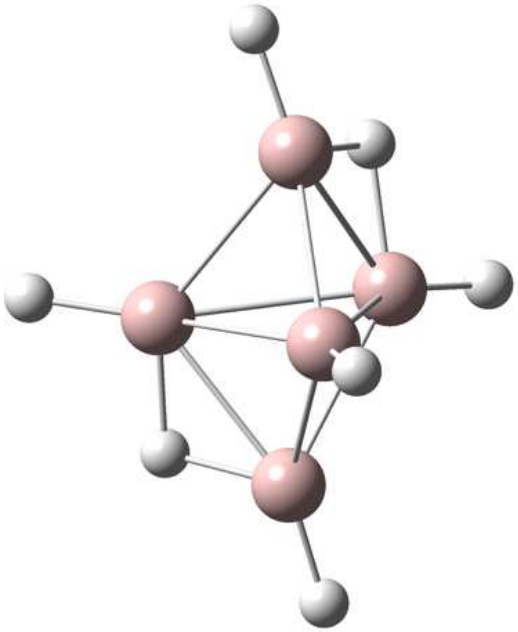
Neue Nanomaterialien zur Wasserstoffspeicherung:

Eine neue Klasse von Aluminiumhydriden



Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

an der Universität Konstanz
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Sektion
Fachbereich Physik

vorgelegt von

Jörn Cordes

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Februar 2009
Referent: Prof. Dr. Gerd Ganteför
Referent: Prof. Dr. Paul Leiderer

Konstanzer Online-Publikations-System (KOPS)
URN: http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:bsz:352-opus-82070
URL: http://kops.ub.uni-konstanz.de/volltexte/2009/8207/

Titelbild: Berechnete Struktur des Al_4H_6 Clusters [1].

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis **5**

1. Einleitung und Motivation **1**

2. Stand der Forschung **5**
2.1. Aluminiumcluster 5
2.1.1. Elektronische und geometrische Struktur 5
2.1.2. Der Al_{13}^{-} Cluster 7
2.1.3. Al_{13} als Superatom 7
2.2. Aluminium-Wasserstoff-Cluster 10
2.2.1. Alan und Dialan 10
2.2.2. Kleine Aluminiumhydridcluster 14
2.2.3. $Al_{13}H$ 15
2.3. Borane 18

3. Methoden und Modelle **23**
3.1. Magische Cluster 25
3.1.1. Geometrisch magische Cluster 26
3.1.2. Elektronisch magische Cluster 26
3.2. Clusterquelle "PACIS" 30
3.3. Massenspektroskopie 33
3.4. Photoelektronenspektroskopie 35
3.4.1. Einteilchenbild 37
3.4.2. Quantenmechanisches Bild 39
3.4.3. Photoelektronenspektrometer 42
3.5. PSEPT und Wade's Rules 44
3.5.1. Entwicklung und Anwendung 44
3.5.2. Der Sonderfall $n = 4$ 50
3.6. Dichtefunktionaltheorie 51

4. Ergebnisse und Diskussion **55**
4.1. Closo-Alane: Al_nH_{n+2} $(5 \leq n \leq 8)$ 59
4.1.1. Pentaalan $(n + 2 = 7)$: Al_5H_7 59
4.1.2. Hexaalan $(n + 2 = 8)$: Al_6H_8 60
4.1.3. Heptaalan $(n + 2 = 9)$: Al_7H_9 64
4.1.4. Octaalan $(n + 2 = 10)$: Al_8H_{10} 65

4.1.5. Analogie zwischen $Al_nH_n^{2-}$ und $B_nH_n^{2-}$ 66
4.2. $Al_4H_m^-$ 69
4.2.1. Tetraalan (m = 4): Al_4H_4 70
4.2.2. Tetraalan (m = 6): Al_4H_6 72

5. Ausblick **77**

6. Zusammenfassung **81**

A. Photoelektronenspektren **83**

B. Publikationsliste **89**

Literaturverzeichnis **91**

Danksagung **101**

Abbildungsverzeichnis

1.1. Schmelztemperatur von Na-Clustern 2

2.1. Massenspektrum von Al-Cluster-Kationen 6
2.2. Struktur kleiner Aluminiumcluster 8
2.3. Struktur von Al_{23} und Al_{29} 9
2.4. Struktur des Al_{13}^- Clusters 10
2.5. Massenspektrum von Al_n^- Clustern und O_2 11
2.6. Al_{13} als Superatom 12
2.7. Einheitszelle des α -AlH_3 12
2.8. Struktur des Dialans 14
2.9. Struktur des $Al_{13}H$ Clusters 16
2.10. Die 3 Adsorptionsplätze des $Al_{13}H$ 17
2.11. Struktur des $Al_{13}H_{42}$ Clusters 18
2.12. Struktur des $Al_{12}H_{12}$ Clusters 19
2.13. Struktur des Diborans 20
2.14. Struktur des Pentaborans 20
2.15. Strukturen einiger Borane 22

3.1. Übersicht des Versuchsaufbaus 25
3.2. Die Mackayschen Ikosaeder 26
3.3. Strukturen des Au_6 Clusters und des C_{60} Fullerens 27
3.4. Energieniveauschema für Al-Atom, -Cluster und -Festkörper . . . 27
3.5. Das Jelliummodell 29
3.6. Die Clusterquelle PACIS 30
3.7. Der Photoeffekt 36
3.8. Das Einteilchenbild der PES 38
3.9. Das Quantenmechanische Bild der PES 40
3.10. Die "Magnetische Flasche" 43
3.11. Eine Serie von closo-, nido- und arachno-Strukturen 45
3.12. Struktur von closo-$B_6H_6^{2-}$ 46
3.13. Bindungstypen in Boranen 47

4.1. Massenspektrum von $Al_nH_m^-$ Clustern 56
4.2. Ausschnitt aus einem Massenspektrum von $Al_nH_m^-$ Clustern . . . 57
4.3. Ausschnitt aus einem Massenspektrum von $Al_nD_m^-$ Clustern . . . 57
4.4. Photoelektronenspektrum von $Al_5H_7^-$ 61

4.5. AEAs und HOMO-LUMO-Gaps der Serie Al_5H_m für $0 \leq m \leq 7$. 61
4.6. Struktur des Al_5H_7 Clusters 62
4.7. Photoelektronenspektrum von $Al_6H_8^-$ 63
4.8. AEAs und HOMO-LUMO-Gaps der Serie Al_6H_m für $0 \leq m \leq 8$. 63
4.9. Struktur des Al_6H_8 Clusters 64
4.10. Photoelektronenspektrum von $Al_7D_9^-$ 65
4.11. AEAs und HOMO-LUMO-Gaps der Serie Al_7H_m für $0 \leq m \leq 9$. 66
4.12. Struktur des Al_7H_9 Clusters 67
4.13. Photoelektronenspektrum von $Al_8H_{10}^-$ 68
4.14. AEAs und HOMO-LUMO-Gaps der Serie Al_8H_m für $0 \leq m \leq 10$. 68
4.15. Struktur des Al_8H_{10} Clusters 69
4.16. Kristallstruktur von Al12R12 70
4.17. Termschema für Tetraedersymmetrie und D_{2d} Symmetrie 71
4.18. AEAs und HOMO-LUMO-Gaps der Serie Al_4H_m für $0 \leq m \leq 7$. 72
4.19. Photoelektronenspektren der Cluster $Al_4H_m^-$ $(3 \leq n \leq 8)$ 73
4.20. Struktur des Al_4H_4 Clusters 74
4.21. Photoelektronenspektren von $Al_4H_4^-$ 75
4.22. Kristallstruktur von Al_4R_4 75
4.23. Struktur des Al_4H_6 Clusters 76

5.1. Diagramm zu Materialien für die Wasserstoffspeicherung 78

A.1. Photoelektronenspektren der Cluster $Al_4H_m^-$, $m = 0 - 8$ 84
A.2. Photoelektronenspektren der Cluster $Al_5H_m^-$, $m = 0 - 7$ 85
A.3. Photoelektronenspektren der Cluster $Al_6H_m^-$, $m = 0 - 8$ 86
A.4. Photoelektronenspektren der Cluster $Al_7H_m^-$, $m = 0 - 7$ 87
A.5. Photoelektronenspektren der Cluster $Al_8H_m^-$, $m = 0 - 10$ 88

1. Einleitung und Motivation

Die Nanowissenschaften sind eines der am stärksten wachsenden Gebiete innerhalb der Physik, Chemie und Biologie. Immer wichtiger werden die Auswirkungen der Quantenmechanik auch auf Vorgänge des alltäglichen Lebens: Die Strukturen auf Computerchips werden bei der gegenwärtigen Geschwindigkeit der Miniaturisierung schon bald in einen Größenbereich vordringen, in dem Quanteneffekte nicht mehr ignoriert werden können [2], Nanoteilchen befinden sich schon heute unter anderem in Lacken, Sonnencremes und Autoreifen, und in der Medizin werden intensiv die verschiedenen Möglichkeiten der Nanotechnologie untersucht. Besonders interessant scheinen dabei *Drug Carrier* und *Drug Target* Anwendungen[1] zu sein, bei denen Medikamente mittels Nanoteilchen als Träger gezielt in bestimmte Organe oder Zelltypen wie Tumore dirigiert werden können. Prognosen gehen von einem Wirtschaftsmarkt von bis zu 1 Bio. US-Dollar in 2015 aus [3]. Neben dem enormen positiven Potential ist bisher aber nur wenig über eventuelle Gefahren für Mensch und Umwelt bekannt: Aufgrund der sehr kleinen Ausmaße der Teilchen, deren Größe sich mit der vieler biologischer Moleküle vergleichen lässt, besteht auch Potential für schädliche Auswirkungen der Partikel an nicht gewünschten Orten im menschlichen Körper.

Neben der *Top Down* Erforschung der Teilchen, bei der bekannte Strukturen verkleinert und untersucht werden, sind daher für ein grundlegendes Verständnis der Nanomaterie auch *Bottom Up* Verfahren, bei denen die Partikel aus kleinsten Einheiten zusammengesetzt werden, von großem Interesse. In der Clusterphysik werden die kleinsten denkbaren Nanoteilchen, bestehend aus nur wenigen Atomen, untersucht. Dabei ergeben sich oft verblüffende Ergebnisse, da sich das größenabhängige Verhalten vieler Teilcheneigenschaften nicht mehr mit simplen, stetigen Modellen vorhersagen lässt, sondern in erratisch anmutender Weise stark von jedem zusätzlichen Atom abhängt - man befindet sich im sogenannten *non scalable regime*, in der die Teilcheneigenschaften nicht mehr mit einer einfachen Funktion der Größe skalieren. Ein Beispiel dafür ist in Abb. 1.1 anhand der Schmelztemperatur von Natriumclustern gezeigt. Ebenso sensibel auf die Anzahl der Atome reagieren auch Eigenschaften wie chemische Reaktivität [4], katalytische Aktivität [5], magnetische [6] oder elektronische Eigenschaften: Kleine Kupfercluster verhalten sich z.B. nicht wie ein Metall, sondern wie ein Halbleiter [7].

[1] drug: *engl.* Droge, Medikament; to carry: *engl.* tragen, transportieren; to target: *engl.* zielen

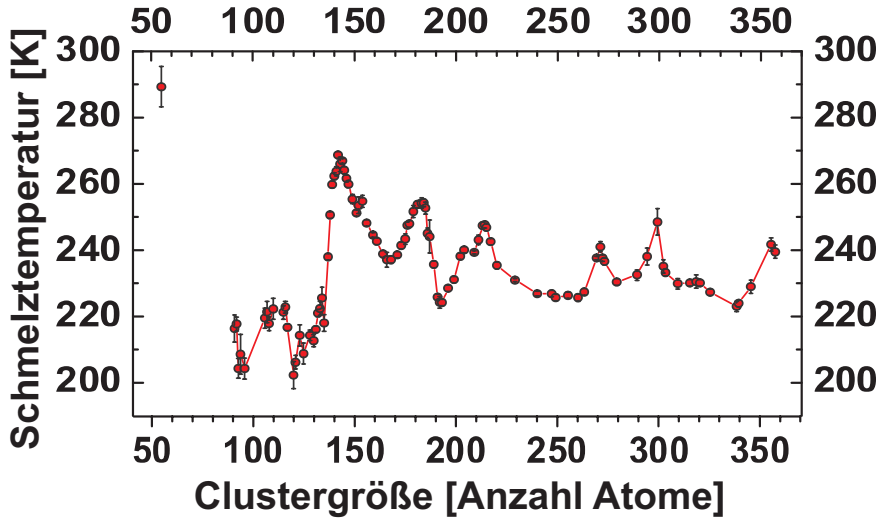


Abbildung 1.1.: *Beispiel für einen Parameter im nicht-skalierbaren Bereich: Die Schmelztemperatur von Natriumclustern in Abhängigkeit von der Clustergröße. Die Abhängigkeit ist hochgradig unstetig [8]. Abb. aus [9].*

Neben den relativ großen Nanopartikeln im Größenbereich um 100 nm, die bereits heute industriell angewendet werden, zeigen auch Cluster mit einer Größe von 1 - 10 nm und die ihnen verwandten *Nanotubes* [10] direktes Anwendungspotential: Aus dem *Buckminsterfulleren* C_{60} [11] ließ sich erstmals ein aus einzelnen Clustern aufgebauter, stabiler Festkörper herstellen, und aus Nanotubes wurden bereits erste logische Schaltkreise aufgebaut [12].

Eine weitere potentielle Anwendungsmöglichkeit stellt die technologisch sehr anspruchsvolle Wasserstoffspeicherung dar, die aufgrund der weltweit abzusehenden zukünftigen Energieknappheit und der daraus resultierenden Notwendigkeit für eine alternative, ökologisch nachhaltige Energieversorgung zu einem wichtigen Forschungsgebiet geworden ist [13, 14]. Cluster und Nanoteilchen bieten sich hier als Speichermaterialien an, da sie wegen ihrer im Verhältnis zum Gewicht sehr großen Oberfläche viele Bindungsplätze bereitstellen und damit eine hohe Speicherkapazität erreichen können. Weiterhin besteht die Möglichkeit, durch Maßschneidern der Speichermaterialien die Bindungsenergie des Wasserstoffs auf einen Bereich einzustellen, der eine stabile Speicherung erlaubt, gleichzeitig aber sowohl einen dem Nutzer zumutbaren Aufwand bei der Befüllung als auch eine einfache Entladung des Speichers ermöglicht. Derzeit verfügbare Wasserstoffspeicher stellen meistens entweder hohe Ansprüche an die Umgebungsbedingungen (Tieftemperaturspeicher) oder erfordern einen hohen Energieaufwand, um den Wasserstoff bei der Entladung wieder freizusetzen.

Besonders Aluminiumhydridcluster sind in diesem Zusammenhang aus vielerlei Gründen interessant: Der $Al_{13}H$ Cluster [15] ist einer der stabilsten bekannten Cluster und ließe sich möglicherweise als Clustermaterial einsetzen. Weiterhin ist Aluminium ein sehr leichtes Element, was für die Möglichkeit der Anwendung in der Wasserstoffspeicherung, bei der es stark auf möglichst leichte Materialien ankommt, spricht. Ein weiterer Grund für das besondere Interesse an Aluminiumhydridclustern ist die Tatsache, dass für das Schwesterelement des Aluminiums aus der dritten Hauptgruppe im Periodensystem der Elemente, Bor, seit langem eine Vielzahl von Hydriden bekannt ist [16], bisher aber erstaunlicherweise nur relativ wenige Hydride des Aluminiums beobachtet wurden.

In dieser Arbeit wurden in einer Kooperation mit der *Johns Hopkins University* in Baltimore Aluminiumcluster unter Zugabe von Wasserstoff in einer *PACIS* Clusterquelle erzeugt und mittels Photoelektronenspektroskopie an Anionen untersucht. Dabei konnte eine Vielzahl bisher nicht experimentell beobachteter Aluminiumhydridcluster hergestellt werden. Massenspektren sowie Photoelektronenspektren gaben Aufschluss über Stabilität und elektronische Struktur der Cluster. Durch Vergleich mit *Dichtefunktionaltheorie*-Rechnungen aus der Gruppe um Puru Jena an der Virginia Commonwealth University konnten auch die Geometrien der Grundzustände der Cluster bestimmt werden. Dabei zeigte sich auch, dass die von K. Wade entwickelten Elektronenzählregeln (*Wade's Rules*) [17] für eine Andwendung auf viele der Aluminiumhydridcluster geeignet sind. Somit bilden die untersuchten Aluminiumhydridcluster eine den Borhydridclustern, den sogenannten *Boranen* analoge Klasse von Nanoclustern mit vielen gemeinsamen Eigenschaften.

2. Stand der Forschung

In diesem Kapitel soll ein Überblick über bisherige Arbeiten zu Aluminium-Hydrid-Clustern sowie zu einigen verwandten Systemen gegeben werden. In Kap. 2.1 wird zunächst auf die wesentlichen Unterschiede der elektronischen Struktur von Aluminiumatom, -cluster und -festkörper eingegangen. Anschließend werden besonders stabile Al-Cluster vorgestellt. Der Al_{13} Cluster in seinen verschiedenen Formen und Verbindungen wird besonders ausführlich behandelt, da ihm als doppelt magischer Cluster (s. a. Kap 3.1) mit relativ hohem Anwendungspotential eine Sonderstellung zukommt. In Kap. 2.2 werden bekannte Aluminiumhydride vorgestellt. Viele der zitierten Forschungsarbeiten sind theoretischer Natur, was den vorherrschenden Mangel an experimentellen Arbeiten zu diesem Thema verdeutlicht. In Kap. 2.3 wird abschließend kurz auf die ungleich vielfältigere Chemie der Borhydride verwiesen. Weiteres dazu findet sich auch in Kap. 3.5, da es sich im Fall der Borane um Lerhbuchwissen handelt .

2.1. Aluminiumcluster

2.1.1. Elektronische und geometrische Struktur

Aluminium gehört neben den Alkalimetallen zu den am meisten im Bereich der Clusterphysik bzw. -chemie untersuchten Elementen und steht dabei schon seit Anfang der 1980er Jahre im Fokus vieler Untersuchungen. Das Atom hat die elektronische Konfiguration $[Ne]3s^2 3p$ und weist damit im Gegensatz zu den Alkalimetallen ein Elektron im 3p-Orbital auf. Im metallischen Aluminiumfestkörper sind das 3s- und das 3p-Orbital vollständig hybridisiert, während im Atom eine Energielücke von 3,6 eV zwischen dem vollständig gefüllten 3s- und dem einfach besetzten 3p-Orbital existiert [18].

Folglich ist anzunehmen, dass ein Bereich von Clustergrößen existiert, in dem die s- und p-Orbitale mit wachsender Clustergröße immer stärker überlappen, so dass schließlich eine dem Aluminiumfestkörper ähnliche Bandstruktur entsteht. Für $n \leq 5$ sind die 3s- und 3p-artigen Orbitale noch vollständig getrennt [19]. Im Bereich von etwa 6 - 8 Atomen pro Cluster beginnt eine teilweise Überlappung der 3s- und 3p-artigen Orbitale, so dass es zu einer Delokalisierung der Elektronen kommt und sich die Aluminiumcluster mit Hilfe des Jellium-Modells [20] beschreiben lassen (s. a. Kap. 3.1). Der kleinste besonders stabile Cluster, dessen

Prominenz im Massenspektrum sich so erklären lässt, ist der Al_7^+-Cluster, für den ein elektronischer Schalenabschluss bei 20 Elektronen vorliegt (s. Abb. 2.1) [21].

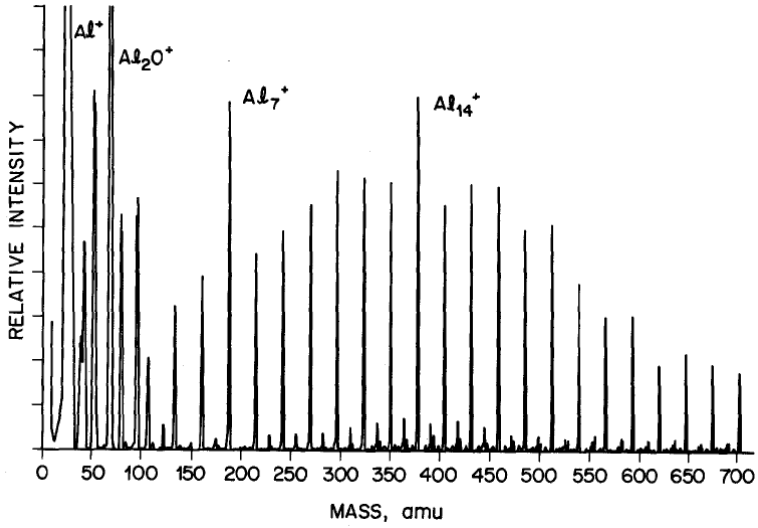


Abbildung 2.1.: *Massenspektrum von einfach positiv geladenen Aluminiumclusterionen. Man erkennt deutlich, wie der Al_7^+ Cluster gegenüber seinen Nachbarn hervorsticht, was auf besondere Stabilität hindeutet [21].*

Gleichzeitig mit der Änderung der elektronischen Struktur beginnt bei $n = 6$ ein Übergang von den planaren Strukturen der kleineren Cluster hin zu den kompakteren, dreidimensionalen Strukturen der größeren Cluster [22, 23]. Aluminiumcluster im Größenbereich bis etwa 30 Atome wurden theoretisch umfassend untersucht, z. B. von Häkkinen et al. [23], Rao et al. [24] und Zhang et al. [25]. Dichtefunktionaltheorierechnungen gaben dabei unter anderem Aufschluss über Struktur von neutralen und geladenen Aluminiumclustern, ihre Ionisationspotentiale sowie über den clustergrößenabhängigen Verlauf der s-p-Hybridisierung und den Anteil von s- und p-Charakter im *HOMO* (Highest Occupied Molecular Orbital, höchstes besetztes Molekülorbital, s. a. Kap 3.4). Für $n = 6 - 7$ ist der Charakter des HOMO dabei gleichermaßen s- und p-artig, für kleinere Cluster dominiert der s-Anteil, für größere Cluster der p-Anteil. Dies führt dazu, dass sich Aluminium in kleineren Clustern wie ein monovalentes Atom verhält, bei dem in der Hauptsache das einfach besetzte p-Orbital Bindungen eingeht. Ab $n = 7$ befinden sich aber drei Elektronen im hybridisierten s-p-Orbital, und Aluminium wird damit trivalent und folgt dem Jelliummodell [24].

Die geometrische Struktur der neutralen Aluminiumcluster ist für $n \leq 5$ planar und für $6 \leq n \leq 11$ dreidimensional mit dem Oktaeder des Al_6 als Basis (s. Abb. 2.2). Für größere Cluster mit $12 \leq n \leq 21$ basieren die Strukturen auf dem

Ikosaeder des Al_{13} Clusters [23, 25]. Für $n = 22 - 23$ zeigen sich dekaedrische Strukturen als energetisch leicht günstiger als die entsprechenden Ikosaederstrukturen. Zhang et al. berechneten Cluster mit $27 - 30$ Aluminiumatomen, wobei sich Doppeltetraederstrukturen mit hoher Symmetrie als am stabilsten erwiesen (s. Abb. 2.3) [25].

2.1.2. Der Al_{13}^- Cluster

Der Al_{13}^- Cluster nimmt eine Sonderstellung unter den kleineren Aluminiumclustern ein: Er ist ein doppelt magischer Cluster und damit besonders stabil (s. a. Kap. 3.1). Mit insgesamt 40 Valenzelektronen besitzt er eine abgeschlossene elektronische Schale (er ist "elektronisch magisch"), und die 13 Aluminiumatome sind in Ikosaederform angeordnet (s. Abb. 2.4), was einem geometrischen Schalenabschluss entspricht und aufgrund der außerordentlich hohen Symmetrie zu einer stabilen Struktur führt. Al_{13}^- besitzt von allen bisher untersuchten Aluminiumclustern im Größenbereich von $n = 2$ bis $n = 163$ die größte *Vertical Detachment Energy* (s. a. Kap. 3.4) von 6,4 eV. Das Photoelektronenspektrum zeigt nur ein einziges ausgeprägtes Maximum, was für einen hohen Entartungsgrad der Orbitale und damit ebenfalls für eine hohe Symmetrie der Struktur spricht [26, 27]. Weiterhin ist Al_{13}^- einer der Cluster mit der größten Energiedifferenz zwischen Grundzustand und erstem angeregten Zustand (HOMO-LUMO-Gap) überhaupt: Mit $\Delta E \approx 1{,}9$ eV liegt das HOMO-LUMO-Gap hier im Bereich des entsprechenden Wertes für den sehr stabilen C_{60} Cluster [11].

Experimentell wurden die außergewöhnlichen Eigenschaften von Al_{13}^- sowohl durch Photelektronenspektroskopie [26, 27] als auch in einem Experiment zur Reaktivität mit Sauerstoff untersucht: Leuchtner et al. nahmen Massenspektren von Aluminiumclusteranionen unter Zugabe verschiedener Konzentrationen molekularem Sauerstoffs auf [29]. Dabei zeigten sich die Clusterionen als leicht oxidierbar; lediglich Al_{13}^- und in etwas geringerem Ausmaß Al_{23}^-, ein ebenfalls elektronisch magischer Cluster, zeigten eine um mehrere Größenordnungen geringere Reaktivität, so dass die diesen Clustern entsprechenden Linien im Massenspektrum nach Sauerstoffzugabe erhalten blieben, während die anderen Clusterionen oxidiert wurden (s. Abb. 2.5). Einen weiteren Hinweis auf die hohe Stabilität des Al_{13}^- gaben Photodissoziationsexperimente, bei denen sich Al_{13}^- dadurch auszeichnete, als einziger der untersuchten Cluster bei einer Photonenenergie von 1,17 eV nicht zu fragmentieren [30].

2.1.3. Al_{13} als Superatom

Aufgrund der hohen Stabilität wurde der Al_{13} Cluster auf mögliche Eigenschaften eines "Superatoms" hin untersucht. Die Grundidee dabei ist, dem Al_{13} in einer

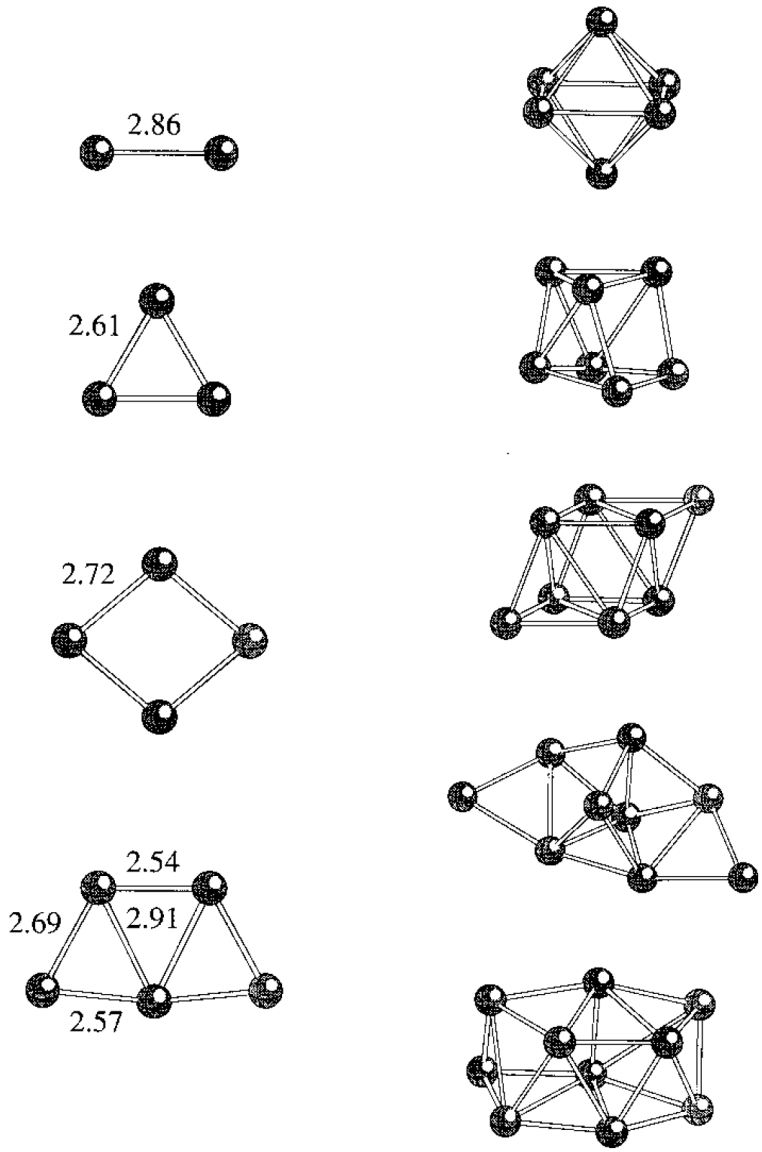


Abbildung 2.2.: *Von Rao et al. berechnete Strukturen kleiner neutraler Al-Cluster. Auf der linken Seite die planaren Cluster mit $n = 2 - 5$, rechts die dreidimensionalen Strukturen für $n = 6 - 10$. Die Zahlen geben Bindungslängen in Å an [24].*

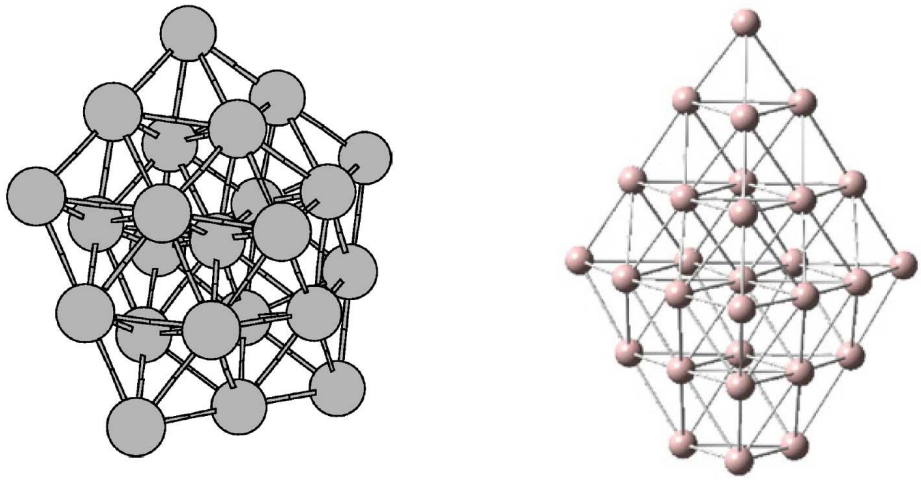


Abbildung 2.3.: *Dekaedrische Struktur des Al_{23} (links) [23] und doppeltetraedrische Struktur des Al_{29} (rechts) [25].*

Art ionischen Verbindung ein zusätzliches Elektron anzulagern, um zur stabilen 40-Elektronen-Konfiguration zu gelangen. Da der Cluster mit 3,5 eV eine Elektronenaffinität besitzt, die ziemlich genau der des Chloratoms ($EA_{Chlor} \approx$ 3,5 eV) entspricht, lag die Idee nahe, ein Alkalimetall als Elektronendonor einzusetzen und Al_{13} als Substituenten für ein Halogenatom zu nutzen. Diese Möglichkeit wurde sowohl theoretisch als auch experimentell untersucht. Dazu wurden in der Gruppe von Atsushi Nakajima Experimente in der Gasphase für Cluster, bestehend aus 13 oder 23 Aluminiumatomen sowie jeweils einem Natrium- oder Cäsiumatom durchgeführt. Dabei wurde eine erhöhte Stabilität sowie ein relativ zu den Spezies ohne Alkalimetall höheres Ionisationspotential festgestellt [31, 32]. Von theoretischer Seite her wurden Rechnungen, unter anderem in den Gruppen von Shiv Khanna und Puru Jena, durchgeführt. Dabei wurde die Bindung zwischen Al_{13} und einem Alkaliatom als ionisch bestätigt [33]. Außerdem wurden Gitterstruktur und -konstante sowie einige mechanische und elektronische Eigenschaften des als stabil vorhergesagten Festkörpers KAl_{13} berechnet [34] (s. Abb. 2.6) und eine zukünftige Erweiterung des Periodensystems um eine dritte Dimension für neue Clustermaterialien vorgeschlagen, da sich ein Cluster in den hypothetischen Festkörpern chemisch wie ein einzelnes Atom verhalten könnte [35]. Eine Synthese des KAl_{13} Festkörpers ist bisher nicht gelungen.

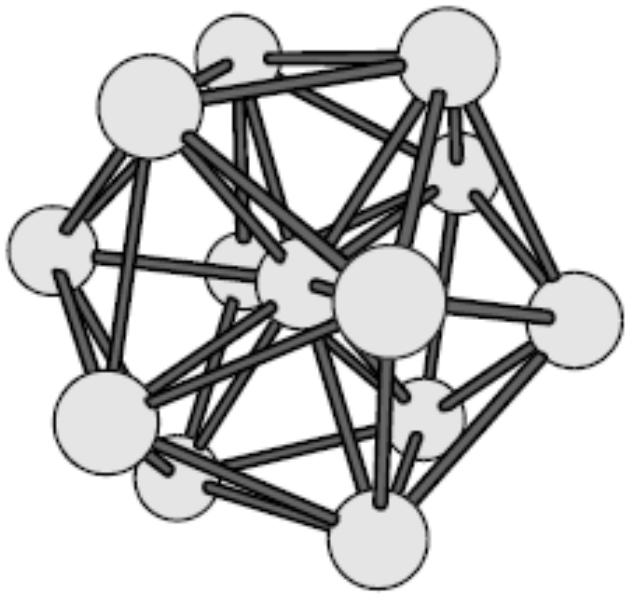


Abbildung 2.4.: *Struktur des Al_{13}^- Clusters. Er besteht aus einem Zentralatom, das von 12 geometrisch gleichwertigen Oberflächenatomen umgeben ist, die zusammen 20 gleichseitige Dreiecke bilden. Diese Struktur heißt Ikosaeder und ist einer der fünf platonischen Körper. Bild aus [28].*

2.2. Aluminium-Wasserstoff-Cluster

2.2.1. Alan und Dialan

Von Aluminium sind im Gegensatz zu Bor, seinem Schwesterelement in der 3. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, nur relativ wenige Wasserstoffverbindungen bekannt (vgl. Kap. 2.3). Einen großen Anteil der bekannten Aluminiumwasserstoffverbindungen macht dabei Aluminiumhydrid oder auch *Alan*, AlH_3, in seinen verschiedenen Formen aus.

Aluminiumhydrid wurde erstmals 1947 von Finholt et al. nasschemisch synthetisiert [36]. Dabei setzte sich aus der hergestellten Lösung $(AlH_3)_n$ als weißer, polymerer bzw. kristalliner Festkörper ab. Die zugrunde liegende Reaktion ist dabei

$$3LiAlH_4 + AlCl_3 \xrightarrow{(C_2H_5)_2O} 4AlH_3 \downarrow + 3LiCl \downarrow .$$

Finholt et al. war es dabei noch nicht möglich, lösungsmittelfreie Kristalle von AlH_3 herzustellen. 1976 berichteten Brower et al. von Verbesserungen bei der Synthese, so dass die Etherreste aus dem Kristall entfernt werden konnten [37]. Sie beobachteten verschiedene Phasen des kristallinen Alans, wobei alle bis auf

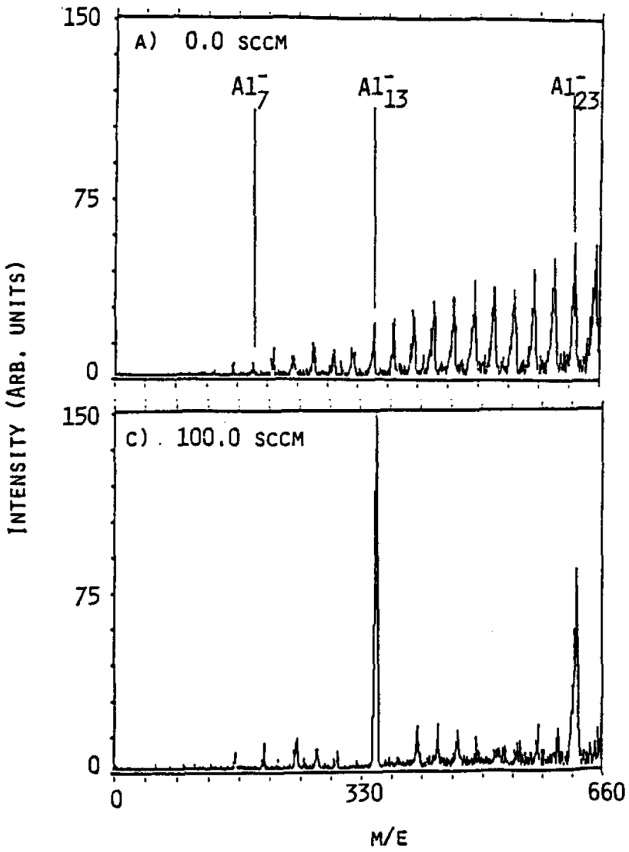


Abbildung 2.5.: *Massenspektrum von Al_n^- Clustern ohne (oben) und mit (unten) Zugabe von O_2. Die meisten im sauerstofffreien Spektrum sichtbaren Cluster treten im unteren Spektrum nicht mehr auf, während die Cluster Al_{13}^- und Al_{23}^- aufgrund der Ätzreaktionen der größeren Cluster mit dem Sauerstoff sogar gesteigerte Intensität zeigen [29].*

$\alpha - AlH_3$ metastabil waren (s. Abb. 2.7).

