahl von 5.5 gegenüber Isomer 2 (4.9) zeigt. Isomer (4) besteht aus einem gekappten Dekaeder bei, dem auf einer Seite zwei Atome herausgenommen wurden. Diese beiden Atome überkappen zwei der quadratischen Flächen des Clusters. Diese Struktur liegt energetisch am höchsten von allen Gezeigten und weist einen Profilmfaktor zwischen den beiden Isomeren 2 und 3 auf. Die mittlere Koordinationszahl dieses Isomers liegt nahe an der von Isomer 2.

Abschließend kann geschlussfolgert werden, dass als Hauptmotiv für Pt_{13}^- die kompakte Struktur von Isomer 3 zugeordnet werden kann. Eine Mischung zweier Strukturen, also ein zweikomponentiger Fit der Beugungsfunktion, die besser zu den experimentellen Daten als Isomer 3 passt, konnte nicht gefunden werden.

7.2 Strukturänderung von Platinclusteranionen durch Wasserstoff ($Pt_nD_x^-$, $6 \leq n \leq 13$)

In diesem Kapitel sollen die Messungen und Strukturen der hydrierten Platinclusteranionen gezeigt werden. Zur Hydrierung wurde, wie bei den Messungen von Ruthenium, Deuterium im hinteren Teil des Aggregationsrohres der Magnetronsputterquelle eingeleitet. Es wurde Deuterium verwendet um einen größeren Versatz im Massenspektrum zwischen reinem Cluster und hydriertem bzw. deuteriertem Cluster zu erhalten. Außerdem kann durch die größere Massendifferenz die Belegungszahl und deren Verteilung mit höherer Genauigkeit bestimmt werden. Die angegebene Anzahl der D-Atome wurde durch die Subtraktion der Positionen der Peakmaxima und die Verteilung durch Subtraktion der Halbwertsbreite (FWHM) des Peaks von Pt_n^- und des jeweiligen Peaks von $Pt_nD_x^-$ bestimmt. Dazu wurden beide Peaks, die des reinen Metallclusters und des Metallhydridclusters, mit einer asymmetrischen Peakfunktion (GRAM-CHARLIER) angepasst. Durch die kleine Streuamplitude von Wasserstoff im Vergleich zu Platin wird ähnlich der Messungen an hydrierten Rutheniumclustern das Beugungssignal klar von den Platinatomen dominiert. Da das Verhältnis zwischen der Streuamplitude von Platin und Wasserstoff noch größer ausfällt als zwischen Ruthenium und Wasserstoff, soll der Fokus der Strukturbestimmung im folgenden Kapitel auf die Zuordnung von Kernstrukturen, also den Strukturen des Platinclusters, gerichtet sein. Der Einfluss des adsorbierten Wasserstoffs ist nur indirekt über die Änderung der Struktur des Platinclusters detektierbar.

Die gezeigten Strukturen wurden von STEPHAN KOHAUT [119] mittels Dichtefunktionaltheorie unter der Verwendung des Funktionals TPSSH und des Basissatzes dhf-TZVP berechnet. Die Vielzahl möglicher Wasserstoffkonfigurationen für jede Kernstruktur verursacht eine Vielzahl unterschiedlicher Strukturen, die bei gleicher Stöchiometrie ähnliche Energien aufweisen. Aus Gründen der Kosten- und Rechenzeitminimierung wurden mit Hilfe des genetischen Algorithmus (Details siehe Kapitel 5) und semi-empirischen Potentialen (Sutton-Chen für Platin) zunächst gezielt reine Kernstrukturen ausgewählt, die zu den experimentellen Daten passen. Anschließend wurden die Strukturen mit H-Atomen besetzt, deren Anzahl ± 1 der experimentell bestimmten Belegung betrug. Die damit für jede Clustergröße n erhaltenen drei Strukturen mit unterschiedlicher Stöchiometrie wurden schließlich mittels eines DFT-basierten genetischen Algorithmus (TPSSH-dhf-TZVP) energieoptimiert. Bei dieser Energieoptimierung kann sich auf Grund der unterschiedlichen Zahl an H-Atomen die Kernstruktur des Clusters ändern, da diese währenddessen nicht festgehalten wird. Daher wurden bei unterschiedlichen H-Belegungen bei einigen Clustergrößen unterschiedliche Kernmotive als vorläufiges globales Minimum gefunden. Ab einer Clustergröße von $n = 10$ wurde zusätzlich explizit eine Pt-Käfigstruktur für die zentrale experimentell bestimmte Belegung konstruiert und geometrieoptimiert. Bei allen Strukturen ohne Angabe einer relative Energie handelt es sich um die gefundenen vorläufigen globalen Minima der jeweiligen Stöchiometrie.

$\text{Pt}_6\text{D}_{12\pm 1}^-$

In Abbildung 73 sind die energetisch günstigsten Strukturen für $\text{Pt}_6\text{D}_{12\pm 1}^-$ dargestellt.

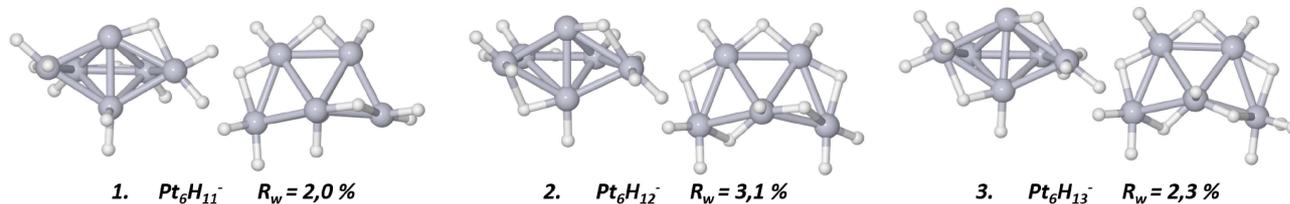


Abbildung 73: Isomere von $\text{Pt}_6\text{H}_{11}^-$, $\text{Pt}_6\text{H}_{12}^-$ und $\text{Pt}_6\text{H}_{13}^-$ jeweils in Frontal- und Seitenansicht mit R_w -Wert und Stöchiometrie.

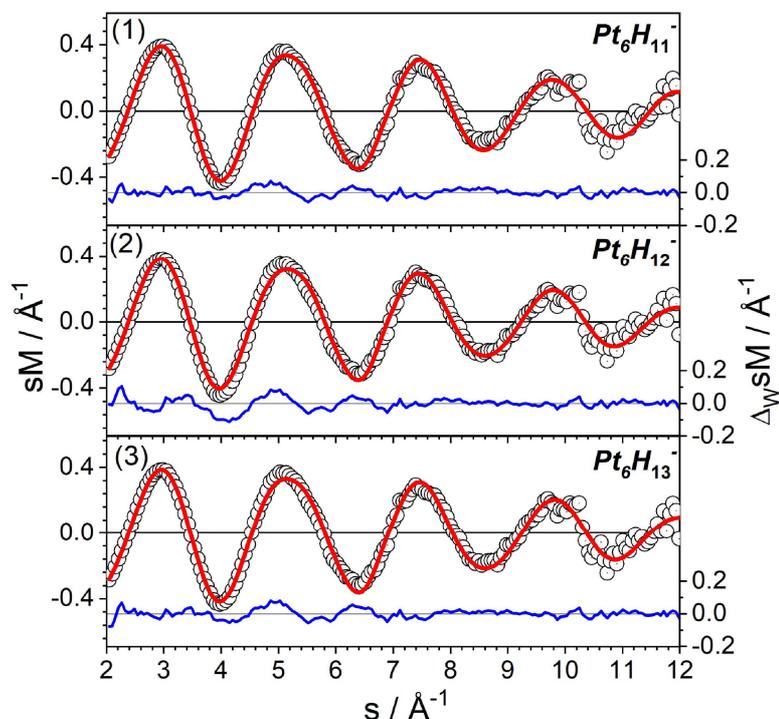


Abbildung 74: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsfunktion von $\text{Pt}_6\text{D}_{12\pm 1}^-$ (schwarze offene Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) für $\text{Pt}_6\text{H}_{11}^-$, $\text{Pt}_6\text{H}_{12}^-$ und $\text{Pt}_6\text{H}_{13}^-$. Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.

Alle drei Strukturen sind jeweils in Frontal- und Seitenansicht mit zugehörigem R_w -Wert gezeigt, wobei die Anzahl der adsorbierten H-Atome von links nach rechts jeweils um eins ansteigt. Alle drei Strukturen zeigen das gleiche Kernmotiv der Platinatome: Die pentagonale Bi-Pyramide mit einem fehlenden Eckatom, das sogenannte 'Schiffchen'-Motiv. Die Profilkoeffizienten dieser drei präsentierten Strukturen haben eine maximale Differenz von 1.1 % zueinander, was mit der hohen

strukturellen Übereinstimmung zusammenhängt. Die leichte Verzerrung der Kernstruktur durch die zusätzlichen H-Atome ist dennoch anhand der signifikanten Unterschiede der drei R_w -Werte erkennbar.

Auch die in Abbildung 74 gezeigten Vergleiche und gewichteten Abweichungen zwischen der experimentellen und theoretischen modifizierten molekularen Beugungsfunktion zeigen nur sehr kleine Differenzen der Isomere. Dabei werden die gewichteten Abweichungen (blaue Linie) im s-Bereich von 3 \AA^{-1} bis 7 \AA^{-1} von Isomer 2 zu Isomer 3 zu Isomer 1 immer kleiner.

Andere Motive, wie planare Strukturen oder eine einfache pentagonale Pyramide wurden ohne H-Atome als reine Pt-Strukturen getestet und erreichten R_w -Werte von 10 % und mehr. Daher konnten diese als Struktur für $Pt_6D_{12\pm 1}^-$ ausgeschlossen werden.

$Pt_7D_{14\pm 1}^-$

Für den nächst größeren hydrierten Pt-Cluster $Pt_7D_{14\pm 1}^-$ sind die energetisch günstigsten Strukturen für die Beladungen 13, 14 und 15 in Abbildung 75 dargestellt.

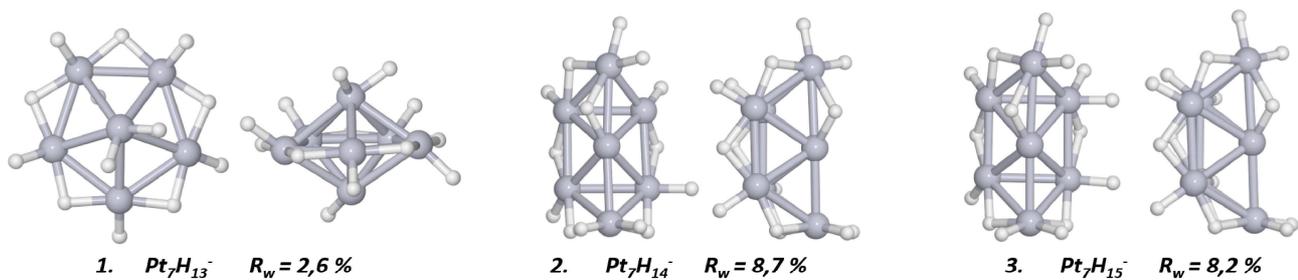


Abbildung 75: Isomere von $Pt_7H_{13}^-$, $Pt_7H_{14}^-$ und $Pt_7H_{15}^-$ jeweils in Frontal- und Seitenansicht mit R_w -Wert und Stöchiometrie.

Die mit einem Profilmfaktor von 2.6 % am besten zum Experiment passende Struktur ist Isomer 1, das mit 13 H-Atomen beladen ist. Der Platinkern baut sich aus einer pentagonalen Bi-Pyramide auf, was eine Weiterentwicklung des zugeordneten 'Schiffchen'-Motivs von $Pt_6D_{12\pm 1}^-$ ist. Die in Abbildung 76 grafisch dargestellten Anpassungen der Beugungsfunktion zeigen, dass die pentagonale Bi-Pyramide mit Abstand die kleinsten gewichteten Abweichungen über den gesamten s-Bereich aufweist.

Die beiden bisher günstigsten Strukturen für eine Beladung von 14 und 15 H-Atomen sind sich hingegen sehr ähnlich. Sie weisen beide einen mittleren NN-Abstand von 2.70 \AA und eine mittlere Koordinationszahl von 4 zwischen den Platinatomen auf. Des Weiteren sind beides Ausschnitte aus einer hcp-Festkörperstruktur und können als Teil eines gekappten Dekaeders mit Zentralatom gesehen werden. Die nahezu identischen Kurven der gewichteten Abweichungen beider Strukturen (Abb. 76) weisen wie die beiden R_w -Werte 8.7 % und 8.2 % auf eine hohe Ähnlichkeit der Strukturen hin.

Die pentagonale Bi-Pyramide besitzt wegen der fünffach-koordinierten Pyramidenspitzen eine höhere mittlere KZ (4.57) und einen längeren mittleren Bindungsabstand (2.74 \AA) zwischen den Platinatomen als die anderen gezeigten kompakten Strukturen.

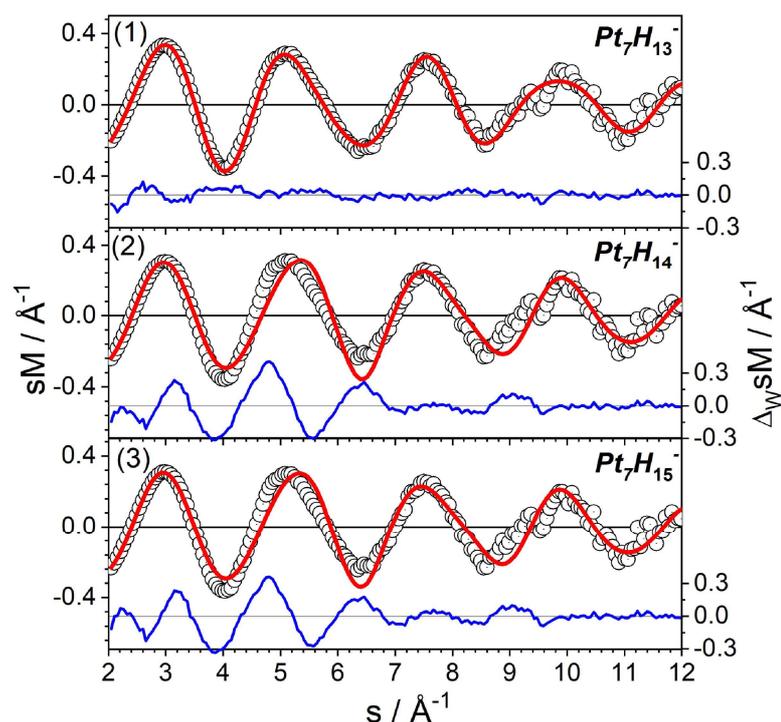


Abbildung 76: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsfunktion von $Pt_7D_{14\pm 1}^-$ (schwarze offene Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) für $Pt_7H_{13}^-$, $Pt_7H_{14}^-$ und $Pt_7H_{15}^-$. Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.

$Pt_8D_{16\pm 1}^-$

Die in Abbildung 77 gezeigten energetisch günstigsten Strukturen für $Pt_8D_{16\pm 1}^-$ setzen sich aus Weiterentwicklungen des gekappten Dekaederteils als auch aus der pentagonalen Bi-Pyramide (Struktur 1 und 2) zusammen.

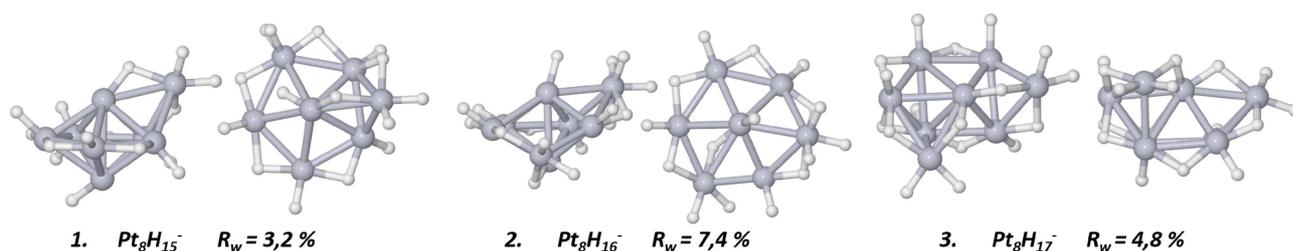


Abbildung 77: Isomere von $Pt_8H_{15}^-$, $Pt_8H_{16}^-$ und $Pt_8H_{17}^-$ jeweils in Frontal- und Seitenansicht mit R_w -Wert und Stöchiometrie.

Die größten gewichteten Abweichungen (siehe Abbildung 78) weist die energetisch günstigste Struktur von $Pt_8H_{16}^-$ mit einem R_w -Wert von 7.4 % auf. Diese Struktur basiert zwar auf der pentagonalen Bi-Pyramide, jedoch wurde nicht nur ein Adatom seitlich an eine der beiden Pyramiden

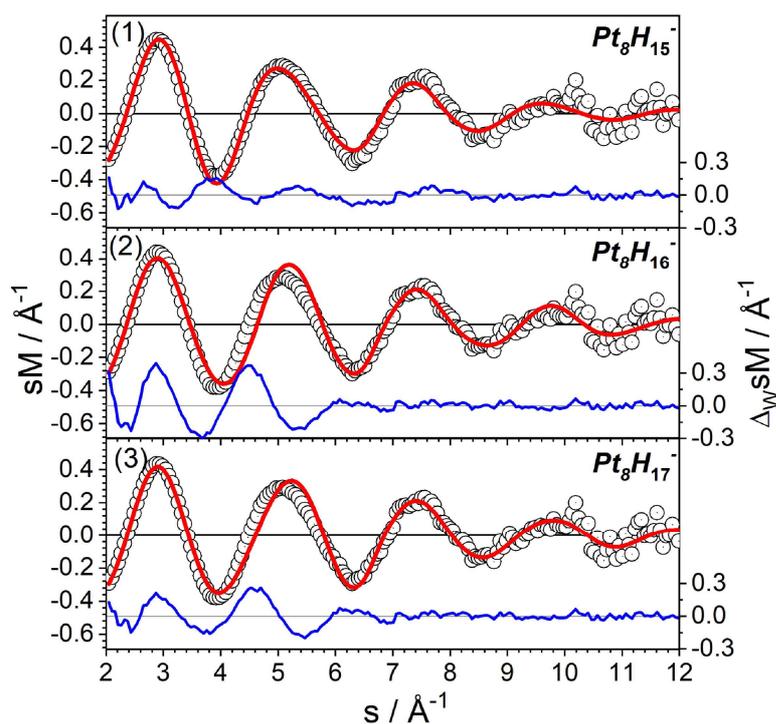


Abbildung 78: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsfunktion von $Pt_8D_{16\pm 1}^-$ (schwarze offene Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) für $Pt_8H_{15}^-$, $Pt_8H_{16}^-$ und $Pt_8H_{17}^-$. Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.

angesetzt, sondern eines der äquatorialen Pt-Atome wurde aus dem Zentrum gezogen. Dadurch bleiben beide Pyramidenspitzen fünffach-kordiniert und es resultiert eine mittlere KZ der Pt-Atome von 4.25.

Die mit $R_w = 4.8\%$ besser zum Experiment passende günstigste Struktur von $Pt_8H_{17}^-$ basiert auf dem hcp-artigen Ausschnitt von $n = 7$. Die Struktur mit den geringsten gewichteten Abweichungen zwischen 2\AA^{-1} und 7\AA^{-1} hat einen R_w -Wert von 3.2% und basiert ebenfalls auf dem Motiv der pentagonalen Bi-Pyramide. Allerdings wird hier kein Pt-Atom aus dem äquatorialen Fünfring herausgezogen, wie dies bei Struktur 2 der Fall ist. Dadurch wird bei Struktur 1 eine der Pyramidenspitzen fünffach- und die andere auf Grund des Adatoms sechsfach-kordiniert. Dies sorgt für eine höhere mittlere Koordinationszahl gegenüber Struktur 2, welche das Platin offenbar für $n = 8$ bevorzugt.

Der Test zweikomponentiger Anpassungen des Beugungssignals ergab keinen besseren R_w -Wert als die einkomponentigen Anpassungen. Eine Mischung zweier Strukturen kann daher mit hoher Wahrscheinlichkeit verneint werden.

Pt₉D_{18±1}⁻

Die energetisch günstigsten Strukturen für Pt₉D_{18±1}⁻ sind in der nachfolgenden Abbildung 79 gezeigt.

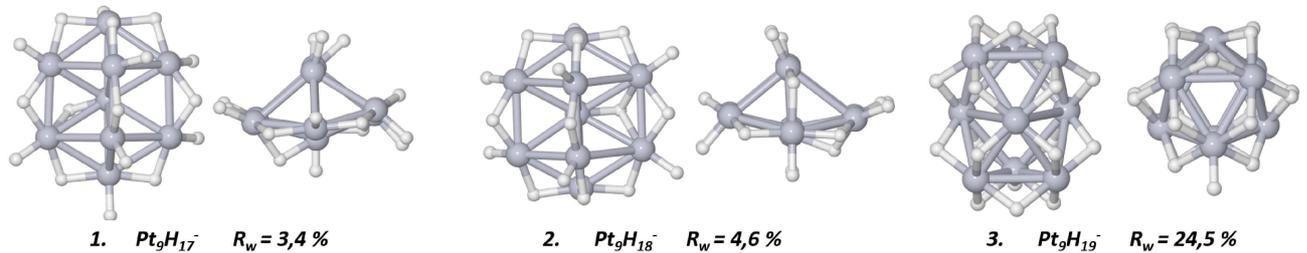


Abbildung 79: Isomere von Pt₉H₁₇⁻, Pt₉H₁₈⁻ und Pt₉H₁₉⁻ jeweils in Frontal- und Seitenansicht mit R_w Wert und Stöchiometrie.

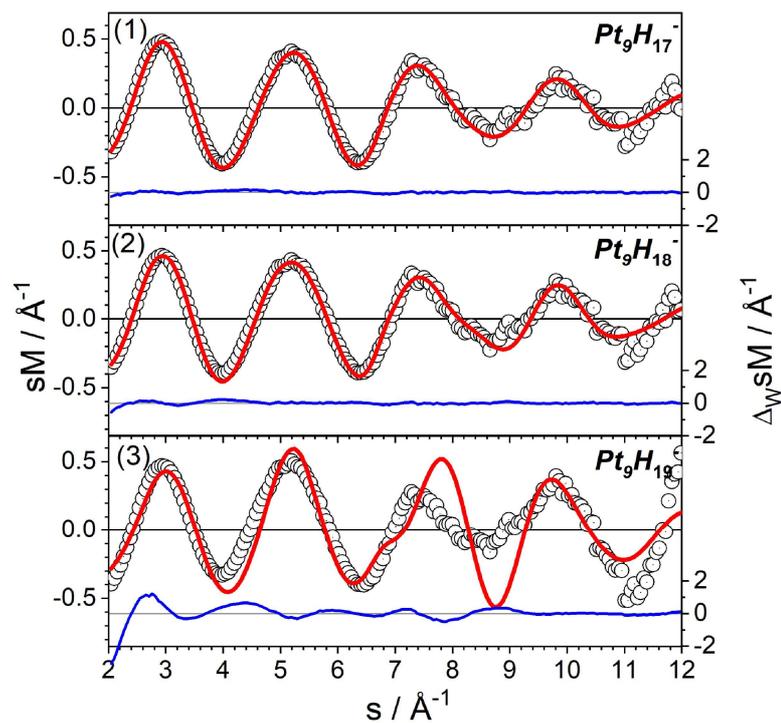


Abbildung 80: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsfunktion von Pt₉D_{18±1}⁻ (schwarze offene Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) für Pt₉H₁₇⁻, Pt₉H₁₈⁻ und Pt₉H₁₉⁻. Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.

Bei den Strukturen 1 und 2 handelt es sich um strukturelle Weiterentwicklungen des gekappten Dekaederteils, der bereits bei $n = 7$ auftaucht. Durch die Addition von zwei zusätzlichen Pt-Atomen wird eine Art Dachstuhl erzeugt (siehe Abb. 79, jeweils rechte Ansicht).

Durch die Reduzierung der H-Atomanzahl wird die Platinkernstruktur unsymmetrischer, was anhand der Seitenansicht (jeweils rechte Abbildung) und der verschobenen drei zentralen Pt-Atome sichtbar wird. Diese Verschiebung macht sich beim R_w -Wert bemerkbar, der beim verschobenen Motiv (1.) mit 3.4 % mehr als ein Drittel niedriger liegt.

Die dritte Struktur (3.) besteht aus zwei verknüpften Oktaedern, die sich je 3 Atome teilen. In der Mitte des Motivs wird ein Art Hohlraum aufgespannt, was für eine niedrige mittlere KZ von 4 gegenüber den anderen beiden Strukturen (4.67) sorgt. Die großen Atomabstände, welche durch den Hohlraum entstehen sind auch Grund für die große Abweichung der theoretischen Beugungsfunktion im s-Bereich $2 - 4 \text{ \AA}^{-1}$ (siehe Abbildung 80 unten). Der Profilmfaktor von 24.5 % schließt dieses Motiv definitiv als Struktur von $Pt_9D_{18\pm 1}^-$ aus.

Struktur 1 wird hingegen als Hauptmotiv für den hydrierten Platincluster der Größe $n = 9$ zugeordnet, da er die geringsten gewichteten Abweichungen gegenüber den experimentellen Daten zeigt.

$Pt_{10}D_{20\pm 1}^-$

In der nachfolgenden Abbildung 81 sind die energetisch günstigsten Strukturen für $Pt_{10}H_{19}^-$ bzw. $Pt_{10}H_{20}^-$ und eine hohle Struktur von $Pt_{10}H_{20}^-$ graphisch dargestellt.

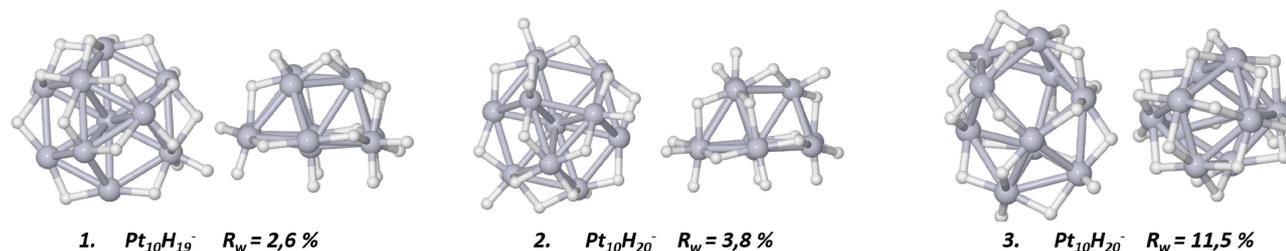


Abbildung 81: Isomere von $Pt_{10}H_{19}^-$, $Pt_{10}H_{20}^-$ und $Pt_{10}H_{20}^-$ als Käfigstruktur jeweils in Frontal- und Seitenansicht mit R_w -Wert und Stöchiometrie.

Sowohl Struktur 1 als auch 2 ist eine Fortsetzung der von $Pt_9D_{18\pm 1}^-$ bekannten Struktur 1 ('Dachstuhl'-Motiv). Beide Strukturen sind für ihre jeweilige Stöchiometrie das energetisch günstigste Motiv und weisen den gleichen mittleren NN-Abstand (2.75 \AA) als auch die gleiche mittlere Koordinationszahl von 4.8 auf. Struktur 3 hat zwar eine identische Summenformel zu 2, ist jedoch eine Käfigstruktur, die eine relative Energie von 0.21 eV hat und somit energetisch ungünstiger als Struktur 2 ist. Durch den aufgespannten Hohlraum der Pt-Atome besitzen diese auch eine kleinere mittlere Koordinationszahl von 4.

Betrachtet man die Anpassungen der Strukturen an die experimentelle Beugungsfunktion (Abbildung 82) erkennt man, dass Struktur 1 mit 19 H-Atomen die geringsten gewichteten Abweichungen gegenüber dem Experiment zeigt. Dies spiegelt sich auch im R_w -Wert der Struktur wider, der mit 2.6 % der kleinste aller drei Strukturen ist. Am schlechtesten schneidet die Käfigstruktur ab, so dass diese als Motiv für $Pt_{10}D_{20\pm 1}^-$ eindeutig ausscheidet.

Auf Grund des besten R_w -Wertes wird daher Struktur 1 als Hauptmotiv zugeordnet.

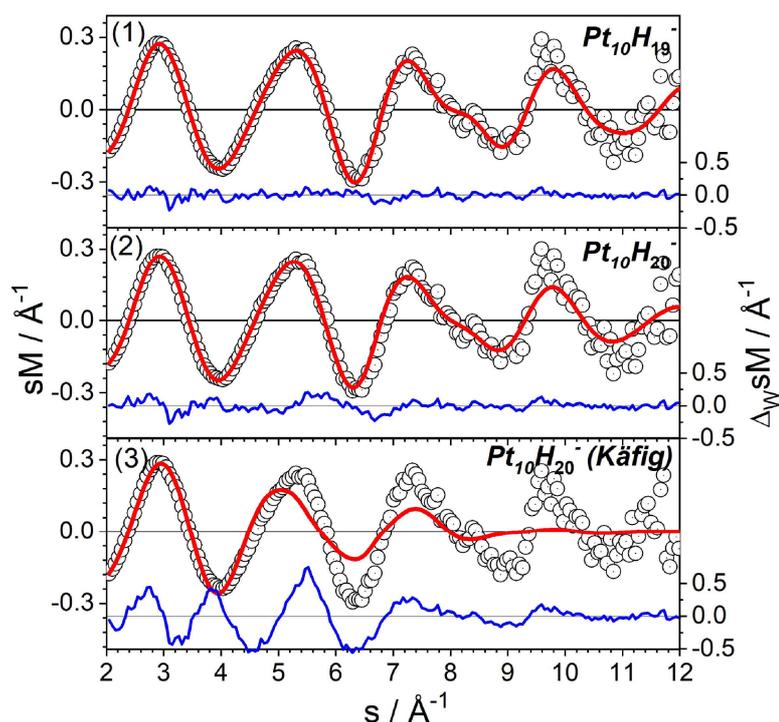


Abbildung 82: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsfunktion von $\text{Pt}_{10}\text{D}_{20\pm 1}^-$ (schwarze offene Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) für $\text{Pt}_{10}\text{H}_{19}^-$, $\text{Pt}_{10}\text{H}_{20}^-$ und $\text{Pt}_{10}\text{H}_{20}^-$ als Käfigstruktur. Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.

$\text{Pt}_{11}\text{D}_{22\pm 1}^-$

In Abbildung 83 sind die energetisch günstigsten Strukturen für Pt_{11}^- mit 21 adsorbierten H-Atomen (Struktur 1) und mit 22 H-Atomen (Struktur 3) gezeigt. Zudem ist für $\text{Pt}_{11}\text{H}_{22}^-$ ein kompaktes Strukturmotiv mit einer relativen Energie von 0,13 eV (Struktur 2) dargestellt.

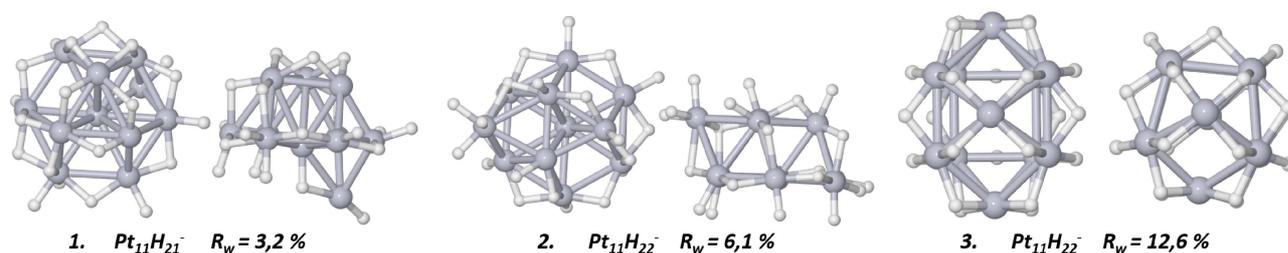


Abbildung 83: Isomere von $\text{Pt}_{11}\text{H}_{21}^-$, $\text{Pt}_{11}\text{H}_{22}^-$ und $\text{Pt}_{11}\text{H}_{22}^-$ als Käfigstruktur jeweils in Frontal- und Seitenansicht mit R_w -Wert und Stöchiometrie.

