

# Struktur und Reaktivität durch Laserverdampfung erzeugter Cluster

von

Dipl. – Phys. Christian Lenski  
aus Breisach am Rhein

Vom Fachbereich 4 (Physik)  
der Technischen Universität Berlin  
zur Verleihung des akademischen Grades

**Doktor der Naturwissenschaften**  
**(Dr. rer. nat.)**

genehmigte Dissertation

Berlin 2000

D83

Arbeit eingereicht am: 07.02.2000

Tag der mündlichen Prüfung: 30.03.2000

**Promotionsausschuß:**

Vorsitzender:

Prof. Dr. P. Zimmermann

Berichter:

Prof. Dr. – Ing. A. Ding

Prof. Dr. – Ing. H. Niedrig

Gewidmet ist diese Arbeit meinen Eltern  
Alfred und Helga Lenski

## Abstract

Lenski, Christian

### Struktur und Reaktivität durch Laserverdampfung erzeugter Cluster

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, Informationen zur Struktur und Reaktivität von Clustern zu gewinnen. Hierzu wurden mittels Laserverdampfung Kohlenstoffcluster, Siliziumcluster sowie verschiedene Metallcluster erzeugt und deren Clusterverteilungen untersucht.

Im Fall von Kohlenstoff wurde so die aus der Literatur bekannte Ketten- Ring- und Fullerenbildung bestätigt und  $C_{28}$  konnte durch Reaktivitätsmessungen mit  $SF_6$  als erster im Massenspektrum beobachtbarer, geschlossener Polyeder identifiziert werden. Zur Beschreibung der unterschiedlichen Reaktivität der Fullerene gerader bzw. ungerader Atomanzahl mit  $SF_6$  wurde ein Modell entwickelt. Durch die Beobachtung von  $C_{36}$  als besonders reaktionsträger Spezies neben  $C_{60}$  konnte der sogenannte „fullerene road“ als bevorzugter Wachstumsmechanismus für Fullerene mit weniger als 60 Atomen identifiziert werden. Zur Beschreibung der Struktur sehr viel größerer Kohlenstoffcluster wurden zwei Wachstumsmodelle entworfen, die 90% der gesamten Clusterverteilung wiedergeben.

Für Siliziumcluster konnte mit der Methode der logarithmischen Normalverteilung ein Übergangsbereich der Clusterstruktur zwischen 30 und 40 Siliziumatomen verifiziert werden, wie er auch von Jarrold und Bower beobachtet wird. Für Cluster mit genau 7 Siliziumatomen wurde ein charakteristisches Intensitätsmaximum bei einer  $Si_7O$  entsprechenden Clustermasse beobachtet. Die auf DFT-Rechnungen beruhenden Strukturmodelle kleiner Siliziumcluster legen die Vermutung nahe, daß es sich bei dem Intensitätsmaximum um eine Art „endohedralen“ Siliziumcluster mit einem Sauerstoffatom in seiner Mitte handelt. Hierzu wurden drei mögliche Strukturmodelle beschrieben und die energetisch günstigste Form ermittelt.

Die Untersuchungen an Aluminium, Niob und Tantal zeigen, daß diese Metalle sehr reaktiv sind und alle Oxide bilden. Alle drei Metallspektren lassen sich durch zwei logarithmische Normalverteilungen anfitten. Der Übergang von einer Verteilung zur nächsten wurde als Übergang vom flüssigen zum festen Zustand gedeutet. Während man für Aluminium einen raschen Strukturwechsel zwischen 17 und 24 Clusteratomen findet, tritt der Übergang bei den Metallen der Gruppe VA aufgrund der Beteiligung der Elektronen in der offenen d-Schale früher auf. Niob weist diesen Strukturwechsel zwischen 2 und 8 Clusteratomen, Tantal bei etwa drei Atomen auf. Eine erhöhte Intensität im Clusterspektrum bei 15 Clusteratomen wurde für Niob und Tantal als ein Hinweis auf eine der Festkörperstruktur entsprechende bcc-Clusterstruktur betrachtet.

# Abstract

Lenski, Christian

## Structure and reactivity of clusters produced by laser vaporation

The aim of this thesis is to get information about the structure and reactivity of clusters. Therefore studies were concentrated on both carbon and silicon clusters and on clusters of aluminium, niobium and tantalum.

Concerning carbon the specific structure known from literature and varying between chains, rings and fullerenes are verified. Moreover  $C_{28}$  is identified to be the first closed polyhedron in mass spectra by measuring cluster reactivity with  $SF_6$ . A model is discussed to describe the different reactivities of even and odd clusters with  $SF_6$ . Observing  $C_{36}$  as very inert species besides  $C_{60}$  the so called „fullerene road“ is verified as favourite mechanism of growth for fullerenes with less than 60 atoms. Moreover two models describing the mechanism of growth of carbon clusters with hundreds of atoms are developed. These models are explaining 90% of the observed cluster distribution.

For silicon clusters a transition region of the specific structure of the clusters between 30 and 40 silicon atoms is verified by means of the lognormal distribution method in accordance with Jarrold and Bower. Studying silicon clusters with 7 silicon atoms a typical maximum of intensity is observed corresponding to the mass of the  $Si_7O$ -cluster. Referring to models describing the structure of smaller silicon clusters and based on DFT-calculations, the maximum of intensity mentioned above is supposed to be a kind of „endohedral“ silicon cluster carrying an oxygen atom in its middle. Concerning this three possible structure models are discussed and the lowest energy type is identified.

Studies of aluminium, niobium and tantalum clusters show that these compounds are very reactive, especially with oxygen. Without exception it is possible to fit the spectra of these metals by means of two lognormal distributions. The change from one distribution to the other is interpreted as transition from the solid to the liquid phase. While with aluminium clusters a fast phase transition is observed between 17 and 24 atoms the transition occurs at much smaller cluster sizes in the case of niobium and tantalum. This is due to contributions of electrons in the open d-shell. Concerning niobium respectively tantalum the phase transition is observed between 2 and 8 or 15 cluster atoms. An increased intensity in the spectra of niobium and tantalum at 15 cluster atoms points out to a structure being similar to the bcc-structure of the solid.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>4</b>
<b>1 Theoretische Grundlagen</b>	<b>6</b>
1.1 Vom Atom zum Cluster . . . . .	6
1.1.1 Methoden der Clustererzeugung . . . . .	8
1.1.2 Elektronenzustände im Festkörper . . . . .	10
1.1.2.1 Tight-Binding-Approximation . . . . .	10
1.1.2.2 Valenzbandtheorie fester Körper . . . . .	12
1.1.2.3 Die Hückeltheorie . . . . .	13
1.1.2.4 Die Dichtefunktionaltheorie – DFT . . . . .	14
1.1.2.5 Das Jellium-Modell . . . . .	15
1.2 Van der Waals-Cluster . . . . .	20
1.3 Kovalente Cluster . . . . .	24
1.3.1 Kohlenstoff . . . . .	24
1.3.2 Bindungsverhalten des Kohlenstoffs . . . . .	27
1.3.3 Allotrope Formen des Kohlenstoffs . . . . .	27
1.3.4 Die Fullerene . . . . .	29
1.3.4.1 Die Struktur der Fullerene . . . . .	29
1.3.4.2 Mechanismen bei der Bildung der Fullerene . . . . .	31
1.3.4.3 Reaktionsvermögen der Fullerene . . . . .	32
1.3.4.4 Fragmentations- und Fusionsverhalten der Fullerene . . . . .	33
1.3.4.5 Verwendung der Fullerene . . . . .	34
1.3.5 Siliziumcluster . . . . .	35
1.4 Metallcluster . . . . .	36
1.4.1 Metalle . . . . .	37
1.4.2 Struktur von Metallclustern . . . . .	38
1.5 Methoden zur Beschreibung und Strukturaufklärung ... . . . .	40
1.5.1 Prinzip der logarithmischen Normalverteilung . . . . .	40
1.5.2 Mobilitätsmessungen zur Strukturbestimmung in der Gasphase . . . . .	42

1.5.3	Physikalische Methoden der Strukturaufklärung . . . . .	43
<b>2</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>45</b>
2.1	Vakuumsystem und Ionenoptik . . . . .	45
2.2	Der Verdampfungs laser . . . . .	48
2.2.1	Der Nd-YAG – Laser . . . . .	48
2.3	Clusterquelle . . . . .	50
2.4	Flugzeitmassenspektrometer nach Wiley Mc Laren . . . . .	51
2.5	Reflektron . . . . .	56
2.6	Massenseparationseinheit und Stoßzelle . . . . .	58
2.7	Triggerung und Meßparameter . . . . .	59
<b>3</b>	<b>Messung und Auswertung</b>	<b>62</b>
3.1	Einfluß der Isotopenverteilung . . . . .	62
3.1.1	Bestimmung der Spektrometerauflösung aus der Isotopenverteilung . . . . .	64
3.2	Clusterverteilung und Meßparameter . . . . .	64
3.3	Überlappungsgrad der Clusterverteilungen . . . . .	66
3.4	Kohlenstoffmessungen . . . . .	67
3.4.1	Experimentelle Parameter . . . . .	67
3.4.2	Clusterverteilung von Kohlenstoff . . . . .	67
3.4.2.1	Auswertung der kleinen Kohlenstoffcluster $C_x$ mit $x \leq 500$ . . . . .	72
3.4.2.2	Auswertung der großen Kohlenstoffcluster $C_x$ mit $x \geq 60$ . . . . .	80
3.4.2.3	Identifizierung magischer Cluster im Spektrum . . . . .	88
3.4.2.4	Additionsreaktion von Kohlenstoff und Fluor . . . . .	89
3.4.2.5	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	94
3.5	Siliziummessungen . . . . .	96
3.5.1	Clusterverteilung von Silizium . . . . .	96
3.5.1.1	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	98
3.6	Metallclustermessungen . . . . .	102
3.6.1	Experimentelle Parameter . . . . .	102
3.6.2	Besonderheiten der Metallclustererzeugung . . . . .	102
3.6.3	Messungen an Niob, Tantal und Aluminium . . . . .	105
3.6.3.1	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	110
	<b>Zusammenfassung</b>	<b>117</b>

<b>Anhang</b>	<b>119</b>
A.1 Eulerscher Polyedersatz . . . . .	119
A.1.1 Beweis des Eulerschen Polyedersatzes . . . . .	119
A.1.2 Anwendung auf Polyeder, die aus Fünf- und Sechsecken auf- gebaut sind . . . . .	120
A.2 Theorie der Düsenstrahlexpansion . . . . .	120
A.3 Physikalische Methoden der Strukturaufklärung . . . . .	121
A.3.1 Elektronenspektroskopie . . . . .	121
A.3.2 Infrarot- und Ramanspektroskopie . . . . .	121
A.3.3 Kernmagnetische Resonanzspektroskopie . . . . .	123
A.4 Laserinduzierte Materialverdampfung . . . . .	124
A.4.1 Strahlungsankopplung des Laserlichts . . . . .	124
A.4.1.1 Theoretische Beschreibung der Umwandlung von Lichtenergie in Wärme . . . . .	125
<b>Literatur</b>	<b>I</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>VI</b>
<b>Danksagung</b>	<b>VII</b>

# Einleitung

Der Drang des Menschen zur Erforschung des Universums und der Rolle, die er darin spielt, war es, der im Jahre 1985 zu einer der bedeutendsten, die Chemie revolutionierenden Entdeckungen führte. Bei Laserverdampfungsexperimenten an Graphit, die der Erforschung der chemischen Vorgänge in großen Sternen, den sogenannten Roten Riesen dienten, wurde eine neue Kohlenstoffmodifikation — die Fullerene — entdeckt. Seit der Entdeckung der Fullerene und der besonderen Struktur des  $C_{60}$  durch Harold Kroto, Rick Smalley und F. Curl [KRO85] hat sich die Clusterphysik zu einem eigenen Forschungsbereich entwickelt. Die Clusterphysik, die das Bindeglied zwischen der Atom- und Molekülphysik einerseits und der Festkörperphysik andererseits darstellt, versucht die geometrische und elektronische Struktur der Cluster, ihr Wachstum, den Übergang der Clustereigenschaften zu den Festkörpereigenschaften und mögliche Phasenübergänge, die während des Clusterwachstums auftreten, zu untersuchen.

Eine verbreitete und im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendete Methode zur Clustererzeugung ist die Laserverdampfung (Kapitel 2.2). Diese Methode bietet die Möglichkeit, positive, negative und neutrale Clusterionen zu untersuchen. Die durchgeführten Experimente beschränken sich auf die Untersuchung der Clusterkationen. Wenn nicht ausdrücklich anders angegeben, ist in den folgenden Kapiteln immer vom einfach positiv geladenen Ion die Rede. Das besondere an unserem Experiment ist die Möglichkeit der Erzeugung massereicher Cluster bei gleichzeitig guter Auflösung. So konnte in dieser Arbeit die Struktur kleiner Metall- und Nichtmetallcluster von bis zu einigen hundert Atomen untersucht werden. Gerade im Hinblick auf ihre katalytischen Eigenschaften ist die Kenntnis der Struktur bei den Metallclustern von großer Bedeutung.

Kapitel 1.3 gibt eine erste Einführung in die Entwicklung, die Struktur und die Chemie der untersuchten Nichtmetallcluster. Kapitel 3.4 und 3.5 vergleichen die Messungen mit der Literatur und beschreiben die gewonnenen Erkenntnisse bezüglich der Clusterstruktur. Dabei wird die Methode der logarithmischen Normalverteilung zur Einteilung der Clusterspektren verwendet (Kapitel 1.5.1) und die Clusterreaktivität mit verschiedenen Gasen untersucht. Seit kurzer Zeit sind die chemischen

Eigenschaften wie die Reaktivität mit anderen Stoffen von steigendem Interesse, da sie stark von der geometrischen und elektronischen Clusterstruktur abhängen [FAY90]. So konnte mit solchen Reaktivitätsmessungen im Fall der Kohlenstoffcluster der Übergang von der Ketten- und Ringstruktur zu den Fullerenen sehr genau bestimmt werden (Kapitel 3.4.2.4). Zwei Modelle zur Beschreibung der Struktur sehr großer Kohlenstoffcluster mit mehr als 60 Kohlenstoffatomen werden vorgestellt und ihre Anwendbarkeit auf die Clusterspektren untersucht (Kapitel 3.4.2.2). In Kapitel 3.5 wird die Clusterstruktur eines anderen Elements der vierten Hauptgruppe, des Siliziums, untersucht. Dabei zeigen sich deutliche Unterschiede im Clusterspektrum verglichen mit Kohlenstoff und das Oxid des  $Si_7$  Clusters erweist sich als Besonderheit im Massenspektrum. Ein Strukturmodell zur Erklärung des  $Si_7O$  Clusters als einzigem Siliziumcluster mit Sauerstoffanlagerung wird entwickelt und diskutiert (Kapitel 3.5.1.1). Die aufgenommenen Clusterspektren sind gekennzeichnet durch besonders intensive Linien (magische Cluster). Die Interpretation dieser Linien unterscheidet sich je nach Verdampfungsmaterial beträchtlich. Im Gegensatz zur Bildung geometrischer Schalenabschlüsse bei Edelgasclustern oder kovalenten Clustern dominieren elektronische Schalenabschlüsse die Clusterstruktur metallischer Elemente. Allgemein stellt sich für Metalle die Frage, ab welcher Clustergröße sich der Cluster festkörperähnlich verhält. Rechnungen für einfache Metalle zeigen, daß delokalisierte Valenzelektronen schon für sehr kleine Cluster zu erwarten sind. Kapitel (3.6.2) gibt einen Überblick über die untersuchten Metalle. Dabei wird eine Beziehung zwischen den Eigenschaften der Metallatome und der Schmelz- und Verdampfbarkeit des Materials abgeleitet. In Kapitel 3.6.3 werden die Clusterspektren von Aluminium, Niob und Tantal bezüglich ihrer Struktur untersucht. Dabei deuten Reaktivitätsmessungen mit Sauerstoff plötzliche und starke, von der Clustergröße abhängige Strukturveränderungen der Cluster an. Die Unterschiede der Übergänge werden für die verschiedenen Materialien diskutiert (Kapitel 3.6.3.1). Die vorliegende Arbeit schließt mit der Zusammenfassung der Ergebnisse und einem Ausblick auf zukünftige Projekte.

# Kapitel 1

## Theoretische Grundlagen

### 1.1 Vom Atom zum Cluster

Als Cluster (engl.: cluster=Haufen) bezeichnet man eine kompakte Anordnung von Atomen, Ionen oder Molekülen. Cluster kommen in der Gasphase im thermischen Gleichgewicht nur in sehr geringer Konzentration vor. Dagegen enthalten viele Feststoffe Cluster, was die Eigenschaften wie Farbe, Härte oder z.B. die Leitfähigkeit der Feststoffe beeinflusst. Die Struktur der Cluster wird durch ihre Atomanzahl und die Art der Bindung im Cluster bestimmt. Während die Ionen in Ionenclustern durch starke Coulombkräfte zusammengehalten werden, machen in van der Waals-Clustern wie Edelgas- oder Molekülclustern schwache van der Waals-Kräfte den wesentlichen Bindungsanteil im Cluster aus. Bei Clustern, die neben Wasserstoff auch stark elektronegative Elemente enthalten, bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen aus. Halbleitermaterialien wie Kohlenstoff und Silizium bilden kovalente Cluster und zeichnen sich durch starke gerichtete Bindungen aus. Im Gegensatz zur kovalenten Bindung ist die metallische Bindung ungerichtet, was zu einer dichten Packung der Metallatome führt.

Zusätzlich hat die Clustergröße entscheidenden Einfluß auf die Eigenschaften des Clusters. So liegen bei Clustern, die aus sehr wenigen Metallatomen bestehen, van der Waals - ähnliche Bindungen vor, weil die äußeren s-Orbitale noch nicht mit den unbesetzten p-Orbitalen überlappen. Erst bei zunehmender Clustergröße bildet sich die metallische Bindung aus. Dabei tritt nicht selten bei intermediären Clustergrößen auch ein kovalenter Zwischenzustand auf. Eine Einteilung der Cluster nach Material und Bindungstyp ist daher nicht immer eindeutig. Vielmehr ist es notwendig jede Clustergröße getrennt zu untersuchen, um die Prozesse beim Übergang vom Atom zum Festkörper hinsichtlich der makroskopischen Festkörpereigenschaften zu verstehen. Größenabhängige Untersuchungen an Clustern zeigen, daß Festkörper im

allgemeinen nicht durch den Aufbau einer Elementarzelle und die Anlagerung weiterer Elementarzellen entstehen, sondern sich die Clusterstruktur größenabhängig mehrfach reorganisieren kann.

Cluster bestehen im Gegensatz zum Festkörper überwiegend aus Oberflächenatomen [RAD89]. So enthält ein dichtgepackter Cluster aus 2000 Atomen noch ca. 30% Oberflächenatome. Oberflächenabhängige Festkörpereigenschaften lassen sich deswegen bereits bei kleinen Clustern erwarten. Aber auch Cluster, die nicht dichtgepackt sind und deren Struktur durch gerichtete Bindungen bestimmt wird, können überwiegend aus Oberflächenatomen bestehen. Die bekannteste Gruppe der Kohlenstoffcluster, die Fullereene, beispielsweise besitzen käfigartige Strukturen und alle Atome sind Oberflächenatome. Im Gegensatz zu den meisten kovalenten Clustern, die nur mittels quantenmechanischer Rechnungen richtig verstanden werden können, liefert die „Hückeltheorie“ für Cluster wie die Fullereene, deren Eigenschaften hauptsächlich durch die  $\pi$ -Elektronen bestimmt werden, bereits gute Ergebnisse.

Betrachtet man den Wachstumsprozess der Cluster bis hin zur Kristallstruktur des Festkörpers, so läßt sich ein allgemeines, für viele Clusterarten gültiges Konzept formulieren. Die Cluster werden bevorzugt die Struktur einnehmen, die am energetisch günstigsten ist, d.h. eine Struktur mit maximaler Dichte bzw. maximaler Koordinationszahl. Während kleinere Cluster aus diesem Grund unterschiedliche Polyederstrukturen aufweisen, gehen Cluster mit sehr vielen Atomen schließlich in die Kristallstruktur des Festkörpers über. Viele Festkörper besitzen ccp- oder hcp-Struktur (Abb. 1.1). Da die Größe der Gitterenergien von ccp- und hcp-Struktur vergleichbar ist, hängt die tatsächlich beobachtete Struktur riesiger Cluster (bzw. Festkörper) von den exakten Bindungsverhältnissen im Kristall ab.