In Tieftemperaturexperimenten konnte die Bildung von AlH_3 und seines Dimers Al_2H_6 direkt aus Aluminiumatomen und molekularem Wasserstoff beobachtet werden. Dabei wurde Aluminium verdampft und die Aluminiumatome zusammen mit Wasserstoff [38] bzw. in einer wasserstoffhaltigen Edelgasmatrix auf einer Oberfläche deponiert [39]. In beiden Experimenten konnten AlH_3 bzw. Al_2H_6 erst nach Bestrahlung mit Licht im Bereich von 200 - 800 nm Wellenlänge nachgewiesen werden, als Nachweismethode wurde in beiden Fällen Infrarotabsorptionsspektroskopie verwendet.

Bereits 1964 hatten Breisacher et al. über die Beobachtung von AlH_3^+ und $Al_2H_6^+$ in der Gasphase berichtet [41]. Auch hier wurde Aluminium in eine was-

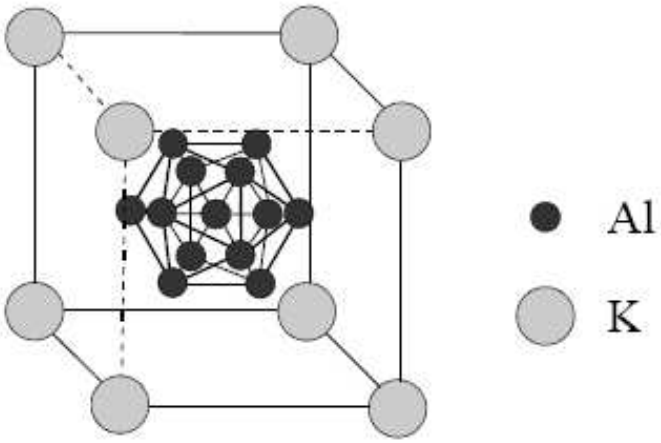


Abbildung 2.6.: *Ausschnitt aus dem hypothetischen Festkörper aus K^+ und Al_{13}^-. Es bildet sich eine CsCl-Struktur aus [35].*

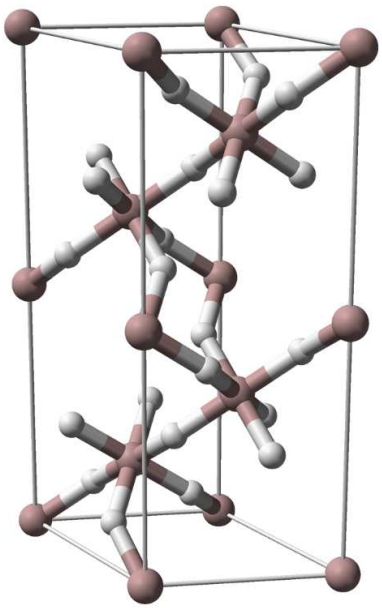


Abbildung 2.7.: *Einheitszelle der stabilsten Phase des Alans, $\alpha - AlH_3$. Die Aluminiumatome sind rot, die Wasserstoffatome weiß dargestellt [40].*

serstoffhaltige Atmosphäre verdampft, wobei unter Hochvakuumbedingungen mit niedrigem H_2-Partialdruck gearbeitet wurde, um eine Polymerisation zu $(AlH_2)_n$ zu verhindern. Mit Hilfe eines Flugzeitmassenspektrometers wurden Spektren aufgenommen, die je nach Temperatur des Aluminiumdampfs Maxima an den Stellen $\frac{m}{e} = 30$ und $\frac{m}{e} = 60$ aufwiesen, was den einfach geladenen Ionen von AlH_3 und Al_2H_6 entspricht. Um die Beobachtungen zu konkretisieren wurden Experimente unternommen, in denen statt Wasserstoff Deuterium eingesetzt wurde. Die Linien im Massenspektrum verschoben sich daraufhin zu $\frac{m}{e} = 33$ bzw. $\frac{m}{e} = 66$, was der höheren Masse von Deuterium im Vergleich zu Wasserstoff entspricht und damit die vermuteten Summenformeln bestätigte.

Vor einigen Jahren führten Jena und Rao Dichtefunktionalrechnungen zu den Clustern AlH_3 und Al_2H_6 durch [42]. Dabei zeigte sich, dass, obwohl beide Cluster einzeln betrachtet sehr stabil und somit "magisch" sind, der Al_2H_6 Cluster durch die Agglomeration von zwei AlH_3 Clustern entsteht. Dies ist eine ungewöhnliche Eigenschaft, da magische Cluster üblicherweise nur wenig untereinander wechselwirken. Die Bindungsenergie liegt hier bei 1,54 eV. Die berechnete Struktur des Al_2H_6 Clusters erinnert mit zwei Brückenplätze besetzenden Wasserstoffatomen stark an die des Diborans B_2H_6, was insofern erstaunlich ist, als dass reine Borcluster sich geometrisch stark von reinen Aluminiumclustern unterscheiden. Eine weitere Besonderheit des Al_2H_6 Clusters ist der große Unterschied zwischen seiner ADE und seiner VDE[1] von etwa 2,0 eV. Diese Differenz erklärt sich aus einer starken Strukturänderung durch das zusätzliche Elektron im $Al_2H_6^-$: Eine der beiden Wasserstoffbrücken wird aufgelöst, was zu einer deutlich asymmetrischeren Clustergeometrie und damit auch zu größeren Änderungen in der elektronischen Struktur führt (s. Abb. 2.8). Die Interpretation von Ganteför et al. aufgenommener Photoelektronenspektren [42] der untersuchten Cluster bestätigte dabei die berechneten Energien und Strukturen.

Da den Alanen Al_nH_m eine wichtige Rolle als Zwischenstufe bei der Wasserstoffspeicherung in Alanaten (z.B. $LiAlH_4$, $NaAlH_4$) zugeschrieben wird, untersuchten Chaudhuri et al. in einem Oberflächenexperiment und mittels ergänzender DFT-Rechnungen das Verhalten einer Al(111) Oberfläche, die atomarem Wasserstoff ausgesetzt wurde [43]. Es zeigte sich, dass sich bei Sättigung mit Wasserstoff zunächst überwiegend AlH_3 Cluster bilden, die auf der Oberfläche eine hohe Mobilität besitzen und somit die Bildung von größeren Alanen durch Oligomerisation ermöglichen.

[1] Adiabatic Detachment Energy und Vertical Detachment Energy, s. Kap. 3.4

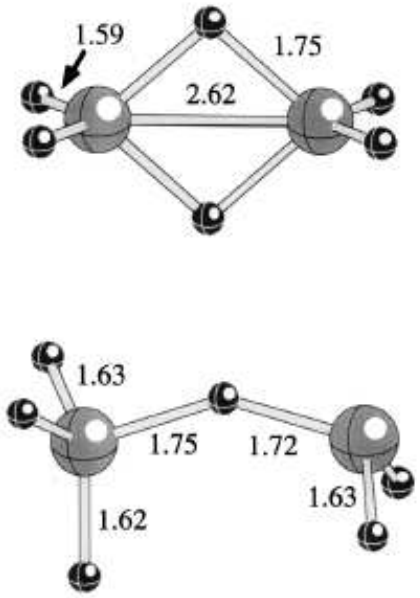


Abbildung 2.8.: *Berechnete Strukturen des Dialans Al_2H_6 (oben) und seines Anions $Al_2H_6^-$ (unten): Zwei der 6 Wasserstoffatome belegen Brückenplätze. Dialan ist damit ein strukturelles Analogon zum Diboran. Das zusätzliche Elektron im Anion bewirkt ein Aufreißen einer der beiden Wasserstoffbrücken. Die Zahlen geben Bindungslängen in Å an [42].*

2.2.2. Kleine Aluminiumhydridcluster

Wang et al. untersuchten die Reaktion von kleinen Aluminiumclustern mit Deuterium [44]. Dabei wurden die Cluster $Al_nD_2^-$ ($n = 3, 6 - 15$) mit einer Laserverdampfungsquelle hergestellt und mittels Photoelektronenspektroskopie untersucht. Im Fokus stand dabei die Art der Wechselwirkung zwischen D_2 und dem Cluster: Für n = 9, 11, 13 und 15 ähnelten die Spektren der deuterierten Cluster stark denen der reinen Aluminiumcluster, woraus auf eine schwache van der Waals Bindung des D_2-Moleküls an den Cluster Al_n^- geschlossen wurde. Für n = 3, 6, 7 und 10 gab es keine Gemeinsamkeiten zwischen den Spektren der deuteriumhaltigen Cluster und denen der reinen Cluster. Da die Deuteriumatome hier die elektronische Struktur der Cluster wesentlich verändern, kann man von dissoziativer Chemisorption als Bindungsmechanismus ausgehen. Für die übrigen untersuchten Cluster (n = 8, 12 und 14) wurde eine Chemisorption des D_2-Moleküls als Erklärung der Spektren vorgeschlagen, da diese einen intermediären Charakter relativ zu den Spektren der beiden anderen Gruppen aufwiesen: Es waren sowohl Unterschiede als auch Gemeinsamkeiten zu den Spektren der reinen Aluminiumcluster vorhanden. Wang et al. fanden also, dass die Bindungsmechanismen des D_2 an

den Cluster stark von der Größe des Clusters abhängen und sowohl van der Waals Bindungen als auch Phyisorption und Chemisorption vorkommen. Die Ergebnisse werden durch das elektronische Schalenmodell unterstützt: Die ungeradzahligen Cluster im Bereich von $n = 9 - 15$ zeichnen sich durch ein elektronisches System mit einer abgeschlossenen Schale aus, was zu verminderter Reaktivität führt. Die kleineren Cluster (n < 8) folgen noch nicht dem Schalenmodell. Die Hypothese der chemischen Bindung an den Cluster wird durch theoretische Berechnungen für neutrale Al_nH_2 Cluster unterstützt [45, 46].

Jarrold et al. führten ebenfalls Untersuchungen zur Chemisorption von D_2 an massenselektierten Aluminiumclustern durch [47]. Dabei wurden in einer gekühlten Laserverdampfungsquelle Aluminiumcluster hergestellt, ionisiert, mittels Quadrupolfilter massenselektiert und durch eine deuteriumhaltige Kammer geschickt. Anschließend wurden die Produkte mittels eines zweiten Quadrupolmassenspektrometers analysiert. Dabei zeigte sich, dass an alle untersuchten Cluster Al_n^+ ($8 \leq n \leq 27$) mit Ausnahme von Al_{13}^+ eine zumindest temporäre Anlagerung von D_2 erreicht werden konnte, was ein weiterer Hinweis auf die besonderen Eigenschaften des Al_{13} ist. Durch Variation der kinetischen Energie der einfallenden Ionen konnten energetische Grenzwerte für die Chemisorption ermittelt werden. Die Aktivierungsenergien steigen mit der Anzahl der Atome im Aluminiumcluster n an und zeigen eine Gerade-Ungerade-Alternierung: Für ungerades n liegt die Grenzenergie höher als für gerades n. Im Gegensatz zu Wang et al. wurde in den Experimenten von Jarrold et al. keine dissoziative Chemisorption festgestellt.

Chen et al. führten DFT-Rechnungen zum System Al_7H_n, $n = 1 - 7$, durch [48]. Die Ergebnisse zeigten, dass die Wasserstoffatome bevorzugt an on-top-sites binden und die Geometrie des Al_7 nur unwesentlich verändern. Weiterhin berechneten Chen et al. für Al_7H, Al_7H_3 und auch für Al_7H_7 große HOMO-LUMO-Gaps von jeweils über 1,5 eV. Somit sollte es für ein Wasserstoffmolekül energetisch günstig sein, zu dissoziieren, da den Clustern mit $n = 1$ und $n = 3$ die größte Stabilität vorausgesagt wird. Experimentelle Belege hierzu liegen bisher aber nicht vor.

2.2.3. $Al_{13}H$

Ähnlich wie die Al_{13}-Verbindungen mit einem Alkaliatom ist auch der $Al_{13}H$ Cluster äußerst stabil, da ebenfalls eine 40-Elektronen-Konfiguration vorliegt. In PES-Experimenten wurde ein HOMO-LUMO-Gap von 1,5 eV festgestellt [15], was die anhand von Massenspektren beobachtete hohe Stabilität bestätigt. Anders als z. B. beim $Al_{13}K$ liegt hier aber keine ionische Verbindung vor, da der Wasserstoff elektronegativer als die Alkalimetalle ist. Das Wasserstoff 1s-Orbital liegt energetisch unterhalb des Valenzorbitals des Aluminiumatoms, weshalb ein Ladungstransfer zum Wasserstoff hin stattfinden kann. Die Bindung des H-Atoms

an den Cluster hat deswegen mehr kovalenten als ionischen Charakter. Die Struktur des $Al_{13}H$ Clusters ist in Abb. 2.9 dargestellt.

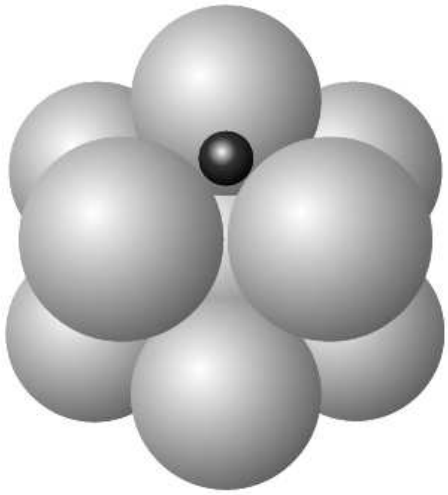


Abbildung 2.9.: *Struktur des $Al_{13}H$ Clusters. Das Wasserstoffatom besetzt hier eine hollow-site (Flächenplatz) [28].*

Von theoretischer Seite gibt es eine ganze Reihe von Veröffentlichungen zum $Al_{13}H$ [49–51]. Dabei war ein wesentlicher Fokus der Untersuchungen die Art der Cluster-Wasserstoff-Bindung und ganz besonders der Ort, an dem sich das Wasserstoffatom anlagert: Grundsätzlich kommen dafür drei verschiedene Plätze (engl. *sites*) in Frage: Eine relativ weit außerhalb des Clusters liegende Position, bei der der Wasserstoff nur an ein einzelnes Aluminiumatom gebunden ist (*On-Top-Site*), eine zweifach koordinierte Position (*Bridge-Site)* sowie die dreifach koordinierte *Hollow-Site* (s. Abb. 2.9 u. 2.10). Die verschiedenen Plätze unterscheiden sich energetisch aber nur gering, so dass keine der drei Möglichkeiten mit Sicherheit als Grundzustand ermittelt werden konnte. Vielmehr scheint das Wasserstoffatom auf dem Cluster mobil zu sein, so dass die Geometrie fluktuiert. Dies wird durch Rechnungen unterstützt, nach denen das H-Atom, ohne eine Energiebarriere überschreiten zu müssen, an alle drei Sites binden und danach ohne größere energetische Hürden zwischen ihnen wechseln kann [49].

Wang et al. nahmen Photoelektronenspektren von u.a. $Al_{13}D_2^-$ [44] auf und verglichen diese mit den Spektren für $Al_{13}H_2^-$ von Burkart et al. aus [15]. Dabei unterschieden sich die Spektren um ein Maximum bei einer Bindungsenergie von 3,3 eV, das bei den Messungen mit Wasserstoff nicht auftaucht. Sollte sich bestätigen, dass die unterschiedlichen Spektren nicht den verschiedenen Versuchsaufbauten, Verunreinigungen oder ähnlichem zuzuschreiben sind, so wäre dies der bisher größte beobachtete Isotopeneffekt [52].

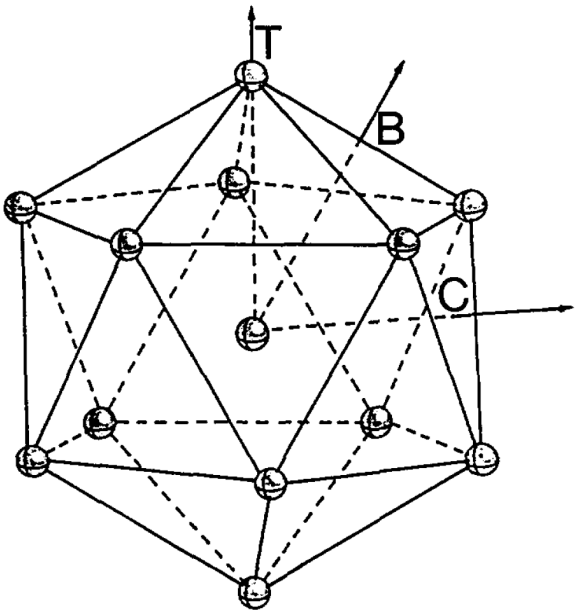


Abbildung 2.10.: *Schematische Darstellung des $Al_{13}H$ Clusters mit seinen 3 Typen von Adsorptionsplätzen für das Wasserstoffatom: On-top-site (T), Bridge-site (B) und Hollow oder Face center site (C) [51].*

Yarovsky und Goldberg schlugen vor, den Al_{13} Cluster als Material für die Wasserstoffspeicherung zu nutzen [50]. Der ikosaederförmige Cluster besitzt 62 potentielle Adsorptionsplätze (20 hollow-sites in den Dreiecken der Oberfläche, 30 bridge-sites an den Kanten, sowie 12 on-top-sites an den außen liegenden Al-Atomen). Da nach Yarovskys Rechnungen die hollow sites aber energetisch eher ungünstig sind, wurde ein hypothetischer $Al_{13}H_{42}$ Cluster [50] konstruiert (s. Abb. 2.11).

In einer späteren Veröffentlichung untersuchten Yarofsky et al. weiterhin $Al_{12}H_n$ Cluster, in diesem Fall mit $n = 12$ und $n = 20$ [53]. Dabei kommen sie zunächst zu dem Ergebnis, dass sich der Al_{12} Cluster mit einer ebenfalls ikosaederförmigen Struktur (s. Abb. 2.12), aber ohne das zentrale Atom des Al_{13} besser für die Anlagerung von vielen Wasserstoffatomen eignet: Al_{13} kontrahiert bei Chemisorption von Wasserstoff und verliert an Stabilität, während Al_{12} sogar expandiert und damit mehr Oberfläche für die Chemisorption zur Verfügung stellt. Für $Al_{12}H_{20}$ wurde dabei ein außerordentlich hohes HOMO-LUMO-Gap von 2,84 eV berechnet. Auch $Al_{12}H_{12}$ besitzt ein HOMO-LUMO-Gap von 0,91 eV und könnte mit einem Wasserstoffanteil von 5,8 Massenprozent ein Kandidat für die Wasserstoffspeicherung sein. Dermaßen wasserstoffreiche Aluminiumhydridcluster konnten bisher experimentell allerdings noch nicht hergestellt werden.

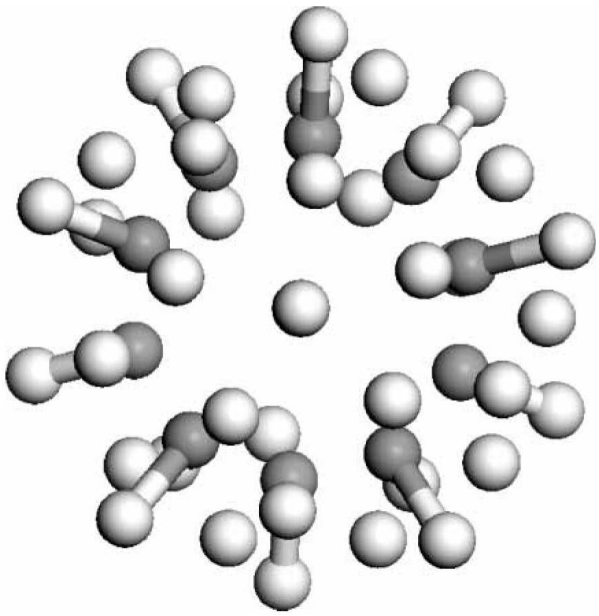


Abbildung 2.11.: *Der hypothetische $Al_{13}H_{42}$ Cluster. Die Aluminiumatome sind dunkel, die Wasserstoffatome sind hell dargestellt. Aus perspektivischen Gründen sind in dieser Darstellung nicht alle Atome sichtbar [50].*

Lu et al. untersuchten, ebenfalls mit DFT-Berechnungen, die Systeme Mg, $Ca@Al_{12}H_n$ mit $n = 12, 14$ und kamen zu dem Ergebnis, dass die zentralen Erdalkaliatome die Stabilität der Cluster erhöhen [54]. Die berechneten HOMO-LUMO-Gaps liegen bei Werten über 1,70 eV.

2.3. Borane

Da sich diese Arbeit mit Aluminiumhydriden beschäftigt, soll hier nur eine Einführung in die Klasse der Borane sowie ein kurzer Überblick über die Vielfalt bekannter Borhydride gegeben werden. Weiteres zur Chemie und im besonderen zur Bindungsstruktur der Borane sowie zu Parallelen zur Chemie der Aluminiumhydride findet sich in Kap. 3.5, wo die für die Interpretation der in dieser Arbeit vorliegenden Daten wichtigen *Regeln von Wade* und die PSEPT (*Polyhedral Skeletal Electron Pair Theory*) vorgestellt werden.

Im Gegensatz zu den Aluminiumhydriden, von denen nur wenige, meist wasserstoffarme Vertreter bekannt sind, die sich zudem oft nur schwierig synthetisieren lassen, liegen experimentelle Daten und meist auch geometrische Strukturen für weit über 50 verschiedene Borane B_nH_m vor [55]. Für viele der Borane ist da-

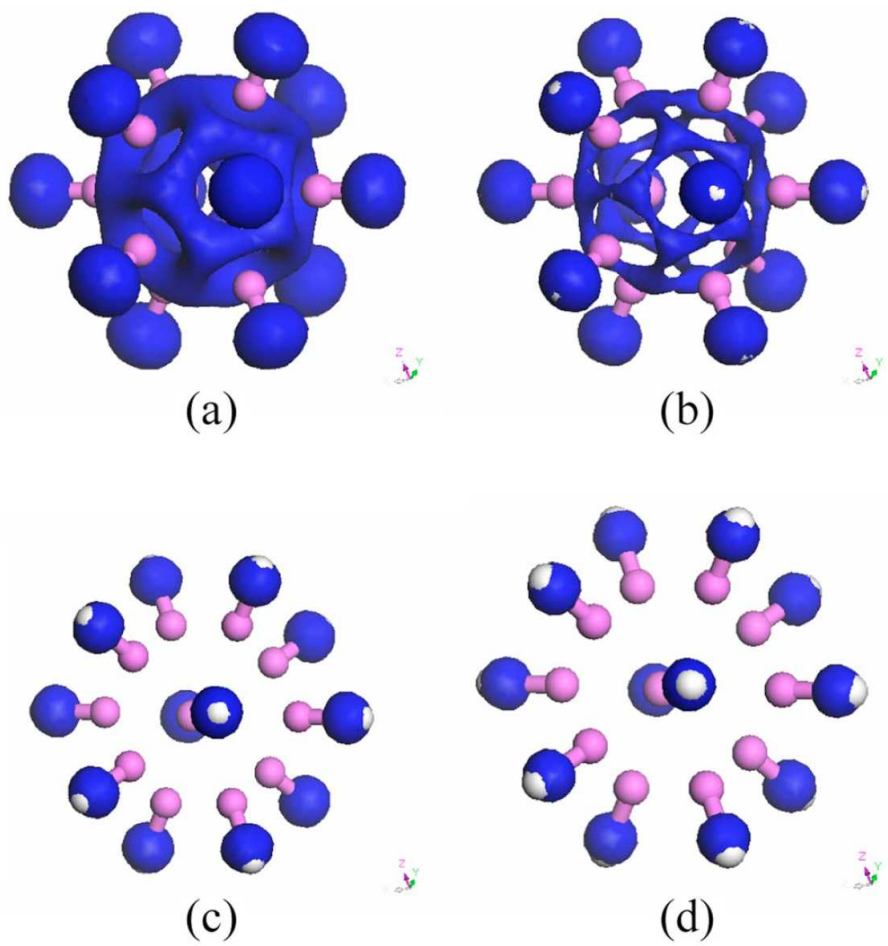


Abbildung 2.12.: *Der als Kandidat für die Wasserstoffspeicherung vorgeschlagene $Al_{12}H_{12}$ Cluster. Dargestellt sind die Aluminiumkerne (rosa), die Wasserstoffkerne (weiß) sowie Flächen gleicher Elektronendichte (blau): a) 0,025 Elektronen/Å^3 b)0,05 Elektronen/Å^3 c) 0,075 Elektronen/Å^3 d) 0,1 Elektronen/Å^3 [53].*

bei die Anzahl m der Wasserstoffatome größer als die Anzahl n der Boratome, während die experimentell nachgewiesenen Alane überwiegend wasserstoffarme Verbindungen darstellen.

Borane lassen sich vergleichsweise einfach synthetisieren. Dabei wird zunächst das Monoboran BH_3 durch Reduktion von BF_3 erzeugt. BH_3 dimerisiert sofort zu B_2H_6 und dient dann als Ausgangspunkt für die höheren Borane. Zwei relativ einfache Borane mit vielfältigen Anwendungen sind das Diboran B_2H_6 (Abb. 2.13) und das Pentaboran B_5H_9 (Abb. 2.14).

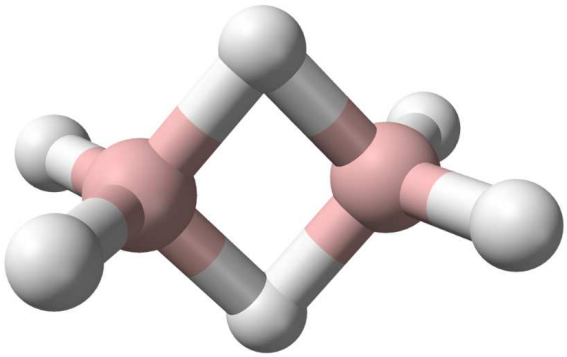


Abbildung 2.13.: *Das Diboran B_2H_6. Die beiden Boratome sind rot, die Wasserstoffatome weiß dargestellt [40].*

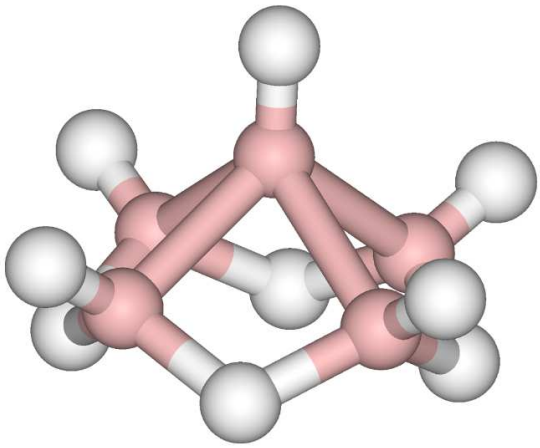


Abbildung 2.14.: *Das Pentaboran B_5H_9. Die Boratome sind wiederum weiß, die Wasserstoffatome rot dargestellt. Neben den 5 endständigen Wasserstoffatomen treten 4 Wasserstoffatome auf den typischen Brückenplätzen auf [40].*

Diboran ist unter Normalbedingungen ein farbloses Gas und wird, teils in komplexierter Form, unter anderem als Katalysator bei der Polymerisation von

Kohlenwasserstoffen und als Reduktionsmittel verwendet. Pentaboran (auch als *Pentaboran*(9) bezeichnet, um Verwechslungen mit B_5H_{11} zu vermeiden) ist unter Normalbedingungen eine farblose Flüssigkeit und wurde intensiv auf seine Eignung als Treibstoff, insbesondere für Raketen, hin untersucht. Da Bor ein geringeres Elementargewicht als Kohlenstoff aufweist und Borane oft mehr Wasserstoffatome als die entsprechenden Kohlenwasserstoffe enthalten, ist die Energiemenge, die bei der Verbrennung von Pentaboran frei wird, größer als bei herkömmlichen Treibstoffen. Die Probleme (Giftigkeit sowohl der Reaktionsprodukte als auch des Pentaborans selbst, spontane Entzündung bei Luftkontakt) konnten aber nicht befriedigend gelöst werden, so dass Pentaboran heute nicht mehr als Kandidat für einen neuen Treibstoff gilt. Die Abbildung 2.15 zeigt einige weitere Beispiele bekannter Borane, um die Vielfalt der geometrischen Strukturen zu verdeutlichen.

Chemisch liegt der Hauptunterschied zwischen dem Verhalten des Bors und dem des Aluminiums darin begründet, dass die Energiedifferenz zwischen dem 3s und dem 3p Orbital des Aluminiums größer ist, als die entsprechende Differenz zwischen dem 2s und dem 2p Orbital des Bors. Somit kommt es beim Bor leichter zu einer Hybridisierung von s- und p-Orbital, was zu Unterschieden im chemischen Verhalten führt.

Die Bedeutung der Borane in der anorganischen Chemie lässt sich auch anhand der Tatsache aufzeigen, dass in den 1970er Jahren gleich zwei Mal der Nobelpreis für Chemie aufgrund von Arbeiten an Boranen vergeben wurde: 1976 erhielt William Lipscomb den Nobelpreis *"for his studies on the structure of boranes illuminating problems of chemical bonding"* [56], und 1979 wurden Herbert C. Brown und Georg Wittig *"for their development of the use of boron- and phosphorus-containing compounds, respectively, into important reagents in organic synthesis"* ebenfalls mit dem Nobelpreis ausgezeichnet [57].

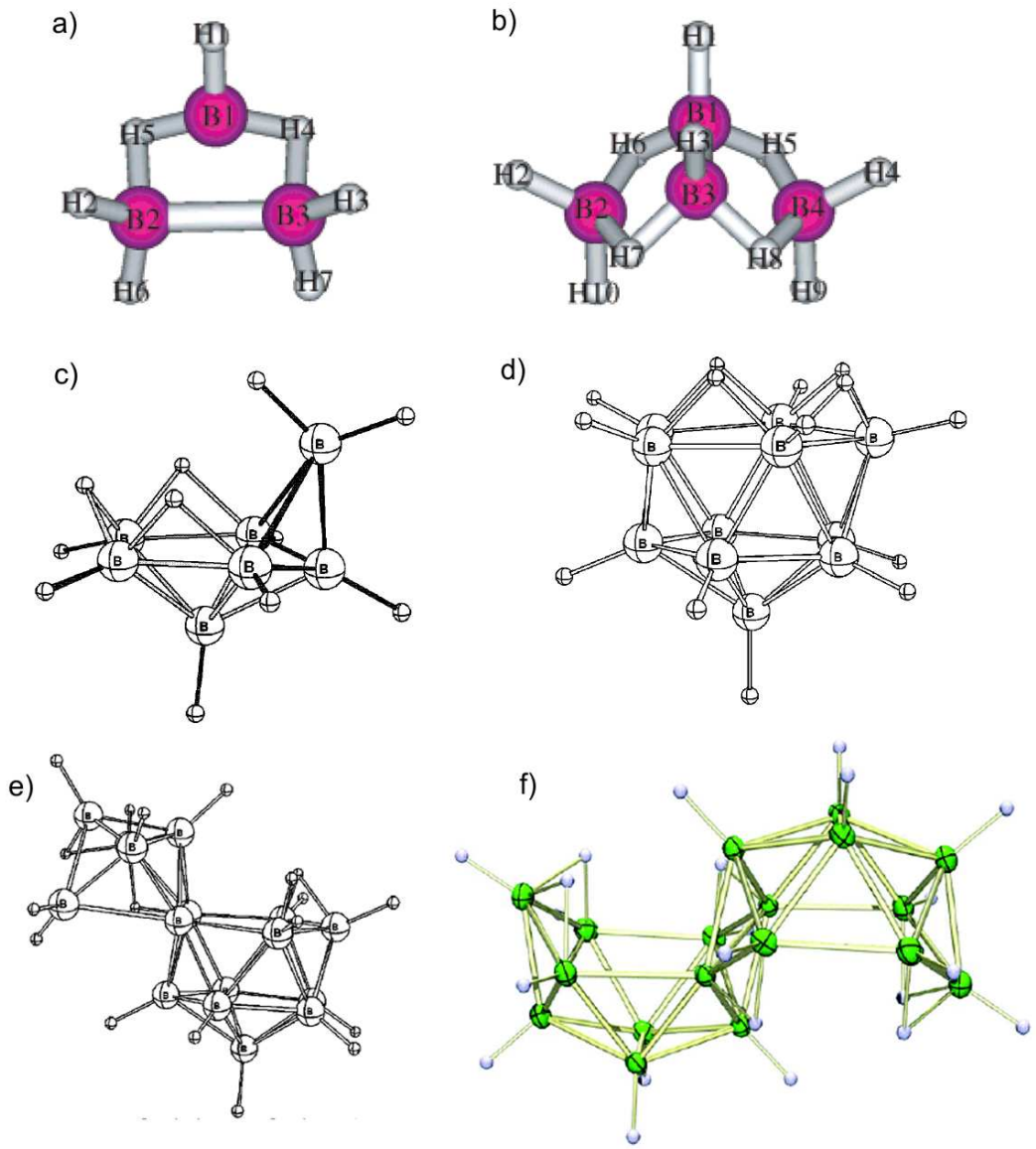


Abbildung 2.15.: *Strukturen einiger Beispiele für verschiedene Borane. a)* B_3H_7 *[58]b)* B_4H_{10} *[58] c) nido-*B_7H_{11} *[59] d) nido-*$B_{11}H_{15}$ *[59] e) Das conjuncto-Boran nido(7):nido(11)*$^-[B_{16}H_{19}]^-$*, das man sich aus b) und c) zusammengesetzt vorstellen kann. Zwei der Boratome liegen dabei auf der Schnittstelle der beiden einzelnen Cluster, so dass sich die Gesamtzahl der Boratome im Vergleich zu den Ausgangsclustern um zwei verringert [59]. f)* $n-B_{18}H_{22}$*. Die Boratome sind grün, die Wasserstoffatome blau dargestellt [60].*

3. Methoden und Modelle

Nachdem zunächst auf einige Grundlagen magischer Cluster im allgemeinen (Kap. 3.1) eingegangen wird, sollen danach die experimentellen und theoretischen Methoden und Modelle vorgestellt werden, mit denen gearbeitet wurde. Die Herausforderungen der Clusterphysik und -chemie lassen sich dazu grob in drei Bereiche aufteilen:

1. **Existenz**
   Welche Cluster sind stabil? Wie lassen sie sich herstellen?

   Zur Beantwortung dieser Frage wird in der vorliegenden Arbeit unter anderem die Massenspektroskopie eingesetzt (Kap. 3.3). Anhand eines Massenspektrums lassen sich, ausreichende Auflösung und Intensität vorausgesetzt, die chemischen Summenformeln aller vorliegenden Cluster bestimmen. Dabei muss allerdings beachtet werden, dass i. A. nur eine Aussage über $\frac{e}{m}$ vorliegt, was eine Unterscheidung eines Clusters von einem Cluster mit doppelter Masse und doppelter Ladung unmöglich macht. Durch das Auftreten von Isomeren sowie durch ein in vielen Experimenten vorliegendes Isotopengemisch kann eine weitere Nichteindeutigkeit des Massenspektrums entstehen. Dennoch ist die Massenspektroskopie aufgrund ihrer relativ einfachen Anwendbarkeit und des schnellen Vorliegens der Ergebnisse ein wertvolles Instrument. Sie wird in Kap. 3.3 behandelt.

   Die Herstellung der Cluster ist in der Praxis aufwändig. In dieser Arbeit wurden Experimente in der Gasphase unter Hochvakuumbedingungen durchgeführt. Die dabei zum Einsatz kommende Clusterquelle ist die in Kap. 3.2 vorgestellte *PACIS*.

2. **Eigenschaften**
   Welche geometrische Struktur hat der Cluster? Wie stabil ist er? Ist er besonders reaktiv oder katalytisch aktiv, wie sieht seine elektronische Struktur aus?

   Um Cluster in der Gasphase zu untersuchen, ist die Photoelektronenspektroskopie (Kap. 3.4) häufig ein geeignetes Mittel. Sie liefert umfassende Informationen zur elektronischen Struktur der Cluster, woraus sich wiederum

viele weitere Eigenschaften ableiten lassen. Für detaillierte Untersuchungen existieren eine Reihe weiterer Methoden, so kann z. B. in Ionenmobilitätsmessungen Information über die geometrische Struktur der Cluster gewonnen werden [61], oder es kann in Photofragmentationsexperimenten die Reaktion des Clusters auf Energiezufuhr mittels eines oder mehrerer Laserphotonen untersucht werden [62, 63]. Diese Methoden eignen sich aber weniger, um einen Cluster grundlegend zu charakterisieren und sind in einigen Fällen (z. B. Ionenmobilität) mit einem großen Zeitaufwand verbunden.

Die meisten Cluster stellen nur ein lokales Energieminimum des Systems dar und sind unter Raumbedingungen metastabil. Einige Cluster weisen aber eine deutlich erhöhte Stabilität auf. Zwei verschiedene Erklärungsmodelle, warum diese als *Magische Cluster* bezeichneten Cluster stabil sind, werden in Kap. 3.1 vorgestellt.

Ein weiteres für diese Arbeit sehr wichtiges Modell ist die *Polyhedral Skeleton Electron Pair Theory* (Kap. 3.5). Sie wurde anhand von Beobachtungen zu Borhydridclustern, den *Boranen*, entwickelt und wird in dieser Arbeit auch auf die hier untersuchten Aluminiumhydridcluster angewandt.

3. **Tailoring**[1]
   Hat man einen bestimmten Verwendungszweck vor Augen und hat man das Zustandekommen der spezifischen Eigenschaften einer Clusterfamilie verstanden, so kann man versuchen, durch *Clusterdesign* ein Material herzustellen, welches die gewünschten Eigenschaften zeigt. Die meisten der bisher untersuchten Cluster verfügen nicht über ausreichende Stabilität für einen Einsatz als Werkstoff. Außerdem sind die Möglichkeiten, Cluster atomgenau in größerer Menge herzustellen nach wie vor sehr eingeschränkt. Daher finden in diesem Bereich von experimenteller Seite her bisher relativ wenige Untersuchungen statt, während sich die Theorie z. B. im Bereich der Wasserstoffspeicherung durchaus schon mit hypothetischen, "maßgeschneiderten" Clustermaterialien beschäftigt [50]. Die theoretischen Rechnungen, die in dieser Arbeit zitiert werden, wurden mit Hilfe der *Dichtefunktionaltheorie* ausgeführt. Dieses Näherungsverfahren für quantenmechanische Rechnungen an Vielelektronensystemen wird in Kap. 3.6 beschrieben.

