



---

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
in der Helmholtz-Gemeinschaft

---

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 7153

**Strukturbestimmung  
von Silberclusterionen  
( $\text{Ag}_n^{+,-}$ ,  $19 \leq n \leq 79$ )  
mittels Elektronenbeugung  
in der Gasphase**

**M. N. Blom**

**Institut für Nanotechnologie**

**Juni 2005**



**Forschungszentrum Karlsruhe**  
In der Helmholtz-Gemeinschaft  
Wissenschaftliche Berichte  
FZKA 7153

**Strukturbestimmung von Silberclusterionen**  
**( $\text{Ag}_n^{+,-}$ ,  $19 \leq n \leq 79$ )**  
**mittels Elektronenbeugung in der Gasphase**

**Martine N. Blom**

Institut für Nanotechnologie

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2005

**Impressum der Print-Ausgabe:**

**Als Manuskript gedruckt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

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

**ISSN 0947-8620**

**urn:nbn:de:0005-071534**

# **Strukturbestimmung von Silberclusterionen**

**(Ag<sub>n</sub><sup>+, -</sup>, 19 ≤ n ≤ 79)**

**mittels Elektronenbeugung in der Gasphase**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

**DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN**

**(Dr. rer. Nat.)**

der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften der

Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte

**DISSERTATION**

von

**Martine N. Blom**

aus Leiden (Niederlande)

Dekan: Prof. Dr. M. M. Kappes

Referent: Prof. Dr. M. M. Kappes

Korreferent: Prof. Dr. M. M. Ahlrichs

Tag der mündlichen Prüfung: 25.04.05



## Zusammenfassung

Seit über zwanzig Jahren werden die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Metallclustern experimentell untersucht. Dennoch sind unter anderem die starke Abhängigkeit der Schmelzpunkte und der katalytischen Eigenschaften von der Größe der Cluster bis heute weitgehend unverstanden. Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die Strukturaufklärung von massenselektierten Silberclusterionen, als erster Schritt hin zu einem besseren Verständnis der interessanten physikalischen und chemischen Eigenschaften von Metallclustern.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine TIED-Apparatur („Trapped Ion Electron Diffraction“) zur strukturellen Untersuchung massenselektierter Metallclusterionen mittels Elektronenbeugung in der Gasphase aufgebaut. So war erstmals die direkte Untersuchung der geometrischen Strukturen massenselektierter Silberclusterionen in einem Größenbereich zwischen 19 und 79 Atomen möglich. Zur Interpretation der experimentellen Daten wurden RIDFT-Rechnungen durchgeführt. Die experimentellen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten der untersuchten Silberclusterionen können mit ikosaedrischen und dekaedrischen Modellstrukturen erklärt werden. Alle berechneten fcc-Strukturen (Festkörperstruktur der Silbers) können experimentell eindeutig ausgeschlossen werden.  $\text{Ag}_{19}^+$  besitzt die Struktur eines  $\text{Ag}_{13}$ -Ikosaeders mit 6 zusätzlichen Atomen auf der Oberfläche. Die TIED-Daten des  $\text{Ag}_{38}^+$ -Clusters weisen keine direkte Übereinstimmung mit einem bestimmten dekaedrischen oder ikosaedrischen Isomer auf. Die mittels empirischer Potentiale vorausgesagte Grundzustandsstruktur des fcc-Oktaeders kann ausgeschlossen werden. Sowohl die experimentellen als auch die theoretischen Daten lassen darauf schließen, dass im Experiment ( $T = 95 \text{ K}$ ) mehrere Isomere des  $\text{Ag}_{38}^+$ -Clusters nebeneinander vorliegen. Die Strukturen im Größenbereich zwischen 43 und 59 Atomen basieren auf der Struktur des  $\text{Ag}_{55}$ -Ikosaeders. Die TIED-Daten der Cluster  $\text{Ag}_{75}^+$  und  $\text{Ag}_{79}^+$  können ebenfalls mit einer ikosaedrischen Modellstruktur erklärt werden. Im Falle des  $\text{Ag}_{75}^+$  kann die mittels empirischer Potentiale vorausgesagte  $D_{5h}$ -Struktur (Marks-Dekaeder) ausgeschlossen werden, das Vorliegen anderer dekaedrischer und ikosaedrischer Strukturen ist jedoch möglich.

## Abstract

### Structure Determination of Silver Cluster Ions ( $\text{Ag}_n^{+}$ , $19 \leq n \leq 79$ ) by Trapped Ion Electron Diffraction

For more than two decades the physical and chemical properties of metal clusters have been investigated. However, the strong dependence of e.g. the melting points and the catalytic properties on the cluster size are still not understood. This work is focused on determining the structure of mass selected silver cluster ions to contribute to the better understanding of the physical and chemical properties of metal clusters.

A TIED („Trapped Ion Electron Diffraction“) apparatus was built to determine the structure of mass selected cluster ions in gas phase by electron diffraction. For the first time, the geometric structure of mass selected silver clusters have been investigated in the size range of 19 to 79 atoms. The interpretation of the experimental data is accomplished by model structures of RIDFT calculations. For all clusters sizes the resulting experimental data can be explained by icosahedral or decahedral structures. All face centered cubic (fcc) model structures (bulk structure of silver) can be excluded. The structure of  $\text{Ag}_{19}^{+}$  consists of an  $\text{Ag}_{13}$  icosahedron with 6 additional atoms on the surface. The TIED data of the  $\text{Ag}_{38}^{+}$  cluster do not agree directly with any of the calculated icosahedral or decahedral isomers. The structure of the fcc octahedron predicted by empirical potentials can be excluded. Both the experimental and the theoretical data suggest the existence of an isomeric mixture at the working temperature of 95 K. In the size range of 43 to 59 atoms the structures are based on the closed shell  $\text{Ag}_{55}$  icosahedron. The TIED data of  $\text{Ag}_{75}^{+}$  und  $\text{Ag}_{79}^{+}$  can also be explained by an icosahedron based structure. In the case of the  $\text{Ag}_{75}^{+}$  cluster the Marks decahedron predicted by empirical potentials can be excluded, however, the existence of other icosahedral or decahedral structures is possible.

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Elektronenbeugung in der Gasphase</b>	<b>4</b>
2.1 Streutheorie nach der Partialwellenmethode	5
2.3 Beugung am starren Molekül	8
2.4 Beugung an einem schwingungsangeregten Molekül	10
2.4.1 Dimer	10
2.3.2 mehratomiges Molekül	11
<b>3. Experimenteller Aufbau</b>	<b>14</b>
3.1 Vakuumsystem	15
3.2 Ionenquellen	16
3.2.1 Magnetronsputterquelle	17
3.2.2 Elektronenstoßquelle	19
3.3 Ionenoptik	21
3.3.1 Elektrostatische Linsen und $xy$ -Ablenker	21
3.3.2 Quadrupolumlenker	22
3.4 Flugzeitmassenspektrometer	24
3.4.1 Funktionsweise des Flugzeitmassenspektrometers	24
3.4.2 Experimenteller Aufbau des TOF-MS	26
3.5 Streukammer	28
3.5.1 Quadrupol-Ionenfalle (Paulfalle)	29
3.5.2 Elektronenkanone	41
3.5.3 Elektronendetektor	42
3.5.4 Ablauf und die Ansteuerung des Beugungsexperiments	43
<b>4. Auswertung</b>	<b>46</b>
4.1 Eichung der Elektronenkanone	46
4.2 Methoden zur Strukturberechnung	48
4.2.1 Dichtefunktionalrechnungen	49
4.2.2 Monte Carlo-Simulationen	51
4.3 TIED-Daten	52
4.3.1 Beugungsintensität $I(s)$	52
4.3.2 Experimentelle Reduzierte Molekulare Beugungsintensität $sM^{exp.}(s)$	54
4.3.3 Vergleich zwischen $sM^{exp.}(s)$ und $sM^{theo.}(s)$	56
4.3.3 Fehlerbetrachtung	60
<b>5. Strukturen von Silberclustern (<math>Ag_n^{+,-}</math>, <math>19 &lt; n &lt; 79</math>)</b>	<b>66</b>
5.1 $Ag_{55}^+$ , $Ag_{55}^-$	67
5.1.1 $Ag_{55}^+$	67
5.1.2 $Ag_{55}^-$	70
5.1.3 Diskussion	73
5.2 $Ag_{54}^+$ , $Ag_{56}^-$ , $Ag_{59}^{+/-}$	74
5.2.1 $Ag_{54}^+$	75
5.2.2 $Ag_{56}^-$	78
5.2.3 $Ag_{59}^+$	83
5.2.4 $Ag_{59}^-$	86
5.2.5 Diskussion	89

5.3 $\text{Ag}_{19}^+$	91
5.3.1 Ergebnisse der Dichtefunktionalrechnungen	91
5.3.2 TIED-Daten	93
5.3.3 Diskussion	96
5.4 $\text{Ag}_{38}^+$	98
5.4.1 Ergebnisse der Dichtefunktionalrechnungen	98
5.4.2 TIED-Daten	99
5.4.3 Diskussion	102
5.6 $\text{Ag}_{75}^+$	104
5.6.1 Ergebnisse der Dichtefunktionalrechnungen	104
5.6.2 TIED-Daten	105
5.6.3 Diskussion	107
5.7 $\text{Ag}_{79}^+$	108
5.7.1 Ergebnisse der Dichtefunktionalrechnungen	108
5.7.2 TIED-Daten	109
5.7.3 Diskussion	112
5.5 $\text{Ag}_{36}^+$ - $\text{Ag}_{43}^+$ , $\text{Ag}_{55}^+$ : Rowland Institute	112
5.5.1 $\text{Ag}_{36}^+$	113
5.5.2 $\text{Ag}_{37}^+$	114
5.5.4 $\text{Ag}_{39}^+$	116
5.5.5 $\text{Ag}_{43}^+$	118
5.5.6 $\text{Ag}_n^+$ ( $n = 40, 41, 42$ )	120
5.5.7 Diskussion	121
<b>6. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>123</b>
<b>7. Anhang</b>	<b>125</b>
7.1 Experimenteller Aufbau am Rowland Institute at Harvard	125
7.2 Monte Carlo-Rechnungen	127
7.2.1 Kanonisches Ensemble	128
7.2.2 Wärmekapazität	129
7.2.3 Schmelzpunktbestimmung nach der TIED-Methode	130
7.3 Parameter $k_s$ , $L$ und $S_c$	132
<b>8. Literaturverzeichnis</b>	<b>135</b>

# 1. Einleitung

Metallcluster stellen das Verbindungsglied zwischen dem Metallatom und dem Festkörper dar. Seit über zwanzig Jahren werden die physikalischen und chemischen Eigenschaften von massenselektierten Metallclustern experimentell untersucht<sup>1</sup>. Trotzdem ist unter anderem die starke Abhängigkeit der Schmelzpunkte und der katalytischen Eigenschaften von der Größe der Cluster bis heute weitgehend unverstanden<sup>2,3,4</sup>. Diese Eigenschaften sind direkt mit der geometrischen Struktur verknüpft. Folglich ist die Untersuchung der geometrischen Struktur ein erster Schritt hin zu einem besseren Verständnis der interessanten physikalischen und chemischen Eigenschaften von Metallclustern.

Bereits seit den siebziger Jahren ist bekannt, dass die geometrische Struktur eines Clusters oftmals nicht einem Ausschnitt aus dem Festkörper entspricht. Zahlreiche Experimente belegen die Existenz ikosaedrischer und dekaedrischer Strukturen, die aufgrund fehlender Translationssymmetrie keinen Festkörper aufbauen können<sup>5,6</sup>. Im Falle der neutralen Silbercluster konnten Reinhard *et. al.* mittels Elektronenbeugung an einem nicht massenselektierten Strahl neben der kubisch-flächenzentrierten (fcc: „face centered cubic“) Struktur des Silberfestkörpers auch ikosaedrische Strukturen nachweisen<sup>7</sup>. Diese Strukturtypen wurden ebenfalls bei der Untersuchung großer Silbercluster (> 3nm) auf einer Oberfläche mittels Transmissionselektronenmikroskopie gefunden<sup>7</sup>. Diese experimentellen Methoden untersuchen simultan einen breiten Größenbereich und ermöglichen daher nicht die Aufklärung der Struktur eines Clusters mit einer bestimmten Atomzahl.

In theoretischen Studien werden meist die Strukturen neutraler Silbercluster mit Hilfe empirischer Vielkörperpotentiale berechnet<sup>8,9,10</sup>. Sie zeigen je nach Größe der Cluster ikosaedrische, dekaedrische und fcc-Strukturen als stabilste Formen. Dichtefunktionalmethoden wurden in der Vergangenheit ausschließlich zur Untersuchung kleiner Cluster  $Ag_n$  ( $n \leq 13$ )<sup>11,12,13,14</sup> und spezieller Clustergrößen mit einer hohen Symmetrie verwendet ( $n = 55, 135$ )<sup>15,16</sup>.

Es existieren bereits experimentelle Methoden zur Strukturbestimmung von Metallclusterionen mit einer bestimmten Atomzahl. In der Vergangenheit dienten vor allem die elektronische und vibronische Photodissoziationspektroskopie<sup>17,18,19,20</sup>, die Photoelektronenspektroskopie<sup>21,22</sup> und Ionenmobilitätsmessungen<sup>23,24</sup> in Kombination mit

theoretischen Untersuchungen zur Strukturaufklärung von massenselektierten Clustern. Die Photoelektronenspektren der Gruppe um B. von Issendorff lassen z.B. auf eine ikosaedrische Struktur des  $\text{Ag}_{55}^-$ -Clusters schließen<sup>16</sup>. Das gemessene Spektrum, welches in erster Näherung der Zustandsdichte der Elektronen in einem Cluster entspricht, ermöglicht aber nur in solchen hochsymmetrischen Ausnahmefällen eine Bestimmung der Struktur. Die Strukturen kleiner Silbercluster ( $\text{Ag}_n^+$ ,  $n < 12$ ) konnten durch die Analyse der mittels Ionenmobilitätsmessungen erhaltenen Stoßquerschnitte aufgeklärt werden<sup>13</sup>. Die möglichen Strukturisomere großer dreidimensionaler Cluster weisen nahezu gleiche Stoßquerschnitte auf, daher sind Ionenmobilitätsmessungen zur Strukturbestimmung großer Cluster nicht geeignet.

Am Rowland Institute at Harvard (Cambridge, USA) wurde von Joel H. Parks und Mitarbeitern die TIED-Methode („Trapped Ion Electron Diffraction“) zur Strukturbestimmung von massenselektierten Clustern in der Gasphase entwickelt und zur Untersuchung von  $\text{C}_{60}^+$  und von  $(\text{CsI})_n\text{Cs}^+$ -Clustern ( $n = 30 - 39$ ) erfolgreich angewendet<sup>25,26</sup>. Hierzu werden die Ionen zunächst in einer Quadrupol-Ionenfalle gespeichert und bezüglich ihres Masse- zu Ladungsverhältnisses selektiert. Die Strukturbestimmung wird dann durch Elektronenbeugung an diesen  $10^4 - 10^6$  gespeicherten Ionen realisiert. Das Beugungsbild enthält die Verteilung der atomaren Abstände im Cluster. Die TIED-Methode stellt folglich eine direkte Methode zur Untersuchung der Struktur eines massenselektierten Clusters dar. Drei Forschungsaufenthalte in der Gruppe von Joel H. Parks ermöglichten mir das Erwerben der grundlegenden Kenntnisse der TIED-Methode.

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde eine ähnliche TIED-Anlage am Institut für Nanotechnologie des Forschungszentrums Karlsruhe zur Untersuchung von Metallclusterionen aufgebaut und im Hinblick auf die Nachweisempfindlichkeit weiterentwickelt. Die Metallclusterionen werden in einer von Haberland und Mitarbeitern entwickelten Magnetronsputtergasaggregationsquelle generiert<sup>27</sup>. Die Temperatur der Cluster kann mit Hilfe eines Kühl- und Heizsystems der Quadrupol-Ionenfalle zwischen 95 und 450 K variiert werden. Die Thermalisierung der gespeicherten Ionen wird durch Stöße mit Heliumgas (Partialdruck  $10^{-3}$  mbar) und Schwarzkörperstrahlung gewährleistet.

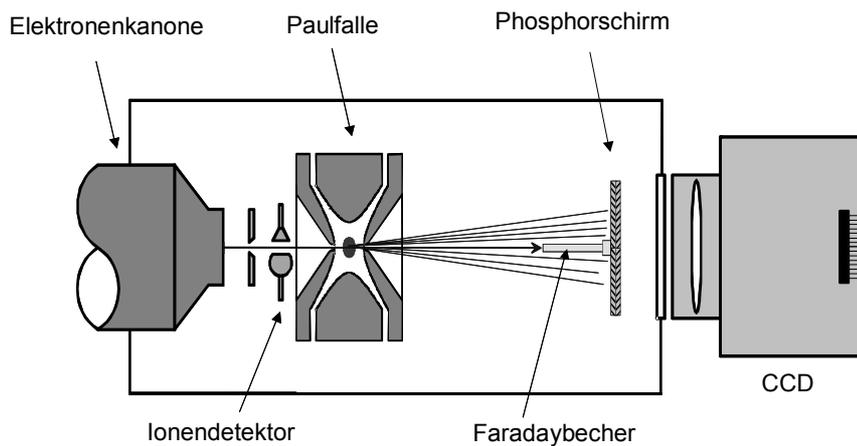
Mit dieser Apparatur war es erstmals möglich, die geometrischen Strukturen massenselektierter Silbercluster  $\text{Ag}_n^{+/-}$  ( $19 \leq n \leq 79$ ) zu bestimmen. Zur Interpretation der

experimentellen Daten wurden RIDFT-Rechnungen (resolution of identity-Dichtefunktionalrechnungen) unter Verwendung des TURBOMOLE<sup>28,29</sup>-Programms durchgeführt.

Diese Arbeit ist folgendermaßen gegliedert: Im ersten Kapitel werden die Grundlagen der Elektronenbeugung in der Gasphase skizziert und die in der Auswertung verwendeten Formeln hergeleitet. Danach wird der Aufbau der Karlsruher TIED-Apparatur ausführlich beschrieben. Da auch ein Teil der Messungen am Rowland Institute in Cambridge durchgeführt wurden, befindet sich im Anhang außerdem eine kurze Beschreibung der dortigen TIED-Anlage. Das Kapitel „Strukturen von Silberclustern“ enthält alle gemessenen Beugungsdaten bei tiefen Temperaturen ( $T = 95 - 110 \text{ K}$ ) aus Cambridge und Karlsruhe. Diese werden mit Hilfe von Dichtefunktionalrechnungen (DFT) interpretiert. Außerdem werden die Empfindlichkeiten dieser derzeit einzigen TIED-Apparaturen verglichen. Zum Schluss folgen eine Zusammenfassung und ein Ausblick auf zukünftige Experimente.

## 2. Elektronenbeugung in der Gasphase

Abbildung 2.1 zeigt das Aufbauprinzip der TIED-Apparatur. Massenselektierte Ionen werden in einer Quadrupolfalle (Paulfalle) gespeichert. Ein wohldefinierter Elektronenstrahl (40 keV) trifft auf die Ionenwolke und wird an den Teilchen gebeugt. Die gebeugten Elektronen werden mittels eines Phosphorschirmes visualisiert, und die resultierenden Szintillationsphotonen von einer CCD-Kamera orts aufgelöst detektiert und summiert. Durch die zufällige Anordnung der Ionen und aufgrund der Bewegung der Ionen in der Ionenwolke entstehen im Beugungsspektrum zentrisch um die Achse des Elektronenstrahls Beugungsringe. Das Verfahren ist vergleichbar mit der Pulverdiffraktometrie (Debye-Scherrer-Verfahren).



**Abbildung 2.1: Prinzipskizze der Elektronenbeugung an gespeicherten Ionen (TIED, siehe Text).**

Elektronenbeugung basiert auf dem Wellencharakter des Elektrons. Im Folgenden werden die nötigen Gleichungen der Streutheorie basierend auf allgemeiner Literatur der Quantenmechanik<sup>30,31</sup> sowie Literatur zur Elektronenbeugung in der Gasphase<sup>32,33,34</sup> hergeleitet.

Zur Vereinfachung wird nur die elastische Streuung behandelt. Wechselwirkungen, die auf dem Spin der Teilchen beruhen, inelastische Streuung, Mehrfachstreuungsprozesse sowie die Kohärenz zwischen an verschiedenen Ionen gestreuten Wellen sollen vernachlässigt werden.

## 2.1 Streutheorie nach der Partialwellenmethode

Befindet sich ein Elektron in genügend weiter Entfernung von einem Streuzentrum, so ist der Einfluss des Streupotentials vernachlässigbar, und es kann als ein freies Elektron behandelt werden. Dieses Elektron, das sich mit einer Geschwindigkeit  $c$  und einer kinetischen Energie  $E$  in  $z$ -Richtung auf das Streuzentrum zu bewegt, kann durch eine ebene Welle beschrieben werden. Die de Broglie-Wellenlänge  $\lambda$  ist im Rahmen der speziellen Relativitätstheorie gegeben durch

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e E}} \frac{1}{\sqrt{1 + E/2m_e c^2}} \quad (2-1)$$

( $m_e$ : Masse des Elektrons,  $c$ : Vakuumlichtgeschwindigkeit).

Die Streuung an einem Zentralpotential wird mit der Partialwellenmethode beschrieben. Der Bahndrehimpuls eines Teilchens im Zentralpotential ist eine Konstante der Bewegung, die Partialwellen entsprechen den stationären Zuständen des gestreuten Elektrons und sind Eigenfunktionen von  $L^2$  ( $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$ ),  $L_z$  (Drehimpulsoperator in  $z$ -Richtung) und des Hamilton-Operators  $H$ . Das Potential beeinflusst nur den Radialteil  $R_{k_0,l}(R)$  der Wellenfunktion, jedoch nicht die Winkelabhängigkeit  $Y_l^{m=0}(\vartheta)$ . Das Streuproblem ist in Bezug auf Drehungen um die  $z$ -Achse symmetrisch und damit  $Y_l^0(\vartheta)$  unabhängig vom Azimutwinkel. Der asymptotische Ausdruck der Radialfunktion einer freien Kugelwelle ist die Überlagerung einer einlaufenden und auslaufenden Welle mit einer Phasenverschiebung  $l\pi$ .

Ein nicht verschwindendes Zentralpotential bewirkt eine Änderung des asymptotischen Verhaltens relativ zum potentialfreien Fall (zusätzlicher Phasenverschiebung  $2\delta_l(\bar{k}_0, \varphi(\bar{R}))$ )<sup>30</sup>. Das Wellenpaket wird durch die inhomogene Form der Schrödingergleichung beschrieben:

$$\Delta\psi + k_0^2\psi = -\frac{2m_e}{\hbar^2}\varphi\psi \quad (2-2)$$

Als Lösung der Schrödingergleichung erhält man nach der Partialwellenmethode im asymptotischen Fall ( $R \gg$  Einflussbereich des Potentials  $\varphi$ )

$$\psi'(\bar{R}) = KA \frac{e^{ikR}}{R} f(\vartheta) = KA \frac{e^{ikR}}{R} \frac{1}{k_0} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (e^{i\delta_l} \sin \delta_l) P_l(\cos \vartheta) . \quad (2-3)$$

Hier sind  $P_l(\cos \vartheta)$  die Legendre-Polynome,  $A$  ist die Normierungskonstante der Wellenfunktion,  $\frac{1}{2i}(e^{2i\delta_l} - 1) = e^{i\delta_l} \sin \delta_l$  und  $K = 2m_e e^2 / \hbar^2$ .

Betrachtet man die Beugung an einem Coulombpotential  $\rho(r) = -Ze^2/r$  so kann die Wellenfunktion der ausgehenden Welle  $i$  wie folgt geschrieben werden:

$$\psi_i'(\bar{R}) = KA \frac{e^{ikR}}{R} f_i(\vartheta) \quad (2-4)$$

mit dem komplexen Streufaktor<sup>35,36</sup> :

$$f_i(\vartheta) = |f_i(\vartheta)| \exp[i\eta_i(\vartheta)] . \quad (2-5)$$

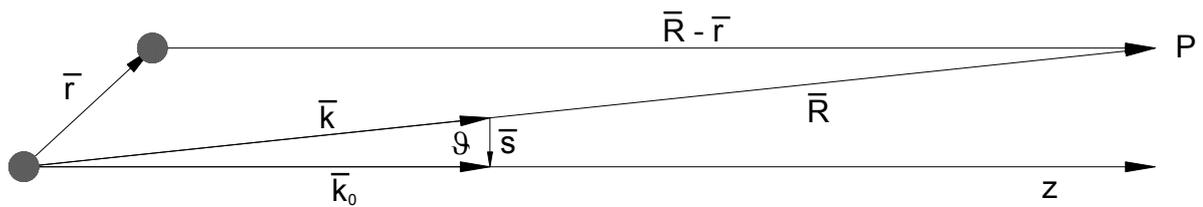
$\eta_i(\vartheta)$  beschreibt die Phasenverschiebung nach der Partialwellenmethode und ist, wie auch  $|f_i(\vartheta)|$ , für die verschiedenen Elemente in der Literatur tabellarisch zu finden<sup>37</sup>.

Die Beugung an einem  $N$ -atomigen Molekül kann nach dem „independent atom“-Modell durch die folgende Wellenfunktion beschreiben werden:

$$\psi' = KA \frac{I}{R} e^{(ik_0 R)} \sum_{i=1}^N f_i(\vartheta) e^{(i\bar{s}\bar{r}_i)} . \quad (2-6)$$

Meist werden die Wellenfunktionen und die Streufaktoren als Funktion des Streuvektors  $\bar{s}$  statt des Streuwinkels  $\vartheta$  geschrieben.

Der Zusammenhang zwischen den verwendeten Vektoren  $\bar{k}$ ,  $\bar{k}_0$ ,  $\bar{r}$ ,  $\bar{R}$  und  $\bar{s}$  und dem Streuwinkel  $\vartheta$  wird in Abbildung 2.2 dargestellt. Die Beträge der Vektoren werden durch die entsprechenden Buchstaben ohne Strich bezeichnet ( $|\bar{R}| = R$ ).



**Abbildung 2.2:** Zusammenhang zwischen den im Text verwendeten Vektoren  $\bar{r}$ ,  $\bar{R}$  und  $\bar{s}$  und dem Winkel  $\vartheta$ .

## 2.3 Beugung am starren Molekül

Geht man von einem starren Molekül, so sitzen die Atome auf festen Plätzen. Die Beugungsintensität kann als Stromdichte geschrieben werden:

$$I(s) = \frac{\hbar}{2im} (\psi'^* \text{grad} \psi' - \psi' \text{grad} \psi'^*) . \quad (2-7)$$

Setzt man  $\psi'$  aus Gleichung (2-6) ein, so erhält man:

$$I(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} \sum_{i=1}^N f_i(s) e^{i\bar{s}\bar{r}_i} \sum_{i=1}^N f_i^*(s) e^{-i\bar{s}\bar{r}_i} . \quad (2-8)$$

Mit  $\bar{r}_{ij} = \bar{r}_i - \bar{r}_j$ :

$$I(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i(s) f_j^*(s) e^{i\bar{s}\bar{r}_{ij}} . \quad (2-9)$$

Die Ionen befinden sich in beliebiger Orientierung in der Paulfalle. Die Beugungsintensität ist das Mittel über alle Orientierungen:

$$I(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i(s) f_j^*(s) \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}} . \quad (2-10)$$

Die Beugungsintensität kann in zwei Teile gegliedert werden.

$$I(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} \sum_{i=1}^N f_i(s) f_i^*(s) + \frac{K^2 I_0}{R^2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N \sum_{j=1}^N f_i(s) f_j^*(s) \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}} \quad (2-11)$$

$I_a(s)$  beschreibt den atomaren Anteil der Streuung und ist ausschließlich eine Funktion des Streufaktors der einzelnen Atome im Molekül:

$$I_a(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} \sum_{i=1}^N |f_i(s)|^2 \quad (2-12)$$

Die molekulare Beugungsintensität  $I_m(s)$  enthält die Informationen über die Struktur des Moleküls (Debye-Gleichung).

$$I_m(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N \sum_{j=1}^N f_i(s) f_j^*(s) \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}} \quad (2-13)$$

Berechnet man die Amplitude nach Gleichung ( 2-5 ) der Partialwellenmethode, so folgt die molekulare Beugungsintensität als Funktion von  $|f_i(s)|$  (Streufaktor) und  $\eta_i(s)$  (Phase).

$$I_m(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N \sum_{j=1}^N |f_i(s)| |f_j(s)| \cos[\eta_i(s) - \eta_j(s)] \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}} \quad (2-14)$$

Ist der Cluster nur aus Atomen eines Elementes (z. B.  $M_n^+$ ) aufgebaut, so kann Gleichung ( 2-14 ) vereinfacht werden zu

$$I_m(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} f(s)^2 \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N \sum_{j=1}^N \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}} \quad (2-15)$$

In dieser Arbeit wird zur Vereinfachung die sogenannte reduzierte molekulare Beugungsintensität  $sM$  verwendet:

$$sM = s \frac{I_m(s)}{I_a(s)} = s \left( \frac{I(s)}{I_a(s)} - I \right) = \frac{I}{N} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N \sum_{j=1}^N \frac{\sin sr_{ij}}{r_{ij}} . \quad (2-16)$$

## 2.4 Beugung an einem schwingungsangeregten Molekül

### 2.4.1 Dimer

Betrachtet wird zunächst ein zweiatomiges Molekül. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich der Abstand der Atome  $r$  im Intervall  $r$  und  $r + dr$  befindet, lässt sich durch die Wahrscheinlichkeitsdichte  $P(r)$  beschreiben. Die molekulare Beugungsintensität kann dann wie folgt ausgedrückt werden:

$$I_m(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} |f_i(s)| |f_j(s)| \cos[\eta_i(s) - \eta_j(s)] \int_0^\infty P(r) \frac{\sin sr}{sr} dr . \quad (2-17)$$

Geht man von einer harmonischen Schwingung aus, so erhält man für die Wahrscheinlichkeitsdichte eine Gaußverteilung:

$$P_T(x) = \frac{I}{\sqrt{2\pi}l} \exp\left(-\frac{x^2}{2l^2}\right) . \quad (2-18)$$

$l$  ist die mittlere quadratische Schwingungsamplitude eines harmonischen Oszillators bei der Temperatur  $T$ .

Mit  $g_{ij}(s) = |f_i(s)||f_j(s)| \cos [\eta_i(s) - \eta_j(s)]$  und dem Gleichgewichtsabstand  $r_e$  lässt sich die molekulare Streuintensität dann wie folgt formulieren:

$$I_m(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} g_{ij}(s) \frac{I}{\sqrt{2\pi}l} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{x^2}{2l^2}\right) \frac{\sin[s(r_e + x)]}{s(r_e + x)} dx . \quad (2-19)$$

Entwickelt man  $1/(r_e + x)$  um  $r_e$  und bricht nach dem zweiten Term ab, so erhält man nach Integration<sup>32</sup>:

$$I_m(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} g_{ij}(s) \exp\left(-\frac{l^2 s^2}{2}\right) \frac{\sin[s(r_e - l^2/r_e)]}{sr_e} . \quad (2-20)$$

Die ursprüngliche molekulare Beugungsintensität wird mit  $\exp\left(-\frac{l^2 s^2}{2}\right)$  gedämpft und in der Phase  $(-l^2/r_e)$  verschoben.

### 2.3.2 mehratomiges Molekül

Die interatomaren Abstände werden durch eine Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P_{ij}(r_{ij}; T)$  beschrieben. Die reduzierte molekulare Beugungsintensität wird wie folgt berechnet:

$$sM(s) = \frac{I}{N} f(s)^2 \sum_{ij} \int_0^\infty \frac{P_{ij}(r_{ij}; T) \sin sr_{ij}}{r_{ij}} dr_{ij} . \quad (2-21)$$

In der harmonischen Näherung wird  $P_{ij}(T)$  aus den Normalmoden  $Q_n$  berechnet:

$$sM(s) = \frac{I}{N} f(s)^2 \sum_{ij} \int_0^\infty \dots \int_0^\infty \frac{P_{ij}(Q_1, \dots, Q_n; T) \sin sr_{ij}(Q_1, \dots, Q_n)}{r_{ij}(Q_1, \dots, Q_n)} dQ_1 \dots dQ_n . \quad (2-22)$$

Die Verteilungsfunktion  $P_{ij}(Q_n; T)$  und die mittlere quadratische Schwingungsamplitude  $\langle Q_n^2 \rangle$  ist gegeben durch:

$$P_{ij}(Q_n; T) = \frac{I}{\sqrt{2\pi \langle Q_n^2 \rangle}} \exp\left(-\frac{Q_n^2}{2 \langle Q_n^2 \rangle}\right) \quad (2-23)$$

$$\langle Q_n^2 \rangle = \frac{h}{8\pi^2 \mu_n c \omega_n} \coth\left(\frac{hc\omega_n}{2kT}\right) . \quad (2-24)$$

$\omega_n$  ist die Frequenz (in Wellenzahlen) und  $\mu_n$  die reduzierte Masse der Normalmode  $n$ . Die Funktion  $r_{ij}(Q_1, \dots, Q_n)$  lässt sich über den Vektor  $\Delta\vec{x}$  mit den  $3N$  kartesischen Verrückungen der  $N$  Atome bestimmen.

$$\Delta\vec{x} = \begin{pmatrix} \Delta x_1 \\ \Delta x_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \Delta x_{3N} \end{pmatrix} \quad (2-25)$$

$$\begin{aligned}
r &= r_e + \sum_{i=1}^{3N} \alpha_i \Delta x_i + \sum_{i,j=1}^{3N} \beta_{ij} \Delta x_i \Delta x_j \\
&= r_e + \bar{\alpha}^T \Delta \bar{x} + \Delta \bar{x}^T \underline{\underline{\beta}} \Delta \bar{x}
\end{aligned}
\tag{2-26}$$

Hier sind die Elemente  $\alpha_i$  und  $\beta_i$  des Vektors  $\bar{\alpha}$  und der Matrix  $\underline{\underline{\beta}}$  wie folgt definiert:

$$\alpha_i = \frac{\partial r}{\partial x_i}, \quad \beta_{ij} = \frac{\partial^2 r}{\partial x_i \partial x_j} .
\tag{2-27}$$

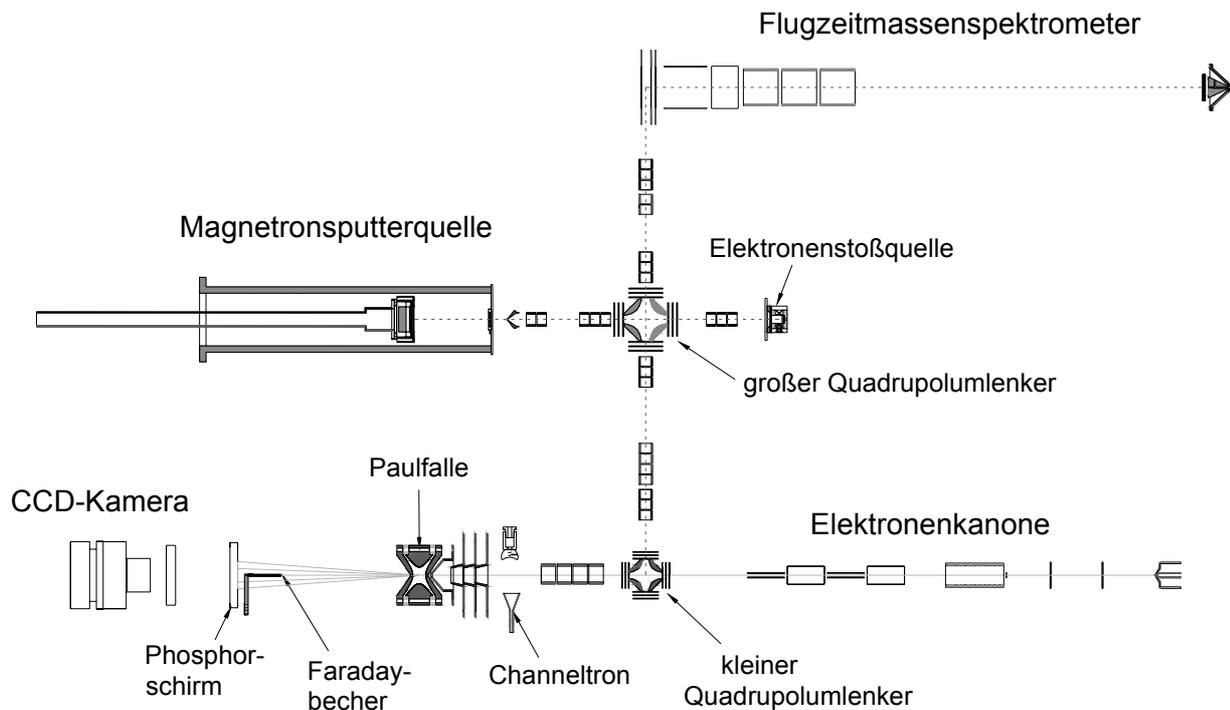
Der Vektor  $\Delta \bar{x}$  (kartesische Koordinaten) kann aus den Normalmoden mit Hilfe der Transformationsmatrix  $\underline{\underline{A}}$  berechnet werden:

$$\Delta \bar{x} = \underline{\underline{A}} \bar{Q} .
\tag{2-28}$$

Die Transformationsmatrix  $\underline{\underline{A}}$  sowie  $\omega_n$ ,  $\mu_n$  und  $r_e$  können mit DFT-Methoden bestimmt werden.

### 3. Experimenteller Aufbau

Abbildung 3.1 zeigt eine schematische Übersicht über die in Rahmen dieser Doktorarbeit aufgebauten TIED-Apparatur.



**Abbildung 3.1:** Schematische Übersicht über die TIED-Apparatur.

Die Ionen werden in der Clusterquelle (oder Elektronenstoßquelle) erzeugt. Das Flugzeitmassenspektrometer (Time-of-Flight) dient zur Optimierung der Quellenparameter und der Ionenoptik, sowie zur Charakterisierung der in der Magnetronsputterquelle erzeugten Cluster. In der Streukammer findet das eigentliche Beugungsexperiment statt: Die Ionen werden in der Paulfalle gespeichert und massenselektiert. Ein wohl kollimierter Elektronenstrahl (40 keV) trifft dort auf die Ionenwolke. Der Primärstrahl wird von einem Faradaybecher aufgefangen. Die gebeugten Elektronen werden mit einem Phosphorschirmdetektor visualisiert und mittels einer extern angeordneten CCD-Kamera integriert.

In den folgenden Abschnitten wird auf das Vakuumsystem, die Ionenquellen, die Ionenoptik, das Flugzeitmassenspektrometer und die Elemente in der Streukammer (Paulfalle, Elektronenkanone und Elektronendetektor) näher eingegangen.

### 3.1 Vakuumsystem

Die Herstellung der Cluster in der Magnetrionsputterquelle erfordert einen Druck von etwa 1 mbar. Das Beugungsexperiment muss im Ultrahochvakuum ( $10^{-9}$  mbar) erfolgen. Der Druck wird wie in Abbildung 3.2 dargestellt stufenweise verringert, bis das erforderliche Vakuum erreicht ist.

Die erste Pumpstufe befindet sich in der Kammer der Magnetrionsputterquelle. Der Druck wird hier mit Hilfe zweier Turbomolekularpumpen (Leybold, 1000 l/s; Vorvakuum: Varian, 250 l/s Wälzkolbenpumpe) von etwa 1 mbar im Innern des Aggregationsrohres auf einen Druck von  $10^{-3}$  mbar verringert.

Ein Skimmer (Öffnung  $\varnothing$  2 mm) trennt die Aggregationskammer von der Kammer des Quadrupolumlenkers. Eine weitere Turbomolekularpumpe evakuiert die Kammer des Quadrupolumlenkers auf etwa  $10^{-6}$  mbar (Leybold, 360 l/s).

Eine Lochblende mit einem Durchmesser von 5 mm separiert die Pumpstufe des Flugzeitmassenspektrometers von der Kammer des Quadrupolumlenkers. Der Druck im Flugrohr beträgt im Betrieb typischerweise  $5 \cdot 10^{-7}$  mbar (Leybold, 1000 l/s-Turbomolekularpumpe).

Die letzte Pumpstufe erzeugt einen Druck von etwa  $10^{-9}$  -  $10^{-10}$  mbar in der Streukammer während der Beugung (Varian, 1000 l/s-Turbomolekularpumpe).

Zur Speicherung der Ionen in der Paulfalle ist jedoch zuerst ein Helium-Hintergrunddruck von  $10^{-4}$  mbar notwendig. Der Druck in der Elektronenkanone sollte dagegen während des Betriebes nie über  $10^{-8}$  mbar steigen. Aus diesem Grund ist die Elektronenkanone mit einer weiteren Turbomolekularpumpe (Leybold, 360 l/s) ausgestattet.

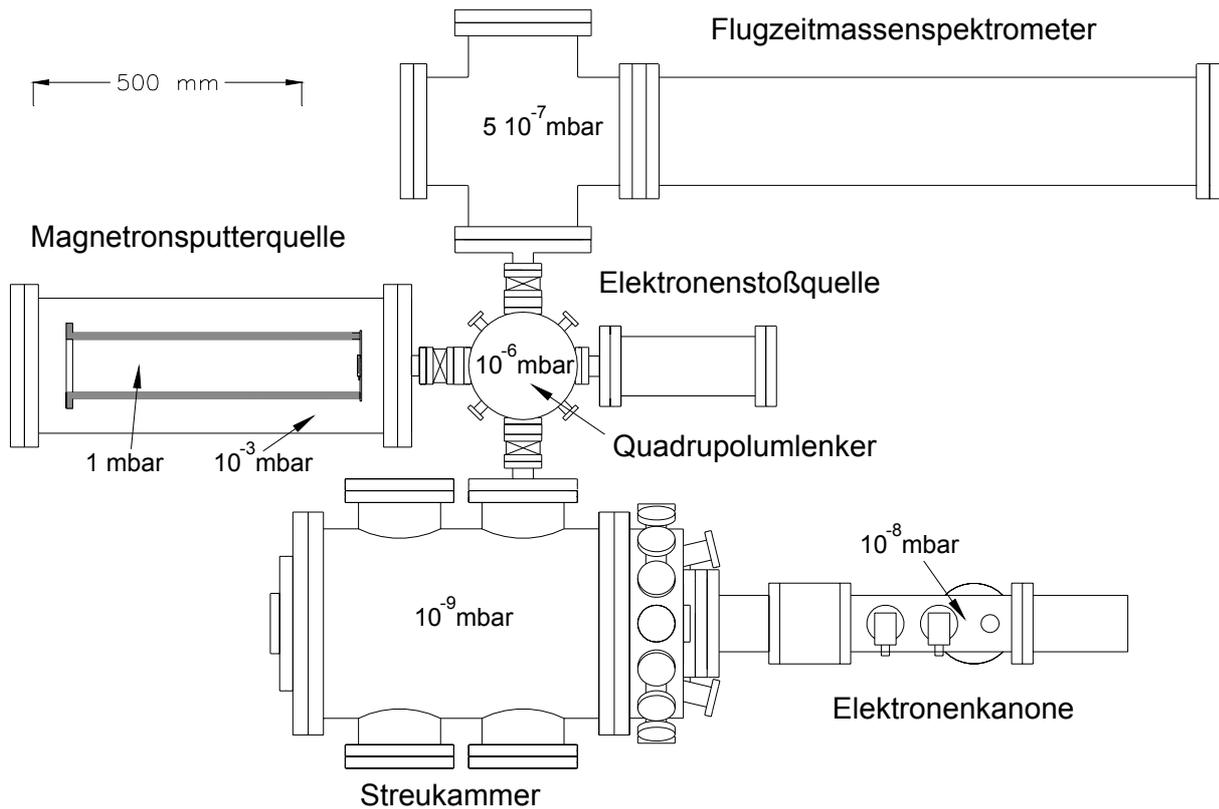


Abbildung 3.2: In der Übersicht über das Vakuumsystem werden die verschiedenen Druckstufen dargestellt.

### 3.2 Ionenquellen

Zur Herstellung der Metallclusterionen wird eine Magnetronspalterquelle verwendet. Zusätzlich dient eine Elektronenstoßquelle zur Optimierung und Eichung der Paulfalle und des Flugzeitmassenspektrometers. Die Ionenquellen sind, wie in Abbildung 3.1 gezeigt, jeweils an den gegenüberliegenden Seiten des Quadrupolumlenkers angebracht. So können beide Quellen simultan betrieben werden.

### 3.2.1 Magnetronsputterquelle

Die Magnetronsputterquelle wurde in der Arbeitsgruppe von H. Haberland entworfen und gebaut<sup>27,38</sup>. Das Prinzip Magnetronsputterquelle basiert auf der Verwendung eines Magnetronsputterkopfes in einer Gasaggregationsquelle. Es können sowohl positiv als auch negativ geladene Metallclusterionen über einen weiten Größenbereich (z.B.  $Al_n$ ,  $1 < n < 32000$ <sup>38</sup>) generiert werden.

Beim Sputterprozess werden die in einer Plasmaentladung erzeugten Argonionen auf die Oberfläche einer Metallscheibe beschleunigt (Target: -200 V). Beim Auftreffen wird Material abgetragen, und es entstehen Sekundärelektronen, die eine weitere Ionisierung des Gases bewirken. Im Sputterprozess entstehen vor allem neutrale und geladene Atome und nur wenige Dimere und Cluster. In einem mit flüssigen Stickstoff gekühlten Aggregationsrohr werden die Metallatome durch Stöße mit Helium abgekühlt. Ist die Dichte der Metallatome hoch genug, so findet Aggregation zwischen den Atomen statt, und es werden Cluster gebildet (Gasaggregationsmethode). Die beim Sputterprozess generierten hochenergetischen Argonatome und Elektronen tragen zur effizienten Ionisierung der Cluster bei<sup>39</sup>. Im Falle des Magnetronsputters wird unter der Metallscheibe ein Magnet angebracht. Dies zwingt die Sekundärelektronen auf zyklische Bahnen, die Elektronendichte über der Metallscheibe wird erhöht und die Ionisierungseffizienz des Argongases steigt.

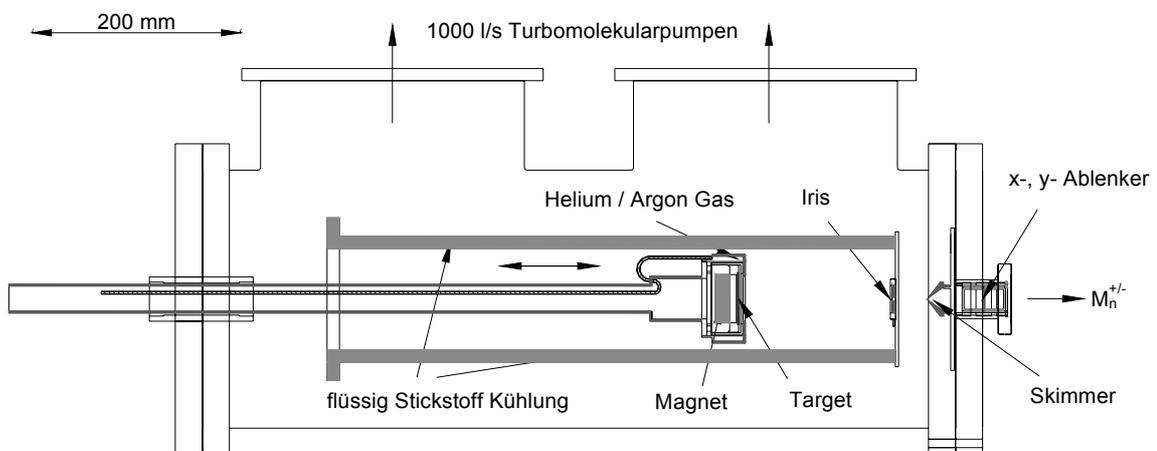


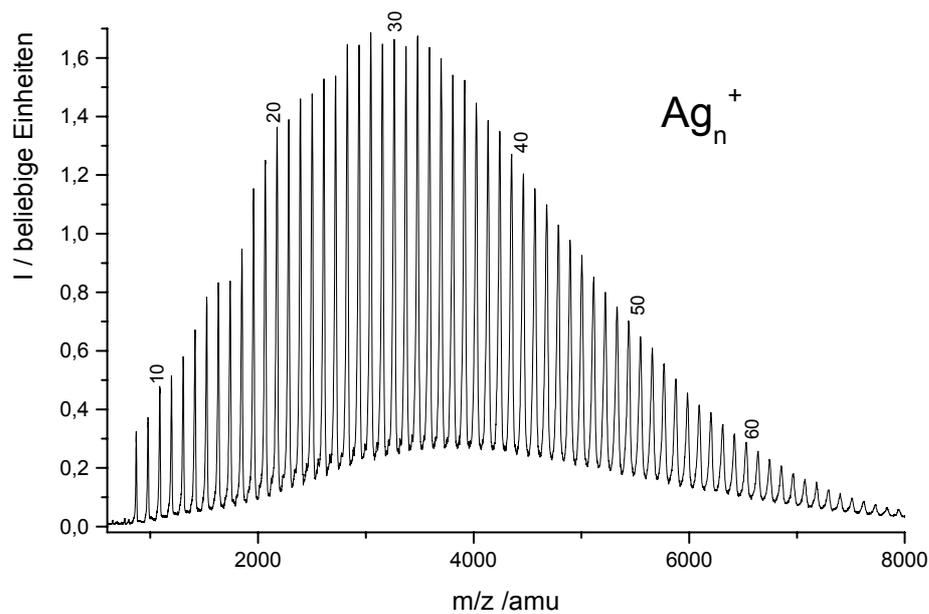
Abbildung 3.3: Querschnitt Magnetronsputterquelle.

