

Esther Oger

Strukturaufklärung durch Mobilitäts- messungen an massenselektierten Clusterionen in der Gasphase

Esther Oger

**Strukturaufklärung durch Mobilitätsmessungen
an massenselektierten Clusterionen in der Gasphase**

Strukturaufklärung durch Mobilitäts- messungen an massenselektierten Clusterionen in der Gasphase

von
Esther Oger

Dissertation, Universität Karlsruhe (TH)
Fakultät für Chemie und Biowissenschaften,
Tag der mündlichen Prüfung: 08. Juli 2009

Impressum

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
KIT Scientific Publishing
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe
www.uvka.de

KIT – Universität des Landes Baden-Württemberg und nationales
Forschungszentrum in der Helmholtz-Gemeinschaft



Diese Veröffentlichung ist im Internet unter folgender Creative Commons-Lizenz
publiziert: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/>

KIT Scientific Publishing 2010
Print on Demand

ISBN 978-3-86644-453-9

Strukturaufklärung durch Mobilitätsmessungen an massenselektierten Clusterionen in der Gasphase

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

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

DISSERTATION

von

Esther Oger
aus Malsch.

Dekan: Prof. Dr. S. Bräse

Referent: Prof. Dr. M. M. Kappes

Korreferent: PD Dr. D. Nattland

Tag der mündlichen Prüfung: 08. Juli 2009

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	5
2.1. Die Ionenmobilität	5
2.2. Ankunftszeitverteilung	8
2.3. Ionenmobilität und Stoßquerschnitt	11
2.4. Querschnitt für berechnete Strukturen	13
2.4.1. Projektionsnäherung	15
2.4.2. „Exakte-Harte-Kugel“-Streuverfahren	15
2.4.3. Elastische Streuung an der Elektronendichte	17
2.4.4. Berechnung von Trajektorien	17
3. Experimenteller Aufbau	19
3.1. Clusterionen-Quelle	20
3.1.1. Metall-Folien-Quelle	22
3.1.2. Bor-Pulver-Quelle	22
3.2. Flugzeitmassenspektrometer und Massenfilter	24
3.3. Abbremsoptik und Driftzelle	28
3.4. Quadrupolmassenspektrometer	31
3.5. Detektor	35
4. Borcluster-Kationen	37
4.1. Einleitung	37
4.2. Quantenmechanische Betrachtungen	41
4.3. Experimentelle Ergebnisse	43
4.3.1. Massenspektrum der Borcluster-Kationen	43
4.3.2. Stoßquerschnitte im Bereich von B_{12}^+ bis B_{25}^+	45
4.3.3. Zuordnung der Querschnitte	46
4.3.4. Zusammenfassung der Ergebnisse B_{12}^+ bis B_{25}^+	51
4.3.5. Stoßquerschnitte für B_{26}^+ bis B_{37}^+	52
4.3.6. Zuordnung der Querschnitte bei großen Borcluster-Kationen	56
4.3.7. Zusammenfassung	57

5. Zinncluster-Kationen	59
5.1. Einleitung	59
5.2. Experimentelle Ergebnisse	61
5.2.1. Massenspektrum der Zinncluster-Kationen	61
5.2.2. Stoßquerschnitte im Bereich von Sn_2^+ bis Sn_{15}^+	61
5.2.3. Zuordnung der Querschnitte	62
5.2.4. Zusammenfassung	67
5.3. Stoßinduzierte Fragmentation von Zinncluster-Kationen	69
5.3.1. Zusammenfassung	78
6. Zinncluster-Anionen	79
6.1. Einleitung	79
6.2. Rechnungen	80
6.3. Mobilitäten, Stoßquerschnitte und Strukturen	80
6.4. Zusammenfassung	88
6.5. Stoßinduzierte Fragmentation von Zinncluster-Anionen	90
6.6. Zusammenfassung	95
7. Zusammenfassung und Ausblick	97
A. Messungen mit gekühlter Driftzelle	101
A.1. Zinn-Kationen	101
A.2. Zinn-Anionen	102
B. AZV der großen Borcluster-Kationen bei RT	105
Abbildungsverzeichnis	117
Literaturverzeichnis	121
Dank	131

1. Einleitung

Die Cluster-Physik und -Chemie beschäftigen sich mit den Eigenschaften von Atomverbänden im Größenbereich zwischen einzelnen Atomen und dem Festkörper, insbesondere strukturelle und spektroskopische Eigenschaften. Während Strukturuntersuchungen im Grenzfall des Festkörpers seit längerem etabliert sind [1–4], erfordert die hohe Reaktivität von Clustern aufwändigere Experimente, die daher erst in den letzten Jahrzehnten entwickelt wurden. Diese werden in der Regel in inerten Matrizen oder in der Gasphase unter (Ultra-)Hochvakuumbedingungen durchgeführt. Bei Gasphasen-Messungen werden dabei jegliche Wechselwirkungen mit Oberflächen oder Lösungsmitteln vermieden; sie liefern somit intrinsische Eigenschaften der jeweiligen Spezies. Zur Untersuchung elektrisch geladener Teilchen hat sich die Massenspektrometrie als Standardmethode etabliert. Sie trennt die Cluster nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis und erlaubt in Kombination mit anderen Methoden die Bestimmung spektroskopischer Eigenschaften. In der Regel ist dabei eine Differenzierung struktureller Isomere nicht möglich.

Mason und McDaniel [5] entwickelten den theoretischen Hintergrund der Ionenmobilität, die die Trennung von Strukturisomeren in der Gasphase ermöglicht. Die Methode basiert auf der Streuung molekularer Ionen an einem inerten Stoßgas im homogenen elektrischen Feld der Driftzelle. Dabei stellt sich eine konstante Driftgeschwindigkeit der Ionen ein, die die Mobilität und damit den Stoßquerschnitt der Teilchen reflektiert (Abb. 1.1). Diese können durch Vergleich mit Querschnitten von Test-Geometrien aus theoretisch-quantenchemischen Rechnungen zur Strukturbestimmung herangezogen werden. Neben der Strukturbestimmung atomarer Cluster wurde die Ionenmobilität auch zur Charakterisierung der Größenverteilung von Aerosolteilchen verwendet [6–8]. Da die Methode in ihrer Natur ein Streuexperiment ist, erlaubt sie darüber hinaus die Charakterisierung der Wechselwirkungen der beteiligten Ionen und des (neutralen) Stoßgases. Kemper und Bowers verwendeten Ionenmobilitätsmessungen 1991 zur Bestimmung der Spin-Multiplizitäten einfach geladener Kationen der ersten Periode der Nebengruppenelemente. Dabei gelang die Unterscheidung der Dublett und Quartett-Zustände in Ti^+ [9]. Die in den Gruppen von Jarrold und Bowers entwickelte Methode zur Berechnung geometrischer Stoßquerschnitte von Test-Geometrien erlaubt die Bestimmung atomar aufgelöster Clusterstrukturen durch Ionenmobilitäts-Messungen [10–12].

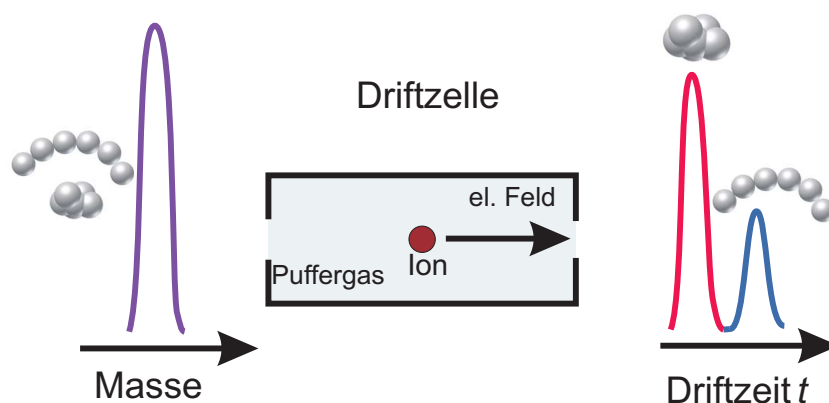


Abbildung 1.1.: Prinzip der Ionenmobilitätsmessung.

Bisherige Strukturbestimmungen konzentrierten sich auf die Elemente der 14. Gruppe (Kohlenstoff, Silizium, Germanium), sowie Metall-Carbide und Aluminium [12–26]. Im Falle der Kohlenstoffcluster-Kationen bestimmten Bowers et al. [27] den strukturellen Übergang von linearen Ketten über Einfachringe (bei $n = 20$ Atomen) zu planaren Mehrfachringen ($n = 30$). Größere Kohlenstoffcluster bilden dann Fullerenene ($n \geq 32$). Während kovalent gebundene Cluster (z.B. C_n^+ oder Si_n^+) viele unterschiedliche Isomere bilden und daher sehr unterschiedliche Mobilitäten besitzen können [12, 22–24, 28], erwartet man für Metall- und Salzcluster nur kompakte Strukturen mit ähnlichen Querschnitten aufgrund der weniger gerichteten Bindungen. Im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Kappes wurden dabei Messungen an Münzmetall-Clustern sowie an Platin durchgeführt [29–31]. Ein wichtiges Ergebnis der Messungen war die Bestimmung des Strukturübergangs von zweidimensionalen zu raumfüllenden Strukturen von Goldcluster-Anionen bei $n = 13$ Atomen. Temperaturabhängige Messungen an Goldcluster-Kationen zeigten die Umwandlung einzelner Isomere von Au_9^+ ineinander und erlaubten die Abschätzung der Isomerisationsbarriere von 10 – 20 kJ/mol [32].

Die Verwendung von Elektrospray- und Matrix-Laserdesorptions-Ionenquellen erlaubte die Ausdehnung der Methode auf biologische Moleküle. Veröffentlichte Messungen betreffen Strukturbestimmungen von Peptiden oder Proteinen [33, 34] sowie Oligosacchariden und DNA [35, 36]. Für Peptide und DNA konnten dabei die Korrelationen von Strukturmotiven und den Sequenzen der Biopolymere aufgezeigt werden.

In Rahmen dieser Arbeit werden erstmalig Ionenmobilitätsmessungen an Borcluster-Kationen durchgeführt. In der Festkörperstruktur des Halbmetalls tauchen charakteristische Ikosaeder als Strukturmotiv auf. Die vorgestellten Messungen untersuchen, inwiefern dieses Strukturmotiv auch bei isolierten Kationen in der Gasphase von Relevanz ist. Ein weiteres Motiv ist eine planare zweidimensionale Ringstruktur des B_{20}^-

Anions, das anhand seines Photoelektronenspektrums [37] und quantenchemischen Rechnungen gefunden wurde. Die vorgestellten Messungen untersuchen das Vorliegen dieses Strukturmotivs in kationischen Clustern, für die Photoelektronenspektroskopie aufgrund der hohen Elektronen-Bindungsenergien nicht praktikabel ist.

Darüber hinaus werden experimentelle Ionenmobilitäten von kationischen und anionischen Zinnclustern vorgestellt. Diese Messungen erlauben die erstmalige Strukturbestimmung der einfach geladenen Cluster und untersuchen die Relevanz des im Festkörper auftretenden oktaedrischen Strukturmotivs in den atomaren Clustern. Temperaturabhängige Messungen bei kryogenen Temperaturen untersuchen dabei das Auftreten sowie die Umwandlung unterschiedlicher Strukturisomere. Die Dissoziation der Zinncluster bei Injektion in die Driftzelle wurde als Funktion der Kollisionsenergie systematisch untersucht. Der Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen erlaubt dabei Rückschlüsse auf die größenabhängige Stabilität der Cluster und ihrer Fragmente.

Für das zweifach negativ geladenen Dodekaeder wurde ein charakteristisches ikosaedrisches Strukturmotiv gefunden, das auch in der stabilen Raumtemperatur-Struktur im Zinn-Festkörper zu finden ist.

2. Theoretische Grundlagen

Das in Kapitel 3 beschriebene Experiment dient zur Strukturaufklärung von geladenen Clustern. Mit den Messungen kann man den experimentellen Querschnitt der Cluster mit Edelgasen (hier: Helium) bestimmen und diesen mit berechneten Stoßquerschnitten, die die verschiedenen Strukturen besitzen, vergleichen. Um diesen Stoßquerschnitt der Ionen bestimmen zu können, benötigt man einen Zusammenhang zwischen der experimentell gemessenen Flugzeit der Ionenmobilität und dem Stoßquerschnitt. Dazu werden an der Driftzelle verschiedene elektrische Spannungen angelegt und der Druck in der Zelle möglichst konstant gehalten. Dies ist in McDaniel und Mason [5] ausführlich gezeigt. Im Folgenden werden vektorielle Größen ohne Vektorpfeil dargestellt, da dies übersichtlicher ist.

2.1. Die Ionenmobilität

Die Ionen, deren Stoßquerschnitt man bestimmen will, werden durch eine Driftzelle (Abb. 2.1) der Länge L (es wurden drei verschiedene Zellen verwendet, die folgende Abmessungen besitzen: Zelle 0: 104,5 mm, Zelle 1: 124,0 mm und Zelle 2: 138,0 mm), in der ein homogenes, axiales, elektrisches Feld E vorherrscht, geschickt:

$$E = \frac{U_d}{L}. \quad (2.1)$$

Es liegt eine Potentialdifferenz an den Elektroden an (U_d). Dieses Feld beschleunigt die Ionen (Ladung q) mit der Kraft: $F = q \cdot E$. In der Zelle befindet sich ein Puffergas (siehe Abb. 2.1), ohne dieses Gas in der Zelle würden die Ionen folgende potentielle Energie erhalten:

$$U_d \cdot q = |E| \cdot L \cdot q = \frac{1}{2}mv^2.$$

Man muss jedoch das Puffergas berücksichtigen, so dass es zu Kollisionen zwischen Ionen und Puffergas kommt. Dieser geschwindigkeitsabhängige Stoßprozess wirkt der

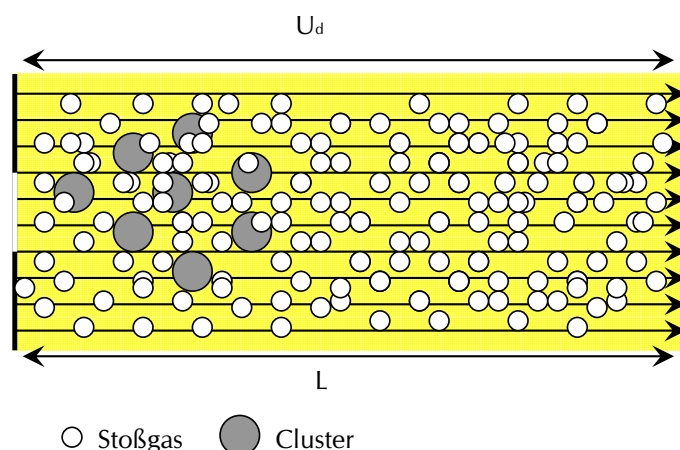


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung der Driftzelle mit Stoßgas und Ionen.

Beschleunigung der Ionen durch das elektrische Feld entgegen, so dass sich eine mittlere Driftgeschwindigkeit v_d einstellt. Die Driftgeschwindigkeit im Gleichgewicht

$$v_d = \frac{L}{t_d} \quad (2.2)$$

mit der Driftzeit t_d , ist dabei proportional zum angelegten Feld:

$$v_d = K \cdot E, \quad (2.3)$$

wobei K der Proportionalitätsfaktor ist. Als Stoßgas kommt Helium zum Einsatz, weil es einen sehr kleinen Atomradius und somit eine geringe Polarisierbarkeit besitzt. Der Ionenfluss J kann mithilfe des 1. Fickschen Gesetzes $J = -D\nabla n$ beschrieben werden, da die feldverursachte axiale Wanderung der Ionen zusätzlich durch die wesentlich stärkere Diffusion der Teilchen überlagert wird.

Den Gesamtfluss durch die Zelle im Grenzfall kleiner Felder kann man mithilfe der Nernst-Townsend-Einstein-Beziehung beschreiben:

$$J = v_d \cdot n - D\nabla n = nKE - D\nabla n, \quad (2.4)$$

wobei n die Anzahldichte der Ionen, K den Proportionalitätsfaktor und somit die Ionenmobilität und D den Diffusionskoeffizienten angibt. Im thermodynamischen Gleichgewicht fließen in jedes Volumenelement gleich viele Ionen hinein wie hinaus.

Der Ionenfluss bleibt insgesamt konstant. ∇n kann daher mithilfe der statistischen Thermodynamik beschrieben werden:

$$n = n_0 \exp \frac{qEL}{k_B T} \quad (2.5)$$

und der dazugehörigen Ableitung: $\frac{1}{n} \nabla n = \frac{q}{k_B T} E$. Unter Verwendung von Gl. (2.4) erhält man für die Ionenmobilität: $K = \frac{qD}{k_B T}$; k_B ist die Boltzmann-Konstante. K ist in erster Näherung proportional zum Druck und dem reziproken Wert der Temperatur während der Messung. Um Messwerte, die unter verschiedenen Bedingungen aufgenommen werden, vergleichen zu können, führt man eine Größe K_0 ein, die unabhängig von Druck und Temperatur in der Zelle ist. Sie stellt die reduzierte Ionenmobilität dar und ergibt sich unter Normalbedingungen zu:

$$K_0 = K \cdot \frac{p}{1013 \text{ mbar}} \cdot \frac{273,2 \text{ K}}{T} \quad (2.6)$$

Für die Ionenmobilität erhält man durch Auflösen von Gl. (2.3) nach K , einsetzen von Gl. (2.1) und Gl. (2.2) $K = L^2 / (U_d \cdot t)$ sowie für die reduzierte Ionenmobilität:

$$K_0 = \frac{L^2}{t_d \cdot U_d} \cdot \frac{p}{1013 \text{ mbar}} \cdot \frac{273,2 \text{ K}}{T} \quad (2.7)$$

Um Ionenmobilitäten bzw. die Stoßquerschnitte von Clustern zu bestimmen, wird im Experiment die Ankunftszeitverteilung der Ionen am Detektor bei verschiedenen angelegten Spannungen an der Driftzelle ermittelt.

Da die Ionen durch ein möglichst kleines Eintrittsfenster und Austrittsfenster in die Zelle eintreten bzw. verlassen, kann man die Injektion durch eine δ -Funktion nähern. Aus dem Maximum der Ankunftszeitverteilung erhält man die Driftzeit (die Zeit, die die Ionen vom Abbremsen bis zum Nachweis am Detektor 2 benötigen, siehe Abb. 3.1).

Die Steigung der Ausgleichsgeraden, die beim Auftragen des Quotienten aus Druck und Spannung gegen die Driftzeit erhalten wird (Abb. 2.2), hängt folgendermaßen mit der Ionenmobilität zusammen: $K_0 = 29,44 \cdot 10^6 \frac{\text{m}}{\text{T}} \cdot \frac{\text{cm}^2 \text{ K}}{\text{mbar}}$ (für Zelle 0 mit einer Länge von 104,5 mm), bzw.

$$K_1 = 42,14 \cdot 10^6 \frac{\text{m}}{\text{T}} \cdot \frac{\text{cm}^2 \text{ K}}{\text{mbar}} \quad (2.8)$$

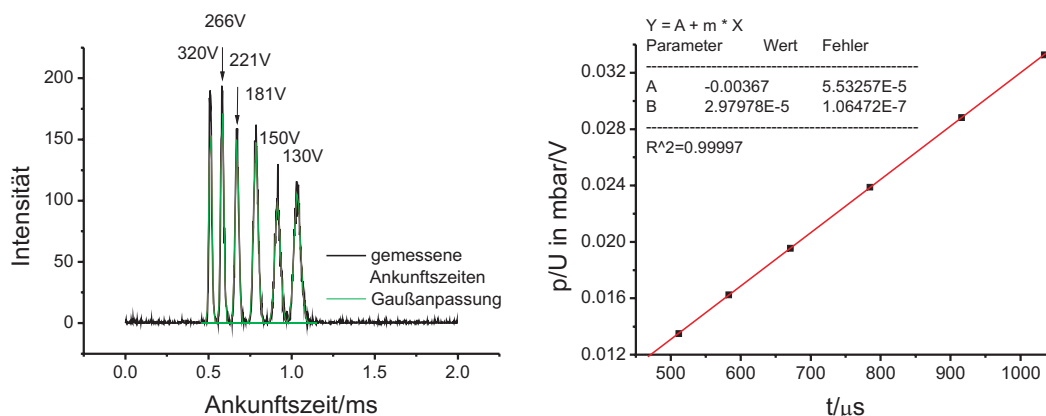


Abbildung 2.2.: Links: gemessene Ankunftszeitverteilungen bei unterschiedlichen angelegten Spannungen an der Zelle, rechts: daraus resultierende Ausgleichsgeraden, die man durch die ermittelten Maxima der Ankunftszeitverteilungen erhält.

(bei Zelle 1 mit einer Länge von 124 mm) und bei der kühlbaren Zelle mit einer Länge von 138 mm: $K_2 = 51,36 \cdot 10^6 \frac{m}{T} \cdot \frac{\text{cm}^2 \text{K}}{\text{mbar}}$, wobei T die Temperatur und m die Steigung der Ausgleichsgeraden sind.

Man kann K auf zwei Arten bestimmen: Entweder man passt die Messwerte einer Messung an Gl. (2.17) an oder man betrachtet mehrere Messungen bei verschiedenen Spannungen und Drücken und ermittelt deren Maxima. Im Rahmen dieser Arbeit wurde nach dem zweiten Prinzip verfahren. Dabei führt man mehrere Messungen bei verschiedenen Spannungen und möglichst konstantem und homogenem Druck in der Zelle durch. Dies ist in Abb. 2.2 links als Abhängigkeit der Ankunftszeiten bei den jeweiligen angelegten Spannungen an der Zelle gezeigt. Man ermittelt die jeweiligen Zeiten der Maxima der Ankunftszeitverteilung und trägt diese gegen den Quotienten aus dem Druck in der Driftzelle und der angelegten Spannung auf. Daraus erhält man die in Abb. 2.2 rechts dargestellten Punkte. Durch diese Punkte wird eine Ausgleichsgerade gelegt. Diese hat eine von Null verschiedene Ordinate, da sich der Ionendetektor nicht direkt hinter der Driftzelle befindet. Die Ionen werden erst nach dem Quadrupolmassenspektrometer detektiert (siehe Abb. 3.1). Da aber nur die Steigung eine entscheidende Rolle spielt, ist eine Verschiebung der Geraden in y-Richtung nicht von Bedeutung!

2.2. Ankunftszeitverteilung

Diese Herleitung kann detaillierter im Buch von Mason und McDaniel [5] nachgelesen werden. Der vektorielle Ionenfluss durch die Zelle kann mit Gl. (2.2) und Gl. (2.3)

beschrieben werden als:

$$J(r, t) = v_d n(r, t) - D \nabla n(r, t), \quad (2.9)$$

wobei D der Diffusionstensor ist (siehe Gl. (2.4)). Im Gegensatz zur Betrachtung im Abschnitt 2.1. wird in diesem Fall der Diffusionskoeffizient nicht als Skalar sondern als Tensor betrachtet, um dem Vorhandensein der Vorzugsrichtung des elektrischen Feldes genüge zu tun. Das Koordinatensystem wird so gewählt, dass das Feld in z -Richtung anliegt. Der Diffusionstensor setzt sich aus transversalen D_t und longitudinalen D_l Diffusionskoeffizienten zusammen:

$$D = \begin{vmatrix} D_t & 0 & 0 \\ 0 & D_t & 0 \\ 0 & 0 & D_l \end{vmatrix}. \text{ Da das elektrische}$$

Feld im Experiment gering ist, wird die „low-field-Näherung“ durchgeführt. Somit kollabiert der Tensor zum Skalar: $D_l = D_t = D$. Unter der Annahme der Konstanz der Teilchenzahl n während des Experiments (und damit des Ausbleibens von Reaktionen und Verlusten in der Zelle) erhält man

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla J = \beta(r, t), \quad (2.10)$$

β ist der Quellterm, der das Eintreten der Ionen in die Driftzelle beschreibt. Unter Verwendung von Gl. (2.9) und Gl. (2.10) erhält man $\frac{\partial n}{\partial t} = \beta - v_d \nabla n + \nabla D \nabla n$ bzw.

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \beta - v_d \frac{\delta n}{\delta z} + D \frac{\delta^2 n}{\delta x^2} + D \frac{\delta^2 n}{\delta y^2} + D \frac{\delta^2 n}{\delta z^2}. \quad (2.11)$$

Durch Integration dieser Gleichung (unter der Voraussetzung, dass die Driftzelle in x, y und z -Richtung unendlich groß ist) über die Zeit und den Raum erhält man:

$$n(x, y, z, t) = \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_{-\infty}^{\infty} dy' \int_{-\infty}^{\infty} dz' \frac{\beta(x', y', z', t')}{(4\pi(t-t'))^{3/2} D^{3/2}} \cdot \exp\left(-\frac{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z' - v_d(t-t'))^2}{4D(t-t')}\right) \quad (2.12)$$

Die Transformation zu zylindrischen Koordinaten ergibt:

$$n(r, \theta, z, t) = \int_0^{\infty} r' dr' \int_0^{2\pi} d\theta' \int_{-\infty}^{\infty} dz' \int_{-\infty}^t dt' \frac{\beta(r', z', t')}{(4\pi(t-t'))^{3/2} D^{3/2}} \cdot \exp\left(-\frac{r^2 - r'^2 - 2rr' \cos(\theta - \theta') + (z - z' - v_d(t-t'))^2}{4D(t-t')}\right) \quad (2.13)$$

Da die Ionen im experimentellen Aufbau durch eine kreisförmige Öffnung mit Radius r_0 ($r_0 = 0,25$ mm) in die Driftzelle gelangen, wird der Quellterm β beschrieben mit: $\beta(r, z, t) = \frac{b}{\pi r_0^2} S(r_0 - r) \delta(z) \delta(t)$, b gibt die Anzahl der injizierten Ionen an und $S(x)$ eine Stufen-Funktion:

$$S(x) = \begin{cases} 0, & \text{wenn } x < 0 \\ 1, & \text{wenn } x \geq 0. \end{cases}$$

Durch die schon beschriebene Konstanz der Teilchenzahl vereinfacht sich die Gl. (2.13) im Falle des hier beschriebenen Experiments zu:

$$n(r, z, t) = \frac{b \exp\left(-\frac{(z-v_d t)^2}{4Dt}\right)}{\pi r_0^2 (4\pi)^{3/2} D^{3/2}} \int_0^{r_0} r' dr' \int_0^{2\pi} d\theta' \exp\left(-\frac{r^2 - r'^2 - 2rr' \cos(\theta')}{4Dt}\right) \quad (2.14)$$

Man setzt $\theta = 0$ o.B.d.A., da die Integration über eine ganze Phase der Cosinus-Funktion erfolgt. Durch Umformen und Verwendung von zwei Integralen¹ erhält man für die axiale Anzahldichte der Ionen:

$$n(r=0, z, t) = \frac{b}{\pi r_0^2 (4\pi D \cdot t)^{1/2}} \left(1 - \exp\left(-\frac{r_0^2}{4D \cdot t}\right) \exp\left(-\frac{(z - v_d t)^2}{4D \cdot t}\right)\right). \quad (2.15)$$

Im Experiment (Abb. 3.1) wird der Fluss der Ionen Φ , die die Driftzelle nach dem Zurücklegen der Strecke L durch die Austrittsöffnung der Fläche a verlassen, gemessen:

$$\Phi(0, z = L, t) = aJ(0, z = L, t). \quad (2.16)$$

¹ $\frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} d\theta \exp(\pm x \cos \theta) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(x/2)^{2m}}{(m!)^2}$ und $\int_0^a x^m \exp(-x) dx = m! \left(1 - \sum_{l=0}^m \frac{a^l}{l!}\right)$ und der Substitution $x = \frac{r'^2}{4D \cdot t}$

Die Flussdichte ist mit der Anzahldichte verknüpft über:

$J(0, z = L, t) = -D \frac{\partial n}{\partial z} + v_d n$. Damit gilt: $\Phi(0, z = L, t) = \frac{a}{2} (v_d + \frac{L}{t}) n(0, z = L, t)$ bzw. in ausgeschriebener Form:

$$\Phi(0, z = L, t) = \frac{sa}{4(\pi D \cdot t)^{1/2}} (v_d + \frac{L}{t}) (1 - \exp(-\frac{r_0^2}{4D \cdot t}) \exp(-\frac{(L - v_d t)^2}{4D \cdot t})), \quad (2.17)$$

mit $s = \frac{b}{\pi r_0^2}$.

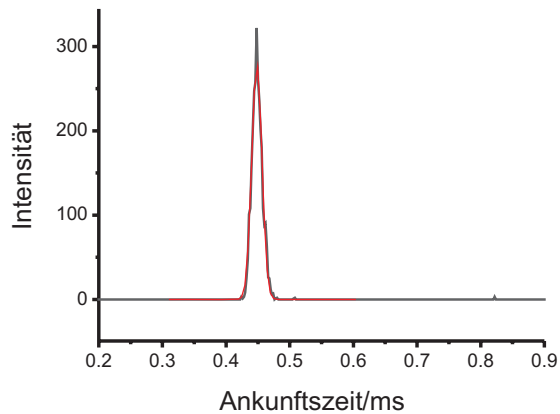


Abbildung 2.3.: Beispiel einer Ankunftszeitverteilung (schwarze Linie) mit Anpassung einer Gauß-Funktion (rot).

Die in Gl. (2.17) beschriebene Funktion ähnelt einer Gauß-Funktion. Die aus dem Experiment resultierende Ankunftszeitverteilung (schwarze Linie) sowie die in rot eingezeichnete Gaußanpassungsfunktion sind in Abb. 2.3 dargestellt. Im Experiment werden die Ionen nicht direkt an der Austrittsöffnung nachgewiesen. Sie werden noch einmal durch ein Quadrupolmassenspektrometer massenselektiert, um die Messung fragmentierter Cluster auszuschließen. Deshalb muss man zur Gl. (2.16) noch einen zusätzlichen konstanten Zeitabschnitt t_{delay} addieren, der die Verweildauer der Ionen in der Linse und im Quadrupolmassenspektrometer beschreibt: $ATD(t) = \Phi(0, z = L, t) + t_{delay}$.

2.3. Ionenmobilität und Stoßquerschnitt

Die Verknüpfung von Ionenmobilität und totalem Stoßquerschnitt kann man mithilfe der Impulsübertragung herleiten. Durch ein angelegtes Feld erhalten Ionen einen einfach zu berechnenden Impuls. Die Kraft auf ein Ion beträgt $F = q \cdot E$. Der

durch Stöße verursachte Impulsverlust ist deutlich schwieriger zu berechnen. Man muss sich daher einer Näherung bedienen. Dazu verwendet man einen Mittelwert der Anzahl der Stöße pro Zeiteinheit (woraus der Impulsverlust resultiert) und summiert über alle möglichen Stöße. Der relative Impuls eines Stoßes eines Ions mit neutralen Teilchen ist durch μv_r gegeben, wobei μ die reduzierte Masse und v_r die relative Geschwindigkeit darstellt. Bei einem Zusammenstoß besitzt die Impulsübertragung auf ein Gasmolekül eine Komponente parallel zu v_r : $\delta(\mu v_r)_{||} = \mu v_r(1 - \cos\Theta)$, wobei Θ der relative Ablenkungswinkel des Stoßes ist. Mittelt man über viele Stöße, so erhält man

$$\bar{p} = \mu v_d(1 - \cos\Theta). \quad (2.18)$$

Allerdings haben Stöße einen Ablenkungswinkel zwischen $\Theta + d\Theta$ und somit

$$M = N\bar{v}_r 2\pi\sigma(\Theta, v_r)\sin\Theta d\Theta \quad (2.19)$$

mit M , dem Mittelwert der Anzahl der Stöße, \bar{v}_r der mittleren Relativgeschwindigkeit, $\sigma(\Theta, v_r)$ dem differentiellen Stoßquerschnitt. Aus Gl. (2.18) und Gl. (2.19) erhält man:

$$\text{Impulsverlust} = \mu v_d N \bar{v}_r 2\pi \int_0^\pi (1 - \cos\Theta)\sigma(\Theta, \bar{v}_r)\sin\Theta d\Theta. \quad (2.20)$$

Es wird sich als praktisch erweisen, den Impulsverlust oder Diffusionsquerschnitt Ω_D zu definieren:

$$\Omega_D(\bar{\epsilon}) = 2\pi \int_0^\pi (1 - \cos\Theta)\sigma(\Theta, \bar{v}_r)\sin\Theta d\Theta \quad (2.21)$$

mit der relativen Kollisionsenergie $\bar{\epsilon} = \frac{1}{2}\mu\bar{v}_r^2$. Die Kollisionsenergie eines Ions mit einem Neutralen wird über $v(\bar{\epsilon}) = N\bar{v}_r\Omega_D(\bar{\epsilon})$ beschrieben. Daraus erhält man

$$e \cdot E = \mu v_d V(\bar{\epsilon}). \quad (2.22)$$

Bei der hier durchgeführten Näherung wird kein Unterschied zwischen \bar{v}_r^2 und $\overline{v_r^2}$ gemacht, daher ist $\overline{v_r^2} = \overline{(v - V)^2} = \overline{v^2} + \overline{V^2}$, wobei v die Ionengeschwindigkeit und V die Geschwindigkeit des Neutralen angeben. Des Weiteren weiß man, dass für $\overline{V^2}$ gilt: $\frac{1}{2}M\overline{V^2} = \frac{3}{2}k_B T$. Durch Umformen der Gl. (2.22) ergibt sich:

$$v_d/E = e/(\mu V(\bar{\epsilon})). \quad (2.23)$$

Unter Verwendung von $\frac{3}{2}k_B T_{eff} = \bar{\epsilon} = \frac{3}{2}k_B T + \frac{1}{2}Mv_d^2$, wobei T_{eff} die effektive Temperatur (thermisch und feldbedingt) des Ions angibt, erhält man:

$$K = \frac{v_d}{E} = \frac{e}{\mu v(\bar{\epsilon})} = \frac{e}{N} \cdot \sqrt{\frac{1}{3\mu k_B T_{eff}}} \cdot \frac{1}{\Theta(T_{eff})}. \quad (2.24)$$

Aus dieser Näherung erhält man das genaue Ergebnis der Diffusionskoeffizienten, die aus der Chapman-Enskog-Gleichung erhalten werden. Der Faktor von $3^{-\frac{1}{2}}$ erhält man exakt aus der Nernst-Townsend-Einstein-Gleichung mit $\frac{3(2\pi)^{1/2}}{16}$. Somit ergibt sich ein Fehler von 20%. Einen mittleren Stoßquerschnitt über die relativen Energien ist mithilfe von

$\Omega(T) = \frac{1}{2}(k_B T)^{-3} \int_0^\infty \Theta(\epsilon) \exp(-\frac{\epsilon}{k_B T}) \epsilon^2 d\epsilon$ gegeben. Daraus erhält man eine Gleichung für den totalen Stoßquerschnitt in Abhängigkeit der reduzierten Ionenmobilität. Somit kann der totale Stoßquerschnitt der Cluster bestimmt werden[5]:

$$\Omega = \frac{3q}{16N_0} \cdot \sqrt{\frac{2\pi}{\mu k_B T}} \cdot \frac{1}{K_0} \quad (2.25)$$

mit der Anzahldichte des Stoßgases (Helium):

$$N_0 = \frac{N_A}{V_m} = \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}}{22,4 \text{ mol} \cdot \text{l}} = 2,688 \cdot 10^{25} \frac{1}{\text{m}^3}$$

der reduzierten Masse von Ion und Stoßgas (Helium): $\mu = \frac{m_{Ion} \cdot m_{He}}{m_{Ion} + m_{He}}$

und der Elementarladung: $q = 1,60219 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

Mit diesen gegebenen Parametern wird die Gl. (2.25) im Folgenden der Arbeit verwendet, um gemessene Ionenmobilitäten in Stoßquerschnitte umzurechnen!

2.4. Querschnitt für berechnete Strukturen

Anhand der gemessenen Stoßquerschnitte alleine ist es nicht möglich, die Strukturen der Cluster vorherzusagen. Bei der Integration gehen Informationen verloren. Um mithilfe der Querschnitte eine Aussage über die Struktur treffen zu können, führt man quantenmechanische Rechnungen durch. Diese Rechnungen liefern Kandidatstrukturen, von denen man durch verschiedene Näherungen Stoßquerschnitte modellieren kann und sie dann mit denen aus den Messwerten erhaltenen vergleichen kann.

Modellstrukturen wurden im Arbeitskreis von *Prof. Dr. R. Ahlrichs* mit Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Rechnungen ermittelt. Um eine Anfangsgeometrie zu erhalten,

werden mögliche Geometrien impliziert und deren Energien berechnet. Danach berechnet man den Gradienten der Energie, folgt dem Gradienten und wiederholt das Verfahren, bis zur Konvergenz. Man kann diese Strukturen energetisch ordnen, allerdings ist nicht sicher, ob die niedrigste das globale Minimum (GM) darstellt. Um die Anzahl der Teststrukturen zu erhöhen wurde der so genannte genetische Algorithmus [38, 39] verwendet. Dazu wurde wie folgt vorgegangen: Ein erster Satz möglicher Strukturen unter besonderer Berücksichtigung diverser Struktur motive wird in das Rechenverfahren eingegeben. Daraus wird mithilfe eines genetischen Algorithmus die erste Kindergeneration für diese neutralen Cluster berechnet. Dabei wird das Molekül entlang der Ebene, die den Molekülschwerpunkt enthält, auseinander geschnitten und die so entstehenden Hälften werden neu kombiniert und optimiert. Es wird in der Regel mit einer Population von ca. 30-40 Strukturen gearbeitet, wobei die Anzahl der Kinder die Hälfte der Populationsgröße beträgt, die andere Hälfte bilden die energetisch günstigsten aus der Elterngeneration. Das Verfahren wird als konvergiert betrachtet, wenn die energetisch niedrigste Struktur für 10 sowie die höherer Energien (ca. die energetisch nächsten 15 Strukturen) für 5 Generationen konstant bleiben. Es wurden ungefähr 100 Generationen erzeugt, d.h. 1000 bis 2000 Geometrieoptimierungen pro Clustergröße durchgeführt. Dies erfordert eine effiziente Methode (DFT/BP-86), unter Verwendung von def2-SVP [40] Orbital- und Auxiliärbasen, die bekanntermaßen zuverlässige Strukturdaten liefert [41–43]. Für die endgültige Struktur wurde die letzte Population des genetischen Algorithmus erneut mit der größeren def2-TZVPP [44] Basis, dem besseren TPSS Funktional [45] geometrieoptimiert. Alle Rechnungen wurden mit dem TURBOMOLE Programmpaket (nicht-hybrid DFT mit dem RI-DFT Modul) durchgeführt [46, 47]. Rechnungen liefern im Allgemeinen strukturelle Parameter zuverlässiger als Energien. Bei den berechneten Energien kann es zu deutlichen Differenzen zu den tatsächlich, experimentell Ermittelten kommen. Daher wurde ein Fehler von wenigen Zehnteln eV berücksichtigt, indem auch Querschnitte der Strukturen, die einige Zehntel eV höher in der Energie liegen, mit den experimentell ermittelten Werten verglichen werden. Bei den Struktur motiven hingegen, kann man sich, sofern sie mit den gemessenen Querschnitten übereinstimmen, sehr sicher sein. Ein typischer Fehler kann mit 1% angegeben werden.

Nach Optimierung der Strukturen hat man vier gängige Methoden zur Auswahl, um die dazugehörigen Stoßquerschnitte zu berechnen:

- die Projektionsnäherung (PA)
- das „Exakte-Harte-Kugel“-Streuverfahren (EHSS)
- die elastische Streuung an der Elektronendichte (SEDI)
- die Berechnung von Trajektorien an einem Lennard-Jones-Potential

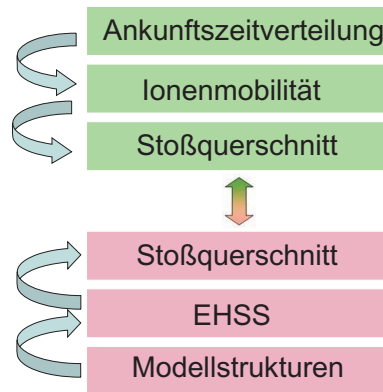


Abbildung 2.4.: Zusammenhang zwischen den experimentell ermittelten Ankunftszeiten und den Modellstrukturen.

2.4.1. Projektionsnäherung

Einen einfachen Weg den Stoßquerschnitt eines Moleküls zu berechnen, bietet die Projektionsnäherung (Projection Approximation: PA). Jedes Atom des Moleküls wird durch eine Kugel mit **elementspezifischem Radius** ersetzt. Er setzt sich aus dem Radius des Atoms des Elements und dem des Heliums zusammen ($r_{Element} + r_{He}$). Dieser Radius gilt bei dieser Methode als anzupassender Parameter. Der Querschnitt des ganzen Moleküls wird erhalten, indem man den Schatten der Moleküle in eine Ebene projiziert (Abb. 2.5). Der Cluster wird zufällig gedreht und die Prozedur wiederholt. Man erhält somit aus Mittelung der Flächen einen mittleren Querschnitt. Die Projektionsnäherung ist nur für Moleküle, die aus harten Kugeln aufgebaut und konvex sind, exakt [29], da keinerlei anziehende Wechselwirkungen sowie mögliche Mehrfachstreuungen an der Oberfläche berücksichtigt werden. Allgemein werden die Querschnitte der berechneten Moleküle unterschätzt. Diese Methode wurde unter anderem auch von Van Koppen et al. [48] und von Gill et al. [49] eingesetzt.

2.4.2. „Exakte-Harte-Kugel“-Streuverfahren

Das „Exakte-Harte-Kugel“-Streuverfahren (Exact Hard Sphere Scattering model: EHSS) wurde 1996 von Shvartsburg et al. [10] entwickelt. In diesem Modell wird bei der Berechnung des Querschnitts zusätzlich der Einfluss konkaver Oberflächen berücksichtigt. An diesen konkaven Stellen kann ein Heliumatom mehrfach gestreut werden, wodurch sich der experimentelle Querschnitt vergrößert (Abb. 2.6). Beim Stoß zwischen zwei harten Kugeln ist der Stoßquerschnitt $\Omega = \int db 2b(1 - \cos\chi) = \pi b_{min}^2$ (wobei b den Stoßparameter, $\chi(\theta, \phi, \gamma, g, b)$ den Streuwinkel und θ, ϕ, γ die Orientierung des Moleküls im Raum beschreiben, g ist die relative Geschwindigkeit) gleich

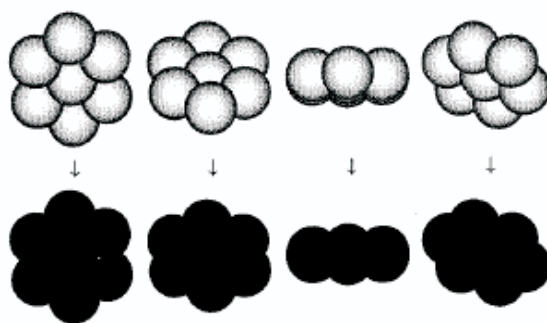


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung der Projektionsnäherung.

der Projektion P . Für planare Strukturen kann der Querschnitt aus der Summe der Einzelprojektionen berechnet werden, dies funktioniert allerdings nur dann, wenn es keine Wechselwirkungen der Teilchen untereinander gibt. Diese Methode beschreibt allerdings so noch keine konkaven Oberflächen, da hier im Allgemeinen $P \neq \Omega$ ist. Deswegen muss man das „Exakte-Harte-Kugel-Integral“ numerisch lösen, um den Querschnitt zu erhalten:

$$\Omega = \frac{1}{4\pi^2} \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\pi} d\phi \sin\phi \int_0^{2\pi} d\gamma \int_0^{\infty} db 2b(1 - \cos\chi(\theta, \phi, \gamma, g, b)). \quad (2.26)$$

Die einzelnen Atome werden auch hier durch Kugeln mit festem Radius angenähert. Wechselwirkungen zwischen den Heliumatomen und dem Cluster finden nur genau im Abstand des Kugelradius statt, das Heliumatom wird elastisch reflektiert.

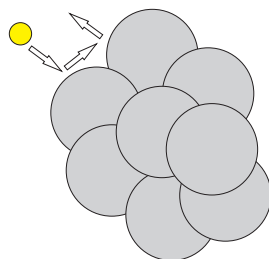


Abbildung 2.6.: Schematische Darstellung des Exakte-Harte-Kugel-Streuverfahrens.

2.4.3. Elastische Streuung an der Elektronendichte

Bei der Berechnung des Stoßquerschnitts mithilfe der elastischen Streuung an der Elektronendichte (Elastic Scattering on an Electronic Density Isosurface: SEDI) wird angenommen, dass Form und Größe des Moleküls durch seine Elektronenwolke festgelegt sind. Für die Elektronendichte wird ein Schwellenwert festgelegt, ist dieser erreicht, ist man an der Begrenzung des Moleküls angekommen. Dieser Schwellenwert wird mithilfe eines kleinen Moleküls kalibriert. Der Stoßquerschnitt wird nun mittels PA oder EHSS berechnet. Dieses Verfahren dient dazu, dass man den Effekt des „electron spill out“ bei Anionen beschreiben kann. Vor allem bei kleinen anionischen Clustern spielt das zusätzliche Elektron eine große Rolle für den Querschnitt. Dieser Effekt wird bei Weis et al. bei der Bestimmung der Struktur von Gold-Silber-Mischclustern [30] und bei Siliziumcluster-Anionen von Hudgins et al. [24] beschrieben. Die Pauli-Repulsion gefüllter Orbitale hat einen beträchtlichen Einfluss auf die Struktur der Ionen.

2.4.4. Berechnung von Trajektorien

Bei den ersten drei beschriebenen Methoden wurden jeweils nur repulsive Potentiale berücksichtigt. Eine aufwändigere und präzisere Methode zur Berechnung des Stoßquerschnitts wurde unter anderem von Mesleh et al. [11] entwickelt. Bei diesem Verfahren werden im Gegensatz zu den anderen auch anziehende Potentiale verwendet. Da sich im Allgemeinen der Stoßquerschnitt an einem Potential nicht analytisch lösen lässt, wird der Querschnitt mittels Berechnung von Trajektorien an einem Potential bestimmt. Um diesen berechnen zu können, benötigt man den Streuwinkel, den man aus den berechneten Trajektorien erhält. Der Streuwinkel ist eine Funktion, die abhängig von: $\chi = \chi(b, E, V(x_i, y_i, z_i))$ ist, wobei b der Stoßparameter ist, der den Abstand der einfallenden Teilchen zur Streuachse angibt, E die Energie, die die einfallenden Teilchen besitzen, sowie $V(x_i, y_i, z_i)$ dem Wechselwirkungspotential.

