

Untersuchung der Wachstumssequenzen kleiner Cluster

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
an der Universität Konstanz
Fakultät für Physik

vorgelegt von

Peter Löffler

Tag der mündlichen Prüfung: 18.11.1999

Referent: Prof. em. Dr. E. Recknagel

Referent: Dr. D. Kreisle

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	1
Zusammenfassung	5
1 Einleitung	7
2 Bindungstypen und Clusterstrukturen	9
2.1 Kovalente Bindung	9
2.2 Metallische Bindung.....	9
2.3 Van-der-Waals-Bindung.....	11
2.4 Ionische Bindung	14
3 Strukturbestimmung mittels Mobilitätsmessungen.....	19
3.1 Methoden zur Bestimmung der Struktur von Clustern.....	19
3.2 Prinzip und einfache Theorie der Mobilitätsmessung	20
3.3 Limitierungen der Methode	22
3.3.1 Begrenzung der Auflösung durch Diffusion.....	22
3.3.2 Mögliche Fragmentation beim Eintritt in die Driftzelle	23
3.4 Bestimmung des Stoßquerschnitts.....	24
3.4.1 „Projektionsmodell“	24
3.4.2 „Trajektorienmodell“	25
4 Experiment und Auswertung.....	28
4.1 Apparatur	28
4.1.1 Cluster- und Ionenquelle.....	28
4.1.2 Quadrupolumlenker und Driftzelle	29
4.1.3 Flugzeitmassenspektrometer.....	30
4.2 Auswertung der Messung	31

5 Alkalihalogenidcluster	35
5.1 Rechnungen zur Struktur mittels des Rittner-Potentials	35
5.2 Massenspektren der Clusterverteilungen.....	38
5.3 Überprüfung der Methode	40
5.3.1 Wachstum in NaCl-Struktur am Beispiel NaI	40
5.3.2 Fragmentation und Isomere	43
5.4 Vergleich der Substanzen: NaCl- und CsCl-Struktur	47
5.4.1 Relative inverse Mobilitäten.....	47
5.4.2 Die Bindungsenergie der Cluster mit CsCl-artiger Struktur	49
5.4.3 Ergebnisse der Messungen an negativ geladenen CsCl-Clustern.....	51
5.5 Der Übergang von der NaCl- zur CsCl-Struktur.....	54
6 Experimente an Fullerenclustern	55
6.1 Intermolekulares Potential nach Girifalco.....	55
6.2 Experimentelle Ergebnisse	56
6.2.1 Massenspektren	56
6.2.2 Fragmentation und Isomere	58
6.2.3 Mobilitäten der (C ₆₀) _n Cluster.....	59
6.3 Strukturen der kleinen Fullerencluster	63
7 Ausblick	66
Literaturverzeichnis	68

Zusammenfassung

Obwohl kleine Alkalihalogenidcluster seit langem untersucht werden, wurde bisher kein Hinweis auf CsCl-Cluster mit Cäsiumchlorid-Festkörperstruktur gefunden: Alle diese Cluster bilden Geometrien, die der Gitterstruktur des Kochsalz-Festkörpers sehr ähnlich sind, die sozusagen einen Ausschnitt aus diesem Gitter bilden. Dies gilt jedoch auch für Cluster der Cäsiumsalze, deren Festkörperstruktur eine andere ist, nämlich die sog. CsCl-Struktur. Es muß also bei einer bestimmten Clustergröße oder in einem bestimmten Größenbereich einen Übergang von der NaCl- zur CsCl-Struktur geben.

Auch mit der bisher zur theoretischen Bestimmung der Strukturen dieser Cluster angewendeten Methode, die als Paar-Potential das sog. Rittner-Potential verwendet, wurde kein Cluster entdeckt, bei dem das CsCl-artige Formisomer das stabilste ist. Gemäß diesem Modell sollte jedoch auch der CsCl-Festkörper nicht die CsCl-, sondern die Kochsalzstruktur bilden. Diese Theorie ist also unzureichend, und für die Suche nach Clustern mit CsCl-Struktur sind weitergehende Experimente notwendig.

Daher wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Strukturen von NaCl-, NaI-, CsCl- und CsI-Clustern bestimmt, indem ihre Ionenmobilitäten gemessen wurden. Bei dieser Methode werden die Ionen mittels eines schwachen elektrischen Feldes durch eine mit Helium unter geringem Druck ($p = 2$ mbar) gefüllte Driftzelle gezogen. Bei kleiner Feldstärke ($E \approx 10$ V/cm) ist die resultierende Driftgeschwindigkeit v_D proportional zur elektrischen Feldstärke, und die Mobilität K wird als Quotient aus v_D und E definiert. Daraus kann der Streuquerschnitt der Ionen mit den Heliumatomen berechnet, und damit die geometrische Struktur der Cluster bestimmt werden.

Die dazu verwendete Apparatur besteht aus einer Gasaggregationsquelle zur Clustererzeugung, in der zusätzlich mittels Glimmentladung ionisiert wird, der Driftzelle und einem Flugzeitmassenspektrometer. Durch Experimente an NaI, dessen Struktur aus massenspektrometrischen Untersuchungen bekannt ist, konnte demonstriert werden, daß dieser Aufbau zur Bestimmung von Clusterstrukturen gut geeignet ist.

Bei den Experimenten an positiv geladenen CsCl- und CsI-Clusterionen ergab sich eine Wachstumssequenz, die derjenigen der Natriumsalzcluster stark ähnelt und daher auf Wachstum als Würfel und Quader hindeutet. Eine Ausnahme bilden jedoch $(\text{Cs}_{33}\text{Cl}_{32})^+$ und $(\text{Cs}_{33}\text{I}_{32})^+$: Diese Cluster sind besonders kompakt, ihre Mobilitäten sind durch NaCl-ähnliche Strukturen nicht erklärbar. Um einen möglichen Einfluß der Ionenladung auf diese Strukturen zu untersuchen, wurden Experimente an negativ geladenen CsCl-Clusterionen durchgeführt. Auch hier findet man bei der Clustergröße $n = 33$, also in $(\text{Cs}_{32}\text{Cl}_{33})^-$, einen besonders kompakten Cluster.

Die Mobilitäten dieser Cluster können dadurch erklärt werden, daß hier eine Struktur gebildet wird, die einen Ausschnitt aus dem CsCl-Festkörper darstellt, in der geometrischen Form eines sog. „rhombischen Dodekaeders“. Offenbar gibt es also für die

Cluster der Cäsiumsalze einen Übergangsbereich von der NaCl- zur CsCl-Struktur. Innerhalb dessen ist die Struktur stark davon abhängig, ob mit der gegebenen Anzahl an Atomen ein Würfel, ein Quader oder ein rhombischer Dodekaeder exakt gebildet werden kann.

Nicht nur aus „einfachen“ Komponenten, wie etwa Elementen oder Salzen, sondern z. B. auch aus C_{60} -Molekülen, können Cluster gebildet werden. Dabei hat sich in massenspektrometrischen Untersuchungen herausgestellt, daß $(C_{60})_n^+$ Cluster ähnliche magische Zahlen aufweisen wie Edelgascluster und somit in Form von Ikosaedern wachsen. Auf der anderen Seite kommen jedoch alle bisherigen Theorien zum Ergebnis, daß diese Cluster zwischen $n = 15$ und $n = 20$ einen Übergang zum Wachstum als Dekaaeder oder in der fcc-Struktur haben sollten. Die experimentell gefundenen magischen Zahlen der größeren Cluster ($n > 13$) können dadurch nicht erklärt werden. Um einen Beitrag zur Klärung dieser Diskrepanzen zu liefern, wurden die Mobilitäten von $(C_{60})_n$ -Clustern im Größenbereich von $n = 1$ bis 20 gemessen.

Bei der Interpretation der Daten dieser Cluster muß berücksichtigt werden, daß die Heliumatome bei Streuung an konkaven Stellen der Cluster mehrfach stoßen können. Dadurch werden größere Streuwinkel wahrscheinlicher, wodurch sich größere Stoßquerschnitte ergeben. In einem erweiterten Modell zur Berechnung der Stoßquerschnitte müssen also die Trajektorien der Heliumatome für viele verschiedene Ausrichtungen und Startpunkte explizit berechnet werden. Offensichtlich ist diese Methode bei Clustern mit rauen Oberflächen bzw. vielen tiefen konkaven Stellen zu verwenden, also z. B. bei $(C_{60})_n$, da der Heliumradius sehr viel kleiner als der C_{60} -Radius ist, während für die Alkalihalogenidcluster ein einfacheres Projektionsmodell ausreicht.

Das erweiterte Modell beschreibt die experimentellen Mobilitäten kleiner $(C_{60})_n$ -Cluster im Rahmen der Meßfehler, bei größeren treten jedoch Abweichungen auf, die von Ungenauigkeiten des Abstands der C_{60} -Moleküle im Cluster herrühren könnten. Die exakte Bestimmung der Clusterstrukturen wird dadurch erschwert. Für $(C_{60})_{13}$ kann die vorgeschlagene Ikosaederstruktur bestätigt werden, allerdings treten weitere Anomalien im Verlauf der Mobilitäten auf, bei deren Erklärung insbesondere die Ladung der Cluster zu berücksichtigen ist, die in den bisherigen Modellen vernachlässigt wurde.

Mit der beschriebenen Apparatur konnten also die Strukturen kleiner Salz- und C_{60} -Cluster erfolgreich bestimmt werden. Insbesondere wurden erstmals kleine Cluster mit der Festkörperstruktur des Cäsiumchlorids gefunden.

1 Einleitung

...Da aber nun der Körper ein derartiger ist, so möge er hiermit wirklich geteilt sein. Was also wird übrig sein? eine Größe?...

Demokrit, 5. Jh. v. Chr. [Löbl87]

Schon Demokrit fragte sich, was wohl passiert, wenn ein Körper immer weiter geteilt wird, und kam zum Schluß, daß es am Ende ein „Unteilbares“, ein „Atom“, geben müsse. Das ist nach Stand der heutigen Forschung tatsächlich der Fall – auch wenn das „Unteilbare“ tatsächlich Elektronen und Quarks sind und nicht das, was heute als „Atom“ bezeichnet wird.

Was aber ergibt sich, wenn man nicht ganz so weit geht, wenn ein Material nur so oft geteilt wird, daß ein Stück aus z. B. zehn oder hundert Atomen übrigbleibt? Welche Eigenschaften hat dieses, gleicht es eher dem Atom/Molekül oder eher dem Festkörper, oder hat es ganz neue Eigenschaften, die keinem von beiden ähneln? Wie groß muß es sein, um dieselben Eigenschaften wie der Festkörper zu besitzen?

Diese Fragestellungen sind Gegenstand der Clusterphysik [Habe94], die sich mit Teilchen, aus 2 bis 10000 Atomen oder Molekülen beschäftigt, sogenannten „Clustern“. Entscheidend ist dabei, daß die Zahl der Komponenten, also die Clustergröße n , variierbar ist, daß also die Eigenschaften der Cluster in Abhängigkeit von n bestimmt werden können.

Das Interessante an der Clusterphysik ist also der Übergang vom Atom oder Molekül zum Festkörper. So kann z. B. ein als Festkörper metallisches Material, wie etwa Kupfer, als kleiner Cluster halbleitend sein [ChEb93]. Neben der elektronischen Struktur ändert sich natürlich auch die geometrische Struktur: So können Kohlenstoffcluster Strukturen wie lineare Ketten oder Ringe bilden, zu denen es keine Entsprechung im Festkörper gibt. Edelgascluster aus 13 oder 55 Atomen bilden eine ikosaedrische Form, die ebenfalls bei keinem Festkörper auftritt.

Andererseits gibt es einige Materialien, bei denen bereits sehr kleine Cluster eine dem Festkörper ähnliche Struktur aufweisen, wie etwa NaCl: Bereits $\text{Na}_{14}\text{Cl}_{13}^+$, und vermutlich sogar Na_4Cl_4^1 , besitzen die für Kochsalz typische Würfelstruktur. Andererseits besitzen CsCl-Cluster ebenfalls die von NaCl-Clustern bekannte Würfelstruktur, während der CsCl-Festkörper eine andere Struktur aufweist (sog. CsCl-Struktur).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde nun für CsCl- und CsI-Cluster der Übergang von der NaCl-Struktur bei kleinen Clustern zur Festkörperstruktur untersucht. Insbesondere wurde

¹ Da dieser Cluster — im Gegensatz zu $\text{Na}_{14}\text{Cl}_{13}^+$ — elektrisch neutral ist, konnte die Würfelstruktur bisher experimentell nicht nachgewiesen werden.

dabei ein kleiner Cluster gesucht, der bereits die CsCl-Struktur aufweist. Des weiteren wurden die Strukturen von Clustern, die aus C_{60} -Molekülen aufgebaut sind, analysiert.

Die von der Festkörperphysik her bekannten Methoden zur Strukturbestimmung, wie etwa Röntgenanalyse, können bei Clustern nicht angewendet werden. Deshalb mußte hier eine andere Methode angewendet werden, die auch schon in früheren Arbeiten auf Cluster angewendet wurde, nämlich die Bestimmung der Ionenmobilitäten der Cluster in Helium ([HeBo93], [Jarr95], [MaKr97]). Aus der Mobilität ergibt sich der mittlere Stoßquerschnitt der Cluster für Stöße mit Helium, und aus diesem kann durch Vergleich mit theoretischen Werten verschiedener Geometrien die Clusterstruktur bestimmt werden.

2 Bindungstypen und Clusterstrukturen

Die geometrische Struktur eines Clusters hängt im Wesentlichen vom Bindungstyp seiner Bausteine (Atome/Moleküle) ab. Daher werden an dieser Stelle die vier wichtigsten Bindungsarten gegenübergestellt: kovalent, metallisch, van-der-Waals und ionisch. Dabei wird insbesondere auf die Cluster eingegangen, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, namentlich die ionisch gebundenen Alkali-Halogenide sowie Cluster aus C_{60} mit van-der-Waals-ähnlicher Bindung.

2.1 Kovalente Bindung

Bei der – auf der Austauschwechselwirkung beruhenden – kovalenten Bindung teilen sich benachbarte Atome ein oder mehrere Elektronen. Als einzige der hier besprochenen Bindungstypen ist sie gerichtet, d. h. die Nachbarn eines Atoms werden bevorzugt unter bestimmten Winkeln gebunden. Daraus ergibt sich, daß diese Materialien im allgemeinen nicht die Tendenz haben, möglichst dicht gepackte Geometrien zu bilden.

Ein typischer Vertreter für diese Bindung ist Kohlenstoff. Das C-Atom kann zwei, drei oder vier Bindungspartner haben, wobei es dementsprechend sp , sp^2 oder sp^3 -hybridisiert ist. Seine Nachbaratome befinden sich dann vorzugsweise im Winkel von 180° , 120° (planar) oder 109.5° (in tetraedrischer Anordnung). Als Festkörper tritt Kohlenstoff als Graphit sp^2 -hybridisiert und als Diamant sp^3 -hybridisiert auf. Kohlenstoffcluster C_n können alle diese Formen der Hybridisierung haben, so daß hier eine große Formenvielfalt auftritt: Neben linearen Ketten gibt es z. B. einfache Ringe (ab Clustergröße $n \geq 7$), mehrfache Ringe ($n \geq 22$) und die kugelförmigen Fullerene ($n \geq 30$) [HeBo93].

2.2 Metallische Bindung

Bei Metallen, im Cluster wie Festkörper, geben die Atome ihre Valenzelektronen ab; die Atomrümpfe befinden sich quasi in einem aus diesen Elektronen gebildeten „Elektronengas“. Ein Modell, das die Eigenschaften solcher Cluster beschreibt, ist das sog. „Jellium-Modell“. Dabei wird angenommen, daß die geladenen Atomrümpfe über den kugelsymmetrischen Cluster „verschmiert“ sind und dadurch ein effektives Potential gebildet wird, in dem sich die Elektronen frei bewegen [KnCo84]. Das Verfahren wurde noch verbessert, indem das effektive Potential der Atomrümpfe in einem Iterationsverfahren selbstkonsistent ermittelt wurde [Ekar84].

Dieses Modell ist somit dem Schalenmodell für Atomkerne sehr ähnlich. So wie die Protonen und Neutronen im Kern befinden sich die Elektronen im Jellium-Modell auf bestimmten Energieniveaus. Die Niveaufolge ist von der genauen Form des Potentials abhängig, wie in Abb. 2.1 gezeigt. Ein Cluster, bei dem eines dieser Niveaus gerade ganz gefüllt ist – man spricht dann von einem „Schalenabschluß“ – ist besonders stabil. Tatsächlich ist dies in Massenspektren beobachtbar, wie in Abb. 2.3 für Na_n -Cluster:

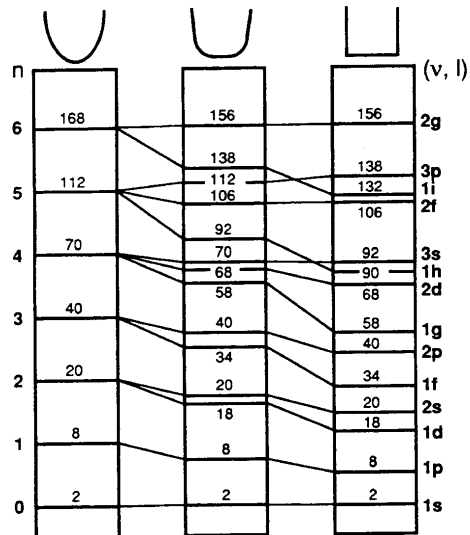


Abb. 2.1: Energieniveaus und Besetzungszahlen beim Jellium-Modell für ein harmonisches (links), ein rechteckiges (rechts) bzw. ein intermediäres Potential (mitte) [deHe93]

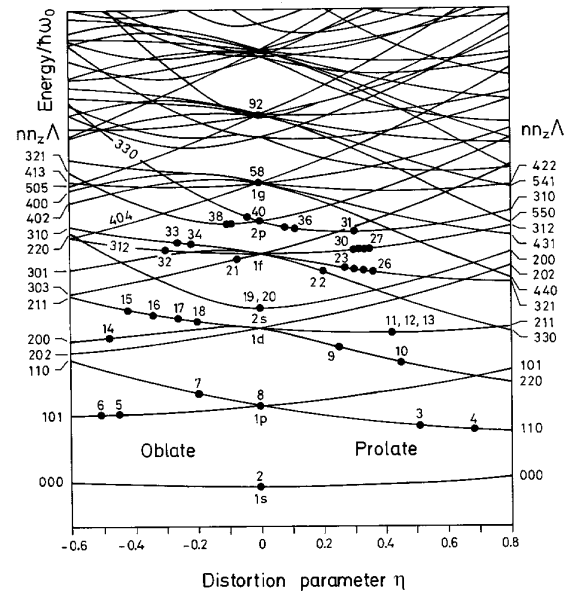


Abb. 2.2: Clemenger-Nilsson Diagramm: Deformation von Clustern im Rahmen des Jellium-Modells [Clem85]

Cluster mit Schalenabschlüssen, wie bei $n = 8, 20, 40$ oder 58 haben eine besonders hohe Intensität. Diese Größen werden auch „magische Zahlen“ genannt. Sie treten immer dann in Massenspektren auf, wenn heiße Cluster fragmentieren, weil stabile Cluster bevorzugte Tochterkerne bei Fragmentation sind. Im gezeigten Experiment geschah dies bereits in der Clusterquelle, so daß die magischen Zahlen die Stabilität der *neutralen* Cluster widerspiegeln. In anderen Experimenten werden die Cluster bei der Elektronenstoßionisation (z. B. bei Experimenten an NaCl-Clustern [PfRe85], vgl. Kap. 2.4) oder durch Bestrahlen mit einem Laser, dessen Photonenenergie unter der Ionisationsschwelle liegt, gezielt aufgeheizt, um magische Zahlen der *geladenen* Cluster beobachten zu können (z. B. bei den Experimenten an $(C_{60})_n$ [MaZi93], vgl. Kap. 2.3).

Typische Vertreter für diesen Bindungstyp sind, wie gesagt, die Metalle. Es hat sich dabei herausgestellt, daß insbesondere bei Natrium die Annahmen des Jellium-Modells besonders gut erfüllt sind.

Das Modell kann noch weiter verbessert werden, wenn man nicht nur kugelsymmetrische Potentiale betrachtet, sondern zusätzlich noch eine elliptische Deformation zuläßt. Abb. 2.2 zeigt das sog. „Clemenger-Nilsson-Diagramm“, bei dem die Energieniveaus in Abhängigkeit eines Deformationsparameters η aufgetragen sind [Clem85]. $\eta < 0$ bedeutet, daß die Cluster flach (oblat) und $\eta > 0$, daß sie länglich (prolat) sind. Man erkennt, daß die Cluster mit Schalenabschlüssen nicht deformiert sind. Dies

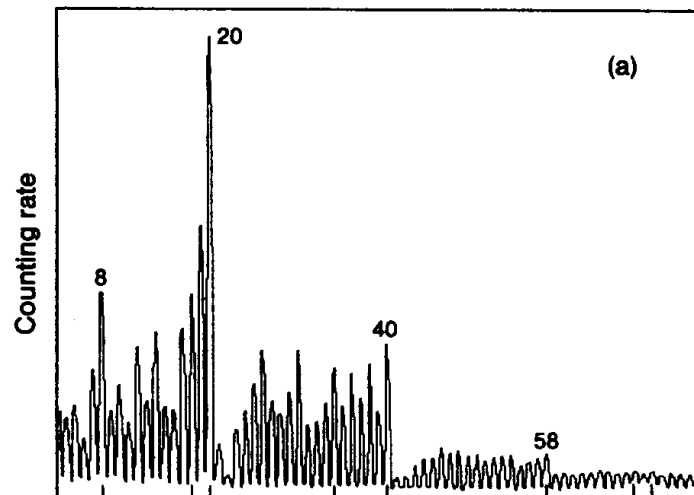


Abb. 2.3: Massenspektrum von Na_n -Clustern; die Zahlen bei den besonders stabilen Clustern, die sich durch hohe Intensitäten auszeichnen („magische Zahlen“) geben die jeweilige Clustergröße n an [KnCo84], [Clem85]

konnte durch Ionenmobilitätsmessungen an Aluminium- [JaBo93] und Indiumclustern [MaBo97], [LeJa99] nachgewiesen werden.

2.3 Van-der-Waals-Bindung

Edelgase, also Atome mit abgeschlossenen äußeren Schalen, können keine metallischen oder kovalenten Bindungen eingehen. Eine attraktive Wechselwirkung ist hier nur auf folgende Weise möglich: Aufgrund der quantenmechanischen Unschärfe fluktuiert das Dipolmoment eines Atoms, so daß es auch im Grundzustand kurzzeitig von Null verschieden ist. Dieses Dipolmoment induziert in einem benachbarten Atom ein Dipolmoment, so daß sich die beiden Atome aufgrund der Dipol-Dipol-Wechselwirkung anziehen: Es bildet sich die sog. „van-der-Waals-Bindung“ aus. Aufgrund des Charakters dieser Wechselwirkung ist das attraktive Potential proportional zu $1/r^6$ (r : Abstand der Atome).

Die Bindung ist also nicht richtungsabhängig, so daß die Atome möglichst dicht gepackt werden und Strukturen bevorzugt werden, bei denen ein Atom möglichst viele nächste Nachbarn hat. Daher ist bei Clustern nicht nur die Raumauffüllung von Bedeutung, sondern auch die Anordnung der Atome an der Oberfläche, die ja nur wenige Nachbarn haben.

Es zeigt sich, daß bei Edelgasclustern ikosaedrische Strukturen auftreten, wie sie in Abb. 2.4 gezeigt sind. Diese Cluster, aus 13, 55, 147, ... Atomen, sind besonders stabil und treten daher als magische Zahlen in den Massenspektren auf. Für Xenon als typischen Vertreter ist solch ein Spektrum in Abb. 2.5 gezeigt. Neben den Schalenabschlüssen bei den Clustergrößen $n = 13, 55$ und 147 sind hier noch einige andere magische Zahlen

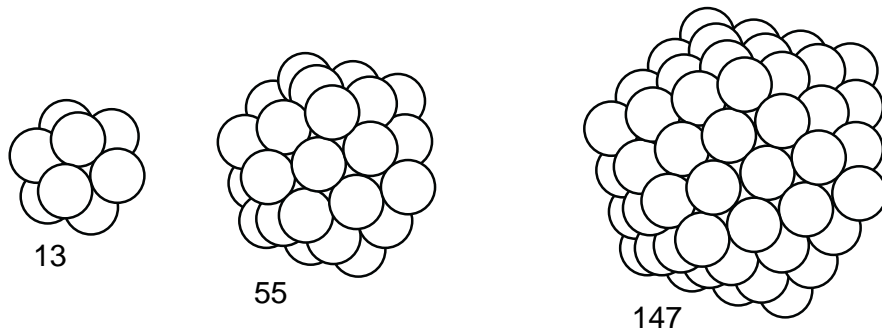


Abb. 2.4: Ikosaedrische Strukturen, wie sie bei Edelgasclustern auftreten

erkennbar, etwa $n = 19, 25, \dots$. Dabei ist z. B. der Cluster mit 19 Atomen sehr wahrscheinlich ein Ikosaeder (aus 13 Atomen) mit einer „Kappe“ (aus weiteren 6 Atomen).

Dies allein beweist aber noch nicht, daß die Cluster tatsächlich ikosaedrische Strukturen annehmen: Auch Cluster mit fcc-Struktur – wie beim Festkörper – hätten magische Zahlen bei 13, 19 und 55. Eine genauere Analyse ergibt jedoch, daß fcc-Cluster weitere magische Zahlen bei $n = 43, 79, 87, 135, 141, 171, \dots$ haben müßten, die im Spektrum nicht erkennbar sind, wohingegen die magische Zahl 147 nur mit ikosaedrischem Wachstum erklärbar ist [EcRe81].

Bei ikosaedrischen Clustern ist jedoch zu berücksichtigen, daß z. B. bei Clustern mit $n = 13$ das mittlere Atom etwas „komprimiert“ werden muß: Der Platz in der Mitte eines Ikosaeders aus Kugeln reicht nicht ganz aus. Dies ist der Grund, daß diese Strukturen bei keinem Festkörper auftreten. Lediglich bei Clustern ist diese Form bevorzugt, weil z. B. beim Ikosaeder mit $n = 13$ jedes Atom auf der Oberfläche sechs nächste Nachbarn hat (inklusive des zentralen Atoms), während es bei anderen Strukturen, wie etwa bei der

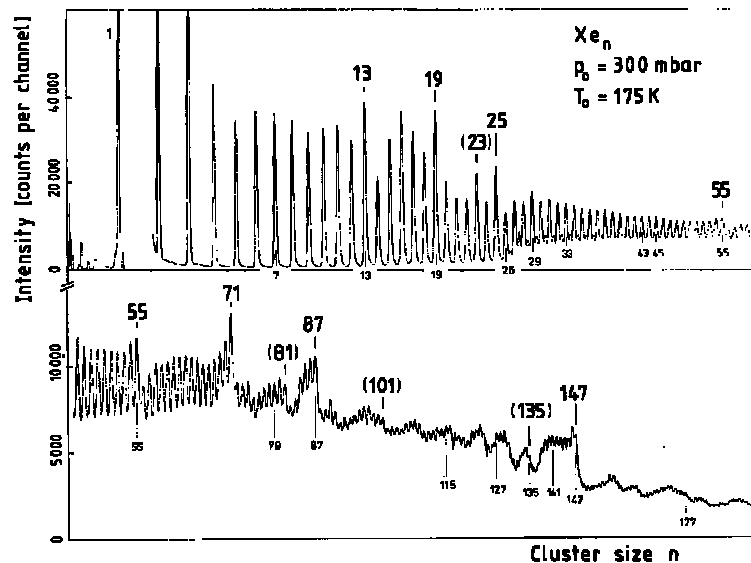


Abb. 2.5: Massenspektrum von Xenon-Clustern [EcRe81]

fcc-gepackten in Form eines sog. Kuboktaeders, nur fünf wären (lediglich bei einem Rhomboeder haben zwei Oberflächenatome sechs nächste Nachbarn, die anderen auch nur fünf).

Des weiteren bedeutet dies, daß bei der theoretischen Bestimmung der Strukturen solcher Cluster die Reichweite und die „Härte“ der abstoßenden Wechselwirkung zwischen den Atomen, die sich letztlich aufgrund des Pauli-Prinzips ergibt, von zentraler Bedeutung ist [DoBe95]: Je „härter“ die Abstoßung, desto schwieriger ist es, das Atom zu komprimieren und desto energetisch ungünstiger ist die ikosaedrische Clusterstruktur.

Einen Sonderfall für die van-der-Waals-Bindung stellen Cluster dar, die aus C_{60} -Molekülen aufgebaut sind. Diese Cluster können z. B. in einer Gasaggregationsquelle hergestellt werden [JeRe92]. Dabei gehen die C_{60} Moleküle untereinander keine chemische Bindung ein, sondern werden nur durch van-der-Waals-ähnliche Kräfte zusammengehalten.

Ein Spektrum, in dem $(C_{60})_n^+$ -Cluster aus einer Gasaggregationsquelle mit einem Laser unterhalb der Ionisationsschwelle ($E_{ph} = 6.4$ eV) aufgeheizt und mit einem zweiten Laser ($E_{ph} = 7.9$ eV) photoionisiert wurden, zeigt Abb. 2.6 [MaZi93]. Besonders stabile Cluster treten daher als magische Zahlen im Spektrum auf, in diesem Fall also bei $n = 13, 19, \dots$. Dieses sog. „Differenzspektrum“ wurde aus dem gemessenen Massenspektrum erzeugt, damit die magischen Zahlen besonders deutlich hervortreten. Dazu wurde das Spektrum über 500 bzw. über 5000 32ns breite Zeitkanäle gemittelt und die beiden erhaltenen Spektren voneinander abgezogen.