Abbildung 3.3 zeigt den Aufbau der Magnetronsputterquelle. Der Magnetronsputterkopf befindet sich in dem mit flüssigen Stickstoff gekühlten Aggregationsrohr. Ein Ventil (Omega, ASCO SC E222E002 LT) regelt mit Hilfe eines Temperatursensors im Innern der Kammer (Omega: Thermocouple Typ E) die Flüssigstickstoffzufuhr. Die Arbeitstemperatur der Quelle beträgt  $-180^{\circ}\text{C}$ . Der Permanentmagnet im Sputterkopf ist wassergekühlt.

Zwei Durchflussregler (MKS) regeln den Helium- und Argonfluss (60-90 sccm Ar, 400-600 sccm He). So stellt sich ein Druck von 0,5 - 2 mbar im Aggregationsrohr ein. Das Gasgemisch gelangt über kleine Kanäle in der Anode des Sputterkopfes direkt in die Entladungszone. Die DC-Entladung (3 - 10 W, 200 V) findet zwischen der Anode und dem Metalltarget ( $\varnothing$  50 mm) statt. Die Länge der Aggregationsstrecke lässt sich durch Verschieben des Sputterkopfes im Aggregationsrohr variieren.

Außerhalb des Aggregationsrohres wird mit Hilfe zweier 1000 l/s-Turbomolekularpumpen der Druck auf  $10^{-3}$  mbar verringert. So wird die Aggregation effizient gestoppt, nachdem die Ionen die Iris passiert haben. Die Öffnung der Iris ist von außen regelbar (Regelbereich:  $\varnothing = 2 - 10$  mm). Der Durchmesser der Öffnung beträgt normalerweise etwa 4 mm.

Da die Ionen nur eine geringe kinetische Energie besitzen, kann durch Anlegen eines Potentials (10 - 20 V) an das Aggregationsrohr und die Iris die Transmissionseffizienz durch den Skimmer und die Ionenoptik erhöht werden. Die kinetische Energie der Ionen beträgt dann typischerweise 10 - 15 eV.



**Abbildung 3.4:** Typisches Flugzeitmassenspektrum von Silberclusterkationen aus der Magnetronsputterquelle.

### 3.2.2 Elektronenstoßquelle

Die Elektronenstoßquelle liefert stabile Ionenströme hoher Intensität ( $> 1\text{ nA}$ ) und dient zur Optimierung des Flugzeitmassenspektrometers ( $\text{SF}_6^+$ ,  $\text{SF}_5^+$  usw.) und zur Masseneichung der Paulfalle ( $\text{C}_{60}^+$ ,  $\text{C}_{60}^-$ ).

Die  $\text{SF}_n^+$ -Ionen werden generiert, indem mit Hilfe eines Feinregulierventils  $\text{SF}_6$ -Gas in das Kupfergehäuse (Body) der Quelle einleitet wird. Die Herstellung der  $\text{C}_{60}^+$ -Ionen geschieht durch Verdampfen von  $\text{C}_{60}$ -Pulver mit Hilfe eines kleinen Ofens (Heizstrom 2 A bei 15 V). Eine Wolframwendel (8 V, 4 A) generiert Elektronen, die durch Anlegen einer Potentialdifferenz zwischen Body und Filament (52 V) beschleunigt werden und im Inneren des Kupfergehäuses  $\text{C}_{60}$  bzw.  $\text{SF}_6$  ionisieren.

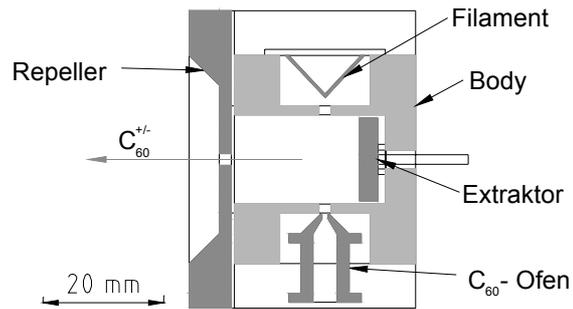


Abbildung 3.5: Querschnitt Elektronenstoßquelle.

Abbildung 3.5 zeigt den Aufbau der Elektronenstoßquelle. Das Anlegen einer Differenzspannung zwischen Body und Repeller- (15 V) bzw. der Extraktorelektrode (-18 V) führt zur Extraktion der Ionen. Die kinetische Energie der Ionen wird durch das am Body angelegte Potential (18 V) bestimmt.

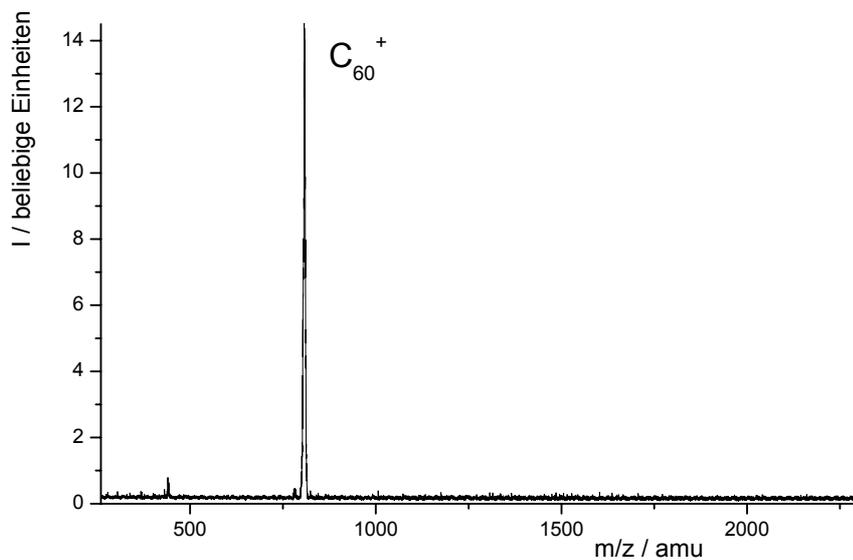


Abbildung 3.6: Massenspektrum von  $C_{60}^+$  aus der Elektronenstoßquelle gemessen mit der Paulfalle.

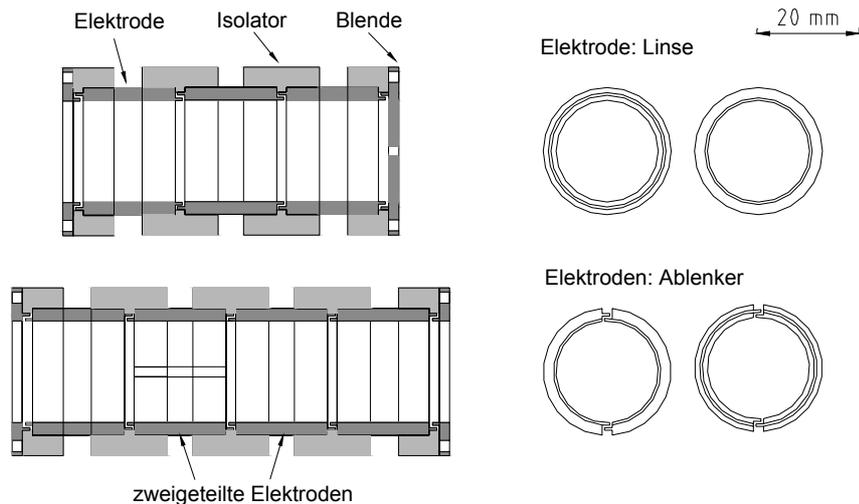
### 3.3 Ionenoptik

Mit Hilfe von Linsen, Ablenkern und Quadrupolumlenkern wird der Ionenstrahl zum Flugzeitmassenspektrometer oder zur Paulfalle gelenkt (Abbildung 3.1). Die angelegten DC-Spannungen sind zwischen  $-500\text{ V}$  und  $+500\text{ V}$  über analoge Eingänge ( $-10$  bis  $10\text{ V}$ , HighVolt Verstärker) steuerbar. Mit einem für das Experiment entwickelten LabVIEW Programm (ITO-2.1) werden analogen Spannungen ausgegeben. Hierfür werden zwei PCI-Steckkarten der Firma National Instruments verwendet. Die Steckkarte PCI-6703 gibt direkt über 16 analoge Spannungskanäle die entsprechenden  $-10$  bis  $10\text{ V}$  aus. Die Karte PCI-6704 besitzt neben den 16 analogen Spannungsausgängen ( $-10$  bis  $10\text{ V}$ ) noch 16 analoge Stromausgänge ( $0$  bis  $20\text{ mA}$ ), die mit einer externen Elektronik in Spannungen von  $-10$  bis  $10\text{ V}$  umgewandelt werden (siehe auch Abbildung 3.24). ITO-2.1 ermöglicht außerdem das Auslesen der Ionenintensität im Flugzeitmassenspektrometer (oder der Paulfalle). So können mit einem genetischem Algorithmus<sup>40</sup> die Spannungen der Ionenoptik computergesteuert optimiert werden.

#### 3.3.1 Elektrostatische Linsen und $xy$ -Ablenker

Die elektrostatischen Linsen bestehen aus drei Elektroden („einzel lens“). Die erste und dritte Elektrode wird jeweils geerdet. An die mittlere Elektrode wird für Anionen eine positive Spannung und für Kationen eine negative Spannung angelegt (Beschleunigungslinse). Die mittlere Elektrode ist im Falle der  $xy$ -Ablenker in vier Teilstücke gegliedert. Durch Anlegen einer Spannungen an den gegenüberliegenden Elektroden wird die Ablenkung in  $x$ - und  $y$ -Richtung ermöglicht.

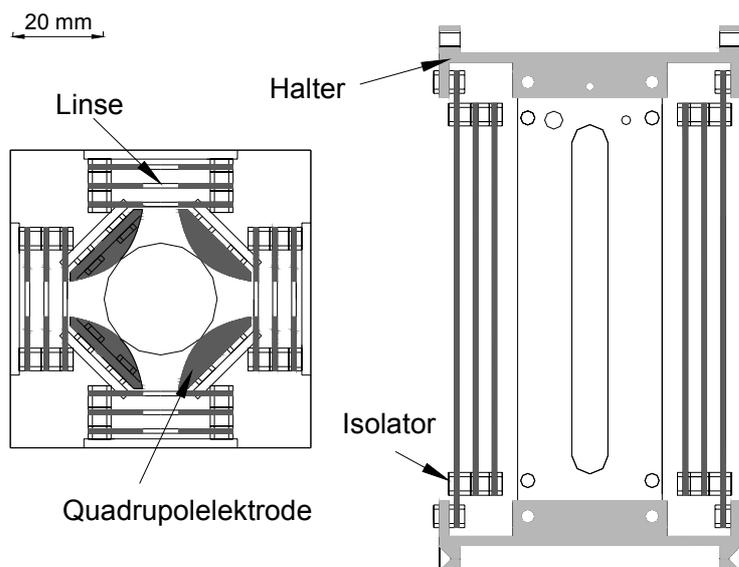
Die verschiedenen Kammern der TIED-Apparatur sind über Rohrstutzen (Innendurchmesser =  $35\text{mm}$ ) verbunden. Hier befinden sich die meisten Linsen und  $xy$ -Ablenker. Da der Platz sehr begrenzt ist, wurden spezielle Röhrenlinsen und Ablenker konstruiert (siehe Abbildung 3.7). Die Isolatoren wurden wie in Abbildung 3.7 gezeigt durch die Elektroden verdeckt. So wird ein Aufladen der Isolatoren durch geladene Teilchen verhindert.



**Abbildung 3.7: Linsen und x-, y- Ablenker: Querschnittszeichnungen entlang der Ionenstrahlachse (links) und Draufsicht auf die Elektroden senkrecht zur Ionenstrahlachse (rechts).**

### 3.3.2 Quadrupolumlenker

Die TIED-Apparatur enthält zwei Quadrupolumlenker. Ein großer Quadrupolumlenker stellt das Verbindungsglied zwischen den Quellen und der Streukammer bzw. dem Flugzeitmassenspektrometer dar. Der zweite Quadrupolumlenker ist etwas kleiner und befindet sich in der Streukammer (siehe Abbildung 3.8).

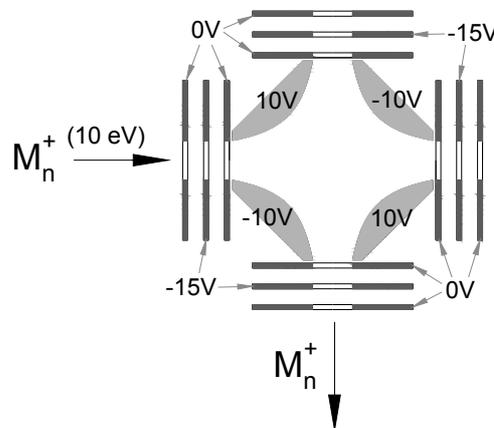


**Abbildung 3.8: Quadrupolumlenker der Streukammer: Querschnittszeichnung entlang (links) und senkrecht zur Ionenstrahlachse (rechts).**

Mit Hilfe eines Quadrupolumlenkers wird die Flugbahn der Ionen um  $90^\circ$  abgelenkt. Ist die Verteilung der kinetischen Energie der Ionen schmal ( $\pm 1$  eV) und der Durchmesser des Ionenstrahls im Vergleich zur Größe des Quadrupolumlenkers klein (1 mm : 60 mm), so werden nahezu alle Ionen transmittiert<sup>41</sup>. Neutrale Cluster werden nicht abgelenkt und auf diese Weise von den Ionen getrennt. Positiv und negativ geladene Cluster werden jeweils in die entgegengesetzte Richtung abgelenkt, Ionen einer niedrigeren bzw. höheren Energie werden kaum transmittiert.

Die Oberflächen der Quadrupolelektroden sind hyperbolisch geformt. Wird jeweils an benachbarten Elektroden ein Potential der entgegengesetzten Polarität angelegt, so entsteht ein ideales, zweidimensionales quadrupolares Feld im Inneren des Quadrupolumlenkers. Die Potentiale an den Elektroden entsprechen der kinetischen Energie der transmittierten Ionen. Vor den Öffnungen des Quadrupolumlenkers befindet sich jeweils eine Beschleunigungslinse. Die Spannungen an den Linsen sind typischerweise um einen Faktor 1,5 höher als die Spannung an den Quadrupolelektroden.

Abbildung 3.9 enthält die an den Elektroden angelegten typischen Spannungen.



**Abbildung 3.9:** Schematische Zeichnung des Quadrupolumlenkers in der Ebene des Ionenstrahls mit den typischen Spannungen für Kationen mit einer kinetischen Energie von 10 eV.

### 3.4 Flugzeitmassenspektrometer

Es wurde ein Flugzeitmassenspektrometer in die Apparatur integriert. Dies dient zur Optimierung der Clusterquelle und der Ionenoptik und ermöglicht die Kontrolle der Reinheit der Cluster bezüglich der Absorption von Sauerstoff oder Wasser.

#### 3.4.1 Funktionsweise des Flugzeitmassenspektrometers

Ionen der Masse  $m$  und Ladung  $q$  werden mit einer kinetischen Energie  $\frac{1}{2}mv^2 = qU$  in einem elektrischen Feld  $E = U/s_B$  beschleunigt.  $U$  entspricht der Beschleunigungsspannung der Beschleunigungsstrecke  $s_B$  und  $v$  der Geschwindigkeit der Ionen. Eine Flugstrecke der Länge  $s_F$  in einer feldfreien Driftregion wird in der Zeit  $t$  zurückgelegt:

$$t = s_F \sqrt{\frac{m}{2Uq}} \propto \sqrt{\frac{m}{q}} \quad (3-1)$$

Die Ionen starten an unterschiedlichen Positionen in der Abzugsregion. Die Ionen, die eine längere Flugstrecke zurücklegen müssen, erhalten aufgrund der längeren Beschleunigungsstrecke eine höhere kinetische Energie. Dies führt zur Fokussierung der räumlichen Verteilung auf der Brennebene („space-focus“). Im Falle einer einstufigen Beschleunigung auf einer Strecke, die im Mittel  $s_B$  beträgt, erhält man für die Flugstrecke bis zur Brennebene  $s_F = s_B$ . Die Länge  $s_F$  der Flugstrecke in einem einstufigen Aufbau reicht in den meisten Fällen für eine Massenseparation nicht aus.

Ein zweistufiger Beschleunigungsaufbau nach Wiley und McLaren<sup>42</sup> ermöglicht durch geeignete Wahl der Beschleunigungsspannungen die Brennebene zu verschieben und die Flugstrecke zu verlängern und damit die Auflösung zu erhöhen (Abbildung 3.10).

$$s_F = 2 s_{B1} K^{3/2} \left( 1 - \frac{s_{B2}}{s_{B1}} \frac{1}{K + \sqrt{K}} \right) \quad (3-2)$$

$$K = 1 + \frac{s_{B2}}{s_{B1}} \frac{E_{B2}}{E_{B1}} \quad (3-3)$$

Die elektrischen Felder  $E_{B1}$  und  $E_{B2}$  und die Abstände  $s_{B1}$  und  $s_{B2}$  des Wiley und McLaren Aufbaus werden in Abbildung 3.10 erklärt.

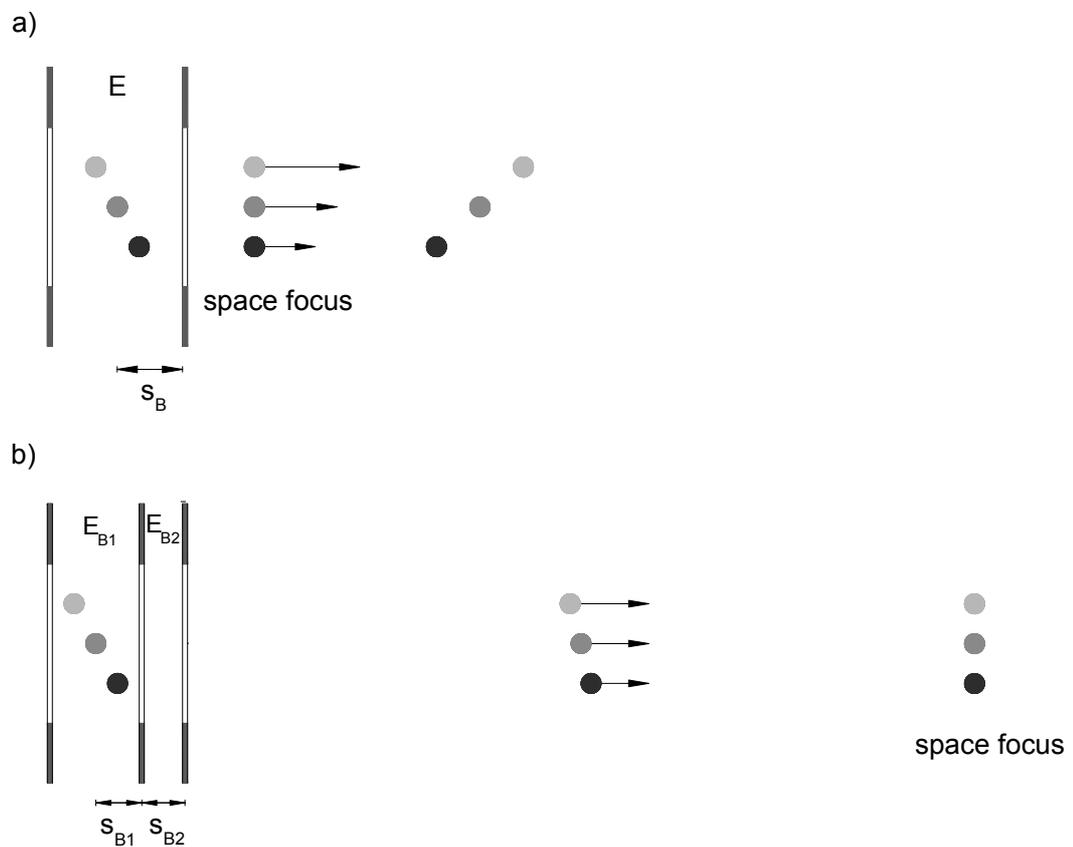


Abbildung 3.10: Aufbau einer einstufigen und einer zweistufigen Abzugsregion.

### 3.4.2 Experimenteller Aufbau des TOF-MS

Der einfallende Ionenstrahl wird in der Abzugsregion senkrecht zur Flugrichtung beschleunigt. Hinter der Abzugsoptik befindet sich eine 1,2 m lange, feldfreie Driftstrecke. Hier findet die Trennung der Ionen bezüglich ihres Masse- zu Ladungsverhältnisses statt. Die Ionen werden detektiert und das Detektorsignal von der Messelektronik erfasst. Die Auflösung

$$R = \frac{m/z}{\Delta m/z} \approx \frac{t}{2\Delta t} \quad (3-4)$$

des Massenspektrometers beträgt etwa 400.

#### 3.4.2.1 Abzugsoptik

Abbildung 3.11 zeigt eine Übersicht über die Abzugsregion. Zur Beschleunigung der Ionen werden drei kreisförmige parallele Platten ( $\varnothing$  140 mm) verwendet. In der Mitte der Elektroden befindet sich ein Langloch ( $\varnothing$  40 mm, Länge: 80 mm). Zur Optimierung des Feldes werden die Öffnungen mit einem Nickelnetz (88% Transmission) bespannt. Der Abstand zwischen Elektrode 1 und Elektrode 2 beträgt 15,3 mm und der Abstand zwischen Elektrode 2 und Elektrode 3 7,6 mm. Die Ionen treten zunächst in die feldfreie Abzugsregion ein ( $E1, E2, E3$ : 0 V) und werden nach schnellem Einschalten der Potentiale ( $E1$ : 3700 V,  $E2$ : 3500 V,  $E3$ : 0 V, Spannungspuls = 30  $\mu$ s) mit Hilfe eines Gegentaktschalters (Behlke, GHTS 60, Fast High Voltage Push-Pull Switch) zum Detektor beschleunigt. Die Repetitionsrate beträgt 300 Hz.

Ein  $x$ -Ablenker hinter der Abzugsregion bremst die Ionen bezüglich ihrer ursprünglichen kinetischen Energie in  $x$ -Richtung ab ( $\Delta x \approx 400$  V). Ein  $y$ -Ablenker und eine Linse ( $\approx 3500$  V) dienen zur Korrektur der Flugbahn der Ionen. Eine Blende ( $\varnothing$  2 mm) befindet sich

15 cm vor dem Zentrum der Abzugsregion. Diese schmälert die Ortsverteilung der Ionen in der Abzugsregion und erhöht somit die Auflösung des Flugzeitmassenspektrometers.

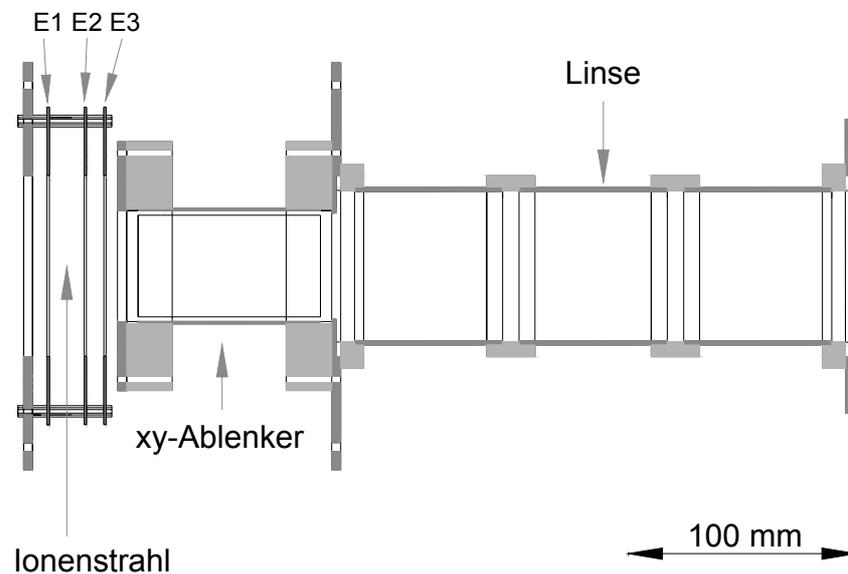


Abbildung 3.11: Abzugsoptik des Flugzeitmassenspektrometers (Querschnitt) .

### 3.4.2.2 MCP-Detektor

Die Ionen werden mit einem Mikrokanalplatten-Detektor (MCP, „micro channel plate“) nachgewiesen. Der Detektor besteht aus zwei Mikrokanalplatten und einer kegelförmigen Anode. Die verwendeten Mikrokanalplatten aus Bleiglas sind mit schräggestellten Kanälen durchzogen ( $\varnothing 10 \mu\text{m}$ , 700 Kanäle /  $\text{mm}^2$ ). Die Oberflächen wurden leitend beschichtet. Legt man eine Potentialdifferenz zwischen der Ober- und Unterseite der Platten an, so lösen auf die Oberfläche auftreffende Teilchen Sekundärelektronen aus, die in den Kanälen vervielfacht werden. Der Elektronenstrom wird von der Anode aufgenommen und mit einem Vorverstärker (Fast ComTec Modell 7011) verstärkt. Ein Vielkanalzähler (Fast ComTec Modell 7886) zählt Ereignisse über einer Diskriminatorschwelle und leitet das Signal an einen Computer weiter.

Abbildung 3.12 zeigt den Aufbau des Detektors. Die am Detektor angelegten Spannungen sind  $E_1 = -2000 \text{ V}$  an der Vorderseite der ersten MCP,  $E_2 = -1200 \text{ V}$  zwischen der ersten und

zweiten MCP,  $E_3 = -200 \text{ V}$  auf der Rückseite der zweiten MCP und  $0 \text{ V}$  an der Anode. Das Netz wird geerdet.

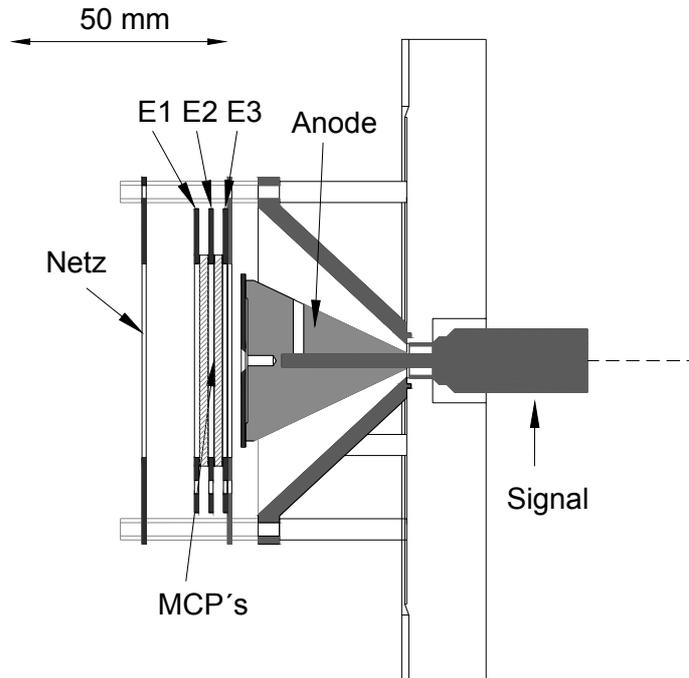
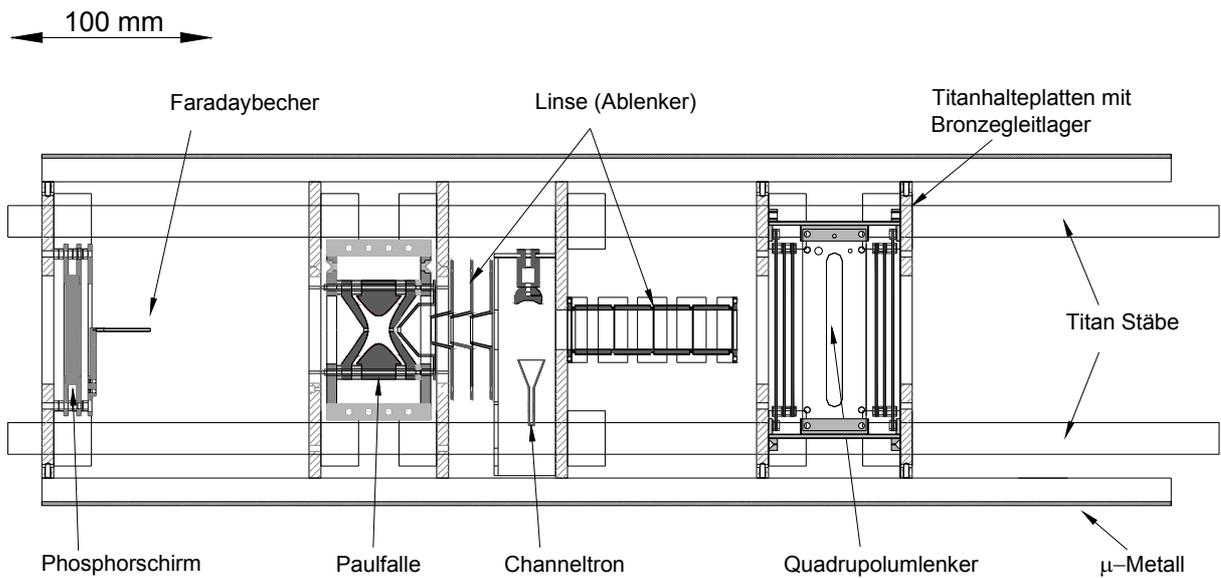


Abbildung 3.12: Querschnitt MCP-Detektor (Zylindersymmetrie der Elektroden: gestrichelte Linie).

### 3.5 Streukammer

In der Streukammer findet die Elektronenbeugung an den massenselektierten Clustern statt. Abbildung 3.13 zeigt eine Übersicht über die Anordnung der einzelnen Elemente. Ein Dreistabsystem aus Titan ermöglicht die Halterung des Quadrupolumlenkers, der Linse, des Channeltrondetektors und des Phosphorschirm-Elektronendetektors. Alle Bauteile sind aus einem nichtmagnetisierbaren Material gefertigt und befinden sich innerhalb einer 2 mm dicken  $\mu$ -Metall Abschirmung. Die Halterungen, Linsenelemente, der Quadrupolumlenker und die verwendeten Schrauben sind aus Titan und die Paulfalle ist aus Kupfer gefertigt. So werden jegliche Störungen durch Magnetfelder vermieden.



**Abbildung 3.13: Querschnittszeichnung Dreistabsystem.**

### 3.5.1 Quadrupol-Ionenfalle (Paulfalle)

Die Quadrupol-Ionenfalle dient sowohl als Ionenspeicher als auch als Massenspektrometer. Während der Speicherung der Ionen findet hier die Elektronenbeugung statt. Die Quadrupol-Ionenfalle ermöglicht die Isolation von Ionen mit demselben  $m/z$ -Verhältniss. Aus diesem Grund ist es möglich, die Eigenschaften der Cluster massenselektiv zu untersuchen. Die Quadrupol-Ionenfalle wird nach ihrem Erfinder Wolfgang Paul auch Paulfalle<sup>43</sup> genannt.

#### 3.5.1.1 Funktionsweise der Quadrupol-Ionenfalle

Die Paulfalle besteht aus drei Elektroden, einer Ringelektrode und zwei Endkappenelektroden (siehe Abbildung 3.14). An die Ringelektrode wird eine Wechselspannung (RF-Potential) angelegt. Sind die Elektroden hyperbolisch und unendlich ausgedehnt, erhält man bei  $r_0^2 = 2z_0^2$  ein ideales quadrupolares Feld im Inneren der Falle. Hierbei bezeichnet der

Parameter  $r_0$  den inneren Radius der Ringelektrode und  $2z_0$  den Abstand zwischen den beiden Endkappen.

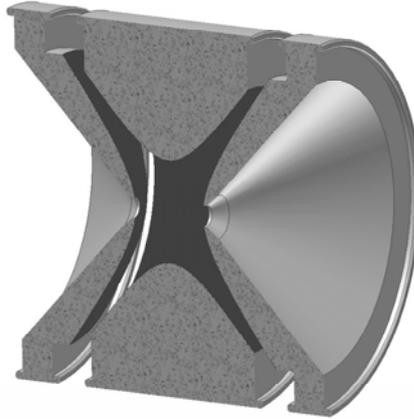


Abbildung 3.14: 3D-Zeichnung einer hyperbolischen Paulfalle (Schnitt durch die  $xz$ -Ebene)<sup>44</sup>.

Das Quadrupolfeld übt auf Ionen eine Kraft aus, je weiter sich die Ionen vom Zentrum der Falle entfernen, desto größer wird die zur Fallenmitte gerichtete Kraft. Das Potential in der Falle wird durch die folgende Gleichung beschrieben:

$$\phi = (U - V \cos \Omega t) \frac{(r^2 - 2z^2)}{2r_0^2} + \frac{U - V \cos \Omega t}{2} . \quad (3-5)$$

$V$  ist die Amplitude des RF-Potentials mit der Kreisfrequenz  $\Omega$  und  $U$  ist das zeitlich konstante (DC) Potential auf den Endkappen. Damit erhält man für die Kraft, die auf ein Ion der Masse  $m$  und der Ladung  $Q$  ausgeübt wird:

$$\vec{F} = m\vec{a} = -Q\nabla\phi . \quad (3-6)$$

Für die zwei Raumrichtungen  $r$  und  $z$  einer zylindersymmetrischen Falle erhält man die Bewegungsgleichungen:

$$\left(\frac{m}{e}\right)\ddot{r} + (U - V \cos \Omega t) \frac{r}{r_0^2} = 0 \quad (3-7)$$

$$\left(\frac{m}{e}\right)\ddot{z} - 2(U - V \cos \Omega t) \frac{z}{r_0^2} = 0 \quad (3-8)$$

Durch Umformung bringt man diese in die Form der Mathieuschen Differentialgleichung<sup>45</sup>:

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

Hier ist  $u = r, z$  und  $\xi = \Omega t/2$  eine dimensionslose Zeit. Die Parameter  $a_z$  und  $q_z$  sind gegeben durch:

$$a_z = -2a_r = -\frac{16QU}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2} \quad (3-10)$$

$$q_z = -2q_r = -\frac{8QV}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2} \quad (3-11)$$

Die Lösungen der Mathieu-Gleichung haben die folgende Form:

$$u(t) = A_u \sum_{n=-\infty}^{+\infty} C_{2n,u} \cos\left((2n + \beta_u) \frac{\Omega}{2} t\right) + B_u \sum_{n=-\infty}^{+\infty} C_{2n,u} \sin\left((2n + \beta_u) \frac{\Omega}{2} t\right) \quad (3-12)$$

Die Koeffizienten  $C_{2n,u}$  werden rasch kleiner bei Frequenzen höherer Ordnung ( $n > 0$ ).

Zur Berechnung von  $\beta_u$  muss die folgende Gleichung iterativ gelöst werden<sup>51</sup>:

$$\beta_u^2 = a_u + \frac{q_u^2}{(\beta_u + 2)^2 - a_u - \frac{q_u^2}{(\beta_u + 4)^2 - a_u - \frac{q_u^2}{(\beta_u + 6)^2 - a_u - \dots}}} + \frac{q_u^2}{(\beta_u - 2)^2 - a_u - \frac{q_u^2}{(\beta_u - 4)^2 - a_u - \frac{q_u^2}{(\beta_u - 6)^2 - a_u - \dots}} \quad (3-13)$$

Die Lösungen von Gleichung ( 3-13 ) werden in einem Stabilitätsdiagramm dargestellt ( $a_z(q_z)$ , Abbildung 3.15). Die Bahnen der Ionen sind stabil, solange  $\beta_r$  und  $\beta_z$  Werte zwischen 0 und 1 besitzen ( $0 < \beta_{r,z} < 1$ ).

Aus  $\beta_u$  lassen sich bei einem bestimmtem Paar ( $a_u, q_u$ ) die Kreisfrequenzen  $\omega_{u,n}$  der Ionen in der Falle berechnen:

$$\omega_{u,n} = \left( n + \frac{1}{2} \beta_u \right) \Omega \quad , \quad 0 \leq n \leq \infty \quad (3-14)$$

$$\omega_{u,n} = - \left( n + \frac{1}{2} \beta_u \right) \Omega \quad , \quad -\infty \leq n \leq 0 \quad . \quad (3-15)$$

Betrachtet man ausschließlich  $n = 0$ , so erhält man für die Bewegung der Ionen in der Falle eine Überlagerung der Makrobewegungen mit den Kreisfrequenzen  $\omega_{r,0} = 0,5\beta_r\Omega$  und  $\omega_{z,0} = 0,5\beta_z\Omega$  und der Mikrobewegung mit der Kreisfrequenz  $\Omega$  des RF-Feldes.

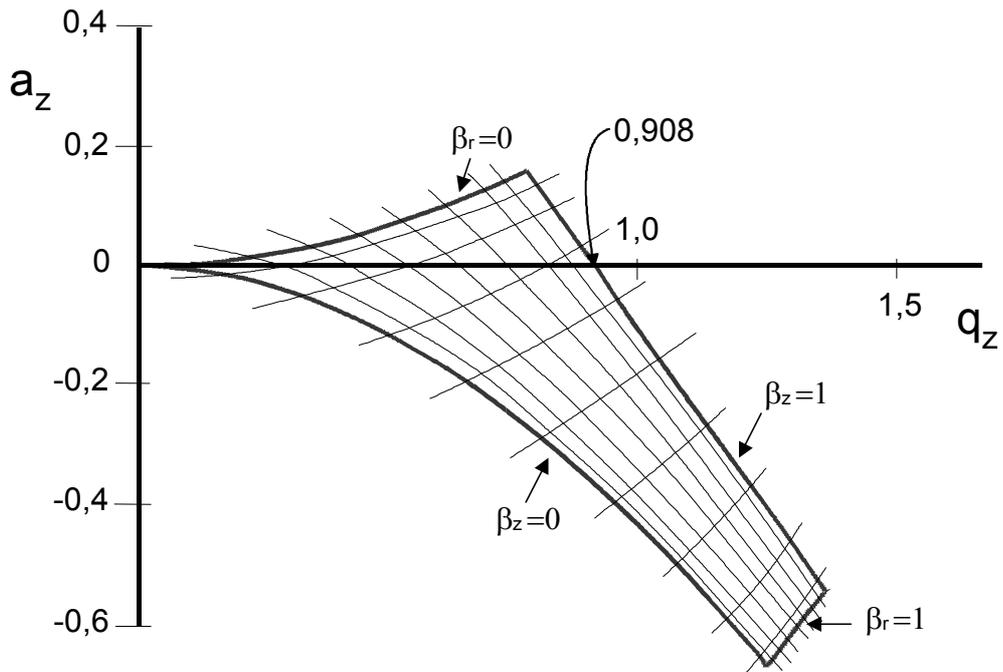


Abbildung 3.15: Stabilitätsdiagramm für eine Paulfalle.

Ist  $q_z$  klein (adiabatische Näherung<sup>46</sup>,  $q_z < 0,4$ ), so gilt näherungsweise:

$$\omega_{z,0}^2 = \frac{1}{4} \left( a_z + \frac{1}{2} q_z^2 \right) \Omega^2 \quad (3-16)$$

Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Paulfalle wird mit einem konstanten Potential  $U = 0$  ( $a_z = 0$ ) betrieben. Mit ( $a_z = 0$ ) erhält man für  $\omega_{z,0}$ :

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

Wird die Ionenfalle bei einem Hintergrunddruck von typischerweise  $10^{-3}$  mbar betrieben, so führen Stöße mit dem Gas (z.B. Helium) zu einer Verringerung der kinetischen Energie der Ionen und einer Verlagerung der Ionenbahnen in das Zentrum der Falle<sup>47</sup>.

In der Realität enthält jede Falle aufgrund ihrer begrenzten Ausdehnung und aufgrund von Inhomogenitäten in den Elektrodenoberflächen, u.a. verursacht durch Löcher in den Endkappen, neben dem quadrupolaren Anteil auch Anteile höherer Ordnung im Potential. Die Anteile höherer Ordnung bewirken eine Änderung der Ionentrajektorien in der Falle. Die Bewegung der Ionen folgt nicht mehr einer harmonischen Schwingung. Es tauchen Obertöne unterschiedlicher Stärke der ursprünglichen Mikrobewegung mit der Kreisfrequenz  $\Omega$  auf. Die Kreisfrequenzen der Obertöne (nichtlineare Resonanzen) können berechnet werden mit  $\omega_{z,0} = 0,5\beta_z\Omega$  :

$$\text{Hexapol:} \quad 3\beta_z = 2 \quad 2\beta_r + \beta_z = 2 \quad (3-18)$$

$$\text{Oktopol:} \quad 4\beta_r = 2 \quad 4\beta_z = 2 \quad 2\beta_r + 2\beta_z = 2 \quad (3-19)$$

### Speicherung der Ionen

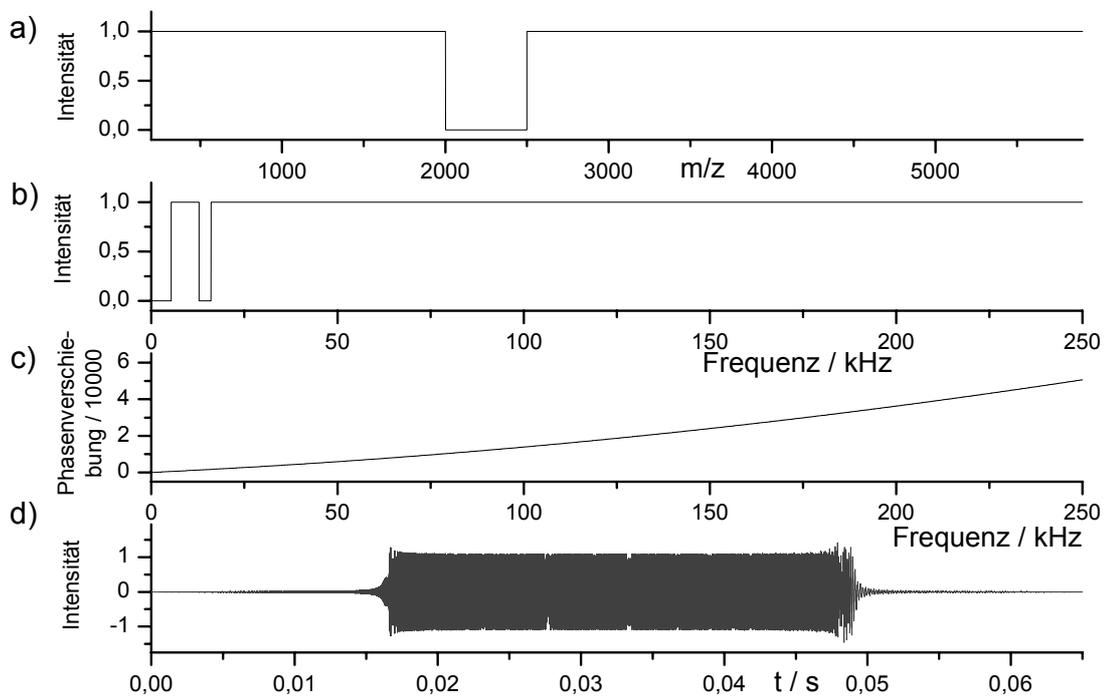
Die Ionen werden außerhalb der Paulfalle erzeugt und gelangen durch ein Loch in einer Endkappe in die Paulfalle. Die Speicherung erfolgt nur, wenn die kinetische Energie (hier 10 - 15 eV) der Ionen mit Hilfe von Stößen mit einem Hintergrundgas ( $10^{-3}$  mbar Helium) abgeführt werden kann. Befinden sich die Ionen an einem Arbeitspunkt im Stabilitätsdiagramm mit  $0 < \beta_r, \beta_z < 1$ , so sind die Ionentrajektorien theoretisch stabil. Ionentrajektorien im Zentrum der Falle werden weniger von Feldinhomogenitäten (nichtlineare Resonanzen) gestört, eine effiziente Speicherung findet deshalb bei ca.  $q_z = 0,3 - 0,5$  statt.<sup>47</sup>

### Isolation bestimmter Ionen

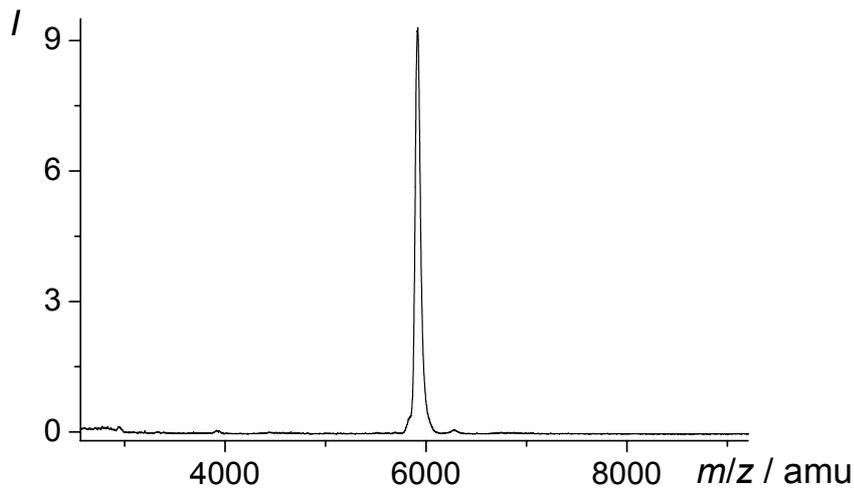
Die z-Komponente der Bewegung der Ionen in der Paulfalle besitzt die Frequenz  $\omega_{z,0} \propto Q/m$ . Es ist möglich, Ionen mit einem bestimmten  $m/Q$ -Verhältnis resonant mit dieser Frequenz anzuregen. Dies wird über das Anlegen einer bipolaren RF-Spannung an die Endkappen der Paulfalle realisiert. Bei starker Anregung erhalten die Ionen so viel kinetische

Energie, dass die Ionentrajektorien instabil werden und die Ionen die Falle verlassen bzw. die Elektroden der Falle berühren.

Bei der Isolation eines Ions werden die Frequenzen der Ionen, die aus der Falle entfernt werden sollen, simultan eingestrahlt (SWIFT-Signal: „stored waveform inverse fourier transform“). Hohe Amplituden werden vermieden, indem die Frequenzen bezüglich ihrer Phase verschoben werden.<sup>48, 49</sup>



**Abbildung 3.16:** a)  $m/z$  Isolationsbereich: Die Intensität (Intensität = 1) zeigt an, welche Ionen aus der Paulfalle entfernt werden sollen; b) Frequenzdomäne: Zur Isolation müssen diese Frequenzen (Intensität = 1) eingestrahlt werden; c) Phasenverschiebung: Die Frequenzen werden bezüglich ihrer Phase verschoben; d) Zeitdomäne: SWIFT Signal.



**Abbildung 3.17: Massenspektrum (Paulfalle) von  $\text{Ag}_{55}^+$  nach der Massenselektion (SWIFT).**

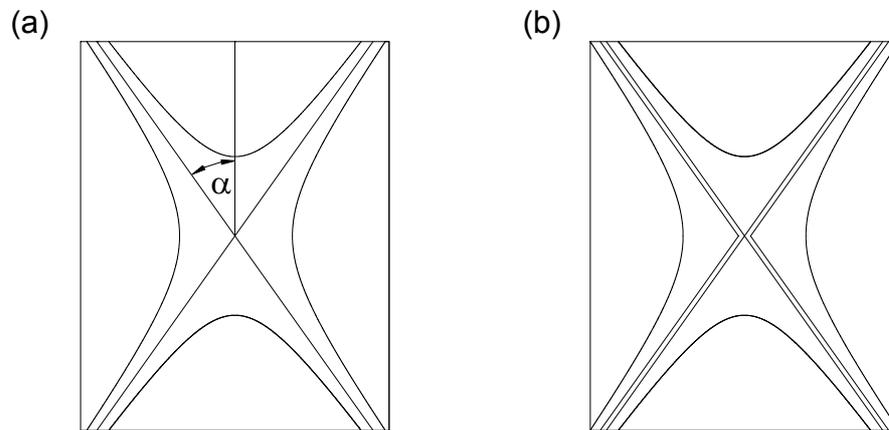
### **Aufnahme eines Massenspektrums**

Die Ionenfallen werden meist mit einem DC-Potential von  $U = 0 \text{ V}$  auf den Endkappen betrieben, der Nachweis der Ionen geschieht dann am Arbeitspunkt  $\beta_z = 1$  und damit  $q_z = 0,91$ . Ionen mit unterschiedlichem  $m/Q$  befinden sich zuerst an verschiedenen Arbeitspunkten im Stabilitätsdiagramm ( $q_z \propto Q/m$ ). Erhöht man die Amplitude  $V$  des RF-Potentials, so wandern die Arbeitspunkte der Ionen weiter nach rechts im Stabilitätsdiagramm ( $q_z \propto V$ ), bis die Trajektorien am Punkt  $q_z = 0,91$  instabil werden, und die Ionen die Paulfalle durch eine Öffnung in den Endkappen verlassen. Durch Detektion der Ionen in Abhängigkeit der RF Amplitude  $V$  erhält man das Massenspektrum.