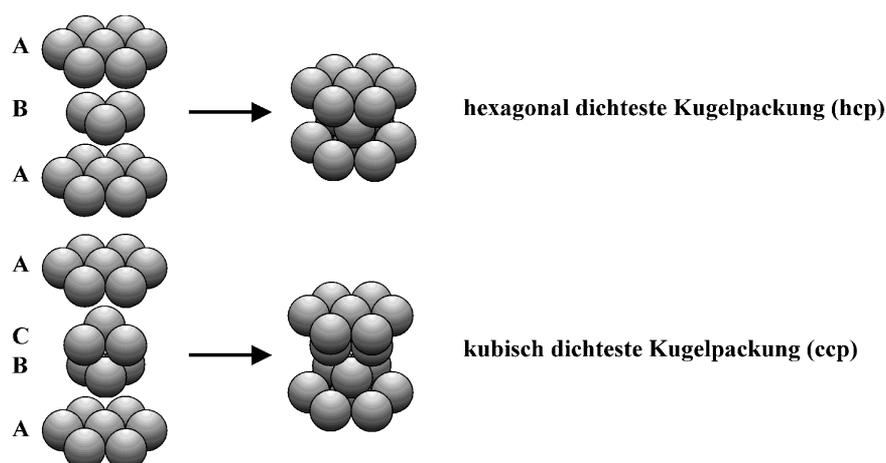


Abbildung 1.1: Mögliche Struktur dichtgepackter Kristalle

### 1.1.1 Methoden der Clustererzeugung

Die Methode zur Erzeugung einer Clustersorte hängt vom verwendeten Ausgangsmaterial ab. Um Cluster eines festen Materials zu erzeugen, muß dieses durch Heizen, Laserverdampfung, Lichtbogenverfahren oder durch Sputtern in die Gasphase gebracht werden. Durch Beimischen eines inerten Trägergases wie Helium, Argon, etc. und anschließende adiabatische Expansion dieses Gemisches lassen sich die Cluster massenspektroskopisch untersuchen. Ausgehend von der Gasaggregationsmethode haben sich im Verlauf der Forschung zahlreiche Methoden entwickelt, um Cluster eines Stoffes zu erzeugen:

**Die Gasaggregationszelle:** Zur Herstellung von Clustern mittels einer Gasaggregationszelle (Abb. 1.2) wird ein festes Material in eine ruhende oder strömende Edelgasatmosphäre verdampft. Durch Stöße zwischen dem Edelgas und den Atomen des verdampften Materials werden letztere abgebremst und wenn ihre Temperatur niedrig genug ist, bilden sie Cluster. Das überflüssige Edelgas wird an den Kühlfallen ausgefroren.

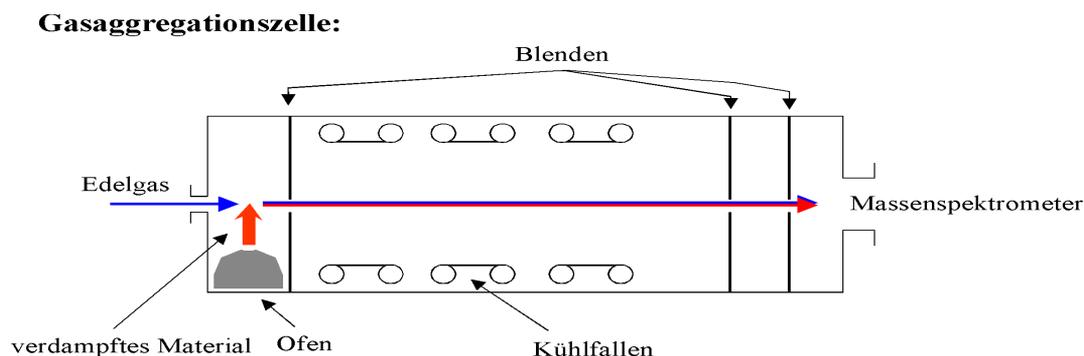


Abbildung 1.2: Schematischer Aufbau einer Gasaggregationszelle zur Clustererzeugung

**Die Düsenstrahlexpansion:** Will man Cluster eines gasförmigen Stoffes erzeugen, so läßt man das Gas unter hohem Druck durch eine feine, gegebenenfalls temperierte Düse von wenigen Mikrometern Durchmesser adiabatisch expandieren. Die thermische kinetische Energie der Gasteilchen wird zu einem großen Teil in Schwerpunktsenergie des Teilchenstrahls umgewandelt und die Relativgeschwindigkeit der Gaspartikel im Teilchenstrahl nimmt ab. Es wird ein sogenannter Überschallstrahl geformt, das Gas abgekühlt und es kommt durch Stöße der Gasteilchen untereinander zur Clusterbildung. Bei der Expansion wird den schon gebildeten Clustern weiter

Energie entzogen, so daß sie danach niedrige Rotations-, Schwingungs- und Translationstemperaturen aufweisen. Die bei der adiabatischen Expansion stattfindenden Prozesse können vereinfacht durch die Poisson-Gleichung beschrieben werden:

$$T^\kappa P^{1-\kappa} = T_0^\kappa P_0^{1-\kappa} = \text{const.} \quad \left| \begin{array}{l} T_0 \text{ bzw. } T: \text{ Gastemperatur vor bzw. nach der} \\ \text{Expansion} \\ P_0 \text{ bzw. } P: \text{ Gasdruck vor bzw. nach der} \\ \text{Expansion} \\ \kappa: \text{ Verhältnis der molaren Wärmekapazitäten} \end{array} \right.$$

Im Verlauf der Expansion kühlt sich das Gas bis zu Temperaturen ab, bei denen die mittlere kinetische Energie der Gasteilchen kleiner als die Bindungsenergie des Dimers ist. Die Dimere bilden dann die Kondensationskeime für das weitere Clusterwachstum. Durch Verdünnung der expandierenden Substanz mit einem Edelgas lassen sich noch tiefere Temperaturen erreichen, vorausgesetzt der Edelgasdruck ist so hoch, daß die Edelgasexpansion der bestimmende Faktor für die Kühlung wird.

**Die Laserverdampfungsquelle:** Eine der verbreitetsten Clusterquellen ist die Laserverdampfungsquelle (Kapitel 2.3). Durch einen wenige Nanosekunden kurzen, auf eine Fläche von weniger als  $1\text{mm}^2$  fokussierten Laserpuls wird von einer Probe gepulst Material abgetragen. Die hohen Strahlintensitäten von einigen hundert Megawatt pro Quadratzentimeter reichen aus, um pro Puls ca. 500 Atomlagen eines beliebigen Materials abzulösen. Dabei kommt es im Fokus des Laserpulses zur Erzeugung eines zehn- bis zwanzigtausend Grad Kelvin heißen Plasmas, welches einen geringen Anteil Ionen enthält. Das verdampfte Probenmaterial wird von einem gepulsten He/Ar-Gasstrom mitgerissen und expandiert durch eine feine Düse. Es kommt zur Ausbildung eines Überschallstrahls, zur Kühlung des Gasstroms und zur Clusterbildung.

**Clusterbildung durch Ionenbeschuß:** Ein weiteres interessantes Verfahren zur Clustererzeugung ist die „Schwerionen-induzierte-Desorption“. Dabei werden hochenergetische Ionen auf feste oder flüssige Oberflächen geschossen [FRA87]. Die hohe Energie der Projektilionen läßt den Atomen aufgrund ihrer Trägheit nicht genügend Zeit, sich in Bewegung zu setzen, und eine intensive Elektronenanregung nahe der Flugbahn des Projektils ist die Folge. An dieser Stelle wird das Material sehr heiß und Cluster können sich aus der Oberfläche herauslösen. Insbesondere bei Mate-

rialien, die sich nicht verdampfen lassen<sup>1</sup>, können so charakteristische Bestandteile freigesetzt und analysiert werden.

### 1.1.2 Elektronenzustände im Festkörper

Cluster als Bindeglied zwischen den einzelnen Atomen und dem Festkörper unterscheiden sich von letzterem zunächst in der Anzahl der Atome. Die in der Festkörperphysik angewandten Methoden zur Berechnung der Elektronenzustände des Kristalls lassen sich daher nicht unmittelbar auf Cluster anwenden und müssen im allgemeinen dem Problem angepaßt werden. Gerade kleinere Cluster verletzen die Randbedingung eines periodischen Potentials wie es für die Bloch-Elektronen im Tight-Binding-Modell gefordert wird. Mit wachsender Clustergröße lassen sich die verschiedenen Methoden aber immer besser auf Cluster anwenden.

#### 1.1.2.1 Tight-Binding-Approximation

Bei der Tight-Binding-Approximation oder auch LCAO-linear combination of atomic orbitals des Festkörpers betrachtet man Atome bei denen die atomaren Wellenfunktionen nur geringfügig überlappen. Der Hamiltonoperator  $H$  des Kristalls entspricht dabei für Bereiche, in denen die atomare Wellenfunktion  $\psi_n$  nennenswert ist, dem Hamiltonoperator  $H_{at}$  des Atoms. In Bereichen mit verschwindender atomarer Wellenfunktion ist  $H$  zunehmend durch ein Störpotential  $\Delta U$  gestört, d.h.  $\Delta U(\vec{r}) \cdot \psi_n(\vec{r}) \approx 0$  für alle  $\vec{r}$ . Das Potential  $\Delta U(\vec{r})$  enthalte dabei alle zur Beschreibung des Kristallpotentials nötigen Korrekturen am atomaren Potential. Für den Hamiltonoperator des Kristalls gilt dann:

$$H = H_{at} + \Delta U(\vec{r})$$

Gesucht werden nun Lösungen  $\bar{\psi}_{\vec{k}}(\vec{r})$  der Schrödingergleichung des Kristalls, welche die Periodizität des Kristalls widerspiegeln. Für festes  $\vec{r}$  sind die  $\bar{\psi}_{\vec{k}}(\vec{r})$  gitterperiodisch im reziproken Gitter, d.h. in  $\vec{k}$  und lassen sich nach ebenen Wellen im direkten Gitter fourierentwickeln:

$$\bar{\psi}_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} f(\vec{r}, \vec{R}) \cdot e^{i\vec{k}\vec{R}} \quad \text{mit} \quad f(\vec{r}, \vec{R}) = \frac{1}{V_o} \int d\vec{k} e^{-i\vec{k}\vec{R}} \cdot \bar{\psi}_{\vec{k}}(\vec{r})$$

Die  $\bar{\psi}_{\vec{k}}$  müssen dem Bloch-Theorem genügen. Somit ergibt sich für die Entwicklungskoeffizienten  $f(\vec{r}, \vec{R})$ :

$$f(\vec{r}, \vec{R}) = \frac{1}{V_o} \int d\vec{k} \bar{\psi}_{\vec{k}}(\vec{r} - \vec{R}) \equiv \phi_{\vec{k}}(\vec{r} - \vec{R})$$

---

<sup>1</sup>Viele Biomoleküle wie beispielsweise Eiweiße verkohlen beim Erhitzen.

Die  $\phi_{\vec{k}}(\vec{r}-\vec{R})$  für alle  $\vec{k}$ ,  $\vec{R}$  heißen „Wannier-Funktionen“ und bilden einen vollständigen orthogonalen Basissatz. Vernachlässigt man nun die Elektron-Elektron-Wechselwirkung (independent-electron-approximation) und nähert man die  $\phi_{\vec{k}}(\vec{r})$  durch die Überlagerung einer begrenzten Anzahl atomarer Wellenfunktionen  $\psi_n(\vec{r})$  gemäß:

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_n b_n(\vec{k}) \psi_n(\vec{r}) \quad ,$$

so folgt mit  $\int \psi_m^*(\vec{r}) H_{at} \bar{\psi}_{\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r} = E_m \int \psi_m^*(\vec{r}) \bar{\psi}_{\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r}$  und  $\int \psi_m^*(\vec{r}) \psi_n(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{nm}$  :

$$\begin{aligned} H \bar{\psi}_{\vec{k}}(\vec{r}) &= (H_{at} + \Delta U(\vec{r})) \bar{\psi}_{\vec{k}}(\vec{r}) = \epsilon(\vec{k}) \bar{\psi}_{\vec{k}}(\vec{r}) \\ (\epsilon(\vec{k}) - E_m) b_m &= -(\epsilon(\vec{k}) - E_m) \sum_n \left( \sum_{\vec{R} \neq 0} \int \psi_m^*(\vec{r}) \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) e^{i\vec{k}\vec{R}} d\vec{r} \right) b_n(\vec{k}) \\ &+ \sum_n \left( \sum_{\vec{R} \neq 0} \int \psi_m^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) e^{i\vec{k}\vec{R}} d\vec{r} \right) b_n(\vec{k}) \end{aligned}$$

Ausgehend von einem geringen Überlapp der Atomwellenfunktionen, d.h. verschwindend kleinem Überlappungsintegral  $\int \psi_m^*(\vec{r}) \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r}$  und  $\Delta U(\vec{r}) \cdot \psi_n(\vec{r}) \approx 0$  für alle  $\vec{r}$  gilt somit:

$$(\epsilon(\vec{k}) - E_m) b_m \approx 0 \quad (1.1)$$

Das Ergebnis der Tight-Binding-Theorie (Glg. 1.1) ist, daß nur die Atomwellenfunktionen, die zu entarteten Zuständen bzw. zu Zuständen ähnlicher Energie gehören, zur Beschreibung der Energiebänder und Wellenfunktionen des Kristalls benötigt werden. Im Fall der Übergangsmetalle beispielsweise werden die Wellenfunktionen der äußeren s-Schale und der teilweise gefüllten d-Schale, was auch als s-d-Hybridisierung bezeichnet wird, zur Berechnung der Bandstruktur verwendet. Die Anwendbarkeit der Tight-Binding-Approximation auf Festkörper wird durch ihre Definition selbst eingeschränkt. So sagt die Tight-Binding-Theorie für größere Überlappungsintegrale breitere Bänder voraus und darf wegen der Reichweite der atomaren Wellenfunktionen auf Metalle nur mit Vorsicht angewendet werden<sup>2</sup>.

---

<sup>2</sup>Für Metalle liegt die Reichweite der Wellenfunktionen der höchsten atomaren Zustände in der Größenordnung der Gitterkonstanten.

### 1.1.2.2 Valenzbandtheorie fester Körper

Will man die Bandstruktur fester Körper genauer untersuchen, so muß die gegenseitige Wechselwirkung der Elektronen im Kristall berücksichtigt werden. Aus diesem Grund ist die independent–elektron–approximation keine gute Näherung für die Elektronen im Kristall und die Tight–Binding–Approximation beschreibt nur die niedrig liegenden Kristallzustände gut. Die höher liegenden Kristallzustände bilden das Valenzband und sind für die elektronischen Eigenschaften des Festkörpers verantwortlich. Die verschiedenen Methoden zur Berechnung dieser Valenzzustände haben gemeinsam, daß sie versuchen, die Berechnung der Elektronenzustände im periodischen Potential auf die Berechnung von Zuständen, die durch nahezu freie Elektronen beschrieben werden können, zurückzuführen. Im folgenden wird die Pseudopotentialmethode, die neben „APW“ , „OPW“ , und „KKR“ (siehe [ASH]) eine der meist verbreitetsten Methoden der Bandstrukturberechnung ist, kurz beschrieben:

Seien  $\psi_k^c(\vec{r})$  die Wellenfunktionen der niedrig liegenden Elektronenzustände und  $\psi_k^v(\vec{r})$  die der Valenzzustände, so gilt:

$$\int d\vec{r} \psi_k^{c*}(\vec{r}) \psi_k^v(\vec{r}) = 0$$

Sowohl die  $\psi_k^c(\vec{r})$  als auch die  $\psi_k^v(\vec{r})$  sind Eigenfunktionen des Kristallhamiltonians zu verschiedenen Eigenwerten. Sie sind orthogonal und für einen bestimmten Zustand, d.h. festes  $\vec{k}$  gitterperiodisch im direkten Gitter. Für festes  $\vec{k}$  lassen sich die  $\psi_k^v(\vec{r})$  wie folgt im reziproken Gitter entwickeln:

$$\psi_k^v = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} \phi_{\vec{k}+\vec{K}} \quad c_{\vec{K}} : \text{Entwicklungskoeffizienten}$$

$$\phi_{\vec{k}+\vec{K}} : \text{orthogonalisierte ebene Wellen}$$

Die Form der orthogonalisierten ebenen Wellen  $\phi_{\vec{k}}$  ergibt sich aus den Anforderungen an die gesuchten Valenzwellenfunktionen  $\psi_k^v$  des Kristalls:

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \underbrace{e^{i\vec{k}\vec{r}}}_{\text{Bereich zwischen den Atomen}} + \underbrace{\sum_c b_c \psi_k^c(\vec{r})}_{\text{Rumpfbereich}}$$

Aus der Orthogonalitätsbeziehung  $\int d\vec{r} \psi_k^{c*}(\vec{r}) \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = 0$  folgt für die Entwicklungskoeffizienten  $b_c$ :

$$b_c = - \int d\vec{r} \psi_k^{c*}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

Mit  $\phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}}$  und  $H\psi_{\vec{k}}^v = \epsilon_{\vec{k}}^v \psi_{\vec{k}}^v$  und  $H\psi_{\vec{k}}^c = \epsilon_{\vec{k}}^c \psi_{\vec{k}}^c$  gelangt man schließlich zu einer Beziehung der Form:

$$(H + V^R)\phi_{\vec{k}}^v = \epsilon_{\vec{k}}^v \phi_{\vec{k}}^v$$

Es zeigt sich daß  $V^R$  ortsabhängig ist, von der Energie  $\epsilon_{\vec{k}}^v$  des gesuchten Zustands abhängt und der Erwartungswert  $\langle \psi, V^R \psi \rangle$  positiv ist. Da  $\langle \psi, U \psi \rangle$  im Bereich der Atomrümpfe anziehend ist, ist das sog. Pseudopotential  $V^{Pseudo} = U + V^R$  über weite Bereiche klein und kann als schwache Störung aufgefasst werden. Mittels der Theorie nahezu freier Elektronen lassen sich so die  $\psi_{\vec{k}}^v$  und  $\epsilon_{\vec{k}}^v$  der Valenzzustände bestimmen [ASH].

### 1.1.2.3 Die Hückeltheorie

Die Hückeltheorie oder auch „HOMO–highest occupied molecular orbital“ –Theorie dient der Berechnung von Molekülzuständen und betrachtet dabei nur die freien  $\pi$ –Elektronen des Teilchensystems. Man geht davon aus, daß die freien  $\pi$ –Elektronen in den Molekülorbitalen und über das ganze Molekül verteilt sind. Jedes Molekülorbital  $\psi_i$  ist eine Lösung der Ein–Elektron–Schrödingergleichung:  $\hat{H}\psi_i = \epsilon_i \psi_i$ ,  $i = 1, \dots, n$ . Dabei ist  $n$  die Anzahl der an der Bildung der Molekülorbitale beteiligten atomaren  $\pi$ –Orbitale. Entsprechend der LCAO–Theorie wird jedes Molekülorbital  $\psi_i$  als Linearkombination der  $n$  atomaren  $\pi$ –Orbitale ( $\phi_r$ ,  $r=1, \dots, n$ ) dargestellt und Lösungen der Ein–Elektron–Schrödingergleichungen gesucht:

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi_i &= \epsilon_i \psi_i \quad \text{mit:} \quad \psi_i = \sum_{r=1}^n c_{ri} \phi_r \\ \Rightarrow \sum_{r=1}^n c_{ri} \int \phi_s^* \hat{H} \phi_r d\tau &= \epsilon_i \sum_{r=1}^n c_{ri} \int \phi_s^* \phi_r d\tau \\ \Rightarrow \sum_{r=1}^n c_{ri} [H_{jr} - \epsilon_i S_{jr}] &= 0 \quad j = 1, \dots, n; H_{jr} = \int \phi_j^* \hat{H} \phi_r d\tau; S_{jr} = \int \phi_j^* \phi_r d\tau \quad (1.2) \end{aligned}$$

Zur Lösung der Matrixgleichung (Glg. 1.2) macht die Hückeltheorie folgende Vereinfachungen bzw. Näherungen:

- $H_{rr} = \alpha_r$
- $H_{rs} = \star \beta_{rs}$  mit  $\star = 1$  falls die Atome  $r, s$   $\sigma$ –gebunden sind bzw.  $\star = 0$  falls nicht

- $S_{rs} = \delta_{rs}$  Orthogonalitätsnäherung für die  $\phi_r$

Für Moleküle, die aus gleichen Atomen bestehen, muß dann folgendes Säkularproblem gelöst werden:

$$\begin{vmatrix} x_i & \star & \star & \dots & \star \\ \star & x_i & \star & \dots & \star \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \star & \star & \star & \dots & x_i \end{vmatrix} = 0 \quad \text{mit } \epsilon_i = \alpha - x_i\beta; \alpha = \alpha_r; \beta_{kl} = \beta \quad \forall k, l \in (1..n);$$

Die mittels der Hückel-Theorie berechneten Bindungsenergien entsprechen bis auf etwa 10% den gemessenen Werten. Mittels der Entwicklungskoeffizienten  $c_{ri}$  kann die Zumischung der einzelnen Basiswellenfunktionen und somit die Elektronendichteverteilung des Moleküls bestimmt werden. Wendet man die Hückeltheorie auf ungeladene Kohlenstoffketten bzw. Kohlenstoffringe an, so ergeben sich besonders stabile Zustände (abgeschlossene elektronische Schalen) [COH87] bei:

C-Ringe:  $(4m + 2)$   $\pi$ -Elektronen;  $m \in \mathbb{N}$

C-Ketten:  $(4m)$   $\pi$ -Elektronen;  $m \in \mathbb{N}$

#### 1.1.2.4 Die Dichtefunktionaltheorie – DFT

Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Methoden der Tight-Binding-Approximation oder der Beschreibung der Kristallzustände durch orthogonalisierte ebene Wellen betrachtet die Dichtefunktionaltheorie die elektronische Ladungsdichteverteilung. Die DFT ist eine Grundzustandstheorie, die von Hohenberg und Kohn [HOH64] entwickelt und von Kohn und Sham [KOH65] weiterentwickelt wurde. Sie berücksichtigt sowohl die Wechselwirkung der Elektronen untereinander als auch die Wechselwirkung mit den Rumpfatomen des Kristalls.