Den höchsten R_w -Wert und somit die geringste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten hat die Käfigstruktur von $\text{Pt}_{11}\text{H}_{22}^-$ (Struktur 3). Zwar liegt Struktur 2 energetisch höher als die Käfigstruktur, sie besitzt jedoch einen um den Faktor 2 besseren Profilmfaktor, weshalb eine

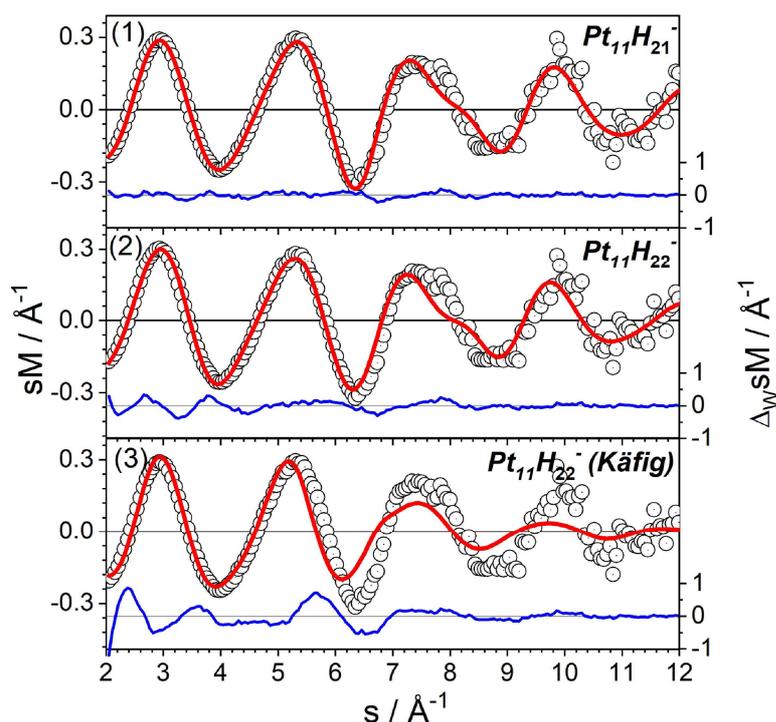


Abbildung 84: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsfunktion von $Pt_{11}D_{22\pm 1}^-$ (schwarze offene Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) für $Pt_{11}H_{21}^-$, $Pt_{11}H_{22}^-$ und $Pt_{11}H_{22}^-$ als Käfigstruktur. Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.

Käfigstruktur für diese Clustergröße definitiv ausgeschlossen werden kann.

Der Platinkern von Struktur 2 ist das gleiche Motiv wie Struktur 1 von $n = 10$ mit einem weiteren Pt-Atom, das seitlich angesetzt wird. Für Struktur 1 gilt das selbe, jedoch ist hier das zusätzliche Pt-Atom unterhalb der planaren Seite des Clusters positioniert. Hierdurch verbessert sich der R_w -Wert erneut etwa um einen Faktor 2, während gleichzeitig die mittlere Koordinationszahl im Vergleich zu Struktur 2 von 5.1 auf 4.9 absinkt. Beide Werte liegen jedoch wesentlich höher als derjenige von Struktur 3, wo jedes Pt-Atom im Mittel nur 4 Koordinationspartner hat.

Da die in Abbildung 84 gezeigten gewichteten Abweichungen (blaue Linie) von Struktur 2 im s -Bereich von 2\AA^{-1} bis 4.5\AA^{-1} deutliche höher als die von Struktur 1 sind, wird letztere $Pt_{11}D_{22\pm 1}^-$ als Hauptmotiv zugeordnet.

$Pt_{12}D_{24\pm 1}^-$

Die in Abbildung 85 gezeigten Strukturen setzen sich aus dem globalen Minimum für $Pt_{12}H_{23}^-$ (1), dem globalen Minimum für $Pt_{12}H_{24}^-$ (3) und drei höher energetischen Strukturen für $Pt_{12}H_{24}^-$ zusammen. Dabei handelt es sich bei Struktur 1, 2 und 4 um Käfigstrukturen, wobei 2 und 4 eine relative Energie von 0.15 eV bzw. 1.11 eV aufweisen. Struktur 3 und 5 sind kompakte Strukturen mit einem konkaven Einschnitt und basierend auf dem zugeordneten Motiv von $Pt_{11}D_{22\pm 1}^-$. Struktur 5 stellt jedoch kein globales Minimum dar, sondern besitzt eine relative Energie von 2.16 eV. Des Weiteren bauen die Strukturen 1, 2 und 3 auf einer fcc-artigen ABC-Schichtung und die

Strukturen 4 bzw. 5 auf einer hcp-artigen ABA-Schichtung auf.

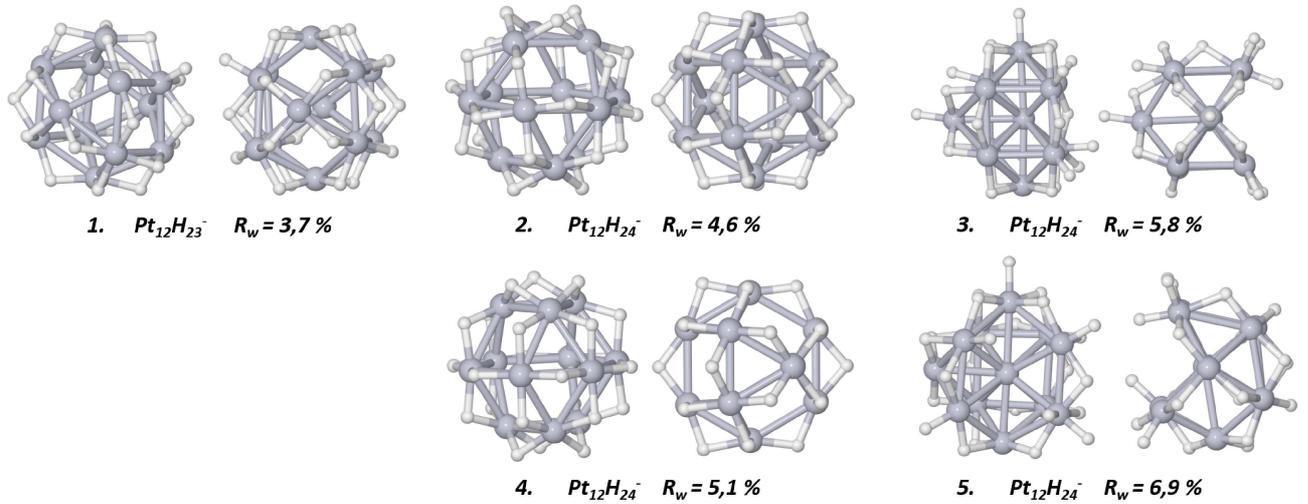


Abbildung 85: Isomere von $Pt_{12}H_{23}^-$ und $Pt_{12}H_{24}^-$ als ABC-Schichtung (1,2,3) und ABA-Schichtung (4,5) jeweils in Frontal- und Seitenansicht mit R_w -Wert und Stöchiometrie. Bei Isomer 1, 2 und 4 handelt es sich um Käfigstrukturen.

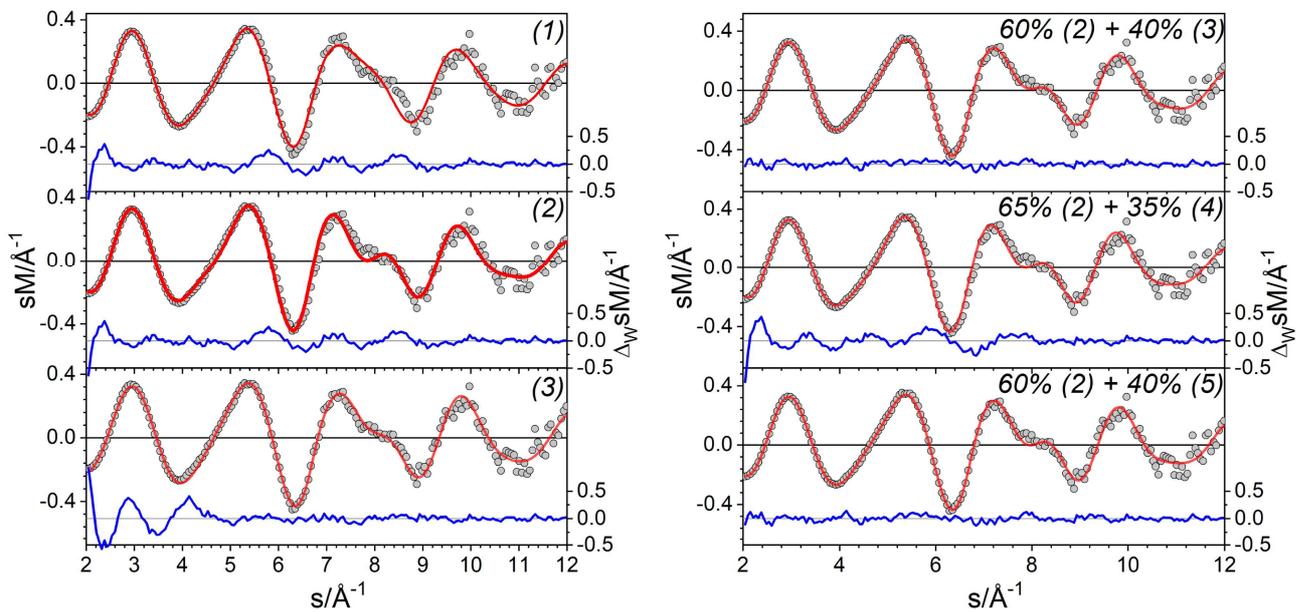


Abbildung 86: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsfunktion von $Pt_{12}D_{24\pm 1}^-$ (schwarze offene Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) für $Pt_{12}H_{23}^-$, $Pt_{12}H_{24}^-$ und Mischungen aus kompaktem Motiv und Käfigstruktur. Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.

Die beste einkomponentige Anpassung konnte mit der Käfigstruktur 1 gemacht werden, was einen R_w -Wert von 3.7 % erzeugt. Strukturen mit 23 adsorbierten H-Atomen, die eine ABA-Schichtung

und/oder eine kompakte Struktur haben, vergleichbar derer von Struktur 3 und 4, sind hier nicht gezeigt. Der Grund hierfür ist, dass sie deutlich höhere R_w -Werte aufweisen und daher ausgeschlossen werden können.

Für eine Belegung von 24 H-Atomen sind alle vier zuvor beschriebenen strukturellen Varianten, Käfig oder nicht bzw. ABC oder ABA, in Abbildung 85 dargestellt. Die aus dem zunehmenden R_w -Wert folgende Reihenfolge von Käfig (ABC) über Käfig (ABA) hin zu den beiden kompakten Strukturen mit ABC- und ABA-Schichtung wurde ebenfalls für eine Belegung mit 23 und 25 H-Atomen gefunden. Die korrespondierenden Strukturen und Anpassungen sind hier jedoch nicht gezeigt.

Neben den Vergleichen zwischen experimenteller und theoretischer modifizierter molekularer Beugungsfunktion für die drei gezeigten Strukturen mit dem kleinsten R_w -Wert sind in Abbildung 86 auch zweikomponentige Anpassungen zu sehen (links). Dabei wurden nur Strukturen mit identischen Stöchiometrien gemischt, in diesem Fall für $Pt_{12}H_{24}^-$. Die beste Anpassung setzt sich aus 60 % von Struktur 2 und 40 % von Struktur 3 zusammen und erreicht einen Profilmfaktor von 1.7 %. Die zweitbeste Mischung besteht ebenfalls zu 60 % aus Struktur 2 jedoch zu 40 % aus Struktur 5 und ergibt $R_w = 1.8$ %. Die drittbeste Mischung basierend auf den vier Isomeren erreicht man durch Beimischen von 35 % von Struktur 4 zu 65 % von Struktur 2 ($R_w = 4.3$ %). Diese Ergebnisse der Mischungen aus Käfig- und kompakten Strukturen können mit leicht höheren R_w -Werten, aber gleicher Reihenfolge ebenso für 23 und 25 H-Atome erzielt werden.

Somit ist offensichtlich, dass als Hauptmotiv eine Käfigstruktur mit fcc-artiger ABC-Schichtung zugeordnet werden kann. Diese tritt jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit in Mischung einer kompakten Struktur auf, über deren Schichtung keine eindeutige Aussage getroffen werden kann.

$Pt_{13}D_{25\pm 1}^-$

Die Strukturen des größten im Rahmen dieser Arbeit untersuchten hydrierten Platinclusters, $Pt_{13}D_{25\pm 1}^-$, sind in Abbildung 87 abgebildet.

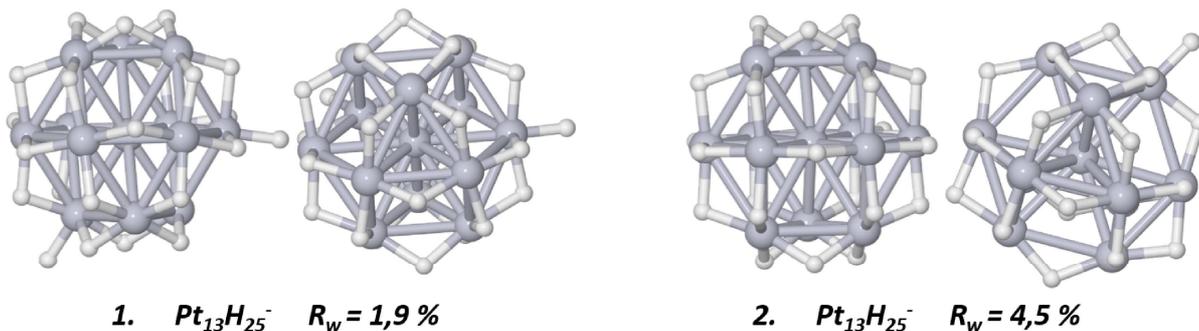


Abbildung 87: Isomere von $Pt_{13}H_{26}^-$ als ABC-Schichtung (1) und ABA-Schichtung (2) jeweils in Frontal- und Seitenansicht mit R_w -Wert und Stöchiometrie.

Struktur 1 zeigt ein dicht-gepacktes Motiv der Platinatome mit einer fcc-artigen ABC-Schichtung, die für eine Belegung von 25 H-Atomen das vorläufige globale Minimum ist. Struktur 2 zeigt ebenfalls ein dicht-gepacktes Strukturmotiv der selben Stöchiometrie, jedoch mit einer hcp-artigen ABA-Schichtung. Das Isomer mit der ABA-Schichtung (2) besitzt eine relative Energie von 0.75 eV.

Das fcc-artige Isomer 1 weist mit 1.9 % einen klar besseren R_w -Wert auf als Isomer 2 ($R_w = 4.5$ %). Neben diesen beiden Strukturen für 25 adsorbierte H-Atome gibt es noch Strukturen für 26 und 27 H-Atome. Deren Strukturen mit der selben Schichtung unterscheiden sich allein durch die Anzahl der adsorbierten H-Atome. Sowohl mittlere Koordinationszahl (5.54) als auch der mittlere NN-Abstand (2.76 Å) sind unabhängig von der Belegung und Schichtung. Des Weiteren sind auch die R_w -Werte innerhalb eines Motivs (ABC oder ABA) nahezu identisch. Die exakte Zahl der H-Atome hat hier also keinen Einfluss auf die Kernstruktur des Platins. Außerdem konnte für $n = 13$ keine Käfigstruktur gefunden werden, die ein lokales energetisches Minimum darstellt. Somit kann für die Clustergröße $n = 13$ klar eine fcc-artige kompakte Struktur mit einer ABC-Schichtung zugeordnet werden.

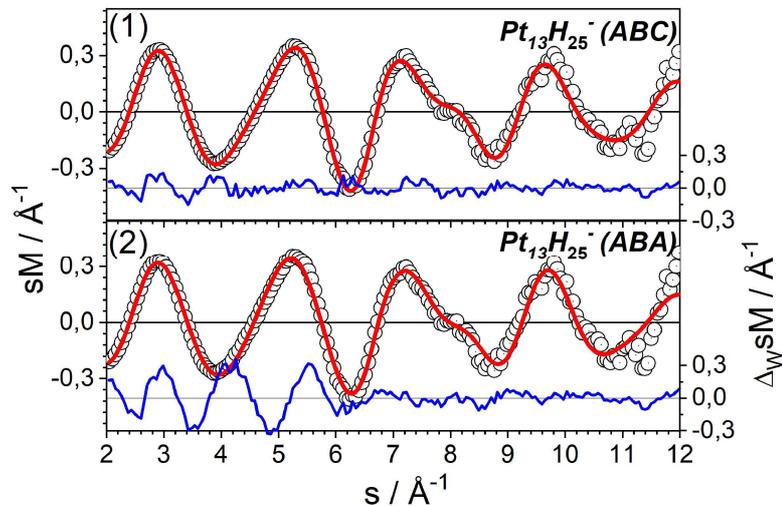


Abbildung 88: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsfunktion von $Pt_{13}D_{25\pm 1}^-$ (schwarze offene Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) für $Pt_{13}H_{25}^-$ jeweils in ABC-Schichtung (oben) und ABA-Schichtung (unten). Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.

7.3 Diskussion und Zusammenfassung

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass Platincluster strukturell sehr sensibel auf ihre chemische Umgebung, im speziellen Wasserstoff, reagieren. Daher wurde vor den Beugungsmessungen an den reinen Platinclusteranionen sowohl ein spezieller Filter für das Pulsgas verwendet als auch mittels des Restgasanalysators eine Analyse der Restgase vor, während und nach einem He-Puls in der Streukammer durchgeführt. So konnten Verunreinigungen und daraus resultierende strukturelle Veränderungen der Platincluster verhindert werden.

Zunächst sollen die strukturellen Eigenschaften der reinen Platinclusteranionen diskutiert werden. Die gesamte strukturelle Entwicklung der gemessenen reinen Platinclusteranionen ist in Abbildung 89 gezeigt.

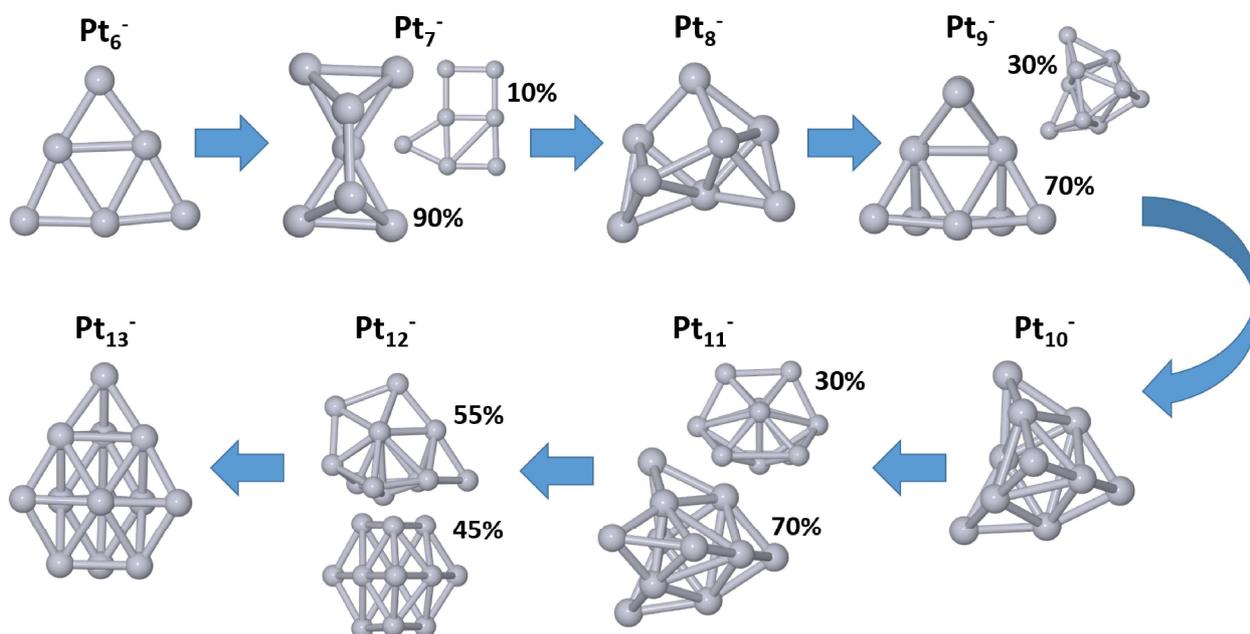


Abbildung 89: Strukturelle Entwicklung der zugeordneten Strukturen von Pt_6^- bis Pt_{13}^- .

Durch die Implementierung der 600 kHz RF-Versorgung der Paulfalle war es möglich, erstmals Beugungsmessungen an der Clustergröße $n = 6$ durchzuführen. Als Hauptmotiv konnte hier das berechnete globale Minimum, eine planare dreieckige Struktur (Isomer 1), zugeordnet werden. Diese wurde kürzlich ebenfalls in einer theoretischen Arbeit anhand von DFT-Rechnungen für Pt_6^- vorgeschlagen [109]. Neben planar rechteckigen und leicht gewölbten dreieckigen Strukturen konnten auch dreidimensionale, also nicht planare Strukturen, wegen des hohen R_w -Wertes als Struktur von Pt_6^- ausgeschlossen werden.

Bei Pt_7^- findet der Strukturwandel von 2D nach 3D statt. Die am besten zu den experimentellen Daten passende Struktur (Isomer 4) besteht aus zwei Tetraedern, die sich ein Pt-Atom teilen. In der Literatur werden sowohl 3D-Strukturen [109] ähnlich den hier gezeigten als auch 2D-Strukturen [108] vorgeschlagen. Zwar konnten auch unsere DFT-Rechnungen eine energetische Präferenz für planare Strukturen ausmachen, jedoch sind diese durch die experimentellen Daten als Hauptmotiv eindeutig auszuschließen. Bei zweikomponentigen Anpassungen zeigte sich, dass ein Beimischen von 10 % eines planaren Isomers (Isomer 2) den Profilmfaktor um rund ein Drittel

verbessert. Daher ist ein geringer Beitrag des 2D-Isomers wahrscheinlich.

Als Hauptmotiv von \mathbf{Pt}_8^- wurde eine strukturelle Weiterentwicklung des Motivs von Pt_7^- zugeordnet. Diese besteht ebenfalls aus den beiden Tetraedern, die sich ein Atom teilen. Zudem besitzt es ein weiteres Pt-Atom zwischen den beiden Tetraedern, das für eine leichte Verzerrung des Motivs sorgt. Zwar liegt die relative Energie mit 0.54 eV recht hoch, jedoch wurde bei DFT-Rechnungen mit TPSSH/cc-pVTZpp eine wesentlich niedrigere Energie (0.09 eV) eines gleichwertigen Motivs angegeben [109]. Dies lässt darauf schließen, dass die hohe relative Energie ein Defekt des hier gewählten Funktionals (PBE-TZVP) und/oder Basissatzes ist.

Beim zugeordneten Hauptmotiv von \mathbf{Pt}_9^- handelt es sich um eine strukturelle Weiterentwicklung von Clustergröße $n = 8$. Es kommt ein weiteres Pt-Atom oberhalb der beiden Tetraeder hinzu, wodurch die Struktur symmetrischer wird. Die relative Energie der Struktur liegt dabei von allen zugeordneten Strukturen der reinen Platinclusteranionen am höchsten. Zwar wurde in der Literatur keine vergleichbare Struktur mit einer niedrigeren relativen Energie gefunden, wie dies bei Pt_8^- der Fall war, jedoch könnte dieser hohe Wert ein DFT-basiertes Problem sein, das mit einem größeren Basissatz oder einem anderen Funktional gelöst werden könnte. Schließlich konnte durch zweikomponentige Anpassung der Beugungsdaten eine signifikante Minimierung des Profillfaktors erreicht werden. Dabei wurde eine Art struktureller Vorläufer von Pt_{10}^- (Isomer 3) mit 30 % zur besten Einzelstruktur (Isomer 4) gemischt. Der R_w -Wert hat sich dadurch mehr als halbiert, was ein klares Indiz für eine vorliegende Mischung dieser beiden Strukturen ist.

Im Fall von \mathbf{Pt}_{10}^- wurde der sich bei Pt_9^- ankündigende Motivwechsel vollzogen und es wird eine dreieckige Pyramide als Hauptstruktur zugeordnet. Entgegen den Vorschlägen aus der Literatur, die ebenfalls eine dreieckige Pyramide als globales Minimum fanden [108,109], besitzt die mit TIED zugeordnete Struktur eine eingedrückte Seitenfläche. Somit präferieren die experimentellen Daten eine Struktur niedriger Symmetrie. Andere Motive mit ähnlicher relativer Energie, aber größeren strukturellen Abweichungen von der pyramidalen Form, können ausgeschlossen werden.

Bei \mathbf{Pt}_{11}^- setzt sich das Motiv von Pt_{10}^- fort. Das zugeordnete Hauptmotiv besteht daher aus einer gleichen deformierten Pyramide wie Pt_{10}^- mit einem zusätzlichen Pt-Atom, angebracht seitlich an der Spitze der Pyramide. In der Literatur wurden vergleichbare Strukturen vorgeschlagen [108]. Das hier berechnete globale Minimum kann als Motiv ausgeschlossen werden. Beim Test zweikomponentiger Anpassungen der Messergebnisse konnten zwei Mischungen mit Strukturen gefunden werden, die energetisch oberhalb des Hauptmotivs liegen. Beide halbieren den R_w -Wert im Vergleich zur einkomponentigen Anpassung. Aufgrund der hohen relativen Energie von Isomer 4 wird jedoch nur eine Mischung aus Isomer 2 und 3 vorgeschlagen. Diese Mischung wird auch mit Blick auf die Struktur von Pt_{12}^- als sinnvoll erachtet.

Für das Hauptmotiv von \mathbf{Pt}_{12}^- gibt es zwei Kandidaten, die beide einen ähnlichen R_w -Wert aufweisen und nicht dem gefundenen globalen Minimum dieser Clustergröße entsprechen. Während Isomer 3 eine strukturelle Weiterentwicklung des bei Pt_{11}^- beigemischten Motivs (Isomer 3) ist, bildet der hcp-Ausschnitt mit ABA-Schichtung (hier: Isomer 4) ein bisher unbekanntes Motiv. Für beide Isomere wurden in anderen DFT-Studien [108,110] keine vergleichbaren Strukturen gefunden. Trotz der erhöhten relativen Energie beider Isomere passen sie am besten zu den experimentellen Daten. Eine zweikomponentige Anpassung bestehend aus beiden Isomeren erreicht einen R_w -Wert von 2 % bei einem Mischungsverhältnis von nahezu 50/50.

Als letztes in dieser Reihe soll die Struktur von \mathbf{Pt}_{13}^- diskutiert werden. Bei dieser Clustergröße wurde als Hauptmotiv die strukturelle Fortsetzung des hcp-Ausschnitts von Pt_{12}^- zugeordnet. Eine zweikomponentige Anpassung, die einen besseren R_w -Wert als derjenige von Isomer 3 erreicht, konnte nicht gefunden werden. Des Weiteren ist anzumerken, dass die zum Experiment passende Struktur nicht in bisherigen DFT-Studien zu finden war.

Bei den teils hohen relativen Energien der zugeordneten Strukturen wird ein generelles DFT-Problem vermutet. So zeigen erste Ergebnisse für zweikomponentige DFT-Rechnungen der hydrierten Platinclusteranionen ($n = 12$), dass sich die relativen Energien zwischen den Isomeren verringern [119]. Daher könnten auch im Falle der reinen Platinclusteranionen, wie auch bei Bismutclustern beobachtet [20], zweikomponentige DFT-Rechnungen und deren Berücksichtigung relativistischer Effekte zu einer Verringerung der Energiedifferenzen zwischen den Isomeren führen. Die Ergebnisse solcher Rechnungen lagen zum Zeitpunkt dieser Arbeit jedoch noch nicht vor.

Bei den **hydrierten Clustern** wurde der gleiche Clustergrößenbereich untersucht wie bei den reinen Platinclusteranionen: $n = 6 - 13$. Zur Herstellung wurde wie bereits bei Ruthenium Deuterium in die Magnetronsputterquelle eingeleitet. Es wurden mittels DFT für jede Clustergröße Strukturen mit ± 1 H-Atom um die experimentell bestimmte zentrale Wasserstoffbelegung berechnet. Die strukturelle Entwicklung der hydrierten Platinclusteranionen wird im Folgenden diskutiert. Ein Gesamtüberblick der zugeordneten Strukturen und damit des Wachstums der hydrierten Platinclusteranionen ist in Abbildung 90 zu sehen.

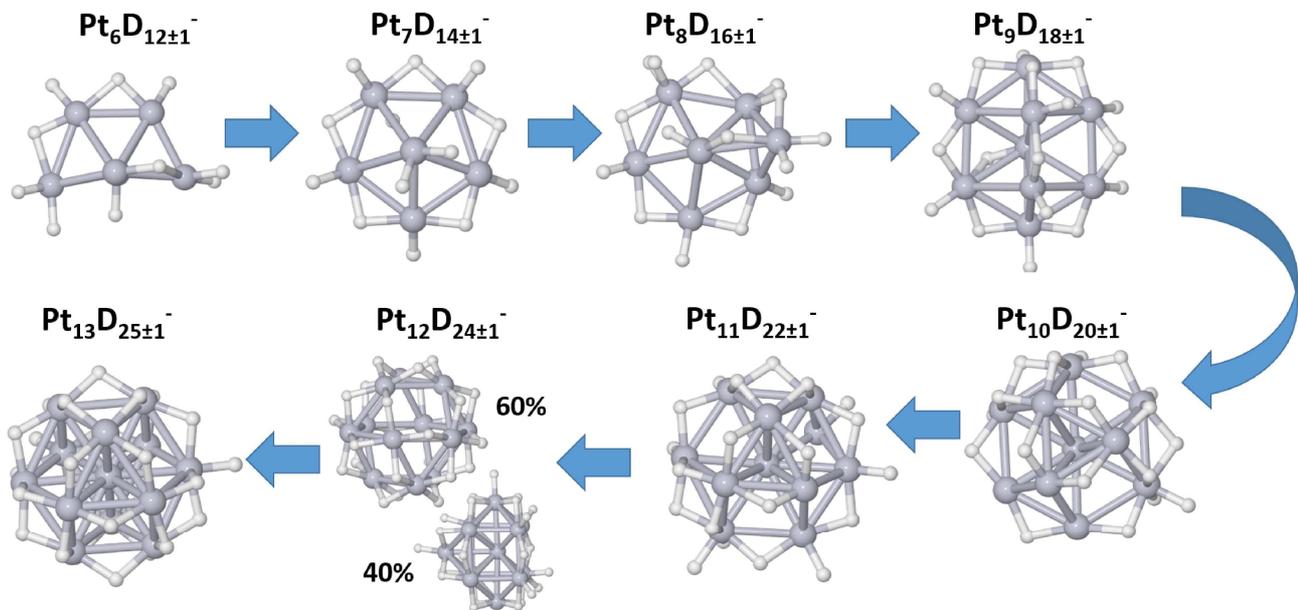


Abbildung 90: Strukturelle Entwicklung der zugeordneten Strukturen von $Pt_6D_{12\pm 1}^-$ bis $Pt_{13}D_{25\pm 1}^-$.

Durch Hydrierung von Pt_6^- wird dessen planare Struktur zu einer unvollständigen pentagonalen Bi-Pyramide. Dieses Motiv wurde als globales Minimum für eine H-Belegung von 11 bis 13 gefunden und kann eindeutig als Hauptmotiv von $Pt_6D_{12\pm 1}^-$ zugeordnet werden. Es ist zudem eine leichte strukturelle Variation als Funktion der Belegung beobachtet worden, die anhand des R_w -Wertes sichtbar wird.

Bei $Pt_7D_{14\pm 1}^-$ kann die nun vollständige pentagonale Bi-Pyramide klar als Hauptmotiv zugewiesen werden. Nach den bisherigen Rechnungen ist diese nur für eine Belegung von 13 H-Atomen ein globales Minimum, bei 14 und 15 H-Atomen bilden die Pt-Atome einen hcp-Ausschnitt. Diese Kernstruktur passt jedoch nicht zu den experimentellen Daten und kann daher ausgeschlossen

werden.

Für $\mathbf{Pt}_8\mathbf{D}_{16\pm 1}^-$ wurden sowohl globale Minima gefunden, die eine strukturelle Erweiterung der pentagonalen Bi-Pyramide (für 15 und 16 H-Atome) darstellen, als auch solche, die einen fcc-Ausschnitt (17 H-Atome) darstellen. Als Hauptmotiv wurde die Struktur von $Pt_8H_{15}^-$ zugeordnet, die eine simple Erweiterung der pentagonalen Bi-Pyramide durch ein zusätzliches seitlich angebrachtes Pt-Atom bildet. Mischungen zweier Kernmotive können ausgeschlossen werden.

Bei $\mathbf{Pt}_9\mathbf{D}_{18\pm 1}^-$ ändert sich der Wachstumsmechanismus und somit das Kernstrukturmotiv der Platinatome. Als erste der betrachteten Clustergrößen wurde für $n = 9$ eine Käfigstruktur als globales Minimum bei einer H-Belegung von 19 gefunden. Als Hauptmotiv kann diese jedoch eindeutig ausgeschlossen werden. Hingegen wird das dicht gepackte Motiv von $Pt_9H_{17}^-$ auf Grund seines kleinen R_w -Wertes zugeordnet.

Für $\mathbf{Pt}_{10}\mathbf{D}_{20\pm 1}^-$ konnte als Motiv das globale Minimum von $Pt_{10}H_{19}^-$ zugeordnet werden. Dessen Kernstruktur ist eine fcc-artige Weiterentwicklung von $Pt_9D_{18\pm 1}^-$. Die Käfigstruktur von $Pt_{10}H_{19}^-$, welche eine relative Energie von 0.21 eV hat, kann anhand der experimentellen Daten klar ausgeschlossen werden.

Bei $\mathbf{Pt}_{11}\mathbf{D}_{22\pm 1}^-$ taucht neben den strukturellen Fortsetzungen des zugeordneten Motivs von $Pt_{10}D_{20\pm 1}^-$ auch eine Käfigstruktur auf, die als globales Minimum von Pt_{11}^- mit 22 adsorbierten H-Atomen berechnet wurde. Diese Käfigstruktur kann jedoch auch bei der Clustergröße $n = 11$ auf Grund des großen R_w -Wertes klar ausgeschlossen werden. Als Hauptmotiv wird eine kompakte Struktur zugeordnet, das globale Minimum von $Pt_{11}H_{21}^-$.