Durch Erhöhung des Drucks in der Falle vor der Detektion werden die Ionen in der Fallenmitte zentriert. Hierdurch steigt die Nachweiseffizienz der Ionen. Experimentell und mit Hilfe von Rechnungen<sup>50</sup> konnte gezeigt werden, dass eine dipolare Anregung während des Scans der RF-Amplitude zu einer Verbesserung der Auflösung führt. Bei einer Anregung wirkt im äußeren Bereich der Paulfalle eine beschleunigende Kraft in Richtung der Endkappen auf die Ionen, die bei  $\beta_z = 1$  nicht auftritt. Die Ionen eines  $m/Q$ -Verhältnisses

verlassen die Falle gebündelt und man erhält eine schärfere zeitliche Trennung der Ionenpakete. Die Anregung der Ionen wird mit Hilfe der Multipolresonanzen wie z.B. der Oktopolresonanz ( $\beta_z = 0,5$  mit  $\omega_{z,0} = 0,5\beta_z\Omega = 0,25\Omega$ ) realisiert. Wird diese Frequenz an die Endkappen angelegt, so werden die Ionen angeregt, deren Arbeitspunkt sich auf der Isolinie  $\beta_z = 0,5$  befindet. Die Trajektorien werden bei  $\beta_z = 0,5$  instabil. Durch Detektion der Ionen in Abhängigkeit von der RF-Amplitude  $V$  erhält man das Massenspektrum.

Es gibt verschiedene Ansätze die Massenauflösung einer Quadrupolionenfalle durch einen von der idealen Geometrie abweichenden Aufbau zu verbessern<sup>51</sup>, und damit die Effizienz einer Multipolresonanz zu erhöhen. Beispielsweise kann der Abstand zwischen den Endkappen gedehnt werden ( $\Delta z = 0,108z_0$ ). Oder es wird der in Abbildung 3.18 eingezeichnete Winkel  $\alpha$  der Asymptote der hyperbolischen Oberfläche der Elektroden von  $\tan \alpha = 1/\sqrt{2}$  auf  $\tan \alpha = 1/\sqrt{1,9}$  vergrößert.



**Abbildung 3.18: Quadrupolionenfällen: a) ideale, b) gedehnte Geometrie (Querschnitt durch die  $x$ - $z$ -Ebene, siehe Abbildung 3.14).**

### 3.5.1.2 Aufbau der Quadrupolionenfalle

Die Elektroden der Paulfalle sind hyperbolisch. Der Abstand zwischen den Endkappen ist im Vergleich zur idealen Paulfalle vergrößert ( $\Delta z = 0,108 z_0$ ). Die Oberflächen der aus Kupfer gefertigten Elektroden sind zur Vermeidung von Oxidation vergoldet. Oberhalb und unterhalb der Paulfalle befinden sich mit Kanälen durchzogene Kupferplatten, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden können. Mit Hilfe eines Temperatursensors (Thermocouple Typ E) und einem gesteuerten Ventil (Omega, ASCO SC E222E002 LT) wird die Zufuhr des flüssigen Stickstoff geregelt, so dass die Temperatur zwischen Raumtemperatur und 95 K variiert werden kann. Heizelemente ermöglichen außerdem eine Temperaturerhöhung auf bis zu 450 K. Abstandshalter aus Aluminiumnitrit (Shapal) dienen als elektrische Isolatoren zwischen den Elektroden und gewährleisten eine gute Wärmeleitfähigkeit. Vor der Falle befinden sich Elektroden, die als Linsen und  $xy$ -Ablenker dienen und die den Ionenstrahl in die Paulfalle fokussieren.

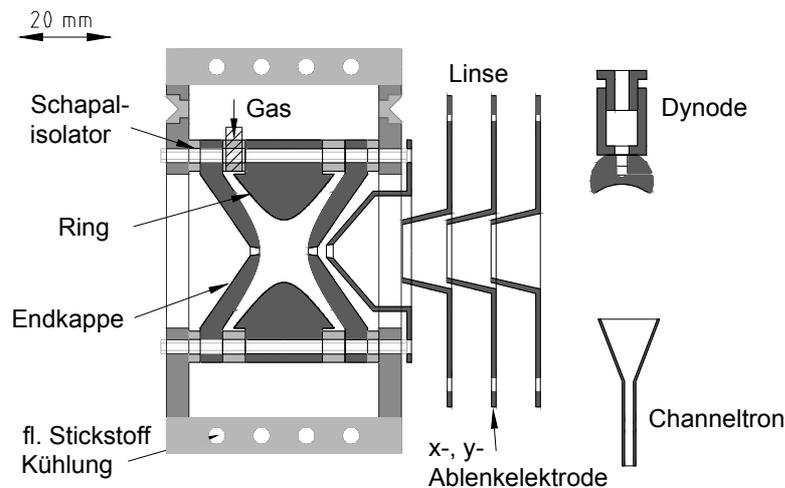


Abbildung 3.19: Aufbau der Paulfalle.

### 3.5.1.3 Ionennachweis mittels Channeltrondetektor

Die Ionen werden mit einem Dynoden / Channeltron-Aufbau nachgewiesen. Die positiv (negativ) geladenen Ionen werden zur Dynode (-10 kV (+10kV): HCL 14-12500, Firma FUG) beschleunigt. Es entstehen Elektronen (Fragment-Ionen), die ihrerseits zum Channeltron beschleunigt werden. Der im Channeltron (Burle, Typ: CEM 4839, 1700 V: HCL 35-6500,

Firma FUG) vervielfachte Elektronenstrom wird verstärkt (RIS 446 Channel Amp) und analog ausgelesen (National Instruments, PCI-6052E Karte).

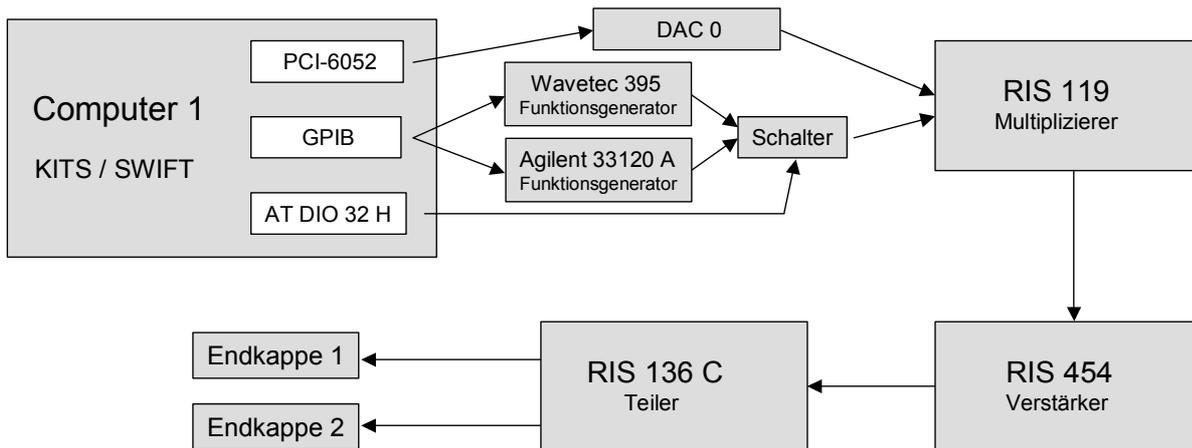
#### **3.5.1.4 Einleiten von Gasen**

Helium wird mit Hilfe eines Glasröhrchens über ein Loch in den Shapal-Abstandhaltern direkt in die Paulfalle geleitet. Ein gepulstes Ventil (Parker Serie 99) lässt das Gas aus einem Reservoir in die Kammer. Bei geöffnetem Ventil wird ein Druck von  $10^{-4}$  mbar in der Kammer eingestellt. In der Falle ist der Druck etwa eine Größenordnung höher. Der Druck im Reservoir wird mit Hilfe eines Helium Druckreglers (MKS PR 4000) und einer Drehschieberpumpe (Leybold) geregelt.

#### **3.5.1.5 RF-Elektronik**

Die Elektronik zur Generierung der Spannungen für die Endkappen und die Ringelektrode wurden am Rowland Institute at Harvard (RIS) von W. Hill entworfen und gebaut.

Die Speisung der RF-Spannungen an den Endkappen (SWIFT bzw. bipolare Anregung) enthält die folgenden Komponenten: der Funktionsgenerator Wavetec 395 gibt maximal zwei verschiedene SWIFT-Signale aus (max. 2 V Amplitude). Ein weiterer Funktionsgenerator (Agilent 33120A) liefert die Frequenzen der bipolaren Anregung (1 V Amplitude). Die Amplitude der Signale wird mit Hilfe eines computergesteuerten Analogausgangs geregelt (RIS 119, DAC0). Ein Verstärker (RIS 454) erhöht die Amplitude. Für die Endkappen benötigt man zwei um  $180^\circ$  phasenverschobene Signale (bipolare Anregung, RIS 136C).



**Abbildung 3.20: Elektronik zur Beschaltung der Endkappen: Schaltschema der einzelnen Komponenten (siehe Text).**

Die Ringelektrode wird mit einer Frequenz von 300 kHz bei einer Amplitude von 0 V bis 4000 V betrieben. Hierzu erzeugt ein Funktionsgenerator (Agilent 33120A) ein Sinussignal dieser Frequenz. Die Amplitude des Signals wird mit Hilfe eines computergesteuerten Analogausgangs geregelt (RIS 119, DAC 1). RIS 183 („active Clamp“) begrenzt den Maximalwert. Das Signal wird in zwei um 180° phasenverschobene Signale umgewandelt (RIS 115) und jeweils verstärkt ( $2 \cdot$  RIS 454). Diese beiden Signale werden mit einem 300 kHz-Hochspannungstransformator (RIS 480) in ein Signal mit einer Amplitude von bis zu 4000 V umgewandelt. RIS 181 vergleicht das Monitorsignal von RIS 480 mit der DAC 1 Regelspannung und passt gegebenenfalls das Signal an.

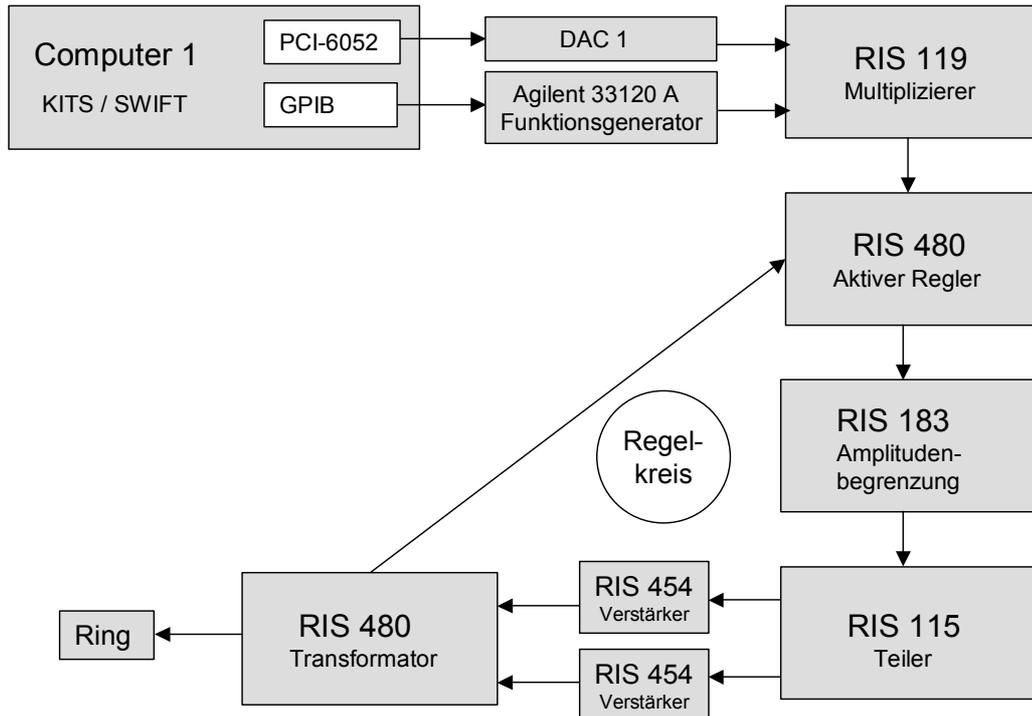


Abbildung 3.21: RF-Elektronik zur Beschaltung des Rings: Schaltschema der einzelnen Komponenten (siehe Text).

## 3.5.2 Elektronenkanone

### 3.5.2.1 Aufbau der Elektronenkanone

Die Elektronenkanone ist eine modifizierte RHEED-Kanone („reflection high energy electron diffraction“) der Firma CreaTec. In der Elektronenkanone dient ein Wolframfilament als Glühkathode. Das Filament befindet sich in einem Edelstahlkegel mit einer kreisförmigen Öffnung (2,5 mm Durchmesser). Der Emissionsstrom wird an diesem Edelstahlkegel gemessen und geregelt. Die Elektronen werden auf 40 keV kinetische Energie beschleunigt. Zwei von außen justierbare 0,5 mm Blenden sorgen für einen wohldefinierten parallelen Strahl, der sich mit Hilfe einer Magnetlinse in den Faradaybecher fokussieren lässt. Die doppelten  $x$ - und  $y$ -Ablenker ermöglichen den parallelen Versatz des Strahls zur optimalen Justage durch die Paulfalle. Eine Vakuumblyende befindet sich zwischen der Magnetlinse und den 0,5 mm Blenden. Eine 360 l/s Turbomolekularpumpe (Leybold) gewährleistet auch

während des Experiments einen Druck kleiner als  $10^{-7}$  mbar in der Elektronenkanone. Abbildung 3.22 zeigt den schematischen Aufbau der Elektronenkanone mit den  $x$ - und  $y$ -Ablenkern, der Linse, den Blenden und der Vakuublende. Der hintere Ablenker wird zum Abblenden des Elektronenstrahls verwendet (Blanker).

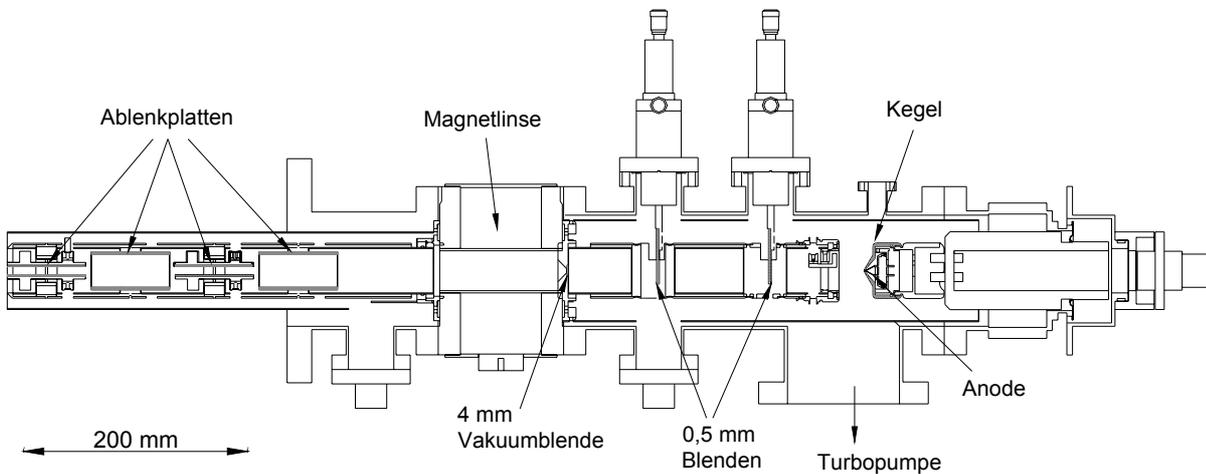


Abbildung 3.22: Elektronenkanone.

### 3.5.3 Elektronendetektor

Der Primärstrahl der Elektronenkanone wird von einem Faradaybecher aufgefangen. Der Faradaybecher besteht aus einem dünnen Titanröhrchen (Goodfellow: Innendurchmesser 1,2 mm, Außendurchmesser 1,6 mm), dessen vordere Kante zur Vermeidung von Reflexionen der Elektronen mit einer Fase versehen wurde.

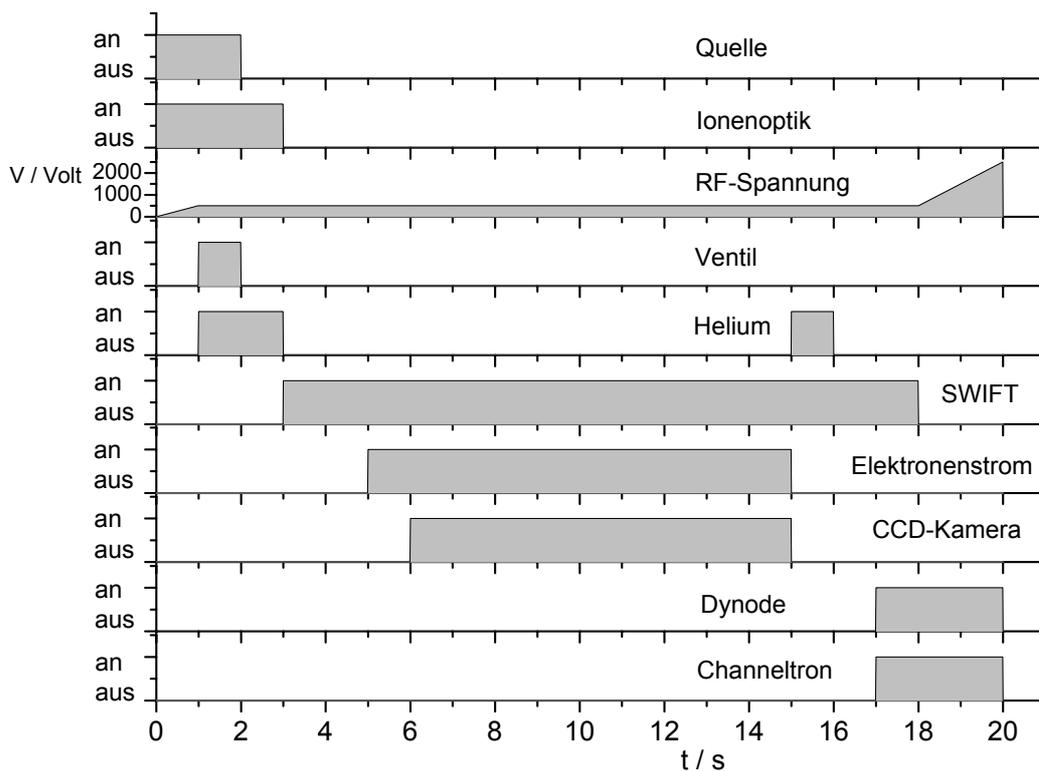
Die gestreuten Elektronen werden mit Hilfe eines Phosphorschirms detektiert (Proxitronic,  $\varnothing = 55$  mm). Die oberste Schicht des Schirms wurde mit Aluminium bedampft und ist somit leitend. Langsame Sekundärelektronen können die Aluminiumschicht (Dicke ca. 45 nm) nicht durchdringen und werden nicht nachgewiesen. Darunter befindet sich eine phosphoreszierende Schicht (P43:  $\lambda = 545$  nm). Hier werden die 40 keV Elektronen in Photonen umgewandelt. Als Trägermaterial dient eine polierte Scheibe, die aus parallel angeordneten Glasfasern ( $\varnothing = 6$   $\mu\text{m}$ ) besteht. Das Licht des Phosphorschirms gelangt durch ein antireflexbeschichtetes Quarzfenster (Lesker, maximale Transmission bei  $\lambda = 550$  nm) zur CCD-Kamera.

Eine CCD-Kamera (Princeton Instruments, VersArray, 512B-LN) digitalisiert das Signal und gibt es an einen Computer weiter. Der Chip der CCD-Kamera wird zur Rauschunterdrückung mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Der Chip besitzt 512x512 Pixel ( $24 \times 24 \mu\text{m}^2$ ) und der dynamische Bereich beträgt 16 bit. Zur Abbildung des Phosphorschirms auf den CCD Chip wird ein 50 mm Nikon Photoobjektiv ( $f = 1,2$ ) verwendet.

### 3.5.4 Ablauf und die Ansteuerung des Beugungsexperiments

Ein LabView-Programm (KITS) steuert den gesamten Ablauf des Beugungsexperiments. Abbildung 3.23 zeigt die verschiedenen Phasen. Zuerst wird die Entladung der Magnetronsputterquelle gezündet und dann die RF-Amplitude  $V$  eingeschaltet (z.B.  $\text{Ag}_{38}^+$  (4104 amu): 800 V). Die Spannungen der Ionenoptik werden angelegt und zugleich das elektropneumatische Ventil geöffnet und Helium in die Paulfalle gepulst ( $10^{-4}$  mbar). Zur Isolation der Ionen eines bestimmten Masse- zu Ladungsverhältnisses wird ein SWIFT-Signal an die Endkappen der Paulfalle angelegt. Der Ladevorgang wird gegebenenfalls bis zu 10 mal wiederholt. In der Paulfalle befinden sich nun massenselektierte Ionen.

Ist der Druck der Paulfalle wieder unter  $10^{-8}$  mbar gefallen wird, der Elektronenstrahl zugeschaltet. Die Abpumpzeit beträgt 3 Sekunden. Die CCD-Kamera akkumuliert die Ereignisse auf dem Phosphorschirm (10 - 30 s). Danach wird der Elektronenstrahl abgeblendet. Es wird ein weiterer Helimpuls zugegeben und die Dynode (10 kV) und der Channeltrondetektor (1,7 kV) aktiviert. Nun wird die RF-Amplitude innerhalb von 2 s linear bis auf maximal 4000 V erhöht und dabei das Massenspektrum aufgenommen. Der gesamte Ablauf wird mit ausgeschalteter Magnetronsputterquelle, d.h. ohne Ionen wiederholt. Die in dieser Arbeit gezeigten Beugungsdaten entsprechen einer Summe aus 150 - 300 Differenzspektren. Ein Zyklus, die Aufnahme eines Bildes mit und ohne Ionen in der Falle, dauert etwa 60 - 90 Sekunden.



**Abbildung 3.23: Schematischer Ablauf eines Beugungsexperiments.**

Der Ablauf des Experiments wird mit zwei Computern geregelt. So werden über eine PCI-Steckkarte (National Instruments: AT DIO 32 H) mit 32 digitalen Ein- und Ausgängen (TTL) die Entladung der Magnetronsputterquelle, die Spannungen der Ionenoptik, das elektropneumatische Ventil, das Heliumpulsventil der Paulfalle, der Blanker des Elektronenstrahls, die Dynode und der Channeltrondetektor angesteuert. Eine zweite PCI-Steckkarte (National Instruments: PCI-6052) liefert zwei Analogausgänge, acht Analogeingänge und acht weitere digitale Ein- und Ausgänge. Hiermit werden die RF-Amplitude und die Amplitude der Anregung und des SWIFT-Signals geregelt und das Signal vom Channeltron-Detektor eingelesen. Mit Hilfe von GPIB-Schnittstellen sind die Funktionsgeneratoren mit dem Computer verknüpft.

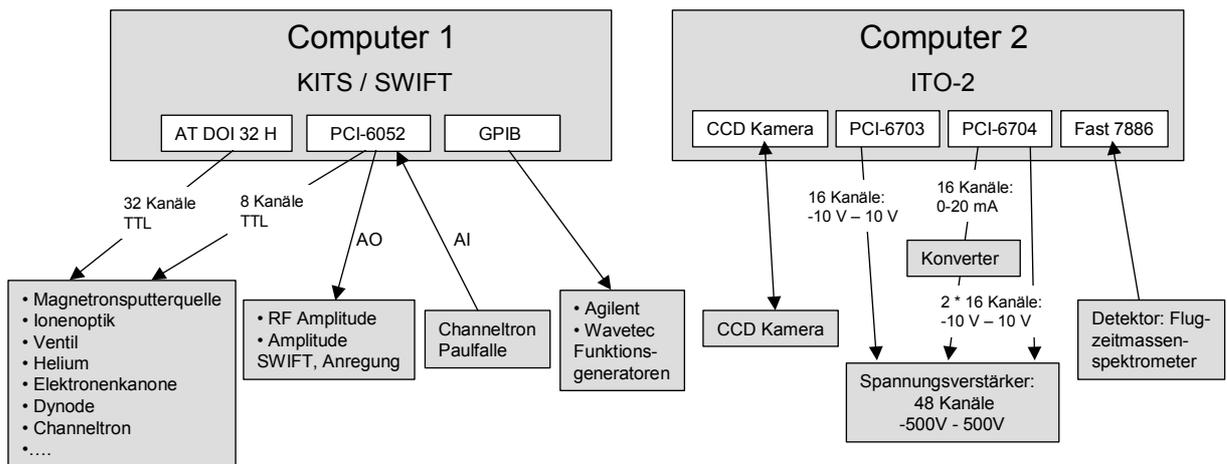


Abbildung 3.24: PC-Schnittstellen der Computer im TIED-Experiment.

## 4. Auswertung

### 4.1 Eichung der Elektronenkanone

Die Energie der Elektronen wurde in einem Beugungsexperiment mit einem Aluminium TEM („transmission electron microscopy“) Beugungsstandard (S108, Plano) kalibriert. Da beim Herstellungsprozess (Aufdampfen) des Standards kleine Kristallite in beliebiger Anordnung entstehen, ist im Beugungsspektrum ein Ringmuster zu sehen. Aluminium kristallisiert in einem kubischen Gitter mit den Kantenlängen  $a = b = c = 4,049 \text{ \AA}$ .

Die Auswertung erfolgt nach der Bragg'schen Beugungsbedingung<sup>52</sup> (Gleichung ( 4-1 )). Der Elektronenstrahl wird an den verschiedenen Gitterebenen eines Kristalls elastisch gebeugt (Einfallswinkel = Ausfallswinkel). Ist der Gangunterschied ( $2d \sin \vartheta$ ), den die Welle bei Reflexion an den verschiedenen Gitterebenen erhält, ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge, so entsteht durch konstruktive Interferenz ein Maximum im Beugungsspektrum.

$$2d_{hkl} \sin \vartheta = n\lambda \quad (4-1)$$

Die Netzebenenabstände werden durch die Miller-Indizes  $hkl$  charakterisiert. Betrachtet man wie im Falle des Aluminiums einen kubischen Kristall, so ist  $\{hkl\}$  ein Tupel gerader oder ungerader natürlicher Zahlen. Man erhält:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4-2)$$

$$\{hkl\} = \{111\}, \{200\}, \{220\}, \{311\}, \{222\}, \{400\}, \dots \quad (4-3)$$

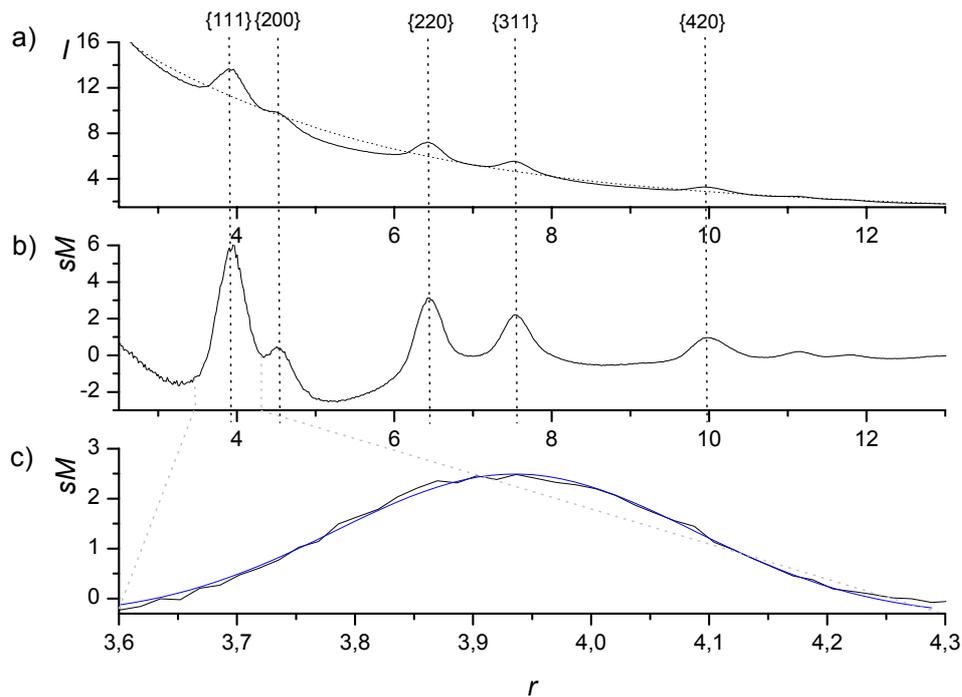


Abbildung 4.1: Beugung an Aluminium: a) Beugungsspektrum der Aluminiumfolie, b) „molekulare“ Beugungsintensität, c) Ausschnitt aus b): Die schwarze Linie zeigt die experimentellen Daten und die blaue Linie die angepasste Gaußfunktion.

Abbildung 4.1 (a) zeigt das Beugungsspektrum der Aluminiumfolie. Die Subtraktion eines angepassten Polynoms 4. Ordnung ergibt näherungsweise die „molekulare“ Streuintensität (Abbildung 4.1 (b)). Die Position der Maxima wird durch jeweilige Anpassung einer Gaußfunktion bestimmt (Abbildung 4.1 (c)). So erhält man den Radius  $r$  der verschiedenen Beugungsringe. Der Abstand  $L$  zwischen dem Phosphorschirm und der Aluminiumfolie betrug bei der Eichmessung  $0,1527 \pm 0,0005$  m. Mit  $r/L = \sin \vartheta$  und  $n = 1$  kann nach Gleichung ( 2-1 ) die Wellenlänge  $\lambda$  und damit die Energie der Elektronen berechnet werden. Trägt man den Radius  $r$  der Beugungsmaxima gegen  $d_{hkl}$  auf, so kann die Energie der Elektronen mit Hilfe der Anpassung der folgenden Funktion zu  $E = 39,7$  kV bestimmt werden:

$$r(d_{hkl}) = \frac{L}{2d_{hkl}} \frac{h}{\sqrt{2mE}} \frac{1}{\sqrt{1 + 2E/2mc^2}} \quad (4-4)$$

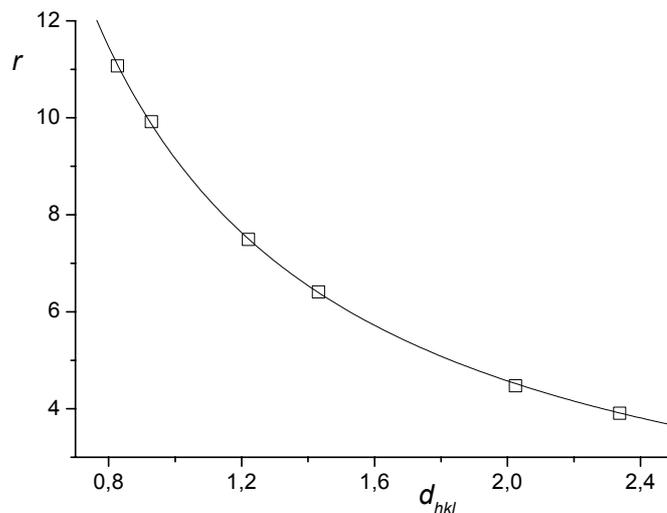


Abbildung 4.2: Bestimmung der Elektronenenergie  $E$ : Auftragung von  $r(d_{hkl})$  nach Gleichung ( 4-4 ).

## 4.2 Methoden zur Strukturberechnung

Theoretische Untersuchungen zur Struktur von Silberclusterionen sind zur Interpretation der durchgeführten Messungen notwendig. Mit der DFT-Methode wurden für die untersuchten Cluster Strukturen und Energien verschiedener Isomere berechnet. Aus den berechneten Strukturen wird die reduzierte molekulare Beugungsintensität für alle Isomere einer Clustergröße bestimmt<sup>53</sup> und zur Interpretation der experimentellen Daten herangezogen. Diese theoretischen Untersuchungen beschreiben einen starren Cluster.

Außerdem war die Simulation eines schwingungsangeregten Clusters zum Verständnis der reduzierten molekularen Beugungsintensitäten notwendig. Im Rahmen einer Kraftfeldrechnung ist es möglich, einen schwingungsangeregten Cluster in harmonischer Näherung zu simulieren. Da dies im Falle der untersuchten großen Cluster mit viel Rechenzeit verbunden ist, wurde eine Schwingungsanalyse bisher ausschließlich für den  $\text{Ag}_{19}^+$ -Cluster

durchgeführt. Die harmonische Näherung kann einen Cluster nur bei niedrigen Temperaturen beschreiben. Monte Carlo- und Molekulardynamik-Rechnungen ermöglichen die Beschreibung des anharmonischen Verhaltens eines Clusters bei höheren Temperaturen. Prinzipiell ist es möglich, eine Molekulardynamik-Rechnung auf DFT-Niveau durchzuführen. Im Falle der in dieser Arbeit untersuchten Cluster würde dies jedoch zu viel Rechenzeit in Anspruch nehmen. Aus diesem Grund wurden empirische Potentiale verwendet. Die durchgeführten Monte Carlo-Rechnungen ermöglichen im Gegensatz zu den DFT-Rechnungen die Beschreibung eines Ensembles aus verschiedenen Strukturisomeren bei endlichen Temperaturen. Ein großer Nachteil der Verwendung empirischer Potentiale ist, dass die Grundzustandsstruktur oftmals nicht mit der energetisch günstigsten Struktur der DFT-Rechnungen übereinstimmt.

Die Interpretation der gemessenen TIED-Daten wurde ausschließlich mit den Modellstrukturen aus den DFT-Rechnungen durchgeführt (siehe Abschnitt 4.3). Die theoretische Beschreibung eines Clusters bei einer endlichen Temperatur half zu einem besseren Verständnis der reduzierten molekularen Beugungsintensität eines schwingungsangeregten Clusters, wurde aber in der Auswertung nicht verwendet.

Im Folgenden werden die verwendeten Rechenmethoden (RIDFT und Monte Carlo) kurz beschrieben.

#### 4.2.1 Dichtefunktionalrechnungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden RIDFT-Rechnungen (resolution of identity Dichtefunktionalrechnungen) zur Strukturbestimmung der experimentell untersuchten Silberclusterionen ( $\text{Ag}_n^{+/-}$ :  $19 \leq n \leq 79$ ) durchgeführt. Dazu wurde das Programmpaket TURBOMOLE<sup>54,55</sup> verwendet. Die Strukturen der untersuchten Silbercluster wurden unter Verwendung des Becke-Perdew-Funktional (BP86) und mit dem SVP-Basissatz (single valence plus polarisation,  $(7s6p5d) / [5s3p2d]$ ) aus der TURBOMOLE Basissatz-Bibliothek berechnet. Die inneren 28 Elektronen (1s – 3d) wurden durch ein Pseudopotential (ECP, „effective core potential“) beschrieben<sup>56</sup>.

Die Rechnungen wurden in der höchstmöglichen Symmetrie der Cluster durchgeführt. Oftmals resultieren daraus hohe Spinnmultiplizitäten. In einzelnen Fällen wurden die niedrigeren Spinnmultiplizitäten nach einer Symmetrierniedrigung berechnet (siehe  $\text{Ag}_{55}^+$ ). Diese stellten sich in den berechneten Fällen als nahezu isoenergetisch heraus. Im Falle der Jahn-Teller instabilen Cluster (z.B.  $\text{Ag}_{55}^-$ ,  $I_h$ ) wurde die Geometrieoptimierung in einer niedrigeren Symmetrie vorgenommen und somit eine Verzerrung des Clusters zugelassen.

Nur im Falle des energetisch günstigsten  $\text{Ag}_{19}^+(1)$ -Isomers wurde eine numerische Schwingungsanalyse (TURBOMOLE: AOFORCE) durchgeführt und zur Berechnung der mittleren quadratischen Schwingungsamplituden herangezogen (siehe Abschnitt 2.3.2).

Die Startstrukturen der Silbercluster wurden konstruiert oder der Cambridge Cluster Database<sup>57</sup> entnommen. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass im Rahmen der durchgeführten theoretischen Untersuchungen das globale Minimum nicht gefunden wurde.

Der Vergleich experimenteller Stoßquerschnitte kleiner Silbercluster  $\text{Ag}_n^+$  ( $n < 11$ ) aus Ionenmobilitätsmessungen mit Strukturen aus DFT- und MP2- (Møller-Plesset Störungstheorie 2. Ordnung) Rechnungen zeigte eine sehr gute Übereinstimmung mit den Grundzustandsstrukturen der MP2-Rechnungen. Die Grundzustandsstrukturen der DFT-Rechnungen stimmen jedoch nicht für alle Clustergrößen mit den im Experiment gefundenen Strukturen überein. Die energetisch günstigsten Strukturen der DFT-Rechnungen lagen in den MP2-Rechnungen bis zu 0,2 eV über dem Grundzustand ( $\text{Ag}_6^+$  und  $\text{Ag}_7^+$ )<sup>13</sup>. Auch im Falle der in dieser Arbeit durchgeführten DFT-Rechnungen können, insofern die berechneten Isomere energetisch sehr dicht liegen, Fehler in der energetischen Reihenfolge der Isomere auftreten. Die Untersuchung dieser großen Cluster ist aus Gründen der Rechenzeit mit der MP2-Methode nicht möglich. Die Ergebnisse aus den DFT-Rechnungen werden in Kapitel 5 dargestellt und diskutiert. Die Tabellen 5.1 - 5.10 enthalten die Symmetrie und die Spinnmultiplizität ( $2S+1$ ) der untersuchten Isomere, sowie die Energiedifferenz zum energetisch günstigsten Isomer ( $\Delta E$ ).

## 4.2.2 Monte Carlo-Simulationen

In einem TIED-Experiment werden die Strukturen von  $10^4 - 10^6$  Cluster bei einer endlichen Temperatur betrachtet. Dieses kanonische Ensemble wird mit den durchgeführten Monte Carlo-Rechnungen simuliert. Die Monte Carlo-Simulationen wurden mit einem für das TIED-Experiment entwickelten Programmpaket durchgeführt<sup>58,59</sup>. In einem stochastischen Verfahren (Metropolis-Algorithmus) werden Strukturen einer Temperatur berechnet. Die radiale Verteilungsfunktion zur Berechnung des Beugungsspektrums eines Clusters bei einer bestimmten Temperatur folgt aus der Summe dieser Strukturen (siehe Anhang 7.2). Das Molekül befindet sich in einem Kasten der Kantenlänge  $L = 6 r_{Ag-Ag}$ . Die in dieser Arbeit gezeigten Simulationen enthalten  $10^7$  Schritte pro Temperatur (+ $10^6$  Thermalisierungsschritte).

Zur Berechnung der potentiellen Energie wurde ein empirisches Vielkörperpotential - das in der Literatur häufig zur Untersuchung von Clusterstrukturen verwendete  $n$  - Körper-Gupta-Potential - eingesetzt<sup>60,9,61,62</sup>:

$$V(r_{ij}) = \sum_{i=1}^N \left[ \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N A \exp[-p(r_{ij}/r_{0N} - 1)] - \left( \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N \xi^2 \exp[-2q(r_{ij}/r_{0N} - 1)] \right)^{1/2} \right]. \quad (4-5)$$

Die Simulation der Silbercluster wird mit den folgenden Parametern durchgeführt:  $A = 0,073$  eV,  $p = 11,9$ ,  $\xi = 1,1$  eV,  $q = 2,7$  und  $r_{0N} = 0,0283$  nm<sup>63</sup>. Sowohl der abstoßende Term (Born-Mayer-Potential) als auch der anziehende Anteil wird mit einer Exponentialfunktion beschrieben. Die Parameter wurden an experimentelle Werte für den Silberfestkörper angepasst<sup>60,64</sup>.

## 4.3 TIED-Daten

### 4.3.1 Beugungsintensität $I(s)$

Für jede Clustergröße werden 150 – 300 Bilder mit und ohne Ionen in der Falle aufgenommen. Die Aufnahme der Bilder ohne Ionen in der Paulfalle ist notwendig, da die Streubilder, wie Abbildung 4.3 gezeigt, von einem experimentellen Hintergrund dominiert werden. Dieser Hintergrund ist auf Elektronenstreuung am Heliumrestgas, auf nicht fokussierbare Elektronen und auf langsame Elektronen, die durch das Auftreffen des Elektronstrahls auf metallische Oberflächen und dem Faradaybecher entstehen, zurückzuführen. Die in der Auswertung verwendeten Beugungsbilder entsprechen der Differenz aus der Summe der Bilder mit Ionen in der Falle und der Summe der Bilder ohne Ionen in der Falle. Abbildung 4.3 zeigt das TIED-Beugungsbild von  $\text{Ag}_{55}^+$  als Summe über 200 Beugungsbildern.

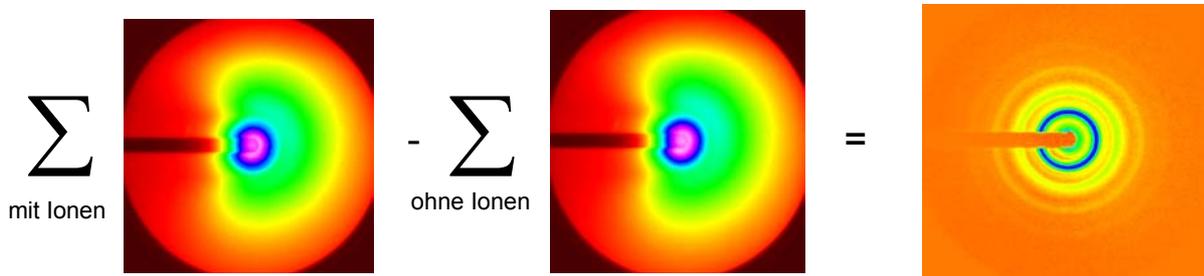
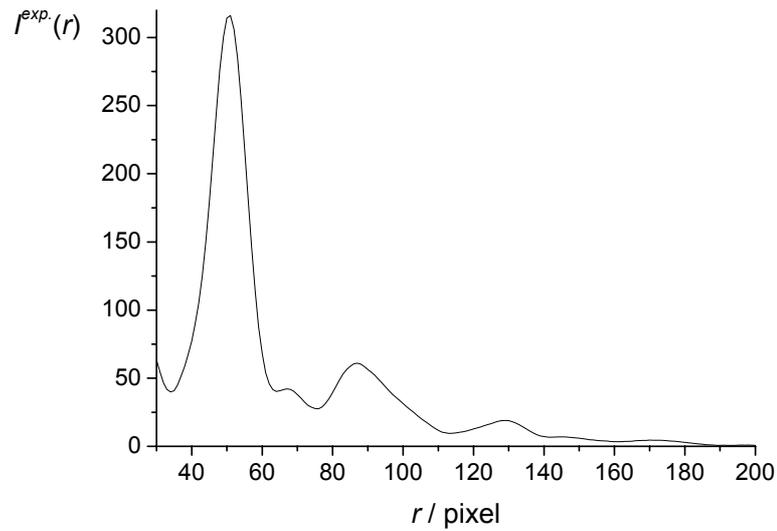


Abbildung 4.3: Rechts: Beugungsbild  $\text{Ag}_{55}^+$  berechnet aus der Differenz der Summe der Bilder mit (links) und ohne Ionen (Mitte). Falschfarbendarstellung: blau / violett: hohe Intensität, rot: niedrige Intensität.

Die Analyse der TIED-Daten wird mit dem Programm Igor Pro 4.0 (Wavemetrics, 2003) durchgeführt. Im Beugungsbild (512x512 Pixel) wird zuerst der Bereich des Faradaybechers maskiert. Danach wird der Mittelpunkt der Beugungsringe bestimmt. Die anschließende ringförmige Mittelung über die Bildpixel im Abstand  $r$  vom Mittelpunkt liefert die Beugungsintensität  $I^{exp.}(r)$ .



**Abbildung 4.4:** Beugungsintensität  $I^{exp.}(r)$  (siehe Text).

Nun wird eine Skalentransformation des radialen Abstandes von pixel in reziproke Å vorgenommen. So erhält man aus dem Radius der Beugungsringe  $r$  den Streuvektor  $s$ . Für den Streuwinkel  $\vartheta$  gilt (siehe Abbildung 2.2):

$$\frac{r}{2L} = \tan \frac{\vartheta}{2} \approx \frac{\vartheta}{2} \approx \sin \frac{\vartheta}{2} = \frac{s}{2k_0} = \frac{s \cdot \lambda}{4\pi}. \quad (4-6)$$

$L$  ist der Abstand zwischen dem Zentrum der Paulfalle und dem Phosphorschirm ( $L = 157$  mm) und  $\lambda$  die Wellenlänge der Elektronen ( $\lambda = 6,02$  pm).

$$s = k_s r \quad (4-7)$$

Aus dieser rein geometrischen Betrachtung folgt für den Umrechnungsfaktor  $k_s = 0,0556 \text{ \AA}^{-1}$  pixel<sup>-1</sup>.

### 4.3.2 Experimentelle Reduzierte Molekulare Beugungsintensität $sM^{exp}(s)$

Nach Gleichung ( 4-8 ) (siehe ( 2-16 )) wird zur Berechnung der experimentellen reduzierten molekularen Beugungsintensität  $sM^{exp}$  die experimentelle Beugungsintensität  $I^{exp}(s)$  durch die atomare Beugungsintensität  $I_a^{exp} = k_{I_a} |f_i(s)|^2$  dividiert.

$$sM^{exp} = s \left( \frac{I^{exp}(s)}{I_a^{exp}(s)} - I \right) \quad (4-8)$$

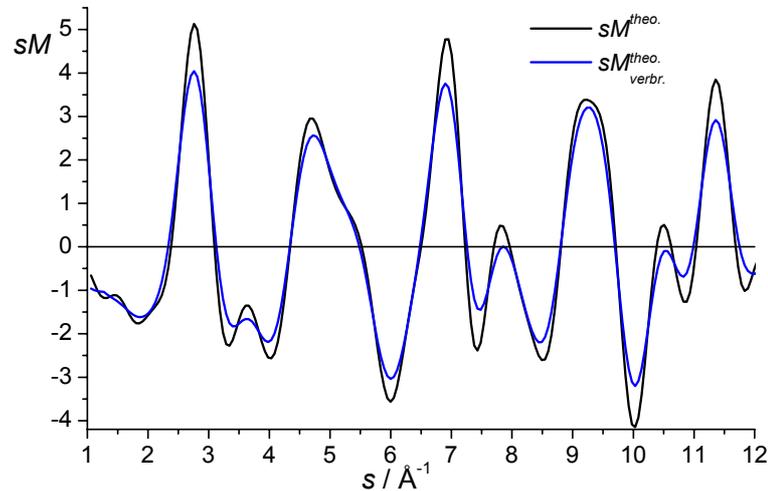
Dividiert man  $I^{exp}(s)$  durch  $|f_i(s)|^2$  so erhält man, wie in Abbildung 4.6 b) gezeigt, einen Beugungshintergrund. Nach Gleichung ( 4-8 ) sollte der Beugungshintergrund ausschließlich die Amplitude der experimentellen atomaren Beugungsintensität  $k_{I_a}$  enthalten. In Realität enthält dieser Beugungshintergrund zusätzliche Anteile an inelastischer Streuung der Elektronen an den Clustern und an Mehrfachstreuungsprozessen. Diese Anteile werden durch die in Kapitel 2 enthaltene Theorie zur Beugung am starren Molekül nicht beschrieben. Die Abschattung des Elektronenstrahls durch die Paulfalle kann außerdem für eine Variation des experimentellen Beugungshintergrundes bei großen  $s$  verantwortlich sein.

Die reduzierte molekulare Beugungsintensität  $sM^{exp}(s)$  wird deshalb wie folgt berechnet:

$$sM^{exp}(s) = s \left( \frac{I^{exp.}}{|f_i(s)|^2 \cdot I_{back}} - I \right). \quad (4-9)$$

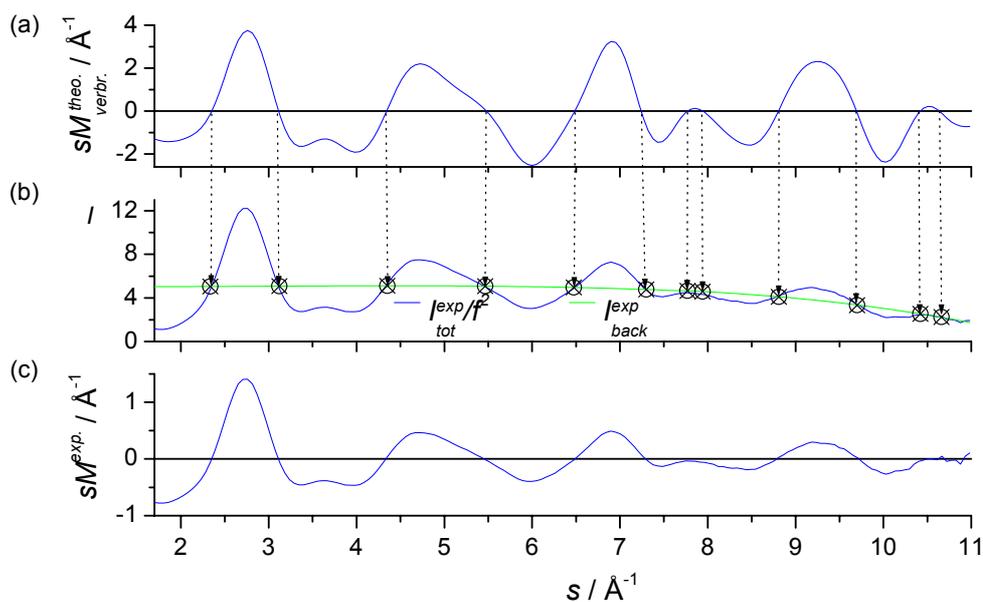
Da der Beugungshintergrund  $I_{back}(s)$  experimentell nicht bestimmt werden kann, wird die Berechnung des Beugungshintergrunds und damit die Auswertung der Beugungsintensitäten mit einer Methode verwirklicht, die ein Modell einer Struktur – hier eine gerechnete geometrische Struktur des Clusters - voraussetzt<sup>65,66</sup>.