Der Stoßquerschnitt bzw. das über alle Orientierungen gemittelte Kollisionsintegral ergibt sich als [11]:

$$\Omega = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^\pi d\phi \sin \phi \int_0^{2\pi} d\gamma \frac{\pi}{8} \int_0^\infty db 2b (1 - \cos \chi(\theta, \phi, \gamma, g, b, V)), \quad (2.27)$$

wobei $r_i = \sqrt{x_i^2 + y_i^2 + z_i^2}$ die drei Winkel θ , ϕ und γ die Geometrie zwischen den mehratomigen Ionen und dem Puffergas bestimmen, $\chi(\theta, \phi, \gamma, g, b, V)$ der Streuwinkel

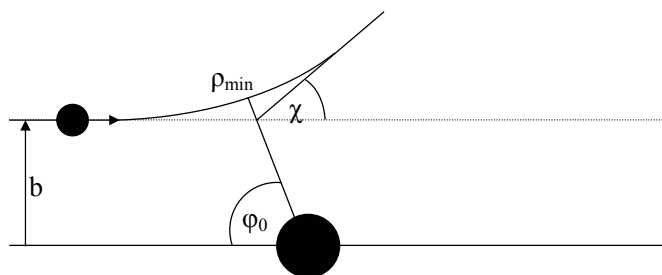


Abbildung 2.7.: Darstellung des Streuwinkels χ mit zwei Massenpunkten.

und g die relative Geschwindigkeit ist. Zur Beschreibung der abstoßenden Wechselwirkungen und der anziehenden van der Waals-Wechselwirkungen verwendete Mesleh [11] das Lennard-Jones-Potential. Zusätzlich wird ein attraktives Potential ($\propto 1/r^4$) zur Beschreibung der Wechselwirkung aufgrund der Polarisierung des neutralen Heliumatoms durch das geladene Ion beschrieben. Somit erhält man das vollständige Potential:

$$V(x_1 \dots x_n, y_1 \dots y_n, z_1 \dots z_n) = 4\epsilon \sum_i^n \left[\left(\frac{\sigma_i}{r_i} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_i}{r_i} \right)^6 \right] - \frac{\alpha}{2 \cdot n^2} \left[\left(\sum_i^n \frac{x_i \cdot q_i}{r_i^3} \right)^2 + \left(\sum_i^n \frac{y_i \cdot q_i}{r_i^3} \right)^2 + \left(\sum_i^n \frac{z_i \cdot q_i}{r_i^3} \right)^2 \right], \quad (2.28)$$

mit ϵ und σ den Lennard-Jones-Parametern, α der Polarisierbarkeit des Heliumgases und n der Anzahl der Atome des Ions. r_i , x_i , y_i und z_i beschreiben die relativen Positionen der Atome der Ionen gegenüber dem Heliumatom. Ein Problem dieser Methode ist, dass man die Ladungsverteilung des Moleküls nicht kennt. Sie kann als Gleichverteilung angenommen werden und mithilfe einer Mulliken-Populations-Analyse bestimmt werden. Als weiteres Problem erweisen sich die in Gl. (2.28) benötigten Lennard-Jones-Parameter. Diese stoffspezifischen Parameter sind leider nicht bekannt.

3. Experimenteller Aufbau

Stoßquerschnitte von Ionen in der Gasphase werden mithilfe von Mobilitätsmessungen bestimmt. Dazu verwendet man eine Vakuumapparatur, die sich in die folgenden fünf Hauptteile gliedert: die Quelle, das Flugzeitmassenspektrometer, die Driftzelle, der Quadrupol und der Ionendetektor. Sie ist in Abb. 3.1 aus [31] dargestellt.

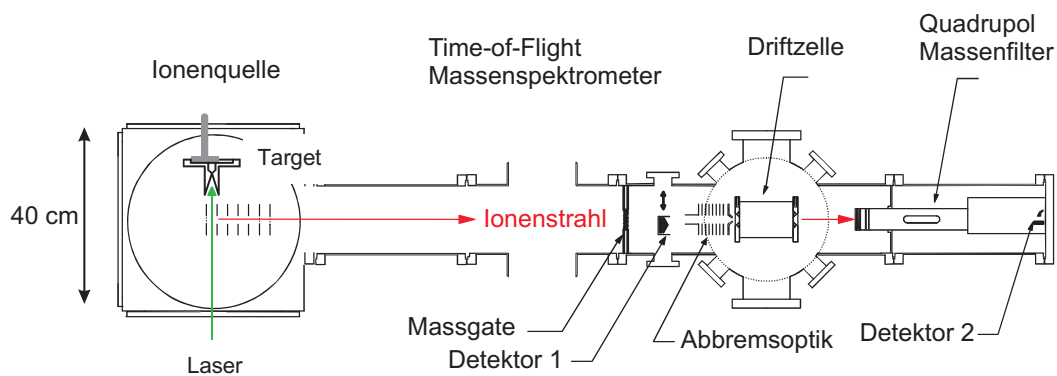


Abbildung 3.1.: Aufbau zur Bestimmung der Ionenmobilitäten an massenselektierten Clusterionen.

In der Quellkammer werden Clusterionen mit einer Laserverdampfungsquelle erzeugt. Diese gelangen zur Abzugsoptik, die die Ionen in Richtung Driftzelle beschleunigt. Auf dem Weg zur Zelle durchqueren die Ionen die feldfreie Strecke des TOF-MSs (Time-of-Flight Massen Spektrometer). Dort werden sie mithilfe eines Massenfilters selektiert, indem dieser so eingestellt wird, dass nur Ionen in einem bestimmten Zeitfenster und somit einer bestimmten Masse zur Driftzelle gelangen. Die Geschwindigkeit der Ionen im Laborsystem wird vor der Driftzelle durch eine Abbremsoptik reduziert. Sie treten durch eine kleine Öffnung in die mit Helium gefüllte Driftzelle ein. Die Cluster driften durch das homogene, elektrische Feld, das in der Zelle vorherrscht, hindurch. Danach werden sie durch ein Quadrupolmassenspektrometer

erneut massenselektiert, um Anlagerung und Fragmentationen auszuschließen. Zuletzt werden sie mithilfe des Detektors nachgewiesen. Bei diesem Experiment wird die Flugzeit der Ionen zwischen dem Abbremsen vor der Driftzelle und dem Detektieren der Cluster nach dem Quadrupolmassenspektrometer gemessen. Dabei wird bei nahezu konstantem Druck die angelegte Spannung an der Driftzelle variiert.

Die einzelnen Komponenten sind in differentiell gepumpten Kammern untergebracht, da bei der Messung von Ionenmobilitäten in unterschiedlichen Regionen andere Drücke erforderlich sind. In der Quellkammer, bei der Laserverdampfung, benötigt man hohe Drücke, in der Driftzelle sogar einen Druck von mehreren mbar. Im TOF-MS und in der Detektorkammer müssen die Drücke allerdings sehr gering (im Bereich von 10^{-6} – 10^{-7} mbar) sein. Dieses wird mit einem aufwändigen vierstufigen Pumpsystem realisiert. Die Quellkammer wird mit einer Öldiffusionspumpe (Diffusionspumpe von Varian: VHS-10, $6000 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$) und einer Vorpumpe (E1M80, $80 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) gepumpt. Man erreicht somit einen Basisdruck von 10^{-6} mbar (in Betrieb 10^{-5} mbar). Im Bereich des Targets wird mithilfe einer Wälzkolbenpumpe (Pfeiffer: DUO 65: $138,9 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$) ein Druck von 10^{-4} mbar erzeugt (Abb. 3.3) (mit Gaslast 10^{-3} mbar). Das Flugrohr, das die Quelle mit der Hauptkammer verbindet, wird ebenfalls durch eine Öldiffusionspumpe (Diffusionspumpe von Varian: VHS-6) evakuiert. Das Vakuum in der Hauptkammer wird durch die dritte Öldiffusionspumpe (Diffstack 250/2000 l) erzeugt. Ohne Gas in der Driftzelle erhält man hier einen Druck von 10^{-8} mbar (in Betrieb ca. 10^{-7} mbar). Das Quadrupolmassenspektrometer und der Detektorbereich werden von einer Turbomolekularpumpe Turbo V550, Varian, $500 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$ auf einen Druck von 10^{-8} – 10^{-7} mbar gebracht (mit Gaslast 10^{-7} mbar bis 10^{-6} mbar).

In diese bestehende Apparatur (mit Zelle 0) wurde eine neue Driftzelle (Zelle 1) eingebaut, die einen elektrodynamischen Trichter [50] an ihrem Ende besitzt, um die Ionen zu sammeln und in Richtung der Austrittsöffnung zu fokussieren. Nachdem die Messungen an Borcluster-Kationen sowie an Zinncluster-Kationen und -Anionen abgeschlossen waren, wurde Zelle 2 eingebaut. Sie ist mit flüssigem Stickstoff kühlbar und ermöglicht das Messen bei tieferen Temperaturen und gegebenenfalls das Auflösen verschiedener Isomere [32]. Durch die beiden Trichter, am Eingang sowie am Ausgang, wird die Transmission erneut erhöht.

3.1. Clusterionen-Quelle

Die Clusterquelle ist eine Variante der von Smalley et al. [51], [52] entwickelten Laserverdampfungsquelle (Abb. 3.2). Dazu verdampft man mithilfe eines Lasers die zu untersuchende Substanz zu einem Plasma in dem die Cluster gebildet werden. Dies ist in Abb. 3.3 schematisch dargestellt. Der Laser wird von vorne auf das Target durch den Skimmer fokussiert.

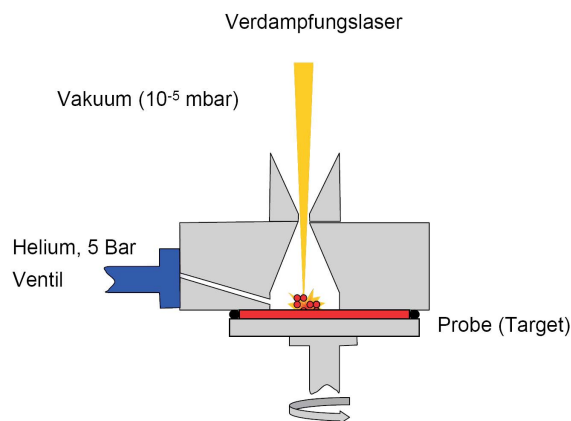


Abbildung 3.2.: Der Aufbau der Laserverdampfungsquelle im Überblick.

Das Fokussieren des Lasers erfolgt bei ausgebautem Target, da man somit den Strahlengang des Lasers auf der Rückseite der Anlage beobachten kann. Die Quelle besteht aus einer durch ein Planetengetriebe zum Rotieren gebrachten Metallscheibe. Durch ein Ventil (General Valve Corp.) wird Gas zum Kühlen (Helium mit einem Hintergrunddruck von 5 – 10 bar) zugeleitet. Im vorderen Bereich ist die Beschleunigungsregion dargestellt. Die Ionen werden hier im rechten Winkel abgelenkt und gelangen in die Driftstrecke des Flugzeitmassenspektrometers.

Die in Abb. 3.3 angegebenen Drücke herrschen jeweils während des Betriebs, sie liegen um ca. einen Faktor 10 höher als ohne Gaslast.

Das Target ist mit einer Folie des zu verdampfenden Metalls (Zinn oder Gold) beklebt. Für die Erzeugung der Borcluster wurde die Quelle in modifizierter Form verwendet (siehe 3.1.2). Der Neodym: YAG Verdampfungs-laser (*Continuum-ND 61*, zweite Harmonische: 532 nm; 30 Hz) ist durch einen Skimmer auf das Target fokussiert. Beim Auftreffen des Laserstrahls auf das Target werden die jeweiligen Metalle oder Halbmetalle verdampft. Durch das Aneinanderstoßen der verdampften Atome und Ionen im Plasma bilden sich hochenergetische Moleküle, die über Stöße mit weiteren Atomen und Ionen, durch dabei stattfindende Energieabgabe stabilisiert werden. Da die Anzahl der verdampften Atome im Plasma gering ist, wird Helium als Kühlgas zugeleitet. Die so gebildeten Cluster expandieren durch einen Skimmer in die evakuierte Quellkammer, anschließend erreichen sie den Beschleuniger des Flugzeitmassenspektrometers.

Die Intensitätsverteilung im Massenspektrum am Detektor 1 (Abb.3.1) kann durch Veränderung der Quellparameter (Gaspuls, Laser, Beschleunigungspuls des TOF-MS) beeinflusst werden. Verlängert man die Zeitspanne zwischen Gas- und Laserpuls oder verlängert man den Aufenthalt der Ionen in der Quelle durch den späteren Einsatz

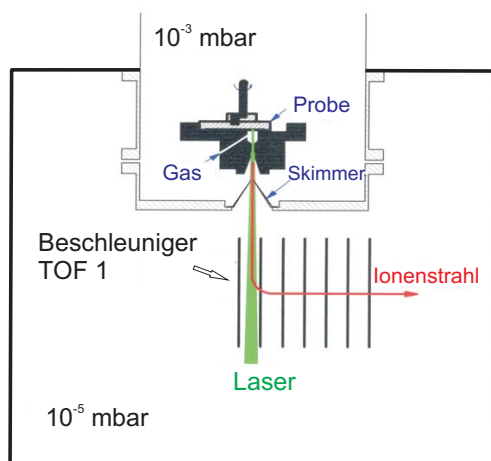


Abbildung 3.3.: Schematische Ansicht der Quelle in Betrieb.

des Beschleunigungspulses, so erhält man vermehrt größere Cluster, da eine größere Anzahl an Stößen in der Quelle erfolgt.

3.1.1. Metall-Folien-Quelle

Ein Foto des verwendeten Zinntargets ist in Abb. 3.4 gezeigt. Die aus Edelstahl bestehende Scheibe ($d = 50 \text{ mm}$), die im Probenhalter befestigt wird, ist mit einer dünnen Zinnfolie (Chempur, 99,8%, Dicke 0,5 mm) beklebt. Da die Scheibe durch das Planetengetriebe rotiert und translatiert, entstehen durch die Verdampfung charakteristische Epizykloiden. Dadurch erreicht man mit dem Laser eine maximale Fläche, die verdampft werden kann und muss das Target nicht so häufig erneuern.

3.1.2. Bor-Pulver-Quelle

Da Bor ein sehr poröses Material ist und eine zwei Zoll große Scheibe aus diesem Material nach wenigen Wochen zerbrach, wurde das Target und der dazugehörige Halter modifiziert. Der neue Rohling zum Befüllen mit Borpulver wurde aus Edelstahl gefertigt. Er besitzt einen deutlich geringeren Durchmesser (27 mm). Die Füllhöhe beträgt 6 mm. Hiermit ist es möglich, mithilfe einer Presse die Targets selbst aus Borstaub zu erzeugen. Als Klebstoff wird ca. 1 Volumenprozent Gold verwendet. Dabei presst man das Bor mit einem Druck von ca. 3750 bar ungefähr 5 Minuten lang

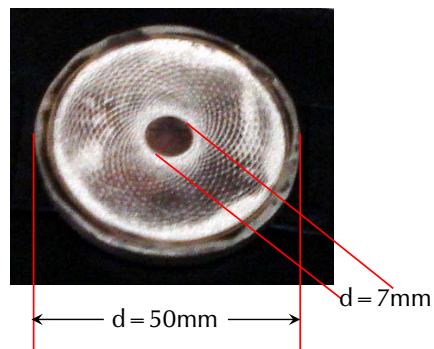


Abbildung 3.4.: Foto eines verwendeten Zinntargets nach Beschuss durch den Lasers.

in die Form. Mehr Druck verformt den Halter, so dass dieser nicht mehr eingebaut werden kann.

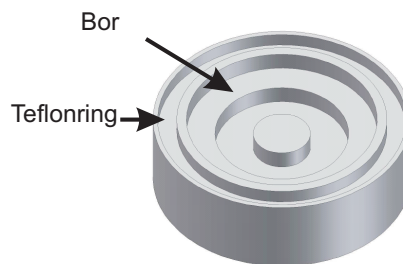


Abbildung 3.5.: Rohling eines Bortargets, $d = 27$ mm.

In Abb. 3.5 ist der Rohling des Bortargets dargestellt. In den äußersten Kreisring wird ein Teflonring eingesetzt, damit wird das Target abgedichtet. Um das Haften des Borstaubs im Target zu erhöhen wurde im Inneren eine Vertiefung angebracht.



Abbildung 3.6.: Bortargethalter, $d = 115$ mm.

Das Target wird nun asymmetrisch auf die Deckplatte montiert (Abb. 3.6), um einen möglichst großen Kreis abzufahren. Es wird mit einem Gewindestab versehen, damit es durch ein Getriebe gedreht werden kann. Um ein Verkippen des Targets zu verhindern, damit diese Quelle dicht ist und man einen Druck mit dem Kühlgas aufbauen kann, wurde es auf beiden Seiten mit Teflonringen abgedichtet. Bei den Experimenten mit Bor benötigt man einen höheren Heliumdruck in der Quellkammer als bei den Messungen mit Zinn, daher ist die Dichtheit der Quelle von größerer Bedeutung als bei den Zinnclustern. Im Gegensatz zur Metall-Folien-Quelle wird in der Pulverquelle nur ein Kreis abgefahren.

3.2. Flugzeitmassenspektrometer und Massenfilter

Im Flugzeitmassenspektrometer (time-of-flight, TOF) erfolgt die Trennung der Cluster nach unterschiedlichen Massen-zu-Ladungsverhältnissen durch deren unterschiedliche Flugzeiten. Man misst die Flugzeit t , die die Cluster der Masse m und der Ladung q bis zum Detektor benötigen. Damit kann man ihre mittlere Geschwindigkeit und das Verhältnis $\frac{m}{q}$ ermitteln. Das einfachste TOF ist ein so genanntes einstufiges Flugzeitmassenspektrometer. Es ist in Abb. 3.8 dargestellt. Es besteht aus zwei Regionen. In der einen herrscht ein elektrisches Feld, die zweite hingegen ist feldfrei. Durch diese Potentialdifferenz erhalten die Cluster beim Durchlaufen die kinetische Energie $E_{kin} = q \cdot U = \frac{1}{2}mv^2 = q \cdot E \cdot s$. Die Flugzeit t der Ionen durch ein Flugzeitmassenspektrometer der Länge $s + d$ ergibt sich aus der Zeit, die sie für die Beschleunigungsregion und feldfreie Strecke benötigen: $t = t_s + t_d = \sqrt{\frac{2sm}{qE}} + d\sqrt{\frac{m}{2qEs}}$. Diese Zeit ist proportional zu $\sqrt{\frac{m}{q}}$.

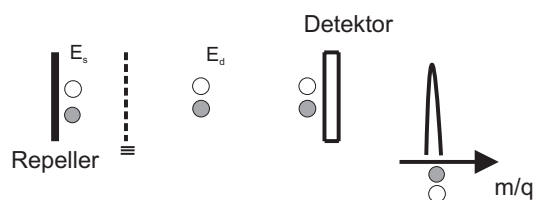


Abbildung 3.7.: Einstufiges TOF bei dem zwei Ionen gleicher Masse mit gleichen Startorten betrachtet werden.

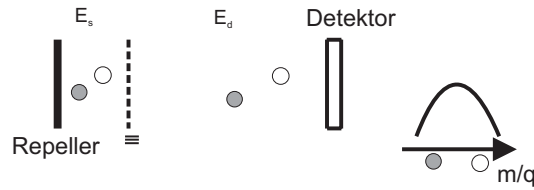


Abbildung 3.8.: Einstufiges TOF bei dem zwei Ionen gleicher Masse mit unterschiedlichen Startorten betrachtet werden.

Die Cluster erhalten in der Beschleunigungsregion entsprechend ihrer unterschiedlichen Startpositionen verschiedene kinetische Energien. Ein Ion, das sich näher am Anfang der Strecke (am Repeller) befindet, erhält eine höhere Energie als ein Ion, das sich schon weiter vom Anfang der Beschleunigungsstrecke entfernt aufhält. Somit holt das Ion, das sich am Anfang der Beschleunigungsstrecke befindet das andere ein. Um ein möglichst kompaktes Ionenpaket und damit optimale Auflösung zu erhalten, sollten alle Ionen mit dem gleichen Masse-zu-Ladungsverhältnis zur gleichen Zeit zum Detektor gelangen. Damit sich bei einer weiten Startortverteilung eine maximale Anzahl dieser Ionen am Detektor einholen, muss der Abstand des Detektors zum Ende der Beschleunigungsstrecke genau der Länge der Beschleunigungsstrecke entsprechen. Da dies technisch und vor allem räumlich schwer bzw. nicht umsetzbar ist, verwendet man ein zweistufiges TOF (zwei Beschleunigungsregionen ($E_s < E_d$)), um die kinetische Energieverteilung der Ionen mit gleichem $\frac{m}{q}$ -Verhältnis zu reduzieren. Dieses ist in Abb. 3.9 schematisch dargestellt und wurde erstmals von Wiley-McLaren [53] im Jahre 1955 veröffentlicht.

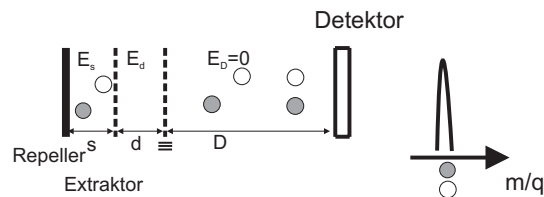


Abbildung 3.9.: Mehrstufiges TOF nach Wiley-McLaren.

Als Flugzeiten ergeben sich somit:

$$t_{ges} = t_s + t_d + t_D$$

$$t_s = \frac{\sqrt{2m}}{qE_s} \left[(qsE_s)^{1/2} \right] \quad (3.1)$$

$$t_d = \frac{\sqrt{2m}}{qE_d} \left[U^{1/2} - (qsE_s)^{1/2} \right] \quad (3.2)$$

$$t_D = \frac{\sqrt{2m}D}{2U^{1/2}}, \quad (3.3)$$

mit $U = qsE_s + qdE_d$, wobei U_0 (anfängliche Energie der Ionen) vernachlässigt wurde, da die Ionen senkrecht zur Bewegungsrichtung abgelenkt werden. Für die Auflösung des Flugzeitmassenspektrometers gilt folgende Definition: $R = \frac{m}{\Delta m}$. Als Zusammenhang zwischen Masse und Zeit ergibt sich somit: $R = \frac{t}{2\Delta t}$.

Das Vorzeichen bei der Driftzeit im ersten Teil t_s entspricht der Richtung, mit der die Ionen in das TOF eintreten.

In dem hier beschriebenen Experiment wird ein Beschleuniger verwendet, der gepulst arbeitet. Der Beschleuniger besteht aus einer Reihe von parallel angeordneten Metallplatten, die durch Widerstände und Kondensatoren miteinander verbunden sind, um einen möglichst scharfen Puls zu erhalten. An den Metallplatten ($d = 1 \text{ mm}$) sind jeweils feine Nickelnetze mit einer Transmission von 90% angebracht, um ein Durchgreifen der Felder zu verhindern. An der Repellerplatte wird eine Spannung von 4,5 kV und am Extraktor von 4 kV angelegt. Man erhält ein homogenes Feld mit geringer Feldstärke (in den ersten 30 mm der Beschleunigungsregion), welches der Ortsunschärfe der Ionen entgegenwirkt. Daran schließen sich zwei weitere Regionen an. Die folgende ist 10 mm lang, die letzte Platte liegt auf Erdpotential. Darauf folgt eine weitere 900 mm lange feldfreie Strecke bis zum Detektor (Detektor 1, siehe Abb. 3.1).

Der Massenfilter befindet sich in der feldfreien Strecke des Flugzeitmassenspektrometers. Der in diesem Aufbau verwendete ist eine Variante des von Weinkauff et al. [54] entwickelten und von Stoermer et al. [55] modifizierten Massenfilters. Er besteht aus einem Satz 0,1 mm dicker und 7 mm langer Edelstahlstreifen. An sie werden alternierende Spannungen (ca. $\pm 800 \text{ V}$) angelegt. Die Streifen werden mithilfe von Keramikabstandshaltern auseinander gehalten. Das gesamte Konstrukt ist in eine Edelstahlfassung eingebracht (siehe Abb. 3.11). Die geringen Abstände (2,5 mm) der Streifen garantieren ein starkes Feld zwischen ihnen. Unerwünschte Ionen werden an den Metallplatten entladen und können so den Massenfilter nicht passieren (siehe Abb. 3.12). Um ein Ionenpaket zu isolieren, werden die Potentiale innerhalb von $200 \mu\text{s}$ für ca. 0,5 ms auf Erdpotential geschaltet. Dadurch können die Ionen den

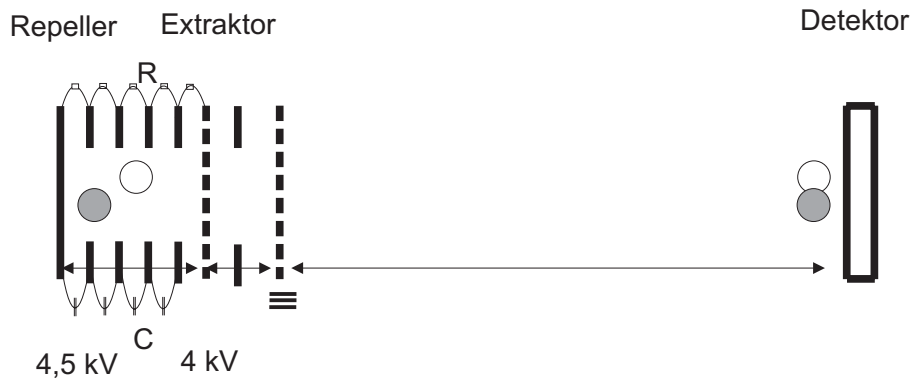


Abbildung 3.10.: Darstellung des verwendeten TOFs.

Massenfilter passieren. Man erhält nur Ionen einer bestimmten Masse, die in Richtung Detektor weiter fliegen. Die typischen Flugzeiten bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen liegen zwischen $15 \mu\text{s}$ und $50 \mu\text{s}$.

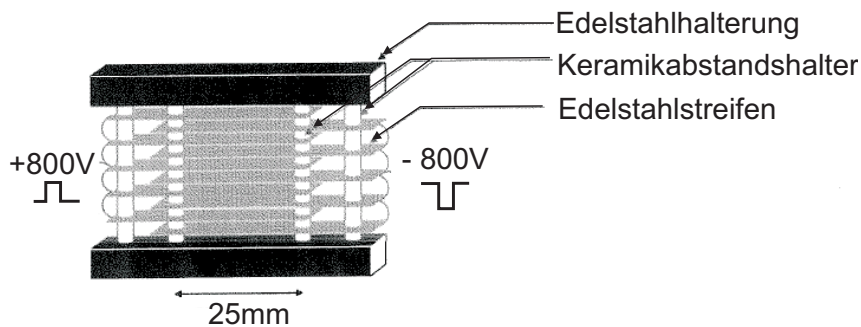


Abbildung 3.11.: Aufbau des verwendeten Massenfilters.

In Abb. 3.13 ist ein typisches Massenspektrum von Bor gezeigt. Hierbei war der Massenfilter nicht aktiv, da man alle, erzeugbaren Clustergrößen erkennen kann. Wie sich das Massenspektrum bei eingeschaltetem Massenfilter ändert, ist in Abb. 3.14 zu sehen. Man findet nur noch Cluster einer Größe wieder, die Restlichen werden nicht durchgelassen.

Um die Messung der Ionenmobilität durchzuführen, wird der Detektor 1 (vgl. Abb. 3.1) aus dem Strahlengang genommen und die Abbremsoptik hineingefahren. Die Cluster der gewünschten Masse können jetzt in die Driftzelle gelangen.

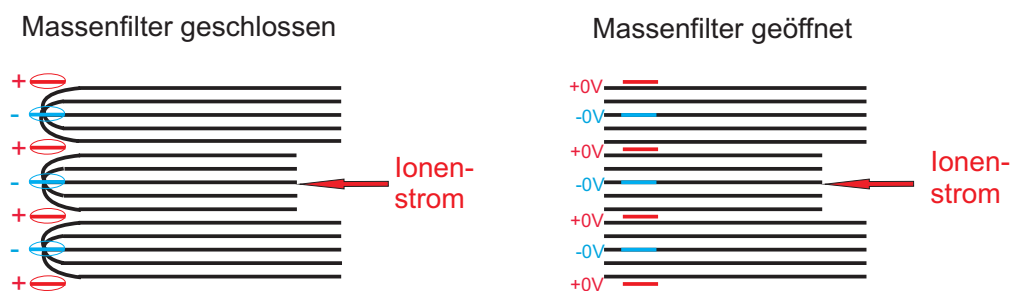


Abbildung 3.12.: Schema der Funktionsweise des Massenfilters, Edelstahlstreifen stehen senkrecht zur Papierebene.

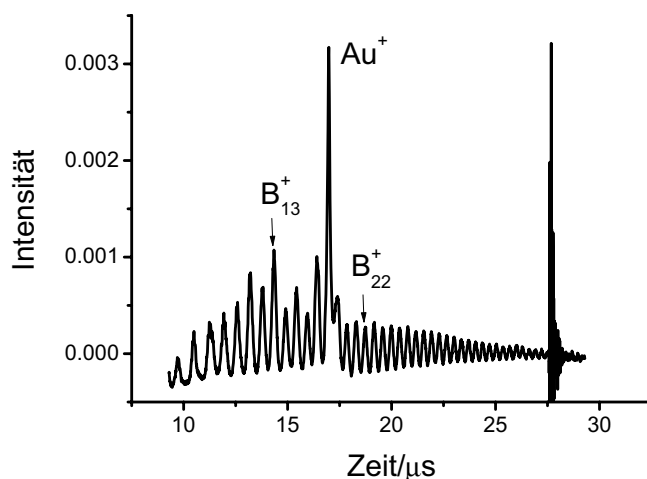


Abbildung 3.13.: Typisches Massenspektrum von Bor, bei dem Intensität gegen Flugzeit aufgetragen wurde.

3.3. Abbremsoptik und Driftzelle

Als nächstes passiert das Ionenpaket die Abbremsoptik. Hier wird die Geschwindigkeit, mit der die Cluster eines Ionenpakets in die Driftzelle gelangen, reduziert. Die Cluster erfahren in der Beschleunigungsregion eine Spannung von 4,25 keV. Träfen sie so auf das Stoßgas in der Zelle, würden sie direkt fragmentiert werden. Um diesem Prozess entgegenzuwirken werden sie in dieser Region auf 200 – 300 V elektrostatisch abgebremst. Dies ist ausführlicher in [31] beschrieben.

Das entscheidende Element der Anlage ist die Driftzelle. Es wird die Driftzeit gemessen, in der die Ionen die Driftzelle unter Einfluss eines angelegten, homogenen, elektrischen Feldes durchqueren. Typische Feldstärken liegen zwischen 2 bis $30 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$.

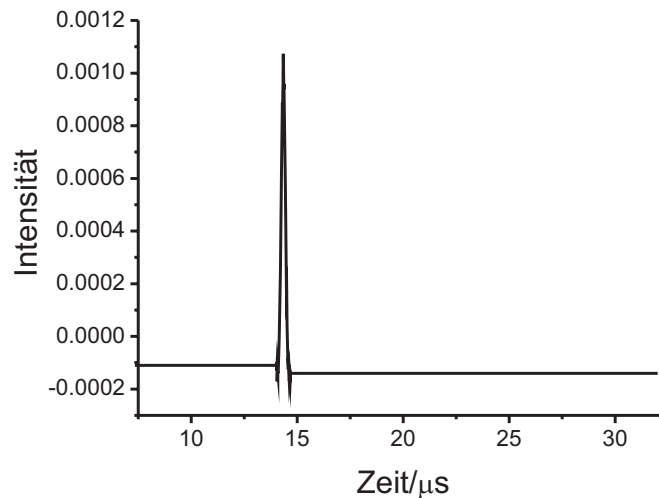


Abbildung 3.14.: Massenspektrum von B_{13}^+ mit eingeschaltetem Massenfilter.

Die Driftzelle (Zelle 1 oder Zelle 2) ist mit Helium (4 – 7 mbar) gefüllt, das als Puffergas dient. Durch die kreisförmige Öffnung (Durchmesser: 0,5 mm) gelangen die Ionen in die Driftzelle. Hier werden sie in der Thermalisierungsregion durch Stöße mit dem Puffergas Helium thermalisiert und driften durch das homogene, elektrische Feld weiter.

Eine Simulation des Ionenstroms mit dem Programm SIMION durch Zelle 0 (Driftzelle ohne Trichter) ist in Abb. 3.15 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der Ionenstrahl am Ende der Zelle deutlich aufgeweitet ist und es zu sehr großen Verlusten an Ionen kommt. Sie kollidieren mit der Wand der Zelle und erreichen die Austrittsöffnung nicht, da ihr Durchmesser 0,5 mm beträgt.

Um diese Verluste zu vermindern, wurde vor der Austrittsöffnung ein elektrodynamischer Trichter [50] eingebaut (Abb. 3.16). Dadurch verünftacht man die Intensität der nach der Zelle detektierten Ionen und ermöglicht so die Mobilität von Ionen mit deutlich geringeren Intensitäten im Primärstrahl zu bestimmen.

Der eingebaute Trichter besteht aus 10 sich verjüngenden Ringelektroden (von 10,5 mm auf 1,5 mm), die äquidistant im Abstand von 1 mm angebracht wurden. Der Trichter wird mit einer Frequenz von 1 MHz und einer Amplitude von ca. 200 V betrieben. An die Elektroden wird ein Hochfrequenzfeld mit alternierenden Potentialen an benachbarten Elektroden angelegt, wodurch ein „Pseudopotential“ erzeugt wird. Im Trichterinneren heben sich die alternierenden Potentiale auf. In der Nähe der Elektrodenoberflächen existiert jedoch ein steiler Potentialgradient. Auf diese Weise werden die Ionen durch den abnehmenden Innendurchmesser der Ringelektroden

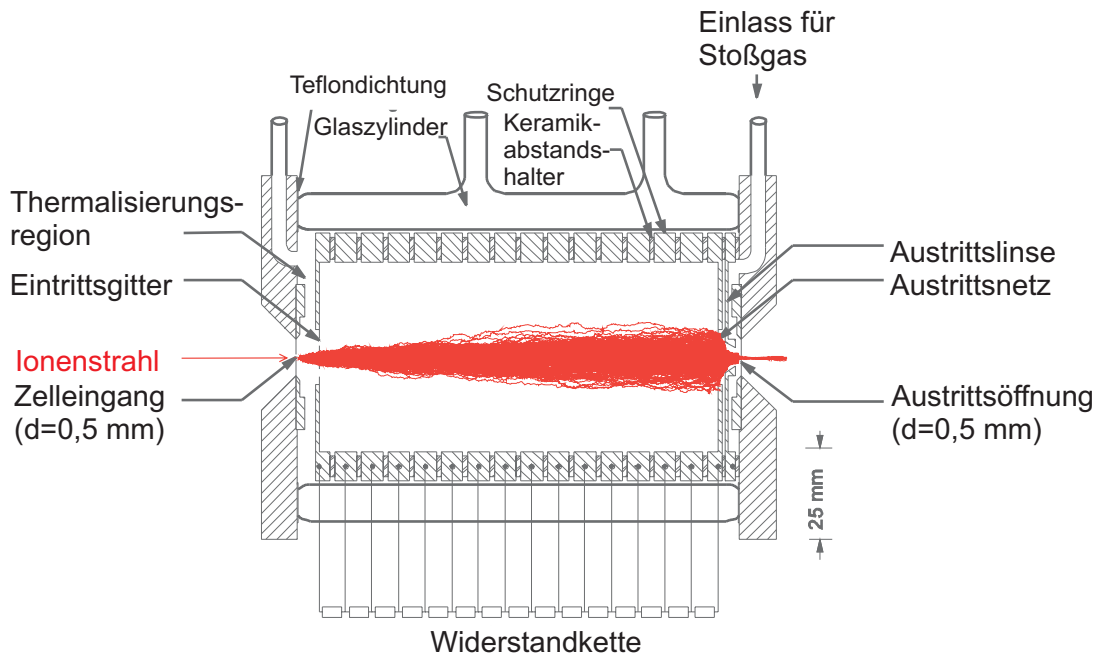


Abbildung 3.15.: Simulation des Ionenstroms in Driftzelle 0, ohne Trichter.

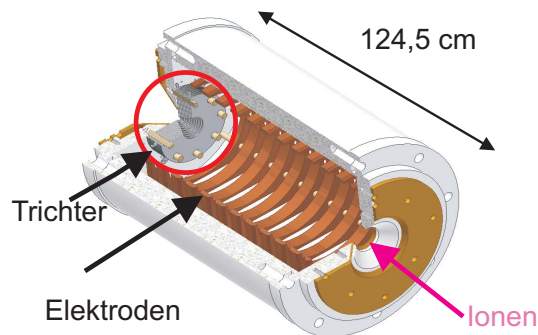


Abbildung 3.16.: Darstellung der Driftzelle 1 mit einem elektrodynamischen Trichter, die nicht kühlbar ist.

auf die Achse der Austrittsöffnung fokussiert. Zusätzlich wird an die beiden äußeren Elektroden Gleichspannung angelegt, um für eine ausreichende Transmission aus der Zelle zu sorgen.

3.4. Quadrupolmassenspektrometer

Im Experiment wird ein Quadrupolmassenspektrometer (Extrel C50 mit einem Transmissionsbereich von 0 – 4000 amu) verwendet, um einfach geladene Ionen, die die Zelle passiert haben, erneut nach Massen zu trennen. Dies stellt sicher, dass sie in der Driftzelle nicht fragmentiert sind bzw. Anlagerungsprodukte gebildet haben.

Das Quadrupolmassenspektrometer besteht aus vier parallel angeordneten zylindrischen Metallstäben, die abwechselnd auf den Potentialen, in Gl. (3.4) sowie Gl. (3.5) dargestellt, liegen. Ein ideales Feld würde man mithilfe hyperbolischer Stäbe erhalten, diese lassen sich allerdings nicht gut einbauen, so dass man durch gut zu verarbeitende zylindrische Stäbe (Abb. 3.17) das Feld näherungsweise erreicht. Das Prinzip geht auf Paul und Steinwedel [56] zurück. Ionen, die sich in Richtung der z-Achse bewegen, sind dem Einfluss eines elektrischen Feldes ausgesetzt, das aus einem Wechselfeld und einem konstanten Feld besteht:

$$\phi_0 = U - V \cos(\omega t) \quad (3.4)$$

und

$$-\phi_0 = -(U - V \cos(\omega t)), \quad (3.5)$$

mit $-\phi_0$ dem angelegten Potential an den Stäben, $\omega = 2\pi\nu$, ν der RF (Radiofrequenz), U dem elektrostatischen Potential sowie V der Amplitude der RF.

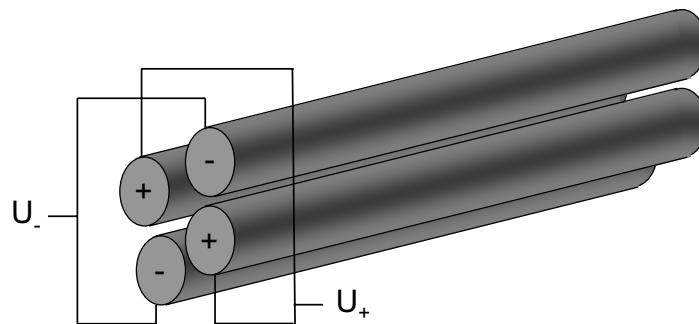


Abbildung 3.17.: Schematischer Aufbau eines Quadrupols.

Die Ionen bewegen sich im zentralen Volumen zwischen den vier Stäben. Diese Bewegung kann mithilfe der Bewegungsgleichungen beschrieben werden. Die Ionen sind

einer Zugkraft entlang der x - und y -Richtung ausgesetzt, die aus einem elektrischen Feld resultiert (Abb. 3.17). Sie wird durch folgende Gleichungen beschrieben:

$$F_x = m \cdot \frac{d^2x}{dt^2} = -ze \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (3.6)$$

und

$$F_y = m \cdot \frac{d^2y}{dt^2} = -ze \frac{\partial \phi}{\partial y}, \quad (3.7)$$

wobei ϕ eine Funktion mit dem Vorfaktor ϕ_0 ist $\phi(x, y) = \frac{\phi_0(x^2 - y^2)}{r_0^2} = \frac{(x^2 - y^2)(U - V \cos \omega t)}{r_0^2}$.

Daraus erhält man die folgenden Bewegungsgleichungen:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{2ze}{mr_0^2}(U - V \cos(\omega t))x = 0 \quad (3.8)$$

und

$$\frac{d^2y}{dt^2} - \frac{2ze}{mr_0^2}(U - V \cos(\omega t))y = 0 \quad (3.9)$$

und

$$\frac{d^2z}{dt^2} = 0. \quad (3.10)$$

Die Trajektorie eines Ions ist stabil, wenn die Werte von x und y niemals den Wert von r_0 erreichen, was bedeutet, dass die Ionen nicht die Stäbe berühren. Gl. (3.10) besitzt die triviale Lösung $v_z = \frac{dz}{dt} = \text{const.}$ Gl. (3.8) bzw. Gl. (3.9) gehen durch Substitution in die Mathieu-Gleichung über:

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} + (a_u - 2q_u \cos(2\xi))u = 0, \quad (3.11)$$

wobei u für x oder y steht. Da das Potential in x -Richtung das gegenteilige Vorzeichen der y -Richtung besitzt, erhält man:

$$\xi = \frac{\omega t}{2}, \quad a_u = a_x = -a_y = \frac{8zeU}{m\omega^2 r_0^2}, \quad q_u = q_x = -q_y = \frac{4zeV}{m\omega^2 r_0^2}. \quad (3.12)$$

Die Gleichungen geben den Zusammenhang zwischen der Zeit und dem Ort der Ionen wieder. So lange beide (x und y) kleiner als r_0 sind, können die Ionen das Quadrupol passieren. Ansonsten fliegen sie gegen die Stäbe und werden nicht mehr

detektiert. Für ein gegebenes Quadrupol ist r_0 sowie $\omega = 2\pi\nu$ konstant, U und V sind die Variablen. Für Ionen einer bestimmten Masse kann x und y während einer Zeitspanne als Funktion von U und V dargestellt werden und so die Masse während einer Messreihe eingestellt und konstant gehalten werden. Stabile Lösungen (Trajektorien, die unabhängig von den Anfangsbedingungen für alle Werte für ξ beschränkt bleiben) erhält man durch Auftragung von q_u gegen a_u , dem so genannten Stabilitätsdiagramm (Abb. 3.18). Die blau umrandeten Flächen geben die in x -Richtung, die rot umrandeten die in y -Richtung stabilen Trajektorien an. Nur in Bereichen der Überlappung der beiden Flächen (gelb unterlegt) erhält man vollständig stabile Trajektorien. In diesen stabilen Bereichen sind die Werte von U und V sowie von x und y immer echt kleiner als r_0 . Normalerweise wird der stabile Bereich I um die x -Achse in Experimenten verwendet. Man wählt ihn, da er am größten ist und man geringe Spannungen benötigt.

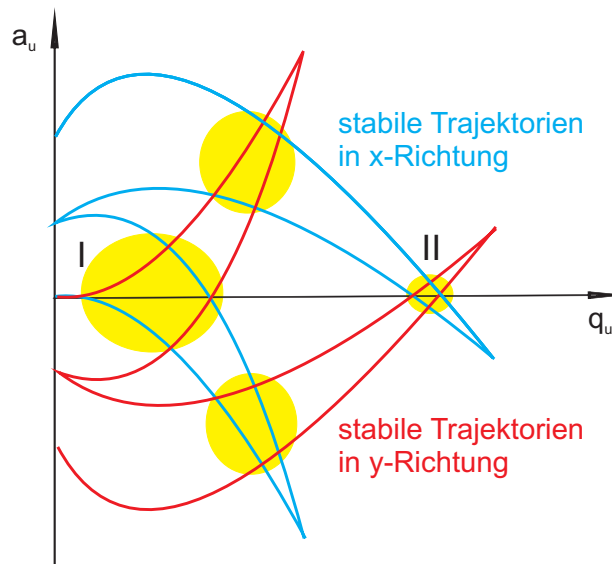


Abbildung 3.18.: Stabilitätsdiagramm.

Dies kann auch durch Resubstitution aus Gl. (3.12) an den folgenden Gleichungen verdeutlicht werden: $a_u = \frac{8zeU}{m\omega^2r_0^2}$ und $q_u = \frac{4zeV}{m\omega^2r_0^2}$. Diese Gleichungen können zu

$$U = a_u \frac{m\omega^2r_0^2}{z} \frac{1}{8e} \quad (3.13)$$

sowie

$$V = q_u \frac{m \omega^2 r_0^2}{z 4e} \quad (3.14)$$

umgeformt werden. Die jeweiligen letzten Faktoren sind konstant, da bei einem festen ω gearbeitet wird. Bei dem hier verwendeten Quadrupol sind folgende Parameter gegeben: ein Stabdurchmesser von 9,5 mm, eine Stablänge von 20 cm sowie einer RF-Amplitude von 8 kV mit 0,88 MHz und Werte für U und V von 100 – 1000 V. Schaut man nun den in Abb. 3.18 mit I gekennzeichneten Bereich in U - und V -Koordinaten an, so erhält man Abb. 3.19. In U , V -Koordinaten bedeutet eine Änderungen im $\frac{m}{q}$ -Verhältnis für die Dreiecksfläche (Abb. 3.19), dass sich von einer zur anderen Masse die Kantenlängen der Dreiecke proportional zueinander ändern. Die dargestellte Scanlinie, die sich zum Durchfahren eines gewünschten Massenbereichs ergibt, durchläuft die einzelnen Stabilitätsbereiche der jeweiligen Massen. Durch Variation von U und V , bei konstantem Verhältnis der beiden, ist zu jedem Zeitpunkt jeweils nur eine Masse stabil (möglichst nahe an den Spitzen der Dreiecke; befindet man sich allerdings an dieser, wird nur eine Masse transmittiert, siehe rot gepunktete Linie in Abb. 3.19). Bei abnehmendem Verhältnis von U und V steigt die Empfindlichkeit des Spektrometers. Man muss einen Kompromiss finden, da die beiden kritischen Größen Massenauflösung und Empfindlichkeit sich gegenläufig verhalten.