Abb. 3.1 zeigt eine Schemadarstellung des Versuchsaufbaus. Der Aufbau besteht aus der Clusterquelle PACIS, dem Massenspektrometer, dem Photoelektronenspektrometer sowie dem entsprechenden Laser.

[1] engl. *to tailor sth.*: maßschneidern, auf etwas zuschneiden

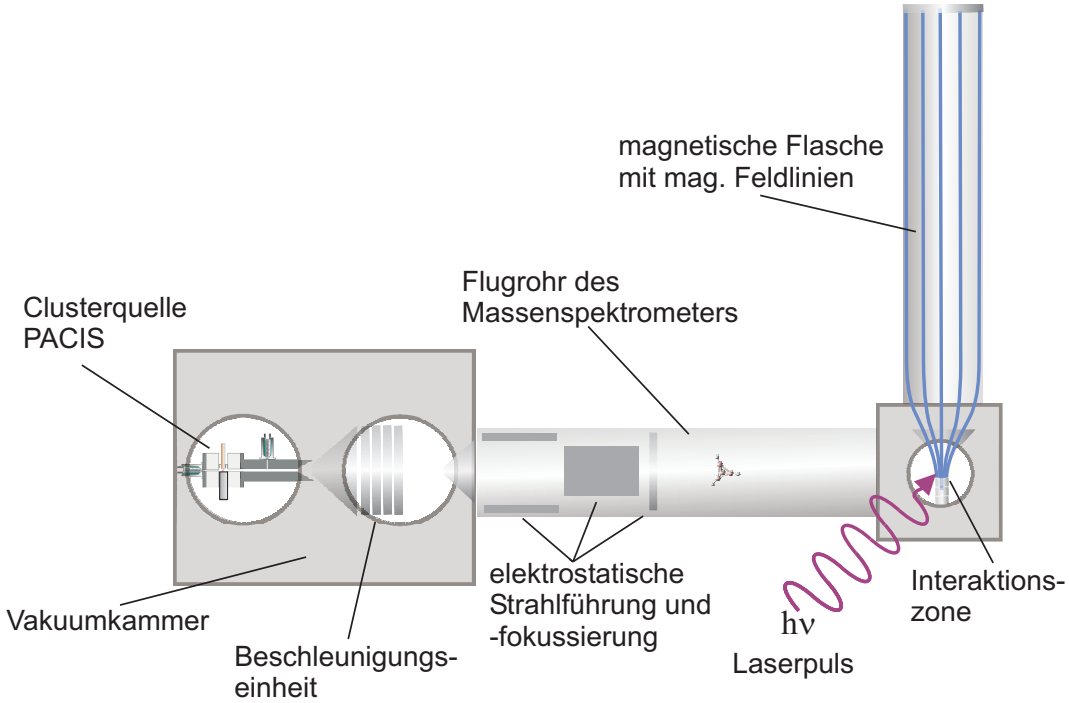


Abbildung 3.1.: *Übersichtsdarstellung des Versuchsaufbaus. Gezeigt sind links die Clusterquelle PACIS (Kap. 3.2), daran anschließend das Massenspektrometer (Kap. 3.3) und rechts das Photoelektronenspektrometer (Kap. 3.4), in dem die Cluster von den Photonen des Lasers getroffen werden.*

3.1. Magische Cluster

Cluster, also kleine Teilchen, die aus zwei bis etwa 10^4 Monomeren bestehen, lassen sich auf verschiedene Art in Kategorien einteilen. So kann man sie anhand ihrer Bindungsart (z. B. van-der-Waals Cluster) oder nach den Eigenschaften der Monomere (z. B. Metallcluster, Molekülcluster) einordnen. Allen Clustern ist jedoch gemein, dass neben einer Vielzahl von Charakteristika, wie ihrem magnetischen Verhalten, ihrer geometrischen Struktur oder ihrer Reaktivität, besonders ihre Stabilität von Interesse ist. Die meisten Cluster sind außerhalb der Hochvakuumumgebung des Experiments instabil und tendieren dazu, entweder zu größeren Agglomeraten zu fusionieren oder mit Stoffen aus der Umgebung zu anderen Endprodukten zu reagieren. Für Anwendungszwecke ist dies aber nicht erwünscht; hohe Stabilität und chemische Unreaktivität sind also notwendige Kriterien für die Anwendbarkeit. Außerordentlich stabile Cluster werden *Magische Cluster* genannt. Im Folgenden sollen zwei verschiedene Arten von magischen Clustern vorgestellt werden, sowie jeweils eine kurze Ableitung und Begründung für diese außergewöhnliche Eigenschaft gegeben werden.

3.1.1. Geometrisch magische Cluster

Grundsätzlich lässt sich sagen, dass für eine Clusterstruktur mit höherer Symmetrie eine höhere Stabilität als für ein entsprechendes Isomer mit geringerer Symmetrie zu erwarten ist. Dies zeigt sich besonders bei Clustern, deren elektronische Struktur für ihre Stabilität nur eine untergeordnete Rolle spielt, wie z. B. van-der-Waals-gebundene Edelgascluster. Diese bilden kompakte, ikosaedrische Strukturen mit einer charakteristischen fünfzähligen Symmetrie aus (s. Abb. 3.2).

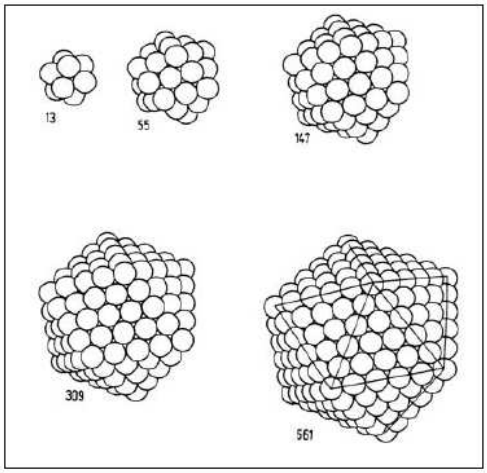


Abbildung 3.2.: *Struktur der Mackayschen Ikosaeder. Geometrische Schalenabschlüsse liegen für 13, 55, 147, 309 und 561 Atome vor. Rechts unten ist für* $n = 561$ *die charakteristische fünfzählige Symmetrie durch eingezeichnete Linien hervorgehoben.*

Die *geometrischen Schalenabschlüsse* bei den Atomzahlen 13, 55, 147, 309 zeigen sich im Massenspektrum als besonders prominente Linien [64], was auf eine erhöhte Stabilität schließen lässt. Jeder Schalenabschluss entspricht dabei einer vollständigen "Schicht" von Edelgasatomen, die sich um das nächstkleinere Ikosaeder angelagert haben. Auch Cluster wie Au_6 [65] oder das Fulleren C_{60} (s. Abb. 3.3) [11] werden in die Gruppe der geometrisch magischen Cluster eingeordnet. Sie zeigen zwar nicht die Ikosaederstruktur der van-der-Waals Cluster, weisen aber ebenfalls einen hohen Symmetriegrad auf.

3.1.2. Elektronisch magische Cluster

Ein weiterer wichtiger Punkt, der zum Verständnis der Stabilität von Clustern beitragen kann, ist ihre elektronische Struktur. Diese hängt meist stark von der Clustergröße ab, und ein einzelnes zusätzliches Atom kann auch hier bereits große Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften und damit auf die Stabilität

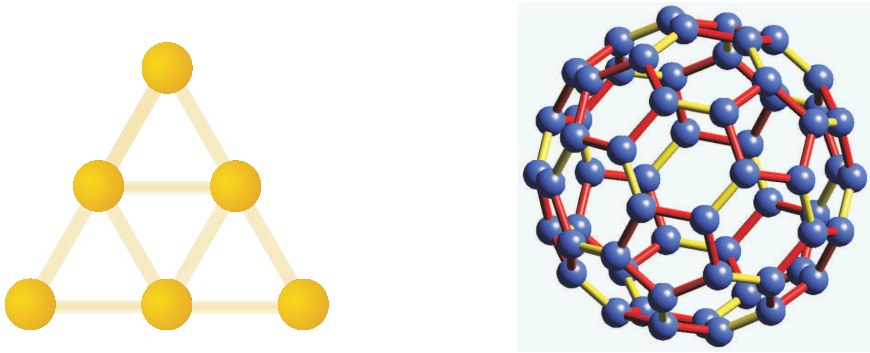


Abbildung 3.3.: *Links: der Au_6 Cluster [65]. Rechts: Das Buckminster-Fulleren C_{60} [66]. Die Kohlenstoffkerne sind blau, Einzelbindungen rot und Doppelbindungen gelb dargestellt.*

des Clusters haben. Abb. 3.4 macht die Lage der Cluster auf dem Weg vom Atom zum Festkörper deutlich: Ein einzelnes Atom besitzt diskrete, scharf voneinander getrennte Energieniveaus. Im Festkörper hingegen bilden sich aufgrund seiner großen Ausdehnung unter periodischen Randbedinungen Energiebänder aus, deren Zustände bis zur Fermienergie E_F hin besetzt und darüber unbesetzt sind. Cluster bilden nun einen Übergangsbereich; durch die Kombination der Orbitale der einzelnen Atome des Clusters ergeben sich mehr und enger beieinander liegende Energieniveaus als im einzelnen Atom. Diese sind aber immer noch deutlich voneinander getrennt. Mit steigender Anzahl der Monomere geht die elektronische Struktur dann in die Bandstruktur des entsprechenden Festkörpers über [19].

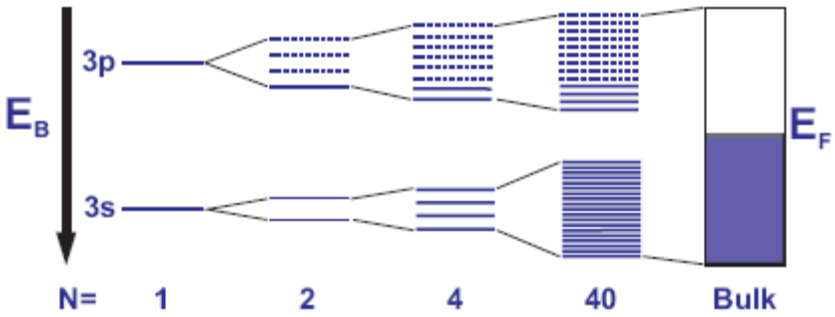


Abbildung 3.4.: *Vereinfachtes Schema der Energieniveaus im Aluminiumatom, -cluster und -festkörper [19]. N steht für die Anzahl der Atome. Ein einzelnes Atom bildet diskrete Energieniveaus aus, die mit steigendem N immer stärker aufspalten und schließlich in Bänder übergehen.*

Dabei zeigen auch Cluster mit einigen Hundert Atomen und selbst Nanopartikel von mehreren nm Größe noch deutliche Abweichungen vom elektronischen Verhalten des Festkörpers, da der Anteil der Atome, die an der Oberfläche liegen

und damit weniger nächste Nachbarn haben, immer noch sehr groß ist.[2]

Viele Metallcluster lassen sich mit dem *Sphärischen Jellium-Modell* beschreiben [68]. Dabei werden die Elektronen, ähnlich wie in metallischen Festkörpern, als delokalisiertes Elektronengas angesehen, das sich im positiven Potential der Atomrümpfe quasifrei bewegen kann. Die positive Ladung wird als gleichmäßig über das Volumen verteilt angenommen. Zwei Gründe sind dabei ausschlaggebend für diese hohe Beweglichkeit der Elektronen: Zum einen wird das Coulombpotential der Atomrümpfe zu einem *effektiven Potential* $V_{eff} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^{-r/\lambda}}{r}$ abgeschirmt [67]. Dabei ist λ die Abschirmlänge, die normalerweise deutlich unterhalb der Gitterkonstante bzw. der Bindungslänge liegt, so dass ein einzelnes Leitungselektron nicht an einen bestimmten Atomkern gebunden ist. Zum anderen bewirkt das Pauliprinzip, dass die Elektronen auch untereinander nur wenig wechselwirken. Streuprozesse der Elektronen sind nur in einem Energiebereich nahe der Fermikante möglich, da für eine Elektronenenergie, die deutlich mehr als k_BT von der Fermienergie entfernt liegt, keine unbesetzten Zustände erreichbar sind [67].

Als erste Näherung für das radialsymmetrische Potential eines solchen Clusters lässt sich das Woods-Saxon-Potential verwenden (s. Abb. 3.5) [69]. Noch genauere Ergebnisse lassen sich mit iterativen, selbstkonsistenten Verfahren ähnlich der aus der Atomphysik bekannten Hartree-Fock Methode erreichen [68, 70]. Die Energieniveaus hängen dabei wie in der Kernphysik von der radialen und von der Drehimpulsquantenzahl ab. Schalenabschlüsse liegen bei den bekannten Zahlen 2, 8, 18, 20, 34, 40, 58, ... für die Gesamtzahl der Valenzelektronen vor. Untersucht man die elektronische Gesamtenergie einer Serie von Clustern, so zeigt sich, dass die Bindungsenergie des eine Schale abschließenden Atoms besonders hoch ist. Geschlossene Schalen sind energetisch also begünstigt (s. Abb. 3.5). Daraus leitet sich die besondere Stabilität dieser sogenannten *elektronisch magischen* Cluster ab, die der einer Edelgaskonfiguration der Valenzelektronen in der Atomphysik entspricht. Ein Cluster mit abgeschlossener Schale bildet i. A. außerdem ein großes *HOMO-LUMO-Gap* aus (s. a. Kap. 3.4).

Die Auswirkungen des Schalenmodells lassen sich an Alkalimetallclustern deutlich beobachten, da hier jedes Atom nur ein einziges Valenzelektron zum Cluster beisteuert und sich dadurch das stetige Auffüllen der Schalen gut nachvollziehen lässt. In Abb. 3.5, in dem u. a. ein Massenspektrum von Natriumclusterionen dargestellt ist, kann man deutlich die abgeschlossenen Schalen bei 8, 20, 40 und 58 Atomen erkennen. Diese Cluster liegen jeweils in relativ hoher Menge vor, da Cluster mit mehr Atomen schnell zerfallen und Cluster mit weniger Atomen be-

[2] Der Anteil an Oberflächenatomen lässt sich für einen Cluster mit n Atomen mit Hilfe der Beziehung $n_{sur} \approx \frac{4}{\sqrt[3]{n}} \cdot n$ abschätzen. Für einen Cluster mit 2000 Atomen ergibt sich so z. B. immer noch ein Oberflächenanteil von 32% [67].

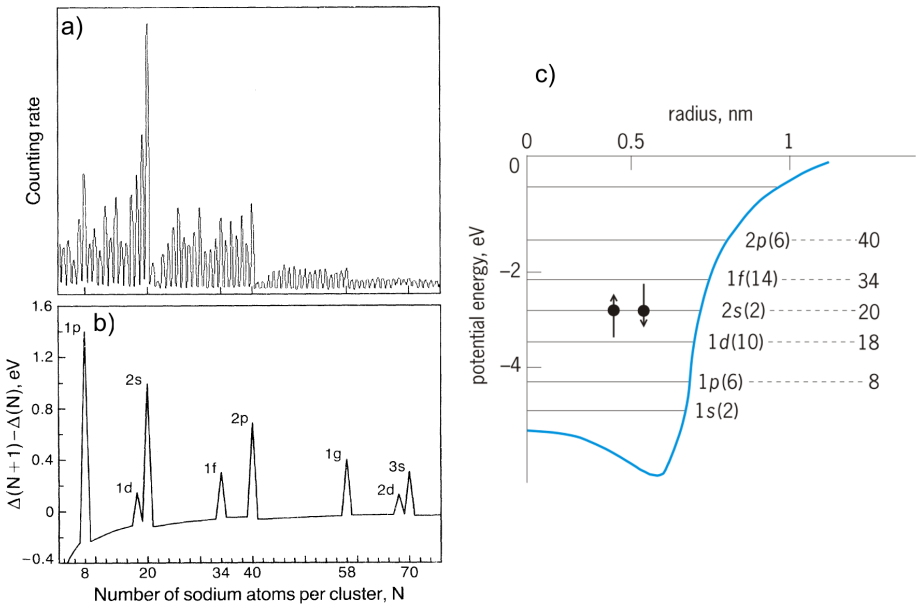


Abbildung 3.5.: *a) Massenspektrum von Na_N Clustern. Man erkennt die herausragende Position der Cluster mit geschlossener Schale [71]. b) Änderung der Gesamtenergie eines Clusters bei Anlagerung eines weiteren Natriumatoms. Dargestellt ist die Differenz der Gesamtenergien benachbarter Cluster $\Delta(N+1)$-$\Delta(N)$, mit N der Anzahl der Atome. Maxima bedeuten, dass bei Anlagerung des entsprechenden Atoms mehr Bindungsenergie frei wurde als bei der Anlagerung des vorigen Atoms [71]. c) Potentielle Energie der Elektronen als Funktion des Clusterradius für einen kugelförmigen Na_{20} Cluster. Angegeben sind neben jedem Niveau die Quantenzahlen, in Klammern der Entartungsgrad und rechts die Gesamtzahl der Elektronen bei dem enstprechenden Schalenabschluss [72].*

strebt sind, so lange Natriumatome anzulagern, bis der Schalenabschluss erreicht ist.

Eine Erweiterung des sphärischen Jelliummodells ist das *Clemenger-Nilsson-Modell* [73]. Dieses wurde 1985 von Clemenger auf Basis des aus der Kernphysik bekannten Nilsson-Modells [74] entwickelt. Die Grundaussage ist dabei, dass eine Symmetrieverminderung durch *Jahn-Teller-Verzerrungen* [75] zu einer Aufspaltung von ehemals entarteten Energieniveaus führen kann, so dass niedriger liegende bindende und höher liegende antibindende Orbitale entstehen. Für einen Cluster mit einer nur teilweise gefüllten Elektronenschale ist dabei der nicht entartete, geometrisch verzerrte Zustand günstiger, da nur die tief liegenden bindenden Orbitale besetzt werden. Clemenger setzte für die Cluster dabei statt einer sphärischen eine ellipsoide Form an und führte einen Deformationsparameter η ein, von dem die Abweichung von der Kugelform abhängt. Die Cluster mit abge-

schlossener Schale sind in diesem Fall weiterhin kugelsymmetrisch, während die maximalen Verzerrungen zwischen den abgeschlossenen Schalen bei Elektronenzahlen von 4, 14, 26, 50 ... liegen.

Einige bekannte Cluster sind *doppelt magisch* oder auch *supermagisch*: Sie vereinen geometrisch magische und elektronisch magische Eigenschaften auf sich und gehören damit zu den stabilsten bekannten Clusterspezies. Beispiele dafür sind der schon in Kap. 2.2.3 vorgestellte $Al_{13}H$ Cluster [15] oder das bekannte Fulleren C_{60} [11].

3.2. Clusterquelle "PACIS"

Da sich kleinste Teilchen wie Cluster nur schwierig oder gar nicht auf chemischem oder mechanischem Wege aus größeren Stoffeinheiten herstellen lassen, wird in der Clusterphysik oft ein *Bottom-Up* Ansatz verfolgt, bei dem die Cluster durch Kondensation aus einem Dampf von einzelnen Atomen gebildet werden. Gebräuchlich für die Verdampfung war dabei lange Zeit ein einfacher Heizofen; seit leistungsstarke Laser relativ einfach verfügbar sind hat sich die Laserverdampfungsquelle [76] als einer der Standards etabliert. Im Gegensatz zum Ofen lassen sich damit auch Cluster aus Elementen mit hoch liegendem Siedepunkt wie Kohlenstoff, Silizium oder Wolfram erzeugen. Nach der Verdampfung erfolgt in der Regel eine Expansion ins Vakuum, während der die Atome abkühlen und zu Clustern kondensieren. Eine weitere Art von Clusterquelle ist die für die vorliegende Arbeit genutzte Gepulste Lichtbogenquelle *PACIS* (engl. *Pulsed Arc Cluster Ion Source*). Diese Clusterquelle wurde um 1990 in der Gruppe von K.-H. Meiwes-Broer entwickelt [77]. Eine schematische Darstellung findet sich in Abb. 3.6.

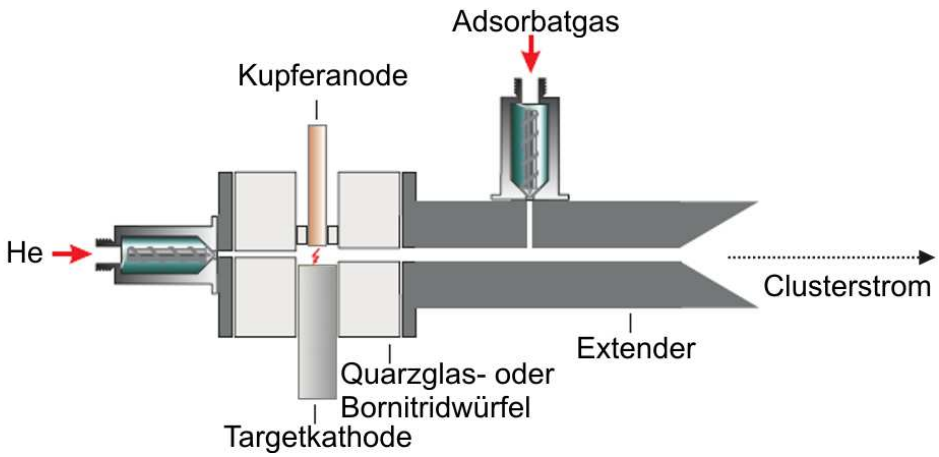


Abbildung 3.6.: *Schemazeichnung der Clusterquelle PACIS [78].*

Zentrale Einheit der PACIS ist ein in einer wassergekühlten Halterung sitzender Würfel aus isolierendem Material. Standardmäßig wird meist ein Quarzglaswürfel verwendet, je nach Ausgangsmaterial der zu untersuchenden Cluster wird aber auch z.B. ein Bornitridwürfel verwendet, da es bei der Clusterbildung zu Verunreinigungen mit Atomen des Würfels kommen kann. Deswegen wählt man zum einen ein Material, das im Massenspektrum aufgrund seiner Elementarmasse möglichst einfach von den reinen Clustern zu unterscheiden ist, zum anderen reagieren die im Lichtbogen entstehenden Plasmen der verschiedenen Targetmaterialien verschieden stark mit den unterschiedlichen Wüfelmaterialien. Der Würfel ist mit zwei zueinander senkrechten Bohrungen versehen: Durch die erste, in Richtung des Massenspektrometers und des restlichen Aufbaus zeigende horizontale Bohrung, werden mit einem Druck von bis zu 20 Bar durch ein elektromagnetisch gepulstes Ventil Heliumpulse geleitet. Die andere, zur ersten senkrechte vertikale Bohrung nimmt zwei Elektroden auf: Zum einen die Targetelektrode, ein etwa 13 mm dicker Stab aus dem zu verdampfenden Material, und auf der Gegenseite der zweiten Bohrung die Anode aus Kupfer. Es ist notwendig, dass das Targetmaterial elektrisch leitfähig ist, Metalle und Kohlenstoff eignen sich daher am besten zur Verwendung in der PACIS, aber auch Halbleiter sind bei ausreichender Dotierung mögliche Targetmaterialien. An die Anode wird periodisch (im vorliegenden Experiment mit 10 Hz) ein positives Potential von etwa 600 Volt angelegt. Dieser Spannungspuls (*Zündpuls*) zündet einen Lichtbogen zwischen den beiden Elektroden, der von einem zweiten Puls, dem *Brennpuls*, aufrecht erhalten wird. Dieser Spannungspuls brennt für einige μs mit einer Spannung von 100 - 200 V, der Stromfluss kann eine Stärke von bis zu 5000 A erreichen [79]. Das Helium wird ionisiert und schlägt in einem Sputterprozess Atome aus der Targetkathode heraus. Diese Atome werden vom Heliumstrom mitgerissen und strömen den sogenannten *Extender*, einen zylindrischen Kanal von 3 - 5 mm Durchmesser und einigen Zehn cm Länge hinab. Dabei kühlt der Atomdampf durch Stöße mit dem Helium, mit den Wänden des wassergekühlten Extenders und untereinander ab und kondensiert zu Clustern. Im Lichtbogen der PACIS werden zum überwiegenden Teil neutrale Atome verdampft, etwa 10% der entstandenen Cluster sind aber einfach geladene Anionen und Kationen. Diese können mittels elektrostatischer Felder weitergeleitet und untersucht werden.

Die PACIS eignet sich besonders gut, um Cluster herzustellen, die neben dem Elektrodenmaterial (hier: Aluminium) noch aus einem weiteren Gas bestehen. In den hier beschriebenen Experimenten wurde das durch die Zugabe von Wasserstoff als Adsorbatgas ausgenutzt, so dass Al_nH_m Cluster entstanden. Zu diesem Zweck befindet sich ein weiteres gepulstes Ventil am Extender. Durch dieses Ventil kann ein Adsorbatgas in den Brennraum geleitet werden, noch bevor die Gasentladung gezündet wird. Dadurch liegt während der Kondensationsphase ein Dampfgemisch aus Targetmaterial und Adsorbatgas vor, so dass binäre Cluster entstehen. Ein entscheidender Vorteil der PACIS gegenüber der Laserverdamp-

fungsquelle liegt hier in der Tatsache, dass das Adsorbatgas im Lichtbogen dissoziiert wird und damit atomar vorliegt, so dass sich unter Umständen Clusterspezies bilden, die mit molekularem Adsorbatgas nicht herstellbar wären.

Die PACIS bietet eine Vielzahl von Parametern, mit deren Hilfe sich die Bedingungen, unter denen die Cluster entstehen, und damit auch die Größenverteilung der hergestellten Cluster, beinflussen lassen:

- Durch Länge und Spannung des Brennpulses lässt sich die Menge des abgetragenen Materials pro Puls einstellen. Mehr Material führt dabei tendenziell zu größeren Clustern, gleichzeitig werden bei einem intensiveren Brennpuls aber auch mehr Verunreinigungen durch ungewolltes Sputtern des Würfels produziert.

- Der Abstand der beiden Elektroden ist eine weitere Einstellgröße. Diese muss auch während des Betriebs nachgeregelt werden, da sich die Form der Targetelektrode durch Abtrag und die der Kupferelektrode durch Anlagerung gesputterten Materials ändern kann. Für einen stabilen Lichtbogen ist dabei ein Abstand von 0,5 - 3 mm ideal.

- Über die Öffnungszeit des Heliumpulses lässt sich die Menge des eingelassenen Heliums regulieren. Mehr Helium bewirkt dabei die Bildung von kleineren Clustern, da so im Verhältnis mehr Stöße der Cluster mit Heliumteilchen als untereinander passieren und die Cluster schon bei kleineren Größen so weit abgekühlt sind, dass keine weitere Aggregation mehr stattfindet. Eine größere Menge an Helium stabilisiert aber gleichzeitig den Lichtbogen.

- Des weiteren sind eine Reihe von Delays regelbar: Der zeitliche Abstand zwischen Einleitung des Adsorbatgases und dem Zünden des Lichtbogens kann die Bedingungen während der Entstehung der Cluster verändern, z. B. kann sich der Anteil von dissoziiert und molekular vorliegendem Adsorbatgas verschieben. Der zeitliche Abstand zwischen Brenn- und Beschleunigungspuls bestimmt die Länge der Kondensationsphase. Auch hier bewirkt ein längeres Delay tendenziell größere Cluster, wobei wie bei allen anderen erwähnten Einstellgrößen die Kombination aller Parameter entscheidend ist, da die Auswirkungen der einzelnen Stellgrößen nicht als voneinander unabhängig betrachtet werden können.

- Extenderlänge und -durchmesser können ebenfalls variiert werden. Ein langer Extender gibt dabei den Clustern mehr Zeit zur Kondensation, was zu größeren Clustern führt. In einem dünneren Extender stoßen die Cluster im Verhältnis öfter mit der Wand als mit anderen Atomen und Clustern. Sie erreichen dadurch schon bei kleineren Clustergrößen eine metastabile Konfiguration und wachsen nicht mehr weiter.

3.3. Massenspektroskopie

Um die Cluster nach ihrer Größe und damit nach ihrer Masse selektieren zu können, ist ein Massenspektrometer erforderlich. Zum Einsatz kam hier ein Flugzeitmassenspektrometer (engl. *Time-Of-Flight*, TOF), bei dem die Cluster eines Pulses der Clusterquelle zunächst alle auf die gleiche kinetische Energie beschleunigt und nach der Passage einer kräftefreien Driftstrecke vom Channeltron detektiert werden. Ein angeschlossenes Oszilloskop wertet die Daten aus und speichert sie zur Weiterverarbeitung.

Im Einzelnen wird dabei durch einen elektrostatischen Spannungspuls, der an die Beschleunigungseinheit angelegt wird, ein Teil der von der Quelle produzierten Cluster auf eine feste kinetische Energie beschleunigt. Durch ein variables Delay zwischen dem Zünden der Clusterquelle und dem Beschleunigungspuls lässt sich einstellen, zu welchem Zeitpunkt der Aggregation die Cluster extrahiert werden. Die Größe des Extraktionsvolumens hat Einfluss auf die Signalintensität und auf die Auflösung: Ein größeres Volumen bedeutet mehr Cluster und damit ein stärkeres Endsignal, vergrößert aber gleichzeitig auch die Breite der Geschwindigkeitsverteilung, da der maximale räumliche Abstand zwischen verschiedenen Clustern am Anfang des Beschleunigungsvorgangs zunimmt. Im Rahmen dieser Ungenauigkeit erreichen aber alle beschleunigten Cluster die gleiche Endenergie, so dass für die Geschwindigkeit und die für die Passage der Driftstrecke benötigte Zeit die Beziehungen

$$v = \sqrt{\frac{2q\alpha U_0}{m}}$$

und

$$t = s \cdot \sqrt{\frac{m}{2q\alpha U_0}}$$

gelten, wobei q die Ladung des Clusters, U_0 die angelegte Spannung, m die Masse des Clusters, s die Länge der Driftstrecke und α ein Korrekturfaktor sind. Die gemessenen Zeiten t hängen also über die Beziehung $t \propto \sqrt{m}$ von der Masse ab. Durch die Aufnahme eines Spektrums von Teilchen bekannter Masse lässt sich das Spektrometer kalibrieren, so dass am Ende aus den Flugzeiten eine absolute Aussage über $\frac{m}{q}$ getroffen werden kann, was in der Praxis einer Aussage über die Masse der Teilchen gleichkommt, da die PACIS zum allergrößten Teil nur einfach geladene Ionen produziert.

Die erreichbare Massenauflösung $\frac{m}{\Delta m}$ wird dabei von verschiedenen Effekten begrenzt:

- Da das Clusterpaket zum Zeitpunkt der Zündung des Beschleunigungspulses eine gewisse Ausdehnung in der Beschleunigungsrichtung hat, durchlaufen nicht alle Cluster exakt die gleiche Beschleunigungsstrecke, was zu einer

Unschärfe in ihrer kinetischen Energie und damit auch in der Massenauflösung führt.

- Die Cluster haben eine thermische Geschwindigkeit, die ebenfalls zu Geschwindigkeitsunterschieden in der Längsrichtung führen kann. Da die von der Quelle produzierten Cluster aber relativ "kalt" sind, ist dieser Effekt deutlich kleiner als die Unschärfe aufgrund der räumlichen Ausdehnung des Clusterpakets [9].

- Bei hohen Ionenkonzentrationen kann es zu Coulombeffekten infolge der Abstoßung der Ionen untereinander kommen. Auch dieser Effekt spielt in der vorliegenden Arbeit nur eine untergeordnete Rolle [80].

- Räumliche und zeitliche Inhomogenitäten des beschleunigenden elektrischen Feldes führen ebenso zu Unschärfen, etwa durch die endliche Zeit, die das Aufbauen des Feldes benötigt. Dieser Effekt wird in dem Korrekturfaktor α berücksichtigt. Für eine hohe Auflösung ist außerdem ein hinreichend spannungsstabiles Hochspannungsnetzteil erforderlich. Die Verwendung von Gittern vermeidet räumliche Inhomogenitäten des Feldes, verringert aber auch die Ionentransmission und damit die Signalintensität.

- Auch die Geometrie des Detektors beeinflusst die Qualität des Signals: Ideal wäre hier eine ebene Detektorfläche, die genau senkrecht zum einfallenden Ionenstrahl steht. Die üblicherweise verwendeten Channeltrons haben jedoch die Form eines Trichters, so dass sich die für die Cluster zurückzulegende Wegstrecke in Abhängigkeit ihres Abstandes vom Strahlzentrum geringfügig ändert.

Um die Auflösung des Spektrometers zu verbessern, wird häufig eine zweistufige Beschleunigungseinheit nach Wiley und McLaren verwendet [81]. Dabei durchlaufen die Cluster nacheinander zwei Felder verschiedener Stärke. Dies hat den Vorteil, dass sich die Cluster auf den Detektor fokussieren lassen: Eine einstufige Beschleunigungseinheit besitzt einen Fokuspunkt, den alle Cluster gleicher Masse zum gleichen Zeitpunkt passieren. Dies lässt sich anschaulich dadurch erklären, dass einige Cluster durch die räumliche Ausdehnung des Clusterpakets in Strahlrichtung einen etwas längeren oder kürzeren Weg als andere Cluster im Beschleunigungsfeld haben. Dabei befinden sich die "hinteren" Cluster länger im Einflussbereich des Feldes, erreichen somit eine höhere Endgeschwindigkeit und überholen die "vorderen", langsameren Cluster im Verlauf der Driftstrecke. Der Fokuspunkt einer einstufigen Beschleunigungseinheit liegt bei $2L$, wobei L die Länge der Beschleunigungszone ist [81]. Durch einen zweistufigen Aufbau nach Wiley und McLaren lässt sich dieser Fokus durch das Verhältnis der beiden Spannungen zueinander einstellen. Im Optimalfall liegt der Fokus direkt auf dem Detektor.

Die für diesen Aufbau verwendete Apparatur verfügt über ein zweistufiges Wiley-McLaren-Flugzeitmassenspektrometer, das eine Auflösung von $\frac{\Delta m}{m} > 400$ erreicht. An die Beschleunigungseinheit wurde mit jedem Clusterpuls ein für die Anionen abstoßendens Potential von -1500 V gelegt und somit die einfach geladenen Clusteranionen auf eine kinetische Energie von 1500 eV beschleunigt. Kurz vor der Interaktionszone des Photoelektronenspektrometers befindet sich ein Massenselektor, der zu geeigneten Zeiten schnell auf ein Potential von -1700 V gelegt wurde, um nur das Paket mit der Clustermasse, die zur Untersuchung vorgesehen war, in die Interaktionszone zu lassen und alle anderen Pakete zurückzustoßen. Dadurch wird sichergestellt, dass die spektroskopierten Clusterionen tatsächlich die gewünschten Masse haben.

3.4. Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) gibt direkten Aufschluss über die elektronische Struktur des spektroskopierten Systems, im Fall dieser Arbeit also massenselektierter Clusteranionen. Die PES nutzt dabei den äußeren photoelektrischen Effekt aus [82]: Ein auf einen Cluster treffendes Photon wird von diesem absorbiert und überträgt somit seine gesamte Energie an eines der Valenzelektronen des Clusters (s. Abb. 3.7). Ist die Photonenenergie größer als die Bindungsenergie des absorbierenden Elektrons, so hat dieses die Möglichkeit, den Cluster zu verlassen. Aufgrund der Energieerhaltung gilt dabei:

$$E_{Bind} = h\nu - E_{kin}$$

Ist die Energie der einfallenden Photonen bekannt, so lässt sich durch Messung der kinetischen Energie der austretenden Elektronen direkt auf deren Bindungsenergie im Cluster schließen. Als Lichtquelle bieten sich daher gepulste UV-Laser an: Sie sind monochromatisch, liefern also Photonen mit scharf definierter Energie, und haben eine um mehrere Größenordnungen höhere Intensität als andere monochromatische Lichtquellen. Dies ist aufgrund der meist vorliegenden geringen Targetdichte wichtig für die praktische Durchführung des Experiments, da sich die Versuchszeit direkt mit der Erhöhung der Intensität des Laserstrahls verkürzt. Um einen möglichst großen Bereich von Bindungsenergien der Elektronen zu erreichen, bieten sich Laser an, die im ultravioletten Frequenzbereich strahlen, da dies die kommerziell erhältlichen Laser mit der höchsten Photonenenergie sind. Weiterhin werden derzeit erste Experimente mit massenselektierten Clustern an VUV- und Röntgenquellen durchgeführt bzw. sind derzeit in der Entwicklung, so z. B. am Freie-Elektronen-Laser FLASH in Hamburg [83] oder am Synchrotron BESSY in Berlin [84].

In der Regel wird ein Photoelektronenspektrum als Mittelwert aus vielen einzelnen Spektren an einem gepulsten Strahl von Clusteranionen aufgenommen.