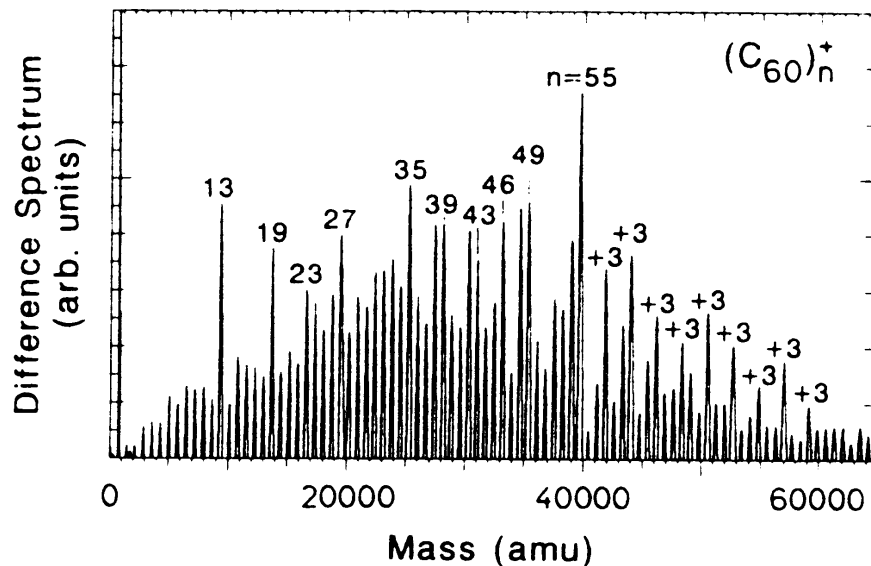


Abb. 2.6: Spektrum von $(C_{60})_n$ Clustern, bei dem die magischen Zahlen durch Aufheizen der Cluster vor der Ionisation verstärkt wurden [MaZi93]. Durch numerische Mittelungsverfahren treten im gezeigten Differenz-Spektrum die magischen Zahlen besonders stark hervor.

Die magischen Zahlen lassen sich nun folgendermaßen erklären: beim ikosaedrischen Wachstum beginnend mit $n = 13$ werden zunächst nicht die Plätze besetzt, die sich in der nächsten Ikosaederschale befinden. Die Plätze dieser Schale befinden sich auf den Kanten des Ikosaeders, so daß ein C_{60} -Molekül darauf nur zwei nächste Nachbarn hätte, während eines auf einem Platz in der Mitte einer Ikosaederfläche drei hätte. Dieser ist also energetisch bevorzugt. Erst wenn die nächste Ikosaederschale zumindest teilweise gefüllt werden kann, sind deren Plätze günstiger.

Bei der magischen Zahl $n = 13$ handelt es sich also um den bereits erwähnten kompletten Ikosaeder, bei $n = 19, 23$ werden Plätze in der Mitte der Ikosaederflächen besetzt, während bei $n = 39, 43, 46, 49$ Plätze in der nächsten Ikosaeder-Schale besetzt werden. Diese ist schließlich mit $n = 55$ vollständig gefüllt [Nort87]. Die Sequenz für $n > 55$, bei der Cluster mit jeweils drei weiteren Molekülen besonders stabil sind, kann dadurch erklärt werden, daß hier jeweils eine weitere Fläche des Ikosaeders gefüllt wird. Diese Flächen bieten in ihrer Mitte Platz für drei Moleküle. Das Spektrum kann also mit ikosaedrischem Wachstum, und nur mit diesem, nahezu vollständig erklärt werden. Lediglich die Stabilität des Clusters mit $n = 27$ bleibt unklar, denn im beschriebenen Modell sollten eigentlich diejenigen mit $n = 26$ und 29 besonders stabil sein.

Für theoretische Betrachtungen zur $(C_{60})_n$ -Struktur wird ein van-der-Waals-ähnliches Potential nach Girifalco [Giri92] angenommen, das die Wechselwirkungen zwischen den C_{60} -Bällen beschreibt. Damit ergibt sich, daß zwar $(C_{60})_{13}$ eine ikosaedrische Struktur haben sollte, größere Cluster aber entweder dekahedrale oder fcc-Strukturen. Rechnungen zur Stabilität dieser Cluster geben nicht die im Experiment beobachteten magischen Zahlen wieder. Mögliche Erklärungen dafür sind, daß in der Theorie nur neutrale Cluster betrachtet werden, während diejenigen im Experiment positiv geladen sind. Des weiteren könnte der Fehler beim Mitteln der Atompotentiale über die C_{60} -Kugel dafür verantwortlich sein. Deshalb wurden auch Rechnungen durchgeführt, bei denen alle Atom-Potentiale einzeln berechnet werden. Auch dabei wurde, bei $n = 18$, ein Übergang zu dekahedralen oder fcc-Strukturen gefunden [DoWa97].

Zusammenfassend läßt sich also feststellen, daß zum einen das Ikosaedermodell nahezu alle magischen Zahlen im Massenspektrum von $(C_{60})_n$ erklärt. Zum anderen können die vorgestellten theoretischen Modelle, die sich eines Lennard-Jones Potentials bedienen, ein ikosaedrisches Wachstum überhaupt nicht erklären. Daher wurden zur Klärung der Struktur der kleinen $(C_{60})_n$ Cluster Messungen ihrer Ionenmobilität im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Kap. 6 beschrieben.

2.4 Ionische Bindung

Die Metallhalogenide lassen sich durch die ionische Bindung beschreiben: Die Metallatome geben ihre Valenzelektronen ab, die von den Halogenen aufgenommen werden, und die so entstandenen positiven und negativen Ionen ziehen sich gegenseitig an.

Diese Bindung ist also auch isotrop. Typische Vertreter sind, wie gesagt, die Alkali-Halogenide, z. B. Kochsalz (NaCl), aber auch andere Salze wie etwa AlBr_3 oder CuI . Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß zur eigentlichen ionischen Bindung ein zusätzlicher kovalenter Anteil hinzukommt, der bei den Alkalihalogeniden vernachlässigbar ist, bei den anderen Salzen jedoch eine wichtige Rolle spielen kann. Dies liegt daran, daß es z. B. für ein Metallatom zwar energetisch günstig ist, die Elektronen der äußersten Schale an ein Halogenatom abzugeben, während andererseits ein positiv geladenes Ion übrigbleibt, das die abgegebenen Elektronen anzieht. Weil bei den Alkali-Halogeniden das Metallatom nur ein einziges Elektron abgibt, ist hier die ausschließliche Betrachtung der ionischen Bindungsanteile in sehr guter Näherung ausreichend. Der ionische Anteil an der Festkörperbindung wird durch die sog. „Ionizität“ beschrieben. Ein Überblick über verschiedene Definitionen davon findet sich in [Pfla86, S. 61ff.]

Im Folgenden soll auf die Alkali-Halogenide näher eingegangen werden. Die ionische Bindung ist, wie erwähnt, nicht gerichtet. Diese Substanzen versuchen daher, Strukturen zu bilden, bei denen ein Ion von möglichst vielen anders geladenen in möglichst dichtem Abstand umgeben ist, während Ionen gleicher Ladung möglichst weit entfernt sind. Wieviele Ionen ein anderes umgeben können, ohne sich gegenseitig zu überlappen, hängt vom Verhältnis der Ionenradien ab. Daher ist dieses Verhältnis für die Kristallstruktur von entscheidender Bedeutung.

Es ergibt sich, daß bei Ionenkristallen drei verschiedene Kristallstrukturen möglich sind, siehe Abb. 2.7. Die CsCl-Struktur bildet ein kubisch primitives Gitter, mit einer zweiatomigen Basis. Das zweite Atom befindet sich dabei in der Mitte der Einheitszelle.

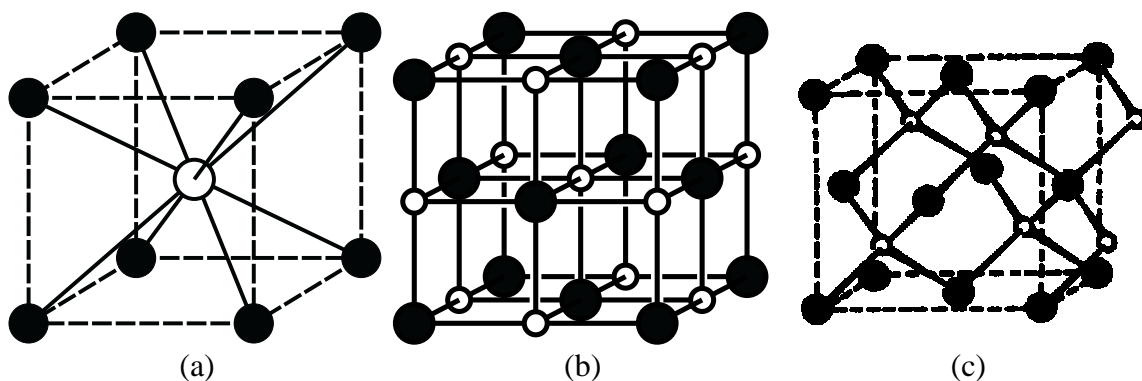


Abb. 2.7: Einheitszellen der (a) CsCl-, (b) NaCl- und (c) ZnS- (Zinkblende-)Strukturen; die beiden beteiligten Ionensorten werden durch weiße bzw. schwarzen Kugeln symbolisiert.

Somit hat jedes Ion im Kristall acht nächste Nachbarn. Bei der NaCl-Struktur, einem kubisch flächenzentrierten Gitter, hat jedes Ion noch sechs nächste Nachbarn, bei der ebenfalls kubisch flächenzentrierten Zinkblendestruktur¹ nur vier.

Der dominante Teil der Bindungsenergie ist die Coulombenergie, die Kristallgitter mit vielen nächsten Nachbarn begünstigt. Sie errechnet sich für ein Ion i im Kristall, indem die Energien aller anderen Ionen in seinem elektrischen Feld (im Abstand r_{ij}) vorzeichenrichtig addiert werden:

$$U_i = \sum_j \frac{\pm e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} = -\alpha \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.1)$$

Dabei ist α die sog. „Madelung-Konstante“. Tab. 2.1 zeigt Werte von α für die verschiedenen Strukturen. Erwartungsgemäß hat die CsCl-Struktur mit der größten Anzahl nächster Nachbarn die größte Madelung-Konstante.

Neben der Coulomb-Energie spielt auch noch eine Rolle, ob die verschiedenen Ionen überhaupt ohne Überlapp nebeneinander Platz finden können. Dazu ist exemplarisch in Abb. 2.8 ein Schnitt durch eine (110) Ebene im CsCl-Gitter gezeigt. Die Ionenradien sind durch Kreise angedeutet. Die Abbildung zeigt dabei einen Grenzfall: Wenn die kleinen Ionen („A“) noch kleiner wären, dann könnten sie die großen („B“) nicht mehr berühren,

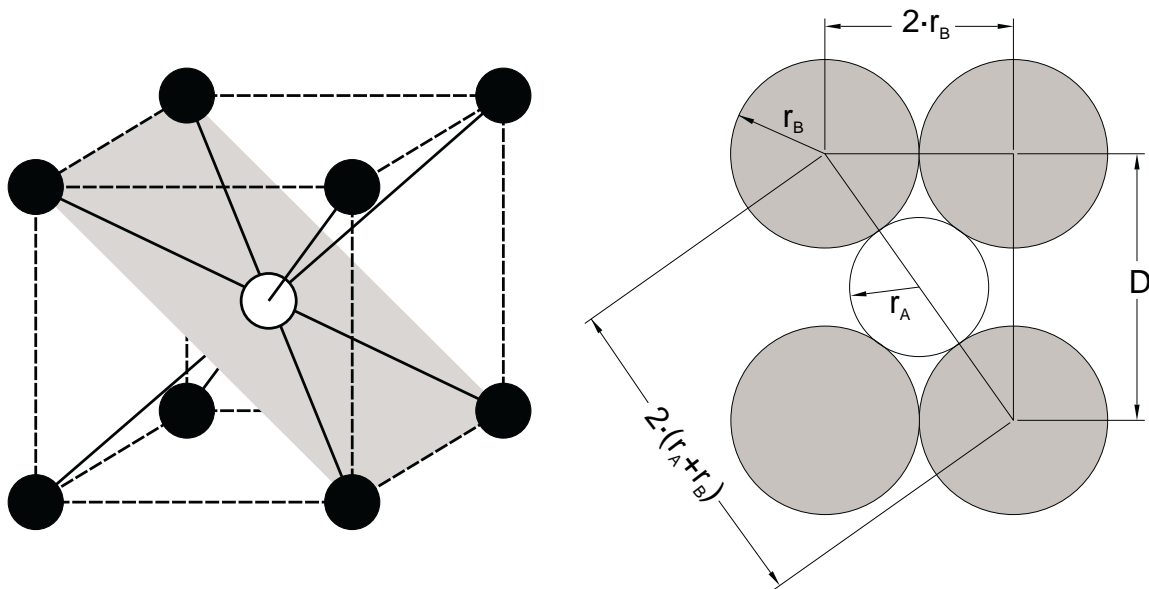


Abb. 2.8: Lage der (110) Ebene im CsCl-Gitter (links) (z. B. Ion A (weiß): Cs, Ion B (schwarz): Cl); Schnitt durch diese Ebene (rechts).

¹ Die ZnS-Struktur ist hier nur der Vollständigkeit halber aufgeführt; kein Alkalihalogenid nimmt diese Struktur an.

diese Gitterstruktur wäre nicht mehr energetisch begünstigt, und statt dessen würde der Kristall ein NaCl-Gitter bilden. In Abb. 2.8 erkennt man weiter, daß für das kritische Radienverhältnis gilt [AsMe76, S. 382ff.]:

$$\begin{aligned}
 D &= 2\sqrt{2}r_B \\
 D^2 + (2r_B)^2 &= (2(r_A + r_B))^2 \\
 \Rightarrow \frac{r_A}{r_B} &= \sqrt{3} - 1 \approx 0.73
 \end{aligned}
 \tag{2.2}$$

Analog ergibt sich, daß die ZnS-Struktur nur dann auftritt, wenn $r_A/r_B < 0.41$. Dies ist in Tabelle 2.1 zusammengefaßt.

Tab. 2.1: Übersicht über die Kristallstrukturen der Metallhalogenide

Struktur	α	r_A/r_B
CsCl	1.7627	$r_A/r_B > 0.73$
NaCl (Kochsalz)	1.7476	$0.73 > r_A/r_B > 0.41$
ZnS (Zinkblende)	1.6381	$0.41 > r_A/r_B$

Aufgrund der Verhältnisse der Ionenradien bilden alle Alkalihalogenide die NaCl-Struktur, außer den Salzen des Cäsiums, die die CsCl-Struktur haben. CsF bildet dabei eine Ausnahme: Aufgrund seines Ionenradienverhältnisses von $r_F/r_{Cl} \approx 0.80$ sollte es eigentlich ebenfalls vom CsCl-Typ sein, bildet jedoch tatsächlich eine NaCl-Struktur. Dies liegt vermutlich an der besonders hohen Reaktivität des Fluors und ist hier nicht weiter von Interesse.

Welche Strukturen sind nun bei Clustern zu finden? Zunächst ist anzumerken, daß im Experiment immer nur Ionen betrachtet werden. Bei den Alkalihalogeniden ergibt sich die Ionenladung in der Regel dadurch, daß z. B. ein einfach positiv geladener Cluster ein (positives) Alkaliion mehr besitzt als Halogenidionen. Die Nomenklatur in dieser Arbeit ist folgendermaßen gewählt: „Clustergröße n “ bedeutet, daß sich n Ionen der in der Mehrzahl vorhandenen Ionensorte im Cluster befinden, also z. B. $(Na_nCl_{n-1})^+$, $(Na_{n-1}Cl_n)^-$ oder $(Na_nCl_{n-2})^{2+}$. Prinzipiell ist es auch möglich, an einen neutralen Cluster ein Elektron zu binden, das z. B. an eine Fehlstelle im Gitter gebunden sein kann [YaB189]. Diese Bindung ist jedoch nur schwach, daher wurden derartige Clusterionen in den hier beschriebenen Experimenten nicht beobachtet.

Schon sehr kleine Cluster können die NaCl-Würfelstruktur bilden, etwa das aus nur acht Atomen bestehende Na_4Cl_4 , welches jedoch als neutrales Teilchen nicht direkt nachgewiesen werden kann. Das kleinste Ion mit der $(Na_nCl_{n-1})^+$ -Stöchiometrie, das Würfelstruktur haben kann, ist $(Na_{14}Cl_{13})^+$. Ein Massenspektrum, das dies demonstriert,

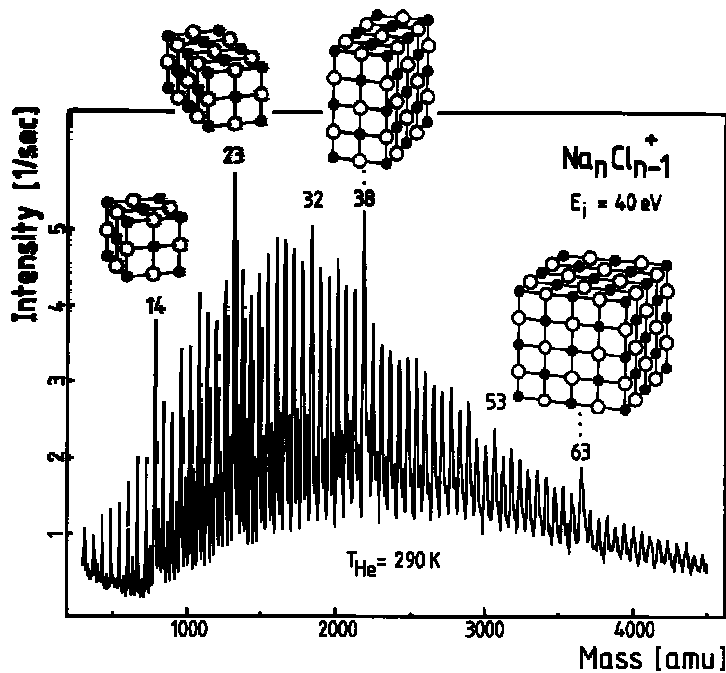


Abb. 2.9: Massenspektrum von $(\text{Na}_n \text{Cl}_{n-1})^+$ Clustern [Pfr85]. Die magischen Zahlen ($n = 14, 23, 38$ und 63) können durch würfel- und quaderförmige Strukturen erklärt werden.

zeigt Abb. 2.9. Dabei wurden NaCl-Cluster aus einer Gasaggregationsquelle durch Stöße mit Elektronen der Energie 40 eV ionisiert. Deutlich erkennbar sind die Maxima bei den magischen Zahlen $n = 14, 23, 38$ und 63 . Sie können damit erklärt werden, daß diese Cluster in NaCl-Struktur wachsen und daher die in Abb. 2.9 schematisch eingezeichneten besonders stabilen Würfel und Quader bilden können.

Interessanterweise zeigen sich in Spektren der Cäsiumhalogenide die gleichen magischen Zahlen [CaGr84], d. h. auch diese Cluster wachsen in der NaCl-Struktur als Würfel und Quader, obwohl ihr Festkörper eine andere Struktur aufweist. Das bedeutet, daß für diese Cluster bei einer bestimmten Größe oder in einem Größenbereich ein Übergang von der NaCl- zur CsCl-Struktur stattfinden muß. Experimente dazu und erste Hinweise darauf, daß es tatsächlich schon sehr kleine Cluster in CsCl-Struktur gibt, sind in Kapitel 5 beschrieben.

3 Strukturbestimmung mittels Mobilitätsmessungen

3.1 Methoden zur Bestimmung der Struktur von Clustern

Wie bestimmt man experimentell die Struktur eines Clusters? Leider versagen hier die „klassischen“ Methoden der Festkörperphysik, wie Röntgenbeugung oder Elektronenbeugung. Dies liegt daran, daß die Dichte der Cluster im Molekularstrahl, in dem sie die Clusterquelle verlassen, äußerst gering ist. Zudem ist im Strahl immer eine Mischung von verschiedenen großen Clustern vorhanden, die zunächst nach verschiedenen Massen getrennt werden müssen. Erst in jüngster Zeit ist es gelungen zu zeigen, daß in einer Ionenfalle genügend Cluster gefangen werden können, um ihre Struktur mittels Elektronenbeugung zu bestimmen [MaPa99]. Daneben sind die folgenden Methoden erfolgreich angewendet worden, um die Strukturen einiger Cluster zu bestimmen:

- **Massenspektroskopie:** Wie bereits in Kapitel 2 beschrieben, erlauben magische Zahlen in Massenspektren Rückschlüsse auf Struktur und Wachstum der Cluster. Allerdings können damit nur besonders stabile oder besonders instabile Cluster eindeutig identifiziert werden.
- **Coulombexplosion:** Die Cluster werden durch eine dünne FormvarTM-Folie (30 Å) geschossen, in der die Atome ihre Elektronen verlieren. Nach Durchqueren der Folie stoßen sich die positiven Atomrümpfe ab und fliegen voneinander weg („Coulombexplosion“). Sie werden von Detektoren registriert, die den ganzen Raumwinkel ausfüllen, in den sie gestreut werden können, so daß sich aus der Winkelverteilung ein Bild ihrer Positionen im Cluster ergibt. Die Methode ist dadurch beschränkt, daß die Atome nicht in der Folie streuen dürfen und somit mit einer Energie von 100...200 eV pro Nukleon hindurchgeschossen werden müssen. Mit dem von Vager et al. [VaKa89] verwendeten Beschleuniger können daher Cluster mit einer Gesamtmasse von maximal 100 amu untersucht werden. Da z. B. schon ein einziges Cäsiumatom eine Masse von 133 amu hat, ist diese Methode für die hier untersuchten Cluster nicht geeignet.
- **Reaktivität / Adsorption von Molekülen:** Man läßt Cluster im Extender der Clusterquelle („flow reactor“) oder in einer Stoßzelle mit einem Gas wie z. B. NH₃ reagieren und untersucht die Endprodukte massenspektrometrisch. Aus der Reaktivität der Cluster sind Rückschlüsse auf die Strukturen der Cluster möglich. So konnte z. B. das Würfelwachstum von NaF-Clustern bestätigt werden, weil die idealen würfel- oder quaderförmigen Cluster mit $n = 14, 23...$ inert sind, während Fehlstellen in Würfeln oder Quadern ($n = 13, 22...$) besonders reaktiv sind [HoWh95]. Auf diese Weise lassen sich jedoch nur die Strukturen bestimmter Clustergrößen eindeutig bestimmen.
- **Photoelektronenspektroskopie:** Diese Methode untersucht die *elektronische* Struktur von Clustern. Durch Vergleich mit theoretischen Spektren verschiedener Strukturen

kann im Prinzip auch die geometrische Struktur bestimmt werden. Allerdings ist die Simulation von solchen Spektren insbesondere für große Cluster äußerst schwierig, und die Zuordnung zu geometrischen Strukturen ist nicht immer eindeutig. Dennoch konnte auf diese Weise z. B. der Übergang zwischen verschiedenen Isomeren des $(\text{CsI})_4^-$ Clusters bei Veränderung der Temperatur der Quelle beobachtet werden [FaBI99].

- **Röntgenabsorptionsspektroskopie:** Bei dieser – auch **XANES** (X-ray absorption near edge spectroscopy) genannten Methode – wird die Absorption von Röntgenstrahlen durch innere Schalen der Atome des Clusters gemessen [MoMo84]. Daraus erhält man die Verteilung der Abstände zu den nächsten Nachbarn. Aufgrund dieser Information sind Rückschlüsse auf die Struktur des Clusters möglich, die jedoch nicht notwendigerweise eindeutig sind. Auf diese Weise wurden z. B. kleine NaCl-Cluster untersucht, wobei die Ionisationswahrscheinlichkeit bei Absorption durch die 2p-Kante des Chlors gemessen wurde. Die Energie der Röntgenphotonen lag dabei im Bereich von etwa 190 bis 240 eV, und wegen der hohen benötigten Intensität mußte Synchrotronstrahlung benutzt werden [NoMö99].
- **Mobilitätsmessungen:** Diese Methode wurde im Rahmen dieser Arbeit angewendet und wird daher noch ausführlich besprochen. Hier sei nur erwähnt, daß damit z. B. die Strukturen von Clustern aus Kohlenstoff [HeBo93], Silizium [JaCo91], Aluminium [JaBo93] und einigen Salzen [DuJa97], [MaKr97] bestimmt werden konnten.

3.2 Prinzip und einfache Theorie der Mobilitätsmessung

Clusterionen werden mittels eines elektrischen Felds E (typ. 10 V/cm) durch eine Driftzelle gezogen, in der sich Stoßgas (typ. Helium) unter geringem Druck p (typ. 2 mbar) befindet. Das elektrische Feld beschleunigt die Ionen, die gleichzeitig durch Stöße mit dem Gas abgebremst werden. Wenn E klein genug ist – wie klein wird weiter unten noch genauer ausgeführt – dann stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Beschleunigung und Abbremsung ein, und die Clusterionen bewegen sich mit einer konstanten mittleren Geschwindigkeit v_D , die proportional zu E ist. Die Proportionalitätskonstante nennt man dabei „Mobilität“ K [MaMD88]:

$$K := \frac{v_D}{E} \quad (3.1)$$

Zur Bestimmung von Clusterstrukturen muß aus der gemessenen Mobilität K zunächst der Wirkungsquerschnitt Q_D für die Streuung des Stoßgases am Cluster berechnet werden. Eine ausführliche Herleitung des Zusammenhangs zwischen Q_D und K findet sich z. B. in [MaMD88] oder [HiBi67]. Hier sollen nur die wesentlichen Punkte und Näherungen wiedergegeben werden.

Die Theorie der Mobilität basiert im Wesentlichen auf den Impuls- und Energiebilanzen beim Stoß eines Clusterions mit einem Stoßgasatom. Eine entscheidende Näherung ist, daß die Driftgeschwindigkeit der Clusterionen als viel kleiner als die thermische Geschwindigkeit v_{Therm} des Stoßgases angenommen wird:

$$v_D \ll v_{Therm} \quad (3.2)$$

Dies muß erfüllt sein, damit v_D proportional zur elektrischen Feldstärke E ist. Da v_D von E und p sowie v_{Therm} von p und der Temperatur T des Stoßgases abhängen, liegt es nahe, die Bedingung (3.2) durch diese Parameter auszudrücken. Es stellt sich dabei heraus, daß p und T nur in Form der Anzahldichte N des Stoßgases¹ eingehen, und man erhält, daß der Quotient E/N klein sein muß.

Das läßt sich folgendermaßen veranschaulichen: durch eine Erhöhung der Stoßgasdichte nimmt die freie Weglänge der Cluster zwischen den Stößen invers proportional zu N ab. Wenn gleichzeitig E proportional zu N erhöht wird, dann wird der Cluster stärker beschleunigt und die Geschwindigkeitsverhältnisse beim Stoß, die für die Mobilität entscheidend sind, bleiben unverändert.

Bei Mobilitätsmessungen ist also der Wert E/N von großer Bedeutung. Man hat sich deshalb auf eine eigene Einheit geeinigt, das *Townsend* [HuEl66]:

$$\left[\frac{E}{N} \right] = 1 \text{ Townsend} = 1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V} \cdot \text{cm}^2 \quad (3.3)$$

Bei den hier durchgeführten Messungen war E/N immer im Bereich von 10 Td bis 25 Td. Daß diese Werte klein genug sind, wurde durch eine Testmessung an C_{60}^+ -Ionen mit E/N -Werten von bis zu 75 Td bestätigt, bei denen keine Abweichung von der Linearität festgestellt wurde [ZeLe97].

Aus diesen Näherungen ergibt sich für die Mobilität:

$$K = \frac{\sqrt{18 \cdot \pi}}{16} \cdot \sqrt{\frac{1}{m_{Gas}} + \frac{1}{m_{Ion}}} \cdot \frac{e}{\sqrt{k_B \cdot T_{eff}} \cdot Q_D(T_{eff})} \cdot \frac{1}{N} \quad (3.4)$$

mit

m_{Gas} :	Masse eines Stoßgasatoms
m_{Ion} :	Masse des Ions
N :	Anzahldichte des Stoßgases

¹ Um Verwechslungen mit der Clustergröße n zu vermeiden, wird hier die Anzahldichte mit N statt mit n bezeichnet.

e :	Elementarladung
k_B :	Boltzmannkonstante
Q_D :	Streuquerschnitt

und der *effektiven Temperatur* T_{eff} , die so definiert ist, daß gilt:

$$\frac{3}{2}k_B T + \frac{1}{2}m_{\text{Gas}}v_D^2 = \frac{3}{2}k_B T_{\text{eff}} \equiv \bar{\epsilon} \quad (3.5)$$

Die effektive Temperatur in Gleichung (3.4) spiegelt die tatsächlichen Verhältnisse beim Stoß von Ion und Stoßgasatom wieder, die eine mittlere Relativenergie $\bar{\epsilon}$ haben.

Der Streuquerschnitt Q_D ist dabei folgendermaßen definiert:

$$Q_D := 2\pi \int_0^\pi (1 - \cos \vartheta) \cdot \sigma(\vartheta) \cdot \sin \vartheta \cdot d\vartheta \quad (3.6)$$

Dabei ist $\sigma(\vartheta)$ der differentielle Wirkungsquerschnitt für Streuung mit dem Streuwinkel ϑ . Wenn man die Atome/Moleküle des Clusters sowie die Stoßgasatome als harte Kugeln annähert und annimmt, daß der Cluster konvex ist, also keine „Einbeulungen“ hat, dann ist Q_D identisch mit dem totalen Wirkungsquerschnitt Ω . Auf die Konsequenzen, wenn die letztgenannte Annahme nicht mehr erfüllt ist, wird weiter unten noch eingegangen.