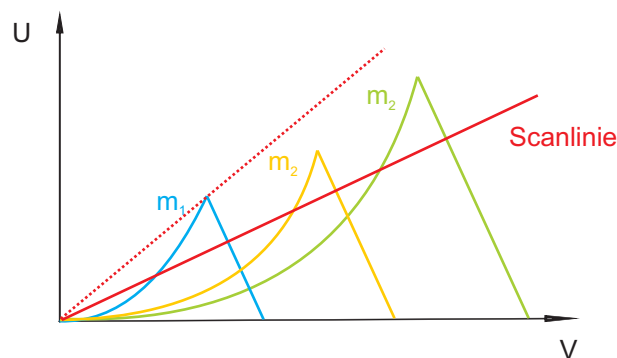


Abbildung 3.19.: U-V-Diagramm zur Veranschaulichung der Funktionsweise eines Quadrupolmassenspektrometers.

Ein Massenscan stellt somit eine Variation von U und V da, wobei $\frac{U}{V}$ konstant bleibt.

3.5. Detektor

Der in diesem Experiment verwendete Ionendetektor ist ein so genannter Channeltron-Detektor (Extrel, Model 402A). Er ist ein kontinuierlicher Elektronenvervielfacher. Das aus hochdotiertem Bleiglas bestehende Channeltron besitzt eine gebogene, post-hornartige Form (Abb. 3.20). Es funktioniert nach dem Prinzip der Sekundärelektronenemission und des Elektronenvervielfachers. Die innere Kanaloberfläche des Channeltrons ist halbleitend beschichtet. Es wird eine Potentialdifferenz von 2 kV zwischen den beiden Enden des Channeltrons angelegt. Dadurch wird ein kontinuierliches Beschleunigungsfeld erzeugt. Das auftreffende Elektron oder Ion kann auf der Kanaloberfläche weitere Elektronen auslösen, die im Trichter beschleunigt werden. Dieser Vorgang tritt bei jedem Stoß eines Elektrons mit der Wand auf, so dass das anfänglich eintretende Signal bis zu 10^8 -fach verstärkt wird. Bei Betrieb mit Anionen liegen an der Konversionsdynode +8 kV an, somit erzeugen positive Teilchen Elektronen an den Oberflächen des Detektors.

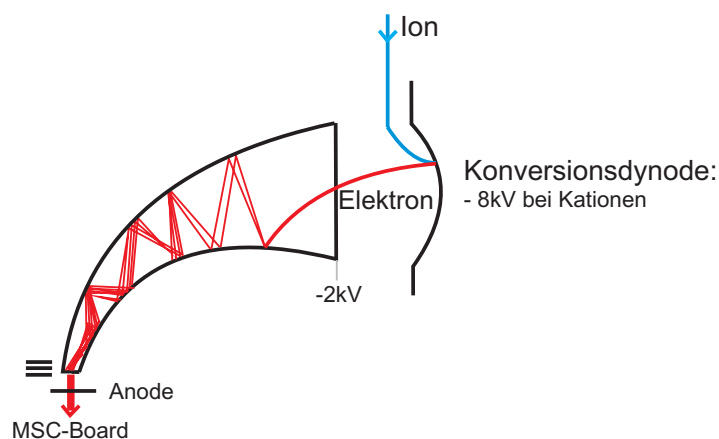


Abbildung 3.20.: Schematische Darstellung des Channeltron-Ionendetektors.

Das Signal des Detektors wird an ein *EG&G* MCS-Board (*multi-channel-scaler*) weitergeleitet und um dort die Ankunftszeit der Ionen zu registrieren (Auflösung: $2 \mu\text{s}$). Das MCS-Board wird synchron zum Abbremspuls gestartet. Diese wird mit einem Computer ausgelesen, danach wird an die Ankunftszeitverteilung, eine Gaußfunktion angepasst. Mithilfe ihres Maximums lässt sich daraus der experimentelle Stoßquerschnitt bestimmen (vgl. Abb. 2.2).

4. Borcluster-Kationen

4.1. Einleitung

Bor bildet in der Natur viele verschiedene komplexe Kristallstrukturen aus, die die Vielfalt des im Periodensystem der Elemente (PSE) direkt benachbarten Kohlenstoff deutlich übersteigt. Zwei dieser Strukturen enthalten stark gebundene Iko-saeder als Einheiten: das α -rhomboedrische und das β -rhomboedrische Bor. Die β -rhomboedrische Modifikation ist die thermodynamisch stabilste. Die dominante Struktureinheit vieler Modifikationen ist der charakteristische B_{12} -Iko-saeder [57]. Ein Problem beim Verstehen und Erforschen elektronischer und struktureller Eigenschaften auf einer fundamentalen Ebene ist das exakte Berechnen von elektronischen Strukturen vor allem bei Systemen mit vielen Elektronen. Aus dieser Sicht ist Bor mit seinen drei Valenzelektronen bzw. mit seinen insgesamt 5 Elektronen ein sehr geeignetes System, um solche Untersuchungen durchzuführen. Außerdem sind Borcluster und Cluster, die viele Boratome enthalten, aus materialwissenschaftlicher Sicht interessant. Es handelt sich hierbei zum Beispiel um ein Material, das wegen seiner hohen Energiedichte und des geringen Gewichts als Raketentreibstoff diskutiert wird [23, 37, 58–64]. Bor besitzt strukturelle, elektronische und thermoelektronische Eigenschaften, die einen weiten Bereich im Vergleich zu anderen Elementen abdecken können. Gründe für die Ausbildung starker chemischer Bindungen zwischen Bor und anderen Elementen ist der Elektronenmangel im p-Orbital und der geringe kovalente Radius. Daher sind auch Borane, Borhydride und Metall-Bor-Verbindungen besser bekannt als das Element selbst. Über Borcluster ist bisher nur sehr wenig bekannt. Seit mehr als 20 Jahren werden Experimente an massenselektierten Borclustern durchgeführt. Ein erstes Massenspektrum sowie Stoßquerschnitte der Cluster in einem Größenbereich von zwei bis acht Atomen in Abhängigkeit der Kollisionsenergien mit Xenon wurden bereits 1987/1988 von Hanley et al. [59] gemessen. Sie verwendeten ein isotopenreines aus Bor-11 bestehendes Target. Der stabilste Cluster in diesem Größenbereich besitzt fünf Atome. Auffällig ist weiterhin die relativ geringe Intensität des 9-atomigen sowie des 12-atomigen Clusters. Der größte Cluster, der erzeugt wurde, ist das B_{20}^+ . Des Weiteren wurden Stoßquerschnitte der Cluster in einem Größenbereich von zwei bis acht Atomen in Abhängigkeit der Kollisionsenergien (5, 10, 20 eV) mit Xenon bestimmt. Dabei ist zu erkennen, dass B_3^+ , B_4^+ sowie

B_5^+ ähnliche CID-(Collision Induced Dissociation) Schwellenwerte und ähnliche Querschnitte aufweisen, während B_2^+ einen deutlich niedrigeren Schwellenwert und einen größeren Querschnitt besitzt. Die Dissoziationsschwelle für B_6^+ und B_7^+ sind mit dem Wert des B_5^+ vergleichbar.

Es wurde erst durch die Weiterentwicklung der experimentellen Methoden möglich, Strukturen von Clustern zu bestimmen. Viele Eigenschaften von Borcluster-Anionen wurden von Wang et al. [63, 64] seit 2002 untersucht. Sie haben mithilfe einer Kombination aus Photoelektronenspektroskopie und Quantenchemie die Strukturen für anionische Cluster bis zu einer Größe von 15 Atomen bestimmt. Es werden Photoelektronenspektren mit verschiedenen Anregungswellenlängen aufgenommen, aus ihnen erhält man Bindungselektronenenergien der zu untersuchenden Cluster. Um Strukturinformationen zu erhalten werden für Kandidatstrukturen Photoelektronenspektren simuliert und mit den gemessenen Spektren verglichen.

Die zweidimensionalen Strukturen in diesem Bereich bestehen aus Dreiecken und Vierecken, die häufig gekrümmt und teilweise gewellt sind. Dieser Effekt kann durch die kürzeren Bindungsabstände im Randbereich erklärt werden, da die Atome hier, bedingt durch die geringere Koordinationszahl, stärkere Bindungen ausbilden.

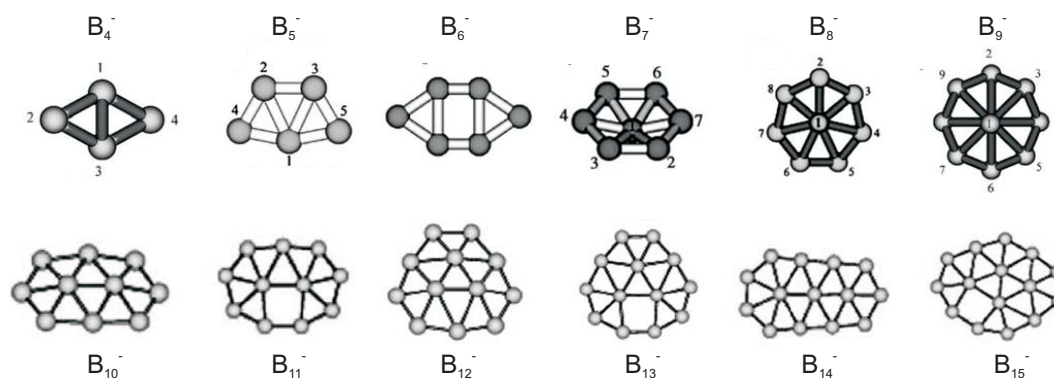


Abbildung 4.1.: Strukturen der Borcluster-Anionen aus [63].

Das Trimer des Anions besitzt D_{3h} Symmetrie. Anionen mit vier Atomen besitzen (Vgl. Abb. 4.1), wie die Kationen auch, eine rhomboedrische Struktur. Das Pentamer besitzt eine Struktur, die aus drei kantenverknüpften Dreiecken (C_{2v} Symmetrie) aufgebaut ist. Auch das nächst größere Borcluster-Anion besitzt eine planare Struktur. Es ist ein gestauchtes Sechseck (D_{2h}). Das Heptamer besitzt eine quasiplanare Struktur, ein Sechseck, das ein Atom in der Mitte, das sich außerhalb der Ebene des Sechsecks befindetet, besitzt, somit hat es C_{6v} Symmetrie. Auch die B_8^- -

und B_9^- -Strukturen basieren auf einem Ring mit einem Zentralatom, das leicht aus der Ebene der übrigen Atome herausragt. B_{10}^- und B_{11}^- haben zwei Zentralatome, B_{12}^- besitzt drei Zentralatome. Man kann bei den Anionen das typische Strukturmotiv des im Bulk auftretenden Ikosaeder nicht beobachten. Die Struktur des B_{13}^- und B_{14}^- besitzen ebenfalls drei Zentralatome. Das B_{15}^- weist eine quasiplanare Struktur auf, bei der vier Atome in der Mitte angeordnet sind. Des Weiteren wurde von Kiran et al. [37] experimentell gezeigt, dass B_{20}^- als planares Isomer vorliegt und nicht als das energetisch sehr ähnliche regelmäßig zylindrische, das aus zwei übereinander liegenden 10-Ringen besteht.

Ciuparu et al. [65] haben 2004 die ersten einwandigen Bor-Nanoröhren hergestellt. Sie haben BCl_3 mit H_2 an einem *Mg-MCM-41*-Katalysator [66] reagieren lassen. Daraus entstanden mittels Elektronenmikroskopie charakterisierte Bor-Nanoröhren mit einem Durchmesser von ca. 3,5 nm.

Daher kann vermutet werden, dass Borcluster ab einer gewissen Größe **zylindrische** Strukturen besitzen sollten.

Erste Rechnung an neutralen Borclustern und Borcluster-Anionen wurden von Ray et al. [60] an Systemen in einem Größenbereich von 2 bis 8 Atomen bereits 1992 durchgeführt. Sie berechneten mithilfe von ab initio Rechnungen (MP4) Gleichgewichtsabstände, Fragmentationsenergien sowie totale Energien. Im gleichen Jahr wurden ebenfalls ab initio gestützte Rechnungen zu Stabilitäten und Geometrien von Kato et al. [67] in einem Bereich von 2 bis 12 Atomen veröffentlicht. Im Anschluss wurden weitere DFT gestützte Rechnungen mit LDA (local density approximation) von Boustani [58] bis zu 14-atomigen Borcluster-Kationen (Vgl. Abb. 4.2) durchgeführt.

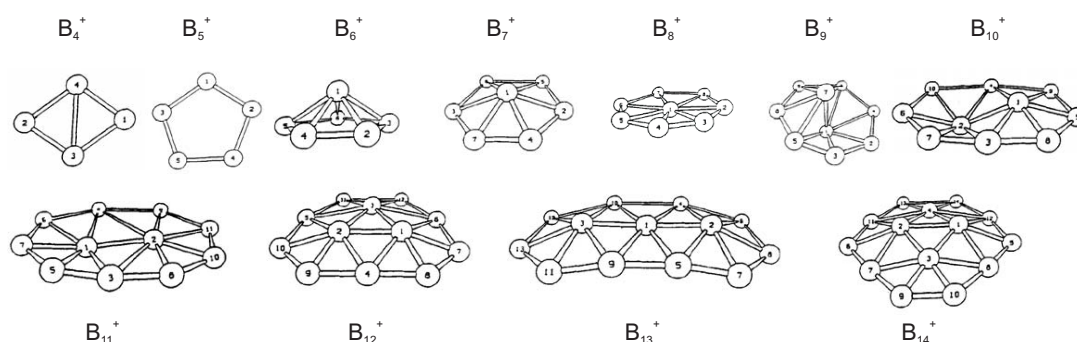


Abbildung 4.2.: Strukturen der Borcluster-Kationen aus [58].

Die beiden Atome des Dimer-Kations besitzen nach den Rechnungen von Boustani [58] einen Abstand von 1,81 Å. Das Trimer besitzt D_{3h} Symmetrie und die Atome haben einen geringeren Abstand (1,587 Å) als der des Dimers. Beim Tetramer kommt es wegen des Jahn-Teller-Effekts zu einer Symmetrierniedrigung (von D_{4h} zu D_{2h}) und einem Abstand der sich an der kürzeren Diagonale gegenüberliegenden Atome von 1,99 Å, die anderen Abstände entsprechen denen des B_3^+ . Beim Pentamer wurde eine Struktur mit D_{5h} Symmetrie gefunden. Bei B_6^+ sind innerhalb von vier Zehnteln eV drei Strukturen zu finden. Hier taucht zum ersten Mal eine dreidimensionale, pyramidale Struktur (mit einem Pentagon als Grundfläche) als globales Minimum auf (siehe Abb. 4.2). Die Struktur eines verzerrten Oktaeders liegt 0,34 eV höher. Eine zweidimensionale Struktur eines Sechsecks mit D_{2h} Symmetrie liegt sogar 0,38 eV relativ zum GM höher. Wieder eine dreidimensionale Struktur mit einer sechseckigen Grundfläche wird für das Heptamer favorisiert. Für B_8^+ erhält man ein verzerrtes Heptagon mit einem Zentralatom mit C_{2v} Symmetrie. Man erhält diese Struktur aus der des neutralen Oktamers (D_{7h}) durch Verzerrung wegen des Jahn-Teller-Effekts, da man ein Elektron aus dem doppelt besetzten HOMO des Triplet Grundzustandes entfernt. Der Aufbau der von Boustani vorhergesagten Struktur des B_9^+ kann als doppelt überkapptes Heptagon beschrieben werden, wobei sich eines der Atome über der Ebene in der das Heptagon liegt und sich das andere unterhalb dieser Ebene befindet. Die dreidimensionale heptagonale Bipyramide ist 0,45 eV ungünstiger. Für die nächste Clustergröße (B_{10}^+) ist die Minimumstruktur erneut eine quasiplanare, die aus einem Dimer, das von acht weiteren Atomen umgeben ist, besteht. Auch für das B_{11}^+ findet Boustani eine quasiplanare Struktur. Sie besteht aus einer Kombination eines Pentagons und eines Hexagons, die ein gemeinsames Atom besitzen. Das energetisch günstigste Isomer von B_{12}^+ ist ein quasiplanares mit C_{3v} Symmetrie. Der Ikosaeder ist laut ihrer Rechnungen 1,94 eV ungünstiger! Auch beim B_{13}^+ ist die quasiplanare Struktur mit C_{2v} Symmetrie 1,03 eV günstiger als die dreidimensionale. Für die letzte von ihm berechnete Clustergröße, das B_{14}^+ , findet Boustani erneut eine quasiplanare Struktur, die ebenfalls C_{2v} Symmetrie besitzt. Boustani sagt somit durch seine Rechnungen quasiplanare Strukturen der Borcluster-Kationen in einem Größenbereich von 9-14 Atomen voraus.

Weitere Rechnungen wurden von Ricca et al. [68] mit DFT/B3LYP-Verfahren zu Strukturen der Borcluster-Kationen im gleichen Größenbereich durchgeführt. Sie verwenden Dichtefunktionaltheorie zur Abschätzung der Stabilität unterschiedlicher Isomere im Größenbereich von 2 bis 14 Atomen. Es wurden identische Struktur motive gefunden. Generell sind die Gleichgewichtsabstände kürzer als die in den Rechnungen von Boustani. Für $n = 6, 10$ (siehe Abb. 4.3) ergeben sich jeweils andere Minima, bzw. beim B_8^+ wurde nur eine leicht verzerrte Struktur gefunden. Beim B_6^+ wird einer planare Struktur gefunden, bei B_{10}^+ liegen beide Atome, die sich in der Mitte befinden, in einer Ebene über den anderen. Die Struktur des B_{13}^+ kann von der des B_{12}^+ abgeleitet werden. Bei den restlichen Clustern kann die von Boustani vorhergesagte

Struktur bestätigt werden. Es gibt nur geringe Differenzen in den Vorhersagen der einzelnen Strukturen, die unterschiede können meist auf Verzerrungen zurückgeführt werden.

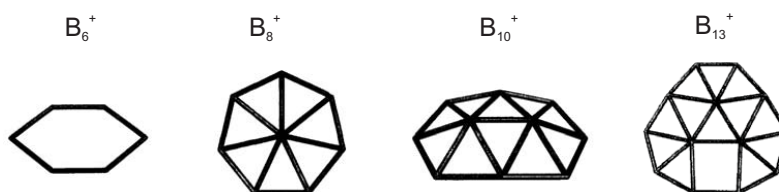


Abbildung 4.3.: Minimumstrukturen der in [68] berechneten Borcluster-Kationen, die sich von den Rechnungen von Boustani aus [58] unterscheiden.

2000 widmeten sich Fowler et al. [69] mithilfe von DFT-Rechnungen der Stabilität des B_{13}^+ und seinen Isomeren. Auch hier konnte die zuvor gefundene Struktur von Boustani und Ricca et al. als globales Minimum gefunden werden. Strukturen erster größerer Borcluster wurden 2007 von Szwacki [70] am B_{80} -Fulleren mittels ab initio Methoden vorhergesagt. Auch hier zeigt sich, dass von den Rechnungen ein Strukturwandel bei größer werdender Boratomanzahl im Cluster zu erwarten ist. Wann dieser stattfindet, gilt es nun experimentell zu klären!

4.2. Quantenmechanische Betrachtungen

Geometrien von Modellstrukturen für die Borcluster-Kationen wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. R. Ahlrichs von Dr. N. Crawford mithilfe von Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Rechnungen optimiert. Wie schon aus früheren Veröffentlichungen [63] bekannt, beinhaltet die Ermittlung der energetisch günstigsten Strukturen der Borcluster-Kationen viele verschiedene Probleme, die unter anderem am B_{13}^+ [58, 68, 69, 71] sowie am B_{20} [37, 72] exemplarisch gezeigt wurden. Die elektronischen Strukturen zeigen häufig Multireferenzcharakter, dies macht verlässliche Rechnungen für Systeme mit mehr als 20 Boratomen sehr aufwändig. Ebenfalls problematisch sind die außergewöhnlichen Geometrieigenschaften, die die Anzahl der möglichen Strukturen erhöhen, das zentrale Problem ist somit, aus der Vielzahl lokaler Minima das globale Minimum (GM) zu finden. Prinzipiell findet man viele lokale Minima, kann aber nicht sagen, wann man das GM erreicht hat, bzw. ob man es

überhaupt gefunden hat. Man benötigt eine Methode, die tolerant gegenüber Multi-referenzfällen und effizient ist. Dies bietet, wie hier verwendet, DFT/BP-86, welche zuverlässige Strukturdaten liefert [41–43]. Somit wurde folgende Strategie gewählt: Ein erster Satz von Strukturen wird mithilfe eines genetischen Algorithmus für neutrale Cluster berechnet [38, 39]. Es wurde mit einer Population von 28–32 Strukturen gearbeitet, wobei die Anzahl der Kinder die Hälfte der Populationsgröße beträgt, die andere Hälfte bilden die energetisch günstigsten aus der Elterngeneration. Das Verfahren wird als konvergiert betrachtet, wenn die energetisch niedrigste Struktur (ca. die energetisch nächsten 15 Strukturen) für 10 sowie die höherer Energie für fünf Generationen konstant bleiben. Es wurden ungefähr 100 Generationen erzeugt, d.h. 1000 bis 2000 Geometrieoptimierungen pro Clustergröße durchgeführt. Für Testfälle wie B_6 oder B_{12} konvergiert der genetische Algorithmus sehr schnell (nach 20 bis 40 Generationen). Allerdings waren für größere Cluster (B_{16} , B_{20} , B_{24}) auch nach 80 Generationen noch keine der energetisch günstigen Strukturen gefunden. Um die Konvergenz zu beschleunigen, wurden der Startpopulation bereits optimierte Strukturen, bestehend aus Doppel- oder Dreifachbändern, quasiplanare (QP) Strukturen, sowie zylindrische Strukturen (CL), die aus zwei bis vier Ringen bestehen, zugefügt. Dies liefert dem genetischen Algorithmus die typischen Struktur motive, die sowohl aus früheren Veröffentlichungen als auch aus den ersten Testrechnungen resultieren. Leider garantiert dies nicht, dass man die Struktur des GMs gefunden hat, allerdings wurden alle bisher veröffentlichten sowie zusätzliche Strukturen gefunden. Dies ist zumindest ein Indiz dafür, dass man das GM gefunden haben könnte. Die letzte Population des genetischen Algorithmus wird erneut (mit der größeren def2-TZVPP [44] Basis) geometrieoptimiert, unter Verwendung des besseren TPSS Funktional [45] und der gewünschten Ladung. Alle Rechnungen wurden mit dem TURBOMOLE Programmpaket und die nicht-hybrid DFT mit dem RI-DFT Modul des Rechenpakets durchgeführt [46, 47] ¹. Es sind die jeweiligen günstigsten 30 Strukturen im Laufe der Durchführung einer GM-Suche unter wiederholter Anwendung des genetischen Algorithmus der einzelnen Generationen des B_{12}^+ in Abb. 4.4 dargestellt. Ändert sich die Energie von einer zur nächsten Generation nicht, so bleibt die vorhandene Struktur auch in dieser Generation bestehen. Die GM-Struktur (Test-Struktur 6) wurde nach dem Durchlauf von 6 Zyklen gefunden. Insgesamt kann man der Abbildung entnehmen, dass die Energien mit einer zunehmenden Anzahl an Zyklen bis zur Konstanz abnimmt.

Rechnungen liefern im Allgemeinen strukturelle Parameter zuverlässiger als Energien. Deswegen berücksichtigen wir im folgenden auch Strukturen, die wenige Zehntel eV über dem des GM liegen. Es lassen sich daher alleine aus Rechnungen nur schwer Strukturen vorhersagen. Um die vorgeschlagenen Kandidatstrukturen zu bestätigen

¹Fermi smearing (teilweise Orbitalbesetzung) wurde mit einer anfänglichen Besetzung verwendet, die keinem Singulett entsprach, um die künstliche α - β Spin Symmetrie aufzuheben und zusätzlich Relaxation in höhere Spinzustände während der Suche des GMs zu erlauben.

oder auszuschließen, werden ihre Stoßquerschnitte mit den auf Ionenmobilitätsmessungen basierenden experimentellen Werten verglichen [15, 22]. Daraus kann man, als Kombination von Rechnungen und Messungen zuverlässigere Aussagen treffen.

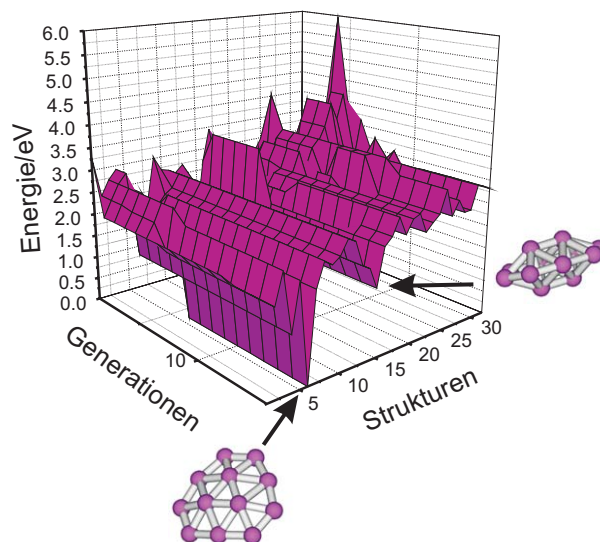


Abbildung 4.4.: Darstellung der Energien der jeweils 30 günstigsten Strukturen für unterschiedliche Generationen am Beispiel der B_{12}^+ , nach 15 Generationen erkennt man bereits gute Konvergenz.

4.3. Experimentelle Ergebnisse

4.3.1. Massenspektrum der Borcluster-Kationen

Das hier verwendete Target für die Laserverdampfungsquelle ist ein Pressling aus Bor. Um die Stabilität des Targets zu erhöhen, wurde dem Borstaub Spuren von Gold beigemischt. Das Gold stört die Messungen der Mobilitäten von Bor jedoch nicht, obwohl es mit einer Masse von 197 amu dem des B_{18} entspricht. Allerdings weisen die beiden, bedingt durch ihre unterschiedlichen Atomanzahlen ($m(Au_1) = m(B_{18})$), deutlich unterscheidbare Driftzeiten auf.

In Abb. 4.5 ist ein typisches Massenspektrum, das am Detektor 1 aufgenommen wird (vgl. Abb. 3.1), dargestellt. Es gelang Borcluster-Kationen in einem Größenbereich

von 8 – 42 Atomen zu erzeugen. Über die Intensitäten des B_{18}^+ lässt sich leider keine Aussage treffen, da es, wie oben schon erwähnt, mit der Masse des Goldes zusammenfällt. Man erhält somit einen überproportional intensiven Peak. Zu Beginn steigen die Intensitäten der jeweiligen Cluster bis zu einer Größe von 17 Atomen an, ab einer Größe von 19 Atomen kann man eine exponentielle Abnahme beobachten. Als besonders stabile Cluster treten die ungeradzahigen Größen 11, 13, 15 und 17 auf. Hierbei besitzt absolut gesehen B_{13}^+ die größte Intensität. Besonders gering sind die Intensitäten hingegen bei den geradzahigen Clustern wie B_{14}^+ und B_{16}^+ .

Messungen, bei denen die jeweiligen Driftzeiten bestimmt wurden, konnten nur in einem Größenbereich zwischen 12 und 37 Atomen durchgeführt werden. Bei einer geringeren Anzahl als 12 Atome kamen keine Cluster durch die Driftzelle. Womöglich sind die kleinen Borcluster-Kationen zu leicht, um durch die mit Stoßgas gefüllte Zelle zu gelangen. Bei Clustern, die größer als B_{37}^+ sind, ist die Intensität im Primärstrahl zu gering, als dass man sie in ausreichender Anzahl nach der Driftzelle detektieren könnte.

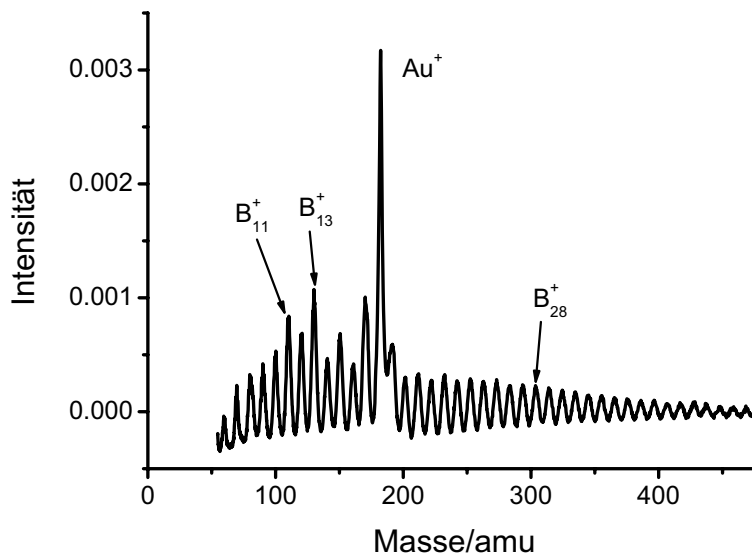


Abbildung 4.5.: Darstellung eines charakteristischen Massenspektrums der Borcluster-Kationen.

Um den Querschnitt der berechneten Modellstrukturen Ω_{calc} zu erhalten und sie mit Ω_{exp} vergleichen zu können, wurde das „Exact Hard Spheres Scattering“ Modell [10] verwendet. Der Kollisionsradius von Bor mit Helium ist der einzige Parameter, den man dazu anpassen muss. Wir kalibrierten ihn an B_{13}^+ , dessen Struktur wohlbekannt ist [63, 68, 69, 73] und diese ist in unseren Rechnungen um 0,83 eV stabiler als das nächste Isomer (siehe Abb.4.6). Die Mobilitätsmessungen liefern einen Querschnitt

von $66,7 \text{ \AA}^2$, durch Anpassung erhält man damit einen Radius von $r = 2,732 \text{ \AA}$ (minimaler B-He-Abstand). Der Querschnitt der Cluster kann typischerweise mit einem apparativ bedingten Fehler von 1-2 % bestimmt werden.

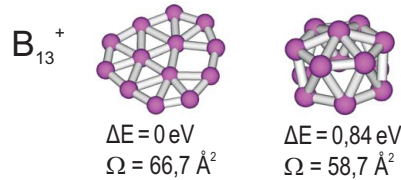


Abbildung 4.6.: Energetisch günstigste Strukturen für B_{13}^+ .

4.3.2. Stoßquerschnitte im Bereich von B_{12}^+ bis B_{25}^+

Stoßquerschnitte erhält man aus den Mobilitäten und diese ermittelt man aus den experimentellen Daten anhand der Steigung der Ausgleichsgeraden (Kapitel 2 Abb. 2.2). Der Stoßquerschnitt ist im Folgenden die relevante Größe, daher ist wegen der Übersichtlichkeit in Tab. 4.1 nur dieser Fehler angegeben. Er setzt sich aus dem Fehler bei der Anpassung der Geraden an die Messwerte und dem statistischen Fehler (Differenz der jeweiligen Messreihen) zusammen. Systematische Fehler bei Druck-, Temperatur- und Spannungsmessungen betragen maximal 2%. Sie spielen für den Vergleich der experimentellen Querschnitte mit den berechneten Test-Strukturen aber keine Rolle, weil der effektive Radius an einer bekannten Struktur kalibriert wird. Bei allen anderen Werten sind jeweils die Mittelwerte ohne Fehler dargestellt. Um die Stoßquerschnitte in Tab. 4.1 zu berechnen, erhält man aus der Geradensteigung mithilfe von Gl.(2.8) die Mobilität und daraus unter Verwendung von Gl.(2.25) den Stoßquerschnitt. Da Steigung und Ionenmobilität direkt proportional zueinander sind, nimmt mit zunehmender Steigung auch die Mobilität zu. Der Stoßquerschnitt ist über Gl.(2.25) umgekehrt proportional zur Ionenmobilität, so dass die Querschnitte mit steigender Atomanzahl ebenfalls steigen. Dieser allgemeine Trend wird jedoch im Größenbereich zwischen 20 und 22 Atomen unterbrochen. Hier nimmt der Querschnitt von einer zur nächsten Größe von B_{21}^+ nach B_{22}^+ nicht zu! Dies deutet auf einen Wandel in der Struktur in diesem Größenbereich hin!

Tabelle 4.1.: Gemessene Mobilitäten für Borcluster-Kationen für die Größen 12-25 mit dazugehörigen Stoßquerschnitten.

Größe	Steigung	Mobilität	Stoßquerschnitt mit Fehler
	$\frac{\text{mbar}}{\mu\text{s}\cdot\text{V}}$	$\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$	\AA^2
12	$8,67 \cdot 10^{-5}$	8,53	$63,6 \pm 1,9$
13	$8,25 \cdot 10^{-5}$	8,14	$66,7 \pm 0,9$
14	$7,97 \cdot 10^{-5}$	7,86	$69,0 \pm 1,8$
15	$7,92 \cdot 10^{-5}$	7,80	$69,4 \pm 2,6$
16	$7,79 \cdot 10^{-5}$	7,66	$70,6 \pm 0,8$
17	$7,55 \cdot 10^{-5}$	7,42	$72,8 \pm 0,6$
18	$7,21 \cdot 10^{-5}$	7,11	$76,1 \pm 0,3$
19	$7,02 \cdot 10^{-5}$	6,92	$78,1 \pm 1,3$
20	$6,66 \cdot 10^{-5}$	6,55	$82,4 \pm 1,4$
21	$6,64 \cdot 10^{-5}$	6,56	$82,4 \pm 1,6$
22	$6,66 \cdot 10^{-5}$	6,55	$83,2 \pm 1,4$
23	$6,58 \cdot 10^{-5}$	6,47	$84,9 \pm 1,8$
24	$5,77 \cdot 10^{-5}$	5,67	$94,9 \pm 2,9$
25	$5,45 \cdot 10^{-5}$	5,36	$100,6 \pm 1,5$

4.3.3. Zuordnung der Querschnitte

Aussagen über die Strukturen der gemessenen Cluster sind nicht direkt möglich, somit werden die Querschnitte der jeweiligen Test-Strukturen, die aus den Rechnungen erhalten werden, mithilfe von EHSS (vgl. Kapitel 2.4.2) berechnet. Das ermöglicht den Vergleich der Querschnitte aus Rechnung und Experiment. Dies ist in Tab. 4.2 aufgeführt. Es wurden nicht alle Test-Strukturen zum Vergleich herangezogen, man berücksichtigt die jeweiligen GM-Strukturen sowie die energetisch nächstbesten vier Strukturen höherliegender Minima. Weisen Strukturen mehr als 1 eV Energiedifferenz zum GM auf, wurden sie nicht aufgeführt. Die GM-Strukturen der jeweiligen Clustergrößen sind mit I gekennzeichnet, energetisch höherliegende Minimumstrukturen mit II-V angegeben, mit ΔE die Differenz der Energie der betrachteten Struktur zum Wert der GM-Struktur.

Tabelle 4.2.: Gegenüberstellung der experimentell ermittelten und der berechneten Stoßquerschnitte sowie der Energien.

Größe	Nr.	Symmetrie	$\Delta E/\text{eV}$	$\Omega_{\text{calc}}/\text{\AA}^2$	$\Omega_{\text{exp}}/\text{\AA}^2$
12	I	C_s	0	62,8	$63,6 \pm 1,9$
	II	D_{2h}	0,48	58,6	
13	I	C_{2v}	0	66,7	$66,7 \pm 0,9$

Tabelle 4.2.: Gegenüberstellung der experimentell ermittelten und der berechneten Stoßquerschnitte sowie der Energien.

Größe	Nr.	Symmetrie	$\Delta E/eV$	$\Omega_{calc}/\text{\AA}^2$	$\Omega_{exp}/\text{\AA}^2$
	II	C_{3v}	0,84	58,7	
	III	C_{3v}	0,89	59,5	
	IV	C_s	1,04	66,9	
14	I	C_{2v}	0	68,3	$69,0 \pm 1,8$
	II	C_i	0,08	63,7	
15	I	C_s	0	72,1	$69,4 \pm 2,6$
	II	C_s	0,03	72,1	
	III	C_s	0,07	72,0	
	IV	D_{3h}	0,12	64,3	
16	I	C_{2v}	0	68,7	$70,6 \pm 0,8$
	II	C_{2h}	0,07	76,6	
	III	D_4	0,09	69,6	
17	I	C_2	0	72,2	$72,8 \pm 0,6$
	II	C_s	0,26	73,0	
	III	C_1	0,36	77,5	
18	I	C_{2h}	0	75,9	$76,1 \pm 0,3$
	II	C_2	0,26	79,3	
19	I	C_s	0	79,2	$78,1 \pm 1,3$
	II	C_s	0,09	83,2	
	III	C_s	0,13	82,9	
	IV	C_{2v}	0,16	70,4	
20	I	S_4	0	82,3	$82,4 \pm 1,4$
	II	C_s	1,09	84,8	
21	I	C_s	0	85,9	$82,4 \pm 1,6$
	II	C_s	0,29	80,8	
	III	C_1	0,52	86,2	
22	I	C_{2h}	0	89,1	$83,2 \pm 1,4$
	II	C_1	1,08	81,7	
	III	C_2	1,13	90,2	
23	I	C_{2v}	0	91,4	$84,9 \pm 1,8$
	II	C_2	0,48	90,7	
	III	C_1	0,89	84,6	
24	I	C_6	0	95,9	$94,9 \pm 2,9$
	II	D_{2d}	1,03	80,0	
	III	C_s	1,31	80,7	
25	I	C_s	0	99,7	$100,6 \pm 1,5$
	II	C_1	0,76	97,3	

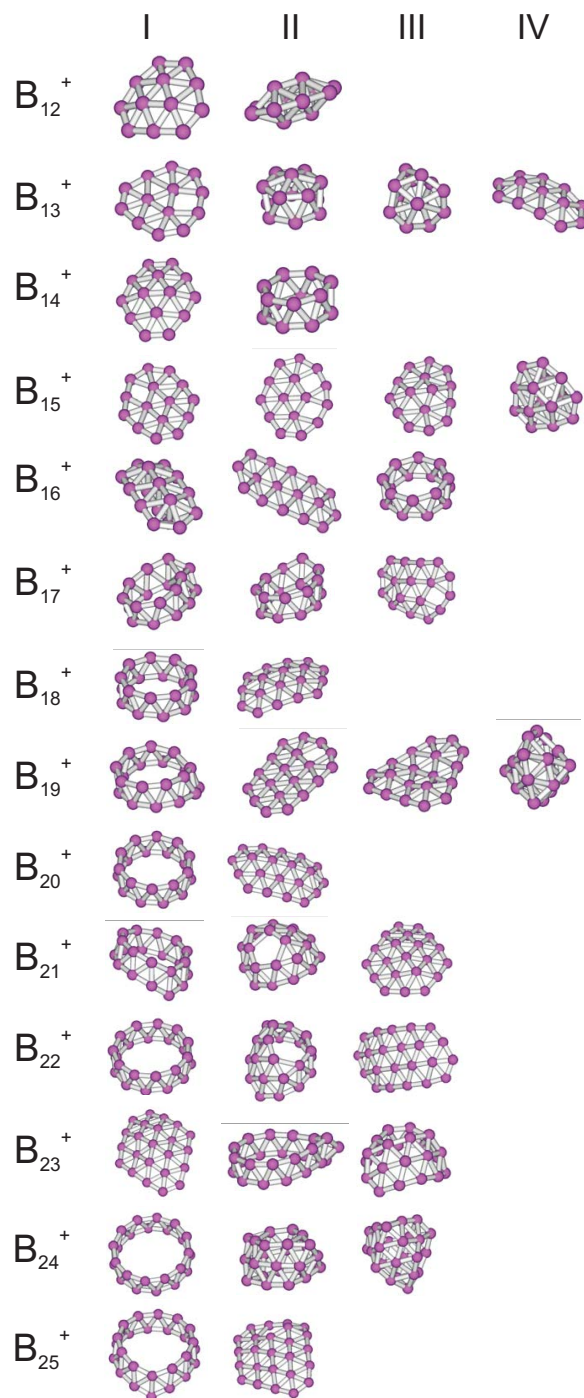


Abbildung 4.7.: In dieser Arbeit diskutierte Strukturen für B_{12}^+ bis B_{25}^+ (I bedeutet GM aus Rechnungen und II-IV sind energetisch gereichte höherliegende Isomere).

Mobilitäten konnten erst ab einer Clustergröße von 12 Atomen gemessen werden, da kleinere Cluster zwar erzeugt werden können, nicht aber durch die Driftzelle gelangen.

B_{12}^+ : Das GM entspricht einer quasiplanare (QP) Struktur, die auch von Ricca und Bauschlicher [68] vorhergesagt wurde. Der berechnete Stoßquerschnitt ($\Omega = 62,8 \text{ \AA}^2$) stimmt sehr gut mit dem experimentell ermittelten überein ($\Omega = 63,6 \text{ \AA}^2$). Die energetisch zweitniedrigste Struktur ist deutlich kompakter (dreidimensional, $\Omega = 58,6 \text{ \AA}^2$) und kann deshalb ausgeschlossen werden. Für B_{12}^+ kann man die Struktur I, die aus Dreiecken aufgebaut und leicht gekrümmt ist, bestätigen. Man kann sie aus 4 Reihen, die jeweils 3, 4, 3 und 2 Atome besitzen, konstruieren. Hierbei kann man den für die Bulkphase typischen Ikosaeder nicht beobachten. Dieses Strukturmotiv kommt bei Clustern dieser Größe nicht vor.

B_{13}^+ : An dieser Clustergröße wurde der effektive Radius kalibriert, somit nimmt man die aus der Literatur [58, 68] wohl bekannte Struktur und aus unseren Rechnungen als GM-Struktur (I), die $0,84 \text{ eV}$ günstiger als Struktur II liegt, als Struktur des Sn_{13}^+ .

B_{14}^+ : Hier wurden aus den Rechnungen zwei Strukturen innerhalb von $0,08 \text{ eV}$ gefunden. Daher kann man, basierend auf den Rechnungen, keine Aussage über die tatsächliche Struktur des B_{14}^+ treffen. Die Querschnitte der beiden Strukturen unterscheiden sich jedoch sehr stark (I: $\Omega = 68,3 \text{ \AA}^2$ und II: $\Omega = 63,7 \text{ \AA}^2$) und mithilfe des gemessenen Querschnitts ($\Omega = 69,0 \text{ \AA}^2$) kann die Struktur mit dem kompakteren Querschnitt (Struktur II) ausgeschlossen werden. B_{14}^+ liegt also ebenfalls als QP-Struktur, die dem gleichen Aufbauprinzip wie das des B_{12}^+ sowie dem des B_{13}^+ mit jeweils 1 bzw. 2 weiteren Atomen folgt, vor (Abb. 4.7, Abb. 4.8).

B_{15}^+ : Innerhalb von $0,07 \text{ eV}$ existieren drei QP-Strukturen (siehe Abb. 4.7, Abb. 4.8, Strukturen I, II und III). Sie besitzen alle drei fast identische Querschnitte ($\Omega = 72,1 \text{ \AA}^2$), weisen allerdings zum experimentell ermittelten Querschnitt von $\Omega = 69,4 \text{ \AA}^2$ eine Differenz von $\Omega = 2,5 \text{ \AA}^2$ auf. Daher kann man zwischen ihnen nicht unterscheiden. Die IV-Struktur kann wegen ihres deutlich kleineren Querschnitts ($\Omega = 64,3 \text{ \AA}^2$) ausgeschlossen werden. Auch bei dieser Clustergröße setzt sich das Aufbauprinzip, das bei den vorangegangenen Größen beobachtet wurde, fort.

B_{16}^+ : Die Struktur des GM ist aus 10 Atomen in einer Ebene sowie jeweils drei Atomen in einer Ebene darüber bzw. darunter aufgebaut. Man findet bei B_{16}^+ ebenfalls zwei weitere Strukturen $0,1 \text{ eV}$ über dem GM. Struktur II weist eine QP-Struktur auf. Die QP-Struktur kann wegen ihres größeren Querschnitts ausgeschlossen werden. Die III-Struktur ist eine zylindrische (CL) Struktur, sie besteht aus 8-atomigen Doppelringen. Sie stimmt am besten mit dem gemessenen Wert überein, Struktur I kann allerdings auch nicht ausgeschlossen werden, da ihr Querschnitt recht ähnlich zu III ist. Das B_{16}^+ besitzt auf jeden Fall eine dreidimensionale Struktur. Es tauchen zum ersten Mal Strukturen dreier völlig verschiedener Topologien auf, die energetisch nicht unterschieden werden können (Annahme eines Fehlers von ca. $0,2 \text{ eV}$). Man

kann aus den Rechnungen alleine nicht aussagen, um welche Struktur es sich handelt. Man hat leider auch keine Sicherheit mit dem genetischen Algorithmus das GM gefunden zu haben. Durch Kombination mit Ionenmobilitätsmessungen kann man jedoch sagen, dass ab dieser Clustergröße zum ersten Mal eine CL-Struktur, als am besten passende Struktur zum gemessenen Querschnitt auftritt. Die QP-Struktur kann ausgeschlossen werden. Somit ist hier ein erster Strukturübergang gefunden worden!

B_{17}^+ : Das Motiv der CL-Struktur (I, II) setzt sich auch bei dieser Clustergröße fort ($\Omega_{exp} = 72,8 \text{ \AA}^2$, $\Omega_{calc} = 72,2 \text{ \AA}^2$). Hierbei hat man zusätzlich in einem der beiden Ringe ein weiteres Atom. Die QP-Struktur (III) kann wegen ihres größeren Querschnitts ($\Omega = 77,5 \text{ \AA}^2$) ausgeschlossen werden.

B_{18}^+ : Ebenfalls beim 18-atomigen Cluster kann die QP-Struktur mithilfe des experimentell ermittelten Querschnitts ausgeschlossen werden. Der gemessene Querschnitt ($\Omega = 76,1 \text{ \AA}^2$) stimmt sehr gut mit der QM-Struktur I ($\Omega = 75,9 \text{ \AA}^2$) überein, die aus zwei 9-atomigen Doppelringen (CL-Struktur) aufgebaut ist.