Die reduzierte molekulare Beugungsintensität der berechneten Struktur  $sM^{theo.}(s)$  wird zuerst mit Hilfe eines gleitenden Mittels über  $s = 0,36 - 0,47 \text{ \AA}^{-1}$  an die experimentellen Daten angepasst (siehe 4.3.3).



**Abbildung 4.5:** In schwarz ist  $sM^{theo.}(s)$  ohne Verbreiterung und in blau  $sM^{theo.}_{verbr.}(s)$  ( $sM^{theo.}(s)$  mit Verbreiterung) dargestellt.

Dann werden die Punkte von  $I^{exp.}(s)/|f_i(s)|^2$  bestimmt, die den Nullstellen der  $sM^{theo.}_{verbr.}(s)$  - Funktion entsprechen (siehe Abbildung 4.6). An diese Punkte wird eine Funktion angepasst, die den experimentellen Beugungshintergrund  $I_{back}(s)$  beschreibt. Es werden Segmente mit jeweils  $n$  Nulldurchgängen gebildet (z.B.  $\{1, 2, 3\}$ ,  $\{2, 3, 4\}$ ,  $\{3, 4, 5\}$  usw., die Zahlen entsprechen den Nulldurchgängen). Für jedes dieser Segmente wird ein Polynom 2. Ordnung an die Werte von  $I^{exp.}(s)/|f_i(s)|^2$  angepasst. Aus den Einzelfunktionen der Segmente ( $f_{\{1,2,3\}}$  usw.) wird durch lineare Verknüpfung die Funktion  $I_{back}(s)$  berechnet und nach Gleichung (4-9)  $sM^{exp.}(s)$  bestimmt.

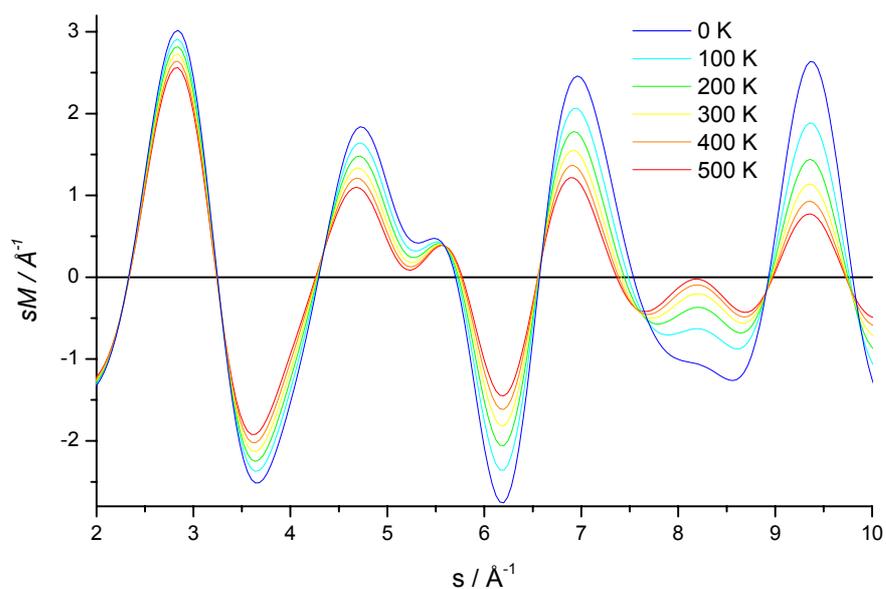


**Abbildung 4.6:  $\text{Ag}_{55}^+$ : a) Reduzierte molekulare Beugungsintensität einer Modellstruktur  $SM^{theo.}(s)$ , b)  $I^{exp.}(s)/|f_i(s)|^2$  (blaue Linie),  $I_{back}(s)$  (grüne Linie), c) experimentelle reduzierte molekulare Beugungsintensität  $SM^{exp.}(s)$ . Die Pfeile kennzeichnen die Nullstellen der  $SM^{theo.}(s)$  Funktion.**

### 4.3.3 Vergleich zwischen $SM^{exp.}(s)$ und $SM^{theo.}(s)$

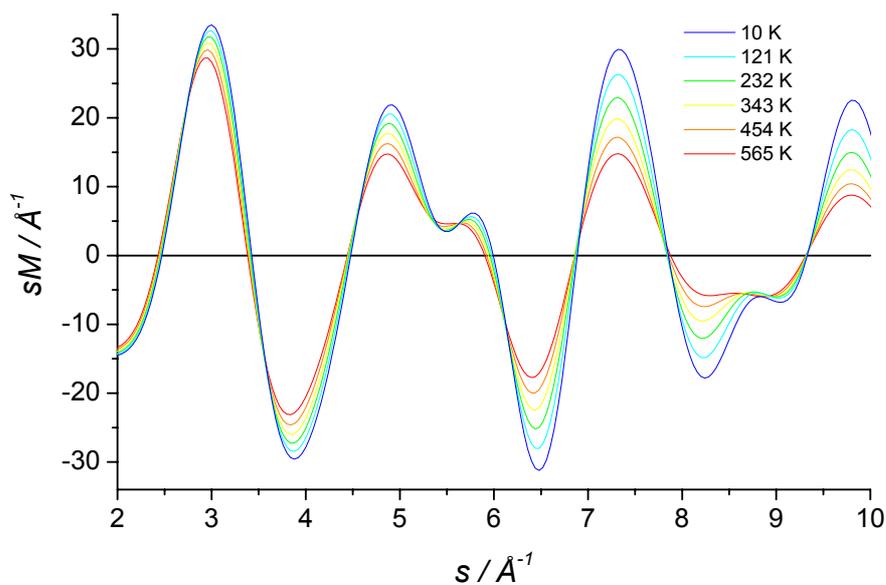
Zur Interpretation der gemessenen Beugungsspektren werden Modellstrukturen aus Dichtefunktionalrechnungen verwendet. Die Bewegung der Atome aufgrund der bei einer Temperatur von 95 K angeregten Schwingungsfreiheitsgrade geht in eine einfache DFT-Rechnung nicht ein. Das Beugungsspektrum eines Clusters bei 95 K unterscheidet sich jedoch von dem Beugungsspektrum eines starren Clusters.

Das Beugungsspektrum eines heißen Clusters kann nach Gleichung ( 2-22 ) in harmonischer Näherung berechnet werden. Für den  $\text{Ag}_{19}^+$ -Cluster (Abbildung 5.15, Isomer (1)) wurde eine Kraftkonstantenrechnung (Programm TURBOMOLE: AOFORCE) durchgeführt. Aus den Kraftkonstanten werden Schwingungsamplituden bei einer Temperatur bestimmt und daraus das Beugungsspektrum berechnet. Abbildung 4.7 zeigt die  $SM$ -Funktion eines  $\text{Ag}_{19}^+$ -Clusters bei verschiedenen Temperaturen.



**Abbildung 4.7:** Reduzierte molekulare Beugungsintensität eines  $\text{Ag}_{19}^+$ -Clusters (Abbildung 5.15, Isomer (1)) bei verschiedenen Temperaturen (Kraftfeldrechnung siehe 4.2.1).

Monte Carlo-Simulationen können das anharmonische Verhalten eines Clusters beschreiben. In Abbildung 4.8 werden die berechneten reduzierten molekularen Beugungsintensitäten eines  $\text{Ag}_{19}$ -Clusters (Abbildung 5.15, Isomer (3)) im Temperaturbereich zwischen 10 und 565 K dargestellt.



**Abbildung 4.8:** Reduzierte molekulare Beugungsintensität eines  $\text{Ag}_{19}$ -Clusters (Abbildung 5.15 Isomer (3)) bei verschiedenen Temperaturen (Monte Carlo-Simulation).

Die berechneten Beugungsspektren aus der AOFORCE-Rechnung und der Monte Carlo-Simulation weisen bei den erhöhten Temperaturen in erster Näherung eine Dämpfung der Amplituden mit zunehmenden  $s$  auf. Weiterhin ist eine graduelle Verschiebung der Maxima in den reduzierten molekularen Beugungsintensitäten zu erkennen, die jedoch bei 100 K nur wenig ausgeprägt ist.

Die reduzierte molekulare Streuintensität kann, eine harmonische Schwingung vorausgesetzt, für ein zweiatomiges Molekül nach Gleichung ( 2-20 ) berechnet werden:

$$I_m(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} g_{ij}(s) \exp\left(-\frac{l^2 s^2}{2}\right) \frac{\sin\left[s\left(r^e - l^2 / r^e\right)\right]}{s r^e} . \quad (4-10)$$

In erster Näherung führt eine Temperaturerhöhung auch bei einem mehratomigen Molekül zu einer gaußförmigen Verbreiterung der radialen Verteilungsfunktion mit den mittleren quadratischen Schwingungsamplituden  $l_{ij}^2$  ( für  $l_{ij}^2 / r_{ij}^e \ll r_{ij}^e$ , bzw.  $s r_{ij}^e \ll s l_{ij}^2 / r_{ij}^e$ , Ag55<sup>+</sup>:  $l_{ij}^2 \approx 0,0045 \text{ \AA}^2$  und  $r_{ij}^e \approx 2,8 \text{ \AA}$ )).

Geht man davon aus, dass die mittleren quadratischen Schwingungsamplituden  $l_{ij}^2$  für alle Abstände gleich sind ( $l_{ij}^2 = l_h^2$ ), so resultiert auch theoretisch für ein mehratomiges Molekül eine Dämpfung der reduzierten molekularen Beugungsintensität ( $sM_{damp.}^{theo.}(s)$ ):

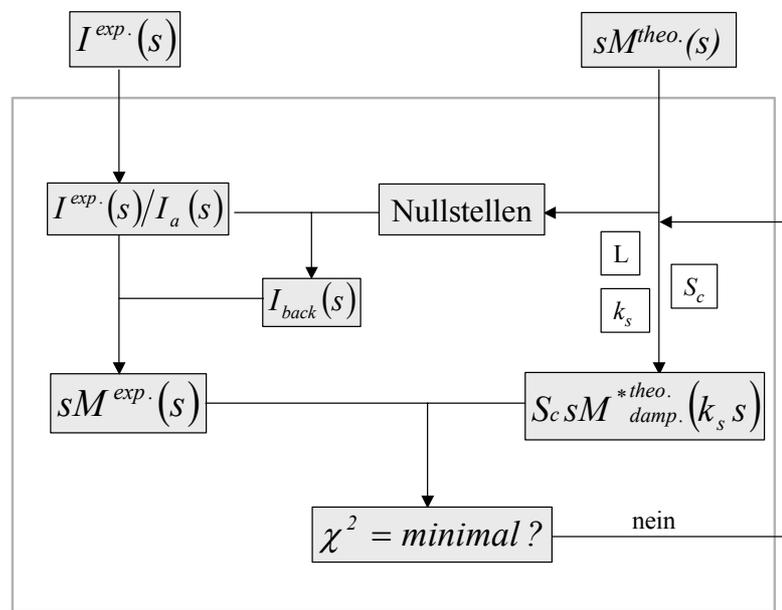
$$sM_{damp.}^{theo.}(s) = \exp\left(-\frac{l_h^2 s^2}{2}\right) \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N \sum_{j=1}^N \frac{\sin\left[s r_{ij}^e\right]}{r_{ij}^e} = \exp(-L^2 s^2) sM^{theo.}(s) . \quad (4-11)$$

In der Anpassung von  $sM_{damp.}^{theo.}(s)$  an  $sM^{exp.}(s)$  wird der Dämpfungsparameter  $L$ , die Amplitude  $S_c$  und die  $s$ -Skala der  $sM_{damp.}^{*theo.}(s)$ -Funktion (Parameter  $k_s$ ) so optimiert, dass  $\chi^2$  minimal wird:

$$\chi^2 = \sum \frac{\left( sM^{exp}(s) - S_c sM_{damp.}^{*theo.}(k_s s) \right)^2}{\sigma_{sM}^2}. \quad (4-12)$$

Die Standardabweichung  $\sigma_{sM}^2$  wird mittels Fehlerfortpflanzung aus der Standardabweichung der ringförmigen Mittelung des Beugungsbildes  $\sigma_{CCD}^2$  berechnet (siehe Gleichung (4-14)).

Abbildung 4.9 zeigt das Ablaufdiagramm zur Minimierung von  $\chi^2$  durch Variation der Parameter  $k_s$ ,  $L$  und  $S_c$ .

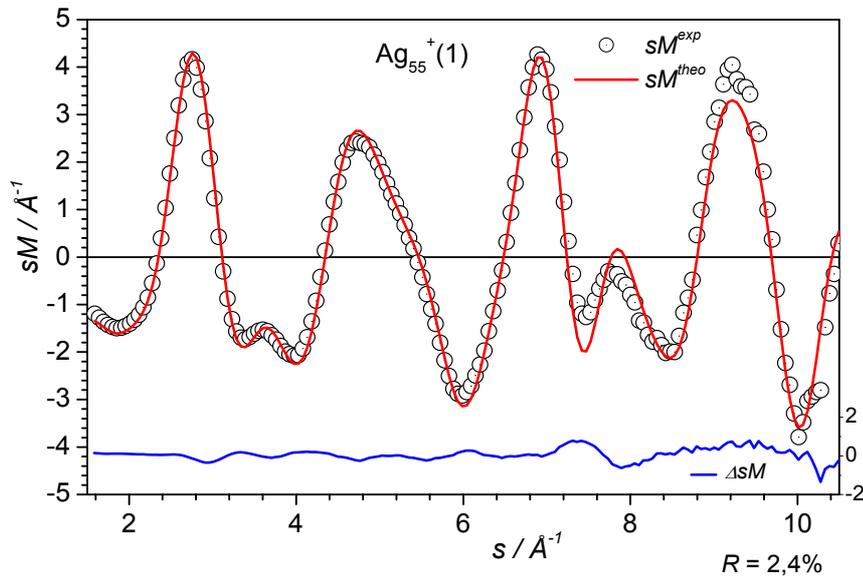


**Abbildung 4.9:** Schematische Übersicht zur Berechnung der Parameter  $k_s$ ,  $L$  und  $S_c$ , und der experimentellen  $sM^{exp}(s)$  und theoretischen Beugungsintensität  $sM_{damp.}^{*theo.}(s)$  aus  $I^{exp.}(s)$  und  $sM^{theo.}(s)$ .

Als Maß für die Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensität ( $sM^{exp}(s)$  und  $sM_{damp.}^{*theo.}(s)$ ) wird der  $R$ -Wert eingeführt:

$$R = \sqrt{\frac{\sum (sM^{exp.} - sM_{damp.}^{*theo.})^2}{\sum (sM^{exp.})^2}}. \quad (4-13)$$

Der  $R$ -Wert beschreibt die Güte der Anpassung der  $sM_{damp.}^{*theo.}$ -Funktion an die experimentellen Daten. Je kleiner  $R$  (Angabe üblicherweise in Prozent), desto besser ist die Übereinstimmung der Modellstruktur mit dem TIED-Beugungsspektrum.



**Abbildung 4.10:** Das Schaubild zeigt  $sM^{exp}$  (Kreise),  $sM_{damp.}^{*theo.}(s)$  (kurz  $sM^{theo}$ , rote Linie) und  $\Delta sM = sM^{exp.} - sM_{damp.}^{*theo.}$  (blaue Linie) für die TIED-Daten des  $Ag_{55}^+$ -Clusters.

Tabelle 7.1 im Anhang enthält die Parameter  $S_c$ ,  $k_s$  und  $L$  aller verwendeten Modellstrukturen der untersuchten Silberclusterionen.

### 4.3.3 Fehlerbetrachtung

In diesem Abschnitt werden die experimentellen Fehler des Streuvektors  $s$ , der experimentellen reduzierten molekularen Beugungsintensität  $sM^{exp.}(s)$  und der Temperatur der Cluster in der Falle abgeschätzt.

### 4.3.3.1 Statistischer Fehler

Aus der Mittelung über die einzelnen Pixel der CCD-Kamera folgt eine Standardabweichung  $\sigma_{CCD}(s)$ . Mittels Fehlerfortpflanzung kann so ein statistischer Fehler der  $sM^{exp}(s)$  Funktion berechnet werden:

$$\sigma_{sM} = s \frac{\sigma_{CCD}(s)}{|f(s)|^2 I_{back}}. \quad (4-14)$$

In Abbildung 4.11 wird  $\sigma_{sM}$  von  $sM^{exp}$  am Beispiel des  $Ag_{55}^+$ -Clusters dargestellt. Mit ansteigendem  $s$  nimmt der statistische Fehler von  $sM^{exp}$  ( $\sigma_{sM}$ ) zu. Ursache für das Ansteigen von  $\sigma_{sM}$  ist die Multiplikation mit  $s$ , die Zunahme von  $\sigma_{CCD}(s)$ , aufgrund der abnehmenden Beugungsintensität bei größeren Winkeln, und die abfallende  $|f(s)|^2$ -Funktion. Der Fehler ist, wie deutlich an der Qualität der gemessenen Daten erkennbar, in Wirklichkeit kleiner. Ursache für den überschätzten statistische Fehler von  $sM^{exp}$  ( $\sigma_{sM}$ ) ist vermutlich, dass ein Teil der gestreuten Elektronen durch die Paulfalle abgeschattet werden und dies zu einer ungleichmäßigen Verteilung der Elektronen auf dem Beugungsbild führt. Da der obere Bereich aus diesem Grund eine höhere Signalintensität als der untere Bereich aufweist, ist Breite der Verteilung zur Berechnung des Mittelwertes und damit  $\sigma_{CCD}(s)$  außerordentlich groß und  $\sigma_{sM}$  wird überschätzt.

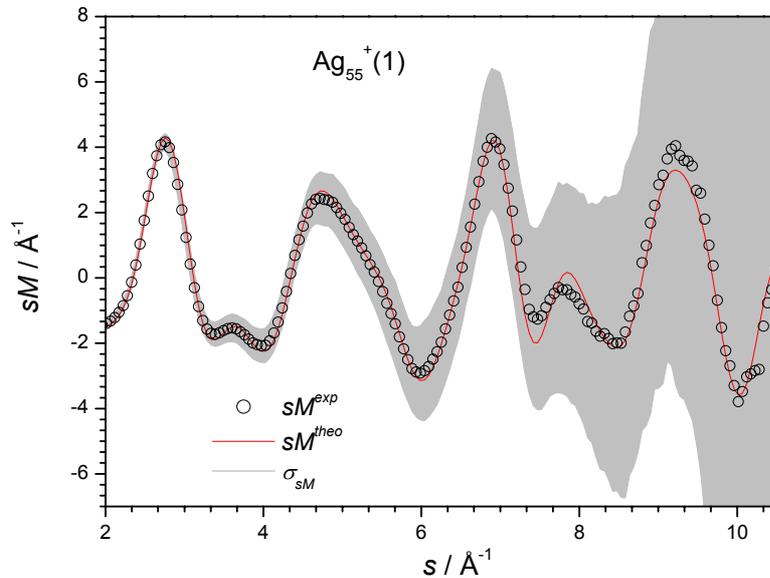


Abbildung 4.11: Das Schaubild zeigt  $sM^{exp}$  (Kreise),  $sM^{theo}$  (rote Linie) und in grau die Standardabweichung  $\sigma_{sM}$  von  $sM^{exp}$  am Beispiel des  $Ag_{55}^+$ -Clusters.

Zur Gewährleistung der Übersichtlichkeit in der Darstellung der Ergebnisse wird in Kapitel 4 auf eine Darstellung des statistischen Fehlers von  $sM^{exp}$  verzichtet. Der statistische Fehler der experimentellen reduzierten molekularen Beugungsintensität aller untersuchten Cluster ist in der gleichen Größenordnung und nimmt, wie am Beispiel des  $Ag_{55}^+$ -Clusters exemplarisch gezeigt wurde, mit  $s$  stark zu.

#### 4.3.3.2 Fehler des Streuvektor $s$

Der Fehler im Streuvektor basiert auf dem endlichen Durchmesser und der Winkelunschärfe des Elektronenstrahls und auf der endlichen Ausdehnung der Ionenwolke. Diese Fehler bewirken eine Verbreiterung des Beugungsspektrums. Ein weiterer, jedoch schwierig abschätzbarer Verbreiterungsmechanismus stellt die Fokussierung bzw. Defokussierung des Elektronenstrahls durch die, an der Ringelektrode der Paulfalle angelegte, RF-Spannung dar.

Der Strahldurchmesser wird in der Elektronenkanone durch die kreisrunden Öffnungen zweier Blenden mit einem Durchmesser von 0,5 mm begrenzt und dann in den Faradaybecher fokussiert. Der Strahldurchmesser im Faradaybecher kann durch eine Bewegung des Strahls im Faradaybecher ( $\varnothing = 1,2$  mm) auf etwa 0,2 mm abgeschätzt werden. Der Abstand zwischen dem Zentrum der Falle und dem Phosphorschirm beträgt ca.  $L = 157$  mm und der Abstand zwischen Magnetlinse und Faradaybecher beträgt ca.  $L_{M-F} = 921$  mm. Somit beträgt der Strahldurchmesser in der Paulfalle etwa  $\Delta l = 0,3$  mm. Dies führt zu einer Verbreiterung des Signals der gebeugten Elektronen von ebenfalls 0,3 mm auf dem Phosphorschirm bzw. 3,8 Pixel ( $1 \text{ mm} = 12,6$  Pixel) im Beugungsbild der CCD Kamera (siehe Abbildung 4.12).

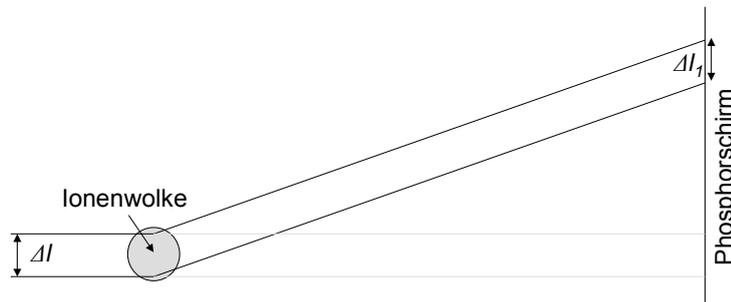


Abbildung 4.12: Skizze: Fehler aufgrund des endlichen Durchmessers des Elektronenstrahls.

Der Durchmesser der Ionenwolke beträgt maximal  $l_{Iw} = 2$  mm. Der Radius des Phosphorschirms beträgt  $l_{max} = 22$  mm ( $\hat{=}$  dem größtmöglichen Beugungswinkel  $\alpha$ ). Mit

$$\tan \alpha = \frac{l_{max}}{L} = \frac{\Delta l_2}{l_{Iw}} \quad (4-15)$$

beträgt  $\Delta l_2$  maximal 0,28 mm bzw. 3,5 Pixel.

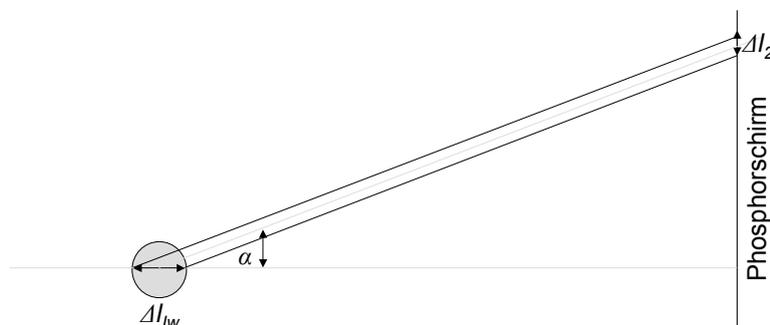


Abbildung 4.13: Skizze: Fehler aufgrund des endlichen Durchmessers der Ionenwolke.

Weiterhin resultiert aus der Fokussierung des Elektronenstrahls mit der Magnetlinse in den Faradaybecher eine Winkelunschärfe. Der Abstand zwischen Magnetlinse und Faradaybecher beträgt  $L_{M-F} = 921$  mm. Mit  $\tan \beta/2 = l_{Bl}/2L_{M-F}$  beträgt der Fehler im Winkel  $\Delta\beta = 0,031^\circ$ . Der Abstand zwischen dem Zentrum der Falle und dem Phosphorschirm beträgt ca.  $L = 157$  mm. Mit  $\Delta l_3 = L \tan \beta$  folgt für den Fehler basierend auf die Winkelunschärfe des Elektronenstrahls  $\Delta l_3 = 0,08$  mm bzw. 1,1 Pixel.

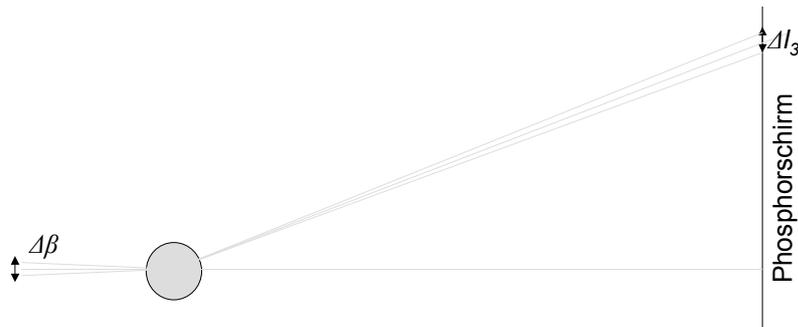


Abbildung 4.14: Skizze: Fehler basierend auf die Winkelunschärfe des Elektronenstrahls.

Die geschätzte experimentelle Verbreiterung in  $s$  beträgt dann  $\Delta l_1 + \Delta l_2 + \Delta l_3 = 0,66$  mm oder 8 Pixel. Der Fehler ist für alle untersuchten Cluster gleich. Abbildung 4.15 zeigt den Fehler in  $s$  in Form von Fehlerbalken für den  $\text{Ag}_{55}^+$ -Cluster. In Kapitel 4 wird auf eine Darstellung des Fehlers in  $s$  zu Gewährleistung der Übersichtlichkeit der dargestellten Ergebnisse verzichtet.

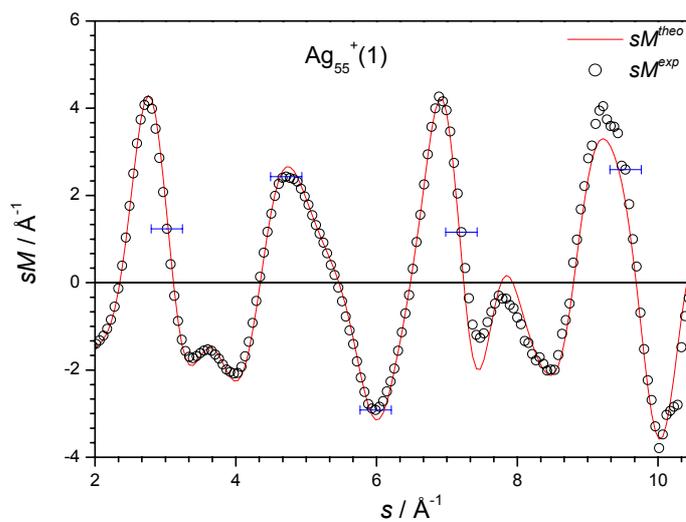


Abbildung 4.15: Der Fehler in  $s$  wurde exemplarisch für ausgewählte Punkte in Form von Fehlerbalken dargestellt.

### 4.3.3.3 Temperatur der Cluster

Die Temperatur der Paulfalle bestimmt die Temperatur der Cluster. Die Thermalisierung der Cluster in der Paulfalle geschieht durch Stöße mit Helium (Heliumpuls von etwa  $10^{-3}$  mbar), sowie durch Austausch von Schwarzkörperstrahlung mit den Wänden der Paulfalle. Die Temperatur der Paulfalle wird über eine Kühl- bzw. Heizvorrichtung eingestellt. Während des Experiments kann die Temperatur ausschließlich an dieser Kühl- bzw. Heizvorrichtung gemessen werden ( $T_{\text{Kühlung}}$ ), da an die Elektroden der Paulfalle ein Potential angelegt wird. In einer Eichmessung wurde die Temperatur der Endkappen und der Ringelektrode als Funktion von  $T_{\text{Kühlung}}$  bestimmt.  $\langle T \rangle$  entspricht der mittleren Temperatur der Endkappen und der Ringelektrode und kann mittels linearer Regression berechnet (Abbildung 4.16):

$$\langle T \rangle = 0,9647 \cdot T_{\text{Kühlung}} + 10,47 \text{ K} \pm 1,5 \text{ K} . \quad (4-16)$$

Der statistische Fehler dieser Eichkurve ist vernachlässigbar im Vergleich zum maximalen Temperaturunterschied von 3 K zwischen den Endkappen und der Ringelektrode.

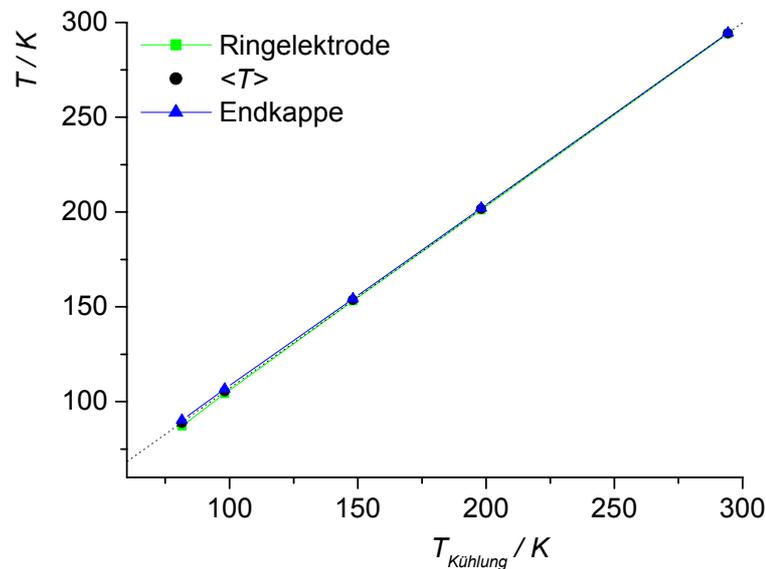


Abbildung 4.16: Kalibrierkurve zur Bestimmung der Temperatur an den Elektroden der Paulfalle.

## 5. Strukturen von Silberclustern ( $\text{Ag}_n^{+,-}$ , $19 < n < 79$ )

Im Folgenden werden die zur Strukturbestimmung von Silberclustern bei 95 K gewonnenen TIED-Daten dargestellt, diskutiert und anhand von Modellstrukturen aus Dichtefunktionalrechnungen interpretiert (siehe Abschnitt 4.3.5). Die Cluster werden nicht mit zunehmender Teilchengröße präsentiert, stattdessen wurde eine Reihenfolge gewählt, die eine aufbauende Diskussion ermöglicht.

Der  $\text{Ag}_{55}^{+,-}$ -Cluster stellt die ideale Teststruktur für die neue TIED-Anlage in Karlsruhe dar. Die Struktur des  $\text{Ag}_{55}$ -Clusters wurde sowohl theoretisch als auch experimentell am ausführlichsten untersucht<sup>8,9,10,16,15</sup>. Die experimentellen und theoretischen Daten weisen auf die Struktur eines geschlossenschaligen Ikosaeders hin. Die mittels empirischer Potentiale berechnete Potentialhyperfläche eines  $\text{Ag}_{55}$ -Clusters gibt Anlass zu der Annahme, dass im Experiment ausschließlich ein Isomer vorliegt<sup>67</sup>. Das abgeschätzte Signal- zu Rauschverhältnis sollte im Falle des  $\text{Ag}_{55}^{+,-}$  aufgrund der Größe des Clusters und der Intensität der Ionenquelle ausreichen, um eine erfolgreiche TIED-Messung durchzuführen. Im Folgenden werden zuerst die theoretischen und experimentellen Daten von  $\text{Ag}_{55}^{+,-}$  diskutiert und mit den in der Literatur vorhandenen Daten verglichen. Danach wird die Änderung der Struktur des Clusters durch Addition oder Subtraktion weniger Atome untersucht. Hierzu werden die TIED-Daten von  $\text{Ag}_{54}^{+}$ ,  $\text{Ag}_{56}^{-}$  und  $\text{Ag}_{59}^{+,-}$  vorgestellt und diskutiert. Es folgen die experimentellen und theoretischen Daten zu  $\text{Ag}_{19}^{+}$ ,  $\text{Ag}_{38}^{+}$ ,  $\text{Ag}_{75}^{+}$  und  $\text{Ag}_{79}^{+}$ . Rechnungen, die auf der Grundlage von empirischen Potentialen durchgeführt wurden, zeigen für diese Clustergrößen besonders interessante Strukturen<sup>8,9,10</sup>. Es gilt dies im Experiment zu überprüfen.

Im Rahmen eines Forschungsaufenthaltes am Rowland Institute at Harvard in Cambridge wurden die Clustergrößen  $\text{Ag}_{36}^{+}$  -  $\text{Ag}_{43}^{+}$  und  $\text{Ag}_{55}^{+}$  untersucht. Im letzten Abschnitt werden die Ergebnisse dieser Studie dargestellt.

## 5.1 $\text{Ag}_{55}^+$ , $\text{Ag}_{55}^-$

Die in der Literatur existierenden theoretischen Arbeiten zu Silberclustern im Bereich zwischen 19 und 79 Atomen beschränken sich in der Regel auf die Beschreibung von neutralen Teilchen mittels Vielkörperpotentialen<sup>8,9,10</sup>. DFT-Rechnungen existieren für den  $\text{Ag}_{55}^{0/-}$ -Cluster<sup>16,15</sup> und sagen die Struktur eines geschlossenschaligen Ikosaeders voraus. In der Gruppe um B. von Issendorff wurde der  $\text{Ag}_{55}^-$ -Clusters mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie untersucht. Der Vergleich zwischen den experimentellen und theoretischen elektronischen Zustandsdichten verschiedener Modellstrukturen zeigte eine sehr gute Übereinstimmung mit der Struktur des Ikosaeders<sup>16</sup>.

### 5.1.1 $\text{Ag}_{55}^+$

#### 5.1.1.1 Ergebnisse der Dichtefunktionalrechnungen

Die energetisch günstigste Struktur des  $\text{Ag}_{55}^+$ -Clusters ist ein geschlossenschaliges Ikosaeder (ikosaedrisch,  $\text{Ag}_{55}^+(1)$ ). In der  $I_h$ -Symmetrie besitzt der  $\text{Ag}_{55}^+$ -Cluster einen Quintettzustand (HOMO Besetzung:  $g_g^4$ ). Der in den reduzierten Symmetrien  $D_{5d}$  und  $C_{5v}$  berechnete Singulettzustand ist nahezu isoenergetisch (siehe Tabelle 5.1). Energetisch 0,83 eV über der ikosaedrischen Struktur liegt die Struktur des gekappten Dekaeders ( $D_{5h}$ ,  $\text{Ag}_{55}^+(2)$ ). Des weiteren wurde die Struktur des Kuboktaeders untersucht (fcc,  $O_h$ ). Das fcc-Isomer ( $\text{Ag}_{55}^+(3)$ ) liegt energetisch 2,1 eV über der  $I_h$ -Struktur.

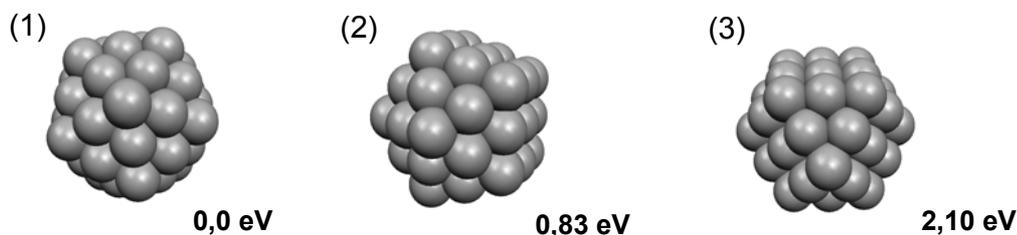


Abbildung 5.1: Aus den DFT-Rechnungen resultierende Strukturen des  $\text{Ag}_{55}^+$  in der Reihenfolge zunehmender Gesamtenergie (die Zahlen entsprechen dem  $\Delta E$  in Bezug auf das stabilste Isomer).

**Tabelle 5.1:  $\text{Ag}_{55}^+$ : Ergebnisse der DFT-Rechnungen.**

Cluster	Strukturtyp	Symmetrie	2S+1	$\Delta E / \text{eV}$
$\text{Ag}_{55}^+(1)$	ikosaedrisch	$I_h$	5	0,0
$\text{Ag}_{55}^+$	ikosaedrisch	$D_{5d}$	1	+ 0,07
$\text{Ag}_{55}^+$	ikosaedrisch	$C_{5v}$	1	+ 0,06
$\text{Ag}_{55}^+(2)$	dekaedrisch	$D_{5h}$	1	+ 0,83
$\text{Ag}_{55}^+(3)$	fcc, $O_h$	$C_{4v}$	1	+ 2,10
$\text{Ag}_{55}^+$	fcc, $O_h$	$C_{4v}$	3	+ 2,12

### 5.1.1.2 TIED-Daten

Das Beugungsspektrum des  $\text{Ag}_{55}^+$  besitzt in einem  $s$ -Bereich von 1,5 bis 10,5  $\text{\AA}^{-1}$  ein exzellentes Signal- zu Rauschverhältnis. In diesem  $s$ -Bereich weisen die reduzierten molekularen Beugungsintensitäten der verschiedenen DFT-Strukturen deutliche Unterschiede zueinander auf. Wie in Abbildung 5.2 gezeigt, ist das gemessene Beugungsspektrum in sehr guter Übereinstimmung mit der berechneten ikosaedrischen Struktur ( $R = 2,4 \%$ ). Die  $R$ -Werte der Isomere  $\text{Ag}_{55}^+(2)$  und  $\text{Ag}_{55}^+(3)$  sind deutlich größer ( $R = 13,0 \%$  bzw.  $47,8 \%$ ), sodass diese Strukturen ausgeschlossen werden können.

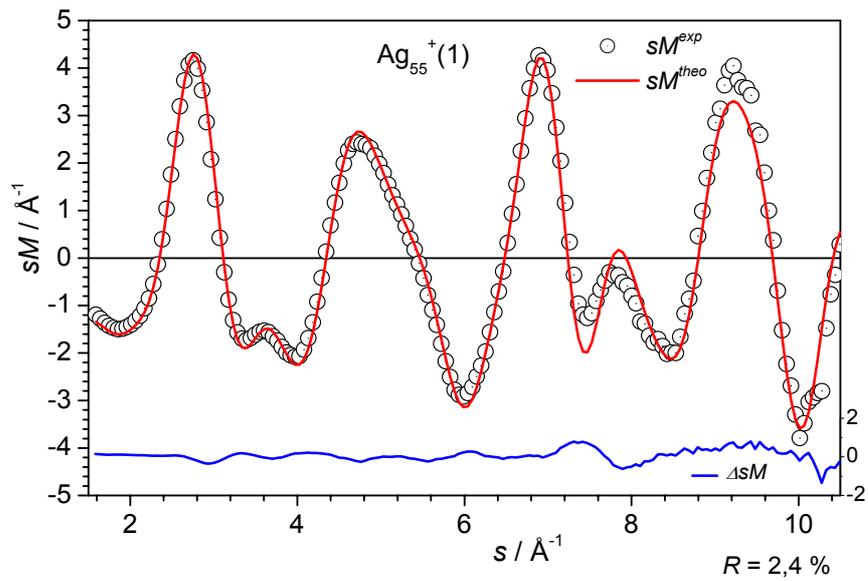


Abbildung 5.2-1: Vergleich der experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten  $sM^{exp}$  (schwarze Kreise) und  $sM^{theo}$  (rote Linie) für den  $\text{Ag}_{55}^{+}$ -Cluster (Modellstruktur  $\text{Ag}_{55}^{+}(1)$ ). Die blaue Linie stellt  $\Delta sM(s) = sM^{exp}(s) - sM^{theo}(s)$  dar.

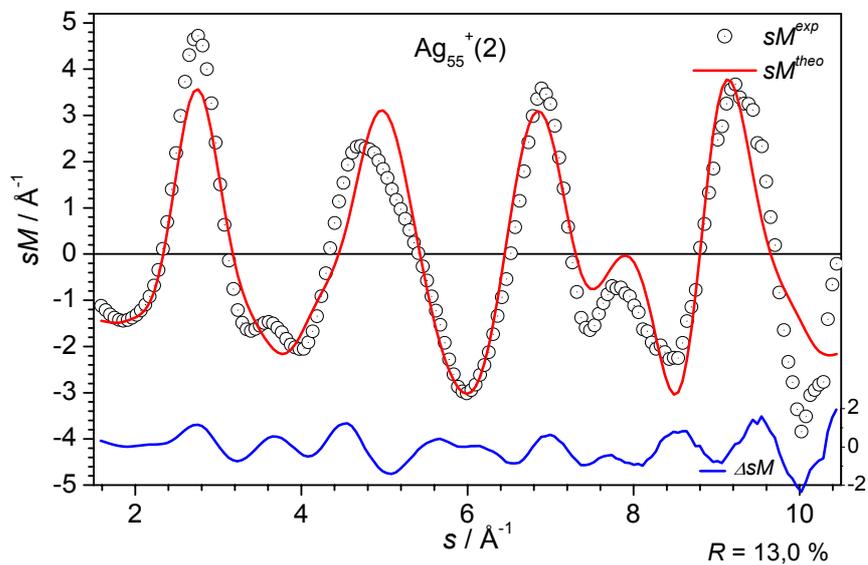


Abbildung 5.2-2: Vergleich der experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten  $sM^{exp}$  (schwarze Kreise) und  $sM^{theo}$  (rote Linie) für den  $\text{Ag}_{55}^{+}$ -Cluster (Modellstruktur  $\text{Ag}_{55}^{+}(2)$ ). Die blaue Linie stellt  $\Delta sM(s) = sM^{exp}(s) - sM^{theo}(s)$  dar.

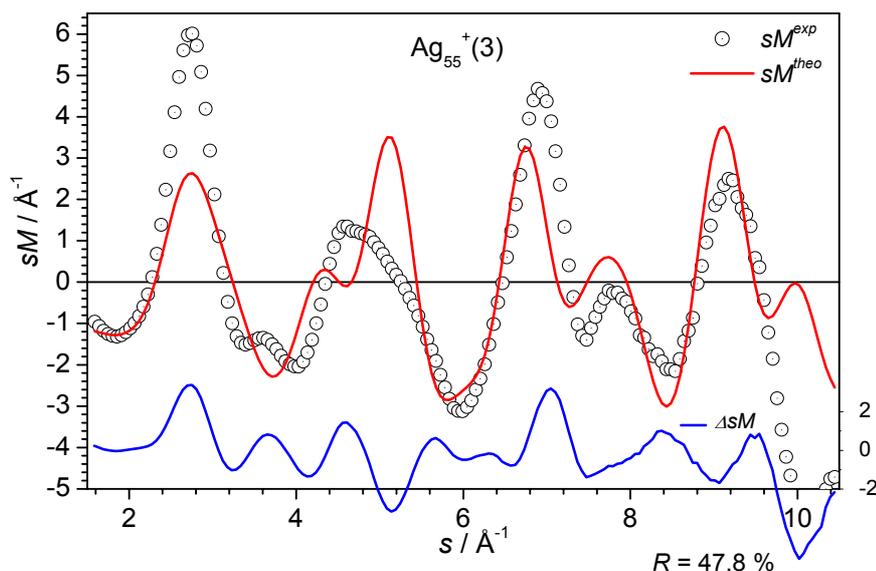


Abbildung 5.2-3: Vergleich der experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten  $sM^{exp}$  (schwarze Kreise) und  $sM^{theo}$  (rote Linie) für den  $\text{Ag}_{55}^+$ -Cluster (Modellstruktur  $\text{Ag}_{55}^+(3)$ ). Die blaue Linie stellt  $\Delta sM(s) = sM^{exp}(s) - sM^{theo}(s)$  dar.

## 5.1.2 $\text{Ag}_{55}^-$

### 5.1.2.1 Ergebnisse der Dichtefunktionalrechnungen

Die berechneten DFT-Strukturen des  $\text{Ag}_{55}^-$ -Clusters entsprechen den Strukturtypen des Kations. In Übereinstimmung mit den theoretischen Daten von Häkkinen *et. al.*<sup>16</sup> wurde als energetisch günstigste Struktur ein verzerrtes Ikosaeder gefunden (Strukturtyp: ikosaedrisch).  $\text{Ag}_{55}^-$  wäre in der  $I_h$ -Symmetrie Jahn-Teller instabil. Es wurde durch Symmetrierniedrigung von  $I_h$  auf  $D_{5d}$  eine Verzerrung zugelassen (siehe Tabelle 5.2). Die Struktur des gekappten Dekaeders  $\text{Ag}_{55}^-(2)$  liegt energetisch 1,72 eV über der ikosaedrischen Struktur. In der  $D_{5h}$ -Symmetrie besitzt der  $\text{Ag}_{55}^-(2)$ -Cluster einen Tripletzustand. Der in der reduzierten Symmetrie  $C_s$  berechnete Singulettzustand ist nahezu isoenergetisch.

Des weiteren wurde die Struktur des geschlossenschaligen Kuboktaeders untersucht ( $\text{Ag}_{55}^-(3)$ ).  $\text{Ag}_{55}^-(3)$  liegt energetisch 2,02 eV über der ikosaedrischen Form und wurde in einer  $O_h$ -Symmetrie berechnet. Die energetische Reihenfolge der berechneten Isomere und die

Energieabstände zwischen den Isomeren stimmen im wesentlichen mit den DFT-Daten aus der Literatur überein (Häkkinen *et. al.*: Kuboktaeder: + 2,35 eV, Dekaeder: + 1,84eV)<sup>16</sup>.

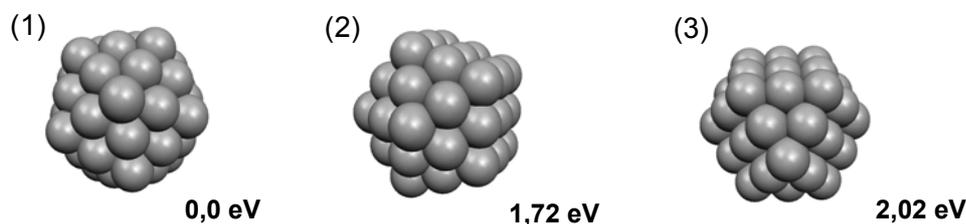


Abbildung 5.3: Aus den DFT-Rechnungen resultierende Strukturen des  $\text{Ag}_{55}^-$ .

Tabelle 5.2:  $\text{Ag}_{55}^-$ : Ergebnisse der DFT-Rechnungen

Cluster	Strukturtyp	Symmetrie	2S+1	$\Delta E / \text{eV}$
$\text{Ag}_{55}^-(1)$	ikosaedrisch	$D_{5d}$	3	0
$\text{Ag}_{55}^-(2)$	dekaedrisch	$D_{5h}$	3	+ 1,72
$\text{Ag}_{55}^-$	dekaedrisch	$C_s$	1	+ 1,75
$\text{Ag}_{55}^-(3)$	fcc, $O_h$	$O_h$	1	+ 2,02

### 5.1.2.2 TIED-Daten

Die TIED-Daten der Anionen und Kationen weisen in etwa die gleiche Qualität auf. Abbildung 5.4 zeigt den Vergleich der experimentellen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten mit den reduzierten molekularen Beugungsintensitäten der DFT-Strukturen. Die TIED-Daten des  $\text{Ag}_{55}^-$ -Anions sind in sehr guter Übereinstimmung ( $R = 2,0$  %) mit der reduzierten molekularen Beugungsintensität der ikosaedrischen Modellstruktur. Die  $R$ -Werte der Isomere  $\text{Ag}_{55}^-(2)$  und  $\text{Ag}_{55}^-(3)$  sind deutlich größer ( $R = 10,4$  % bzw. 29,5 %). Die dekaedrische und die kuboktaedrische Struktur können ausgeschlossen werden.