Für $\mathbf{Pt}_{12}\mathbf{D}_{24\pm 1}^-$ gibt es für alle drei H-Belegungen Käfigstrukturen, die entweder das globale Minimum sind (23 H-Atome) oder unterschiedliche relative Energien besitzen (24 und 25 H-Atome). Für 24 und 25 H-Atome sind die berechneten globalen Minima kompakte Strukturen, welche durch Einrücken eines der Atome auf die Zentralposition des Clusters aus der jeweiligen Käfigstruktur erzeugt werden können. Sowohl für die kompakten Strukturen als auch die Käfigstrukturen gilt, dass bei einkomponentigen Anpassungen ABC-Schichtungen gegenüber ABA-Schichtungen von den experimentellen Daten bevorzugt werden. Den besten R_w -Wert erzielt die Käfigstruktur (ABC-Schichtung) von $Pt_{12}H_{23}^-$. Bei zweikomponentigen Anpassungen erreicht eine Mischung aus einer Käfigstruktur mit 60 % (Struktur 2) und einer kompakten Struktur mit 40 % (Struktur 3), welche beide die selbe Stöchiometrie haben ($Pt_{12}H_{24}^-$), den besten Profilkfaktor. Dabei gilt, dass die Käfigstruktur klar aus einer ABC-Schichtung besteht; bei der kompakten Struktur ist nicht eindeutig zu entscheiden, ob ein Motiv mit ABA- oder ABC-Schichtung der besser Mischungspartner darstellt, da die Differenz der R_w -Werte bei nur 0.1 % liegt. Somit wird als Hauptmotiv des Platinkerns eine ABC-geschichtete Käfigstruktur zugeordnet, welches in einer Mischung mit einem kompakten Motiv vorliegt.

Beim größten gemessenen hydrierten Platinclusteranion $\mathbf{Pt}_{13}\mathbf{D}_{25\pm 1}^-$ wurde eine strukturelle Vervollständigung der Käfig- bzw. kompakten Struktur von $Pt_{12}D_{24\pm 1}^-$ beobachtet. Bei $n = 13$ sind die ABC-geschichteten Strukturen nicht nur energetisch präferiert, sondern sie passen auch am besten zu den experimentellen Beugungsdaten. Denn unabhängig von der Belegung (25, 26, 27 H-Atome) sind die Profilkfaktoren der ABA-geschichteten Strukturen mehr als doppelt so hoch wie die ABC-Varianten. Somit kann als Hauptmotiv der Kernstruktur von $Pt_{13}D_{25\pm 1}^-$ eindeutig eine ABC-geschichtete Struktur zugeordnet werden.

Nach einer Zusammenfassung der Zuordnungen soll nun auf die **strukturellen Veränderungen** bedingt durch die zunehmende Clustergröße und die Hydrierung der Platinclusteranionen eingegangen werden. Für die Berechnung der im nachfolgenden präsentierten mittleren NN-Abstände und mittleren KZ wurde jeweils die am besten zum Experiment passende Einzelstruktur (einkom-

ponentige Anpassung) genutzt. Zuvor wurde die jeweilige Struktur mittels des experimentellen Wertes k_s skaliert (Details siehe Kapitel 4.8).

In Abbildung 91 links sind sowohl die mittleren NN-Abstände (NNA) von Pt_n^- als auch $Pt_nD_x^-$ dargestellt. Der mittlere NNA schwankt für die hydrierten Cluster um einen Wert von 2.75 \AA . Der NNA der reinen Cluster springt von $n = 6$ zu $n = 7$ um 0.08 \AA , bevor er anschließend leicht steigend innerhalb der Unsicherheit um den Wert 2.65 \AA variiert. Der Sprung des NNA hängt vermutlich mit dem 2D-3D-Übergang des Strukturmotivs zusammen, der ebenfalls zwischen Pt_6^- und Pt_7^- statt findet. Im Generellen wird jedoch beobachtet, dass der mittlere NNA des hydrierten Clusters der selben Größe immer größer als der des reinen Clusters ist und im Mittel 0.1 \AA höher als dieser liegt. Dieses Verhalten wurde bereits [92, 118] anhand von DFT-Rechnungen zu hydrierten Platinclustern ($n = 2 - 10$) vorgeschlagen. Des Weiteren wird in der Studie ein Ladungstransfer vom Platinclusterkern hin zur Oberfläche und dem adsorbierten Wasserstoff vorhergesagt. Dies deckt sich mit dem systematisch höheren NNA der hydrierten Platinatome. Denn wie bereits bei Ruthenium beobachtet, wird durch H-Adsorption die Elektronendichte nach außen abgezogen, was diese innerhalb des Metallkerns reduziert und somit den Pt-Pt-Bindungsabstand verlängert.

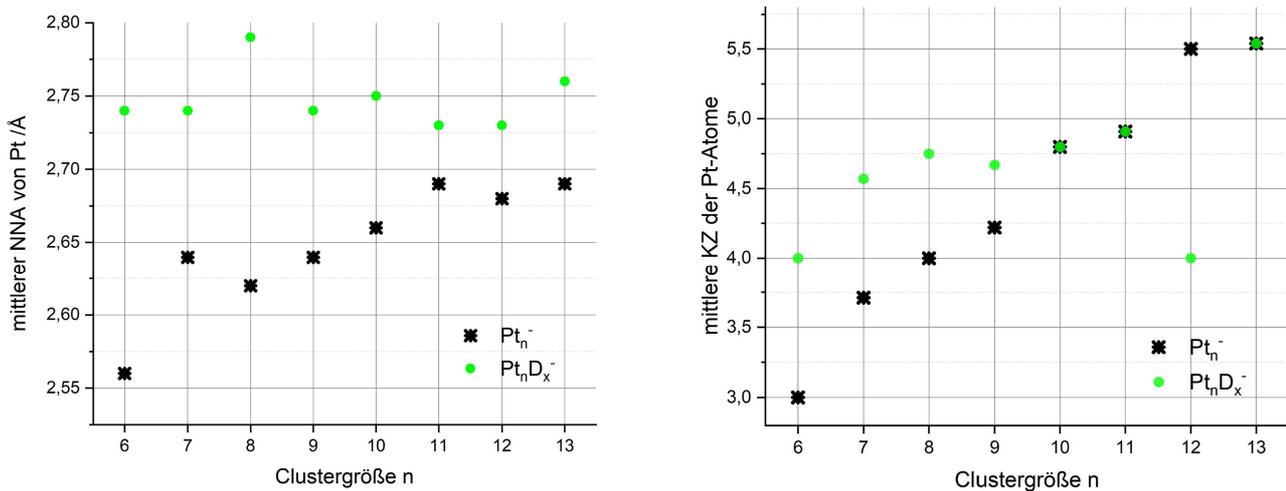


Abbildung 91: Vergleich der mittleren NN-Abstände $NNA(Pt)$ (links) und mittleren Koordinationszahlen $KZ(Pt-Pt)$ (rechts) der Platinatome. Jeweils für Pt_6^- bis Pt_{13}^- (schwarze Kreuze) und $Pt_6D_{12\pm 1}^-$ bis $Pt_{13}D_{25\pm 1}^-$ (grüne Punkte). Es wurde für jede Größe die Struktur mit dem besten R_w -Wert aller einkomponentigen Anpassungen benutzt.

Die Auftragung der mittleren Koordinationszahl (KZ) in Abbildung 91 (rechts) verhält sich analog zu den Beobachtungen von Rutheniumclusteranionen und deren Hydrierung. Zunächst steigt für den reinen Platincluster die KZ mit der Clustergröße an, dies ist mit wachsender Größe und Ähnlichkeit des Clusters mit den Festkörpercharakteristika zu erwarten. Dennoch sind Untergruppen der Clustergrößen zu erkennen, innerhalb derer die Werte der KZ näher beieinander liegen und die untereinander durch größere Sprünge der KZ getrennt sind. Diese Untergruppen sind: (6), (7,8,9), (10,11) und (12,13). Alle diese Untergruppen haben jeweils ein gemeinsames Strukturmotiv, was anhand der strukturellen Entwicklung in Abbildung 90 zu erkennen und zugleich auch der Grund für die Gruppierung ist.

Die mittlere Koordinationszahl der hydrierten Platinclusteranionen steigt mit der Clustergröße an und liegt von $n = 6$ bis $n = 9$ oberhalb der KZ des reinen Pt-Clusters. Bei $n = 10, 11, 13$ haben

sowohl hydrierter als auch reiner Cluster die gleiche KZ. Für die Clustergröße $n = 12$ liegt die KZ des hydrierten Clusters weit unterhalb der des reinen, was durch die niedrige Koordination der Käfigstruktur von $Pt_{12}D_{24\pm 1}^-$ zu Stande kommt. Bis zu einer Clustergröße von $n = 9$ wird die Struktur durch die Adsorption gleich den Ergebnissen von Ruthenium kompakter, danach verschwindet dieser Effekt. Jedoch müssen auch hier wie bei den reinen Pt-Clustern die unterschiedlichen Motive der Pt-Kernstrukturen mit einbezogen werden, da sie ausschlaggebend für die mittlere KZ sind. So stellt man auch bei den hydrierten Clustern fest, dass es Untergruppen gibt: (6,7,8), (9,10,11), (12) und (13). Dabei ist $n = 12$ durch seine hohle Struktur eine herausragende Ausnahme in dieser Reihe von Motiven.

Das Eindringen von Wasserstoff in die Struktur konnte anhand der berechneten DFT-Strukturen bei keiner der Clustergrößen festgestellt werden [119]. Durch Adsorption des Wasserstoffs in das Metallgerüst des Clusters würde eine Deformation der Pt-Kernstruktur stattfinden, was jedoch anhand der experimentellen Daten ausgeschlossen werden kann. DFT-Studien von ZHOU et al. [120] haben für Pt_{13}^- bei Adsorption von mehr als 36 H-Atomen Strukturen vorgeschlagen, bei denen der Wasserstoff in den transformierten fcc-artigen Pt-Kern eindringt. Weder diese hohe Zahl an adsorbierten H-Atomen noch ein Eindringen in die Struktur konnte bei unseren Messungen für diese Größe festgestellt werden.

Über alle Größen hinweg ($n = 6 - 13$) lag das experimentell bestimmte Verhältnis zwischen D- und Pt-Atomen bei 2 zu 1. Weder höhere noch niedrigere D-Belegungen konnten durch Variation experimenteller Parameter wie Deuteriumpartialdruck oder Quelltemperatur im für die TIED-Apparatur zugänglichen Bereich realisiert werden.

Alle berechneten Strukturen zeigen atomar gebundenen Wasserstoff, der entweder gebrückt oder 'on top' gebunden ist. Es wurden keine Strukturen mit molekular gebundenem Wasserstoff gefunden. Jedoch basiert dieses Erkenntnis allein auf den DFT-Rechnungen und kann durch das Experiment auf Grund der kleinen Streuamplitude von Wasserstoff nicht belegt werden. Dennoch deckt sich dieser Befund mit anderen DFT-Studien zur Wasserstoffadsorption von Platinclustern [92,118]. Ähnlich wie bei den Beobachtungen zu Ruthenium kommt es bei Adsorption von Wasserstoff zu einer Transformation der Kernstruktur des Clusters, daher wird die gleiche Triebkraft hinter diesem Prozess vermutet: Höhere Absolutwerte der Wasserstoffadsorptionsenergie für das Motiv des hydrierten Clusters gegenüber dem Motiv des reinen Clusters. Zum Beweis dieser These sind weitere Rechnungen zu den Adsorptionsenergien notwendig, die momentan noch nicht vorliegen.

8 Strukturen von Goldclusteranionen Au_n^- ($31 \leq n \leq 33$)

Gold ist mit 196.97 amu das schwerste der drei Münzmetalle (11. Gruppe) und als Nebengruppenelement der 6. Periode ein sogenanntes 5d-Metall [93]. In seiner natürlichen Form besteht Gold zu 100% aus dem Isotop $^{197}_{79}Au$, zudem ist es für den Menschen zwar nicht essentiell, kann jedoch als wasserlöslicher Nanopartikel äußerst toxisch gegenüber menschlicher Zellen sein [66]. Im Festkörper liegt reines Gold als eine kubisch-dichteste Packung (fcc) mit einer Gitterkonstanten von 4.08 \AA vor und besitzt eine Dichte von 19.32 g/cm^3 . Des Weiteren ist noch zu erwähnen, dass Au_2 mit 2.29 eV eine vergleichbare Dissoziationsenergie wie Cl_2 hat. [93] [66]

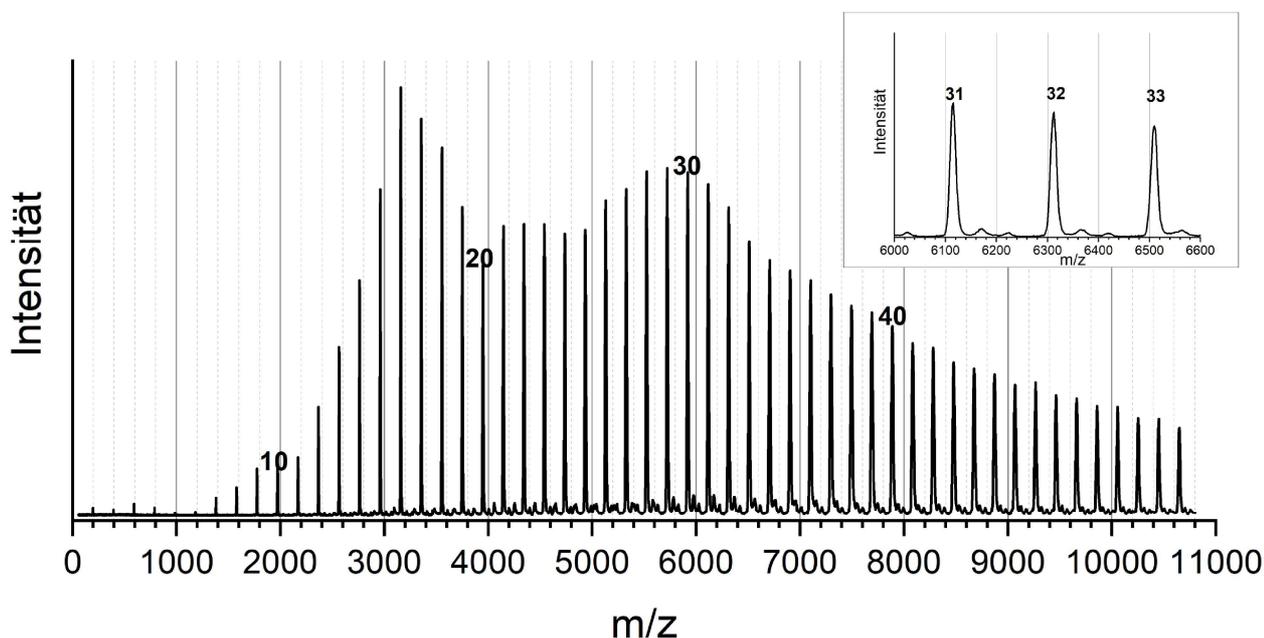


Abbildung 92: Exemplarisches Massenspektrum von Goldclusteranionen aufgenommen im TOF. Der gezoomte Bereich des Massenspektrums zeigt die Peaks von Au_{31}^- , Au_{32}^- und Au_{33}^- .

Das seit Jahren anhaltende Interesse an Goldnanopartikeln und Goldclustern wurde unter anderem durch Arbeiten von M. HARUTA et al. [4] und U. HEIZ et al. [5, 6] zur größen- und unterlagenabhängigen katalytischen Aktivität kleiner Goldcluster befeuert. Strukturell ist Gold auf Grund seiner planaren Strukturen für kleine Cluster und dem 2D-3D-Übergang interessant. Erstere wurden bereits mittels Ionenmobilitätsmessungen [121], Photoelektronenspektroskopie [122] und Elektronenbeugung [123] innerhalb des AK KAPPES gemessen. Der Übergang wurde durch Zusammenarbeit von Dichtefunktionaltheorie und Ionenmobilitätsmessungen gefunden bevor die exakte Bestimmung der Übergangsklustergröße Au_{12}^- durch TIED-Messungen und DFT-Rechnungen erfolgte [121, 124].

Des Weiteren wurden jenseits dieses strukturellen Übergangs bereits TIED-Messungen zu Goldclusteranionen von Au_{14}^- bis Au_{19}^- veröffentlicht [125]. Dabei wurde eine Entwicklung von flachen dreidimensionalen Strukturen über Käfigstrukturen hin zu einer tetraedrischen Struktur beobachtet. Für mittelgroße neutrale Goldcluster Au_n mit $n = 32 - 35, 42$ wurden Käfigstrukturen durch quantenchemische Berechnungen vorgeschlagen [126–128], allerdings wurden mit PES ebenfalls

kompakte Strukturen für das Anion Au_{32}^- nachgewiesen [129]. In einer nachfolgenden DFT-Studie wurde schließlich entdeckt, dass die Käfigstruktur für $n = 32$ nur für den neutralen Ladungszustand energetisch präferiert wird und für kationisch und anionische Goldcluster dieser Größe kompakte Strukturen günstigere Energien aufweisen [130].

Im Falle von Au_{34}^- wurden TIED-Messungen zusammen mit DFT-Rechnungen und PES-Messungen (Photoelektronenspektroskopie) veröffentlicht, die eine chirale Struktur des Clusters nahelegen, die sich aus einer 30-atomigen Schale und einer innen liegenden trigonalen Pyramide zusammensetzt [131].

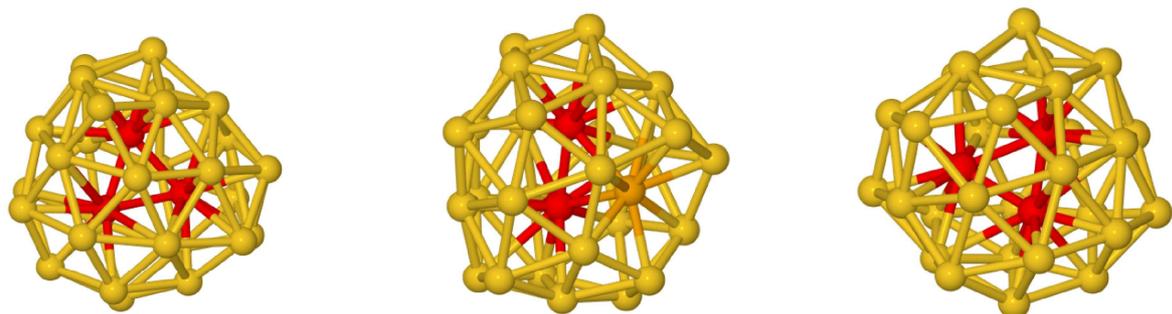
An diese oben erwähnten Studien außerhalb und innerhalb unserer Gruppe soll diese Messreihe der Goldclusteranionen Au_n^- ($31 \leq n \leq 33$) anknüpfen. Denn obwohl etliche experimentelle und theoretische Studien sich mit den Strukturen der Goldcluster beschäftigt haben, sind Studien zur strukturelle Evolution beziehungsweise zum strukturellen Wachstumsmechanismus selten. Eine davon wurde von SHAO et al. mittels DFT-Rechnungen und Photoelektronenspektroskopie (PES) für die Clustergrößen $n = 27, 28, 30, 32 - 35$ durchgeführt [132]. Diese Studie lässt jedoch Fragen zur Struktur von $n = 31$ offen und deckt somit nicht den gesamten hier präsentierten Größenbereich ab.

Das in Abbildung 92 gezeigte Massenspektrum wurde im Flugzeitmassenspektrometer aufgenommen und zeigt die Intensitäten der Goldcluster Au_n^- im Bereich zwischen $n = 1$ bis $n = 54$. Im mittleren ($n \approx 30$) Bereich des Spektrums sind zwischen den sauber voneinander getrennten reinen Clusterpeaks Signale von verunreinigten Goldclustern (vermutlich durch Stickstoff) zuerkennen. Diese sind jedoch bezüglich ihrer Intensität nicht signifikant und können mit dem Quadrupolmassenfilter vom Signal des eigentlichen Untersuchungsobjekts abgetrennt werden. Der gezoomte Bereich in Abbildung 92 (rechts oben) zeigt das vergrößerte Spektrum für die drei Clustergrößen, deren Beugungsmessungen in diesem Kapitel beschrieben werden. Nachfolgend werden nun die Auswertungen der jeweiligen Beugungsmessungen an der TIED für die drei Größen 31, 32 und 33 präsentiert. Die in diesem Kapitel verwendeten Strukturen wurden von JORGE VARGAS et al. mit Hilfe von Dichtefunktionaltheorie (PBEsol) berechnet.

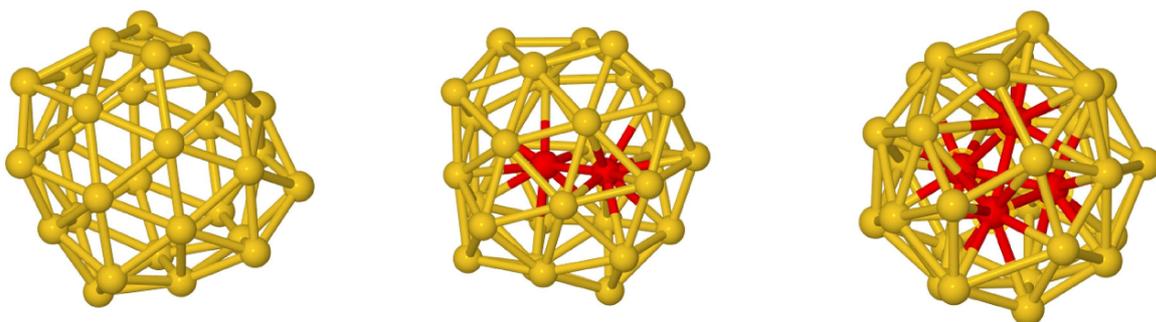
Au_{31}^-

Der kleinste betrachtete Goldcluster ist Au_{31}^- . Wie bereits schon in anderen Arbeiten berichtet, liegen bei Goldclusteranionen sehr viele lokale Minima nahe am globalen Minimum, was die Zuordnung einer spezifischen Struktur sehr schwierig macht. Auch bei den von VARGAS ET AL. berechneten Strukturen befinden sich allein 12 Strukturen innerhalb einer relativen Energiedifferenz von 0.2 eV. Die meisten dieser Strukturen weisen eine 28-atomige Schale und drei innere Atome auf, welche ein gleichseitiges Dreieck zueinander bilden und im folgenden i3-Motiv genannt werden. Zudem tauchen Motive auf, bei denen eines der inneren drei Atome gleichzeitig Oberflächenatom ist, das sogenannte i2.5-Motiv, und vereinzelt Strukturen bei denen nur zwei Au-Atome im Inneren vorhanden sind. Letzteres Motiv besitzt folglich eine 29-atomige Schale und soll i2-Motiv genannt werden. Reine Käfigstrukturen ohne innere Atome treten genauso wie i4-Motive mit vier tetraedrisch angeordneten inneren Atomen bei relativen Energien von 0.3 eV und mehr auf.

In Abbildung 93 ist zum einen die Struktur des ermittelten globalen Minimums als auch die jeweils besten zum Experiment passenden Strukturen aller Motive (i2, i2.5, i3, i4, Käfig) gezeigt. Bei allen Strukturen ist der R_w -Wert und die relative Energie angegeben. Außerdem sind alle inneren Atome ohne Oberflächenkontakt rot eingefärbt und innere Atome mit Oberflächenkontakt orange.



1. **0.00 eV** $R_w = 6,7\%$ 2. **0.06 eV** $R_w = 4,1\%$ 3. **0.14 eV** $R_w = 3,2\%$



4. **0.59 eV** $R_w = 3,9\%$ 5. **0.39 eV** $R_w = 4,5\%$ 6. **0.40 eV** $R_w = 9,8\%$

Abbildung 93: Energetisch günstigstes Isomer von Au_{31}^- (1), weitere Isomere mit einer Kombination aus geringer Energiedifferenz zu (1) und kleinem R_w Wert (2,3). Isomere von Au_{31}^- mit unterschiedlichen Strukturmotiven bzw. Kernstrukturen(4-6).

Die beste Übereinstimmung mit dem Experiment erreicht eine i3-Struktur, Isomer 3, mit $R_w = 3,2\%$, wobei es sich dabei nicht um das globale Minimum (Isomer 1) handelt, das mit rund 6,7% einen fast doppelt so hohen R_w -Wert zeigt. Auch Strukturen mit i2.5- und Käfigmotiv erreichen mit 4,1% und 3,9% ähnlich gute Werte wie Isomer 3. Zwar liegt die Käfigstruktur energetisch mit fast 0.6 eV relativ hoch verglichen mit den anderen Motiven, jedoch kann sie ebenso wenig ausgeschlossen werden wie auch das i2-Motiv mit 4,5%.

Mit Sicherheit kann aber davon ausgegangen werden, dass das i4-Motiv, dessen günstigstes Isomer (Isomer 6) einen mehr als dreimal so hohen R_w -Wert als das beste Isomer besitzt, keine Rolle bei der Struktur von Au_{31}^- spielt.

In Abbildung 94 sind die Beugungsfunktionen der Isomere 2, 3 und 4 dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass anhand des Beugungsbildes das alleinige Vorkommen der Käfigstruktur auszuschließen ist, da der bei $s = 8.5 \text{ \AA}^{-1}$ sichtbare kleine Peak nicht in der experimentellen modifizierten molekularen Beugungsfunktion wiederzufinden ist. Die Isomere 2 und 3 zeigen beide kleinere Abweichungen im s-Bereich von 2 \AA^{-1} bis 7 \AA^{-1} und können daher nicht eindeutig als Hauptmotiv zugeordnet oder aussortiert werden.

Neben den in Abbildung 94 präsentierten einkomponentigen Anpassungen der Beugungsfunktion wurden auch zweikomponentige Anpassungen, also Mischungen zweier Strukturen, getestet. Dabei

war jeweils das Hauptisomer, welches mehr als 50 % Anteil an der Mischung hat, Isomer 3. Durch beimischen von 36% des Isomers 2 erhält man einen Profilmfaktor von 3,0 %, durch Zugabe von 25 % von Isomer 1 erhält man einen R_w -Wert von 2,7 %. Somit erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, dass Isomer 3 das Hauptmotiv ist und eine der beiden Isomere 1 oder 2 zu rund einem Drittel vorkommt.

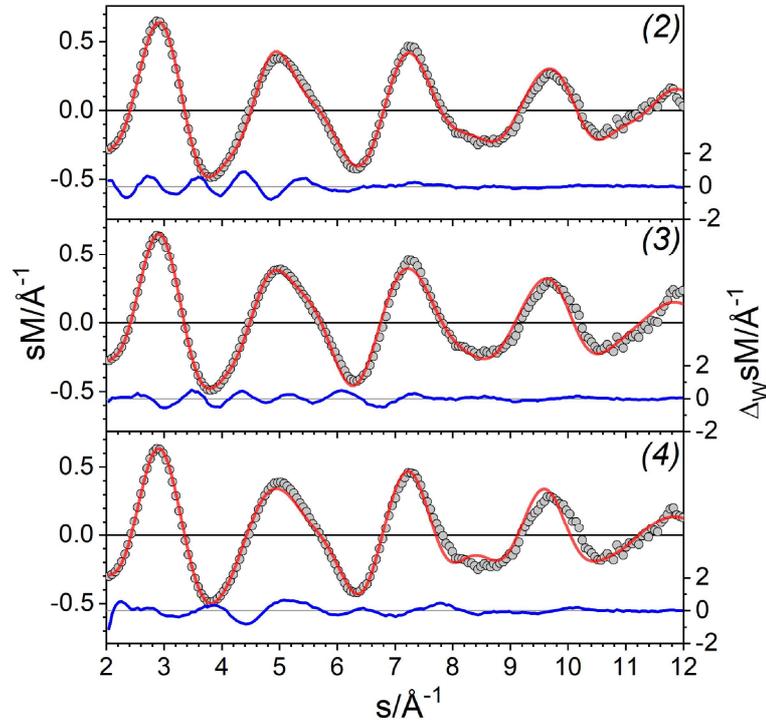


Abbildung 94: Experimentelle (graue Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) für die Isomere 2, 3 und 4 von Au_{31}^- . Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.

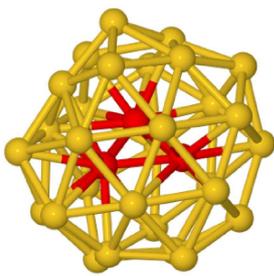
Au_{32}^-

Die Struktur von Au_{32}^- wurde wie bereits zuvor erwähnt in der Literatur mehrfach theoretisch und experimentell behandelt. Dabei wurde von JALBOUT et al. eine kompakte Struktur mit vier tetraedrisch angeordneten Kernatomen und einer umgebenden 28-atomigen Schale als energetisch günstigstes Isomer vorgeschlagen [130].

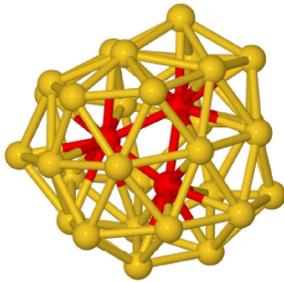
Laut den DFT-Rechnungen (PBEsol) von JORGE VARGAS handelt es sich bei der Struktur des globalen Minimums um eine 29-atomige Schale, die drei als gleichschenkliges Dreieck angeordnete Atome umschließt, also ein i3-Motiv (siehe Isomer 1, Abbildung 95). Die Gruppe der 15 Kandidatstrukturen, welche all eine relative Energie von weniger als 0.2 eV haben, wird dominiert von diesen i3-Strukturen und nur zwei Ausnahmen sind zu finden. Diese besitzen das bereits von A. F. JALBOUT vorgeschlagene Motiv i4 mit tetraedrischem Kern.

Bei höheren Energien tauchen immer häufiger i4-Motive auf, später auch i2 mit nur zwei Kernatomen und bei sehr hohen Energien (>1 eV) auch Käfigstrukturen.

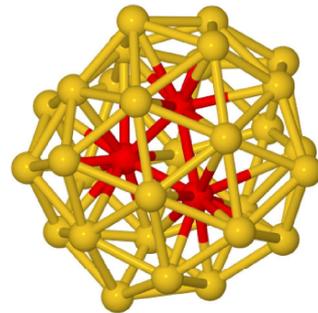
Die in Abbildung 95 graphisch dargestellten sechs Isomere bestehen aus dem globalen Minimum (Isomer 1) und zwei weiteren i3-Strukturen mit dem kleinsten R_w Wert und der geringsten relativen Energie. In der zweiten Reihe befinden sich jeweils ein Vertreter der Motive i2 (Isomer 5), i4 (Isomer 6) und Käfigstruktur (Isomer 4) mit der geringsten relativen Energie. Bei allen Strukturen wurden die Kernatome, welche nicht Teil der Clusteroberfläche sind rot eingefärbt. Zudem sind die R_w -Werte eines jeden Isomers für den Fit mit den experimentellen Beugungsdaten angegeben.



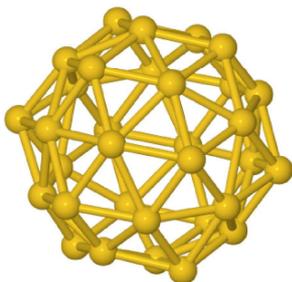
1. **0.000 eV $R_w = 3,5 \%$**



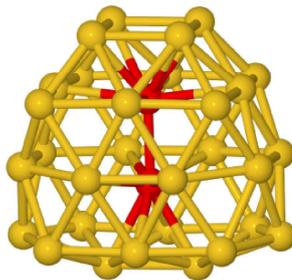
2. **0.004 eV $R_w = 3,6 \%$**



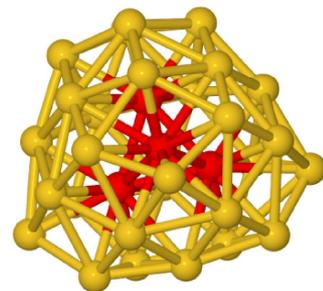
3. **0.021 eV $R_w = 3,6 \%$**



4. **1.47 eV $R_w = 15,7 \%$**



5. **0.88 eV $R_w = 13,7 \%$**



6. **0.64 eV $R_w = 4,7 \%$**

Abbildung 95: Energetisch günstigstes Isomer von Au_{32}^- (1), weitere Isomere mit einer Kombination aus geringer Energiedifferenz zu (1) und kleinem R_w -Wert (2,3). Isomere von Au_{32}^- mit unterschiedlichen Strukturmotiven bzw. Kernstrukturen(4-6).

Anhand der R_w -Werte ist zu erkennen, dass sowohl das i2-Motiv mit zwei Kernatomen und das Käfigmotiv ohne Kernatome ausgeschlossen werden kann. Die Werte sind mehr als viermal so groß wie die der i3-Strukturen. Zusätzlich sind die relativen Energien mit 1.47 eV und 0.88 eV wesentlich höher als die aller anderen Motive. Die in Abbildung 96 gezeigte Beugungsfunktion von Isomer 5 differiert sehr deutlich von den experimentellen Datenpunkten, vor allem ab $s = 7 \text{ \AA}^{-1}$.