B_{19}^+ : Auch hier stimmt der experimentell ermittelte Querschnitt ($\Omega = 78,1 \text{ \AA}^2$) mit der berechneten GM-Struktur ($\Omega = 79,2 \text{ \AA}^2$) überein. Sie besteht aus Doppelringen, wobei sich ein zusätzliches Atom in einem der Ringe befindet. Eine QP-Struktur (II, III) kann wegen ihres größeren Querschnitts (ca. 83 \AA^2) ausgeschlossen werden. Die dreidimensionale kompaktere Struktur IV kann ebenfalls ($\Omega = 70,4 \text{ \AA}^2$) ausgeschlossen werden.

B_{20}^+ : Gemäß der Rechnungen entspricht das GM einer CL-Struktur ($\Omega = 82,4 \text{ \AA}^2$). Sie besteht aus zwei gestaffelten Zehnringen, die übereinander angeordnet sind. Dies entspricht topologisch der Struktur des GM für das neutrale B_{20} und dessen Anion [37]. Die etwas niedrigere Symmetrie des Kations kann durch eine Jahn-Teller-Verzerrung erklärt werden (von D_{10d} nach S_4). Im Unterschied zu den bisherigen Kationen findet man hier keine weiteren lokalen Minima innerhalb von 1 eV. Das energetisch nächstliegende Isomer II kann auch aufgrund des Querschnitts ($\Omega = 84,8 \text{ \AA}^2$) ausgeschlossen werden. B_{20}^+ besitzt definitiv eine CL-Struktur!

Dies rechtfertigt nochmals die Verwendung des EHSS-Modells zur Berechnung der Querschnitte mit einem festgelegten Bor-Helium-Kollisionsradius über die Kalibrierung am B_{13}^+ (vgl. Abb. 4.7, Tab. 4.2). Der experimentelle Querschnitt des B_{20}^+ stimmt mit dem des GM sehr genau ($\Omega_{exp} = 82,4 \text{ \AA}^2$ und $\Omega_{calc} = 82,3 \text{ \AA}^2$) überein.

B_{21}^+ : Von B_{20}^+ zu dieser Clustergröße ändert sich der Querschnitt nicht ($\Omega = 82,4 \text{ \AA}^2$). Somit wird der Trend der CL-Struktur wohl unterbrochen. Als GM wird auch hier eine CL-Struktur ($\Omega = 85,9 \text{ \AA}^2$) gefunden, so dass der experimentell ermittelte Querschnitt erstmals nicht mit dieser übereinstimmt! QP-Strukturen (wie III), sowie

kompaktere können mithilfe des Querschnitts ($\Omega = 86,2 \text{ \AA}^2$) ausgeschlossen werden. Der im Experiment erzeugte Cluster weist eher die Struktur des Isomers 21-II auf. Es ist aus einem überkappten Doppelring aufgebaut.

B_{22}^+ : Der experimentell ermittelte Querschnitt ($\Omega = 83,2 \text{ \AA}^2$) dieses Clusters kommt den Querschnitten der B_{20}^+ sowie B_{21}^+ recht nahe. Es setzt sich der bei B_{21}^+ begonnene Trend fort. Somit erhält man hier für den experimentell ermittelten Stoßquerschnitt mithilfe des berechneten Querschnitts eine Struktur ($\Omega = 81,7 \text{ \AA}^2$), die aus einem Doppel- und Dreifachring (Struktur II) zusammengesetzt ist, welche allerdings 1,08 eV über dem GM liegt! Hier weisen Rechnungen und Messungen Differenzen auf! Eine mögliche Erklärung ist die schon angesprochene Unsicherheit der aus den Rechnungen resultierenden Energien, sie ist aber mit mehr als 1 eV deutlich zu hoch. Ein weiterer Grund könnte sein, dass das GM nicht gefunden wurde. Aus experimenteller Sicht wäre es auch möglich, dass man höherenergetische, metastabile Isomere erzeugt.

B_{23}^+ : Ähnlich verhält es sich mit der Struktur bei dieser Clustergröße. Im Experiment beobachtet man eine Struktur ($\Omega = 84,9 \text{ \AA}^2$), die am besten durch die mit 23-III ($\Omega = 84,6 \text{ \AA}^2$) bezeichnete, beschrieben wird. Sie kann jedoch auf CL-Strukturen zurückgeführt werden. Sie bilden unvollständige Dreifachringe.

B_{24}^+ und B_{25}^+ : Bei diesen beiden Größen wird erneut das im Größenbereich von 16- bis 19-atomigen Clustern gezeigte Strukturmotiv durch die jeweilige Anzahl an zusätzlichen Atomen ergänzt. Die CL-Strukturen ($\Omega_{24} = 95,9 \text{ \AA}^2$, $\Omega_{25} = 99,7 \text{ \AA}^2$), die von den Rechnungen als GM vorhergesagt wurden, werden durch die Messungen bestätigt ($\Omega_{24} = 94,9 \text{ \AA}^2$, $\Omega_{25} = 100,6 \text{ \AA}^2$). QP sowie kompaktere können anhand ihrer Querschnitte sowie ihrer Energiedifferenzen zum GM ausgeschlossen werden.

4.3.4. Zusammenfassung der Ergebniss B_{12}^+ bis B_{25}^+

In einem Größenbereich von 12 bis 25 Atomen konnten erstmals die Stoßquerschnitte der Borcluster-Kationen experimentell ermittelt werden. Diese Messungen erlaubten eine Zuweisung von Strukturen auf der Basis quantenchemischer Rechnungen. Es findet in diesem Bereich der Übergang zwischen QP- und CL-Strukturen statt. Ab einer Größe von 16 Atomen werden die Ringstrukturen gegenüber den quasiplanaren Strukturen bevorzugt gebildet. Der Trend, dass die größeren Borcluster-Kationen in zylindrischen Strukturen vorliegen, setzt sich bis zu einer Größe von 25 Atomen fort. Eine Ausnahme bilden allerdings die Cluster der Größen 21-23. Ihre Strukturen sind aus Doppel- und Dreifachringen zusammengesetzt.

Es gelang somit als Kombination aus Mobilitätsmessungen und DTF-Rechnungen größtenteils Strukturen von B_{12}^+ bis B_{25}^+ vorherzusagen. Stimmen die Querschnitte

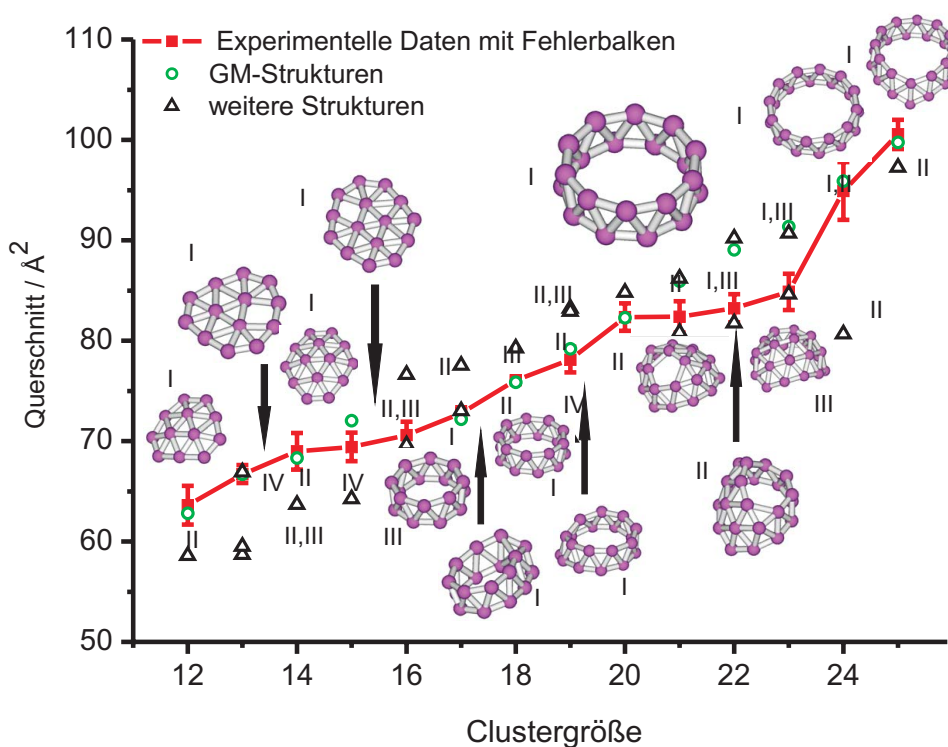


Abbildung 4.8.: Zusammenfassung der Ergebnisse für B_n^+ mit n zwischen 12 und 25.

der gemessenen Strukturen mit dem Querschnitt der berechneten GM-Struktur überein, gilt diese Struktur als erwiesen. Sie wurde durch zwei verschiedene Methoden (Theorie und Experiment) gefunden. Dies gilt bei den hier gezeigten Messungen für Cluster der Größe 12, 13, 14, 17, 18, 19, 20, 24 und 25, bei denen im Experiment die jeweils stabilsten Isomere gebildet werden. Bei den Größen 15 und 16 besteht das Problem darin, dass sich mehrere Strukturen mit ähnlichen Querschnitten (Unterschied geringer als $0,3 \text{ \AA}^2$) und Energien (innerhalb von $0,1 \text{ eV}$) finden lassen. Diese sehr geringen Differenzen verhindern eine eindeutige Zuordnung. Im Bereich von Clustern mit 21 bis 23 Boratomen stimmen die gemessenen Querschnitte mit den jeweils energetisch höherliegenden Strukturen aus den Rechnungen überein. Somit hat man hier keine Bestätigung der Struktur aus zwei unabhängigen Vorgehensweisen.

4.3.5. Stoßquerschnitte für B_{26}^+ bis B_{37}^+

Im Massenspektrum in Abb. 4.5 sind Cluster mit mehr als 25 Atomen nachgewiesen worden. Im Größenbereich von B_{26}^+ bis B_{37}^+ sind trotz deutlich geringerer Intensitäten im Primärstrahl Mobilitätsmessungen durchgeführt worden. Bei Clustern in diesem Größenbereich wurde erstaunlicherweise eine deutliche Verbreiterung der Ankunfts-

zeitverteilung relativ zu den kleinen Clusterionen beobachtet. Je größer die Cluster werden, desto klarer kristallisieren sich zwei getrennte Peaks heraus (siehe Anhang: B). Daraus lässt sich die Existenz zweier Isomere ableiten. Um zu beweisen, dass diese Erscheinung kein Artefakt ist, wurden die Ionen unterschiedlich stark abgebremst, der Druck in der Zelle wurde variiert und Messungen an verschiedenen Messtagen durchgeführt. Außerdem verwendete man bei der Anpassung der Gaußfunktion an die Ankunftszeitverteilung eine konstante Halbwertsbreite. In Tab. 4.3 sind, wie im kleineren Bereich auch, jeweils die in Frage kommenden Strukturen aufgelistet, sowie die experimentell ermittelten Werte samt statistischen Fehler (vgl. Kapitel 4.3.2) angegeben. Zusätzlich sind die relativen Intensitäten der einzelnen Peaks aufgeführt, deren Fehler sind mit ca. 10% sehr hoch und werden deswegen nicht explizit angegeben.

Tabelle 4.3.: Gegenüberstellung der experimentell ermittelten und der berechneten Stoßquerschnitte sowie die Energien und relative Intensitäten.

Größe	Nr.	$\Delta E/eV$	$\Omega_{calc}/\text{\AA}^2$	$\Omega_{exp}/\text{\AA}^2$	relative Intensitäten/ %
26	I	0	102,9	$97,7 \pm 2,5$	30 ± 10
	II	1,25	98,4	$103,7 \pm 1,4$	70 ± 10
	III	1,43	102,1		
	IV	1,67	82,3		
27	I	0	88,2	$91,3 \pm 2,6$	35 ± 10
	II	0,88	106,6	$106,9 \pm 1,1$	65 ± 10
	III	1,41	90,0		
	IV	1,87	85,3		
28	I	0	109,7	$87,3 \pm 2,0$	30 ± 10
	II	0,86	87,5	$107,5 \pm 2,6$	70 ± 10
	III	1,03	103,9		
	IV	1,13	85,6		
	V	1,28	91,4		
29	I	0	90,1	$90,0 \pm 1,9$	25 ± 10
	II	0,21	86,9	$103,2 \pm 2,2$	75 ± 10
	III	0,87	105,2		
	IV	1,42	94,6		
30	I	0	94,9	$92,9 \pm 1,6$	20 ± 10
	II	0,28	116,9	$105,7 \pm 1,2$	80 ± 10
	III	0,58	106,1		
	IV	1,12	92,0		
	V	1,16	106,3		
31	I	0	96,9	$98,5 \pm 2,3$	40 ± 10

Tabelle 4.3.: Gegenüberstellung der experimentell ermittelten und der berechneten Stoßquerschnitte sowie die Energien und relative Intensitäten.

Größe	Nr.	$\Delta E/eV$	$\Omega_{calc}/\text{\AA}^2$	$\Omega_{exp}/\text{\AA}^2$	relative Intensitäten/ %
	II	0,25	90,7	$105,2 \pm 3,5$	60 ± 10
	III	0,42	103,0		
	IV	0,46	121,0		
	V	0,86	110,6		
32	I	0	123,9	$106,3 \pm 2,6$	30 ± 10
	II	0,80	108,0		
	III	0,95	113,4		
	IV	1,53	111,8		
	V	1,54	123,9		
33	I	0	116,1	$105,3 \pm 3,0$	35 ± 10
	II	0,18	128,2		
	III	0,73	102,5		
	IV	1,85	107,8		
34	I	0	131,3	$103,1 \pm 2,6$	30 ± 10
	II	1,00	115,2		
	III	1,31	117,6		
	IV	1,35	104,2		
35	I	0	135,6	$98,8 \pm 2,0$	35 ± 10
	II	0,74	108,1		
	III	1,92	96,8		
	IV	1,93	118,7		
	V	2,36	104,3		
36	I	0	110,4	$103,3 \pm 2,0$	40 ± 10
	II	0,44	138,5		
	III	1,55	116,2		
	IV	2,33	120,5		
	V	2,89	98,7		
	VI	4,03	104,0		
37	I	0	110,3	$106,5 \pm 1,0$	40 ± 15
	II	0,67	143,0		
	III	1,37	97,2		
	IV	1,65	124,0		

Die in der Tabelle angegebenen Strukturen sind in Abb. 4.9 dargestellt. Zur besseren Orientierung sind nicht alle Teststrukturen aufgelistet. Das GM sowie zwei energetisch darauf folgende Strukturen sind jeweils angegeben. Bei der weiteren Auswahl wurde darauf geachtet, dass zu jedem Strukturmotiv ein exemplarischer Vertreter

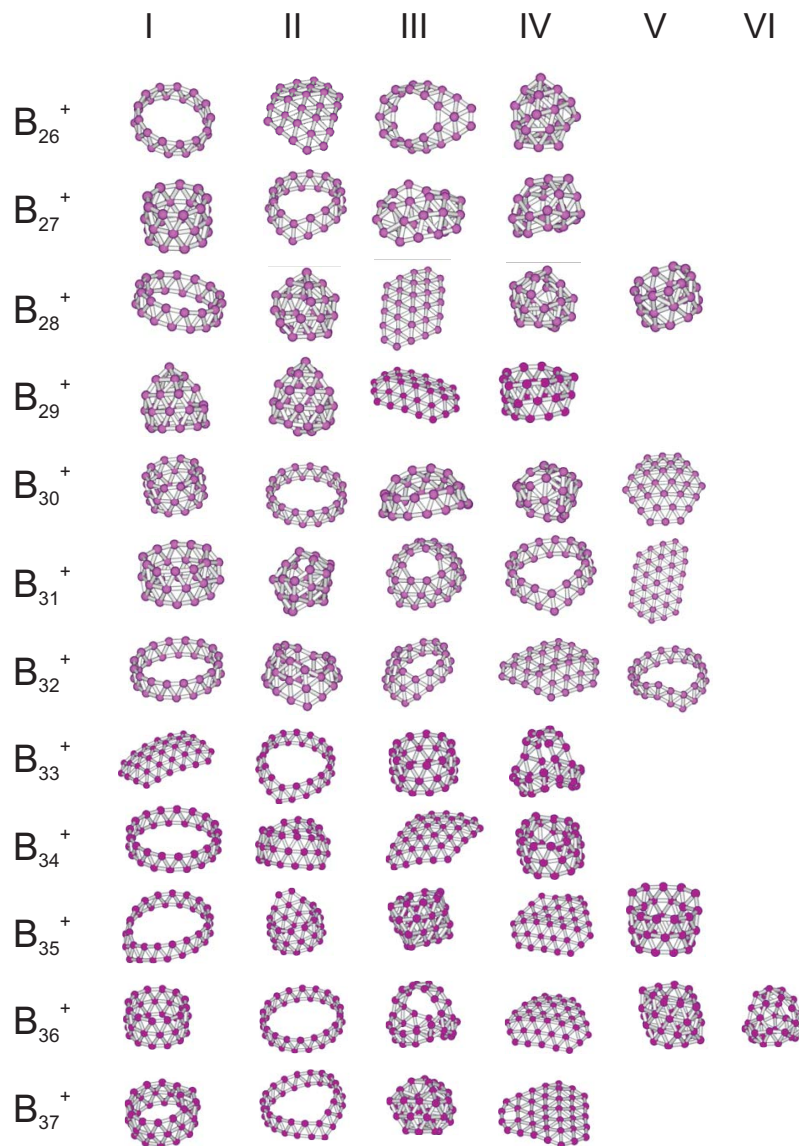


Abbildung 4.9.: Mögliche Strukturvorschläge für B_{26}^+ bis B_{37}^+ .

gezeigt wird, falls sie unter den ersten 32 Kandidatstrukturen zu finden sind.

4.3.6. Zuordnung der Querschnitte bei großen Borcluster-Kationen

Auch in diesem Größenbereich konnten Stoßquerschnitte von Borcluster-Kationen bestimmt werden. Ein Vergleich der aus den Rechnungen und aus dem Experiment erhalten Querschnitte wie in Abschnitt 4.3.3 (kleinere Borcluster-Kationen) eignet sich wegen der zum Teil großen Differenzen in Energien und Querschnitten nicht.

Im Bereich der größeren Cluster ist sowohl die Durchführung von Rechnungen als auch von Messungen deutlich aufwändiger. Durch die Vielzahl der Atome und somit der Kombinationsmöglichkeiten dieser, erhöht sich die Rechenzeit deutlich. Erzeugt werden können die Cluster in diesem Größenbereich nur mit ca. einem Zehntel der Intensität (vgl. Abb. 4.5) der B_n^+ : $n = 12-25$. Dies legt nahe, ein hochauflösendes Massenspektrum aufzunehmen, um zu klären, ob die Isomere reinen Borclustern zugeordnet werden können und nicht auf Anlagerungen von Wasserstoff zurückgeführt werden können. Die Anwendung einer anderen Methode würde ebenso dazu beitragen die Beobachtungen zu verifizieren bzw. falsifizieren. Um das Auftreten der Peaks gegen Artefakte abzugrenzen, wurden aufgenommene Ankunftszeitverteilungen des B_{26}^+ mit einer variablen Gaußfunktion (keine feste Breite) angepasst. Zum Vergleich wurde eine erwartete Ankunftszeitverteilung berechnet und ebenfalls mithilfe einer Gaußfunktion genähert. Bei dieser (in Abb. 4.10 dargestellten) Gaußfunktion erhält man eine Halbwertsbreiten von 30,85. Die Breite der an die Messwerte angepassten Gaußfunktion beträgt 68,41. Daraus geht hervor, dass die Halbwertsbreite doppelt so groß ist wie erwartet. Dies lässt den Schluss zu, dass es sich um zwei Gaußfunktionen handelt.

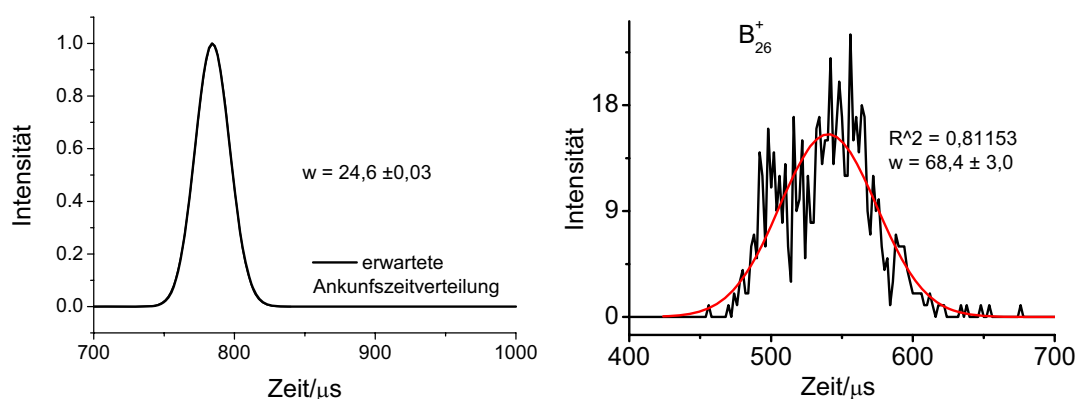


Abbildung 4.10.: Breite der angepassten Gaußfunktion bei einer berechneten und bei der im Experiment gemessenen Ankunftszeitverteilung.

Bei den Größen B_{26}^+ und B_{28}^+ stimmen die Querschnitte der beiden Isomere mit den beiden berechneten energetisch günstigsten Strukturen überein. Allerdings liegt die zweit beste Struktur 1,25 eV bzw. 0,86 eV über der Energie des GMs. Es ist somit leider nicht bestätigt, dass das zweite Isomer diese jeweiligen Strukturen besitzt. Bei den Clustern, die aus 29, 30, 31, 32 und 33 Boratomen aufgebaut sind, wurde jeweils die Struktur des GM aus den Rechnungen durch die Experimente bestätigt. Das zweite Isomer der Cluster lässt sich jedoch nur zu Strukturen zuordnen, die zwischen 0,42 eV und 0,87 eV über dem GM liegen. Die Struktur des GM wird im Bereich von $n = 34 - 37$ sowie bei Clustern aus 27 Atomen nicht experimentell bestätigt. Eine eindeutige Strukturzuordnung ist in diesem Größenbereich nur sehr eingeschränkt möglich.

4.3.7. Zusammenfassung

Die Messungen der Querschnitte von Borcluster-Kationen wurde auf einen Größenbereich bis 37 Atomen ausgedehnt. Relativ zu den kleineren Borcluster-Kationen erwies es sich als deutlich schwieriger, die jeweiligen Strukturen zu den gemessenen Querschnitten zuzuordnen. Man kann allerdings einige Trends angeben und die verschiedenen Strukturtypen gegeneinander abgrenzen (siehe Abb. 4.11). Mit den roten Punkten sind jeweils die zweiten Peaks (größere Stoßquerschnitte) gekennzeichnet. Diese liegen unterhalb der cyanfarbenen Linie. Die cyanfarbenen Dreiecke stehen jeweils für berechnete Doppelringstrukturen. Doppelringstrukturen kann man bei B_n^+ mit $n = 26, 27, 28$ und 32 ausschließen. Mit den hellblauen Dreiecken sind Kandidatstrukturen die dem Dreiringmotiv folgen, eingezeichnet. Die Strukturen liegen für B_{30}^+ , B_{31}^+ und B_{34}^+ innerhalb der Fehlergrenzen. Als Rauten sind, soweit möglich, kompakte Modellstrukturen eingezeichnet. Bei der Größe 28 könnte man eventuell ein solches Motiv erkennen wie auch bei dem B_{30}^+ . Bei diesem liegt allerdings der gemessene Querschnitt zwischen den berechneten Werten für kompakte sowie Dreiringstrukturen. Alle anderen Cluster bilden Strukturen, die einen Querschnitt besitzen der größer als der, der jeweiligen Dreiringstruktur, allerdings auch kleiner als der, der jeweiligen Doppelringstruktur ist.

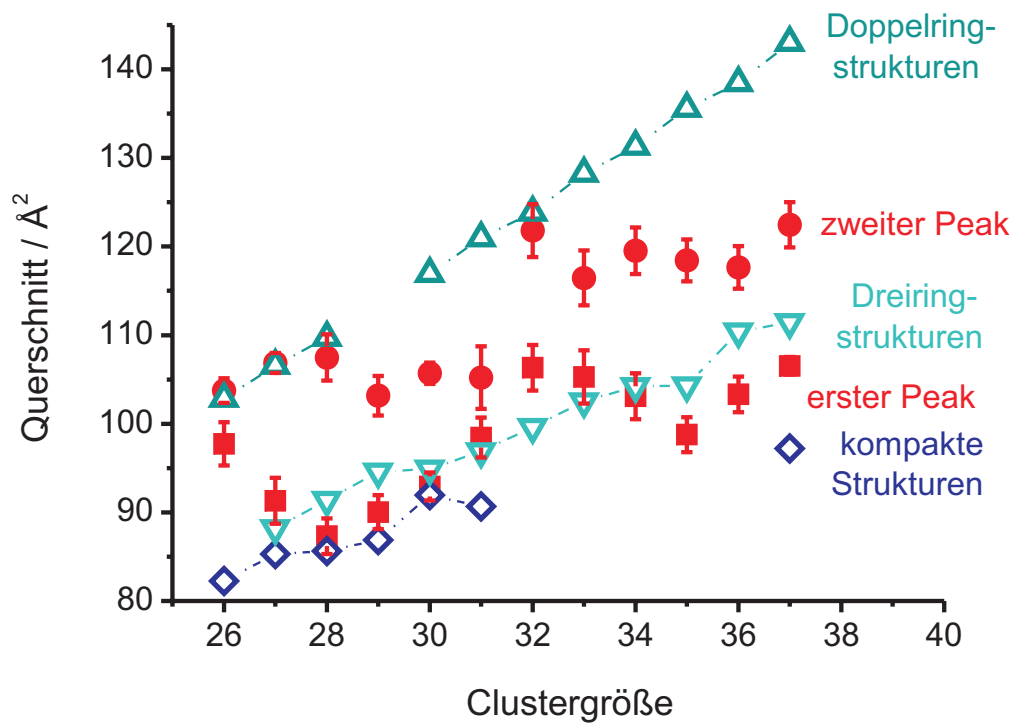


Abbildung 4.11.: Darstellung der Ergebnisse mit Fehlerbalken im Vergleich zu je einer kompakten, Doppelring- bzw. Dreiring-Struktur.

5. Zinncluster-Kationen

5.1. Einleitung

Zinn ist ein Element der 14. Gruppe des Periodensystem der Elemente (PSE). Innerhalb dieser Gruppe ändern sich die Bindungstypen von Kohlenstoff und Silizium zu Germanium über Zinn zu Blei [12–26] gravierend. Dies spiegelt die Festkörperstrukturen sowie die unterschiedlichen thermischen, mechanischen und elektronischen Eigenschaften der Elemente wider.

Kohlenstoff stellt den am besten untersuchtesten Vertreter dieser Gruppe dar. Kohlenstoffcluster wurden in Abhängigkeit ihrer Größe und ihrem Ladungszustand in verschiedenen Formen wie lineare Ketten, Einzel- sowie Mehrfachringen, Fullerenen und Nanoröhren [15–21] beobachtet. Durch unterschiedliche Herstellungsverfahren kann man mehrere Isomere einer Größe gleichzeitig erzeugen. Dies kann oft auch parallel erfolgen. Kleine Kohlenstoffcluster zeigen Ringe und Ketten, die geringe Koordinationszahlen besitzen. Die nächsten Elemente der 14. Gruppe sind Silizium und Germanium. Auch hier wurden schon eine Reihe von Clusteruntersuchungen durchgeführt [12, 22–24, 28, 74].

Das in dieser Arbeit untersuchte Element ist das vierte dieser Gruppe, das Zinn. Sein Name ist verwandt mit althochdeutsch „zein“, was „Stab“, „Stäbchen“ oder „Zweig“ bedeutet. Dies kann auf die Form von „Stäbchen“ zurückgeführt werden, in denen das Zinn auftritt. Auffällig sind sein mit 232 °C niedriger Schmelzpunkt und die trotzdem relativ hohe Siedetemperatur von 2600 °C. Zinn tritt in drei Modifikationen mit verschiedenen Kristallstrukturen auf. Die bei Standardbedingungen auftretende Form (13 °C–162 °C) ist die des metallischen β -Zinns, das ein verzerrt oktaedrisches Gitter besitzt. Unterhalb einer Temperatur von 13 °C geht es in halbleitendes α -Zinn (kubisches Diamantgitter) über, dieser Übergang führt zum Phänomen, das auch Zinnpest genannt wird (Zerfall von Orgelpfeifen). Oberhalb von 162 °C findet man das rhomboedrische γ -Zinn. Zinn besitzt mit 10 stabilen Isotopen die größte Anzahl an stabilen Isotopen aller Elemente.

Untersuchungen zur Klärung der größenabhängigen metallischen bzw. halbleitenden Eigenschaften von Zinncluster-Kationen wurden bereits durchgeführt. Das erste Massenspektrum von Zinncluster-Kationen bis zum Pentamer wurde bereits 1950 von Ho-

nig [75] gemessen. Er erzeugte die Cluster durch Verdampfen von flüssigem Zinn bei 1200 K. Sowohl bei Zinn, als auch bei von ihm gemessenen Germanium stellte er fest, dass geradzahlige Cluster deutlich höhere Intensitäten aufweisen als ungeradzahlige. Weitere Massenspektren der Kationen der Elemente der 14. Gruppe wurden 1985 von Martin et al. [76] veröffentlicht. Mithilfe einer Gasaggregations-Clusterquelle wurden Silizium-, Germanium- und Zinncluster in einem Größenbereich bis zu 15-atomigen Kationen erzeugt. Durch erhöhte Stabilitäten (abgeleitet aus den erhöhten relativen Intensitäten im Massenspektrum) zeichnen sich die jeweiligen Hexamere sowie Decamere aus. Sn_{14}^+ wurde im Massenspektrum mit sehr geringer Intensität beobachtet und als wenig stabil charakterisiert. Ionenmobilitätsmessungen an Sn_n^+ -Kationen in einem Bereich von $n = 2-68$ realisierten Shvartsburg und Jarrold bereits 1999 [77]. Es wurden die jeweiligen Ionenmobilitäten der einzelnen gemessen. Ein Übergang von gestapelten dreifachüberkappten Prismen zu käfigartigen, fast sphärischen Strukturen findet zwischen Sn_{24}^+ und Sn_{34}^+ statt. Bis zu einer Größe von 35 Atomen folgen die Mobilitäten denen der Silizium- und Germaniumcluster. Ab Sn_{35}^+ steigt die relative Ionenmobilität mit zunehmender Clustergröße. Mit Sn_{68}^+ , dem größten gemessenen Cluster, erreicht man kompakte sphärische Strukturen, die der Festkörperdichte des β -Zinns entsprechen. Auch von Blei bestimmten sie in einem Bereich bis zu 32 Atomen die relativen Mobilitäten [26]. Diese bilden für alle Größen kompakte, nahezu sphärische Strukturen aus. Zinn ähnelt hinsichtlich der Struktur kationischer Cluster eher dem Germanium und Silizium und nicht dem Blei, ganz im Gegensatz zur Volumenphase. Bei der Dissoziation an Oberflächen von Si_n^+ , Sn_n^+ und Ge_n^+ (bis $n = 20$) wurde bei Clustern der Größe 12-20 ein klarer Trend zur Bildung von Heptameren und Decameren als Fragmente [13, 14, 78] beobachtet, was das ähnliche Verhalten der Elemente erneut bestärkt.

Des Weiteren führten Breaux et al. [79] 2005 kalorimetrische Untersuchungen an Sn_{18}^+ , Sn_{19}^+ , Sn_{20}^+ und Sn_{21}^+ durch. Zuvor wurden von Joshi et al. [80] 2003 theoretische Studien zum Schmelzpunkt des neutralen Sn_{10} sowie Sn_{20} veröffentlicht. Experimentell wurde das Dissoziieren der Zinncluster-Kationen unterhalb ihrer vorhergesagten Schmelztemperatur bestätigt.

LaiHing et al. [81] erforschten die durch Photoionisierung erzeugte Dynamik von Zinn- und Bleicluster-Kationen. Es wurden in Abhängigkeit der Wellenlänge und der Laserleistung unterschiedliche Intensitätsverteilungen der Fragmente beobachtet.

Die experimentell ermittelten Ergebnisse werden durch schon existierende Rechnungen bestätigt. Dai et al. [82] berechneten 1992 Geometrien und Energieverteilungen von Ge_4^+ , Sn_4^+ und Pb_4^+ mithilfe von CAS-MCSCF (complete active space multiconfiguration self-consistent field). DFT basierte Rechnungen wurden 2005 von Majunder et al. [13, 83, 84] veröffentlicht, die für neutrale und positiv geladene Zinncluster zwischen 14 und 20 Atomen zwei lose aneinander gebundene Untereinheiten vorher-sagen.

5.2. Experimentelle Ergebnisse

5.2.1. Massenspektrum der Zinncluster-Kationen

Ein Massenspektrum der Zinncluster-Kationen ist in Abb. 5.1 gezeigt. Die Auftragung der Intensität ist gegen die Masse dargestellt. Besonders hohe Intensität besitzt das Sn_7^+ . Die Cluster der Größe 8, 9 und 10 weisen fast gleiche Intensitäten auf. Ansonsten ist zu größeren Clustern ein typischer exponentieller Abfall zu erkennen.

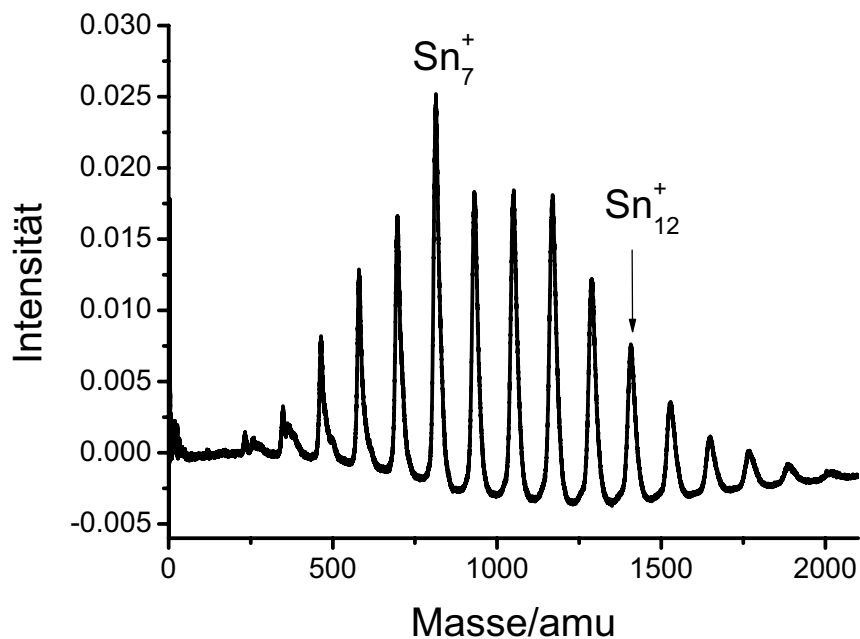


Abbildung 5.1.: Typisches Massenspektrum für Zinncluster-Kationen.

5.2.2. Stoßquerschnitte im Bereich von Sn_2^+ bis Sn_{15}^+

Zur Bestimmung des Stoßquerschnitts benötigt man die Mobilitäten, die man aus den jeweiligen Steigungen der Ausgleichsgeraden durch die Messpunkte (vgl. Kapitel 2 Abb. 2.2) erhält. Diese drei Größen sind in Tab. 5.1 dargestellt. Fehler sind analog zu Kapitel 4.3.2 angegeben.

Tabelle 5.1.: Gemessene Mobilitäten für Zinncluster-Kationen für die Größen 2-15 Atomen mit dazugehörigen Stoßquerschnitten.

Größe	Steigung	Mobilität	Stoßquerschnitt mit Fehler
	$\frac{\text{mbar}}{\mu\text{s}\cdot\text{V}}$	$\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$	\AA^2
2	$1,31 \cdot 10^{-4}$	12,97	$41,7 \pm 0,2$
3	$9,78 \cdot 10^{-5}$	9,65	$66,8 \pm 0,5$
4	$8,88 \cdot 10^{-5}$	8,75	$61,4 \pm 1,1$
5	$7,97 \cdot 10^{-5}$	7,86	$68,3 \pm 1,6$
6	$7,41 \cdot 10^{-5}$	7,30	$73,5 \pm 1,4$
7	$6,92 \cdot 10^{-5}$	6,81	$79,7 \pm 1,3$
8	$6,30 \cdot 10^{-5}$	6,23	$86,2 \pm 0,3$
9	$5,95 \cdot 10^{-5}$	5,88	$91,3 \pm 0,7$
10	$5,63 \cdot 10^{-5}$	5,54	$96,7 \pm 1,1$
11	$5,30 \cdot 10^{-5}$	5,23	$102,6 \pm 0,2$
12	$5,08 \cdot 10^{-5}$	5,02	$106,9 \pm 1,3$
13	$4,83 \cdot 10^{-5}$	4,75	$112,8 \pm 1,5$
14	$4,50 \cdot 10^{-5}$	4,44	$120,8 \pm 0,3$
15	$4,39 \cdot 10^{-5}$	4,33	$123,7 \pm 1,1$

Um den Querschnitt der berechneten Modellstrukturen Ω_{calc} zu erhalten und sie mit Ω_{exp} vergleichen zu können, wurde das EHSS-Modell [10] verwendet. Der Kollisionsradius eines Zinnatoms mit Helium ist der einzige Parameter, den man dazu anpassen muss. Er wurde an Sn_7^+ kalibriert, dessen GM-Struktur in den Rechnungen um 0,48 eV stabiler als das nächste Isomer ist. Dies ist bei den durchgeführten Rechnungen die größte Energiedifferenz zwischen GM und dem nächsten Isomer. Die Mobilitätsmessungen liefern einen Querschnitt von $79,7 \text{\AA}^2$, durch Anpassung erhält man damit einen Radius von $r = 3,075 \text{\AA}$. Der Querschnitt der Cluster kann typischerweise mit einem Fehler von 1-2 % bestimmt werden.

5.2.3. Zuordnung der Querschnitte

Berechnete Strukturen werden den gemessenen Clustern zugeordnet, indem man die jeweiligen Strukturen, die aus den Rechnungen erhalten wurden, hier beschreibt und mit den experimentellen Daten vergleicht. Einen Überblick bietet Tab. 5.2, es sind berechnete Strukturen sowie der jeweilige experimentelle Wert gegeben. Zum Vergleich werden die GM-Strukturen sowie die nächsthöheren Isomere herangezogen. Die GM-Strukturen der jeweiligen Clustergrößen sind mit I gekennzeichnet, energetisch höherliegende Minimumstrukturen sind mit II-V angegeben, ΔE beschreibt die Energiedifferenz der betrachteten Struktur zum Wert der GM-Struktur.

Tabelle 5.2.: Gegenüberstellung der experimentell ermittelten und berechneten Stoßquerschnitte sowie deren Energien.

Größe	Nr.	$\Delta E/eV$	$\Omega_{calc}/\text{\AA}^2$	$\Omega_{exp}/\text{\AA}^2$
2	I		43,4	$41,7 \pm 0,2$
3	I	0	52,9	$55,8 \pm 0,5$
	II	0,19	56,6	
4	I	0	61,2	$61,4 \pm 1,1$
	II	0,90	62,1	
	III	1,16	61,9	
5	I	0	67,8	$68,3 \pm 2,5$
	II	0,18	70,2	
	III	0,23	70,5	
	IV	0,57	68,5	
6	I	0	73,4	$73,5 \pm 1,4$
	II	0,40	75,8	
	III	1,11	79,4	
	IV	1,17	79,9	
7	I	0	79,7	$79,7 \pm 1,3$
	II	0,48	81,5	
	III	0,63	81,5	
	IV	0,69	80,9	
	V	0,75	82,1	
8	I	0	88,3	$86,2 \pm 0,3$
	II	0,03	86,8	
	III	0,26	87,2	
	IV	0,31	88,3	
9	I	0	92,1	$91,3 \pm 0,7$
	II	0,21	93,1	
	III	0,30	93,7	
	IV	0,40	93,0	
10	I	0	96,8	$96,7 \pm 1,1$
	II	0,02	96,0	
	III	0,02	97,8	
	IV	0,03	97,5	
11	I	0	102,9	$102,6 \pm 0,2$
	II	0,09	101,8	
	III	0,09	102,2	
	IV	0,17	103,0	
	V	0,31	103,0	
12	I	0	107,0	$106,9 \pm 1,3$

Tabelle 5.2.: Gegenüberstellung der experimentell ermittelten und berechneten Stoßquerschnitte sowie deren Energien.

Größe	Nr.	$\Delta E/eV$	$\Omega_{calc}/\text{\AA}^2$	$\Omega_{exp}/\text{\AA}^2$
	II	0,22	108,4	
	III	0,31	107,7	
	IV	0,34	108,6	
	V	0,40	108,5	
13	I	0	113,9	112,8 \pm 1,5
	II	0,17	115,1	
	III	0,19	114,6	
	IV	0,23	114,4	
	V	0,24	115,2	
14	I	0	120,6	120,8 \pm 0,3
	II	0	120,3	
	III	0,10	117,8	
	IV	0,16	119,3	
	V	0,17	119,1	
15	I	0	124,1	123,7 \pm 1,1
	II	0,09	120,9	
	III	0,18	123,1	
	IV	0,43	125,6	
	V	0,44	123,3	

Sn_2^+ : Beim Dimer gibt es nur eine mögliche Struktur. Der Bindungsabstand zwischen den beiden Atomen beträgt 2,805 Å. Abweichungen der Querschnitte können auf das attraktive Potential zurückgeführt werden, das eine entscheidende Rolle spielt.

Sn_3^+ : Beim Sn_3^+ stellt die energetisch günstigste Struktur ein Dreieck (I) dar. Die lineare Kette (II) besitzt eine um nur 0,19 eV höhere Energie. Bei kleinen Clustern spielt das attraktive Potential eine signifikante Rolle, daher kann man keine der Strukturen eindeutig zuordnen.

Sn_4^+ : Eine planare Raute wird als GM-Struktur (I) gefunden. Der für sie berechnete Querschnitt stimmt sehr gut mit dem experimentell ermittelten überein. Das zweite Isomer (II), eine gewinkelte Raute (schmetterlingsartig), liegt fast 1 eV höher und mit einem Querschnitt von $\Omega_{calc} = 62,2 \text{ \AA}^2$ etwas über dem experimentell ermittelten ($\Omega_{exp} = 61,4 \text{ \AA}^2$), allerdings noch innerhalb der Fehlergrenze des Querschnitts. Energetisch liegt sie sehr ungünstig.

Sn_5^+ : Auch bei dieser Clustergröße stimmt der Querschnitt ($\Omega = 67,8 \text{ \AA}^2$), der berechneten GM-Struktur mit dem experimentell ermittelten Wert ($\Omega = 68,3 \text{ \AA}^2$) sehr gut überein. Die Struktur besitzt C_{2v} Symmetrie und ist eine trigonale Bipyramide.

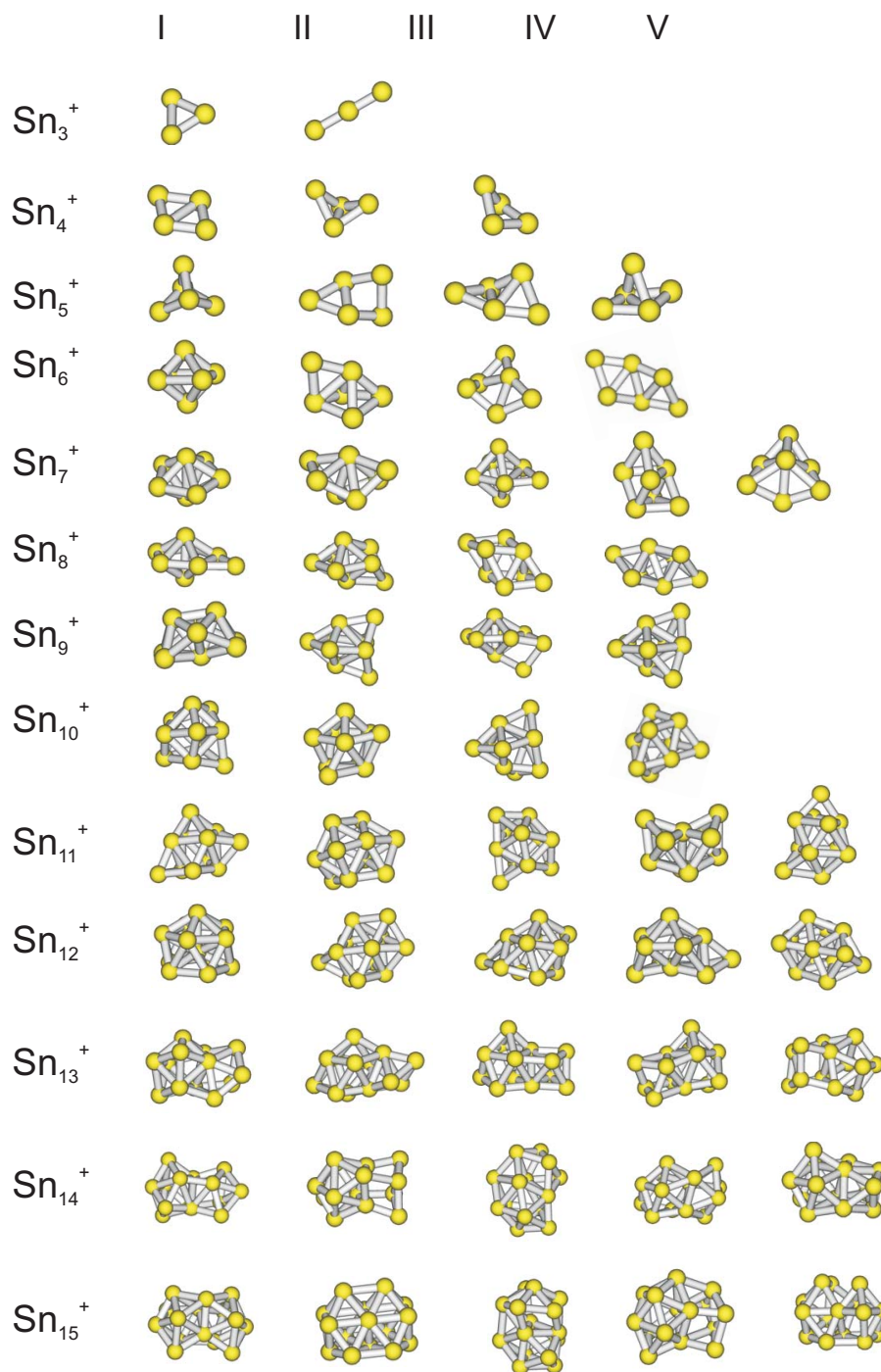


Abbildung 5.2.: Strukturvorschläge für Sn_3^+ bis Sn_{15}^+ .