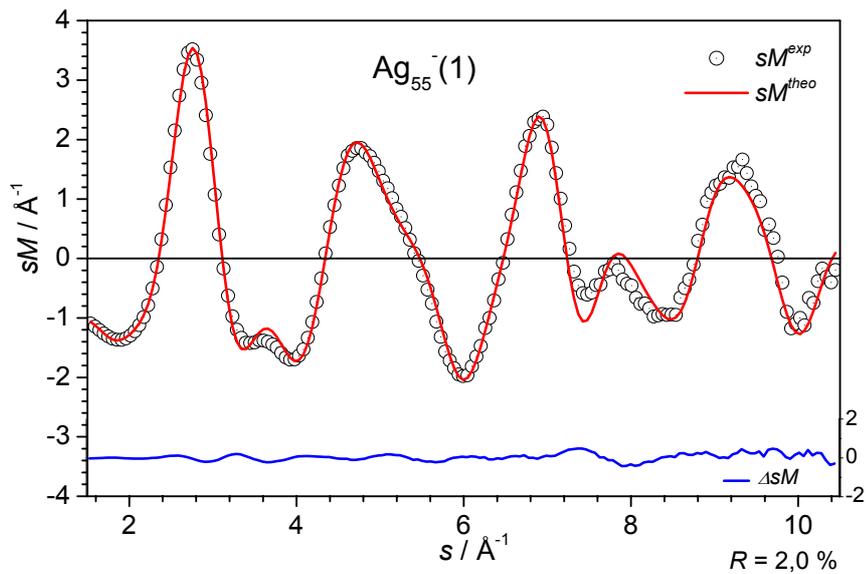


Abbildung 5.4-1: Vergleich der experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten  $sM^{exp}$  (schwarze Kreise) und  $sM^{theo}$  (rote Linie) für den  $\text{Ag}_{55}^{-}$ -Cluster (Modellstruktur  $\text{Ag}_{55}^{-}(1)$ ). Die blaue Linie stellt  $\Delta sM(s) = sM^{exp}(s) - sM^{theo}(s)$  dar.

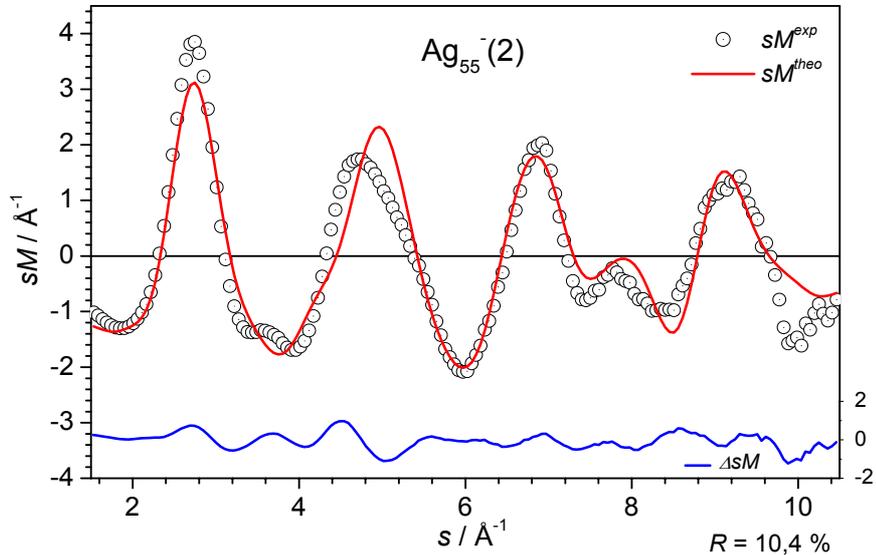


Abbildung 5.4-2: Vergleich der experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten  $sM^{exp}$  (schwarze Kreise) und  $sM^{theo}$  (rote Linie) für den  $\text{Ag}_{55}^{-}$ -Cluster (Modellstruktur  $\text{Ag}_{55}^{-}(2)$ ). Die blaue Linie stellt  $\Delta sM(s) = sM^{exp}(s) - sM^{theo}(s)$  dar.

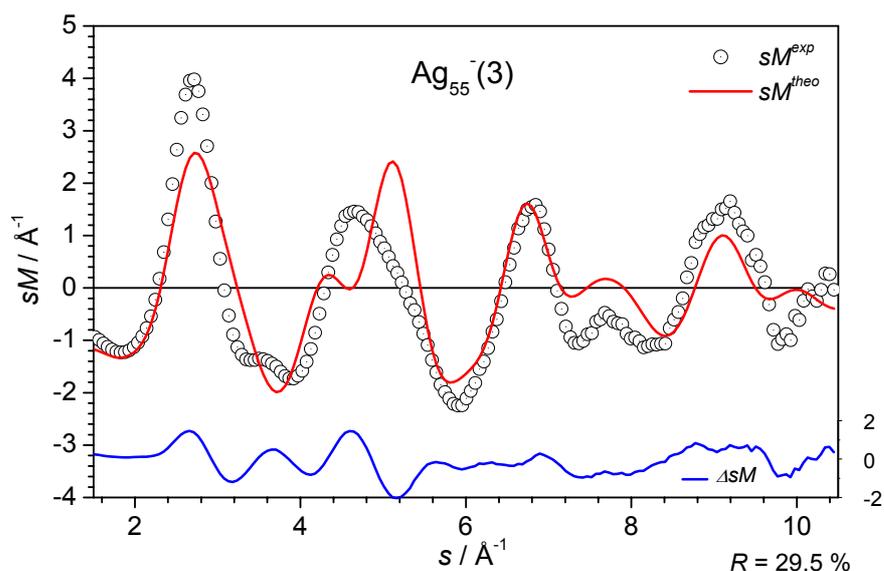


Abbildung 5.4-3: Vergleich der experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten  $sM^{exp}$  (schwarze Kreise) und  $sM^{theo}$  (rote Linie) für den  $Ag_{55}^-$ -Cluster (Modellstruktur  $Ag_{55}^-(3)$ ). Die blaue Linie stellt  $\Delta sM(s) = sM^{exp}(s) - sM^{theo}(s)$  dar.

### 5.1.3 Diskussion

Die Übereinstimmung der TIED-Daten mit der reduzierten molekularen Beugungsintensität der berechneten Struktur eines geschlossenschaligen Ikosaeders ist ausgezeichnet. Es kann davon ausgegangen werden, dass im Experiment keine weiteren Isomere vorliegen. Sicherlich ist es theoretisch möglich, die experimentellen Daten mit einer Superposition verschiedener anderer Isomere zu erklären. Dies wäre jedoch aufgrund der guten Übereinstimmung der experimentellen Daten mit der Struktur des geschlossenschaligen Ikosaeders sehr unwahrscheinlich und würde zu keiner signifikant besseren Anpassung führen. Der einfachen Erklärung wird der Vorzug gegeben, solange die experimentellen Daten in Einklang mit *einer* Modellstruktur sind.

Die TIED-Daten des  $Ag_{55}^-$ - und des  $Ag_{55}^+$ -Clusters sind im Rahmen der Fehlergrenzen ununterscheidbar. Der Vergleich der theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten der Cluster  $Ag_{55}^+(1)$  und  $Ag_{55}^-(1)$  zeigt, dass auch in einem Bereich von bis zu  $s = 20 \text{\AA}^{-1}$  kein merklicher Unterschied zu erwarten ist. Die Jahn-Teller-Verzerrung ist im  $Ag_{55}^-$

(1)-Cluster nur schwach und hat keinen merklichen Einfluss auf die reduzierte molekulare Beugungsintensität. Da die atomaren Abstände im Anion und Kation den DFT-Rechnungen zufolge ähnlich sind (Differenz  $< 1\%$ ), ist im Beugungsspektrum keine Verschiebung auf der  $s$ -Skala zu erkennen. Ein experimenteller Hinweis auf ähnliche atomare Abstände im Kation und Anion sind die praktisch identischen  $k_s$ -Werte (0,05299 und 0,05303, siehe Tabelle Anhang). Der  $k_s$ -Wert dient zur Anpassung der  $s$ -Skala von  $sM_{damp.}^{*theo.}(s)$  an die experimentellen Daten.

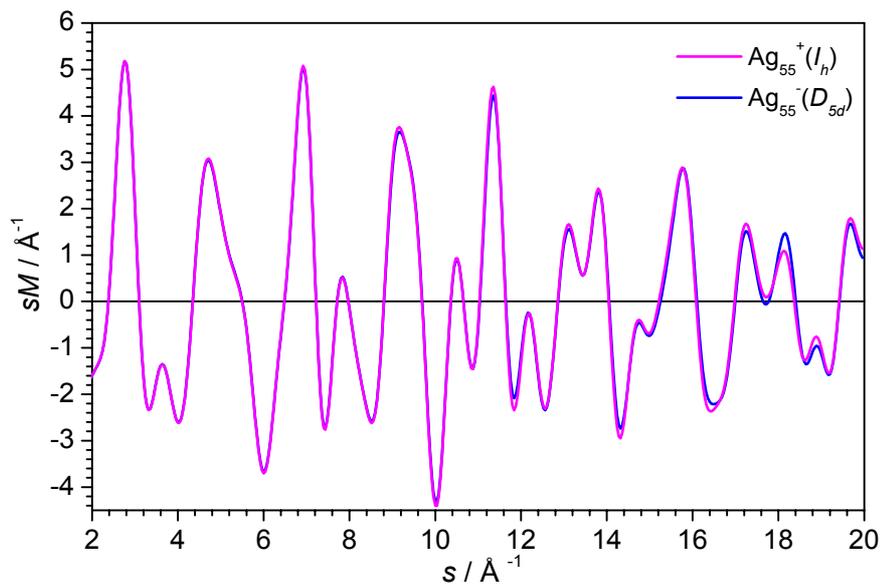


Abbildung 5.5: Vergleich der theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten für  $\text{Ag}_{55}^+(1)$  und  $\text{Ag}_{55}^-(1)$ .

## 5.2 $\text{Ag}_{54}^+$ , $\text{Ag}_{56}^-$ , $\text{Ag}_{59}^{+/-}$

In diesem Abschnitt wird der Einfluss zusätzlicher bzw. fehlender Atome auf die Struktur des  $\text{Ag}_{55}$ -Clusters untersucht. Die Struktur der in diesem Kapitel untersuchten Clustergrößen wurde bisher weder theoretisch noch experimentell behandelt. Im Falle des  $\text{Ag}_{57}^-$ -Clusters existieren jedoch Experimente zur Bestimmung der elektronischen Zustandsdichte mittels Photoelektronenspektroskopie aus der Gruppe um B. von Issendorff<sup>6</sup>. Der Vergleich mit den

hierzu durchgeführten Rechnungen von Häkkinen *et. al.* zeigt eine Übereinstimmung mit einer Überlagerung dreier Isomere, die jeweils auf der Struktur eines geschlossenschaligen  $\text{Ag}_{55}$ -Ikosaeders mit zwei zusätzlichen Atomen auf der Oberfläche beruhen. Dies ist ein Hinweis auf weitere ikosaedrische Strukturen in diesem Größenbereich<sup>16</sup>.

## 5.2.1 $\text{Ag}_{54}^+$

### 5.2.1.1 Ergebnisse der Dichtefunktionalrechnungen

Ausgehend von der Struktur des  $\text{Ag}_{55}$ -Ikosaeders wurden drei verschiedene  $\text{Ag}_{54}^+$ -Strukturen berechnet. Es wurde jeweils ein Atom aus der Oberfläche bzw. aus dem Zentrum des  $\text{Ag}_{55}^+(1)$ -Clusters entfernt und anschließend eine Geometrieoptimierung in der entsprechenden Symmetrie durchgeführt.

Als energetisch günstigste Struktur wurde das Isomer mit dem fehlenden Seitenatom in der äußersten Schale des  $\text{Ag}_{55}$ -Ikosaeders (ikosaedrisch,  $\text{Ag}_{54}^+(1)$ ) ermittelt. Wird ein Atom an der Spitze des  $\text{Ag}_{55}$ -Ikosaeders entnommen ( $\text{Ag}_{54}^+(2)$ ), so liegt die Struktur ( $C_s$ -Symmetrie) 0,41 eV über dem energetisch günstigsten Isomer. Das  $\text{Ag}_{54}^+(3)$ -Isomer mit einem fehlenden Zentralatom ist energetisch noch ungünstiger (+0,51 eV). Es sind weitere Strukturen basierend auf einem Dekaaeder oder auf einer fcc-Struktur möglich, diese wurden jedoch bisher nicht berechnet.

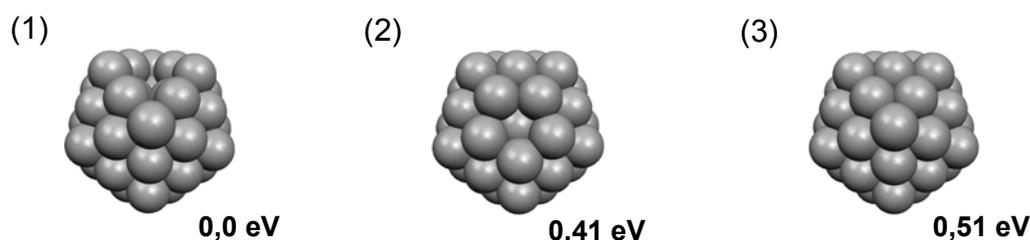


Abbildung 5.6: Aus den DFT-Rechnungen resultierende Strukturen des  $\text{Ag}_{54}^+$ .

**Tabelle 5.3:  $\text{Ag}_{54}^+$ : Ergebnisse der DFT-Rechnungen.**

Cluster	Strukturtyp	Symmetrie	2S+1	$\Delta E / \text{eV}$
$\text{Ag}_{54}^+ (1)$	$\text{Ag}_{55}(I_h) - 1$	$C_1$	2	0,0
$\text{Ag}_{54}^+ (2)$	$\text{Ag}_{55}(I_h) - 1$	$C_s$	2	+ 0,41
$\text{Ag}_{54}^+ (3)$	$\text{Ag}_{55}(I_h) - 1$	$C_s$	2	+ 0,51

### 5.2.1.1 TIED-Daten

Aus zeitlichen Gründen wurden die hier gezeigten Daten bei Raumtemperatur gemessen (300 K). Die Ionendichte in der Falle ist bei Raumtemperatur etwas geringer als bei 95 K. Dennoch weist das Beugungsspektrum des  $\text{Ag}_{54}^+$ -Clusters in einem  $s$ -Bereich von bis zu  $10 \text{ \AA}^{-1}$  ein gutes Signal- zu Rauschverhältnis auf.

Die reduzierten molekularen Beugungsintensitäten der berechneten DFT-Strukturen weisen in diesem  $s$ -Bereich nur kleine Unterschiede auf. Grund hierfür sind die ebenfalls sehr ähnlichen Paarverteilungsfunktionen. So sind die TIED-Daten des  $\text{Ag}_{54}^+$ -Clusters in guter Übereinstimmung mit den drei berechneten Beugungsspektren der in Abbildung 5.6 dargestellten ikosaedrischen Strukturen. Ein Ausschluss einer der ikosaedrischen Isomere ist mit der TIED-Methode nicht möglich. Der  $R$ -Wert zeigt jedoch die beste Übereinstimmung mit der energetisch günstigsten Struktur. Isomer (1), die Struktur mit dem fehlenden Seitenatom in der äußersten Schale eines  $\text{Ag}_{55}$ -Ikosaeders, ist den TIED-Daten zufolge die wahrscheinlichste Struktur ( $R = 3,2 \%$ ).

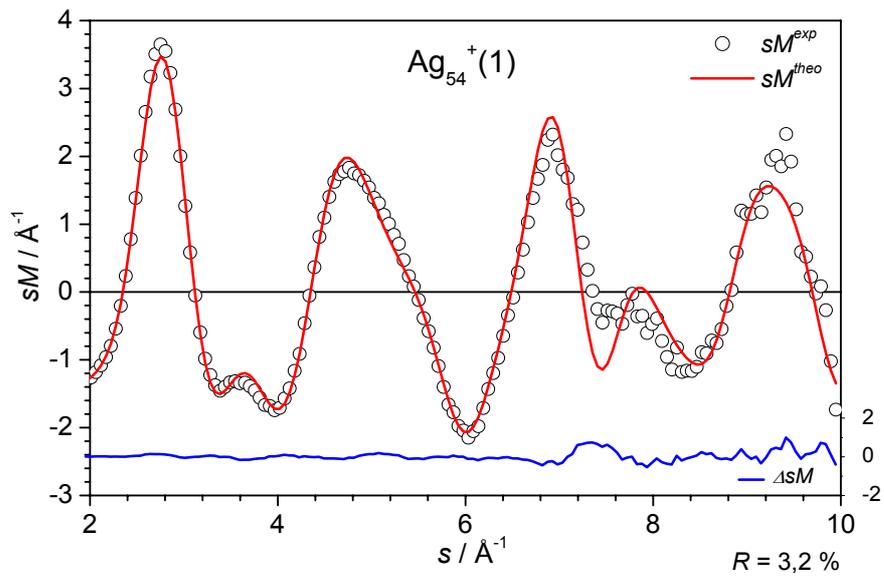


Abbildung 5.7-1: Vergleich der experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten  $sM^{exp}$  (schwarze Kreise) und  $sM^{theo}$  (rote Linie) für den  $\text{Ag}_{54}^{+}$ -Cluster (Modellstruktur  $\text{Ag}_{54}^{+}(1)$ ). Die blaue Linie stellt  $\Delta sM(s) = sM^{exp}(s) - sM^{theo}(s)$  dar.

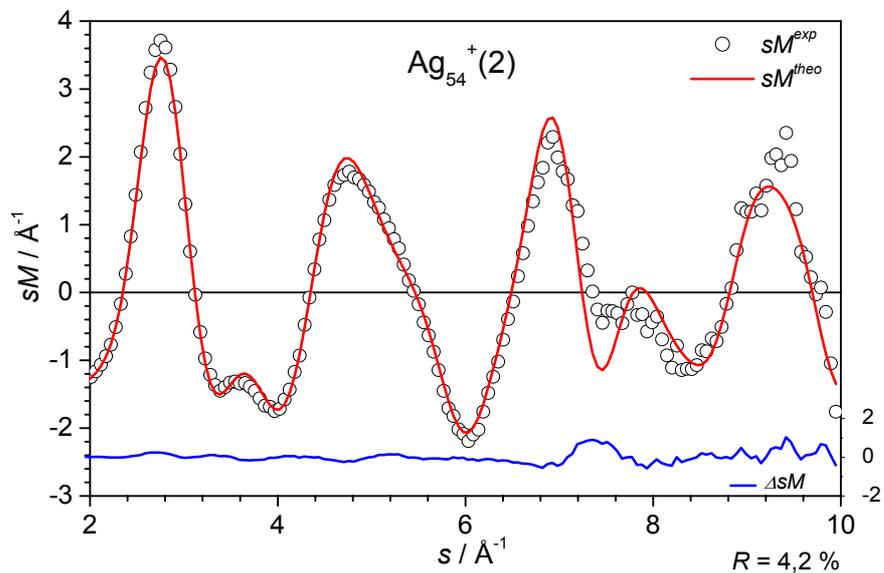


Abbildung 5.7-2: Vergleich der experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten  $sM^{exp}$  (schwarze Kreise) und  $sM^{theo}$  (rote Linie) für den  $\text{Ag}_{54}^{+}$ -Cluster (Modellstruktur  $\text{Ag}_{54}^{+}(2)$ ). Die blaue Linie stellt  $\Delta sM(s) = sM^{exp}(s) - sM^{theo}(s)$  dar.

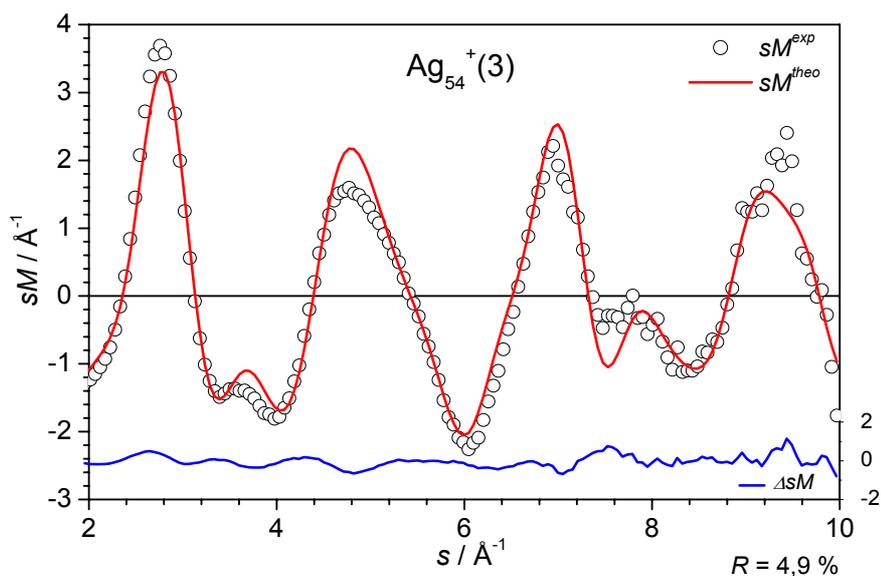


Abbildung 5.7-3: Vergleich der experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten  $sM^{exp}$  (schwarze Kreise) und  $sM^{theo}$  (rote Linie) für den  $\text{Ag}_{54}^+$ -Cluster (Modellstruktur  $\text{Ag}_{54}^+(3)$ ). Die blaue Linie stellt  $\Delta sM(s) = sM^{exp}(s) - sM^{theo}(s)$  dar.

## 5.2.2 $\text{Ag}_{56}^-$

### 5.2.2.1 Ergebnisse der Dichtefunktionalrechnungen

Zur Strukturbestimmung des  $\text{Ag}_{56}$ -Anions wurden DFT-Rechnungen für fünf verschiedene Isomere durchgeführt. Das energetisch günstigste Isomer basiert auf der Struktur des  $\text{Ag}_{55}$ -Icosaeders. Das zusätzliche Atom befindet sich, wie in Abbildung 5.8 dargestellt, über der Fläche einer der Icosaederseiten. Die Geometrieoptimierung wurde in  $C_1$ -Symmetrie durchgeführt. Das zusätzliche Atom bewirkt eine leichte Verschiebung der Oberflächenatome und dringt geringfügig in die Oberfläche des Icosaeders ein. Zwei mögliche auf einer fcc-Struktur beruhende Strukturen wurden ebenfalls berechnet ( $\text{Ag}_{56}^-(2)$  und  $\text{Ag}_{56}^-(4)$ ).  $\text{Ag}_{56}^-(2)$  besitzt eine  $D_{3h}$ -Symmetrie und weist die Form einer Bipyramide auf. Das Zentralatom der Bipyramide wurde ausgehend vom  $\text{Ag}_{57}$  entfernt. Das zweite fcc-Isomer besitzt die Struktur eines Prismas. Die berechneten fcc-Strukturen liegen 1,23 eV bzw. 1,50 eV über dem energetisch günstigsten ikosaedrischen Isomer.

Des weiteren wurden die in Abbildung 5.8 dargestellten dekaedrischen Strukturen untersucht. Die dekaedrischen Isomere  $\text{Ag}_{56}^-$  (3) und  $\text{Ag}_{56}^-$  (5) unterscheiden sich in der Position zweier Oberflächenatome und liegen ebenfalls energetisch deutlich über der ikosaedrischen Struktur (1,38 eV bzw. 1,64 eV).

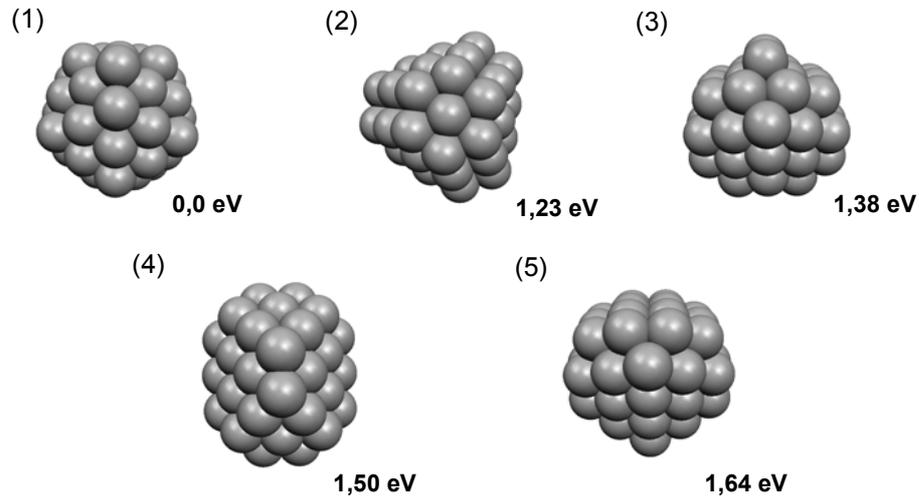


Abbildung 5.8: Aus den DFT-Rechnungen resultierende Strukturen des  $\text{Ag}_{56}^-$ .

Tabelle 5.4:  $\text{Ag}_{56}^-$ : Ergebnisse der DFT-Rechnungen

Cluster	Strukturtyp	Symmetrie	2S+1	$\Delta E / \text{eV}$
$\text{Ag}_{56}^-$ (1)	$\text{Ag}_{55}(I_h) + 1$	$C_1$	2	0,0
$\text{Ag}_{56}^-$ (2)	fcc	$D_{3h}$	2	+ 1,23
$\text{Ag}_{56}^-$ (3)	dekaedrisch	$C_{2v}$	2	+ 1,38
$\text{Ag}_{56}^-$ (4)	fcc	$D_{2h}$	2	+ 1,50
$\text{Ag}_{56}^-$ (5)	dekaedrisch	$C_s$	2	+ 1,64

### 5.2.2.2 TIED-Daten

Abbildung 5.9 zeigt die experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten für den  $\text{Ag}_{56}^-$ -Cluster. Die TIED-Daten zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit der berechneten Modellstruktur eines  $\text{Ag}_{55}$ -Icosaeders mit einem zusätzlichen Atom auf der Oberfläche ( $R = 1,6\%$ ). Die Auswertung ergibt für die anderen Isomere größere  $R$ -Werte ( $R = 6,9\% - 24,7\%$ ). Die dekaedrischen und die fcc-Strukturen können ausgeschlossen werden.

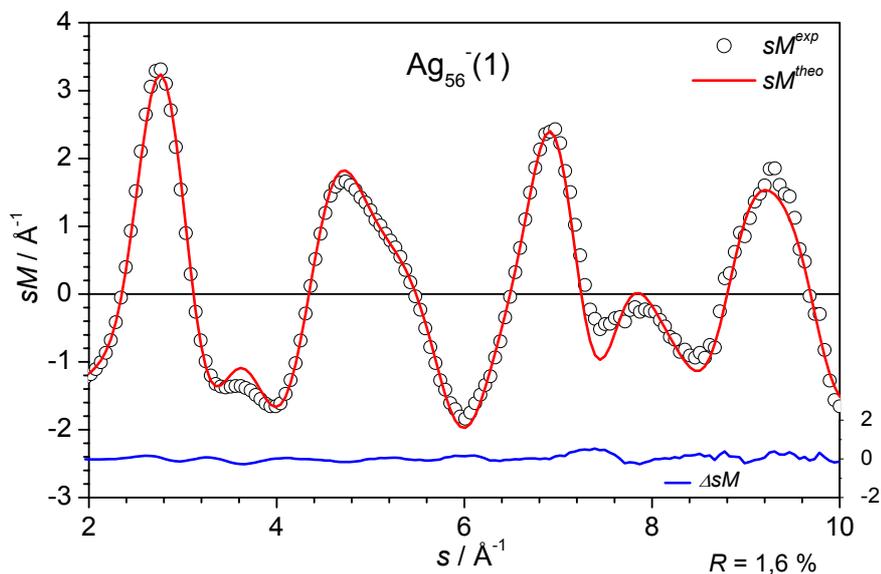


Abbildung 5.9-1: Vergleich der experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten  $sM^{exp}$  (schwarze Kreise) und  $sM^{theo}$  (rote Linie) für den  $\text{Ag}_{56}^-$ -Cluster (Modellstruktur  $\text{Ag}_{56}^-(1)$ ). Die blaue Linie stellt  $\Delta sM(s) = sM^{exp}(s) - sM^{theo}(s)$  dar.

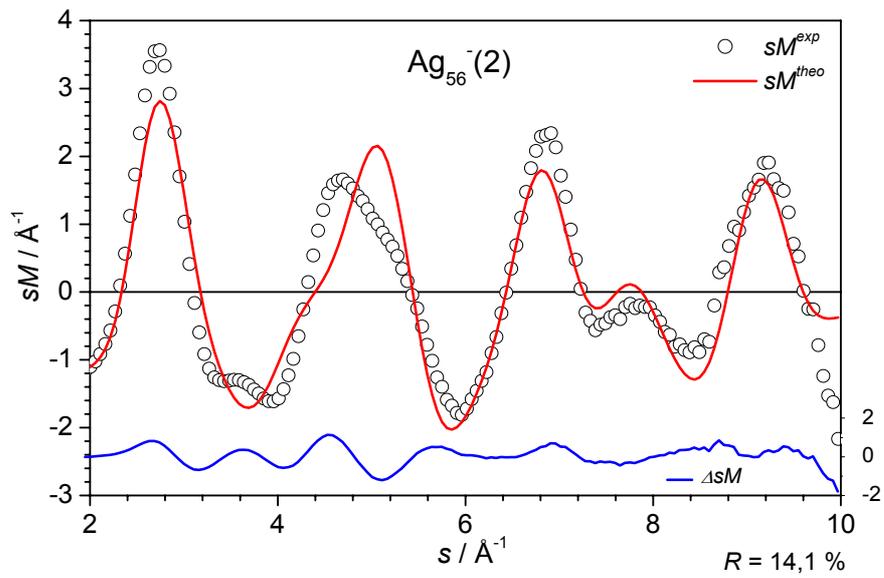


Abbildung 5.9-2: Vergleich der experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten  $sM^{exp}$  (schwarze Kreise) und  $sM^{theo}$  (rote Linie) für den  $\text{Ag}_{56}^-$ -Cluster (Modellstruktur  $\text{Ag}_{56}^-$  (2)). Die blaue Linie stellt  $\Delta sM(s) = sM^{exp}(s) - sM^{theo}(s)$  dar.

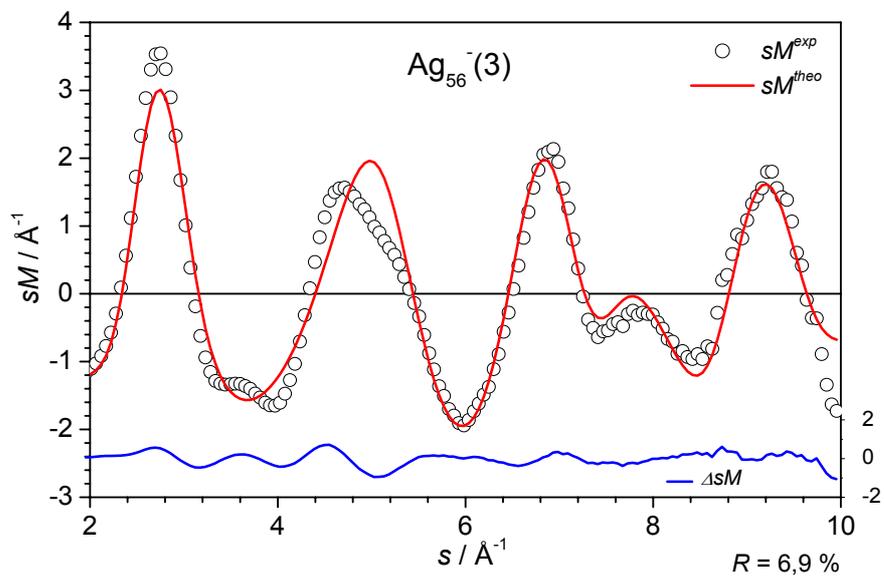


Abbildung 5.9-3: Vergleich der experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten  $sM^{exp}$  (schwarze Kreise) und  $sM^{theo}$  (rote Linie) für den  $\text{Ag}_{56}^-$ -Cluster (Modellstruktur  $\text{Ag}_{56}^-$  (3)). Die blaue Linie stellt  $\Delta sM(s) = sM^{exp}(s) - sM^{theo}(s)$  dar.

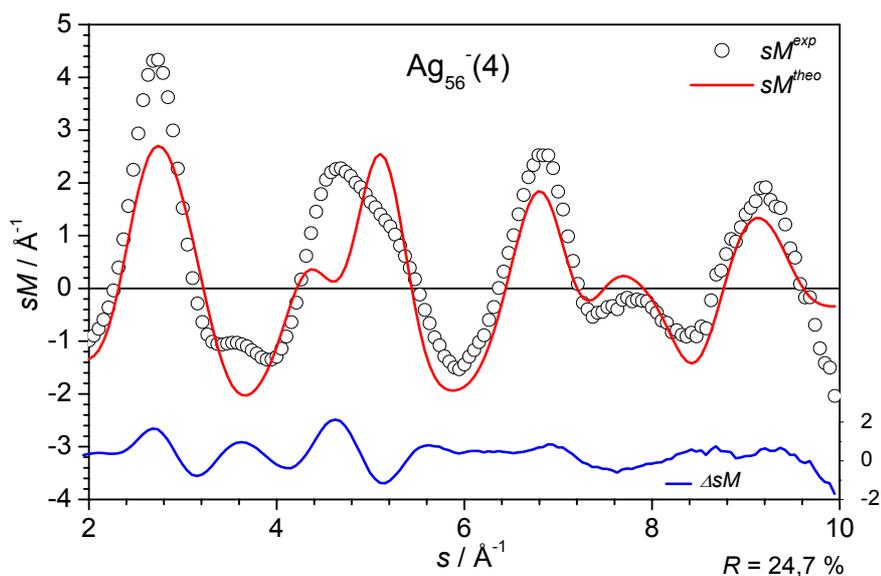


Abbildung 5.9-4: Vergleich der experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten  $sM^{exp}$  (schwarze Kreise) und  $sM^{theo}$  (rote Linie) für den  $\text{Ag}_{56}^{-}$ -Cluster (Modellstruktur  $\text{Ag}_{56}^{-}$ (4)). Die blaue Linie stellt  $\Delta sM(s) = sM^{exp}(s) - sM^{theo}(s)$  dar.

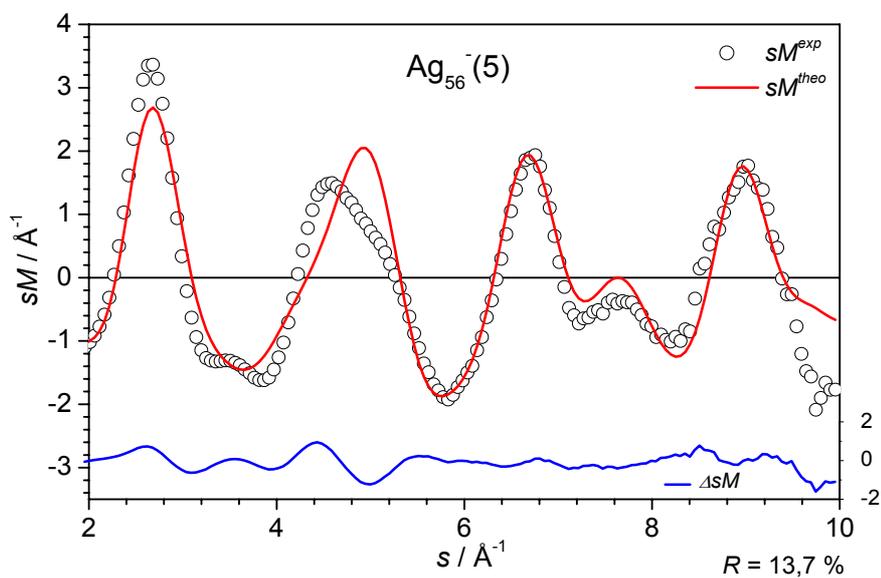


Abbildung 5.9-5: Vergleich der experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten  $sM^{exp}$  (schwarze Kreise) und  $sM^{theo}$  (rote Linie) für den  $\text{Ag}_{56}^{-}$ -Cluster (Modellstruktur  $\text{Ag}_{56}^{-}$ (5)). Die blaue Linie stellt  $\Delta sM(s) = sM^{exp}(s) - sM^{theo}(s)$  dar.

## 5.2.3 Ag<sub>59</sub><sup>+</sup>

### 5.2.3.1 Ergebnisse der Dichtefunktionalrechnungen

Zur Strukturbestimmung des Ag<sub>59</sub><sup>+</sup>-Clusters wurden wiederum ikosaedrische, dekaedrische und fcc-Strukturen mittels DFT-Rechnungen untersucht. Die energetisch günstigsten Isomere des Ag<sub>59</sub><sup>+</sup>-Kations basieren auf der Struktur des Ag<sub>55</sub>-Ikosaeders. Die vier zusätzlichen Atome befinden sich nebeneinander auf der Oberfläche des Ikosaeders. Die isoenergetischen Isomere Ag<sub>59</sub><sup>+</sup>(1) und Ag<sub>59</sub><sup>+</sup>(2) unterscheiden sich, wie in Abbildung 5.10 dargestellt, einzig in der Stellung dieser vier Oberflächenatome. Die fcc-Struktur (Ag<sub>59</sub><sup>+</sup>(3)) besitzt eine geometrisch geschlossenschalige *T<sub>d</sub>*-Symmetrie und liegt energetisch nur wenig höher (+0,13 eV) als die ikosaedrischen Strukturen. Die Struktur des dekaedrischen Ag<sub>59</sub><sup>+</sup>(4)-Isomers erweist sich als energetisch weniger günstig (+0,60 eV).

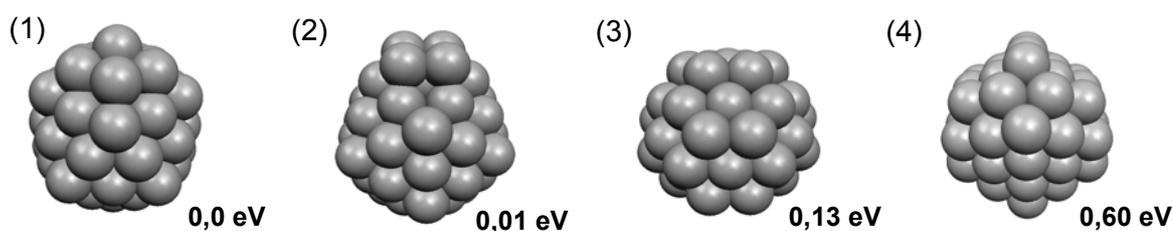


Abbildung 5.10: Aus den DFT-Rechnungen resultierende Strukturen des Ag<sub>59</sub><sup>+</sup>.

Tabelle 5.5: Ag<sub>59</sub><sup>+</sup>: Ergebnisse der DFT-Rechnungen.

Cluster	Strukturtyp	Symmetrie	2S+1	$\Delta E / \text{eV}$
Ag <sub>59</sub> <sup>+</sup> (1)	Ag <sub>55</sub> ( <i>I<sub>h</sub></i> ) +4	<i>C<sub>2v</sub></i>	1	0,0
Ag <sub>59</sub> <sup>+</sup> (2)	Ag <sub>55</sub> ( <i>I<sub>h</sub></i> ) +4	<i>C<sub>2v</sub></i>	1	+ 0,01
Ag <sub>59</sub> <sup>+</sup> (3)	fcc	<i>T<sub>d</sub></i>	1	+ 0,13
Ag <sub>59</sub> <sup>+</sup> (4)	dekaedrisch	<i>C<sub>2v</sub></i>	1	+ 0,60

### 5.2.3.2 TIED-Daten

Die TIED-Daten des  $\text{Ag}_{59}^+$ -Clusters sind in guter Übereinstimmung mit den berechneten reduzierten molekularen Beugungsintensitäten der ikosaedrischen Modellstrukturen ( $R = 1,5\%$  bzw.  $2,2\%$ ). Die experimentelle reduzierte molekulare Beugungsintensität ist in einem  $s$ -Bereich bis  $10 \text{ \AA}^{-1}$  interpretierbar. Die berechneten reduzierten molekularen Beugungsintensitäten der ikosaedrischen Modellstrukturen  $\text{Ag}_{59}^+(1)$  und  $\text{Ag}_{59}^+(2)$  unterscheiden sich in diesem Bereich kaum. Dies ist in der strukturellen Ähnlichkeit der beiden Isomere begründet. Die Stellung der vier Atome auf der Oberfläche des  $\text{Ag}_{55}$ -Icosaeders wirkt sich nur geringfügig auf die Paarverteilungsfunktion aus.

Eine fcc-Struktur ( $\text{Ag}_{59}^+(3)$ ) kann eindeutig ausgeschlossen werden ( $R = 11,9\%$ ), obwohl die fcc-Struktur den Rechnungen zufolge nur wenig über den in Abbildung 5.10 dargestellten ikosahedralen Strukturen liegt. Die berechnete reduzierte molekulare Beugungsintensität der dekaedrischen  $\text{Ag}_{59}^+(4)$ -Struktur weist ebenfalls einen höheren  $R$ -Wert als die ikosaedrischen Strukturen auf ( $R = 8,0\%$ ).

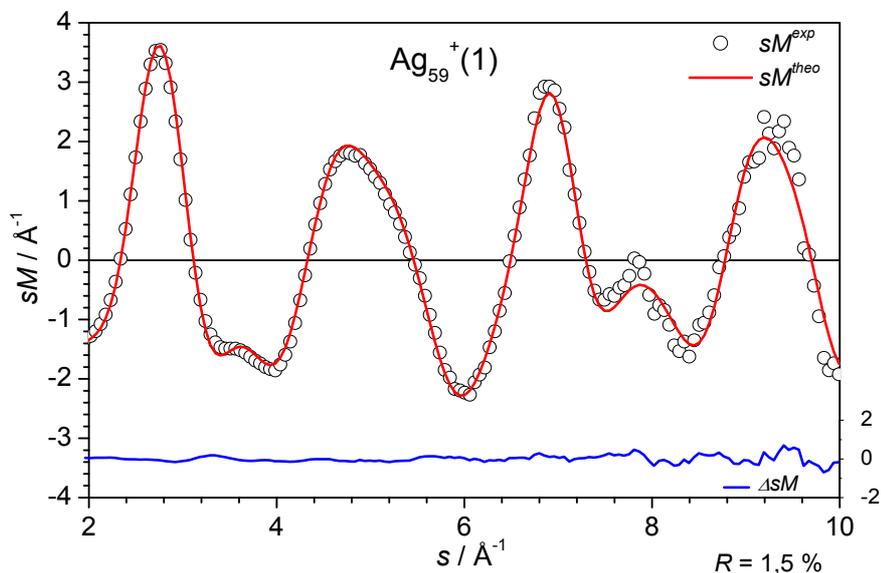


Abbildung 5.11-1: Vergleich der experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten  $sM^{exp}$  (schwarze Kreise) und  $sM^{theo}$  (rote Linie) für den  $\text{Ag}_{59}^+$ -Cluster (Modellstruktur  $\text{Ag}_{59}^+(1)$ ). Die blaue Linie stellt  $\Delta sM(s) = sM^{exp}(s) - sM^{theo}(s)$  dar.

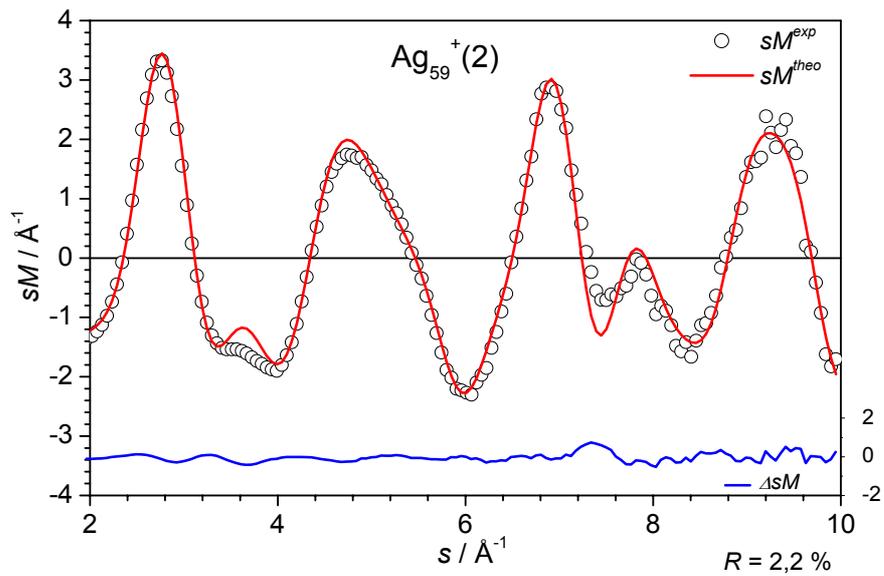


Abbildung 5.11-2: Vergleich der experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten  $sM^{exp}$  (schwarze Kreise) und  $sM^{theo}$  (rote Linie) für den  $\text{Ag}_{59}^{+}$ -Cluster (Modellstruktur  $\text{Ag}_{59}^{+}(2)$ ). Die blaue Linie stellt  $\Delta sM(s) = sM^{exp}(s) - sM^{theo}(s)$  dar.

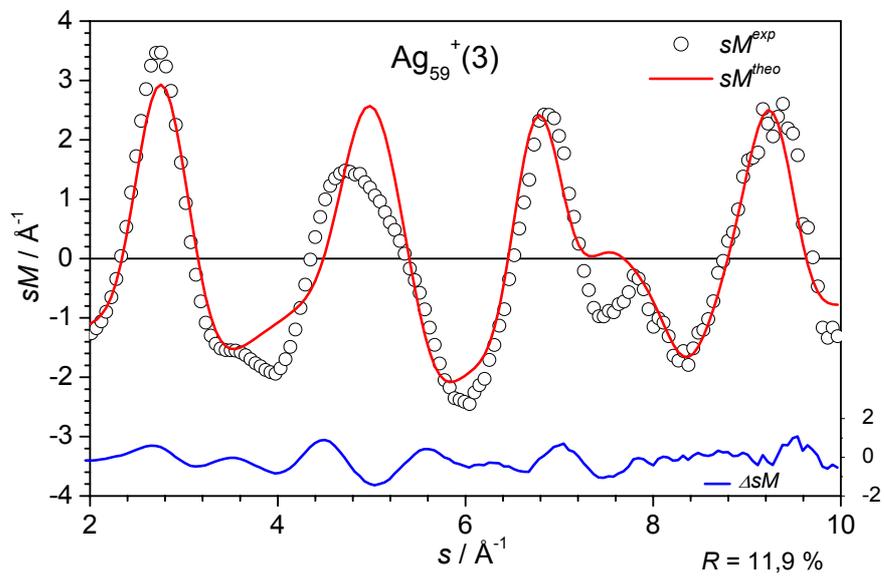


Abbildung 5.11-3: Vergleich der experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten  $sM^{exp}$  (schwarze Kreise) und  $sM^{theo}$  (rote Linie) für den  $\text{Ag}_{59}^{+}$ -Cluster (Modellstruktur  $\text{Ag}_{59}^{+}(3)$ ). Die blaue Linie stellt  $\Delta sM(s) = sM^{exp}(s) - sM^{theo}(s)$  dar.

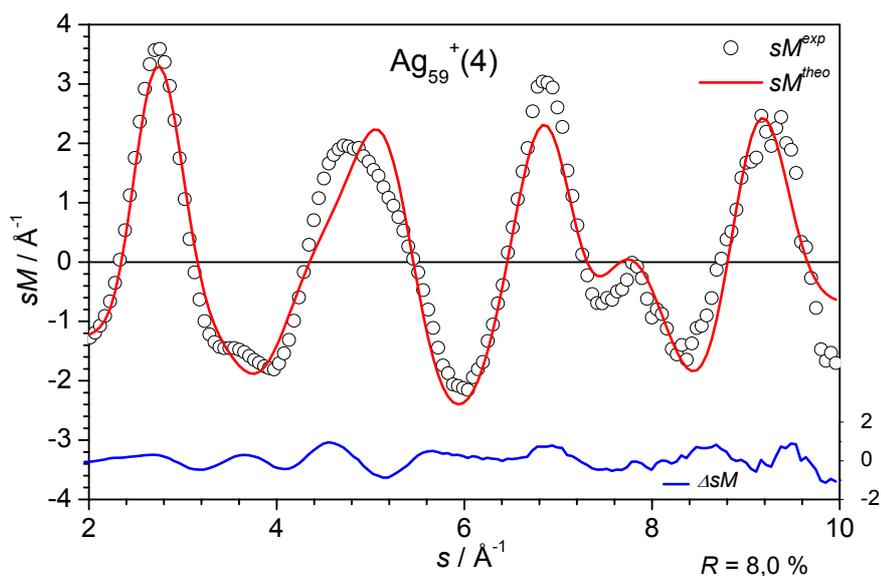


Abbildung 5.11-4: Vergleich der experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten  $sM^{exp}$  (schwarze Kreise) und  $sM^{theo}$  (rote Linie) für den  $\text{Ag}_{59}^{+}$ -Cluster (Modellstruktur  $\text{Ag}_{59}^{+}(4)$ ). Die blaue Linie stellt  $\Delta sM(s) = sM^{exp}(s) - sM^{theo}(s)$  dar.