Der Hamiltonian hat folgende Form:

$$H_n = T + U + V_n$$

Dabei sind  $T$  bzw.  $U$  der Operator der kinetischen Energie bzw. der Wechselwirkungsenergie der Elektronen untereinander.  $V_n$  ist ein von der Ladungsdichte abhängiges externes Potential, so daß

$$H_n \psi_{\mathbf{n}} = E_n \psi_{\mathbf{n}} \quad \psi_{\mathbf{n}} : \text{ Funktional der Ladungsdichte}$$

gilt.

Grundlage der Dichtefunktionaltheorie ist, daß es zur Ladungsdichteverteilung des Grundzustandes mit einer nicht entarteten, nicht polarisierten Grundzustandswellenfunktion  $\psi$  genau ein externes Potential  $V_n$  gibt.

Um das zu beweisen, nimmt man an, daß es zur gleichen Ladungsdichteverteilung zwei Potentiale  ${}^1V_n, {}^2V_n$  gibt. Das Rayleigh–Ritzsche Variationsprinzip fordert:

$$\begin{aligned}
 {}^1E_n = \langle {}^1\psi_{\mathbf{n}} | H_n | {}^1\psi_{\mathbf{n}} \rangle &\leq \langle {}^2\psi_{\mathbf{n}} | H_n | {}^2\psi_{\mathbf{n}} \rangle \\
 &= \langle {}^2\psi_{\mathbf{n}} | H_n + {}^1V_n - {}^2V_n | {}^2\psi_{\mathbf{n}} \rangle \\
 &= {}^2E_n + \langle {}^2\psi_{\mathbf{n}} | {}^1V_n - {}^2V_n | {}^2\psi_{\mathbf{n}} \rangle \\
 &= {}^2E_n + \int ({}^1V_n - {}^2V_n) \cdot n(r) dr \quad \text{und} \\
 {}^2E_n = \langle {}^2\psi_{\mathbf{n}} | H_n | {}^2\psi_{\mathbf{n}} \rangle &\leq \langle {}^1\psi_{\mathbf{n}} | H_n | {}^1\psi_{\mathbf{n}} \rangle \\
 &= \langle {}^1\psi_{\mathbf{n}} | H_n + {}^2V_n - {}^1V_n | {}^1\psi_{\mathbf{n}} \rangle \\
 &= {}^1E_n + \langle {}^1\psi_{\mathbf{n}} | {}^2V_n - {}^1V_n | {}^1\psi_{\mathbf{n}} \rangle \\
 &= {}^1E_n + \int ({}^2V_n - {}^1V_n) \cdot n(r) dr
 \end{aligned}$$

Aus diesen Ungleichungen folgt:

$${}^1E_n + {}^2E_n < {}^1E_n + {}^2E_n, \text{ falls } \psi \text{ nicht entartet ist}$$

Im Fall einer nicht entarteten Grundzustandswellenfunktion  $\psi$  beschreibt die Ladungsdichteverteilung die Eigenwerte und Wellenfunktionen also eindeutig und das 4N–dimensionale Problem im Fall von N Elektronen wurde auf vier Variablen reduziert, welche die Ladungsdichte an einem Punkt festlegen.

### 1.1.2.5 Das Jellium–Modell

Ein Modell zur Beschreibung der delokalisierten Natur der Valenzelektronen in Metallen ist das „Jellium–Modell“ ([EKA84], [KNI84], [HEE93]). Es zeichnet sich durch relativ gute Vorhersagen für die Struktur der kleineren, einfach  $s$ – $p$ –gebundenen Metallcluster insbesondere der Alkalimetallcluster aus. Die positiven Ionenrümpfe bilden im Jellium–Modell einen einzigen, strukturlosen, flachen und für jedes Valenzelektron gleichen Hintergrund (das sog. Jellium), der das durch die Rumpfelektronen abgeschirmte Kernpotential symbolisiert. Das Jelliummodell beschreibt den Cluster als sphärisches Metalltröpfchen, in dem sich die Valenzelektronen analog zum freien Elektronengas–Modell der Festkörpertheorie frei bewegen. Die Stabilität eines Clusters ist bei diesem Modell nicht durch seine Struktur sondern durch seine Elektronenkonfiguration bestimmt. Es ist also nicht möglich, aus dem Jellium–Modell direkt Aussagen über die Clusterstruktur zu gewinnen.

Das Jelliummodell betrachtet die Rumpfatome mit ihren abgeschlossen Schalen als einheitliche, dichtgepackte Masse und nimmt an, daß die Dichte  $\rho_{Fk}$  im Festkörper der Clusterdichte  $\rho_{Cl}$  entspricht. Hieraus ergibt sich der Radius  $R_n$  eines Metalltröpfchens aus  $n$  Atomen im Jellium-Modell wie folgt:

$$\rho_{Cl} = \frac{n \cdot A}{\frac{4}{3}\pi R_n^3} = \rho_{Fk} = \frac{A}{V_{WSZ}} \quad \left| \begin{array}{l} A: \text{Atommasse} \\ V_{WSZ}: \text{Volumen einer Wigner-Seitz-Zelle} \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow R_n = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \cdot n \cdot V_{WSZ}} \quad (1.3)$$

Das Potential, in dem sich die Valenzelektronen bewegen, kann mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie numerisch bestimmt werden. Die Summe aus der kinetischen Energie  $E_{kin}$  der Elektronen, der Austauschwechselwirkungsenergie  $E_{xc}$  der Elektronen und der elektrostatischen Energie  $E_{es}$  zwischen den Elektronen und dem Jellium bilden das sogenannte Energiefunktional. Dieses Energiefunktional  $E(\rho) = E_{kin} + E_{xc} + E_{es}$  für die Dichteverteilung  $\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\vec{r})|^2$  der Elektronen wird bestimmt. Dabei wird unter Berücksichtigung der Bewegung eines Elektrons im Feld der anderen das Energieminimum in Abhängigkeit von der Gesamtdichtedichte  $\rho$  gesucht. Das effektive Einteilchenpotential ergibt sich aus der Überlagerung des positiven Hintergrundes mit den gemittelten Wechselwirkungen mit allen anderen Valenzelektronen. Das Woods-Saxon-Potential (Abb. 1.3) ist dem numerisch bestimmten Einteilchenpotential sehr ähnlich und wird häufig als Ausgangspunkt zur quantenmechanischen Berechnung der Elektronenzustände eines Clusters nach dem Jellium-Modell verwendet.

Verglichen mit dem engen Rand der aus den Rumpfatomen gebildeten Jellium-Kugel (Glg. 1.3) hat die Elektronendichteverteilung keinen so scharfen Rand. Wegen der endlichen Potentialtiefe besitzen die Elektronen auch außerhalb des Randes  $R_n$  der Jellium-Kugel eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit und ihre Wellenfunktionen klingen dort exponentiell ab.

Das Eigenwertproblem der Elektronen für ein gegebenes Potential  $U(r)$  wird durch Anwendung der „local density approximation“ gelöst. Die sich ergebenden Einteilchenzustände  $\psi_{n_r, l, m_l}$  werden durch Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$ , magnetische Quantenzahl  $m_l$  und radiale Quantenzahl  $n_r$  beschrieben. Die Radialquantenzahl  $n_r$  gibt die Zahl der Extrema der Radialwellenfunktion an und ist nicht identisch mit der Hauptquantenzahl  $n$  der Atomphysik. Jede elektronische Schale, d.h. jeder  $l$ -Zustand ist  $(2l + 1)$ -fach entartet und kann nach dem Pauli-Prinzip mit  $2 \cdot (2l + 1)$  Elektronen besetzt werden. Jedes weitere Elektron muß in die nächst höhere Schale ausweichen und ist entsprechend schwächer gebunden. Je weiter diese Schale entfernt

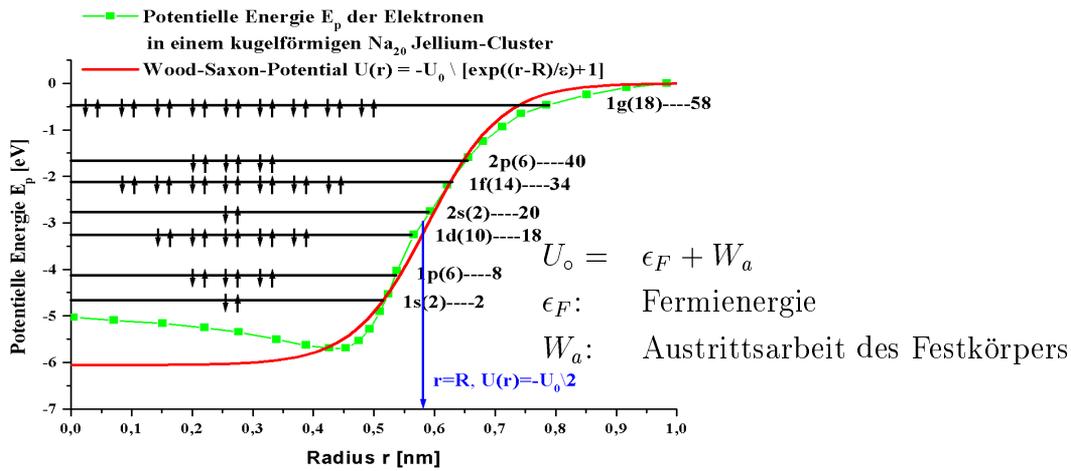


Abbildung 1.3: Woods-Saxon-Potential als Grundlage des Jellium-Modells.  $U_0$  bestimmt dabei die Potentialtiefe und entspricht der Summe aus Fermienergie  $\epsilon_F$  und Austrittsarbeit  $W_a$  des Festkörpers

ist, umso mehr werden sich die elektronischen Eigenschaften des Clusters ändern. Typische magische, elektronischen Schalenabschlüssen entsprechende Cluster besitzen (2, 8, 20, 40, 58, 92, ...) Valenzelektronen. Für diese Cluster ist die „zweite Differenz“  $\Delta_E(N)$  der Bindungsenergien  $E_N$

$$\Delta_E(N) = 2E_N - E_{N-1} - E_{N+1}$$

maximal.

Obwohl einige physikalische Eigenschaften die Schalenstruktur der einfachen Metallcluster widerspiegeln, kann beispielsweise die gerade-ungerade Oszillation der Ionisationspotentiale und Elektronenaffinitäten einwertiger Metallcluster mit dem sphärischen Schalenmodell nicht erklärt werden. Eine Möglichkeit die Aussagekraft des Jellium-Modells zu erhöhen, ist die Aufhebung der Entartung bzw. der Rotationssymmetrie der Cluster. Analog zum Nilsson-Modell des Atomkerns führten Clemenger et al. ([CLE85], [KNI86]) ein elliptisch verformtes Clusterpotential ein. Die Potentialdeformation wird dabei durch drei kartesische Oszillatorkonstanten  $w_k$ , d.h. in Form von Schwingungsenergie in  $k$ -Richtung, beschrieben. Um das Volumen  $V = \frac{4}{3}\pi \prod_{k=1}^3 \frac{F_k}{w_k^2}$  ( $F_k$ : Kraftkonstanten) des Clusters konstant zu halten, muß  $\prod_{k=1}^3 w_k$  konstant sein. Im sphärischen Fall gilt  $w_k = w_0$ ,  $k = (x, y, z)$ . Betrachtet man die  $p$ -Zustände eines solchen Clusters, so verringert sich ausgehend von der Besetzung des  $p_x$ -Orbitals mit einem Elektron bei 2 Elektronen im  $p_x$ -Orbital der Wert von  $w_x$ . Es

kommt also zum Absinken des  $p_x$ - und zur Anhebung der  $p_y$ - und  $p_z$ -Orbitale, d.h. zur Streckung des Clusters in  $x$ -Richtung (Prolate). Ein weiteres Elektron muß dann ein aufgrund der Verformung energetisch ungünstiges weiteres p-Orbital besetzen. Beim nächsten Elektron sind wieder zwei p-Orbitale vollständig besetzt und der Cluster ist in zwei Richtungen gestreckt (Oblate). Voll besetzte Schalen weisen in allen drei Richtungen die gleiche Verformung auf und besitzen Kugelform. Mit wachsender Clustergröße steigt die Zahl voll besetzter Schalen und somit die Starrheit des Systems an, während die gerade-ungerade Alternierung abnimmt. Abbildung 1.4 zeigt die Abhängigkeit der Clusterform von der Anzahl der delokalisierten Elektronen des Clusters. Die Punkte im Inneren des Kreissegments gehören zu Clustern mit elliptischer Symmetrie, d.h. alle drei Hauptachsen des Potentials sind verschieden [SAU86].

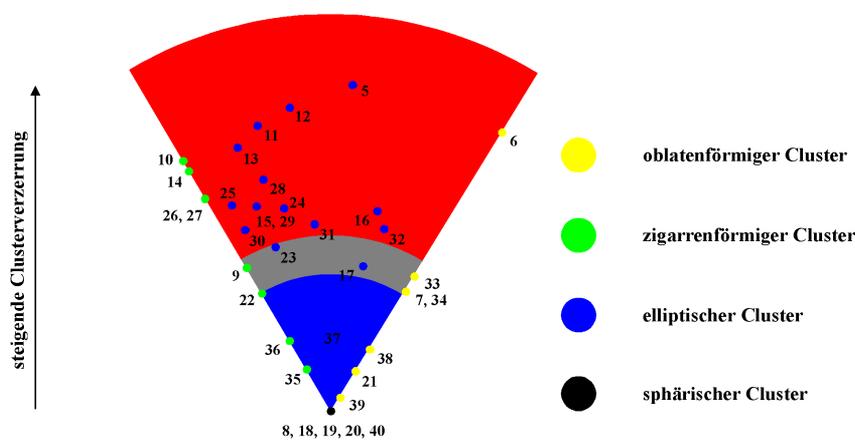
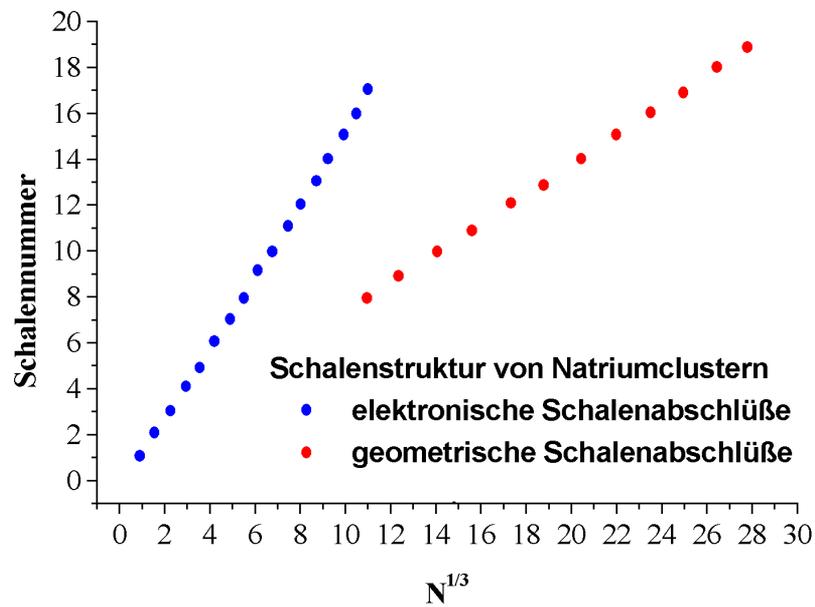


Abbildung 1.4: Die Clusterdeformation für Cluster mit  $n$  delokalisierten Elektronen als Ergebnis des Jellium-Modells unter Anwendung des Nilsson-Potentials. Die Stärke der Clusterdeformation steigt mit wachsendem Abstand zum Scheitelpunkt an.

Für sehr große Cluster wird der Einfluß der elektronischen Schalen zunehmend schwächer und eine neue Schalenstruktur tritt auf. Diese läßt sich wie bei den Edelgasen (Kapitel 1.2) durch geometrische Packungseffekte erklären und entspricht abgeschlossenen Ikosaedern oder Kuboktaedern. Für  $N_a$ -Cluster ist der Übergang von der quantenmechanisch definierten elektronischen Schalenstruktur zur geometrischen Schalenstruktur [MAR96] in Abb. 1.5 dargestellt.

Abbildung 1.5: Schalennummer als Funktion von  $\sqrt[3]{N}$

## 1.2 Van der Waals–Cluster

Van der Waals–Cluster sind durch die geringe Wechselwirkung der Clusterbausteine gekennzeichnet. Die Cluster werden nur durch van der Waals–Kräfte zusammengehalten und besitzen dicht gepackte Strukturen, was zu Packungseffekten führt. Die bekanntesten Vertreter der van der Waals–Cluster sind die Edelgascluster. Aufgrund der geringen Wechselwirkung der Clusterbausteine kann man zur theoretischen Beschreibung der Cluster von dichtgepackten Kugeln ausgehen. Man nimmt an, daß die Wechselwirkung zwischen den Bausteinen durch ein zentralsymmetrisches Paarpotential (Lennard-Jones–Potential) beschrieben werden kann und betrachtet die Bausteine als ruhend. Die gesamte potentielle Energie eines Clusters aus  $N$  Atomen ergibt sich dann zu:

$$V(\vec{r}_{1..N}) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad (1.4)$$

Die Grundzustandsenergie des Clusters ist die Energie am absoluten oder globalen Minimum der Potentialfläche  $V(\vec{r}_{1..N})$ . Für größere Cluster wird dieses Problem aufgrund der exponentiell anwachsenden Zahl der Minima der Potentialfläche praktisch unlösbar. So steigt für Cluster mit  $13 \leq N \leq 55$  die Zahl der Minima von einigen hundert auf bis zu  $10^{12}$  an. Das Wechselwirkungspotential  $V(\vec{r}_{1..N})$  beschränkt sich im Fall der van der Waals–Cluster jedoch auf die Wechselwirkung nächster Nachbarn und die stabilsten Strukturen sind gleichzeitig die Cluster mit maximaler Koordinationszahl.

Beim Dimer, Trimer und Tetramer entspricht das Minimum obiger Potentialfläche einer Struktur, bei der die Bausteine (Atome, Moleküle) gleich weit voneinander entfernt sind, d.h. einer Kette, einem gleichschenkligen Dreieck oder einem Tetraeder. Kommt ein weiterer Baustein hinzu, so ist es nicht mehr möglich die gegenseitigen Abstände gleich zu wählen. Vielmehr treten mit der quadratischen Pyramide und der trigonalen Bipyramide zwei unterschiedliche Strukturisomere auf, die sich in ihrer Koordinationszahl unterscheiden (Abb. 1.6).