Bindungslängen zwischen äquatorialen Atomen betragen 2,8 Å bis 2,9 Å und zwischen äquatorialen und axialen Atomen sind sie mit 3,6 Å bis 3,7 Å deutlich größer. Zwischen axialen und äquatorialen Atomen liegt eher keine Bindung vor, da diese

einen sehr weiten Abstand besitzen. Die beschriebene Struktur kann als verzerrte Variante der von Majumder et al. [83] gefundenen überkappten rhombischen Struktur gesehen werden. Das QP-Isomer (Struktur II) weist einen größeren Querschnitt ($\Omega = 70,2 \text{ \AA}^2$) auf und liegt noch innerhalb der Fehlergrenze (liegt $0,2 \text{ eV}$ über dem GM). Die Struktur III ist sehr nahe mit Struktur II verwandt und kann ebenfalls tendenziell ausgeschlossen werden.

Sn_6^+ : Wie schon zuvor kann auch beim Hexamer die Struktur des GM ($\Omega = 73,4 \text{ \AA}^2$) durch die Messungen ($\Omega = 73,5 \text{ \AA}^2$) bestätigt werden. Es besitzt einen oktaedrischen Aufbau. Weitere dreidimensionale sowie eine QP-Struktur können wegen ihrer Querschnitte (II: $\Omega = 75,8 \text{ \AA}^2$ und III: $\Omega = 79,4 \text{ \AA}^2$) ausgeschlossen werden.

Sn_7^+ : Diese Clustergröße wurde verwendet, um den effektiven Radius ($r = 3,075 \text{ \AA}$) zu kalibrieren, da bei dieser Clustergröße die Differenz der Energien zwischen GM und dem nächstbesten Isomer mit $0,48 \text{ eV}$ am größten ist und somit kein Zweifel an der Struktur besteht.

Sn_8^+ : Beim Oktamer kann die Struktur des GM ausgeschlossen werden ($\Omega_{calc} = 88,3 \text{ \AA}^2$, $\Omega_{exp} = 86,2 \text{ \AA}^2$). Sie besteht aus einer kantenüberbrückten pentagonalen Bipyramide. Der gemessene Querschnitt stimmt jedoch mit dem Isomer II ($\Omega = 86,8 \text{ \AA}^2$), das mit nur $0,03 \text{ eV}$ eine leicht höhere Energie besitzt, sehr gut überein. Man erhält die Struktur einer flächenüberkappten pentagonalen Bipyramide. Die Strukturen III und IV kommen aus energetischer Sicht (ca. $0,3 \text{ eV}$ höher) sowie wegen der größeren Querschnitte (ca. $\Omega = 88 \text{ \AA}^2$) nicht in Betracht.

Sn_9^+ : Die Struktur des GM stimmt mit der von Majumder et al. [83] berechneten überein. Der Querschnitt ($\Omega = 92,1 \text{ \AA}^2$) stimmt mit dem experimentellen ($\Omega = 91,3 \text{ \AA}^2$) sehr gut überein. Weitere Strukturen (III, IV) können ausgeschlossen werden, da sie energetisch ungünstiger liegen bzw. größere Querschnitte besitzen (vgl. Tab. 5.2). Das Isomer II ($\Omega = 93,1 \text{ \AA}^2$) liegt $0,21 \text{ eV}$ über dem des GMs.

Sn_{10}^+ : Der gemessene Querschnitt für diese Clustergröße ($\Omega = 96,7 \text{ \AA}^2$) stimmt ebenfalls gut mit der des GM ($\Omega = 96,8 \text{ \AA}^2$) überein. Die Struktur des GM kann als Oktaeder angesehen werden, das vierfach flächenüberkappt ist. Allerdings liegen hier vier Strukturen, die alle als verzerrte vierfach überkapptes Oktaeder aufgefasst werden können, innerhalb von $0,03 \text{ eV}$. Ihre Querschnitte unterscheiden sich ebenso nur um $0,7\%$, so dass man hier keine Aussage machen kann, um welche der vier gefundenen Strukturen es sich handelt, allerdings ist das Strukturmotiv als überkapptes Oktaeder identifiziert.

Sn_{11}^+ : Bei dieser Größe sind drei verschiedene dreidimensionale Strukturen innerhalb von ca. $0,1 \text{ eV}$ zu finden. Da ihre Querschnitte ebenfalls sehr ähnlich sind

$\Omega = (102,9 \pm 1,1) \text{ \AA}^2$ und alle mit dem gemessenen $\Omega = 102,6 \text{ \AA}^2$ übereinstimmen, ist es leider nicht möglich, die konkrete Struktur zuzuordnen. Allerdings sind alle aufgeführten Strukturen erneut dreidimensional.

Sn_{12}^+ : Die Struktur des GMs kann von der Struktur eines Ikosaeders, das beim Sn_{12}^- von Ciu et al. [85] vorhergesagt wurde und durch Ionenmobilitätsmessungen (siehe Kapitel 6) ebenfalls gefunden wurde, abgeleitet werden. Wohingegen das Anion als hohler Ikosaeder beschrieben ist, ist die Situation beim Kation wegen der geringeren Elektronendichte etwas anders. Ein Atom einer Ecke befindet sich im Inneren des somit nicht mehr hohles Ikosaeders. Die Struktur hat nicht mehr I_h sondern C_{5v} Symmetrie. Der Querschnitt dieser Struktur stimmt mit dem gemessenen perfekt ($\Omega_{exp} = 106,9 \text{ \AA}^2$ und $\Omega_{calc} = 106,97 \text{ \AA}^2$) überein. Weitere Isomere liegen energetisch höher (ab $0,22 \text{ eV}$) und weisen ebenfalls einen höheren Querschnitt (ca. 108 \AA^2) auf.

Sn_{13}^+ : Der Querschnitt des GM ($\Omega = 113,9 \text{ \AA}^2$) entspricht erneut sehr gut dem des experimentell ($\Omega = 112,8 \text{ \AA}^2$) bestimmten. Die Struktur kann als zwei Untereinheiten aufgefasst werden, die über 3 gemeinsame Atome verknüpft sind. Weitere Isomere (II, III, IV, V) sind energetisch erst ab einer Differenz von $0,2 \text{ eV}$ zu finden. Diese besitzen einen um mehr als 2% höheren Querschnitt verglichen mit dem experimentellen. Diese sind somit auszuschließen.

Sn_{14}^+ : Bei Sn_{14}^+ findet man zwei isoenergetische GM. Das eine ist, wie schon bei Sn_{13}^+ zu beobachten war, aus zwei Untereinheiten zusammengesetzt, die ebenfalls über 3 Atome miteinander verbunden sind ($\Omega = 120,6 \text{ \AA}^2$). Beim anderen Isomer handelt es sich um ein dreidimensionales, das aus einer Einheit mit 10 Atomen besteht, wobei vier zusätzliche Atome überkappt angeordnet sind ($\Omega = 120,7 \text{ \AA}^2$). Beide berechneten Querschnitte passen sehr gut zum gemessenen ($\Omega = 120,8 \text{ \AA}^2$).

Sn_{15}^+ : Auch hier ist das GM aus zwei über drei Atome verknüpfte Untereinheiten aufgebaut. Der Querschnitt dieser Geometrie ($\Omega = 124,1 \text{ \AA}^2$) stimmt sehr gut mit dem gemessenen Wert ($\Omega = 123,7 \text{ \AA}^2$) überein. Weitere Strukturisomere sind wegen deren Querschnitte bzw. deren Energien auszuschließen.

5.2.4. Zusammenfassung

Die von uns gemessenen Daten werden mit den experimentell ermittelten relativen Mobilitäten von Shvartsburg et al. [77] verglichen, dazu wurden die jeweiligen ermittelten Mobilitäten in relative Mobilitäten umgerechnet. Dazu bildet man den Quotienten aus Mobilität und einer Fitfunktion. Diese Funktion ($\Omega(n) = 2\pi(n^{1/3}r_{Sn} + r_{He})^2$, mit $r_{Sn} = 0,94 \text{ \AA}$ und $r_{He} = 1,41 \text{ \AA}$) ist eine Näherung für den sphärischen Fall. Eine Übersicht bietet Abb. 5.3.

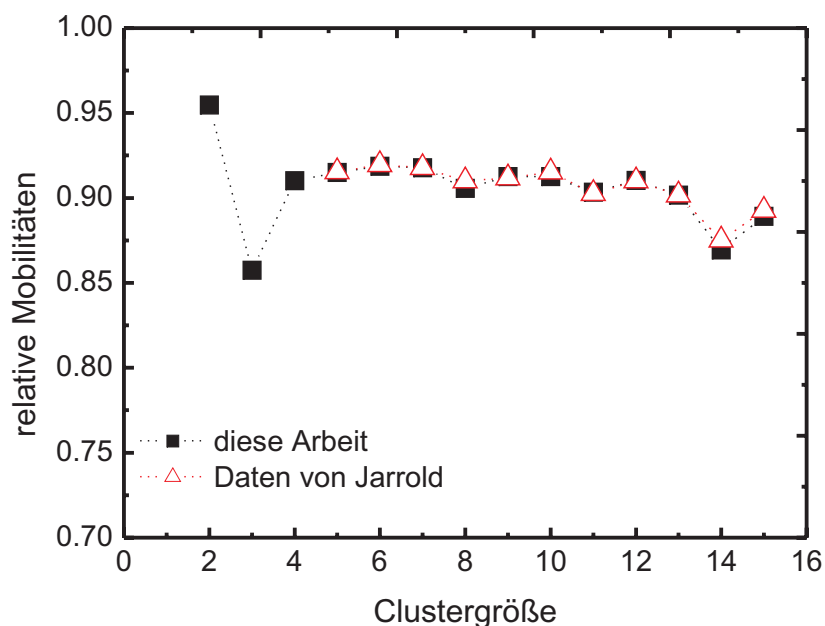


Abbildung 5.3.: Gegenüberstellung der Ergebnisse von Jarrold mit den in dieser Dissertation gemessenen relativen Mobilitäten von Zinncluster-Kationen.

Man kann bei allen Clustergrößen die in beiden Gruppen gemessen wurden sehr gute Übereinstimmungen feststellen. Dies bestätigt erneut unsere Messwerte!

Auch mit der schon erwähnten Veröffentlichung von Majumder et al. [83] stimmen die Strukturen der berechneten GM überein. Für das Sn_5^+ wurden aus den DFT-Rechnungen, die in Kooperation zur experimentellen Arbeit durchgeführt wurden, eine leicht verzerrte Struktur im Vergleich zu der von Majumder vorhergesagten gefunden, sie kann jedoch von dieser abzuleiten werden.

Im Größenbereich von 2 bis 15 Atomen konnten die Stoßquerschnitte der Zinncluster-Kationen experimentell ermittelt werden. Diese Messungen erlaubten eine Zuweisung von Strukturen auf der Basis quantenchemischer Rechnungen. In der Regel passen die experimentellen Werte auf die aus DFT-Rechnungen bestimmten GM-Strukturen. Es gelang somit die Strukturen von Sn_3^+ bis Sn_{15}^+ größtenteils vorherzusagen. Stimmen die Querschnitte der gemessenen Strukturen mit dem Querschnitt der berechneten GM-Struktur überein, gilt diese Struktur als erwiesen. Sie wurde somit durch zwei unterschiedliche Methoden (Theorie und Experiment) gefunden. Dies gilt bei den hier gezeigten Messungen für Cluster der Größe 4, 5, 6, 7, 9, 12, 13, und 15. Bei den Größen 3, 8, 10, 11 und 14 besteht das Problem darin, dass sich mehrere Strukturen mit ähnlichen Querschnitten (Unterschied geringer als 1 \AA^2) und Energien (innerhalb

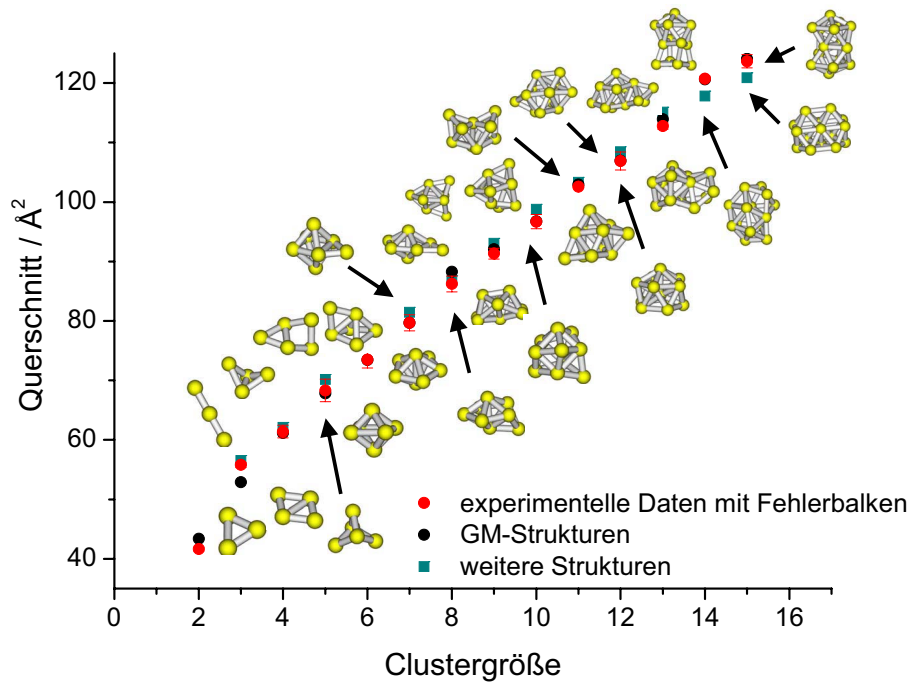


Abbildung 5.4.: Zusammenfassung der Ergebnisse für Sn_3^+ bis Sn_{15}^+ .

von 0, 1 eV) finden lassen. Diese sehr geringen Differenzen verhindern eine eindeutige Zuordnung. Ab einer Anzahl von 5 Atomen bilden Zinncluster-Kationen dreidimensionale Strukturen aus, die bei größeren Clustern (ab ca. einer Größe von Sn_{13}^+) als aus zwei Clusteruntereinheiten verknüpfte Aggregate gesehen werden können.

5.3. Stoßinduzierte Fragmentation von Zinncluster-Kationen

Bei Zinncluster-Kationen wurde durch Variation der Abbremsspannung in der Abbrems-optik, bevor die Ionen in die Driftzelle eintreten, festgestellt, dass man die einzelnen Cluster unterschiedlich gut fragmentieren kann. Es war schon zuvor zu beobachten, dass, je nach Bedingungen, nur eine geringe Anzahl an injizierten Clustern am Ende der Driftzelle detektiert werden können. Die somit beobachteten Fragmentationen werden im Folgenden jeweils mit den aus SID Messungen bekannten Fragmenten von Tai et al.[14] verglichen. Kontinuierlich aufgenommene Massenspektren zeigen die Mutterionen mit den Tochterionen in einem Spektrum. Dies wird hier exemplarisch für Sn_{10}^+ gezeigt (siehe Abb. 5.5). Hierbei gibt es größenbedingt viele verschiedene

Zerfallskanäle, die mit unterschiedlichen Intensitäten populiert werden. Die jeweiligen Peaks des Massenspektrums werden integriert und in einem Histogramm dargestellt. Auf diese Weise kann man eine genaue Aufstellung der relativen Intensitäten bei unterschiedlichen Injektionsspannungen erhalten. Dies ist rechts in Abb. 5.5 für 830 eV des Sn_{10}^+ zu sehen.

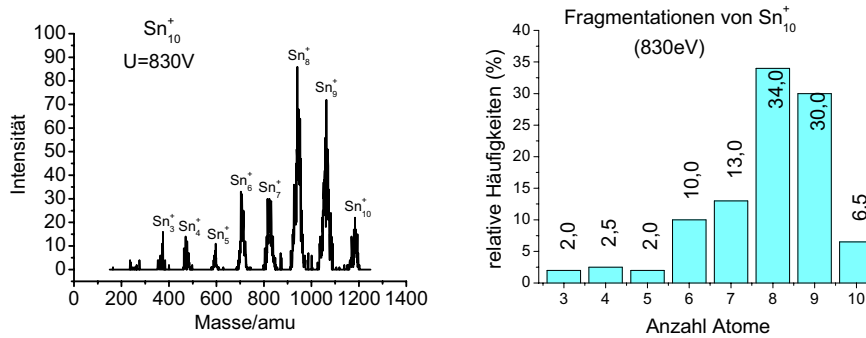


Abbildung 5.5.: Fragmentationsmassenspektrum für Sn_{10}^+ , das bei einer Spannung von 830 V und einem Druck von 7 mbar in der Driftzelle aufgenommen wurde.

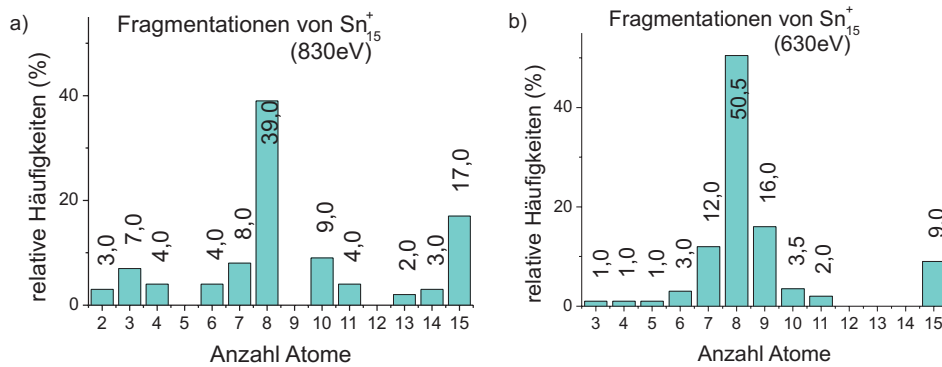


Abbildung 5.6.: Histogramme der geladenen Zerfallsprodukte von Sn_{15}^+ nach CID an Helium, vom linken zu rechten Bild nimmt die Energie, mit der die Ionen injiziert werden, ab.

Sn_{15}^+ : Bei dieser Clustergröße und einer Injektionsspannung von 630 eV (entspricht einer Energie von ca. 3 eV, abhängig von der Ionenmasse, im Schwerpunktsystem)¹

¹effektive Stoßenergie im Laborsystem und Umrechnung ins Schwerpunktsystem, somit hängt es nicht mehr von der Ionenmasse ab

zerfällt mehr als die Hälfte aller Ionen in das Sn_8^+ . Weitere gut populierte Kanäle stellen das Sn_9^+ dar. Die anderen Fragmente treten mit geringeren Häufigkeiten auf, wie aus Abb. 5.6 entnommen werden kann. Bei einer Spannung von 830 eV erhält man das Mutterion mit immerhin 17%. Nach wie vor ist Sn_8^+ das Hauptfragment. Das bedeutet, dass das neutrale Sn_7 ein sehr stabiles Molekül darstellt! Man kann einen Auseinanderbruch der Cluster beobachten und nicht, wie eher vermutet, einfachen Atomverlust, also sequentiellen Zerfall. Dies stimmt mit den SID Messungen [14] überein, bei denen Sn_8^+ , Sn_9^+ und Sn_7^+ als Hauptfragmente gefunden wurden.

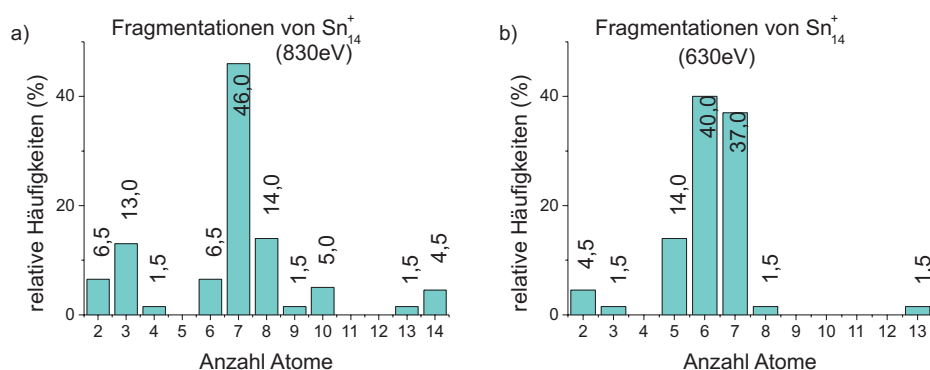


Abbildung 5.7.: Histogramm der Zerfallsprodukte von Sn_{14}^+ bei 830 eV (links) und 630 V (rechts).

Sn_{14}^+ : Im Massenspektrum taucht das Mutterion, im Gegensatz zum Sn_{15}^+ und Sn_{13}^+ , praktisch nicht auf. Das Sn_{14}^+ zerfällt in ca. der Hälfte aller Fälle in Sn_7^+ . Auch hier tritt wieder der Zerfall, bei dem das neutrale Sn_7 entsteht überproportional oft auf. Herrscht eine geringere Spannung (630 eV) so erhält man diesen Kanal ebenfalls. Ein weiterer mit 40% populierter Kanal ist der Zerfall in Sn_6^+ . Dieses könnte entweder durch einen Monomerverlust des Sn_7^+ oder durch das Auseinanderbrechen entstanden sein. Bei dieser Größe war bisher aus den SID Messungen [14] nur das Auseinanderbrechen in zwei gleich große Fragmente ($\text{Sn}_7^+ + \text{Sn}_7^+$) bekannt.

Sn_{13}^+ : Als Hauptfragmente entstehen bei allen Injektionsspannungen Sn_6^+ und Sn_7^+ . Das Fragmentationsmuster ist relativ unabhängig von den Injektionsenergien, dies weist nicht auf sequentiellen Zerfall hin. Sn_7 könnte erneut entstehen. Im Gegensatz zum Sn_{14}^+ kann das Mutterion mit bis zu 7% erhalten bleiben. Weitere Fragmente entnimmt man Abb. 5.8. Bei der geringsten Spannung von 330 eV ist zu erkennen, dass auch die anderen Zerfallskanäle häufiger populiert werden. Die beiden genannten Hauptfragmente wurden in SID Messungen von Tai et al. [14] ebenfalls beobachtet.

Sn_{12}^+ : Bei allen Injektionsspannungen erweist sich Sn_6^+ als Hauptfragment (siehe Abb. 5.9). Das Mutterion bleibt bei dieser Clustergröße noch mit bis zu 18,5%

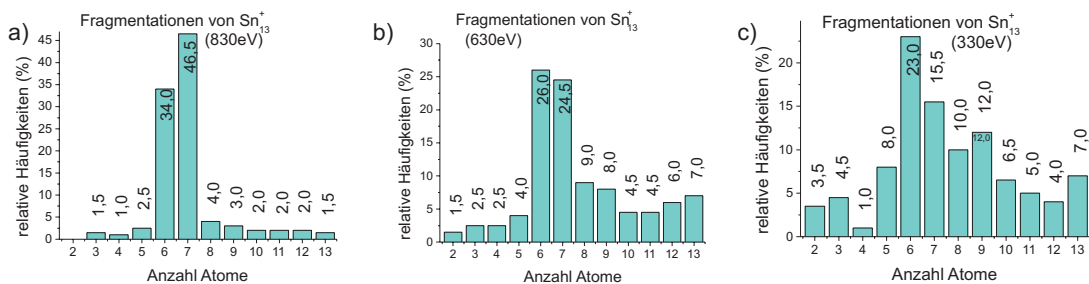


Abbildung 5.8.: Die Teilabbildungen a, b und c zeigen jeweils Histogramme der Zerfallsprodukte von Sn_{13}^+ bei drei verschiedenen Injektionsspannungen.

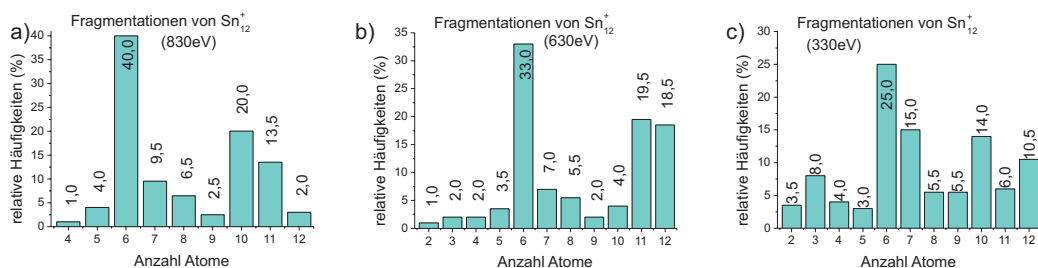


Abbildung 5.9.: Histogramme des Zerfalls von Sn_{12}^+ bei verschiedenen Spannungen.

erhalten. Ein Auseinanderbruch in zwei gleich große Teile ist hier zwar aus der zuvor bestimmten Struktur nicht zu erwarten, da es keine Sollbruchstelle gibt. Zu Beobachten ist auch hier ein Zerbrechen in zwei Teile. Eine Erhöhung der Spannung ändert nur die relativen Intensitäten der großen Cluster und verschiebt nicht das komplette Spektrum, ein erneuter Hinweis gegen das sequenzielle Abdampfen einzelner Atome. Es war bisher ausschließlich der Zerfall in zwei gleich große Fragmente ($\text{Sn}_6^+ + \text{Sn}_6$) [14] bekannt.

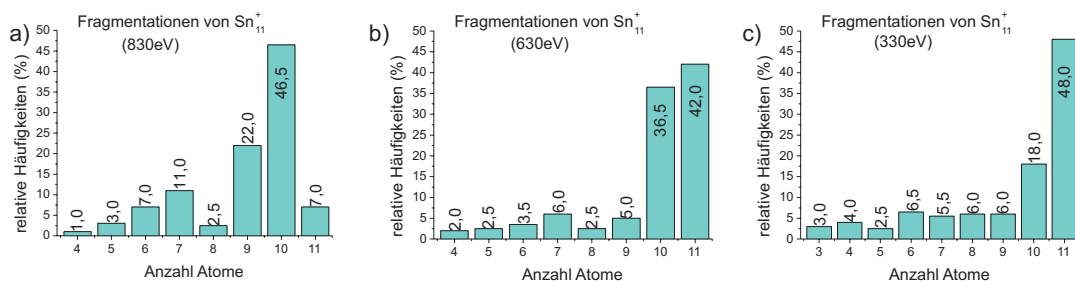


Abbildung 5.10.: Histogramme der Zerfallsprodukte für Sn_{11}^+ bei fallenden Energien von a (links) nach c (rechts).

Sn_{11}^+ : Bei dieser Clustergröße ist zum ersten Mal kein Auseinanderbrechen zu beobachten. Die hohe Intensität der Mutterionen weist auf eine erhöhte Stabilität im Vergleich zu Sn_{12}^+ hin. Durch Variation der Injektionsspannung kann man ein Wandern des Fragmentationsmusters beobachten. Dies weist bei dieser Clustergröße auf sequenziellen Zerfall hin (vgl. Abb. 5.10). Der Monomerverlust wurde bereits bei SID Messungen [14] als Hauptfragment gefunden.

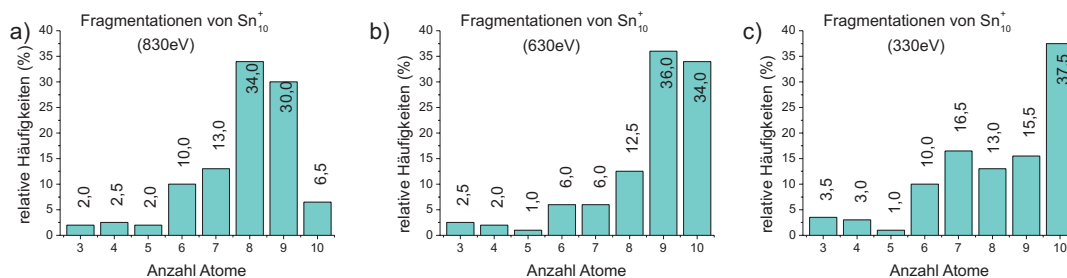


Abbildung 5.11.: Histogramme der Zerfallsprodukte des Sn_{10}^+ .

Sn_{10}^+ : Auch bei dieser Clustergröße findet man erneut, wie beim Sn_{11}^+ , einen sequenziellen Zerfall. Auffallend hohe Intensität (bis zu 37,5%) besitzt das Mutterion. Bei angelegten Injektionsspannungen von 830 eV erkennt man den Zerfall von Sn_{10}^+ zu Sn_8^+ als den am häufigsten populierte Kanal. Am zweithäufigsten wird der Monomerverlust beobachtet. Alle weiteren kationischen Zerfallsprodukte weisen geringere Intensitäten auf. Bei 630 eV ist der Monomerverlust ($\text{Sn}_9^+ + \text{Sn}$) der dominante Kanal. Bei der geringsten Spannung von 330 eV erhält man das Mutterion mit 37,5%. Bei SID Messungen [14] wurden Sn_9^+ , Sn_8^+ und Sn_7^+ erhalten. Diese Beobachtungen bestätigen die in unserem Experiment beobachteten Verteilungen.

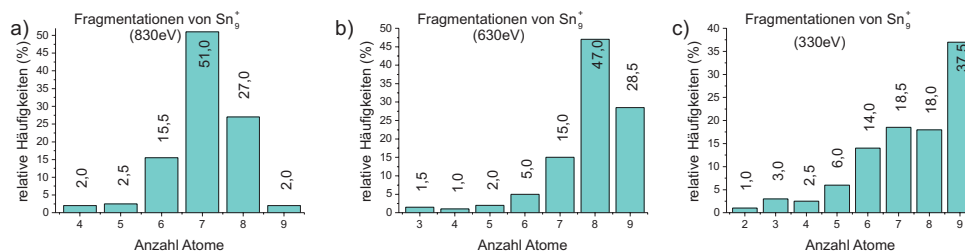


Abbildung 5.12.: Histogramme der Zerfallsprodukte für Sn_9^+ bei drei verschiedenen Injektionsspannungen.

Sn_9^+ : Der Trend wird fortgesetzt. Fragmentationen durch Verlust einzelner Atome und Erhalt des Mutterions werden meist beobachtet. Sequenzielle Fragmentation ist aus der Fragmentationsverteilung (vgl. Abb. 5.12) abzulesen. Bei einer Spannung von 830 eV tritt in der Hälfte aller Fälle der Verlust eines Trimers auf. Die erhaltenen Ergebnisse können durch die von Tai et al. [14] bestätigt werden. Sie fanden Sn_8^+ und Sn_7^+ als Fragmente des Sn_9^+ .

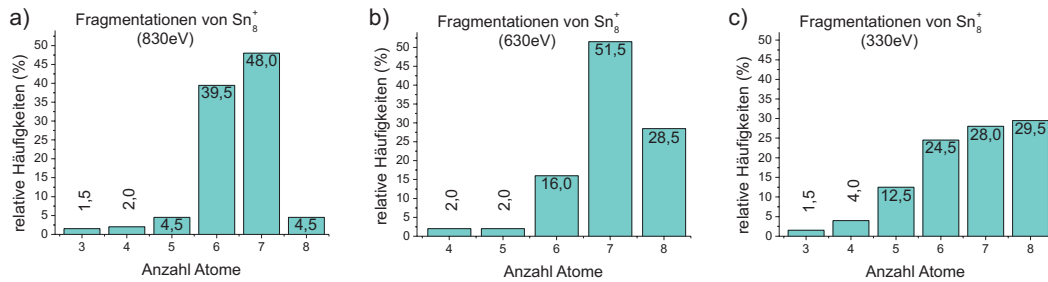


Abbildung 5.13.: Histogramme der Zerfallsprodukte des Sn_8^+ bei unterschiedlichen Energien.

Sn_8^+ : Auch Sn_8^+ wird bei höchster Injektionsspannung ein Dimerverlust erreicht. Ein Auseinanderbrechen wird nicht festgestellt. Des Weiteren beobachtet man Monomerverlust (mit bis zu 51,5%) oder das unfragmentierte Mutterion (29,5%) (vgl. Abb. 5.13). Man erhält bei Sn_8^+ schon bei geringen Energien auffallend viele Fragmente. Dies deutet darauf hin, dass das Sn_8^+ weniger stabil ist als seine Vorgänger (Sn_9^+ und Sn_{10}^+). Bei dieser Clustergröße ist bisher nur die Fragmentation zu $\text{Sn}_7^+ + \text{Sn}$ aus SID Messungen [14] bekannt.

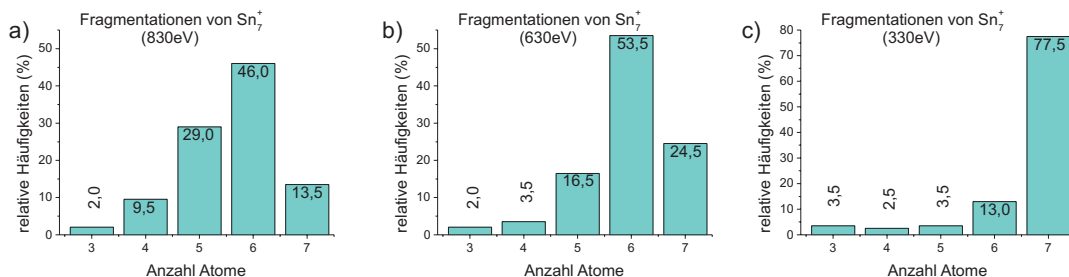


Abbildung 5.14.: Histogramme der Zerfallsprodukte von Sn_7^+ bei drei verschiedenen Spannungen.

Sn_7^+ : Bei geringen Injektionsspannungen beobachtet man, dass das Mutterion (siehe Abb. 5.14) wenig fragmentiert, somit besitzt Sn_7^+ hohe Stabilität. Es wird mit bis zu 77% unfragmentiert transmittiert noch effektiver als Sn_{11}^+ und Sn_9^+ Spezies. Bei höheren Spannungen nimmt die Intensität des Zerfalls zu $\text{Sn}_6^+ + \text{Sn}$ zu. Sequenzieller Zerfall ist erneut zu beobachten. Monomerverlust beobachteten Tai et al. [14] als einzigen Fragmentationskanal.

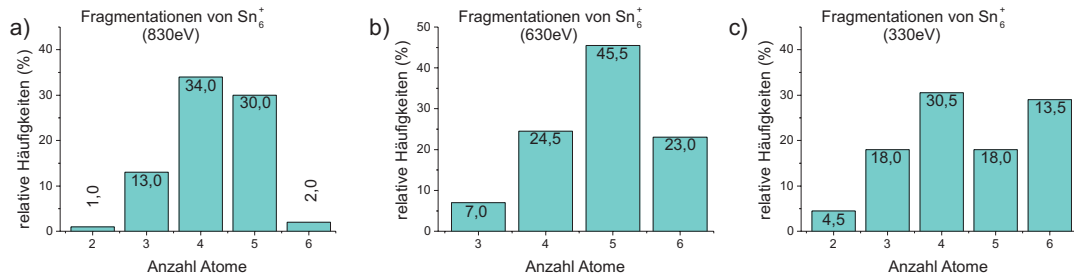


Abbildung 5.15.: Histogramme der Zerfallskanäle des Sn_6^+ .

Sn_6^+ : Monomerverlust ist bei zwei der drei Injektionsspannung ausgeprägter als der Erhalt des Mutterions. Ein Tetramerverlust kann ebenfalls bei zwei der drei Spannungen als gut populärer Kanal identifiziert werden (vgl. Abb. 5.15). Hier ist aus früheren Messungen [14] nur der Monomerverlust bekannt.

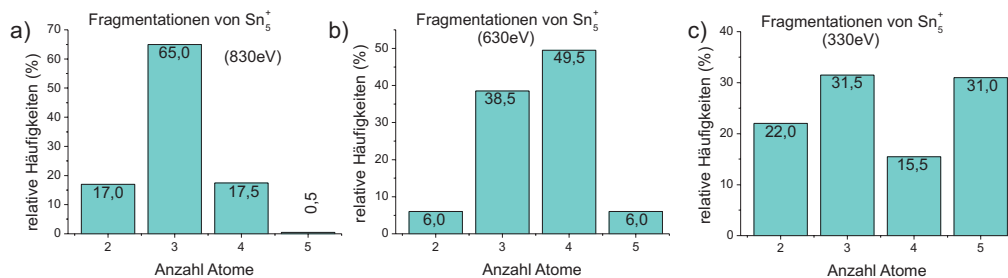


Abbildung 5.16.: Histogramme der Zerfallskanäle des Sn_5^+ bei drei verschiedenen Spannungen.

Sn_5^+ : Bei dieser Clustergröße erhält man den unfragmentierten Cluster nur bei einer angelegten Spannung von 330 eV (vgl. Abb. 5.16). Bei höheren Spannungen ist der Monomer- bzw. der Dimerverlust der wichtigste Fragmentationskanal. Diese beiden Kanäle sind auch bei SID Messungen [14] beobachtet worden.

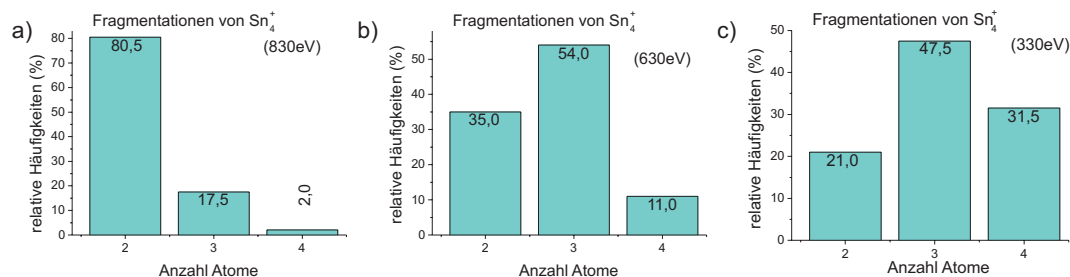


Abbildung 5.17.: Die Teilabbildungen a, b und c zeigen jeweils Histogramme der Fragmentationshäufigkeiten von Sn_4^+ bei drei verschiedenen Injektionsspannungen.

Sn_4^+ : Sn_4^+ ist der kleinste Cluster, bei dem Fragmentationen zu beobachten sind. Bei der höchsten Spannung erhält man mit 80,5% das Sn_2^+ , dem dominanten Kanal bei dieser Größe. Bei den anderen beiden Spannungen kann man jeweils Monomerverlust als häufigst populierten Kanal beobachten (vgl. Abb. 5.17).

In Tab. 5.3 sind die Energien der einzelnen Fragmentationskanäle aus DFT-Rechnungen dargestellt, um Aussagen über die Ursache der relativen Häufigkeiten der Fragmente treffen zu können. Die farbliche Hinterlegung ist wie folgt geordnet (von geringster zu höherer Energie): **1** **2** **3**, sind weitere Kanäle enthalten, deren Energien geringer als 3 eV betragen, sind sie durch **4** gekennzeichnet.

Es werden relative Häufigkeiten der Populationen der einzelnen Kanäle mit den berechneten Energien für die Fragmentationen verglichen (Tab. 5.4 bei 630 V).

Für das Sn_{15}^+ wird als häufigster Zerfall das Sn_8^+ beobachtet. Dieser Kanal ist auch der energetisch bevorzugte. Mit nur 2,17 eV liegt er 0,2 eV günstiger als der Zerfall zu Sn_9^+ (stellt in den Messungen den zweit-intensivsten Peak dar). Bei Sn_{14}^+ resultiert die absolut geringste Energie für die Fragmentation ($\text{Sn}_7^+ + \text{Sn}_7$) aus den Rechnungen mit 1,77 eV. Dieser Cluster wird als instabiler (aus den Rechnungen) im betrachteten Größenbereich identifiziert. Im Experiment wurde dies bestätigt, da in ca. der Hälfte aller Fälle der Zerfallsprozess auftritt. 2,06 eV immerhin 0,5 eV mehr Energie benötigt man laut den Rechnungen für Fragmentation von Sn_{13}^+ in $\text{Sn}_6^+ + \text{Sn}_7$. Bis zu dieser Größe ist der Verlust des neutralen Sn_7 auffällig. Das Sn_7 wird als besonders stabil angesehen, da es bevorzugt gebildet wird. Auch bei einer Größe von 12-atomigen Zinnclustern erweist sich der Zerfall in das Sn_6^+ aus den Rechnungen und Experiment als überdurchschnittlich häufig bzw. energetisch günstig. Somit bricht Sn_{12}^+ in zwei gleich große Teile, obwohl man aus der Struktur keine Sollbruchstelle erkennen kann. Im Größenbereich von 11- bis 4-atomigen Clustern sind die Energien für den Monomerverlust zwar die günstigsten verglichen mit anderen berechneten Fragmentationskanälen, allerdings mit ca. 3 eV deutlich höher als Energien für die Fragmentationen bei den größeren Clustern. Dies stärkt die experimentelle Beob-

Tabelle 5.3.: Fragmentationsenergien der Zinncluster-Kationen in eV.

	Sn ₁₄ ⁺	Sn ₁₃ ⁺	Sn ₁₂ ⁺	Sn ₁₁ ⁺	Sn ₁₀ ⁺	Sn ₉ ⁺	Sn ₈ ⁺	Sn ₇ ⁺	Sn ₆ ⁺	Sn ₅ ⁺	Sn ₄ ⁺	Sn ₃ ⁺	Sn ₂ ⁺
Sn ₁₅ ⁺	3,35	3,97	3,69	3,11	2,91	2,37	2,17	2,91	2,86	3,36	4,23	5,00	4,72
Sn ₁₄ ⁺	-	3,17	3,34	3,29	2,78	2,63	2,34	1,77	3,01	3,34	3,11	4,74	4,27
Sn ₁₃ ⁺	-	-	2,27	3,12	3,15	2,68	2,79	2,14	2,06	3,68	3,27	3,81	4,20
Sn ₁₂ ⁺	-	-	-	2,95	3,42	3,50	3,29	3,02	2,87	3,17	4,05	4,41	3,70
Sn ₁₁ ⁺	-	-	-	-	3,02	3,55	3,87	3,30	3,52	3,75	3,31	4,97	4,08
Sn ₁₀ ⁺	-	-	-	-	-	3,07	3,85	3,81	3,73	4,33	3,82	4,16	4,56
Sn ₉ ⁺	-	-	-	-	-	-	3,32	3,73	4,19	4,49	4,35	4,62	3,70
Sn ₈ ⁺	-	-	-	-	-	-	-	2,96	3,86	4,69	4,26	4,90	3,91
Sn ₇ ⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	3,45	4,73	4,83	5,17	4,56
Sn ₆ ⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,83	4,38	5,25	4,34
Sn ₅ ⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,10	4,41	4,04
Sn ₄ ⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,87	3,94
Sn ₃ ⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,62

Tabelle 5.4.: Relative Häufigkeiten (in %) der Fragmentationen beim experimentellen CID der Zinncluster-Kationen bei 630 eV.

	Sn ₁₂ ⁺	Sn ₁₁ ⁺	Sn ₁₀ ⁺	Sn ₉ ⁺	Sn ₈ ⁺	Sn ₇ ⁺	Sn ₆ ⁺	Sn ₅ ⁺	Sn ₄ ⁺	Sn ₃ ⁺	Sn ₂ ⁺
Sn ₁₅ ⁺	-	2	3,5	16	50,5	12	3	1	1	1	-
Sn ₁₄ ⁺	-	-	1,5	37	40	17	14	-	-	1,5	1,5
Sn ₁₃ ⁺	7	6	4,5	4,5	8	9	24,5	26	4	2,5	2,5
Sn ₁₂ ⁺	-	19,5	4	2	5,5	7	33	3,5	2	2	1
Sn ₁₁ ⁺	-	-	36,5	5	2,5	6	3,5	2,5	2	-	-
Sn ₁₀ ⁺	-	-	-	36	12,5	6	6	1	2	2,5	-
Sn ₉ ⁺	-	-	-	-	47	15	5	2	1	1,5	-
Sn ₈ ⁺	-	-	-	-	-	51,5	16	2	2	1,5	-
Sn ₇ ⁺	-	-	-	-	-	-	53,5	16,5	3,5	2	-
Sn ₆ ⁺	-	-	-	-	-	-	-	45,5	24,5	7	-
Sn ₅ ⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	49,5	38,5	6
Sn ₄ ⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	54	35

achtung, dass in diesem Größenbereich eine höhere Anzahl an Mutterionen erzielt wird als zwischen Sn_{15}^+ und Sn_{12}^+ . Beim Sn_{11}^+ ist Monomerverlust der häufigste Fragmentationskanal. Alle weiteren liegen auch in den Rechnungen mit 3,3 eV deutlich höher. Das Decamer weist noch eine beträchtlichere Energiedifferenz der günstigsten berechneten Wege (Monomerverlust gegenüber Bildung Sn_6^+ , Energiedifferenz von 0,66 eV) auf. Dies bestätigt die Beobachtung, dass Monomerverlust bevorzugt auftritt. Das Sn_9^+ weist auch wieder einen hohen Anteil an Sn_8^+ auf. Sn_8^+ folgt weiter dem Trend, das Sn_7^+ als Hauptfragment zu bilden. Bei kleineren Clustern, ab einer Größe von 7 Atomen sind die berechneten Energiedifferenzen zwischen den einzelnen Kanälen deutlich größer. Auch verglichen mit den Zerfallsenergien der größeren Cluster sind die Energien bis zu 3,48 eV höher. Aus früheren theoretischen Arbeiten ist bekannt, dass die Bindungsenergie der Zinncluster ungewöhnlich schnell gegen das Bulklimit konvergiert [83].