## 5.2.4 $\text{Ag}_{59}^{-}$

### 5.2.4.1 Ergebnisse der Dichtefunktionalrechnungen

Im Rahmen der DFT-Rechnungen wurden zur Strukturbestimmung des  $\text{Ag}_{59}^{-}$ -Anions die in Abbildung 5.12 dargestellten drei Isomere untersucht. Die beiden ikosaedrischen Isomere entsprechen den Strukturen  $\text{Ag}_{59}^{+}(1)$  und  $\text{Ag}_{59}^{+}(2)$  des Kations und stellten sich als isoenergetisch heraus. Die Rechnungen der fcc-Struktur sind noch nicht abgeschlossen (siehe Tabelle 5.6).

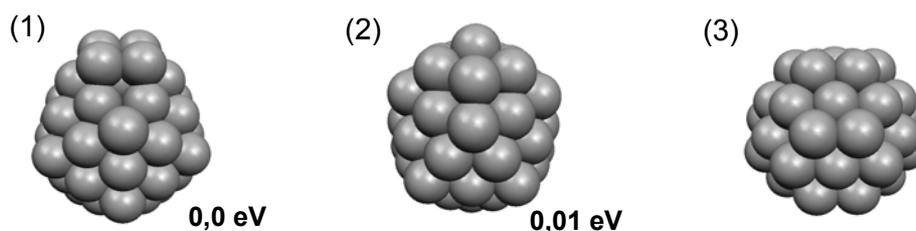


Abbildung 5.12: Aus den DFT-Rechnungen resultierende Strukturen des  $\text{Ag}_{59}^-$ .

Tabelle 5.6:  $\text{Ag}_{59}^-$ : Ergebnisse der DFT-Rechnungen

Cluster	Strukturtyp	Symmetrie	2S+1	$\Delta E / \text{eV}$
$\text{Ag}_{59}^- (1)$	$\text{Ag}_{55}(I_h) + 4$	$C_{2v}$	1	0,0
$\text{Ag}_{59}^- (2)$	$\text{Ag}_{55}(I_h) + 4$	$C_{2v}$	1	+ 0,01
$\text{Ag}_{59}^- (3)$	fcc	$T_d$	Fermi <sup>1</sup>	+ 0,86

#### 5.2.4.2 TIED-Daten

Die TIED-Daten des  $\text{Ag}_{59}^-$ -Clusters sind in sehr guter Übereinstimmung mit den berechneten reduzierten molekularen Beugungsintensitäten der energetisch günstigsten, ikosahedralen Strukturen ( $R = 1,5 \%$  bzw.  $1,8 \%$ ). Die beste Übereinstimmung der TIED-Daten ist mit  $\text{Ag}_{59}^- (1)$  gegeben. Aufgrund der Ähnlichkeit der berechneten reduzierten molekularen Beugungsintensitäten der beiden in Abbildung 5.12 dargestellten ikosaedrigen Isomere ist es jedoch nicht möglich, eines davon auszuschließen. Der Vergleich der TIED-Daten mit der theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensität des fcc-Isomers ( $\text{Ag}_{59}^- (3)$ ) zeigt keine gute Übereinstimmung ( $R = 10,0 \%$ ). Die  $\text{Ag}_{59}^-$ -Struktur basiert demnach auf der Struktur des  $\text{Ag}_{55}$ -Icosaeders mit vier zusätzlichen Atomen auf der Oberfläche.

<sup>1</sup>Die Rechnungen des  $\text{Ag}_{59}^-$ -Clusters (Strukturtyp: fcc) sind noch nicht abgeschlossen. Die Tabelle enthält eine unter der Verwendung des „Fermi“-Befehls (siehe TURBOMOLE, USER'S MANUAL) berechnete Struktur, die zum Vergleich der theoretischen und experimentellen reduzierten Beugungsintensität herangezogen wurde.

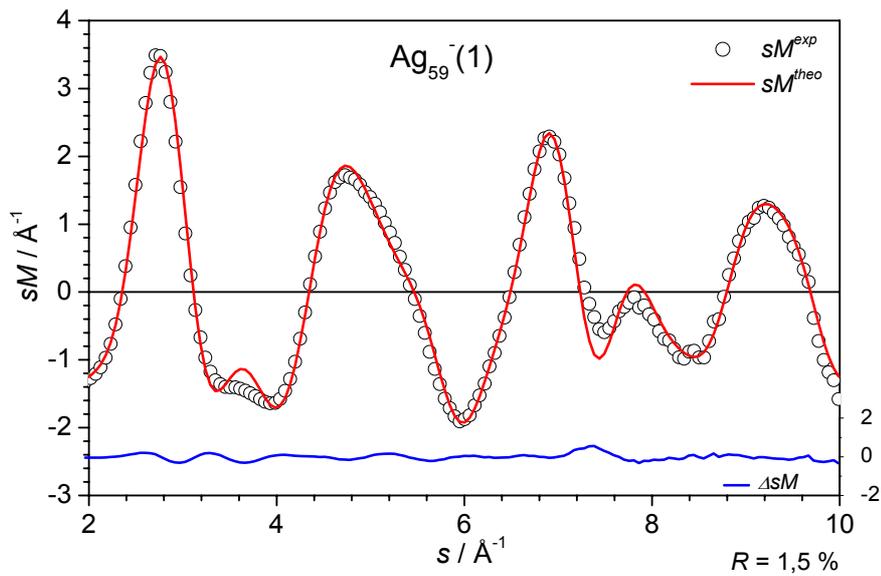


Abbildung 5.13-1: Vergleich der experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten  $sM^{exp}$  (schwarze Kreise) und  $sM^{theo}$  (rote Linie) für den  $\text{Ag}_{59}^-$ -Cluster (Modellstruktur  $\text{Ag}_{59}^-$  (1)). Die blaue Linie stellt  $\Delta sM(s) = sM^{exp}(s) - sM^{theo}(s)$  dar.

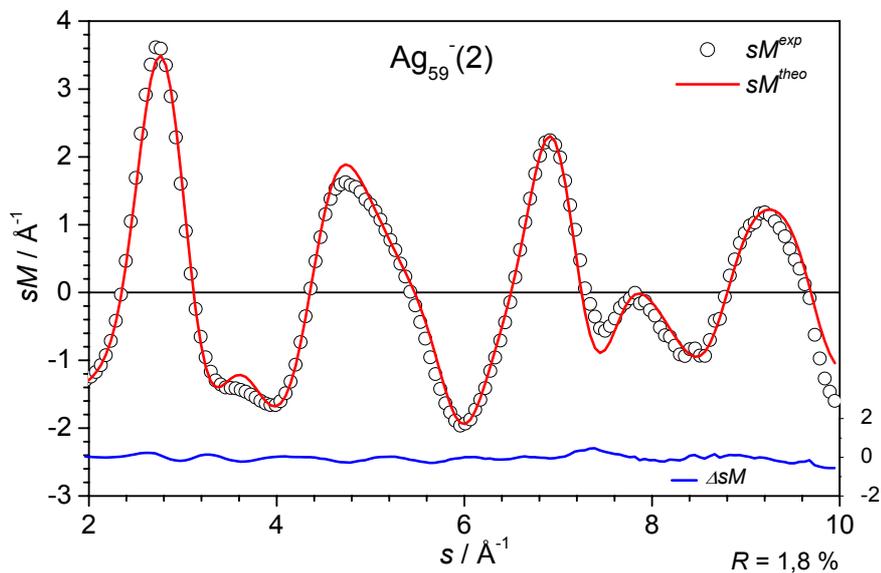


Abbildung 5.13-2: Vergleich der experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten  $sM^{exp}$  (schwarze Kreise) und  $sM^{theo}$  (rote Linie) für den  $\text{Ag}_{59}^-$ -Cluster (Modellstruktur  $\text{Ag}_{59}^-$  (2)). Die blaue Linie stellt  $\Delta sM(s) = sM^{exp}(s) - sM^{theo}(s)$  dar.

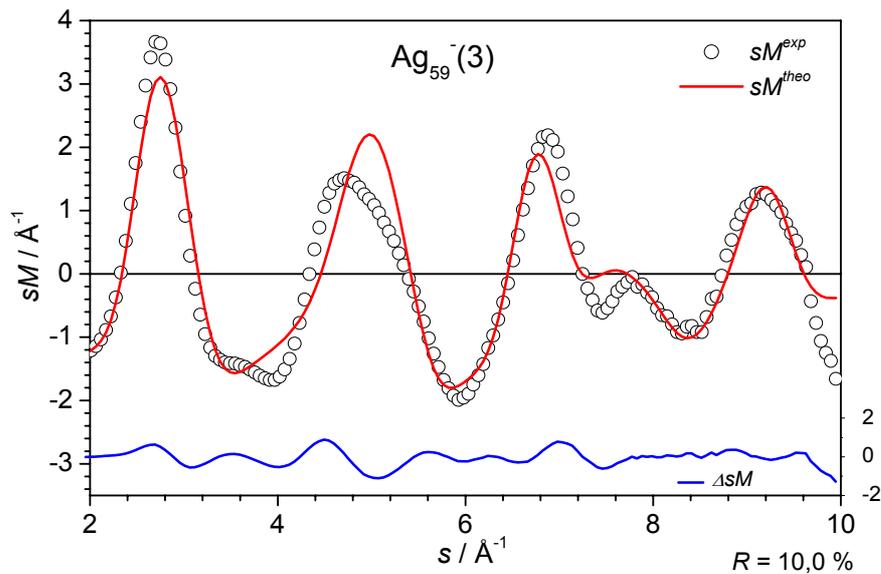
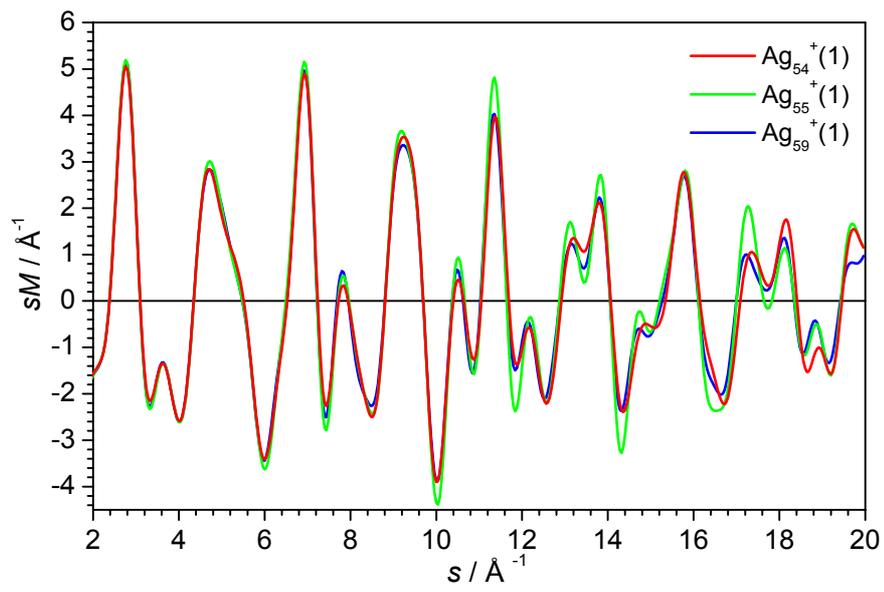


Abbildung 5.13-3: Vergleich der experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten  $sM^{exp}$  (schwarze Kreise) und  $sM^{theo}$  (rote Linie) für den  $Ag_{59}^-$ -Cluster (Modellstruktur  $Ag_{59}^-(3)$ ). Die blaue Linie stellt  $\Delta sM(s) = sM^{exp}(s) - sM^{theo}(s)$  dar.

## 5.2.5 Diskussion

$Ag_{54}^+$ ,  $Ag_{56}^-$  und  $Ag_{59}^{+/-}$  weisen eine auf dem geschlossenschaligen  $Ag_{55}$ -Icosaeder basierende Struktur auf. Dekaedrische und fcc-Strukturen können eindeutig ausgeschlossen werden.

Die TIED-Methode untersucht die Verteilung der Abstände im Cluster. Diese ändert sich kaum, wenn man ein Atom entfernt oder hinzufügt, da der Strukturtyp erhalten bleibt. Abbildung 5.14 zeigt am Vergleich der theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten der Cluster  $Ag_{54}^+(1)$ ,  $Ag_{55}^+(1)$  und  $Ag_{59}^+(1)$ , dass erst in einem höheren  $s$ -Bereich als derzeit experimentell zugänglich ein merklicher Unterschied zu erwarten ist. Wie unter anderem am Beispiel des  $Ag_{59}^+$ -Clusters gezeigt wurde, ist es mit der TIED-Methode aufgrund des eingeschränkten  $s$ -Bereichs bisher nicht möglich, verschiedene auf der Struktur des  $Ag_{55}$ -Icosaeders beruhende Strukturen zu unterscheiden.



**Abbildung 5.14:** Vergleich der theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten für  $\text{Ag}_{54}^{+}$ ,  $\text{Ag}_{55}^{+}$  und  $\text{Ag}_{59}^{+}$ .

## 5.3 Ag<sub>19</sub><sup>+</sup>

Unter Verwendung empirischer Potentiale (z.B. *n*-Körper Gupta<sup>9</sup>, Sutton-Chen<sup>68</sup> und Lennard-Jones<sup>69</sup>) wird als energetisch günstigste Struktur des neutralen Ag<sub>19</sub> ein Ag<sub>13</sub>-Ikosaeder mit einer zusätzlichen Kappe aus 6 Atomen gefunden.

### 5.3.1 Ergebnisse der Dichtefunktionalrechnungen

Zur Strukturbestimmung des Ag<sub>19</sub><sup>+</sup>-Clusters wurden die in Abbildung 5.15 dargestellten Isomere berechnet. Das energetisch günstigste DFT-Isomer (Ag<sub>19</sub><sup>+</sup>(1)) basiert zwar auf der Struktur des geschlossenschaligen Ag<sub>13</sub>-Ikosaeders, die zusätzlichen 6 Atome auf der Oberfläche des Ag<sub>13</sub>-Ikosaeders werden jedoch nicht, wie von den Rechnungen mit empirischen Potentialen vorausgesagt, in Form einer Kappe angeordnet. Die berechnete Struktur des energetisch günstigsten Ag<sub>19</sub><sup>+</sup>-Isomers besitzt C<sub>s</sub>-Symmetrie. Die von den empirischen Potentialen vorausgesagte energetisch günstigste Form - ein Ag<sub>13</sub>-Ikosaeder mit der zusätzlichen Kappe aus 6 Atomen (Doppelikosaeder, Ag<sub>19</sub><sup>+</sup>(4)) - liegt den DFT-Rechnungen zufolge 0,67 eV über der energetisch günstigsten DFT-Struktur.

Neben der abgebildeten Ag<sub>19</sub><sup>+</sup>(2)-Struktur existieren in einem Bereich von bis zu 0,2 eV über der energetisch günstigsten Struktur weitere nicht abgebildete Isomere, die auf der Struktur des Ag<sub>13</sub>-Ikosaeders beruhen. Das Ag<sub>19</sub><sup>+</sup>(3)-Isomer enthält nicht die Struktur des Ag<sub>13</sub>-Ikosaeders und kann keinem anderen Strukturtyp direkt zugeordnet werden. Die in Abbildung 5.15 dargestellte fcc-Struktur (Ag<sub>19</sub><sup>+</sup>(5)) ist ein geschlossenschaliges Oktaeder und liegt 1,21 eV über dem energetisch günstigsten Ag<sub>19</sub><sup>+</sup>-Isomer. Die Geometrieoptimierung wurde in D<sub>4h</sub>-Symmetrie durchgeführt.

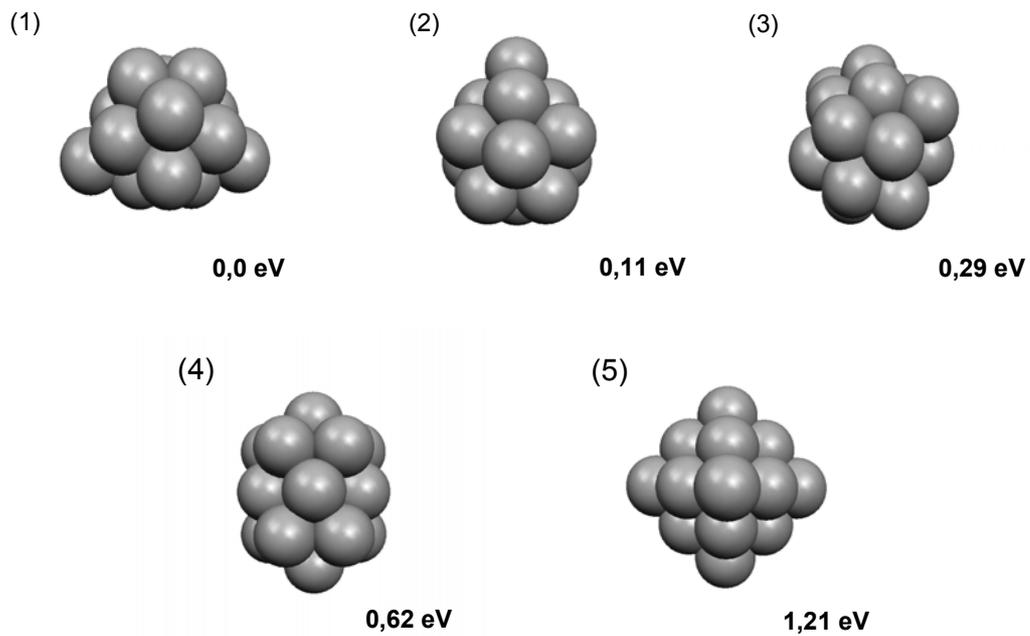


Abbildung 5.15: Aus den DFT-Rechnungen resultierende Strukturen des  $\text{Ag}_{19}^+$ .

Tabelle 5.7:  $\text{Ag}_{19}^+$ : Ergebnisse der DFT-Rechnungen.

Cluster	Strukturtyp	Symmetrie	$2S+1$	$\Delta E / \text{eV}$
$\text{Ag}_{19}^+$ (1)	$\text{Ag}_{13}(I_h) + 6$	$C_s$	1	0,0
$\text{Ag}_{19}^+$ (2)	$\text{Ag}_{13}(I_h) + 6$	$C_s$	1	+ 0,11
$\text{Ag}_{19}^+$ (3)	-	$C_s$	1	+ 0,29
$\text{Ag}_{19}^+$ (4)	$\text{Ag}_{13}(I_h) + 6$	$D_{5h}$	1	+ 0,62
$\text{Ag}_{19}^+$ (5)	fcc	$D_{4h}$	1	+ 1,21

### 5.3.2 TIED-Daten

Die Beugungsintensität nimmt bei gleicher Ionendichte in der Falle mit der Anzahl der Atome im Cluster linear zu. Die Untersuchung kleiner Cluster mittels Elektronenbeugung ist aus diesem Grund schwieriger. Die TIED-Daten des  $\text{Ag}_{19}^+$ -Clusters sind ausschließlich in einem  $s$ -Bereich von bis zu  $9,5 \text{ \AA}^{-1}$  mit einem ausreichend guten Signal- zu Rauschverhältnis interpretierbar. Die aus den Modellstrukturen berechneten theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten unterscheiden sich deutlich im Bereich zwischen  $s = 4 \text{ \AA}^{-1}$  und  $s = 6 \text{ \AA}^{-1}$ . Die experimentelle reduzierte molekulare Beugungsintensität weist bei  $s = 5,5 \text{ \AA}^{-1}$  eine Schulter auf. Das erhöhte Rauschen ab  $s = 8 \text{ \AA}^{-1}$  bewirkt für alle Modellstrukturen eine schlechtere Anpassung und somit einen höheren  $R$ -Wert als bei den bisher gezeigten Clustergrößen.

Das energetisch günstigste Isomer der DFT-Rechnungen  $\text{Ag}_{19}^+(1)$  und die Isomere  $\text{Ag}_{19}^+(2)$  und  $\text{Ag}_{19}^+(4)$  zeigen eine relativ gute Übereinstimmung mit der experimentellen reduzierten molekularen Beugungsintensität ( $R = 6,1 \text{ \%, } 4,4 \text{ \%$  bzw.  $5,2 \text{ \%$ ). Die Strukturen  $\text{Ag}_{19}^+(1)$ ,  $\text{Ag}_{19}^+(2)$  und  $\text{Ag}_{19}^+(4)$  enthalten jeweils die Struktur des  $\text{Ag}_{13}$ -Ikosaeders. Leider ist es aufgrund der geringeren Empfindlichkeit der TIED-Apparatur für kleine Cluster derzeit nicht möglich, diese drei Isomere zu unterscheiden.

Die berechneten reduzierten molekularen Beugungsintensitäten der Modellstrukturen  $\text{Ag}_{19}^+(3)$  und  $\text{Ag}_{19}^+(5)$  zeigen im Bereich zwischen  $s = 4 \text{ \AA}^{-1}$  und  $s = 6 \text{ \AA}^{-1}$  kaum eine Übereinstimmung mit den TIED-Daten. Im Vergleich zu den ikosaedrischen Strukturen ist der  $R$ -Wert der fcc-Struktur deutlich höher ( $R = 25,7 \text{ \%$ ). Der  $R$ -Wert der  $\text{Ag}_{19}^+(3)$ -Modellstruktur beträgt  $8,9 \text{ \%$ . Mit hoher Wahrscheinlichkeit können  $\text{Ag}_{19}^+(3)$  und  $\text{Ag}_{19}^+(5)$  ausgeschlossen werden.

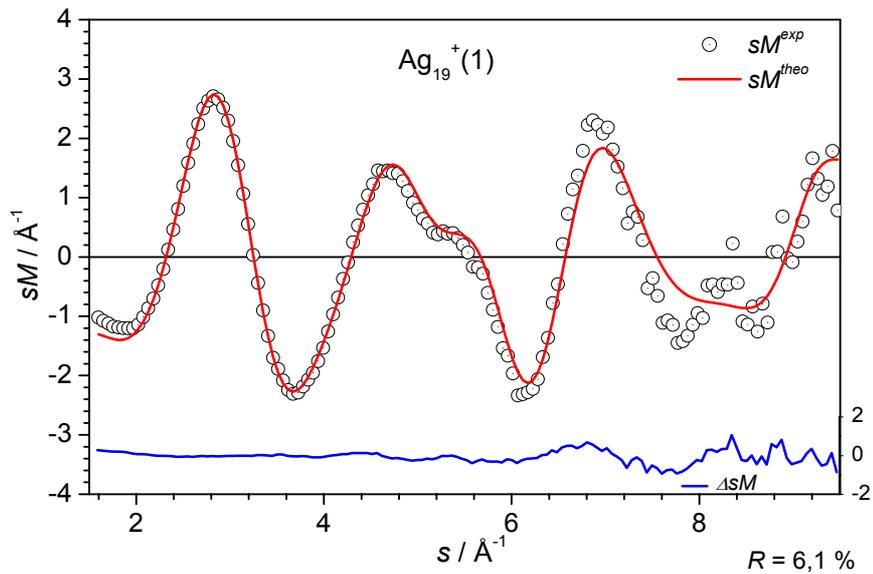


Abbildung 5.16-1: Vergleich der experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten  $sM^{\text{exp}}$  (schwarze Kreise) und  $sM^{\text{theo}}$  (rote Linie) für den  $\text{Ag}_{19}^+$ -Cluster (Modellstruktur  $\text{Ag}_{19}^+(1)$ ). Die blaue Linie stellt  $\Delta sM(s) = sM^{\text{exp}}(s) - sM^{\text{theo}}(s)$  dar.

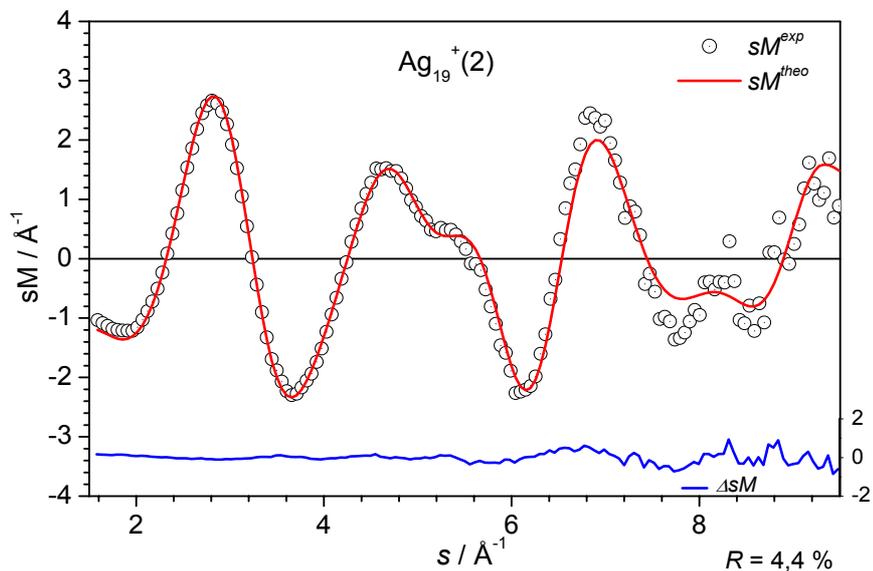


Abbildung 5.16-2: Vergleich der experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten  $sM^{\text{exp}}$  (schwarze Kreise) und  $sM^{\text{theo}}$  (rote Linie) für den  $\text{Ag}_{19}^+$ -Cluster (Modellstruktur  $\text{Ag}_{19}^+(2)$ ). Die blaue Linie stellt  $\Delta sM(s) = sM^{\text{exp}}(s) - sM^{\text{theo}}(s)$  dar.

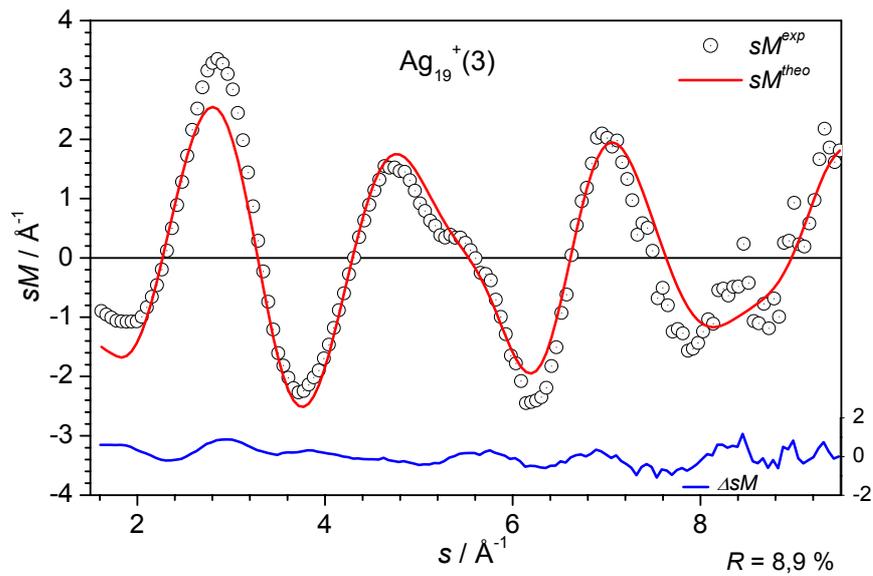


Abbildung 5.16-3: Vergleich der experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten  $sM^{\text{exp}}$  (schwarze Kreise) und  $sM^{\text{theo}}$  (rote Linie) für den  $\text{Ag}_{19}^+$ -Cluster (Modellstruktur  $\text{Ag}_{19}^+(3)$ ). Die blaue Linie stellt  $\Delta sM(s) = sM^{\text{exp}}(s) - sM^{\text{theo}}(s)$  dar.

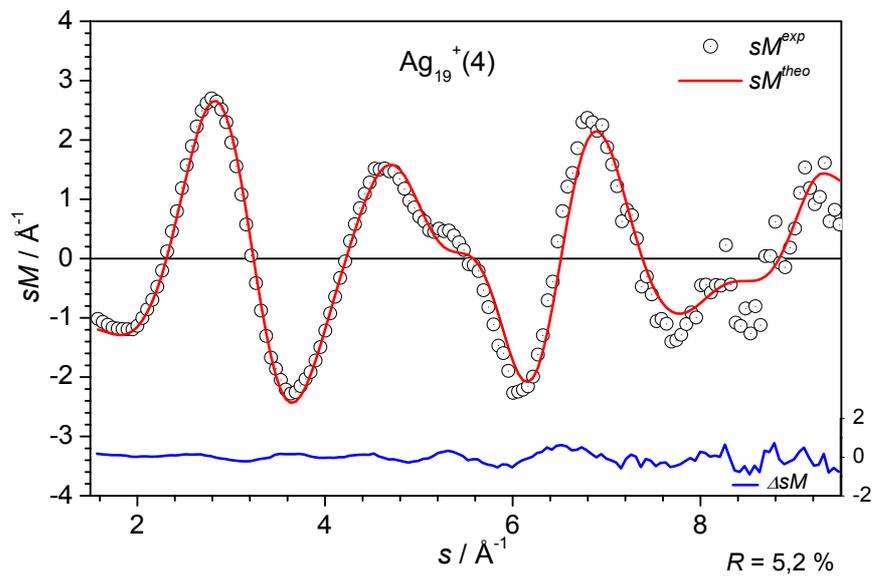
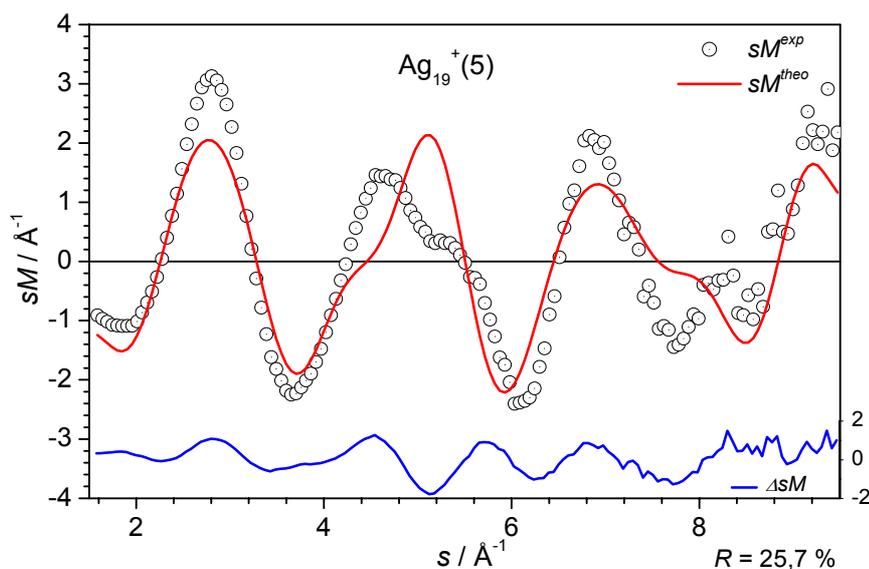


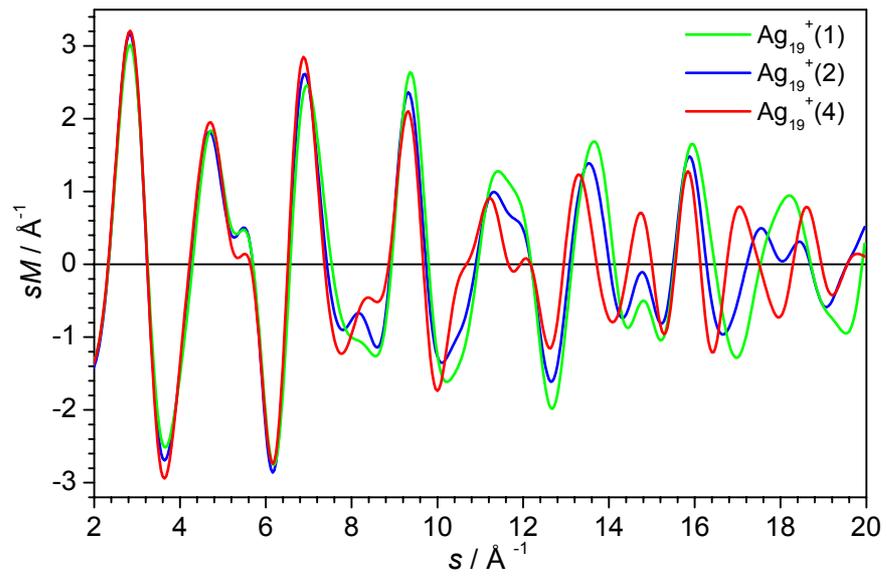
Abbildung 5.16-4: Vergleich der experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten  $sM^{\text{exp}}$  (schwarze Kreise) und  $sM^{\text{theo}}$  (rote Linie) für den  $\text{Ag}_{19}^+$ -Cluster (Modellstruktur  $\text{Ag}_{19}^+(4)$ ). Die blaue Linie stellt  $\Delta sM(s) = sM^{\text{exp}}(s) - sM^{\text{theo}}(s)$  dar.



**Abbildung 5.16-5:** Vergleich der experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten  $sM^{exp}$  (schwarze Kreise) und  $sM^{theo}$  (rote Linie) für den  $Ag_{19}^+$ -Cluster (Modellstruktur  $Ag_{19}^+(5)$ ). Die blaue Linie stellt  $\Delta sM(s) = sM^{exp}(s) - sM^{theo}(s)$  dar.

### 5.3.3 Diskussion

Mit der TIED-Methode konnte gezeigt werden, dass die Struktur des  $Ag_{19}^+$ -Clusters auf der Struktur des geschlossenschaligen  $Ag_{13}$ -Ikosaeders mit 6 zusätzlichen Atomen auf der Oberfläche beruht. Eine fcc-Struktur kann eindeutig ausgeschlossen werden. Abbildung 5.17 zeigt den Vergleich der theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten der ikosaedrischen Isomere  $Ag_{19}^+(1)$ ,  $Ag_{19}^+(2)$  und  $Ag_{19}^+(4)$ . Diese sind erst ab einem  $s$ -Bereich von  $10 \text{ \AA}^{-1}$  deutlich unterscheidbar. Dieser  $s$ -Bereich ist aufgrund der geringeren Empfindlichkeit der TIED-Methode bei diesen kleinen Clustern derzeit experimentell nicht zugänglich. Die DFT-Rechnungen zeigen zahlreiche ikosaedrische Isomere nahe der energetisch günstigsten Struktur. Dies weist auf das mögliche Vorliegen mehrerer ikosaedrischer Isomere im Experiment hin.



**Abbildung 5.17:** Vergleich der theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten für die  $\text{Ag}_{19}^{+}(1)$ -,  $\text{Ag}_{19}^{+}(2)$ - und  $\text{Ag}_{19}^{+}(4)$ -Strukturen.

## 5.4 Ag<sub>38</sub><sup>+</sup>

Unter Verwendung empirischer (n-body Gupta oder Sutton-Chen) Potentiale zur Berechnung von Silberclusterstrukturen wird als energetisch günstigste Struktur des neutralen Ag<sub>38</sub>-Clusters ein gekapptes fcc-Oktaeder vorausgesagt<sup>8,9,68</sup>. Die Untersuchung dieser Clustergröße ist aus diesem Grund von besonderem Interesse.

### 5.4.1 Ergebnisse der Dichtefunktionalrechnungen

Im Rahmen der durchgeführten DFT-Rechnungen wurden die in Abbildung 5.18 dargestellten Ag<sub>38</sub><sup>+</sup>-Strukturen untersucht. Im Gegensatz zu den theoretischen Untersuchungen mittels empirischer Potentiale basiert das energetisch günstigste Isomer der DFT-Rechnungen auf einer dekaedrischen Struktur (Ag<sub>38</sub><sup>+</sup>(1)). Ag<sub>38</sub><sup>+</sup>(2) besitzt eine ikosaedrische Struktur und stellt einen Ausschnitt aus einem geschlossenschaligen Ag<sub>55</sub>-Ikosaeder dar. Diese ikosaedrische Struktur liegt 0,20 eV über dem berechneten dekaedrischen Isomer. Die in Abbildung 5.18 dargestellte Struktur des gekappten Oktaeders Ag<sub>38</sub><sup>+</sup>(3) (fcc-Struktur) entspricht der aus der Literatur bekannten energetisch günstigsten Struktur der empirischen Potentiale. Das Ag<sub>38</sub><sup>+</sup>(3)-Isomer liegt in den DFT-Rechnungen 0,24 eV über der energetisch günstigsten dekahedralen Ag<sub>38</sub><sup>+</sup>(1)-Struktur. In der *O<sub>h</sub>*-Symmetrie besitzt das Ag<sub>38</sub><sup>+</sup>(3)-Isomer einen Quartettzustand (HOMO: t<sub>1u</sub><sup>3</sup>). Ag<sub>38</sub><sup>+</sup>(4) stellt einen Ausschnitt aus einer hexagonal dichtesten Kugelpackung (hcp: „hexagonal closed packed“) dar und besitzt eine *D<sub>3d</sub>*-Symmetrie. Das Ag<sub>38</sub><sup>+</sup>(4)-Isomer ist den DFT-Rechnungen zufolge energetisch ungünstig (+ 0,83 eV).

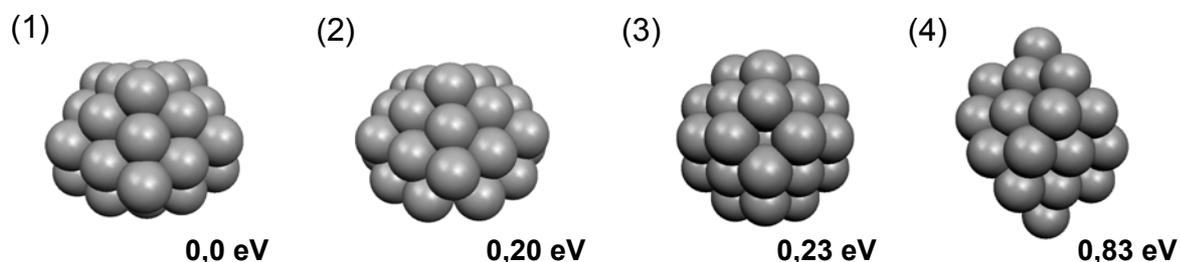


Abbildung 5.18: Aus den DFT-Rechnungen resultierende Strukturen des Ag<sub>38</sub><sup>+</sup>.

**Tabelle 5.8:  $\text{Ag}_{38}^+$ : Ergebnisse der DFT-Rechnungen**

Cluster	Strukturtyp	Symmetrie	2S+1	$\Delta E / \text{eV}$
$\text{Ag}_{38}^+(1)$	dekaedrisch	$C_s$	2	0,0
$\text{Ag}_{38}^+(2)$	$\text{Ag}_{13}(I_h) + 25$	$C_1$	2	+ 0,20
$\text{Ag}_{38}^+(3)$	fcc	$O_h$	4	+ 0,24
$\text{Ag}_{38}^+(4)$	hcp	$D_{3d}$	4	+ 0,83

### 5.4.2 TIED-Daten

Die reduzierten molekularen Beugungsintensitäten der fcc-Modellstruktur  $\text{Ag}_{38}^+(3)$  und hcp-Modellstruktur  $\text{Ag}_{38}^+(4)$  weisen keine Übereinstimmung mit den TIED-Daten auf (siehe Abbildung 5.19). Die hohen  $R$ -Werte ermöglichen den Ausschluss dieser Strukturen ( $R = 22,6\%$  bzw.  $11,2\%$ ). Die Interpretation der TIED-Daten stellte sich beim  $\text{Ag}_{38}^+$ -Cluster als schwierig heraus, da auch das dekaedrische  $\text{Ag}_{38}^+(1)$ -Isomer und das ikosaedrische  $\text{Ag}_{38}^+(2)$ -Isomer nur eine mäßige Übereinstimmung mit den gemessenen Beugungsdaten besitzen ( $R = 4,1\%$  bzw.  $4,1\%$ ). In einem  $s$ -Bereich von  $4 \text{ \AA}^{-1}$  bis  $6 \text{ \AA}^{-1}$  wird eine deutliche Abweichung der experimentellen Daten von den theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten festgestellt.

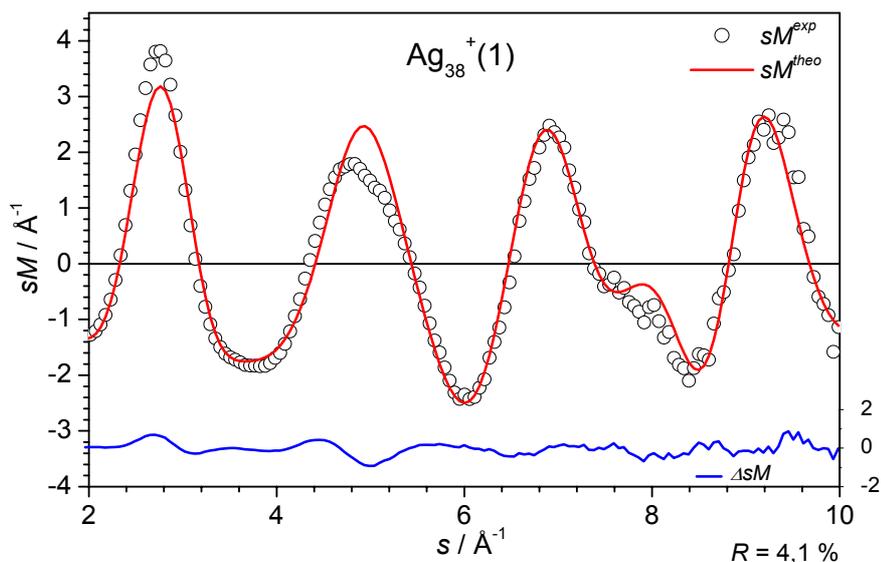


Abbildung 5.19-1: Vergleich der experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten  $sM^{exp}$  (schwarze Kreise) und  $sM^{theo}$  (rote Linie) für den  $\text{Ag}_{38}^+$ -Cluster (Modellstruktur  $\text{Ag}_{38}^+(1)$ ). Die blaue Linie stellt  $\Delta sM(s) = sM^{exp}(s) - sM^{theo}(s)$  dar.

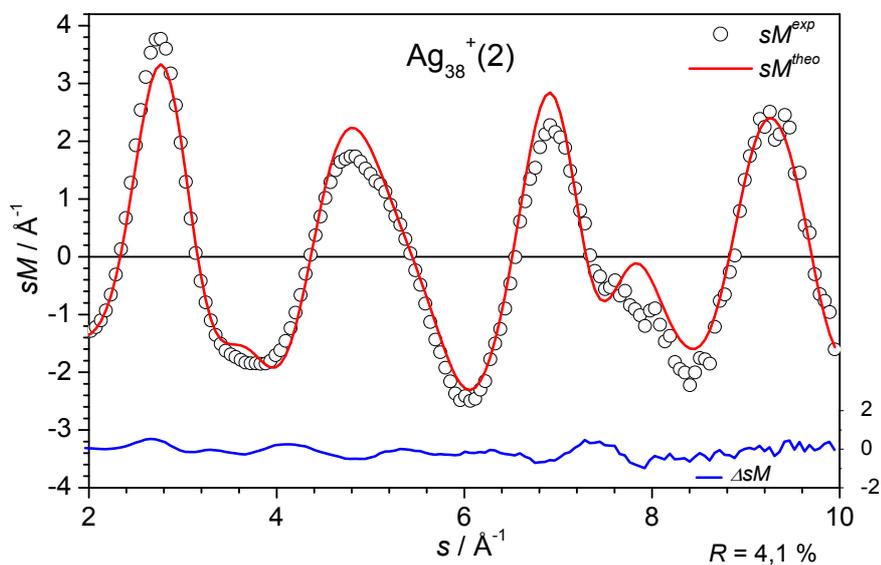


Abbildung 5.19-2: Vergleich der experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten  $sM^{exp}$  (schwarze Kreise) und  $sM^{theo}$  (rote Linie) für den  $\text{Ag}_{38}^+$ -Cluster (Modellstruktur  $\text{Ag}_{38}^+(2)$ ). Die blaue Linie stellt  $\Delta sM(s) = sM^{exp}(s) - sM^{theo}(s)$  dar.

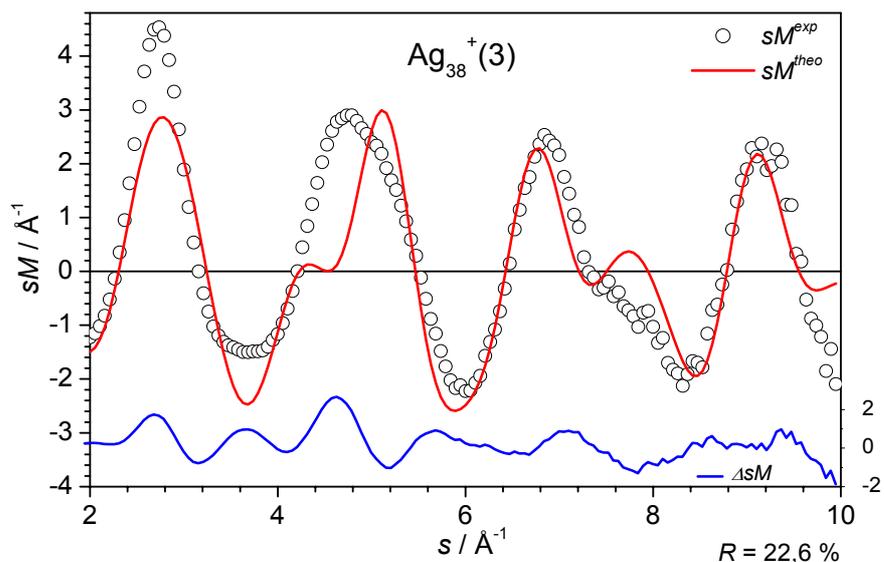


Abbildung 5.19-3: Vergleich der experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten  $sM^{exp}$  (schwarze Kreise) und  $sM^{theo}$  (rote Linie) für den  $\text{Ag}_{38}^{+}$ -Cluster (Modellstruktur  $\text{Ag}_{38}^{+}(3)$ ). Die blaue Linie stellt  $\Delta sM(s) = sM^{exp}(s) - sM^{theo}(s)$  dar.

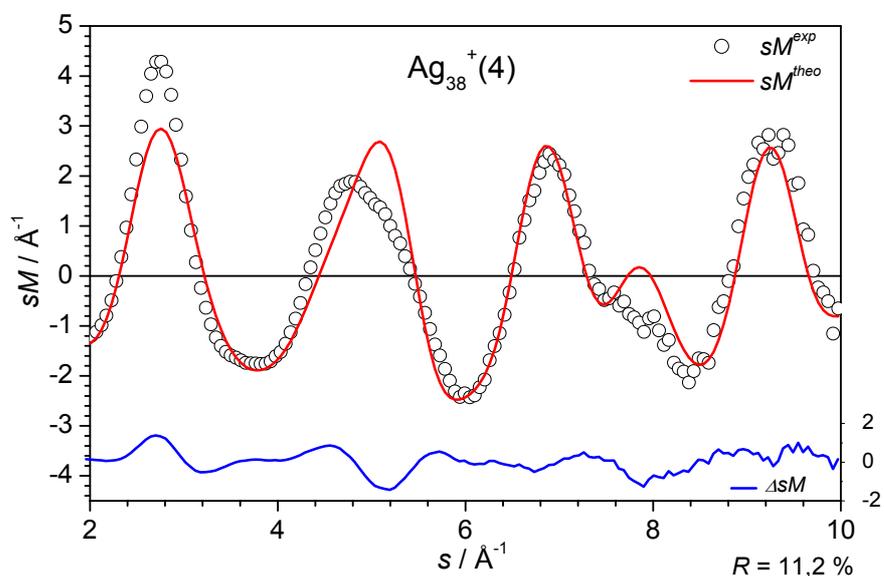


Abbildung 5.19-4: Vergleich der experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten  $sM^{exp}$  (schwarze Kreise) und  $sM^{theo}$  (rote Linie) für den  $\text{Ag}_{38}^{+}$ -Cluster (Modellstruktur  $\text{Ag}_{38}^{+}(4)$ ). Die blaue Linie stellt  $\Delta sM(s) = sM^{exp}(s) - sM^{theo}(s)$  dar.

### 5.4.3 Diskussion

Das Signal- zu Rauschverhältnis der TIED-Daten ist auch im Falle des  $\text{Ag}_{38}^+$ -Clusters als gut einzustufen. Dennoch ist es nicht möglich, das erhaltene Beugungsspektrum mit einer der berechneten Strukturen eindeutig zu erklären.

Die Ursache hierfür könnte sein, dass im Rahmen der hier durchgeführten theoretischen Untersuchungen das im Experiment vorliegende Isomer nicht berechnet wurde und so in der Auswertung als Modellstruktur nicht zur Verfügung stand. Trotz einer im Falle des  $\text{Ag}_{38}^+$ -Clusters recht ausführlichen Suche nach möglichen Isomeren kann nicht ausgeschlossen werden, dass das globale Minimum nicht gefunden wurde.

Eine andere Erklärung für die schlechte Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten wäre das Vorliegen einer Isomerenmischung im Experiment. Dies ist im Falle des  $\text{Ag}_{38}^+$  den Rechnungen zufolge wesentlich wahrscheinlicher als zum Beispiel beim  $\text{Ag}_{55}^+$ , da beim  $\text{Ag}_{38}^+$  viele verschiedene Isomere energetisch nahe bei der günstigsten Struktur liegen ( $\text{Ag}_{38}^+$ : +0,20 eV,  $\text{Ag}_{55}^+$ : +0,8 eV).