Das i4-Motiv ist ebenfalls mit Isomer 6 präsentiert und sein Fit der Beugungsfunktion in Abbildung 96 (mittleres Diagramm) dargestellt. Jedoch liegt die relative Energie von 0.6 eV über den i3-Strukturen und der R_w -Wert ist mehr als 30% höher als Isomer 1-3. Zusammen mit den Abweichungen im s-Bereich $s = 5 \text{ \AA}^{-1}$ und $s = 8 - 12 \text{ \AA}^{-1}$ ist dies ein Argument dafür, die i4-Struktur als Hauptmotiv von Au_{32}^- auszuschließen.

Die beste Übereinstimmung mit den Elektronenbeugungsmessungen ergeben Strukturen mit i3-

Motiv, wobei Isomer 1 (Abbildung 96) nur geringe gewichtete Abweichungen für kleine s -Werte zeigt. Die Isomere 1, 2 und 3 liegen dabei nicht nur bezüglich der relativen Energie sehr nahe beieinander mit Differenzen in der zweiten Nachkommastelle, sondern haben auch einen fast identischen R_w -Wert. Dies lässt darauf schließen, dass die strukturelle Ähnlichkeit (Bindungslängen und Bindungswinkel) sehr hoch ist. Betrachtet man die mittlere Koordinationszahl und den mittleren Abstand zum nächsten Nachbarn, so haben alle drei Strukturen einen Wert von 6.5 bzw. 2.82 Å. Die Werte beim i4-Motiv Isomer 6 liegen erwarteterweise mit 7 und 2.84 Å höher. Abschließend ist festzuhalten, dass mittels den Messungen von TIED als Hauptstrukturmotiv von Au_{32}^- eine i3-Struktur (Isomer 1-3), jedoch kein einzelnes Isomer zugeordnet werden kann. Tests zur zweikomponentigen Anpassung der experimentellen Daten ergab, dass eine Mischung aus Isomer 1 und 6 (65%/35%) einen R_w -Wert von 2,8 % ergibt, wodurch eine nachgeordnete Beteiligung eines i4-Motivs nicht ausgeschlossen werden kann.

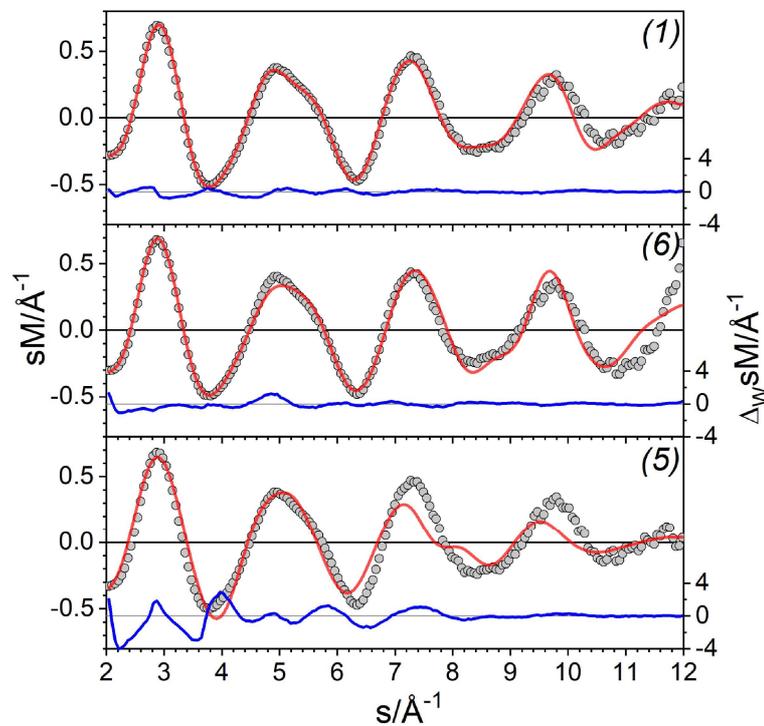


Abbildung 96: Experimentelle (graue Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) für die Isomere 1, 5 und 6 von Au_{32}^- . Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.

Au_{33}^-

Der größte Goldcluster der hier präsentierten Serie ist Au_{33}^- . Auch bei dieser Größe ist die Dichte lokaler Energieminima sehr hoch, da innerhalb von 0.2 eV 16 verschiedene Strukturen mittels DFT [133] gefunden wurden. Die meisten dieser Strukturen haben ein i4-Motiv, also vier tetraedrische angeordnete Kernatome in einer 29-atomigen Schale. i3-Motive mit nur drei Kernatomen, wie z. B. Isomer 4 sind ebenfalls zu finden, i2-Motive hingegen tauchen erst bei relativen Energien

größer als 0.2 eV auf (siehe Isomer 5). Innerhalb des betrachteten Intervalls der relativen Energie (0 eV bis 1 eV) wurden keine Käfigstrukturen gefunden.

In Abbildung 97 sind der energetische Grundzustand (Isomer 1) und zwei weitere i4-Strukturen, welche die beiden niedrigsten R_w -Werte des Sets aufweisen, grafisch dargestellt. Isomer 4 und Isomer 5 sind die am besten zum Experiment passenden Repräsentanten der i3- und i2-Motive. Bei allen Strukturen sind die Kernatome rot eingefärbt und jeweils die relative Energie und der R_w -Wert angegeben.

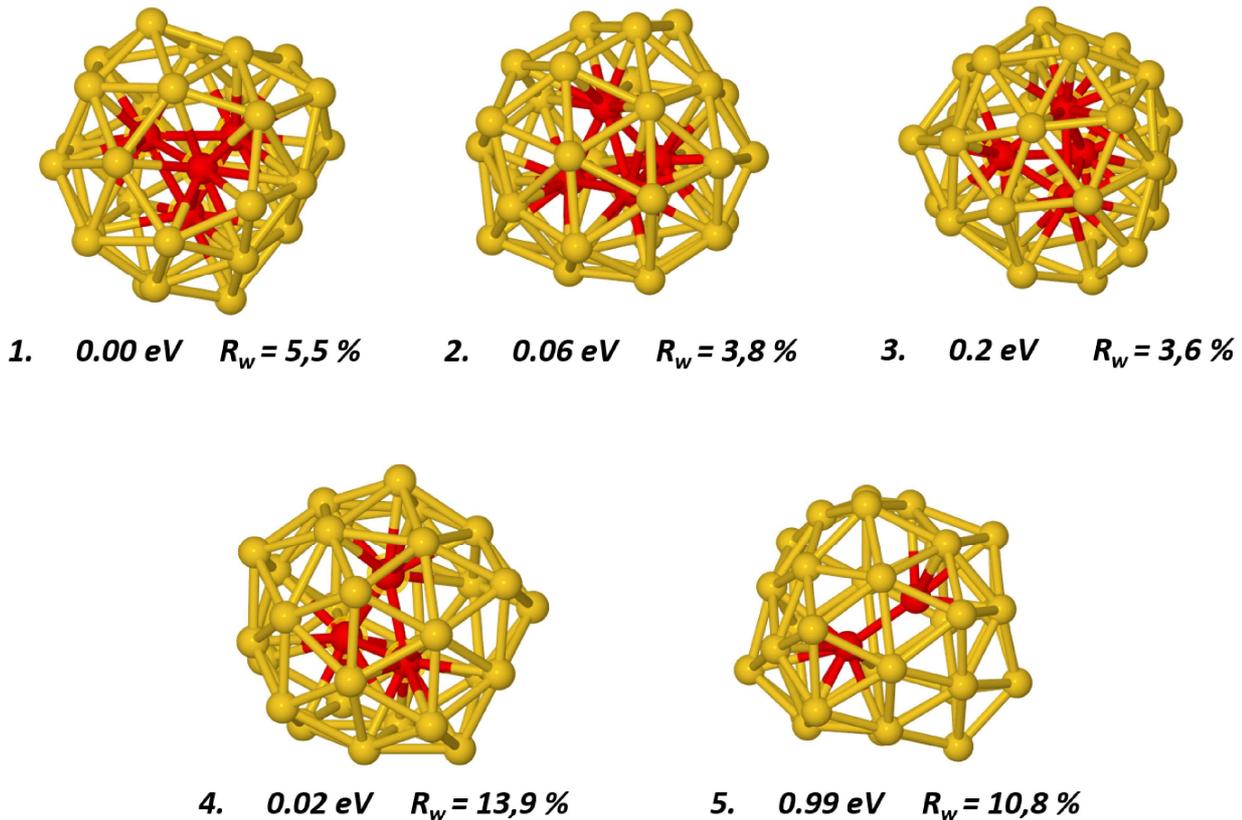


Abbildung 97: Energetisch günstigstes Isomer von Au_{33}^- (1), weitere Isomere mit einer Kombination aus geringer Energiedifferenz zu (1) und kleinem R_w -Wert (2,3). Isomere von Au_{33}^- mit unterschiedlichen Strukturmotiven bzw. Kernstrukturen(4,5).

Zunächst können auf Grund der hohen R_w -Werte der Isomere 4 und 5 die Motive i2 und i3 ausgeschlossen werden. Dies ist auch in den Plots der Beugungssignale in Abbildung 98 gut zu erkennen. Ab einem s-Wert von $s = 4.5 \text{ \AA}^{-1}$ ist eine Anpassung an die experimentelle modifizierte molekulare Beugungsfunktion nicht mehr möglich.

Der in Abbildung 98 gezeigte Fit des Isomers 3 passt im Gegensatz dazu sehr gut zu den TIED-Daten und offenbart nur im s-Bereich bis 4 \AA^{-1} größere gewichtete Abweichungen. Somit ist das vierkernige i4-Motiv die präferierte Hauptstruktur von Au_{33}^- . Aber auch innerhalb dieses Motivtyps scheint es Unterschiede zu geben, da der energetische Grundzustand (Isomer 1) einen um etwa 50% höheren R_w -Wert als die beiden energetisch ungünstigeren Isomere 2 und 3 aufweist. Dies kann mit dem sehr oberflächennahen Kernatom des Isomers 1 erklärt werden, was zu einer

Strukturverzerrung und leichtem Aufbrechen der umgebenden Schale führt. Isomer 2 und 3 sind jedoch mit Hilfe der TIED-Messungen nicht zu unterscheiden.

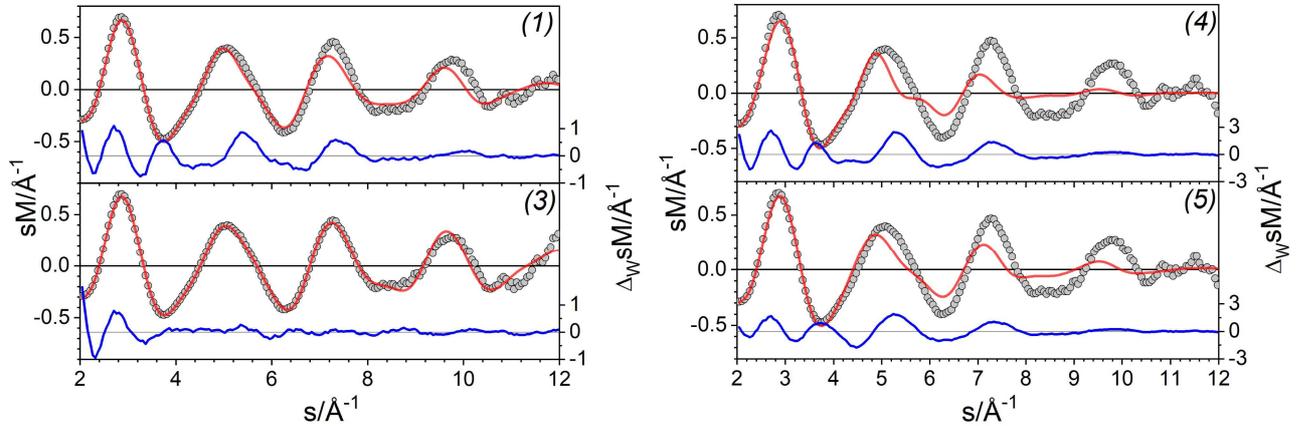


Abbildung 98: Experimentelle (graue Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) für die Isomere 1, 3, 4 und 5 von Au_{33}^- . Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.

Zusätzlich zu den zuvor beschriebenen einkomponentigen Anpassungen der experimentellen Beugungsfunktion wurden auch Mischungen zweier Isomere getestet. Dabei konnte nur eine Mischung aus Isomer 3 und 2 zu einem besseren R_w -Wert als die Einzelkomponentenanpassung von Isomer 3 führen. Bei einem Mischungsverhältnis von 64%/36% (Isomer 3/ Isomer 2) wurde ein Profilmfaktor von 3.5 % erreicht. Die Verbesserung des Profilmfaktors ist nur minimal und lässt darauf schließen, dass die beiden Isomere 3 und 2 strukturell sehr ähnlich sind, weshalb sowohl einkomponentige Anpassungen als auch eine Mischung beider gut zu den experimentellen Daten passt.

8.1 Diskussion und Zusammenfassung

Abschließend sollen nun die Ergebnisse zu den Beugungsmessungen von Au_{31}^- bis Au_{33}^- zusammengefasst und diskutiert werden. Dabei ist zunächst anzumerken, dass alle Strukturen nahe des globalen Minimums mit relativen Energien bis zu 0.2 eV energetisch als gleichwertig anzusehen sind. Denn basierend auf Erfahrungen aus bisherigen DFT-gestützten Untersuchungen muss von einem Fehler der relativen Energie von rund 0.2 eV ausgegangen werden [91]. Bei den hier betrachteten Goldclusteranionen ist die Strukturichte innerhalb dieses Energieintervalls mit 12-16 hoch, wodurch eine Strukturzuordnung hauptsächlich auf dem Vergleich mit den Experiment basiert.

Beim kleinsten der drei Cluster, Au_{31}^- , kann allein anhand des Profilmfaktors (R_w -Wert) nur die kompakteste Struktur, das vierkernige Motiv mit der 27-atomige Au-Schale, ausgeschlossen werden. Des Weiteren kommt als Hauptmotiv die reine Käfigstruktur nicht in Frage, da die experimentelle Beugungsfunktion wesentliche Features einer hohlen Struktur für s -Werte zwischen 8 \AA^{-1} und 9 \AA^{-1} nicht wiedergibt. Auch ein zweikerniges Motiv mit 29-atomiger Schale ist wegen seines R_w -Wertes und der relativen Energie, welche höher als 0.3 eV liegt, sehr unwahrscheinlich.

Somit bleiben noch Strukturen mit i3- bzw. i2.5-Motiv übrig als Kandidaten für das Hauptstrukturmotiv der präsentierten Messung. Dabei fällt auf, dass der Cluster Motive dieser Art mit kleinerer

mittlere Koordinationszahl bevorzugt. Die energetisch günstigste Struktur (Isomer 1) mit einer mittleren KZ von 6.7 liegt dabei beim R_w -Wert fast doppelt so hoch wie die weniger kompakten Isomer 2 und 3, die eine mittlere Koordinationszahl von 6.65 bzw. 6.38 aufweisen. Zudem zeigten zweikomponentige Anpassungen des Beugungssignals gute Übereinstimmung bei Mischungen aus Isomer 3 und 2 bzw. 3 und 1. Es ist also davon auszugehen, dass neben der Hauptstruktur 3 noch eine weitere Struktur (1 oder 2) präsent ist.

Für \mathbf{Au}_{32}^- wurden neben der Käfigstruktur für das neutrale Isomer auch eine kompakte Struktur mit einem Au-Tetraeder umgeben von einer 28-atomigen Schale vorgeschlagen [130]. Durch die hier präsentierten TIED-Messungen an dem Anion Au_{32}^- können neben dem reinen 32-atomigen Käfig auch das Au-Dimer umgeben von einer 30-atomigen Schale als Motiv ausgeschlossen werden. Das sowohl nach relativer Energie der DFT-Rechnungen als auch nach R_w -Wert günstigste Motiv ist ein Au-Trimer umgeben von einer 29-atomigen Goldschale. Jedoch kann eine untergeordnete Beteiligung des i4-Motivs neben dem i3-Strukturtyp als Hauptmotiv nicht ausgeschlossen werden.

Im Fall von \mathbf{Au}_{33}^- können neben der reinen Käfigstruktur auch Motive, bei denen ein Au-Dimer von einer 31-atomigen Schale umgeben wird und eine 30-atomige Schale, die ein Au-Trimer umschließt ausgeschlossen werden. Bei dieser Clustergröße werden kompakte Strukturen mit einem Tetraederkern (4 Goldatome) und einer 29-atomigen Schale bevorzugt, wobei kein eindeutiges Isomer zugeordnet werden konnte. Die hier verglichenen Isomere mit diesem Strukturtyp weisen mittlere Koordinationszahlen von 6.9 bis 7.2 auf. Eine Mischung verschiedener Isomere dieses Strukturtyps kann nicht ausgeschlossen werden.

Zusammenfassen kann aus der Kombination von TIED-Messungen und DFT-Rechnungen [133] sowohl für Au_{32}^- als auch für Au_{33}^- gefolgert werden, dass ein Auftreten von reinen Käfigstrukturen, wie sie durch theoretische Veröffentlichungen für neutrale Goldcluster vorgeschlagen wurden, sehr unwahrscheinlich ist.

Aus vorangegangenen Veröffentlichungen zu Au_{34}^- ist bekannt, dass auf Grund der relativistischen Kontraktion des 6s Orbitals eine Abweichung vom idealen Au-Au Abstand sehr energieaufwändig ist [131]. Da die Gitterkonstante des fcc-Goldfestkörpers bei 4.08 Å liegt, folgt für den NN-Abstand in diesem Festkörpergitter ein Wert von 2.88 Å. Die hier gezeigten Strukturen mit den besten R_w Werten wiesen alle mittlere Bindungslängen zwischen 2.81 Å und 2.85 Å auf und weichen im Mittel daher maximal 2.5% von dem im Festkörper vorliegenden NN-Abstand ab.

Schließlich fällt auf, dass sowohl bei Au_{32}^- als auch bei Au_{33}^- die Atomzahl des umgebenden Käfig des am besten passendsten Motivs sich gleicht und nur die Zahl der innen liegenden Atome größer wird. Bei Au_{31}^- müsste die zweikernige Struktur als Hauptmotiv präferiert werden, damit es auch diesem Trend folgt. Dies ist jedoch unserer Meinung nach nicht der Fall. Die hier präsentierten Ergebnisse werden durch PES Messungen von SHAO et al. gestützt [132]. Diese deuteten für $n = 32$ ebenfalls auf ein i3-Motiv und für $n = 33$ auf ein i4-Motiv hin.

9 Strukturen von Bismutclusteranionen

Das Element Bismut ist Teil der 15. Gruppe im Periodensystem und mit 208.98 amu das schwerste in dieser Arbeit untersuchte Metall. Es gilt in seiner elementaren Form als nicht toxisch und besteht in seiner natürlichen Form zu 100 % aus dem Isotop ^{209}Bi . Entgegen der langjährigen Annahme, es sei das schwerste stabile Elementnuklid, zerfällt es sehr langsam mittels Alphazerfall und einer Halbwertszeit von $\tau_{1/2} = 19 \cdot 10^{18}$ a [66, 93].

Die physikalischen Eigenschaften von Bismut sind ebenfalls einzigartig, da es nicht nur den größten elektrischen Widerstand aller Metalle hat, sondern auch die stärksten diamagnetischen Eigenschaften besitzt. Des Weiteren nimmt seine Dichte beim Erstarren aus der Schmelze von 10.05 g/cm^3 auf 9.75 g/cm^3 ab, es kommt also zu einer Dichteanomalie, die unter anderem von Ge und Ga bekannt ist [93, 134].

Als Festkörper ist Bismut ein äußerst sprödes Metall, welches eine rhomboedrische Kristallstruktur (α -Bismut) mit einem Nächste-Nachbarn-Abstand (NNA) von 3.072 \AA innerhalb einer Schicht und einen nur 15% größeren Abstand zwischen den Schichten (3.529 \AA) hat. Außerdem geht die Struktur von Bi bei 9 GPa in eine kubisch-raumzentrierte Hochdruckmodifikation über, bei der es acht gleiche Nächste-Nachbarn (NN) hat in einem Abstand von 3.291 \AA . Schließlich ist bekannt, dass Bismut in der Gasphase als Dimer und Tetramer vorkommt [66, 134].

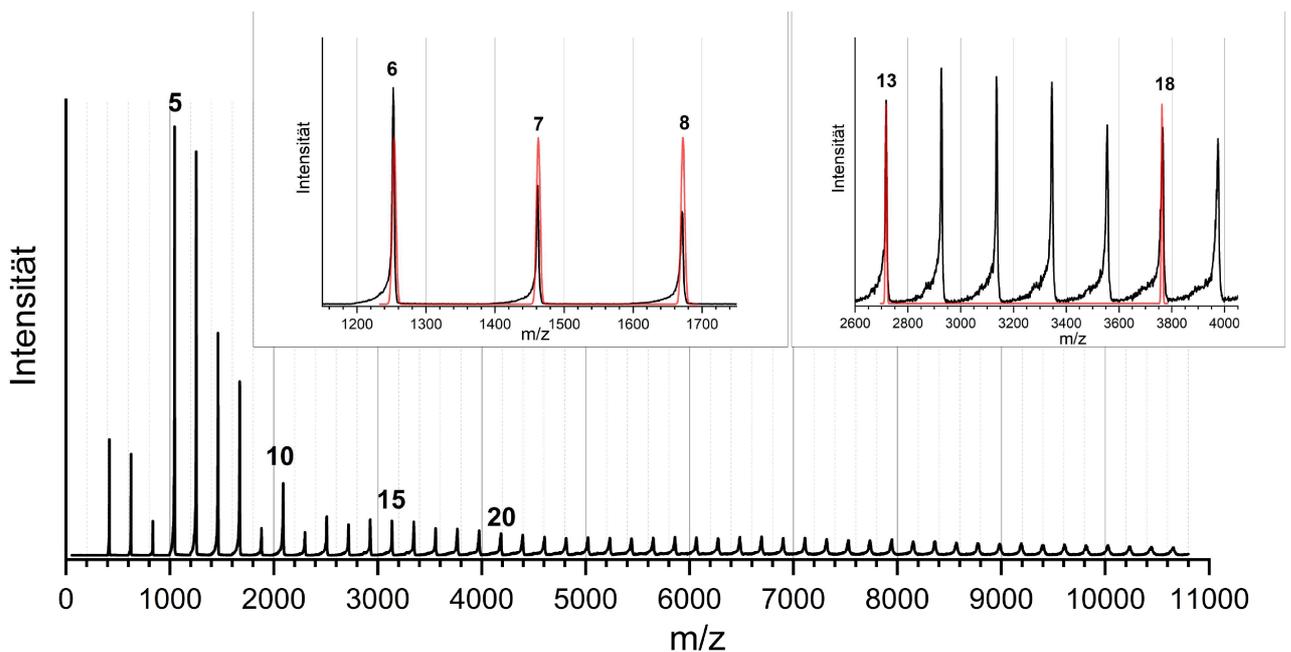


Abbildung 99: Exemplarisches Massenspektrum von Bismutclusteranionen aufgenommen im TOF. Die beiden gezoomten Bereiche des Massenspektrums zeigen die Peaks von Bi_6^- , Bi_7^- , Bi_8^- und Bi_{13}^- bis Bi_{19}^- mit einem von *Chemcalc* simulierten Spektrum (Auflösung: $m/\Delta m = 200$) als Vergleich (rote Linie).

Massenspektrometrische Untersuchungen von Bismutclusteranionen erzeugt durch eine Laserverdampfungsquelle [135] haben eine deutliche Dominanz des Dimers gegenüber dem Monomer und eine Präferenz von Bi_3^- bzw. Bi_5^- gegenüber dem Tetramer gefunden. Zudem wurde ein starker

Abfall des Signals nach der Clustergröße $n = 8$ detektiert.

Diese Tendenzen sind trotz der Verwendung eines anderen Quellentyps auch in den hier gezeigten Flugzeitmassenspektren in Abbildung 99 zu sehen. Des Weiteren sind in Abbildung 99 zwei gezoomte Bereiche des Massenspektrums $n = 6 - 8$ und $n = 13 - 19$ zu sehen, wobei vereinzelt ein simuliertes Spektrum (Chemcalc) mit einer Auflösung von $m/\Delta m = 200$ (rote Linie) zum Vergleich hinzugefügt wurde. In beiden gezoomten Spektren stimmen die Positionen der Peaks von Messung und Theorie überein, nur eine experimentell bedingte Verbreiterung ist zu erkennen.

Zur Untersuchung der strukturellen Entwicklung von Bismutclusteranionen (Bi_n^-) wurden bereits Photoelektronenspektren für den Bereich $n = 2 - 4$ von POLAK et al. [136] und später von GAUSA et al. bis zur Größe $n = 21$ [137] aufgenommen. In letzterer Studie wurden zudem Elektronenaffinitäten bestimmt und mit Werten aus DFT-Rechnungen für die Größen $n = 2 - 5$ verglichen. Dichtefunktionaltheorieuntersuchungen wurden zum einen für kleine Bismutcluster ($n \leq 6$) durchgeführt, wobei strukturelle Ähnlichkeiten zu den leichteren Elementen der Gruppe 15 im Periodensystem gefunden wurden [138, 139] [140, 141]. Zum anderen wurden Cluster mit bis zu 80 Bismutatomen in allen drei Ladungszuständen mittels DFT-Rechnungen untersucht von GAO et al., YUAN et al. und ZHANG et al. [142–144].

Im Arbeitskreis KAPPES wurden bereits Elektronenbeugungsmessungen von LECHTKEN et al. [19] für Bi_{16}^- bis Bi_{20}^- und Ionenmobilitätsmessungen (IMS) bis Bi_7^- bzw. Bi_{14}^+ von KELTING et al. [145, 146] durchgeführt. Letztere wurden durch Elektronenbeugungsmessungen von RAPPS et al. [20] erweitert. Diese Messungen sollen durch die nachfolgend vorgestellte Arbeit fortgeführt bzw. vervollständigt werden. Die im folgenden Kapitel verwendeten Modellstrukturen wurden von F. WEIGEND unter Verwendung des TPSS Funktionals (def2-TZVPP) mit DFT berechnet.

9.1 Strukturen kleiner Bismutclusteranionen

Durch die Verwendung der neu implementierten 600 kHz RF-Versorgung der Paulfalle sind bisher experimentell unzugängliche Clustergrößen wie Bi_6^- und Bi_7^- nun messbar (Details siehe Kapitel 4.9). Die Messung dieser bisher kleinsten mit TIED analysierten Cluster stellen eine Art Test der 600 kHz RF-Versorgung der Paulfalle dar. Für die Elektronenbeugungsmessung dieser beiden Cluster wurde trotz der experimentellen Verbesserung eine Messdauer von jeweils 3 Tagen benötigt. Ungeachtet der kleinen Clustergröße ist damit eine Auswertung in einem s-Bereich bis zu 12 \AA^{-1} möglich. Das Ergebnis der TIED-Messung wird in Abbildung 100 links für Bi_6^- und rechts für Bi_7^- gezeigt. Es werden jeweils Fits für die beiden energetisch günstigsten Strukturen, Isomer 1 und 2, mit den jeweiligen gewichteten Abweichungen gezeigt. Die Strukturen der beiden Isomere für $n = 6$ und $n = 7$ sind in Abbildung 101 (links) mit der zugehörigen relativen Energie und dem resultierenden R_w -Wert dargestellt.

In beiden Fällen gibt es keine Übereinstimmung mit den Strukturvorschlägen von GAO et al. [142]. Im Fall von Bi_7^- wäre aus der bereits durch Elektronenbeugung von RAPPS et al. aufgedeckten strukturellen Evolution, welche rechts in Abbildung 101 für den Größenbereich von $n = 15$ bis $n = 8$ abgebildet ist, beide gezeigten Isomere als Vorläufer des Bi_8^- -Motivs denkbar. Isomer 2 ist zwar die energetisch günstigste Struktur, jedoch mit 42 % als R_w -Wert eindeutig als Hauptmotiv auszuschließen. Das um 0.05 eV höher liegende Isomer 1 ist die zweit günstigste Struktur und weist den besten R_w -Wert aller getesteten Strukturen auf. Dieses Bild spiegelt sich auch im Vergleich der experimentellen zur theoretischen modifizierten molekularen Beugungsfunktion wieder (siehe Abbildung 100 rechts).

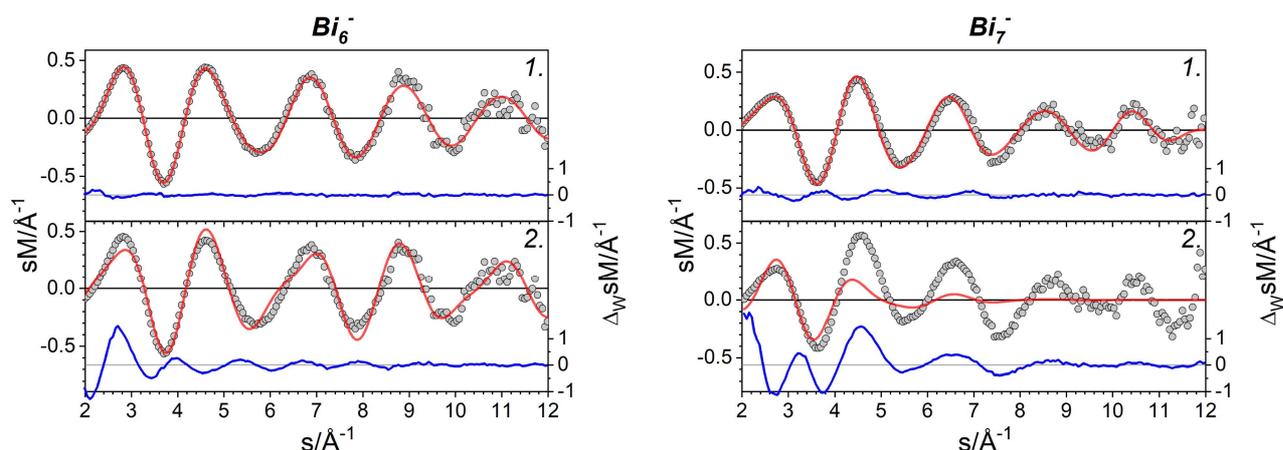


Abbildung 100: Vergleich zwischen experimenteller (schwarze offene Kreise) und theoretischer modifizierter molekularer Beugungsfunktion (rote Linie) für Bi_6^- (links) und Bi_7^- (rechts) jeweils für Isomer 1 und 2. Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.

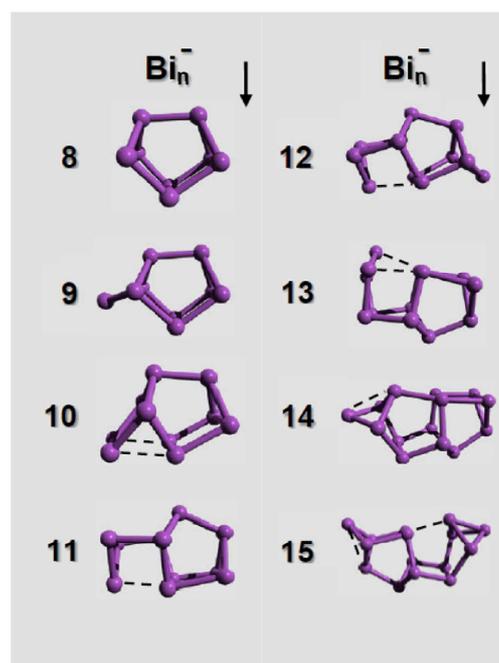
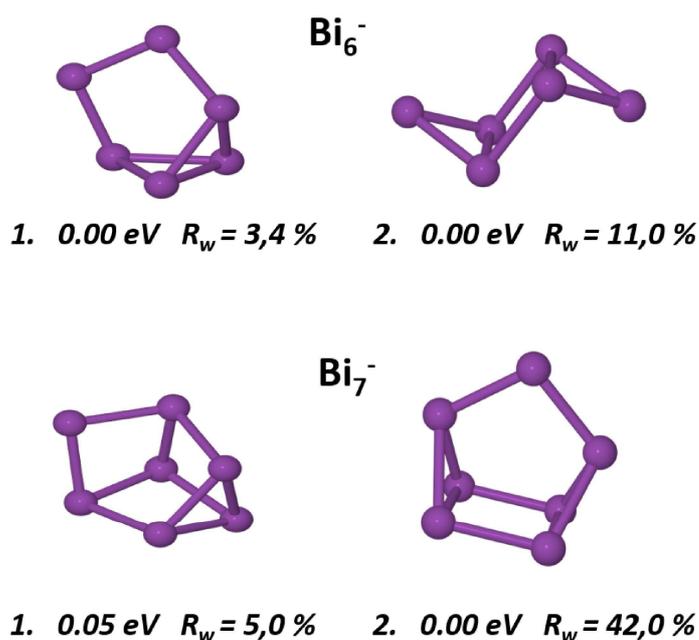


Abbildung 101: **Links:** Energetisch günstigste Isomere für Bi_6^- und Bi_7^- , relative Energien und R_w -Werte. **Rechts:** Übersicht der zugeordneten Strukturen für Bismutcluster Bi_n^- ($n = 8 - 15$), entnommen aus [20] (modifiziert).

Hier ist ab $s = 4 \text{ \AA}^{-1}$ für Isomer 2 (unten) keine sinnvolle Anpassung mehr möglich, bei Isomer 1 (oben) sind die gewichteten Abweichungen selbst im Bereich bis $s = 4 \text{ \AA}^{-1}$ betragsmäßig nicht höher als 0.5 \AA^{-1} .