Wie aus Gleichung (3.4) ersichtlich ist, hängt die Mobilität von der Anzahldichte N des Stoßgases, also von p und T ab. Um eine von den konkreten experimentellen Bedingungen unabhängige Größe zu bekommen, wird die Mobilität daher üblicherweise auf Standardbedingungen normiert. Man definiert die Standardmobilität K_0 als:

$$K_0 := \frac{p}{1013 \text{ mbar}} \cdot \frac{273.15 \text{ K}}{T} \cdot K \quad (3.7)$$

3.3 Limitierungen der Methode

3.3.1 Begrenzung der Auflösung durch Diffusion

Neben der Drift, die sich durch das angelegte elektrische Feld ergibt, bewegen sich die Ionen in der Driftzelle zusätzlich aufgrund von Diffusion auseinander. Die *Diffusionskonstante* D ist dabei so definiert, daß für den Diffusionsstrom \vec{J} bei der lokalen Konzentration n_{Ion} gilt (*Fick'sches Gesetz*):

$$\vec{J} = -D \cdot \vec{\nabla} n_{\text{Ion}} \quad (3.8)$$

Die Diffusionskonstante ist dabei über die *Nernst-Townsend-Einstein-Relation* mit der Mobilität verknüpft [Eins05], [MaMD88]:

$$K = \frac{e \cdot D}{k_B \cdot T} \quad (3.9)$$

Daher werden als δ -Puls in die Driftzelle eingeschossene Ionen nach einer bestimmten Zeit t die Verteilung

$$n(x, y, z, t) = \frac{n_0}{(\sqrt{4\pi t D})} \cdot \exp\left(\frac{-x^2 - y^2 - (z - v_D t)^2}{4Dt}\right) \quad (3.10)$$

aufweisen. Cluster mit unterschiedlicher Mobilität driften zwar unterschiedlich schnell, aber der Unterschied in v_D wird unter Umständen durch die Diffusionsverbreiterung komplett überdeckt. Wenn ΔK der Unterschied in den Mobilitäten zweier Cluster ist, die gerade noch getrennt werden können, dann ergibt sich aus (3.10) für die Auflösung der Apparatur:

$$\frac{K}{\Delta K} = \frac{t_D}{\Delta t_D} = \sqrt{\frac{1}{16 \cdot \ln 2}} \cdot \sqrt{\frac{e \cdot E \cdot L_D}{k_B \cdot T}} \quad (3.11)$$

Dabei ist Δt_D die Halbwertsbreite der durch Gleichung (3.10) gegebenen Verteilung und L_D die Länge der Driftzelle. Somit wäre mit der hier beschriebenen Apparatur eine Auflösung von $K/\Delta K \approx 14$ erreichbar. Tatsächlich lag die Auflösung jedoch darunter, weil die Ionenpakete bereits beim Einschub in die Driftzelle eine zeitliche Länge von etwa $15 \mu\text{s}$ hatten.

3.3.2 Mögliche Fragmentation beim Eintritt in die Driftzelle

Bei anderen Apparaturen ([KeBo90], [Jarr95]) werden die Ionen sowohl vor als auch nach der Driftzelle nach ihrer Masse selektiert. Dies hat jedoch den Nachteil, daß jeweils nur die Mobilität einer einzigen Clustergröße gemessen werden kann. Außerdem werden Quadrupole oder Magnetspektrometer als Massenfilter eingesetzt, deren Massenbereich für die hier untersuchten Cluster nicht ausreichen würde. Deshalb werden in diesem Experiment die Cluster nicht vor der Driftzelle massenselektiert, sondern nur danach mit einem Flugzeitmassenspektrometer.

Allerdings muß bei dieser Methode sichergestellt sein, daß die Cluster beim Eintritt in die Driftzelle oder während der Drift nicht fragmentieren. Andernfalls würde ein Cluster zunächst als ein „großer“ driften, fragmentieren, als ein „kleiner“ nachgewiesen werden

und somit das Meßergebnis verfälschen. Da die Stöße während der Drift mit thermischen Energien stattfinden, während die Ionen beim Eintritt von typ. 25 eV auf thermische Energien abgebremst werden, ist Fragmentation beim Eintritt am wahrscheinlichsten.

Der Anteil an der Einschußenergie, den ein Cluster durch Stöße beim Abbremsen aufnimmt, kann mit Hilfe eines Modells nach Uggerud et al. [UgDe91] abgeschätzt werden zu [JaHo91]

$$F_{ie}(n) \approx C \frac{(n-1)(1-c)}{2n} \quad (3.12)$$

mit der Clustergröße n ,

$$c = \frac{m_{\text{Atom}} - m_{\text{Gas}}}{m_{\text{Atom}} + m_{\text{Gas}}} \quad (3.13)$$

und einem empirisch zu bestimmenden Korrekturfaktor C der Größenordnung 1. Dabei haben sich Werte von $C = 0.4$ als zuverlässig erwiesen [Jarr95].

Auf diese Weise erhält man für große CsI-Cluster Werte von $F_{ie} \approx 0.03C$, so daß bei der vorsichtigen Annahme $C \equiv 1$ und einer Einschußenergie von 25 eV nur 0.75 eV vom Cluster aufgenommen würden. Da die Fragmentationsenergien dieser Cluster bei 1.5 - 2.5 eV liegen [Mart83], kann davon ausgegangen werden, daß die Anzahl der Fragmentationen vernachlässigbar ist.

3.4 Bestimmung des Stoßquerschnitts

3.4.1 „Projektionsmodell“

Im einfachsten Fall werden die Atome im Cluster sowie die Stoßgasatome als harte Kugeln angenähert. Für ein einzelnes (kugelförmiges) Ion wäre dann der nach (3.6) zu

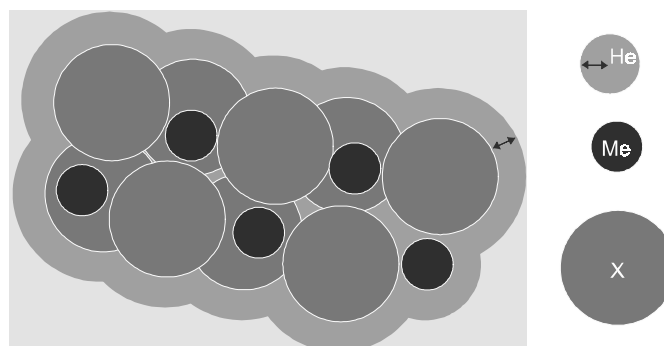


Abb. 3.1: Ermittlung des geometrischen Stoßquerschnitts bei einer bestimmten Orientierung

berechnende Stoßquerschnitt einfach die Fläche eines Kreises, dessen Radius die Summe von Atomradius und Stoßgasradius ist.

Bei Clustern wird der Stoßquerschnitt numerisch ermittelt: Ein Cluster wird in zufälliger Orientierung auf eine Ebene projiziert (Abb. 3.1). Um jedes Atom wird ein Kreis gezogen, dessen Radius wieder die Summe aus Atomradius und Stoßgasradius ist, und die gesamte von diesen Kreisen abgedeckte Fläche mit Monte-Carlo Integration bestimmt. Dazu wird ein Rechteck um alle Kreise herum gelegt, und zufällig Punkte innerhalb dieses Rechtecks ausgewählt. Für jeden Punkt wird – durch Berechnung der Abstände zu allen Atomen – geprüft, ob er sich innerhalb eines der Kreise befindet. Aus dem Anteil der Punkte, die sich innerhalb der Kreise befinden, wird dann die Projektionsfläche bestimmt. Der Stoßquerschnitt ergibt sich schließlich aus der Mittelung über viele verschiedene Orientierungen.

Die Atom- und Stoßgasradien erhält man aus experimentell bestimmten Mobilitäten der einzelnen Atome bzw. Ionen, die in [ElVi76], [ElMa78] und [ElMa84] tabelliert sind. Eine Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Daten und Radien zeigt Tab. 3.1. Dabei wurde der Heliumradius willkürlich auf 1.15 \AA gesetzt. Da immer nur die Summe aus Helium- und Atomradius verwendet wird, ist dies hier nicht von Bedeutung. Außerdem sind in Tab. 3.1 die Mobilität und der Radius des als Kugel angenäherten C_{60} Moleküls aufgeführt (Daten für C_{60} aus [BoSc94]¹).

Tab. 3.1: Mobilitäten, Stoßquerschnitte und Radien einiger Atome sowie des C_{60} (mit Helium als Stoßgas, $r_{\text{He}} = 1.15 \text{ \AA}$).

Ion	T_{eff} [K]	K_0 [cm^2/Vs]	Q_D [\AA^2]	r [\AA]
Na^+	300	22.6	25.6	1.71
Cs^+	300	18.3	29.6	1.92
Cl^-	300	20.3	27.7	1.82
I	300	16.3	33.3	2.11
C_{60}^+	300	4.54	118	4.97

3.4.2 „Trajektorienmodell“

Die oben beschriebene Näherung zur Berechnung von Q_D ist nur ausreichend, wenn ein Stoßgasatom bei Streuung mit dem Cluster nur ein einziges Mal stößt. Dies ist dann gewährleistet, wenn der Cluster aus kleinen Atomen besteht und keine „Einbeulungen“ hat. Wenn der Cluster jedoch aus großen Komponenten, wie etwa C_{60} Molekülen, aufgebaut ist, führen Mehrfachstöße dazu, daß große Streuwinkel ϑ mit höherer Wahrscheinlichkeit auftreten [ShJa96].

¹ Leider findet sich kein genauer Wert für die C_{60} -Mobilität in Originalpublikationen. Book et al. [BoSc94] geben als Quelle des von ihnen verwendeten Werts von 4.54 \AA^2 „G. von Helden, private communication“ an. Details zur Messung finden sich in [HeBo93].

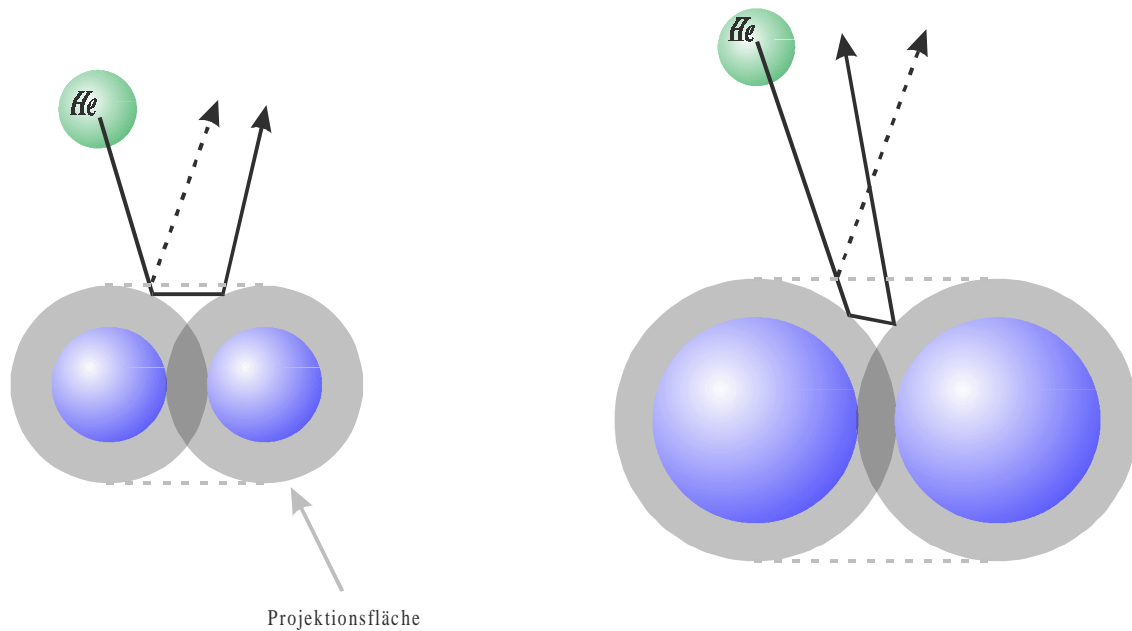


Abb. 3.2: Streuung im Trajektorienmodell (durchgezogene Linien) und Projektionsmodell (gestrichelte Linien) am Beispiel eines Clusters aus kleinen (links) bzw. aus großen Kugeln, z. B. C_{60} -Molekülen (rechts).

Dies ist in Abb. 3.2 verdeutlicht: Bei den gezeigten Clustern ist jeweils eine Trajektorie bei Mehrfachstreuung (durchgezogene Linie) eingezeichnet sowie (gestrichelt) eine Trajektorie, wie sie für das Projektionsmodell angenommen würde. Man erkennt, daß beim Cluster aus kleinen Atomen oder Molekülen (links) nur geringfügige Unterschiede für ϑ zwischen den beiden Modellen resultieren, während die Mehrfachstreuung bei demjenigen aus großen Komponenten (rechts) zu einem erheblich größeren Streuwinkel führt.

Der differentielle Wirkungsquerschnitt $\sigma(\vartheta)$ in Gleichung (3.6) ist also bei großen Streuwinkeln ϑ im Trajektorienmodell größer als im Projektionsmodell. Zur numerischen Bestimmung von Q_D müssen daher viele Trajektorien für viele verschiedene Orientierungen und Stoßparameter explizit berechnet werden. Aus den daraus erhaltenen Streuwinkeln können dann $\sigma(\vartheta)$ und schließlich Q_D abgeschätzt werden. Eine detaillierte Beschreibung des Computerprogramms findet sich in [Lili98].

Das Trajektorienmodell muß also verwendet werden, wenn die Cluster aus Komponenten bestehen, deren Radius deutlich größer ist als der Heliumradius, oder allgemein, wenn ihre Oberfläche rauh ist, bzw. konkave Anteile hat. Wie erwähnt trifft dies auf Cluster aus C_{60} Molekülen zu (vgl. Tab. 3.1). Für diese Cluster ist der relative Unterschied der Ergebnisse der beiden Modelle $\Omega_{\text{REL}} := (Q_{D,T} - Q_{D,P}) / Q_{D,P}$ in Abb. 3.3 gezeigt. Man erkennt, daß Ω_{REL} mit der Clustergröße n zunimmt und z. B. bei $n = 13$ einen Wert von 14% hat, der nicht vernachlässigbar ist.

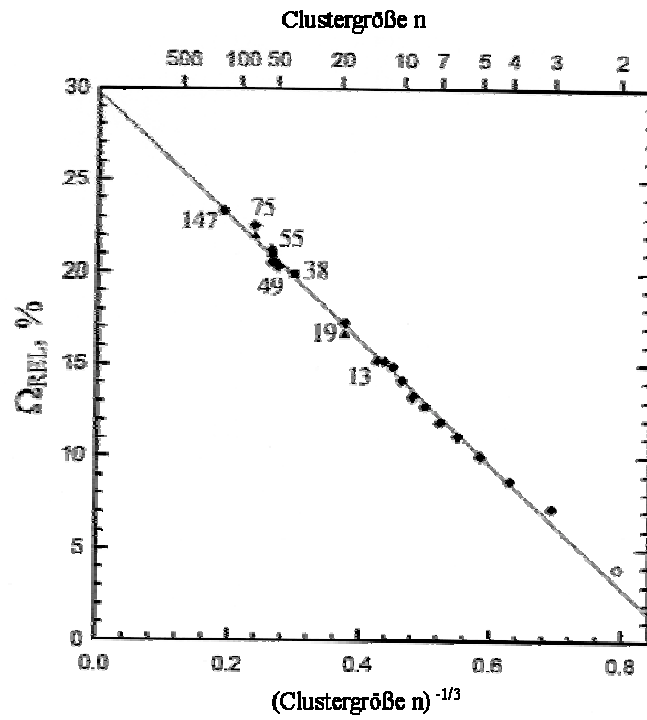


Abb. 3.3: Die relative Abweichung der beiden Modelle als Funktion der Clustergröße für $(C_{60})_n$ Cluster [ShJa96]

4 Experiment und Auswertung

In diesem Kapitel wird zunächst der experimentelle Aufbau beschrieben. Danach wird anhand eines Beispiels die Auswertung der Meßdaten vom Massenspektrum bis zur Mobilität erklärt. Eine ausführlichere Beschreibung findet sich in [MaBo97].

4.1 Apparatur

Eine Übersicht über den Aufbau zeigt Abb. 4.1. Die Apparatur läßt sich grob in drei wichtige Komponenten einteilen: Cluster werden in einer Gasaggregationsquelle erzeugt, ihre Mobilität in der Driftzelle gemessen und schließlich ihre Masse mittels eines Flugzeitspektrometers bestimmt.

4.1.1 Cluster- und Ionenquelle

Zur Clustererzeugung dient eine Gasaggregationsquelle [SaRe80], [Stre94]. Dabei wird die Grundsubstanz – also etwa ein Salz oder C_{60} – aus einem Tiegel in eine gekühlte Heliumatmosphäre verdampft und dort zu Clustern kondensiert. Der Heliumdruck beträgt etwa 5 – 10 mbar, als Kühlung wird für Salzcluster Wasser bei ca. 18° C bzw. flüssiger Stickstoff im Falle von C_{60} -Clustern verwendet. Vor dem Tiegel befindet sich eine Düse, durch die das Helium zusammen mit den Clustern ausströmt und in die erste differentielle Pumpstufe gelangt. Die Cluster wachsen also nur auf dem Weg zwischen Tiegel und Düse, da der Dampfdruck bereits in der Düse für Wachstum zu gering ist. Somit führt z. B. ein Vergrößern dieses Abstands zur Entstehung größerer Cluster. Deshalb wurde die Quelle so konstruiert, daß der Tiegel-Düsenabstand zur Optimierung des Clusterspektrums auf den gewünschten Größenbereich variiert werden kann.

Nach zwei Pumpstufen, die durch Skimmer getrennt sind, gelangen die Cluster in die Hauptkammer. In den Pumpstufen wird das Helium abgepumpt; der typische Druck beträgt $10^{-2} - 10^{-1}$ mbar in der ersten und $10^{-4} - 10^{-3}$ mbar in der zweiten Pumpstufe. Entsprechend ist die erste Pumpstufe mit einer Wälzkolbenpumpe versehen und die zweite mit einer Turbomolekularpumpe. Damit wäre ein Enddruck von 10^{-6} mbar in der Hauptkammer möglich, der aber wegen des aus der Driftzelle ausströmenden Heliums nicht erreicht wird.

Die hier beschriebenen Experimente sind nur an Ionen möglich. Daher befindet sich zum einen in der Hauptkammer eine Elektronenquelle, mit der die Cluster durch Elektronenstöße mit Energien von einigen eV bis zu 300 eV ionisiert werden können. Zum anderen ist in der Quelle direkt über dem Tiegel eine Spitze aus Tantaldraht angebracht, die auf negative Spannung (100 – 500 V) gelegt wird [ScHa97]. Dadurch entsteht dort eine Glimmentladung, wobei ein Strom von typ. 0.1 mA fließt. Die Elektronen werden dabei durch Stöße mit dem Helium gebremst, so daß die Moleküle und Cluster mit geringen Elektronenenergien (< 20 eV) ionisiert werden; die Ionisation der Cluster findet also direkt in der Quelle statt. Zusätzlich wirken diese Ionen als „Kondensationskeime“, an die sich

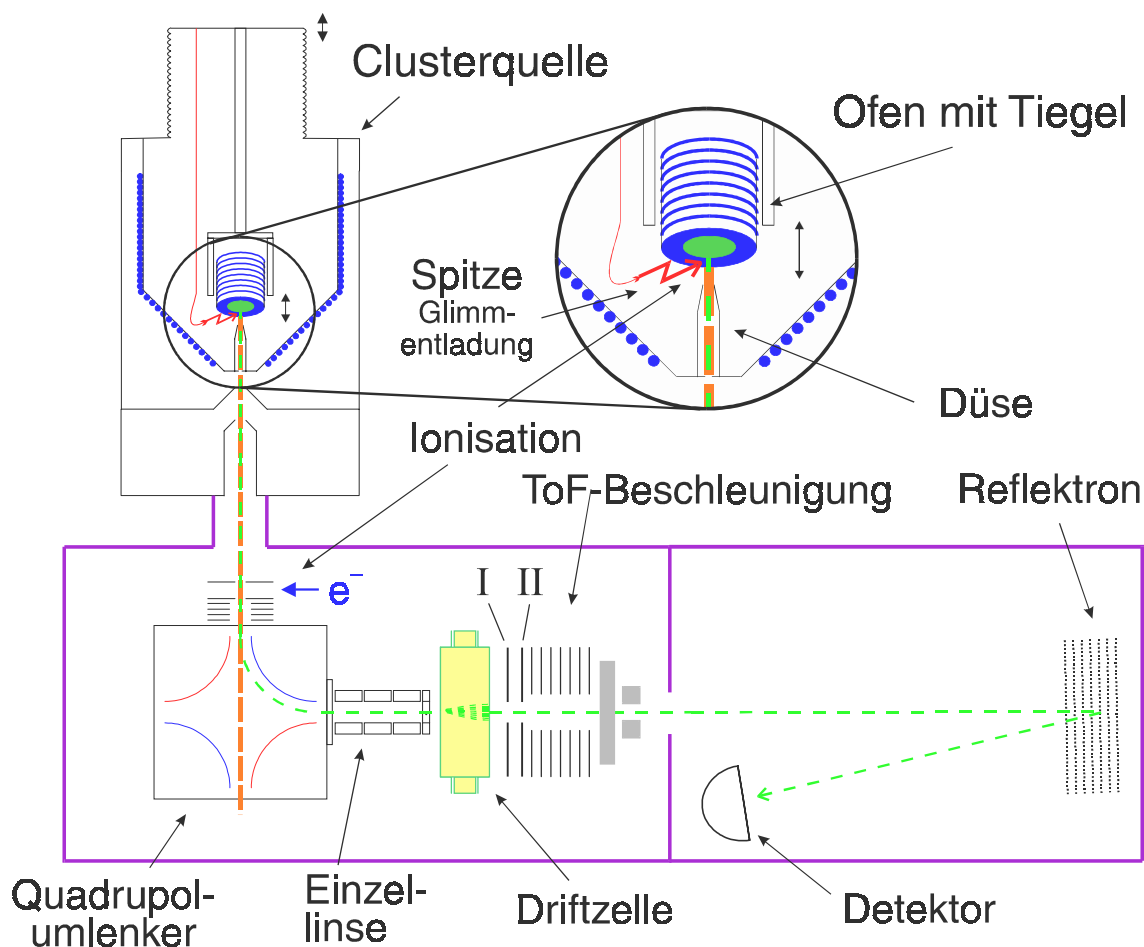


Abb. 4.1: Der experimentelle Aufbau zur Messung der Mobilitäten von Clusterionen

bevorzugt weitere Atome bzw. Moleküle anlagern, wodurch die Clusterbildung beschleunigt wird.

Es hat sich gezeigt, daß mit der Glimmentladung größere Cluster (je nach Substanz ab Clustergröße $n = 10 \dots 30$) in hoher Intensität erzeugt werden können, während für kleinere Cluster die Elektronenstoßionisation verwendet werden muß. Wegen des beschleunigten Clusterwachstums bei Verwendung der Glimmentladung ist ein geringerer Dampfdruck der Ausgangssubstanz ausreichend (die Ofentemperaturen waren etwa um 20°C bis 40°C niedriger), so daß die Düse und der Skimmer wesentlich langsamer bedampft werden und ein wartungsfreier Betrieb der Quelle über einen viel längeren Zeitraum möglich ist (mehrere Tage, statt wenigen Stunden bei Elektronenstoßionisation).

4.1.2 Quadrupolumlenker und Driftzelle

Die Ionen müssen noch von den in beiden Fällen entstehenden neutralen Clustern getrennt werden, da diese ansonsten die Gitter der Pulseinrichtung sowie die Eintrittsöffnung der Driftzelle bedampfen würden. Dazu werden sie auf 500 eV beschleunigt und mittels eines Quadrupolumlenkers, der aus vier senkrecht stehenden Rohrvierteln besteht, um 90°

umgelenkt [Zema77]. Jeweils zwei Rohrviertel liegen auf positiver bzw. negativer Spannung U_{Uml} , relativ zum auf Strahlpotential (500 V) liegenden Gehäuse.

Die Cluster verlassen die Quelle etwa mit der thermischen Geschwindigkeit des Heliums, das mit ihnen aus der Aggregationskammer austritt, so daß unterschiedlich große Cluster unterschiedliche Energien haben. Der Umlenker wirkt jedoch auch als Energiefilter, so daß sichergestellt ist, daß alle Ionen mit der gleichen Energie in die Driftzelle eintreten. U_{Uml} wird auf den gewünschten Clustergrößenbereich optimiert, typische Werte liegen im Bereich zwischen 400 V und 500 V.

Am Ausgang des Umlenkers ist eine Einzellinse befestigt, die die Ionen auf die Eintrittsöffnung der Driftzelle fokussiert. Zur Bestimmung der Driftzeit der Ionen in der Driftzelle muß der Ionenstrahl gepulst werden. Dazu befindet sich am Ende dieser Linse eine Ablenkeinrichtung aus einem senkrecht zum Strahl und 2 mm unter der Strahlachse angebrachten Draht. Dieser kann wahlweise auf das Potential des letzten Linsenelements geschaltet, oder zur Strahlablenkung auf Hochspannung gelegt werden.

Zwischen Einzellinse und Driftzelle werden die Ionen auf 25 eV abgebremst. Höhere Energien hätten zur Folge, daß die Cluster fragmentieren (vgl. Kap. 3.3.2). Außerdem müssen die Cluster für die Mobilitätsmessung auf die Driftgeschwindigkeit abgebremst werden, die kleiner als die thermische Geschwindigkeit ist. Die Strecke, die sie dabei innerhalb der Driftzelle zurücklegen, muß gegenüber der Länge der Driftzelle vernachlässigbar sein. Dies ist nur dann der Fall, wenn die Einschußenergie klein genug ist.

Die 46 mm lange Driftzelle ist mit 2 mbar Helium bei Raumtemperatur gefüllt. Eintritts- und Austrittsöffnung haben jeweils einen Durchmesser von 1 mm. Die Driftspannung wird in der Regel im Bereich von 35 V bis 60 V variiert.

4.1.3 Flugzeitmassenspektrometer

Hinter der Driftzelle muß noch die Masse der Clusterionen bestimmt werden. Dies geschieht mit einem Flugzeitmassenspektrometer [WiMc55], da der Massenbereich anderer Spektromertypen für Cluster aus schweren Substanzen, wie z. B. CsI oder C_{60} , nicht ausreichend wäre. Bei diesem Spektrometer wird ein Ion auf eine bestimmte Energie, hier etwa $E = 2000 \dots 2500$ eV, beschleunigt und über die Zeit, die es für die ca. 2.6 m lange Flugstrecke benötigt, seine Geschwindigkeit v bestimmt. Aus $E = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$ ergibt sich seine Masse m .

Die Ionen werden nach Austritt aus der Driftzelle mit einer kleinen Spannung (typ. 10 V) in den Startbereich des Flugzeitspektrometers gezogen (in Abb. 4.1 zwischen den mit I und II bezeichneten Platten). Sie können zunächst nicht in den Beschleunigungsbereich eintreten, da dessen Beginn auf 2000 V liegt. Erst wenn die Platten I und II auf 2500 V bzw. 2000 V geschaltet sind, werden die Ionen ins Spektrometer beschleunigt, und zwar nur diejenigen, die sich zum Zeitpunkt des Pulses zwischen den beiden Platten

befinden. Dieser Startpuls definiert daher gleichzeitig das Ende der „Laufzeit durch die Driftzelle“ Δt . Diese beinhaltet neben der eigentlichen Driftzeit noch die Laufzeit außerhalb der Driftzelle, die durch Variation des Driftfeldes ermittelt wird (siehe unten).

Die exakte Energie der Ionen im Flugzeitspektrometer hängt davon ab, wo genau sie sich zwischen Platte I und II zur Zeit des Startpulses befinden (der Spannungsunterschied beträgt immerhin 500 V!). Daraus würden sich unterschiedliche Laufzeiten im Spektrometer ergeben, die aber durch das sog. *Reflektron* [MaZa73], das die Ionen abbremst und dann reflektiert, kompensiert werden: Ionen höherer Energie gelangen weiter in das Reflektron hinein, halten sich infolgedessen länger darin auf und ihre größere Geschwindigkeit wird ausgeglichen.

Schließlich werden die Ionen von einem Detektor nachgewiesen, einem sog. *Vielkanalplättchen* (Micro Channel Plate, MCP), auf das sie mit 7 kV beschleunigt werden. Das MCP verstärkt das Signal eines einzelnen Ions ähnlich einem Sekundärelektronenvervielfacher.

4.2 Auswertung der Messung

Die Mobilitätsmessung läuft nun wie folgt ab: zunächst wird die Pulseinrichtung vor der Driftzelle abgeschaltet, so daß ein kontinuierlicher Ionenstrahl eintritt. Auf diese Weise können Massenspektren der Clusterionen aufgenommen und die Quellenparameter optimiert werden.

Bei der eigentlichen Mobilitätsmessung wird die *Laufzeit* Δt zwischen Eintrittspuls in die Driftzelle und Start des Flugzeitspektrometers in Schritten von typ. 5 μ s oder 10 μ s variiert und zu jeder Laufzeit etwa 5 sec. lang ein Massenspektrum aufgenommen. Dieser Zyklus wird etwa zehn- bis zwanzigmal wiederholt, um Schwankungen der Clusterintensität auszugleichen. Solche Massenspektren sind in Abb. 4.2 am Beispiel von $(\text{Cs}_{n-1}\text{Cl}_n)^-$ gezeigt. Bei größeren Laufzeiten Δt verschiebt sich die Verteilung im Spektrum zu größeren Clustern, da diese einen größeren Stoßquerschnitt haben und somit langsamer driften.

Nun wird für jedes Massenspektrum und jede Clustergröße die Gesamtintensität berechnet, indem über jedes Maximum integriert wird, also z. B. über den grau markierten Bereich in Abb. 4.2 für die Clustergröße $n = 33$. Wird die Intensität nun in Abhängigkeit von Δt aufgetragen, so erhält man die sog. *Laufzeitverteilung*, die am Beispiel von $(\text{Cs}_{32}\text{Cl}_{33})^-$ für verschiedene Driftspannungen U_D in Abb. 4.2 gezeigt ist. Durch Anpassung einer Gaussverteilung (oder, falls mehrere Formisomere oder Ladungszustände auftreten, mehrerer Gaussverteilungen) erhält man den genauen Ort des Maximums, also die *Laufzeit* Δt , sowie die Halbwertsbreite dieser Verteilung.