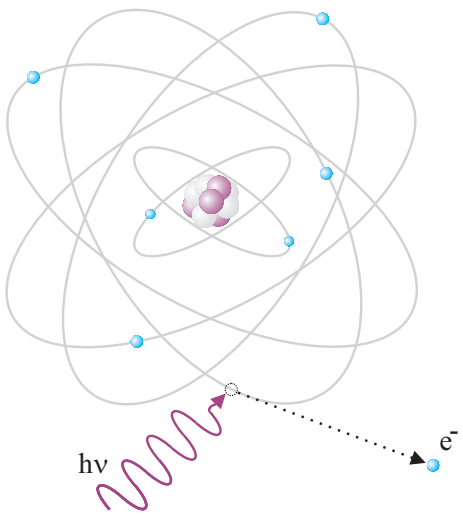


Abbildung 3.7.: *Darstellung des äußeren Photoeffekts: Ein Photon trifft auf ein Atom und wird dabei von einem Elektron der Hülle absorbiert. Das Elektron hat infolge der Absorption eine höhere Energie und verlässt das Atom als Photoelektron.*

Gepulste Clusterquellen bwirken im Vergleich zu Dauerstrichquellen kurzfristig eine höhere Targetdichte im Vakuum; durch die Bildung eines Mittelwerts aus vielen Einzelexperimenten verbessert sich so das Signal-Rausch-Verhältnis. Bei Targetdichten von $10^{-4} - 10^{-6}$ Teilchen pro cm^3 ist die Maximierung sowohl der Intensität des Ionenstrahls als auch des einfallenden Strahls von Photonen im Experiment von großer Wichtigkeit, wobei gleichzeitig zu beachten ist, dass das sogenannte *Einphotonenlimit* nicht überschritten wird und die Cluster jeweils nur mit einem einzigen Photon wechselwirken, also keine Mehrphotonenprozesse auftreten. Die Verwendung von Anionen ist von Vorteil, da die Massenseparierung von geladenen Teilchen deutlich einfacher zu bewerkstelligen ist, als für neutrale Teilchen (s. a. Kap. 3.3). Dabei sind Anionen kationischen Clustern vorzuziehen, da ihr Valenzband von den begrenzten Photonenenergien der zur Verfügung stehenden Lichtquellen besser erreicht wird.

Die Photoelektronenspektroskopie an Anionen liefert eine Aussage über den elektronischen Endzustand des Systems, in diesem Fall also über angeregte Zustände oder den Grundzustand des neutralen Clusters. Da sich die Geometrien der Anionen und der neutralen Cluster unterscheiden können, die elektronischen Prozesse aber auf deutlich kürzeren Zeitskalen ablaufen als die Geometrieänderungen [85], ist es wichtig anzumerken, dass die gewonnene Information die elektronische Struktur des neutralen Clusters, jedoch in der Geometrie des Anions, beschreibt.

Die wichtigsten mittels PES messbaren Größen eines Clusters bzw. seines ent-

sprechenden Anions sind:

- *Elektronenaffinität* EA: Die EA ist die Energie, die benötigt wird, um das zusätzliche Elektron des Anions abzulösen, was der Energie, mit der der neutrale Cluster ein angelagertes Elektron bindet, entspricht. Sie lässt sich mittels PES nur für Anionen bestimmen.

- Das *Ionisationspotential* IP: Das IP ist die benötigte Energie für die Photoionisation des neutralen Clusters. Im Regelfall sinkt das IP bei wachsender Clustergröße, während die EA ansteigt. Bei großen (> 100 Atome) Clustern konvergieren sowohl EA als auch IP gegen die Austrittsarbeit des entsprechenden Festkörpers. Das Ionisationspotential lässt sich auf diesem Wege nur für neutrale Cluster ermitteln; in der vorliegenden Arbeit wurde hingegen ausschließlich mit Anionen gearbeitet.

- Das *HOMO-LUMO-Gap*[3]: Eine stabile elektronische Struktur des neutralen Clusters tritt im allgemeinen dann auf, wenn die Elektronenkonfiguration der einer abgeschlossenen Schale entspricht. In diesem Fall ist die Elektronenaffinität klein, was einem hoch liegenden LUMO entspricht, und das Ionisationspotential hoch, was auf ein tief liegendes HOMO hindeutet. Die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO lässt sich also als Maß für die elektronische Stabilität eines Clusters verwenden: Je größer das HOMO-LUMO-Gap ist, desto stabiler ist der Cluster. Das Interesse an HOMO-LUMO-Gaps ist ein weiterer Grund, Anionen zu verwenden: Spektroskopiert man Kationen, so erhält man keinerlei Informationen über das an der Reaktion dann unbeteiligte LUMO und kann somit auch keine Aussage über ein evtl. vorhandenes HOMO-LUMO-Gap machen (s. a. Kap. 3.4.2). Für eine Bestimmung des HOMO-LUMO-Gaps ist es jedoch Voraussetzung, dass das HOMO des untersuchten Clusters komplett gefüllt ist und sich im LUMO ein einzelnes Elektron befindet.

3.4.1. Einteilchenbild

Ein einfaches Modell zur Interpretation der erhaltenen Spektren ist das *Einteilchenbild* (Abb. 3.8) [86]. Hier werden einige Grundannahmen getroffen:

- Jede Bande im aufgenommenen Spektrum entspricht einem besetzten Orbital im Cluster.

- Aus jedem besetzten Orbital, dessen Bindungsenergie unterhalb der Energie der eingestrahlten Photonen liegt, werden Elektronen emittiert.

[3] HOMO: engl. *Highest Occupied Molecular Orbital* = das höchste von einem Elektron besetzte Orbital des neutralen Clusters; LUMO: engl. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* = das am niedrigtsten gelegene unbesetzte Orbital des neutralen Clusters.

- Ein einfallendes Photon wechselwirkt nur mit exakt einem Elektron und gibt seine Energie vollständig an dieses ab. Das Elektron wiederum verlässt den Cluster ohne weitere Streuprozesse oder andere Wechselwirkungen.

- Es wird von einer *Frozen Geometry* ausgegangen: Geometrieänderungen des Clusters werden nicht berücksichtigt.

Spektroskopiert man neutrale Teilchen, so lässt sich im Spektrum die Bande bei der höchsten kinetischen Energie dem HOMO zuordnen. Spektroskopiert man jedoch Anionen, so erscheint, ein vollständig gefülltes HOMO im neutralen Cluster vorausgesetzt, eine weitere Bande bei noch höherer kinetischer Energie, also entsprechend niedrigerer Bindungsenergie. Diese Bande entsteht durch Photodetachment des zusätzlichen, schwach gebundenen Elektrons im LUMO des neutralen Clusters. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Banden mit den niedrigsten Bindungsenergien ist dann das HOMO-LUMO-Gap.

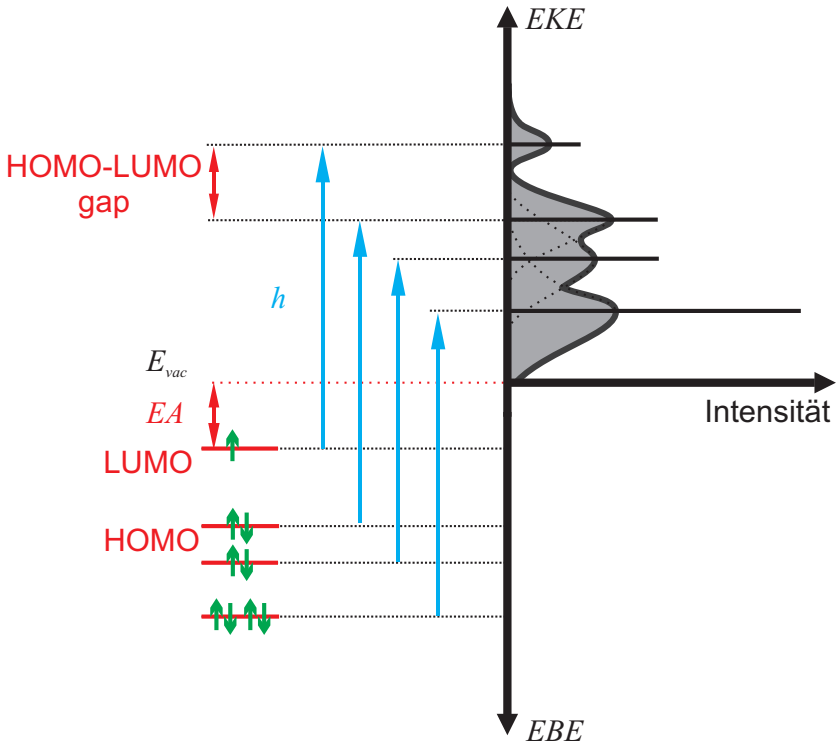


Abbildung 3.8.: *Schema der PES eines Anions im Einteilchenbild. Das Spektrum der kinetischen Energien E_{kin} bildet die Orbitale unterhalb der Vakuumenergie E_{vac} ab. Rechts dargestellt ist ein Beispielspektrum, wie es in der Praxis vorkommt. Die endliche Breite der einzelnen Linien wird dabei vom Einteilchenbild nicht erklärt [83].*

3.4.2. Quantenmechanisches Bild

Das Einteilchenbild ist für die meisten Anwendungen ausreichend, erklärt aber einige Effekte, die sich aus der Interaktion des abgelösten Elektrons mit anderen Elektronen des Valenzbands des Clusters ergeben, nicht:

- *Relaxation:* Da sich der Ladungszustand des Clusters durch das Ablösen des Elektrons während des Spektroskopierens erhöht, sind im Endzustand die verbleibenden Elektronen stärker gebunden, als zuvor. Dadurch wird Bindungsenergie frei, die ebenfalls an das abgelöste Elektron übergeht und zu einer Verschiebung der gemessenen Linien führt.

- *Multiplett-Aufspaltung:* Im Endzustand können die verbliebenen Elektronen ihre Spins und Bahndrehimpulse auf verschiedene Arten zu Gesamtspins und -drehimpulsen kombinieren, was zu verschiedenen Endzustandsenergien und damit auch zu mehreren möglichen kinetischen Energien des ausgesandten Elektrons führen kann. Dieser Effekt macht sich durch eine Aufspaltung einer einzelnen Linie zu einem Multiplett bemerkbar.

- *"Shake-Up"-Prozess:* Es kann vorkommen, dass während der Photoionisation ein weiteres Elektron auf einen höherenergetischen, vorher unbesetzten Zustand gelangt. Die dabei aufgenommene Energie fehlt dann bei der Energie des abgelösten Elektrons und bewirkt ebenfalls zu niedrigeren kinetischen Energien hin verschobene Linien im Spektrum.

Diese Effekte lassen sich im Rahmen des Einteilchenbildes zwar durch Korrekturen berücksichtigen, für eine exakte Beschreibung benötigt man aber ein Modell, das neben dem einfallenden Photon und dem ausgesandten Elektron auch alle anderen Elektronen der Atome des Clusters berücksichtigt (Abb. 3.9).

Auch das quantenmechanische Modell unterliegt einer gewissen Vereinfachung: Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung [85, 89] wird die Bewegung der Nuklei als unabhängig von den Vorgängen auf elektronischer Ebene behandelt, da sich die Atomkerne aufgrund ihrer bedeutend höheren Masse viel langsamer als die Elektronen bewegen. Während eines elektronischen Übergangs ändern sich die Abstände der Nuklei also nur in unbedeutendem Maße, und die Bewegungen der Elektronen können als davon unabhängig behandelt werden.

Man betrachtet einen Übergang aus dem Grundzustand des Anions (dieser liegt näherungsweise vor, so lange die Clusterquelle "kalte" Atome mit nur geringen Vibrationsanregungen im Bereich von k_BT liefert, was in den für diese Arbeit durchgeführten Experimenten als gegeben angesehen werden kann, s. Kap. 3.2) in den Grundzustand oder einen angeregten Zustand des neutralen Clusters:

$$\Phi_{Anion} \rightarrow \Phi_{neutral} + \Phi_{Elektron}$$

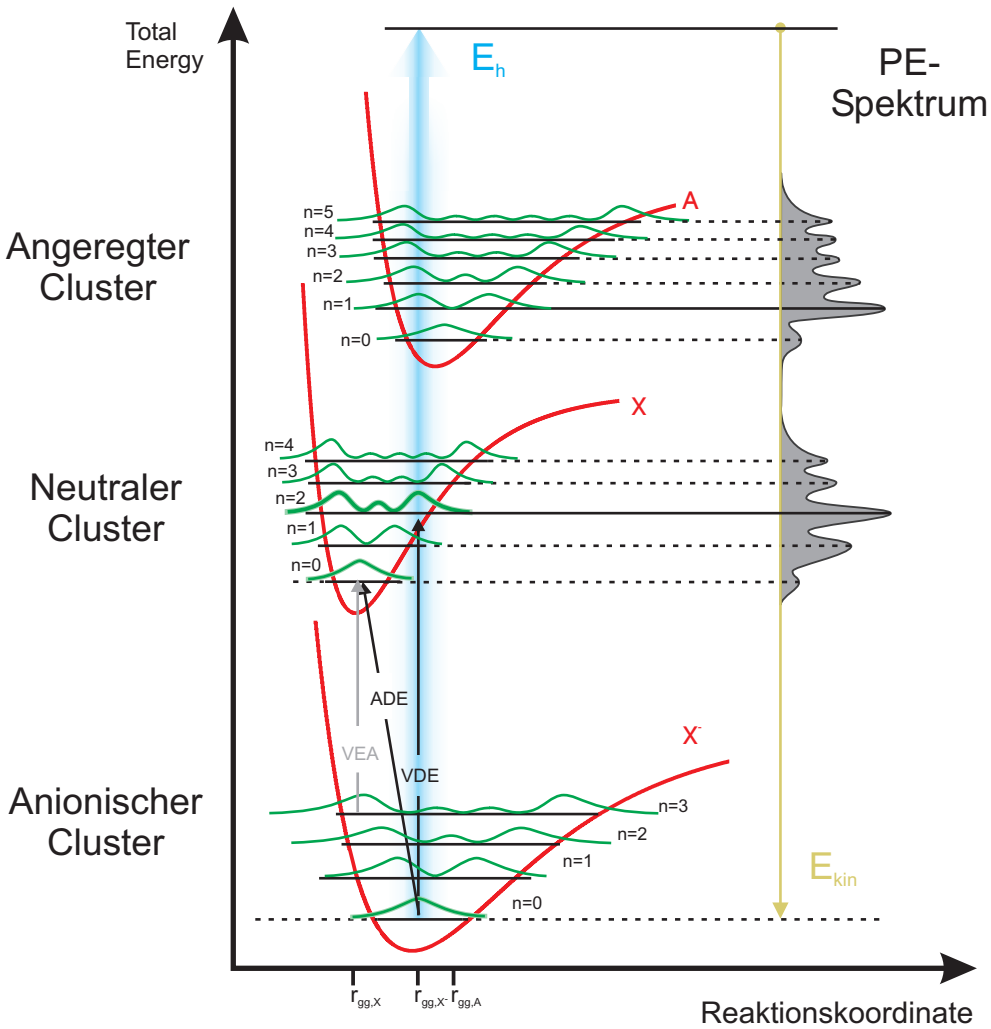


Abbildung 3.9.: *Schematische Darstellung des Quantenmechanischen Modells der PES an Anionen. Dargestellt sind die Potentialkurven für den Grundzustand X^- des Anions, sowie den Grundzustand X und den ersten angeregten Zustand A des neutralen Clusters, sowie die Wellenfunktionen der entsprechenden vibronisch angeregten Zustände. Auf der X-Achse wird dabei einer allgemeinen Geometriekoordinate aufgetragen, für ein Dimer entspricht diese Koordinate dem Abstand der beiden Atomkerne. Je größer das Überlappintegral [87] zwischen zwei Zuständen ist, umso wahrscheinlicher wird der entsprechende Übergang und umso größer wird das Signal bei der entsprechenden Linie im Photoelektronenspektrum (rechts dargestellt) [83, 88].*

Da die Anregung durch Photonen, also durch Dipolstrahlung erfolgt, müssen die entsprechenden quantenmechanischen Auswahlregeln für den Übergang beachtet werden. Zum Tragen kommt dabei nur die Spinauswahlregel, da das auslaufende Elektron beliebigen Drehimpuls und beliebige Parität, aber nur einen Spin von $\pm\frac{1}{2}$ tragen kann [86]. In Abb. 3.9 sind Potentialkurven für den Grundzustand eines Clusteranions sowie Grundzustand und ersten angeregten Zustand des entsprechenden neutralen Clusters dargestellt. Die X-Achse ist dabei eine allgemeine Reaktionskoordinate, auf der Geometrieänderungen des Clusters aufgetragen werden. Für einen Dimer entspräche diese Koordinate dem Abstand der beiden Atome. Innerhalb der Potentiale sind die Wellenfunktionen der Grundzustände und einiger vibratorisch angeregter Zustände eingezeichnet. Ihr Betragsquadrat gibt die Wahrscheinlichkeit an, den Cluster in der entsprechenden Geometrie vorzufinden. Diese Wahrscheinlichkeit ist beim vibronischen Grundzustand in der Mitte des Potentials am höchsten, für die angeregten Zustände jedoch liegt das Maximum nahe der klassischen Umkehrpunkte an den Schnittpunkten zwischen Potentialkurve und Wellenfunktion. Nach dem Franck-Condon-Prinzip sind nur vertikale Übergänge möglich [87], was im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung beschrieben wird [85]. Am wahrscheinlichsten finden die Übergänge dann statt, wenn sich der Cluster in einer geometrischen Konfiguration befindet, die sowohl im Anfangs- als auch im Endzustand eine hohe Wahrscheinlichkeitsamplitude aufweist. Mathematisch lässt sich dies durch das Franck-Condon-Integral beschreiben [90, 91]:

$$\int \Phi_\nu(R)\Phi_{\nu'}(R)dV_{Kerne}$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit wird also umso höher, je größer das Überlappintegral der Kernschwingungs-Funktion $\Phi_\nu(R)$ des Grundzustands des Anions mit der Funktion $\Phi_{\nu'}(R)$ des Endzustands des neutralen Clusters, integriert über das Gesamtvolumen des Teilchens, ist.

Im Normalfall unterscheidet sich die Geometrie des neutralen Teilchens von der des Anions. Dann liegen die Maxima der beiden Grundzustände nicht mehr übereinander, und je nach Überlapp der Wellenfunktionen werden Übergänge aus dem Grundzustand in vibronisch angeregte Zustände des neutralen Clusters wahrscheinlicher. Als *Vertical Detachment Energy* (VDE) bezeichnet man dabei die Energiedifferenz zwischen anionischem Grundzustand und nächstgelegenem, durch einen vertikalen Übergang erreichbarem, meist vibronisch angeregten Zustand des neutralen Clusters. Diese Größe ist im Experiment direkt zugänglich, im Gegensatz zur *Adiabatischen Elektronenaffinität* (AEA), die die Energiedifferenz zwischen den beiden Grundzuständen angibt und nur dann direkt messbar ist, wenn die Minima der beiden Potentialkurven übereinander liegen, also keine relevanten Unterschiede in der Geometrie zwischen Anion und neutralem Cluster bestehen. Die *Vertikale Elektronenaffinität* VEA wird frei, wenn ein neutraler

Cluster ein Elektron aufnimmt. Meistens ist der Endzustand hier ein vibronisch angeregter Zustand des Anions, so dass die VEA im allgemeinen kleiner als die AEA ist.

3.4.3. Photoelektronenspektrometer

Im in dieser Arbeit durchgeführten Experiment wurden die Cluster mit der dritten und vierten Harmonischen eines Nd:YAG-Lasers spektroskopiert. Die Photonenenergie lag dementsprechend bei 3,49 bzw. 4,66 eV. Der Laser wurde so synchronisiert, dass das Paket mit der gewünschten Clustergröße getroffen wurde. Ebenfalls mittels eines Delays wurde eine Bremseinheit geschaltet, welche die kinetische Energie der Cluster durch ein elektrostatisches Feld vor dem Erreichen der Interaktionszone auf einen Bruchteil reduzierte. Dies erhöht zum einen die Targetdichte und verringert zum anderen die im Folgenden noch zu besprechende Dopplerverbreiterung der Linien im Spektrum.

Zum Einsatz kam dabei ein Flugzeit-Spektrometer des Typs *"Magnetische Flasche"* (s. Abb. 3.10). Ähnlich wie beim Massenspektrometer wird hier nach einer Messung der Flugzeit der Elektronen über die Wurzelbeziehung $t \propto \frac{1}{\sqrt{E_{kin}}}$ auf deren kinetische Energie geschlossen. Entscheidend dabei ist die Anwesenheit eines magnetischen Führungsfeldes, das die Elektronen zum Detektor, in diesem Fall einem *Multi-Channel-Plate*, führt, ohne jedoch ihre kinetische Energie zu verändern. So lässt sich eine gegenüber feldfreien Spektrometern um etwa zwei Größenordnungen höhere Intensität von am Detektor nachgewiesenen Photoelektronen erreichen, was wegen der geringen Targetdichte im Ionenstrahl von großem Vorteil ist. Die Konfiguration des Spektrometers mit den charakteristischen, flaschenförmigen Feldlinien wurde erstmals 1983 von Kruit und Read vorgestellt [92]. Dabei wirkt im Bereich der Interaktionszone ein stark inhomogenes, von einem Permanentmagneten erzeugtes Magnetfeld von etwa 0,1 T/mm [93], das nach oben hin in ein schwaches homogenes Führungsfeld ($\sim$ 0,001 T) [93] übergeht (s. Abb. 3.10). Das Führungsfeld durchdringt die Driftstrecke, auf der sich die schnelleren Elektronen von den langsameren separieren und somit zu verschiedenen Zeitpunkten den Detektor erreichen.

Das inhomogene Magnetfeld am unteren Ende des Spektrometers bringt mittels der Lorentzkraft $\vec{F} = q(\vec{v} \times \vec{B})$ alle Elektronen auf eine Trajektorie, die nach oben zum Detektor zeigt. Das homogene Führungsfeld lenkt die Elektronen so ab, dass Geschwindigkeitsanteile senkrecht zur Vertikalen in Richtung der Achse des Spektrometers umgeleitet werden, so dass die Elektronen in einer leicht spiralförmigen Bahn nach oben zum Detektor gelangen. Die kinetische Energie der Elektronen wird dabei nicht verändert. Durch das sequentielle Eintreffen der Elektronen kann in dieser Konfiguration der gesamte detektierbare Energiebereich mit einer einzigen Messung abgedeckt werden, was ein weiterer Vorteil gegenüber

anderen Spektrometern ist, bei denen oft pro Messung nur ein kleiner Energiebereich beobachtet werden kann.

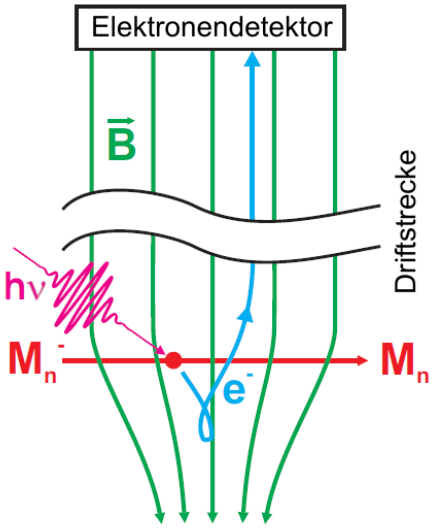


Abbildung 3.10.: *Prinzip der "Magnetischen Flasche". Das von links einlaufende Anion wird von einem Photon getroffen und emittiert daraufhin ein Elektron, welches zunächst vom inhomogenen Feld nach oben gelenkt und dann vom homogenen Feld zum Detektor geführt wird. Dargestellt ist hier der Fall, dass das Elektron bei seiner Emission eine Geschwindigkeitskomponente nach unten besitzt. Der Cluster läuft als neutrales Teilchen nach rechts aus und wird vom Ionenchanneltron des Massenspektrometers detektiert [9].*

Die Auflösung eines solchen Spektrometers hängt zunächst von der Länge der Driftstrecke ab: Je länger die Strecke ist, umso besser wird die Auflösung, da die verschiedenen Energien zeitlich deutlicher getrennt werden. Aus dem gleichen Grund nimmt die Auflösung mit höheren kinetischen Energien der Elektronen, also demnach auch höheren Geschwindigkeiten, ab. Ein weiterer wichtiger Parameter für die Auflösung ist die *Dopplerverbreiterung* der Linien. Die gesamte kinetische Energie eines Elektrons der Masse m_e setzt sich aus Anteilen, die jeweils von der bei der Absorption des Photons aufgenommenen Energie sowie der Bewegungsenergie des spektroskopierten Clusteranions herrühren, zusammen:

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m_e (\vec{v}_{photo} + \vec{v}_{ion})^2.$$

Unter Vernachlässigung des Terms der Ordnung $\vec{v}_{ion}^2$ ergibt sich für die Dopplerverbreiterung die Proportionalität

$$\Delta E_{kin} \propto m_e \cdot v_{photoeffekt} \cdot v_{ion}.$$

Demnach werden die Signale umso schärfer, je kleiner die Geschwindigkeit der Ionen ist.

Weitere Maßnahmen, um die Signalqualität zu verbessern, zielen vor allem auf das Unterdrücken von Störfeldern und von Hintergrundelektronen ab. Dazu kann zum einen das Spektrometer von innen graphitiert werden, um eine homogene Austrittsarbeit aller Flächen zu gewährleisten, und zum anderen mittels Helmholtzspulen ein weiteres Magnetfeld angelegt werden, um das Erdmagnetfeld zu kompensieren. Ebenso ist eine Abschirmung gegen externe Felder mittels μ-Metalls möglich. Durch eine Lochblende direkt über der Interaktionszone wird sichergestellt, dass nur Elektronen, die vom Photoeffekt mit den Clustern herrühren, und keine Elektronen, die durch Ionisation des Hintergrundgases oder von Oberflächen freigesetzt wurden, bis zum Detektor gelangen.

In den im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wurde ein Spektrometer mit einer Driftstrecke von etwa 2 m Länge verwendet, das durch μ-Metall magnetisch abgeschirmt ist. Die erreichte Auflösung beträgt für eine kinetische Energie E_{kin} der Elektronen von 1 eV etwa $\frac{E}{\Delta E} = 35$. Die gezeigten Spektren sind Mittelungen über etwa 20.000 Einzelvorgänge.

3.5. PSEPT und Wade's Rules

3.5.1. Entwicklung und Anwendung

Die *Regeln von Wade* bzw. ihre Erweiterung zu den *Wade-Mingos-Regeln* sind ein Satz von empirischen Elektronenzählregeln, mit denen sowohl die beobachteten Strukturen vieler Cluster der Hauptgruppenelemente nachvollzogen, als auch Strukturen noch nicht beobachteter Cluster vorhergesagt werden können. Sie wurden anhand von Beobachtungen und Rechnungen zu Bor-Wasserstoff-Clustern, den *Boranen*, in der Hauptsache von Williams, Wade und Mingos [17, 94–97] entwickelt. Sie lassen sich ebenfalls auf andere Systeme, wie isoelektronische Anionen und Carbaborane ($BH \equiv B^- \equiv C$) und auch auf Metalloborane[4] anwenden. Sogar die Strukturen einiger reiner Metallcluster lassen sich erklären; allerdings werden die Ergebnisse umso unzuverlässiger, je mehr sich das untersuchte Element in seinen chemischen Parametern (Größe, Ionisationsenergie, Elektronegativität, etc.) vom Bor unterscheidet [55]. Die Gesamtheit der Regeln und die zugrundeliegenden Konzepte werden in der *Polyhedral Skeletal Electron Pair Theory*, kurz PSEPT, zusammengefasst.

[4] Metalloborane sind Borane, bei denen ein oder mehrere Boratome durch Metallatome ersetzt sind

Zuerst erkannte Williams strukturelle Muster bei den Boranen [98]: Die Borane $B_nH_n{}^{2-}$ nehmen alle die einer Kugel am ähnlichsten deltapolyedrische Struktur[5] an. Weiterhin fielen Williams strukturelle Ähnlichkeiten zu den Boranen der Form B_nH_{n+2} und B_nH_{n+4} auf: Diese ergeben sich aus den bereits erwähnten Strukturen der Borane $B_{n+1}H_{n+1}{}^{2-}$ bzw. $B_{n+2}H_{n+2}{}^{2-}$, wenn eine Ecke (B_nH_{n+2}) bzw. zwei Ecken (B_nH_{n+4}) der Polyeder entfernt werden (s. Abb. 3.11), was entsprechend auch die Anzahl der Boratome von $n+1$ bzw. $n+2$ auf n verringert.

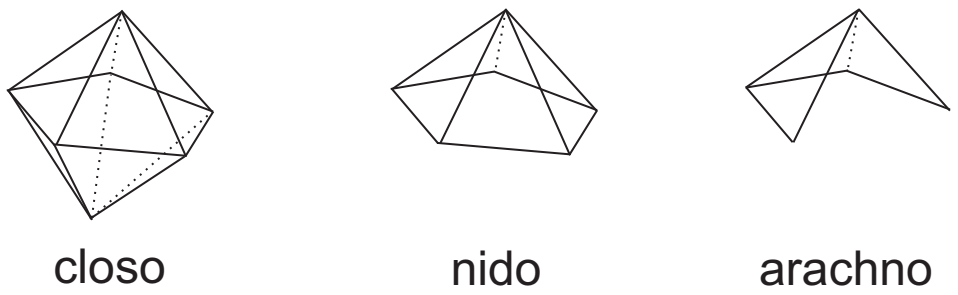


Abbildung 3.11.: *Darstellung der Borskelette der Cluster closo-B_7H_9, nido-B_6H_{10} und arachno-B_5H_{11} als Beispiel für eine Serie von closo-, nido- und arachno-Strukturen. Die nido-Struktur geht aus der closo-Struktur genauso wie die arachno-Struktur aus der nido-Struktur jeweils durch das Entfernen eines Eckpunkts des Gerüsts hervor. Nicht dargestellt ist die hypho-Struktur, die sich nach dem Entfernen einer Ecke der arachno-Struktur ergibt.*

Kurz darauf entwickelte Wade die ersten Elektronenzählregeln für die Borane: Er entdeckte, dass sich die beobachteten Strukturen nach der Anzahl der für die Bindungen des Borkäfigs zur Verfügung stehenden Elektronenpaare richten. Schreibt man die Borane einer Serie wie B_6H_8, B_5H_9, B_4H_{10} als B_nH_{n+2}, $B_{n-1}H_{n+3}$, $B_{n-2}H_{n+4}$ usw. und entfernt von diesen Strukturen so lange Protonen, bis die Anzahl von Boratomen derjenigen der Wasserstoffatome entspricht, so erhält man die Ionen $B_nH_n{}^{2-}$, $B_{n-1}H_{n-1}{}^{4-}$ und $B_{n-2}H_{n-2}{}^{6-}$. Jedes Boratom besitzt drei Valenzelektronen und jedes Wasserstoffatom eines. $2n$, $2(n-1)$ bzw. $2(n-2)$ Elektronen werden für die kovalenten Bindungen zwischen je einem Atom des Borkäfigs und einem Wasserstoffatom benötigt, so dass pro Boratom zwei Elektronen sowie die Elektronen aus der ionischen Ladung für die Bindung des Käfigs zur Verfügung stehen. Diese Zahl ist in allen drei Beispielen $2n+2$, was $n+1$ Elektronenpaaren entspricht.

Bei näherer Betrachtung dieser Zahlen fällt auf, dass z. B. in einem Oktaeder, der Struktur von $B_6H_6{}^{2-}$ (s. Abb. 3.12), somit $n+1=7$ Elektronenpaare

[5] Ein Deltaeder ist ein geometrischer, vieleckiger Körper, in dem nur Dreiecke als Flächen auftauchen

für Bor-Bor-Bindungen zur Verfügung stehen. Ein Oktaeder ist aber ein Körper mit 12 Kanten; die beobachtete Struktur lässt sich also nicht mit kovalenten Bindungen, bei denen pro Bindung ein vollständiges Elektronenpaar zur Verfügung steht, erklären. Es handelt sich also um *Elektronenmangelverbindungen.* Zur Beschreibung dieser Verbindungen wurden die *3c2e-Bindungen* (engl. *3-center-2-electron-bonds)*, also Bindungen mit drei Bindungspartnern, aber nur zwei Elektronen, eingeführt (s. Abb. 3.13). Anhand des Elektronenmangels wird auch die Präferenz der Borane für deltapolyedrische Strukturen klar: Durch die dreieckigen Flächen erhöht sich im Vergleich zu Flächen mit einer größeren Anzahl an Ecken die Koordinationszahl der Boratome; es existieren Borane mit B-Atomen mit Koordinationszahlen von bis zu $k = 7$, wobei Werte von $k = 4$ und $k = 5$ bevorzugt werden und am häufigsten anzutreffen sind. So wird ein effektiveres "Aufteilen" der Elektronen unter den Bindungspartnern ermöglicht. Es entstehen sowohl B-H-B 3c2e-Bindungen (die aufgrund ihrer Form auch *Bananenbindungen* genannt werden), als auch reine B-B-B-Bindungen. Für Wasserstoffatome, die an drei Boratome gebunden sind und damit eine *Flächenposition* (engl. *facial site*) einnehmen, existieren sogar 4c2e-Bindungen, bei denen eine Bindung zwischen vier Atomkernen von nur zwei Elektronen vermittelt wird.

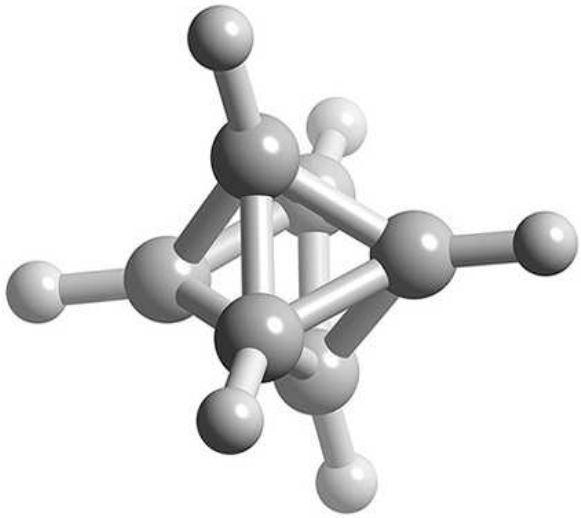


Abbildung 3.12.: *Struktur von closo-$B_6H_6^{2-}$. Das Borskelett bildet ein Oktaeder [99].*

Die PSEPT ist eine Theorie von Molekülorbitalen, d. h. die einzelnen Orbitale der Atome werden durch Linearkombination zu Molekülorbitalen (engl. *Molecular Orbitals, MOs*) zusammengefasst. Dabei besetzen die beiden Elektronen einer 2c2e-B-H-Bindung ein Molekülorbital, das aus einem sp-Hybridorbital des Bors und dem 1s-Orbital des Wasserstoffatoms hervorgegangen ist. Dieses Orbital liegt immer senkrecht zur angenommenen Kugeloberfläche des Clusters: Die Bindung zum *Exo*-Wasserstoff[6] zeigt immer radial vom Schwerpunkt des Clusters weg. Die Dreizentrenbindungen zweier Boratome mit einem Wasserstoffatom (B-H-B-Bindung) gehen aus der Überlappung je eines sp^2-Hybridorbitals der Boratome und dem 1s-Orbital des Wasserstoffs hervor. Bei B-B-B-Bindungen wird das 1s-Orbital duch ein weiteres sp^2-Hybridorbital (*offene B-B-B-Dreizentrenbindung*) oder durch ein p-Atomorbital eines dritten Boratoms (*offene B-B-B-Dreizentrenbindung*) ersetzt. Wie auch die B-H-B-Bindungen liegen alle diese Dreizentrenbindungen auf der Kugeloberfläche, also senkrecht zum Radiusvektor [100]. Eine schematische Darstellung der Orbitale in den einzelnen Bindungen ist in Abb. 3.13 gezeigt.

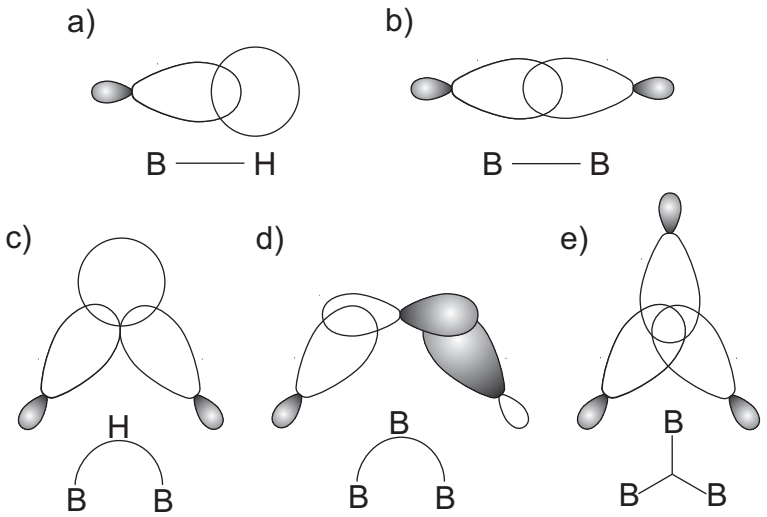


Abbildung 3.13.: *Schematische Darstellung der Orbitale der verschiedenen Bindungstypen in Boranen. Bei a) und b) handelt es sich um 2c-2e-Bindungen, bei c), d) und e) um 3c-2e-Bindungen. Die B-H-Bindung (a) setzt sich aus einem sp^2 Orbital des Bors sowie einem 1s Orbital des Wasserstoffs zusammen, die B-B Bindung (b) aus zwei sp^2 Orbitalen. An den unteren 3c-2e-Bindungen sind jeweils zwei sp^2 Orbitale sowie für die B-H-B-Bindung ein 1s Orbital des Wasserstoffs (c), für die offene B-B-B-Bindung ein p-Orbital des Bors (d) und für die geschlossene B-B-B-Bindung ein drittes sp^2 Orbital beteiligt (e).*

Die käfigförmigen Bor-Wasserstoff-Cluster bilden immer die gleiche Anzahl an

[6] exo: *griech.* außen

Molekülorbitalen aus, wie der zugrunde liegende geschlossene Käfig. Z. B. besitzt eine pentagonale Bipyramide, ein siebeneckiges Deltaeder, genauso viele MOs wie eine pentagonale Pyramide, die nur sechs Eckpunkte aufweist, da sie sich aus der Bipyramide durch Entfernen einer Ecke erzeugen lässt [101] (s. Abb. 3.11). Angewandt auf die Elektronenzählregeln bedeutet dies, dass die Anzahl der für die Käfigbindungen verfügbaren Elektronenpaare die *Grundstruktur*, auf der die Geometrie des Clusters basiert, bestimmt. Die Anzahl der vorhandenen Boratome legt dann fest, wie viele Ecken des Polyeders entfernt werden müssen, um die tatsächliche Struktur des Clusters zu erhalten. Mit diesem Wissen lassen sich die Strukturen der Borane mittels folgender Methodik vorhersagen:

1. *Bestimmung der Anzahl zur Verfügung stehender Elektronenpaare:* Jedes Boratom besitzt drei Valenzelektronen, jedes Wasserstoffatom eines. Für jede Bindung zu einem terminalen Wasserstoffatom (*Exo-Bond*) werden je ein Elektron vom H-Atom und eines vom B-Atom benötigt. Diese stehen damit nicht für Bindungen innerhalb des Borgerüsts zur Verfügung. Wasserstoffatome, die auf Brücken- oder Flächenplätzen gebunden sind, steuern jedoch ihr Valenzelektron bei. Durch eventuelle ionische Ladungen vorhandene Überschusselektronen sind ebenfalls an der Käfigbindung beteiligt.
   Da im allgemeinen keine wasserstoffarmen Borane gebildet werden, also bis auf wenige Ausnahmen für B_mH_l also immer $l \geq m$ gilt, kann man davon ausgehen, dass jedes B-Atom mindestens ein Wasserstoffatom trägt. Damit ergibt sich die gesamte Anzahl der beteiligten Elektronen zu

   $$N_{\text{Käfig}} = 2m + (l - m) + c$$

   wobei hier m die Anzahl der BH-Einheiten ist, l die Gesamtzahl der H-Atome, und c die Anzahl der Ladungselektronen. Die Anzahl der Elektronenpaare $n + 1$ ergibt sich einfach als $\frac{N_{\text{Käfig}}}{2}$. Die Bezeichnung $n + 1$ wurde hier bewusst gewählt, da sie Grundlage für die Ursprungsversion von *Wade's Rule* ist:

   > *Ein Cluster, dessen Borgerüst von $n + 1$ Elektronenpaaren zusammengehalten wird, basiert auf der Struktur eines n-eckigen Polydeltaeders [17].*

   Dies ist der Fall, weil so alle *bindenden* Molekülorbitale des Clusters vollständig besetzt werden [101].