Der zweite hier betrachtete Cluster ist \mathbf{Bi}_6^- . Es wurden wie bereits bei Bi_7^- die beiden energetisch günstigsten Isomere aus den DFT-Rechnungen [147] ausgewählt, wobei sich deren relative Energie innerhalb der zweiten Nachkommastelle nicht unterscheidet. Die Strukturen an sich sind jedoch komplett unterschiedlich. Während Isomer 1 ein direkter Vorläufer des für Bi_7^- zugeordneten Isomers (1) ist, bei dem das hintere Eckatome der viereckigen Grundfläche fehlt, gleicht Isomer 2 der Sessel-Konformation des S_6 .

Bei Betrachtung der Fits von sM_{exp} und sM_{theo} links in Abbildung 100 ist zu erkennen, dass Isomer 2 über den gesamten s-Bereich ($2-12 \text{ \AA}^{-1}$) einen Versatz zu den experimentellen Daten hat. Die gewichtete Abweichung (blaue Linie) gleicht daher einer gedämpften Sinusfunktion. Der Vergleich zwischen Experiment und Theorie im Falle des Isomers 1 hingegen zeigt nur Abweichungen, die in der Region von 2 \AA^{-1} bis 4 \AA^{-1} zu finden sind. Die R_w -Werte der beiden Isomere reflektieren diese Übereinstimmung mit 11 % für (2) und 3.4 % für (1). Da Struktur 1 den besten R_w -Wert des gesamten Struktursatzes hat und zugleich eine minimale relative Energie, wird diese den Messdaten von Bi_6^- zugeordnet.

Der dritte Bismutcluster, dessen Messung hier vorgestellt werden soll, ist \mathbf{Bi}_{13}^- . An diesem System wurden bereits Beugungsexperimente von T. RAPPS durchgeführt [20] jedoch sind zum Auswerten der Daten einkomponentige DFT-Rechnungen von C. NEISS zum Einsatz gekommen.

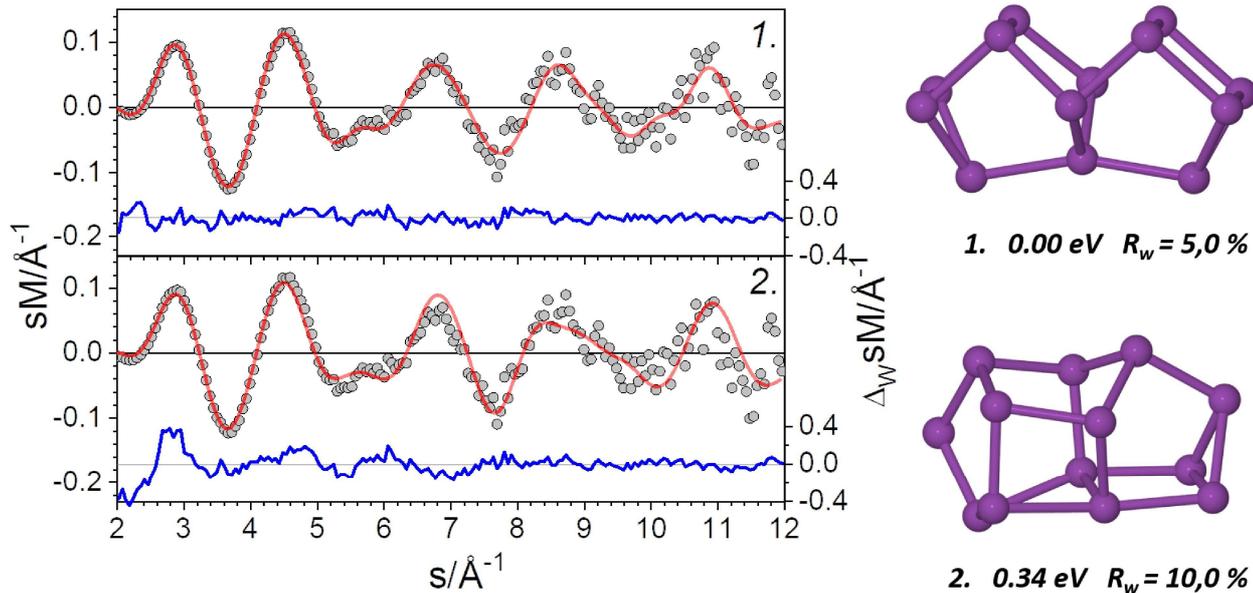


Abbildung 102: **Links:** Vergleich zwischen experimenteller (graue Kreise) und theoretischer modifizierter molekularer Beugungsfunktion (rote Linie) für beide energetisch günstigsten Isomere von Bi_{13}^- . Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie. **Rechts:** R_w Werte und relative Energien der beiden energetisch günstigsten Isomere von Bi_{13}^- .

Des Weiteren konnten die experimentellen Daten nur bis zu einem s-Wert von $s = 10 \text{ \AA}^{-1}$ ausgewertet werden, die hier gezeigten neuen Messungen erlauben nunmehr eine Auswertung bis $s = 12 \text{ \AA}^{-1}$.

Zusätzlich wurden zweikomponentige DFT-Rechnungen von F. WEIGEND zur Auswertung genutzt, welche relativistische Effekte auf Grund von Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigen. Die Signifikanz dieser Berücksichtigung wurde bereits für kationische Bismutcluster gezeigt [20].

Die beiden in Abbildung 102 (links) gezeigten Isomere haben sich strukturell durch die zweikomponentigen Rechnungen nicht signifikant verändert, jedoch konnte die relative Energie des Isomers 2 von 0.42 eV auf 0.34 eV korrigiert werden. Isomer 1 war und ist die energetisch günstigste Anordnung, aber in den vorangegangenen Messungen wurde für diese ein mit 11.3 % mehr als doppelt so großer Profilmfaktor gegenüber der hier durchgeführten Messung berechnet. Isomer 2, das von T. RAPPS als Struktur mit dem kleinsten R_w -Wert identifiziert wurde, scheidet bei neuen, besseren Messung als Hauptmotiv mit $R_w = 10.0$ % aus. Des Weiteren wurden auch Mischungen der beiden Isomere getestet, aber keiner der zweikomponentigen Fits zeigte eine Verbesserung des Profilmfaktors von mehr als 0.1 %.

Die wiederholte Messung von Bi_{13}^- weist eindeutig das energetisch günstigste Isomer (hier: 1), welches aus zwei prismatisch flächenverknüpften Bi_8^- -Einheiten (siehe 101 rechts oben) besteht, als Hauptmotiv mit $R_w = 5.0$ % zu.

9.2 Struktur von Bi_{18}^-

Das in allen Strukturen für $n > 8$ wiederkehrende Motiv der Bi_8^- -Einheit findet sich auch bei größeren Bismutclusteranionen wie Bi_{18}^- wieder. Dieser Cluster wurde bereits durch A. LECHTEN et al. [19] mittels Elektronenbeugung gemessen und in einem s-Bereich bis zu $s = 8.5 \text{ \AA}^{-1}$ ausgewertet. Dabei wurden Modellstrukturen von C. NEISS verwendet, welche auf einkomponentigen DFT-Rechnungen basieren.

Die Ende 2017 aufgenommen Messdaten zu Bi_{18}^- konnten nun über einen größeren s-Bereich (1.75 - 12 \AA^{-1}) ausgewertet und mit zweikomponentigen DFT-Rechnungen [147] verglichen werden. Die Ergebnisse der Messung sind in Abbildung 103 (links) aufgetragen.

Es wurden dabei die beiden energetisch günstigsten Motive, Isomer 1 und 2, und ein weiteres energetisch niedrig liegendes Motiv (Isomer 3), welches nicht aus der prismatischen Bi_8^- -Einheit zusammengesetzt ist, verglichen. Die Struktur motive 1 und 2 sind beide aus jeweils zwei Bi_8^- -Einheiten und einem Dimer zusammengesetzt, allerdings ist bei Isomer 1 eine der beiden Bi_8^- -Einheiten um 180° gegenüber der anderen gedreht. Während alle Bismutatome in den Isomeren 1 und 2 dreifach-koordiniert sind, wie dies auch bei der α -Modifikation des Festkörpers der Fall ist, weist Isomer 3 sowohl unterkoordinierte Bi-Atome mit zwei nächsten Nachbarn (NN) auf als auch überkoordinierte mit vier nächsten Nachbarn.

Bei Betrachtung der relativen Energie wird eine Präferenz für Strukturen, die aus Bi_8^- -Einheiten aufgebaut sind, offensichtlich. Isomer 3 ist mit 0.29 eV über der günstigsten Struktur das erste Isomer mit einem anderen strukturellen Aufbau.

Die Daten der Elektronenbeugungsmessungen (siehe Abbildung 103 links) können ohne große Abweichungen nur zur theoretischen Beugungsfunktion von Isomer 1 angefitet werden, was im Gesamten einen R_w -Wert von 5.0 % ergibt. Sowohl Isomer 2 als auch Isomer 3 erreichen einen Profilmfaktor der fast dreimal so groß ist. Mischungen aus unterschiedlichen Motiven und ein zweikomponentiger Fit der experimentellen Daten ergab keine signifikante Verbesserung des R_w -Wertes, weshalb dies ausgeschlossen werden kann. Somit ist das hier gezeigte Isomer 1 das Hauptstrukturmotiv von Bi_{18}^- .

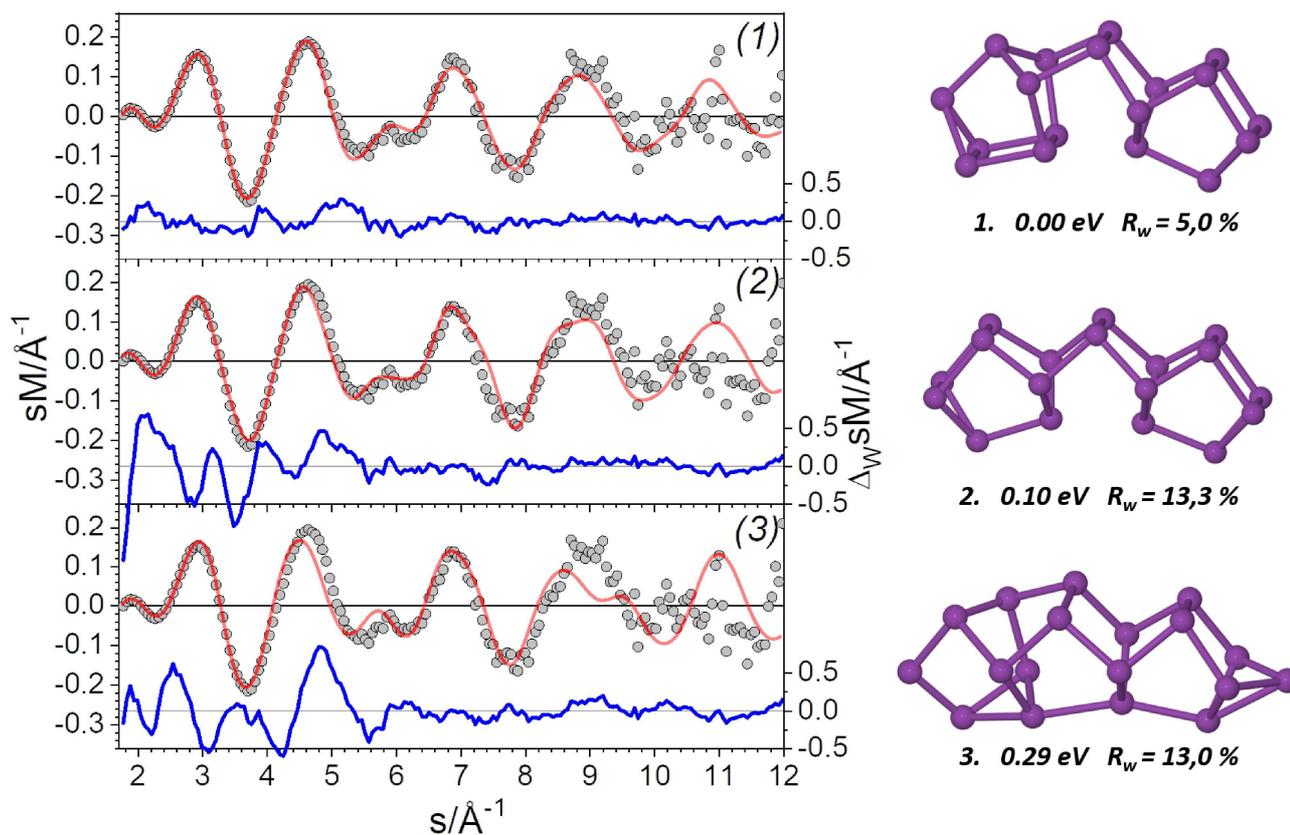


Abbildung 103: **Links:** Vergleich zwischen experimenteller (graue Kreise) und theoretischer modifizierter molekularer Beugungsfunktion (rote Linie) für die beiden energetisch günstigsten Isomere von Bi_{18}^- (1,2) und ein weiteres Motiv (Isomer 3) mit kleiner relativer Energie. Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie. **Rechts:** R_w Werte und relative Energien der drei Isomere von Bi_{18}^- .

9.3 Diskussion und Zusammenfassung

Die hier präsentierten Elektronenbeugungsmessungen zu Bi_n^- für $n = 6, 7, 13, 18$ schließen sich den Erkenntnisse aus bisherigen Messungen von T. RAPPS und A. LECHTKEN an. Bei allen gemessenen Größen wurde das bekannte Baumuster [143, 148] von Bismutclustern fortgesetzt. Bi_n^- bevorzugen in diesem Größenbereich keine kompakten Strukturen wie z. B. Ruthenium, sondern bilden nicht-kompakte Strukturen basierend auf einem prismatischen Motiv des Bi_8^- (siehe Abbildung 104).

Die kleinsten gemessenen Cluster, Bi_6^- und Bi_7^- , liegen unterhalb dieser strukturprägenden Größe, weshalb ihre Struktur von besonderem Interesse ist. Des Weiteren handelt es sich um die kleinsten bisher am TIED-Experiment gemessenen Clustergrößen; an diesem Modellsystem wurde außerdem die 600 kHz RF-Versorgung der Ionenfalle erstmals erfolgreich getestet.

Im Falle von Bi_7^- wurden zwei Strukturen genauer betrachtet: (i) die energetisch günstigste, welche durch Wegfall eines der Eckatome (3,4,7,8 in Abb. 104) der beiden aufgespannten Vierecke aus der prismatischen Struktur von Bi_8^- entstehen kann, und (ii) die am besten zum Experiment

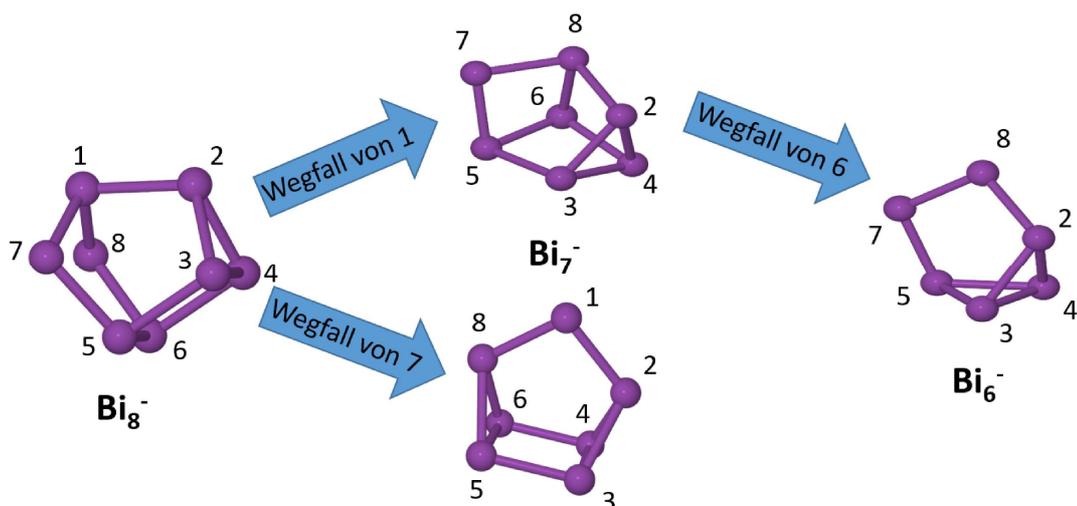


Abbildung 104: Prismatische Struktur von Bi_8^- mit nummerierten Atomen als auch ein möglicher Entwicklungsweg der beiden Strukturen von Bi_7^- und der Struktur von Bi_6^-

passende Struktur, die durch Wegfall eines der Eckatome (1 oder 2 in Abb. 104) der aufgespannten Dreiecksfläche aus Bi_8^- entstehen kann. In beiden Fällen resultiert eine Struktur, die ein unterkoordiniertes Atom (zweifach-koordiniert) weniger hat als Bi_8^- , wodurch sechs von sieben Atomen dreifach-koordiniert und eines zweifach-koordiniert wird. Die beiden mittleren KZ sind folglich identisch, jedoch unterscheidet sich der mittlere NN-Abstand. Die Struktur mit dem kleineren R_w -Wert hat einen um 1.6 % längeren NN-Abstand mit 3.16 Å.

Die beiden für Bi_6^- betrachteten Isomere besitzen ebenfalls beide die gleiche mittlere Koordinationszahl, da beide je 2 zweifach-koordinierte und 4 dreifach-koordinierte Bi-Atome besitzen. Innerhalb der zweiten Nachkommastelle gibt es keinen Unterschied bei den relativen Energien und der mittlere NN-Abstand unterscheidet sich um nur 1 % (3.00 Å bzw. 3.03 Å). Im Vergleich zu Bi_7^- ist dieser sogar um mehr als 5 % kleiner. Die zugeordnete Struktur kann dabei aus dem zugeordneten Isomer von Bi_7^- durch Wegfall eines Atoms entwickelt werden.

Bei beiden Clustergrößen $n = 6$ und $n = 7$ konnten Strukturen, die mehr als eine ($n = 7$) bzw. zwei ($n = 6$) unterkoordinierte (einfach-koordiniert, zweifach-koordinierte) oder sogar überkoordinierte (vierfach-koordinierte) Bi-Atome beinhalten auf Grund des schlechten Profilmfaktors und der hohen relativen Energien ($> 0.13eV$) ausgeschlossen werden. Dieser Trend, dass Bismut auch als Cluster nur ungerne die Koordinationszahl der α -Festkörperstruktur über- bzw. unterschreitet konnte bereits bei Strukturen theoretischer Studien von J.M. JIA et al. [148] beobachtet werden. Neben der Koordinationszahl liegt auch der mittlere NN-Abstand dieser kleinen Cluster sehr nahe am Wert der rhomboedrigen Kristallstruktur von α -Bismut (3.072 Å).

Die präsentierte Messungen an Bi_{13}^- ermöglicht zusammen mit den zweikomponentigen DFT-Rechnungen von F. WEIGEND eine finale Strukturzuordnung. Die Struktur mit dem besten Profilmfaktor besteht aus einem flächenverknüpften Bi_8^- -Dimer, das sich je drei Bi-Atome teilt. Bei älteren Untersuchungen konnte diese energetisch günstigste Struktur nicht als Hauptmotiv identifiziert werden, was vermutlich mit der schlechteren Qualität der experimentellen Daten und den einkomponentigen DFT-Rechnungen zusammenhängt. Beide Strukturen weisen die selbe mittlere

Koordinationszahl (3.08) und den gleichen mittleren NN-Abstand (3.07 \AA) auf. Und beide sind nahezu identisch mit den Werten für den α -Bismut Festkörper. Der Bi-Cluster bevorzugt die Struktur, welche weniger Atome mit abweichender Koordinationszahl aufweist. Während Isomer 2 zwei vierfach-koordinierte Atome und ein zweifach-koordiniertes besitzt, hat Isomer 3 nur ein vierfach-koordiniertes Atom und ansonsten dreifach-koordinierte Bi-Atome. Sieht man das Abweichen der KZ als eine Art 'Defekt', dann erklärt dies die Bevorzugung des Isomers 1.

Die strukturelle Untersuchung von \mathbf{Bi}_{18}^- mittels TIED deutet darauf hin, dass dessen Struktur eine Ähnlichkeit mit allen anderen Größen zwischen $n = 8$ und $n = 18$ aufweist. Diese resultiert aus der Präsenz des Bi_8^- -Prismas, das als Baustein für alle diese Strukturen Verwendung findet [20]. So konnten mit Hilfe der zweikomponentigen DFT-Rechnungen [147] und der gezeigten, über einen größeren s -Bereich aufgenommenen Beugungsfunktion die ursprünglich von A. LECHTKEN durchgeführte Strukturzuordnung (hier: Isomer 1) bestätigt werden.

Bei den präsentierten Clustergrößen von Bi wurden stets Strukturen präferiert, die nahe an den Werten der α -Modifikation des Bi-Festkörpers bezüglich Koordinationszahl und mittlerer Bindungslänge lagen. Das energetisch günstigste und am besten zum Experiment passende Isomer von Bi_{18}^- besteht aus zwei um 180° verdrehte Bi_8^- -Einheiten, die über ein Dimer gebrückt sind. Der Unterschied zu allen anderen hier gezeigten Strukturen ist, dass das zugeordnete Motiv nur dreifach-koordinierte Bi-Atome besitzt. Es gibt hier keine 'Defekte' in der Struktur, wie z. B. bei Bi_{13}^- durch zweifach- oder vierfach-koordinierte Atome.

Man kann hieraus folgern, dass es sich bei Bi_{18}^- um eine Art magischen Cluster handelt, der auf Grund seiner Stabilität als Baustein für neue Clustermaterialien eingesetzt werden könnte.

Kationische Bismutcluster in diesem Größenbereich zeigen bis auf einige Ausnahmen ebenfalls die Präferenz Strukturen basierend auf Bi_8^- -Einheiten zu bilden [20]. Dennoch unterscheiden sich die Strukturen teils deutlich vom jeweiligen Anion und bei mehreren Größen, wie z. B. $n = 13$, liegt sogar eine Mischung von Strukturen vor [20].

10 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Strukturen ausgewählter massenselektierter Metallclusterionen und deren hydrierte Spezies mittels Elektronenbeugung in der Gasphase in Kombination mit Dichtefunktionaltheorie bestimmt. Dabei wurde der Einfluss der Adsorption 'einfacher' Moleküle auf die Clusterstruktur untersucht. Dadurch konnte der erste direkte Nachweis Adsorptions-induzierter Strukturtransformation von Metallclustern erbracht werden.

Bei den untersuchten Clustern handelt es sich um Ru_n^- und $Ru_nD_x^-$ bzw. $Ru_nH_x^-$ im Größenbereich $n = 13 - 231$, Pt_n^- und $Pt_nD_x^-$ von $n = 6$ bis $n = 13$, sowie mittelgroße Goldclusteranionen Au_n^- ($n = 31 - 33$) und Bismutclusteranionen Bi_n^- ($n = 6, 7, 13, 18$).

Ausgangspunkt der Untersuchungen zum strukturellen Einfluss von Wasserstoffadsorption auf Metallclustern war die bereits bekannte Struktur der Rutheniumclusteranionen Ru_{19}^- und Ru_{14}^- . Dabei wurde die Strukturänderung von Ru_{19}^- durch Adsorption von Deuterium beobachtet. Die Struktur des Clusters transformiert sich bei diesem System stetig mit zunehmender D-Beladung von der Oktaederstruktur des reinen Clusters hin zu einer Bi-Ikosaederstruktur des mit bis zu 50 D-Atomen beladenen Clusters. Die theoretisch vorhergesagte Übergangsbeladung, ab welcher das Hauptmotiv des Clusterkerns der Bi-Ikosaeder ist, deckt sich bei den hier präsentierten Ergebnissen außerordentlich gut mit den experimentellen Befunden. Zudem konnte innerhalb dieser Arbeit mit Hilfe von DFT-Rechnungen auch die Triebkraft hinter dem Strukturwechsel des Ru-Kerns aufgeklärt werden. Dabei handelt es sich um die Differenz der Adsorptionsenergien des Wasserstoffs auf dem jeweiligen Strukturmotiv, so dass die Absolutwerte der Adsorptionsenergien des Bi-Ikosaeders im Mittel um rund 0.17 eV oberhalb der des Oktaeders liegen. Schließlich konnte zum ersten Mal eine Korrelation zwischen der Entfernung des d-Bandzentrums der Oberflächenmetallatome des Clusters zum Fermi-Niveau und der Adsorptionsenergie für unterschiedliche H-Beladungen von Ru-Clusteranionen gezeigt werden. Dies beweist, dass das d-Bandzentrumsmodell auf ein System dieser Art übertragbar ist.

Bei den präsentierten Daten zur Strukturtransformation von Ru_{14}^- durch Wasserstoffadsorption konnte ebenfalls die Differenz der Adsorptionsenergien als Triebkraft identifiziert werden. Bemerkenswert sind jedoch die parallel auftretenden Belegungsverteilungen des Wasserstoffs, deren Entdeckung und strukturelle Untersuchung eine Premiere darstellt. Beide Verteilungen weisen nur Cluster mit einer Kernstruktur als Hauptmotiv auf, entweder die des reinen Clusters (doppelschichtig hexagonal) oder die des maximal belegten Clusters (ikosaedrisch). Berechnungen zur freien Enthalpie des Systems beschreiben in sehr guter Übereinstimmung die experimentellen Befunde. Dabei können anhand dieser Berechnungen das gleichzeitige Auftreten der Belegungsverteilungen mit differierendem Kern durch zwei Minima der freien Enthalpie in der Gleichgewichtszusammensetzung erklärt werden. Zwischen den beiden Minima befindet sich eine Energiebarriere von 0.3 eV, die vermutlich Ursprung des separierten Auftretens der Verteilungen ist. Im Falle von Ru_{19}^- liegt daher die Vermutung nahe, dass hier diese Barriere verschwindend gering ist, wodurch die kontinuierliche Verschiebung der Belegungsverteilung ohne eine sichtbare Aufspaltung von stattdessen geht.

Die bei Ru_{13}^- beobachtete Strukturänderung hin zum Ikosaeder durch Adsorption von Wasserstoff wird ebenfalls von zwei Belegungsverteilungen begleitet und es wurden im Rahmen dieser Arbeit erste Messungen an diesem symmetrischen System durchgeführt. Die Symmetrie und die geringe Clustergröße dieses Systems soll die Möglichkeit eröffnen, nach abgeschlossener Untersuchung am TIED-Experiment mit Kooperationspartnern IR-Spektroskopie an den Clustern durchzuführen. Mit dieser Technik könnten weitere Erkenntnisse über den genauen Mechanismus der Wasserstoff-

getriebenen Strukturtransformation gewonnen werden.

In einem weiteren Schritt wurde erstmals systematisch die Strukturtransformation von Rutheniumclusteranionen Ru_n^- durch Wasserstofftransformation in einem Größenbereich bis zu $n = 231$ untersucht. Dabei konnten bis zu Ru_{85}^- vorläufige Strukturen sowohl für die reinen als auch die hydrierten Ru-Cluster bestimmt werden. Es wurde gezeigt, dass sowohl die mittlere Koordinationszahl als auch der mittlere NN-Abstand durch die Transformation des Rutheniumkerns größer wird. Basierend auf den Erkenntnissen von Ru_{14}^- und Ru_{19}^- wird daher von einer ähnlichen Triebkraft des Phänomens auch bei größeren Rutheniumclusteranionen ausgegangen.

Bei Ru-Clustern jenseits von Ru_{85}^- zeigen die Beugungsmessungen eine mit zunehmender Clustergröße verschwindende Differenz der Beugungsfunktion des reinen und des hydrierten Ru-Clusters. Diese Beobachtung konnte mit Erkenntnissen aus Studien zur idealen Partikelgröße von Ru-Nanopartikeln für die Ammoniaksynthese in Verbindung gebracht werden. Dadurch wurde erstmalig ein Zusammenhang zwischen der Wasserstoff-induzierten strukturellen Transformation von Rutheniumclustern, dem strukturbedingten Verschwinden von katalytisch relevanten B5-sites und der sinkenden katalytischen Aktivität kleiner Ru-Nanopartikel hergestellt.

Bei dem in dieser Arbeit untersuchten strukturellen Einfluss der Wasserstoffadsorption auf kleine bis große Rutheniumclusteranionen wurde sowohl Deuterium als auch Wasserstoff zur Hydrierung verwendet. Daher wurden die D- bzw. H-Belegungszahlen der Cluster auf isotope-abhängiges Verhalten untersucht. Bei niedrigen Quellentemperaturen (90 K) konnten keine derartige Effekte beobachtet werden. Bei hohen Quellentemperaturen wurde jedoch eine mit der Clustergröße zunehmend höhere Belegung des Wasserstoffisotops H im Vergleich zu D festgestellt. Die Differenz von bis zu 7 H-Atomen ist allerdings gering und liegt im Größenbereich der Belegungsverteilung. Als mögliche Erklärungen kann sowohl die um 0.08 eV höhere Dissoziationsenergie des elektronischen Grundzustandes des D_2 als auch der Wachstumsmechanismus der Cluster in der Quelle herangezogen werden.

Abschließend wurde auch die Temperaturbeständigkeit der Struktur von Ru_{14}^- untersucht. Zusammen mit den zuvor präsentierten Daten von Ru_{14}^- zur zweifachen Belegungsverteilung kann daraus gefolgert werden, dass in der Magnetronsputterquelle thermisches Gleichgewicht herrscht und die Clusterstruktur nach dem Verlassen der Quelle ausgefroren werden, bevor die Beugungsexperimente in der Falle statt finden. Diese Vermutung konnte anhand der in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse erstmals bestätigt werden.

Die in dieser Arbeit präsentierten TIED-Messungen an Platinclustern Pt_n^- mit $n = 6 - 13$ haben sowohl die Strukturen der reinen Cluster als auch die strukturelle Auswirkung von Wasserstoffadsorption auf die Cluster aufklären können.

Durch die erfolgreiche Implementierung der 600 kHz RF-Versorgung der Paulfalle konnte die vielfach vorgeschlagene planare Struktur von Pt_6^- mittels des TIED-Experiments gemessen und bestätigt werden. Nach einem Übergang von 2D in ein 3D-Motiv von Pt_7^- wurden sowohl der Clustergröße $n = 8$ als auch $n = 9$ Strukturen zugeordnet, die durch einfaches Addieren von Atomen an die vorherige kleinere Struktur entstehen. Bereits durch die vorliegende Isomermischung von Pt_9^- angekündigt, konnte ein Motivwechsel bei Pt_{10}^- festgestellt werden. Dieser Clustergröße wurde eine verzerrte dreieckige Pyramide als Struktur zugeordnet, welche ebenfalls in vorangegangenen DFT-Studien bereits als globales Minimum vorgeschlagen wurde. Bei Pt_{11}^- liegt erneut eine Mischung zweier Isomere vor, jedoch bleibt das Hauptmotiv von $n = 10$ erhalten und wird durch Addition eines Atoms fortgeführt. Die für Pt_{12}^- zugeordnete Isomermischung besteht aus dem erweiterten Nebenmotiv von $n = 11$ und einem hcp-Ausschnitt, die unter den experimentellen Bedingungen im Verhältnis 1:1 vorliegen. Die Struktur des größten gemessenen reinen Platinclusters,

Pt_{13}^- , entsteht durch schlichte Addition eines dreifach-koodinierten Pt-Atoms an die hcp-basierte Struktur von Pt_{12}^- . Als Resümee wird somit festgestellt, dass von acht gemessenen Clustergrößen die Hälfte kein einzelnes Isomer, sondern eine Mischung aus Isomeren aufweist. Dies und die Tatsache, dass viele der zugeordneten Strukturen mit den hier verwendeten DFT-Rechnungen hohe relative Energien besitzen, hat die Strukturzuordnung äußerst schwierig gestaltet. Daher ist das in dieser Arbeit präsentierte Ergebnis um so bemerkenswerter.

Neben der Struktur der reinen Cluster wurden im Rahmen dieser Arbeit auch die Strukturveränderung der Platinclusteranionen durch Hydrierung analysiert. Das Pt/D Verhältnis der gemessenen Cluster lag bei fast allen Größen n bei 2. Die planare Struktur von Pt_6^- veränderte sich durch Adsorption von Deuterium zu einer pentagonalen Bi-Pyramide mit einem fehlenden Atom ('Schiffchen-Struktur'). Dieses Motiv wird beim hydrierten Pt_7^- vervollständigt und setzt sich bei $n = 8$ durch Addition eines Pt-Atoms fort. Bei den Clustergrößen $n = 9$ bis $n = 11$ wird die Platinkernstruktur durch Wasserstoffadsorption in ein kompaktes Motiv gewandelt, das sich durch schlichte Addition von Pt-Atomen vergrößert. Strukturell bemerkenswert ist die Struktur des hydrierten Pt_{12}^- Clusters. Dieser nimmt neben einer kompakten Struktur hauptsächlich eine Käfigstruktur durch die adsorbierten H-Atome an. Der Ursprung dieses ungewöhnlichen Motivs soll in DFT-Rechnungen anschließend an diese Arbeit genauer untersucht werden. Bei der Struktur des hydrierten Pt_{13}^- Clusters füllt sich diese Käfigstruktur erneut, wodurch sich eine fcc-artige Struktur mit einer ABC-Schichtung ergibt.