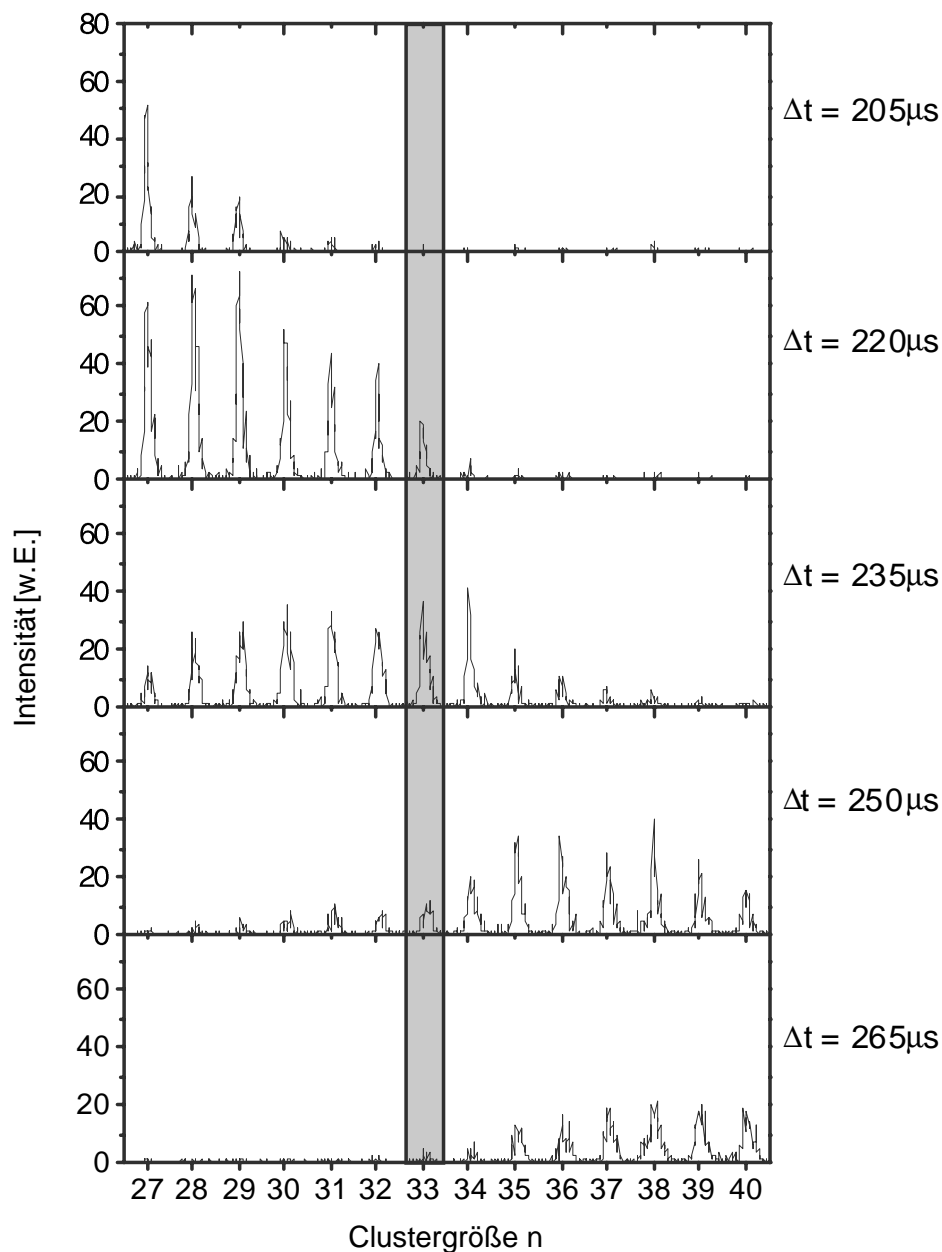


Abb. 4.2: Massenspektren von $(Cs_{n-1}Cl_n)^-$ Clustern, aufgenommen bei verschiedenen Laufzeiten Δt ; Driftspannung $U_D = 55V$

Neben der eigentlichen *Driftzeit* t_D enthält Δt noch einen Zeitanteil t_0 , während dessen sich die Ionen außerhalb der Driftzelle aufhalten: $\Delta t = t_D + t_0$. Die Zeit t_0 sowie die Mobilität erhält man, indem man die Laufzeiten bei verschiedenen Driftspannungen U_D in Abhängigkeit von U_D^{-1} wie in Abb. 4.4 aufträgt und an diese Werte eine lineare Funktion

$$\Delta t(U_D^{-1}) = a \cdot U_D^{-1} + t_0 \quad (4.1)$$

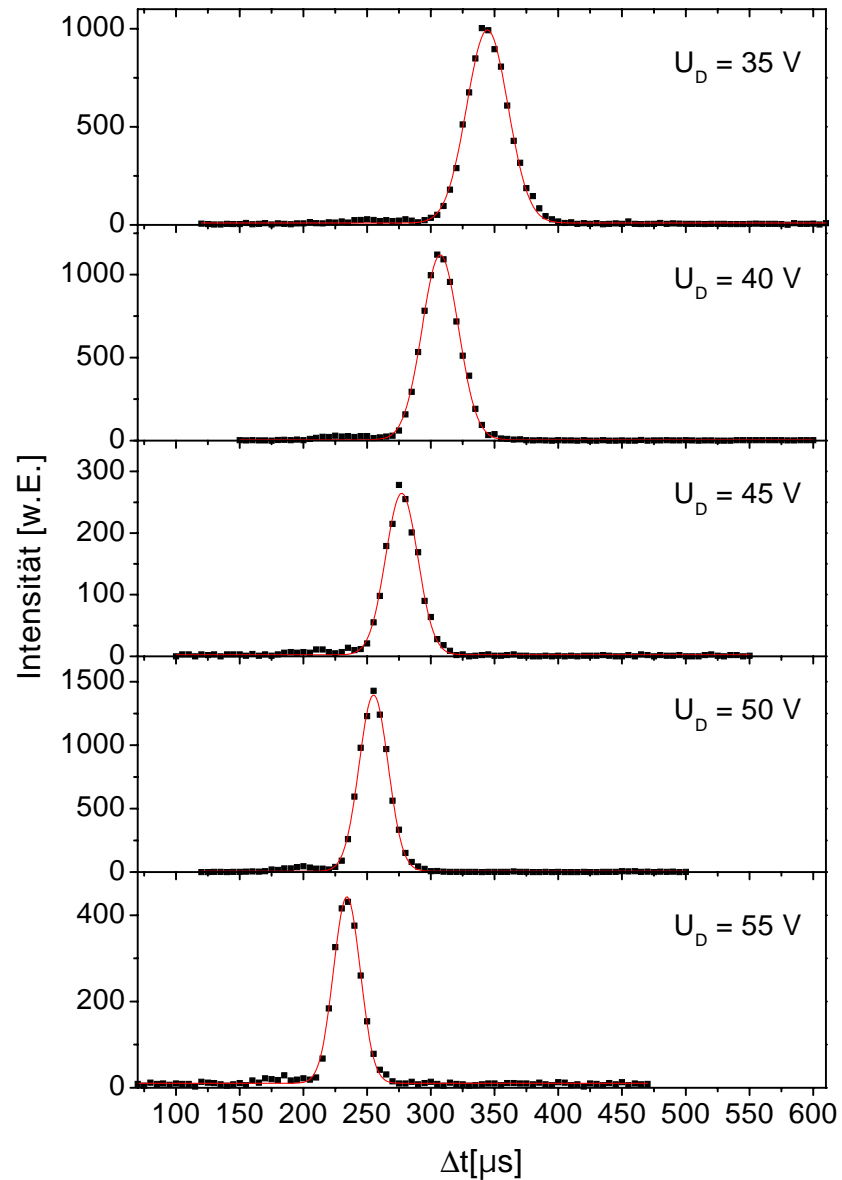


Abb. 4.3: Laufzeitverteilungen von $(\text{Cs}_{32}\text{Cl}_{33})^-$ für verschiedene Driftspannungen U_D

anpaßt, wobei für die Steigung a gilt:

$$a = K^{-1} \cdot L_D^2 \quad (4.2)$$

mit: L_D : Länge der Driftzelle

Aus der so erhaltenen Mobilität K kann schließlich mittels Gleichung (3.6) der Stoßquerschnitt Q_D gewonnen werden.

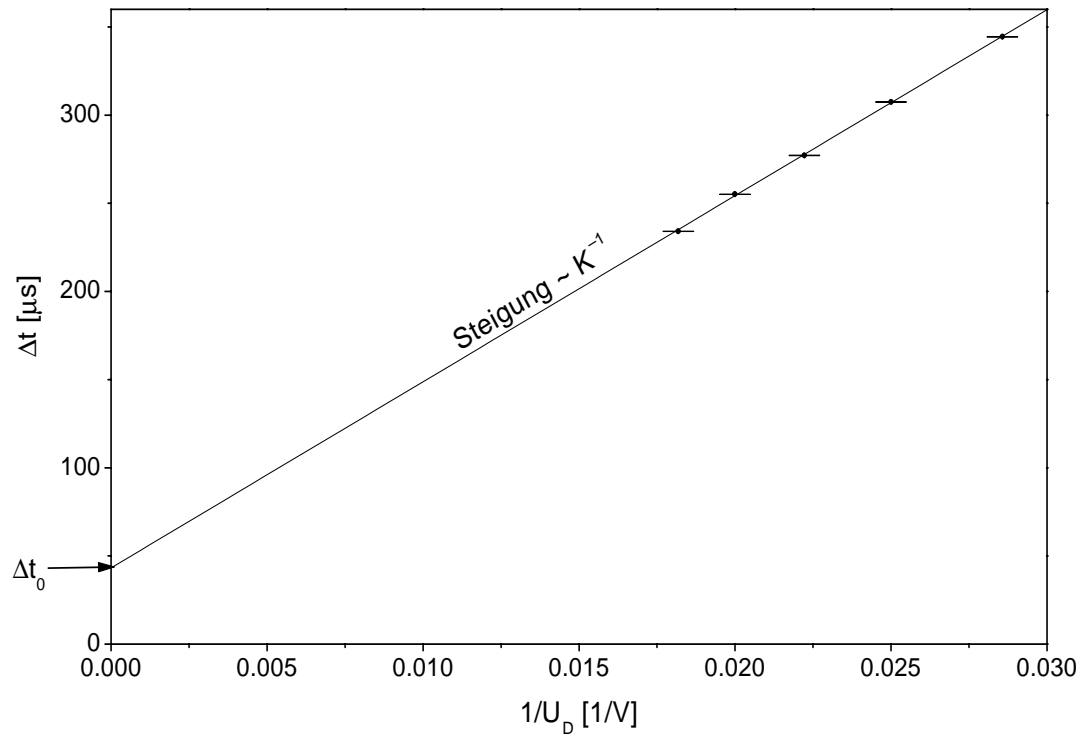


Abb. 4.4: Bestimmung von K und t_0 aus den Laufzeiten Δt am Beispiel $(\text{Cs}_{32}\text{Cl}_{33})^-$

5 Alkalihalogenidcluster

5.1 Rechnungen zur Struktur mittels des Rittner-Potentials

In Kapitel 2.4 wurde anhand eines einfachen Modells, das die Ionenradien berücksichtigt, erklärt, warum Cäsiumsalze die CsCl-Struktur bilden (mit Ausnahme von CsF), während die anderen Alkalihalogenide in der NaCl-Struktur wachsen. Für die Strukturen von Clustern ist jedoch auch der Einfluß der Oberfläche nicht zu vernachlässigen: in kleinen Clustern befindet sich die Mehrzahl der Atome auf der Oberfläche. Wenn eine Struktur gebildet werden soll, bei der die Atome möglichst viele nächste Nachbarn haben sollen, wird dies also zu Strukturen führen, die eine möglichst kleine Oberfläche haben.

Zur theoretischen Bestimmung von Clusterstrukturen ist daher ein genaueres Modell nötig, das im einfachsten Fall die Wechselwirkung zwischen den Ionen mittels eines empirischen Potentials beschreibt. Für Alkalihalogenide hat sich dabei ein Potential nach Rittner [Ritt51] und Welch [WeHa76] bewährt:

$$E_B = \sum_{i<j} U_{ij} + \sum_i \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mu_i^2}{2\alpha_i} \quad (5.1)$$

mit

$$\begin{aligned} U_{ij} = & \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} && \text{(Coulomb Wechselwirkung)} \\ & + A_{ij} e^{-\frac{r_{ij}^{\text{eff}}}{\rho}} && \text{(Born-Mayer Abstoßung)} \\ & - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z_i}{r_{ij}^3} (\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij}) + \frac{Z_j}{r_{ij}^3} (\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij}) \right) && \text{(Monopol-Dipol Wechselwirkung)} \\ & + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{3}{r_{ij}^5} (\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij}) + \frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j}{r_{ij}^3} \right) && \text{(Dipol-Dipol Wechselwirkung)} \end{aligned} \quad (5.2)$$

Der erste Term von U_{ij} beschreibt dabei die Coulombwechselwirkung und der zweite eine Born-Mayer Abstoßung. Weiter wird die elektrische Polarisierbarkeit α_i der Ionen durch den dritten (Monopol-Dipol Wechselwirkung) und vierten Term (Dipol-Dipol Wechselwirkung) berücksichtigt. Der Selbstenergie der Dipole schließlich wird durch die zweite Summe in Gleichung (5.1) Rechnung getragen.

Bei einem polarisierten Atom ist die Elektronenhülle gegenüber dem Kern verschoben, Ladungsschwerpunkt des Atoms und Mittelpunkt der Hülle fallen also nicht mehr zusammen. Die elektrischen Wechselwirkungen wirken alle am

Ladungsschwerpunkt, während für die Abstoßung, die ja nur durch die Hülle zustandekommt, deren Mittelpunkt maßgeblich ist. Dies wird in Gleichung (5.2) dadurch berücksichtigt, daß im Born-Mayer Term nicht r_{ij} , sondern ein *effektiver Abstand* r_{ij}^{eff} verwendet wird:

$$\vec{r}_{ij}^{\text{eff}} = \vec{r}_{ij} + \frac{\bar{\mu}_i}{Q_i} - \frac{\bar{\mu}_j}{Q_j} \quad (5.3)$$

Die Konstanten A_{ij} , α_i , Q_i und ρ^1 sind substanzabhängig. Sie wurden aufgrund von Molekül- und Festkörpereigenschaften wie Bindungsabstand, Molekülschwingungsfrequenzen, statischer Dielektrizitätskonstante, Bindungsenergie etc. bestimmt und sind in [WeHa76] tabelliert. Weil sowohl Molekül- als auch Festkörperdaten in diese Konstanten eingehen, kann angenommen werden, daß dieses Potential auch Cluster, die ja den Übergang zwischen beidem darstellen, hinreichend gut beschreibt.

Wie kommt man nun zur Clusterstruktur? Vorgeschlagene Strukturen werden numerisch so optimiert, daß die Bindungsenergie E_B minimal² wird [Mart83]. Da durch die üblichen Minimierungsverfahren immer nur das nächstgelegene *lokale* Minimum gefunden wird, muß dies für möglichst viele verschiedene Ausgangsstrukturen durchgeführt werden. Auf diese Weise wurden auch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Strukturbestimmungen durchgeführt. Der Vollständigkeit halber sollen jedoch noch andere Vorgehensweisen angeführt werden.

Eine alternative Methode ist, daß man sich mögliche Strukturen vom Computer zufällig erstellen läßt und anstatt einer direkten Suche nach dem nächsten lokalen Minimum ein Verfahren namens „simulated annealing“ durchführt [PhB191]. Beim „normalen“ Minimieren werden die Atome der Struktur jeweils ein kleines Stück bewegt, und die neue Position akzeptiert, wenn sie eine günstigere Bindungsenergie hat. Beim „simulated annealing“ werden jedoch auch Positionen höherer Bindungsenergie mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zugelassen, die im Verlauf der Routine langsam herabgesetzt wird. Dadurch wird ermöglicht, daß z. B. eine „Schulter“, die sich zwischen einem lokalen und dem globalen Minimum befindet, übersprungen werden kann.

Schließlich sei noch erwähnt, daß in jüngster Zeit genetische Algorithmen bei der Suche nach Clusterstrukturen erfolgreich angewendet wurden. So konnte z. B. die Struktur des C₆₀-Fullerens aus zufällig generierten Startstrukturen erhalten werden [DeHo95].

¹ In der Literatur wird auch $b = \rho^{-1}$ anstelle von ρ verwendet.

² In der üblichen, auch hier verwendeten Notation ist E_B negativ; je stärker der Cluster gebunden ist, desto negativer ist E_B .

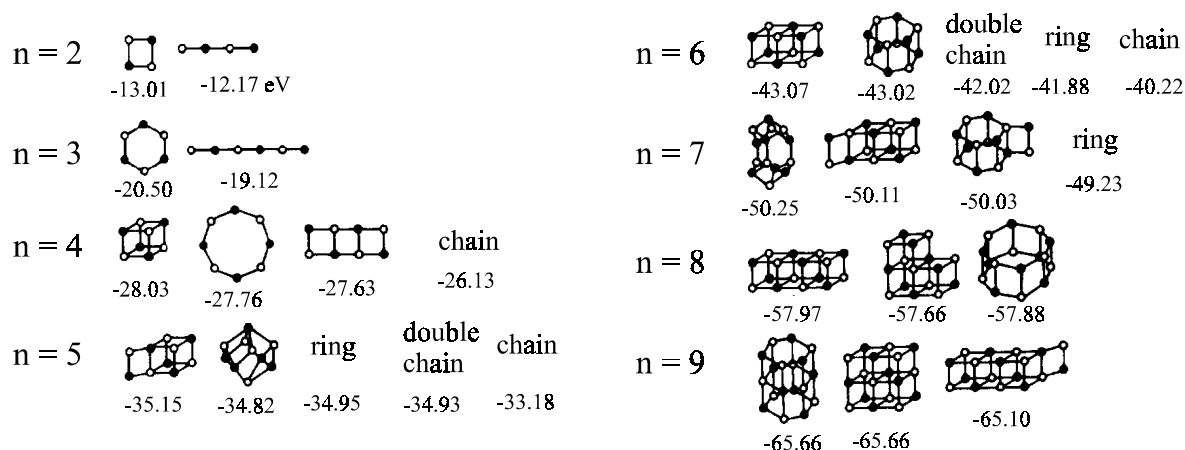


Abb. 5.1: Verschiedene Strukturen von Na_nCl_n Clustern und ihre Bindungsenergien (in eV) [Mart78]

Das Ergebnis all dieser Studien ist, daß kleine Alkalihalogenidcluster Strukturen bilden, die Vier- und Sechsecke enthalten und die würfelförmig wachsen, siehe Abb. 5.1. Man erkennt, daß die Unterschiede der Bindungsenergien für verschiedene Formisomere klein sind; z. B. gibt es für $n = 9$ zwei Isomere, die innerhalb der Genauigkeit der Rechnung die gleiche Bindungsenergie haben.

Welche festkörperähnlichen Strukturen sind nun für CsCl -Cluster möglich? Ein solcher Cluster soll einen Ausschnitt aus dem Festkörper darstellen, andererseits muß er die „richtige“ Stöchiometrie haben, also $(\text{M}_n\text{X}_{n-1})^+$ bzw. $(\text{M}_{n-1}\text{X}_n)^-$ für geladene und M_nX_n für neutrale Cluster.

So ist für $(\text{CsCl})_{12}$ eine CsCl -artige Struktur denkbar, siehe Abb. 5.2a. Wenn diese Geometrie jedoch mit dem oben beschriebenen Verfahren optimiert wird, so wird sie in eine ganz andere „transformiert“, die aus drei gestapelten Achtecken besteht [Mart78]. Sie stellt also nicht einmal ein lokales Minimum der Bindungsenergie dar.

Wegen der mit anderen Alkalihalogeniden identischen magischen Zahlen ($n = 14, 23, 38, 63, \dots$) wurde vorgeschlagen, daß die entsprechenden Cluster Rhomboeder mit CsCl -Struktur bilden, die man sich als Würfel (bzw. Quader) vorstellen kann, die entlang einer Raumdiagonalen gestaucht wurden (siehe Abb. 5.2b) [BaCa82]. Wenn jedoch die Geometrie einer solchen Struktur optimiert wird, so transformiert sie sich in den entsprechenden „ungestauchten“ Würfel (bzw. Quader) mit NaCl -Struktur [DiMa85]. (Eine Rechnung ergab, daß dies auch geschieht, wenn zusätzlich das weiter unten beschriebene van-der-Waals-Potential verwendet wird.)

Auch mit $(\text{Cs}_8\text{Cl}_7)^+$ kann eine CsCl -Struktur gebildet werden, siehe Abb. 5.2c. Ihre Bindungsenergie liegt jedoch etwa 1 eV über derjenigen des für diesen Cluster stabilsten Isomers (einem $3 \times 2 \times 2$ -Quader mit 3 Atomen an einer Kante), so daß diese Struktur ebenfalls nicht stabil ist.

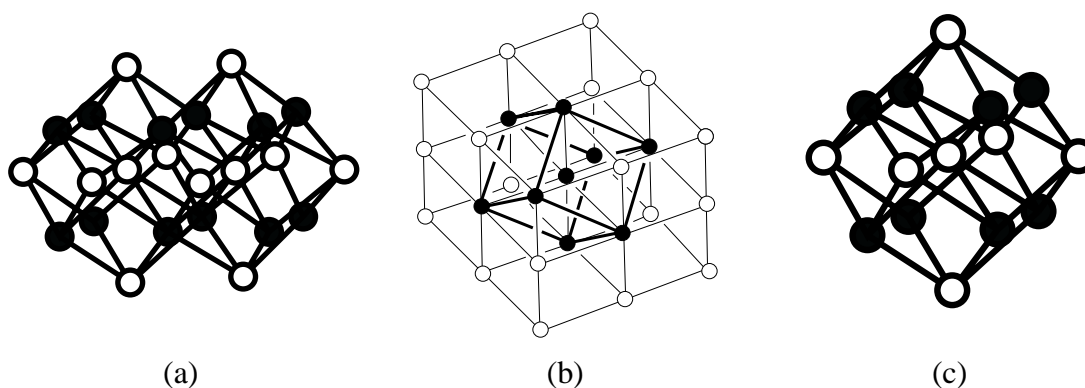


Abb. 5.2: (a) Eine denkbare Struktur für $Cs_{12}Cl_{12}$, die einen Ausschnitt aus dem CsCl-Festkörpergitter darstellt, aber nicht stabil ist
 (b) Ein Rhomboeder, wie er für die Struktur von $(Cs_{14}Cl_{13})^+$ vorgeschlagen wurde [BaCa82], [Mart96], ist ein derartig gestauchter $3 \times 3 \times 3$ Würfel, daß die schwarz gekennzeichneten Atome einen bcc-Würfel bilden.
 (c) Eine CsCl-artige Struktur des $(Cs_8Cl_7)^+$, die ebenfalls nicht stabil ist

In bisherigen Rechnungen, aber auch in den Experimenten, wurden also keine Hinweise auf kleine Cluster mit CsCl-Struktur gefunden. Es wurde daher vermutet, daß der Übergang zur Festkörperstruktur erst bei größeren Clustern stattfindet [Mart78].

5.2 Massenspektren der Clusterverteilungen

Die Mobilitäten von positiv geladenen NaCl-, NaI-, CsCl- und CsI-Clustern wurden mit der in Kap. 4 beschriebenen Apparatur bestimmt. Dazu sind in Abb. 5.3 und Abb. 5.4 zunächst Massenspektren dieser Cluster gezeigt. Bei allen Spektren wurden die Cluster mittels Glimmentladung in der Clusterquelle ionisiert. Die Parameter, unter denen die Spektren aufgenommen wurden, sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

An den Spektren fällt auf, daß bei NaCl magische Zahlen ($n = 14, 23, 32, 38$) deutlich hervortreten, während sie bei den anderen Substanzen nur schwach erkennbar sind. Auch bei anderen in dieser Apparatur mit direkter Ionisation untersuchten Substanzen (C_{60} , Indium [MaBo97]) treten magische Zahlen ähnlich schwach auf, wie bei den gezeigten NaI- und CsX-Spektren.

Tab. 5.1: Quellenparameter, unter denen die Massenspektren in Abb. 5.3 aufgenommen wurden (bei NaI wurde I_{SP} nicht gemessen)

		NaCl	NaI	CsCl	CsI
Ofentemperatur	$T_{\text{Ofen}} [^{\circ}\text{C}]$	620	550	507	500
Heliumdruck	$p_{\text{He}} [\text{mbar}]$	6.5	7	9	8
Ionisationsspannung	$U_{\text{SP}} [\text{V}]$	340	240	140	220
Ionisationsstrom	$I_{\text{SP}} [\text{mA}]$	0.3		0.04	0.04
Ofen-Düsenabstand	$d_{\text{O-D}} [\text{mm}]$	54	53	54	52

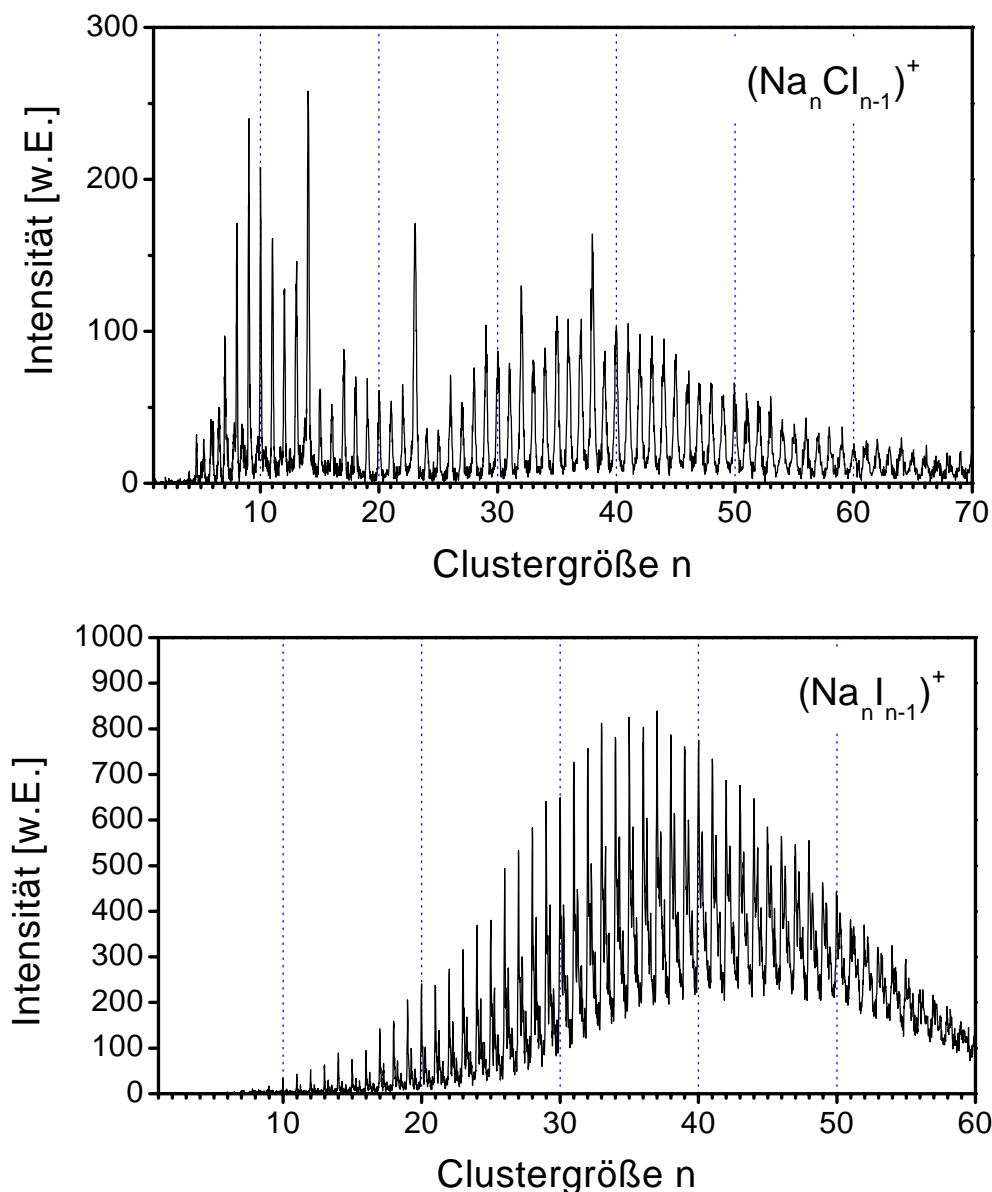


Abb. 5.3: Massenspektren von NaCl- und NaI-Clustern. Obwohl bei beiden in der Quelle ionisiert wurde, treten nur beim NaCl magische Zahlen auf.