Das Vorliegen weiterer Isomere neben dem energetisch günstigsten könnte zum einen durch ein thermodynamisches Gleichgewicht, zum anderen durch das Vorliegen metastabiler, kinetisch gehemmter Isomere erklärt werden. Weis *et. al.* zeigten am Beispiel des  $\text{Au}_9^+$ -Clusters, dass schon bei niedrigen Temperaturen (140 K) eine Umwandlung zwischen zwei geometrisch und energetisch sehr ähnlichen Strukturen auf einer Zeitskala von Millisekunden möglich ist und sich ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen diesen Isomeren einstellt<sup>70</sup>. Betrachtet man die Hyperfläche der freien Energie eines Clusters, so weist der Übergang zwischen zwei strukturell sehr ähnlichen Isomeren im Allgemeinen eine niedrige Barriere auf, der Übergang von einer ikosaedrischen in eine fcc-Struktur ist jedoch mit einer erheblichen Barriere verbunden<sup>71</sup>. Die TIED-Messungen wurden bei einer Temperatur von 95 K durchgeführt. Möglicherweise kann bei diesen niedrigen Temperaturen ein Pseudogleichgewicht zwischen sehr ähnlichen Isomeren eingestellt werden, eine fcc-Struktur wird jedoch ausgehend von einer ikosaedrischen Struktur vermutlich nicht zugänglich sein. Theoretische Untersuchungen zur Hyperfläche der freien Energie sowie Messungen bei

verschiedenen Temperaturen könnten darüber Aufschluss geben, ob und zwischen welchen Isomeren eine Umwandlung schon bei 95 K möglich ist.

Eine zweite mögliche Erklärung für das Vorliegen einer Isomerenmischung im Experiment wäre das Vorhandensein verschiedener metastabiler, kinetisch gehemmter Strukturen<sup>72</sup>. Diese entstehen möglicherweise beim Wachstum der Cluster in der Magnetronsputterquelle. Bei der Injektion der Cluster in die Paulfalle wird zunächst die kinetische Energie der Ionen (ca. 15 eV) durch Stöße mit Helium teilweise in innere Energie umgewandelt und damit die Temperatur des Clusters erhöht. Erst dann führen weitere Stöße mit Helium zur Abkühlung des Clusters auf 95 K. Obwohl durch diesen Prozess eine Umwandlung in das energetisch günstigste Isomer gefördert wird, kann nicht ausgeschlossen werden, dass ein Teil der Clusterstrukturen in metastabilen, kinetisch gehemmten Konfigurationen gefangen bleibt und aus diesem Grund eine Isomerenmischung im TIED-Experiment vorliegt.

## 5.6 Ag<sub>75</sub><sup>+</sup>

Empirische Potentiale sagen ein gekapptes Marks-Dekaeder als energetisch günstigste Struktur voraus<sup>9</sup>. Folglich ist die Struktur des Ag<sub>75</sub>-Cluster von besonderem Interesse. Ein Marks-Dekaeder wird durch entfernen der Eckatome eines gekappten Dekaeders parallel zur fünfzähligen Achse erhalten<sup>73</sup>.

### 5.6.1 Ergebnisse der Dichtefunktionalrechnungen

Im Rahmen der hier durchgeführten theoretischen Untersuchungen wurden die in Abbildung 5.20 dargestellten Ag<sub>75</sub><sup>+</sup>-Isomere berechnet. Aus den DFT-Rechnungen gehen drei nahezu isoenergetische Isomere hervor. Das energetisch günstigste Isomer basiert auf der Struktur des Ag<sub>55</sub>-Ikosaeders mit 20 zusätzlichen Atomen auf der Oberfläche. Die Oberflächenatome beeinflussen die ursprüngliche Struktur des Ag<sub>55</sub>-Ikosaeders. Das Ag<sub>75</sub><sup>+</sup>(2)-Isomer stellt einen Ausschnitt aus dem gekappten Marks-Dekaeder mit 146 Atomen dar und besitzt eine C<sub>2v</sub>-Symmetrie. Die mittels empirischer Potentiale berechnete stabilste Form des gekappten Marks-Dekaeders (D<sub>5h</sub>-Symmetrie, Ag<sub>75</sub><sup>+</sup>(3)) liegt in den DFT-Rechnungen 0,07 eV über dem energetisch günstigsten DFT-Isomer. Die Geometrieoptimierung wurde in der D<sub>5h</sub>-Symmetrie durchgeführt.

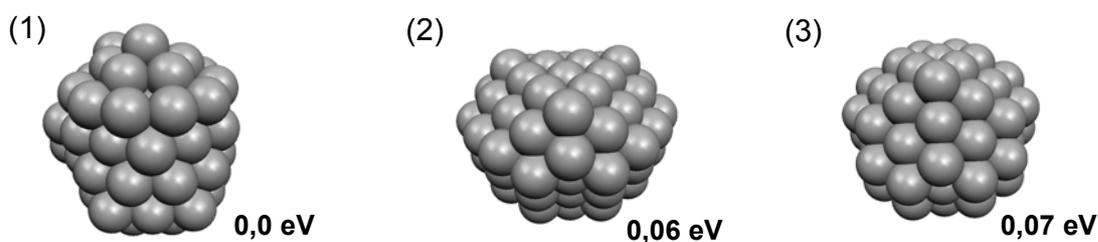


Abbildung 5.20: Aus den DFT-Rechnungen resultierende Strukturen des Ag<sub>75</sub><sup>+</sup>.

**Tabelle 5.9:  $\text{Ag}_{75}^+$ : Ergebnisse der DFT-Rechnungen**

Cluster	Strukturtyp	Symmetrie	2S+1	$\Delta E / \text{eV}$
$\text{Ag}_{75}^+(1)$	$\text{Ag}_{55}(I_h) + 20$	$C_1$	1	0,0
$\text{Ag}_{75}^+(2)$	dekaedrisch	$C_{2v}$	1	0,06
$\text{Ag}_{75}^+(3)$	dekaedrisch	$D_{5h}$	1	0,07

### 5.6.2 TIED-Daten

In Abbildung 5.21 werden die Ergebnisse der analysierten TIED-Daten des  $\text{Ag}_{75}^+$ -Clusters dargestellt. Die experimentelle reduzierte molekulare Beugungsintensität weist eine gute Übereinstimmung mit der DFT-Modellstruktur des ikosaedrischen  $\text{Ag}_{75}^+(1)$ -Isomers auf ( $R = 3,8 \%$ ). Die Analyse der TIED-Daten unter Verwendung der dekaedrischen Modellstruktur  $\text{Ag}_{75}^+(2)$  zeigt ebenfalls einen kleinen  $R$ -Wert ( $R = 3,2 \%$ ). Diese Struktur kann jedoch das Maximum bei  $s = 3,5 \text{ \AA}^{-1}$  nicht erklären. Bisher wurden im Größenbereich zwischen  $\text{Ag}_{54}^+$  und  $\text{Ag}_{79}^+$  ausschließlich ikosaedrische Strukturen gefunden, die ein Maximum bei  $s = 3,5 \text{ \AA}^{-1}$  aufweisen. Dennoch kann aufgrund der Ähnlichkeit der reduzierten molekularen Beugungsintensitäten dieser dekaedrischen Struktur und der ikosaedrischen Strukturen das Vorliegen des  $\text{Ag}_{75}^+(2)$ -Isomers nicht ausgeschlossen werden. Die dekaedrische  $\text{Ag}_{75}^+(3)$ -Struktur weist einen wesentlich höheren  $R$ -Wert auf ( $R = 7,5 \%$ ). Das stabilste Isomer des von Garzon *et al.* verwendeten  $n$ -Körper Gupta-Potentials kann folglich ausgeschlossen werden<sup>9</sup>.

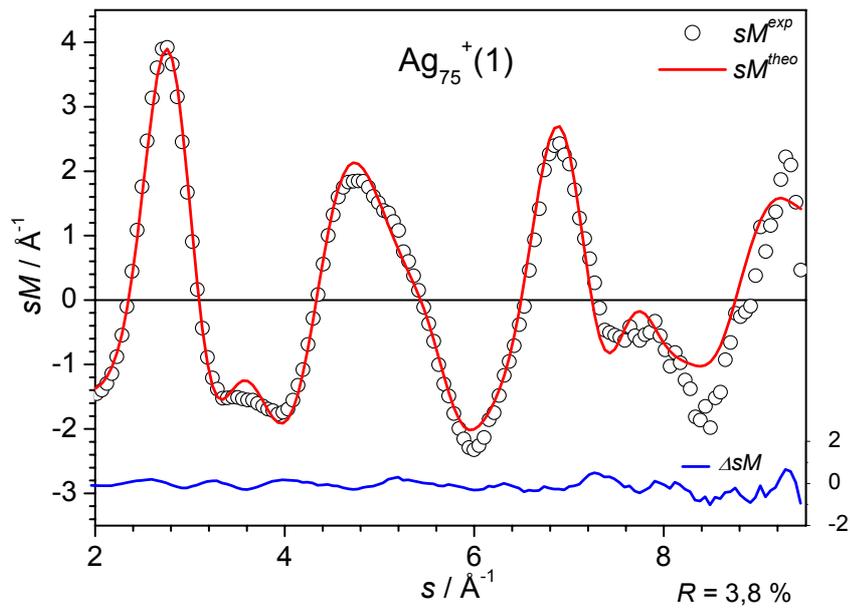


Abbildung 5.21-1: Vergleich der experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten  $sM^{exp}$  (schwarze Kreise) und  $sM^{theo}$  (rote Linie) für den  $\text{Ag}_{75}^+$ -Cluster (Modellstruktur  $\text{Ag}_{75}^+(1)$ ). Die blaue Linie stellt  $\Delta sM(s) = sM^{exp}(s) - sM^{theo}(s)$  dar.

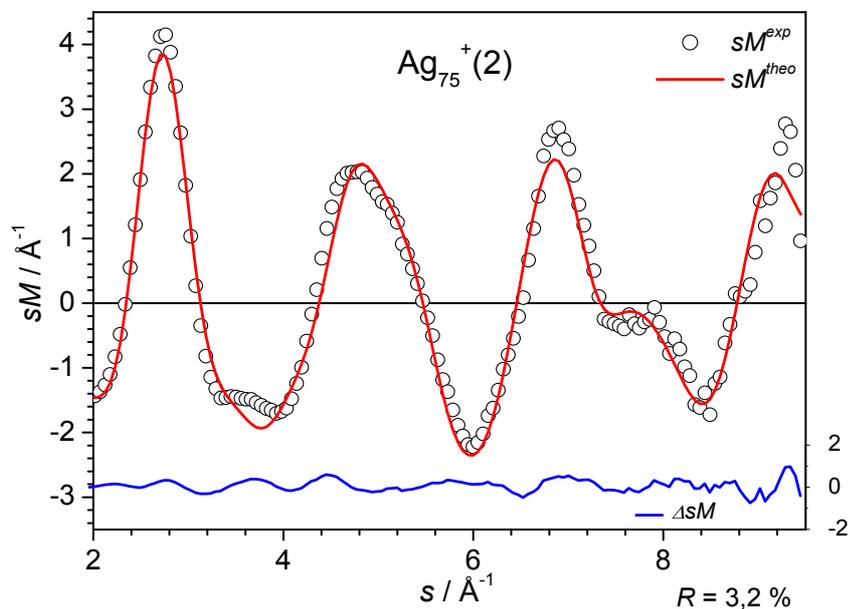


Abbildung 5.21-2: Vergleich der experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten  $sM^{exp}$  (schwarze Kreise) und  $sM^{theo}$  (rote Linie) für den  $\text{Ag}_{75}^+$ -Cluster (Modellstruktur  $\text{Ag}_{75}^+(2)$ ). Die blaue Linie stellt  $\Delta sM(s) = sM^{exp}(s) - sM^{theo}(s)$  dar.

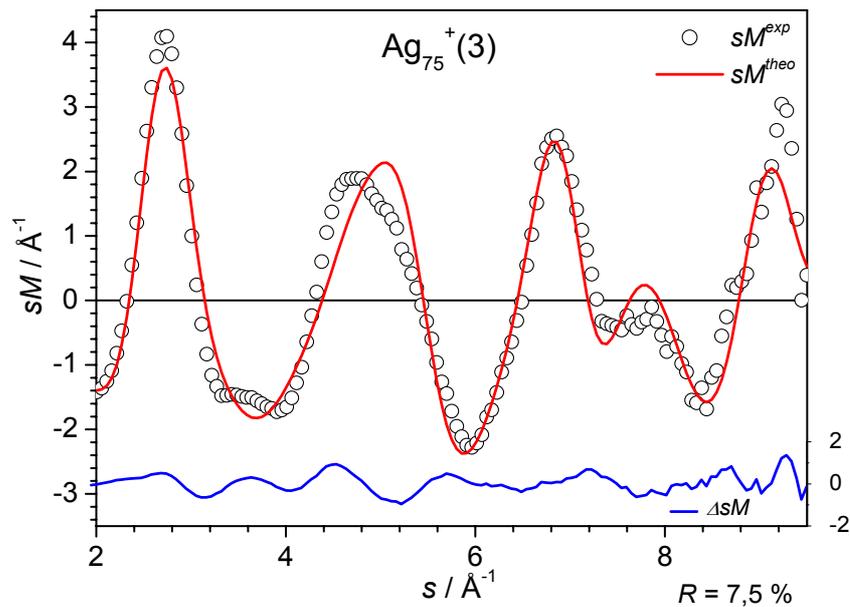


Abbildung 5.21-3: Vergleich der experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten  $sM^{exp}$  (schwarze Kreise) und  $sM^{theo}$  (rote Linie) für den  $Ag_{75}^+$ -Cluster (Modellstruktur  $Ag_{75}^+(3)$ ). Die blaue Linie stellt  $\Delta sM(s) = sM^{exp}(s) - sM^{theo}(s)$  dar.

### 5.6.3 Diskussion

Die TIED-Daten können im Falle des  $Ag_{75}^+$ -Clusters mit einer ikosaedrischen Struktur erklärt werden. Dennoch ist es sehr wahrscheinlich, dass das gemessene Beugungsspektrum eine Überlagerung aus verschiedenen ikosaedrischen Strukturen darstellt. Es existieren vermutlich viele energetisch entartete, ikosaedrische Isomere, die sich in der Stellung der 20 Atome auf der Oberfläche eines geschlossenschaligen  $Ag_{55}$ -Icosaeders unterscheiden.

Die reduzierten molekularen Beugungsintensitäten des dekaedrischen  $Ag_{75}^+(2)$ -Isomers und des ikosaedrischen Isomers unterscheiden sich kaum. Aus diesem Grund kann auch die Struktur des dekaedrischen  $Ag_{75}^+(2)$ -Isomers mit der TIED-Methode nicht ausgeschlossen werden. Es konnte gezeigt werden, dass die gemessenen Cluster mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht in der von den empirischen Potentialen vorausgesagten hochsymmetrischen  $D_{5h}$ -Struktur (Marks-Dekaeder) vorliegen.

## 5.7 $\text{Ag}_{79}^+$

### 5.7.1 Ergebnisse der Dichtefunktionalrechnungen

Im Rahmen der durchgeführten DFT-Rechnungen wurden die in Abbildung 5.22 dargestellten  $\text{Ag}_{79}^+$ -Isomere theoretisch untersucht. Das energetisch günstigste Isomer basiert auf der Struktur des  $\text{Ag}_{55}$ -Ikosaeders und stellt einen Ausschnitt aus der nächstgrößeren geschlossenschaligen ikosaedrischen Struktur ( $\text{Ag}_{147}$ ) dar. Die abgebildete dekaedrische Struktur ( $\text{Ag}_{79}^+(2)$ ) ist nahezu isoenergetisch (+ 0,08 eV) und entspricht dem  $D_{5h}$ - $\text{Ag}_{75}^+(3)$ -Isomer mit 4 zusätzlichen Atomen auf einer Seite. Die fcc-Struktur ( $\text{Ag}_{79}^+(3)$ ) besitzt eine  $D_{3h}$ -Symmetrie und liegt 0,61 eV über der energetisch günstigsten Struktur.

Das zweite ikosaedrische Isomer ( $\text{Ag}_{79}^+(4)$ ) liegt 1 eV über der energetisch günstigsten ikosaedrischen Struktur. Wie in Abbildung 5.22 gezeigt basiert auch diese Struktur auf einem geschlossenschaligen  $\text{Ag}_{55}$ -Ikosaeder, die 24 Atome auf der Oberfläche befinden sich jedoch auf anderen Positionen.

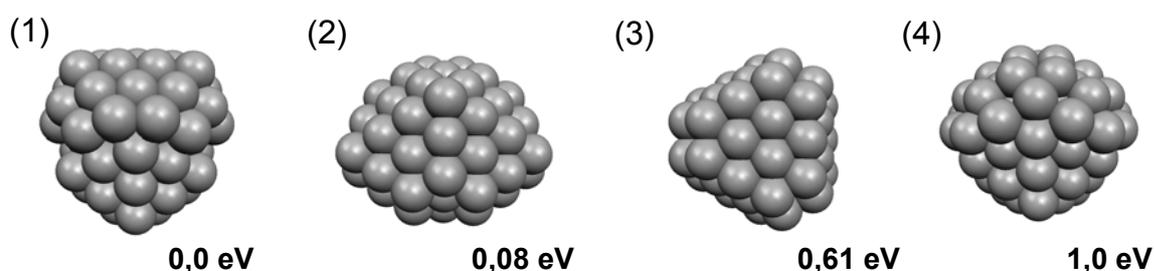


Abbildung 5.22: Aus den DFT-Rechnungen resultierende Strukturen des  $\text{Ag}_{79}^+$ .

**Tabelle 5.10:  $\text{Ag}_{79}^+$ : Ergebnisse der DFT-Rechnungen**

Cluster	Strukturtyp	Symmetrie	2S+1	$\Delta E / \text{eV}$
$\text{Ag}_{79}^+(1)$	$\text{Ag}_{55}(I_h) + 24$	$C_{2v}$	1	0,0
$\text{Ag}_{79}^+(2)$	dekaedrisch	$C_{2v}$	1	+0,08
$\text{Ag}_{79}^+(3)$	fcc	$D_{3h}$	1	+0,61
$\text{Ag}_{79}^+(4)$	$\text{Ag}_{55}(I_h) + 24$	$C_{2v}$	1	+1,00

### 5.7.2 TIED-Daten

Abbildung 5.23 enthält die experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten des  $\text{Ag}_{79}^+$ -Clusters für die berechneten Modellstrukturen. Die TIED-Daten sind in guter Übereinstimmung mit dem energetisch günstigsten Isomer der DFT-Rechnungen ( $\text{Ag}_{79}^+(1)$ ,  $R = 4,3 \%$ ). Diese Struktur stellt einen Ausschnitt aus dem geschlossenschaligen  $\text{Ag}_{147}$ -Ikosaeder dar. Die Auswertung mit der zweiten berechneten ikosaedrischen Struktur  $\text{Ag}_{79}^+(4)$  ergibt einen etwas höheren  $R$ -Wert (5,4 %). Das dekaedrische  $\text{Ag}_{79}^+(2)$ -Isomer und die fcc-Struktur mit der  $D_{3h}$ -Symmetrie ( $\text{Ag}_{79}^+(3)$ ) weisen eine schlechte Übereinstimmung mit den experimentellen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten auf ( $R = 10,6 \%$  bzw.  $21,9 \%$ ).

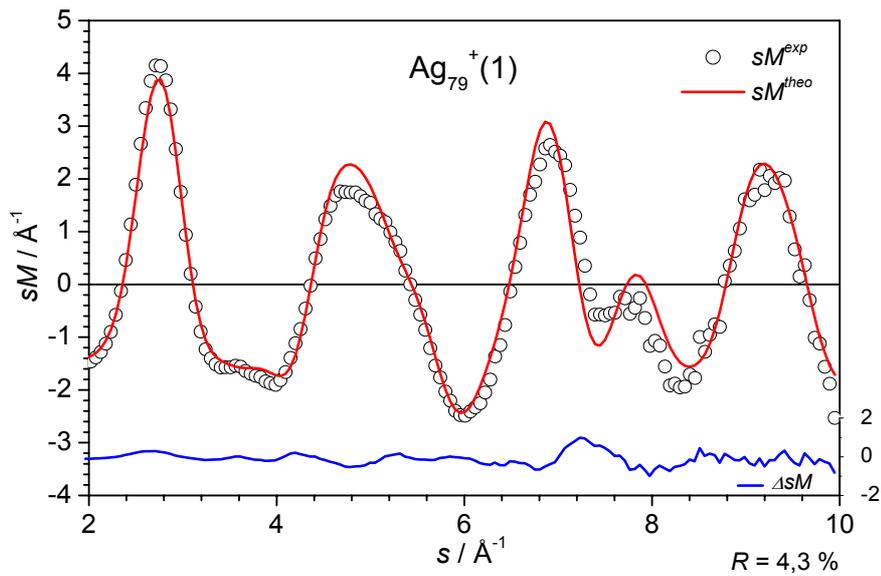


Abbildung 5.23-1: Vergleich der experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten  $sM^{\text{exp}}$  (schwarze Kreise) und  $sM^{\text{theo}}$  (rote Linie) für den  $\text{Ag}_{79}^+$ -Cluster (Modellstruktur  $\text{Ag}_{79}^+(1)$ ). Die blaue Linie stellt  $\Delta sM(s) = sM^{\text{exp}}(s) - sM^{\text{theo}}(s)$  dar.

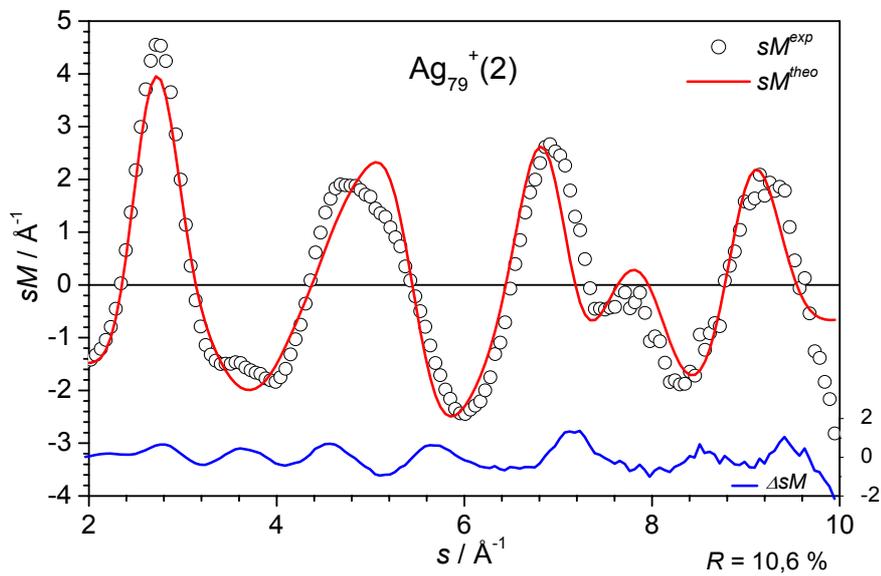


Abbildung 5.23-2: Vergleich der experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten  $sM^{\text{exp}}$  (schwarze Kreise) und  $sM^{\text{theo}}$  (rote Linie) für den  $\text{Ag}_{79}^+$ -Cluster (Modellstruktur  $\text{Ag}_{79}^+(2)$ ). Die blaue Linie stellt  $\Delta sM(s) = sM^{\text{exp}}(s) - sM^{\text{theo}}(s)$  dar.

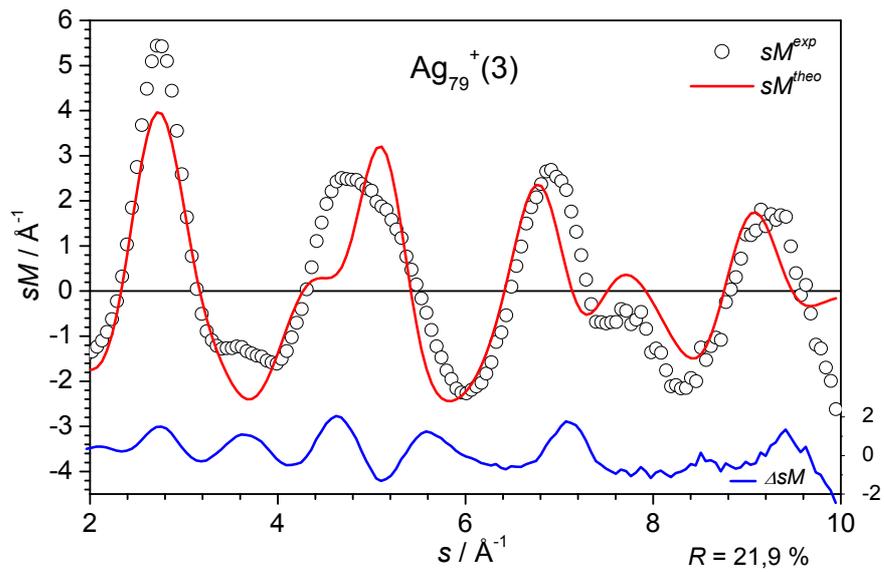


Abbildung 5.23-3: Vergleich der experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten  $sM^{\text{exp}}$  (schwarze Kreise) und  $sM^{\text{theo}}$  (rote Linie) für den  $\text{Ag}_{79}^+$ -Cluster (Modellstruktur  $\text{Ag}_{79}^+(3)$ ). Die blaue Linie stellt  $\Delta sM(s) = sM^{\text{exp}}(s) - sM^{\text{theo}}(s)$  dar.

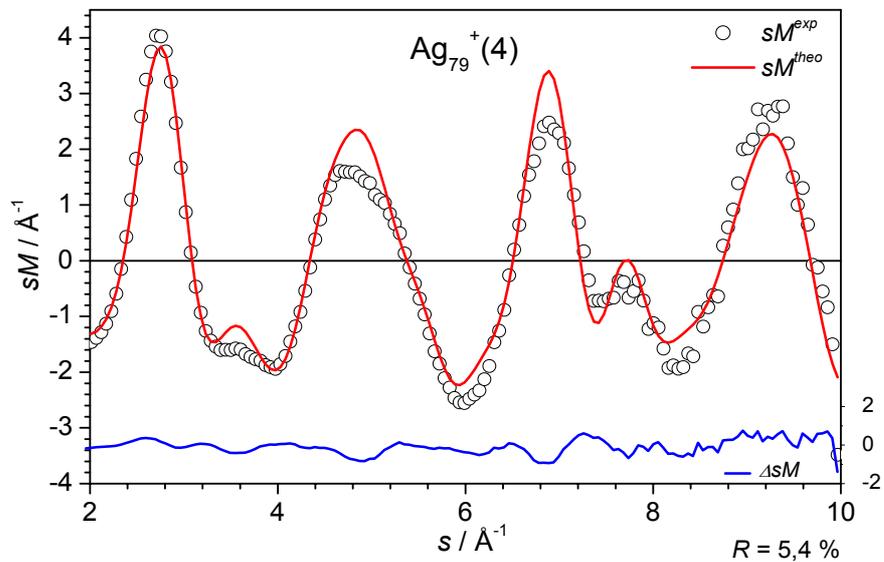


Abbildung 5.23-4: Vergleich der experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten  $sM^{\text{exp}}$  (schwarze Kreise) und  $sM^{\text{theo}}$  (rote Linie) für den  $\text{Ag}_{79}^+$ -Cluster (Modellstruktur  $\text{Ag}_{79}^+(4)$ ). Die blaue Linie stellt  $\Delta sM(s) = sM^{\text{exp}}(s) - sM^{\text{theo}}(s)$  dar.

### 5.7.3 Diskussion

Die experimentelle reduzierte Beugungsintensität des  $\text{Ag}_{79}^+$ -Clusters kann durch eine Struktur, die einen Ausschnitt aus dem geschlossenschaligen  $\text{Ag}_{147}$ -Ikosaeder darstellt, erklärt werden. Es kann wiederum nicht ausgeschlossen werden, dass weitere, dieser Struktur ähnliche Isomere im Experiment vorlagen. Die fcc-Struktur des Silberfestkörpers konnte auch bei diesem schon recht großen Cluster nicht nachgewiesen werden.

## 5.5 $\text{Ag}_{36}^+$ - $\text{Ag}_{43}^+$ , $\text{Ag}_{55}^+$ : Rowland Institute

Die Strukturen der Silberclusterkationen  $\text{Ag}_n^+$  mit  $n = 36 - 43$  und  $55$  wurden am Rowland Institute at Harvard bei einer Falltemperatur von  $110\text{ K}$  untersucht. Im Anhang werden die Unterschiede im experimentellen Aufbau und in der Auswertung beschrieben. Zur Interpretation der TIED-Daten des Rowland Institutes wurden Modellstrukturen aus DFT-Rechnungen der Gruppe um Prof. Garzon (siehe Anhang) herangezogen. Die experimentellen Daten wurden am Rowland Institute at Harvard von Joel H. Parks und Mitarbeitern interpretiert. Dazu wurden die TIED-Daten mit den reduzierten molekularen Beugungsintensitäten aller berechneten Strukturen verglichen. In diesem Kapitel werden für jede Clustergröße die energetisch günstigste DFT-Struktur auf der Basis der Rechnungen von Garzon, sowie die Struktur mit der besten Übereinstimmung zwischen der experimentellen und theoretischen den reduzierten molekularen Beugungsintensität abgebildet. Der Vergleich der theoretischen und experimentellen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten und die damit verbundene quantitative Auswertung wurde wie in Abschnitt 4.3 beschrieben in Karlsruhe durchgeführt.

Da die TIED-Daten des  $\text{Ag}_{55}^+$ - und des  $\text{Ag}_{38}^+$ -Clusters aus Karlsruhe schon ausführlich diskutiert wurden und die Ergebnisse übereinstimmen, dienen die in Cambridge gemessenen Daten hier nur zum Vergleich der Empfindlichkeiten der derzeit weltweit einzigen TIED-Apparaturen (siehe Abschnitt 5.5.7).

### 5.5.1 $\text{Ag}_{36}^+$

Die aus den Rechnungen erhaltene energetisch günstigste DFT-Struktur des  $\text{Ag}_{36}^+$ -Clusters wird in Abbildung 5.24 gezeigt. Die Struktur basiert auf einem  $\text{Ag}_{13}^+$ -Ikosaeder mit 23 weiteren Atomen in der nächsten ikosaedrischen Schale.

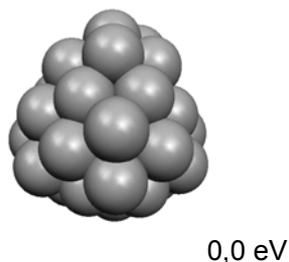


Abbildung 5.24: Energetisch günstigste Struktur des  $\text{Ag}_{36}^+$ -Clusters.

Das berechnete Beugungsspektrum der gezeigten Struktur zeigt die beste Übereinstimmung mit dem gemessenen TIED-Spektrum ( $R = 8,8 \%$ ). Die Qualität der hier gezeigten experimentellen Daten lässt es nicht zu, eine direkte Aussage über die Struktur dieses Clusters zu treffen. Dennoch weist die Schulter bei  $s = 5,5 \text{ \AA}^{-1}$  auf eine ikosaedrische Struktur hin.

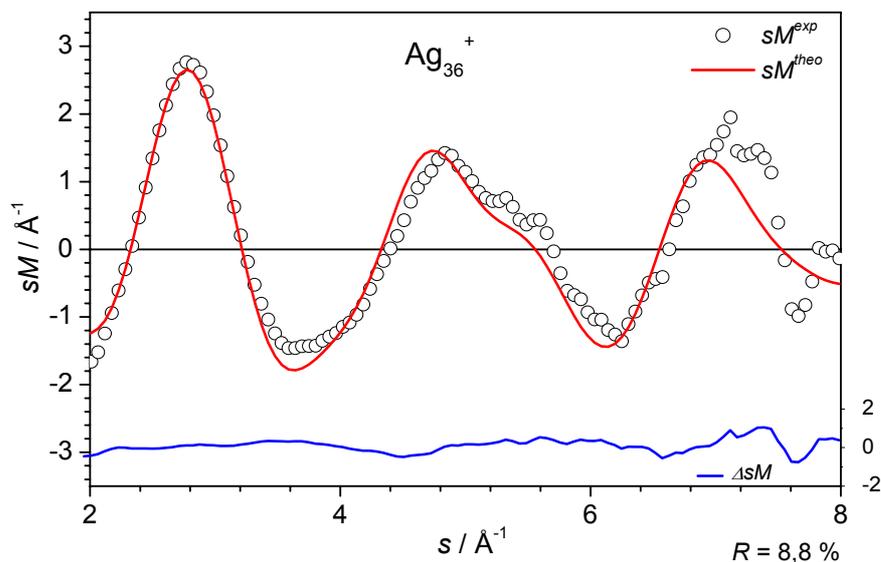
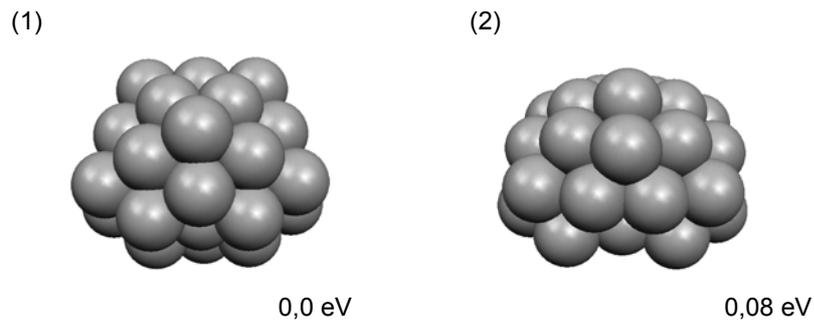


Abbildung 5.25: Vergleich der experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten  $sM^{exp}$  (schwarze Kreise) und  $sM^{theo}$  (rote Linie) für den  $\text{Ag}_{36}^+$ -Cluster. Die blaue Linie stellt  $\Delta sM(s) = sM^{exp}(s) - sM^{theo}(s)$  dar.

### 5.5.2 $\text{Ag}_{37}^+$

In Abbildung 5.26 werden die energetisch günstigsten Strukturen der DFT-Rechnungen dargestellt. Die Struktur des  $\text{Ag}_{37}^+(1)$ -Isomers ist dekaedrisch. Isomer  $\text{Ag}_{37}^+(2)$  besitzt eine verzerrte ikosaedrische Struktur.



**Abbildung 5.26:** Aus den DFT-Rechnungen resultierende Strukturen des  $\text{Ag}_{37}^+$ .

Das gemessene Beugungsspektrum zeigt eine schwache Schulter bei  $s = 5,5 \text{ \AA}^{-1}$  (Abbildung 5.27). Diese Schulter taucht in den reduzierten molekularen Beugungsintensitäten der gezeigten Modellstrukturen nicht auf.

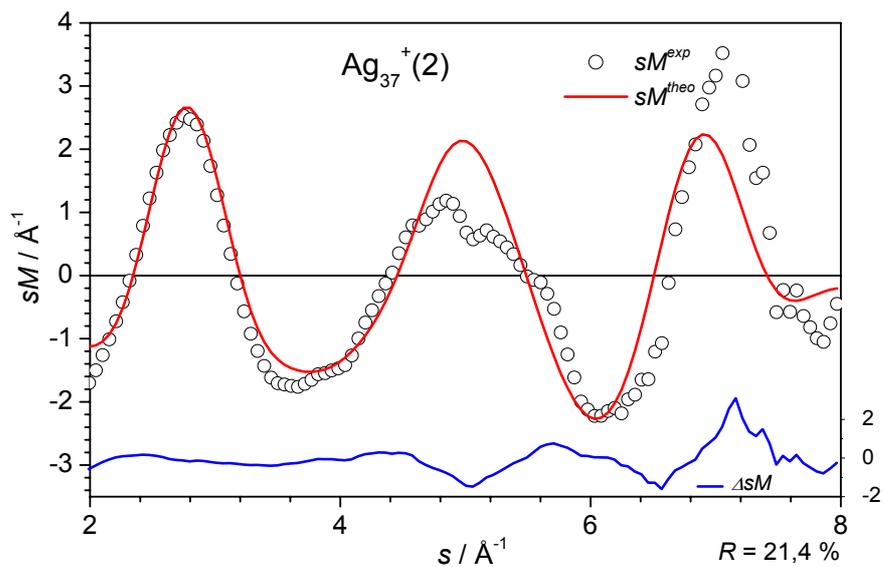
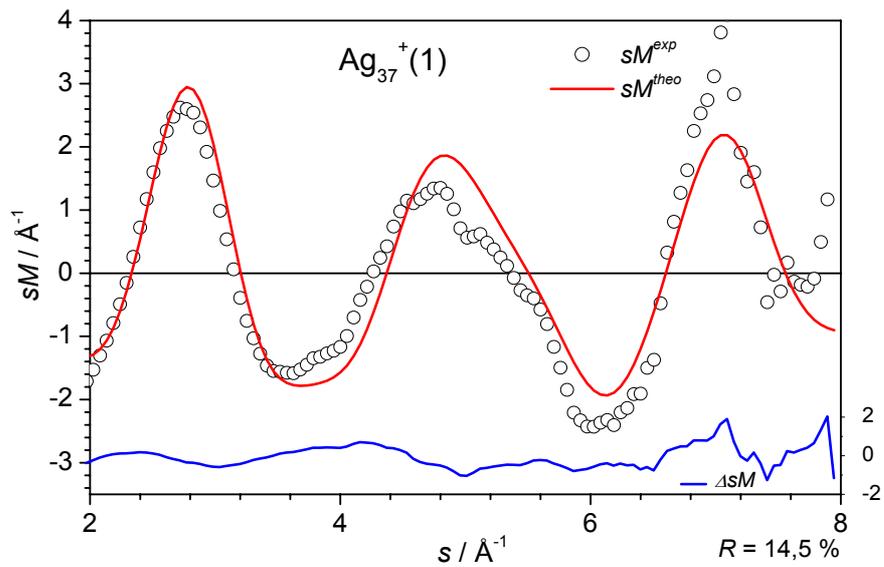
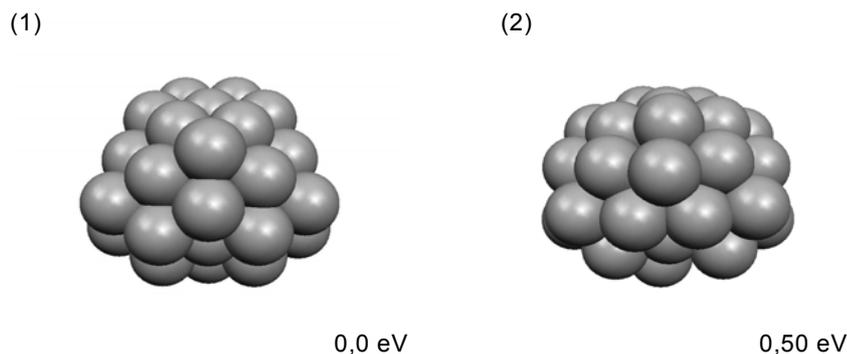


Abbildung 5.27: Vergleich der experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten  $sM^{exp}$  (schwarze Kreise) und  $sM^{theo}$  (rote Linie) für den  $\text{Ag}_{37}^+$ -Cluster. Die blaue Linie stellt  $\Delta sM(s) = sM^{exp}(s) - sM^{theo}(s)$  dar.

Die durchgeführten DFT-Rechnungen weisen viele verschiedene, energetisch kaum unterscheidbare Isomere nahe der energetisch günstigsten Struktur auf. Aus diesem Grund ist das Vorliegen einer Isomerenmischung im Experiment wahrscheinlich.

### 5.5.4 $\text{Ag}_{39}^+$

Das energetisch günstigste  $\text{Ag}_{39}^+$ -Isomer basiert den DFT-Rechnungen zufolge auf einer dekaedrischen Struktur. In Abbildung 5.28 wird außerdem die Struktur des energetisch wesentlich höher liegenden  $\text{Ag}_{39}^+(2)$ -Isomers (+0,5 eV) dargestellt. Der  $\text{Ag}_{39}^+(2)$ -Cluster besitzt eine verzerrte ikosaedrische Struktur.



**Abbildung 5.28:** Aus den DFT-Rechnungen resultierende Strukturen des  $\text{Ag}_{39}^+$ .

Die TIED-Daten des  $\text{Ag}_{39}^+$ -Clusters zeigen ebenfalls eine Schulter bei  $s = 5,5 \text{ \AA}^{-1}$ . Diese Schulter taucht in den reduzierten molekularen Beugungsintensitäten der Modellstrukturen nicht auf. Die beste Übereinstimmung der TIED-Daten ist mit der ikosaedrischen Struktur gegeben. Dennoch ist es wahrscheinlich, dass auch hier eine Isomerenmischung vorlag. Des weiteren kann nicht ausgeschlossen werden, dass die richtige Modellstruktur nicht gefunden wurde.

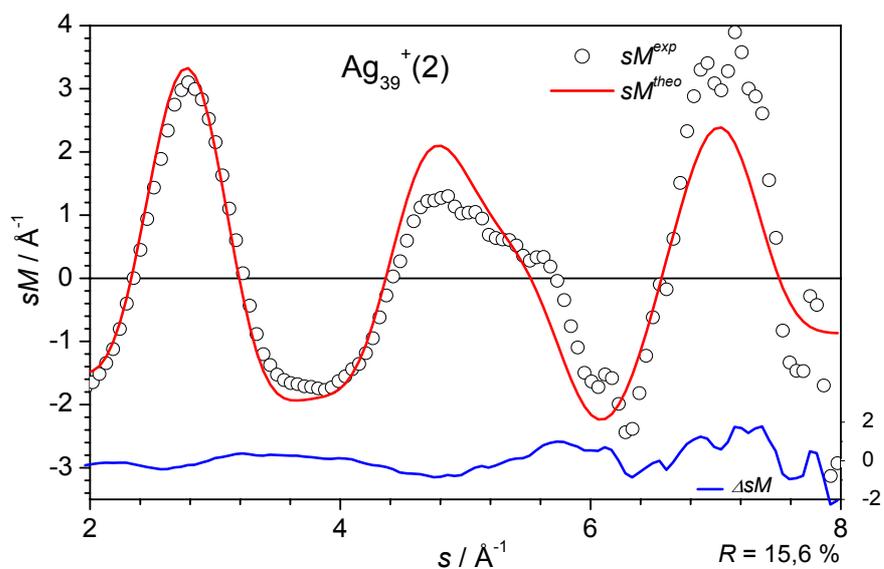
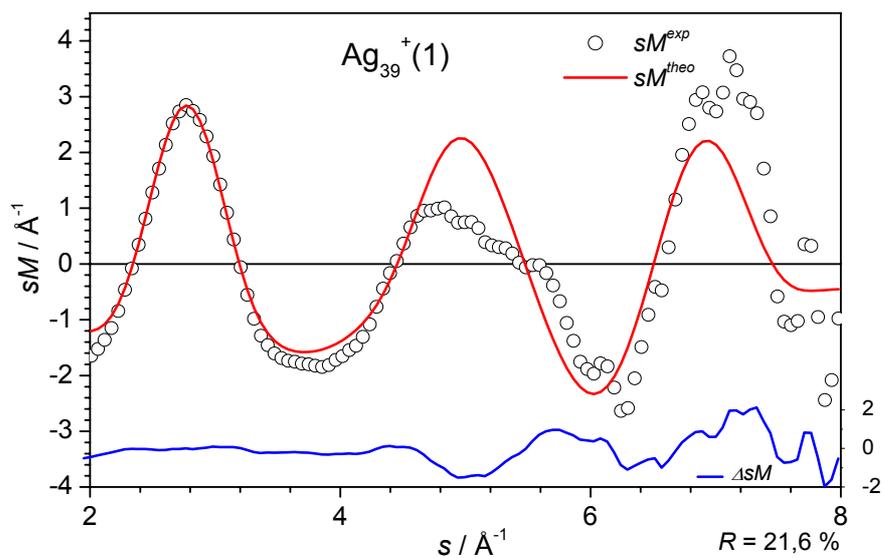
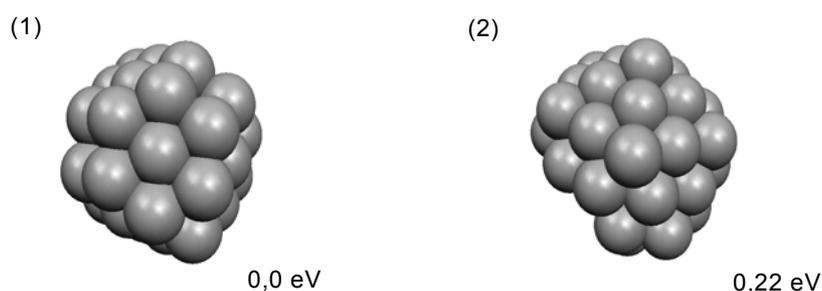


Abbildung 5.29: Vergleich der experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten  $sM^{\text{exp}}$  (schwarze Kreise) und  $sM^{\text{theo}}$  (rote Linie) für den  $\text{Ag}_{39}^+$ -Cluster. Die blaue Linie stellt  $\Delta sM(s) = sM^{\text{exp}}(s) - sM^{\text{theo}}(s)$  dar.

### 5.5.5 $\text{Ag}_{43}^+$

In Abbildung 5.30 werden zwei der berechneten DFT-Strukturen des  $\text{Ag}_{43}^+$  gezeigt. Das energetisch günstigste Isomer besitzt eine fcc-Struktur. Energetisch 0,22 eV höher befindet sich das abgebildete  $\text{Ag}_{43}^+(2)$ -Isomer.  $\text{Ag}_{43}^+(2)$  stellt einen Ausschnitt aus dem  $\text{Ag}_{55}$ -Ikosaeder dar.



**Abbildung 5.30:** Aus den DFT-Rechnungen resultierende Strukturen des  $\text{Ag}_{43}^+$ .

Der Vergleich der TIED-Daten mit den reduzierten molekularen Beugungsintensitäten der in Abbildung 5.30 dargestellten Modellstrukturen zeigt eine gute Übereinstimmung mit der ikosaedrischen Struktur  $\text{Ag}_{43}^+(2)$  ( $R = 5,3 \%$ ). Wie in Abbildung 5.31 gezeigt, kann die Struktur des  $\text{Ag}_{43}^+(1)$ -Isomers ausgeschlossen werden. Der  $R$ -Wert dieser fcc-Struktur liegt bei  $19,2 \%$ .

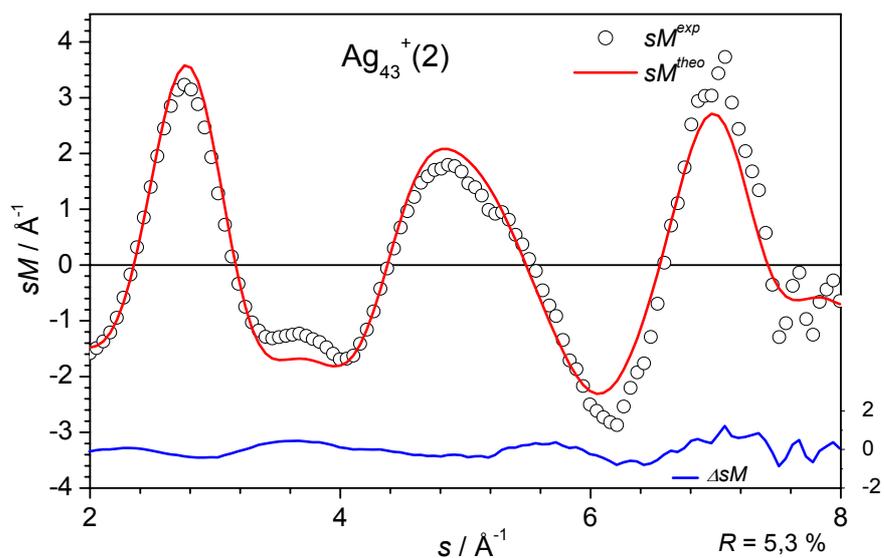
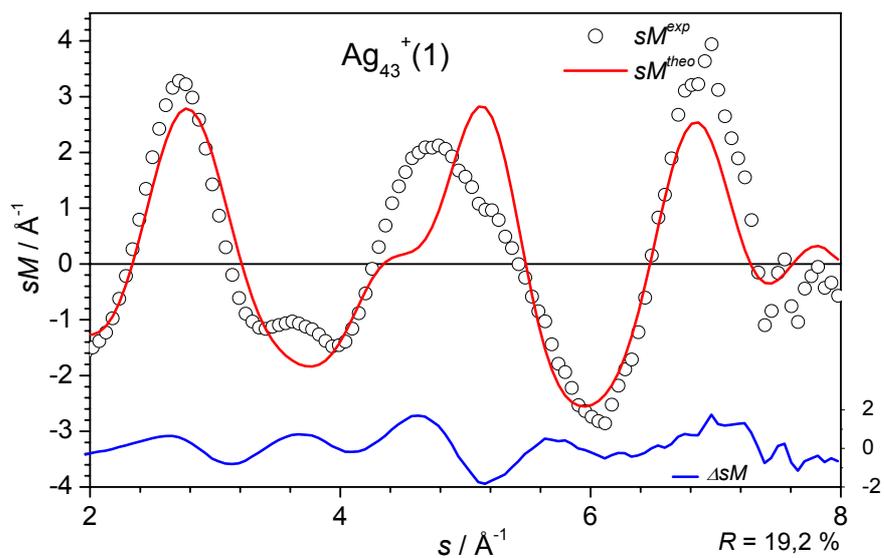


Abbildung 5.31: Vergleich der experimentellen und theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten  $sM^{exp}$  (schwarze Kreise) und  $sM^{theo}$  (rote Linie) für den  $Ag_{43}^+$ -Cluster. Die blaue Linie stellt  $\Delta sM(s) = sM^{exp}(s) - sM^{theo}(s)$  dar.