Durch Analyse dieser Strukturen der reinen und hydrierten Platinclusteranionen konnten anhand der mittleren Koordinationszahl (KZ) und des mittleren Pt-Pt-Abstandes (NN-Abstand) einige Beobachtungen gemacht werden: Zum einen liegt der mittlere NN-Abstand der hydrierten Cluster stets oberhalb dem des reinen Clusters, was bereits durch theoretische Studien vorgeschlagen wurde. Zum anderen ist auch die mittlere KZ des hydrierten Clusters für $n = 6, 7, 8, 9$ höher als die des reinen. Bei $n = 10, 11, 13$ sind die KZ beider Spezies, mit und ohne Wasserstoff, gleich groß, wobei in diesen Fällen alle Strukturen dicht gepackt sind. Nur der hydrierte Pt_{12}^- Cluster weicht von diesem Trend ab, da er wegen der Käfigstruktur eine deutlich niedrigere mittlere KZ als der reine Platincluster aufweist. Abgesehen von $n = 12$ gleichen diese Beobachtungen sehr denen von Ruthenium und Wasserstoff. Daher legen die hier präsentierten Daten die Adsorptionsenergie des Wasserstoffs auch als Triebkraft der Strukturtransformation der Platinclusteranionen nahe. Letzteres muss jedoch final anhand weiterer Rechnungen geklärt werden.

Die Elektronenbeugungsmessungen an Goldclusteranionen Au_n^- in dieser Arbeit konnten Struktur motive für den Größenbereich von 31 bis 33 Au-Atomen zuordnen. Während die zur Auswertung genutzten DFT-Rechnungen [133] in einem relativen Energiebereich von bis zu 0.2 eV bis zu 16 Strukturen pro Clustergröße vorschlugen, war es anhand der experimentellen Beugungsfunktionen möglich, einzelne Motive daraus dem jeweiligen Cluster zuzuordnen und somit die strukturelle Entwicklung mittelgroßer Goldclusteranionen aufzuschlüsseln.

Die für diesen Größenbereich oftmals von theoretischen Studien vorgeschlagenen Käfigstrukturen können anhand der hier präsentierten Ergebnisse sowohl für $n = 33$ als auch für $n = 32$ und $n = 31$ ausgeschlossen werden. Im Fall von Au_{31}^- konnte gezeigt werden, dass das Hauptmotiv aus einer 28-atomigen Schale besteht, die drei als gleichschenkliges Dreieck angeordnete Au-Atome umschließt. Auf dem Weg zum nächst größeren Cluster wird dann nicht die Zahl der Atome innerhalb der Schale, sondern die Atomzahl der Schale selbst um eines erhöht. So konnte auf Grund der hohen Zahl an energetisch benachbarten Strukturen mit ähnlichem Profilmfaktor kein einzelnes Isomer für Au_{32}^- zugeordnet werden, jedoch wurde das Motiv eindeutig durch die experimentellen Daten festgelegt. Dieses besteht aus einer 29-atomigen Schale, die ebenfalls drei als gleichschen-

liges Dreieck angeordnete Au-Atome umschließt.

Bei Au_{33}^- bleibt dann die Atomzahl der Schale gleich, jedoch wird aus dem gleichschenkligen Dreieck innerhalb der Schale ein Tetraeder. Auch bei der Clustergröße $n = 33$ konnte dieses sogenannte i4-Motiv eindeutig zugeordnet werden. Jedoch gibt es für dieses Motiv viele unterschiedliche Strukturen, so dass die Zuordnung eines einzelnen Isomers nicht möglich ist. Es ist ebenso denkbar, dass mehrere Isomere eine Mischung bilden, da die Differenz zwischen den jeweiligen Konfigurationen weniger als 0.2 eV beträgt, was im Unsicherheitsintervall von DFT-Rechnungen liegt.

Des Weiteren wurde festgestellt, dass alle zugeordneten Strukturen der drei Clustergrößen maximal 2.5 % vom Au-Au-Abstand des Au-Festkörpers abweichen. Dies steht vermutlich im Zusammenhang mit der hohen Energieaufwendung, die auf Grund von relativistischen Effekten für das Abweichen vom Festkörperabstand notwendig ist [131].

Der in dieser Arbeit anhand der zugeordneten Motive entwickelte Wachstumsmechanismus von Au_{31}^- bis Au_{33}^- deckt sich mit DFT-unterstützten Photoelektronenspektroskopiemessungen [132], die ebenfalls zunächst ein Wachsen der Goldschale und dann des Clusterkerns vorgeschlagen haben. Anhand der hier gezeigten Beugungsmessungen konnte diese strukturelle Evolution mittelgroßer Goldcluster bestätigt werden.

Bei den untersuchten Bismutclusteranionen konnten zum ersten Mal erfolgreich Metallcluster bestehend aus nur 6 Atomen mittels des TIED-Experiments gemessen werden. Dies wird als erster Test der neu implementierten 600 kHz RF-Spannungsversorgung der Paulfalle gewertet und zeigt deren Relevanz für die experimentelle Zugänglichkeit solch kleiner Systeme. Neben der Strukturzuordnung von Bi_6^- und Bi_7^- , welche beide ausgehend von der aus vorangegangenen Arbeiten bekannten Bi_8^- -Einheit gebildet werden können, wurden in dieser Arbeit auch Messungen an größeren Bi_n^- Clustern durchgeführt.

Es konnte gezeigt werden, dass beide Clustergrößen, $n = 13$ und $n = 18$, aus der zuvor erwähnten Bi_8^- -Einheit aufgebaut sind. So besteht die für Bi_{13}^- zugeordnete Struktur aus zwei solcher Einheiten, die sich jeweils drei Atome teilen. Die Struktur von Bi_{18}^- setzt sich aus zwei Bi_8^- -Einheiten zusammen, eine davon um 180° gedreht, die über zwei Atome miteinander verknüpft sind. Für beide Cluster wurden zuvor bereits Messungen am TIED-Experiment durchgeführt, jedoch konnte erst während dieser Arbeit eine finale Strukturzuordnung vorgenommen werden. Grund hierfür sind die hier präsentierten experimentellen Daten, welche die Auswertung über einen größeren s-Bereich als die vorangegangenen Arbeiten ermöglicht. Zudem wurden für die Anpassungen der Beugungsfunktionen aller hier gezeigten Daten zweikomponentige DFT-Rechnungen [147] verwendet, welche relativistische Effekte berücksichtigen und somit den Cluster realistischer beschreiben. Bei allen gemessenen Clustergrößen von Bismut, wurde eine Präferenz für die Koordination und die Bindungslänge des Festkörpers festgestellt. Die zugeordneten Strukturen zeigen immer eine minimale Zahl an Atomen, die von der im α -Festkörper vorliegenden dreifach-Koordination abweichen. Bi_{18}^- weist in dieser Hinsicht sogar eine herausragende Struktur dar, da es allein aus dreifach-koordinierten Bi-Atomen besteht und somit eine Art besonders stabilen 'magischen Cluster' darstellt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch experimentelle Weiterentwicklungen an der TIED-Apparatur vorgenommen. Zum einen wurde gleich zu Beginn der Arbeit die 600 kHz RF-Spannungsversorgung der Paulfalle in den experimentellen Aufbau integriert und ihre Funktion an Systemen wie Bi_6^- und Pt_6^- getestet, die ohne diese Neuerung nicht zugänglich waren.

Zum anderen wurde ein zusätzlicher Detektor anschließend an den Quadrupolmassenfilter eingebaut, der die Aufnahme von Massenspektren direkt hinter dem Filter erlaubt und somit eine

direkte wie auch schnelle Aussage über die Breite des QMS-Transmissionsfenster ermöglicht. Schließlich wurde der Restgasanalysator in den Aufbau der Streukammer integriert, wodurch das He-Stoßgas der Paulfalle auf Verunreinigungen überprüft werden konnte. Dies war besonders im Bezug auf die Beugungsmessungen an den struktur-sensitiven reinen Platinclusteranionen von großer Bedeutung. Des Weiteren ermöglicht der RGA zusammen mit den, ebenfalls während dieser Arbeit geplanten und verbauten, zwei zusätzlichen Gasleitungen zur Falle und der Magnetronsputterquelle Clusterchemie und Adsorptionsexperimente mit Gasen wie O_2 , N_2 , CO_2 , CO . Durch den bereits geplanten und konstruierten, jedoch noch nicht eingebauten, Ionenfunnel wird die Clusterintensität der Quelle weiter gesteigert werden können. Dies ist vor allem für Beugungsmessungen an kleinen Clustern, Systemen mit geringer Intensität oder Systemen, die ein schmales Transmissionsfenster des QMS erfordern und dadurch in ihrer Intensität beschnitten werden, von großer Bedeutung.

Zukünftig sollte die Untersuchung der strukturelle Reaktion des Clusters auf Wasserstoffadsorption, wie sie im Rahmen dieser Arbeit für Ruthenium und Platin untersucht wurde, auch auf andere Metallcluster ausgeweitet werden, deren Strukturen bereits durch TIED-Experimente bestimmt wurden. Somit könnte zumindest im Bereich der Übergangsmetalle eine Art Mechanismus und/oder Zusammenhang zwischen der strukturellen Reaktion des Clusters und Eigenschaften wie der katalytischen Aktivität hergestellt werden. Dazu ist es jedoch auch notwendig, dieses Adsorbat-induzierte Verhalten der Clusterstruktur für andere Adsorbate wie O_2 , N_2 , CO , NO , CH_4 mittels TIED zu untersuchen, weshalb bereits zusätzliche Gasleitungen installiert wurden. Des Weiteren wäre es sinnvoll, die Adsorption außerhalb der Clusterquelle, in einer Reaktions-Ionenfalle durchzuführen, um die Adsorptionsbedingungen (Druck und Temperatur) unabhängiger von der Quellenbedingungen festlegen zu können.

Schließlich macht es in diesem Kontext auch Sinn bimetallische Cluster zu untersuchen, um deren strukturelle Reaktion auf Adsorbate zu analysieren. So könnte ein Zusammenhang zwischen dem strukturellen Einfluss von Adsorbaten auf Einmetallcluster und dem auf die unterschiedlichen gemischten bimetallischen Systeme hergestellt werden.

11 Anhang

11.1 Binäre Systeme: Messungen an $Si_{16}Ta^-$

Neben den bereits vorgestellten Systemen mit reinen Metallclustern und hydrierten Metallclustern wurden während dieser Arbeiten auch binäre Cluster bestehend aus einem Metall und einem nicht-metallischen Element untersucht. Die Messungen an Silizium-Tantal-Clustern soll im Folgenden vorgestellt werden.

In Kooperation mit HIRONORI TSUNOYAMA und der Gruppe um A. NAKAJIMA sollte mit Hilfe des TIED-Experiments die Struktur des $Ta@Si_{16}$ Clusteranions in der Gasphase bestimmt werden. Auf Grund der Schale, welche die Siliziumatome um das Tantalatom bilden, entsteht ein Alkali-ähnliches 'Superatom'. Das Kation dieses Clusters wurde von der Gruppe um A. NAKAJIMA bereits auf HOPG (*engl.: highly oriented pyrolytic graphite*) deponiert und mittels Röntgenstrahlenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Rastertunnelmikroskop (STM) untersucht [149].

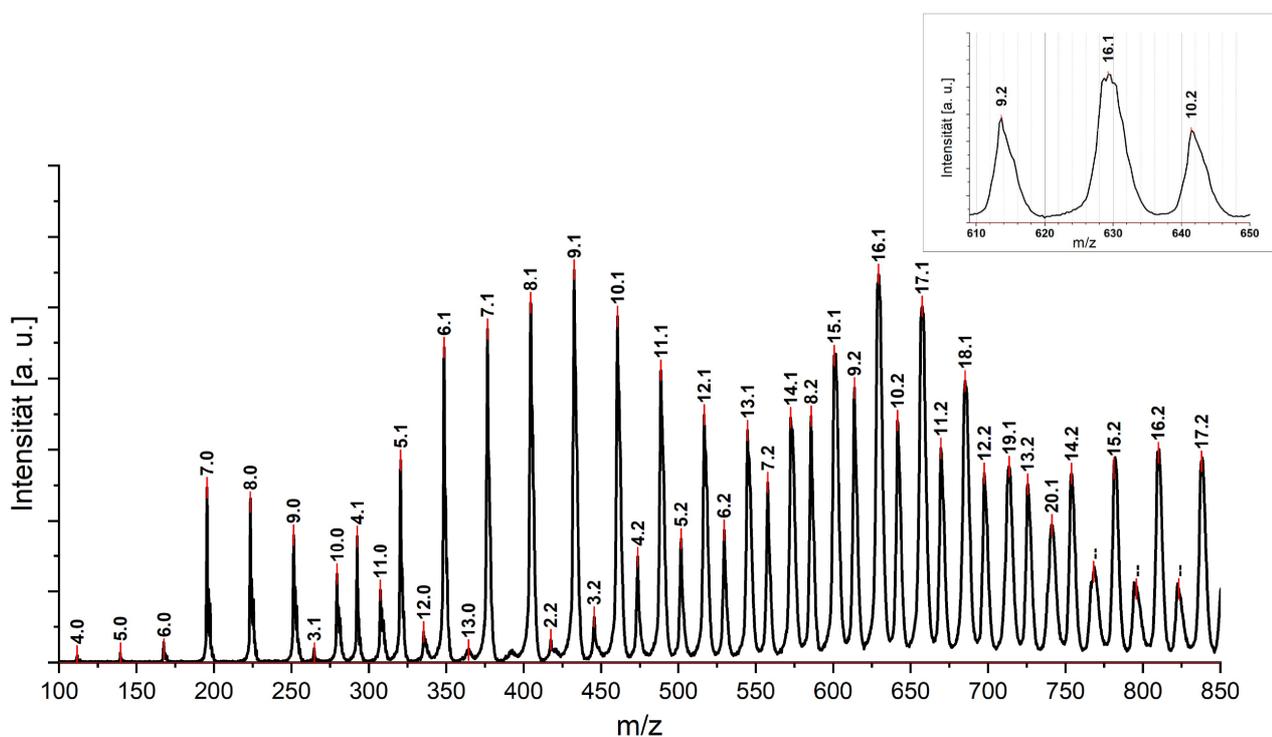


Abbildung 105: Exemplarisches Massenspektrum von $Si_n Ta_m^-$ aufgenommen im TOF. Die Peaks wurden identifiziert und mit (n.m) beschriftet. Der gezoomte Bereich des Massenspektrums zeigt den Peak des gemessenen Clusters $Si_{16}Ta^-$ und dessen Nachbarspezies (rechts oben).

Am TIED-Experiment wurden die mit Hilfe eines Tantal-Silizium-Targets erzeugten Cluster zunächst im Flugzeitmassenspektrometer analysiert. Da bei Kationen durch Mehrfachladung und Fragmentation der Cluster die Beugungsmessung zusätzlich erschwert wird (siehe Kapitel 4.7), wurde nur das Anion von $Si_{16}Ta$ untersucht. Das Massenspektrum von $Si_n Ta_m^-$ ist in Abbildung 105 zu sehen. Dabei ist jede Spezies mit (n.m) identifiziert, wobei n die Anzahl der Si-Atome und m die Zahl der Ta-Atome angibt. Im Spektrum sind sowohl reine Si-Cluster als auch Si-Cluster mit

einem und mit zwei Ta-Atomen zu sehen. Die Intensität von $Si_{16}Ta^-$ ist eine der höchsten und rechts oben in Abbildung 105 nochmals gezoomt zusammen mit den benachbarten Spezies (9.2) und (10.2) zu sehen. Der Abstand der beiden benachbarten Cluster beträgt nur rund 15 amu, weshalb ein sehr schmales Transmissionsfenster des QMS erforderlich ist, um $Si_{16}Ta^-$ von den anderen beiden Spezies zu trennen. Durch das schmale Transmissionsfenster wird auch die Transmission der gefilterten Spezies reduziert, was in einer geringen Clusterintensität resultiert.

Trotz der geringen Clusterintensität und der geringen Streuintensität des Clusters, resultierend aus der geringen Atomanzahl des Clusters und der kleinen Streuamplitude der Si-Atome, wurde eine Beugungsmessung von $Si_{16}Ta^-$ gemacht. Dazu wurden rund 3300 Einzelmessungen in einer Messzeit von 210 h durchgeführt und anschließend aufsummiert. Das Ergebnis ist in Abbildung 106 links anhand der grauen Kreise zu sehen.

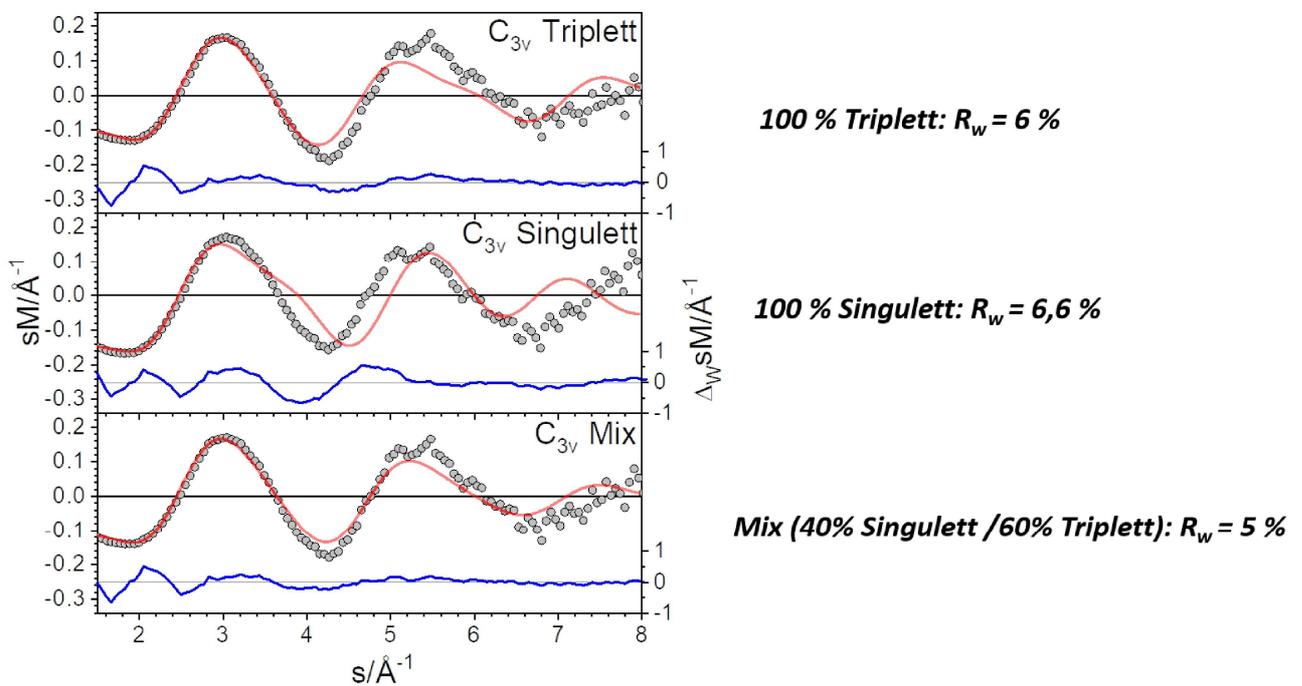


Abbildung 106: Experimentelle (graue Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) für $Si_{16}Ta^-$. Fits wurden jeweils für die C_{3v} -Triplett Struktur (oben), C_{3v} -Singulett (Mitte) und ein Mix aus Triplett und Singulett (unten) gemacht. Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie (jeweils unten). Rechts sind die jeweiligen R_w -Werte der Fits.

Zunächst ist anzumerken, dass die Messung nur in einem s -Bereich von $s = 1.5 - 8 \text{ \AA}^{-1}$ ausgewertet wurde, wobei bereits ab einem s -Wert von 7 \AA^{-1} eine sehr große Streuung der experimentellen Datenpunkte vorliegt.

Zur Auswertung der Daten wurden Strukturen genutzt, die mittels DFT-Rechnungen (PBE/def-SV(P)), durchgeführt von Hironori Tsunoyama, erzeugt wurden. Die beiden Modellstrukturen, welche zur Anpassung genutzt wurden, sind in Abbildung 107 mit Bindungsabständen der Si-Atome (R_{Si-Si}), den Ta-Si-Abständen (R_{Ta-Si}) und der relativen Energie ΔE des jeweiligen Isomers dargestellt.

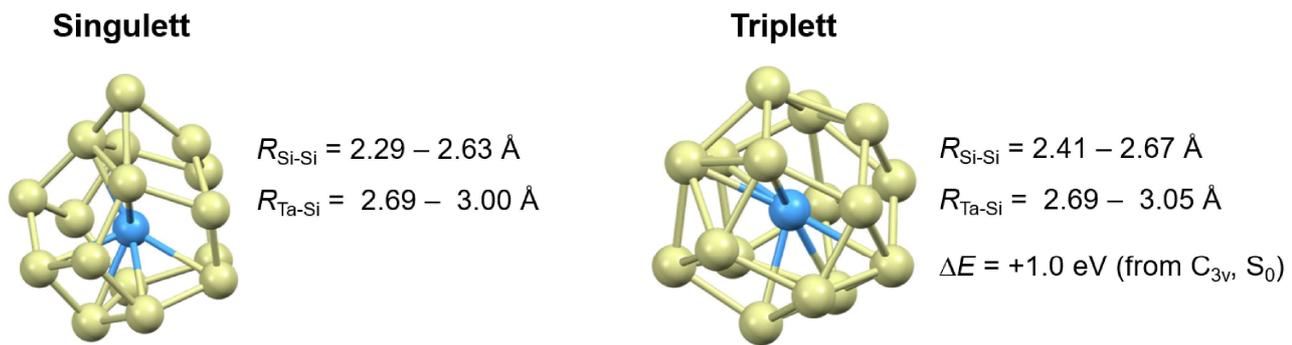


Abbildung 107: Struktur des Singulett (links) und Triplett (rechts) Zustandes mit C_{3v} Symmetrie mit den jeweiligen Abstandsbandbreiten der Si-Si bzw. Ta-Si Bindungen und der relativen ΔE . Die Rechnungen wurden mit DFT (PBE/def-SV(P)) von Hironori Tsunoyama durchgeführt.

Bei einkomponentigen Anpassungen der experimentellen Daten erreichte der Triplett-Zustand den kleinsten R_w -Wert mit 6 %. Bei zweikomponentigen Anpassungen konnte mit einer 40/60-Mischung aus Singulett und Triplett ein R_w -Wert von 5 % erreicht werden.

Es stellt sich die Frage wie aussagekräftig diese Zuordnung ist, da der auswertbare s-Bereich vergleichsweise klein gegenüber anderen Systemen wie Bi_6^- ist.

Es können jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit Strukturen ausgeschlossen werden, bei denen sich das Ta-Atom außerhalb der Si-Schale befindet. Eine finale Strukturzuweisung ist anhand der hier vorliegenden experimentellen Daten nicht eindeutig durchführbar.

11.2 Beugung an C_{60}^- - Kalibrationsmessung für die TIED

Die Elektronenbeugungsmessung an gespeicherten Ionen in der Gasphase ist durch experimentelle Parameter wie z. B. den endlichen Durchmesser des Loches in der Endkappenelektrode der Falle, den Durchmesser des Phosphorschirms, sowie den endlichen Durchmesser des Elektronenstrahls in ihrer Auflösung beschränkt. Bei der größten Fehlerquelle, welche hauptsächlich für den rund 1 % Fehler der bestimmten Bindungslängen verantwortlich ist, handelt es sich jedoch um den Abstand L_s zwischen Fallenzentrum und Phosphorschirm. Dieser wird händisch gemessen und kann daher auch bei mehrfacher Messung und Mittlung der Werte nur auf ein Zehntel Millimeter gemessen werden. Dieser Fehler der Abstandsmessung überträgt sich direkt auf die Bindungslänge und somit die Struktur des Clusters.

Eine mögliche Strategie, um diesen Fehler zu minimieren wäre die Kalibration des TIED-Experiments anhand eines Clusters, dessen Bindungslängen auf mehrere Nachkommastellen genau mittels DFT-Rechnungen oder anderen experimenteller Methoden bestimmt wurde. Ein System, das theoretisch sehr gut beschrieben und am TIED-Experiment auf Grund der Elektronenstoßquelle experimentell zugänglich ist, lautet: C_{60}^- .

Durch die Implementierung der 600 kHz Versorgung der Paulfalle und die angebaute Elektronenstoßquelle war es möglich, eine Messung am Untersuchungsobjekt C_{60}^- durchzuführen. Die nachfolgenden Abbildung zeigt auf der linken Seite die Anpassung zwischen experimenteller (graue Kreise) und theoretischer Beugungsfunktion der C_{60}^- Struktur, die mit TZVP (valence triple-zeta polarization) als Basissatz gerechnet wurde. Im rechten Teil der Abbildung ist sowohl eine graphische Darstellung des C_{60}^- gezeigt als auch der R_w -Wert der Anpassung. Die Übereinstimmung

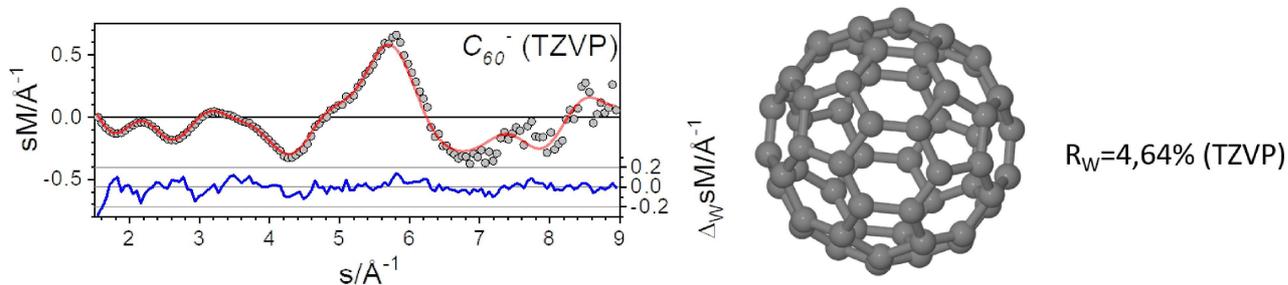


Abbildung 108: Experimentelle (graue Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) für C_{60}^- basierend auf einer Struktur, die gerechnet wurde mit dem Basissatz TZVP. Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie (jeweils unten). Rechts sind die DFT-basierte Struktur mit dem Basissatz TZVP und der resultierende R_w -Wert gezeigt.

zwischen Experiment und Theorie ist sehr gut, was man anhand des R_w -Wertes von 4.64 % erkennt. Es wurden für die Messung rund 2000 einzelne Aufnahmen über rund 90 Stunden Messzeit aufgenommen, dennoch kann die Messung nur in einem s -Bereich von $1.5-9 \text{ Å}^{-1}$ sinnvoll ausgewertet werden.

Diese Limitierung resultiert zu einem aus dem geringen Streuquerschnitt des Kohlenstoffs, welcher zurückzuführen ist auf seine kleinen Masse, und die hohle Strukturgeometrie des C_{60}^- , welche typischerweise im Bereich kleiner s -Werte für eine sehr flache experimentelle molekulare modifizierte

Beugungsintensität sorgt. Zum anderen wird der s-Bereich durch die Zahl an Streuzentren limitiert, da wie bereits in Kapitel 3.3 beschrieben, das COULOMBLIMIT die Moleküldichte in der Falle auf eine Größe weit unterhalb der Werte üblich für Molekularstrahlexperimente beschränkt. Bei letzteren sind Auswertungen bis zu s-Werten von 30 \AA^{-1} oder auch 40 \AA^{-1} möglich, wodurch eine Bestimmung von Bindungslängen bis auf drei Nachkommastellen realisiert werden kann [150].

Soll nun der Fehler der Bindungslänge zwischen Beugungsmessung und theoretischer Struktur analysiert werden, so kann man den Skalierungsfaktor k_s als Größe heranziehen. Dieser skaliert die Bindungsabstände in einer Anpassung so, dass sie zu den experimentellen Daten passen. Bei der oben verwendeten Struktur von C_{60}^- liegt dieser bei 1.0084[9] (TZVP). Dies entspricht einer Abweichung der mittleren Bindungsabstände von 0.8 %.

Unter der Annahme, dass die theoretischen Strukturen den realen Abständen entsprechen, sollte dieser Wert idealerweise gleich 1 sein. Die Abweichung von 1, also 0.8 % wären dann der Fehler, den die TIED-Apparatur bei der Bestimmung der Bindungslänge des C_{60}^- macht.

Idealer wäre es jedoch die TIED-Apparatur mit experimentellen Daten zu kalibrieren. Es gibt Elektronenbeugungsmessungen an neutralem C_{60} in der Gasphase, anhand derer die Bindungslängen bis auf die dritte Nachkommastelle bestimmt werden konnten [150]. Durch den Vergleich theoretischer DFT-Rechnungen für die Struktur von C_{60} und C_{60}^- könnte ein gemittelter Korrekturfaktor für die Bindungslängen des Anions berechnet werden. Über diesen gemittelten Faktor wäre es dann möglich, die experimentellen Daten des neutralen C_{60} mit der am TIED-Experiment aufgenommenen Beugungsfunktion von C_{60}^- zu vergleichen. Diese Vorgehensweise könnte als eine Art Kalibration des TIED-Experiments gesehen werden. Diese Kalibrierung mittels der C_{60}^- -Messung konnte jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht abgeschlossen werden.