5.3.1. Zusammenfassung

In einem Größenbereich von Sn_4^+ bis Sn_{15}^+ wurden Fragmentationskanäle in Abhängigkeit der Injektionsspannung, die die Ionen im Laborsystem erfahren, ermittelt. Der Trend, in zwei fast gleich große Cluster zu zerbrechen, herrscht im Bereich von Sn_{15}^+ bis Sn_{12}^+ vor. Die jeweils erhaltenen Fragmentationskanäle erwiesen sich auch aus den Rechnungen als energetisch günstigste. Des Weiteren können Strukturmerkmale zur Erklärung herangezogen werden. Große Zinncluster-Kationen besitzen, bis auf Sn_{12}^+ , Strukturen, die aus zwei nahezu gleichgroßen Untereinheiten aufgebaut sind. Dies spricht für ein entsprechendes Auseinanderbrechen an diesen Schnittstellen. Das Sn_{12}^+ zerfällt allerdings auch ohne Sollbruchstelle in Sn_6^+ und Sn_6 . Die kleineren Cluster bilden kompaktere Strukturen aus, bei denen einzelne Atome abgetrennt werden. Auch dies wird durch Rechnungen und Experiment bestätigt. Außerdem erweisen sie sich generell als stabilere Cluster, die zum signifikanten Teil nach der Zelle unfragmentiert vorliegen.

6. Zinncluster-Anionen

6.1. Einleitung

Im Gegensatz zu den Kationen sind Zinncluster-Anionen nicht so gut charakterisiert. Die meisten experimentellen Erkenntnisse wurden mithilfe von Studien über die Reaktionen von Zinncluster-Anionen und (Bleicluster-Anionen) mit Sauerstoff [86] und aus Photoelektronenspektroskopie-Messungen [62, 85, 87–89] gewonnen. Ganteför et al. [87] maßen parallel zu den Massenspektren der Kationen, Photoelektronenspektren (PES) bei Zinn- und Bleicluster-Anionen. Sie bestimmten somit ihre Photodetachment-Schwellenenergien, mit einer Auflösung von $\frac{\Delta E}{E} = 0,05$. Bei Spektren der Zinncluster-Anionen werden vor allem breite Peaks beobachtet, dies ist ähnlich zu den anderen Elementen der vierten Hauptgruppe. Photoelektronenspektren mit hoher Auflösung (von $\frac{\Delta E}{E} = 0,014$) bis zu einer Clustergröße von 12 Atomen, ermöglichten Moravec et al. [88] (1999), die dazugehörige elektronischen Strukturen zu analysieren. Die Spektren von gröbenselektierten Zinncluster-Anionen weisen auffallende Ähnlichkeiten zu den PES Germanium und Silizium im gleichen Größenbereich auf, somit ähneln Zinncluster-Anionen mehr den Halbleitern Silizium und Germanium als dem Metall Blei. Die Elektronenaffinitäten von entsprechenden Clustergrößen sind ähnlich und ihre gesamte neutrale elektronische Struktur ist in mehreren Fällen fast identisch. Negishi et al. [89] erweiterten den Größenbereich für Zinn bis zu 45 und bei Blei bis auf 70 Atome pro Cluster. Mit der Methode der Halogendotierung haben sie die HOMO-LUMO Lücke der neutralen Zinncluster bestimmt. Es wurde ein Schließen der Bandlücke ab einer Größe von 30 Atomen beobachtet. Dementsprechend sind neutrale Zinncluster bis zu einer Größe von 30 Atomen halbleitend. Anhand von Photoelektronenspektren von KSn_{12}^- folgerten Cui et al. [85], dass die Struktur von Sn_{12}^- ein hohles Ikosaeder sei und nannten ihn „Stannaspherene“. Vor kurzem (2007) veröffentlichten Cui et al. [62] hochaufgelöste PES in einem Größenbereich von 4 bis 45 Atomen, die den Übergang von halbleitend zu metallisch zwischen Sn_{41}^- und Sn_{42}^- nahe legen.

Theoretische Betrachtungen kleiner Zinncluster-Anionen wurden von Jackson [90] mithilfe von DFT-Rechnungen (Bestimmung der Strukturen von Sn_2^- und Sn_7^-) 1996 durchgeführt. Die fanden eine dreieckige Struktur für Sn_3^- , eine rautenförmige für

Sn_4^- , eine verzerrte Doppelpyramide für Sn_5^- (dreidimensional) sowie eine tetragonale und eine pentagonale Doppelpyramide für das Hexamer und das Heptamer. Wang et al. [91] berechneten Strukturen, Energien und Zustandsdichten für Neutrale und Anionen von Zinn- und Bleiclustern und verglichen ihre Ergebnisse mit den frühen Photoelektronenspektren von Ganteför et al. [87]. Neuere theoretische Betrachtungen aus dem Jahre 2001 gehen auf Zhao und Balasubramanian [92] zurück. Sie untersuchten die Geometrien und spektroskopischen Eigenschaften neutraler und geladener Germanium- und Zinncluster Hexameren auf unterschiedlichen theoretischen Ebenen. Unabhängig vom Ladungszustand fanden sie ein leicht verzerrtes Oktaeder für Sn_6^- als Struktur des GM.

6.2. Rechnungen

Wie zu den Borcluster-Kationen (Kapitel 4) und den Zinncluster-Kationen (Kapitel 5) wurden auch bei den Zinncluster-Anionen DFT-Rechnungen im Arbeitskreis von Prof. Dr. R. Ahlrichs durchgeführt. Sie wurden in diesem Fall mithilfe des TPSS-Funktional und dem def2-TZVPP-Basissatz durchgeführt. Um das GM (und möglichst alle relevanten Isomere) zu finden, wurde auch hier der genetische Algorithmus [38, 39] verwendet. Hierbei erhält man ein gutes Konvergenzverhalten für Cluster bis zu einer Größe von Sn_{15} . Verwendet wurde eine Population von 32 Strukturen und 16 Kindern, Konvergenz wurde in weniger als 40 Generationen erhalten. Dies beinhaltet ungefähr 600 Strukturoptimierungen. Der genetische Algorithmus wurde zuerst mit der kleineren Basis def2-SVP für neutrale Cluster durchgeführt, die endgültige Population wurde für Anionen mit der def2-TZVPP Basis erneut optimiert. Für die kleinen Cluster Sn_3^- und Sn_4^- gab es leicht positive Orbitalenergien des HOMOs (0,14 eV). Dies ist allerdings für kleine Anionen nicht unüblich. Positive Orbitalenergien werden grundsätzlich nicht für besetzte Orbitale akzeptiert. Die exakte Lösung der Kohn-Sham-Gleichung ist dann eine Linearkombination eines gebundenen - und eines Kontinuumszustands, der die Orbitalenergie zu Null reduziert. Es wurden Dublettspinzustände gefunden, da das neutrale Zinn eine geschlossene Schale besitzt. Höhere Spinzustände wurden nicht gefunden.

6.3. Mobilitäten, Stoßquerschnitte und Strukturen

Für die Erzeugung der Zinncluster-Anionen wurde, wie auch bei den Kationen, ein Target verwendet, das aus einer Zinnfolie besteht. Man erhält ein Massenspektrum, in dem man Cluster ab einer Größe von 3 Atomen beobachten kann. Trotz Veränderung

der Einstellungen erhält man kein Zinndimer-Anion im Primärstrahl. Dies kann auf die geringe Elektronenaffinität (EA) zurückgeführt werden. Eine Übersicht der EAs ist in Abb. 6.1 gegeben. Hierbei sind die aus den Rechnungen der Ahlrichs-Gruppe resultierenden adiabatischen und vertikalen EAs gegeben. In grün sind die von Cui et al. [62] durch PES an den Anionen bestimmten EAs dargestellt. Man erkennt eine sehr gute (innerhalb von 0,22 eV) Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und den berechneten vertikalen EAs.

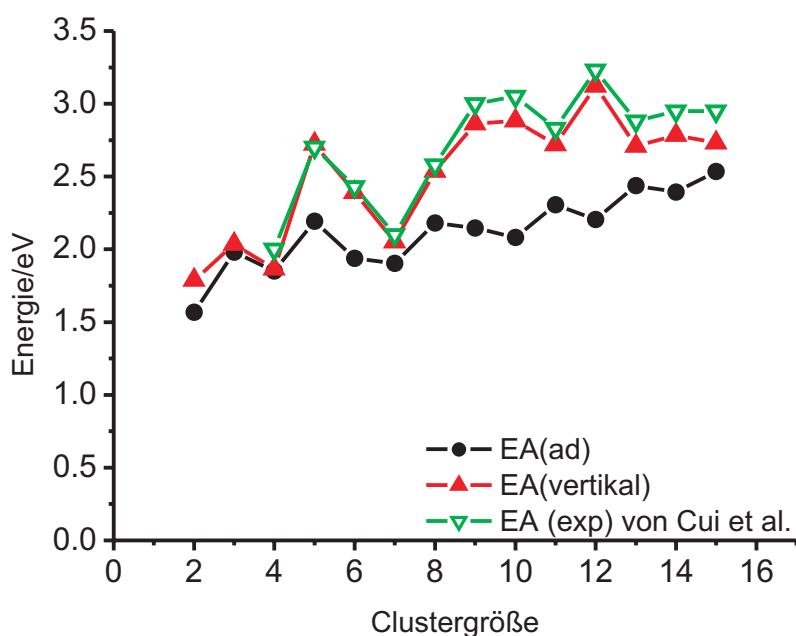


Abbildung 6.1.: Elektronenaffinitäten für Zinncluster-Anionen nach den in der Arbeit angesprochenen DFT-Rechnungen im Vergleich zum Literaturexperiment.

In Abb. 6.2 ist ein Massenspektrum gezeigt, bei dem die Ionenoptik auf die größeren Cluster optimiert wurde. Man kann Cluster in einem Größenbereich von 5 bis 26 Atomen erkennen. Das auffallend höchste Maximum erhält man bei Sn_{10}^- , die nächstintensivsten Peaks sind Sn_9^- und Sn_7^- . Sn_8^- wird nur in deutlich geringerer Intensität erhalten. Vom zehnatomigen Cluster zu den größeren Clustern kann man eine exponentielle Intensitätsabnahme beobachten. Die Intensitäten der Cluster mit mehr als 17 Atomen sind sehr ähnlich, wobei zu den größeren Clustern die Intensität langsam abnimmt.

Als relatives Minimum erhält man auch das Sn_{14}^- . In der Tab. 6.1 sind die gemessenen Steigungen, die daraus resultierenden relativen Ionenmobilitäten und die Querschnitte dargestellt. Generell werden die Fehler mit 2% (vgl. Kapitel 4.3.1) angenommen, bei

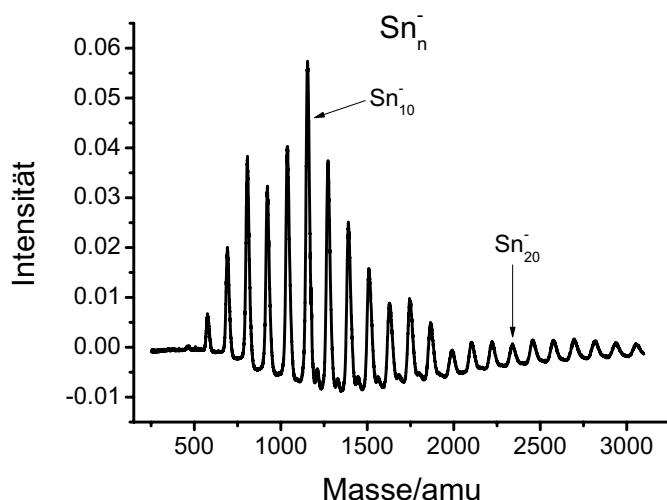


Abbildung 6.2.: Typisches Massenspektrum für Zinncluster-Anionen.

den Clustern ab einer Größe von 12 Atomen mit 5%¹, da die Mobilitäten hierbei jeweils aus den Fragmenten bestimmt wurden. Insgesamt sind die EAs im Vergleich zu den Dissoziationsenergien relativ hoch, so dass man im Experiment keinen Elektronenverlust erwarten würde.

Zur Bestimmung des Querschnitts aus den experimentellen Daten wurde auch bei Zinncluster-Anionen das EHSS-Verfahren eingesetzt. Dazu benötigt man den effektiven Radius von Zinn und Helium. Man kann allerdings nicht den für Kationen ermittelten Radius ($r = 3,075 \text{ \AA}$) verwenden, da man im Fall der Anionen zwei Elektronen pro Cluster mehr hat. Auch bei den Anionen wurde der Radius am Heptamer (Sn_7^-) bestimmt. Bei dieser Größe ist die aus den Rechnungen als zweitgünstigste Struktur um fast 1 eV höher in der Energie, so dass man diese Struktur II ausschließen kann. Der Radius ergibt sich somit zu: $r = 3,372 \text{ \AA}$. Die Struktur des Sn_7^- ist eine pentagonale Bipyramide mit D_{5h} Symmetrie [93].

Diese Ergebnisse der Messungen werden in Tab. 6.2 einer Auswahl (die jeweils drei bis sechs energetisch günstigsten Strukturen wurden zum Vergleich herangezogen) an gerechneten Strukturen gegenübergestellt. Es werden die Strukturen des GMs sowie die fünf nächsten, die gemäß ihrer Energiedifferenz zum GM geordnet wurden, gezeigt. Die GM-Strukturen der jeweiligen Clustergrößen sind mit I gekennzeichnet, energetisch höherliegende Minimumstrukturen mit II-VI angegeben, ΔE gibt die Energiedifferenz der betrachteten Struktur zum Wert der GM-Struktur an. Dargestellt sind die jeweiligen Strukturen in Abb. 6.3.

¹da die Querschnitte aus den Fragmenten größerer gemessen wurden, wird ein größerer Fehler als in Kapitel 4.3.1 beschrieben, angenommen

Tabelle 6.1.: Gemessene Mobilitäten für Zinncluster-Anionen und dazugehörige Stoßquerschnitte.

Größe	Steigung $\frac{\text{mbar}}{\mu\text{s}\cdot\text{V}}$	Mobilität $\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$	Stoßquerschnitt mit Fehler Å^2
3	$9,91 \cdot 10^{-5}$	9,09	$59,1 \pm 1,1$
4	$9,25 \cdot 10^{-5}$	7,52	$71,4 \pm 0,6$
5	$7,65 \cdot 10^{-5}$	6,98	$76,9 \pm 1,6$
6	$7,08 \cdot 10^{-5}$	6,51	$82,4 \pm 1,3$
7	$6,14 \cdot 10^{-5}$	6,03	$88,8 \pm 1,5$
8	$5,55 \cdot 10^{-5}$	5,44	$98,3 \pm 0,7$
9	$5,43 \cdot 10^{-5}$	5,33	$100,4 \pm 2,5$
10	$5,14 \cdot 10^{-5}$	5,04	$106,1 \pm 1,1$
11	$4,88 \cdot 10^{-5}$	5,78	$111,8 \pm 1,2$
12	$4,97 \cdot 10^{-5}$	4,87	$109,7 \pm 4,2$
13	$4,32 \cdot 10^{-5}$	4,24	$126,2 \pm 5,7$
14	$4,12 \cdot 10^{-5}$	4,04	$132,3 \pm 2,1$
15	$3,93 \cdot 10^{-5}$	3,86	$138,5 \pm 2,2$

Tabelle 6.2.: Gegenüberstellung der experimentell ermittelten und der berechneten Stoßquerschnitte sowie die berechneten Energien der jeweiligen Isomere relativ zum GM.

Größe	Nr.	$\Delta E/eV$	$\Omega_{calc}/\text{Å}^2$	$\Omega_{exp}/\text{Å}^2$
3	I	0	60,0	$59,0 \pm 1,2$
	II	0,70	64,0	
4	I	0	69,9	$71,4 \pm 1,4$
	II	0,18	69,6	
5	I	0	75,7	$76,9 \pm 1,5$
	II	0,12	75,9	
	III	0,92	79,5	
	IV	0,95	79,1	
6	I	0	82,2	$82,4 \pm 1,6$
	II	0,14	83,3	
	III	0,83	85,4	
7	I	0	88,8	$88,8 \pm 1,8$
	II	0,94	92,7	
	III	0,97	90,8	
	IV	0,99	89,9	
8	I	0	96,3	$98,3 \pm 2,0$
	II	0,12	95,2	
	III	0,32	96,5	

Tabelle 6.2.: Gegenüberstellung der experimentell ermittelten und der berechneten Stoßquerschnitte sowie die berechneten Energien der jeweiligen Isomere relativ zum GM.

Größe	Nr.	$\Delta E/eV$	$\Omega_{calc}/\text{\AA}^2$	$\Omega_{exp}/\text{\AA}^2$
	IV	0,32	98,5	
	V	0,35	97,2	
	VI	0,57	98,4	
9	I	0	100,1	100,4± 2,0
	II	0,38	102,0	
	III	0,58	102,2	
	IV	0,65	101,9	
10	I	0	105,2	106,1± 2,1
	II	0,19	106,4	
	III	0,22	105,3	
	IV	0,37	106,7	
	V	0,80	106,6	
11	I	0	111,4	111,8± 2,2
	II	0,09	112,2	
	III	0,13	112,4	
	IV	0,25	113,6	
	V	0,28	112,7	
12	I	0	115,7	109,7± 5,5
	II	0,22	119,6	
	III	0,22	119,7	
	IV	0,24	118,1	
	V	0,31	120,4	
13	I	0	125,4	126,2± 6,3
	II	0,05	126,7	
	III	0,10	125,1	
	IV	0,18	126,1	
	V	0,18	126,2	
14	I	0	130,4	132,3± 6,6
	II	0,06	130,1	
	III	0,09	130,4	
15	I	0	136,2	138,5± 6,9
	II	0,26	134,9	
	III	0,56	136,1	

Im Weiteren werden jeweils die Strukturen der einzelnen Cluster beschrieben und die im Experiment vorliegenden Strukturen werden nach den schon zuvor beschriebenen

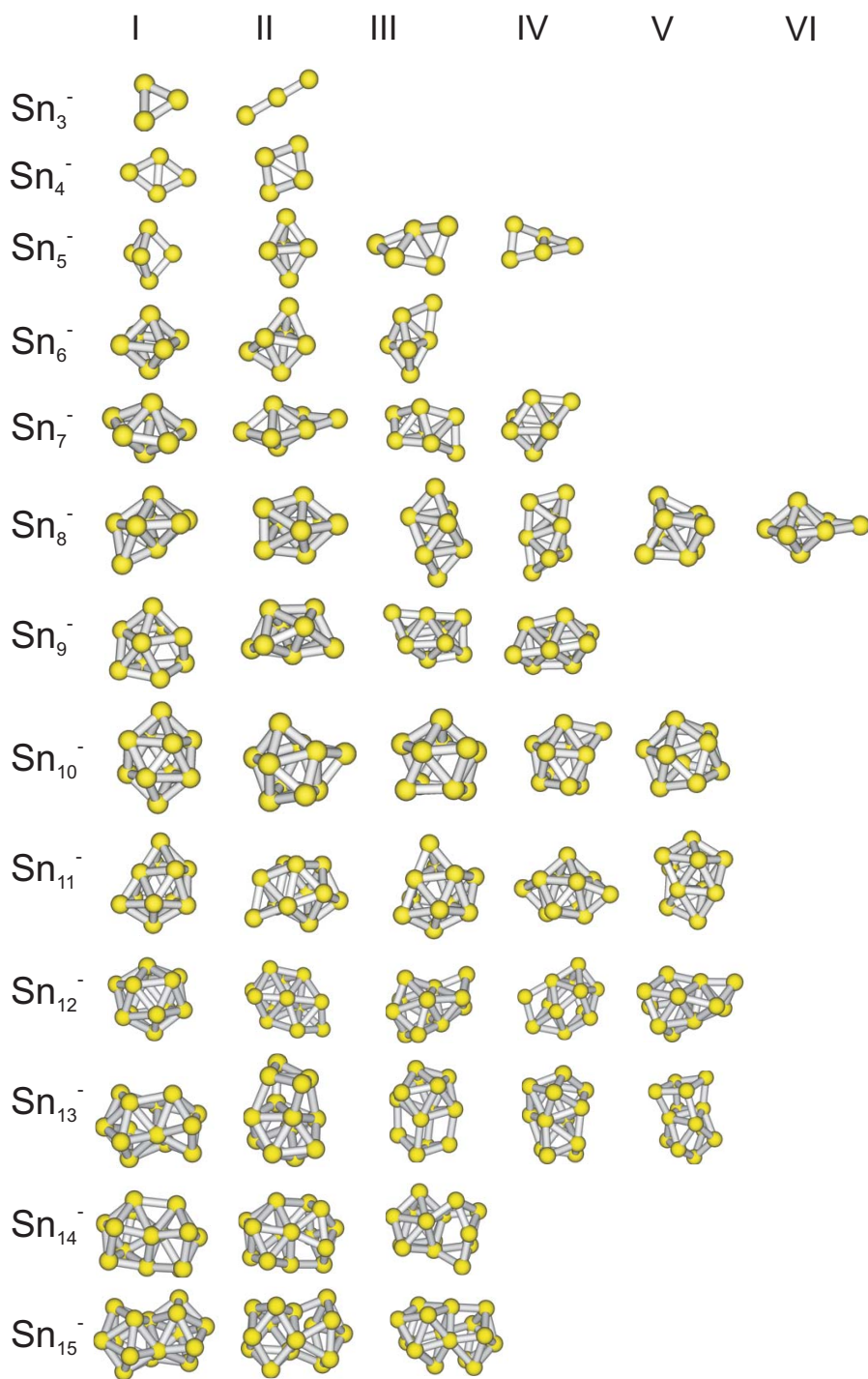


Abbildung 6.3.: Strukturvorschläge für Sn_3^- bis Sn_{15}^- .

Kriterien zugeordnet.

Sn_3^- : Das GM entspricht einer Struktur, die aus der des neutralen Sn_3 abgeleitet werden kann. Durch eine Jahn-Teller-Verzerrung erniedrigt sich die Symmetrie von

D_{3h} zu C_{2v} . Der Querschnitt dieser Struktur ($60,0 \text{ \AA}^2$) stimmt sehr gut mit dem gemessenen Querschnitt von $59,0 \text{ \AA}^2$ überein. Die lineare Struktur, die eine um $0,7 \text{ eV}$ höhere Energie besitzt, kann auch wegen ihres um 4 \AA^2 größeren Querschnitts ausgeschlossen werden.

Sn_4^- : Als energetisch günstigste Struktur wurde eine planare Raute gefunden. Dies bestätigt die Ergebnisse von Wang [91] und Jackson [90]. Die Topologie ist vergleichbar mit dem Neutralen sowie der des Kations. Der Querschnitt beträgt $69,9 \text{ \AA}^2$ und stimmt mit dem gemessenen ($71,4 \text{ \AA}^2$) innerhalb der Fehlergrenze überein. Die um $0,18 \text{ eV}$ höher liegende Struktur (verzerrt planare Raute II) hat einen etwa gleich großen Querschnitt ($69,6 \text{ \AA}^2$) und kann somit nicht ausgeschlossen werden.

Sn_5^- : Eine trigonale Bipyramide mit D_{3h} Symmetrie wurde aus den Rechnungen als GM erhalten. Sie besitzt einen Querschnitt von $75,9 \text{ \AA}^2$. Die Bindungslänge zwischen äquatorialen Atomen beträgt $3,32 \text{ \AA}$ und zwischen äquatorialen und axialen Atomen ist sie mit $2,86 \text{ \AA}$ deutlich geringer. Ob zwischen den äquatorialen Atomen überhaupt eine Bindung vorliegt ist nicht gesagt, da diese doch einen sehr weiten Abstand besitzen. Der Querschnitt von $75,7 \text{ \AA}^2$ ist gut vergleichbar mit dem gemessenen von $75,9 \text{ \AA}^2$. Ein um $0,12 \text{ eV}$ höher liegendes Isomer kann als Jahn-Teller-verzerrte D_{3h} Struktur aufgefasst werden, die nun C_{2v} Symmetrie besitzt. Bei dieser Struktur liegen alle Bindungslängen zwischen $2,84 \text{ \AA}$ und $3,17 \text{ \AA}$. Auch dieser Querschnitt ($75,9 \text{ \AA}^2$) stimmt gut mit dem experimentell ermittelten überein. Das dritte hier dargestellte Isomer besitzt eine offene Form und kann wegen seines großen Querschnitts ($79,5 \text{ \AA}^2$) ausgeschlossen werden.

Sn_6^- : Das GM entspricht einer leicht verzerrt oktaedrischen Struktur, die D_{4h} Symmetrie besitzt. Hierbei betragen die 8 axialen Bindungslängen jeweils $2,95 \text{ \AA}$ sowie die äquatorialen $3,16 \text{ \AA}$. Der Querschnitt dieser Struktur ($82,2 \text{ \AA}^2$) stimmt sehr gut mit dem gemessenen ($82,4 \text{ \AA}^2$) überein. Die Struktur des energetisch nächsthöher liegenden Isomers, stellt eine überkappte trigonale Bipyramide (Struktur II) dar. Sie kann mit einem Querschnitt von $83,3 \text{ \AA}^2$ nicht ausgeschlossen werden, stimmt aber weniger gut mit der Messung überein als Struktur I. Definitiv ausschließen hingegen kann man Isomer III, das um $0,83 \text{ eV}$ höher liegt und einen deutlich größeren Querschnitt von $85,4 \text{ \AA}^2$ besitzt.

Sn_7^- : Eine Diskussion des Heptamers ist an dieser Stelle nicht angebracht, da man diese Clustergröße zum Kalibrieren des effektiven Radius verwendet hat. Das Sn_7^- ist eine pentagonale Bipyramide mit D_{5h} Symmetrie.

Sn_8^- : Die energetisch günstigste Struktur des Oktamers kann man aus der Struktur I des Heptamers ableiten, bei dem eine der Flächen der tetragonalen Bipyramide überkappt ist. Der Querschnitt beträgt $96,3 \text{ \AA}^2$. Dies ist im Rahmen des Fehlers mit dem Wert aus dem Experiment vergleichbar ($98,3 \text{ \AA}^2$). Zwei weitere Strukturen (Wang et al. [91]) sind doppelt überkappte vierkantige Bipyramiden. Sie liegen mit $0,13 \text{ eV}$ und

0,32 eV noch innerhalb der Fehlertoleranz der Rechnung. Sie besitzen Querschnitte von $95,2 \text{ \AA}^2$ bzw. $96,5 \text{ \AA}^2$. Struktur V ist quasi isoenergetisch zu den Strukturen III und IV. Hier liegt eine ungünstige Situation vor, bei der stark unterschiedliche Topologien ähnliche Querschnitte besitzen, somit ist eine genaue Strukturvorhersage nicht möglich.

Sn_9^- : Hier erhält man als GM ein dreifach überkapptes trigonales Prisma, das wegen der Jahn-Teller-Verzerrung eine Symmetrierniedrigung von ursprünglich D_{3h} zu C_s Symmetrie erfährt. Man kann es auch als verzerrtes überkapptes quadratisches Antiprisma erhalten. Der Querschnitt beträgt $100,1 \text{ \AA}^2$ und ist sehr gut mit dem im Experiment ermittelten $100,4 \text{ \AA}^2$ vergleichbar. Eine doppelt überkappte pentagonale Bipyramide besitzt einen signifikant größeren Querschnitt ($\Omega = 102,0 \text{ \AA}^2$), kann allerdings auch nicht ausgeschlossen werden.

Sn_{10}^- : In Übereinstimmung mit Wang et al. [91] ist die energetisch günstigste Struktur ein doppelt überkapptes Antiprisma mit einem Querschnitt von $105,2 \text{ \AA}^2$. Der Messwert beträgt $106,1 \text{ \AA}^2$. Es wurden weitere zwei fast isoenergetische Strukturen gefunden, die vierfach überkappte trigonale Antiprismen darstellen, mit relativ ähnlichen Querschnitten ($106,4 \text{ \AA}^2$ bzw. $105,3 \text{ \AA}^2$), so dass man keine der drei Strukturen ausschließen kann.

Sn_{11}^- : Die GM-Struktur kann entweder als stark verzerrtes, überkapptes Antiprisma oder als zwei gestapelte Fünfringe mit einem verbindenden Atom aufgefasst werden. Das dreifach überkappte tetragonale Antiprisma sowie Struktur III, die 0,13 eV über dem Minimum liegt, passen alle hervorragend zum Experiment (Querschnitt aus Rechnungen: $111,4 \text{ \AA}^2$ bzw. $111,8 \text{ \AA}^2$ aus dem Experiment).

Die Strukturen der nun folgenden Cluster konnten leider nicht direkt gemessen werden. Man kann sie in die Driftzelle injizieren, erhält sie allerdings nicht unfragmentiert am Ende der Zelle. Die zu der interessanten Größe fragmentierten Cluster wurden jeweils aus den größerer Zinncluster-Anionen erhalten, wovon dann die Ionenmobilität gemessen wurden.

Sn_{12}^- : Cui et al. [85] haben durch Photoelektronenspektren die Struktur des Sn_{12}^- als hochsymmetrischen, leicht verzerrter Ikosaeder (C_{5v}) zugeordnet. Diese Struktur wurde auch durch Rechnungen als GM-Struktur gefunden. Der Querschnitt von $115,7 \text{ \AA}^2$ passt zu dem experimentell ermittelten ($109,7 \text{ \AA}^2$), ist allerdings etwas zu groß. Dies kann daran liegen, dass innerhalb des Ikosaeders eine hohe Elektronendichte herrscht und somit der Querschnitt mit der Methode der EHSS zu klein vorhergesagt wird. Auch TIED-Messungen (Elektronenbeugung), die im Arbeitskreis am INT von Anne Lechtken und Detlef Schooss durchgeführt wurden, bestätigen diese Struktur I. Eine weitere Struktur ist eine prolate Struktur, die C_1 Symmetrie besitzt. Diese ist um 0,22 eV höher und kann wegen ihres sehr großen Querschnitts von $119,6 \text{ \AA}^2$ ausgeschlossen werden. Auch alle weiteren in Tab. 6.2 und Abb. 6.3

aufgeführten Strukturen können wegen ihres viel zu großen Querschnitts ausgeschlossen werden. Somit erhält man für das Anion eine leicht verzerrte Ikosaeder-Struktur. Diese Struktur ähnelt der des Kations. Hier wurde eine vom Ikosaeder abgeleitete bestätigt, bei der ein Atom einer Ecke in das Innere des Ikosaeders geklappt wurde. Dieser Effekt kann darauf zurückgeführt werden, dass die Elektronendichte des Kations deutlich geringer als die des Anions ist!

Sn_{13}^- : Man findet drei verschiedene Strukturen innerhalb von 0,1 eV. Die Minimumstruktur ist aus zwei Untereinheiten aufgebaut. Damit taucht hier, wie bei den Kationen, ein neues Strukturmotiv auf. Man kann also einen Strukturwandel zu prolaten Strukturen beobachten. Die beiden Untereinheiten bestehen aus der Flächenverknüpfung einer pentagonalen Bipyramide und eines dreifach überkappten trigonalen Prismas. Die Querschnitte der drei Isomere sind ebenfalls recht ähnlich, eine Unterscheidung zwischen ihnen ist nicht möglich. Auch bei dieser Größe kann man Parallelen der Strukturen der Anionen und Kationen beobachten. Sie besitzen gleiche Struktur motive.

Sn_{14}^- : Dieser Trend des Aufbaus aus Untereinheiten setzt sich auch hier fort. Die Struktur des energetisch günstigsten Isomers besteht aus einem einfach überkappten quadratischen Antiprisma (Sn_9) und einer Sn_8 -Einheit (überkapptes drei kantiges Prisma), wobei beide über vier Atome, die sie sich teilen, verknüpft sind. Diese Struktur wurde von Majumder [83] für das neutrale Sn_{14} gefunden. Eine ähnliche Struktur findet man um 0,06 eV höher liegend. Bei dieser ist nur die Orientierung der Untereinheiten anders. Zwischen diesen beiden Strukturen kann weder mithilfe von Mobilitätsmessungen noch durch TIED-Messungen unterschieden werden. Die Struktur III kann allerdings mithilfe von TIED ausgeschlossen werden.

Sn_{15}^- : Die C_{2v} Symmetrie besitzende Struktur des Sn_{15}^- ist erneut aus zwei Untereinheiten zusammengesetzt. Wieder kann man eine Untereinheit, bestehend aus Sn_9 erkennen (dreifach überkapptes Prisma), die mit einer weiteren dieser Untereinheiten verknüpft ist. Auch diese Geometrie wurde von Majumder [83] für das neutrale Sn_{15} vorhergesagt. Die nächsten beiden Isomere liegen um 0,26 eV bzw. 0,56 eV höher und können mithilfe der Ionenmobilitäten und TIED ausgeschlossen werden.

6.4. Zusammenfassung

Es konnten Querschnitte der Zinncluster-Anionen in einem Größenbereich von 2 bis 15 Atomen experimentell bestimmt werden und mit möglichen Strukturen, die aus Rechnungen erhalten wurden, verglichen werden. Ein Übergang von planaren zu dreidimensionalen Strukturen ist zwischen Sn_4^- und Sn_5^- zu beobachten. Bei den Clustergrößen mit 3, 4, 5, 6, 9 sowie 12 Atomen gelingt es mithilfe der Rechnungen

eindeutige Strukturvorhersagen zu treffen. Bei den Clustern Sn_8^- , Sn_{10}^- , Sn_{11}^- , Sn_{13}^- und Sn_{14}^- gibt es jeweils bis zu fünf Strukturen die innerhalb von 0,2 eV liegen und die ebenfalls nahezu identische Querschnitte aufweisen (Differenz kleiner als 1 \AA^2). Beim Sn_{15}^- ist die Struktur des GM die favorisierte und bei Sn_{12}^- (unter den angesprochenen Schwierigkeiten) ebenso.

Bei einem Vergleich mit den Kationen fällt auf, dass auch hier eine Änderung der Topologie der Strukturen zwischen vier- und fünfatomigen Clustern auftritt. Außerdem können bei allen Clustergrößen ähnliche Struktur motive erkannt werden, die jeweils wegen der sich um zwei Elektronen unterscheidenden Anionen etwas modifiziert sind.

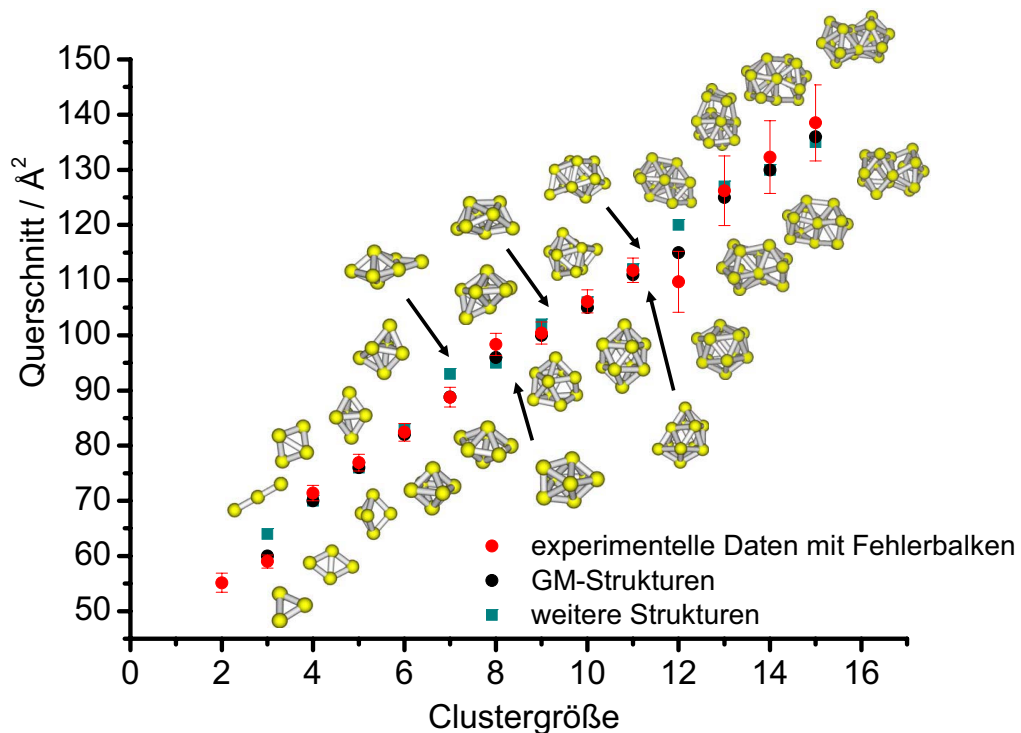


Abbildung 6.4.: Überblick der gemessenen und aus berechneten Strukturen erhaltenen Querschnitte, im Bereich von Sn_3^- bis Sn_{15}^- ; die jeweils in Frage kommenden Strukturen sind dazu gezeichnet.

6.5. Stoßinduzierte Fragmentation von Zinncluster-Anionen

Bei ersten Messungen der Anionen konnte man bereits Fragmentationen der Ionen in der Driftzelle beobachten. Für Cluster, die mehr als 11 Atome enthalten, war es nicht möglich, diese unfragmentiert durch die Zelle zu bekommen. Somit wurden ihre Mobilitäten mithilfe von Fragmentation aus größeren (Beispiel: Sn_{15}^- wurde aus Sn_{25}^- erhalten) gemessen (vgl. Abb. 6.6). Um herauszufinden, ob die Fragmente einer Größe die gleichen Querschnitte aufweisen wie die unfragmentierten der gleichen Größe, wurden Querschnitte kleiner Cluster (Sn_{11}^-) aus beiden Messungen verglichen. Ihre Querschnitte sind innerhalb des Fehlers identisch. Es wurde weiterhin festgestellt, dass die Anionen unterschiedlich gut fragmentieren und es bevorzugte Fragmentaktionskanäle gibt. Folgen diese Fragmentationsmuster gewissen Gesetzmäßigkeiten?

Es wurde versucht, angelehnt an CID Messungen, mit den im Experiment beobachteten Fragmentationen zur Strukturaufklärung beizutragen und zu klären, ob die Cluster einen sequenziellen Zerfall zeigen oder auseinanderbrechen. Es wurden die experimentell ermittelten relativen Häufigkeiten mit den Energien, die zur Fragmentation benötigt werden verglichen und Parallelen gezogen. Fragmente die aus den Rechnungen die geringste Energie unter den möglichen Isomeren (d.h. die größte Bindungsenergie pro Atom) aufweisen, tauchen meist als häufigstes Fragmentationsprodukt auf. In Abb. 6.5 ist ein Fragmentationsmassenspektrum zu sehen, dies bedeutet es wurden Ionen einer Masse (hier Sn_{13}^-) injiziert und mit dem Quadrupolmassenspektrometer wurde der komplette Massenbereich zwischen 100 amu und 1000 amu abgefahren. Dieses Verfahren entspricht dem bei den Kationen angewendeten (vgl. Kapitel 5). Man erkennt die Massen des Sn_7^- , Sn_6^- und Sn_5^- . Das Mutterion wurde hier überhaupt nicht beobachtet, im Gegensatz zu den Kationen (vgl. Abb. 5.8).

In Tab. 6.3 sind die Energien der einzelnen Fragmentationskanäle (Dissoziationsenergien) sowie die relativen Häufigkeiten (bei $p = 7$ mbar und einer Injektionsenergie von 365 eV) dargestellt. Die farbliche Hinterlegung ist wie folgt geordnet (von geringster zu höchster Energie): 1 2 3, sind weitere Kanäle enthalten, deren Energien geringer als 3 V sind, sind durch 4 gekennzeichnet. Vergleicht man die Dissoziationsenergien der Anionen (Tab. 6.3) mit denen der Kationen (Tab. 5.3), ist zu erkennen, dass die Energien der Anionen deutlich geringer sind und diese somit geringere Stabilität besitzen.

Sn_4^- : Das Anion des Tetramers zerfällt mit 57% unter Monomerverlust zu dem Anion des Trimers. Dieser Fragmentationskanal ist mit 3,40 eV der bevorzugte. Der Dimerverlust wird mit einem Prozentsatz von 43 erzielt. Hierzu werden 4,26 eV benötigt.

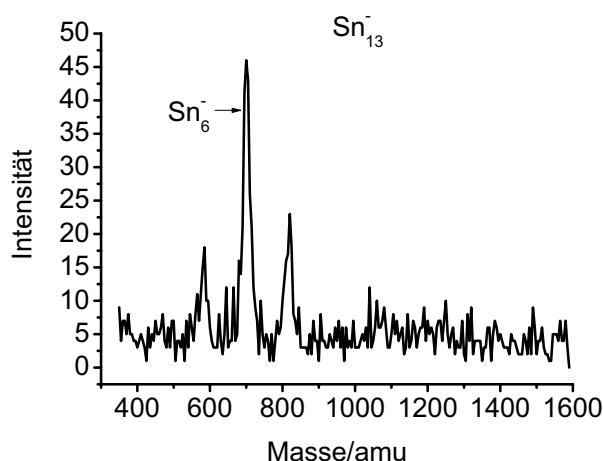


Abbildung 6.5.: Fragmentationsmassenspektrum von Sn_{13}^- bei 7 mbar und 365 eV.

Sn_5^- : Auch hier ist Monomerverlust der energetisch günstigste Kanal (3,56 eV). Dies findet man ebenfalls im Experiment wieder (60%). Als weitere Fragmentationen beobachtet man den Zerfall in das neutrale Dimer (10% und 4,42 eV) und dem neutralen Trimer (20% und 4,48 eV).

Sn_6^- : Zwei Drittel fragmentieren in Sn_5^- (3,56 eV). Des Weiteren beobachtet man Dimer- und Trimerverluste (21% mit 4,37 eV sowie 4% mit 4,78 eV).

Sn_7^- : Mit 57 % ist der Verlust des Monomers der bevorzugte Zerfallsprozess. Ein Drittel der Ionen erfährt einen Dimerverlust. Für die Prozesse benötigt man 3,50 eV bzw. 4,30 eV.

Sn_8^- : Aus dem Oktamer erhält man das Sn_7^- mit 47%. Man benötigt hierzu nur eine Energie von 2,49 eV. Sn_8^- ist deutlich instabiler als die zuvor beschriebenen Anionen. Das Mutterion wird nur mit einer relativen Häufigkeit von 6% erhalten. Ein weiteres Drittel verliert ein Dimer (3,44 eV). Der Verlust des Dimers liegt fast 1 eV höher als der Monomerverlust. Die Energie des Dimerverlust ist eher mit den Fragmentationsenergien der Cluster Sn_7^- bis Sn_4^- vergleichbar.

Sn_9^- : Der bevorzugte Zerfall beim Sn_9^- ist zum ersten Mal ein Dimerverlust. Dieser Kanal, der zu 33% beobachtet wird, ist auch energetisch der günstigste (3,41 eV). Energetisch nahezu äquivalent ist der Monomerverlust. Außerdem ist dieses Anion auch wieder deutlich stabiler als das Oktamer, da der niedrigste Kanal fast 1 eV höher liegt als beim Sn_8^- . Energetisch sowie in der experimentellen Beobachtung sind Monomer- (24 % und 3,47 eV) und Tetramerverlust (24% und 3,73 eV) sehr ähnlich.

Sn_{10}^- : Dieses Anion zerfällt primär unter Monomerverlust (42% und 3,26 eV). Der im Experiment am zweithäufigsten beobachtete bzw. energetisch der zweitgünstigste

Kanal ist der Verlust eines Tetramers (15 % und 3,64 eV). Weniger als jeweils 10 % fragmentieren zu $\text{Sn}_8^- + \text{Sn}_2$, $\text{Sn}_7^- + \text{Sn}_3$, $\text{Sn}_5^- + \text{Sn}_5$ sowie $\text{Sn}_4^- + \text{Sn}_6$.

Sn_{11}^- : Über die Hälfte der Sn_{11}^- -Cluster fragmentiert zu Sn_{10}^- . Hierfür ist eine Energie von 2,46 eV nötig, somit ist das Sn_{11}^- sehr instabil, da die Energie zur Fragmentation sehr klein ist. Auch vier weitere Fragmentationskanäle sind energetisch mit Energien unter 2,90 eV sehr günstig. Der am zweithäufigsten beobachtete Zerfallskanal ist der Verlust des neutralen Hexamers (25 %).

Hier befindet sich der Übergang von „Abdampfen“ einzelner Zinnatome zu einem Bruch in zwei nahezu gleich große Fragmente.

Sn_{12}^- : Hier tritt zum ersten Mal ein Zerfall in zwei gleich große Fragmente auf. Der mit 45% beobachtete, häufigste Zerfall ist $\text{Sn}_7 + \text{Sn}_5^-$. Er ist mit 2,08 eV der energetisch günstigste Weg. Auch die Reaktion zu $\text{Sn}_6 + \text{Sn}_6^-$ ist mit 2,26 eV der zweitgünstigste Kanal (13%), des Weiteren treten Monomer- (16%; 3,00 eV), Dimer- (18%; 2,90 eV) und zu geringen Teilen Trimer- (3%; 3,17 eV) sowie Pentamerverlust (5%; 2,37 eV) auf. Dieser Auseinanderbruch ist wegen der gezeigten Ikosaederstruktur sehr erstaunlich. Ein kinetisches Motiv des Auseinanderbrechens ist hier ganz eindeutig nicht zu finden. Somit unterliegt das Fragmentieren den thermodynamischen Bedingungen und nicht den kinetischen!

Sn_{13}^- : Das bei Sn_{12}^- gefundene Verhalten bestätigt sich auch bei dieser Clustergröße. Fragmentationen findet man dieses Mal nur zu deutlich kleineren Clustern. Es finden die folgenden drei Zerfallsprozesse statt: $\text{Sn}_7 + \text{Sn}_6^-$ mit 65% und 1,78 eV, $\text{Sn}_8 + \text{Sn}_5^-$ mit 15% und 2,92 eV und $\text{Sn}_6 + \text{Sn}_7^-$ mit 10% und 1,82 eV.

Sn_{14}^- : Im Experiment konnte man nur die Fragmentation zu $\text{Sn}_7 + \text{Sn}_7^-$ beobachten. Dies kann mithilfe der Energie begründet werden: Man benötigt nur 1,30 eV um diese Fragmentation zu erreichen. Dies ist mit Abstand die niedrigste Energie für alle in Betracht kommenden Fragmentationen der Cluster im Größenbereich zwischen vier und 15 Atomen. Somit ist dies experimentell beobachtete Phänomen gut erklärbar.

Sn_{15}^- : Das Anion zerfällt in über der Hälfte der Fälle in $\text{Sn}_6 + \text{Sn}_9^-$ (2,28 eV). Des Weiteren findet man folgende Zerfälle: $\text{Sn}_7 + \text{Sn}_8^-$ mit 28% und 2,22 eV sowie $\text{Sn}_8 + \text{Sn}_7^-$ mit 20% und 2,50 eV.