2. *Bestimmung der Käfigstruktur* (s. Abb. 3.11): Je nach m, l und c ergeben sich
   - *closo*-Cluster: Ein geschlossener Käfig mit n Ecken, z. B. $[B_6H_6]^{2-}$
   - *nido*-Cluster: Ein offener Käfig mit $n - 1$ Ecken, z. B. B_5H_9
   - *arachno*-Cluster: Ein offener Käfig mit $n - 2$ Ecken, z. B. B_4H_{10}

- *hypho*-Cluster: Ein offener Käfig mit $n - 3$ Ecken[7]

Dabei wird zunächst diejenige Ecke entfernt, die die höchste Koordinationszahl aufweist. Werden weitere Elemente entfernt, so werden Ecken gewählt, die direkte Nachbarn der zuerst entfernten Ecke waren.

3. Platzierung der überschüssigen Wasserstoffatome. Hier gelten folgende Regeln:
   - Überschüssige Wasserstoffatome bevorzugen Brückenplätze, die möglichst nah an der *offenen* Fläche des Polyeders liegen, der durch die Entfernung einer oder mehrerer Ecken des Ursprungspolyeders entstanden ist.
   - Sind alle Brückenplätze belegt, so können weitere Wasserstoffatome als endständige Exo-H-Atome an ein Boratom mit möglichst niedriger Koordinationszahl angelagert werden.
   - Die Symmetrie des ursprünglichen Polyeders sollte so weit wie möglich erhalten bleiben.

Mingos erweiterte die Theorie zu den *Wade-Mingos-Regeln*, die allgemeiner gehalten sind [96]: $2n + m$ Clusterelektronen führen für $m = 2$ zu *closo*-Strukturen mit n Ecken, und für $m = 4, 6, 8, ...$ bzw. $m = 0, -2, ...$ zu *closo*-Clustern, in welchen ein, zwei, drei, ... Clusteratome der Deltapolyeder fehlen (*nido-, arachno-, hypho*-Strukturen) bzw. ein, zwei, ... Flächen der Polyeder durch zusätzliche Clusteratome überkappt sind (*hypercloso*-, *hyperpräcloso*-Strukturen) [102].

Weiterhin stellte Mingos ähnliche Zählregeln für Übergangsmetallcluster auf [96]. Im wesentlichen unterscheiden sich diese von den Regeln für die Borane dadurch, dass aufgrund der höheren Anzahl von bindenden Molekülorbitalen statt $(n + 1)$ Skelettelektronenpaaren nun $(7n + 1)$ Elektronenpaare zur Konstruktion einer vollständig besetzten *closo*-Struktur benötigt werden. Auf die genauen Details soll hier nicht weiter eingegangen werden, da sie für die in der vorliegenden Arbeit behandelten Systeme nicht notwendig sind, ebenso wie die von Jemmis und Balakrishnarian erarbeitete Erweiterung auf sogenannte *conjuncto*[8]-Cluster, die aus mehreren "fusionierten" Käfigen bestehen [103, 104]. Jemmis und Balakrishnarian fanden eine Regel, die für $n + m$ Skelettelektronenpaare einen kombinierten Deltaeder mit insgesamt n Ecken voraussagt, der aus m "fusionierten" Einzeldeltaedern besteht.

[7] Ableitung der Bezeichnungen: *closo* von engl. *closed* = geschlossen, *nido* von lat. *nidus* = Nest, *arachno* von griech. *arachno* = Spinne, *hypho* von griech. *hypho* = Netz; *hyphasma* = Gewebe

[8] von lat. *conjunctus*=verbunden

3.5.2. Der Sonderfall $n = 4$

Schon Wade wies darauf hin, dass innerhalb seiner Regeln $n = 4$ einen Sonderfall darstellt, falls der Cluster tetraedrische Symmetrie zeigt (was für einen Cluster aus vier Atomen naheliegt) [17]. Ein solcher Cluster sollte nach der $(n+1)$-Regel fünf bindende Elektronenpaare besitzen, tatsächlich finden sich in diesen Systemen aber entweder vier oder sechs Elektronenpaare.

Der Grund hierfür liegt in der Tetraedersymmetrie und den sich daraus ergebenden Konsequenzen für die Molekülorbitale: Ein tetraedrischer Cluster mit vier Atomen besitzt vier radiale, σ-artige MOs sowie acht tangentiale p-Orbitale. Symmetrieüberlegungen zeigen nun, dass die σ-Orbitale wie $A_1 + T_2$ $(= S^\sigma + P^\sigma)$ und die p-Orbitale wie $E + T_1 + T_2$ transformieren, aus den p-Orbitalen also ein zweifach entartetes E-Orbital sowie die beiden jeweils dreifach entarteten T_1- und T_2-Orbitale hervorgehen [105]. Die T_2-Orbitale haben bindenden π-Charakter, die T_1-Orbitale sind $\overline{\pi}$-antibindend. Die beiden übrigen E-Orbitale sind entartet und insgesamt *nichtbindend*. Für eine stabile Struktur ist es trotz des nichtbindenden Charakters nötig, dass die beiden Orbitale entweder vollständig gefüllt oder komplett unbesetzt sind, da sonst Jahn-Teller-Verzerrungen auftreten würden, was den Verlust der T_d Symmetrie nach sich zöge. In der Folge hieraus ergibt sich das Resultat, dass n entweder 4 oder 6 sein muss, um eine stabile Struktur zu gewährleisten (s. a. Abb. 4.17) [105, 106].

3.6. Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie (*DFT*) ist eine Methode, um quantenmechanische Berechnungen an Mehrelektronensystemen auszuführen. Heute werden in einem weiten Feld im Bereich der Molekül- und Festkörperphysik und -chemie DFT-Rechnungen für die Bestimmung von fundamentalen Eigenschaften wie Bindungslängen oder Bindungsenergien verwendet. Für maßgebliche Beiträge zu ihrer Entwicklung wurde Walter Kohn 1998 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet [107].

In der Dichtefunktionaltheorie entsprechen die zu bestimmenden Größen nicht wie in herkömmlichen Rechnungen quantenmechanischen Observablen, die sich mit Hilfe der Wellenfunktion des Systems berechnen lassen, sondern *Funktionalen*[9] der Elektronendichte des Systems. Warum dies eine bedeutende Vereinfachung ist, soll in dem folgenden Überblick über die Grundlagen der DFT beschrieben werden.

In der Quantenmechanik wird üblicherweise für ein Teilchen, das sich in einem Potential aufhält, zunächst die Schrödingergleichung [108]

$$\left[-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + v(\vec{r})\right]\Psi(\vec{r}) = \epsilon\Psi(\vec{r}) \tag{3.1}$$

aufgestellt, das ensprechende Potential $v(\vec{r})$ eingesetzt, die Wellenfunktion $\Psi(\vec{r})$ bestimmt, und die Erwartungswerte der zu bestimmenden Messgrößen (z.B. eine Observable O) mithilfe ihres Operators $\hat{O}$ bestimmt [109].

$$\langle\hat{O}\rangle_{|\Psi(\vec{r})\rangle} := \langle\Psi(r)|\hat{O}|\Psi(r)\rangle \tag{3.2}$$

In Gl. 3.1 sind dabei $-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m}$ der Operator der kinetischen Energie und ϵ die Gesamtenergie des Elektrons. Für Mehrelektronensysteme nimmt die Schrödingergleichung die Form

$$\left[\sum_i^N\left(-\frac{\hbar^2\nabla_i^2}{2m} + v(\vec{r_i})\right) + \sum_{i<j} U(\vec{r_i},\vec{r_j})\right]\Psi(\vec{r_1},\vec{r_2},...\vec{r_N}) = \epsilon\Psi(\vec{r_1},\vec{r_2},...\vec{r_N}) \tag{3.3}$$

an [108], wobei der Term $U(\vec{r_i},\vec{r_j})$ die Coulombwechselwirkung der Elektronen i und j beschreibt. Diese Gleichung ist von $3N$ Koordinaten abhängig, wobei N die Elektronenanzahl ist. In der Praxis führt dies im allgemeinen zur Unlösbarkeit des Problems. Die DFT ist eine Möglichkeit, die mathematische Komplexität der zu lösenden Gleichungen zu reduzieren. Statt der von $3N$ Koordinaten abhängigen

[9] Ein Funktional ist eine Zuordnungsvorschrift, die anders als eine Funktion keinen diskreten Satz an Variablen, sondern eine ganze Funktion als Argument hat. Funktionale werden meist durch Angabe des Arguments in eckigen statt in runden Klammern kenntlich gemacht.

Wellenfunktion $\Psi(\vec{r_1}, \vec{r_2}, ...\vec{r_N})$ wird die Elektronendichte $n(\vec{r})$ benutzt. Diese lässt sich prinzipiell aus der Wellenfunktion berechnen. Das *Hohenberg-Kohn-Theorem* [110] sagt nun aber aus, dass es zu einem Potential $v(\vec{r})$ im Grundzustand eines Systems von N Elektronen nur genau eine skalare, reellwertige Elektronendichteverteilung $n(\vec{r})$ gibt. In dieser Dichteverteilung sind demnach alle Informationen enthalten, die auch in der Wellenfunktion enthalten sind. Das Problem wird damit von einem von $3N$ Variablen abhängigen auf ein nur noch von 3 Variablen, nämlich den 3 Ortskoordinaten, abhängiges Problem reduziert, was die Berechnung enorm vereinfacht. Die Wellenfunktion des Grundzustands wird zu einem Funktional der Grundzustandselektronendichte:

$$\Psi_0 = \Psi[n_0](\vec{r}) \tag{3.4}$$

Ebenso hängt die Grundzustandsenergie als Funktional von der Elektronendichte ab [108]:

$$E_{v,0} = E_v[n_0] = \langle \Psi[n_0] | \hat{H} | \Psi[n_0] \rangle \tag{3.5}$$

Eine weitere Aussage des Hohenberg-Kohn-Theorems ist, dass, analog zum bekannten Variationsprinzip der Quantenmechanik, keine Elektronendichteverteilung n' existiert, die eine niedrigere Energie liefert, als die Grundzustandselektronendichte n_0:

$$E_v[n_0] \leq E_v[n'] \tag{3.6}$$

Die Gesamtenergie des Systems lässt sich als Summe der kinetischen Energie T, des Coulomb-Terms U aufgrund der Elektron-Elektron-Wechselwirkung und der potentiellen Energie im Feld der Atomkerne V darstellen. Die Operatoren für T und U sind für alle Systeme gleich, solange nur Elektronen betrachtet werden. Nur der Anteil $V[n]$ hängt vom Potential $v(\vec{r})$ ab. Weiterhin lässt sich zeigen, dass die Grundzustandselektronendichte n_0 das Potential bis auf eine additive Konstante bestimmt. Somit lässt sich die Grundzustandsenergie als

$$E_0 = E[n_0] = \langle \Psi[n_0] | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}[n_0] | \Psi[n_0] \rangle \tag{3.7}$$

schreiben [108]. E_0 ist hier nicht mehr explizit vom Potential $v(\vec{r})$ abhängig.

Um die Grundzustandselektronendichte, aus der sich alle weiteren Resultate ergeben, zu erhalten, muss das Funktional

$$E_v[n] = T[n] + U[n] + V[n] \tag{3.8}$$

minimiert werden. Dies ist mathematisch sehr komplex und oft nicht explizit möglich. Einen Ansatz für möglichst genaue Näherungen bietet die *Kohn-Sham-Methode* [111]. Der Ansatz hierbei ist, das Funktional geschickt umzuschreiben, so dass möglichst viele Terme exakt lösbar werden. Der verbleibende Restanteil

muss dann mit möglichst guten Näherungen abgearbeitet werden. Gl. 3.7 lässt sich dazu umschreiben zu

$$E_s[n] = \langle \Psi_s[n] | \hat{T}_s[\{\phi_i[n]\}] + \hat{V}_s | \Psi_s[n] \rangle, \tag{3.9}$$

wobei $\hat{V}_s$ als Operator des effektiven Potentials der Form $\hat{V}_s = \hat{V} + \hat{U} + (\hat{T} - \hat{T}_s)$ definiert ist und $\hat{T}_s[\{\phi_i[n]\}]$ die nicht mehr explizit von $n(\vec{r})$, sondern nun implizit über einen vollständigen Satz von Einteilchenwellenfunktionen $\phi_i[n]$ von der Elektronendichte abhängige wechselwirkungsfreie kinetische Energie der Elektronen ist. Die Einteilchenwellenfunktionen müssen über die *Kohn-Sham-Gleichungen* bestimmt werden [109]. Diese haben die Form

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2n} \nabla^2 + v_s(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \tag{3.10}$$

und liefern über

$$n(\vec{r}) := n_s(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \tag{3.11}$$

die Elektronendichte. Zu ihrer Berechnung ist eine möglichst genaue Kenntnis des effektiven Potentials nötig. Dieses lässt sich als

$$v_s(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{e^2 n_s(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + v_{xc}[n_s(\vec{r})] \tag{3.12}$$

schreiben. $v(\vec{r})$ ist das externe Potential, das im wesentlichen die Anziehung durch die Atomkerne beschreibt; der zweite Term ist die sogenannte *Hartree-Energie* und beschreibt die elektrostatische Wechselwirkung der Elektronen untereinander. Der dritte Term $v_{xc}[n_s(\vec{r})]$ heißt *Austausch-Korrelationspotential*. Dies ist der Term, der die Beschreibung des Vielelektronensystems beinhaltet und nur näherungsweise behandelt werden kann. Ein großer Teil der Arbeit, die heute an der DFT geleistet wird, ist demnach das Finden neuer, besserer oder zumindest für einen bestimmten Zweck geeigneterer Näherungen für das Austausch-Korrelationspotential. Wie man sieht, hängt $v_s(\vec{r})$ selber von $n(\vec{r})$ ab, so dass nur eine iterative Auswertung möglich ist: Man startet mit einer plausibel scheinenden Verteilung der Elektronendichte, berechnet die $\phi_i(\vec{r})$ und daraus wiederum $n(\vec{r})$. In den meisten Fällen konvergiert das Verfahren recht schnell und man erhält das Endergebnis.

Eine der grundlegenden Näherungen für das Korrelationspotential ist die *Local Density Approximation* (LDA) [109]. Hier wird angenommen, dass die Elektronendichte örtlich homogen, also über ein kleines Volumen hinweg konstant ist. Dann hängt das Korrelationspotential nur noch vom Ort und nicht mehr von der gesamten Elektronendichtefunktion $n(\vec{r})$ ab. Aufwändigere semilokale Näherungen wie *Gradient Expansion Approximations* (GEAs) oder *Generalized Gradient*

Approximations (GEAs) arbeiten mit ersten und zweiten Richtungsableitungen am Ort $\vec{r}$, um so ein genaueres Bild des realen Funktionals zu erhalten. Ein Korrelationsfunktional mit GGA-Näherung hat beispielsweise die Form

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3 f(n(\vec{r}), \nabla(\vec{r})). \tag{3.13}$$

Es werden auch noch komplexere *Hybridfunktionale* eingesetzt, die das Austauschkorrelations-Funktional mit anderen Beiträgen modifizieren, z. B. mit einem Anteil der *Hartree-Fock-Austausch-Energie* [109]. Die genaue Zusammensetzung des resultierenden Funktionals hat dabei auch immer einen empirischen Charakter. Das optimale Funktional ist oft von System zu System verschieden.

Als letzte Komponente der DFT-Rechnungen, die hier vorgestellt werden soll, fehlen nun noch geeignete Basisfunktionen. Die Einzelelektronenorbitale $\phi_i(\vec{r})$ werden dabei nach dem *Linear Combination of Atomic Orbitals* (LCAO) Ansatz als mit Koeffizienten gewichtete Linearkombination von Basisfunktionen η_μ dargestellt:

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^{L} c_{\mu i} \eta_\mu \tag{3.14}$$

Für $L = \infty$, wobei L die Anzahl der Basisfunktionen ist, lassen sich die Einzelektronenorbitale auf diese Art und Weise offensichtlich exakt entwickeln, in der Praxis ist die Zahl der Basisfunktionen aber limitiert. Die verwendeten Basisfunktionen entstammen dabei hauptsächlich zwei Gruppen von Funktionen: Den *Gaussian Type Orbitals* (GTOs), die gaussförmiges Verhalten zeigen, und den *Slater Type Orbitals* (STOs), die vom Ursprung her exponentiell abfallen [108]. STOs erzielen oft die genaueren Resultate, während GTOs numerisch einfacher handhabbar sind, da ein Produkt aus zwei GTOs wieder ein GTO ist, was analog für die STOs nicht gilt [108].

Alle in der vorliegenden Arbeit verwendeten Rechnungen wurden von Prof. Dr. Puru Jena, Dr. Kiran Boggavarapu und ihrer Gruppe an der Virginia Commonwealth University in Richmond, USA durchgeführt. Dazu wurde ein Satz von TZVP Basisfunktionen für die Atomorbitale von Aluminium und Wasserstoff verwendet. Die Gesamtenergien wurden mit dem PW91 Austausch- und Korrelationsfunktional berechnet. Die Geometrien der Cluster wurden von verschiedenen Ursprungsgeometrien aus ohne Symmetrieeinschränkungen optimiert. Für die Berechnungen der HOMO-LUMO-Gaps wurden vertikale Anregungsenergien nach der TDDFT-Methode berechnet. Für alle DFT-Rechnungen wurde das *Gaussian 03* Softwarepaket verwendet [112].

4. Ergebnisse und Diskussion

Einige typische Massenspektren der $Al_nH_m^-$ und $Al_nD_m^-$ Cluster, die in der PACIS produziert wurden, sind in den Abb. 4.1-4.3 dargestellt. Die stärksten Linien im Spektrum befinden sich dabei meist im Bereich um die Stöchiometrie mit $n = m$; durch Veränderungen der Brennbedingungen in der Quelle ließen sich aber auch Verhältnisse schaffen, bei denen andere Stöchiometrien bevorzugt gebildet wurden. Jeder Aluminiumcluster mit n Atomen konnte eine Anzahl zwischen $m = 1$ und $m = 10$ oder noch mehr Wasserstoffatome binden, was eine bisher unbekannte Vielfalt an Hydriden darstellt, die wahrscheinlich auf den Einsatz der PACIS als Clusterquelle zurückzuführen ist, da diese Wasserstoff in dissoziierter Form bereitstellen kann. In bisherigen Experimenten wurden nur weitaus wasserstoffärmere Al_nH_m Cluster ($m = 1$ bis $m = 2$) beobachtet (s. a. Kap. 2). Herausragende Linien in der Verteilung der Anionen deuten auf eine erhöhte Stabilität des betreffenden Clusters hin und treten ausgeprägt bei den kleineren Clustern mit weniger als 7 Aluminiumatomen auf. Die hohe Ionenintensität lässt sich dabei entweder auf eine hohe Stabilität des zugrundeliegenden neutralen Clusters, wie im Falle des Al_4H_6, oder aber auf die Stabilität des Anions selber, wie im Falle des Al_6H^-, das eine mit 20 Elektronen gefüllte abgeschlossene Schale besitzt, zurückführen.

In dieser Arbeit soll auf die Ergebnisse für zwei Serien von Clustern, für die die Photoelektronenspektren interessante Eigenschaften zeigten, eingegangen werden: Die $Al_nH_{n+2}^-$ Serie mit $4 \leq n \leq 8$, und die $Al_4H_m^-$ Serie mit $3 \leq m \leq 7$. Besonders interessant ist dabei, dass diese Cluster den aus der Chemie der Borane bekannten *Regeln von Wade* folgen und somit eine den Boranen analoge Klasse von Aluminiumhydridclustern bilden.

Im Folgenden wird auf jedes einzelne Alan separat eingegangen, und zwar sowohl aus experimenteller als auch aus theoretischer Sicht. Alle zitierten DFT-Rechnungen wurden von Prof. Puru Jena und seinen Mitarbeitern an der Virginia Commonwealth University durchgeführt. Insbesondere werden zwei wichtige Größen, die sich aus den Photoelektronenspektren der Anionen ablesen lassen, mit berechneten Werten verglichen: Die adiabatische Elektronenaffinität AEA, und das HOMO-LUMO-Gap des neutralen Clusters. Mit dieser Vorgehensweise lassen sich den Clustern geometrische Strukturen zuordnen, falls eine Struktur existiert, für welche die berechneten Werte eine gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Daten zeigen.

Eine Übersicht der Photoelektronenspektren von $Al_nH_m^-$ Clustern, die untersucht wurden, auf die in dieser Arbeit aber nicht genauer eingegangen wird, befindet sich im Anhang (Kap. A).

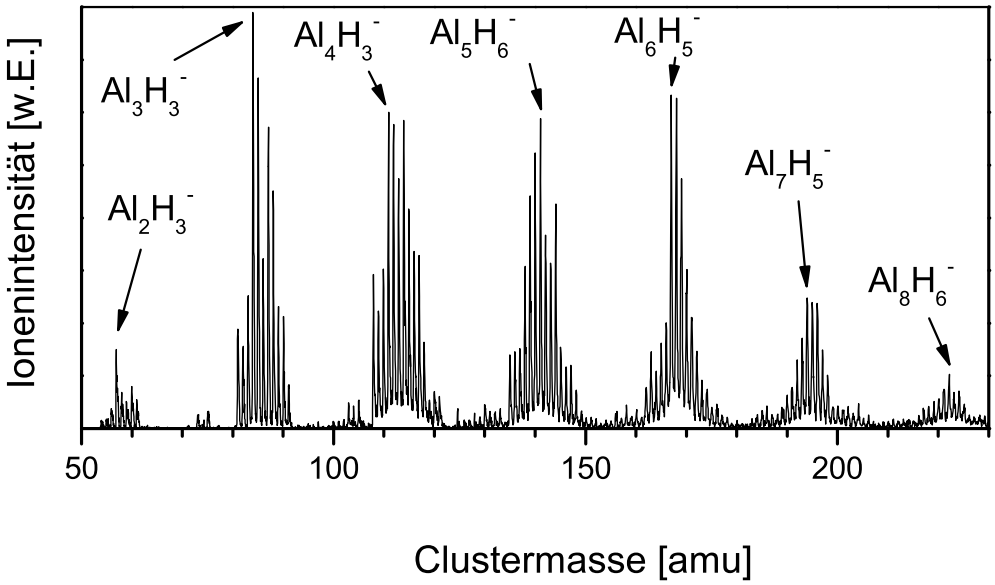


Abbildung 4.1.: *Ein typisches Massenspektrum von $Al_nH_m^-$ Clustern. Für die meisten Werte von n lassen sich 10 oder mehr Hydride identifizieren. Mit Pfeilen markiert und benannt ist das jeweils größte Maximum für jedes n.*

Die Maxima im Photoelektronenspektrum rühren von Übergängen aus dem elektronischen Grundzustand des betreffenden Anions in Grund- und angeregte Zustände des entsprechenden neutralen Clusters her. Dabei wird die Bande mit der niedrigsten Bindungsenergie (also der höchsten kinetischen Energie der austretenden Elektronen) von Übergängen aus dem Grundzustand des Anions in den Grundzustand des neutralen Clusters verursacht. Die Adiabatische Elektronenaffinität AEA (s. a. Kap. 3.4) entspricht dabei dem Übergang zwischen den vibronischen Grundzuständen und lässt sich daher am Ansatz der der niedrigsten Bindungsenergie entsprechenden Linie im Spektrum ablesen, so lange keine zu großen Unterschiede zwischen den Geometrien des Anions und des neutralen Clusters bestehen: Ist dies der Fall, so kann es vorkommen, dass das Franck-Condon-Integral [90, 91] für den Übergang von Grundzustand zu Grundzustand verschwindet und dieser Übergang im Experiment nicht stattfindet. Ebenso kann

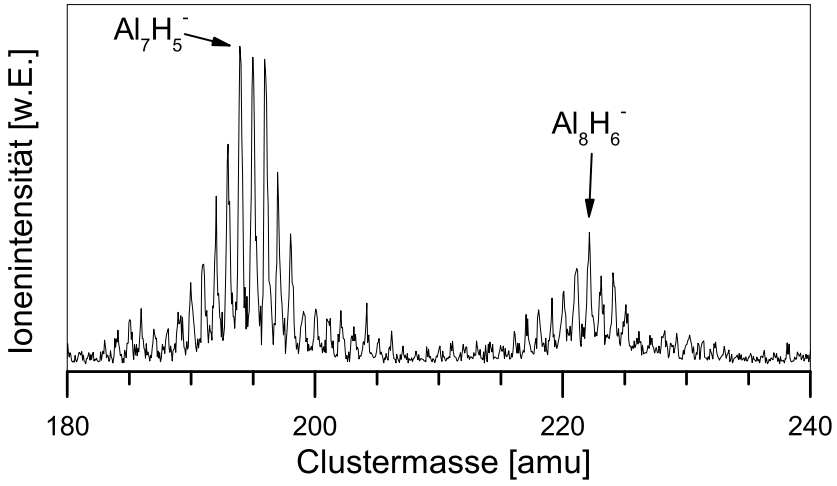


Abbildung 4.2.: *Ausschnitt aus dem Massenspektrum aus Abb. 4.1. Dargestellt ist der Massenbereich, in den Al_7^- und Al_8^- sowie die zugehörigen Hydride fallen. Mit Pfeilen markiert und benannt ist das jeweils größte Maximum für jedes n.*

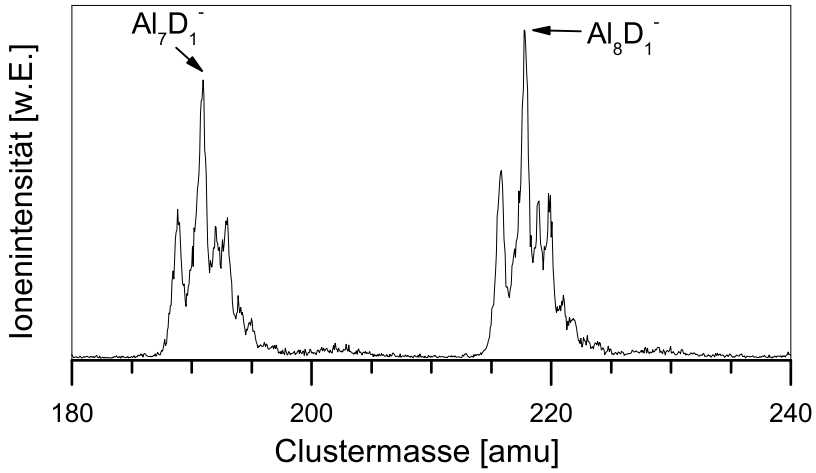


Abbildung 4.3.: *Ausschnitt aus einem zu Abb. 4.1 analogen Massenspektrum, für dessen Messung im Experiment Deuterium an Stelle von Wasserstoff zugegeben wurde. Dies macht sich aufgrund der im Vergleich zum H-Atom doppelten Masse des Deuteriumatoms am Abstand der einzelnen Linien für eine bestimmte Anzahl an Aluminiumatomen bemerkbar: Dieser ist folglich doppelt so groß wie im Spektrum mit H_2.*

es sein, dass Übergänge in angeregte Zustände des neutralen Clusters stattfinden, die einer noch kleineren Energiedifferenz als der zwischen den Grundzuständen entsprechen und somit das Ergebnis für die AEA verfälschen. Die Bindungsenergie, bei der das Maximum der niederenergetischsten Linie im Spektrum liegt, ist die *Vertical Detachment Energy* VDE. An dieser Stelle ist nach dem Franck-Condon-Prinzip der Überlapp zwischen den Wellenfunktionen der vibronischen Zustände von Anion und neutralem Cluster am größten. Zu beachten ist dabei jedoch, dass der Endzustand zwar der elektronische Grundzustand des neutralen Clusters ist, dieser sich jedoch noch in der Geometrie des Anions befindet.

Eine besonders interessante Aussage über die elektronische Struktur des spektroskopierten Clusters lässt sich aus dem Abstand der beiden niederenergetischsten Signale im Spektrum treffen. Nach *Koopmans Theorem* [113], welches die Auswirkungen, die das emittierte Elektron auf den Endzustand und auf die verbleibenden Elektronen hat, vernachlässigt, ist diese Energielücke als das HOMO-LUMO-Gap des neutralen Clusters zu interpretieren (s. a. Kap. 3.4). Ein elektronisch stabiles, neutrales Molekül mit einer abgeschlossenen Schale besitzt aufgrund der kompakten elektronischen Struktur der abgeschlossenen Elektronenschale ein bei relativ hoher Bindungsenergie liegendes HOMO. Da bei einer Konfiguration mit geschlossener Schale ein lokales Minimum für die Bindungsenergie pro Elektron vorliegt, wird durch Bindung eines weiteren Elektrons nur wenig Energie frei, d. h. das LUMO des neutralen Clusters liegt relativ hoch. Erkennt man im Spektrum ein großes HOMO-LUMO-Gap, so ist dies ebenso wie eine niedrige Elektronenaffinität ein Hinweis darauf, dass der dem Anion entsprechende neutrale Cluster über hohe Stabilität verfügt. Auch hier gilt, dass die Aussagekraft des Ergebnisses vom Ausmaß des Geometrieunterschieds zwischen Anion und neutralem Cluster abhängt: Je größer dieser Unterschied ist, umso wahrscheinlicher ist es, dass die aus dem Spektrum abgeleiteten Ergebnisse nicht zutreffen. Zeigt das Spektrum eines Clusters keine Energielücke zwischen den dem HOMO und dem LUMO entsprechenden Linien, so ist dies umgekehrt ein Beleg dafür, dass der neutrale Cluster kein ausgeprägtes HOMO-LUMO-Gap aufweist. In dieser Arbeit wurde das HOMO-LUMO-Gap für jeden Cluster aus der Differenz der jeweiligen Maxima der zwei Linien im Photoelektronenspektrum, welche bei den niedrigsten Bindungsenergien lagen, bestimmt. Spektren, die keine oder nur eine kleine Energiedifferenz zwischen den niedrigsten beiden Linien aufweisen, deuten darauf hin, dass den zugehörigen Cluster keine außergewöhnliche Stabilität auszeichnet. Dies ist bei den hier untersuchten Clustern z. B. für Al_4H_5 und Al_4H_7 der Fall. Große HOMO-LUMO-Gaps und kleine Elektronenaffinitäten lagen hingegen für die Cluster Al_nH_{n+2} ($5 \leq n \leq 8$) und Al_4H_m ($m = 4, 6$) vor. Auf diese Spezies soll im Folgenden genauer eingegangen werden.

4.1. Closo-Alane: Al_nH_{n+2} $(5 \leq n \leq 8)$

Bei der Analyse der aufgenommenen Photoelektronenspektren der Al_nH_m Cluster stellte sich heraus, dass die Cluster, deren Stöchiometrie sich durch die Formel Al_nH_{n+2} beschreiben lassen, ein signifikantes HOMO-LUMO-Gap aufweisen. In der Familie der Borane gibt es eine Serie von sehr stabilen, doppelt geladenen Anionen, $B_nH_n^{2-}$, deren geometrische Struktur sich mit Hilfe der Regeln von Wade bzw. der PSEPT (s. Kap. 3.5) vorhersagen lassen. Daher stellte sich die Frage, ob man die Regeln von Wade ebenfalls auf die Aluminiumhydridcluster Al_nH_{n+2} anwenden kann, wenn man sie als diprotonierte $Al_nH_n^{2-}$-Ionen behandelt. Dieser Ansatz scheint plausibel, wenn man annimmt, dass die beiden H-Atome durch Bildung von 3c-2e-Bindungen mit benachbarten Al-Atomen ein fester Teil des Aluminiumkäfigs werden und sie damit ihre insgesamt zwei Valenzelektronen für die Gerüstbindung zur Verfügung stellen. Al_nH_{n+2} lässt sich dann formal als $Al_nH_n^{2-} + 2H^+$ ansehen und entsprechend behandeln. Diese Strukturen sind Modellbeispiele für Wades $(n + 1)$ Regel; für sie werden jeweils n-eckige Polyeder vorausgesagt, also geschlossene Käfige, sogenannte *closo*-Strukturen. Die beiden Wasserstoffatome befinden sich dabei auf Brückenplätzen, lassen sich aber alleine mit der PSEPT nicht bestimmten Al-Atomen zuordnen. Da es aber eine Vielzahl von verschiedenen Anordnungen der beiden Wasserstoffatome relativ zueinander gibt und diese Isomere sich laut den vorliegenden Berechnungen sowohl energetisch als auch hinsichtlich ihrer Photoelektronenspektren sehr ähnlich sind, lässt sich die Form des Grundzustands nicht mit absoluter Sicherheit bestimmen. Es ist auch davon auszugehen, dass im Experiment ein Gemisch von Isomeren vorliegt. Die angegebenen Strukturen sind daher für alle hier besprochenen Cluster der Serie Al_nH_{n+2} jeweils die Ergebnisse der Rechnungen von Kiran et al. und können bei der Positionierung der Wasserstoffatome vom wirklichen Grundzustand abweichen. Die Strukturen der Aluminiumskelette können aber als zuverlässig angesehen werden.

4.1.1. Pentaalan $(n + 2 = 7)$: Al_5H_7

Das Photoelektronenspektrum von Al_5H_7 (s. Abb. 4.4) weist zwei deutliche Maxima bei Bindungsenergien von $2,20 \pm 0,05$ eV und $3,15 \pm 0,10$ eV auf. Die Differenz von $0,95$ eV entspricht dem HOMO-LUMO-Gap des entsprechenden neutralen Clusters, Al_5H_7. Die adiabatischen Elektronenaffinitäten sowie die HOMO-LUMO-Gaps für die Al_5H_m Serie sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Al_5H_7 besitzt sowohl das größte HOMO-LUMO-Gap als auch die niedrigste AEA innerhalb der Serie. Bemerkenswert ist hier, dass der direkte Nachbar Al_5H_6 die höchste Elektronenaffinität der Serie aufweist. Die theoretischen Ergebnisse stimmen mit den aus den Spektren abgelesenen Größen gut überein und sind in den Abbildungen als Pfeile eingezeichnet sowie in Tab. 4.1 als Zahlenwerte zusammengefasst. Die

Struktur des neutralen Grundzustands des Al_5H_7 Clusters wurde als eine leicht verzerrte trigonale Bipyramide aus Al-H-Einheiten (Al_5H_5) mit 2 zusätzlichen, einander gegenüberliegenden H-Atomen auf Brückenplätzen vorhergesagt (s. Abb 4.6). Damit stimmt die Struktur mit der von Wades $(n+1)$-Regel vorhergesagten Struktur überein. Der Grund dafür, dass die Wasserstoffatome nicht benachbarte Kanten des Polyeders besetzen, liegt vermutlich darin, dass so sterische Behinderungen minimiert werden.