Die quadratische Pyramide hat die Koordinationszahl acht und somit ist die Zahl nächster Nachbarn bei dieser um eins geringer als bei der trigonalen Bipyramide. Bei der Bildung des Clusterpentamers wird die Struktur der trigonalen Bipyramide also energetisch bevorzugt sein. Allgemein läßt sich sagen, je kleiner die Verzerrung des Clusters ist, umso größer wird seine Stabilität sein. So gesehen ist die trigonale Bipyramide, die man sich aus zwei Tetraedern zusammengesetzt vorstellen kann, eine energetisch günstige Struktur. Vergleicht man die Strukturisomere des Hexamers, die quadratische Bipyramide und die dreifache tetraedrische Struktur, so findet man erst

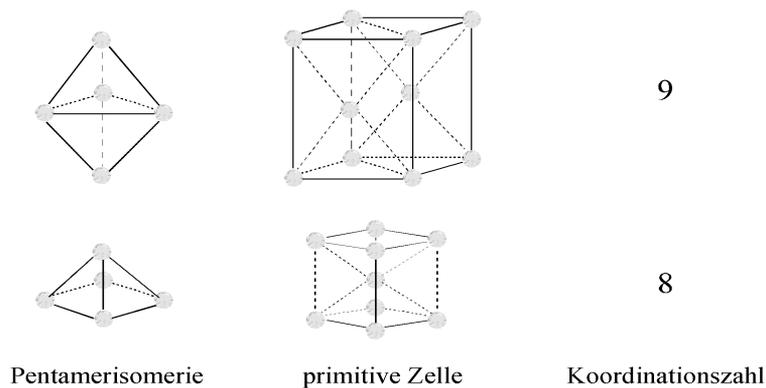


Abbildung 1.6: Struktur und Koordinationszahl des Clusterpentamers

bei Betrachtung der übernächsten Nachbarn einen Unterschied in den Koordinationszahlen zugunsten des Oktaeders. Das aus fünf Tetraedern aufgebaute Heptamer ist geometrisch gesehen zunächst keine geschlossene Struktur (mangelnde Raumerfüllung), kann aber unter Aufbringen einer Deformationsenergie, die geringer als die freiwerdende Bindungsenergie ist, geschlossen werden. Es entsteht ein stabiles Dekaeder. Zwei sich durchdringende dekaedrische Strukturen bilden schließlich einen aus 13 Bausteinen bestehenden Ikosaeder mit gemeinsamem Zentrum, bei dem das tetraedrische Packungsprinzip gewahrt bleibt. Neben der ikosaedrischen Struktur gibt es aber noch andere Strukturen für einen Cluster mit 13 Bausteinen (Abb. 1.7).

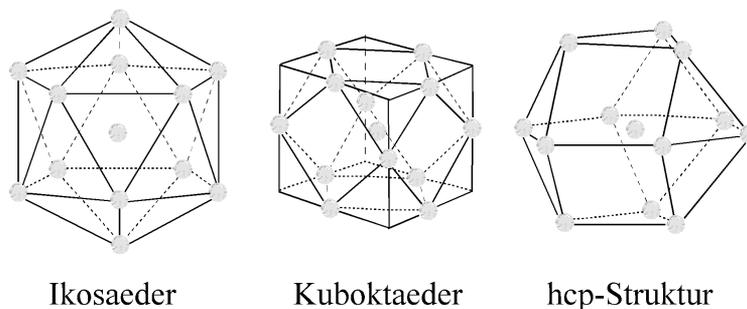


Abbildung 1.7: Mögliche Strukturen eines 13-atomigen Edelgasclusters

Alle beschriebenen Strukturen haben die Koordinationszahl 12 und ihre Stabilität kann anhand ihrer Oberflächenbindungen verglichen werden. Während Kuboktaeder und hexagonale Struktur 24 direkte Oberflächenbindungen aufweisen, besitzt die stabilere ikosaedrische Struktur 30 direkte Bindungen. Sowohl die ikosaedrische als auch die kuboktaedrische Struktur können schalenweise wachsen.

Die Schalen bestehen aus gleichseitigen Dreiecken und im Fall des Kuboktaeders auch Quadraten mit  $e$  „Eckbausteinen“,  $k$  „Kantenbausteinen“, die keine Ecken sind und  $i$  „inneren Bausteinen“, die genau zu einem Oberflächensegment des Ikosaeders bzw. Kuboktaeders gehören (Abb. 1.8). Jeder Eckbaustein gehört  $E$  und jeder Kantenbaustein  $K$  Oberflächensegmenten an. Für die Gesamtzahl  $N_{\text{Oberfläche}}$  der Oberflächenbausteine gilt dann:

$$N_{\text{Oberfläche}} = F_{\square} \cdot \left( \frac{e_{\square}}{E_{\square}} + \frac{k_{\square}}{K_{\square}} + i_{\square} \right) + F_{\triangle} \cdot \left( \frac{e_{\triangle}}{E_{\triangle}} + \frac{k_{\triangle}}{K_{\triangle}} + i_{\triangle} \right) \quad (1.5)$$

Struktur	$F_{\square}$	$F_{\triangle}$	$e_{\square}$	$e_{\triangle}$	$k_{\square}$	$k_{\triangle}$	$i_{\square}$	$i_{\triangle}$	$E_{\square}$	$E_{\triangle}$	$K_{\square}$	$K_{\triangle}$
Ikosaeder	–	20	–	3	–	$3n$	–	$\frac{n \cdot (n-1)}{2}$	–	5	–	2
Kuboktaeder	6	8	4	3	$4n$	$3n$	$n^2$	$\frac{n \cdot (n-1)}{2}$	4	4	2	2

Tabelle 1.1: Tabelle zur Berechnung der Oberflächenatome ikosaedrischer und kuboktaedrischer van der Waals-Cluster ( $n \equiv$  Schalenindex)

Wendet man Gleichung 1.5 mit den Werten aus Tabelle 1.1 an, so ergibt sich für den Kuboktaeder und den Ikosaeder die gleiche Zahl an Oberflächenatomen für Schalen mit gleichem Schalenindex  $n$ :

$$N_{\text{Oberfläche}} \stackrel{(n \rightarrow n-1)}{=} 12 + 10 \cdot (n-1) \cdot (n+1) = 10n^2 + 2$$

Die Gesamtzahl  $N$  der Bausteine dieser Cluster, die einem ikosaedrischen oder kuboktaedrischen Schalenwachstum folgen (Abb. 1.8), ist somit:

$$N(i) = \underbrace{1}_{\text{Zentralatom}} + \underbrace{\sum_{n=1}^i (10 \cdot n^2 + 2)}_{\text{Summe der Oberflächenatome aus } i \text{ Schalen}} \quad (1.6)$$

Neben diesen magischen Zahlen, d.h. der Anzahl der Bausteine der durch abgeschlossene Schalen gekennzeichneten besonders stabilen Cluster, treten noch weitere bei  $N = 19, 23, 25, 26, \dots$  (Abb. 1.9) auf, die durch Anbau bzw. Abbau pentagonaler 6er-Kappen verstanden werden können [BEC94].

Proportional zum Clustervolumen und mit wachsender Schalenanzahl nimmt schließlich die Deformationsenergie immer mehr zu und es findet ein Übergang von dieser zunehmend instabilen Struktur in die stabile Struktur eines ausgedehnten Kristalls statt. Für Edelgase ist dies die fcc-Struktur. Solche Übergänge lassen sich mittels Elektronenbeugung beobachten. Es zeigt sich, daß die Cluster bei ihrem Wachstum mehreren Umlagerungsprozessen unterliegen ([DOY95], [DOY96]) und es schwierig ist, einer bestimmten Clustergröße die eine oder andere Struktur zuzuordnen.

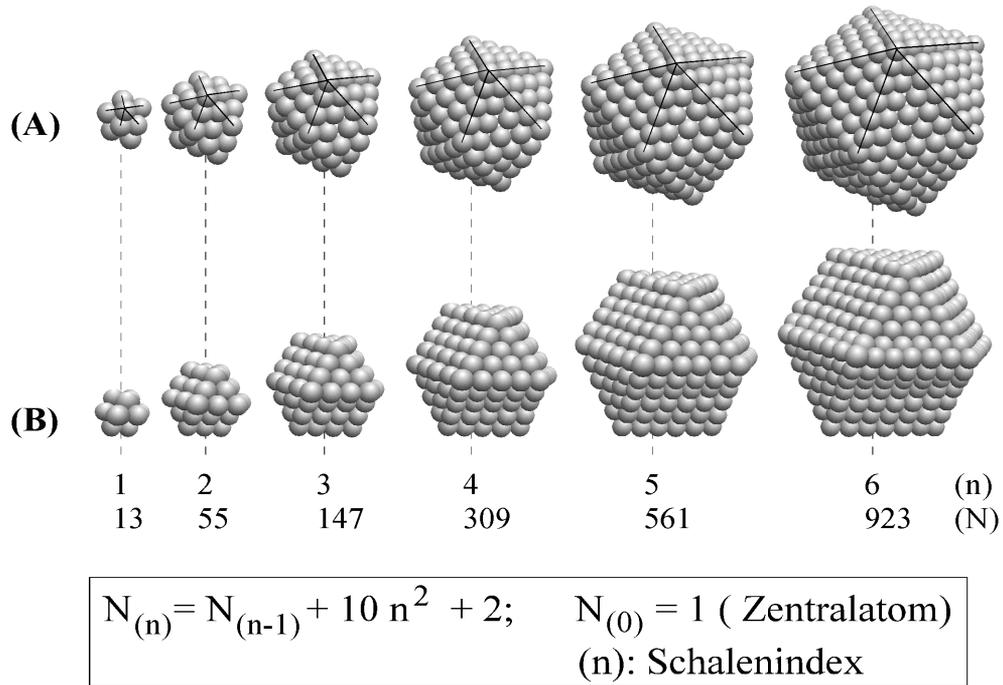


Abbildung 1.8: Schematische Darstellung des schalenweisen ikosaedrischen und kuboktaedrischen Clusterwachstums. Die Zahlen in den Klammern sind die nach Gleichung (1.6) berechneten sogenannten magischen Zahlen des Schalenwachstums.

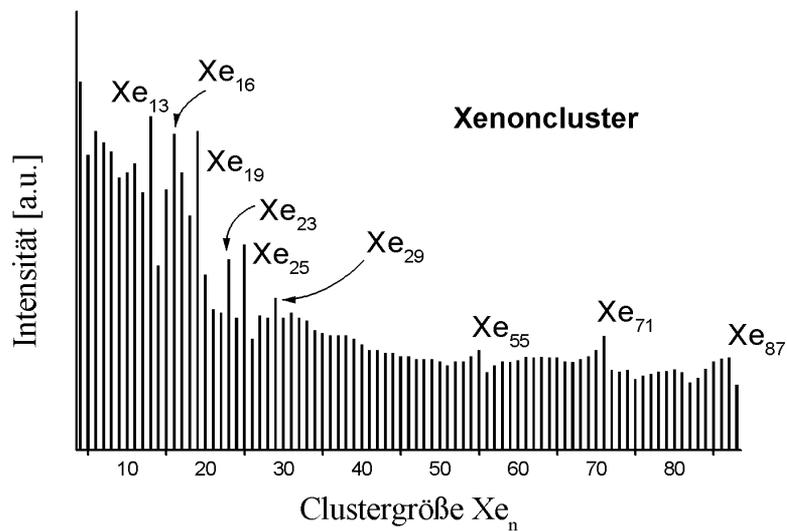


Abbildung 1.9: Verlauf der Clusterintensität in einem Xe-Clusterspektrum von [ECH81]

## 1.3 Kovalente Cluster

### 1.3.1 Kohlenstoff

Nachdem Kohlenstoff in Form von Holzkohle und Ruß schon „immer“ in seiner Substanz bekannt war, wurde er erst Mitte des 18. Jahrhunderts als Element entdeckt. 1789 gab Lavoisier in seiner „noch Elementetafel“ dem Kohlenstoff den französischen Namen „Carbone“, was soviel bedeutet wie Holzkohle. Tabelle (1.3.1) faßt die Entwicklung der Chemie des Kohlenstoffes seit seiner Benennung 1789 bis heute zusammen.

Der Kohlenstoff steht im Periodensystem der Elemente an vierter Stelle der ersten Achterperiode und besitzt gleich große Affinität zu elektropositiven wie elektronegativen Elementen. Dies zusammen mit dem Auftreten unterschiedlich koordinierter Kohlenstoffatome macht dieses Element zum idealen Träger des organischen Lebens. Im Pflanzen- und Tierreich bildet der Kohlenstoff den wichtigsten Bestandteil aller Organismen, weswegen man Kohlenstoffverbindungen auch als „organische Verbindungen“ bezeichnet. Kohlenstoff ist das einzigste Element, welches aufgrund seiner Verbindungsvielfalt eine Aufteilung der Chemie in Organik und Anorganik bedingte. Mehr als 4 Millionen bekannten organischen Verbindungen stehen etwa einhunderttausend anorganische Verbindungen gegenüber. Als das 17. häufigste Element in der Erdkruste findet man Kohlenstoff in elementarer Form als Graphit oder Diamant. Gebunden tritt er in Form von Carbonaten elektropositiver Elemente (Ca, Mg, K, ...) in der Erdkruste und als  $CO_2$  in der Atmosphäre auf. Als Diamant wird er in der Schmuckindustrie und wegen seiner besonderen Härte als Schleifmaterial verwendet. Graphit findet Verwendung für die Stahlherstellung, feuerfeste Materialien, Bremsbeläge, Gleitmittel, Bleistifte, Kohlebürsten, Kontakte, Fasern und Tücher, Aktivkohle, etc.. Mit der Verleihung des Chemie-Nobelpreises im Jahr 1996 an Kroto, Smalley und Curl wurde die Entdeckung und Beschreibung einer neuen stabilen Modifikation des Kohlenstoffes – der Fullerene – im Jahr 1985 gewürdigt. Ausgehend von den ersten Fullerenclusterspektren im Jahr 1985 und der damit verbundenen Entdeckung des sogenannten Buckminster-Fullerenes wurde in den letzten 15 Jahren intensiv an den Fullerenen geforscht und nach Anwendungen gesucht (Kapitel 1.3.4). Im Verlauf dieser Forschungen fand man mit den „Bucky Tubes“ weitere interessante Erscheinungsformen des Kohlenstoffes. Diese Nanoröhrchen bestehen aus helikal aufgerollten Graphitschichten, welche an ihren Enden durch fullerenartige Halbschalen verschlossen sind (Abb. 1.10). Sie lassen sich in makroskopischen Mengen herstellen und implizieren aufgrund verschiedener Experimente beispielsweise die Verwendung als Halbleiter, elektrische Stromschalter, Wasserstoffspeicher

Tabelle 1.3.1: Entwicklung der Chemie des Kohlenstoffs:

1789	Elementetafel nach Lavoisier
1796	S. Tennant weist Diamant als Modifikation des Kohlenstoffs nach
1807	Klassifizierung der Kohlenstoffverbindung nach J. J. Berzelius, Unterscheidung in organische und anorganische Verbindungen
1858	Strukturformelmodell nach F. A. Kekule: 1865 Ringstruktur des Benzols
1874	J. H. van't Hoff und J. A. LeBel stellen das Konzept des tetraedrischen, vierfach koordinierten Kohlenstoffs vor
1880	Edison entwickelt Kohlenstoffasern aus Zellulose als Glühfäden in Glühlampen
1924	Trockeneis als Kühlmittel
1929	Massenspektroskopischer Nachweis der Isotope $^{12}\text{C}$ und $^{13}\text{C}$
1947–1949	W. F. Libby (Nobelpreis 1960) entwickelt $^{14}\text{C}$ -Methode
1952	Entdeckung der Kohlenstoffnanofasern von L. Radushkevich und Luk'yanovich
1953	ASEA produziert den ersten künstlichen Diamanten
1957	Entdeckung der Kohlenstoffwhisker von R. Bacon und J. C. Bowman
1961	Definition der Standardatommasse $1 \text{ amu} = \frac{1}{12} {}^{12}\text{C}$
1971	NMR-Geräte mit $^{13}\text{C}$ -Fourier-Transformation im Handel; erstmalige Beobachtung eines $^{13}\text{C}$ -Signals im Jahre 1957 durch P. C. Lauterbur und C. H. Holm.
1985	Kroto und Smalley entdecken $C_{60}$ und $C_{70}$ als besonders intensive Linien in ihren Clusterspektren und postulieren geschlossene Strukturen
1990	Krätschmer und Huffman erzeugen Fullerene in makroskopischen Mengen
1990-1991	NMR-, Raman-, und Röntgenographische Untersuchungen beweisen die geschlossene Fullerenstruktur insbesondere die Fußballstruktur von $C_{60}$
1991	Entdeckung der bereits theoretisch vorausgesagten Nanoröhren der sog. BuckyTubes bei NEC/Japan
< 1999	Intensive „Verwendungsforschung“ an Fullerenen und NanoTubes

in Brennstoffzellen oder als Grundelemente von Flachbildschirmen und besonders zugfester, leichter Materialien (Verbundwerkstoffe).

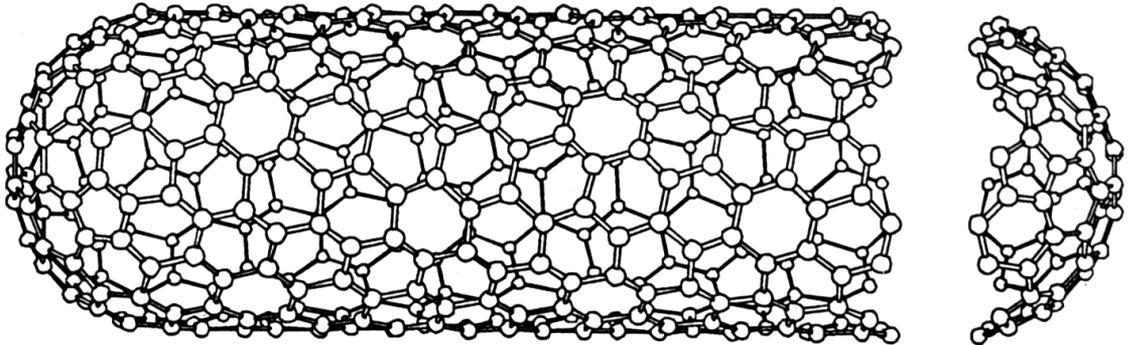
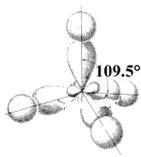


Abbildung 1.10: Schematischer Aufbau eines aus einer helikal aufgerollten Graphitschicht gebildeten Nanoröhrchens [DRE92]

### 1.3.2 Bindungsverhalten des Kohlenstoffs

Das sechste Element im Periodensystem — Kohlenstoff — besitzt in seinem Grundzustand die Elektronenkonfiguration (*He*)  $2s^2 2p^2$ . Im Grundzustand besetzen je zwei seiner vier Valenzelektronen das  $2s$ - und  $2p$ -Orbital. Um die im allgemeinen vorliegende Vierwertigkeit des Kohlenstoffs zu erklären, promoviert man ein Elektron der abgeschlossenen  $2s$ -Schale in den  $2p$ -Zustand. In diesem angeregten (*He*)  $2s^1 2p^3$  Zustand stehen für eine Bindung vier ungepaarte Valenzelektronen zur Verfügung. Um die Bindungstypen des Kohlenstoffs zu beschreiben, muß man die an der Bindung beteiligten Atomorbitale linear so kombinieren, daß sie die Orthogonalitätskriterien erfüllen. Kommt es dabei zur Mischung unterschiedlicher Atomorbitale, so spricht man von Hybridisierung. Die drei möglichen Hybridisierungszustände des Kohlenstoffs unterscheidet man wie in Tabelle 1.3.2 dargestellt.

Tabelle 1.3.2: Mögliche Hybridisierungszustände  $\psi$  des Kohlenstoffs

	$sp$ -Hybridisierung	$sp^2$ -Hybridisierung	$sp^3$ -Hybridisierung
Hybrid- zustände	$\psi_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(s \pm p_z)$	$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(s + \sqrt{2}p_x)$ $\psi_{2,3} = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x \pm \sqrt{\frac{3}{2}}p_y\right)$	$\psi_{1,2} = \frac{1}{2}(s + p_x \pm (p_y + p_z))$ $\psi_{3,4} = \frac{1}{2}(s - p_x \pm (p_y - p_z))$
bindende Orbitale	$sp, p_x, p_z$	$sp^2, p_z$	$sp^3$
Bindung	$\sigma + \pi_x + \pi_z$  $C_2H_2$ ( $C \equiv C$ )	$\sigma + \pi_z$  $C_2H_4$ ( $C = C$ )	$\sigma$  $CH_4$ ( $C - C$ )
Bindungs- winkel	$180^\circ$	$120^\circ$	$109.5^\circ$
Bindungs- länge	0,120 nm	0,134 nm	0,154 nm
Bindungs- energie	$812 \frac{kJ}{mol}$	$620 \frac{kJ}{mol}$	$331 \frac{kJ}{mol}$

### 1.3.3 Allotrope Formen des Kohlenstoffs

Wie man heute weiß, existiert Kohlenstoff in zahlreichen verschiedenen allotropen Formen, welche sich durch die Koordination der Kohlenstoffatome oder im Kristall in der Reihenfolge der Schichtstapelung unterscheiden.

Neben den wohl bekanntesten Modifikationen Graphit und Diamant seien an dieser Stelle vor allem die Fullerene genannt. Die verschiedenen Erscheinungsformen unterscheiden sich bezüglich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Graphit und Diamant besitzen unterschiedliche, ineinanderumwandelbare Kristallstrukturen (Abb. 1.11).