Magische Zahlen ergeben sich, wenn Cluster stark angeregt werden und dadurch fragmentieren, wobei Fragmente mit besonders großer Bindungsenergie bevorzugt sind. Bei der Ionisation in der Clusterquelle, wo vermutlich erst Moleküle ionisiert werden, die als Kondensationskeime wirken und erst dann zu Clustern heranwachsen, dürften magische Zahlen gar nicht oder nur sehr schwach auftreten. Eine mögliche Erklärung für die magischen Zahlen bei NaCl wäre daher, daß die Cluster beim Eintritt in die Driftzelle so stark aufgeheizt werden, daß sie fragmentieren. Möglicherweise ist dabei die Einschubenergie von 25 eV ausreichend, um NaCl-Cluster zu fragmentieren, aber nicht CsCl. Aufgrund der Breiten der Laufzeitverteilungen, die beim NaCl – und nur bei

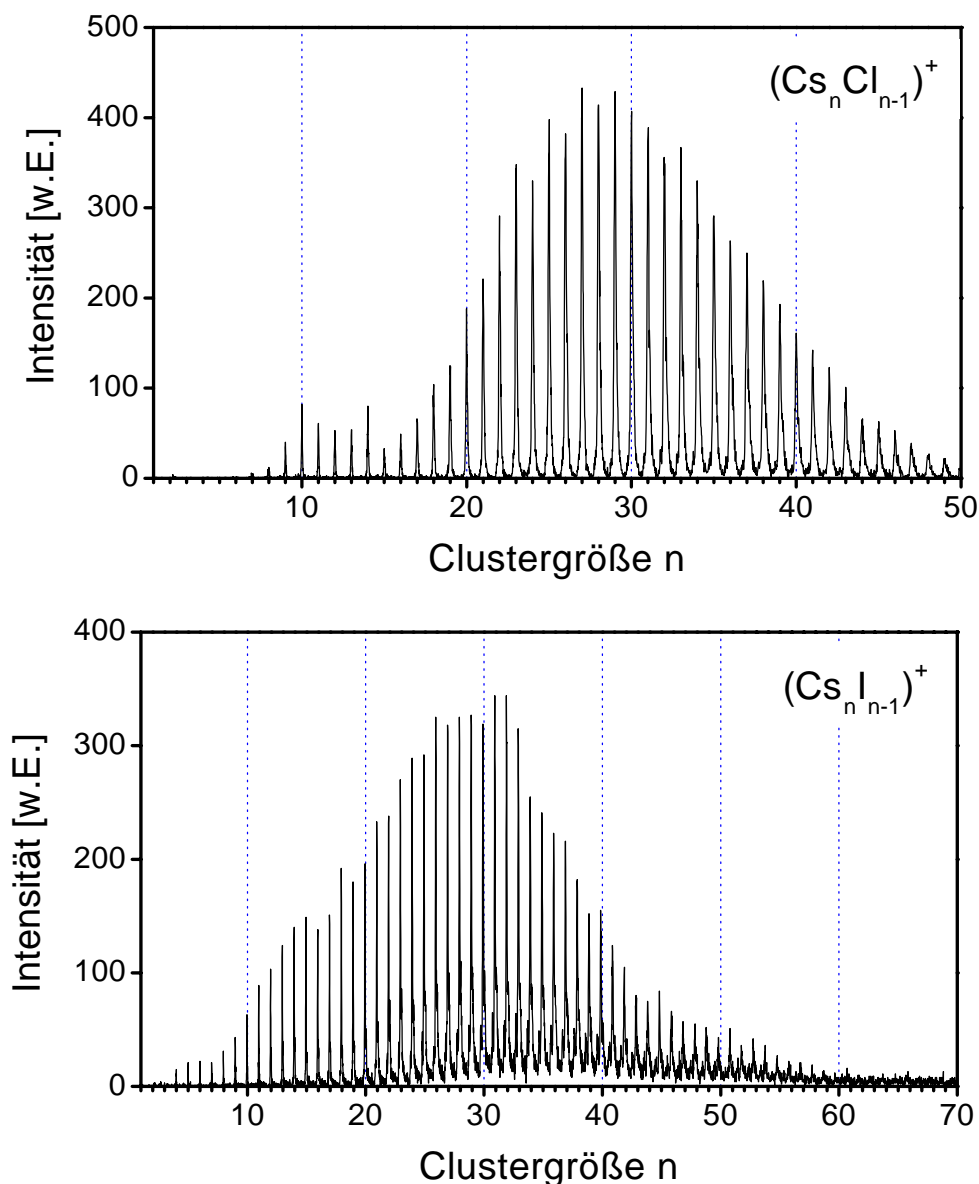


Abb. 5.4: Massenspektren von CsCl- und CsI Clustern. Bei keinem Spektrum treten magische Zahlen auf.

diesem – bei den magischen Zahlen außergewöhnlich breit waren, ist dies sehr wahrscheinlich der Fall. Dies wird weiter unten noch genauer ausgeführt.

5.3 Überprüfung der Methode

5.3.1 Wachstum in NaCl-Struktur am Beispiel NaI

Die inversen Mobilitäten von $(\text{Na}_n \text{I}_{n-1})^+$ -Clustern sind in Abb. 5.5 gezeigt. Man erkennt mit zunehmender Clustergröße einen kontinuierlichen Anstieg der inversen Mobilität, die ja zum Stoßquerschnitt proportional ist, welcher wiederum proportional zu $n^{2/3}$ ist. Zusätzlich treten kleinere Anomalien auf, die auf besonders mobile bzw. unmobile Cluster

schließen lassen und somit die interessanten Informationen über die Strukturen enthalten. Um diese deutlicher hervorzuheben, wird die relative inverse Mobilität verwendet. Diese errechnet sich, indem die inverse Mobilität eines Clusters durch diejenige eines Würfels mit Festkörperdichte dividiert wird. Das bedeutet, daß würfelförmige Strukturen eine relative inverse Mobilität von 1 haben sollten, während andere, wie etwa Quader oder Würfel mit zusätzlichen Atomen auf den Flächen, größere Werte hätten.

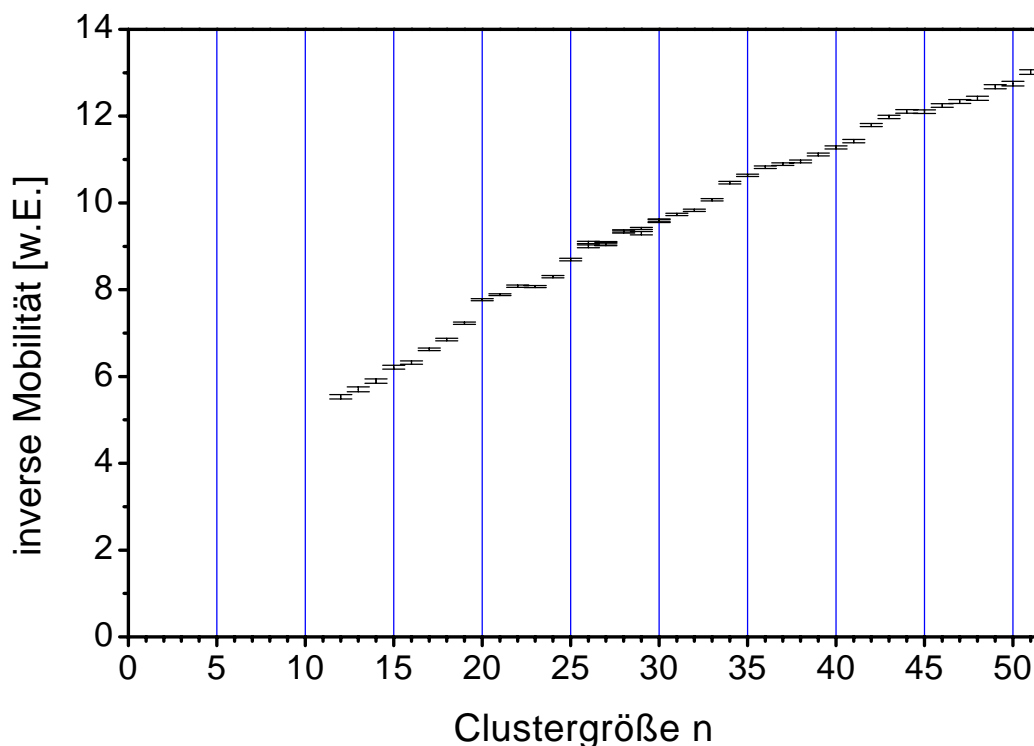


Abb. 5.5: Inverse Mobilitäten von $(Na_n I_{n-1})^+$ -Clustern

Die so berechneten relativen inversen Mobilitäten für NaI-Cluster sind in Abb. 5.6 aufgetragen. Neben den deutlich hervortretenden Anomalien ist immer noch ein leichter Aufwärtstrend mit zunehmender Clustergröße vorhanden. Dies liegt daran, daß im Rahmen des einfachen Modells, das zur Berechnung der relativen inversen Mobilität herangezogen wurde, der Festkörperwert für die Dichte der Cluster verwendet wurde, der nicht mit dem größenabhängigen Wert bei Clustern übereinstimmt.

Wie lassen sich nun die Anomalien deuten? Man nimmt an, daß die Cluster in NaCl-Struktur als Würfel und Quader wachsen. Nur bei wenigen Clustergrößen können jedoch exakte Würfel oder Quader gebildet werden, bei den meisten sind nur solche mit Fehlstellen oder zusätzlichen Atomen möglich. Als Beispiel sind in Abb. 5.7 vorgeschlagene Strukturen für die Cluster $(M_{32}X_{31})^+$, $(M_{32}X_{32})$ und $(M_{33}X_{32})^+$ sowie deren relative inverse Mobilitäten gezeigt. Der komplette $4 \times 4 \times 4$ -Würfel des $(M_{32}X_{32})$ hat dabei den kleinsten Wert. Größere relative inverse Mobilitäten ergeben sich für $(M_{32}X_{31})^+$, einen

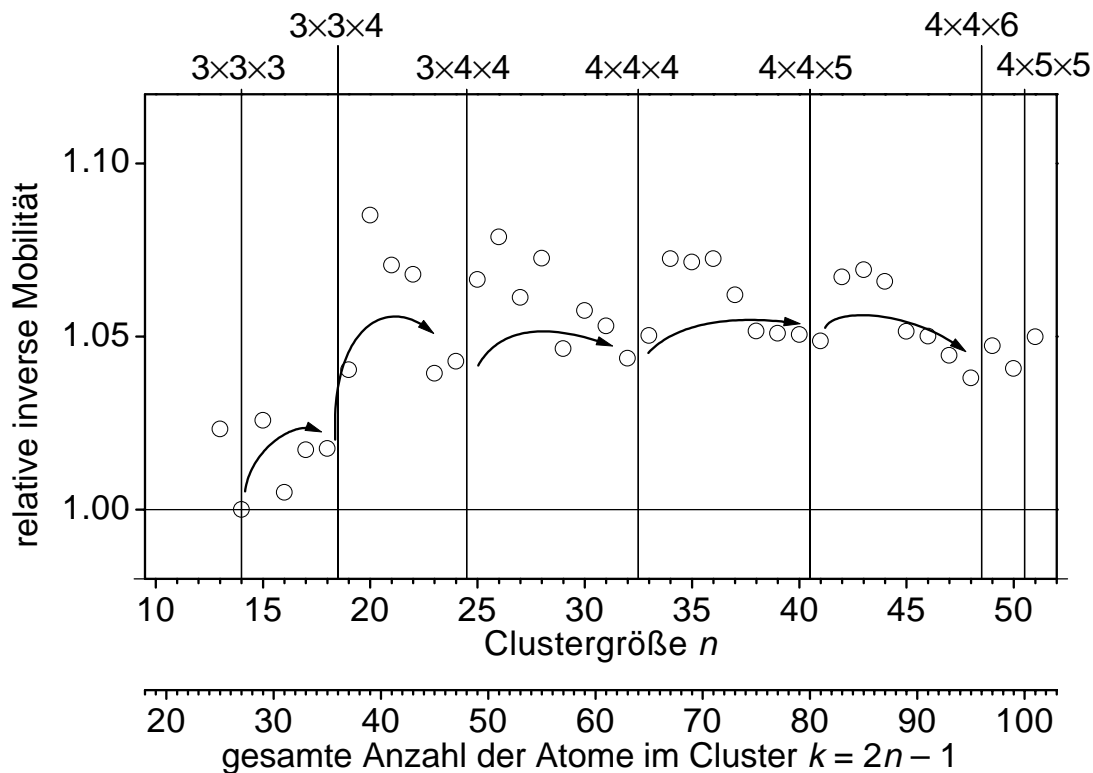


Abb. 5.6: Relative inverse Mobilitäten von $(Na_nI_{n-1})^+$ -Clustern

Würfel mit einer Fehlstelle, und $(M_{33}X_{32})^+$, einen Würfel, bei dem sich auf einer Fläche ein zusätzliches Ion befindet. Dabei ist jedoch der Wert des $(M_{33}X_{32})^+$ deutlich größer als derjenige des $(M_{32}X_{31})^+$. Obwohl experimentell keine neutralen Cluster wie $(M_{32}X_{32})$ gemessen werden können, würde man daher ein Minimum der relativen inversen Mobilität bei $n = 32$ finden. Generell wären also Minima entweder genau bei den Größen zu finden, bei denen Würfel oder Quader möglich sind, oder aber, wenn dies nicht möglich ist, zumindest *links* davon.

In Abb. 5.6 sind die Clustergrößen eingezeichnet, bei denen Würfel und Quader möglich sind, und zwar nicht nur diejenigen der geladenen Cluster mit der Stöchiometrie $(M_nX_{n-1})^+$. Deshalb ist neben der Clustergröße auch die Gesamtzahl der Atome im Cluster angegeben. Es ist deutlich erkennbar, daß Minima der relativen inversen Mobilität entweder links von einer Größe auftreten, bei der ein Quader möglich ist ($3 \times 4 \times 4$, $4 \times 4 \times 4$, $4 \times 4 \times 5$, $4 \times 4 \times 6$), oder, wenn die Stöchiometrie es zuläßt, *genau bei* einer solchen Größe. Die Meßwerte lassen sich also so deuten, daß NaI-Cluster erwartungsgemäß als Würfel oder Quader in der NaCl-Gitterstruktur wachsen.

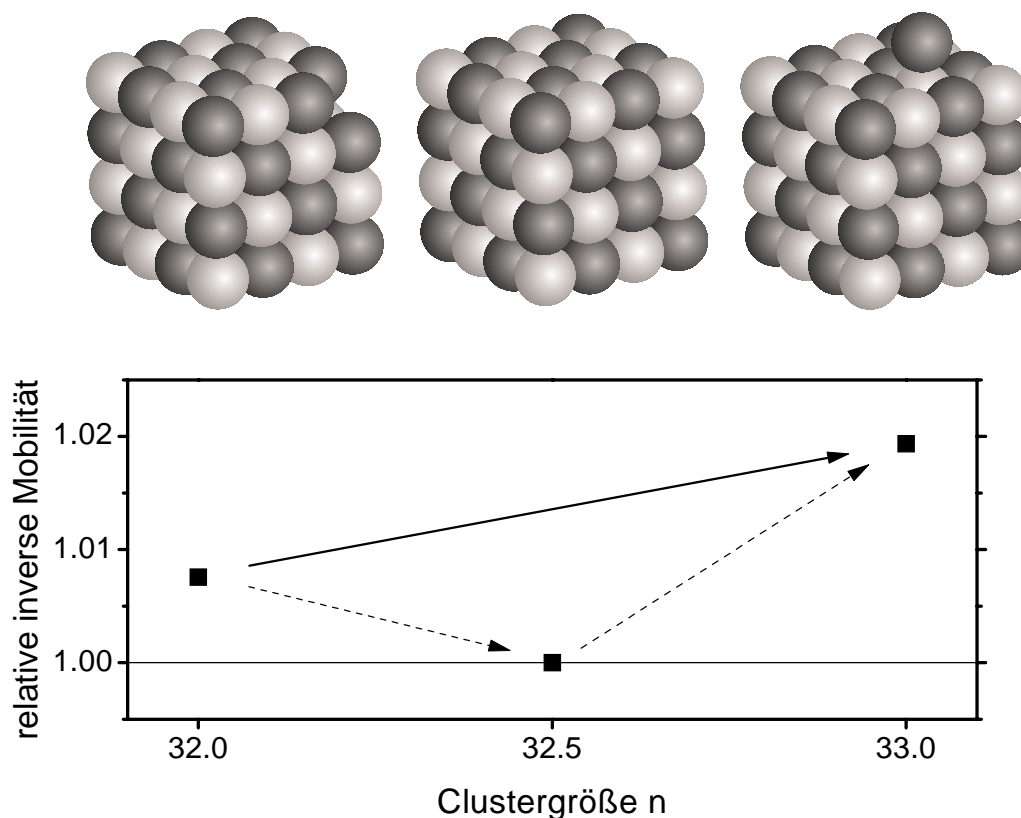


Abb. 5.7: Eine kompakte Struktur, wie ein $4 \times 4 \times 4$ -Würfel (mitte), hat eine kleinere relative inverse Mobilität als ein Würfel mit einer Fehlstelle (links) oder mit einem zusätzlichen Atom (rechts).

5.3.2 Fragmentation und Isomere

Durch den Abbremsvorgang bei Eintritt in die Driftzelle könnten die Cluster fragmentieren. Außerdem könnten verschiedene Formisomere im Clusterstrahl vorhanden sein, obwohl bei keinem untersuchten Cluster mehrere Maxima in den Laufzeitverteilungen auftraten. Beides kann anhand der *Halbwertsbreiten* dieser (gaussförmigen, vgl. Glg. (3.10)) Verteilungen untersucht werden, die in Abb. 5.8 für die untersuchten Cluster gezeigt sind. Dabei wurde der Größenbereich gewählt, in dem Cluster mit CsCl-Strukturen vermutet werden (vgl. Kap. 5.3.3).

Bei allen Substanzen ist im Rahmen der Fehlerbalken ein leichtes Anwachsen der Halbwertsbreiten mit zunehmender Clustergröße zu verzeichnen. Dies liegt daran, daß größere Cluster eine kleinere Mobilität haben, sich daher länger in der Driftzelle aufhalten, somit mehr Zeit zur Diffusion haben, wodurch schließlich die Laufzeitverteilung breiter wird.

Allein bei $(\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1})^+$ sind jedoch zusätzlich deutlich erhöhte Breiten bei $n = 23, 32$ und 38 erkennbar, die genau den magischen Zahlen entsprechen (vgl. Abb. 5.3). Dies läßt

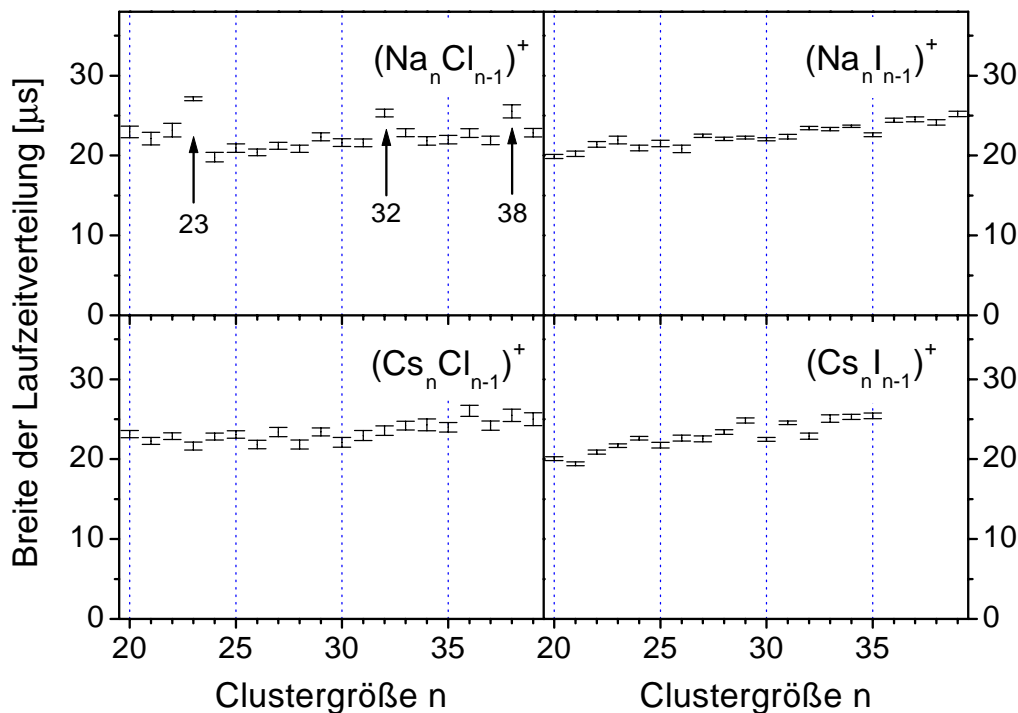


Abb. 5.8: Halbwertsbreiten der (gaussförmigen) Laufzeitverteilungen der untersuchten Salzcluster

sich dadurch erklären, daß NaCl-Cluster wahrscheinlich bei Eintritt in die Driftzelle oder während der Drift fragmentieren. Ein Cluster würde sich also während eines Teils der Laufzeit Δt – seiner Größe entsprechend – langsam bewegen, irgendwann fragmentieren und schließlich als kleinerer Cluster nachgewiesen werden. Dadurch würde die Laufzeitverteilung, die dem Tochtercluster entspricht, verbreitert. Da Cluster bevorzugt in die Größen der magischen Zahlen fragmentieren, würden deren Laufzeitverteilungen gegenüber den anderen verbreitert. Dies tritt bei den hier untersuchten Substanzen nur bei NaCl auf, weshalb die Ergebnisse für diese Cluster – zumindest bei den magischen Zahlen – äußerst kritisch zu betrachten sind.

Andererseits wird deutlich, daß die Halbwertsbreite der Laufzeitverteilungen bei magischen Zahlen ein Indikator dafür ist, ob Fragmentation auftritt. Da nun diese Breiten bei NaI, CsCl und CsI keine Anomalien zeigen, kann bei diesen Clustern Fragmentation ausgeschlossen werden.

Warum fragmentieren nun gerade die NaCl-Cluster, die doch eher eine höhere Bindungsenergie haben als die anderen? Eine mögliche Erklärung ist, daß die Cluster „heiß“, also thermisch angeregt, und nicht auf Raumtemperatur abgekühlt aus der Quelle kommen könnten. Dies würde zu einer erhöhten Fragmentationswahrscheinlichkeit führen, und zwar insbesondere bei NaCl, da bei diesen Clustern deutlich höhere Ofentemperaturen nötig waren (vgl. Tab. 5.1). Messungen bei verschiedenen Temperaturen bestätigen dies:

Ein Maß dafür, wie „magisch“ ein Cluster ist, ist das Verhältnis seiner Intensität zur mittleren Intensität des nächstkleineren und nächstgrößeren. Bei Erhöhung der Ofentemperatur von 590°C über 600°C auf 610°C ergab sich für diese Größe ein Anstieg von 2.0 über 2.3 auf 2.7 bei $(\text{Na}_{14}\text{Cl}_{13})^+$, die Cluster fragmentieren also mit höherer Wahrscheinlichkeit.

Eine andere Erklärung liefert die Berechnung der Energie, die vom Cluster beim Abbremsen während des Einschusses in die Driftzelle gemäß den Gleichungen (3.12) und (3.13) aufgenommen wird. Hier spielt die Masse der Atome m_{Atom} , aus denen der Cluster besteht, die entscheidende Rolle: Je kleiner m_{Atom} , desto größer ist die übertragene Energie. So nimmt ein NaCl-Cluster 12% der Einschußenergie auf, entsprechend 3 eV, ein CsI-Cluster nur 3%, entsprechend 0.75 eV (mit $C = 1$ und $n \rightarrow \infty$). Die etwas höhere Bindungsenergie der NaCl-Cluster spielt demgegenüber keine Rolle mehr, die übertragene Energie reicht bei NaCl offensichtlich zur Fragmentation vieler Cluster aus, nicht jedoch bei den anderen Salzen.

Dies könnte durch Variation der Einschußenergie überprüft werden. Allerdings muß diese immer groß genug sein, daß die Cluster überhaupt in die Driftzelle gelangen können und nicht durch das ausströmende Helium weggestreut werden. Die kleinste Einschußenergie, bei der noch ein Spektrum aufgenommen werden konnte, betrug bei NaCl ca. 5 eV, und auch dabei traten die magischen Zahlen in gleicher Intensität auf. Umgekehrt müßte bei Clustern, bei denen bei 25 eV keine magischen Zahlen erkennbar sind, eine Erhöhung der Einschußenergie schließlich zu merklichen Fragmentationen führen. Für $(\text{Cs}_{14}\text{I}_{13})^+$ ist dies in Abb. 5.9 gezeigt. Bei Energien, die größer als 150 eV sind,

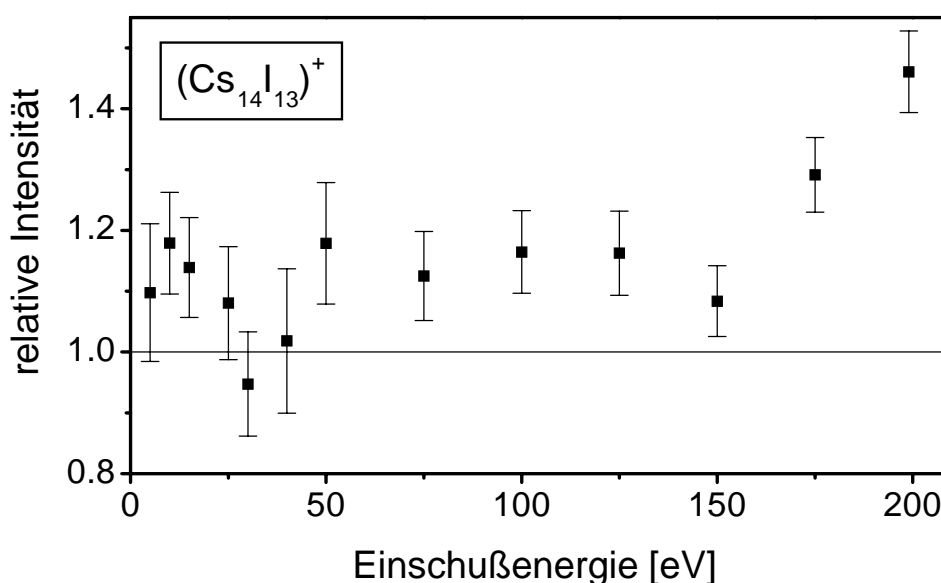


Abb. 5.9: Relative Intensität $I(n)/\frac{1}{2}(I(n-1)+I(n+1))$ des $(\text{Cs}_{14}\text{I}_{13})^+$ -Clusters in Abhängigkeit der Einschußenergie in die Driftzelle.

steigt die Intensität dieses Clusters im Vergleich mit dem nächstkleineren und nächstgrößeren an, offensichtlich tritt hier Fragmentation auf. Dies ist in Übereinstimmung mit der Abschätzung der aufgenommenen Energie gemäß Gleichung (3.13), die für CsI bei einer Einschußenergie von 170 eV (und $C = 0.4$) etwa 2 eV beträgt und somit die Fragmentationsschwelle erreicht.

Offenbar spielen sowohl die Ofentemperatur als auch die Massen der beteiligten Atome für die Fragmentation eine Rolle, so daß NaCl-Cluster bei Eintritt in die Driftzelle fragmentieren, nicht jedoch die anderen untersuchten, namentlich NaI, CsCl und CsI.

Es ist noch zu klären, ob im Clusterstrahl Formisomere vorhanden sind. Wie erwähnt traten in keiner Laufzeitverteilung mehrere Maxima auf, und auch die Halbwertsbreiten weisen keine Anomalien auf, mit Ausnahme von NaCl. Der beschriebene Effekt bei NaCl kann nicht auf Isomere zurückgeführt werden: Da die Cluster bei den magischen Zahlen *eine* besonders stabile Form haben (Würfel/Quader), ist es unwahrscheinlich, daß genau bei diesen mehr Isomere vorhanden sind als bei anderen Größen.

Es könnte jedoch sein, daß Isomere mit derartig ähnlichen Mobilitäten vorlagen, daß nicht einmal die Breiten der Laufzeitverteilungen meßbar vergrößert waren. Um zu begründen, daß dies ausgeschlossen werden kann, soll daher noch kurz auf die Ergebnisse der Theorie und einiger Experimente eingegangen werden.

Beim Auftreten von Formisomeren sind zwei Fälle zu unterscheiden, auf die im Folgenden näher eingegangen wird. Zum einen kann ein Cluster als metastabiles Isomer die Quelle verlassen, dessen innere Energie nicht ausreicht, um die Energiebarriere zum stabilsten Isomer in kurzer Zeit (Millisekunden) zu überwinden; der Cluster ist sozusagen in einer bestimmten Form „eingefroren“. Zum anderen sind bei verschiedenen Temperaturen unterschiedliche Isomere stabil, und in bestimmten Temperaturbereichen können mehrere Isomere auftreten.

Bei hochaufgelösten Mobilitätsmessungen wurden bei niedrigen Temperaturen des Stoßgases (7°C) mehrere Isomere (mindestens drei) des $(\text{Na}_{35}\text{Cl}_{36})^-$ -Clusters registriert [HuJa97]. Eine Erhöhung der Temperatur führte zur Abnahme der Zahl der Isomere, bis bei 67°C nur ein einziges auftrat. Dieses stellt das globale Minimum der Bindungsenergie dar [DoWa99], andere Isomere sind erst bei deutlich höheren Temperaturen stabil. Offenbar wird der Übergang zur stabilen Form, wobei die Energiebarriere überwunden werden muß, erst bei größeren Temperaturen ermöglicht.

Auf der anderen Seite können bei bestimmten Temperaturen mehrere Isomere stabil sein. Die Stabilität hängt dabei nicht von der Bindungsenergie ab, sondern von der freien Energie

$$F = E_B + \sum_i \hbar\omega_i/2 + k_B T \sum_i \ln[1 - \exp(-\hbar\omega_i/k_B T)]. \quad (5.4)$$

Neben der Bindungsenergie gehen hier die Schwingungsmoden ω_i des Clusters ein. Damit wurde z. B. ein Übergang vom Würfel- zum Ringisomer des (Na_4Cl_4) bei etwa 500 K vorgeschlagen, wobei im Bereich von 300 K bis etwa 600 K beide Formen auftreten sollten [Mart80].

Zur Überprüfung wurde Photoelektronenspektroskopie an $(\text{CsI})_4^-$ -Clustern durchgeführt, wobei die Temperatur der Düse der Quelle im Bereich von 130 K bis auf 353 K variiert wurde [FaB199]. Zwei Isomere wurden beobachtet, deren Intensitätsverhältnis sich mit der Temperatur ändert.