	AEA [eV]		VDE [eV]		HOMO-LUMO-Gap [eV]	
	Experiment	Theorie	Experiment	Theorie	Experiment	Theorie
Al_4H_4	$1,35 \pm 0,05$	$1,45$	$1,65 \pm 0,05$	$1,71$	$1,55 \pm 0,15$	$1,36$
Al_4H_6	$1,25 \pm 0,15$	$1,36$	$1,35 \pm 0,05$	$1,48$	$1,9 \pm 0,1$	$1,85$
Al_5H_7	$1,9 \pm 0,1$	$2,11$	$2,20 \pm 0,05$	$2,18$	$0,95 \pm 0,10$	$0,87$
Al_6H_8	$2,4 \pm 0,3$	$2,17$	$2,65 \pm 0,05$	$2,70$	$0,6 \pm 0,1$	$0,51$
Al_7H_9	$2,2 \pm 0,2$	$2,17$	$2,6 \pm 0,1$	$2,87$	$0,8 \pm 0,15$	$0,58$
Al_8H_{10}	$2,3 \pm 0,2$	$1,94$	$2,8 \pm 0,1$	$2,79$	$1,0 \pm 0,2$	$1,14$

Tabelle 4.1.: *Experimentell gemessene sowie theoretisch bestimmte Werte der Adiabatischen Elektronenaffinität (AEA), der Vertical Detachment Energy (VDE) und des HOMO-LUMO-Gaps für die Cluster $Al_4H_m^-$ $(m = 4, 6)$ und $Al_nH_{n+2}^-$ $(5 \leq n \leq 8)$. Für $Al_4H_6^-$ sind die Werte für Isomer A, den wahrscheinlichen Grundzustand, angegeben.*

4.1.2. Hexaalan ($n + 2 = 8$): Al_6H_8

Das Photoelektronenspektrum des Al_6H_8 Clusters (Abb. 4.7) weist zwei große Maxima bei niedrigen Bindungsenergien auf, und zwar bei Werten von $2,65 \pm 0,05$ eV und $3,25 \pm 0,05$ eV. Weiterhin gibt es einen breiten Bereich von Übergängen im Spektrum, der bei höheren Bindungsenergien liegt und keine scharfen Linien aufweist. Auch dieser Cluster zeigt ein deutliches HOMO-LUMO-Gap ($0,6 \pm 0,1$ eV) sowie eine im Vergleich zu seinen stöchiometrischen Nachbarn der Al_6H_m Serie relativ niedrige AEA von $2,4 \pm 0,3$ eV (s. Abb. 4.8). Damit weist auch dieses Mitglied der Reihe Al_nH_{n+2} eine erhöhte elektronische Stabilität auf. Die breite Schulter an der linken Seite des ersten Maximums im Photoelektronenspektrum macht die genaue Bestimmung der Elektronenaffinität in diesem Fall schwierig. Der berechnete Wert liegt bei 2,17 eV. Zum Vergleich von Theorie und Experiment sind die berechneten sowie die gemessenen Werte für AEA, VEA sowie HOMO-LUMO-Gap in Tab. 4.1 zusammengefasst.

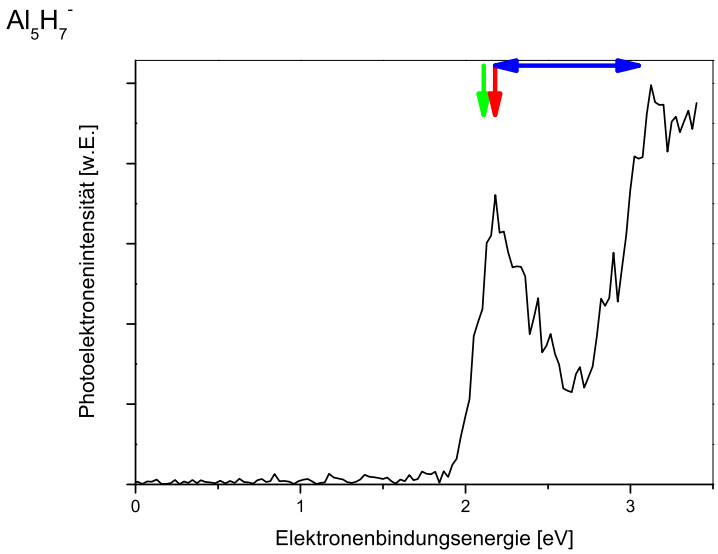


Abbildung 4.4.: *Photoelektronenspektrum von $Al_5H_7^-$. Die vertikalen Pfeile indizieren die von der Theorie vorhergesagte Lage der AEA (grün) und der VDE (rot), der grüne Pfeil markiert das berechnete HOMO-LUMO-Gap.*

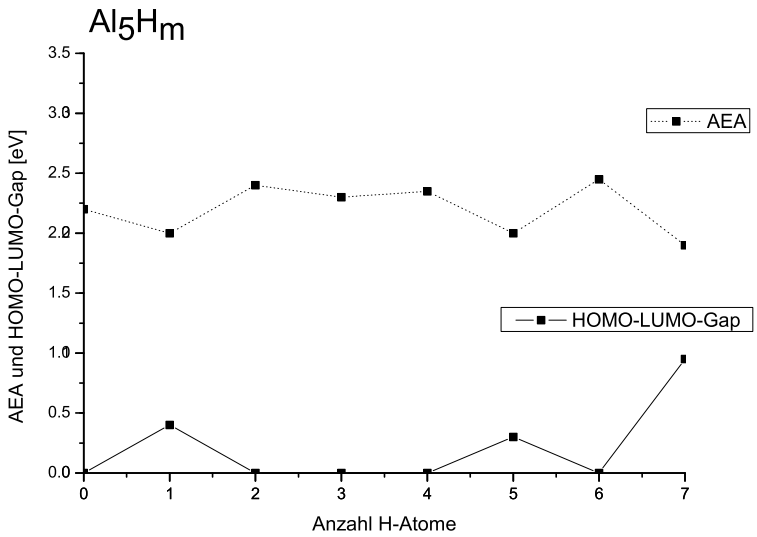


Abbildung 4.5.: *Experimentell gemessene Adiabatische Elektronenaffinitäten und HOMO-LUMO-Gaps der Serie Al_5H_m für $0 \leq m \leq 7$.*

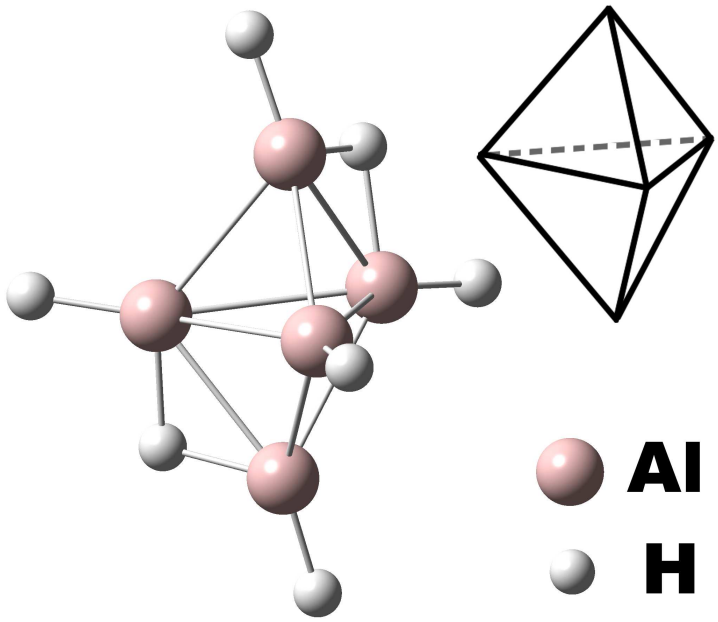


Abbildung 4.6.: *Berechnete Struktur des Grundzustands des Al_5H_7 Clusters. Oben rechts ist schematisch die geometrische Grundform des Aluminiumskeletts, eine trigonale Bipyramide, dargestellt.*

Die gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und aus dem Photoelektronenspektrum des $Al_6H_8^-$ ermittelten Werten stärkt auch hier das Vertrauen in die Richtigkeit der berechneten Struktur des neutralen Al_6H_8. Die Struktur des Grundzustands (Abb. 4.9), ein doppelt überkapptes Tetraeder Al_6H_6 mit zwei zusätzlichen Wasserstoffatomen auf einander gegenüberliegenden Kanten des Aluminiumskeletts, steht in Übereinstimmung mit den Vorhersagen der PSEPT, die für eine Skelettelektronenzahl von 14, also $7 = 6 + 1$ Elektronenpaare, eine Polyederstruktur mit 6 Ecken vorhersagt. Beachtenswert ist, dass für das (bisher experimentell nicht beobachtete) analoge Boran B_6H_8 die Regeln von Wade die Bevorzugung einer oktaedrischen Geometrie vorhersagen, da diese kugelähnlicher als die für Al_6H_8 ermittelte Struktur ist. Die kompaktere Struktur im Aluminiumwasserstoffcluster leitet sich wahrscheinlich aus den im Gegensatz zum Bor im Aluminium vorhandenen 3d-Orbitalen, sowie aus der in diesem Größenbereich beginnenden Entwicklung eines metallischen Charakters der Aluminiumcluster her. Die Geometrie eines doppelt überkappten Tetraeders findet sich häufig bei Clustern, die einen Metallkern besitzen, wie z.B. bei $Os_6(CO)_{18}$ [114].

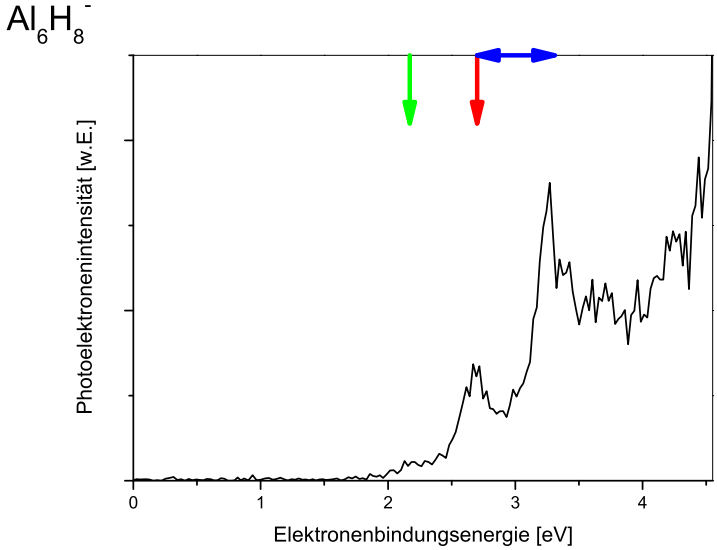


Abbildung 4.7.: *Photoelektronenspektrum von $Al_6H_8^-$. Die vertikalen Pfeile indizieren die von der Theorie vorhergesagte Lage der AEA (grün) und der VDE (rot), der grüne Pfeil markiert das berechnete HOMO-LUMO-Gap.*

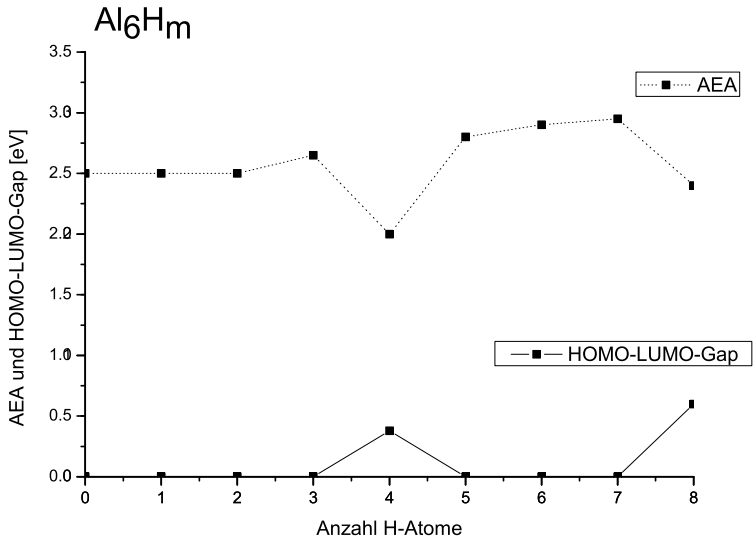


Abbildung 4.8.: *Experimentell gemessene Adiabatische Elektronenaffinitäten und HOMO-LUMO-Gaps der Serie Al_6H_m für $0 \leq m \leq 8$.*

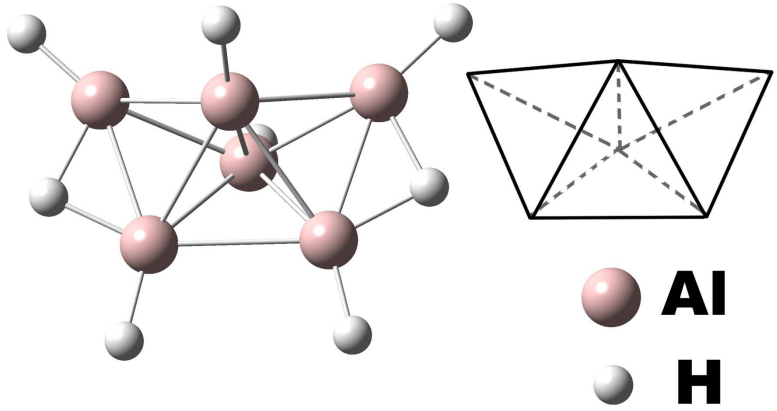


Abbildung 4.9.: *Berechnete Struktur des Grundzustands des Al_6H_8 Clusters. Oben rechts ist schematisch die geometrische Grundform des Aluminiumskeletts, ein doppelt überkappptes Tetraeder, dargestellt.*

4.1.3. Heptaalan ($n + 2 = 9$): Al_7H_9

In Abb. 4.10 ist das Photoelektronenspektrum von $Al_7D_9^-$ dargestellt, da es eine bessere Qualität aufweist als das entsprechende Spektrum für $Al_7H_9^-$. Abgesehen vom niedrigeren Signal-Rausch-Verhältnis für $Al_7D_9^-$ sind die beiden Spektren in ihren wesentlichen Merkmalen aber identisch.

Auch dieser Cluster weist ein beachtliches HOMO-LUMO-Gap von 0,80 ± 0,15 eV zwischen den beiden niedrigsten Linien seines Spektrums bei Bindungsenergien von $2,6 \pm 0,1$ und $3,40 \pm 0,05$ eV auf. Die AEA für Al_7H_9 lässt sich zu 2,2 ± 0,2 eV abschätzen. Mindestens zwei weitere Übergänge liegen bei höheren Bindungsenergien ($3,85 \pm 0,15$ eV und $4,2 \pm 0,1$ eV). In Abb. 4.11 sind die adiabatischen Elektronenaffinitäten für die Al_7H_m Serie dargestellt. Auch hier zeigt sich eine relativ zu seinen Nachbarn erhöhte Stabilität für den Cluster mit der Stöchiometrie Al_nH_{n+2}. Die niedrigste AEA und das größte HOMO-LUMO-Gap finden sich in dieser Serie bei $m = 1$. Dieser Cluster besitzt 22 Valenzelektronen, von denen zwei in der Al-H-Bindung lokalisiert sind. Die übrigen 20 Elektronen bewirken einen elektronischen Schalenabschluss und sind damit für die beobachteten Werte verantwortlich [115].

Die theoretischen Ergebnisse aus Tab. 4.1 stimmen mit dem Experiment überein, so dass man von der in Abb. 4.12 gezeigten, den Rechnungen zugrunde liegenden Struktur für den Al_7H_9 Cluster, ausgehen kann. Dies ist eine pentagonale

Bipyramide aus 7 Al-H Einheiten mit zwei weiteren, dreifach koordinierten Wasserstoffatomen auf Flächenplätzen. Auch diese Struktur folgt der (n+1)-Regel von Wade, die für die 16 Skelettelektronen (je zwei von jedem Aluminiumatom sowie je eines von den beiden H-Atomen auf den Brückenplätzen), also $8 = 7 + 1$ Elektronenpaare, eine Struktur mit 7 Ecken vorhersagt.

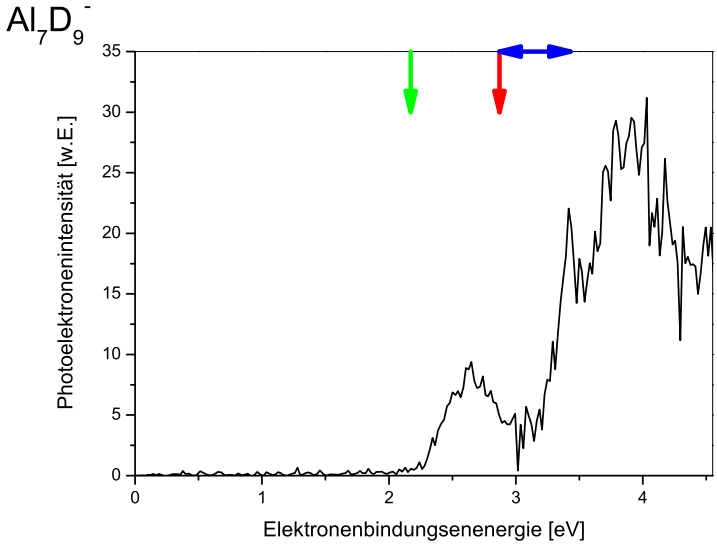


Abbildung 4.10.: *Photoelektronenspektrum von $Al_7D_9^-$. Die vertikalen Pfeile indizieren die von der Theorie vorhergesagte Lage der AEA (grün) und der VDE (rot), der grüne Pfeil markiert das berechnete HOMO-LUMO-Gap.*

4.1.4. Octaalan ($n + 2 = 10$): Al_8H_{10}

Das Photoelektronenspektrum von Octaalan (Al_8H_{10}, Abb. 4.13) weist nur zwei deutliche Maxima bei 2,8 ± 0,1 und 4,1 ± 0,1 eV sowie eine Schulter bei 3,8 eV auf. Das HOMO-LUMO-Gap lässt sich durch den Abstand des ersten Maximums zur Schulter bei 3,8 eV zu 1,0 ± 0,2 eV abschätzen. Im Gegensatz zu den weiter oben diskutierten Clustern lässt sich in Abb. 4.14 erkennen, dass außer $Al_8H_{10}^-$ noch einige weitere Mitglieder der $Al_8H_m^-$ Familie große HOMO-LUMO-Gaps sowie geringe Werte für die AEA zeigen. Damit ist die herausragende Position der $Al_nH_{n+2}^-$ für den Fall $n = 8$ nicht so stark ausgeprägt wie in den vorgestellten Fällen mit kleinerem n. Ungeachtet dessen zeigen das große HOMO-LUMO-Gap und die niedrige AEA aber an, dass Al_8H_{10} ein Cluster besonderer Stabilität ist.

Die für den Grundzustand theoretisch bestimmten Werte für die AEA (1,94 eV), VDE (2,79 eV) und das HOMO-LUMO-Gap (1,14 eV) stimmen ebenfalls

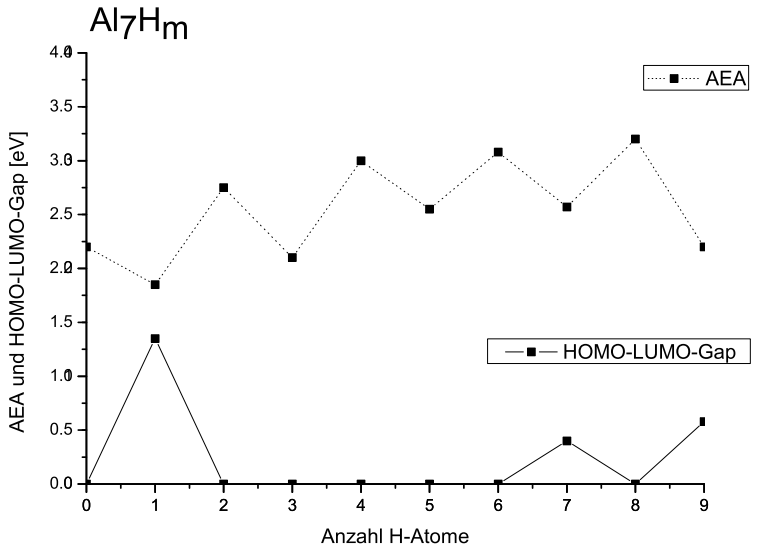


Abbildung 4.11.: *Experimentell gemessene Adiabatische Elektronenaffinitäten und HOMO-LUMO-Gaps der Serie Al_7H_m für $0 \leq m \leq 9$.*

gut mit den spektroskopischen Werten überein. Das Grundzustandsisomer nimmt eine den Wade-Regeln folgende Polyederstruktur mit 8 von jeweils einer Al-H Einheit besetzten Ecken ein. Die übrigen beiden Wasserstoffatome besetzen Brückenplätze auf einander gegenüberliegenden Kanten des Polyeders (s. Abb. 4.15). Für Borane wurde eine ähnliche Struktur beobachtet [16], wohingegen in Clustern mit Übergangsmetallkernen wie z.B. $[Os_8(CO)_{22}]^{2-}$ oft achteckige Polyeder mit anderen Strukturen vorgefunden werden [116]. Demnach zeigen Aluminiumcluster in diesem Größenbereich mehr Parallelen zu Hauptgruppenelementen als zu Metallen, womit auch die Deutung als Analogon zu den Boranen plausibel bleibt.

4.1.5. Analogie zwischen $Al_nH_n^{2-}$ und $B_nH_n^{2-}$

Dianionen der Form $B_nH_n^{2-}$, sogenannte Closo-Borane, sind als besonders stabil bekannt und werden oft als Beispiel für die Gültigkeit der (n+1) Regel von Wade herangezogen. Die entsprechenden diprotonierten, neutralen Spezies B_nH_{n+2} konnten bisher aber nicht nachgewiesen werden. Da sich die analogen Alane $Al_nH_{n+2}^-$ in unseren Experimenten als besonders stabil erwiesen (alle untersuchten Cluster der Stöchiometrie Al_nH_{n+2} zeigten ein großes HOMO-LUMO-Gap), stellt sich die Frage nach der Existenz von doppelt negativ geladenen Closo-Alanen $Al_nH_n^{2-}$. Da von der verwendeten PACIS-Clusterquelle (s. Kap. 3.2) zweifach negativ geladene Ionen nur in sehr kleinem Ausmaß produziert werden, fällt ein direkter Nachweis schwer. Die einfach protonierten, einfach geladenen Spezies $Al_nH_{n+1}^-$ lassen sich

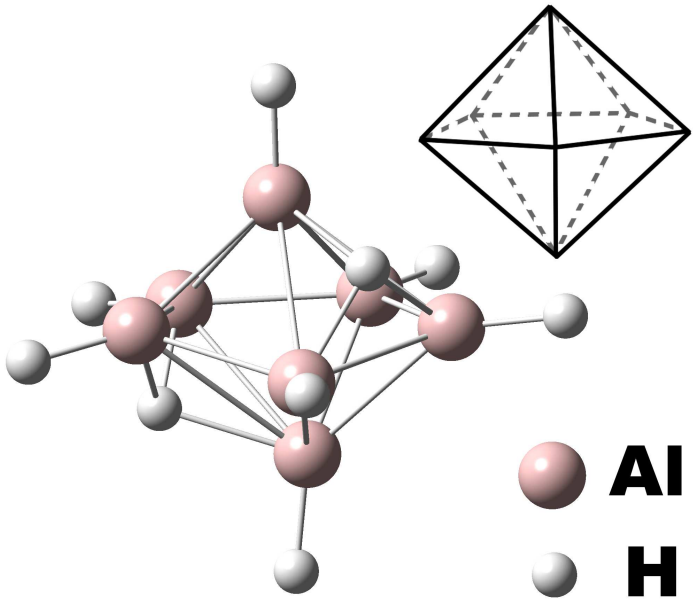


Abbildung 4.12.: *Berechnete Struktur des Grundzustands des Al_7H_9 Clusters. Oben rechts ist schematisch die geometrische Grundform des Aluminiumskeletts, eine pentagonale Bipyramide, dargestellt.*

aber bereitwillig erzeugen. Sieht man diese Cluster formal als $Al_nH^{2-}_{n+2}$ + H^+ an, so sollte es sich dabei um Systeme mit abgeschlossener Schale und einem stark gebundenen Überschusslektron handeln. Die hohen Werte der AEA für die Al_nH_{n+1} $(5 \leq n \leq 8)$ Serie (s. Abb. 4.5, 4.8, 4.11, 4.14) stimmen mit diesem Bild überein. In den Abbildungen lässt sich dieses Verhalten der AEA für Al_5H_6, Al_6H_7, Al_7H_8 und besonders ausgeprägt für Al_8H_{10} in den entsprechenden Al_nH_m Serien erkennen. Die generelle Tendenz zu einer mit der Clustergröße ansteigenden AEA dämpft den Grad der Übereinstimmung zwar etwas, trotzdem zeigt jeder Cluster der Serie Al_nH_{n+1} in der entsprechenden Serie seiner Hydride die höchste adiabatische Elektronenaffinität. Es lässt sich daher spekulieren, dass die Closo-Alanate $Al_nH^{2-}_n$ ebenso wie ihre "Schwestercluster" $B_nH^{2-}_n$ in der Gasphase existieren könnten. Die gelungene experimentelle Herstellung eines Materials der Summenformel $K_2[Al_{12}iBu_{12}]$ unterstützt diesen Gedankengang, da es sich hier um einen Stoff, der den Closo-Alanaten von der Stöchiometrie her sehr ähnliche Al_{12}-Ikosaeder beinhaltet, handelt (s. Abb. 4.16) [117].

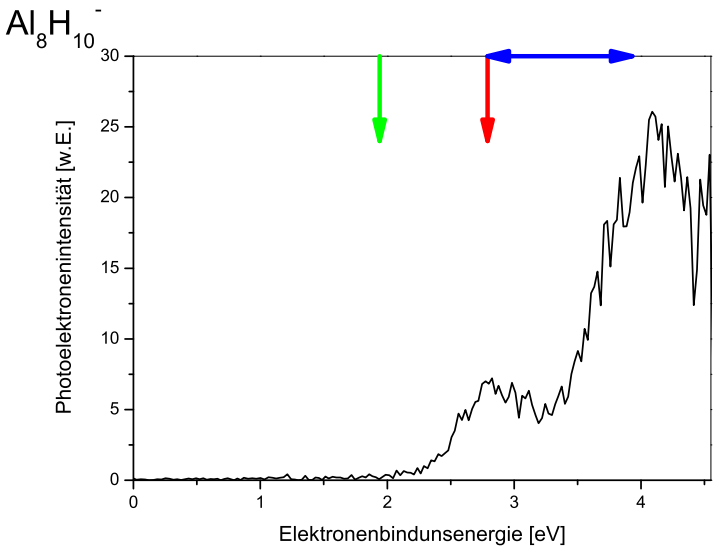


Abbildung 4.13.: *Photoelektronenspektrum von $Al_8H_{10}^-$. Die vertikalen Pfeile indizieren die von der Theorie vorhergesagte Lage der AEA (grün) und der VDE (rot), der grüne Pfeil markiert das berechnete HOMO-LUMO-Gap.*

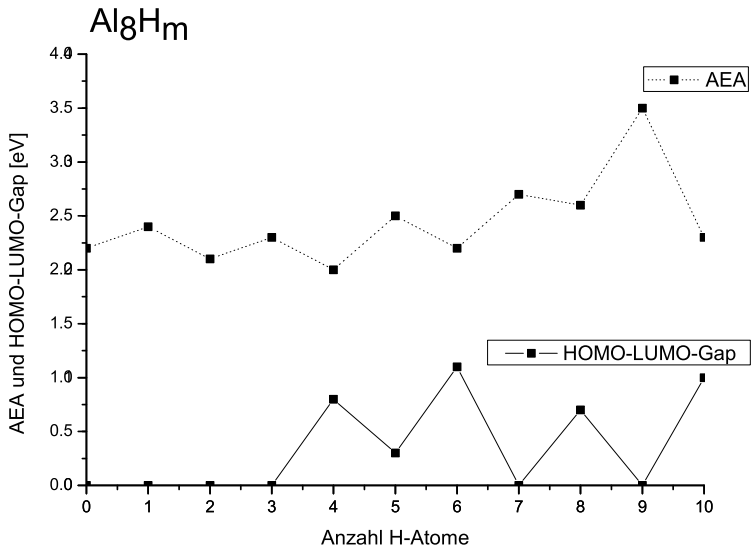


Abbildung 4.14.: *Experimentell gemessene Adiabatische Elektronenaffinitäten und HOMO-LUMO-Gaps der Serie Al_8H_m für $0 \leq m \leq 10$.*

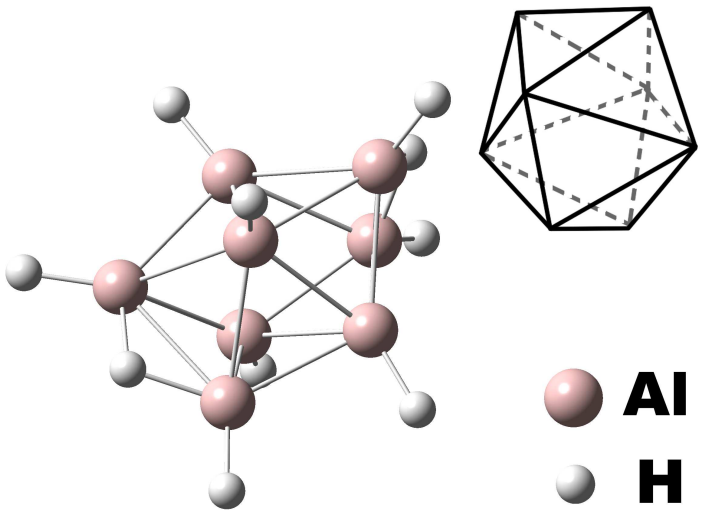


Abbildung 4.15.: *Berechnete Struktur des Grundzustands des Al_8H_{10} Clusters. Oben rechts ist schematisch die geometrische Grundform des Aluminiumskeletts, ein trigonales Dodekaeder, dargestellt.*

4.2. $Al_4H_m^-$

Die Photoelektronenspektren der Cluster $Al_4H_m^-$ ($3 \leq m \leq 7$) sind in Abb. 4.19 dargestellt, und in Abb. 4.18 sind die Größe der HOMO-LUMO-Gaps der entsprechenden neutralen Cluster sowie ihre adiabatischen Elektronenaffinitäten gegen die Anzahl der Wasserstoffatome im Cluster m aufgetragen. Relativ große HOMO-LUMO-Gaps und niedrige AEAs liegen, verglichen mit ihren Nachbarn, für die beiden Cluster Al_4H_4 und Al_4H_6 vor. Die Sonderstellung von n = 4 in der PSEPT macht eine intensivere Beschäftigung mit diesen Systemen lohnenswert.

Die Anwendung der Konzepte der PSEPT auf den Fall mit n = 4 liefert ein Termschema, wie es in Abb. 4.17 gezeigt ist.

Im linken Teil der Abbildung, der für den Fall von T_d Symmetrie (tetraedrische Symmetrie) gilt, ergeben sich Konfigurationen mit großen HOMO-LUMO-Gaps für Strukturen mit 4 oder 6 Paaren von Skelettelektronen [118, 119]. Hier wird der Grund für die Sonderstellung tetraedrischer Strukturen für Wades (n+1) Regeln deutlich: $5 = 4 + 1$ Elektronenpaare bedeuten, dass $n = 4$ ist, wofür ein Polyeder mit 4 Seiten vorhergesagt wird. Intuitiv würde man hier auch Tetraedersymmetrie annehmen. Dies würde aber zu zwei einfach besetzten, entarteten e_g Orbitalen und damit zu Jahn-Teller-Verzerrungen führen. Wenn man allerdings eine niedrigere

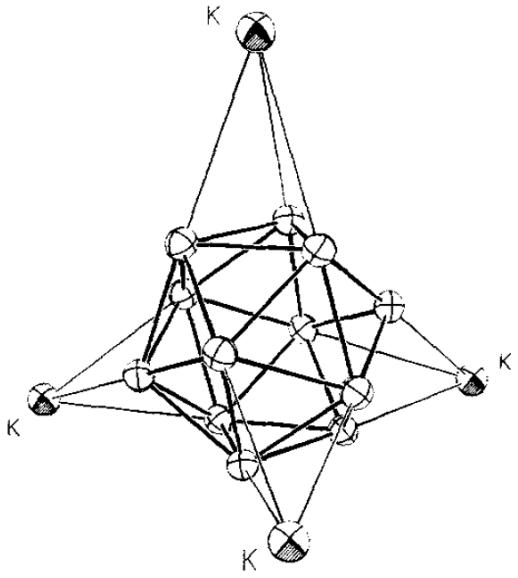


Abbildung 4.16.: *Darstellung der Kristallstruktur von $K_2[Al_{12}iBu_{12}]$. Die Bu-Reste sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht dargestellt [117].*

Symmetrie der Gruppe D_{2d} annimmt, wird die Entartung der beiden höchsten Orbitale aufgehoben und, je nachdem, wie weit die Struktur von T_d Symmetrie entfernt ist, lässt sich die (n+1) Regel wieder aufrechterhalten.
Im Folgenden werden die beobachteten Strukturen von Al_4H_4 und Al_4H_6 auf Grundlage der fundamentalen Konzepte der PSEPT behandelt werden, da sie für Wades (n+1) Regel eine Ausnahme darstellen und sich diese nicht so einfach wie bei den vorigen Systemen anwenden lässt.

4.2.1. Tetraalan (m = 4): Al_4H_4

Das Photoelektronenspektrum von $Al_4H_4^-$ (s.Abb. 4.19 u. 4.21) zeigt mindestens fünf Übergänge bei 1,65 ± 0,05, 2,10 ± 0,05, 2,6 ± 0,1, 3,2 ± 0,1, und 3,65 ± 0,10 eV. Durch Veränderungen an den Bedingungen innerhalb der Quelle während der Entstehung der Cluster ergaben sich in den Spektren unterschiedliche Intensitäten der einzelnen Maxima relativ zueinander. Dieser Effekt deutet auf die Existenz von mindestens zwei Isomeren hin. Durch Vergleich der Spektren konnten die Linien zu Gruppen zusammengefasst und zwei Isomeren zugeordnet werden: Isomer A, das Linien bei 1,65 ± 0,05 und 3,2 ± 0,1 eV zeigt, und Isomer B, das Übergänge bei 2,10 ± 0,05, 2,6 ± 0,1, 3,2 ± 0,1, und 3,65 ± 0,10 eV besitzt. Isomer A scheint das in größerer Menge gebildete zu sein. Dieses Ergebnis deckt sich auch mit den Berechnungen, die Isomer A als Grundzustand vorhersagen. Die für den Grundzustand berechnete AEA ist 1,45 eV, die VDE liegt bei 1,71 eV und das HOMO-LUMO-Gap hat eine Größe von 1,36 eV. Auch diese Ergeb-

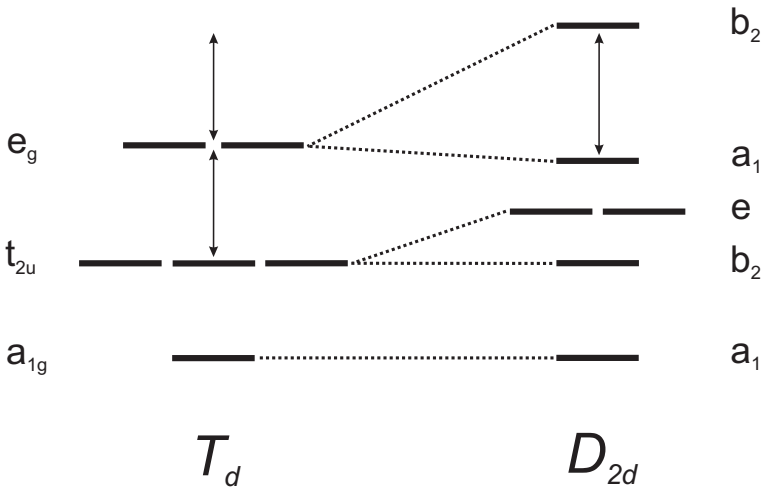


Abbildung 4.17.: *Termschema der Orbitale eines Al_nH_m Clusters mit Tetraedersymmetrie (links) bzw. mit D_{2d} Symmetrie (rechts). Durch die Verminderung der Symmetrie auf nur noch je zwei Spiegelebenen und Rotationsachsen bei der D_{2d} Symmetrie im Gegensatz zu je vier bei T_d Symmetrie spalten die dreifach (t_{2u}) bzw. zweifach (e_g) entarteten Orbitale auf. Für die T_d Symmetrie ergeben sich stabile Konfigurationen bei entweder 4 oder 6 Elektronenpaaren, in D_{2d} Symmetrie ist der Cluster mit 5 Elektronenpaaren elektronisch am stabilsten.*

nisse stehen in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten (s. Tab. 4.1). Zwei Photoelektronenspektren, die bei Quellenbedingungen aufgenommen wurden, bei denen jeweils eines der Isomere in größerer Häufigkeit vorlag, sind in Abb. 4.21 gezeigt.

Die berechnete Geometrie des Grundzustands des neutralen Clusters ist in Abb. 4.20 dargestellt. Die Struktur besitzt T_d- Symmetrie mit vier Aluminiumatomen, die die Ecken eines perfekten Tetraeders besetzen, und jeweils einem Wasserstoffatom pro Al-Atom, wobei die H-Atome der Tetraedersymmetrie entsprechend auf einer Achse mit dem Schwerpunkt des Clusters und dem jeweils zugehörigen Aluminiumatom liegen. Das berechnete Diagramm für die Molekülorbitale weist eine große Energielücke über den vier bindenden Skelettorbitalen auf und ist qualitativ mit dem in Abb. 4.17 dargestellten, aus der PSEPT abgeleiteten Schema identisch. Es stehen vier Elektronenpaare zur Verfügung, um die vier bindenden Orbitale des Aluminiumskeletts zu besetzen. Damit steht die beobachtete Struktur in Übereinstimmung mit den Erwartungen, die sich aus der PSEPT für T_d Symmetrie ergeben. Eine interessante Analogie ergibt sich hier zu den in Kristallform erzeugten Aluminium- und Borverbindungen Al_4R_4 [120, 121] und B_4R_4 (R = ^{t}Bu, $CH_2{}^t$Bu, Cl, Br) [119]: Alle diese Strukturen weisen eine tetraedrische Geometrie auf. Weiterhin wurden Rechnungen zur Struktur von $Al_4R_4^-$ (R = $Si(SiMe_3)_3$) veröffentlicht. Auch hier bilden die Aluminiumatome ein Te-

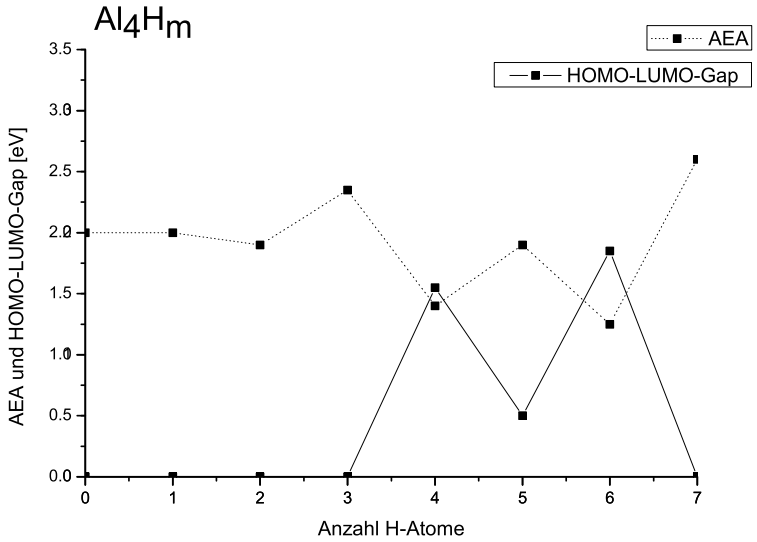


Abbildung 4.18.: *Experimentell gemessene Adiabatische Elektronenaffinitäten und HOMO-LUMO-Gaps der Serie Al_4H_m für $0 \leq m \leq 7$.*

traeder [122]. Bereits synthetisiert werden konnten Kristalle der Struktur Al_4R_4 (R = 2,6-i$Pr_2C_6H_3N(SiMe_3)$) werden (s. Abb. 4.22) [123].