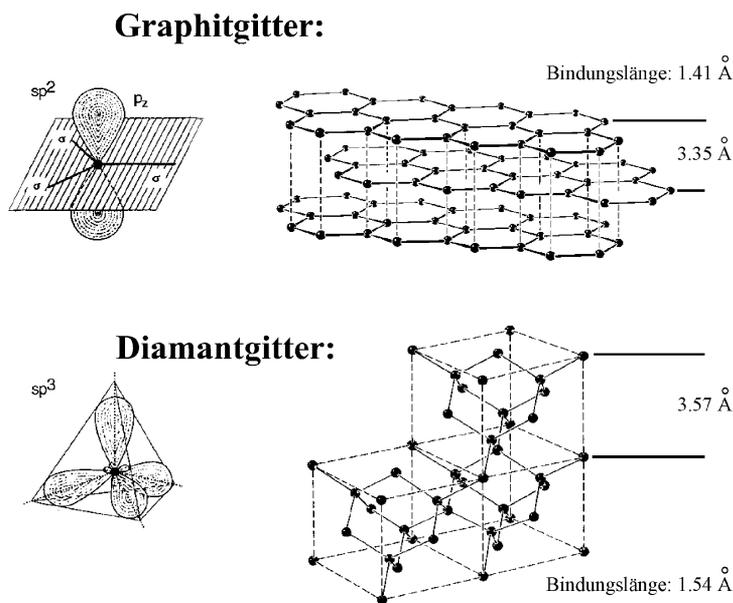


Abbildung 1.11: Kristallstrukturen von Graphit und Diamant

Während die Kohlenstoffatome im Diamant  $sp^3$ -hybridisiert vorliegen, sind sie im Graphit  $sp^2$ -hybridisiert. Dies hat zur Folge, daß Graphit aus Schichten planar hexagonal vernetzter Kohlenstoffatome besteht, deren nicht hybridisierte  $p_z$ -Orbitale senkrecht aus diesen Schichten herausragen und zur Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen führen. Zwischen den Schichten wirken nur schwache van der Waals-Kräfte, so daß die Ebenen leicht gegeneinander verschiebbar sind, was Graphit zum geeigneten Schmiermittel macht. Die tetraedrische Koordination jedes C-Atoms beim Diamant führt dazu, daß Diamant eine größere Dichte besitzt als Graphit. Jedes C-Atom im Diamantgitter bildet vier starke kovalente  $\sigma$ -Bindungen aus, deren Bindungswinkel  $109,5^\circ$  beträgt. Diamant ist sehr hart und besitzt eine sehr gute thermische Leitfähigkeit. Verglichen mit Graphit und Diamant sind bei den Fullerenen die C-Atome nicht rein  $sp^2$ - oder  $sp^3$ -hybridisiert. Bindungsspezifisch sind die Fullerene also zwischen Graphit und Diamant einzuordnen.

### 1.3.4 Die Fullerene

Der Name „Fullerene“ geht zurück auf die Konstruktion der geodätischen Dome durch den amerikanischen Architekten Richard Buckminster Fuller (1895–1983). Fünf- und sechseckige Konstruktionselemente sind die Grundlage seiner schalenartigen Bauwerke. Die Struktur des  $C_{60}$  des Buckminsterfullerenes, welches in Übereinstimmung mit dem Vorschlag seiner Entdecker Harold Kroto und Rick Smalley im Jahr 1985 aus 12 Fünf- und 20 Sechsecken aufgebaut ist, führte zu dieser Namensgebung.

#### 1.3.4.1 Die Struktur der Fullerene

Um aus fünf- und sechseckigen Kohlenstoffringen geschlossene Käfigmoleküle, wie es die Fullerene sind, aufzubauen, benötigt man genau 12 fünf- und beliebig viele sechseckige Strukturen. Dies ist eine direkte Folge des Eulerschen Polyedersatzes (siehe Anhang A.1). Somit ist das kleinste theoretisch denkbare Fulleren das  $C_{20}$ . Der theoretische Öffnungswinkel eines gleichseitigen Fünfecks von  $108^\circ$  macht eine ebene Anordnung von fünf- und sechseckigen Strukturen unmöglich. Der Einbau von Fünfecken führt automatisch zur Krümmung der (Polyeder)Oberfläche (Abb. 1.12). Je nach der Krümmung

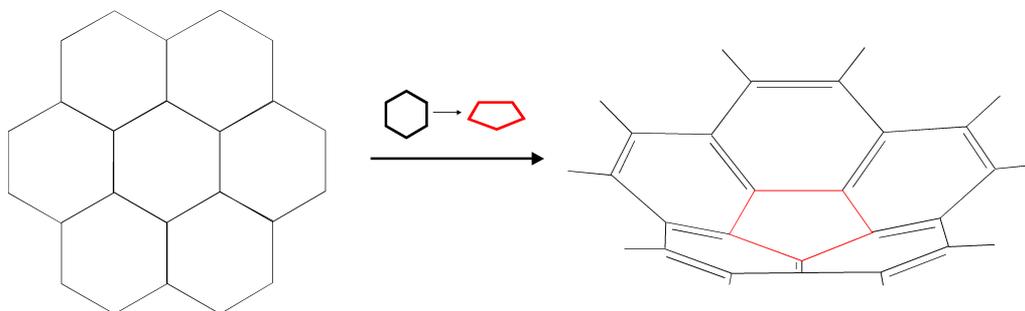


Abbildung 1.12: Übergang von planaren zu konvexen Kohlenstoffstrukturen

der Polyederschale lassen sich die Bindungen der Fullerene durch Beimischen von  $s$ -Charakter zum  $p_\pi$ -Orbital und  $p_z$ -Charakter zum  $sp^2$ -Hybridorbital beschreiben [BEC94]. Je größer die Krümmung ist, umso mehr  $s$ -Charakter besitzen die  $\pi$ -Orbitale und umso mehr  $p$ -Charakter haben die  $\sigma$ -Bindungen, d.h. umso mehr wird die  $\pi$ -Bindung destabilisiert. Betrachtet man die Molekülorbitale der Fullerene, so liegt eine Mischung aus  $sp^2$ - und  $sp^3$ -Hybridisierung vor. Abbildung 1.13 zeigt die Beimischung des  $2s$ -Atomorbitals zum  $p_\pi$ -Orbital in Abhängigkeit von der Krümmung der Fullerenschale.

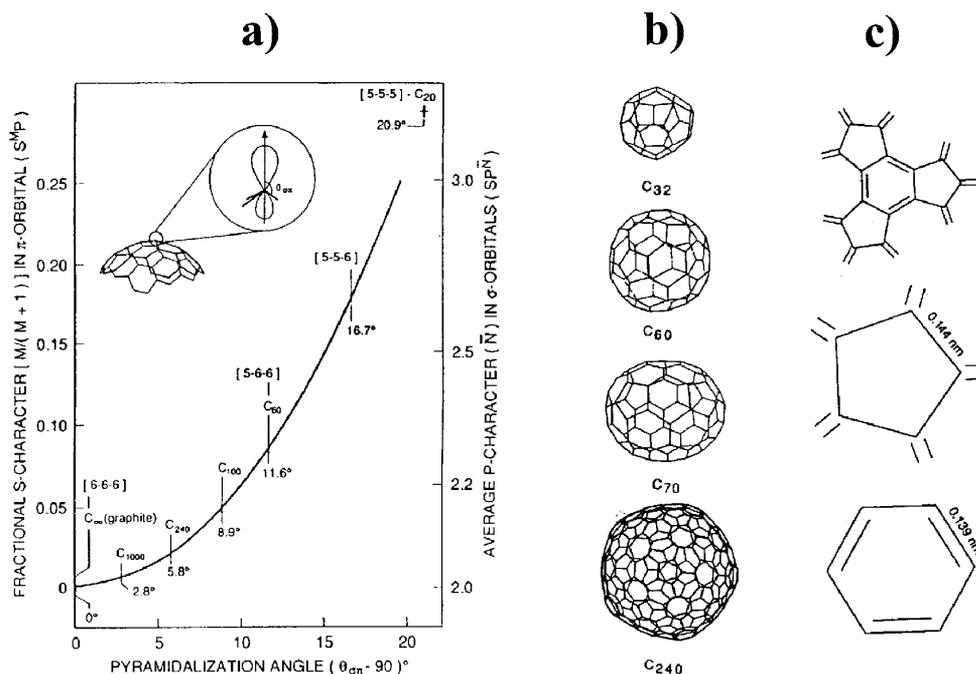


Abbildung 1.13: a) Beimischung des  $2s$ -Atomorbitals zum  $p_\pi$ -Orbital in Abhängigkeit von der Krümmung der Fullerenenschale. Die Zahlen in den eckigen Klammern geben die Zugehörigkeit eines C-Atoms zu Fünf- und Sechseckstruktur an. b) Strukturvorschläge für einige kleinere und größere Fullerene. c) Bindungslängen im  $C_{60}$  [OSA93]

Für das kleinste theoretisch denkbare Fulleren  $C_{20}$  ergibt sich der Winkel  $\theta_{\sigma\pi}$  zwischen  $\pi$ -Orbital und  $\sigma$ -Bindungen zu  $\theta_{\sigma\pi} = 20,9^\circ$ . Jedes C-Atom gehört drei Fünfecken an (in Abb. 1.13 durch [5,5,5] beschrieben) und ist jedem anderen C-Atom äquivalent. Entsprechend dem Öffnungswinkel im Fünfeck von  $108^\circ$  sind die Atome hier nahezu tetraedrisch angeordnet und man kann von  $sp^3$ -Hybridisierung ausgehen. Das hat zur Folge, daß  $C_{20}$  20 freie Valenzen besitzen muß und höchst instabil sein sollte. Ein anderes Beispiel für eine Struktur mit äquivalenten Atomen ist das  $C_{60}$ . Hier gehört jedes Atom einem Fünfeck und zwei Sechsecken an ([5,6,6]). Der Winkel zwischen  $\pi$ -Orbital und  $\sigma$ -Bindungen beträgt  $\theta_{\sigma\pi} = 11,6^\circ$ . Es liegt keine reine  $sp^2$ -Hybridisierung vor, da die s-Beimischung zu den  $\pi$ -Orbitalen bei ca. acht Prozent liegt. Die  $\pi$ -Elektronen sind in der  $C_{60}$ -Schale weitgehend delokalisiert. Eine völlige Delokalisierung wie z.B. beim Benzol findet nicht statt (Abb. 1.13), da bei Fullerenen die Bindungen zwischen den Sechsecken (h-h-Bindung) stärker sind als die Bindungen innerhalb der Fünfecke (h-p-Bindung).

Das Molekülgerüst besitzt einen Durchmesser von  $0.71\text{nm}$  und wird durch die starken  $\sigma$ -Bindungen in der Kohlenstoffschale gebildet. Die Schale selber besitzt aufgrund der delokalisierten  $\pi$ -Elektronen eine Dicke von  $0.31\text{nm}$ . Je größer die Fullerene werden, umso geringer wird die Beimischung des  $s$ -Anteils zum  $\pi$ -Orbital und umso geringer wird die Krümmung. Die Stabilitätszunahme der Fullerene bei abnehmender Krümmung impliziert das sogenannte „pentagon rule“ nach Smalley und Kroto [KRO85], wonach Strukturen mit isolierten Fünfecken, d.h. die Fünfecke grenzen nicht aneinander, am stabilsten sind. Die Anzahl  $N_C$  der Kohlenstoffatome in solchen Käfigmolekülen hängt unter Beachtung der Notwendigkeit von zwölf Fünfecken wie folgt mit der Anzahl  $N_{hex}$  der benötigten Sechsecke zusammen:

$$N_C = 20 + 2 \cdot N_{hex} \quad (1.7)$$

#### 1.3.4.2 Mechanismen bei der Bildung der Fullerene

Will man die Frage nach der Art und Weise der Entstehung der Fullerene beantworten, so ist es wichtig, die Ausgangselemente der Fullerenbildung zu kennen. T. W. Ebbesen, J. Tabuchi und K. Tanigaki [EBB92] haben gezeigt, daß einzelne Atome und nicht etwa ganze Graphitbruchstücke die Ausgangsstoffe bei der Fullerenbildung mittels Lichtbogenverdampfung darstellen. Sie benutzten dazu eine Graphitelektrode deren innerer Teil mit  $^{13}\text{C}$  angereichertes Graphit enthielt. Unabhängig vom Anreicherungsgrad beobachteten sie für die Massen der Fullerene, die  $^{13}\text{C}$ -Isotope enthielten, eine Poissonverteilung. Dieses Experiment schließt Graphitfragmente als Ausgangsmaterial der Fullerenbildung somit aus. Unter Berücksichtigung einzelner Kohlenstoffatome, die sich zu Ketten und Ringen zusammenlagern, wurden verschiedene Modelle zur Fullerenbildung entwickelt (Abb. 1.14).

##### **Modell 1: (Literatur: [CUR91], [HAU91], [KRO88], [SCH88], [SMA92])**

Durch Anlagerung von Kettenmolekülen und Kohlenstoffringen bilden sich graphitähnliche Strukturen, in welche zur Reduzierung der freien Valenzen Fünfecke eingebaut werden. Benachbarte Fünfecke werden dabei aus Stabilitätsgründen vermieden (Pentagonregel). Die so entstehenden gekrümmten Strukturen reagieren miteinander unter Verminderung der freien Valenzen zu größeren, offenen oder geschlossenen Polyederschalen.

##### **Modell 2: (Literatur: [CUR93])**

Aus Ketten und Ringen und durch Einlagerung kleinerer Strukturen in größere Strukturen bilden sich schnell geschlossene kleine Fullerene zwischen  $C_{28}$  und  $C_{40}$ , die durch den Einbau von kleinen Molekülen weiterwachsen können. Der Einbau einer

ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen führt zur Abgabe eines Atoms, Trimers, etc., da nur Fullerene mit einer geraden Kohlenstoffanzahl stabil sind.

**Modell 3: (Literatur: [BOW93], [HEL93], [HUN93], [MCE93], [RUB91])**

Ionenchromatographische Messungen haben gezeigt, daß sich mono- und polyzyklische Kohlenstoffringe durch thermische Aktivierung oder durch Zusammenlagerung in Fullerene verwandeln können.

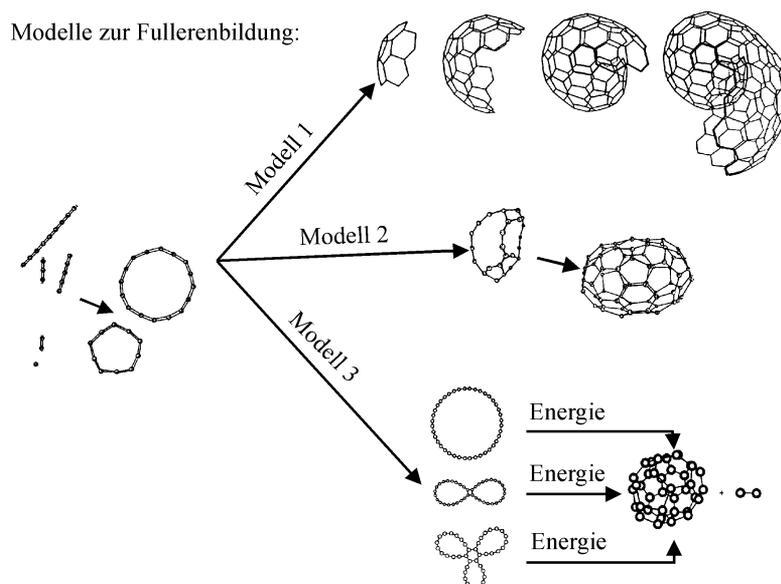


Abbildung 1.14: Modelle zur Fullerenbildung aus einzelnen Kohlenstoffatomen

### 1.3.4.3 Reaktionsvermögen der Fullerene

Die größeren Fullerene, allen voran  $C_{60}$ , wurden aufgrund der weitgehenden Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen und der starken, die Käfigstruktur bestimmenden  $\sigma$ -Bindungen, zuerst für weitgehend unreaktiv gehalten. Heute reicht ihr „chemisches Potential“ von der Synthese einfacher Verbindungen ( $C_{60}H_{36}$ ) bis hin zur Herstellung von Polymeren. Durch Aufbrechen der h-h-Doppelbindungen lassen sich beispielsweise Fremdstoffe an die Fullerenoberfläche addieren. Man spricht von einer sog. Additionsreaktion. Diese Fullerenderivate kombinieren die Eigenschaften der Fullerene mit denen der Fremdstoffe. Der erste röntgenographische Beweis der Kugelgestalt von  $C_{60}$  konnte mittels solch einer Additionsreaktion [HAW91] erbracht werden. Eine weitere Gruppe der Fullerenderivate sind die Heterofullerene. Sie entstehen durch Substitution eines Kohlenstoffatoms durch ein Atom eines ande-

ren Elementes. Eine besondere Substanzklasse bilden in diesem Zusammenhang die Endohedralen Fullerene, die ein oder mehrere Atome in ihrem Inneren einschließen. Aus dem Fragmentationsverhalten der Endohedralen Fullerene [CUR91], die bis zu einer vom Einschluß abhängigen Mindestgröße unter Abspaltung von  $C_2$ -Einheiten fragmentieren, um bei weiterer Anregung ihre Käfigstruktur zu verlieren, läßt sich dieser Teilcheneinschluß beweisen. Durch den Einbau von Fremdatomen lassen sich die sonst eher instabilen kleineren Fullerene stabilisieren [GUO92].

Im folgenden seien zwei Beispiele zur Herstellung dieser speziellen Fullerenderivate kurz beschrieben. Endohedrale Fullerene lassen sich direkt mittels Laserverdampfung einer, die einzuschließenden Atome enthaltenden, Graphitprobe erzeugen. Dabei wachsen die Fullerenkäfige um das Fremdatom herum und schließen es ein. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Fremdatome mit den Fullerenen stoßen zu lassen. Dabei kommt es je nach der Größe des Fremdatoms zur Ausbildung eines temporären Fensters [MUR94] bzw. zur Abspaltung von  $C_2$ ,  $C_4$ ,  $C_6$ , ...-Einheiten. Abbildung (1.15) zeigt eine solche Einschlußreaktion am Beispiel von  $He@C_{60}$  unter Ausbildung eines temporären Fensters.

#### Bildung von $He@C_{60}$

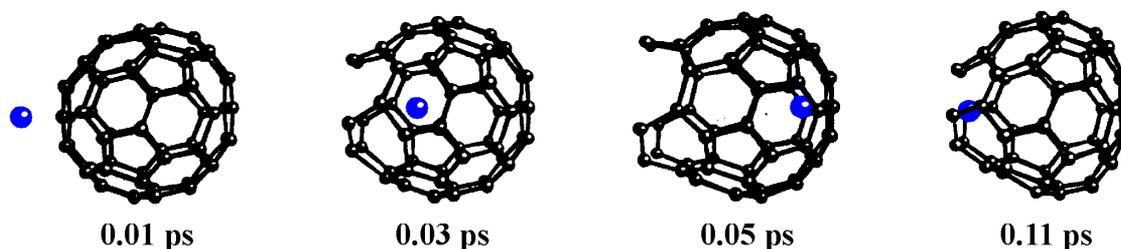


Abbildung 1.15: Simulation der Entstehung von  $He@C_{60}$  unter Ausbildung eines temporären Fensters [KAP93]

#### 1.3.4.4 Fragmentations- und Fusionsverhalten der Fullerene

Besitzen die Fullerene aufgrund kurzer Wechselwirkungszeit mit dem Kühlgas während der Kondensationsphase ausreichend thermische Energie oder wird ihnen durch Photonenbeschuß oder Stöße mit anderen Teilchen Energie zugeführt, so können die Fullerene fragmentieren. Die Clustergröße bestimmt die Art der Fragmentation. Die großen Cluster  $C_n$ , mit  $n \geq 30$  fragmentieren durch  $C_2$ -Abspaltung. Abbildung 1.16 zeigt 3 hypothetische Fragmentationsprozesse. Eine Abspaltung von

$C_3$ -Einheiten würde zu instabilen Kohlenstoffclustern mit ungerader Anzahl an  $C$ -Atomen und somit zu einer Weiterfragmentation führen. Letztere ist deswegen nicht zu beobachten. Die Mindestgröße des Fulleren bis zu der die Abspaltung von  $C_2$ -Einheiten beobachtet wird, hängt davon ab, ob und wenn ja, welches Atom in das Fulleren eingeschlossen ist. Ab einer „einschlußspezifischen“ Mindestgröße wird dann statt einer  $C_2$ - eine  $C_3$ -Abspaltung oder die vollständige Fragmentation beobachtet. Der Grund hierfür ist die höhere Stabilität von  $C_3$  gegenüber  $C_2$ , die im Gegensatz zu den Fullerenen bei Ketten und Ringen an Bedeutung gewinnt.