Eigene Rechnungen an $(\text{CsI})_4$ ergaben, daß der Übergang vom würfel- zum ringförmigen Isomer bei höheren Temperaturen als beim NaCl stattfinden sollte, und nicht bei niedrigeren. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß in der Rechnung von *neutralen* Clustern ausgegangen wurde, während im Experiment *negativ geladene* Cluster beobachtet wurden. Das bei $(\text{CsI})_4^-$ -Clustern überschüssige Elektron kann z. B. auf der Oberfläche delokalisiert sein, oder stark an ein Kation gebunden. Daher müssen Rechnungen an solchen Clustern quantenmechanisch durchgeführt werden, ein einfaches empirisches Potential ist nicht ausreichend. Derartige Rechnungen für $(\text{NaCl})_4$ und $(\text{NaCl})_4^-$ ergaben, daß Isomere bei den Anionen bei kleineren Temperaturen auftreten als bei den neutralen [ScLa87].

Was geschieht nun im hier beschriebenen Experiment? Bei allen Versuchen an Salzclustern herrschte Raumtemperatur in der Driftzelle, und auch in der Quelle wurden die Cluster mit Helium gekühlt, das etwa Raumtemperatur hatte. Da aber in der Quelle keine thermischen Gleichgewichtsbedingungen herrschen, kann nicht ausgeschlossen werden, daß die Cluster nicht ganz abgekühlt die Quelle verlassen.

Sie werden jedoch vor Eintritt in die Driftzelle von 25 eV durch Stöße mit dem Driftgas auf thermische Energien (ca. 26 meV) abgebremst. Durch die auf die Cluster übertragene Energie werden diese aufgeheizt und durch die weiteren Stöße, die in der Driftzelle bei thermischen Energien stattfinden, wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Daher kann man davon ausgehen, daß ein Cluster dabei in die energetisch günstigste Form relaxiert (dies wird auch als „annealing“ bezeichnet). Ein derartiger Prozeß tritt bei dem oben beschriebenen Experiment [HuJa97] nicht auf, da sich dort die Driftzelle direkt an die Clusterquelle anschließt (also ohne Beschleunigen und Abbremsen dazwischen).

5.4 Vergleich der Substanzen: NaCl- und CsCl-Struktur

5.4.1 Relative inverse Mobilitäten

Mobilitätsmessungen sind also geeignet, um die Wachstumssequenz von Clustern zu bestimmen, wie am Beispiel der bereits bekannten Strukturen der NaI-Cluster gezeigt wurde. Mit dieser Methode wurde nun das Wachstum von Cäsiumhalogenidclustern

untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.11 im Vergleich zu denen der Natriumhalogenidcluster dargestellt.

Bei $(\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1})^+$ und $(\text{Na}_n\text{I}_{n-1})^+$ ist wieder die Zunahme der relativen inversen Mobilität von $n = 24$ nach $n = 25$ sowie von $n = 32$ nach $n = 33$ erkennbar. Bei $(\text{Cs}_n\text{Cl}_{n-1})^+$ und $(\text{Cs}_n\text{I}_{n-1})^+$ ist hingegen eine Abnahme von $n = 32$ nach $n = 33$ zu beobachten, erst bei $n = 34$ nimmt die relative inverse Mobilität zu. Offensichtlich trifft das Modell, das für diese Cluster einen $4 \times 4 \times 4$ Würfel mit einer Fehlstelle ($n = 32$) bzw. mit einem zusätzlichen Atom ($n = 33$, siehe Abb. 5.10a) vorhersagt, bei den Cäsiumsalzen nicht mehr zu, und es stellt sich die Frage, ob es sich hier um eine CsCl-Gitterstruktur handeln könnte.

Eine mögliche Struktur dieses Clusters, die dem CsCl-Festkörpergitter entspricht, hat die Form eines sog. „rhombischen Dodekaeders“, wie er in Abb. 5.10b gezeigt ist. Ein Cluster mit einer solchen Struktur bestünde aus [Mart96, Glg. 9]

$$k = 4m^3 - 6m^2 + 4m - 1 \quad \text{mit } m \in \{1, 2, \dots\} \quad (5.5)$$

Atomen, also $k = 1, 15, 65, 175, 369, \dots$, entsprechend den Clustergrößen $n = 1, 8, 33, 88, 185, \dots$. Cluster mit der CsCl-Festkörperstruktur können also das experimentelle Ergebnis aus Abb. 5.11 erklären: Bei $(\text{Cs}_{33}\text{Cl}_{32})^+$ und $(\text{Cs}_{33}\text{I}_{32})^+$ handelt es sich um Cluster in Form eines rhombischen Dodekaeders, wie er in Abb. 5.10c gezeigt ist. Diese Struktur ist besonders kompakt, zum einen, weil sie keine Fehlstellen und keine zusätzlichen Atome auf einer der Flächen besitzt, und zum anderen, weil die CsCl-Struktur eine hohe Raumauffüllung hat (vgl. Kap. 2). Es ist in diesem Experiment zum ersten Mal gelungen, kleine Cluster mit CsCl-Festkörperstruktur zu finden.

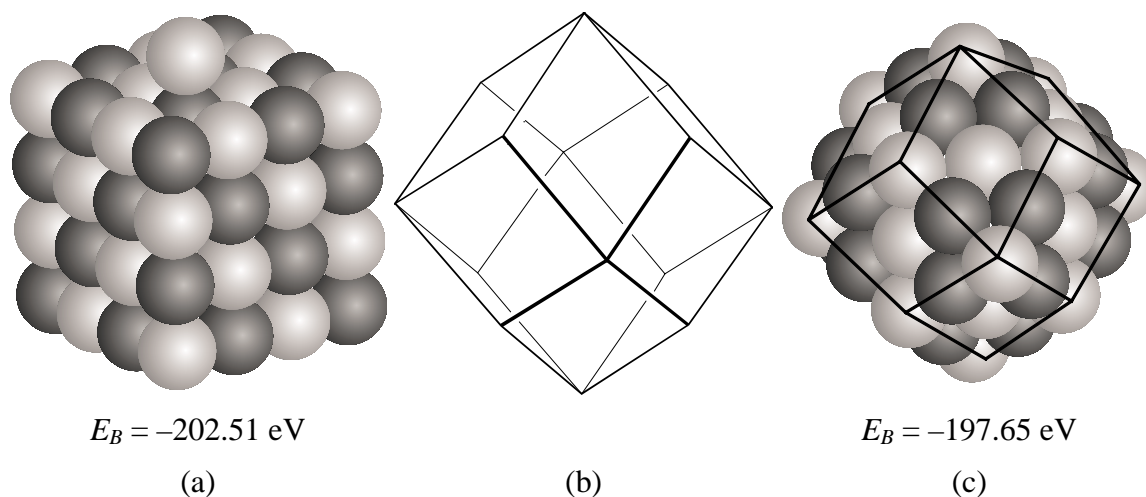


Abb. 5.10: Zur Struktur des $(M_{33}X_{32})^+$ -Clusters:

- (a) $4 \times 4 \times 4$ Würfel mit zusätzlichem Ion
- (b) Rhombischer Dodekaeder
- (c) Cluster in Form eines rhombischen Dodekaeders

5.4.2 Die Bindungsenergie der Cluster mit CsCl-artiger Struktur

In Abb. 5.10 sind die Bindungsenergien der Strukturen nach Gleichung (5.1) angegeben. Die Energie der Würfelstruktur (a) ist dabei um 2.5 % niedriger als die des rhombischen Dodekaeders. Diese Theorie würde also die würfelförmige Struktur vorhersagen, im Widerspruch zu den Ergebnissen des Experiments. Während verschiedene Isomere einer Clustergröße typischerweise um einige Zehntel eines Elektronvolts auseinanderliegen, so daß eventuell durch thermische Effekte nicht das Isomer mit der niedrigsten

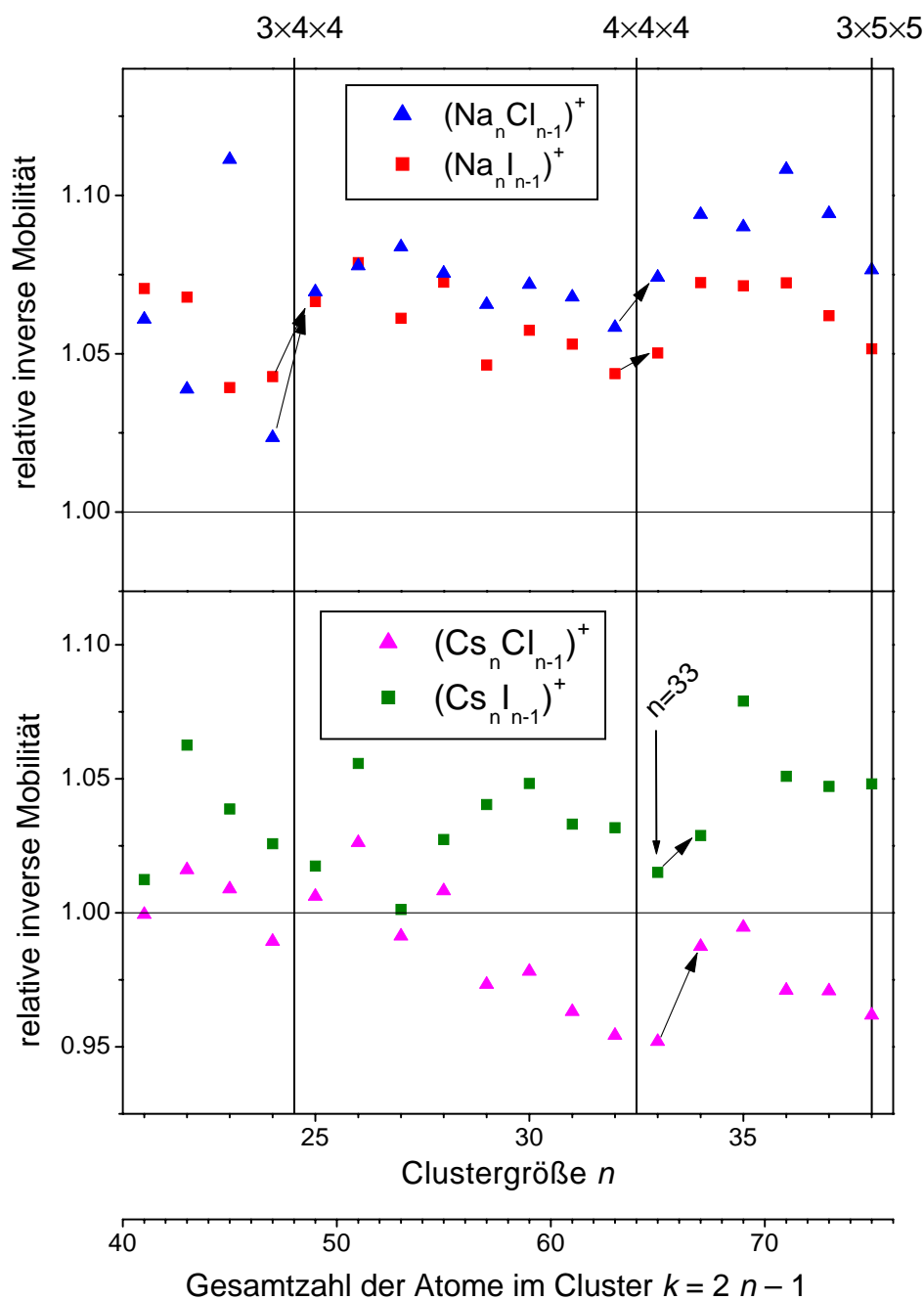


Abb. 5.11: Relative inverse Mobilitäten von NaCl- und NaI-Clustern (oben) im Vergleich mit CsCl und CsI Clustern (unten)

Bindungsenergie vorliegt, ist es doch äußerst unwahrscheinlich, daß eine Struktur auftritt, die wie der rhombische Dodekaeder um 4.9 eV höher liegt als alle anderen.

Wenn aber andererseits mit dem Potential aus (5.1) die Bindungsenergie des Festkörpers berechnet wird (dabei tritt aufgrund der Symmetrie keine Polarisierung auf), ergibt sich, daß auch beim CsCl Festkörper die Kochsalzstruktur energetisch begünstigt wäre. Da dies im Widerspruch zu den Tatsachen steht, ist das verwendete Potential zur Strukturberechnung bei diesen Substanzen nicht geeignet.

Der prozentuale Energieunterschied zwischen den beiden Strukturen beträgt dabei 2.7 %, ist also etwa gleich groß wie der zwischen den beiden Clustern in Abb. 5.10. Wenn man davon ausgeht, daß in dieser Theorie ein Term vernachlässigt wurde, der dazu führt, daß in der Natur Cäsiumchlorid in der CsCl-Struktur gebildet wird, dann wird dieser Term zu ähnlichen Korrekturen beim Cluster führen, so daß das Auftreten der CsCl-Struktur bei dieser Größe nicht mehr unrealistisch erscheint.

Ein Vorschlag zur Verbesserung der Theorie ist, zusätzlich ein van-der-Waals-Potential zu verwenden [ShAg84]. Damit ist es gelungen, eine korrekte Beschreibung der Festkörperstrukturen zu erhalten [SaAt78], wie etwa des Übergangs von CsCl- zur Kochsalzstruktur bei ca. 469°C [MeWo51]. Wenn die Clusterstrukturen unter Berücksichtigung der van-der-Waals-Wechselwirkung berechnet werden, so erhält man für $(\text{Cs}_{33}\text{Cl}_{32})^+$ eine Energiedifferenz von $\Delta E_B = 0.38$ eV zwischen der CsCl-artigen Struktur und dem energetisch günstigsten kubischen Isomer (mit van-der-Waals-Koeffizienten nach [SaAt78]). Nach wie vor ist also die Bindungsenergie der CsCl-Struktur nicht die niedrigste, aber der Unterschied zu anderen Strukturen liegt innerhalb der Genauigkeit der Theorie. Es ist zu berücksichtigen, daß die Parameter des Potentials durch Anpassung an Eigenschaften des Moleküls und des Festkörpers gewonnen wurden. Wenn also ein zusätzlicher Term in das Potential aufgenommen wird, wie eben der van-der-Waals-Anteil, dann müßten eigentlich alle Parameter neu angepaßt werden. Dazu finden sich in der Literatur leider nur Werte für Festkörper, jedoch keine Anpassung, bei der auch die Polarisierbarkeiten und insbesondere die Differenz zwischen Mittelpunkt der Elektronenhülle und Ladungsschwerpunkt der Ionen berücksichtigt werden. Dies kann dazu führen, daß auch in der Theorie die CsCl-Struktur die energetisch günstigste wird.

Eine weitere Möglichkeit, die Theorie zu verbessern, ist die Durchführung von „ab initio“ Rechnungen, bei denen anstelle des empirischen Potentials quantenmechanisch gerechnet wird. Dabei wird die Schrödingergleichung für das Gesamtsystem z. B. im Rahmen des Hartree-Fock Verfahrens nährungsweise gelöst.

Eine solche Näherung ist das sog. „PI-Modell“ [LuPu90]. Dabei werden die Hartree-Fock Gleichungen des Clusters selbstkonsistent in lokalisierten Fock-Räumen gelöst, indem die Gesamtwellenfunktion in nahezu orthogonale Wellenfunktionen der einzelnen Ionen aufgespalten und der Einfluß der anderen Ionen im Cluster als Störung betrachtet

Tab. 5.2: Übersicht über die Ergebnisse verschiedener Rechnungen zur Struktur des $(\text{Cs}_{33}\text{Cl}_{32})^+$ Clusters; ΔE_B ist die Differenz der Bindungsenergien des stabilsten Isomers und derjenigen der CsCl-Struktur

Methode	stabilstes Isomer	E_B (stabilstes Isomer)	E_B (CsCl-Struktur)	ΔE_B
Rittner Potential	4×4×4+1 (Fläche)	-202.51 eV	-197.54 eV	4.97 eV
Ritt. mit v.d. Waals	4×4×4+1 (Kante)	-233.92 eV	-233.54 eV	0.38 eV
PI Modell	4×4×4+1 (Eck)	-190.58 eV	-190.32 eV	0.26 eV

wird. Auf diese Weise wurden bereits Bindungsenergien von verschiedenen Isomeren kleiner $(\text{Na}_n\text{I}_{n-1})^+$ - und $(\text{Cs}_n\text{I}_{n-1})^+$ -Cluster im Bereich von $n = 1 \dots 15$ ermittelt [AgAl98]. Weitere Rechnungen ergaben, daß auch im PI-Modell das Isomer mit der CsCl-Struktur nicht das energetisch günstigste ist, aber der Unterschied zum niedrigsten nur 0.26 eV beträgt und damit im Rahmen der Genauigkeit dieser Methode liegt: Bei den Rechnungen wurden zum einen die mit dem empirischen Potential (5.1) berechneten Strukturen als Ausgangskonfiguration genommen, und bei der quantenmechanischen Rechnung nur noch zwei Parameter der Geometrie (jeweils ein Skalierfaktor für die Untergitter der Anionen und Kationen) optimiert, und zum anderen wurden sowohl die Polarisation als auch die van-der-Waals-Wechselwirkung vernachlässigt.

Einen Überblick über die verschiedenen Rechnungen gibt Tab. 5.2. Dabei läßt sich zusammenfassend sagen, daß im Rahmen der Näherungen eine eindeutige Aussage zur Struktur des $(\text{Cs}_{33}\text{Cl}_{32})^+$ -Clusters nicht möglich ist. Die Form des rhombischen Dodekaeders kann weder ausgeschlossen noch bestätigt werden. Auf der anderen Seite stehen die verbesserten Theorien, im Gegensatz zu dem einfachen, eingangs beschriebenen Modell, das lange Zeit für diese Cluster verwendet wurde, nicht mehr im Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen, die sich nur mit der Existenz eines Clusters mit CsCl-Struktur deuten lassen.

5.4.3 Ergebnisse der Messungen an negativ geladenen CsCl-Clustern

Bisher wurden nur positiv geladene Cluster besprochen. Nun stellt sich die Frage, ob die Ladung einen Einfluß auf das beschriebene Verhalten hat, ob also auch hier kleine Cluster mit CsCl-Struktur auftreten. Solche Cluster haben aufgrund der $(\text{M}_{n-1}\text{X}_n)^-$ Stöchiometrie nicht ein Alkali-, sondern ein Halogenidion „zuviel“. Der Unterschied der Ionenradien – bei nahezu allen Paaren ist der Radius des Alkaliions kleiner als der des Halogenions [AsMe76, Tab. 19.1, S. 385] – und der Polarisierbarkeiten könnte dazu führen, daß Clusteranionen und -kationen gleicher Größe unterschiedliche Strukturen bilden. In massenspektrometrischen Untersuchungen wurden zwar bei Clusteranionen und -kationen die gleichen magischen Zahlen gefunden [TwBl90], aber ein Cluster mit CsCl-Struktur

muß nicht notwendigerweise eine besonders hohe Intensität haben (s. unten). Deshalb wurden auch negativ geladene CsCl-Cluster untersucht.

Die relativen inversen Mobilitäten dieser Cluster sind in Abb. 5.12 gezeigt. Dabei sind wieder Minima zu erkennen, die Würfel- und Quaderstrukturen der Größen $3 \times 4 \times 4$, $4 \times 4 \times 4$, $4 \times 5 \times 5$, $5 \times 5 \times 5$, $5 \times 5 \times 6$ und $5 \times 5 \times 7$ entsprechen könnten. Ob es sich bei dem Minimum bei $(\text{Cs}_{73}\text{Cl}_{74})^-$ (entsprechend $k = 147$) wirklich um einen $3 \times 7 \times 7$ Quader handelt, ist jedoch anhand der vorliegenden Daten mit den relativ großen Unsicherheiten in diesem Bereich nicht eindeutig festzustellen: Im Rahmen der Fehlerbalken könnte das Minimum auch beim nächstgrößeren Cluster ($n = 75$) liegen, entsprechend einem $5 \times 5 \times 6$ Quader mit einer Fehlstelle.

Zum Vergleich ist in Abb. 5.13 der Bereich vergrößert, in dem der rhombische Dodekaeder mit der CsCl-Struktur vermutet wird. Sowohl bei den Anionen als auch bei den Kationen ist zu erkennen, daß eine starke Zunahme der relativen inversen Mobilität nicht von $n = 32$ nach 33, sondern erst von $n = 33$ nach 34 erfolgt. Offenbar gilt das für $(\text{Cs}_{33}\text{Cl}_{32})^+$ Gesagte auch für $(\text{Cs}_{32}\text{Cl}_{33})^-$, es handelt sich also jeweils um Cluster mit CsCl-Struktur.

Auffällig ist, daß bei beiden Spektren kein Minimum beim (vermuteten) $3 \times 5 \times 5$ Quader auftritt, insbesondere weil dieser Cluster bei massenspektrometrischen

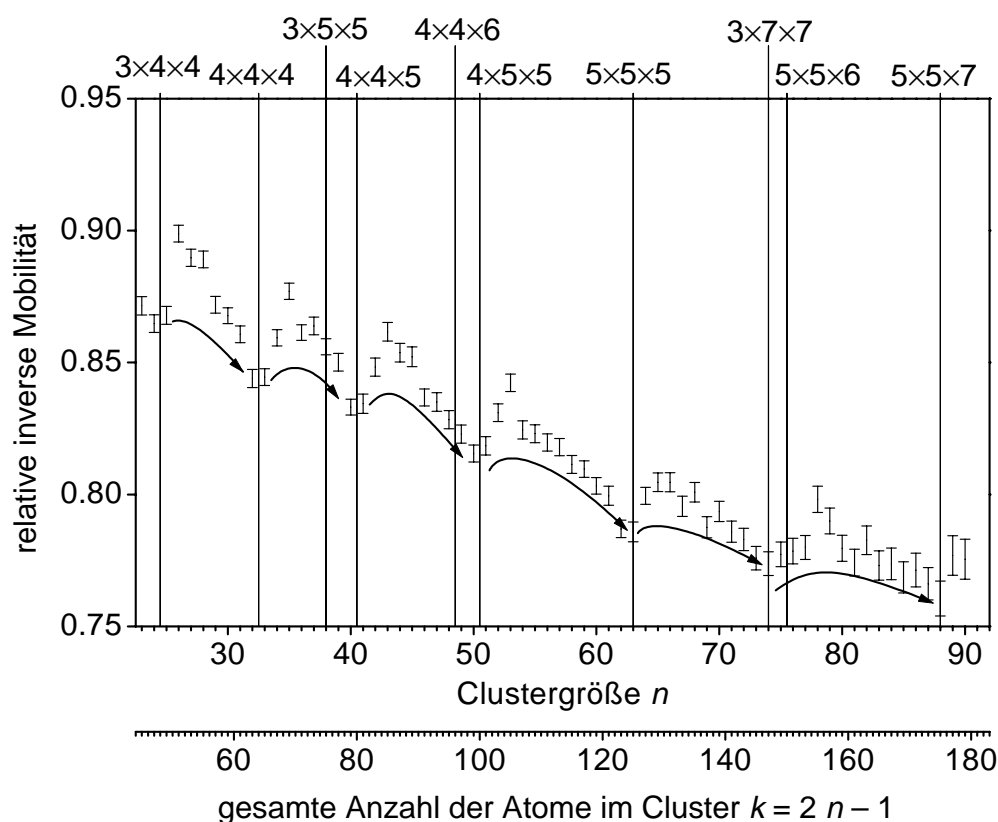


Abb. 5.12: Relative inverse Mobilitäten von $(\text{Cs}_{n-1}\text{Cl}_n)^-$ Clustern

Untersuchungen an Kationen wie an Anionen klar als magische Zahl hervortritt [TwBl90]. Ob ein Minimum in der relativen inversen Mobilität auftritt, hängt jedoch auch von der Kompaktheit der benachbarten Größen ab. Es könnte in diesem Fall sein, daß der nächstgrößere Cluster ($n = 39$) nicht ein $3 \times 5 \times 5$ Quader mit zwei zusätzlichen Ionen ist, sondern bereits ein $4 \times 4 \times 5$ Quader mit drei Fehlstellen, also ebenfalls eine kompakte Struktur.

Der (nach $n = 33$) nächstgrößere Cluster mit CsCl-Struktur hätte die Clustergröße $n = 88$. Tatsächlich findet man bei dieser Größe ein Minimum in der relativen inversen Mobilität (vgl. Abb. 5.12). Allerdings könnte hier auch ein $5 \times 5 \times 7$ Quader gebildet werden.

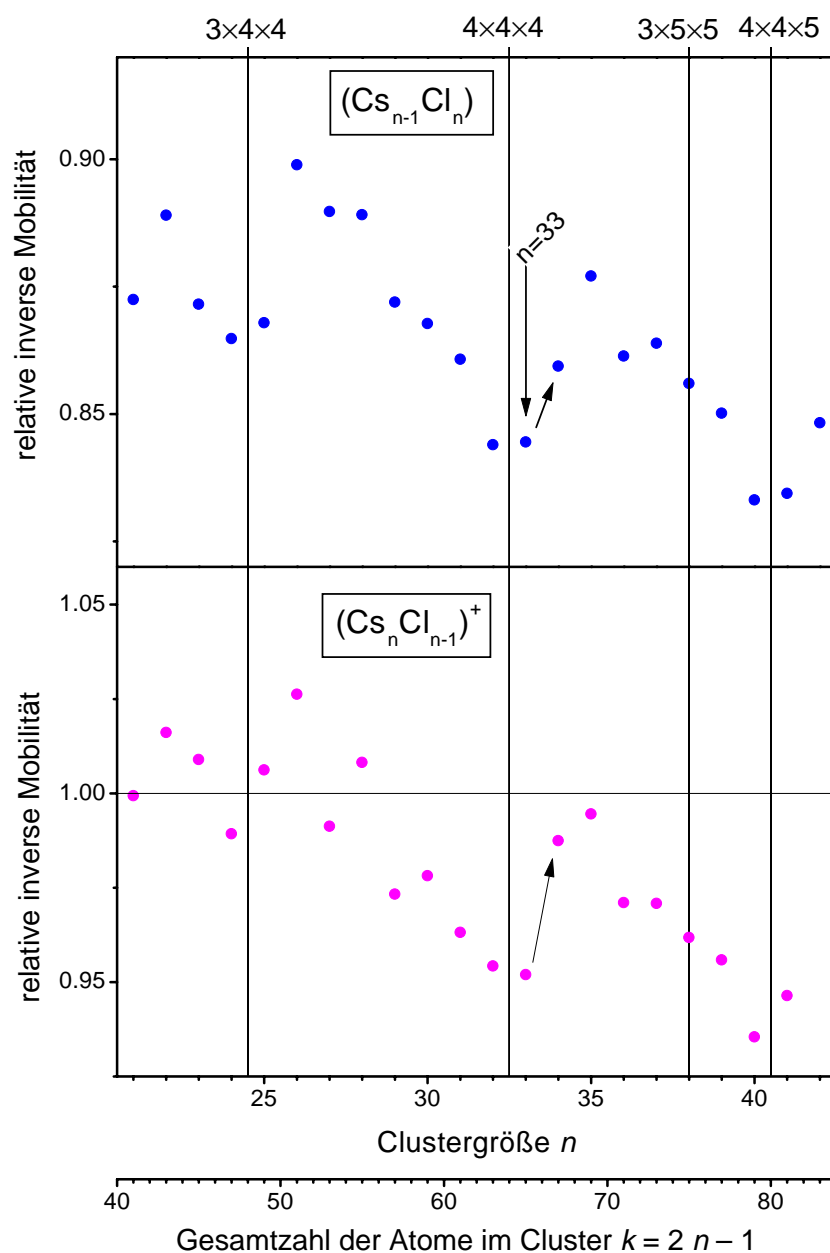


Abb. 5.13: Relative inverse Mobilitäten von CsCl-Clusteranionen und -kationen

Welche der beiden Strukturen tatsächlich vorliegt, kann im Rahmen der Unsicherheiten in dieser Messung bei größeren Clustern nicht endgültig geklärt werden.

5.5 Der Übergang von der NaCl- zur CsCl-Struktur

Findet bei $n = 33$ also der Übergang zwischen Wachstum als NaCl- und CsCl-Struktur statt? Dies ist sicher nicht der Fall, schon deshalb, weil auch bei größeren CsCl-Clustern die für die NaCl-Struktur typischen magischen Zahlen auftreten, wie etwa bei $n = 38$ ($3 \times 5 \times 5$), 63 ($5 \times 5 \times 5$) und 123 ($5 \times 7 \times 7$) [CaGr84], [TwB190]. Außerdem fällt auf, daß weder $(\text{Cs}_{33}\text{Cl}_{32})^+$ noch $(\text{Cs}_{32}\text{Cl}_{33})^-$ als magische Zahl im Massenspektrum auftreten. Es ist also so: wenn ein Würfel oder Quader genau gebildet werden kann, so geschieht das bei kleinen Cluster auch (mindestens bis $n = 123$). Diese Strukturen scheinen energetisch so stark begünstigt zu sein, daß sie in Massenspektren deutlich hervortreten. Bei anderen Größen ist die Situation nicht so eindeutig. Bei $n = 33$ konkurriert das CsCl-artige Isomer nur mit Würfeln oder Quadern, die ein bzw. zwei Atome Überschuß haben, die sich auf den Flächen, Kanten oder Ecken befinden, so daß diese Strukturen energetisch ungünstig sind. Daher ist bei dieser Größe das Auftreten der CsCl-Struktur wahrscheinlich. Es gibt also einen breiten Übergangsbereich, in dem beide Strukturen auftreten können. Welche letztendlich gebildet wird hängt davon ab, ob mit der jeweiligen Anzahl an Atomen genau ein Würfel, ein Quader oder ein rhombischer Dodekaeder geformt werden kann. Während das „obere Ende“ des Übergangsbereichs jenseits des Größenbereichs liegt, der in dieser oder in früheren Arbeiten [CaGr84], [TwB190] untersucht wurde, konnte hier gezeigt werden, daß der Übergangsbereich – im Gegensatz zu früheren Annahmen – schon bei sehr kleinen Clustern mit $n = 33$ beginnt.