4.2.2. Tetraalan (m = 6): Al_4H_6

Al_4H_6 besitzt eine relativ niedrige AEA von 1,25 ± 0,15 eV und mit 1,9 ± 0,1 eV das größte HOMO-LUMO-Gap aller in dieser Arbeit untersuchter Cluster (s. Abb. 4.18.

Das Tetraalan Al_4H_6 entspricht derselben allgemeinen Stöchiometrie Al_nH_{n+2} wie die in 4.1 behandelten Closo-Alane. Dennoch unterscheidet es sich deutlich von den anderen Mitgliedern dieser Gruppe: Die Betrachtung des Systems als $Al_4H_4^{2-}$ + $2H^+$ erweist sich hier als ungeeignet, da fünf Elektronenpaare die oberste Schale des entsprechenden Termschemas für Al_4H_4 nur halb füllen, was in direktem Widerspruch zu der beobachteten, außerordentlich stabilen tetraedrischen D_{2d} Struktur steht (s. Abb. 4.17 u. 4.23). Eine Elektronenkonfiguration mit fünf Paaren sollte zu einer Jahn-Teller-verzerrten Struktur führen, da für T_d Symmetrie die obersten besetzten Orbitale entartet und nur halb gefüllt wären. Dieser Widerspruch lässt sich verstehen, wenn man die beiden zusätzlichen Wasserstoffatome stärker in die Gesamtstruktur einbezieht: Für $n \geq 5$ lassen sich die beiden Protonen als weitgehend teilnahmslose Anhängsel betrachten, die weder großen Einfluss auf die geometrische noch auf die elektronische Struktur nehmen. Im Fall $n = 4$ lässt sich diese Annahme nicht mehr aufrecht erhalten, da die beiden auf

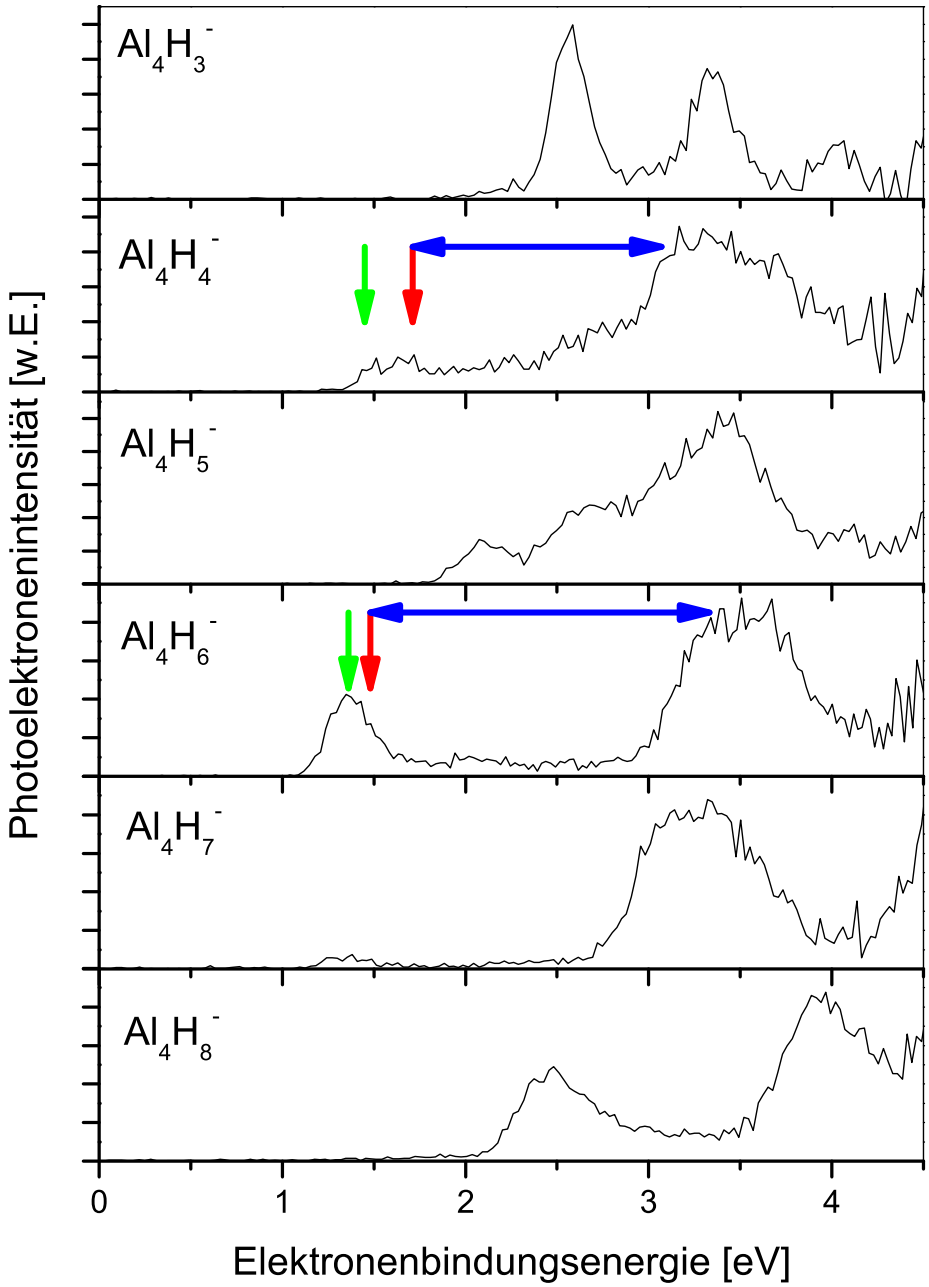


Abbildung 4.19.: *Photoelektronenspektren der Cluster $Al_4H_m^-$ ($3 \leq n \leq 8$). Für die Cluster $Al_4H_4^-$ und $Al_4H_6^-$ sind die berechneten Werte für die AEA (grün), die VDE (rot) und das HOMO-LUMO-Gap (blau) eingezeichnet.*

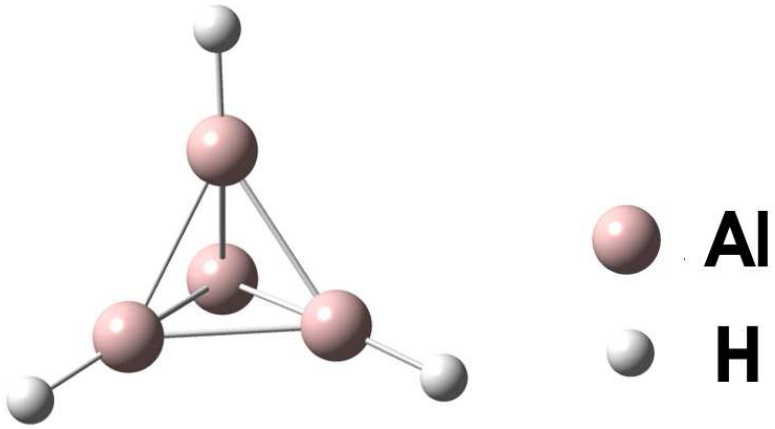


Abbildung 4.20.: *Berechnete Struktur des Grundzustands des Al_4H_4 Clusters. Grundgerüst ist ein Tetraeder aus Aluminiumatomen. Jedes Al-Atom trägt ein endständiges H-Atom.*

Brückenplätzen liegenden H^+ Ionen die Symmetrie des Clusters von T_d auf D_{2d} reduzieren und damit das Termschema erheblich verändern (s. Abb. 4.17). Damit sind sie ein integraler Bestandteil des Clusters und dürfen bei der Betrachtung der elektronischen Struktur nicht außer Acht gelassen werden, wie es für die Cluster Al_nH_{n+2} für $n \geq 5$ sinnvoll ist. Weiterhin wird das niedrigere der beiden obersten Orbitale durch die positive Ladung der beiden Protonen zusätzlich stabilisiert, so dass sich eine noch größere Energieaufspaltung zwischen den beiden Orbitalen ergibt.

Die vorliegenden Rechnungen zum Al_4H_6 Cluster bestätigen diese Theorie durch die Vorhersage von fünf bindenden Orbitalen mit einer großen Energielücke zum nächst höheren Orbital. Damit lässt sich am Beispiel des Al_4H_6 Clusters deutlich zeigen, dass einfache Regeln wie Wades (n+1) Regel zwar gute Richtlinien zur Strukturbestimmung vieler Cluster sind, die tatsächliche Struktur aber durch die fundamentalere Molekülorbitaltheorie PSEPT bzw. die Wade-Mingos Regeln festgelegt wird. Die zu den Al_nH_{n+2} analogen B_nH_{n+2} Cluster konnten bisher nicht beobachtet werden. Eine ähnliche Struktur, $B_4H_2R_4$, konnte aber bereits synthetisiert werden. Auch $B_4H_2R_4$ (R = ^{t}Bu) nimmt eine tetraedrische Symmetrie an, die wie beim Al_4H_6 durch zwei Wasserstoffatome auf einander gegenüberliegenden Brückenplätzen zu D_{2d} Symmetrie reduziert wird [119].

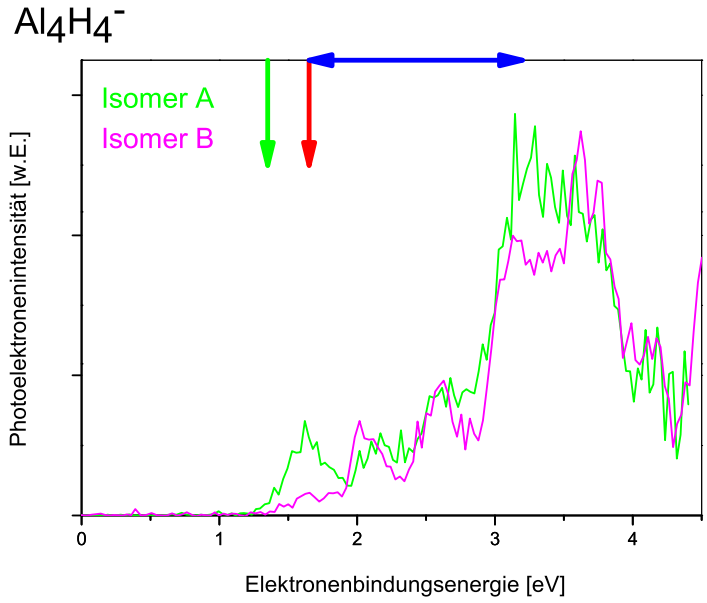


Abbildung 4.21.: *Photoelektronenspektren von $Al_4H_4^-$. Durch Änderungen der Bedinungen in der Quelle konnte das Mengenverhältnis der Isomere A und B zueinander verändert werden. Isomer A ist vermutlich der Grundzustand. Für dieses Isomer zeigen die vertikalen Pfeile die von der Theorie vorhergesagte Lage der AEA (grün) und der VDE (rot), der grüne Pfeil markiert das berechnete HOMO-LUMO-Gap.*

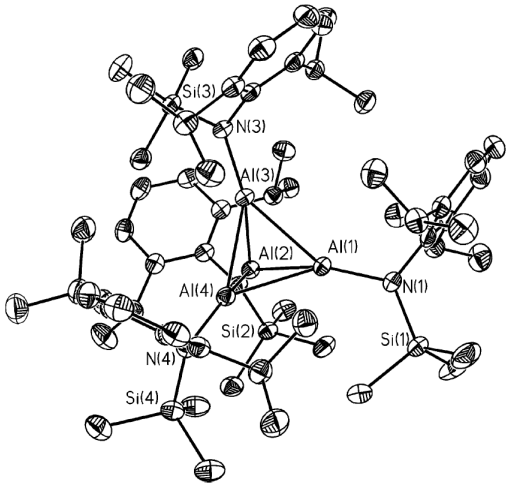


Abbildung 4.22.: *Kristallstruktur von Al_4R_4 (R = 2,6-$iPr_2C_6H_3N(SiMe_3)$). Deutlich zu erkennen ist die Tetraederstruktur des Aluminiumkäfigs [123].*

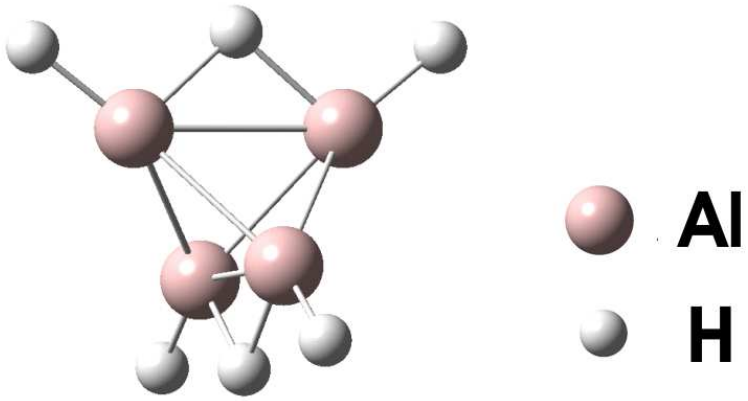


Abbildung 4.23.: *Berechnete Struktur des Grundzustands des Al_4H_6 Clusters. Grundgerüst ist ein Tetraeder aus Aluminiumatomen. Jedes Al-Atom trägt ein endständiges H-Atom, 2 weitere H-Atome befinden sich auf Brückenplätzen.*

5. Ausblick

Zur Fortführung der Experimente an Aluminiumhydridclustern sind Depositionsexperimente geplant, bei denen verhältnismäßig große Mengen massenseparierter Cluster auf Oberflächen abgeschieden werden. Mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) und Rastertunnelmikroskopie (*Scanning Tunneling Microscopy*, STM) kann dann untersucht werden, ob die deponierten Cluster als einzelne Entitäten erhalten bleiben, ob sie zu größeren Einheiten agglomerieren oder mit Verunreinigungen wie z. B. Sauerstoff reagieren. Diese Experimente sollen wertvolle Hinweise auf die Möglichkeiten geben, aus Aluminiumhydridclustern stabile Clustermaterialien herzustellen. In den Gruppen von Shiv Khanna und Will Castleman wurde beispielsweise der $Al_4H_7^-$ Cluster als geeigneter Kandidat für ein Clustermaterial identifiziert: Von ihm wird erwartet, dass er ionische Bindungen mit Alkaliatomen eingehen und somit einen stabilen neutralen Komplex wie $LiAl_4H_7$ bilden kann [124].

In der Gasphase sollen weitere Untersuchungen zu Metall-Wasserstoffclustern durchgeführt werden. Dabei soll zum einen die Natur der Bindungen der Wasserstoffatome an den Cluster weiter erforscht werden: Experimente mit Titanclustern haben ergeben, dass sich die Bindungsnatur mit der Clustergröße ändert: Kleine Titancluster Ti_n mit $n \leq 4$ zeigen molekulare Chemisorption ganzer H_2-Moleküle, wohingegen die größeren Cluster mit $n \geq 5$ ebenso wie auch der Titanfestkörper einzelne Wasserstoffatome dissoziativ chemisorbieren [125]. Diese Unterschiede können im Hinblick auf Materialien für die Wasserstoffspeicherung, wo es auf einen unter Alltagsbedingungen möglichst praktikablen Zugang zum gespeicherten Wasserstoff ankommt, von großer Wichtigkeit sein. In Abb. 5.1 ist eine Übersicht von bekannten Hydriden dargestellt [126]. Gezeigt sind einige bekannte Festkörper als Kandidaten für Wasserstoffspeichermaterialien und die zugehörigen erreichbaren volumetrischen und gravimetrischen Wasserstoffdichten unter Anwendungsbedingungen. Untersuchungen an Clustern der leichten Elemente Lithium und Magnesium sollen zeigen, ob sich die Bindungsmechanismen im Cluster hier ebenfalls von denen im Festkörper unterscheiden und ein aus Clustern synthetisiertes Material vorteilhafte Speichereigenschaften gegenüber dem bekannten Festkörperhydrid aufweist.

Eine neue Apparatur mit Verbesserungen sowohl am Massenspektrometer als auch am Photoelektronenspektrometer wurde bereits parallel zur Durchführung der in dieser Arbeit vorgestellten Experimente aufgebaut: Eine auf insgesamt 6

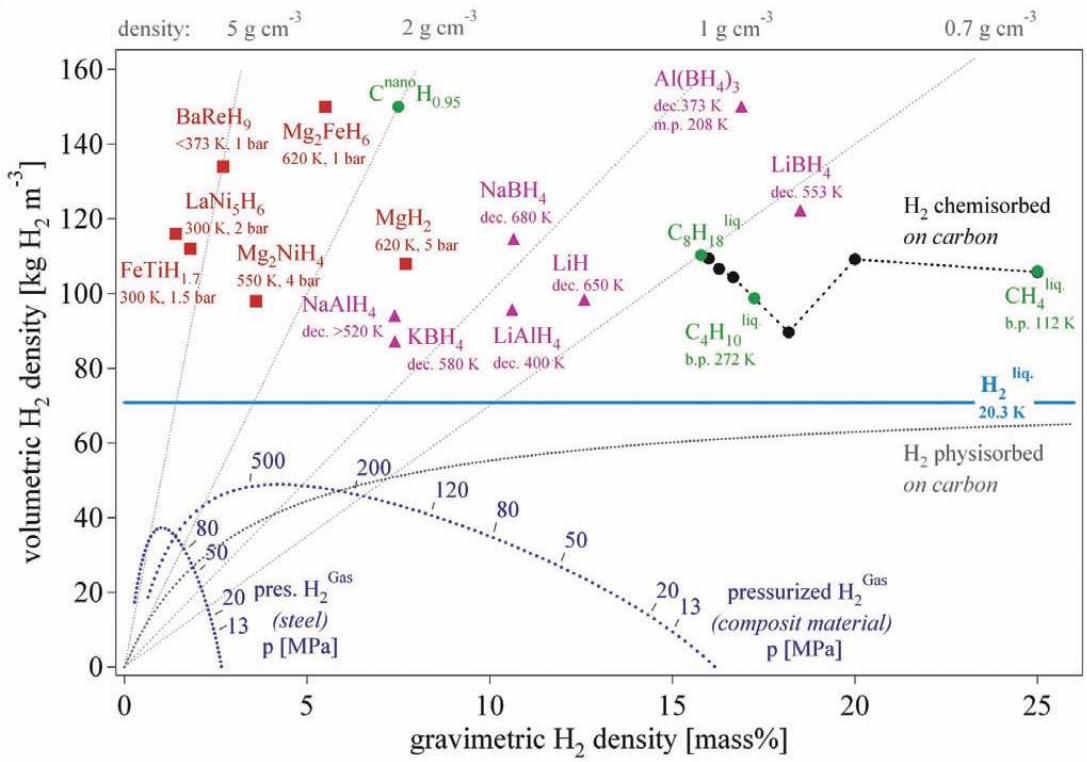


Abbildung 5.1.: *Diagramm der volumetrischen und gravimetrischen Wasserstoffdichten einiger bekannter Festkörpermaterialien sowie verschiedener Drucktanks: Auf der X-Achse ist der Gewichtsanteil des Wasserstoffs am Gesamtgewicht aufgetragen, auf der Y-Achse das pro kg gespeicherte Wasserstoffvolumen. Ein idealer Wasserstoffspeicher würde also auf beiden Skalen möglichst hohe Werte erreichen [126].*

m verlängerte Driftstrecke und ein Reflektron [127] erhöhen die experimentell erreichbare Massenauflösung auf Werte von $\frac{m}{\Delta m} > 1000$, und ein neu angeschaffter F2*-Laser erhöht die zur Verfügung stehende Photonenenergie auf 7,9 eV [83]. Dies ermöglicht tiefere Einblicke in die elektronische Struktur der Cluster, da Photoelektronen aus Niveaus mit höherer Bindungsenergie herausgelöst werden können. Die höhere Massenauflösung ermöglicht die Untersuchung von Elementen mit größeren Atommassen: Je schwerer der untersuchte Cluster ist, desto besser muss die Massenauflösung sein, um die Anlagerung einzelner Wasserstoffatome auflösen zu können. Hier werden zur Zeit Experimente an Silberhydridclustern durchgeführt, in Planung sind Versuche mit Kupfer-, Palladium- und Niobclustern unter Zugabe von Wasserstoff.

Die festgestellte Analogie zwischen Boranen und den in dieser Arbeit untersuchten Alanen legt nahe, dass die bisher nicht beobachteten Borane B_nH_{n+2} in

der Gasphase existieren könnten. Da elementares Bor nicht elektrisch leitfähig ist, wäre eine Umrüstung der PACIS auf z. B. gasförmiges Boran BH_3 als Ausgangsmaterial notwendig. Der Nachweis der B_nH_{n+2} Strukturen wäre ein weiterer Hinweis auf die enge Verwandtschaft der beiden Clusterfamilien.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde in einer *PACIS* Clusterquelle Aluminium unter Zugabe von gasförmigem Wasserstoff verdampft und somit Aluminiumhydridcluster hergestellt. Diese Cluster wurden massensepariert und mittels Anionenphotoelektronenspektroskopie untersucht, um ein Abbild ihrer elektronischen Struktur zu erhalten. Die geometrischen und elektronischen Strukturen der Cluster wurden außerdem in einer Kooperation mit der Virginia Commonwealth University von Puru Jena et al. mittels Dichtefunktionaltheorie berechnet.

Eine Gruppe von Clustern, namentlich Al_4H_4, Al_4H_6 und die Serie Al_nH_{n+2} mit $5 \leq n \leq 8$ zeigten große HOMO-LUMO-Gaps und relativ geringe Adiabatische Elektronenaffinitäten, was auf deutlich erhöhte Stabilität dieser Cluster hinweist. Die dabei festgestellten Ähnlichkeiten zu den Strukturen bekannter stabiler Borane B_nH_m führten zu Untersuchungen, ob die *Regeln von Wade* auch auf die gefundenen Alane Al_nH_m angewendet werden können. Ein Vergleich der experimentell gemessenen Werte für HOMO-LUMO-Gap, Adiabatische Elektronenaffinität und Vertical Detachment Energie mit den berechneten Werten ergab geometrische Strukturen der Grundzustände, die für die Cluster Al_nH_{n+2} ($5 \leq n \leq 8$) Wades $(n + 1)$-Regel folgen: Sie nehmen geschlossene, käfigartige *closo*-Strukturen mit einem endständigen Wasserstoff- pro Aluminiumatom und jeweils zwei weiteren, auf Brückenpositionen befindlichen Wasserstoffatomen an.

Die beiden Cluster Al_4H_4 und Al_4H_6 liegen in tetraederförmigen Strukturen vor. Dabei nimmt Al_4H_4 die Geometrie eines closo-tetrahedralen Käfigs an, während Al_4H_6 eine leicht verzerrte, D_{2d}-symmetrische Tetraederstruktur mit zwei Wasserstoffatomen auf Brückenplätzen zeigt. Al_4H_6 wies zudem mit 1,9 ± 0,1 eV das größte HOMO-LUMO-Gap von allen untersuchten Clustern auf. Dieser scheinbare Widerspruch zu Wades $(n+1)$-Regel kann mit der *Polyhedral Skeletal Electron Pair Theory* (PSEPT) verstanden werden. Die aus dieser Theorie hervorgehenden Molekülorbitale ergeben für D_{2d} Symmetrie ein Termschema, das im Vergleich zum Schema für perfekte Tetraedersymmetrie eine Aufspaltung der obersten beiden, in T_d Symmetrie entarteten, Orbitale zeigt. Dadurch ergibt sich ein HOMO-LUMO-Gap zwischen den fünften und sechsten Skelettelektronenpaaren. Al_4H_6, ein Cluster mit insgesamt 10 Skelettelektronen, also fünf Elektronenpaaren, nimmt daher eine Struktur mit D_{2d} Symmetrie an und erreicht aufgrund der symmetriebedingten Absenkung des fünften Orbitals eine stabile elektronische Konfiguration.

Die Anwendbarkeit der ursprünglich anhand der Borane entwickelten Regeln von Wade und der PSEPT auf die Aluminiumhydridcluster zeigt an, dass eine enge Verwandtschaft zwischen den beiden Gruppen besteht und dass die Al_nH_m Cluster als Analoga zu den Boranen angesehen werden können.

Die ermittelten Werte für HOMO-LUMO-Gap und Elektronenaffinität lassen die Möglichkeit plausibel erscheinen, dass sich aus den untersuchten oder aus ähnlichen Clustern ein stabiles Clustermaterial in makroskopischen Mengen synthetisieren lässt. Dieses besäße zum einen Potential für einen Einsatz in der Wasserstoffspeicherung, könnte aber auch als Primärenergieträger, z. B. in Feststoffraketen, dienen, da die Aluminiumwasserstoffsysteme eine außergewöhnlich hohe Verbrennungsenthalpie bei der Reaktion mit Sauerstoff zeigen. Für Al_4H_6 wurde die bei der Verbrennung zu Al_2O_3 und Wasser frei werdende Wärme zu 438 $\frac{kcal}{mol}$ berechnet, was mehr als dem 2,5-fachen der bei der Verbrennung von Methan freiwerdenden Wärmemenge entspricht. Sollte sich ein solches Material erzeugen lassen, so könnte es ein wichtiger Energieträger der Zukunft werden.