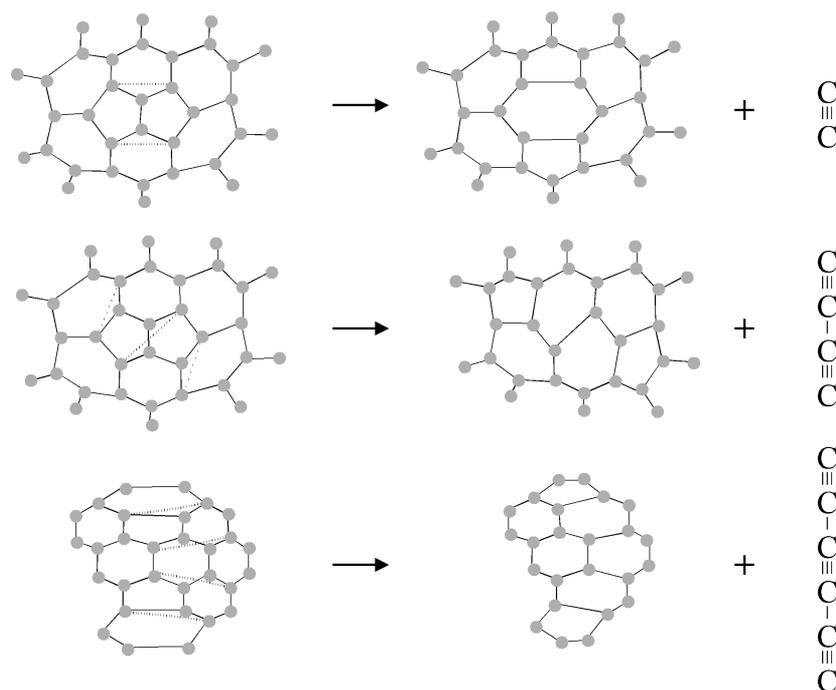
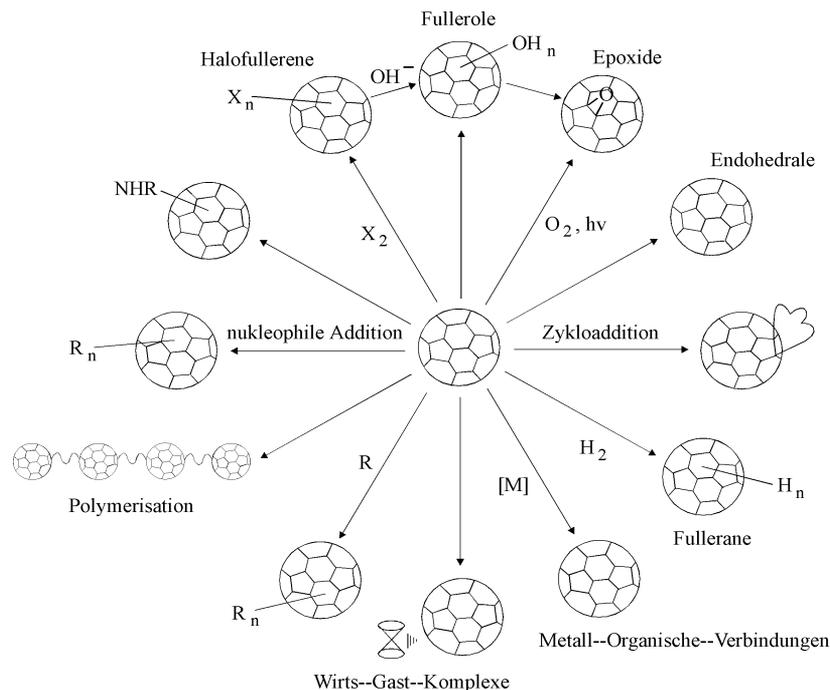


Abbildung 1.16: Hypothetische Fragmentationsprozesse nach [BRI88]

### 1.3.4.5 Verwendung der Fullerene

Seit ihrer Entdeckung 1985 wurden die Fullerene mit zahlreichen Methoden untersucht und es entwickelte sich gewissermaßen eine eigene Chemie für diese Modifikation des Kohlenstoffs. Fullerenaddukte, Funktionalisierung der Fullerene, Fullerenketten oder wasserlösliche Fullerene sind nur einige Beispiele für die Vielfalt der Fullerenprodukte. Abbildung 1.17 zeigt einen Teil der verschiedenen Zweige der Fullerenforschung.

Fullerene können vernetzt werden, indem der Käfig durch die Anwendung besonders hoher Drucke teilweise zerstört wird. Auf diese Weise lassen sich technisch

Abbildung 1.17: Übersicht über die Chemie des C<sub>60</sub>

bedeutungsvolle, ultraharte Materialien herstellen. Trotz der theoretisch vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten konnten in der Praxis nur wenige technisch realisiert werden. Zwei Gründe hierfür sind vor allem:

- Die geringe Konkurrenzfähigkeit gegenüber herkömmlichen Materialien aufgrund der hohen Herstellungskosten
- Die relativ geringen erzielten Ausbeuten (z.B. bei der Erzeugung endohedralear Fullerene)

Ein sehr schönes Beispiel für die Verwendung von Fullerenen ist die Herstellung eines optischen Lichtbegrenzers. Signorini R. et al [SIG96] stellten mithilfe wasserlöslicher Fullerenabkömmlinge ein Glas her, welches für niedrige Lichtleistungen gut, für hohe dagegen schlecht durchlässig ist.

### 1.3.5 Siliziumcluster

Das Silizium steht im Periodensystem der Elemente an vierter Stelle der zweiten Achterperiode und ist nach dem Sauerstoff das meist verbreitetste Element auf der Erde. Während Kohlenstoff der Träger des organischen Lebens ist, muß das homologe Silizium als Träger des „anorganischen Lebens“ angesehen werden. Silizium

findet sich nie im freien Zustand, sondern nur in gebundener Form in Salzen verschiedener Kieselsäuren. Silizium kommt in zwei stabilen Modifikationen vor, von denen das reine  $\alpha$ -Silizium in dunkelgrauen, undurchsichtigen, glänzenden, harten, spröden Oktaedern kristallisiert. Die bevorzugte Koordinationszahl von Silizium ist in Analogie zur  $sp^3$ -Hybridisierung beim Kohlenstoff vier. Theoretische Struktur Berechnungen zeigen, daß kleine Siliziumcluster die  $s^2p^2$ -Konfiguration bevorzugen und der Übergang zur  $sp^3$ -Struktur oberhalb von 100 Atomen stattfindet. Für kleine Cluster kommt es aufgrund der vielen ungesättigten Oberflächenbindungen zu kürzeren Bindungslängen zwischen den Atomen und somit zu einer verglichen mit dem Festkörper dichteren Struktur (Abb. 1.18).

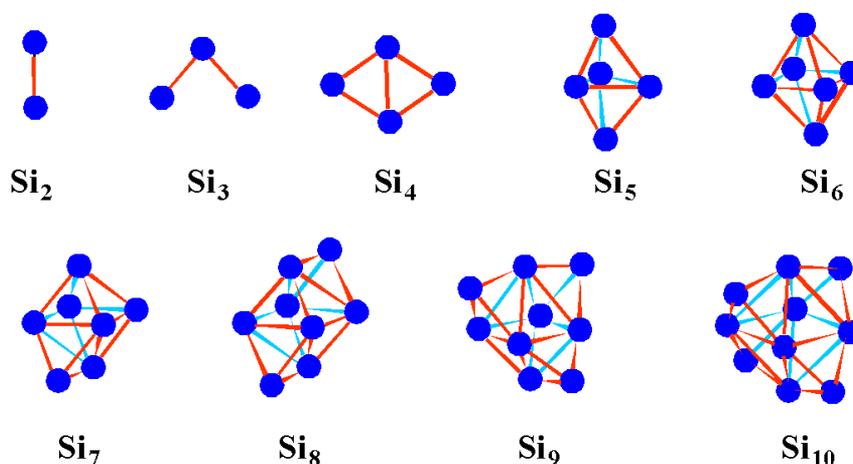


Abbildung 1.18: Theoretische Strukturen kleiner Siliziumcluster nach [TOM87]

Für größere Cluster bestimmt der durch den zunehmenden  $sp^3$ -Charakter der Bindungen bedingte „Tetraeder-Zwang“ die Clusterstruktur, was zu dieser Dichteabnahme führt.

## 1.4 Metallcluster

Will man den Begriff „Metallcluster“ definieren, so kann man alle Cluster, die überwiegend aus metallische Festkörper bildenden Atomen bestehen, zu dieser Gruppe zählen. Da sich die Clustereigenschaften mit der Clustergröße ändern, sind die typischen Eigenschaften metallischer Festkörper zur Definition der Metallcluster ungeeignet. Mit zunehmender Clustergröße nähert man sich jedoch der Kristallstruktur des Festkörpers und kann deren Eigenschaften mit den sich ändernden Clustereigenschaften vergleichen. Im folgenden wird kurz auf die Eigenschaften metallischer



Modell der metallischen Bindung wurde um 1900 bereits von Drude und Lorentz entwickelt. Das Modell basiert auf Kristallstrukturen, bei welchen die positiven Ionenrümpfe der Atome die Gitterplätze besetzen und von den frei beweglichen Valenzelektronen umgeben sind. Die Valenzelektronen sind delokalisiert bzw. im Kristall frei beweglich und bilden zusammen das sog. Elektronengas, welches ca. 82% des Kristallvolumens beansprucht. Abbildung 1.20 zeigt den Verlauf der Elektronendichte zwischen Nachbaratomen im Kristallgitter für unterschiedliche Bindungsarten.

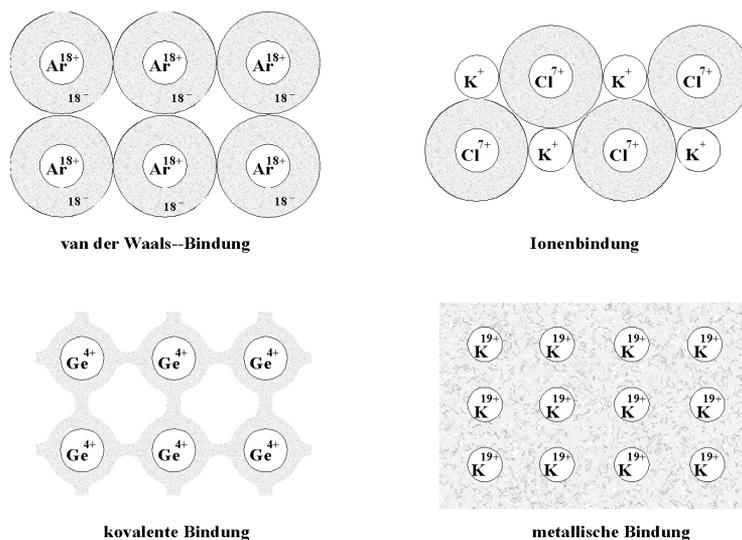


Abbildung 1.20: Bindungsspezifische Elektronendichte im Kristallgitter

Im Gegensatz zu der asymmetrischen Elektronendichteverteilung in ionischen Kristallen zeigt sich bei Metallen eine endliche, konstante Dichteverteilung im zwischenatomaren Bereich. Diese ist geringer als bspw. beim Diamant (kovalente Bindungen), aber deutlich größer als bei Kristallen, die durch van der Waals-Bindungen zusammengehalten werden.

## 1.4.2 Struktur von Metallclustern

Betrachtet man die Entwicklung der elektronischen Struktur, wie sie sich nach dem Modell der LCAO ergibt, so zeigt sich, daß die Zahl der Zustände mit wachsender Atomanzahl zunimmt (Abb. 1.21). Jedes Valenzorbital des isolierten Atoms (z.B. 2s-, 2p-Orbital) wird so zu einem Energieband auseinandergezogen.

Betrachtet man eine große Zahl von Atomen, so rücken die einzelnen Energieniveaus immer näher zusammen, während die gesamte Breite des Energiebandes  $\delta_{E_\infty}$  konvergiert. Die Bänder sind umso breiter, je größer ihre Energie ist ( Kapitel 1.1.2.1) und

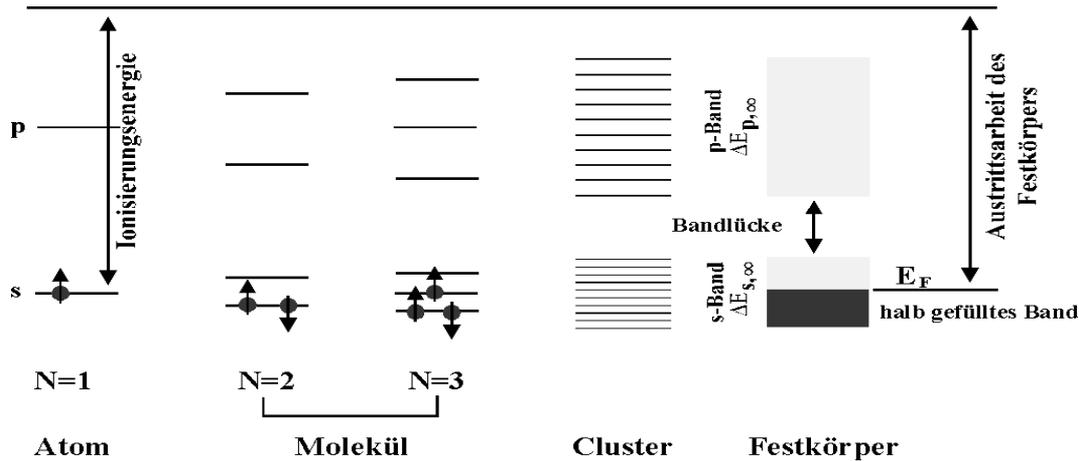


Abbildung 1.21: Elektronische Struktur eines Vielteilchensystems

die höheren Bänder erstrecken sich über den ganzen Kristall. Das oberste Elektronen führende Band heißt Valenzband und die Atome tauschen die Elektronen dieses Bandes im raschen Wechsel aus. Oberhalb des Valenzbandes liegt das elektronenleere, energiereichere Leitungsband, in welches je nach Bandlücke<sup>3</sup> Elektronen übergehen können. Leiter sind durch ein teilweise gefülltes Valenzband gekennzeichnet. Ist das Valenzband dagegen vollständig gefüllt und die Bandlücke groß genug ( $\gg k_B T$ ), so liegt ein Nichtleiter vor. Beryllium beispielsweise ist ein Leiter obwohl das Valenzband vollständig besetzt ist, da Valenz- und Leitungsband stark überlappen. Ist die Bandlücke sehr klein, so spricht man von einem Halbmetall, da Elektronen des vollständig gefüllten Valenzbandes leicht in das Leitungsband gehoben werden können.

Systeme mit im Vergleich zum Festkörper wenigen Atomen können mit dem Jellium-Modell beschrieben werden (Kapitel 1.1.2.5). Besonders stabile, elektronischen Schalenabschlüssen entsprechende Cluster erhält man für 2, 8, 20, 40, 58, 92, ... Valenzelektronen (Hauptschalenabschlüsse, sphärisch) und für 18, 26, 30, 34, 36, 38, 44 ... Valenzelektronen (Unterschalenabschlüsse, elliptisch). Ab einer spezifischen Clustergröße bevorzugen die Cluster die geometrischen Schalenabschlüsse der ikosaedrischen bzw. kuboktaedrischen Struktur (Kapitel 1.2). Für noch größere Cluster beobachtet man schließlich eine Umlagerung in die Kristallstruktur des Festkörpers. Die Struktur der kleinsten Cluster (wenige 10 Atome) unterliegt zahlreichen Reorganisationsprozessen und läßt sich keinem speziellen Modell zuordnen [BEC94]. Für die Metalle der vierten Hauptgruppe sowie die Übergangsmetalle gibt es keine ein-

<sup>3</sup>Die Energiedifferenz zwischen der Energie des höchsten besetzten Zustandes des Valenzbandes und dem niedrigsten unbesetzten Zustand des Leitungsbandes wird als Bandlücke bezeichnet.

heitliche Theorie, vielmehr muß die Struktur der Cluster aus ab initio Rechnungen bestimmt werden. Da die Zahl der möglichen Strukturen (Minimierung der Potentialhyperfläche) mit der Clustergröße enorm ansteigt, ist dieses Verfahren auf kleine Cluster beschränkt.

Die Unterschiede in den größenabhängigen Eigenschaften der Cluster zeigen sich zum Beispiel bezüglich der metallischen Eigenschaften deutlich. Während Cluster, die durch das Jellium-Modell beschrieben werden können wegen der Delokalisierung der Ladung bereits metallische Eigenschaften aufweisen, bleibt bei den Elementen der Hauptgruppe II und IIa die Bandlücke bis zu Clustern mit zwanzig oder mehr Atomen erhalten. Für Übergangsmetalle wie Nickel ist die Bandstruktur von  $Ni_7$  bereits zu der des Festkörpers ähnlich [GAN88]. Wie die Fullerene so bieten auch die Metallcluster ein breites Verwendungsspektrum. Die unterschiedlichen katalytischen Eigenschaften kleiner Metallcluster, die auf ihre Strukturvielfalt zurückgeführt werden, sind Gegenstand der aktuellen Clusterforschung. So zeigen katalytische Untersuchungen der Effektivität des photographischen Entwicklungsprozesses mittels massenselektierter Ag-Au-Mischcluster eine starke Abhängigkeit von der Clustergröße und Clusterzusammensetzung [LEI96]. Auch das Wachstum von Kohlenstoffnanostrukturen an Metallclustern (bzw. Metallpartikeln) hängt empfindlich von ihrer Größe und ihren katalytischen Eigenschaften ab.

## 1.5 Methoden zur Beschreibung und Struktur- aufklärung von Clusterverteilungen

### 1.5.1 Prinzip der logarithmischen Normalverteilung

Die logarithmische Normalverteilung ist das allgemeinste statistische Verteilungsmodell, dem eine Vielzahl unabhängiger Zufallsvariablen zugrunde liegen. Ihr Anwendungsbereich erstreckt sich vom astronomischen bis in den atomaren Bereich. Bereits 1976 wurde von Granquist und Buhrman an verschiedenen Metallclustern beobachtet, daß der Logarithmus der Teilchendurchmesser gaußverteilt ist [GRA76]. Wenig später erweiterten Villarica et al. [VIL93] die Untersuchung des Clusterwachstums um die „Smoluckowski-Gleichung“. Chun-Ru Wang et al. entwickelten schließlich daraus ein statistisches Verteilungsmodell, das die experimentellen Gegebenheiten nicht berücksichtigt und auf die Prozesse der Clusterbildung, des Clusterwachstums und der Clusterfragmentation universell anwendbar ist [CHU94]. Die Aussage, die dieses Verteilungsmodell macht, ist, daß bezüglich eines multiplikativen Prozesses in Struktur und Stabilität ähnliche Ereignisse logarithmisch normalverteilt sind

und umgekehrt. In unserem Fall beispielsweise sind die multiplikativen Prozesse die Clusterbildung, das Clusterwachstum und die Clusterfragmentation, während die Ereignisse die Clustermassen darstellen.

Abbildung 1.22 zeigt eine Clusterverteilung von Aluminium, die mittels einer logarithmischen Normalverteilung gefittet wurde.

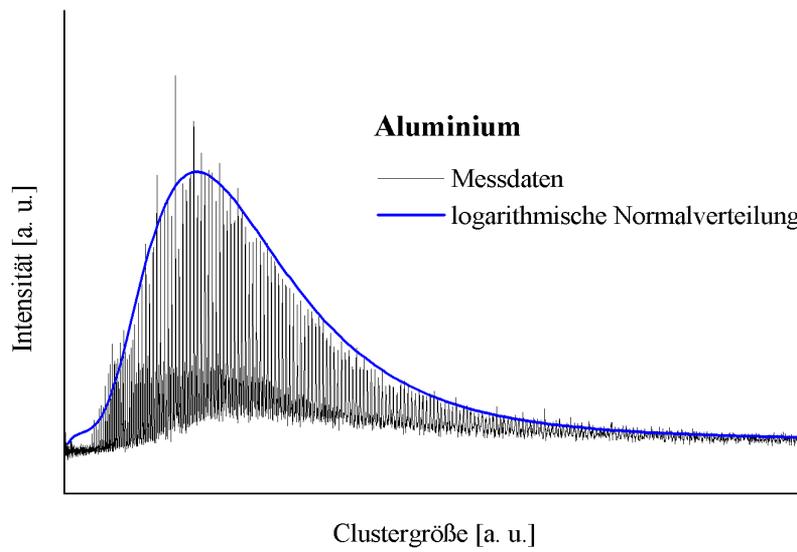


Abbildung 1.22: Logarithmische Normalverteilung einer mittels Laser verdampfung erzeugten Clusterverteilung von Aluminium

Die Lognormalverteilung ist wie folgt definiert [AIT73]:

$$F(x) = \frac{1}{x} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(\ln x - \mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (1.8)$$

mit

$F(x)$	Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion
$\mu = \frac{\sum n_i x_i}{\sum n_i}$	mittlere Abweichung
$\sigma^2 = \frac{\sum n_i (\ln x_i - \mu)^2}{\sum n_i}$	Standardabweichung
$x, n_i$	hier: Clustergröße und Clusterhäufigkeit

Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion ist dimensionslos, d.h. folgt beispielsweise der Teilchendurchmesser dieser Verteilung, so gilt dasselbe für die Oberfläche und das

Volumen. Die in der Statistik wichtigen Größen  $\sigma$  und  $\mu$  liefern keine zusätzliche physikalische Information, da geringe Änderungen der experimentellen Bedingungen große Abweichungen der beiden Größen zur Folge haben. In Abbildung 1.22 fällt auf, daß es nur wenige Clustergrößen gibt, die der Lognormalverteilung nicht genügen. Dies sind diejenigen Cluster, die besonders reaktionsträge sind. Sie treten in den Spektren als starke Peaks hervor.