6 Experimente an Fullerenclustern

6.1 Intermolekulares Potential nach Girifalco

Zur Berechnung der Strukturen von $(C_{60})_n$ -Clustern wird ein Potential nach Girifalco [Giri92] verwendet. Dabei wird für die Wechselwirkung zwischen den Kohlenstoffatomen verschiedener C_{60} -Moleküle ein Lennard-Jones-Potential mit einer attraktiven van-der-Waals-Wechselwirkung ($V_{\text{att}} \sim r^{-6}$) und einem repulsiven Anteil ($V_{\text{rep}} \sim r^{-12}$) angenommen:

$$V_{ij}(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (6.1)$$

Dieses Potential wird auch für Rechnungen zur Wechselwirkung zwischen den Schichten in Graphit erfolgreich eingesetzt [GiLa56]. Das Ergebnis sollte in guter Näherung die Verhältnisse beim C_{60} widerspiegeln, da in beiden Fällen die Kohlenstoffatome drei Bindungspartner haben und somit sp^2 -hybridisiert sind.

Nun wird über die Potentiale aller Atome auf der C_{60} -Oberfläche gemittelt, wobei das C_{60} als eine Kugel mit dem Radius $a = 3.55\text{\AA}$ angenähert wird, über deren Oberfläche die Kohlenstoffatome „verschmiert“ sind. Dadurch wird der Tatsache Rechnung getragen, daß die C_{60} -Moleküle im Festkörper frei rotieren. Es ergibt sich das „Girifalco-Potential“ [Giri92]

$$V_{ij}(s_{ij}) = -\alpha \left(\frac{1}{s_{ij}(s_{ij}-1)^3} + \frac{1}{s_{ij}(s_{ij}+1)^3} - \frac{2}{s_{ij}^4} \right) + \beta \left(\frac{1}{s_{ij}(s_{ij}-1)^9} + \frac{1}{s_{ij}(s_{ij}+1)^9} - \frac{2}{s_{ij}^{10}} \right) \quad (6.2)$$

mit $s_{ij} = r_{ij}/2a$, $\alpha = 3600A/768a^6$ und $\beta = 3600B/368640a^{12}$. Die Koeffizienten A und B des Lennard-Jones-Potentials (6.1) ergeben sich aus der Anpassung an Daten des C_{60} -Festkörpers, namentlich an die Verdampfungswärme und die Gitterkonstante. Man erhält $A = 32.00 \times 10^{-60} \text{ erg cm}^6$ und $B = 55.77 \times 10^{-105} \text{ erg cm}^{12}$. Für das C-C Potential in Graphit ergibt sich $A = 24.3 \times 10^{-60} \text{ erg cm}^6$ und $B = 38.6 \times 10^{-105} \text{ erg cm}^{12}$ [GiLa56]. Die Unterschiede werden von den Autoren nicht kommentiert, könnten sich aber z. B. aus der Krümmung der Oberfläche des C_{60} im Gegensatz zu den planaren Graphitschichten ergeben, weil dann die drei Bindungen der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome nicht mehr in einer Ebene liegen.

Alternativ finden auch Potentiale Verwendung, bei denen nicht über die Atome des C_{60} gemittelt wird, sondern tatsächlich die Lennard-Jones-Terme aller Kohlenstoffatome explizit addiert werden [GaGa97], [DoWa97]. Außerdem wurden Rechnungen mit der sog. LDA-Methode („local density approximation“) durchgeführt [PaRa97].

Ein entscheidendes Ergebnis all dieser Rechnungen ist die Stärke bzw. die Reichweite der abstoßenden Kraft. Wie bereits in Kapitel 2 erwähnt, wird z. B. beim Ikosaeder aus 13 Kugeln die mittlere leicht komprimiert. Ob dies energetisch günstig ist bzw. bei welcher Clustergröße n der Übergang von der Ikosaederstruktur zur Festkörperstruktur stattfindet, hängt von den Eigenschaften der abstoßenden Wechselwirkung ab. So ergab sich z. B. ikosaedrisches Wachstum bis $n = 13$ für das Girifalco-Potential [DoWa96] und bis $n = 16$ für das aus der LDA-Rechnung [LuWa99]. Andererseits deuten die magischen Zahlen, die in Experimenten gefunden werden, darauf hin, daß geladene $(C_{60})_n$ Cluster mindestens bis $n = 55$ ikosaedrisch wachsen, vgl. Kap. 2.3.

Es stellt sich also die Frage, in welchen Formen diese Cluster nun wachsen. Deshalb wurden die Mobilitäten kleiner $(C_{60})_n$ Cluster gemessen, um ihre Struktur bestimmen zu können.

6.2 Experimentelle Ergebnisse

6.2.1 Massenspektren

Es wurden sowohl positiv als auch negativ geladene $(C_{60})_n$ -Cluster untersucht. Bei den Kationen waren die Intensitäten etwa im Bereich von $n = 1$ bis $n = 8$ für eine Auswertung ausreichend, während bei den Anionen hauptsächlich größere Cluster (auswertbar etwa von $n = 8$ bis $n = 22$) gemessen wurden.

Zur Clustererzeugung muß die Quelle mit flüssigen Stickstoff gekühlt werden. Dieser wird anstelle von Wasser durch die Kühlleitungen der Aggregationskammer geleitet. Der Ofentiegel selbst ist ebenfalls von Kühlleitungen umgeben, die jedoch nach wie vor mit Wasser gekühlt werden, da die „Kühlleistung“ von flüssigem Stickstoff an dieser Stelle zu gering wäre. In der Aggregationskammer wird an verschiedenen Punkten die Temperatur überwacht, wobei Werte von $T \approx 50^\circ\text{C}$ am Deckel des Ofens sowie $T \approx -200 \dots -150^\circ\text{C}$ an der Wand gemessen wurden.

Typische Massenspektren von $(C_{60})_n^-$ -Clustern sind in Abb. 6.1 gezeigt. Bei beiden Spektren war der Tiegel etwa 560°C heiß. Der Druck des Aggregationsgases, Helium, betrug jeweils $p \approx 3.5$ mbar, Ofen und Düse waren etwa 45 mm entfernt. Die Cluster wurden direkt über dem Ofen mittels Glimmentladung ionisiert. Dabei lag die Spitze auf einer Spannung von $U_{\text{SP}} \approx -350$ V, so daß ein Strom von 0.02 mA floß. Spektrum (a) wurde zu Beginn einer Meßreihe aufgenommen, Spektrum (b) danach, etwa 100 Minuten später. Um die Clusterintensität und den Strom der Entladung etwa konstant zu halten, wurden während der Meßreihe die Temperatur um 3°C und U_{SP} um 7 V erhöht. Beim

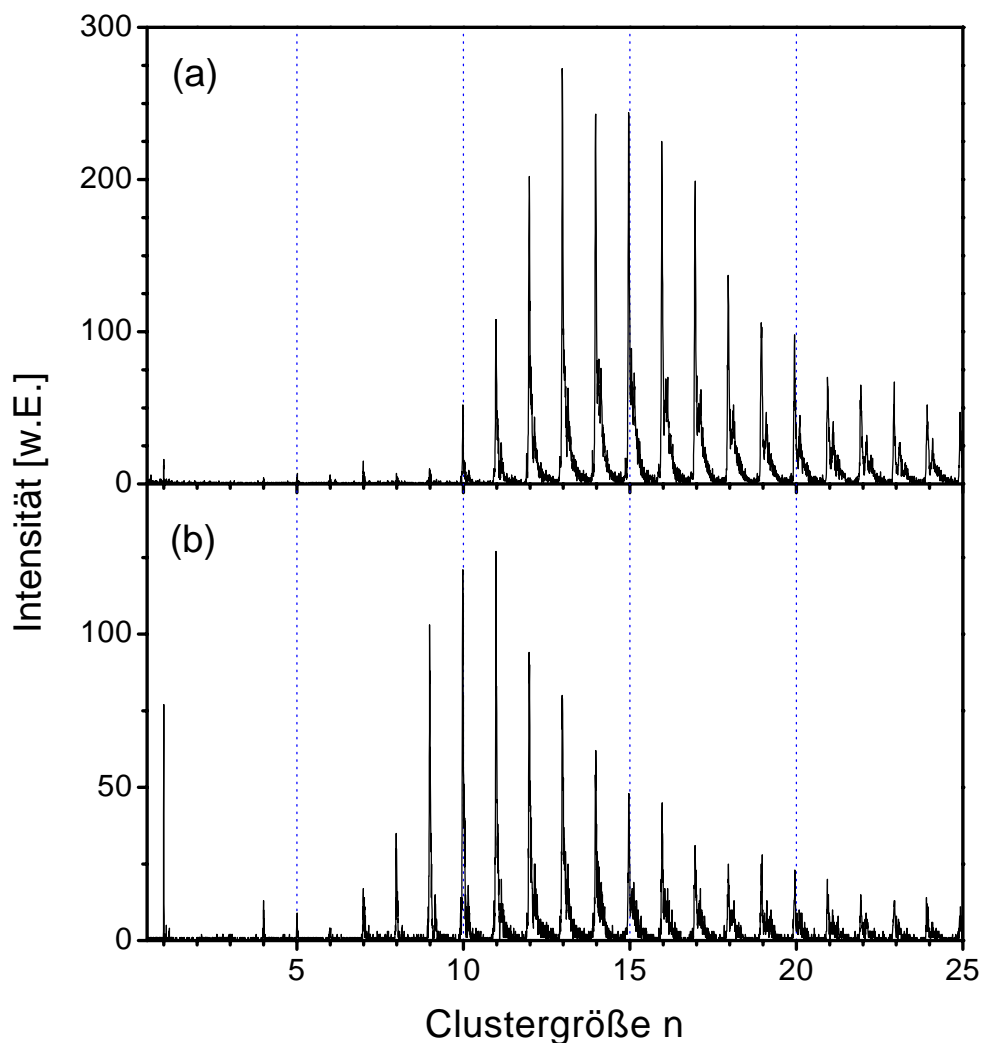


Abb. 6.1: Massenspektren von $(C_{60})_n^-$ -Clustern

(a) zu Beginn einer Meßreihe

(b) am Ende einer Meßreihe (etwa 100 Minuten später)

Vergleich der Spektren fallen deutliche Unterschiede auf; so hat sich das Maximum der Verteilung zu kleineren Clustern verschoben, und in Spektrum (b) ist eine hohe Intensität des reinen C_{60} Moleküls vorhanden, nicht jedoch in (a). Dies ergibt sich durch langsame Änderungen der Bedingungen in der Quelle, die z. B. durch Bedampfen des Ionisationsspitze und der Düse zustande kommen, sowie dadurch, daß sich der Tiegel langsam leert. Die sehr moderaten Änderungen von T und U_{SP} hingegen sind dafür nicht verantwortlich, sie wurden vielmehr vorgenommen, um diese Effekte soweit wie möglich zu kompensieren.

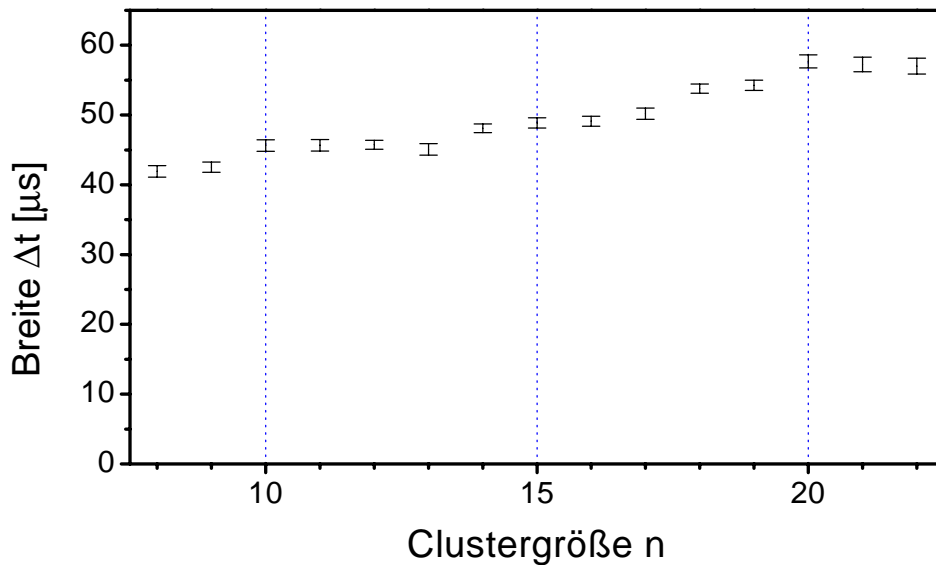


Abb. 6.2: Halbwertsbreiten der Laufzeitverteilungen Δt von $(C_{60})_n^-$ -Clustern bei der Driftspannung $U_D = 60\text{V}$

6.2.2 Fragmentation und Isomere

Um zu klären, ob die Cluster bei Eintritt in die Driftzelle fragmentieren, und ob Formisomere vorhanden waren, ist in Abb. 6.2 die Halbwertsbreite der Laufzeitverteilungen Δt für $(C_{60})_n^-$ -Cluster gezeigt. Man erkennt, daß im Rahmen der Meßfehler Δt mit zunehmender Clustergröße n langsam ansteigt. Außer bei $n = 10$ und 20 treten keine erhöhten Werte von Δt auf, aber da die Abweichungen nur geringfügig größer als die Fehlerbalken sind, könnte dies auch an der Meßgenauigkeit liegen. Bei NaCl-Clustern, die vermutlich beim Eintritt in die Driftzelle fragmentieren, waren bei den magischen Zahlen die Laufzeitverteilungen besonders breit (vgl. Kap. 5.3.2). Magische Zahlen, also Clustergrößen besonderer Stabilität, die sich durch erhöhte Intensitäten in denjenigen Massenspektren auszeichnen, bei denen die Cluster z. B. durch die Ionisation aufgeheizt wurden, finden sich für $(C_{60})_n$ im gezeigten Größenbereich bei $n = 13$ und 19 [MaZi93]. In Abb. 6.2 sind bei diesen Größen keine erhöhten Werte von Δt erkennbar, offensichtlich tritt keine Fragmentation auf; bei $n = 13$ hat Δt sogar einen Wert, der unter den benachbarten, aber auch noch im Rahmen des Meßfehles liegt. In den Massenspektren (Abb. 6.1) sind ebenfalls keine magischen Zahlen erkennbar, die auf Fragmentation hindeuten würden.

In Kap. 3.3.2 findet sich eine Abschätzung, wieviel Energie auf die in die Driftzelle eintretenden Cluster übertragen wird, siehe Gleichung (3.12). Für einen Cluster aus Kohlenstoff ergibt sich (für große Werte von n), daß bei einer Einschußenergie von 25 eV sowie mit $C \equiv 1$ eine Energie von 6.25 eV auf den Cluster übertragen wird. Auf der

anderen Seite benötigt $(C_{60})_{14}$ nur etwa 1 eV, um ein C_{60} -Molekül abzugeben¹. Selbst unter der Annahme, daß der Faktor C deutlich kleiner als 1 ist, müßte also ein großer Teil der Cluster fragmentieren.

Somit stellt sich die Frage, warum dies trotzdem nicht geschieht. Es kann erklärt werden, indem man annimmt, daß die Energie beim Stoß des $(C_{60})_n$ -Clusters mit einem Heliumatom nicht von einem einzelnen Kohlenstoffatom aufgenommen wird, sondern von einem kompletten C_{60} -Molekül. Wenn in Gleichung (3.12) anstelle der Masse eines Kohlenstoffatoms (12 amu) diejenige eines ganzen Moleküls (720 amu) eingesetzt wird, so ergibt sich, daß auf den Cluster nur eine Energie von 0.14 eV übertragen wird, die somit für Fragmentation nicht ausreicht.

Aus dem kontinuierlichen Anstieg von Δt in Abb. 6.2 mit lediglich einer Anomalie bei $n = 10$ kann außerdem geschlossen werden, daß – mit einer möglichen Ausnahme bei dieser Größe – keine Formisomere auftreten.

6.2.3 Mobilitäten der $(C_{60})_n$ Cluster

Zur Auswertung der Meßwerte ist bei diesen Clustern das „Trajektorienmodell“ zu verwenden, das in Kap. 3.4.2 beschrieben wurden, weil der Fehler des Projektionsmodells

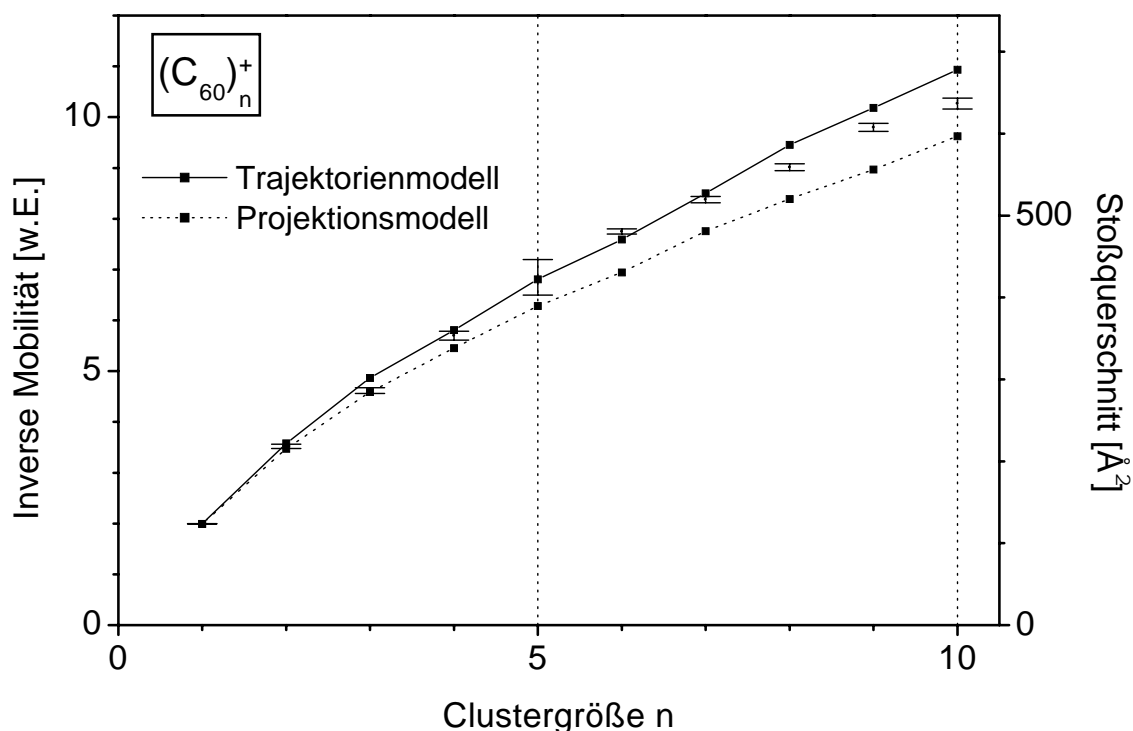


Abb. 6.3: Experimentelle inverse Mobilitäten von $(C_{60})_n^+$ Clustern; theoretische Stoßquerschnitte gemäß Projektions- und Trajektorienmodell.

¹ Die Daten stammen aus <http://brian.ch.cam.ac.uk/CCD.html>, die Rechenmethode ist in [DoWa96] beschrieben.

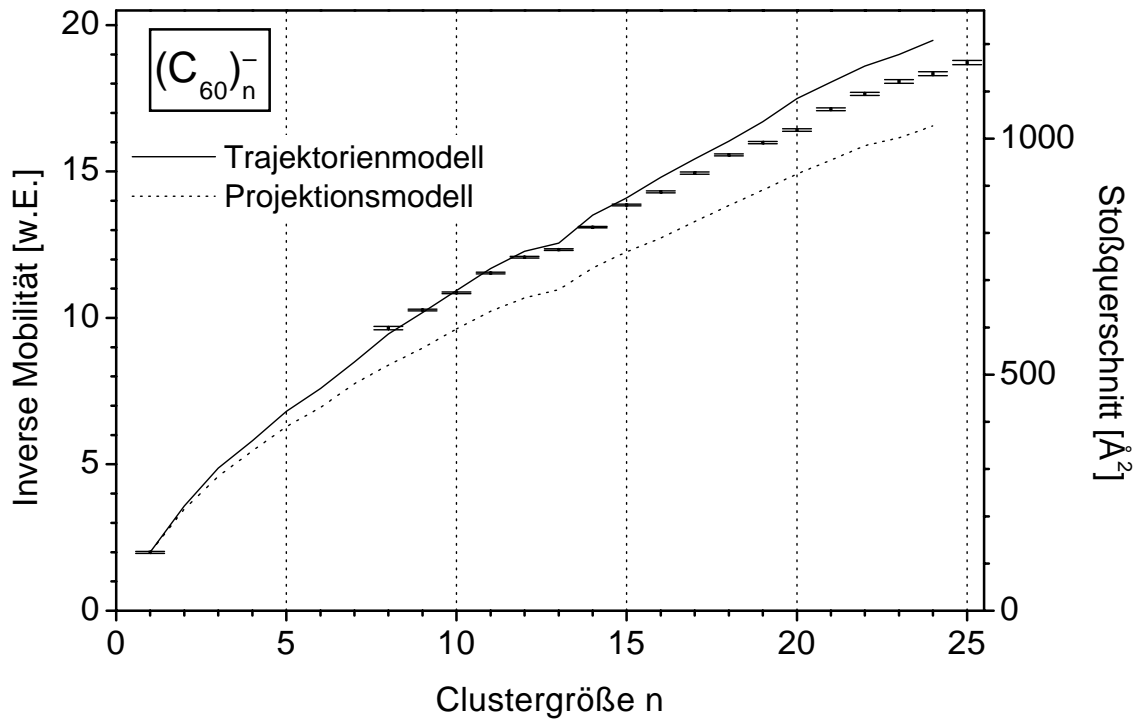


Abb. 6.4: Experimentelle inverse Mobilitäten von $(C_{60})_n^-$ Clustern; theoretische Stoßquerschnitte gemäß Projektions- und Trajektorienmodell.

z. B. für $(C_{60})_{13}$ bereits 14% beträgt und somit nicht mehr tolerierbar ist.

Die experimentell ermittelten inversen Mobilitäten von $(C_{60})_n^+$ und $(C_{60})_n^-$ Clustern sowie die theoretischen Werte sind in Abb. 6.3 und Abb. 6.4 dargestellt. Den theoretischen Werten liegen Strukturen zugrunde, die mit dem Girifalco-Potential (Glg. (6.2)) [DoWa96] ermittelt wurden. Dabei wurden die experimentellen Daten so normiert, daß die Werte für das C_{60} Molekül übereinstimmen.

In der Tat beschreibt das Trajektorienmodell die Meßdaten deutlich besser als das Projektionsmodell. Dennoch tritt für größere Cluster, und zwar bei positiven für $n \geq 8$ und bei negativen für $n \geq 14$, eine zunehmende Abweichung der experimentellen von den theoretischen Werten auf, die z. B. für $n = 25$ etwa 6% beträgt. Trotzdem liegen die Meßwerte näher an den Ergebnissen des Trajektorienmodells als an denen des anderen Modells.

Was ist die Ursache dafür? Eine denkbare Erklärung wäre, daß die Cluster beim Abbremsen auf thermische Geschwindigkeit am Anfang der Driftzelle eine nicht zu vernachlässigende Strecke zurücklegen könnten, die dann bei der Auswertung von der Länge der Driftzelle abgezogen werden müßte. Diese Strecke wird im folgenden als „Thermalisierungslänge“ bezeichnet. Sie kann wie folgt abgeschätzt werden: beim

Einschuß in die Driftzelle mit der Energie E_i beträgt die Energie des Clusters nach dem v -ten Stoß der Thermalisierung [KeBo90]

$$E_v = E_i \cdot \bar{m}^v \quad \text{mit } \bar{m} = \left(\frac{m_{\text{ion}}^2 + m_{\text{gas}}^2}{(m_{\text{ion}} + m_{\text{gas}})^2} \right). \quad (6.3)$$

Daraus folgt, daß die Zahl der Stöße v_{Th} , die nötig sind, bis E_v einen vorgegebenen Wert unterschreitet, proportional zur Clustergröße n ist (für $m_{\text{ion}} \gg m_{\text{gas}}$). Des weiteren ist der Stoßquerschnitt Q_D ungefähr proportional zum Quadrat des Clusterradius, der wiederum proportional zur dritten Wurzel der Clustergröße n ist. Damit gilt für die freie Weglänge $\lambda = 1/(N_{\text{gas}} Q_D)$ zwischen zwei Stößen:

$$\lambda \sim \frac{1}{n^{2/3}} \quad (6.4)$$

Für die Thermalisierungslänge L_{th} ergibt sich

$$L_{\text{th}} = v_{\text{th}} \cdot \lambda \sim n^{1/3}. \quad (6.5)$$

Daraus folgt für die Korrektur $\Delta(K^{-1})$, die an der inversen Mobilität vorgenommen werden müßte:

$$\Delta(K^{-1}) = K_{\text{gemessen}}^{-1} - K_{\text{wahr}}^{-1} \sim -n^{1/3} \quad (6.6)$$

Wenn man also annimmt, daß die theoretischen Werte „wahr“ sind und sich die oben genannten Unterschiede zwischen Theorie und Experiment aufgrund der Thermalisierung ergeben, dann müßte, wie beobachtet, der (unkorrigierte) experimentelle Wert unter dem theoretischen Wert liegen, und die Differenz müßte proportional zu $-n^{1/3}$ sein. Zum Vergleich ist diese Differenz in Abb. 6.5 gezeigt. Man erkennt, daß sie keinesfalls mit $-n^{1/3}$ zunimmt, eine Anpassung ergibt sogar eine Proportionalität zu $-n^{2.6}$. Offensichtlich sind also die Unterschiede zwischen Theorie und Experiment nicht durch die Vernachlässigung der Thermalisierungslänge begründbar.

Eine andere Erklärungsmöglichkeit für die Differenzen könnte ein falsch angenommener Abstand zwischen den C_{60} Molekülen sein, aufgrund von Fehlern im Potential. Der Unterschied von Experiment und Theorie von 6% kann durch einen um nur 3% kleineren C_{60} - C_{60} -Abstand hervorgerufen werden. Mit dem Girifalco-Potential erhält man z. B. einen C_{60} - C_{60} -Abstand von 10.058 Å, und mit der LDA-Methode einen von 10.03 Å [PaRa97].

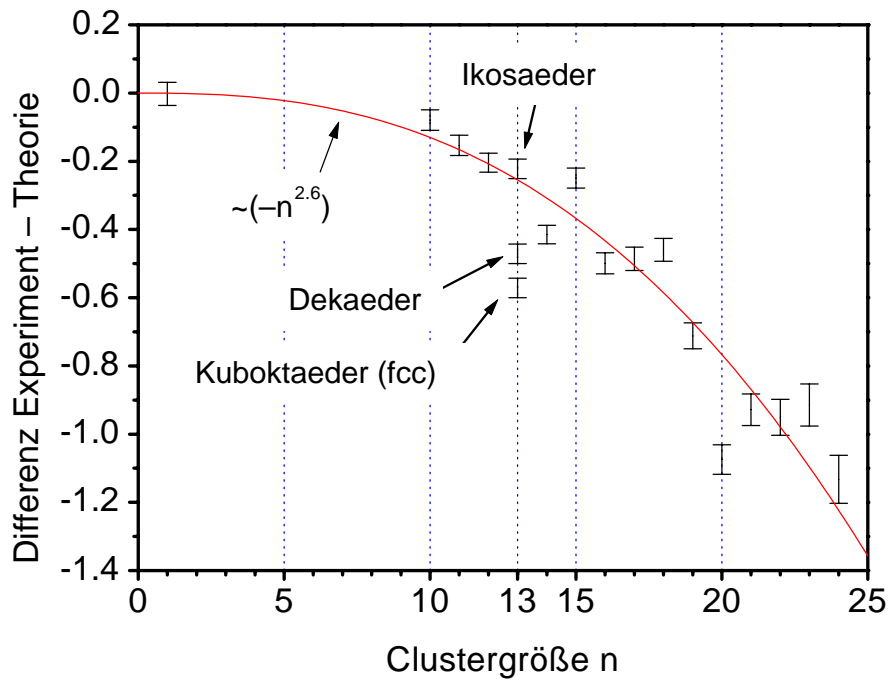


Abb. 6.5: Differenz $\Delta(K^{-1})$ von experimentellen und theoretischen Werten für K^{-1} bei $(C_{60})_n^-$ Clustern; für $n = 13$ sind die Differenzen sowohl für eine angenommene ikosaedrische als auch eine dekaedrische Struktur dargestellt.

Für das Dimer wurde mittels hochauflösender Mobilitätsmessungen der Abstand zu 9.2 \AA bestimmt [ShJa97]. Allerdings muß davon ausgegangen werden, daß in diesem Fall die beiden C_{60} -Moleküle *chemisch* gebunden sind, wobei jeweils 2 Kohlenstoffatome pro Molekül miteinander verbunden sind [StSc93]. Die chemische Bindung führt gegenüber der reinen van-der-Waals-Bindung zu einem deutlich verkürzten Molekülabstand. Im genannten Experiment wurden das C_{60} in der Clusterquelle mit einem Laser verdampft. Bei den dabei entstehenden hohen Temperaturen tritt mit hoher Wahrscheinlichkeit eine chemische Reaktion der Moleküle untereinander auf, nicht jedoch im hier beschriebenen Experiment mit einer Gasaggregationsquelle, in der das C_{60} in einem konventionellen Ofentiegel bei 560°C verdampft wurde. Daher ist der genannte Abstand von 9.2 \AA für die hier untersuchten Cluster sicher nicht zutreffend.