12 Abbildungsverzeichnis

1	Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus der TIED-Apparatur.	12
2	Querschnitt des Quellenkopfs. Eigene Darstellung.	16
3	Schematische Darstellung einer zweistufigen Abzugsregion und des Detektors in einem TOF.	18
4	(a) a-q Stabilitätsdiagramm mit der Arbeitsgerade $\frac{a}{q} = konst.$. Die Massen m_1 und m_2 sind im Stabilitätsbereich und werden das Quadrupolfeld passieren, wobei Masse m_3 sich in einer instabilen Region befindet und nicht transmittiert wird. (b) Hyperbolische Elektroden; (c) in der Praxis, wie auch im Aufbau der TIED-Apparatur verwendete runde Stäbe (Ref. [46], S.54f, modifiziert).	19
5	Technische Zeichnung (links) des Aufbaus der Paulfalle nach und entnommen von M. BLOM [48]. Bild der Paulfalle (rechts) mit herausgenommener vergoldeter Ringelektrode entnommen von T. RAPPS [20].	20
6	Stabilitätsdiagramm der Paulfalle (links) [47]. Typische Trajektorie (rechts) eines einzelnen Ions (mit $m/z = 107$ und $q_z = 0, 3$) [50].	22
7	Ideales Quadrupolfeld bzw. Potentialoberfläche für eine Quadrupolionenfalle [51].	24
8	Schematische Skizze der Elektronenkanone, bestehend aus der Elektronenquelle und den strahlformenden Modulen.	25
9	Darstellungen der Elektronenquelle der Elektronenkanone. a) Gezoomte Ansicht des Filamentsockels mit dem festgepunkteten durchgebrannten Wolframfilament (rechts oben: Vergrößerung des durchgebrannten Filaments). b) Gesamtaufnahme des Filamentsockels mit umgebendem Halter. c) Aufnahme der gesamten Elektronenquelle mit WEHNELTZylinder und umschließender Abschirmungsabdeckung.	25
10	Unterschiedliche Aufnahmen der CCD-Kamera des Elektronenstrahls während der Einjustierung des neuen Wolframfilamentes. a) Aufnahme ohne Paulfalle, Detektor (ausgebaut) und Grid-Spannung (Aufnahmezeit: 1 s). b) Aufnahme ohne Paulfalle und Detektor, jedoch mit eingeschalteter Grid-Spannung und 13 Strahlelektroniken (Aufnahmezeit: 1 s). c) Aufnahme mit eingebauter Paulfalle und Detektor (Aufnahmezeit: 10 s).	26
11	Einzelbilder des Clusters $Ru_{231\pm 1}^-$ (links) mit der höchsten Streuintensität aller vorgenommenen Messungen. Das open-Bild (links) als Streubild mit Clustern, das close-Bild (Mitte) als Hintergrundaufnahme ohne Cluster und das diff-Bild (rechts) als Differenzbild der beiden. Für alle drei Bilder gibt es jeweils eine direkte CCD-Aufnahme in schwarz-weiß (untere Reihe) und ein 3D-Farbplot (obere Reihe). Letzterer soll veranschaulichen, wie gering das eigentliche Streusignal im Verhältnis zum Hintergrund ist.	28
12	Exemplarische Auswertung von Ru_{19}^- . Gesamtbeugungsintensität $I_{tot}^{exp}(s)$ (oben, graue Kreise), die Summe aus experimentellem Hintergrund I_{back} und atomarem Hintergrund I_{at} (oben, orangene Linie), der isolierte Anteil des experimentellen Hintergrunds I_{back} (Mitte, grüne Linie) und der Fit (unten) der Oktaeder Struktur (oben rechts). Letzterer besteht aus der experimentellen, modifizierten, molekularen Beugungsintensität sM^{exp} (unten, graue Kreise), theoretischen, modifizierten, molekularen Beugungsintensität sM^{theo} (unten, rote Linie) und der gewichteten Abweichung $\Delta_w sM$ (unten, blaue Linie).	31

13	<p>Links: Experimentelle Gesamtbeugungsintensität I_{tot}^{exp} für Ru_8^- bei Messungen mit der 300 kHz (blau) und 600 kHz (schwarz) RF-Versorgung der Paulfalle. Im oberen Diagramm sind die beiden Intensitäten ohne Berücksichtigung der Elektronenzahl aufgetragen, im unteren wurde diese zur Normierung benutzt (Details s. Text). Die schwarz-roten Balken (unten) zeigen die Abweichungen der beiden normierten Gesamtbeugungsintensitäten der Messungen. Rechts: Abbildung der neu implementierten 600 kHz RF-Versorgung der Paulfalle.</p>	34
14	<p>Links: Experimentelle (graue Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) für Ru_8^- bei Messungen mit der 300 kHz (oben) und 600 kHz (unten) RF-Versorgung der Paulfalle. Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie (jeweils unten). Rechts: Würfelförmige Struktur von Ru_8^- mit D_{4h}-Symmetrie.</p>	35
15	<p>a) zeigt den Einbauort des neuen Detektors in der Gesamtansicht des TIED Aufbaus und einen schematischen Aufbau der elektrostatischen Linse, in die der Detektor integriert wurde. Die CAD-Zeichnung in b) zeigt alle metallischen Bauteile (dunkelgrau) und isolierende Teile aus Peek (hellgrau) der neu konstruierten Linse.</p>	36
16	<p>Massenspektrum von Ru_n^- aufgenommen vom Detektor hinter dem Quadrupol (a), schwarze Linie) und geglättetes Signal (a), blaue Linie). b) zeigt ein Massenspektrum von Ru_{14}^- mit dem QMS aufgenommen (schwarze Linie), geglättetes Signal (blaue Linie) und eine Simulation der Messung von <i>Chemcalc</i> mit einer Auflösung von 2000 (rote Linie).</p>	37
17	<p>Links: Exemplarische Spuraufzeichnung des Wasserstoff- (2 amu) und Helium- (4 amu) Signals durch den Restgasanalysator. Bei ca. 20 Sekunden nach Messstart wurde ein 100 ms langer He-Puls in die Falle gegeben (blaue Markierung). Ein Hintergrund wurde bei dieser Messung nicht abgezogen. Rechts: Ausschnitt des schematischen Gesamtaufbaus der TIED-Apparatur mit graphischer Abbildung des verbauten Restgasanalysators [56]. Der Analysator wurde direkt oberhalb der Paulfalle mit der Vakuumkammer verbunden.</p>	38
18	<p>Massenspektren des Restgasanalysators aufgenommen 10 s vor, während, 10 s nach, 20 s nach einem Helimpuls in der Falle mit 100 ms Länge. Der Volumenanteil (ppm) des Wasserstoffsignals steigt bei Zugabe des Heliums nur sehr gering an, während die Zu- und Abnahme des Heliumvolumenanteils deutlich zu verfolgen ist.</p>	39
19	<p>Exemplarisches Massenspektrum von Rutheniumclusteranionen aufgenommen im TOF (links). Der gezoomte Bereich des Massenspektrums zeigt Ru_4^-, Ru_5^- und Ru_6^- im Vergleich zu einem simulierten Spektrum (Auflösung: $m/\Delta m = 200$, rote Linie). Rechts ist die Isotopenverteilung des natürlichen Rutheniums dargestellt mit einer Abbildung eines benutzen Ru-Targets im Hintergrund.</p>	42
20	<p>Strukturelle Entwicklung kleiner und mittelgroßer Rutheniumclusteranionen Ru_n^- im Bereich von $n = 8 - 44$. Gezeigt sind jeweils die experimentelle (schwarze Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsintensität (rote Linie), die zugeordnete Struktur und die jeweilige Strukturmotivgruppe. Es ist zudem erwähnenswert, dass bei der Größe $n = 38$ eine B5-Site nachgewiesen werden konnte [22] [21].</p>	43
21	<p>Exemplarische Massenspektren aufgenommen mit dem Flugzeitmassenspektrometer für reine Rutheniumcluster (oben) und Rutheniumclusteranionen mit unterschiedlichen Deuteriumbeladungen unter Angabe der jeweiligen Quelltemperatur T_Q und des Volumenanteils.</p>	45

22	Vergleich zwischen experimenteller (schwarze offene Kreise) und theoretischer modifizierter molekularer Beugungsfunktion (rote Linie) für Ru_{19}^- und $Ru_{19}D_x^-$ mit unterschiedlichen x . Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie. [88]	47
23	Oktaedrische (1. und 2. von links) und bi-ikosaedrische Struktur (1. und 2. von rechts) von Ru_{19}^- jeweils in Draufsicht und Seitenansicht.	47
24	Bi-ikosaedrische Struktur von $Ru_{19}H_{50}^-$ mit der niedrigsten Energie, jeweils in Draufsicht (links) und Seitenansicht (rechts).	48
25	Oktaedrische (1. und 2. von links) und bi-ikosaedrische Isomere (1. und 2. von rechts) von $Ru_{19}H_{20}^-$ jeweils in Draufsicht und Seitenansicht.	48
26	Oktaedrische (1. und 2. von links) und bi-ikosaedrische Isomere (1. und 2. von rechts) von $Ru_{19}H_{30}^-$ jeweils in Draufsicht und Seitenansicht.	49
27	Beispiel eines Isomers für $Ru_{19}H_{50}^-$ mit einer relativen Energie von 6.31 eV und fünf H-Atomen (gelb eingefärbt) innerhalb der Kernoberfläche aus Rutheniumatomen. Das Einbringen der H-Atome resultiert in einer signifikanten Deformierung der Ru-Kernstruktur (links). Rechts ist die experimentelle (schwarze offene Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) der Struktur zu sehen. Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.	49
28	Energiedifferenzen (BP/SVP) zwischen $Ru_{19}H_x^-$ Isomeren mit bi-ikosaedrischer (bi-co, unten links) und oktaedrischer (octa, oben rechts) Ru Kernstruktur als Funktion der Wasserstoffbeladung. Die rote Linie ist als Leitlinie eingezeichnet [88] (modifiziert).	50
29	Adsorptionsenergien von Wasserstoff für Ru_{19}^- . Adsorptionsplätze sind in der benachbarten Graphik für den Oktaeder (links) und den Bi-Ikosaeder (rechts) von Ru_{19}^- veranschaulicht [88].	51
30	Mittlere Adsorptionsenergie des Wasserstoffs von $Ru_{19}H_x^-$ (nach Gl. 60) aufgetragen über der Anzahl der adsorbierten H-Atome, für den Oktaederkern (schwarze Quadrate) und den Bi-Ikosaederkern (rote Kreise). Die gestrichelten Geraden sind lineare Anpassungen der jeweiligen Daten [88] (modifiziert).	52
31	Links: Zustandsdichte (DOS, density of states) und d-Bandzentrum für beide Struktur motive von Ru_{19}^- : Oktaeder und Bi-Ikosaeder. Der Beitrag des 4d-Atomorbitals zur Gesamtzustandsdichte ist in gelb, das Fermi-Niveau ist als braune horizontale Linie eingezeichnet. Das d-Bandzentrum der Oberflächenatome ist in hellrot, das der Kernatome in dunkelrot gekennzeichnet. Rechts: Darstellung der Adsorptionsenergie über der energetischen Position des d-Bandzentrums relativ zum Fermi-Niveau ($\varepsilon_d - \varepsilon_F$) für beide Struktur motive. Die H-Beladung ist jeweils neben den Datenpunkten angegeben. [88]	53
32	Massenspektren aufgenommen mit dem Flugzeitmassenspektrometer (TOF) von reinem Ru_{14}^- (oben) und $Ru_{14}D_x^-$ unter Angabe der jeweiligen Quellentemperatur T_Q und des Volumenanteils D_2	54
33	Vergleich von experimenteller (graue Kreise) und theoretischer modifizierter molekularer Beugungsfunktion (rote Linie) für Ru_{14}^- und $Ru_{14}D_x^-$ mit unterschiedlichen x und T_Q . Die blaue Kurve zeigt jeweils die gewichteten Abweichungen zwischen Theorie und Experiment.	56
34	Hexagonal doppelschichtige (links) und ikosaedrische Struktur von Ru_{14}^-	57
35	Ikosaedrische Struktur von $Ru_{14}H_{38}^-$ mit der niedrigsten Energie, jeweils in Seitenansicht (links) und Draufsicht (rechts).	57

36	Hexagonal-doppelschichtige Struktur von $Ru_{14}H_{14}^-$, jeweils in Seitenansicht (links) und Draufsicht (rechts).	58
37	Energiedifferenzen (BP86/def2-SVP) zwischen $Ru_{14}H_x^-$ Isomeren mit ikosaedrischer (ico, unten links) und hexagonal-doppelschichtiger (hex, oben rechts) Ru Kernstruktur als Funktion der Wasserstoffbeladung. Die rote Linie ist als Leitlinie eingezeichnet.	59
38	Mittlere Adsorptionsenergie des Wasserstoffs auf $Ru_{14}H_x^-$ (nach Gl. 61) aufgetragen über der Anzahl der adsorbierten H-Atome, für den hexagonal-doppelschichtigen Kern (schwarze Quadrate) und den ikosaedrischen Kern (rote Kreise). Die gestrichelten Geraden sind lineare Anpassungen der jeweiligen Daten.	59
39	Vergleich der experimentellen (graue Kreise) und theoretischen modifizierten molekularen Beugungsfunktion (rote Linie) für $Ru_{14}D_{14\pm 2}^-$ und $Ru_{14}D_{28\pm 4}^-$. Die blaue Kurve in beiden Diagrammen zeigt die gewichteten Abweichungen. Die Fits wurden mit den in Abb. 36 und Abb. 40 gezeigten Isomeren erstellt. Links sind anhand eines TOF-MS die vom QMS selektierten Massenfenster (grüne gestrichelte Kästen) für die rechts gezeigten Beugungsfunktionen dargestellt.	60
40	Energetisch günstigstes Isomer von $Ru_{14}H_{28}^-$ mit ikosaedrischem Strukturmotiv, jeweils in Seitenansicht (links) und Draufsicht (rechts).	61
41	Die freie Enthalpie über der Anzahl der H-Atome für das ikosaedrische Motiv (grün) und das hexagonale Motiv (blau). Die durchgezogenen Linien zeigt die günstigste Verhältnis der beiden Motive an (Details siehe Text). Die Berechnung wurde bei 150 K und für $z = 24$ durchgeführt.	62
42	Exemplarische Massenspektren aufgenommen mit dem Flugzeitmassenspektrometer für reine Rutheniumcluster (oben) und Rutheniumclusteranionen mit unterschiedlichen Wasserstoffbeladungen sowie Angabe der jeweiligen Quelltemperatur T_Q . Zudem ist für die kleinere Belegung das vom QMS selektierte Massenfenster eingezeichnet (grüne gestrichelte Box).	63
43	Links: Vergleich zwischen experimenteller (schwarze offene Kreise) und theoretischer modifizierter molekularer Beugungsfunktion (rote Linie) für Ru_{13}^- und $Ru_{13}H_x^-$ mit unterschiedlichen x. Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie. Rechts: R_w -Werte der Fits und Strukturen der C_{2v} hexagonalen Struktur bzw. der Ikosaederstruktur (I_h). Die Wasserstoffatome wurden bei den Fits von $Ru_{13}H_x^-$ vernachlässigt.	64
44	Links: Experimentelle (graue Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) für Ru_{28}^- (oben) und $Ru_{28}H_{89\pm 5}^-$ (unten). Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie. Rechts: Das energetisch günstigste Isomer für Ru_{28}^- (oben) und das beste semi-empirische Isomer für den Ru-Kern von $Ru_{28}H_{89\pm 5}^-$ (unten), jeweils in Top- bzw. Seitenansicht. Zwei Atome sind zur Orientierung gelb eingefärbt.	67
45	Links: Experimentelle (graue Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) für Ru_{38}^- (oben) und $Ru_{38}H_{100\pm 6}^-$ (unten). Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie (jeweils unten). Rechts: Das energetisch günstigste Isomer für Ru_{38}^- (oben) und das beste semi-empirische Isomer für den Ru-Kern von $Ru_{38}H_{100\pm 6}^-$ (unten), jeweils in Top- bzw. Seitenansicht. Die gelb eingefärbten Atome dienen der Orientierung.	68
46	Seitliche Ansicht der B5-site bei Ru_{38}^- . Die fünf an der B5-site beteiligten Rutheniumatome sind gelb markiert.	68

47	Links: Experimentelle (graue Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) für Ru_{45}^- (oben) und $Ru_{45}H_{113\pm 6}^-$ (unten). Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie (jeweils unten). Rechts: Die besten semi-empirischen Isomere für Ru_{45}^- (oben) und den Ru-Kern von $Ru_{45}H_{113\pm 6}^-$ (unten).	69
48	Links: Experimentelle (graue Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) für Ru_{55}^- (oben) und $Ru_{55}H_{84\pm 7}^-$ (mittig, unten). Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie (jeweils unten). Rechts: Das energetisch günstigste Isomer für Ru_{55}^- (oben) und zwei Isomere für $Ru_{55}H_{84\pm 7}^-$ gerechnet von REINHART AHLRICHS (1) und R. POTEAU (2). Das gelb eingefärbte Atom dient der Orientierung.	70
49	Links: Experimentelle (graue Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) für Ru_{75}^- (oben) und $Ru_{75}H_{125\pm 5}^-$ (unten). Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie (jeweils unten). Rechts: Die besten semi-empirischen Isomere für Ru_{75}^- (oben) und den Ru-Kern von $Ru_{75}H_{125\pm 5}^-$ (unten), jeweils in Topansicht	71
50	Links: Experimentelle (graue Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) für Ru_{85}^- (oben) und $Ru_{85}H_{116\pm 27}^-$ (unten). Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie (jeweils unten). Rechts: Das energetisch günstigste Isomer für Ru_{85}^- (oben) und das beste semi-empirische Isomer für den Ru-Kern von $Ru_{85}H_{116\pm 27}^-$ (unten).	72
51	Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsfunktion der reinen Rutheniumcluster (schwarze Linie, jeweils oben) und der mit Wasserstoff belegten Rutheniumcluster (blaue Linie, jeweils unten). Die Beugungsfunktionen wurden normiert und zeigen mit zunehmender Clustergröße geringere Differenzen zwischen reinen und belegten Clustern.	73
52	Auftragung der Belegungsanzahl von Deuterium- (blaue Kreise) bzw. Wasserstoffatomen (schwarze leere Kreise) über der Größe n der Rutheniumclusteranionen für eine Quelltemperatur von $-170\text{ }^\circ\text{C}$. Die Differenz der Belegungen (rote Linie) ist definiert als Zahl der H-Atome minus Zahl der D-Atome. In beiden Diagrammen wurde die Anzahl an adsorbierten D- bzw. H-Atomen normiert auf den Deuterium- bzw. Wasserstoffanteil des Gesamtgasflusses in der Quelle bestehend aus He, Ar und Deuterium/Wasserstoff.	75
53	Auftragung der Belegungsanzahl von Deuterium- (blaue Kreise) bzw. Wasserstoffatomen (schwarze leere Kreise) über der Größe n der Rutheniumclusteranionen für eine Quelltemperatur von $25\text{ }^\circ\text{C}$ (Raumtemperatur). Die Differenz der Belegungen (rote Linie) ist definiert als Zahl der H-Atome minus Zahl der D-Atome. In beiden Diagrammen wurde die Anzahl an adsorbierten D- bzw. H-Atomen normiert auf den Deuterium- bzw. Wasserstoffanteil des Gesamtgasfluss in der Quelle bestehend aus He, Ar und Deuterium/Wasserstoff.	76
54	Die beiden energetisch günstigsten Struktur motive von Ru_{14}^- mit Angabe der relativen Energie in eV und der jeweiligen Symmetrie.	77
55	Vergleich der mittleren NN-Abstände $NNA(Ru)$ (links) und mittleren Koordinationszahlen $KZ(Ru-Ru)$ (rechts) der Rutheniumatome. Jeweils für Ru_n^- und $Ru_nH_x^-$ mit $n = 28, 38, 45, 55, 75, 85$ bzw. $Ru_nD_x^-$ mit $n = 14, 19$	84

56	Exemplarisches Massenspektrum von Platinclusteranionen Pt_n^- (schwarze Linie) und deuterierten Platinclusteranionen $Pt_nD_x^-$ (blaue Linie) aufgenommen im TOF. Der gezoomte Bereich des Massenspektrums zeigt den Versatz durch die Adsorption von Deuterium für $n = 6, 7, 8$ und ein simuliertes Spektrum für Pt_6^- bis Pt_8^- (rote Linie).	87
57	Energetisch günstigste Isomere von Pt_6^- (1) in Frontal- und Seitenansicht mit relativer Energie und R_w Wert.	88
58	Experimentelle (schwarze offene Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) von Pt_6^- . Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.	89
59	Energetisch günstigstes Isomer von Pt_7^- (1), das zweit günstigste Isomere mit anderem Motiv (2) und die Isomere mit den kleinsten R_w -Werten (3,4) jeweils in Frontal- und Seitenansicht mit relativer Energie und R_w -Wert.	90
60	Experimentelle (schwarze offene Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) von Pt_7^- für die Isomere 1, 2, 3, 4 und der Mischung aus 2 und 4 (10%/90%). Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.	90
61	Energetisch günstigstes Isomer von Pt_8^- (1), das zweit günstigst Isomere (2) und das Isomer mit dem kleinsten R_w -Wert (3) jeweils in Frontal- und Seitenansicht mit relativer Energie und R_w -Wert.	91
62	Experimentelle (schwarze offene Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) von Pt_8^- . Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.	92
63	Energetisch günstigstes Isomer von Pt_9^- (1), weitere Isomere mit anderen Motiven und kleinen R_w -Werten jeweils in Frontal- und Seitenansicht mit relativer Energie und R_w -Wert.	93
64	Experimentelle (schwarze offene Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) von Pt_9^- für die Isomere 1, 2, 3, 4 und der Mischung aus 3 und 4 (30%/70%). Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.	93
65	Energetisch günstigste Isomere von Pt_{10}^- (1) in Drauf- und Seitenansicht mit relativer Energie und R_w -Wert.	94
66	Experimentelle (schwarze offene Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) von Pt_{10}^- . Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.	94
67	Energetisch günstigstes Isomer von Pt_{11}^- (1), weitere Isomere mit kleinen R_w -Werten jeweils in Frontal- und Seitenansicht mit relativer Energie und R_w -Wert.	95
68	Experimentelle (schwarze offene Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) von Pt_{11}^- für die Isomere 1, 2, 3, 4 und den Mischungen aus 2 und 4 (60%/40%) bzw. 2 und 3 (70%/30%). Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.	96
69	Energetisch günstigste Isomere von Pt_{12}^- (1, 2) und Isomere mit den kleinsten R_w -Werten jeweils in Frontal- und Seitenansicht mit relativer Energie und R_w Wert.	97
70	Experimentelle (schwarze offene Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) von Pt_{12}^- für die Isomere 1, 2, 3, 4 und der Mischung aus 3 und 4 (55%/45%). Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.	97

71	Energetisch günstigstes Isomer von Pt_{13}^- (1) und Isomere mit den kleinsten R_w -Werten jeweils in Frontal- und Seitenansicht mit relativer Energie und R_w -Wert.	98
72	Experimentelle (schwarze offene Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) von Pt_{13}^- . Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.	98
73	Isomere von $Pt_6H_{11}^-$, $Pt_6H_{12}^-$ und $Pt_6H_{13}^-$ jeweils in Frontal- und Seitenansicht mit R_w -Wert und Stöchiometrie.	101
74	Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsfunktion von $Pt_6D_{12\pm 1}^-$ (schwarze offene Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) für $Pt_6H_{11}^-$, $Pt_6H_{12}^-$ und $Pt_6H_{13}^-$. Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.	101
75	Isomere von $Pt_7H_{13}^-$, $Pt_7H_{14}^-$ und $Pt_7H_{15}^-$ jeweils in Frontal- und Seitenansicht mit R_w -Wert und Stöchiometrie.	102
76	Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsfunktion von $Pt_7D_{14\pm 1}^-$ (schwarze offene Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) für $Pt_7H_{13}^-$, $Pt_7H_{14}^-$ und $Pt_7H_{15}^-$. Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.	103
77	Isomere von $Pt_8H_{15}^-$, $Pt_8H_{16}^-$ und $Pt_8H_{17}^-$ jeweils in Frontal- und Seitenansicht mit R_w -Wert und Stöchiometrie.	103
78	Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsfunktion von $Pt_8D_{16\pm 1}^-$ (schwarze offene Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) für $Pt_8H_{15}^-$, $Pt_8H_{16}^-$ und $Pt_8H_{17}^-$. Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.	104
79	Isomere von $Pt_9H_{17}^-$, $Pt_9H_{18}^-$ und $Pt_9H_{19}^-$ jeweils in Frontal- und Seitenansicht mit R_w Wert und Stöchiometrie.	105
80	Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsfunktion von $Pt_9D_{18\pm 1}^-$ (schwarze offene Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) für $Pt_9H_{17}^-$, $Pt_9H_{18}^-$ und $Pt_9H_{19}^-$. Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.	105
81	Isomere von $Pt_{10}H_{19}^-$, $Pt_{10}H_{20}^-$ und $Pt_{10}H_{20}^-$ als Käfigstruktur jeweils in Frontal- und Seitenansicht mit R_w -Wert und Stöchiometrie.	106
82	Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsfunktion von $Pt_{10}D_{20\pm 1}^-$ (schwarze offene Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) für $Pt_{10}H_{19}^-$, $Pt_{10}H_{20}^-$ und $Pt_{10}H_{20}^-$ als Käfigstruktur. Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.	107
83	Isomere von $Pt_{11}H_{21}^-$, $Pt_{11}H_{22}^-$ und $Pt_{11}H_{22}^-$ als Käfigstruktur jeweils in Frontal- und Seitenansicht mit R_w -Wert und Stöchiometrie.	107
84	Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsfunktion von $Pt_{11}D_{22\pm 1}^-$ (schwarze offene Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) für $Pt_{11}H_{21}^-$, $Pt_{11}H_{22}^-$ und $Pt_{11}H_{22}^-$ als Käfigstruktur. Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.	108
85	Isomere von $Pt_{12}H_{23}^-$ und $Pt_{12}H_{24}^-$ als ABC-Schichtung (1,2,3) und ABA-Schichtung (4,5) jeweils in Frontal- und Seitenansicht mit R_w -Wert und Stöchiometrie. Bei Isomer 1, 2 und 4 handelt es sich um Käfigstrukturen.	109

86	Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsfunktion von $Pt_{12}D_{24\pm 1}^-$ (schwarze offene Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) für $Pt_{12}H_{23}^-$, $Pt_{12}H_{24}^-$ und Mischungen aus kompaktem Motiv und Käfigstruktur. Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.	109
87	Isomere von $Pt_{13}H_{26}^-$ als ABC-Schichtung (1) und ABA-Schichtung (2) jeweils in Frontal- und Seitenansicht mit R_w -Wert und Stöchiometrie.	110
88	Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsfunktion von $Pt_{13}D_{25\pm 1}^-$ (schwarze offene Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) für $Pt_{13}H_{25}^-$ jeweils in ABC-Schichtung (oben) und ABA-Schichtung (unten). Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.	111
89	Strukturelle Entwicklung der zugeordneten Strukturen von Pt_6^- bis Pt_{13}^-	112
90	Strukturelle Entwicklung der zugeordneten Strukturen von $Pt_6D_{12\pm 1}^-$ bis $Pt_{13}D_{25\pm 1}^-$	114
91	Vergleich der mittleren NN-Abstände $NNA(Pt)$ (links) und mittleren Koordinationszahlen $KZ(Pt-Pt)$ (rechts) der Platinatome. Jeweils für Pt_6^- bis Pt_{13}^- (schwarze Kreuze) und $Pt_6D_{12\pm 1}^-$ bis $Pt_{13}D_{25\pm 1}^-$ (grüne Punkte). Es wurde für jede Größe die Struktur mit dem besten R_w -Wert aller einkomponentigen Anpassungen benutzt.	116
92	Exemplarisches Massenspektrum von Goldclusteranionen aufgenommen im TOF. Der gezoomte Bereich des Massenspektrums zeigt die Peaks von Au_{31}^- , Au_{32}^- und Au_{33}^-	118
93	Energetisch günstigstes Isomer von Au_{31}^- (1), weitere Isomere mit einer Kombination aus geringer Energiedifferenz zu (1) und kleinem R_w Wert (2,3). Isomere von Au_{31}^- mit unterschiedlichen Strukturmotiven bzw. Kernstrukturen(4-6).	120
94	Experimentelle (graue Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) für die Isomere 2, 3 und 4 von Au_{31}^- . Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.	121
95	Energetisch günstigstes Isomer von Au_{32}^- (1), weitere Isomere mit einer Kombination aus geringer Energiedifferenz zu (1) und kleinem R_w -Wert (2,3). Isomere von Au_{32}^- mit unterschiedlichen Strukturmotiven bzw. Kernstrukturen(4-6).	122
96	Experimentelle (graue Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) für die Isomere 1, 5 und 6 von Au_{32}^- . Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.	123
97	Energetisch günstigstes Isomer von Au_{33}^- (1), weitere Isomere mit einer Kombination aus geringer Energiedifferenz zu (1) und kleinem R_w -Wert (2,3). Isomere von Au_{33}^- mit unterschiedlichen Strukturmotiven bzw. Kernstrukturen(4,5).	124
98	Experimentelle (graue Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) für die Isomere 1, 3, 4 und 5 von Au_{33}^- . Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.	125
99	Exemplarisches Massenspektrum von Bismutclusteranionen aufgenommen im TOF. Die beiden gezoomten Bereiche des Massenspektrums zeigen die Peaks von Bi_6^- , Bi_7^- , Bi_8^- und Bi_{13}^- bis Bi_{19}^- mit einem von <i>Chemcalc</i> simulierten Spektrum (Auflösung: $m/\Delta m = 200$) als Vergleich (rote Linie).	127
100	Vergleich zwischen experimenteller (schwarze offene Kreise) und theoretischer modifizierter molekularer Beugungsfunktion (rote Linie) für Bi_6^- (links) und Bi_7^- (rechts) jeweils für Isomer 1 und 2. Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie.	129

101	Links: Energetisch günstigste Isomere für Bi_6^- und Bi_7^- , relative Energien und R_w -Werte. Rechts: Übersicht der zugeordneten Strukturen für Bismutcluster Bi_n^- ($n = 8 - 15$), entnommen aus [20] (modifiziert).	129
102	Links: Vergleich zwischen experimenteller (graue Kreise) und theoretischer modifizierter molekularer Beugungsfunktion (rote Linie) für beide energetisch günstigsten Isomere von Bi_{13}^- . Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie. Rechts: R_w Werte und relative Energien der beiden energetisch günstigsten Isomere von Bi_{13}^-	130
103	Links: Vergleich zwischen experimenteller (graue Kreise) und theoretischer modifizierter molekularer Beugungsfunktion (rote Linie) für die beiden energetisch günstigsten Isomere von Bi_{18}^- (1,2) und ein weiteres Motiv (Isomer 3) mit kleiner relativer Energie. Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie. Rechts: R_w Werte und relative Energien der drei Isomere von Bi_{18}^-	132
104	Prismatische Struktur von Bi_8^- mit nummerierten Atomen als auch ein möglicher Entwicklungsweg der beiden Strukturen von Bi_7^- und der Struktur von Bi_6^-	133
105	Exemplarisches Massenspektrum von $Si_nTa_m^-$ aufgenommen im TOF. Die Peaks wurden identifiziert und mit (n,m) beschriftet. Der gezoomte Bereich des Massenspektrums zeigt den Peak des gemessenen Clusters $Si_{16}Ta^-$ und dessen Nachbarspezies (rechts oben).	140
106	Experimentelle (graue Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) für $Si_{16}Ta^-$. Fits wurden jeweils für die C_{3v} -Triplet Struktur (oben), C_{3v} -Singulett (Mitte) und ein Mix aus Triplet und Singulett (unten) gemacht. Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie (jeweils unten). Rechts sind die jeweiligen R_w -Werte der Fits.	141
107	Struktur des Singulett (links) und Triplet (rechts) Zustandes mit C_{3v} Symmetrie mit den jeweiligen Abstandsbandbreiten der Si-Si bzw. Ta-Si Bindungen und der relativen ΔE . Die Rechnungen wurden mit DFT (PBE/def-SV(P)) von Hironori Tsunoyama durchgeführt.	142
108	Experimentelle (graue Kreise) und theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion (rote Linie) für C_{60}^- basierend auf einer Struktur, die gerechnet wurde mit dem Basissatz $TZVP$. Die blaue Linie zeigt die gewichteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie (jeweils unten). Rechts sind die DFT-basierte Struktur mit dem Basissatz $TZVP$ und der resultierende R_w -Wert gezeigt.	143

13 Tabellenverzeichnis

1	Unterschiedliche Typen von Bindungen innerhalb eines Clusters mit typischen Beispielen, mittleren Bindungsenergien und dem Vorkommen im Periodensystem. [24]	5
2	Beispiele für das Oberflächen-Volumen Verhältnis eines Partikels. Dabei ist R der Radius und n die Zahl der Atome eines Clusters. [24]	6
3	Experimentelle und theoretische Stöchiometrie, R_w -Wert, Anteil des oktaedrischen Strukturmotivs x_{octa} beim Fit mit kleinstem R_w -Wert und die Temperatur der Clusterquelle T_q für die jeweilige Messung.	48
4	Experimentelle und theoretische Stöchiometrie, R_w -Wert und die Temperatur der Clusterquelle T_Q für die jeweilige Messung.	57
5	Experimentelle und theoretische Stöchiometrie, R_w -Wert und die Temperatur der Clusterquelle T_Q	61
6	Symmetrie, relative Energien, R_w -Werte und x_{C_s} Anteil der C_s -Struktur beim Fit für Beugungsexperimente bei unterschiedlichen Fallen- bzw. Quellentemperaturen.	77
7	Vergleich der mittleren NN-Abstände (nächster Nachbarabstand, NNA) und mittleren Koordinationszahlen (KZ(Ru-Ru)) der Rutheniumatome als auch die mittlere Koordinationszahl des Wasserstoffes zu Rutheniumatomen (KZ(Ru-H)), jeweils für die oktaedrische und bi-ikosaedrische Struktur von $Ru_{19}H_x^-$	82
8	Vergleich der mittleren NN-Abstände (nächster Nachbarabstand, $NNA(Ru)$) und mittleren Koordinationszahlen (KZ(Ru-Ru)) der Rutheniumatome als auch die mittlere Koordinationszahl des Wasserstoffes zu Rutheniumatomen (KZ(Ru-H)), jeweils für die oktaedrische und bi-ikosaedrische Struktur von $Ru_{14}H_x^-$	83

14 Literaturverzeichnis

- [1] Ralph M Siegel und Edward M Callaway. Francis Crick's Legacy for Neuroscience: Between the α and the Ω . *PLOS Biology*, 2(12), 2004.
- [2] István Hargittai (Herausgeber). *Stereochemical applications of gas-phase electron diffraction*. Methods in stereochemical analysis ; 10. VCH, Weinheim, 1987. ISBN 0-89573-719-1.
- [3] Dudenredaktion (o. J.). „Cluster“ auf Duden online., Abrufdatum: 10.12.2018.
- [4] Masatake Haruta. Size- and support-dependency in the catalysis of gold. *Catalysis Today*, 36(1): 153 – 166, 1997. Copper, Silver and Gold in Catalysis.
- [5] A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.-D. Schneider, H. Häkkinen, R. N. Barnett, und Uzi Landman. When Gold Is Not Noble: Nanoscale Gold Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103(48): 9573–9578, 1999.
- [6] Bokwon Yoon, Hannu Häkkinen, Uzi Landman, Anke S. Wörz, Jean-Marie Antonietti, Stéphane Abbet, Ken Judai, und Ueli Heiz. Charging Effects on Bonding and Catalyzed Oxidation of CO on Au₈ Clusters on MgO. *Science*, 307(5708): 403–407, 2005.
- [7] Ulrich Heiz und Uzi Landman (Herausgeber). *Nanocatalysis*. Nanoscience and Technology. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007. ISBN 978-3-540-32646-5.
- [8] A. Bérces, P. A. Hackett, Li Lian, S. A. Mitchell, und D. M. Rayner. Reactivity of niobium clusters with nitrogen and deuterium. *The Journal of Chemical Physics*, 108(13): 5476–5490, 1998.
- [9] E. K. Parks, G. C. Nieman, K. P. Kerns, und S. J. Riley. The thermodynamics of nitrogen adsorption on nickel clusters: Ni₁₉–Ni₇₁. *The Journal of Chemical Physics*, 108(9): 3731–3739, 1998.
- [10] U. Heiz, A. Sanchez, S. Abbet, und W.-D. Schneider. Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Monodispersed Platinum Clusters: Each Atom Counts. *Journal of the American Chemical Society*, 121(13): 3214–3217, 1999.
- [11] Yang Shi und Kent M. Ervin. Catalytic oxidation of carbon monoxide by platinum cluster anions. *The Journal of Chemical Physics*, 108(5): 1757–1760, 1998.
- [12] E. W. Becker. On the history of cluster beams. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 3(2): 101–107, Jun 1986.
- [13] CBF Haber. Patentschrift DE235421, 1908.
- [14] K. Honkala, A. Hellman, I. N. Remediakis, A. Logadottir, A. Carlsson, S. Dahl, C. H. Christensen, und J. K. Nørskov. Ammonia Synthesis from First-Principles Calculations. *Science*, 307(5709): 555–558, 2005.
- [15] Wioletta Raróg-Pilecka, Elżbieta Miśkiewicz, Dariusz Szmigiel, und Zbigniew Kowalczyk. Structure sensitivity of ammonia synthesis over promoted ruthenium catalysts supported on graphitised carbon. *Journal of Catalysis*, 231(1): 11 – 19, 2005.