## 1.5.2 Mobilitätsmessungen zur Strukturbestimmung in der Gasphase

Um aus einer Clusterverteilung oder allgemeiner, einer Ionenverteilung, die Teilchen nicht nur nach ihrer Masse, sondern auch nach ihrer Struktur zu unterscheiden, wird die „Ionenchromatographie“ angewendet. Sie gestattet es, die in der Gasphase auftretenden Isomeren anhand ihrer verschiedenen Beweglichkeiten zu unterscheiden (Abb. 1.23).

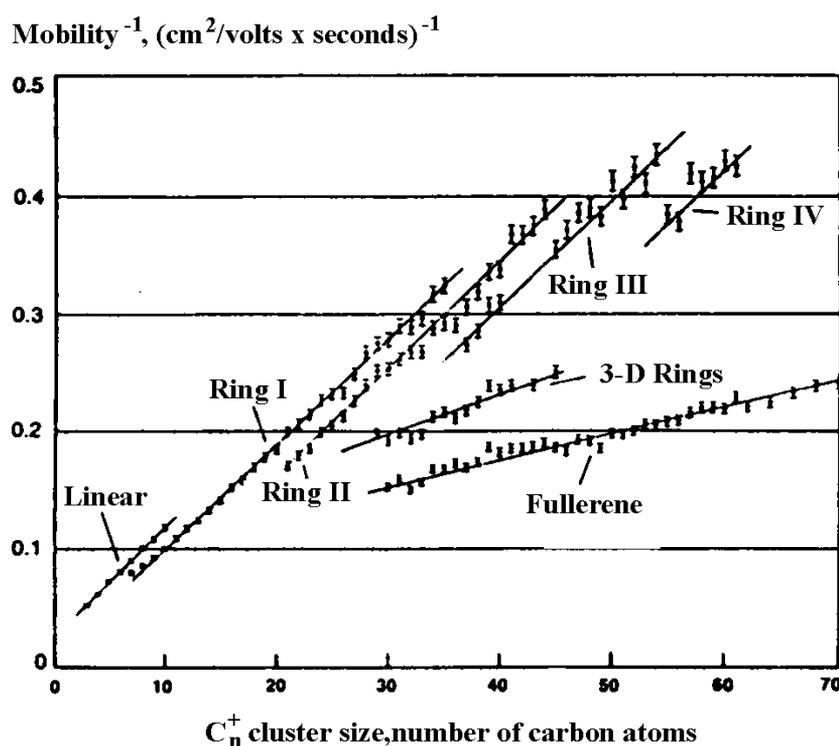


Abbildung 1.23: Isomerie der Kohlenstoffcluster [HEL91]

Bei der Ionenchromatographie werden massenselektierte Ionen mit geringer Einschubenergie in eine Driftgaszelle injiziert. In dieser befindet sich Helium, welches

die Ionen auf thermische Energien weiter abbremst. Die Ionen passieren in einem geringen, angelegten elektrischen Feld  $\vec{E}$  die Driftgaszelle und stoßen dabei mit den Gasmolekülen. Entsprechend ihren verschiedenen Stoßquerschnitten halten sich die einzelnen Isomere unterschiedlich lange in der Zelle auf. Mit wachsendem Stoßquerschnitt nimmt die Beweglichkeit und damit die Driftgeschwindigkeit  $v_D$  ab. Definiert man nun die Beweglichkeit  $K$  der Ionen wie folgt:

$$K = \frac{v_D}{|\vec{E}|}$$

und trägt man  $\frac{1}{K}$  gegen die Clustergröße auf, so erscheinen Massen gleicher Isomerie auf Geraden (Abb. 1.23).

Durch den Vergleich experimenteller Mobilitäten mit den anhand theoretischer Strukturmodelle errechneten Mobilitäten ließen sich verschiedene Kohlenstoffclusterisomere nachweisen. Dabei dominieren bei den kleinen Clustern ( $n \leq 10$ ) die linearen Strukturen, bei den mittleren ( $10 \leq n \leq 60$ ) die mono- und polyzyklischen ebenen bzw. dreidimensionalen Ringe und bei den größeren Clustern ( $30 \leq n$ ) die Fullerene.

### 1.5.3 Physikalische Methoden der Strukturaufklärung

In zunehmendem Maße verwendet man zur Ermittlung der Struktur und Eigenschaften von Molekülen spektroskopische Methoden. Die Grundlage all dieser Methoden ist die Wechselwirkung der Moleküle mit elektromagnetischer Strahlung in Abhängigkeit von ihrer Struktur, von der Art der Atome oder Atomgruppierungen und von der Art der Bindungen. Das Ergebnis dieser Wechselwirkung wird als Emissions-, Absorptions- oder Beugungsdiagramm registriert und ausgewertet. Abbildung 1.24 zeigt die für die einzelnen Untersuchungsmethoden relevanten Bereiche des elektromagnetischen Spektrums.

Bei Raumtemperatur befinden sich die Moleküle normalerweise im Grundzustand und können durch Einstrahlung von Energie angeregt werden. Die Wechselwirkung von Molekülen mit Radiowellen führt zu Spinänderungen von Elektronen und Nukleonen. Zur Anregung von Molekülrotationen bzw. Molekülschwingungen ist elektromagnetische Strahlung im Mikrowellen- bzw. Infrarotbereich nötig. Will man Elektronenübergänge anregen, so benötigt man noch energiereichere Strahlung. Während zur Anregung der äußeren Elektronen Strahlung im UV-Bereich ausreicht, können die inneren Elektronen nur durch Röntgen- oder Gamma-Strahlung angeregt werden.

Obwohl praktisch all diese Anregungsmethoden zur Untersuchung von Clusterverteilungen bzw. einzelner Cluster angewendet werden, seien an dieser Stelle die Pho-

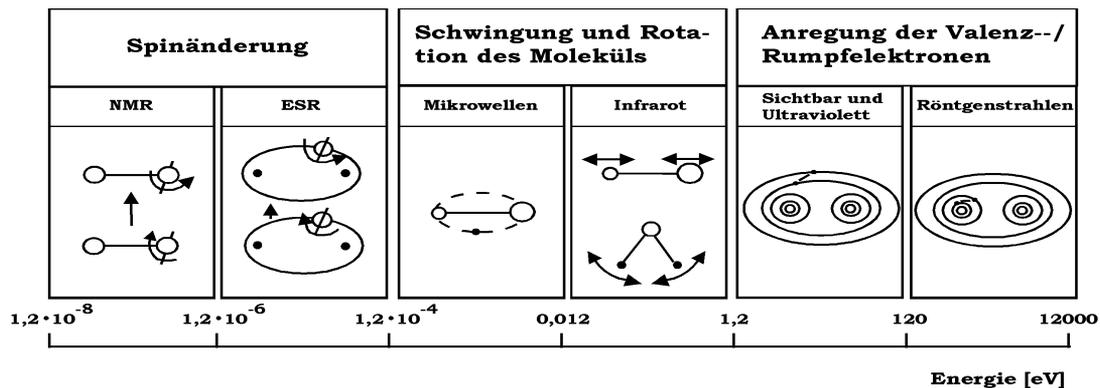


Abbildung 1.24: Einordnung der Methoden zur Ermittlung von Moleküleigenschaften auf einzelne Bereiche des elektromagnetischen Spektrums

toelektronenspektroskopie, die Raman – und Infrarotspektroskopie und die kernmagnetische Resonanz hervorgehoben. Sie werden im Anhang A.3.3 genauer beschrieben.

# Kapitel 2

## Experimenteller Aufbau

Das Experiment besteht aus einer Molekularstrahlapparatur, in welcher mittels Laserverdampfung Cluster verschiedener Elemente erzeugt werden. Im Verlauf dieser Arbeit wurden folgende, in der Aufstellung fettgedruckte Elemente bezüglich ihres Bildungs- und Reaktionsverhaltens untersucht:

1																	2
H																	He
3	4											5	6	7	8	9	10
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
Die untersuchten Materialien sind <b>hervorgehoben</b>																	
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111							
Fr	Ra	Ac	Rf	Ha	Sg	Ns	Hs	Mt	Unn	Unu							

Abbildung 2.1: Im Verlauf dieser Arbeit untersuchte Elemente

### 2.1 Vakuumsystem und Ionenoptik

Das Vakuumsystem besteht aus drei getrennten Kammern (Abb. 2.2). Die erste Kammer enthält die Laserverdampfungsquelle und wird deswegen auch als Quellkammer bezeichnet.

Sie wird über eine  $1500 \frac{L}{s}$  Turbomolekularpumpe vom Typ Leybold, Turbovac 1500 evakuiert und der erreichbare Enddruck liegt bei  $2 \cdot 10^{-7}$  Torr. Durch einen Skimmer mit einem Durchmesser von  $480 \mu m$  ist die erste Kammer von der zweiten

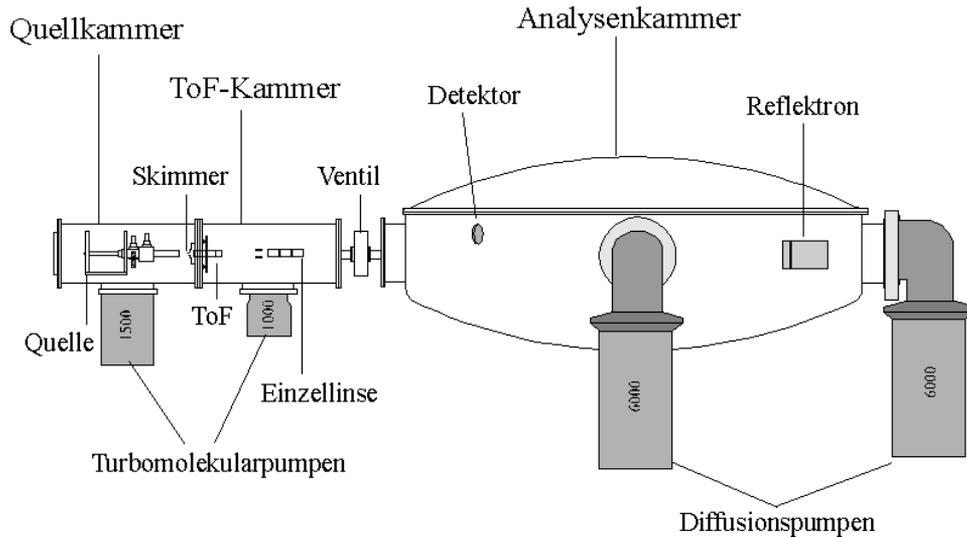


Abbildung 2.2: Überblick über das Vakuumsystem

getrennt. In der zweiten Kammer befinden sich ein lineares Flugzeitmassenspektrometer nach Wiley Mc Laren und eine elektrostatische Linse zur Kollimierung des Ionenstrahls. Die zweite Kammer wird als ToF-Kammer bezeichnet und durch eine  $1000\frac{l}{s}$ -Turbomolekularpumpe vom Typ Leybold, Turbovac 1000 wird ein Enddruck von  $4 \cdot 10^{-7}$  Torr erreicht. Die größte Kammer ist mit einem Durchmesser von  $1,80m$  und einer Höhe von  $1,20m$  die dritte Kammer, die sog. Analysenkammer. In der Analysenkammer befinden sich mehrere Ablenkplatten zur Korrektur der Ionenbahn, eine Massenselektionseinheit um einen bestimmten Clusterbereich aus dem Strahl zu selektieren, eine Stoßzelle sowie ein Reflektoren und ein Ionendetektor bestehend aus zwei Mikrokanalplatten in Chevron-Anordnung. Die Analysenkammer wird über zwei  $6000\frac{l}{s}$ -Diffusionspumpen auf einen Enddruck von  $1 \cdot 10^{-8}$  Torr evakuiert. Die beiden ersten Kammern lassen sich getrennt von der Analysenkammer evakuieren und erlauben so einen Wechsel des zu verdampfenden Materials ohne Belüftung der gesamten Anlage. Die Zeitdauer für einen solchen Wechsel beträgt etwa zwei Stunden. Zwei getrennte Pumpstände [MUE96] sorgen für einen vollautomatischen Betrieb der Anlage.

Der Weg von der Erzeugung des Clusterstrahls bis zur Detektion ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

Zur Laserverdampfung eines Materials wird ein Nd-YAG-Laser gepulst auf die in der Clusterquelle rotierende stabförmige Probe fokussiert und es kommt zur Ausbildung eines Plasmas. Das Plasma wird in einem gepulsten Heliumgasstrahl abgekühlt und der Clusterbildungsprozess beginnt. Die so entstandenen Ionen werden

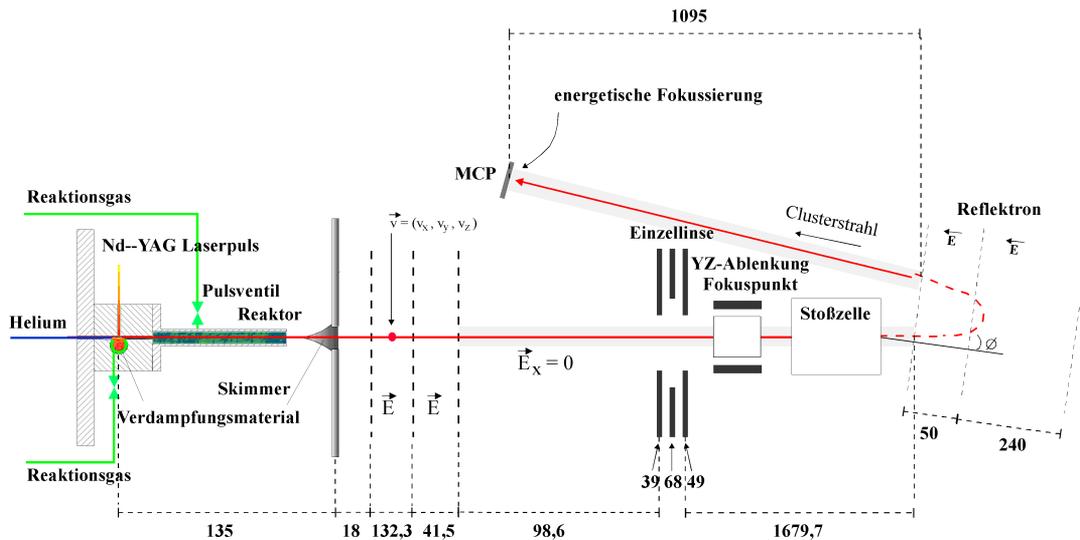


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau des Experiments von der Clustererzeugung bis zur Detektion durch einen MCP-Detektor. Die Bereiche, in denen keine Beschleunigung in  $x$ -Richtung erfolgt, sind grau unterlegt.

durch einen Skimmer kollimiert und erreichen den ersten Beschleunigungsbereich eines linearen Flugzeitmassenspektrometers mit der Geschwindigkeit des Heliumtreibgases. Diese beträgt ca.  $1000 \frac{m}{s}$  bei  $5 \text{ bar}$  Heliumdruck (Kapitel 2.7). Befindet sich die Ionenwolke im ersten Beschleunigungsbereich, so wird das lineare Flugzeitmassenspektrometer mittels eines elektronischen Schalters „Behlke Schalters“ auf wenige  $kV$  hochgepulst. Anschließend passieren die Ionen eine elektrostatische Linse, durchqueren eine Ablenkeinheit und die Massenseparationszelle. Diese erlaubt es, aus dem ankommenden Ionenpaket einen definierten Bereich herauszuschneiden und diesen zu untersuchen. Hierzu durchqueren die Ionen im Anschluß an die Massenseparation noch eine Stoßzelle, in welcher die Ionen mit verschiedenen Gasen stoßen können und zur Reaktion mit dem Gas beziehungsweise zur Fragmentation angeregt werden. Bevor die Ionen schließlich in einem Reflektoren reflektiert und mit einem Mikrokanalplattendetektor (MCP-Detektor) nachgewiesen werden, durchlaufen die Ionen noch einen Bereich, in welchem sie zukünftig mittels eines zweiten Lasers (TiSa-Laser) angeregt und die bei dem vorangehenden Stoßprozess gebildeten Produkte zur Fragmentation gebracht werden sollen. Um Clusterionen zu erzeugen, ist eine genaue Triggerung (Kapitel 2.7) der einzelnen Pulse (Nd-YAG Laserpuls, Treibgaspuls, Tofpuls) erforderlich. Die MCP-Signale werden mittels eines digitalen Speicheroszilloskops vom Typ „DSA601 A Tektronix“ erfasst und gemittelt.

## 2.2 Der Verdampfungslaser

Nachdem im Jahre 1960 der erste Festkörperlaser in Betrieb genommen wurde, wuchs die Zahl der verschiedenen Laserarten und mit ihnen die Zahl ihrer Anwendungen ständig an. Heute sind etwa zehntausend verschiedene Laserübergänge bekannt und die verschiedenen Lasertypen werden nach der Art des aktiven Mediums<sup>1</sup> und nach der Art der Anregung<sup>2</sup> charakterisiert. Im Verlauf der vorliegenden Arbeit wird ein blitzlampengepumpter Nd:Yag Festkörperlaser zur Verdampfung der verschiedenen Materialien verwendet. Ein zweiter Festkörperlaser (TiSa-Laser) zur laserinduzierten, wellenlängenspezifischen Fragmentation massenselektierter Clusterionen wird im Verlauf einer Diplomarbeit bereits aufgebaut.

### 2.2.1 Der Nd-YAG – Laser

Zur Materialverdampfung wird ein aktiv gütegeschalteter Nd-Yag-Laser ( $1064nm$ ) der Laserklasse IV verwendet. Dieser ist auf die Materialoberfläche fokussiert und wird gepulst im q-switch Betrieb verwendet. Die Pulsfrequenz liegt zwischen  $2Hz$  und maximal  $10Hz$ . Um eine gute Strahlqualität und eine im Fernfeld nahezu gaußförmige Intensitätsverteilung zu erzielen, wird ein instabiler Resonator benutzt. Die maximale Pulsenergie wurde zu  $20mJ$  bestimmt und entspricht ca. 1% der gesamten Pumpenergie (Abb. 2.4).

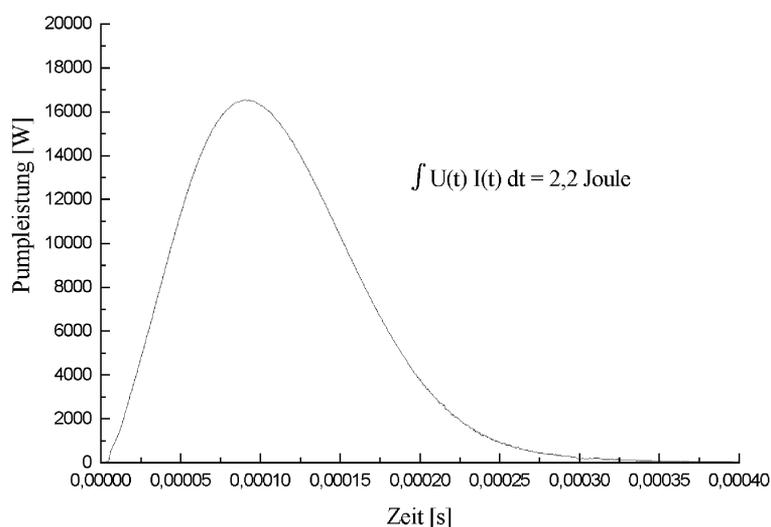


Abbildung 2.4: Pumpleistung des benutzten Verdampfungslasers

<sup>1</sup>Festkörperlaser, Flüssigkeitslaser, Plasmalaser, Gaslaser

<sup>2</sup>z.B. optisch gepumpte Laser, elektronenstrahlgepumpte Laser, Gasentladungslaser

Die Pulsform in Abhängigkeit von der Laserenergie, die zwischen  $5\text{mJ}$  und  $20\text{mJ}$  variiert werden kann, zeigt Abbildung 2.5. Die Pulsbreite liegt je nach Pulsenergie zwischen  $30\text{ns}$  und  $40\text{ns}$ .