In den diversen Theorien wird immer nur von *neutralen* Clustern ausgegangen, während im Experiment geladene untersucht wurden. Der Ladungszustand kann für den Abstand der C_{60} Moleküle von großer Bedeutung sein, zum einen, weil ein negativ geladenes Molekül einen größeren und ein positives einen kleineren Radius als ein neutrales hätte, und zum anderen, weil durch die Ladung andere Moleküle aufgrund der elektrischen Polarisation stärker angezogen werden. Für ersteres spricht, daß die Differenzen für positive Cluster bei kleineren Größen auftreten als für negative.

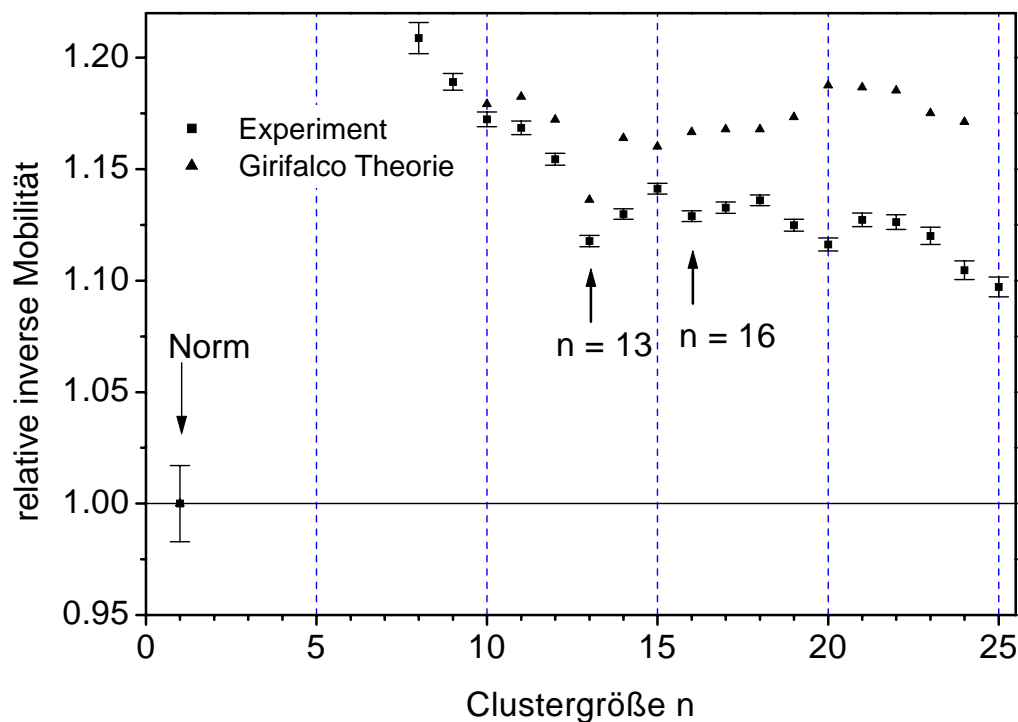


Abb. 6.6: Relative inverse Mobilitäten von $(C_{60})_n^-$ -Clustern, normiert auf $(C_{60})^-$, sowie die theoretischen Werte für Strukturen, die mit dem Girifalco-Potential berechnet wurden.

Auf der anderen Seite ist jedoch zu erwarten, daß Effekte aufgrund von Ladung eher bei kleineren Clustern auftreten als bei großen. Wie oben erwähnt müßte zur Erklärung der Differenzen der Abstand *aller* C_{60} -Moleküle um 3% kleiner sein, und dies ist bei kleinen Clustern wahrscheinlicher als bei großen.

6.3 Strukturen der kleinen Fullerencluster

Der direkte Vergleich von Meßdaten und Theoriewerten ist also zumindest für die etwas größeren Cluster nicht möglich. Dennoch können Informationen über die Strukturen dieser Cluster gewonnen werden, indem die relativen inversen Mobilitäten betrachtet werden. Diese erhält man, indem die inversen Mobilitäten durch $n^{2/3}$ dividiert und auf den Wert des C_{60} Moleküls normiert werden.

Das Ergebnis für $(C_{60})_n^-$ -Cluster ist in Abb. 6.6 gezeigt. Man erkennt, daß die relativen inversen Mobilitäten der Cluster deutlich über dem Wert 1 liegen. Dies liegt daran, daß bei der Berechnung die Korrekturen, die wegen der Mehrfachstreuung nötig sind, in diesem einfachen Modell nicht berücksichtigt werden.

Wie bei den Salzclustern erwähnt, zeichnen sich kompakte Strukturen durch kleine relative inverse Mobilitäten aus. Solche Minima sind in Abb. 6.6 bei $n = 13, 16$ und 20 zu erkennen. Rechnungen ergeben, daß $(C_{60})_{13}$ die Form eines Ikosaeders haben sollte, also

eine sehr kompakte Struktur. Damit ist das Minimum bei $n = 13$ zu erklären. Auf der anderen Seite sind für diese Größe auch Cluster in Form eines Dekaeders oder eines Kuboktaeders (der einen Ausschnitt aus dem fcc-Gitter darstellt) möglich, die ebenfalls sehr kompakt sind. Aufgrund der oben beschriebenen Abweichung zwischen theoretischen und experimentellen Werten der Mobilitäten ist eine endgültige Aussage darüber, welche dieser Strukturen tatsächlich auftritt, nicht ohne weiteres möglich. Deshalb wurde in Abb. 6.5 für $n = 13$ sowohl die Differenz für eine ikosaedrische als auch für eine dekaedrische und kuboktaedrische (fcc) Form eingezeichnet. Offensichtlich reiht sich die Differenz für den Ikosaeder in den Trend der Werte für die benachbarten Clustergrößen ein, während diejenige des Dekaeders deutlich darunter liegt. Dies ist also ein deutliches Indiz dafür, daß dieser Cluster wirklich die Form eines Ikosaeders annimmt, wie es auch von den Theorien vorgeschlagen wird.

Das schwache Minimum bei $n = 16$ kann durch die Theorie nicht erklärt werden. Weder bei ikosaedrischem noch bei dekaedrischem oder fcc-Wachstum tritt bei dieser Größe eine besonders kompakte Form auf. Auch massenspektrometrische Untersuchungen [MaZi93] zeigen hier keine Besonderheiten, allerdings wurden dort nicht Anionen, sondern Kationen untersucht. (Wie aber in Kap. 5 am Beispiel $(\text{Cs}_{33}\text{Cl}_{32})^+$ angemerkt wurde, muß ein kompakter Cluster nicht notwendigerweise bei einer magischen Zahl auftreten). Eine mögliche Struktur hierfür wäre ein zentrales C_{60} -Molekül, das von 15 weiteren Molekülen umgeben ist. Beim Ikosaeder ($n = 13$) wird das zentrale Molekül komprimiert, während bei der genannten Struktur in der Mitte mehr Platz als nötig zur Verfügung steht, die Bindungen an die Oberflächenatome also gestreckt sind. Daher ist diese Struktur nur dann bevorzugt, wenn die abstoßende Wechselwirkung schwach und die anziehende langreichweitig ist, wie Rechnungen mit einem Potential mit variabler Reichweite ergeben haben [DoBe95]. Für C_{60} -Cluster ist dies eigentlich nicht der Fall, es ist im Vergleich mit Atomen schwer komprimierbar und die attraktive Wechselwirkung hat nur eine kurze Reichweite. Andererseits könnte sich bei den $(\text{C}_{60})_{16}^-$ -Clustern die negative Ladung auf dem zentralen Molekül befinden, so daß dessen Radius vergrößert wäre. Dies könnte zu einer ähnlichen Struktur wie der beschriebenen führen. Diese wäre aufgrund der Kugelform relativ kompakt mit einer inversen Mobilität, wie sie beobachtet wird.

Bei ikosaedrischem Wachstum ist für $n = 19$ eine besonders kompakte Struktur zu erwarten, nämlich ein Ikosaeder mit einer „Kappe“ aus weiteren sechs Molekülen. In der Tat ist die relative inverse Mobilität von $(\text{C}_{60})_{19}^-$ kleiner als diejenige bei $n = 18$, aber das Minimum tritt erst bei $(\text{C}_{60})_{20}^-$ auf. Dafür liefern die oben beschriebenen Theorien keine Erklärung. Weder bei ikosaedrischem, noch bei dekaedrischem oder fcc-Wachstum ist dieser Cluster besonders kompakt. Lediglich bei Strukturen, die bei einem langreichweitigen Wechselwirkungspotential mit schwachem repulsiven Anteil stabil sind,

ist hier eine kompakte Form denkbar [DoBe95]. Es gilt ebenfalls das für $(C_{60})_{16}^-$ gesagte: dies ist nur durch einen starken Einfluß der zusätzlichen Ladung möglich.

Einen weiteren Cluster, der bei ikosaedrischem Wachstum eine hohe Stabilität hat, ist $(C_{60})_{23}$. Dieser tritt als magische Zahl in Massenspektren auf [MaZi93], allerdings bei Kationen. Für $(C_{60})_{23}^-$ findet man jedoch kein Minimum der relativen inversen Mobilität. Vielmehr fällt diese bis mindestens $n = 25$ ab. Bei noch größeren Clustern war die Intensität zur Bestimmung der Mobilitäten zu gering. Um das nächste Minimum zu finden, müssen also weitergehende Messungen an größeren Clustern durchgeführt werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß trotz der Unsicherheiten sowohl in den experimentellen Daten als auch in den verschiedenen Theorien bestätigt werden konnte, daß $(C_{60})_{13}^-$ die Form eines Ikosaeders annimmt. Um den Übergang von ikosaedrischem Wachstum über dekaedrisches zur Festkörperstruktur zu finden, sind jedoch weitere Messungen nötig. Parallel dazu müssen Theorien entwickelt werden, die die Ladung des Clusters mitberücksichtigen.

7 Ausblick

Mit der beschriebenen Apparatur sind nun weitere Experimente zur Geometrie kleiner Cluster möglich. Einige interessante Fragestellungen sollen hier kurz erwähnt werden.

Wie beschrieben tritt beim CsCl-Festkörper bei 469°C ein Phasenübergang auf, die CsCl-Gitterstruktur wandelt sich in die Kochsalzstruktur um. Was geschieht jedoch bei den Clustern? Auch hier dürfte ein Übergang stattfinden, aber sicher bei einer anderen Temperatur: Generell sind Übergangstemperaturen aufgrund der endlichen Größe und des Einflusses der Oberfläche beim Cluster von denen des Festkörpers stark verschieden, wie etwa beim Phasenübergang fest – flüssig [SchHa97]. Die Übergangstemperatur der kleinen CsX-Cluster kann mit Mobilitätsmessungen bestimmt werden, indem die Temperatur des Driftgases variiert wird. Dazu muß an der Driftzelle eine Heizung angebracht werden.

Die CsCl-Struktur ist für $(\text{Cs}_{33}\text{Cl}_{32})^+$ auch deshalb bevorzugt, weil eine NaCl-Struktur dieser Größe nur mit „Gitterfehlern“ möglich ist. Es ist daher durchaus denkbar, daß auch Substanzen, die im Festkörper die NaCl-Struktur haben, bei $n = 33$ ebenfalls den CsCl-artigen rhombischen Dodekaeder bilden, ähnlich wie CsCl-Cluster bei vielen Größen NaCl-ähnliche Strukturen haben. Die Mobilitätsmessungen haben jedoch ergeben, daß dies zumindest für NaI bei $n = 33$ nicht der Fall ist. Welche Substanzen kommen sonst dafür in Frage? Dies wären zum einen solche, bei denen die Radien der beiden beteiligten Ionensorten möglichst gleich groß sind, wie bei CsF ($r_{\text{F}}/r_{\text{Cs}} = 0.80$) oder den Rubidiumsalzen (z. B. $r_{\text{Rb}}/r_{\text{Cl}} = 0.82$), außer RbI ($r_{\text{Rb}}/r_{\text{I}} = 0.69$). Zum anderen müßten die beteiligten Ionen besonders hohe Polarisierbarkeiten haben, falls tatsächlich die van-der-Waals-Wechselwirkung von entscheidender Bedeutung ist. Besonders hohe Polarisierbarkeiten haben die Alkaliionen Rubidium ($\alpha_{\text{Rb}} = 1.40 \text{ \AA}^3$) und Cäsium ($\alpha_{\text{Cs}} = 2.44 \text{ \AA}^3$), und bis auf Fluor ($\alpha_{\text{F}} = 1.10 \text{ \AA}^3$) alle Halogenidionen, wobei die des Iods am größten ist ($\alpha_{\text{I}} = 7.15 \text{ \AA}^3$). Gegenstand von weiteren Experimenten sollten daher insbesondere die Rubidiumsalze RbCl und RbBr, aber auch RbI und CsF sein. Damit könnten dann auch die Einflüsse der Ionenradien und der van-der-Waals-Wechselwirkung genauer untersucht werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden geladene $(\text{C}_{60})_n$ -Cluster mit $n \leq 20$ betrachtet. Die bestehenden Theorien können zwar die hohe Intensität des $(\text{C}_{60})_{13}$ erklären, aber weder die magischen Zahlen größerer Cluster noch die Ergebnisse der Mobilitätsmessungen an diesen. Deshalb müssen die Theorien erweitert werden, z. B. indem die Ladung der Cluster und die Polarisierbarkeit der C_{60} -Moleküle berücksichtigt wird. Die Messung der Mobilitäten von noch größeren Clustern könnte dazu einen wertvollen Beitrag leisten.

Für Experimente an Clustern, die leicht fragmentieren, wie NaCl, wird in anderen Experimenten ([KeBo90], [Jarr95]) neben der Massenbestimmung der aus der Driftzelle ausgetretenen Ionen auch eine Massenselektion vor der Zelle durchgeführt. Die bei den genannten Apparaturen dazu verwendeten Quadrupolspektrometer oder magnetischen

Sektorfeld-Massenspektrometer haben jedoch den Nachteil, daß die Masse der Ionen, die untersucht werden können, auf einige tausend atomare Masseneinheiten limitiert ist. Deshalb wurde für die hier beschriebenen Experimente ein Aufbau mit einem Flugzeitmassenspektrometer verwendet und auf die Massenselektion vor der Driftzelle verzichtet. Man kann jedoch den Effekt ausschließen, der durch Fragmentation zustandekommt, indem der Clusterstrahl nicht *vor* der Driftzelle gepulst wird, sondern erst nach dem Abbremsvorgang *in* der Driftzelle. Dazu können z. B. gemäß [KaSh93] zwei parallele Gitter 5 – 10 mm hinter der Eintrittsöffnung in die Driftzelle eingebaut werden, von denen das erste auf einer höheren Spannung liegt, die zum Startzeitpunkt der Drift kurz abgeschaltet wird, so daß kurzzeitig Ionen passieren können. Fragmentation während des Abbremsens würde dann die Messung nicht mehr beeinflussen. Allerdings hat dies eine Verringerung der Intensität zur Folge, da die Driftzelle verlängert werden muß.

Eine ganz andere Anwendung für Mobilitätsmessungen, die in Zukunft eine wichtige Rolle spielen kann, ist die Untersuchung von Proteinen und anderen großen Biomolekülen. In den bisher dazu verwendeten Geräten, die zum Teil kommerziell erhältlich sind, werden die Moleküle mit der sog. Elektrospray-Methode ionisiert, mit einem Quadrupolmassenspektrometer gefiltert, durch eine Driftzelle gezogen und mit einem zweiten Quadrupolmassenspektrometer analysiert [ClJa95], [ChDo97]. Auch bei diesem ergibt sich das Problem, daß der Massenbereich durch die Quadrupolmassenspektrometer eingeschränkt ist. Man behilft sich dadurch, daß die Ionen vielfach geladen werden (z. B. sieben- bis zwanzigfach im Fall des etwa 12400 amu schweren „Cytochrom c“ [ChDo97, Fig. 5]). Der Nachteil dabei ist, daß die Ionen aufgrund der hohen Ladung eine andere Struktur bilden als im ein- bis dreifach geladenen Zustand, in dem sie im lebenden Organismus vorkommen. Daher wäre auch hier der Einsatz eines Flugzeitmassenspektrometers sinnvoll.

Literaturverzeichnis

- [AgAl98] A. Aguado, A. Ayuela, J. M. López, J. A. Alonso;
Phys. Rev. B 58 (1998) 9972
- [AsMe76] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin: „Solid State Physics“;
Saunders College, Philadelphia, 1976
- [BaCa82] T. M. Barlak, J. R. Wyatt, R. J. Colton, J. J. DeCorpo, J. E. Campana;
J. Am Chem. Soc. 104 (1982) 1212
- [BoSc94] L. D. Book, C. Xu, G. E. Scuseria;
Chem. Phys. Lett. 222 (1994) 281
- [ChEb93] Chia-Yen Cha, G. Ganteför, W. Eberhard;
J. Chem. Phys. 99 (1993) 6308
- [CaGr84] J. E. Campana, R. J. Colton, J. R. Wyatt, R. H. Bateman, B. N. Green;
Appl. Spectros. 38 (1984) 430
- [ChDo97] Y.-L. Chen, B. A. Collings, D. J. Douglas;
J. Am. Soc. Mass Spectrom. 8 (1997) 681
- [Clem85] K. Clemenger; Phys. Rev. B 32 (1985) 1359
- [ClJa95] D. E. Clemmer, R. R. Hudgins, M. F. Jarrold;
J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 10141
- [deHe93] W. A. de Heer; Rev. Mod. Phys. 65 (1993) 611
- [DeHo95] D. M. Deaven, K. M. Ho; Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 288
- [DiMa85] J. Diefenbach, T. P. Martin; J. Chem. Phys. 83 (1985) 4585
- [DoBe95] J. P. K. Doye, D. J. Wales, R. S. Berry;
J. Chem. Phys. 103 (1995) 4234
- [DoWa96] J. P. K. Doye, D. J. Wales; Chem. Phys. Lett. 262 (1996) 167
- [DoWa97] J. P. K. Doye, A. Dullweber, D. J. Wales;
Chem. Phys. Lett. 269 (1997) 408
- [DoWa99] J. P. K. Doye, D. J. Wales; Phys. Rev. B 59 (1999) 2292
- [DuJa97] P. Dugourd, R. R. Hudgins, M. F. Jarrold;
Chem. Phys. Lett. 267 (1997) 186
- [EcRe81] O. Echt, K. Sattler, E. Recknagel; Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 1121
- [Eins05] A. Einstein; Ann. Phys. Leipzig; 17 (1905) 549
- [Ekar84] W. Ekardt; Phys. Rev. Lett. 52 (1984) 1925
- [ElMa78] H. W. Ellis, E. W. McDaniel, D. L. Albritton, L. A. Viehland, S. L. Lin, E.
A. Mason; At. Data Nucl. Data Tables 22 (1978) 179
- [ElMa84] H. W. Ellis, M. G. Thackston, E. W. McDaniel, E. A. Mason;
At. Data Nucl. Data Tables 31 (1984) 113
- [EIVi76] H. W. Ellis, R. Y. Pai, E. W. McDaniel, E. A. Mason, L. A. Viehland;
At. Data Nucl. Data Tables 17 (1976) 177

- [FaBl99] F. K. Fatemi, D. J. Fatemi, L. A. Bloomfield;
J. Chem. Phys. 110 (1999) 5100
- [GaGa97] J. García-Rodeja, C. Rey, L. J. Gallego; Phys. Rev. B 56 (1997) 6466
- [GiLa56] L. A. Girifalco, R. A. Lad; J. Chem. Phys. 25 (1956) 693
- [Giri92] L. A. Girifalco; J. Phys. Chem. 96 (1992) 858
- [Habe94] H. Haberland (Ed.): „Clusters of Atoms and Molecules“;
Springer Verlag, Heidelberg, 1994
- [HeBo93] G. v. Helden, M.-T. Hsu, N. Gotts, M. T. Bowers;
J. Phys. Chem. 97 (1993) 8182
- [HiBi67] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird: „Molecular Theory of Gases
and Liquids“; Wiley, New York (1967)
- [HoWh95] M. L. Homer, F. E. Livingston, R. L. Whetten;
J. Phys. Chem. 99 (1995) 7604
- [HuEl66] L. G. H. Huxley, R. W. Crompton, M. T. Elford;
Brit. J. Appl. Phys. 17 (1966) 1237
- [HuJa97] R. R. Hudgins, P. Dugourd, J. M Tenenbaum, M. F. Jarrold;
Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 4213
- [JaBo93] M. F. Jarrold, J. E. Bower; J. Chem. Phys. 98 (1993) 2399
- [JaCo91] M. F. Jarrold, V. A. Constant; Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 2994
- [JaHo91] M. F. Jarrold, E. C. Honea; J. Phys. Chem. 95 (1991) 9181
- [Jarr95] M. F. Jarrold; J. Phys. Chem. 99 (1995) 11
- [JeRe92] T. Jerger, D. Kreisle, E. Recknagel; Jahresbericht Nukleare
Festkörperphysik, Konstanz, Germany (1992) S. 98
- [KaSh93] Z. Karpas, G. A. Eiceman, R. G. Ewing, A. Algom, R. Avida, M. Friedman,
A. Matmor, O. Shahal;
Int. J. Mass Spectrom. Ion. Processes 127 (1993) 95
- [KeBo90] P. R. Kemper, M. T. Bowers;
J. Am. Soc. Mass. Spectrom. 1 (1990) 197
- [KnCo84] W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou,
M. L. Cohen; Phys. Rev. Lett. 52 (1984) 2141
- [LeJa99] J. Lermé, P. Dugourd, R. R. Hudgins, M. F. Jarrold;
Chem. Phys. Lett 304 (1999) 19
- [Lili98] A. Lilienthal: „Strukturuntersuchungen an $(C_{60})_n^+$ -Clustern mit der Methode
der Gasphasen-Ionenchromatographie“;
Diplomarbeit, Universität Konstanz (1998)
- [Löbl87] Demokrit, de gen. et corr. 316a 14–316b 18; zitiert in:
R. Löbl: „Demokrits Atomphysik“;
Wiss. Buchges., Darmstadt (1987)

- [LuPu90] V. Luaña, L. Pueyo; *Phys. Rev. B* 41 (1990) 3800
- [LuWa99] Y.-H. Luo, J. Zhao, S. Qiu, G. Wang; *Phys. Rev. B* 59 (1999) 14903
- [MaBo97] M. Maier-Borst: „Strukturbestimmung kleiner Cluster mittels Gasphasen-Ionenchromatographie“;
Dissertation, Konstanz, Germany (1997)
- [MaKr97] M. Maier-Borst, P. Löffler, J. Petry, D. Kreisler;
Z. Phys. D 40 (1997) 476
- [MaMD88] E. A. Mason, E. W. McDaniel: „Transport Properties of Ions in Gases“;
Wiley, New York (1988)
- [MaPa99] M. Maier-Borst, D. B. Cameron, M. Rokni, J. H. Parks; *Phys. Rev. A* 59 (1999) R3162
- [Mart78] T. P. Martin; *J. Chem. Phys.* 69 (1978) 2036
- [Mart80] T. P. Martin; *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 3506
- [Mart83] T. P. Martin, *Phys. Rep.* 95 (1983) 167
- [Mart96] T. P. Martin; *Phys. Rep.* 273 (1996) 199
- [MaZa73] B. A. Mamyrin, V. I. Karataev, D. V. Shmikk, V. A. Zagulin;
Sov. Phys.-JETP 37 (1973) 45
- [MaZi93] T. P. Martin, U. Näher, H. Schaber, U. Zimmermann;
Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 3079
- [MeWo51] J. W. Menary, A. R. Ubbelohde, F. R. S., I. Woodward;
Proc. Roy. Soc. A 208 (1951) 158
- [MoMo84] P. A. Montano, W. Schluze, B. Tesche, G. K. Shenoy, T. I Morrison
Phys. Rev. B 30 (1984) 672
- [NoMö99] C. Nowak, C. Rienecker, A. Kolmakov, J. O. Löfken, F. Picucci,
M. Riedler, A. V. Soldatov, M. Wolff, T. Möller;
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 101–103 (1999) 199
- [Nort87] J. A. Northby; *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 6166
- [PaRa97] J. M. Pacheco, J. P. Prates Ramalho; *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 3873
- [Pfla86] R. Pflaum: „Elektronenstoionisation und Multiphotonionisation zur
massenspektrometrischen Untersuchung ionischer Cluster“;
Dissertation, Konstanz, Germany (1986)
- [PfRe85] R. Pflaum, P. Pfau, K. Sattler, E. Recknagel; *Surf. Sci.* 156 (1985) 165
- [PhBI91] N. G. Phillips, C. W. S. Conover, L. A. Bloomfield;
J. Chem. Phys. 94 (1991) 4980
- [Ritt51] E. S. Rittner; *J. Chem. Phys.* 19 (1951) 1030
- [SaAt78] M. J. L. Sangster, R. M. Atwood; *J. Phys. C* 11 (1978) 1541
- [SaRe80] K. Sattler, J. Mühlbach, E. Recknagel; *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 821

-
- [ScHa97] M. Schmidt, R. Kusche, W. Kronmüller, B. v. Issendorff, H. Haberland;
Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 99
- [ScLa87] D. Scharf, J. Jortner, U. Landman; J. Chem. Phys. 87 (1987) 2716
- [ShAg84] J. Shanker, G. G. Agrawal; phys. stat. sol. (b) 123 (1984) 11
- [ShJa96] A. A. Shvartsburg, M. F. Jarrold; Chem. Phys. Lett. 261 (1996) 86
- [ShJa97] A. A. Shvartsburg, R. R. Hudgins, P. Dudourd, M. F. Jarrold;
J. Phys. Chem. 101 (1997) 1684
- [Stre94] R. Strehle: „Bau und Charakterisierung einer Gasaggregationsquelle zur
Clustererzeugung“; Diplomarbeit, Universität Konstanz (1994)
- [StSc93] D. L. Strout, R. L. Murry, C. Xu, W. C. Eckhoff, G. K. Odom, G. E.
Scuseria; Chem. Phys. Lett. 214 (1993) 576
- [TwBl90] Y. J. Two, C. W. S. Conover, Y. A. Yang, L. A. Bloomfield;
Phys. Rev. B 42 (1990) 5306
- [UgDe91] E. Uggerud, P. J. Derrick; J. Phys. Chem. 95 (1991) 1430
- [VaKa89] Z. Vager, R. Naaman, E. P. Kanter; Sci. 244 (1989) 426
- [WeHa76] D. O. Welch, O. W. Lazareth, G. J. Dienes, R. D. Hatcher;
J. Chem. Phys. 64 (1976) 825
- [WiMc55] W. C. Wiley, I. H. McLaren; Rev. Sci. Instrum. 26 (1955) 1150
- [YaBl89] Y. A. Yang, C. W. S. Conover, L. A. Bloomfield;
Chem. Phys. Lett. 158 (1989) 279
- [ZeLe97] S. Zelenka: „Untersuchungen zur Struktur kleiner Cluster“;
Diplomarbeit, Universität Konstanz (1997)
- [Zema77] H. D. Zeman; Rev. Sci. Instrum. 48 (1977) 1070

Danksagung

Zuallererst bedanke ich mich bei meinem Betreuer Dietmar Kreisle, für die Aufnahme in die Clustergruppe, eine tolle Arbeitsatmosphäre, anregende und hilfreiche Diskussionen (auch am Wochenende in seiner Freizeit!) sowie für die Versorgung mit Informationen und Literatur über lineare mobile Ketten und deren Modelle im Maßstab 1:220.

Vielen Dank auch an meinen „Doktor-Großvater“ Prof. em. Recknagel, der sich ohne Zögern als Gutachter zur Verfügung gestellt hat.

Bedanken möchte ich mich auch bei Prof. Gerd Ganteför für die Übernahme in seine Arbeitsgruppe sowie die Fortsetzung der Finanzierung meiner Arbeitsstelle.

Der Laborraum und das Büro gehören eigentlich zum Lehrstuhlbereich von Prof. Maret. Vielen Dank dafür, daß ich diese Räume nutzen durfte!

Diese Arbeit wäre nicht möglich gewesen ohne die Mitarbeiter am Experiment, namentlich Mathias Maier-Borst, der mir den Spaß an der Clusterei beigebracht hat, sowie die Diplomanden Stefan Zelenka und Achim Lilienthal. Vielen Dank!

Wie viele kleine und große Fehler (mehr) hätte diese Arbeit wohl, wäre sie nicht von Michael Dalmer, Eva Oettinger und Claudia Weinzierl korrekturgelesen worden? Euch dreien besten Dank!

Für die professionelle Anfertigung großer Teile der Apparatur, sowie für die schnelle Durchführung vieler kleiner, aber wichtiger Reparaturen bedanke ich mich bei den wissenschaftlichen Werkstätten.

Bei Manfred Deicher bedanke ich mich für viele Hilfen bei der Computerei, insbesondere für das Besorgen der aktuellsten Software-Updates. Ohne ihn würde ich mich immer noch mit „Steinzeit“-Versionen ablagen.

Dank für eine lockere Büro-Atmosphäre gilt meinen „Mitbewohnern“ Alenka Mertelj, Rainer Merk, Rainer Müller und Michael Sebastian; sowie dem Land Baden-Württemberg für die Finanzierung der interessanten und nie langweiligen Animationen vor dem Fenster (Baustelle!).

Allen Mitgliedern und Ehemaligen der Cluster-AG sowie allen auf P10 danke ich für vielfältige Hilfe, anregende Diskussionen und die angenehme Atmosphäre bei Kaffee oder Tee. Insbesondere seien hier die Wissenschaftler und Angestellten, namentlich Prof. Schatz, Prof. i. R. Weber, Renate Beck, Christiane Bustamante, Gisela „Gisi“ Froböse, Herr Froböse, Frau Lax, Christof Niedermayer und Herr Möbius genannt.

Ganz herzlich bedanke ich mich bei Michael „Herr Doktor Dalmer“ für seine Freundschaft und Hilfsbereitschaft in allen Situationen, für viele frohe Stunden, ausgezeichnete Bewirtung und angeregte Diskussionen über Gott und die Welt, Politik und Physik.

Schließlich: eine Aufzählung dessen, was meine Eltern und „mein Schatz“ Claudia für mich getan haben, würde diesen Rahmen sprengen, daher einfach nur: Danke!