- [16] Claus J.H Jacobsen, Søren Dahl, Poul L Hansen, Eric Törnqvist, Lone Jensen, Henrik Topsøe, Dorthe V Prip, Pernille B Møenshaug, und Ib Chorkendorff. Structure sensitivity of supported ruthenium catalysts for ammonia synthesis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 163(1): 19 – 26, 2000.
- [17] Mathias Maier-Borst, Douglas B. Cameron, Mordechai Rokni, und Joel H. Parks. Electron diffraction of trapped cluster ions. *Physical Review A*, 59: R3162–R3165, May 1999.
- [18] Detlef Schooss, Martine N. Blom, Joel H. Parks, Bernd v. Issendorff, Hellmut Haberland, und Manfred M. Kappes. The Structures of Ag_{55}^+ and Ag_{55}^- : Trapped Ion Electron Diffraction and Density Functional Theory. *Nano Letters*, 5(10): 1972–1977, 2005.
- [19] Anne Lechtken. *Elektronenbeugung in der Gasphase zur Strukturbestimmung von Metallclusterionen*. Ph.D. thesis, 2009. Karlsruhe, Univ., Diss., 2009.
- [20] Thomas Peter Fabian Rapps. *Aufklärung der Struktur von Metallclusterionen in der Gasphase mittels Elektronenbeugung*. Ph.D. thesis, Karlsruhe, 2012. Zugl.: Karlsruhe, KIT, Diss., 2012.
- [21] Eugen Waldt, Anna-Sophia Hehn, Reinhart Ahlrichs, Manfred M. Kappes, und Detlef Schooss. Structural evolution of small ruthenium cluster anions. *The Journal of Chemical Physics*, 142(2), 2015.
- [22] Eugen Waldt, Reinhart Ahlrichs, Manfred M. Kappes, und Detlef Schooss. Structures of Medium-Sized Ruthenium Clusters: The Octahedral Motif. *ChemPhysChem*, 15(5): 862–865, 2014.
- [23] Reinhart Ahlrichs Anna-Sophia Hehn. Persönliche Mitteilung, 2016-2018.
- [24] Schaefer Bergmann. *Lehrbuch der Experimentalphysik*, volume 5: Vielteilchen-Systeme. de Gruyter, Berlin, 1992. ISBN 3-11-010978-6.
- [25] D. Cunningham, S. Tsubota, N. Kamijo, und M. Haruta. Preparation and catalytic behavior of subnanometer gold deposited in TiO_2 by vacuum calcination. *Research on chemical intermediates*, 19(1): 1–13, 1993.
- [26] X. Tang, J. Schneider, A. Dollinger, Y. Luo, A. S. Wörz, K. Judai, S. Abbet, Y. D. Kim, G. F. Ganteför, D. H. Fairbrother, U. Heiz, K. H. Bowen, und S. Proch. Very small 'window of opportunity' for generating CO oxidation-active Au_n on TiO_2 . *Physical Chemistry chemical Physics*, 16(14): 6735–6742, 2014.
- [27] J Jortner. Level structure and dynamics of clusters. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry chemical Physics*, 88(3): 188–201, 1984.
- [28] Gabor A. Somorjai. *Introduction to surface chemistry and catalysis*. A Wiley-Interscience publication. Wiley, New York [u.a.], 1994. ISBN 0-471-03192-5.
- [29] Dennis Bumüller. *Entwicklung einer Apparatur für die Herstellung photoelektrochemischer Solarzellen (Synthese)*. Bachelor Thesis, Fachbereich Physik, Universität Konstanz, 2012.
- [30] Dieter Meschede. *Gerthsen Physik*. Springer-LehrbuchSpringerLink : Bücher. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 24. Auflage, 2010. ISBN 978-3-642-12894-3.

- [31] P. Debye. Zerstreung von Röntgenstrahlen. *Annalen der Physik*, 351(6): 809–823, 1915.
- [32] Louis de Broglie. XXXV. A tentative theory of light quanta. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 47(278): 446–458, 1924.
- [33] C. J. Davisson und L. H. Germer. Reflection of Electrons by a Crystal of Nickel. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 14(4): 317–322, 1928.
- [34] H. Mark und R. Wierl. Über Elektronenbeugung am einzelnen Molekül. *Naturwissenschaften*, 18(9): 205–205, Feb 1930.
- [35] Heinz Oberhammer. Die Molekülstruktur des Chlor-Isocyanats ClNCO. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 26(2): 280–286, 1971.
- [36] B. D. Hall, M. Flüeli, D. Reinhard, J.-P. Borel, und R. Monot. An electron diffraction apparatus for studies on small particles in a molecular beam. *Review of Scientific Instruments*, 62(6): 1481–1488, 1991.
- [37] J. H. Parks, S. Pollack, und W. Hill. Cluster experiments in radio frequency Paul traps: Collisional relaxation and dissociation. *The Journal of Chemical Physics*, 101(8): 6666–6685, 1994.
- [38] A. J. C. Wilson und E. Prince. *International tables of crystallography*. Kluwer Academic Publishers, 1999.
- [39] K. Sattler, J. Muehlbach, und E. Recknagel. Generation of Metal Clusters Containing from 2 to 500 Atoms. *Physical Review Letters*, 45: 821–824, Sep 1980.
- [40] T.G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers, und R. E. Smalley et al. Laser production of supersonic metal cluster beams. *Journal of Chemical Physics*, 74/11: 2, 1981.
- [41] H. Haberland, M. Karrais, und M. Mall. A new type of cluster and cluster ion source. *Zeitschrift fuer Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 20: 413–415, 1991.
- [42] David R. Lide (Herausgeber). *CRC handbook of chemistry and physics ; 89*. CRC handbook of chemistry and physics ; 89. CRC Press, Boca Raton [u.a.], 89 ed. Auflage, 2008. ISBN 978-1-4200-6679-1.
- [43] W. C. Wiley und I. H. McLaren. Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution. *Rev Sc Instrum*, 26: 1150–1157, 1955.
- [44] Jürgen H. Gross. *Mass spectrometry : A Textbook*. Springer, Berlin, 2. ed. Auflage, 2011. ISBN 978-3-642-10709-2.
- [45] Wolfgang Paul. Elektromagnetische Käfige für geladene und neutrale Teilchen. *Physikalische Blätter*, 46(7): 227–236, 1990.
- [46] Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik*, volume 3: Atome, Moleküle und Festkörper : mit ... 48 Tabellen, zahlreichen durchgerechneten Beispielen und 151 Übungsaufgaben mit ausführlichen Lösungen of *Springer-Lehrbuch*. Springer, Berlin, 4. Überarb. Aufl. Auflage, 2010. ISBN 978-3-642-03910-2. Richtige Bandbenennung von Bd. 3 teilweise nur auf dem Umschlag Kern-, Teilchen- und Astrophysik.

- [47] Raymond E March. Quadrupole ion trap mass spectrometry: a view at the turn of the century. *International Journal of Mass Spectrometry*, 200(1): 285 – 312, 2000. Volume 200: The state of the field as we move into a new millenium.
- [48] Martine Neelje Blom. *Strukturbestimmung von Silberclusterionen ($Ag_n^{+,-}$, $19 \leq n \leq 79$) mittels Elektronenbeugung in der Gasphase*. Ph.D. thesis, Karlsruhe, 2005.
- [49] R. E. March und J. F. J. Todd (Herausgeber). *Practical aspects of ion trap mass spectrometry*, volume 1: Fundamentals of ion trap mass spectrometry. CRC Press, Boca Raton [u.a.], 1995. ISBN 978-0-8493-4452-7.
- [50] M. Nappi, C. Weil, C.D. Cleven, L.A. Horn, H. Wollnik, und R.G. Cooks. Visual representations of simulated three-dimensional ion trajectories in an ion trap mass spectrometer. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 161(1): 77 – 85, 1997.
- [51] Raymond E. March. An Introduction to Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*, 32(4): 351–369, 1997.
- [52] Shenheng Guan und Alan G. Marshall. Stored waveform inverse Fourier transform (SWIFT) ion excitation in trapped-ion mass spectrometry: Theory and applications. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 157-158: 5 – 37, 1996.
- [53] Ling Chen, Tao Chin Lin Wang, Tom L. Ricca, und Alan G. Marshall. Phase-modulated stored waveform inverse Fourier transform excitation for trapped ion mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 59(3): 449–454, 1987.
- [54] Mattias Kordel. *Fluoreszenzmessungen an gespeicherten Farbstoffmolekülionen in der Gasphase*. Ph.D. thesis, 2007. Karlsruhe, Univ., Diss., 2007.
- [55] Jorge J Moré. *The Levenberg-Marquardt algorithm: implementation and theory*. Springer, 1978.
- [56] *074-555-P1C Transpector MPH OM, Operating Manual*.
- [57] Christian Neiss und Detlef Schooss. Accelerated cluster structure search using electron diffraction data in a genetic algorithm. *Chemical Physics Letters*, 532: 119 – 123, 2012.
- [58] Patrick Weis, Thomas Bierweiler, Stefan Gilb, und Manfred M. Kappes. Structures of small silver cluster cations (Ag_n^+ , $n < 12$): ion mobility measurements versus density functional and MP2 calculations. *Chemical Physics Letters*, 355(3): 355 – 364, 2002.
- [59] Jun Li, Xi Li, Hua-Jin Zhai, und Lai-Sheng Wang. Au_{20} : A Tetrahedral Cluster. *Science*, 299(5608): 864–867, 2003.
- [60] Hannu Häkkinen, Michael Moseler, Oleg Kostko, Nina Morgner, Margarita Astruc Hoffmann, und Bernd v. Issendorff. Symmetry and Electronic Structure of Noble-Metal Nanoparticles and the Role of Relativity. *Physical Review Letters*, 93: 093401, Aug 2004.
- [61] André Fielicke, Andrei Kirilyuk, Christian Ratsch, Jörg Behler, Matthias Scheffler, Gert von Helden, und Gerard Meijer. Structure Determination of Isolated Metal Clusters via Far-Infrared Spectroscopy. *Physical Review Letters*, 93: 023401, 2004.

- [62] C. R. Chris Wang, Stuart Pollack, Tina A. Dahlseid, Geoffrey M. Koretsky, und Manfred M. Kappes. Photodepletion probes of Na₅, Na₆, and Na₇. Molecular dimensionality transition (2D→ 3D)? *The Journal of Chemical Physics*, 96(11): 7931–7937, 1992.
- [63] Detlef Schooss, Stefan Gilb, Julian Kaller, Manfred M. Kappes, Filipp Furche, Andreas Köhn, Klaus May, und Reinhart Ahlrichs. Photodissociation spectroscopy of Ag₄⁺(N₂)_m, m=0–4. *The Journal of Chemical Physics*, 113(13): 5361–5371, 2000.
- [64] L T Wille und J Vennik. Computational complexity of the ground-state determination of atomic clusters. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 18(8): L419, 1985.
- [65] D. M. Deaven und K. M. Ho. Molecular Geometry Optimization with a Genetic Algorithm. *Physical Review Letters*, 75: 288–291, 1995.
- [66] Arnold F. Holleman und Egon Wiberg. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. de Gruyter, Berlin [u.a.], 102. Auflage, 2007. ISBN 978-3-11-017770-1.
- [67] J. Z. Shi, S. N. Piramanayagam, C. S. Mah, H. B. Zhao, J. M. Zhao, Y. S. Kay, und C. K. Pock. Influence of dual-Ru intermediate layers on magnetic properties and recording performance of CoCrPt–SiO₂ perpendicular recording media. *Applied Physics Letters*, 87(22): 222503, 2005.
- [68] Max Appl. *Ammonia, 2. Production Processes*. American Cancer Society, 2011. ISBN 9783527306732.
- [69] Huazhang Liu. *Ammonia Synthesis Catalysts*. World Scientific / Chemical Industry Press, China, 2013.
- [70] Bingyu Lin, Kemei Wei, Jianxin Lin, und Jun Ni. Effect of treatment conditions on ruthenium particle size and ammonia synthesis activity of ruthenium catalyst. *Catalysis Communications*, 39: 14 – 19, 2013.
- [71] R. van Hardeveld und A. van Montfoort. The influence of crystallite size on the adsorption of molecular nitrogen on nickel, palladium and platinum: An infrared and electron-microscopic study. *Surface Science*, 4(4): 396 – 430, 1966.
- [72] Thomas Rapps, Reinhart Ahlrichs, Eugen Waldt, Manfred M. Kappes, und Detlef Schooss. On the Structures of 55-Atom Transition-Metal Clusters and Their Relationship to the Crystalline Bulk. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(23): 6102–6105, 2013.
- [73] M. Lindroos, H. Pfnür, P. Feulner, und D. Menzel. A study of the adsorption sites of hydrogen on Ru(001) at saturation coverage by electron reflection. *Surface Science*, 180(1): 237 – 251, 1987.
- [74] M. Y. Chou und James R. Chelikowsky. First-principles study of hydrogen adsorption on Ru(0001): Possible occupation of subsurface sites. *Physical Review Letters*, 59: 1737–1740, 1987.
- [75] P Feulner und D Menzel. The adsorption of hydrogen on ruthenium (001): Adsorption states, dipole moments and kinetics of adsorption and desorption. *Surface Science*, 154(2): 465 – 488, 1985.

- [76] M. A. Kuzovnikov und M. Tkacz. Synthesis of ruthenium hydride. *Physical Review B*, 93: 064103, Feb 2016.
- [77] Kohei Kusada, Hirokazu Kobayashi, Tomokazu Yamamoto, Syo Matsumura, Naoya Sumi, Katsutoshi Sato, Katsutoshi Nagaoka, Yoshiki Kubota, und Hiroshi Kitagawa. Discovery of Face-Centered-Cubic Ruthenium Nanoparticles: Facile Size-Controlled Synthesis Using the Chemical Reduction Method. *Journal of the American Chemical Society*, 135(15): 5493–5496, 2013.
- [78] Naghi Saadatjou, Ali Jafari, und Saeed Sahebdehfar. Ruthenium Nanocatalysts for Ammonia Synthesis: A Review. *Chemical Engineering Communications*, 202(4): 420–448, 2015.
- [79] Romain Berthoud, Pierre Délichère, David Gajan, Wayne Lukens, Katrin Pelzer, Jean-Marie Basset, Jean-Pierre Candy, und Christophe Copéret. Hydrogen and oxygen adsorption stoichiometries on silica supported ruthenium nanoparticles. *Journal of Catalysis*, 260(2): 387 – 391, 2008.
- [80] Iker del Rosal, Lionel Truffandier, Romuald Poteau, und Iann C. Gerber. A Density Functional Theory Study of Spectroscopic and Thermodynamic Properties of Surface Hydrides on Ru (0001) Model Surface: The Influence of the Coordination Modes and the Coverage. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(5): 2169–2178, 2011.
- [81] L. Xu, H.Y. Xiao, und X.T. Zu. Hydrogen adsorption on Ru(001) surface from density-functional periodic calculations. *Chemical Physics*, 315(1): 155 – 160, 2005.
- [82] Aleix Comas-Vives, Karol Furman, David Gajan, M. Cem Akatay, Anne Lesage, Fabio H. Ribeiro, und Christophe Copéret. Predictive morphology, stoichiometry and structure of surface species in supported Ru nanoparticles under H₂ and CO atmospheres from combined experimental and DFT studies. *Physical Chemistry chemical Physics*, 18: 1969–1979, 2016.
- [83] Lucy Cusinato, Luis M. Martínez-Prieto, Bruno Chaudret, Iker del Rosal, und Romuald Poteau. Theoretical characterization of the surface composition of ruthenium nanoparticles in equilibrium with syngas. *Nanoscale*, 8: 10974–10992, 2016.
- [84] Torsten Gutmann, Bernadeta Walaszek, Xu Yeping, Maria Wächtler, Iker del Rosal, Anna Grünberg, Romuald Poteau, Rosa Axet, Guy Lavigne, Bruno Chaudret, Hans-Heinrich Limbach, und Gerd Buntkowsky. Hydrido-Ruthenium Cluster Complexes as Models for Reactive Surface Hydrogen Species of Ruthenium Nanoparticles. Solid-State 2H NMR and Quantum Chemical Calculations. *Journal of the American Chemical Society*, 132(33): 11759–11767, 2010.
- [85] Gui-Xian Ge, Hong-Xia Yan, Qun Jing, und You-Hua Luo. Theoretical Study of Hydrogen Adsorption on Ruthenium Clusters. *Journal of Cluster Science*, 22(3): 473, 2011.
- [86] Keisuke Takahashi, Shigehito Isobe, und Somei Ohnuki. The stabilization of Fe, Ru, and Os clusters upon hydrogenation. *RSC Advances*, 3: 21841–21847, 2013.
- [87] Iker del Rosal, Maxime Mercy, Iann C. Gerber, und Romuald Poteau. Ligand-Field Theory-Based Analysis of the Adsorption Properties of Ruthenium Nanoparticles. *ACS Nano*, 7(11): 9823–9835, 2013.

- [88] Dennis Bumüller, Anna-Sophia Hehn, Eugen Waladt, Reinhart Ahlrichs, Manfred M. Kappes, und Detlef Schooss. Ruthenium Cluster Structure Change Induced by Hydrogen Adsorption: Ru_{19}^- . *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(20): 10645–10652, 2017.
- [89] B. Hammer und J.K. Nørskov. Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces. *Surface Science*, 343(3): 211 – 220, 1995.
- [90] Romuald Poteau. Persönliche Mitteilung, 2017-2018.
- [91] Detlef Schooß. Persönliche Mitteilung, 2015-2018.
- [92] Chenggang Zhou, Jinping Wu, Aihua Nie, Robert C. Forrey, Akitomo Tachibana, und Hansong Cheng. On the Sequential Hydrogen Dissociative Chemisorption on Small Platinum Clusters: A Density Functional Theory Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(34): 12773–12778, 2007.
- [93] John Emsley. *Die Elemente*. de Gruyter, Berlin, 1994. ISBN 3-11-013689-9.
- [94] Robert J. Farrauto und Ronald M. Heck. Catalytic converters: state of the art and perspectives. *Catalysis Today*, 51(3): 351 – 360, 1999.
- [95] George W. Huber, Randy D. Cortright, und James A. Dumesic. Renewable Alkanes by Aqueous-Phase Reforming of Biomass-Derived Oxygenates. *Angewandte Chemie*, 116(12): 1575–1577, 2004.
- [96] Gerhard Ertl (Herausgeber). *Handbook of heterogeneous catalysis*. Wiley Interscience online books. WILEY-VCH, Weinheim, 2., completely rev. and enl. ed. Auflage, 2008. ISBN 978-3-527-61004-4.
- [97] Aicheng Chen und Peter Holt-Hindle. Platinum-Based Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications. *Chemical Reviews*, 110(6): 3767–3804, 2010.
- [98] Hubert A. Gasteiger, Shyam S. Kocha, Bhaskar Sompalli, und Frederick T. Wagner. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Applied Catalysis B: Environmental*, 56(1): 9 – 35, 2005. Fuel processing and PEM Fuel Cells: advanced catalysts, adsorbents and electrocatalysts.
- [99] Erik Schmidt, Angelo Vargas, Tamas Mallat, und Alfons Baiker. Shape-Selective Enantioselective Hydrogenation on Pt Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 131(34): 12358–12367, 2009.
- [100] Gabor A. Somorjai, Heinz Frei, und Jeong Y. Park. Advancing the Frontiers in Nanocatalysis, Biointerfaces, and Renewable Energy Conversion by Innovations of Surface Techniques. *Journal of the American Chemical Society*, 131(46): 16589–16605, 2009.
- [101] Stefan Vajda, Michael J Pellin, Jeffrey P Greeley, Christopher L Marshall, Larry A Curtiss, Gregory A Ballentine, Jeffrey W Elam, Stephanie Catillon-Mucherie, Paul C Redfern, Faisal Mehmood, et al.. Subnanometre platinum clusters as highly active and selective catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane. *Nature materials*, 8(3): 213, 2009.

- [102] Kimihisa Yamamoto, Takane Imaoka, Wang-Jae Chun, Osamu Enoki, Hideaki Katoh, Masahiro Takenaga, und Atsunori Sono. Size-specific catalytic activity of platinum clusters enhances oxygen reduction reactions. *Nature chemistry*, 1(5): 397, 2009.
- [103] Takane Imaoka, Hirokazu Kitazawa, Wang-Jae Chun, Saori Omura, Ken Albrecht, und Kimihisa Yamamoto. Magic Number Pt₁₃ and Misshapen Pt₁₂ Clusters: Which One is the Better Catalyst? *Journal of the American Chemical Society*, 135(35): 13089–13095, 2013.
- [104] Takane Imaoka, Hirokazu Kitazawa, Wang-Jae Chun, und Kimihisa Yamamoto. Finding the Most Catalytically Active Platinum Clusters With Low Atomicity. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(34): 9810–9815, 2015.
- [105] Markus Nesselberger, Melanie Roefzaad, R Fayçal Hamou, P Ulrich Biedermann, Florian F Schweinberger, Sebastian Kunz, Katrin Schloegl, Gustav KH Wiberg, Sean Ashton, Ueli Heiz, et al.. The effect of particle proximity on the oxygen reduction rate of size-selected platinum clusters. *Nature materials*, 12(10): 919, 2013.
- [106] Federico Calle-Vallejo, José I. Martínez, Juan M. García-Lastra, Philippe Sautet, und David Loffreda. Fast Prediction of Adsorption Properties for Platinum Nanocatalysts with Generalized Coordination Numbers. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(32): 8316–8319, 2014.
- [107] Federico Calle-Vallejo, Jakub Tymoczko, Viktor Colic, Quang Huy Vu, Marcus D. Pohl, Karina Morgenstern, David Loffreda, Philippe Sautet, Wolfgang Schuhmann, und Aliaksandr S. Bandarenka. Finding optimal surface sites on heterogeneous catalysts by counting nearest neighbors. *Science*, 350(6257): 185–189, 2015.
- [108] Anderson S Chaves, Maurício J Piotrowski, und Juarez L F Da Silva. Evolution of the structural, energetic, and electronic properties of the 3d, 4d, and 5d transition-metal clusters (30 TM_n systems for n = 2-15): a density functional theory investigation. *Physical Chemistry chemical Physics*, 19 23: 15484–15502, 2017.
- [109] Rui Li, Marc Odunlami, und Philippe Carbonnière. Low-lying Pt_n cluster structures (n=6–10) from global optimizations based on DFT potential energy surfaces: Sensitivity of the chemical ordering with the functional. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1107: 136 – 141, 2017.
- [110] Victor Fung und De-en Jiang. Exploring Structural Diversity and Fluxionality of Pt_n (n = 10–13) Clusters from First-Principles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(20): 10796–10802, 2017.
- [111] Vijay Kumar und Yoshiyuki Kawazoe. Evolution of atomic and electronic structure of Pt clusters: Planar, layered, pyramidal, cage, cubic, and octahedral growth. *Physical Review B*, 77: 205418, 2008.
- [112] Ilker Demiroglu, Kezi Yao, Heider A Hussein, und Roy L. Johnston. DFT Global Optimization of Gas-Phase Subnanometer Ru–Pt Clusters. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(20): 10773–10780, 2017.

- [113] Laurens K. Verheij, Markus B. Hugenschmidt, A. Brad Anton, Bene Poelsema, und George Comsa. A molecular beam study of the interaction between hydrogen and the Pt(111) surface. *Surface Science*, 210(1): 1 – 26, 1989.
- [114] Konrad Koszinowski, Detlef Schröder, und Helmut Schwarz. Reactivity of Small Cationic Platinum Clusters. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(25): 4999–5006, 2003.
- [115] Christian Kerpel, Dan J. Harding, David M. Rayner, und André Fielicke. Small Platinum Cluster Hydrides in the Gas Phase. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(34): 8230–8237, 2013.
- [116] Mats Andersson und Arne Rosén. Catalytic oxidation of hydrogen on free platinum clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 117(15): 7051–7054, 2002.
- [117] Christophe Mager-Maury, Gaëtan Bonnard, Céline Chizallet, Philippe Sautet, und Pascal Raybaud. H₂-Induced Reconstruction of Supported Pt Clusters: Metal–Support Interaction versus Surface Hydride. *ChemCatChem*, 3(1): 200–207, 2011.
- [118] Liang Chen, Alan C. Cooper, Guido P. Pez, und Hansong Cheng. Density Functional Study of Sequential H₂ Dissociative Chemisorption on a Pt₆ Cluster. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(14): 5514–5519, 2007.
- [119] Stephan Kohaut. Persönliche Mitteilung, 2016-2018.
- [120] Chenggang Zhou, Shujuan Yao, Jinping Wu, Liang Chen, Robert R Forrey, und Hansong Cheng. Sequential H₂ Chemisorption and H Desorption on Icosahedral Pt₁₃ and Pd₁₃ Clusters: A Density Functional Theory Study. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 6(6): 1320–1327, 2009.
- [121] Filipp Furche, Reinhart Ahlrichs, Patrick Weis, Christoph Jacob, Stefan Gilb, Thomas Bierweiler, und Manfred M. Kappes. The structures of small gold cluster anions as determined by a combination of ion mobility measurements and density functional calculations. *The Journal of Chemical Physics*, 117(15): 6982–6990, 2002.
- [122] Stefan Gilb, Kerstin Jacobsen, Detlef Schooss, Filipp Furche, Reinhart Ahlrichs, und Manfred M. Kappes. Electronic photodissociation spectroscopy of Au_n⁻·Xe (n=7-11) versus time-dependent density functional theory prediction. *The Journal of Chemical Physics*, 121(10): 4619–4627, 2004.
- [123] Detlef Schooss, Patrick Weis, Oliver Hampe, und Manfred M. Kappes. Determining the size-dependent structure of ligand-free gold-cluster ions. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 368(1915): 1211–1243, 2010.
- [124] Mikael P. Johansson, Anne Lechtken, Detlef Schooss, Manfred M. Kappes, und Filipp Furche. 2D-3D transition of gold cluster anions resolved. *Physical Review A*, 77: 053202, May 2008.
- [125] Anne Lechtken, Christian Neiss, Manfred M Kappes, und Detlef Schooss. Structure determination of gold clusters by trapped ion electron diffraction: Au₁₄⁻-Au₁₉⁻. *Physical Chemistry chemical Physics*, 11: 4344–50, 07 2009.

- [126] Mikael P. Johansson, Dage Sundholm, und Juha Vaara. Au₃₂: A 24-Carat Golden Fullerene. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(20): 2678–2681, 2004.
- [127] X. Gu, M. Ji, S. H. Wei, und X. G. Gong. Au_N clusters (N = 32, 33, 34, 35): Cagelike structures of pure metal atoms. *Physical Review B*, 70: 205401, Nov 2004.
- [128] Yi Gao und Xiao Cheng Zeng. Au₄₂: An Alternative Icosahedral Golden Fullerene Cage. *Journal of the American Chemical Society*, 127(11): 3698–3699, 2005.
- [129] Min Ji, Xiao Gu, Xi Li, Xingao Gong, Jun Li, und Lai-Sheng Wang. Experimental and Theoretical Investigation of the Electronic and Geometrical Structures of the Au₃₂ Cluster. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(43): 7119–7123, 2005.
- [130] Abraham F. Jalbout, Flavio F. Contreras-Torres, Luis A. Pérez, und Ignacio L. Garzón. Low-Symmetry Structures of Au₃₂^Z (Z = +1, 0, -1) Clusters. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(3): 353–357, 2008.
- [131] Anne Lechtken, Detlef Schooss, Jason R. Stairs, Martine N. Blom, Filipp Furche, Nina Morgner, Oleg Kostko, Bernd von Issendorff, und Manfred M. Kappes. Au₃₄⁻: A Chiral Gold Cluster? *Angewandte Chemie International Edition*, 46(16): 2944–2948, 2007.
- [132] Nan Shao, Wei Huang, Yi Gao, Lei-Ming Wang, Xi Li, Lai-Sheng Wang, und Xiao Cheng Zeng. Probing the Structural Evolution of Medium-Sized Gold Clusters: Au_n⁻ (n = 27–35). *Journal of the American Chemical Society*, 132(18): 6596–6605, 2010.
- [133] Jorge Vargas. Persönliche Mitteilung, 2017–2018.
- [134] Norman N. Greenwood. *Chemistry of the elements*. Butterworth-Heinemann, Amsterdam, second edition Auflage, 1997. ISBN 978-0-08-050109-3.
- [135] M. E. Geusic, R. R. Freeman, und M. A. Duncan. Neutral and ionic clusters of antimony and bismuth: A comparison of magic numbers. *The Journal of Chemical Physics*, 89(1): 223–229, 1988.
- [136] Mark L. Polak, Joe Ho, Gustav Gerber, und W. C. Lineberger. Photoelectron spectroscopy of negatively charged bismuth clusters: Bi₂⁻, Bi₃⁻, and Bi₄⁻. *The Journal of Chemical Physics*, 95(5): 3053–3063, 1991.
- [137] M. Gausa, R. Kaschner, G. Seifert, J. H. Faehrmann, H. O. Lutz, und K.-H. Meiwes-Broer. Photoelectron investigations and density functional calculations of anionic Sb_n⁻ and Bi_n⁻ clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 104(24): 9719–9728, 1996.
- [138] Lai-Sheng Wang, Y. T. Lee, D. A. Shirley, K. Balasubramanian, und P. Feng. Photoelectron spectroscopy and electronic structure of clusters of the group V elements. I. Dimers. *The Journal of Chemical Physics*, 93(9): 6310–6317, 1990.
- [139] K. Balasubramanian. Spectroscopic constants and potential-energy curves of heavy p-block dimers and trimers. *Chemical Reviews*, 90(1): 93–167, 1990.
- [140] K. Balasubramanian und Dai-Wei Liao. Spectroscopic constants and potential energy curves of Bi₂ and Bi₂⁻. *The Journal of Chemical Physics*, 95(5): 3064–3073, 1991.

- [141] Hongxing Zhang und K. Balasubramanian. Electronic structure of the group V tetramers (P_4 - Bi_4). *The Journal of Chemical Physics*, 97(5): 3437–3444, 1992.
- [142] Liming Gao, Pinglin Li, Heqiang Lu, S. F. Li, und Z. X. Guo. Size- and charge-dependent geometric and electronic structures of Bi_n (Bi_n^-) clusters ($n=2-13$) by first-principles simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 128(19): 194304, 2008.
- [143] H. K. Yuan, H. Chen, A. L. Kuang, Y. Miao, und Z. H. Xiong. Density-functional study of small neutral and cationic bismuth clusters Bi_n and Bi_n^+ ($n=2-24$). *The Journal of Chemical Physics*, 128(9): 094305, 2008.
- [144] Song Zhang, Hong Kuan Yuan, Hong Chen, An Long Kuang, und Bo Wu. Electric dipole moments and polarizabilities of small Bi_n ($n = 2-24, 40, 80$) clusters. *physica status solidi (b)*, 249(1): 62–68, 2012.
- [145] Rebecca Kelting, Alexander Baldes, Ulrike Schwarz, Thomas Rapps, Detlef Schooss, Patrick Weis, Christian Neiss, Florian Weigend, und Manfred M. Kappes. Structures of small bismuth cluster cations. *The Journal of Chemical Physics*, 136(15): 154309, 2012.
- [146] Rebecca Kelting. *Strukturen und Fragmentationsverhalten massenselektierter Blei-, Bismut- und Lanthanclusterionen*. Ph.D. thesis, 2012. Karlsruhe, KIT, Diss., 2012.
- [147] Florian Weigend. Persönliche Mitteilung, 2017-2018.
- [148] J. M. Jia, G. B. Chen, D. N. Shi, und B. L. Wang. Structural and electronic properties of Bi_n ($n = 2-14$) clusters from density-functional calculations. *The European Physical Journal D*, 47(3): 359–365, May 2008.
- [149] Masahiro Shibuta, Tsutomu Ohta, Masato Nakaya, Hironori Tsunoyama, Toyooki Eguchi, und Atsushi Nakajima. Chemical Characterization of an Alkali-Like Superatom Consisting of a Ta-Encapsulating Si_{16} Cage. *Journal of the American Chemical Society*, 137(44): 14015–14018, 2015.
- [150] Kenneth Hedberg, Lise Hedberg, Donald S. Bethune, C. A. Brown, H. C. Dorn, Robert D. Johnson, und M. De Vries. Bond Lengths in Free Molecules of Buckminsterfullerene, C_{60} , from Gas-Phase Electron Diffraction. *Science*, 254(5030): 410–412, 1991.

Publikationsliste

1. Xin Tang, Dennis Bumüller, Alane Lim, John Schneider, Ulrich Heiz, Gerd Ganteför, D. Howard Fairbrother, and Kit H. Bowen. **Catalytic Dehydration of 2-Propanol by Size-Selected $(\text{WO}_3)_n$ and $(\text{MoO}_3)_n$ Metal Oxide Clusters.** *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (50), 29278-29286, 2014.
2. Dennis Bumüller, Anna-Sophia Hehn, Eugen Waladt, Reinhart Ahlrichs, Manfred M. Kappes, and Detlef Schooss. **Ruthenium Cluster Structure Change Induced by Hydrogen Adsorption: Ru_{19}^- .** *The Journal of Physical Chemistry C*, 121 (20), 10645-10652, 2017.