### 5.5.6 $\text{Ag}_n^+$ ( $n = 40, 41, 42$ )

Es liegen zum jetzigen Zeitpunkt keine Modellstrukturen für die Silbercluster  $\text{Ag}_n^+$  der Größe  $n = 40, 41$  und  $42$  vor. Aus diesem Grund werden hier nur die experimentellen Beugungsintensitäten  $I^{\text{exp.}}(s)$  dieser Cluster im Vergleich zur experimentellen Beugungsintensität des  $\text{Ag}_{43}^+$ -Clusters gezeigt (siehe Abbildung 5.32). Der Vergleich der TIED-Daten mit den reduzierten molekularen Beugungsintensitäten von Modellstrukturen ist notwendig, um eine direkte Aussage über die Struktur eines Clusters zu treffen.

Die experimentellen Beugungsintensitäten  $I^{\text{exp.}}(s)$  der Clustergrößen  $n = 40, 41$  und  $42$  unterscheiden sich kaum von der experimentellen Beugungsintensität des  $\text{Ag}_{43}^+$ -Clusters. Vermutlich besitzen diese Cluster ikosaedrische oder dekaedrische Strukturen. Die reduzierten molekularen Beugungsintensitäten der fcc-Strukturen unterscheiden sich meist deutlich von denen der anderen Isomere. Dies wurde unter anderem im Falle des  $\text{Ag}_{43}^+$ -Clusters gezeigt (siehe Abbildung 5.31). Aus diesem Grund kann eine fcc-Struktur der Clustergrößen  $n = 40, 41$  und  $42$  ausgeschlossen werden.

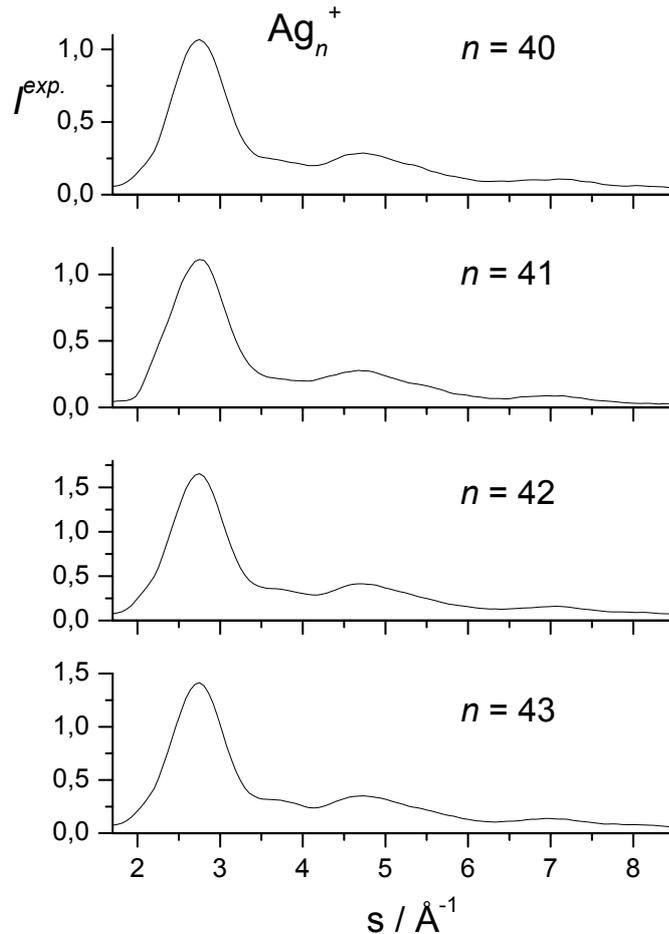


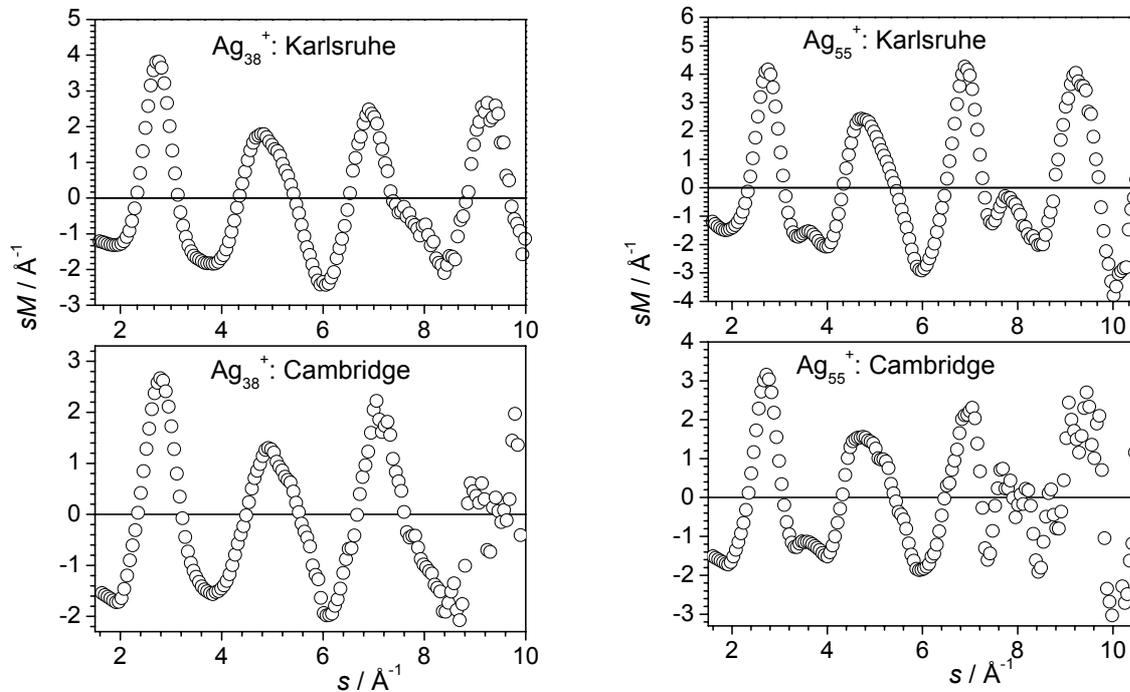
Abbildung 5.32: Experimentelle Beugungsintensität  $I^{exp.}(s)$  von  $\text{Ag}_{40}^+$ ,  $\text{Ag}_{41}^+$ ,  $\text{Ag}_{42}^+$  und  $\text{Ag}_{43}^+$ .

### 5.5.7 Diskussion

Die experimentellen Daten der  $\text{Ag}_n^+$ -Cluster im Größenbereich zwischen  $n = 36$  und  $43$  weisen auf ikosaedrische und dekaedrische Strukturen hin. Die TIED-Daten können ausschließlich im Falle des  $\text{Ag}_{43}^+$ -Clusters mit einem ikosaedrischen Isomer erklärt werden. Diese Struktur stellt einen Ausschnitt aus dem  $\text{Ag}_{55}$ -Ikosaeder dar. Die Messungen der Cluster  $\text{Ag}_{37}^+$  und  $\text{Ag}_{39}^+$  weisen auf eine Isomerenmischung hin (siehe  $\text{Ag}_{38}^+$ ). Es wurden keine Hinweise auf fcc-Strukturen gefunden.

Die Qualität der am Rowland Institute at Harvard gemessenen Daten liegt deutlich unter der der neu aufgebauten TIED-Apparatur in Karlsruhe. Die reduzierten molekularen Beugungsintensitäten der in Karlsruhe gemessenen  $\text{Ag}_{38}^+$ - und  $\text{Ag}_{55}^+$ -Cluster sind in einem  $s$ -

Bereich bis  $10 \text{ \AA}^{-1}$  interpretierbar. Das Signal- zu Rauschverhältnis der am Rowland Institute gemessenen Daten lassen eine Interpretation ausschließlich im  $s$ -Bereich bis  $8 \text{ \AA}^{-1}$  zu (siehe Abbildung 5.33). Die Karlsruher TIED-Apparatur ist folglich wesentlich empfindlicher.



**Abbildung 5.33:** Vergleich der reduzierten molekularen Beugungsintensitäten für  $\text{Ag}_{38}^+$  und  $\text{Ag}_{55}^+$ . Oben: Forschungszentrum Karlsruhe, unten: Rowland Institute at Harvard.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine TIED-Apparatur<sup>25,26</sup> („Trapped Ion Electron Diffraction“) zur strukturellen Untersuchung massenselektierter Metallclusterionen mittels Elektronenbeugung in der Gasphase aufgebaut und in Hinblick auf ihre Empfindlichkeit weiterentwickelt. Dies beinhaltet die Integration einer signalstabilen Magnetronsputterquelle zur Generierung eines Ionenstrahls hoher Intensität, die Konstruktion eines Flugzeitmassenspektrometers zur Optimierung der Ionenquelle und der Ionenoptik, den Aufbau einer Paulfalle zur Massenselektion und Speicherung der Ionen während des Beugungsexperiments, die Verwendung einer angepassten Elektronenkanone zur Erzeugung eines kollinearen Elektronenstrahls und die Entwicklung eines zum Nachweis der gestreuten Elektronen optimierten Detektors. Die verbesserte TIED-Apparatur ermöglicht die Untersuchung von Metallclusterionen in einem Temperaturbereich zwischen 95 und 450 K. So war erstmals die Untersuchung der geometrischen Strukturen massenselektierter Silberclusterionen in einem Größenbereich zwischen 19 und 79 Atomen mittels Elektronenbeugung in der Gasphase möglich. Zur Interpretation der experimentellen Daten wurden RIDFT-Rechnungen durchgeführt.

Die experimentellen reduzierten molekularen Beugungsintensitäten der untersuchten Silberclusterionen können mit ikosaedrischen und dekaedrischen Modellstrukturen erklärt werden. Alle berechneten fcc-Strukturen (Festkörperstruktur der Silbers) konnten eindeutig ausgeschlossen werden.  $\text{Ag}_{19}^+$  besitzt die Struktur eines  $\text{Ag}_{13}$ -Ikosaeders mit 6 zusätzlichen Atomen auf der Oberfläche. Die TIED-Daten des  $\text{Ag}_{38}^+$ -Clusters weisen keine direkte Übereinstimmung mit einem bestimmten dekaedrischen oder ikosaedrischen Isomer auf. Sowohl die experimentellen als auch die theoretischen Daten lassen darauf schließen, dass im Experiment eventuell mehrere Isomere nebeneinander vorliegen. Im Falle des  $\text{Ag}_{38}^+$ -Clusters konnte die mittels empirischer Potentiale vorausgesagte Grundzustandsstruktur des fcc-Oktaeders nicht bestätigt werden<sup>8,9,68</sup>. Die Strukturen im Größenbereich zwischen 43 und 59 Atomen basieren auf der Struktur des geschlossenschaligen  $\text{Ag}_{55}$ -Ikosaeders. Die TIED-Daten der Cluster  $\text{Ag}_{75}^+$  und  $\text{Ag}_{79}^+$  können ebenfalls mit einer auf dem  $\text{Ag}_{55}$ -Ikosaeder beruhenden DFT-Modellstruktur erklärt werden. Im Falle des  $\text{Ag}_{75}^+$ -Clusters kann die mittels empirischer Potentiale vorausgesagte  $D_{5h}$ -Struktur (Marks-Dekaeder) ausgeschlossen werden<sup>8,9</sup>. Das Vorliegen anderer dekaedrischer und ikosaedrischer Strukturen ist jedoch möglich.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit dem Aufbau der verbesserten TIED-Anlage die Möglichkeit geschaffen, die Strukturen weiterer Metallclusterionen zu analysieren. Erste Experimente an Goldclusterionen zeigen schon jetzt deutliche Unterschiede zwischen den Strukturen der Gold- und Silbercluster gleicher Atomzahl. Mit der TIED-Anlage in Karlsruhe ist außerdem die Untersuchung von Metallclusterionen bei verschiedenen Temperaturen möglich. Dies bietet die einzigartige Möglichkeit, die strukturelle Veränderung eines Clusters beim Erwärmen zu untersuchen. Die Änderung der Struktur eines Clusters am Schmelzübergang ist in der reduzierten molekularen Beugungsintensität deutlich erkennbar: die ursprüngliche Strukturierung geht verloren, und es resultiert im wesentlichen eine gedämpfte Sinusfunktion (siehe Anhang). Zur Interpretation der temperaturabhängigen TIED-Daten ist die Entwicklung besserer Anpassungsmethoden unter Einbeziehung temperaturabhängiger Rechnungen notwendig.

## 7. Anhang

### 7.1 Experimenteller Aufbau am Rowland Institute at Harvard

Die TIED-Apparatur am Rowland Institute gleicht in der jetzigen Form (Sommer 2004) im wesentlichen dem Karlsruher Aufbau. Sie enthält ebenfalls eine Magnetronsputterquelle, einen großen Quadrupolumlenker, ein Flugzeitmassenspektrometer, eine Elektronenkanone und die Streukammer. In der Streukammer befindet sich ebenfalls ein kleiner Quadrupolumlenker, die Paulfalle, ein Channeltron/Dynoden-Ionendetektor und der Elektronendetektor. Dennoch gibt es auch einige Unterschiede die im folgenden dargestellt werden sollen.

1. Das Vakuumsystem der Magnetronsputterquelle wird am Rowland Institut at Harvard mit einer 600 l/s- und einer 1000 l/s-Turbomolekularpumpe (statt zwei 1000 l/s-Pumpen) gepumpt. Die Pumpkapazität in der Streukammer ist mit 2000 l/s höher als in Karlsruhe (1000 l/s).
2. Der Sputterkopf der Magnetronsputterquelle und das mit flüssigem Stickstoff gekühlte Rohr werden über zwei separate Flansche gehalten. Eine Blende vom Durchmesser 2 mm ersetzt die Iris.
3. Das quadrupolare Feld des großen Quadrupolumlenker wurde nicht über hyperbolische Elektroden erreicht. Stattdessen wurden zylindrische Elektroden und sogenannte Shims<sup>41</sup> zur Korrektur des Feldes verwendet.
4. Im Flugzeitmassenspektrometer werden die Ionen kollinear, statt senkrecht zur Ionentrajektorie abgezogen. Zur Verringerung der damit einhergehenden Ortsunschärfe wird der Ionenstrahl mit Hilfe eines Ablenkers in Pakete zerteilt bevor diese in die Abzugsregion eingelassen werden.
5. Die Paulfalle besitzt eine ideale Geometrie, die jedoch durch Löcher in den Endkappen und in der Ringelektrode gestört ist. Die Kühlung der Halteplatten der Paulfalle wird über eine Kupferleitung verwirklicht, die an einen Kühlkopf gekoppelt ist. Der Channeltron/Dynoden-Ionendetektor befindet sich zwischen dem kleinen Quadrupolumlenker und der

Elektronenkanone, d.h. die Ionen gelangen zum Nachweis durch den geerdeten Quadrupolumlenker zum Detektor.

6. Die Elektronenkanone wurde von der Firma Kimball Physics gebaut. Sie besitzt zwei magnetische  $xy$ -Ablenkeinheiten, eine Magnetlinse und eine elektrostatische Ablendeinheit. Der Durchmesser des Strahls wird durch eine Blende mit dem Durchmesser 1 mm am Ausgang der Kanone bestimmt. Es wird ein  $\text{LaB}_6$ -Filament verwendet.

7. Der Faradaybecher des Elektronendetektors kann im Vakuum unter Verwendung zweier Motoren bewegt werden. Die gestreuten Elektronen werden durch zwei MCP Detektoren vervielfacht, mit einem Phosphorschirm visualisiert, und das Signal mit einer CCD-Kamera digitalisiert. Das Potential der ersten MCP beträgt 350 V. Die Detektion langsamer Elektronen wird so vermieden.

Die in dieser Arbeit dargestellten Beugungsdaten aus Cambridge wurden mit einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Paulfalle gewonnen. Die Temperatur der Paulfalle und damit der Ionen beträgt 110 K (Thermalisierung bei  $10^{-3}$  mbar Helium). Während des Ladevorgangs (5 Sekunden) wird ein SWIFT Signal mit einer breiten Isolationslücke eingestrahlt. Zur präzisen Isolation der Ionen wird nach dem Laden ein zweites SWIFT Signal verwendet (1 Sekunde, dann 500 ms Helimpuls). Ein Zeitraum von 4 Sekunden ist zur Verringerung des Heliumhintergrunddruckes nötig. Die Beugung findet bei  $10^{-8}$  mbar statt. In einem Zeitraum von 15 Sekunden wird das Beugungsbild aufgenommen. Die CCD-Kamera akkumuliert die Ereignisse am Elektronendetektor. Der Elektronenstrom beträgt 600 nA (Primärstrahl im Faradaybecher). Während der Beugung werden Fragmente, die durch inelastische Streuung entstehen, mittels SWIFT aus der Falle entfernt. Die hier gezeigten Daten für  $\text{Ag}_{36}^+$  bis  $\text{Ag}_{43}^+$  entsprechen der Differenz aus der Summe von 600-1000 Bildern mit und ohne Ionen in der Falle.

Im Rahmen einer Kooperation des Rowland Instituts mit der Gruppe um Prof. Garzon wurde die Struktur der gemessenen  $\text{Ag}_n^+$ -Cluster ( $n = 36, 37, 39$  und  $43$ ) rechnerisch bestimmt<sup>9</sup>. Hierbei wurden zunächst verschiedene mögliche Startstrukturen mittels eines auf einem  $n$ -Körper Gupta-Potential beruhenden genetischen (symbiotischen) Algorithmus<sup>74</sup> berechnet. Dann wurden die Strukturen mittels Dichtefunktionalrechnungen optimiert.

## 7.2 Monte Carlo-Rechnungen

Die Monte Carlo-Simulationen wurden mit einem für das TIED-Experiment von R. Werner entwickelten Programmpaket durchgeführt<sup>58,59</sup>.

In einem stochastischen Verfahren (Metropolis-Algorithmus) werden Strukturen einer Temperatur berechnet (kanonisches Ensemble). Die radiale Verteilungsfunktion zur Berechnung des Beugungsspektrums bei einer bestimmten Temperatur folgt aus der Summe dieser Strukturen.

Ein Zufallsgenerator bestimmt zuerst eine beliebige Verrückung  $d$  eines Atoms im Intervall  $[0, d_{max}]$ .

$$d = 0,5c_{dyn}\sqrt{T} \frac{a}{0,05 + |a|} \cdot r_0 \quad 0 < a < 1 . \quad (7-1)$$

Der Parameter  $c_{dyn}$  beträgt hier  $0,3 \text{ (eV)}^{-0,5}$ . Die Temperatur wird in Einheiten von eV angegeben. Die potentielle Energie  $V(\{\bar{r}_{ij}\})$  der durch die Verrückung entstandenen Struktur mit den Atomkoordinaten  $\{\bar{r}_{ij}\}$ , wird unter Verwendung eines empirischen Vielkörperpotentials – das sogenannte  $n$ -Körper-Gupta-Potential<sup>60</sup> – berechnet. Ist die Energie kleiner als die Energie der vorherigen Struktur, so wird die Verrückung akzeptiert. Ist die Energie höher, so berechnet ein Zufallsgenerator eine Zahl  $a'$  mit  $0 < a' < 1$ . Die Verrückung wird für

$$a' < \exp\left(-\frac{\Delta V(\{\bar{r}_{ij}\})}{T}\right) \quad (7-2)$$

akzeptiert. Die Akzeptanzrate beträgt 50 - 60%. Die radiale Verteilungsfunktion zur Berechnung des Beugungsspektrums eines Clusters bei einer bestimmten Temperatur folgt aus der Summe aller akzeptierten Strukturen.

## 7.2.1 Kanonisches Ensemble

Ein kanonisches Ensemble wird durch eine Boltzmann-Statistik beschrieben. Das Zustandsintegral lautet<sup>75</sup>

$$z = \frac{I}{h^{3N} N!} \int d^{3N} r d^{3N} p \exp\left(-\frac{E(r, p)}{kT}\right) \quad (7-3)$$

( $h$ : Plancksche Konstante,  $N$ : Teilchenzahl,  $k$ : Boltzmann-Konstante)

und der Erwartungswert der Energie  $\langle E \rangle$  beträgt

$$\langle E \rangle = \frac{I}{z} \int d^{3N} r d^{3N} p E(r, p) \exp\left(-\frac{E(r, p)}{kT}\right) . \quad (7-4)$$

Die Energie  $E(r, p)$  ist eine Funktion der Orts- und Impulskoordinaten  $r$ ,  $p$  der Atome im Molekül und lässt sich als Summe aus kinetischer  $T(p)$  und potentieller Energie  $V(r)$  schreiben<sup>76</sup>:

$$E(r, p) = T(p) + V(r) \quad (7-5)$$

und

$$z = z_r \cdot z_p . \quad (7-6)$$

Der Erwartungswert der potentiellen Energie wird wie folgt berechnet:

$$\langle V \rangle = \frac{I}{z_r} \frac{I}{h^{3N} N!} \int d^{3N} r V(r) \exp\left(-\frac{V(r)}{kT}\right) \quad (7-7)$$

mit

$$z_r = \frac{I}{h^{3N} N!} \int d^{3N} r \exp\left(-\frac{V(r)}{kT}\right) . \quad (7-8)$$

Für den Erwartungswert der kinetischen Energie erhält man entsprechend:

$$\langle T \rangle = \frac{1}{z_p} \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N} p T(p) \exp\left(-\frac{T(p)}{kT}\right) \quad (7-9)$$

mit

$$z_p = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N} p \exp\left(-\frac{T(p)}{kT}\right) \quad (7-10)$$

In der Monte Carlo-Simulation wird über das gewählte Akzeptanzkriterium (Gleichung (7-2)) eine Boltzmann-Verteilung ( $\exp(-V(r)/kT)$ ) generiert. Es wird so ein kanonisches Ensemble simuliert. Es folgt für den Erwartungswert  $\langle V \rangle$  der Monte Carlo-Simulation:

$$\langle V \rangle = \frac{1}{z'} \sum_N V(r) \quad (7-11)$$

## 7.2.2 Wärmekapazität

Die Wärmekapazität eines kanonischen Ensembles ist definiert als<sup>77</sup>:

$$c_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (7-12)$$

Die innere Energie  $U$  ist im kanonischen Ensemble gegeben durch

$$U = kT^2 \left( \frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_V \quad (7-13)$$

Damit folgt für die Wärmekapazität in diesem Ensemble:

$$c_v = \left( \frac{\partial}{\partial T} kT^2 \left( \frac{\partial \ln z}{\partial T} \right) \right)_V . \quad (7-14)$$

Letztere kann aus einem kinetischen  $c_v^T$  und einem potentiellen Anteil  $c_v^V$  berechnet werden<sup>77</sup>.

$$c_v = c_v^T + c_v^V = \left( \frac{\partial}{\partial T} kT^2 \left( \frac{\partial \ln z_p}{\partial T} \right) \right)_V + \left( \frac{\partial}{\partial T} kT^2 \left( \frac{\partial \ln z_r}{\partial T} \right) \right)_V . \quad (7-15)$$

Man erhält schließlich als Summe über den kinetischen  $c_v^T$  und dem potentiellen Anteil  $c_v^V$ <sup>78</sup>:

$$c_v = \frac{3}{2} k + \frac{\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2}{kT^2} . \quad (7-16)$$

### 7.2.3 Schmelzpunktbestimmung nach der TIED-Methode

Die strukturelle Veränderung beim Schmelzen kann über die Fluktuation der atomaren Abstände quantifiziert werden. Hierzu wird der Berry-Parameter  $\delta_B$  definiert<sup>79</sup>:

$$\delta_B(T) = \frac{1}{N(N-1)} \sum_{i,j \neq i} \sqrt{\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2} \langle r_{ij} \rangle^{-1} . \quad (7-17)$$

Die Fluktuation steigt während des Phasenübergangs schlagartig an. Ab  $\delta_B > 0,2$  kann die Struktur eines Clusters als geschmolzen bezeichnet werden.

Monte Carlo-Rechnungen ermöglichen die Simulation eines kanonischen Ensembles bei verschiedenen Temperaturen. Wie exemplarisch in Abbildung 7.1 für einen Ag<sub>19</sub>-Cluster dargestellt wird, zeigt der Berryparameter bei 600 K deutlich eine Zunahme der Fluktuation der atomaren Abstände. Die strukturelle Ordnung geht vor dem Maximum in der Wärmekapazität ( $T = 787$  K) verloren (Berryparameter  $> 0,2$ )<sup>59</sup>.

Diese Änderung ist in der reduzierten molekularen Beugungsintensität deutlich erkennbar: ab einer berechneten Temperatur von  $T = 676$  K geht die ursprüngliche Strukturierung verloren und es resultiert im wesentlichen eine gedämpfte Sinusfunktion.

Die TIED-Methode eignet sich hervorragend zur Untersuchung struktureller Veränderungen eines Clusters beim Schmelzen. Es ist hiermit möglich, den Schmelzpunkt von massenselektierten Clustern in der Gasphase zu bestimmen.

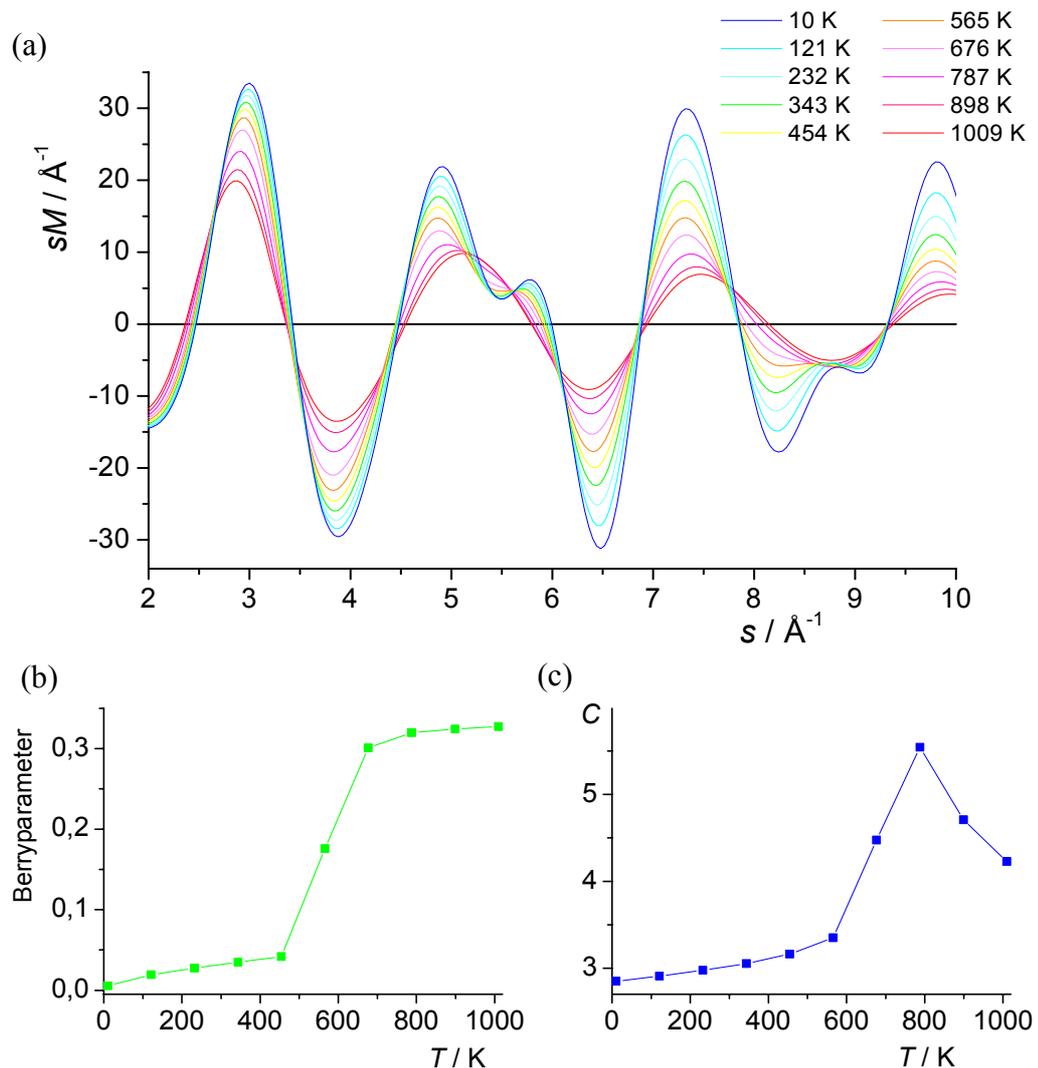


Abbildung 7.1: Monte Carlo-Simulation eines  $\text{Ag}_{19}$ -Clusters (siehe Abschnitt 5.3:  $\text{Ag}_{19}^+(3)$ ) im Temperaturbereich zwischen 10 und 1009 K. Es wird in (a) die reduzierte molekulare Beugungsintensität, in (b) der Berryparameter und in (c) die Wärmekapazität gezeigt.

### 7.3 Parameter $k_s$ , $L$ und $S_c$

Tabelle 7.1 enthält die Parameter  $S_c$ ,  $k_s$  und  $L$ , die Anzahl der verwendeten Punkte zur Verbreiterung der theoretischen reduzierten molekularen Beugungsintensität  $sM^{theo.}$  ( $N_{theo.}$ ), die Anzahl der verwendeten Punkte zur Berechnung der Einzelfunktionen von  $I_{back}$  ( $N_{back.}$ ), den zur Auswertung verwendeten  $s$ -Bereich ( $s_{min}$  bis  $s_{max}$ ), sowie  $\chi^2$  und den berechneten  $R$ -Wert für die verschiedenen Modellstrukturen.

**Tabelle 7.1-1: Parameter zur Anpassung von  $sM^{theo.}$  an  $sM^{exp.}$ .**

	$S_c$	$k_s$	$L$	$N_{theo.}$	$N_{back}$	$s_{min}$	$s_{max}$	$\chi^2$	$R$
$Ag_{19}^+(1)$	1,02359	0,05322	0,0998	7	7	1,5	9,5	15,9784	6,08807
$Ag_{19}^+(2)$	0,96123	0,05301	0,07807	7	7	1,5	9,5	11,5621	4,41724
$Ag_{19}^+(3)$	1,13556	0,05389	0,01946	7	7	1,5	9,5	26,8749	8,94466
$Ag_{19}^+(4)$	0,9127	0,05268	0,06533	7	7	1,5	9,5	13,4233	5,17505
$Ag_{19}^+(5)$	0,96831	0,05293	0,08941	7	7	1,5	9,5	78,2473	25,7119
$Ag_{38}^+(1)$	0,96901	0,05312	0,0632	7	7	1,5	10	16,4903	4,07687
$Ag_{38}^+(2)$	0,93856	0,05319	0,06978	7	7	1,5	10	16,0985	4,062
$Ag_{38}^+(3)$	1,01526	0,05263	0,12124	7	7	1,5	10	109,607	22,5954
$Ag_{38}^+(4)$	1,04926	0,05304	0,09773	7	9	1,5	10	49,2656	11,2197
$Ag_{54}^+(1)$	0,84312	0,05291	0,11803	7	7	1,5	10	9,61161	3,16996
$Ag_{54}^+(2)$	0,83512	0,05291	0,11552	7	7	1,5	10	12,8804	4,21706
$Ag_{54}^+(3)$	0,81323	0,05303	0,1022	7	7	1,5	10	14,7828	4,88864
$Ag_{55}^+(1)$	0,95346	0,05299	0	7	7	1,5	10,5	17,2357	2,37095
$Ag_{55}^+(2)$	0,98474	0,05303	0,03062	7	7	1,5	10,5	92,7675	12,9987
$Ag_{55}^+(3)$	0,83504	0,05303	0,00487	7	6	1,5	10,5	486,877	47,7765

**Tabelle 7.1-2: Parameter zur Anpassung von  $sM^{theo.}$  an  $sM^{exp.}$ . Die Daten wurden am Rowland Institute at Harvard aufgenommen.**

	$S_c$	$k_s$	$L$	$N_{theo.}$	$N_{back}$	$S_{min}$	$S_{max}$	$\chi^2$	$R$
$Ag_{55}^-(1)$	0,84566	0,05303	0,13558	7	7	1,5	10,5	5,89875	2,01446
$Ag_{55}^-(2)$	0,93401	0,05284	0,1449	7	7	1,5	10,5	31,5904	10,3730
$Ag_{55}^-(3)$	0,9165	0,05225	0,18064	7	11	1,5	10,5	87,8424	29,4559
$Ag_{56}^-(1)$	0,77987	0,05319	0,1093	7	7	1,5	10	4,28957	1,60731
$Ag_{56}^-(2)$	0,81081	0,05276	0,11106	7	9	1,5	10	38,9596	14,0756
$Ag_{56}^-(3)$	0,83582	0,05295	0,11389	7	7	1,5	10	18,3291	6,87303
$Ag_{56}^-(4)$	0,87905	0,05263	0,1318	7	9	1,5	10	82,9994	24,6694
$Ag_{56}^-(5)$	0,76495	0,05157	0,12469	7	7	1,5	10	36,3324	13,7130
$Ag_{59}^+(1)$	0,86339	0,05315	0	7	7	1,5	10	5,55602	1,49656
$Ag_{59}^+(2)$	0,78664	0,0532	0,06563	7	7	1,5	10	7,87197	2,20199
$Ag_{59}^+(3)$	0,76153	0,05301	0,00463	7	7	1,5	10	42,8009	11,8854
$Ag_{59}^+(4)$	0,87978	0,05298	0,05792	7	9	1,5	10	30,3810	8,01547
$Ag_{59}^-(1)$	0,82785	0,05313	0,13187	7	7	1,5	10	3,90242	1,45721
$Ag_{59}^-(2)$	0,86941	0,05319	0,13944	7	7	1,5	10	4,789	1,79286
$Ag_{59}^-(3)$	0,87167	0,05291	0,14013	7	9	1,5	10	26,7867	9,97987
$Ag_{75}^+(1)$	0,87384	0,05307	0,10056	7	7	1,5	9,5	13,2753	3,86267
$Ag_{75}^+(2)$	0,96274	0,05307	0,09392	7	7	1,5	9,5	11,9948	3,22485
$Ag_{75}^+(3)$	0,91217	0,05276	0,13155	7	9	1,5	9,5	27,7322	7,51614
$Ag_{79}^+(1)$	0,86971	0,05319	0,08659	7	8	1,5	10	17,8513	4,27335
$Ag_{79}^+(2)$	0,98596	0,05319	0,1354	7	8	1,5	10	46,3678	10,5868
$Ag_{79}^+(3)$	1,11571	0,05319	0,16759	7	8	1,5	10	113,140	21,9082
$Ag_{79}^+(4)$	0,81761	0,05301	0	7	8	1,5	10	23,7044	5,40695

**Tabelle 7.1-3: Parameter zur Anpassung von  $sM^{theo.}$  an  $sM^{exp.}$ . Die Daten wurden am Rowland Institute at Harvard aufgenommen.**

	$S_c$	$k_s$	$L$	$N_{theo.}$	$N_{back}$	$s_{min}$	$s_{max}$	$\chi^2$	$R$
$Ag_{36}^+$	0,8898	0,0543	0,1385	7	5	1,5	8	15,008	8,7632
$Ag_{37}^+(1)$	0,7878	0,0539	0	7	5	1,5	8	62,110	21,454
$Ag_{39}^+(1)$	0,8227	0,0543	0	7	5	1,5	8	67,954	21,641
$Ag_{39}^+(2)$	0,9786	0,0540	0,0003	7	5	1,5	8	53,637	15,587
$Ag_{43}^+(1)$	0,7936	0,0532	0	3	5	1,5	8	67,811	19,243
$Ag_{43}^+(2)$	0,9125	0,0540	0	3	5	1,5	8	17,557	5,2661

## 8. Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> W. Ekardt, "Metal Clusters", Wiley, Chichester (1999).
- <sup>2</sup> U. Heiz, W.-D. Schneider, J. Phys. D, 33, R85 (2000).
- <sup>3</sup> M. Schmidt, R. Kusche, B. v. Issendorff, H. Haberland, Nature, 393, 238 (1998).
- <sup>4</sup> T. P. Martin, Phys. Rep., 273, 199 (1996).
- <sup>5</sup> L. D. Marks, Rep. Prog., 57, 603 (1994).
- <sup>6</sup> S. Ino, J. Phys. Soc. Japan, 27, 941 (1969), S. Ino, J. Phys. Soc. Japan, 21, 346 (1966).
- <sup>7</sup> D. Reinhard, B. D. Hall, D. Ugarte, R. Monot, Phys. Rev. B, 55, 7868 (1996).
- <sup>8</sup> J. Uppenbrink, D. J. Wales, J. Chem. Phys., 98, 5720 (1993).
- <sup>9</sup> K. Michaelian, N. Rendon, I. L. Garzon, Phys. Rev. B, 60, 2000 (1999).
- <sup>10</sup> J. Zhao, Y. Luo, G. Wang, Eur. Phys. J. D 14, 309 (2001).
- <sup>11</sup> E. M. Fernandez, J. M. Soler, I. L. Garzon, L. C. Balbas, Phys. Rev. B, 70, 165403 (2004).
- <sup>12</sup> R. Fournier, J. Chem. Phys. 115, 2165 (2001).
- <sup>13</sup> P. Weis, T. Bierweiler, S. Gilb, M. M. Kappes, Chem. Phys. Lett., 355, 355 (2002).
- <sup>14</sup> R. Poteau, J.-L. Heully, F. Spiegelmann, Z. Phys., D 40, 479 (1997).
- <sup>15</sup> D. R. Jennison, P. A. Schultz, M. P. Sears, J. Chem. Phys. 106, 5, 1856 (1997).
- <sup>16</sup> H. Häkkinen, M. Moseler, O. Kostko, N. Morgner, M. A. Hoffmann, B. v. Issendorff, Phys. Rev. Lett. , 93, 093401 (2004).
- <sup>17</sup> C. Brechignac *et. al.*, Z. Phys. D., 19, 1 (1991);  
M. F. Jarrold, K. M. Creegan, Chem. Phys. Lett., 116, 116 (1990);  
J. Tiggesbäumker, L. Köller, H. O. Lutz, K. H. Meiwes-Broer, Chem. Phys. Lett., 190, 42 (1992).
- <sup>18</sup> C. Ellert, M. Schmidt, C. Schmitt, H. Haberland, Surf. Rev. Lett., 3, 515 (1996);  
M. Schmidt, H. Haberland, Eur. Phys. J. D, 6,109 (1999).
- <sup>19</sup> S. Kümmel, M. Brack, P.-G. Reinhard, Phys. Rev. B, 62, 11, 7602 (2000).
- <sup>20</sup> A. Fielicke, G. Meijer, G. von Helden, Europ. Phys. J. D., 24, 69 (2003);  
D. van Heijnsbergen, M. A. Duncan, G. Meijer, G. von Helden, 349, 3-4, 220 (2001).
- <sup>21</sup> H. Kietzmann, J. Morenzin, P. S. Bechthold, G. Ganteför, W. Eberhardt, D.-S. Yang, P. A. Hackett, R. Fourier, T. Pang, C. Cheng, Phys. Rev. Lett. 77, 4528 (1996).

- <sup>22</sup> L.-S. Wang, H.-S. Cheng, J. Fan, *J. Chem. Phys.*, 102, 9480 (1995).
- <sup>23</sup> M. F. Jarrold, J. E. Bower, *J. Phys. Chem.*, 97, 1746 (1993).
- <sup>24</sup> S. Gilb, P. Weis, F. Furche, R. Ahlrichs, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.*, 116, 4094 (2002).
- <sup>25</sup> M. Maier-Borst, D. C. Cameron, M. Rokni and J.H. Parks, *Phys. Rev. A*, 59, R3162 (1999).
- <sup>26</sup> S. Krückeberg, D. Schooss, M. Maier-Borst, and J. H. Parks, *Phys. Rev. Lett.*, 85, 4494 (2000).
- <sup>27</sup> H. Haberland, M. Mall, M. Moseler, Y. Qiang, T. Reiners, Y. Thurner, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 12(5), 2925 (1992).
- <sup>28</sup> R. Ahlrichs, M. Bär, H. Horn, C. Kömel, *Chem. Phys. Lett.*, 162, 165 (1989).
- <sup>29</sup> O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 102 (1), 346 (1995).
- <sup>30</sup> C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, “Quantenmechanik”, 2. Auflage, 2. Teil, W. de Gruyter Verlag (1999)
- <sup>31</sup> F. Schwabl, “Quantenmechanik (QM1)”, 5. Auflage, Springer Verlag (1998).
- <sup>32</sup> I. Hargittai, M. Hargittai, “Stereochemical Applications of Gas-Phase Electron Diffraction”, VCH Publishers (1988).
- <sup>33</sup> S. H. Bauer, “Diffraction of Electrons by Gases“ in “Physical Chemistry, an Advanced Treatise“, Volume IV, Academic Press (1970).
- <sup>34</sup> A. Domenicano, I. Hargittai, “Accurate Molecular Structures”, Oxford University Press (1992).
- <sup>35</sup> N. F. Mott, H. S. W. Massey, “The Theory of Atomic Collisions“, The International Series of Monographs on Physics, Oxford University Press (1965).
- <sup>36</sup> R. Glauber, V. Schomaker, “The Theory of Electron Diffraction“, *The Physical Review*, 2. series, 89, 4, 667 (1953).
- <sup>37</sup> A. J. C. Wilson, E. Prince, “International Tables for Crystallography”, Volume C, 2. Edition, Kluwer Academic Publishers (1999).
- <sup>38</sup> M. A. Hoffmann, G. Wrigge, B. v. Issendorff, *Phys. Rev. B*, 66, 041404(R) (2002).
- <sup>39</sup> H. Haberland, M. Karrais, M. Mall, Y. Thurner, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 10(5), 3266 (1992).
- <sup>40</sup> Persönliche Mitteilung: Detlef Schooss, (siehe auch S. D. Carpenter, C. P. Schick, P. M. Weber, *Rev. Sci. Instrum.*, 70, 2262 (1999)).
- <sup>41</sup> H. D. Zeman, *Rev. Sci. Instrum.*, 48, 8, 1079 (1977).

- <sup>42</sup> W. C. Wiley, I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instr.* 61, 1150 (1990).
- <sup>43</sup> W. Paul, *Angew. Chem.* 29, 739 (1990).
- <sup>44</sup> Zeichnung: Joel H. Parks.
- <sup>45</sup> E. Mathieu, *J. Math. Pure Appl.*, 13, 137 (1868).
- <sup>46</sup> F. G. Major, H. G. Dehmelt, *Phys. Rev.*, 170, 91 (1968).
- <sup>47</sup> J. S. Brodbelt, Chapter 5 in “Practical Aspects of Ion Mass Spectrometry“ Volume I, edited by R. E. March and J. F. J. Todd, CRC Press, Inc. (1995).
- <sup>48</sup> A. G. Marshall, T.-C. L. Wang, T. L. Ricca, *J. Am. Chem. Soc.* 107, 7893-7897 (1985).
- <sup>49</sup> L. Chen, T.-C. L. Wang, T. L. Ricca, A. G. Marshall, *Anal. Chem.*, 59, 449-454 (1987).
- <sup>50</sup> “Nonlinear Ion Traps“ J. Franzen, R.-H. Gabling, M. Schubert, Y. Wang in “Practical Aspects of Ion Trap Mass Spectrometry“ Volume I, edited by R. E. March and J. F. J. Todd, CRC Press, Inc. (1995).
- <sup>51</sup> “Practical Aspects of Ion Trap Mass Spectrometry“ Volume I, edited by R. E. March and J. F. J. Todd, CRC Press, Inc. (1995).
- <sup>52</sup> “Kristallstrukturbestimmung“, W. Massa, 2. Auflage, Teubner Verlag (1996).
- <sup>53</sup> B. D. Hall, R. Monot, *Computers in Physics*, Jul/Aug, 414 (1991).
- <sup>54</sup> R. Ahlrichs, M. Bär, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.*, 162, 165 (1989).
- <sup>55</sup> O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 102, 346 (1995).
- <sup>56</sup> D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta*, 77, 123 (1990).
- <sup>57</sup> Cambridge Cluster Database: <http://brian.ch.cam.ac.uk/ccd.html>
- <sup>58</sup> Programmpaket entwickelt von Ralph Werner, Universität Karlsruhe.
- <sup>59</sup> R. Werner, to be published.
- <sup>60</sup> R. P. Gupta, *Phys. Rev. B*, 23, 12, 6265 (1981).
- <sup>61</sup> N. T. Wilson, R. L. Johnston, *J. Mater. Chem.*, 12, 2913 (2002).
- <sup>62</sup> F. Calvo, J. P. K. Doye, *Phys. Rev. B*, 69, 125414 (2004).
- <sup>63</sup> Persönliche Mitteilung: D. Tomanek, Michigan State University, East Lansing, Michigan, USA.
- <sup>64</sup> F. Cleri, V. Rosato, *Phys. Rev. B*, 48, 22 (1993).
- <sup>65</sup> P. D’Antonio, C. George, A. H. Lowrey, J. Karle, *J. Chem. Phys.*, 55, 1071 (1971).
- <sup>66</sup> M. Dantus, S. B. Kim, J. C. Williamson, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.*, 98, 2782 (1994).

- <sup>67</sup> D. J. Wales, J. P. K. Doye, M. A. Miller, P. N. Mortenson, T. R. Walsh, *Adv. Chem. Phys.*, 115, John Wiley & Sons, Inc. (2000).
- <sup>68</sup> J. P. K. Doye, D. J. Wales, *New. J. Chem.*, 22, 733-744 (1998).
- <sup>69</sup> J. P. K. Doye, M. A. Miller, D. J. Wales, *J. Chem. Phys.*, 111, 8417 (1999).
- <sup>70</sup> P. Weis, Th. Bierweiler, E. Vollmer, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.*, 117, 9293 (2002).
- <sup>71</sup> H.-S. Nam, N. M. Hwang, B. D. Yu, D.-Y. Kim, J.-K. Yoon, *Arxiv preprint physics*, 0406107 (2004).
- <sup>72</sup> F. Baletto, C. Mottet, R. Ferrando, *Eur. Phys. J. D* 16, 25 (2001).
- <sup>73</sup> R. Ahlrichs, S. D. Elliott, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 13 (1999).
- <sup>74</sup> K. Michaelian, *Phys. Rev. B*, 60, 3 (1999).
- <sup>75</sup> W. Nolting, *Grundkurs: Theoretische Physik, 6. Statistische Physik*, Verlag Zimmermann-Neufang (1994), S. 61 ff.
- <sup>76</sup> L. D. Landau, E. M. Lifschitz, "Lehrbuch der Theoretischen Physik, Band V", Akademie Verlag (1966), S. 84 ff.
- <sup>77</sup> G. Wedler, "Physikalische Chemie", 2. Auflage, VCH Verlag (1985).
- <sup>78</sup> A. Bulgac, D. Kusnezov, *Phys. Rev. B*, 45, 1988 (1992).
- <sup>79</sup> Y. Zhou, M. Karplus, K. D. Ball, R. S. Berry, *J. Chem. Phys.*, 116, 2323 (2002).

## Publikationsliste

1. M. N. Blom, O. Hampe, S. Gilb, P. Weis, M. M. Kappes, *Tunneling electron loss from isolated platinum tetrahalide dianions*, J. Chem. Phys., 115, 3690-97 (2001).
2. O. Hampe, M. Neumaier, M. N. Blom, M. M. Kappes, *On the generation and stability of isolated doubly negatively charged fullerenes*, Chem. Phys. Lett., 354, 303-09 (2002).
3. K. Arnold, T. S. Balaban, M. N. Blom, O. T. Ehrler, S. Gilb, O. Hampe, J. E. v. Lier, J. M. Weber, M. M. Kappes, *Electron autodetachment from isolated nickel and copper phthalocyanine-tetrasulfonate tetraanions: Isomer specific rates*, J. Phys. Chem. A, 107, 794-803 (2003).
4. A. Eichhöfer, O. Hampe, M. Blom, *Synthesis, structures, and properties of a series of  $[Cd_8Se(SePh)_{12}Cl_4]^{2-}$  cluster compounds with different counterions*, Europ. J. Inorg. Chem., 7, 1307-14 (2003).
5. J. Hartig, M. N. Blom, O. Hampe, M. M. Kappes, *Electron attachment to negative fullerene ions: a Fourier transform mass spectrometric study*, Intern. J. Mass Spectr., 229, 93-98 (2003).
6. M. Kordel, D. Schooss, S. Gilb, M. N. Blom, O. Hampe, M. M. Kappes, *Photodissociation of Trapped Metastable Multiply Charged Anions: A Routine Electronic Spectroscopy of Isolated Large Molecules?*, J. Phys. Chem. A, 108, 4830-37 (2004).