Die Stabilität des Sn_7 kann man anhand der gelb unterlegten Diagonalen in der Tabelle gut erkennen. Dieses Fragment wird bei den Größen 12, 13, 14 und 15 jeweils abgegeben. Bei den kleineren ist in fast allen Fällen das „Abdampfen“ eines Atoms der energetisch günstigste Kanal.

Auch bei den größeren Clustern wurden Fragmentationsmessungen durchgeführt. In Abb. 6.6 sind die entsprechenden Tochterionen mit ihren relativen Intensitäten aufge-

Tabelle 6.3.: Fragmentationsenergien der Zinncluster-Anionen in eV.

	Sn ₁₄ ⁻	Sn ₁₃ ⁻	Sn ₁₂ ⁻	Sn ₁₁ ⁻	Sn ₁₀ ⁻	Sn ₉ ⁻	Sn ₈ ⁻	Sn ₇ ⁻	Sn ₆ ⁻	Sn ₅ ⁻	Sn ₄ ⁻	Sn ₃ ⁻	Sn ₂ ⁻
Sn ₁₅ ⁻	3,41	3,87	3,94	3,40	2,63	2,28	2,22	2,50	2,49	2,51	3,86	4,16	4,74
Sn ₁₄ ⁻	-	3,01	3,52	3,52	2,44	2,48	2,34	1,30	2,59	2,43	2,67	3,85	4,16
Sn ₁₃ ⁻	-	-	3,06	3,50	2,96	2,69	2,93	1,82	1,78	2,92	2,99	3,06	4,24
Sn ₁₂ ⁻	-	-	-	3,00	2,90	3,17	3,11	2,37	2,26	2,08	3,44	3,33	3,41
Sn ₁₁ ⁻	-	-	-	-	2,46	3,17	3,64	2,60	2,87	2,61	2,65	3,84	3,74
Sn ₁₀ ⁻	-	-	-	-	-	3,26	4,18	3,68	3,64	3,76	3,73	3,60	4,80
Sn ₉ ⁻	-	-	-	-	-	-	3,47	3,41	3,91	3,73	4,07	3,87	3,75
Sn ₈ ⁻	-	-	-	-	-	-	-	2,49	3,44	3,79	3,83	4,00	3,81
Sn ₇ ⁻	-	-	-	-	-	-	-	-	3,50	4,30	4,87	4,74	4,92
Sn ₆ ⁻	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,35	4,37	4,78	4,66
Sn ₅ ⁻	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,57	4,42	4,84
Sn ₄ ⁻	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,40	4,26
Sn ₃ ⁻	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,41

Tabelle 6.4.: Relative Häufigkeiten in % der Fragmentation beim experimentellen CID der einzelnen Zinncluster-Anionen bei 365 eV und $p = 7$ mbar.

	Sn ₁₄ ⁻	Sn ₁₃ ⁻	Sn ₁₂ ⁻	Sn ₁₁ ⁻	Sn ₁₀ ⁻	Sn ₉ ⁻	Sn ₈ ⁻	Sn ₇ ⁻	Sn ₆ ⁻	Sn ₅ ⁻	Sn ₄ ⁻	Sn ₃ ⁻	Sn ₂ ⁻
Sn ₁₅ ⁻	-	-	-	-	-	52	28	20	-	-	-	-	-
Sn ₁₄ ⁻	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-
Sn ₁₃ ⁻	-	-	-	-	-	-	-	10	65	15	-	-	-
Sn ₁₂ ⁻	-	-	-	16	18	3	-	5	13	45	-	-	-
Sn ₁₁ ⁻	-	-	-	-	54	8	-	8	1,5	25	1,5	-	-
Sn ₁₀ ⁻	-	-	-	-	-	42	9	7	15	9	7	-	-
Sn ₉ ⁻	-	-	-	-	-	-	24	33	9	24	2	-	-
Sn ₈ ⁻	-	-	-	-	-	-	-	47	36	9	2	-	-
Sn ₇ ⁻	-	-	-	-	-	-	-	-	57	29	10	4	-
Sn ₆ ⁻	-	-	-	-	-	-	-	-	-	67	21	4	-
Sn ₅ ⁻	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60	10	20
Sn ₄ ⁻	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	56,5	43,5
Sn ₃ ⁻	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100

führt. Alle Messungen wurden bei einem Druck von 7 mbar und Injektionsspannungen von 550 eV durchgeführt.

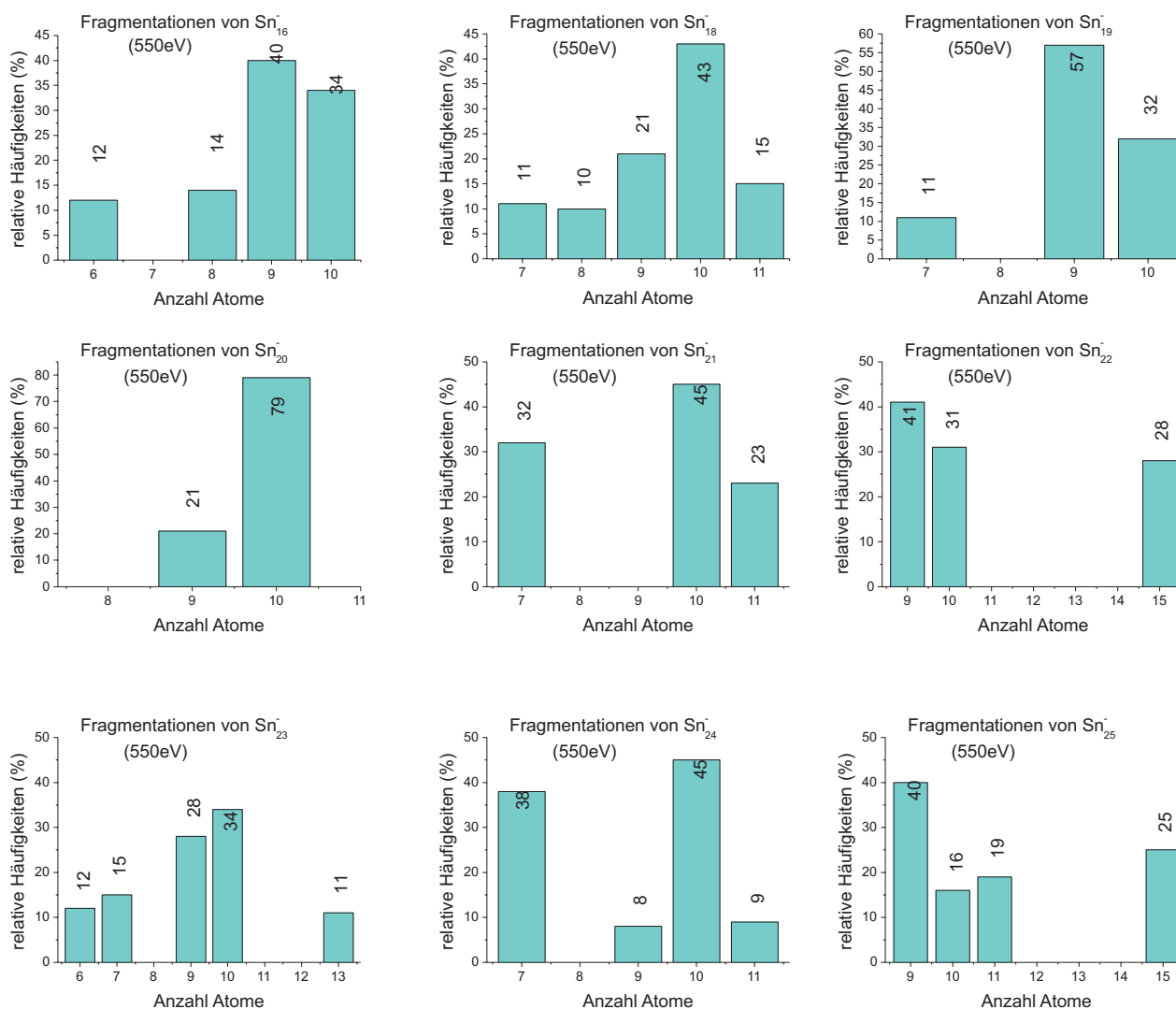


Abbildung 6.6.: Histogramme der Fragmentationshäufigkeiten bei stoßinduzierter Dissoziation von Zinncluster-Anionen mit 16 bis 25 Atomen in 7 mbar Helium und Injektionsenergien von 550 eV.

Auffällig ist die Verteilung der relativen Häufigkeiten. Es ist zu erkennen, dass das Sn_{10}^- ein sehr häufig vertretenes Fragment darstellt. Es ist bei den folgenden Clustergrößen das Hauptfragment: 18 (43%), 20 (79%), 21 (45%), 23 (34%) und 24

(45%). Eine weitere sehr oft als Hauptfragmentationskanal auftretende Größe ist das Sn_9^- bei: 16 (40%), 19 (57%), 22 (41%) und 25 (40%).

Sn_{20}^- , Sn_{21}^- , Sn_{23}^- und Sn_{25}^- : Bei diesen Clustergrößen ist ein Verlust des neutralen Sn_{10} zu beobachten. Außerdem ist bei allen, bis auf Sn_{25}^- , die bevorzugte Fragmentation zum Sn_{10}^- zu erkennen.

Sn_{16}^- , Sn_{18}^- , und Sn_{22}^- : weisen alle einen Verlust des als sehr stabil aus den Rechnungen resultierendem Sn_7 auf. Auch beim Sn_{23}^- und Sn_{24}^- kann der Verlust des Sn_{14} auf das Verlieren zweier neutraler Sn_7 zurückgeführt werden.

6.6. Zusammenfassung

Es konnten Fragmentationsspektren zur stoßinduzierten Dissoziation an Helium aufgenommen werden. Mithilfe der relativen Intensitäten konnten Aussagen über die Stabilitäten der einzelnen Cluster getroffen werden. Im Größenbereich zwischen 12 und 25 Atomen ist ein Auseinanderbrechen zu erkennen. Diese jeweils beobachteten Kanäle entsprechend auch jeweils den energetisch bevorzugten (aus Rechnungen). Als besonders stabiles Zerfallsprodukt findet man auch hier das neutrale Sn_7 , was auch schon bei den Kationen beobachtet wurde!

7. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden Mobilitäten von Borcluster-Kationen in einem Größenbereich von $n = 12$ bis 37 Atomen experimentell bestimmt. Aus dem Vergleich von so erhaltenen Querschnitten mit Test-Strukturen auf der Basis quantenchemischer Rechnungen konnten den jeweiligen Clustern bis zu einer Größe von $n = 25$ Strukturen eindeutig zugeordnet werden. Dabei wurden systematische Unterschiede in den Strukturmotiven von anionischen und kationischen Clustern in diesem Größenbereich gefunden. Festkörperstrukturen wie die charakteristischen ikosaedrischen Untereinheiten, die sich in der thermodynamisch stabilen β -rhomboedrischen Phase des Bor-Festkörpers finden, können anhand dieser Messungen im untersuchten Größenbereich ausgeschlossen werden. Ein besonders prägnantes Beispiel ist der B_{20} Cluster, der in der kationischen Form als Ringstruktur gebildet wird. Dieser setzt sich aus zwei zehnamigen Untereinheiten zusammen, die auf Lücke übereinander gestapelt sind. Im Gegensatz dazu erhält man aus PES-Messungen [37] beim anionischen Cluster das planare Strukturmotiv, das auch die Struktur der kleineren Cluster dominiert.

Der Übergang von quasiplanaren zu zylindrischen Strukturen findet bei den Kationen bei einer Größe von 16 Atomen statt, wobei die größeren Cluster gestapelte Ringstrukturen mit identischen Untereinheiten bevorzugen. Dieser Trend zur Bildung zylindrischer Strukturen in größeren Borcluster-Kationen setzt sich bis $n = 25$ fort. Ausnahmen bilden allerdings Cluster der Größe $n = 21 - 23$, in denen bereits eine dritte Ringlage begonnen, jedoch noch nicht vollständig abgeschlossen wird (vgl. Abb. 4.8).

Sämtliche Borcluster-Kationen im Größenbereich von $n = 26 - 37$ Atomen werden im Experiment in zwei unterschiedlichen Isomeren-Formen gebildet. Es erwies sich als deutlich schwieriger, den gemessenen Querschnitten die jeweiligen Strukturen zuzuordnen. Man kann jedoch einige Trends angeben und die verschiedenen Strukturtypen gegeneinander abgrenzen. So bilden alle Cluster Strukturen mit einem experimentell ermittelten Querschnitt, der kleiner ist als der der jeweiligen zylindrischen Struktur aus zwei übereinander liegenden Ringen, allerdings auch größer als der, der Dreifachring-Struktur (vgl. Abb 4.11). Messungen an Clustern aus isotonen angereichertem Bor könnten hier eine eindeutige Zuordnung durch bessere Auflösung

der experimentell beobachteten Ankunftszeitverteilungen und damit geringeren Unsicherheiten in den Mobilitäten ermöglichen.

Weiterhin wurden Ionenmobilitätsmessungen an Zinnclustern durchgeführt. Die experimentellen Mobilitäten der kationischen Cluster mit $n = 2 - 15$ Atomen sind in guter Übereinstimmung mit publizierten Werten. Darüber hinaus wurden basierend auf quantenchemischen Rechnungen den jeweiligen Clustern erstmals eindeutige molekulare Strukturen zugeordnet. Ab einer Anzahl von $n = 5$ Atomen bilden Zinncluster-Kationen dreidimensionale Strukturen, die bei größeren Clustern ab einer Größe von Sn_{13}^+ als aus zwei Untereinheiten verknüpfte Objekte beschrieben werden können. Das Sn_{12}^+ bildet eine Struktur aus, die als gefülltes Ikosaeder, mit einer fehlenden Ecke, beschrieben werden kann. Hier findet man ein Strukturmotiv, das auch im Festkörper auftritt. Mithilfe von Fragmentationsspektren wurden Rückschlüsse auf die Stabilität der Zinncluster-Kationen gezogen. Dazu wurden Fragmentationen in Abhängigkeit der Kollisionsenergien aufgenommen. Kleinere Cluster sind dabei generell stabiler als größere. Ab einer Größe von Sn_{12}^+ findet man keinen dominanten Monomerverlust und somit sequenziellen Zerfall. Statt dessen deuten die aufgenommenen Spektren bei verschiedenen Energien eher auf ein Auseinanderbrechen der Cluster in zwei nahezu gleich große Teile hin.

Ebenso wie bei den Kationen konnten Mobilitäten und damit Querschnitte der anionischen Zinncluster experimentell bestimmt und mit Test-Strukturen aus quantenchemischen Rechnungen verglichen werden. Allerdings war es nicht möglich, Zinncluster-Anionen ab einer Größe von 12 Atomen unfragmentiert in die Driftzelle zu injizieren. Sie konnten aber als Fragmente größerer Cluster erhalten werden. Ionenmobilitäten und Querschnitte wurden aus diesen Fragmenten bestimmt. Bei einem Vergleich mit den Kationen fällt auf, dass auch hier eine Änderung der Topologie zu dreidimensionalen Strukturen zwischen vier- und fünfatomigen Clustern auftritt. Außerdem können bei allen Clustergrößen ähnliche Struktur motive erkannt werden, die jeweils, wegen der um zwei Elektronen reicheren Anionen, etwas modifiziert vorliegen, zum Beispiel bildet auch das Sn_{12}^- ein Ikosaeder, das dieses Mal hohl ist. Bei der Injektion in die Driftzelle beobachtet man bei den Anionen deutlich stärkere Fragmentation als bei den Kationen. Im Bereich zwischen 12 und 25 Atomen ist erneut ein Auseinanderbrechen in zwei nahezu gleich große Teile zu beobachten. Als besonders stabile Zerfallsprodukte zeichnen sich das neutrale Sn_7 sowie Sn_7^+ und Sn_{10}^- aus!

Die vorgestellten Ionenmobilitätsmessungen wurden alle bei einer Temperatur von 300 K vorgenommen und weisen jeweils nur einen Peak in der Ankunftszeitverteilung auf. Dies bedeutet allerdings nicht zwangsläufig, dass nur ein Isomer vorliegt. Wenn die Umwandlung mehrerer Isomere ineinander schnell auf der Zeitskala des Experiments geschieht, ist ebenfalls nur ein einzelnes Feature in der Ankunftszeitverteilung zu beobachten. Tiefe Temperaturen können die Isomerisierungskinetik ausfrieren und erlaubten zum Beispiel die Unterscheidung von zwei unterschiedlichen Isomeren von

Au_9^+ [32]. Als Abschluss der Charakterisierung der Zinncluster-Kationen und Anionen wurden die jeweiligen Mobilitäten bei tieferen Temperaturen (-150°C , -100°C und -50°C) gemessen. Die Messungen zeigten allerdings sowohl bei Kationen, als auch in den anionischen Clustern ausschließlich die Bildung eines einzelnen Isomers.

Anhang A.

Messungen mit gekühlter Driftzelle

Bei Ionenmobilitätsmessungen von Golcluster-Kationen [94] bei Raumtemperatur erhält man einen Peak in der Ankunftszeitverteilung (AZV), der einer Struktur eines Isomers zugeordnet werden kann. Eine bimodale Verteilung konnte Weis et al. [32] für das Au_9^+ bei 77 K beobachten. Diese Verteilung kann man bei Raumtemperatur nicht beobachten. Es wurde gezeigt, dass man bei 77 K zwei Isomere des Au_9^+ nachweisen kann. Dieses Gleichgewicht zwischen beiden Isomeren (C_{2v} und C_{3v}) liegt bei höheren Temperaturen (ab ca. 160 K) auf einer Seite, da die beiden Isomere durch das Lösen bzw. Knüpfen einer Bindung ineinander übergehen können. 2000 entwickelten Ranuma et al. [95] eine Driftzelle, die bis auf 2 K gekühlt werden kann. Sie führten erste Testmessungen anhand der Driftgeschwindigkeit des He^+ durch. Für Silizium, das in der gleichen Hauptgruppe steht wie das Zinn, wurden mithilfe hochauflösender Ionenmobilitätsmessungen von Hudgings et al. [24] für Cluster mit mehr als 20 Atomen mehrere Isomere beobachtet.

Nach den Messungen der ungekühlten Zinncluster-Anionen und Kationen wurde aufgrund dessen überprüft, ob auch hierbei ab einer gewissen Größe bzw. bei einer gewissen Größe Isomere aufzufinden sind. Dazu wurde eine neue Driftzelle (Zelle 2, siehe Abb. A.1) eingebaut. Sie ist mit flüssigem Stickstoff bis ca. -150°C kühlbar.

Durch tiefere Temperaturen erhält man eine bessere Auflösung. Dies kann man aus der Gleichung $K = \frac{qD}{k_B T}$ (Kapitel 2, Seite 5) ableiten. Für den Diffusionskoeffizienten erhält man $D = \frac{K \cdot k_B \cdot T}{q}$, nimmt die Temperatur ab, so verringert sich D und die aus Gl. 2.17 (Kapitel 2) erhaltene Ankunftszeitverteilung wird schmaler.

A.1. Zinn-Kationen

In Tab. A.1 sind die jeweiligen experimentell bestimmten Querschnitte aufgeführt. Querschnitte, die aus Kapitel 5 resultieren sind mit „aZ“ gekennzeichnet. Sie werden mit den Querschnitten, die man für ungekühlte Cluster mit der neuen Driftzelle

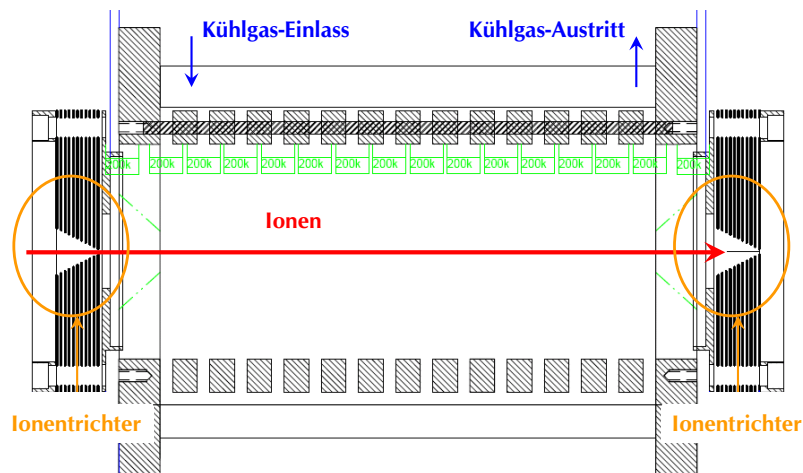


Abbildung A.1.: Schematischer Aufbau der neuen Driftzelle.

erhält („nZ“) verglichen. Bei allen zehn gemessenen Clustergrößen stimmen die Querschnitte innerhalb ihrer Fehlergrenzen gut überein. Dies unterstreicht noch einmal die Daten aus Kapitel 5. Weitere Querschnitte, die bei jeweiligen Kühlungen von -150°C , -100°C und -50°C erhalten wurden, sind, verglichen mit den ungekühlten, deutlich größer. Dies ist auch in Abb. A.2 dargestellt. Leider konnten bei den Messungen bei keiner der gemessenen Clustergrößen mehr als ein aufzulösendes Isomer gefunden werden.

A.2. Zinn-Anionen

Nachdem keine Isomere bei den Kationen gefunden wurden, wurden nun Messungen an den Zinncluster-Anionen in einem Bereich von fünf bis 25 Atomen mithilfe von Kühlungen auf -150°C , -100°C und -50°C durchgeführt. Auch hier bestätigte sich der Befund der Kationen, man kann bei den gemessenen Clustergrößen (5-12 Atomen) und Temperaturen nicht mehr als ein aufzulösendes Isomer sehen.

Tabelle A.1.: Gegenüberstellung der Stoßquerschnitte aus Messungen der Zinncluster-Kationen mit der alten sowie der neuen Driftzelle.

Größe	$\Omega_{expRT(aZ)}$ \AA^2	$\Omega_{expRT(nZ)}$ \AA^2	$\Omega_{exp-50^\circ C}$ \AA^2	$\Omega_{exp-100^\circ C}$ \AA^2	$\Omega_{exp-150^\circ C}$ \AA^2
5	68,4 ± 1,5	68,4 ± 0,7	75,6 ± 2,0	77,2 ± 0,2	79,8 ± 1,0
6	73,5 ± 1,4	73,8 ± 0,1	79,4 ± 2,2	82,5 ± 0,6	85,8 ± 1,0
7	79,7 ± 1,3	79,9 ± 0,3	84,9 ± 1,1	88,5 ± 0,5	93,8 ± 1,2
8	86,2 ± 0,3	86,5 ± 0,6	92,2 ± 0,4	96,9 ± 1,0	101,8 ± 0,1
9	91,3 ± 0,7	91,6 ± 0,2	97,3 ± 1,0	100,6 ± 0,9	106,3 ± 0,3
10	96,7 ± 1,1	94,8 ± 0,8	101,1 ± 1,8	106,0 ± 1,2	112,5 ± 0,6
11	102,6 ± 0,2	102,4 ± 0,4	110,5 ± 2,9	116,7 ± 3,0	119,8 ± 0,5
12	106,9 ± 1,3	107,2 ± 0,5	113,1 ± 1,1	117,4 ± 1,2	125,5 ± 0,5

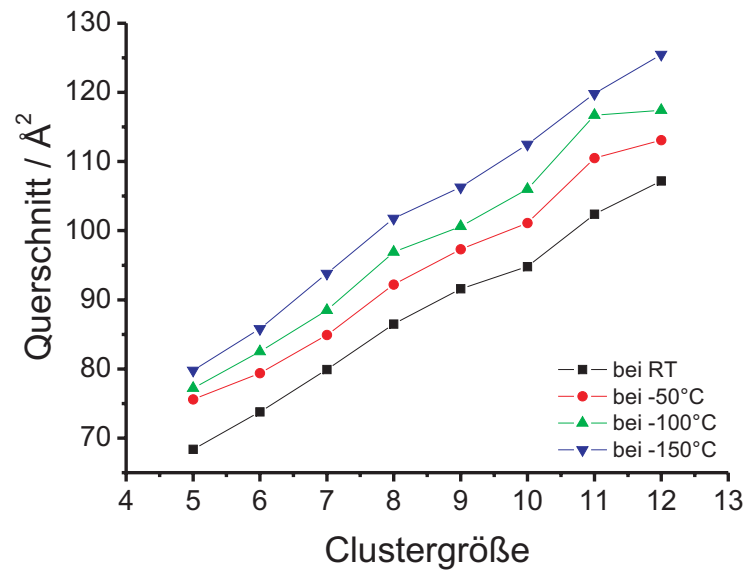


Abbildung A.2.: Gegenüberstellung der Querschnitte der Zinncluster-Kationen bei vier Temperaturen.

Anhang B.

AZV der großen Borcluster-Kationen bei RT

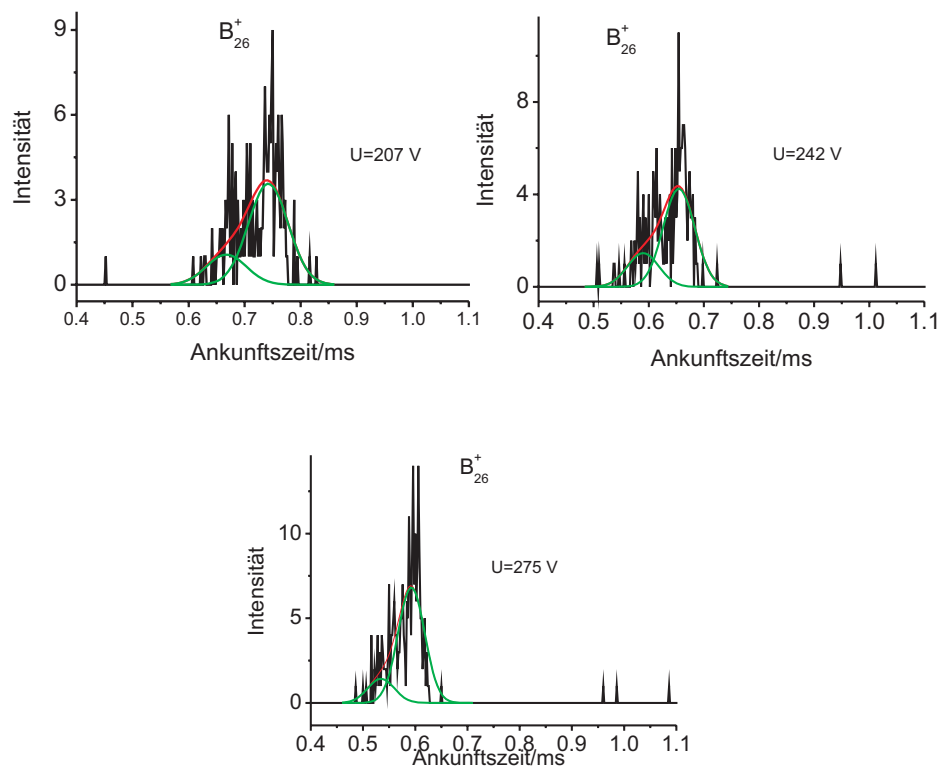


Abbildung B.1.: Daten für B_{26}^+ bei $U_d = (207, 242, 275) \text{ V}$.

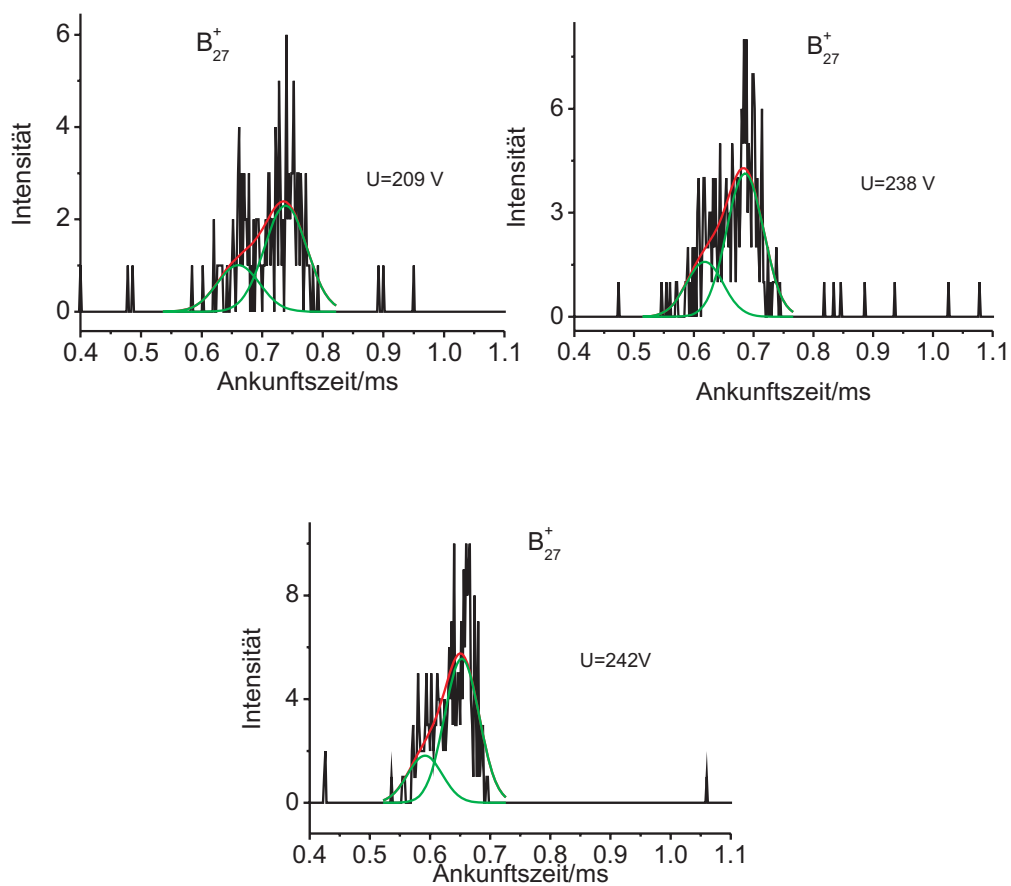


Abbildung B.2.: Daten für B_{27}^+ bei $U_d = (209, 238, 242) \text{ V}$.

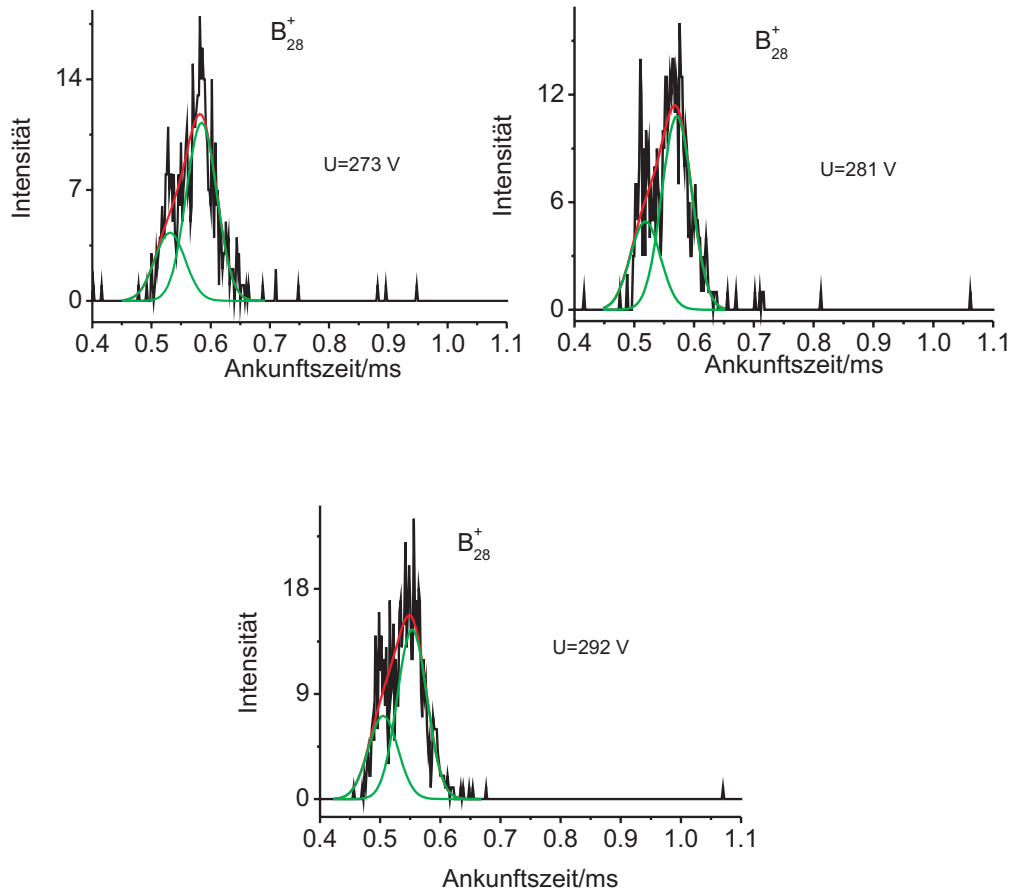


Abbildung B.3.: Daten für B_{28}^+ bei $U_d = (273, 281, 292)\text{V}$.

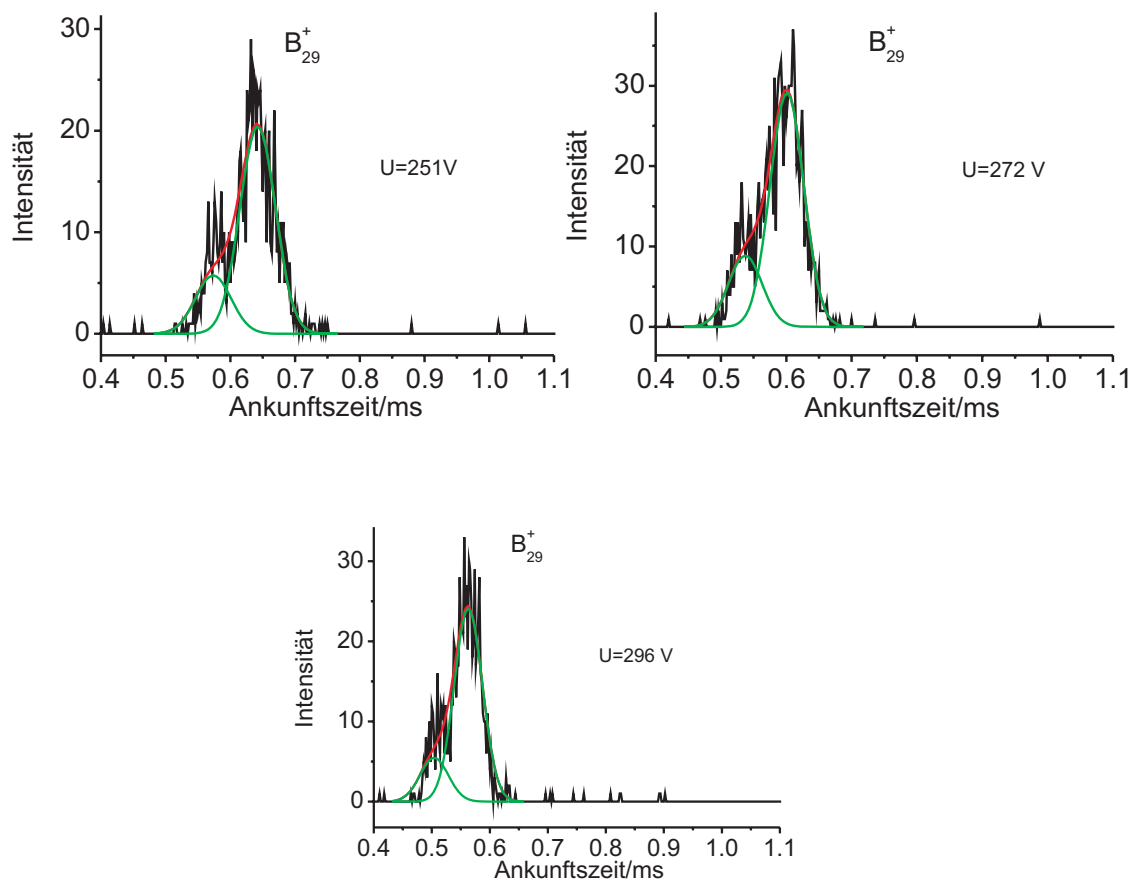


Abbildung B.4.: Daten für B_{29}^+ bei $U_d = (251, 272, 296)V$.

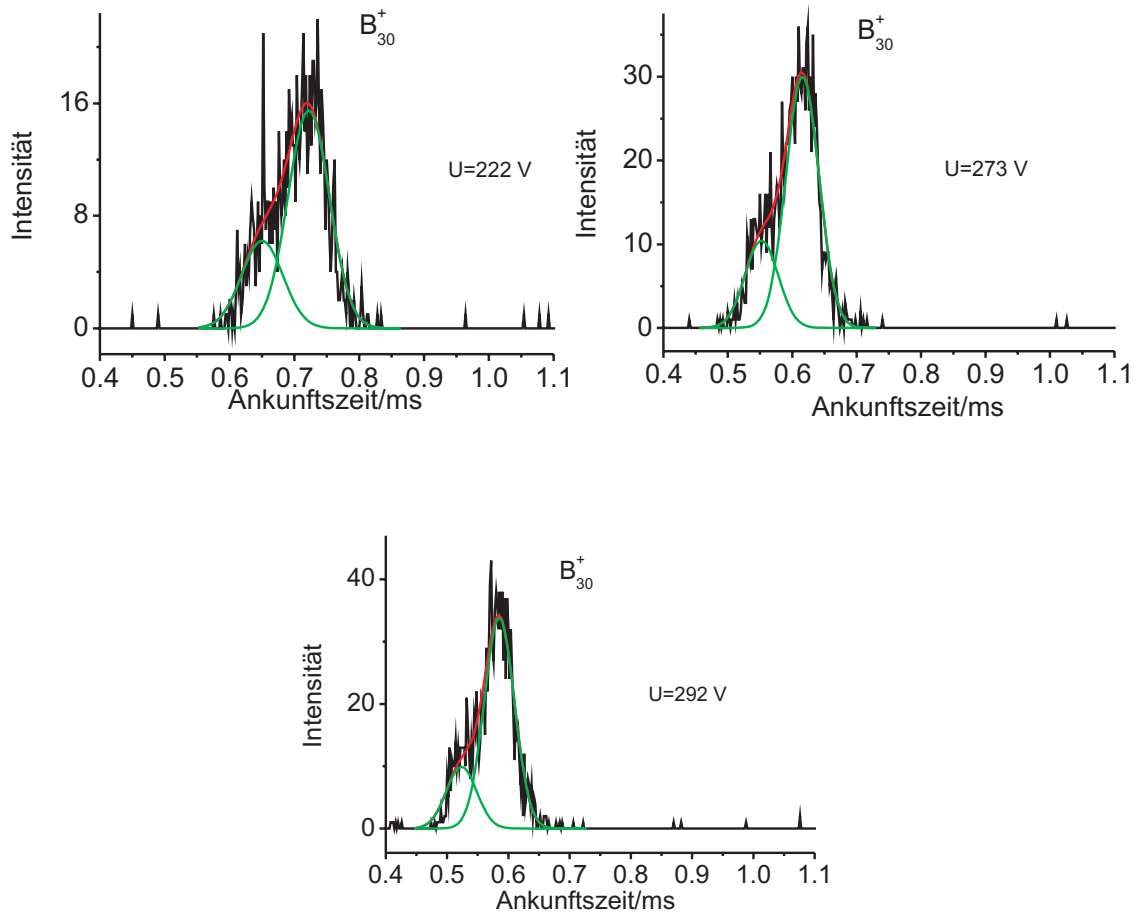


Abbildung B.5.: Daten für B_{30}^+ bei $U_d = (222, 273, 292)V$.

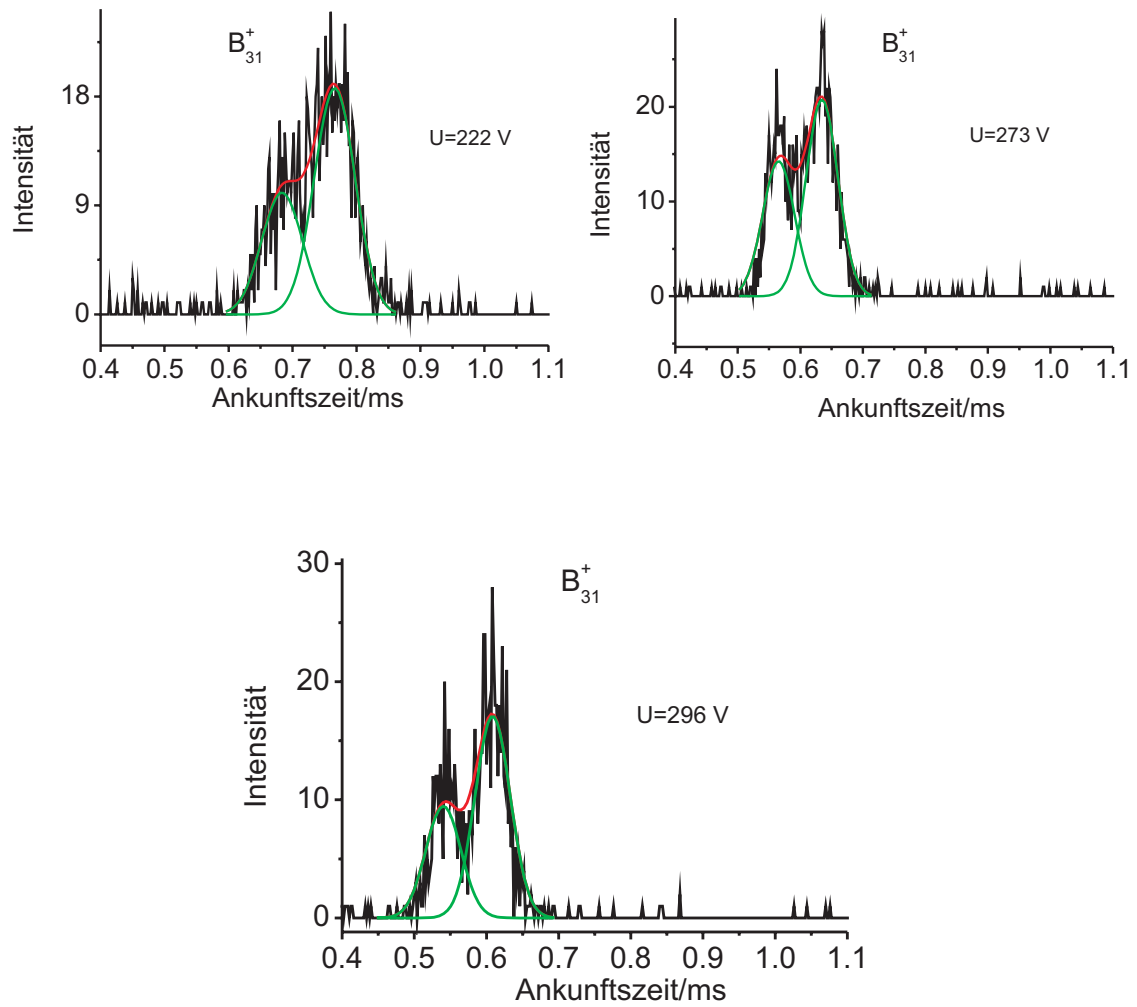


Abbildung B.6.: Daten für B_{31}^+ bei $U_d = (222, 275, 296)\text{V}$.

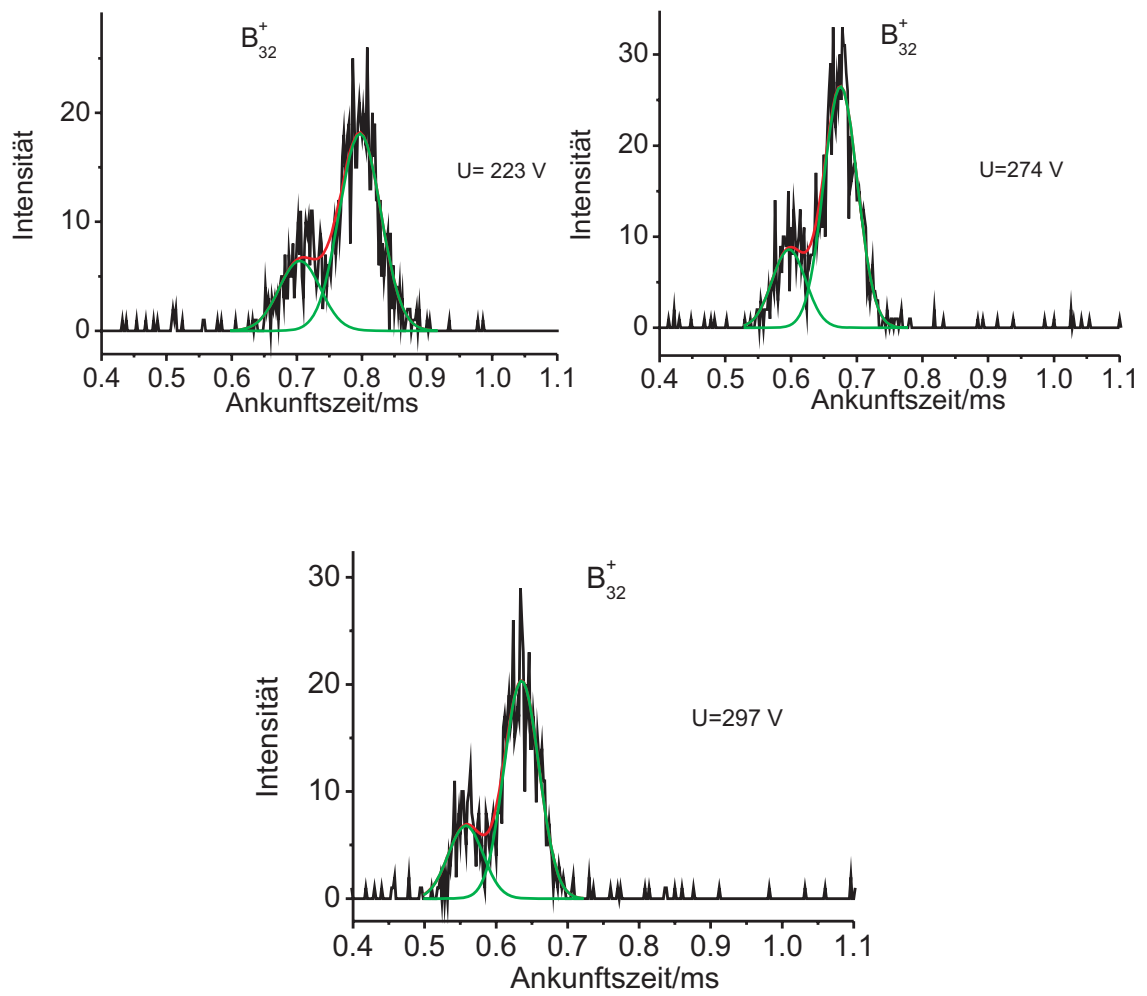


Abbildung B.7.: Daten für B_{32}^+ bei $U_d = (223, 274, 297)\text{V}$.