A. Photoelektronenspektren

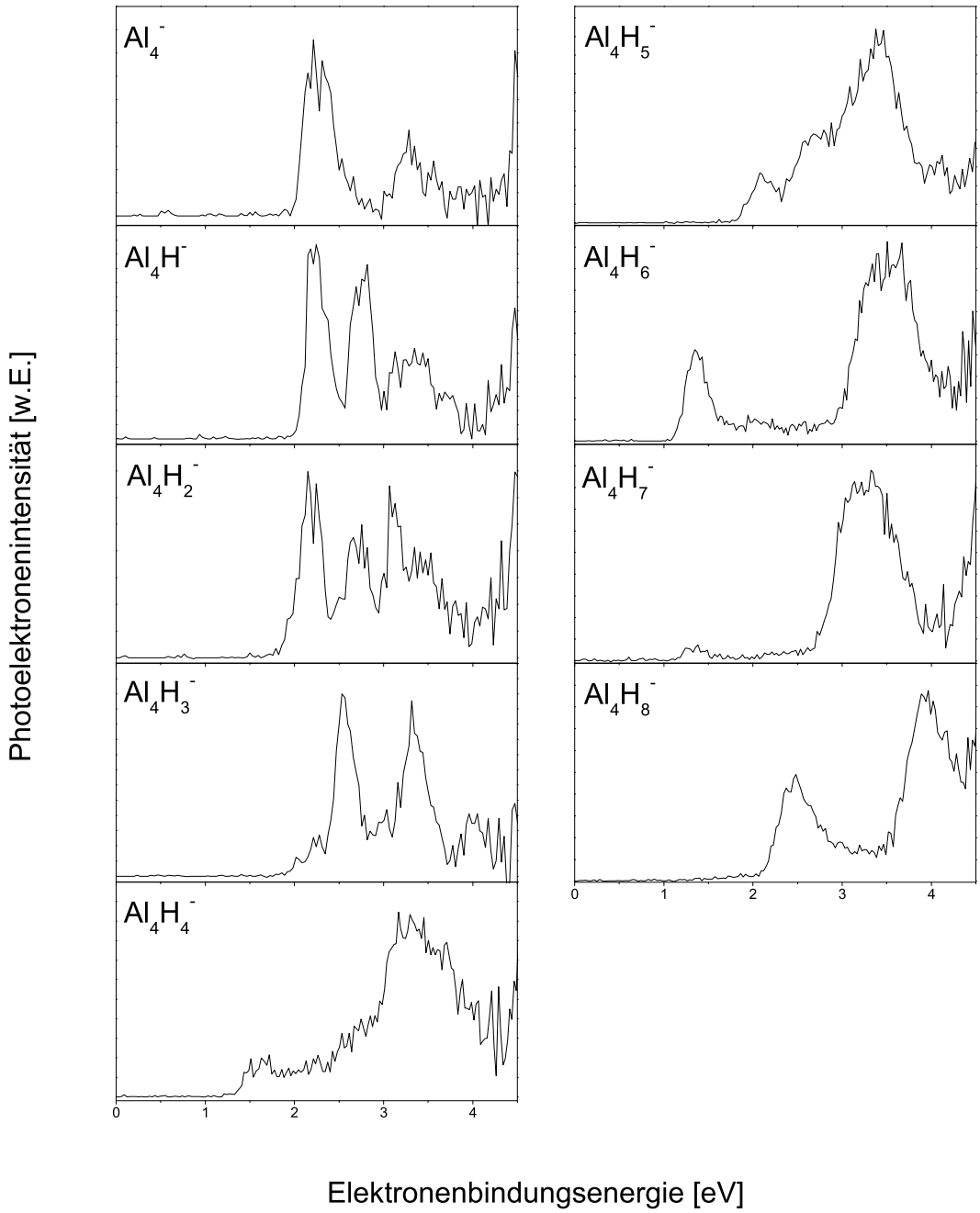


Abbildung A.1.: *Photoelektronenspektren der Cluster* $Al_4H_m^-$, $m = 0 - 8$

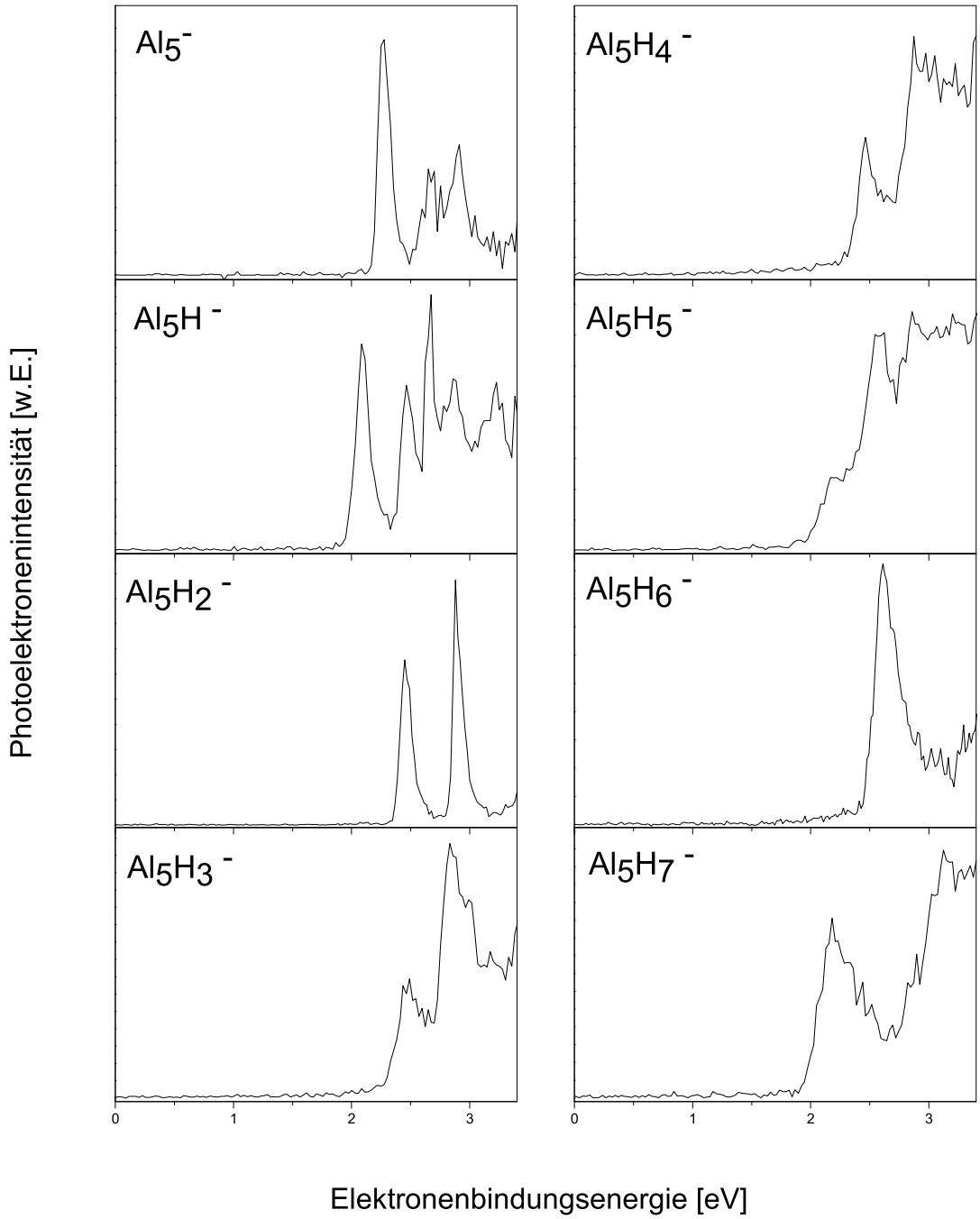


Abbildung A.2.: *Photoelektronenspektren der Cluster* $Al_5H_m^-$, $m = 0 - 7$

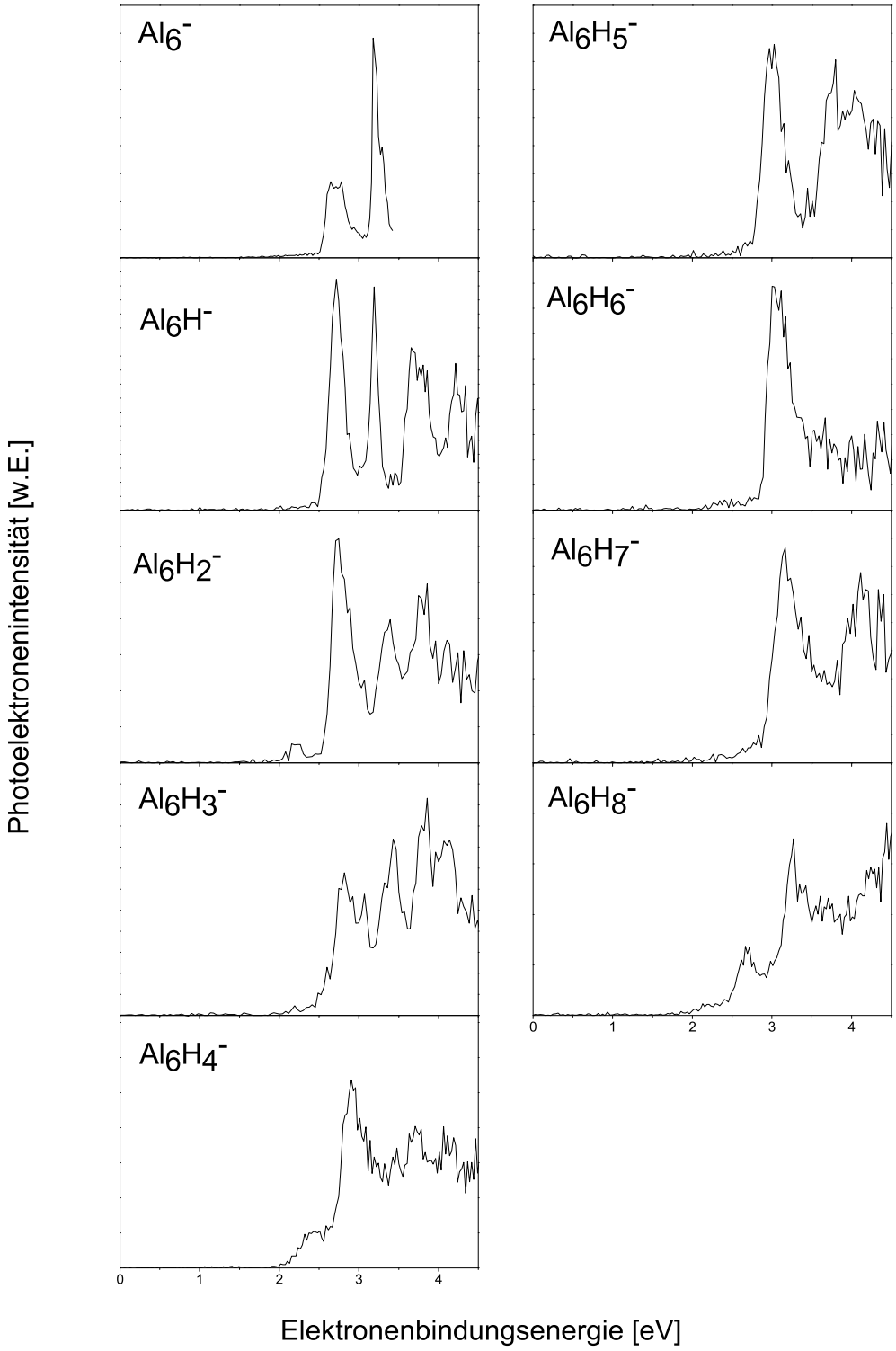


Abbildung A.3.: *Photoelektronenspektren der Cluster* $Al_6H_m^-$, $m = 0 - 8$

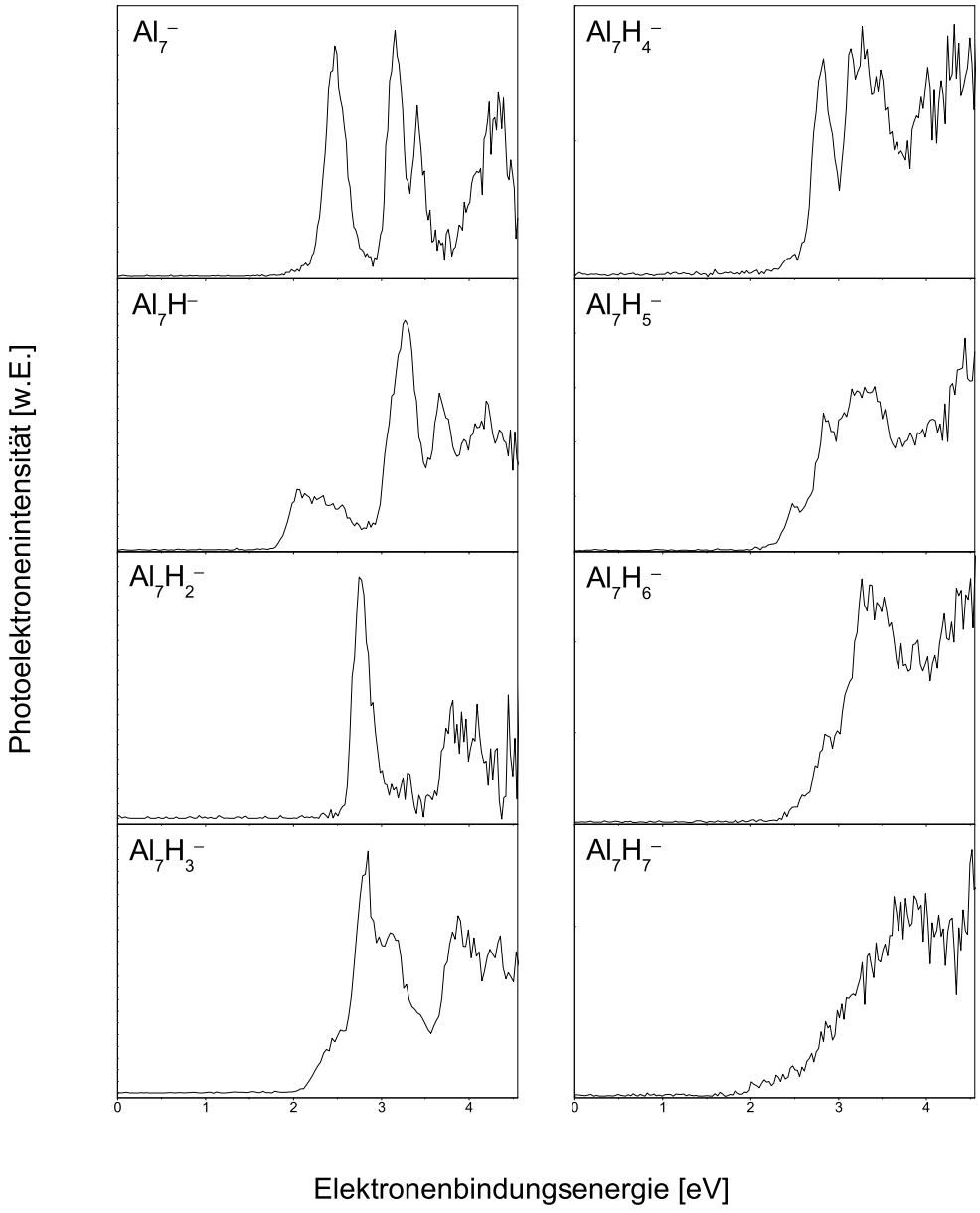


Abbildung A.4.: *Photoelektronenspektren der Cluster* $Al_7H_m^-$, $m = 0 - 7$

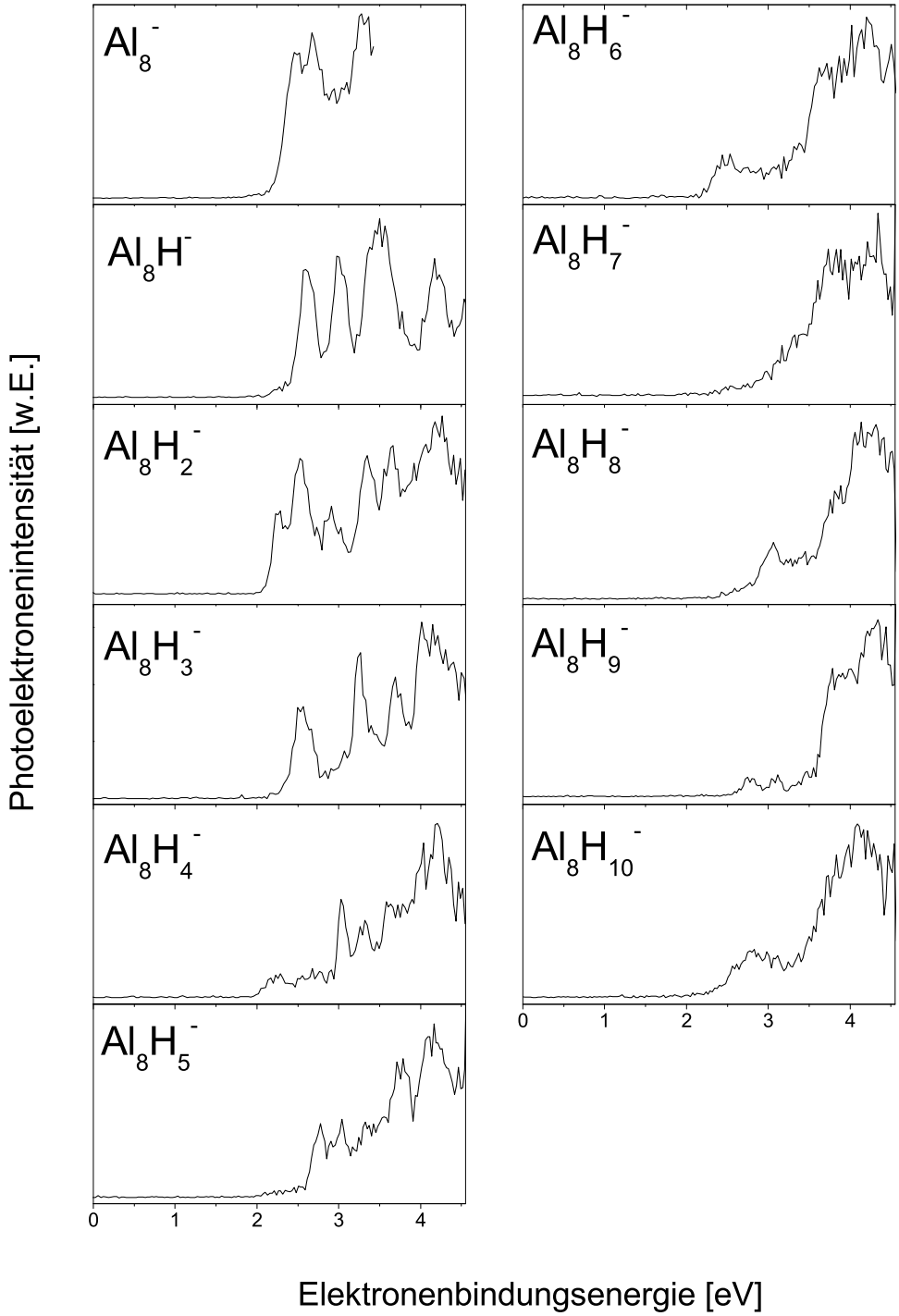


Abbildung A.5.: *Photoelektronenspektren der Cluster* $Al_8H_m^-$, $m = 0 - 10$

B. Publikationsliste

Artikel

1. N. Bertram, J. Cordes, Y.D. Kim, G. Ganteför, S. Gemming and G. Seifert:
   Nanoplatelets made from MoS_2 and WS_2
   Chem. Phys. Lett. **418**, 36 (2006)

2. X. Li, A. Grubisic, S. T. Stokes, J. Cordes, G. F. Ganteför, K. H. Bowen, B. Kiran, M. Willis, P. Jena, R. Burgert, H. Schnöckel:
   Unexpected Stability of Al_4H_6: A Borane Analog?
   Science **315**, 356 (2007)

3. A. Grubisic, X. Li, S. T. Stokes, J. Cordes, G. F. Ganteför, K. H. Bowen, B. Kiran, P. Jena, R. Burgert, and H. Schnöckel:
   Closo-alanes (Al_4H_4, Al_nH_{n+2}, $4 \leq n \leq 8$): A New Chapter in Aluminum Hydride Chemistry
   J. Am. Chem. Soc., **129** (18), 5969 - 5975 (2007)

Poster

1. N. Bertram, J. Cordes, Y. D. Kim, and G. Ganteför:
   WS Nano-Platelets: Photoelectron Spectroscopy and Calculations
   S^3C 2005 - Symposium on Size-Selected Clusters, Brand (Österreich), 28. Feb. - 3. März 2005.

2. N. Bertram, J. Cordes, Young Dok Kim, G. Ganteför:
   WS und MoS: PES-Untersuchungen von magischen Clustern und Nanoplättchen
   Clustertreffen 2005, Bad Herrenalb, 10. Sept. - 16. Sept. 2005

3. A. Grubisic, X. Li, J. Cordes, G. Ganteför, and K. H. Bowen Jr.:
   Photoelectron Spectroscopy of $Al_mH_n^-$
   XIII. International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC), Göteborg (Schweden), 23. Juli - 28. Juli 2006

4. J. Cordes, T. Fischer, W. Westhäuser, N. Bertram, G. Ganteför:
   W_nS_m- and Mo_nS_m-clusters: Nano-wires and nano-platelets
   XIII. International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC), Göteborg (Schweden), 23. Juli - 28. Juli 2006.

5. Tim Fischer, Matthias Götz, Jörn Cordes, Karsten Vetter, and Gerd Ganteför:
   New setup for photoelectron spectroscopy of mass selected clusters: high mass range and resolution, high photon energy and high energy resolution
   S^3C 2007 - Symposium on Size Selected Clusters, Brand (Österreich), 12. März - 16. März 2007

6. J. Cordes, A. Grubisic, X. Li, S. Stokes, G. F. Ganteför, K. H. Bowen, B. Kiran und P. Jena
   Ein neues Kapitel der Aluminum-Hydrid Chemie: Al_nH_m-Cluster
   Clustertreffen 2007, Berlin, 23. Sept. - 28. Sept. 2007

7. W. Westhäuser, T. Fischer, T. Mangler, J. Cordes, S. Gemming, G. Seifert und G. Ganteför:
   WnSm-Cluster: Ein neues Clustermaterial?
   Clustertreffen 2007, Berlin, 23. Sept. - 28. Sept. 2007

8. K. Vetter, J. Cordes, G. Ganteför:
   Überraschender Isotopeneffekt an Al_nH_m-Clustern
   Clustertreffen 2007, Berlin, 23. Sept. - 28. Sept. 2007

Literaturverzeichnis

[1] X. Li, A. Grubisic, S. T. Stokes, J. Cordes, G. F. Ganteför, K. H. Bowen, B. Kiran, M. Willis, P. Jena, R. Burgert, and H. Schnöckel. Unexpected Stability of Al_4H_6: A Borane Analog? *Science*, 315(5810):356–358, 2007. 2

[2] Manek Dubash. Moore's Law is dead, says Gordon Moore. http://www.techworld.com/opsys/news/index.cfm?NewsID=3477, 2005/04. 1

[3] Umweltbundesamt. Nanotechnik: Chancen und Risiken für Mensch und Umwelt. http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-presse/hintergrund/nanotechnik.pdf, 2006/08. 1

[4] B. E. Salisbury, W. T. Wallace, and R. L. Whetten. Low-temperature activation of molecular oxygen by gold clusters: a stoichiometric process correlated to electron affinity. *Chem. Phys.*, 262(1):131–141, December 2000. 1

[5] A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.-D. Schneider, H. Häkkinen, R. N. Barnett, and U. Landman. When gold is not noble: Nanoscale gold catalysts. *J. Phys. Chem. A*, 103:9573–9578, 1999. 1

[6] I. M. L. Billas, A. Chatelain, and W. A. de Heer. Magnetism from the Atom to the Bulk in Iron, Cobalt, and Nickel Clusters. *Science*, 265(5179):1682–1684, 1994. 1

[7] C.-Y. Cha, G. Ganteför, and W. Eberhardt. Photoelectron spectroscopy of Cu_n^- clusters: Comparison with jellium model predictions. *J. Chem. Phys.*, 99(9):6308–6312, 1993. 1

[8] M. Schmidt, J. Donges, Th. Hippler, and H. Haberland. Influence of energy and entropy on the melting of sodium clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 90(10):103401, Mar 2003. 2

[9] M. Niemietz. *Time-Resolved Spectroscopy of Bare and Reacted Gold and Silver Clusters: Materials for New Photochemistry?* PhD thesis, Universität Konstanz, 2008. 2, 34, 43

[10] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348):56–58, November 1991. 2

[11] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley. C_{60}: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042):162–163, November 1985. 2, 7, 26, 30

[12] A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, and C. Dekker. Logic circuits with carbon nanotube transistors. *Science*, 294(5545):1317–1320, 2001. 2

[13] Office of Basic Energy Science U.S. Department of Energy. Basic Research Needs for the Hydrogen Economy, Report of BES Workshop on Hydrogen Production, Storage and Use. In *Argonne National Laboratory*, May 13-15 2003. 2

[14] U.S. Department of Energy, Hydrogen, Fuel Cell and Infrastructure Technologies: FY 2003 Annual Progress Report, 2003. 2

[15] S. Burkart, N. Blessing, B. Klipp, J. Müller, G. Ganteför, and G. Seifert. Experimental verification of the high stability of $Al_{13}H$: a building block of a new type of cluster material? *Chemical Physics Letters*, 301(5-6):546–550, March 1999. 3, 15, 16, 30

[16] W. N. Lipscomb. *Boron Hydrides.* W. A. Benjamin, New York, 1963. 3, 66

[17] K. Wade. Structural and bonding patterns in cluster chemistry. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 18:1, 1976. 3, 44, 48, 50

[18] C.E. Moore. *in Atomic Energy Levels, Vol. 1.* Natl. Bur. Stand. (U.S.) Circ. (U.S. GPO, Washington D.C.), 1971. 5

[19] G. Ganteför and W. Eberhardt. Shell structure and s–p hybridization in small aluminum clusters. *Chemical Physics Letters*, 217(5-6):600–604, January 1994. 5, 27

[20] W. Ekardt. Work function of small metal particles: Self-consistent spherical jellium-background model. *Phys. Rev. B*, 29(4):1558–1564, February 1984. 5

[21] M. F. Jarrold, J. E. Bower, and J. S. Kraus. Collision induced dissociation of metal cluster ions: Bare aluminum clusters, Al_n^+ (n=3–26). *J. Chem. Phys.*, 86(7):3876–3885, April 1987. 6

[22] R. O. Jones. Simulated annealing study of neutral and charged clusters: Al_n and Ga_n. *J. Chem. Phys.*, 99(2):1194–1206, July 1993. 6

[23] J. Akola, H. Häkkinen, and M. Manninen. Ionization potential of aluminum clusters. *Phys. Rev. B*, 58(7):3601–, August 1998. 6, 7, 9

[24] B. K. Rao and P. Jena. Evolution of the electronic structure and properties of neutral and charged aluminum clusters: A comprehensive analysis. *J. Chem. Phys.*, 111(5):1890–1904, August 1999. 6, 8

[25] W. Zhang, W. C. Lu, J. Sun, C. Z. Wang, and K. M. Ho. Structures of Al_n (n = 27, 28, 29 and 30) clusters with double-tetrahedron structures. *Chemical Physics Letters*, 455(4-6):232–237, April 2008. 6, 7, 9

[26] X. Li, H. Wu, X.-B. Wang, and L.-S. Wang. s-p Hybridization and Electron Shell Structures in Aluminum Clusters: A Photoelectron Spectroscopy Study. *Phys. Rev. Lett.*, 81(9):1909, August 1998. 7

[27] G. Ganteför, K. H. Meiwes-Broer, and H. O. Lutz. Photodetachment spectroscopy of cold aluminum cluster anions. *Phys. Rev. A*, 37(7):2716, April 1988. 7

[28] S. Burkart. *Wasserstoffchemisorption an Metallclustern.* PhD thesis, Universität Konstanz, 2000. 10, 16

[29] R. E. Leuchtner, A. C. Harms, and Jr. A. W. Castleman. Thermal metal cluster anion reactions: Behavior of aluminum clusters with oxygen. *The Journal of Chemical Physics*, 91(4):2753–2754, 1989. 7, 11

[30] B. T. Cooper, D. Parent, and S. W. Buckner. Oxidation reactions and photochemistry of aluminum cluster anions (Al_3^- to Al_{23}^-). *Chemical Physics Letters*, 284(5-6):401–406, March 1998. 7

[31] A. Nakajima, K. Hoshino, T. Naganuma, Y. Sone, and K. Kaya. Ionization potentials of aluminum-sodium bimetallic clusters (Al_nNa_m). *J. Chem. Phys.*, 95(10):7061–7066, November 1991. 9

[32] K. Hoshino, K. Watanabe, Y. Konishi, T. Taguwa, A. Nakajima, and K. Kaya. Ionization energies of aluminum-cesium bimetallic clusters (Al_nCs_m). *Chemical Physics Letters*, 231(4-6):499–503, December 1994. 9

[33] S. N. Khanna, B. K. Rao, and P. Jena. Electronic signature of the magicity and ionic bonding in Al13X (X=Li,K) clusters. *Phys. Rev. B*, 65(12):125105–, March 2002. 9

[34] F. Liu, M. Mostoller, T. Kaplan, S. N. Khanna, and P. Jena. Evidence for a new class of solids. First-principles study of $K(Al_{13})$. *Chemical Physics Letters*, 248(3-4):213–217, January 1996. 9

[35] S. N. Khanna and P. Jena. Designing ionic solids from metallic clusters. *Chemical Physics Letters*, 219(5-6):479–483, March 1994. 9, 12

[36] A. E. Finholt, A. C. Bond, and H. I. Schlesinger. Lithium Aluminum Hydride, Aluminum Hydride and Lithium Gallium Hydride, and Some of their Applications in Organic and Inorganic Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.*, 69(5):1199–1203, 1947. 10

[37] F. M. Brower, N. E. Matzek, P. F. Reigler, H. W. Rinn, C. B. Roberts, D. L. Schmidt, J. A. Snover, and K. Terada. Preparation and properties of aluminum hydride. *J. Am. Chem. Soc.*, 98(9):2450–2453, 1976. 10

[38] L. Andrews and X. Wang. The Infrared Spectrum of Al_2H_6 in Solid Hydrogen. *Science*, 299(5615):2049–2052, 2003. 11

[39] F.A. Kurth, R.A. Eberlein, H. Schnöckel, A.J. Downs, and C.R. Pulham. Molecular Aluminium Trihydride, AlH_3: Generation in a Solid Noble Gas Matrix and Characterisation by its Infrared Spectrum and Ab Initio Calculations. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 16:1302–1304, 1993. 11

[40] B. Mills. 3d images of molecules. University of Bristol, April 2008. 12, 20

[41] P. Breisacher and B. Siegel. Gaseous Alane and Dialane. *J. Am. Chem. Soc.*, 86(22):5053–5054, 1964. 11

[42] B. K. Rao, P. Jena, S. Burkart, G. Ganteför, and G. Seifert. AlH_3 and Al_2H_6: Magic Clusters with Unmagical Properties. *Phys. Rev. Lett.*, 86(4):692, January 2001. 13, 14

[43] S. Chaudhuri, S. Rangan, J.-F. Veyan, J. T. Muckerman, and Y. J. Chabal. Formation and Bonding of Alane Clusters on Al(111) Surfaces Studied by Infrared Absorption Spectroscopy and Theoretical Modeling. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(32):10576–10587, 2008. 13

[44] L.-F. Cui, X. Li, and L.-S. Wang. Photoelectron spectroscopy of $Al_nD_2^-$ (n = 3–15): Observation of chemisorption and physisorption of dideuterium on aluminum cluster anions. *J. Chem. Phys.*, 124(5):054308–5, February 2006. 14, 16

[45] T. H. Upton. Structural, Electronic, and Chemisorption Properties of Small Aluminum Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 56(20):2168–, May 1986. 15

[46] H. Kawamura, V. Kumar, Q. Sun, and Y. Kawazoe. Magic behavior and bonding nature in hydrogenated aluminum clusters. *Phys. Rev. B*, 65(4):045406, December 2001. 15

[47] M. F. Jarrold and J. E. Bower. Activation barriers for chemisorption of deuterium on aluminum cluster ions: Influence of oxygen preadsorption. *Chemical Physics Letters*, 144(3):311–316, February 1988. 15

[48] M.-X. Chen and X.H. Yan. Enhanced stability of Al_7H_3 and Al_7H_7 clusters. *Chemical Physics Letters*, 439(4-6):270–273, May 2007. 15

[49] Y.-K. Han, J. Jung, and K. H. Kim. Structure and stability of $Al_{13}H$ clusters. *J. Chem. Phys.*, 122(12):124319–5, March 2005. 16

[50] I. Yarovsky and A. Goldberg. DFT study of hydrogen adsorption on Al_{13} clusters. *Molecular Simulation*, 31(6):475–481, 2005. 16, 17, 18, 24

[51] S. N. Khanna and P. Jena. Reactivity of hydrogen with open and closed shell clusters. *Chemical Physics Letters*, 218(4):383–386, February 1994. 16, 17

[52] K. Vetter. Unerwarteter Isotopeneffekt an Metallclustern. Master's thesis, Universität Konstanz, 2007. 16

[53] A. Goldberg and I. Yarovsky. Density functional theory study of hydrogen adsorption on Al_{12} cages. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 75(19):195403, 2007. 17, 19

[54] Q. L. Lu, A. F. Jalbout, Q. Q. Luo, J. G. Wan, and G. H. Wang. Theoretical study of hydrogenated Mg, $Ca@Al_{12}$ clusters. *J. Chem. Phys.*, 128(22):224707–5, June 2008. 18

[55] A. Earnshaw N. N. Greenwood, editor. *Chemistry of the Elements, 2nd Edition*. Butterworth-Heinemann, 1997. 18, 44

[56] Nobelprize.org. The nobel prize in chemistry 1976. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1976/index.html, 2008/12/11. 21

[57] Nobelprize.org. The nobel prize in chemistry 1979. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1979/index.html, 2008/12/11. 21

[58] S. X. Tian. Ab Initio and Electron Propagator Theory Study of Boron Hydrides. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(24):5471–5480, 2005. 22

[59] F. A. Kiani and M. Hofmann. Which nido:nido-Macropolyhedral Boranes are Most Stable? *Inorganic Chemistry*, 45(17):6996–7003, 2006. 22

[60] Y. Li and L. G. Sneddon. Improved Synthetic Route to n-$B_{18}H_{22}$. *Inorganic Chemistry*, 45(2):470–471, 2006. 22

[61] P. Weis, S. Gilb, P. Gerhardt, and M. M. Kappes. A time-of-flight, drift cell, quadrupole apparatus for ion mobility measurements. *International Journal of Mass Spectrometry*, 216(1):59–73, April 2002. 24

[62] W. A. de Heer, K. Selby, V. Kresin, J. Masui, M. Vollmer, A. Chatelain, and W. D. Knight. Collective dipole oscillations in small sodium clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 59(16):1805, October 1987. 24

[63] C. Walther, G. Dietrich, M. Lindinger, K. Lützenkirchen, L. Schweikhard, and J. Ziegler. Time resolved photofragmentation of Au_{15}^{+} clusters. *Chemical Physics Letters*, 256(1-2):77–82, June 1996. 24

[64] O. Echt, K. Sattler, and E. Recknagel. Magic Numbers for Sphere Packings: Experimental Verification in Free Xenon Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 47(16):1121–1124, Oktober 1981. 26

[65] H. Häkkinen, B. Yoon, U. Landman, X. Li, H.-J. Zhai, and L.-S. Wang. On the Electronic and Atomic Structures of Small Au_N^- (N = 4-14) Clusters: A Photoelectron Spectroscopy and Density-Functional Study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(32):6168–6175, 2003. 26, 27

[66] B. Godunov. Buckyball: a C_{60} molecule. http://www.godunov.com/Bucky/, 2008/12/12. 27

[67] E. Recknagel. *Clusterphysik*. Fachbereich Physik, Universität Konstanz, 4th edition, May 2005. 28

[68] M. Brack. The physics of simple metal clusters: self consistent jellium model and semiclassical approaches. *Rev. Mod. Phys.*, 65:611–732, 1993. 28

[69] T. Mayer-Kuckuk. *Kernphysik*. Teubner, 7th edition, 2002. 28

[70] H. Eckardt, L. Fritsche, and J. Noffke. Self-consistent relativistic band structure of the noble metals. *J. Phys. F: Met. Phys.*, 14(1):97–112, 1984. 28

[71] W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou, and M. L. Cohen. Electronic Shell Structure and Abundances of Sodium Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 52(24):2141, June 1984. 29

[72] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, and H. Haberland. *Atom-Clusters*. The McGraw-Hill Encyclopedia of Science & Technology, 2002. 29

[73] K. Clemenger. Ellipsoidal shell structure in free-electron metal clusters. *Phys. Rev. B*, 32(2):1359–1362, Jul 1985. 29

[74] B. R. Mottelson and S. G. Nilsson. Classification of the Nucleonic States in Deformed Nuclei. *Phys. Rev.*, 99(5):1615–1617, Sep 1955. 29

[75] H. A. Jahn and E. Teller. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I. Orbital degeneracy. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 161:220–235, 1937. 29

[76] T. Lange, T. Bergmann, H. Göhlich, H. Schaber, and T. P. Martin. Atom-Cluster. *Physik in unserer Zeit*, 20(6):172–177, 1989. 30

[77] H. R. Siekmann, Ch. Lüder, J. Faehrmann, H. O. Lutz, and K. H. Meiwes-Broer. The pulsed arc cluster ion source (PACIS). *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 20(1):417–420, March 1991. 30

[78] D. Stolcic. *Sauerstoff- und Stickstoff-Chemisorption an Metallclustern.* PhD thesis, Universität Konstanz, 2003. 30

[79] C.-Y. Cha, G. Ganteför, and W. Eberhardt. New experimental setup for photoelectron spectroscopy on cluster anions. *Rev. Sci. Instrum.*, 63(12):5661–5666, 1992. 31

[80] T. Leisner. Entwicklung eines Reflektrons zur Untersuchung von Microclustern im Flugzeitmassenspektrometer. Laborbericht, Universität Konstanz, Mai 1986. 34

[81] W. C. Wiley and I. H. McLaren. Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution. *Rev. Sci. Instrum.*, 26(12):1150–1157, 1955. 34

[82] A. Einstein. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik*, 17:132, 1905. 35

[83] T. Fischer. *Untersuchung von massenselektierten Clustern mittels VUV-Lasern.* PhD thesis, Universität Konstanz, 2008. 35, 38, 40, 78

[84] G. Ganteför. Persönliche Mitteilung (2008). 35

[85] M. Born and R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 84(20):457–484, 1927. 36, 39, 41

[86] J. Berkowitz. *Photoabsorption, photoionization and photoelectron spectroscopy.* Acad. Pr., 1979. 37, 41

[87] H. C. Wolf H. Haken. *Molekülphysik und Quantenchemie.* Springer, 1997. 40, 41

[88] F. von Gynz-Rekowski. *Sauerstoffadsorption an freien und deponierten Clustern.* PhD thesis, Universität Konstanz, 2005. 40

[89] M. Schubert and G. Weber. *Quantentheorie.* Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1993. 39

[90] J. Franck and E. G. Dymond. Elementary processes of photochemical reactions. *Trans. Faraday Soc.*, 21:536–542, February 1926. 41, 56

[91] E. Condon. A Theory of Intensity Distribution in Band Systems. *Phys. Rev.*, 28(6):1182–1201, Dec 1926. 41, 56

[92] P. Kruit and F. H. Read. Magnetic field paralleliser for 2 π electronspectrometer and electron-image magnifier. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 16:313–324, 1983. 42

[93] G. Ganteför. Photoelectron spectroscopy. In S. N. Khanna and A. W. Castleman, editors, *Quantum Phenomena in Clusters and Nanostructures*, Cluster Physics, chapter 3. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2003. 42

[94] R. E. Williams. Coordination Number Pattern Recognition Theory of Carborane Structures. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 18:67, 1976. 44

[95] D. M. P. Mingos. A General Theory for Cluster and Ring Compounds of the Main Group and Transition Elements. *Nat. Phys. Sci.*, 236:99, 1972. 44

[96] D. M. P. Mingos. Polyhedral skeletal electron pair approach. *Accounts of Chemical Research*, 17(9):311–319, 1984. 44, 49

[97] K. Wade. The Structural Siginificance of the Number of Skeletal Bonding Elektron-pairs in Carboranes, the Higher Boranes and Borane Anions, and Various Transition-metal Carbonyl Cluster Compounds. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, page 792, 1971. 44

[98] R. E. Williams. Carboranes and boranes; polyhedra and polyhedral fragments. *Inorganic Chemistry*, 10(1):210–214, 1971. 45

[99] K. N. Harrison. www.3dchem.com. University of Oxford, April 2008. 46

[100] M. Driess and H. Nöth, editors. *Molecular Clusters of the Main Group Elements*. Wiley-VCH, 2004. 47

[101] C. E. Housecroft. *Boranes and Metalloboranes*. Ellis Horwood Limited, 1990. 48

[102] A. F. Holleman, E. Wiberg, and N. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. de Gruyter, 2007. 49

[103] M. M. Balakrishnarajan and E. D. Jemmis. Electronic Requirements of Polycondensed Polyhedral Boranes. *Journal of the American Chemical Society*, 122(18):4516–4517, 2000. 49

[104] E. D. Jemmis, M. M. Balakrishnarajan, and P. D. Pancharatna. A Unifying Electron-Counting Rule for Macropolyhedral Boranes, Metallaboranes, and Metallocenes. *Journal of the American Chemical Society*, 123(18):4313–4323, 2001. 49

[105] P. W. Fowler. The pairing principle in tensor surface harmonic theory: Electron counts of large closo boranes. *Polyhedron*, 4(12):2051–2057, 1985. 50

[106] A. J. Stone. The bonding in boron and transition-metal cluster compounds. *Polyhedron*, 3(12):1299–1306, 1984. 50

[107] Nobelprize.org. The nobel prize in chemistry 1998 . http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1998/index.html, 2008/12/11. 51

[108] K. Capelle. A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory, 11 2006. 51, 52, 54

[109] W. Koch and M. C. Holthausen. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH, Weinheim, 2. auflage edition, 2001. 51, 53, 54

[110] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136(3B):B864, November 1964. 52

[111] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, 140(4A):A1133, November 1965. 52

[112] M. J. Frisch and et al. *Gaussian 03*. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, revision c.02 edition, 2004. 54

[113] T. Koopmans. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms. *Physica*, 1:104–113, 1934. 58

[114] A. J. Blake, B. F. G. Johnson, and J. G. M. Nairn. Octadecacarbonylhexaosmium chloroform solvate. *Acta Crystallographica Section C*, 50(7):1052–1054, 1994. 62

[115] B. Kiran, P. Jena, X. Li, A. Grubisic, S. T. Stokes, G. F. Ganteför, K. H. Bowen, R. Burgert, and H. Schnöckel. Magic Rule for Al_nH_m Magic Clusters. *Physical Review Letters*, 98(25):256802, 2007. 64

[116] P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, and P. R. Raithby. Synthesis and Molecular Structure of $[(Ph_3P)_2N]_2[Os_8(Co)_{22})]$. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 2:60, 1980. 66

[117] K.-W. Klinkhammer, W. Uhl, J. Wagner, and W. Hiller. $K_2[Al_{12}iBu_{12}]$, a Compound with Al_{12} Icosahedra. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 30(2):179–180, 1991. 67, 70

[118] A. J. Stone and M. J. Alderton. A new model of structure and bonding in the boron hydrides. *Inorg. Chem.*, 21(6):2297–2302, 1982. 69

[119] A. Neu, T. Mennekes, P. Paetzold, U. Englert, M. Hofmann, and P. von Ragué Schleyer. Novel tetraalkyltetraboranes of the type B_4R_4, $B_4H_2R_4$ and $B_4H_4R_4$. *Inorganica Chimica Acta*, 289(1-2):58–69, June 1999. 69, 71, 74

[120] H.W. Roesky. The Renaissance of Aluminum Chemistry. *Inorg. Chem.*, 43(23):7284–7293, 2004. 71

[121] M.M. Balakrishnarajan and R. Hoffmann. Electron-Deficient Bonding in ♦ Rhomboid Rings. *J. Am. Chem. Soc.*, 126(40):13119–13131, 2004. 71

[122] J. Vollet, G. Stösser, and H. Schnöckel. New structures of low valent Al hypersilanides: A negatively charged isomer with a closo-Al_4Si-structure potentially indicates a new entry in polyhedral Al_mSi_n-frameworks. *Inorganica Chimica Acta*, 360(4):1298–1304, March 2007. 72

[123] Marcus Schiefer, N. Dastagiri Reddy, Herbert W. Roesky, and Denis Vidovic. Synthesis and structural characterization of an exclusively n-based tetrameric aluminum(i) compound. *Organometallics*, 22(18):3637–3638, 2003. 72, 75

[124] P. J. Roach, A. C. Reber, W. H. Woodward, S. N. Khanna, and A. W. Castleman. $Al_4H_7^-$ is a resilient building block for aluminum hydrogen cluster materials. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(37):14565–14569, 2007. 77

[125] S. Burkart, N. Blessing, and G. Ganteför. Indication of a size-dependent transition from molecular to dissociative chemisorption on clusters. *Phys. Rev. B*, 60(23):15639, December 1999. 77

[126] A. Züttel. Materials for hydrogen storage. *Materials Today*, 6(9):24–33, September 2003. 77, 78

[127] V. I. Karataev, B. Mamyrin, and D. V. Shmikk. New method for focusing ion bunches in time-of-flight mass spectrometers. *Sov. Phys. - Tech. Phys.*, 16(7):1177, 1972. 78

Danksagung

Allen Personen, die mich während der Durchführung dieser Arbeit unterstützt haben oder auf eine andere Weise zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben, gebührt mein herzlicher Dank. Insbesondere sind dies:

Mein Doktorvater Prof. Dr. Gerd Ganteför, der mir die Möglichkeit gegeben hat, an einem spannenden Feld in seiner Arbeitsgruppe mitzuwirken sowie viele außergewöhnliche Erfahrungen, wie Auslandsaufenthalte oder die Organisation von Konferenzen, zu sammeln. Dabei stand er mir immer hilfsbereit und fürsorglich gegenüber und hat mir viele interessante Denkanstöße, sowohl fachlicher als auch außerfachlicher Art, gegeben.

Prof. Dr. Paul Leiderer für die Erstellung des Zweitgutachtens und seine zeitliche Flexibilität dabei.

Prof. Dr. Kit Bowen, Andrej Grubisic, Xiang Li, Sarah Stokes und alle anderen Mitglieder der Arbeitsgruppe in Baltimore für die produktive Zusammenarbeit und die schöne Zeit in Baltimore. Andrej sei dabei besonders für meine Aufnahme in seinem Haus gedankt.

Prof. Dr. Puru Jena und Prof. Dr. Kiran Boggavarapu für die theoretischen Arbeiten an den DFT-Rechnungen, die diese Arbeit entscheidend bereichern.

Dr. Nils Bertram für die angenehme Zusammenarbeit während der Experimente an den Wolframsulfidclustern, die Organisation des H-Workshops 2005, allgemein interessante Gespräche und die spontanen Anrufe.

Wilko Westhäuser für die Unterstützung als "Nordlicht" in der Arbeitsgruppe, das freundschaftliche tägliche Miteinander, die Organisation der S^3C 2007, das Korrekturlesen dieser Arbeit und die Mitfahrgelegenheiten.

Matthias Götz für stete Hilfsbereitschaft, nahezu immer gute Laune, das Korrekturlesen dieser Arbeit und viele nette Abende in seiner WG.

Dr. Marco Niemietz und Dr. Tim Fischer einfach für die gute Zeit sowie die Hilfsbereitschaft auch nach dem Ausscheiden aus der Arbeitsgruppe.

Rainer Dietsche für das entspannte Miteinander beim Schreiben auf Z 10.

Karsten Vetter für die Zusammenarbeit beim Aufbau der neuen Gasphasenmaschine.

Allen anderen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der AG Ganteför für die angenehme Atmosphäre in der Gruppe. Dies sind im einzelnen: Markus Engelke, Dr. Felix v. Gynz-Rekowski, Jan Heinen, Thorsten Ketterer, Prof. Dr. Young Dok Kim, Dr. Kiichirou Koyasu, Dr. Dong Chan Lim, Dr. Ignacio Lopez-Salido und Tobias Mangler.

Meine Freunde in Hannover und dem Rest der Welt sowie meiner Wohngemeinschaft in Konstanz für ausreichend Ablenkung und viele schöne Stunden. Besonders sei Kamila für die moralische Unterstützung während der Endphase des Zusammenschreibens gedankt.

Meiner Familie, die immer für mich da ist und ohne die ich heute nicht da wäre, wo ich bin.