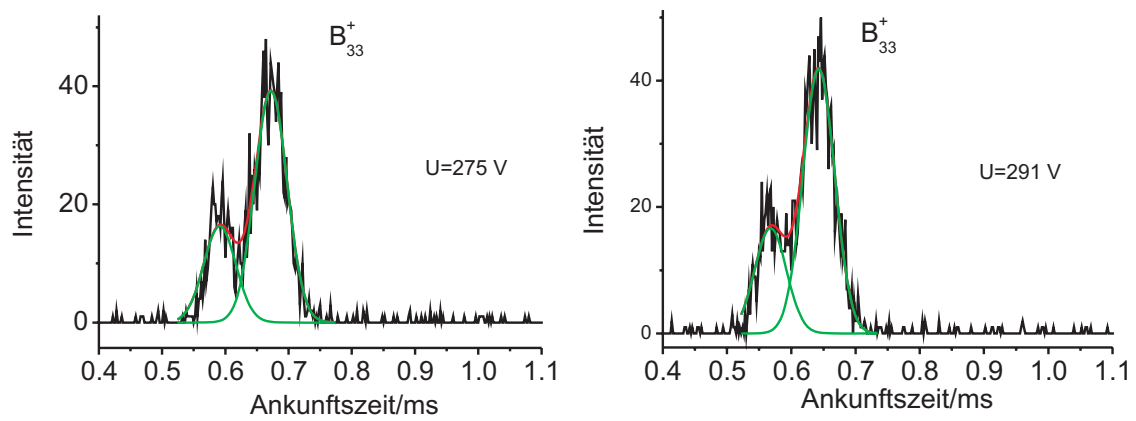


Abbildung B.8.: Daten für B₃₃⁺ bei $U_d = (275, 291)V$.

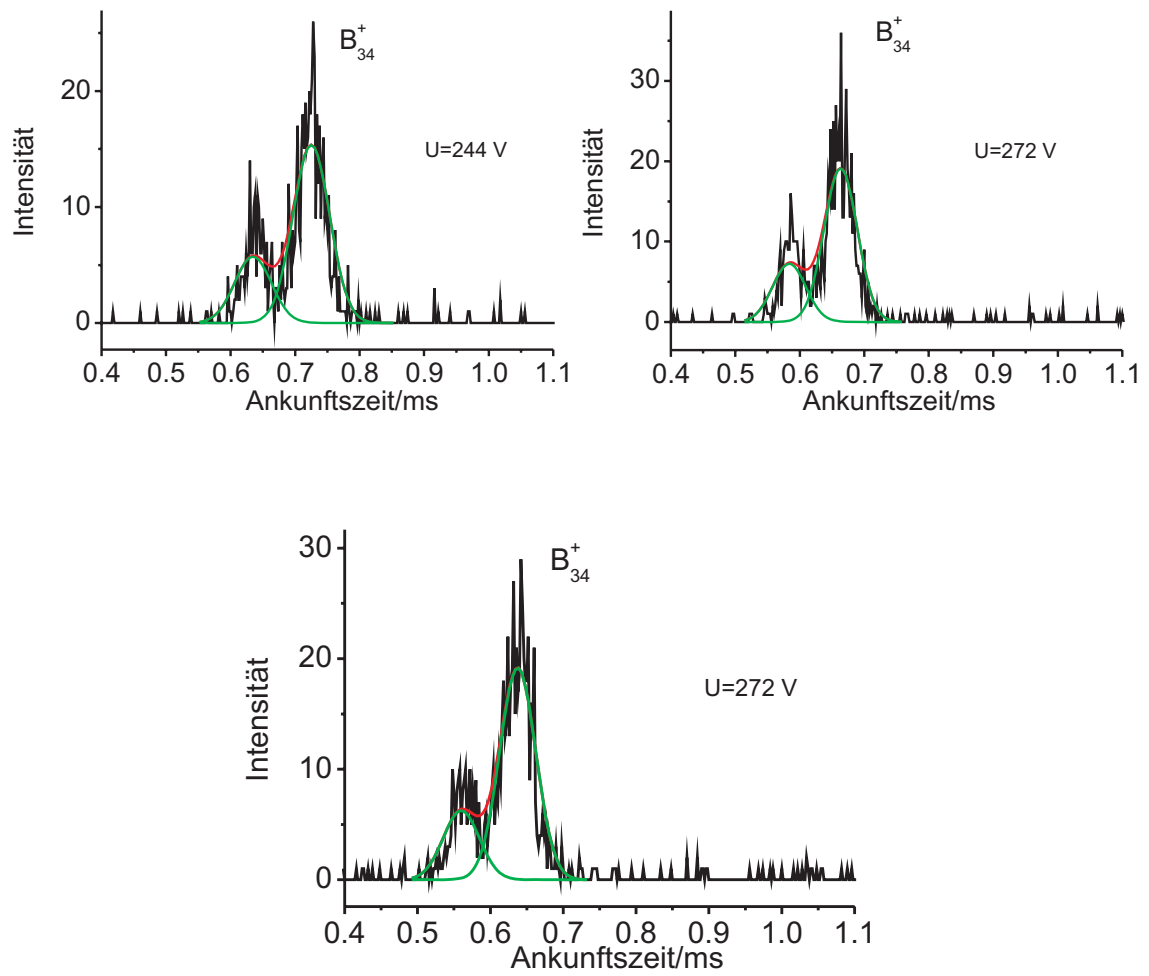


Abbildung B.9.: Daten für B_{34}^+ bei $U_d = (244, 255, 272)V$.

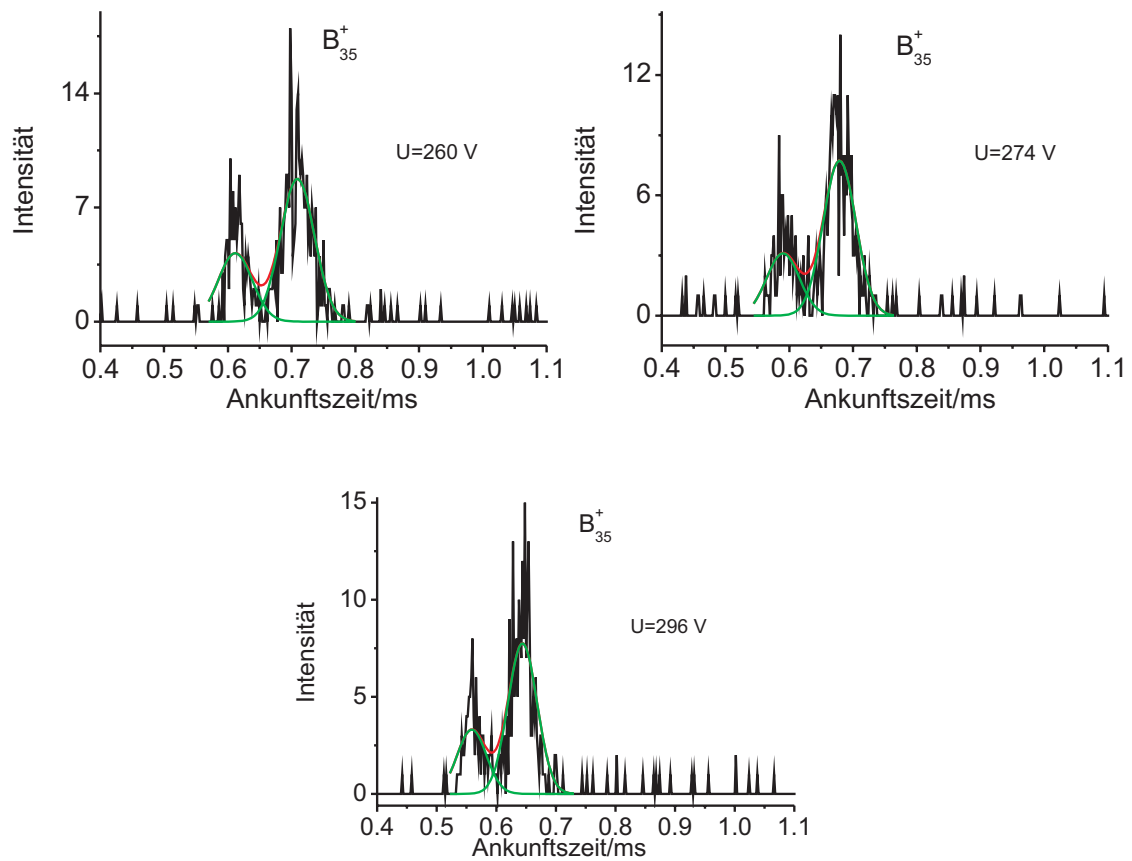


Abbildung B.10.: Daten für B_{35}^+ bei $U_d = (260, 274, 296)\text{V}$.

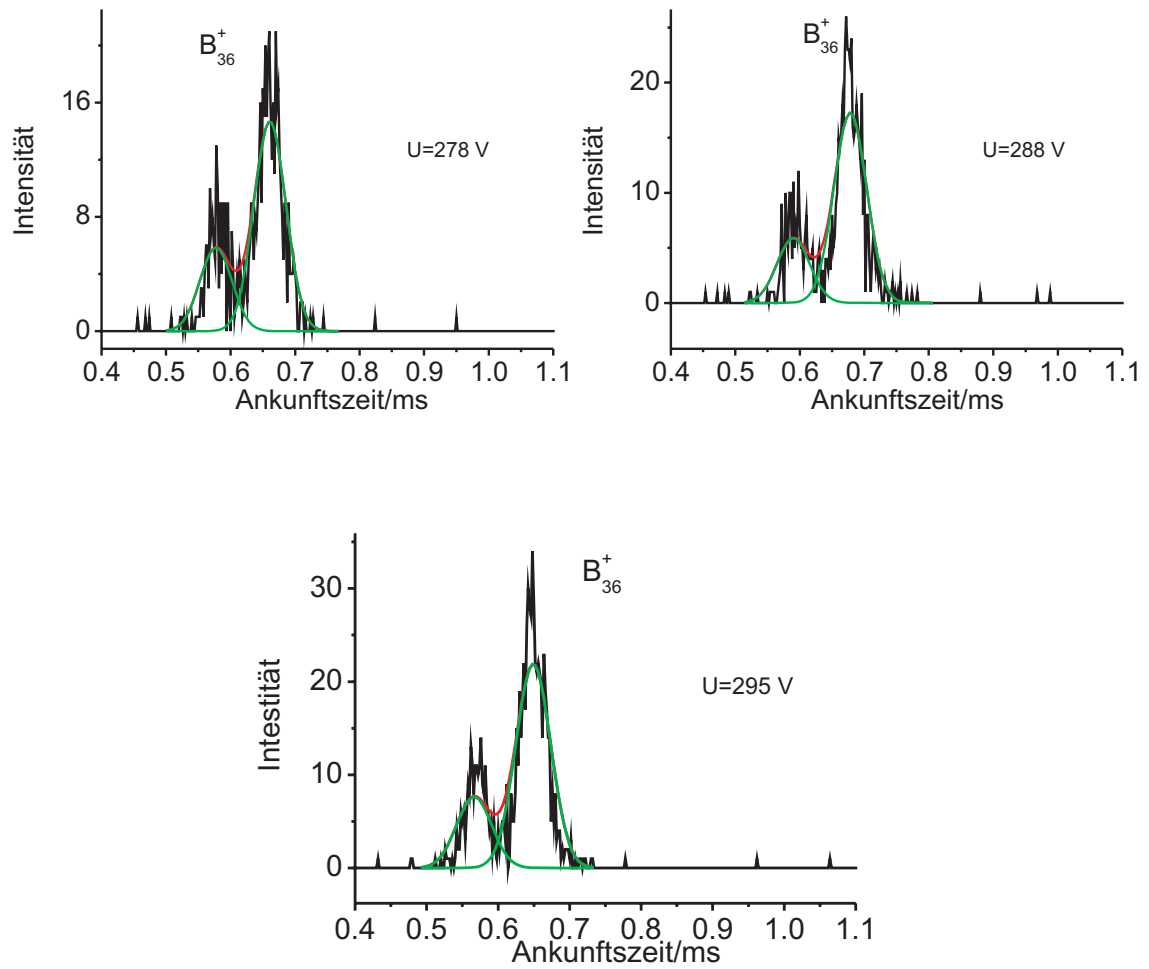


Abbildung B.11.: Daten für B_{36}^+ bei $U_d = (278, 288, 295) \text{ V}$.

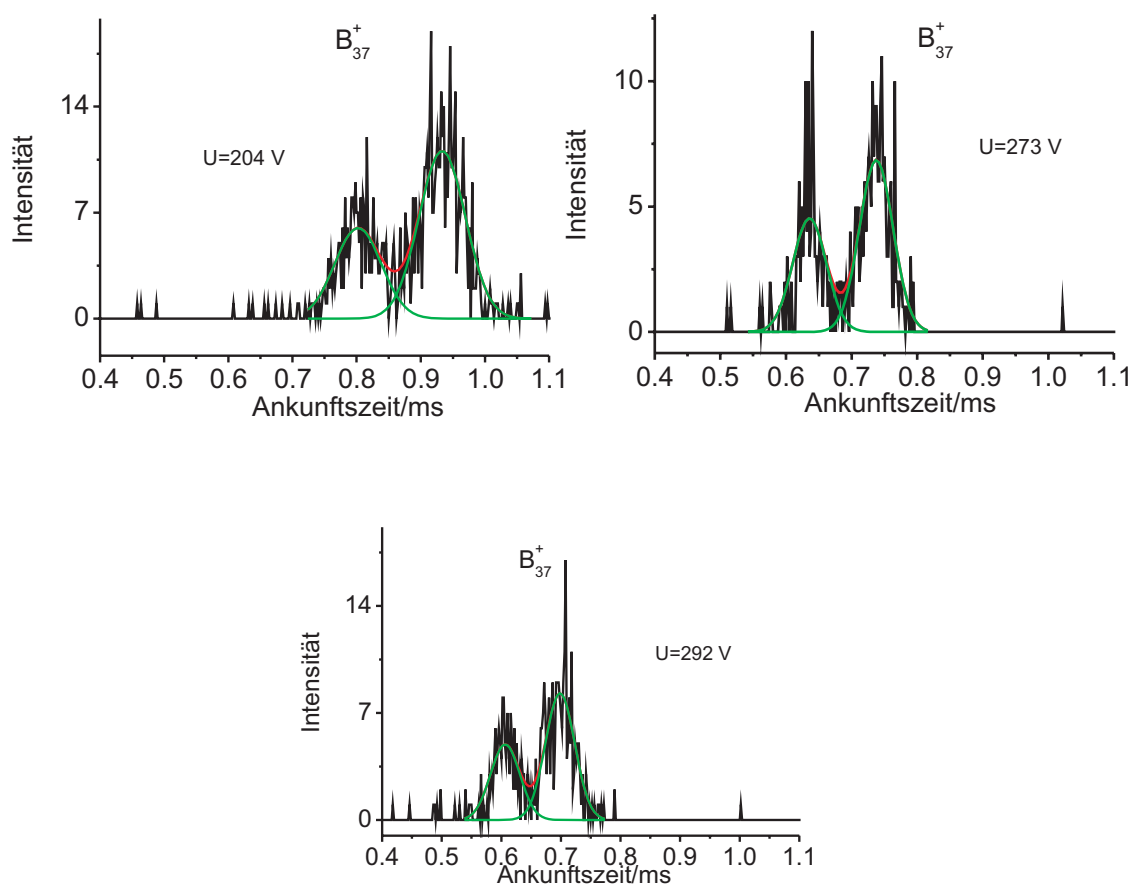


Abbildung B.12.: Daten für B_{37}^+ bei $U_d = (204, 273, 292)\text{V}$.

Abbildungsverzeichnis

1.1. Prinzip der Ionenmobilitätsmessung.	2
2.1. Schema der Driftzelle	6
2.2. Von Messwerten zur Geradengleichung	8
2.3. Ankunftszeitverteilung mit Anpassung	11
2.4. Zusammenhang Theorie und Experiment	15
2.5. Schematische Darstellung der Projektionsnäherung	16
2.6. Schematische Darstellung des Exakte-Harte-Kugel-Streuverfahrens . .	16
2.7. Darstellung des Streuwinkels χ mit zwei Massenpunkten.	18
3.1. Aufbau des Experiments	19
3.2. Überblick Laserverdampfungsquelle	21
3.3. Quelle in Betrieb	22
3.4. Foto des Zinntargets	23
3.5. Rohling des Bortargets	23
3.6. Bortargethalter	23
3.7. Einstufiges TOF-gleiche Startorte	24
3.8. Einstufiges TOF-verschiedene Startorte	25
3.9. Mehrstufiges TOF	25
3.10. Verwendetes TOF	27
3.11. Aufbau Massenfilter	27
3.12. Funktionsweise des Massenfilters	28
3.13. Typisches MS	28
3.14. MS mit Massenfilter	29
3.15. Simulation Ionenstrom durch die Zelle 0	30
3.16. Darstellung der Zelle 1	30
3.17. Aufbau eines Quadrupols	31
3.18. Stabilitätsdiagramm	33
3.19. U-V-Diagramm	34
3.20. Detektor	35
4.1. Strukturen der Borcluster-Anionen	38
4.2. Strukturen der Borcluster-Kationen	39
4.3. Neue Strukturen der Borcluster-Kationen	41

4.4.	Energiediagramm	43
4.5.	Massenspektrum von Bor	44
4.6.	Strukturen des B_{13}^+	45
4.7.	Strukturen für B_{12}^+ bis B_{25}^+	48
4.8.	Zusammenfassung der Ergebnisse für kleine Borcluster-Kationen	52
4.9.	Strukturvorschläge für größere Borcluster-Kationen	55
4.10.	Gaußfunktion an berechnete und experimentelle Ankunftszeitverteilung	56
4.11.	Zusammenfassung der Ergebnisse der größeren Borcluster-Kationen	58
5.1.	Massenspektrum der Zinncluster-Kationen	61
5.2.	Strukturvorschläge der Zinncluster-Kationen	65
5.3.	Gegenüberstellung der Ergebnisse der Zinncluster-Kationen	68
5.4.	Zusammenfassung der Ergebnisse der Zinncluster-Kationen	69
5.5.	Massenspektrum in Histogramm	70
5.6.	Histogramme der Zerfallsprodukte des Sn_{15}^+	70
5.7.	Histogramme der Zerfallsprodukte des Sn_{14}^+	71
5.8.	Histogramme der Zerfallsprodukte des Sn_{13}^+	72
5.9.	Histogramme der Zerfallsprodukte des Sn_{12}^+	72
5.10.	Histogramme der Zerfallsprodukte des Sn_{11}^+	72
5.11.	Histogramme der Zerfallsprodukte des Sn_{10}^+	73
5.12.	Histogramme der Zerfallsprodukte des Sn_9^+	73
5.13.	Histogramme der Zerfallsprodukte des Sn_8^+	74
5.14.	Histogramme der Zerfallsprodukte des Sn_7^+	74
5.15.	Histogramme der Zerfallsprodukte des Sn_6^+	75
5.16.	Histogramme der Zerfallsprodukte des Sn_5^+	75
5.17.	Histogramme der Zerfallsprodukte des Sn_4^+	76
6.1.	Elektronenaffinitäten für Zinncluster-Anionen	81
6.2.	Massenspektrum für Zinncluster-Anionen	82
6.3.	Strukturvorschläge für Zinncluster-Kationen	85
6.4.	Zusammenfassung der Zinncluster-Anionen	89
6.5.	Fragmentationsspektrum des Sn_{13}^-	91
6.6.	Fragmentationshäufigkeiten von Zinncluster-Anionen mit 16 bis 25 Atomen	94
A.1.	Schematischer Aufbau der neuen Driftzelle.	102
A.2.	Querschnitte bei tiefen Temperaturen	103
B.1.	Daten für B_{26}^+	105
B.2.	Daten für B_{27}^+	106
B.3.	Daten für B_{28}^+	107
B.4.	Daten für B_{29}^+	108
B.5.	Daten für B_{30}^+	109

B.6. Daten für B_{31}^+	110
B.7. Daten für B_{32}^+	111
B.8. Daten für B_{33}^+	112
B.9. Daten für B_{34}^+	113
B.10. Daten für B_{35}^+	114
B.11. Daten für B_{36}^+	115
B.12. Daten für B_{37}^+	116

Literaturverzeichnis

- [1] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2006.
- [2] A. Franciosi and J. H. Weaver. Si-metal interface reaction and bulk electronic-structure of silicides. *Physica B & C*, 117:846–847, 1983.
- [3] G. P. Srivastava. Self-consistent pseudopotential calculations for the electronic-structure of bulk and (111) surface of α -Sn. *Journal of Physics C-solid State Physics*, 15(4):699–706, 1982.
- [4] A. Franciosi and J. H. Weaver. Si-Cr and Si-Pd interface reaction and bulk electronic-structure of Ti-Silicide, V-Silicide, Cr-Silicide, Co-Silicide, Ni-Silicide, and Pd-Silicide. *Surface Science*, 132(1–3):324–335, 1983.
- [5] E.A. Mason and E.W. McDaniel. *Transport properties of ions in gases*. John Wiley and Sons, 1988.
- [6] A. Aguado and J.M. Lopez. Structures and stabilities of Al_n und Al_n^- : $n = 13-34$ clusters. *Journal of Chemical Physics*, 130(6), 2009.
- [7] C. Carrazzone, R. Rami, and S.A. Pergantis. Nanoelectrospray ion mobility spectrometry online with inductively coupled plasma-mass spectrometry for sizing large proteins, DNA, and nanoparticles. *Analytical Chemistry*, 80(15):5812–5818, 2008.
- [8] A. Hirsikko, L. Laakso, U. Horrak, P. P. Aalto, V. M. Kerminen, and M. Kulmala. Annual and size dependent variation of growth rates and ion concentrations in boreal forest. *Boreal Environment Research*, 10(5):357–369, 2005.
- [9] P. R. Kemper and M. T. Bowers. Electronic-state chromatography - application to 1st-row transition-metal ions. *Journal of Physical Chemistry*, 95(13):5134–5146, 1991.
- [10] A. A. Shvartsburg and M. F. Jarrold. An exact hard-spheres scattering model for the mobilities of polyatomic ions. *Chemical Physics Letters*, 261(1):86–91, 1996.

- [11] M. F. Mesleh, J. M. Hunter, A. A. Shvartsburg, G. C. Schatz, and M. F. Jarrold. Structural information from ion mobility measurements: Effects of the long-range potential. *Journal of Physical Chemistry*, 100(40):16082–16086, 1996.
- [12] A. A. Shvartsburg, B. Liu, Z. Y. Lu, C. Z. Wang, M. F. Jarrold, and K. M. Ho. Structures of germanium clusters: Where the growth patterns of silicon and germanium clusters diverge. *Physical Review Letters*, 83(11):2167–2170, 1999.
- [13] Y. Tai, J. Murakami, C. Majumder, V. Kumar, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe. Fragmentation of small tin cluster ions (Sn_x^+ : $x = 4-20$) in the low-energy collisions with a highly oriented pyrolytic graphite surface. *Journal of Chemical Physics*, 117(9):4317–4322, 2002.
- [14] Y. Tai, J. Murakami, C. Majumder, V. Kumar, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe. Low-energy surface collision induced dissociation of Ge and Sn cluster ions. *European Physical Journal D*, 24(1–3):295–298, 2003.
- [15] G. Von Helden, M. T. Hsu, P. R. Kemper, and M. T. Bowers. Structures of carbon cluster ions from 3 to 60 atoms - linears to rings to fullerenes. *Journal of Chemical Physics*, 95(5):3835–3837, 1991.
- [16] G. von Helden, N.G. Gotts, and M.T. Bowers. Experimental-evidence for the formation of fullerenes by collisional heating of carbon rings in the gas-phase. *Nature*, 363(6424):60–63, 1993.
- [17] G. Von Helden, N.G. Gotts, and M. T. Bowers. Annealing of carbon cluster cations - rings to rings and rings to fullerenes. *Journal of the American Chemical Society*, 115(10):4363–4364, 1993.
- [18] J. Hunter, J. Fye, and M. F. Jarrold. Annealing C_{60}^+ - synthesis of fullerenes and large carbon rings. *Science*, 260(5109):784–786, 1993.
- [19] J. M. Hunter, J. L. Fye, and M. F. Jarrold. Annealing and dissociation of carbon rings. *Journal of Chemical Physics*, 99(3):1785–1795, 1993.
- [20] K. B. Shelimov, J. M. Hunter, and M. F. Jarrold. Small carbon rings - dissociation, isomerization, and a simple-model based on strain. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 138:17–31, 1994.
- [21] G. Von Helden, P. R. Kemper, N. G. Gotts, and M. T. Bowers. Isomers of small carbon cluster anions - linear-chains with up to 20 atoms. *Science*, 259(5099):1300–1302, 1993.

- [22] M. F. Jarrold and J. E. Bower. Mobilities of silicon cluster ions - the reactivity of silicon sausages and spheres. *Journal of Chemical Physics*, 96(12):9180–9190, 1992.
- [23] K. M. Ho, A. A. Shvartsburg, B. C. Pan, Z. Y. Lu, C. Z. Wang, J. G. Wacker, J. L. Fye, and M. F. Jarrold. Structures of medium-sized silicon clusters. *Nature*, 392(6676):582–585, 1998.
- [24] R. R. Hudgins, M. Imai, M. F. Jarrold, and P. Dugourd. High-resolution ion mobility measurements for silicon cluster anions and cations. *Journal of Chemical Physics*, 111(17):7865–7870, 1999.
- [25] M. F. Jarrold. Drift-tube studies of atomic clusters. *Journal of Physical Chemistry*, 99(1):11–21, 1995.
- [26] A. A. Shvartsburg and M. F. Jarrold. Solid clusters above the bulk melting point. *Physical Review Letters*, 85(12):2530–2532, 2000.
- [27] M. T. Bowers, P. R. Kemper, G. van Helden, and P. A. M. van Kopfen. Gas-phase ion chromatography - transition-metal state selection and carbon cluster formation. *Science*, 260(5113):1446–1451, 1993.
- [28] M. F. Jarrold and J. E. Bower. Collision-induced dissociation of silicon cluster ions. *Journal of Physical Chemistry*, 92(20):5702–5705, 1988.
- [29] P. Weis. Structure determination of gaseous metal and semi-metal cluster ions by ion mobility spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 245(1):1–13, 2005.
- [30] P. Weis, O. Welz, E. Vollmer, and M. M. Kappes. Structures of mixed gold-silver cluster cations (Ag_mAu_n^+): $m + n < 6$: Ion mobility measurements and density-functional calculations. *Journal of Chemical Physics*, 120(2):677–684, 2004.
- [31] P. Weis, S. Gilb, P. Gerhardt, and M. M. Kappes. A time-of-flight, drift cell, quadrupole apparatus for ion mobility measurements. *International Journal of Mass Spectrometry*, 216(1):59–73, 2002.
- [32] P. Weis, T. Bierweiler, E. Vollmer, and M. M. Kappes. Au_9^+ : Rapid isomerization reactions at 140 K. *Journal of Chemical Physics*, 117(20):9293–9297, 2002.
- [33] C. S. Creaser, J. R. Griffiths, C. J. Bramwell, S. Noreen, C. A. Hill, and C. L. P. Thomas. Ion mobility spectrometry: a review. part 1. structural analysis by mobility measurement. *Analyst*, 129(11):984–994, 2004.
- [34] M. F. Jarrold. Peptides and proteins in the vapor phase. *Annual Review of Physical Chemistry*, 51:179–207, 2000.

- [35] J. Gidden, E. S. Baker, A. Ferzoco, and M. T. Bowers. Structural motifs of DNA complexes in the gas phase. *International Journal of Mass Spectrometry*, 240(3):183–193, 2005.
- [36] A. Moradian, M. Scalf, M. S. Westphall, L. M. Smith, and D. J. Douglas. Collision cross sections of gas phase DNA ions. *International Journal of Mass Spectrometry*, 219(1):161–170, 2002.
- [37] B. Kiran, S. Bulusu, H. J. Zhai, S. Yoo, X. C. Zeng, and L. S. Wang. Planar-to-tubular structural transition in boron clusters: B₂₀ as the embryo of single-walled boron nanotubes. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(4):961–964, 2005.
- [38] D. M. Deaven and K. M. Ho. Molecular-geometry optimization with a genetic algorithm. *Physical Review Letters*, 75(2):288–291, 1995.
- [39] M. Sierka, J. Dobler, J. Sauer, G. Santambrogio, M. Brummer, L. Woste, E. Janssens, G. Meijer, and K. R. Asmis. Unexpected structures of aluminum oxide clusters in the gas phase. *Angewandte Chemie-international Edition*, 46(18):3372–3375, 2007.
- [40] F. Weigend and R. Ahlrichs. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for h to rn: Design and assessment of accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7(18):3297–3305, 2005.
- [41] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. M. Tao, and J. P. Perdew. Comparative assessment of a new nonempirical density functional: Molecules and hydrogen-bonded complexes. *Journal of Chemical Physics*, 119(23):12129–12137, 2003.
- [42] M. Buhl and H. Kabrede. Geometries of transition-metal complexes from density-functional theory. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2(5):1282–1290, 2006.
- [43] F. Furche and J. P. Perdew. The performance of semilocal and hybrid density functionals in 3d transition-metal chemistry. *Journal of Chemical Physics*, 124(4), 2006.
- [44] F. Weigend. Accurate coulomb-fitting basis sets for H to Rn. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(9):1057–1065, 2006.
- [45] J. M. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Physical Review Letters*, 91(14), 2003.
- [46] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Ohm, M. Haser, and R. Ahlrichs. Auxiliary basis-sets to approximate coulomb potentials (vol 240, pg 283, 1995). *Chemical Physics Letters*, 242(6):652–660, 1995.

- [47] M. Sierka, A. Hoge Kamp, and R. Ahlrichs. Fast evaluation of the coulomb potential for electron densities using multipole accelerated resolution of identity approximation. *Journal of Chemical Physics*, 118(20):9136–9148, 2003.
- [48] P. A. M. van Koppen, J. Brobeltlustig, M. T. Bowers, D. V. Dearden, J. L. Beauchamp, E. R. Ficher, and P. B. Armentrout. Transition-metal ion mediated c-h and c-c bond activation of alkanes - dynamic coupling between entrance and exit channel transition-states. *Journal of the American Chemical Society*, 113(7):2359–2369, 1991.
- [49] A. C. Gill, K. R. Jennings, T. Wyttenbach, and M. T. Bowers. Conformations of biopolymers in the gas phase: a new mass spectrometric method. *International Journal of Mass Spectrometry*, 195:685–697, 2000.
- [50] K. Tang, A. A. Shvartsburg, H. N. Lee, D. C. Prior, M. A. Buschbach, F. M. Li, A. V. Tolmachev, G. A. Anderson, and R. D. Smith. High-sensitivity ion mobility spectrometry/mass spectrometry using electrodynamic ion funnel interfaces. *Analytical Chemistry*, 77(10):3330–3339, 2005.
- [51] H.W. Kroto, J.R. Heath, Obrien S.C., Curl R.F., and R.E. Smalley. C_{60} - buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042):162–163, 1985.
- [52] J.R. Heath, Y. Liu, S.C. Obrian, Q. L. Zhang, R. F. Crul, F. K. Tittel, and R.E. Smalley. Semiconductor cluster beams - one and 2 color ionization studies of six and gex. *Journal of Chemical Physics*, 83(11):5520–5526, 1985.
- [53] W.C. Wiley and I.H. McLaren. Time-of-flight mass spectrometer with improved resolution. *Review of Scientific Instruments*, 26(12):1150–1157, 1955.
- [54] U. Boesl, R. Weinkauff, C. Weickhardt, and E.W. Schlag. Laser ion sources for time-of-flight mass-spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 131:87–124, 1994.
- [55] C. W. Stoermer, S. Gilb, J. Friedrich, D. Schooss, and M. M. Kappes. A high resolution dual mass gate for ion separation in laser desorption/ionization time of flight mass spectrometry. *Review of Scientific Instruments*, 69(4):1661–1664, 1998.
- [56] W. Paul and H. Steinwedel. Ein neues Massenspektrometer ohne Magnetfeld. *Zeitschrift für Naturforschung Section A-a Journal of Physical Sciences*, 8(7):448–450, 1953.
- [57] N. Holleman, A. und Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. de Gruyter, 1995.
- [58] I. Boustani. Systematic lsd investigation on cationic boron clusters - B_n^+ ($n=2-14$). *International Journal of Quantum Chemistry*, 52(4):1081–1111, 1994.

- [59] L. Hanley and S. L. Anderson. Production and collision-induced dissociation of small boron cluster ions. *Journal of Physical Chemistry*, 91(20):5161–5163, 1987.
- [60] A. K. Ray, I. A. Howard, and K. M. Kanal. Structure and binding in small neutral and cationic boron clusters. *Physical Review B*, 45(24):14247–14255, 1992.
- [61] F. C. Chuang, C. Z. Wang, S. Ogut, J. R. Chelikowsky, and K. M. Ho. Melting of small sn clusters by ab initio molecular dynamics simulations. *Physical Review B*, 69(16), 2004.
- [62] L. F. Cui, L. M. Wang, and L. S. Wang. Evolution of the electronic properties of Sn_n^- clusters ($n = 4-45$) and the semiconductor-to-metal transition. *Journal of Chemical Physics*, 126(6), 2007.
- [63] A. N. Alexandrova, A. I. Boldyrev, H. J. Zhai, and L. S. Wang. All-boron aromatic clusters as potential new inorganic ligands and building blocks in chemistry. *Coordination Chemistry Reviews*, 250(21–22):2811–2866, 2006.
- [64] H. J. Zhai, B. Kiran, J. Li, and L. S. Wang. Hydrocarbon analogues of boron clusters - planarity aromaticity and antiaromaticity. *Nature Materials*, 2(12):827–833, 2003.
- [65] D. Ciuparu, R. F. Klie, Y. M. Zhu, and L. Pfefferle. Synthesis of pure boron single-wall nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(13):3967–3969, 2004.
- [66] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker. A new family of mesoporous molecular-sieves prepared with liquid-crystal templates. *Journal of the American Chemical Society*, 114(27):10834–10843, 1992.
- [67] H. Kato, K. Yamashita, and K. Morokume. Abinitio mo study of neutral and cationic boron clusters. *Chemical Physics Letters*, 190(3–4):361–366, 1992.
- [68] A. Ricca and C. W. Bauschlicher. The structure and stability of B_n^+ clusters. *Chemical Physics*, 208(2):233–242, 1996.
- [69] J. E. Fowler and J. M. Ugalde. The curiously stable B_{13}^+ cluster and its neutral and anionic counterparts: The advantages of planarity. *Journal of Physical Chemistry A*, 104(2):397–403, 2000.
- [70] N. G. Szwacki, A. Sadrzadeh, and B. I. Yakobson. B-80 fullerene: An ab initio prediction of geometry, stability, and electronic structure. *Physical Review Letters*, 98(16), 2007.

- [71] R. Kawai and J. H. Weare. Anomalous stability of B_{13}^+ clusters. *Chemical Physics Letters*, 191(3):311–314, 1992.
- [72] M. A. L. Marques and S. Botti. The planar-to-tubular structural transition in boron clusters from optical absorption. *Journal of Chemical Physics*, 123(1), 2005.
- [73] F. L. Gu, X. M. Yang, A. C. Tang, H. J. Jiao, and P. V. Schleyer. Structure and stability of B_{13}^+ clusters. *Journal of Computational Chemistry*, 19(2):203–214, 1998.
- [74] M. F. Jarrold and V. A. Constant. Silicon cluster ions - evidence for a structural transition. *Physical Review Letters*, 67(21):2994–2997, 1991.
- [75] R. E. Honig. On the molecular evaporation of group ivb elements. *Journal of Chemical Physics*, 21(3):573–574, 1953.
- [76] T. P. Martin and H. Schaber. Mass-spectra of Si, Ge, and Sn clusters. *Journal of Chemical Physics*, 83(2):855–858, 1985.
- [77] A. A. Shvartsburg and M. F. Jarrold. Tin clusters adopt prolate geometries. *Physical Review a*, 60(2):1235–1239, 1999.
- [78] Y. Tai and J. Murakami. Surface-induced fragmentation of tin cluster ions on a highly oriented pyrolytic graphite surface. *Chemical Physics Letters*, 339(1–2):9–13, 2001.
- [79] G. A. Breaux, C. M. Neal, B. P. Cao, and M. F. Jarrold. Tin clusters that do not melt: Calorimetry measurements up to 650 K. *Physical Review B*, 71(7), 2005.
- [80] K. Joshi, D. G. Kanhere, and S. A. Blundell. Abnormally high melting temperature of the Sn_{10} cluster. *Physical Review B*, 66(15), 2002.
- [81] K. LaiHing, R. G. Wheeler, W. L. Wilson, and M. A. Duncan. Photoionization dynamics and abundance patterns in laser vaporized tin and lead clusters. *Journal of Chemical Physics*, 87(6):3401–3409, 1987.
- [82] D. Dai and K. Balasubramanian. Electronic-structure and potential-energy surfaces of positive-ions of group-iv tetramers (Ge_4^+ - Pb_4^+). *Journal of Physical Chemistry*, 96(23):9236–9243, 1992.
- [83] C. Majumder, V. Kumar, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe. Small clusters of tin: Atomic structures, energetics, and fragmentation behavior. *Physical Review B*, 64(23), 2001.

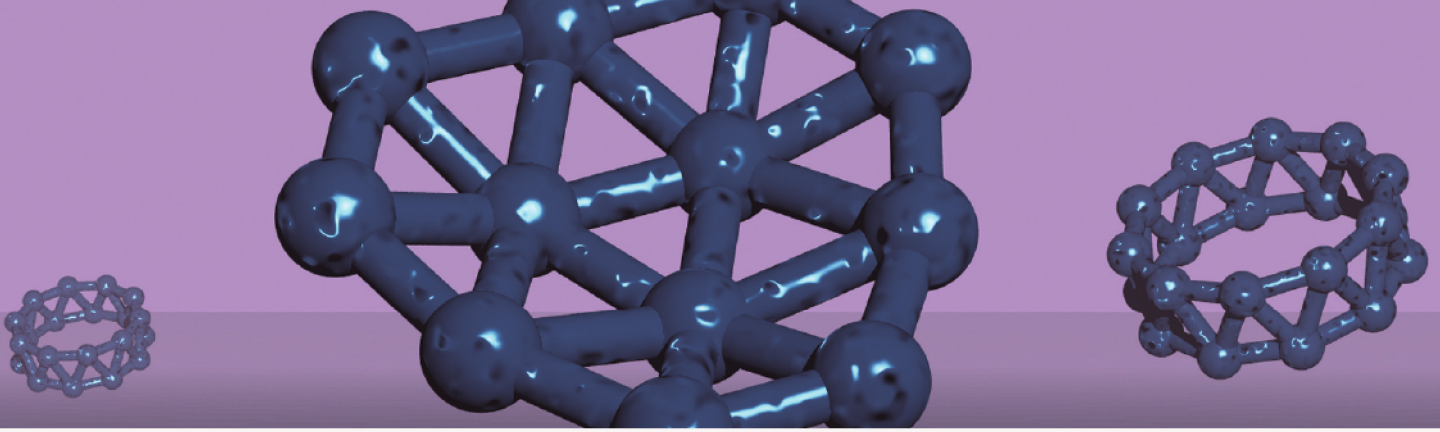
- [84] C. Majumder, V. Kumar, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe. Atomic and electronic structures of neutral and cation Sn_n ($n = 2-20$) clusters: A comparative theoretical study with different exchange-correlation functionals. *Physical Review B*, 71(3), 2005.
- [85] L. F. Cui, X. Huang, L. M. Wang, D. Y. Zubarev, A. I. Boldyrev, J. Li, and L. S. Wang. Sn_{12}^{2-} : Stannaspherene. *Journal of the American Chemical Society*, 128(26):8390–8391, 2006.
- [86] X. L. Ren and K. M. Ervin. Reactions of tin and lead cluster anions with oxygen. *Chemical Physics Letters*, 198(1–2):229–235, 1992.
- [87] G. Ganteför, M. Gausa, K. H. Meiwes-Broer, and H. O. Lutz. Photoemission from tin and lead cluster anions. *Zeitschrift Fur Physik D-atoms Molecules and Clusters*, 12(1–4):405–409, 1989.
- [88] V. D. Moravec, S. A. Klopčič, and C. C. Jarrold. Anion photoelectron spectroscopy of small tin clusters. *Journal of Chemical Physics*, 110(11):5079–5088, 1999.
- [89] Y. Negishi, H. Kawamata, A. Nakajima, and K. Kaya. Photoelectron spectroscopy of tin and lead cluster anions: application of halogen-doping method. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 106(2–3):117–125, 2000.
- [90] P. Jackson, I. G. Dance, K. J. Fisher, G. D. Willett, and G. E. Gadd. Mass spectrometry and density functional studies of neutral and anionic tin clusters. *International Journal of Mass Spectrometry*, 157:329–343, 1996.
- [91] B. Wang, L. M. Molina, M. J. Lopez, A. Rubio, J. A. Alonso, and M. J. Stott. Comparative ab initio studies of small tin and lead clusters. *Annalen der Physik*, 7(2):107–119, 1998.
- [92] C. Y. Zhao and K. Balasubramanian. Geometries and spectroscopic properties of germanium and tin hexamers (Ge_6 , Ge_6^+ , Ge_6^- , Sn_6 , Sn_6^+ , and Sn_6^-). *Journal of Chemical Physics*, 115(7):3121–3133, 2001.
- [93] E. Oger, R. Kelting, P. Weis, A. Lechtken, D. Schooss, N.R.M. Crawford, R. Ahlrichs, and M.M. Kappes. Small tin cluster anions: Transition from quasispherical to prolate structures. *Journal of Chemical Physics*, 130(12), 2009.
- [94] F. Furche, R. Ahlrichs, P. Weis, C. Jacob, S. Gilb, T. Bierweiler, and M. M. Kappes. The structures of small gold cluster anions as determined by a combination of ion mobility measurements and density functional calculations. *Journal of Chemical Physics*, 117(15):6982–6990, 2002.

- [95] H. Tanuma, M. Sakamoto, H. Fujimatsu, and N. Kobayashi. Very low temperature drift tube mass spectrometer. *Review of Scientific Instruments*, 71(5):2019–2024, 2000.

Dank

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben.

- *Prof. Dr. M. M. Kappes für die interessante, herausfordernde Themenstellung sowie für die gute Betreuung.*
- *PD Dr. Patrick Weis für die Zusammenarbeit, der Hilfe im Labor und den vielen Diskussionen, sowie dem Korrekturlesen in der Endphase dieser Arbeit.*
- *PD Dr. Detlef Nattland für die freundliche Übernahme des Korreferats.*
- *Rebecca Kelting für viele Diskussionen und der Unterstützung bei den Messungen der größeren Zinnclustern.*
- *Prof. Dr. R. Ahlrichs, Dr. Nathan R.M. Crawford und Dr. Nedko Drebov für interessante Diskussionen und der Unterstützung der experimentellen Arbeit durch quantenchemische Rechnungen.*
- *Meinen Bürokollegen Dr. Oli T. Ehrler, Dr. Ji-Ping Yang und Seyithan Ulas für die schöne gemeinsame Zeit.*
- *Allen weiteren Kollegen am Lehrstuhl II: Dr. Artur Böttcher, Dr. Alexia Glöß, Jean-Francois Greisch, Dr. Oliver Hampe, Dr. Frank Hennrich, Tatjana Karpuschkin, Dr. Mattias Kordel, Dr. Sergei Lebedkin, Dr. Daniel Löffler, Dr. Sharali Malik, Katja Matheis, Dr. Marco Neumaier, Thomas Rapps, Christian Rensing, Florian Schinle, Dr. Detlef Schooß, Dr. Dimitry Strelnikow, Ninette Stürzl, Lars Walter, Matthias Vonderach.*
- *Den Angestellten des Institutes: R. Fischer, H. Halberstadt, F. Imhoff, S. Kleinhans, E. Kretzschmar, K. Stree, D. Wagner, sowie dem Werkstattteam um Herrn D. Waltz.*
- *Dr. Oli T. Ehrler für die Unterstützung und das Korrekturlesen.*
- *Ein besonderer Dank gebührt meinen Eltern und meinem Bruder für ihre Unterstützung von Studium und Promotion.*



Ionenmobilitätsmessung ist eine Methode zur Strukturaufklärung von Ionen in der Gasphase. Durch Implementierung einer elektrodynamischen Ionenführung wurde die Sensitivität des Experiments erhöht, so dass Mobilitäten von Clustern bestimmt werden können, die mit einer geringen Intensität erzeugt werden können. Dies eröffnet erstmals die Möglichkeit Strukturen von Borcluster-Kationen und Zinnclustern zu bestimmen.

In der Festkörperstruktur des Halbmetalls Bor tauchen charakteristische Ikosaeder als Strukturmotiv auf. Die vorgestellten Messungen untersuchen, inwiefern dieses Strukturmotiv auch bei isolierten Kationen in der Gasphase von Relevanz ist.

Darüber hinaus werden experimentelle Ionenmobilitäten von kationischen und anionischen Zinnclustern vorgestellt. Es wird die Relevanz des im Festkörper auftretenden oktaedrischen Strukturmotivs in den atomaren Clustern untersucht. Die Dissoziation der Zinncluster bei Injektion in die Driftzelle wird als Funktion der Kollisionsenergie systematisch untersucht. Der Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen erlaubt dabei Rückschlüsse auf die größenabhängige Stabilität der Cluster und ihrer Fragmente.

ISBN 978-3-86644-453-9