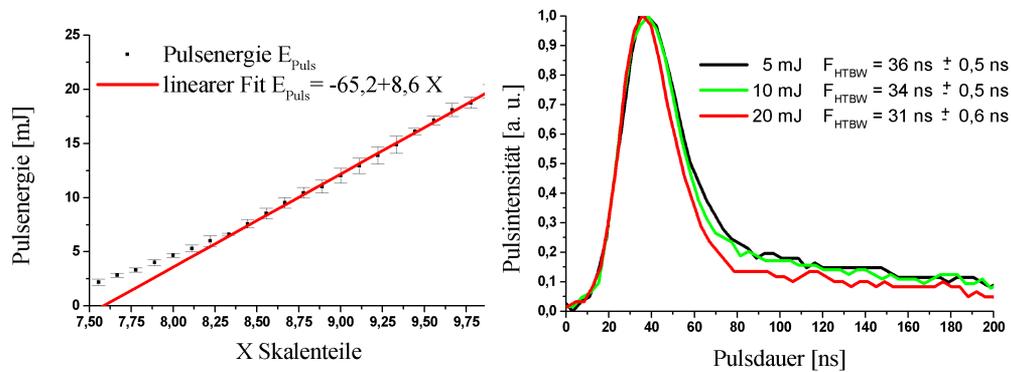


Abbildung 2.5: Gemessene Pulsform in Abhängigkeit von der Laserenergie

Hieraus ergeben sich bei einer Fokussierung des Strahldurchmessers auf  $50\mu\text{m}$  –  $100\mu\text{m}$  Leistungsdichten von  $10^9 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  bis zu  $10^{10} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ . Die Schwellenintensität  $I_P \approx 10^8 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  für ein laserinduziertes Plasma [FAU94] wird mit dem verwendeten Laser somit erreicht.

## 2.3 Clusterquelle

Die Clusterquelle (Abb. 2.6) besteht aus einem würfelförmigen Quellkörper mit  $2\text{cm}$  Kantenlänge und ist mit Bohrungen von  $2\text{mm}$  Durchmesser versehen.

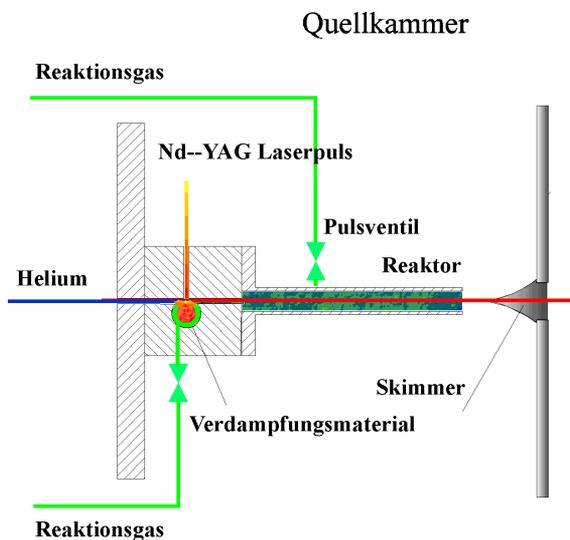


Abbildung 2.6: Schematischer Aufbau der Laserverdampfungsquelle

Durch eine dieser Bohrungen trifft das fokussierte Laserlicht des Nd-YAG Lasers senkrecht auf die Oberfläche des in dem Quellkörper rotierenden Materials. Das Material ist dabei auf einen drehbaren Stab aus V4A-Stahl aufgeschraubt, welcher über einen Motor und ein spezielles Feingewinde der Steigung  $0.35\text{mm}$  abwechselnd in die Quelle hinein und wieder herausgedreht wird. Ein Zyklus dauert dabei etwa zehn Minuten.

Anhand der Oberflächenbeschaffenheit des Stabes nach einer Messung lassen sich qualitative Aussagen über das Rotationsverhalten der Probe während der Messung gewinnen.

Die Probe wird verdampft und es kommt zur Bildung eines Plasmas innerhalb der Quelle. Das Plasma wird abgekühlt, indem durch die zweite Bohrung Helium senkrecht zum Laserpuls mit einem General-Valve-Ventil gepulst eingeleitet wird. Der Druck des Helium Treibgases kann dabei zwischen  $0,1$  und  $20\text{bar}$  variiert werden. Zusätzlich zum Treibgasventil sind noch zwei weitere General-Valve-Ventile an der Clusterquelle angebracht, die es erlauben, zu verschiedenen Zeitpunkten des Clusterbildungsprozesses weitere gasförmige Reaktanden anzubieten. Die Clusterbildung wird durch den gasförmigen Einlaß von Reaktanden in den Bereich der Plasmabildung beziehungsweise in den Bereich der Kondensation zu größeren Clustern unter-

schiedlich stark beeinflusst.

## 2.4 Flugzeitmassenspektrometer nach Wiley Mc Laren

Bei dem verwendeten Flugzeitmassenspektrometer (Abb. 2.7) nach Wiley Mc Laren liegen zwei Beschleunigungsbereiche sowie ein feldfreier Driftbereich vor.

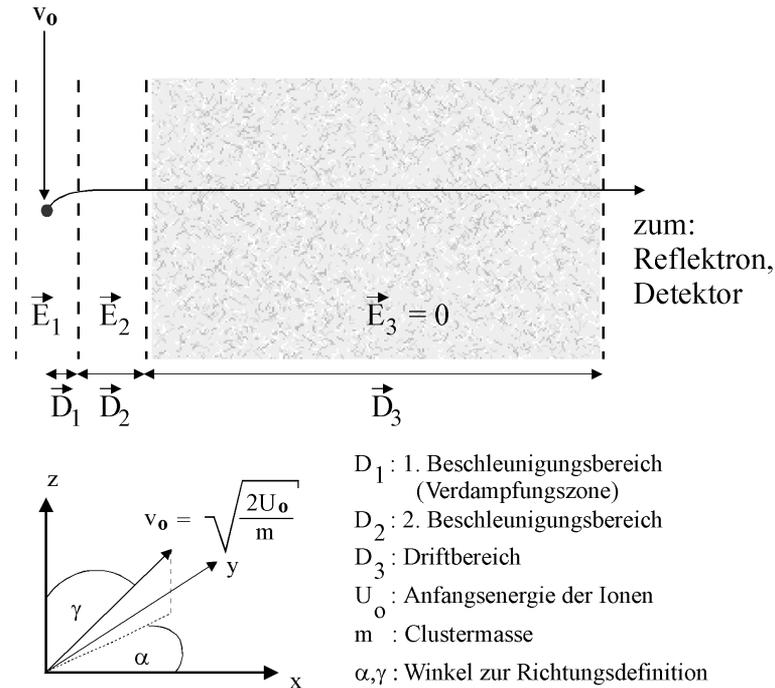


Abbildung 2.7: Schematischer Aufbau des Flugzeitmassenspektrometers

Die gesamte Flugzeit der Fragmente ergibt sich als Summe aus Flugzeit  $\tau_1$  und  $\tau_2$  im ersten und zweiten Beschleunigungsbereich, sowie der Flugzeit  $\tau_3$  in der Driftstrecke (Abb. 2.7):

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$$

Um die Flugzeiten in den einzelnen Bereichen zu bestimmen, geht man von der Feldstärke  $\vec{E}_i$ , der Wegstrecke  $\vec{D}_i$ , der Anfangsenergie  $U_0$  und der Flugrichtung, die durch die Winkel  $\alpha$  und  $\gamma$  bestimmt ist, der Teilchen vor Beginn des ersten Beschleunigungsbereiches aus.

Für die Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  in Flugrichtung gilt:

$$v_0 = \sqrt{\frac{2U_0}{m}} \quad ; m : \text{Ionenmasse}$$

Bei einer durch  $\alpha$  und  $\gamma$  bestimmten anfänglichen Flugrichtung gilt dann für die einzelnen Geschwindigkeitskomponenten:

$$v_{x_1} = \sin \gamma \cdot \cos \alpha \cdot \sqrt{\frac{2U_o}{m}}, \quad v_y = \sin \gamma \cdot \sin \alpha \cdot \sqrt{\frac{2U_o}{m}}, \quad v_z = \cos \gamma \cdot \sqrt{\frac{2U_o}{m}}$$

Da die Beschleunigungsfelder in x-Richtung liegen, bleiben  $v_y$  und  $v_z$  konstant und für die Flugzeiten in den einzelnen Teilbereichen gilt die Beziehung:

$$\begin{aligned} D_i &= v_{x_i} \cdot \tau_i + \frac{1}{2} \frac{qE_i}{m} \cdot \tau_i^2 & q : \text{Ladung} \\ \Rightarrow \tau_i &= \frac{-v_{x_i} \pm \sqrt{v_{x_i}^2 + 2\frac{qE_i D_i}{m}}}{\frac{qE_i}{m}} \end{aligned} \quad (2.1)$$

In Gleichung (2.1) ist jedoch nur die Lösung, bei welcher der zweite Summand addiert wird, physikalisch sinnvoll.

Für die Geschwindigkeiten in x-Richtung zu Beginn der anderen Bereiche gilt:

$$v_{x_{i+1}} = v_{x_i} + \frac{qE_i}{m} \tau_i$$

Für die Gesamtflugzeit  $\tau = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$  ergibt sich dann folgende Beziehung:

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{\sqrt{2m}}{qE_1} \left( -\sin \gamma \cos \alpha \sqrt{U_o} + \sqrt{\sin^2 \gamma \cos^2 \alpha U_o + qE_1 D_1} \right) \\ &+ \frac{\sqrt{2m}}{qE_2} \left( -\sqrt{\sin^2 \gamma \cos^2 \alpha U_o + qE_1 D_1} + \sqrt{\sin^2 \gamma \cos^2 \alpha U_o + qE_1 D_1 + qE_2 D_2} \right) \\ &+ \sqrt{\frac{m}{2(\sin^2 \gamma \cos^2 \alpha U_o + qE_1 D_1 + qE_2 D_2)}} \cdot D_3 \end{aligned} \quad (2.2)$$

Für  $U_o = 0$  vereinfacht sich Gleichung (2.2) zu:

$$\tau = \sqrt{\frac{2m}{q}} \left( \left( \frac{1}{E_1} - \frac{1}{E_2} \right) \sqrt{E_1 D_1} + \frac{1}{E_2} \sqrt{k} + \sqrt{\frac{1}{4k}} D_3 \right) \quad (2.3)$$

Dabei ist  $k = E_1 D_1 + E_2 D_2$ .

In diesem Fall ist die Flugzeit proportional zu  $\sqrt{\frac{m}{q}}$ .

Abbildung (2.8) zeigt ein typisches Kohlenstoffclusterspektrum. Dargestellt ist die Ionenflugzeit über dem Wert  $\sqrt{\frac{m}{q}}$ .

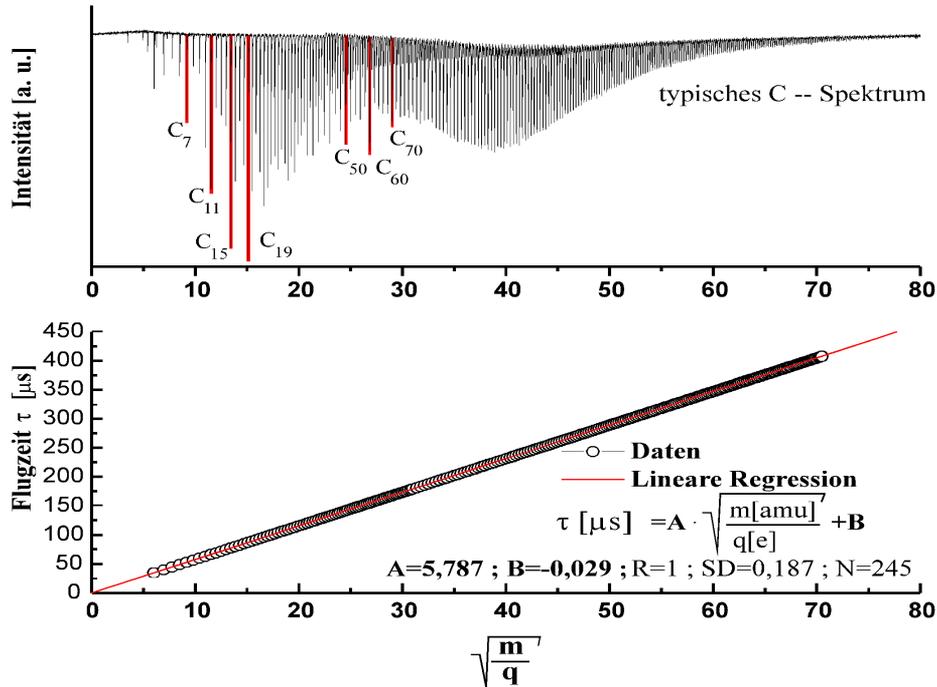


Abbildung 2.8: Proportionalität  $\tau \sim \sqrt{\frac{m}{q}}$  an einem typischen C-Spektrum

Die Flugzeit der Ionen ist von ihrem Startpunkt im ersten Beschleunigungsbereich abhängig.

Um die Flugzeit der Ionen mit unterschiedlichen Startpunkten  $\tau(D_1 + \Delta x)$  theoretisch zu beschreiben, entwickelt man die Flugzeitfunktion in eine Taylorreihe um  $D_1$ :

$$\tau(D_1 + \Delta x) = \sum_{k=0}^{\infty} \left( \frac{\partial^k \tau(D_1)}{\partial D_1^k} \right) (\Delta x)^k \quad (2.4)$$

Die Entwicklungskoeffizienten in Gleichung (2.4) bestimmen dabei den Flugzeitunterschied gleicher Ionen mit unterschiedlichen Startpunkten, d.h. die Güte der Flugzeitfokussierung hängt von der Zahl der verschwindenden Entwicklungskoeffizienten ab.

Ist  $\left( \frac{\partial \tau(D_1)}{\partial D_1} \right) = 0$ , so spricht man vom Ortsfokus erster und ist zusätzlich  $\left( \frac{\partial^2 \tau(D_1)}{\partial D_1^2} \right) = 0$  vom Ortsfokus zweiter Ordnung. Abbildung 2.9 zeigt qualitativ die Verzerrung und Fokussierung gleicher Ionen mit einer kugelförmigen Startortverteilung im Flugzeitmassenspektrometer. Die unterschiedlich lange Aufenthaltsdauer der Ionen in den

Beschleunigungsbereichen ist die Ursache für die beobachtete zeitliche Fokussierung der Ionen am Ortsfokus  $S_F$ :

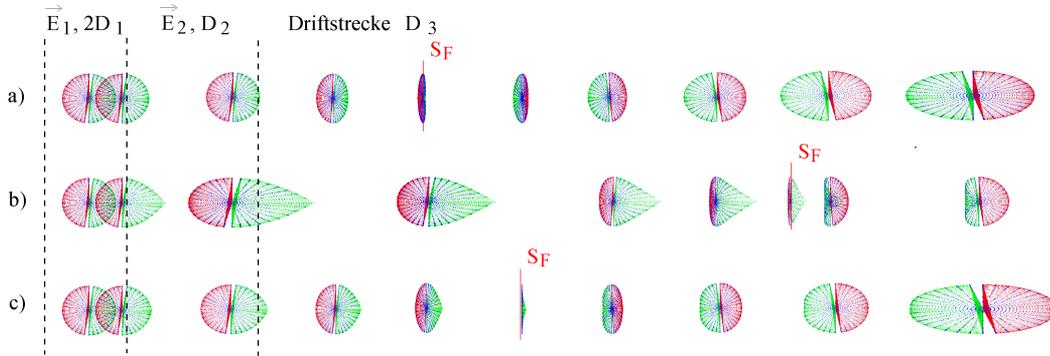


Abbildung 2.9: Bewegung von Teilchen mit gleichem Wert  $\sqrt{\frac{m}{q}}$  aber mit unterschiedlichen Startorten im Flugzeitmassenspektrometer. Ausgehend von einer kugelförmigen Startortverteilung wurde die räumliche Verzerrung der Ionenwolke im Flugzeitmassenspektrometer berechnet und qualitativ dargestellt. Die Ionen, die länger beschleunigt werden, überholen irgendwann die anderen Ionen, was zu einer örtlichen Fokussierung führt. Die Form der Ionenwolke am Ortsfokus erster Ordnung für das einstufige Spektrometer, d.h.  $\vec{E}_1 = \vec{E}_2$  ( a ) und das zweistufige Spektrometer ( b ) sowie die Form am Ortsfokus zweiter Ordnung beim zweistufigen Spektrometer ( c ) sind eingezeichnet. Es zeigt sich, daß eine Ortsfokussierung zweiter Ordnung sehr scharf ist und die Ortsverteilung der Ionen jenseits dieses Fokuspunktes rasch expandiert.

Mit Gleichung (2.3) ergeben sich die folgenden Fokussierungsbedingungen:

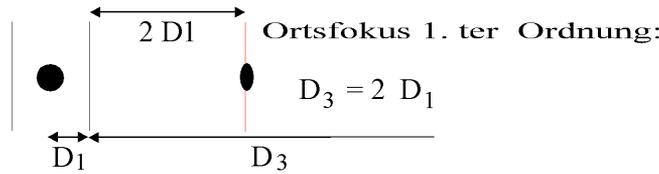
$$\frac{\partial \tau(D_1)}{\partial D_1} = 0 \Leftrightarrow D_3 = 2 \cdot \left( \left( 1 - \frac{E_1}{E_2} \right) \sqrt{1 + \frac{E_2 D_2}{E_1 D_1}} D_1 + \frac{E_1}{E_2} D_1 + D_2 \right) \quad (2.5)$$

$$\frac{\partial^2 \tau(D_1)}{\partial D_1^2} = 0 \Leftrightarrow D_3 = \frac{2}{3} \cdot \left( \left( 1 - \frac{E_1}{E_2} \right) \sqrt{1 + \frac{E_2 D_2}{E_1 D_1}}^5 D_1 + \frac{E_1}{E_2} D_1 + D_2 \right) \quad (2.6)$$

Für  $E_1 = E_2$  gehen die Fokussierungsgleichungen in die Gleichungen für eine einstufige Beschleunigungseinheit mit  $\bar{D} = D_1 + D_2$  als Beschleunigungsbereich über. Abbildung 2.10 zeigt die wichtigsten Ergebnisse. Bei einer einstufigen Beschleunigungsanordnung gibt es nur einen Ortsfokus erster Ordnung, da nach Gleichung

(2.5), (2.6)  $D_3 = 2\bar{D}$  und  $D_3 = \frac{2}{3}\bar{D}$  für  $\bar{D} \ll 0$  nicht gleichzeitig erfüllbar sind. Der Ortsfokus erster Ordnung ist zudem fest und nur von der Spektrometergeometrie abhängig. Bei Spektrometern mit zwei Beschleunigungsbereichen dagegen gibt es sowohl einen Ortsfokus erster als auch einen zweiter Ordnung. Der Ortsfokus erster Ordnung ist nach Gleichung (2.5) variabel und hängt vom Verhältnis  $\frac{E_1}{E_2}$  der Felder in den Beschleunigungsbereichen ab. So läßt sich für jede Spektrometergeometrie ein Ortsfokus erster Ordnung erreichen. Es gibt jedoch auch genau einen Ortsfokus zweiter Ordnung.

**Spektrometer mit einem Beschleunigungsbereich  $E_1$  :**



**Spektrometer mit zwei Beschleunigungsbereichen  $E_1, E_2$  :**

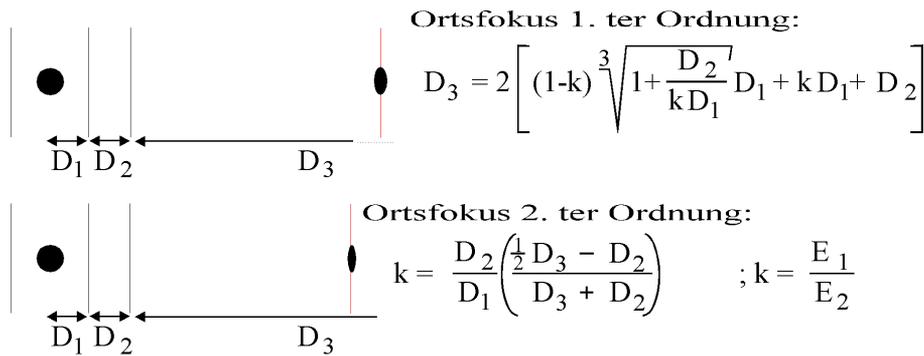


Abbildung 2.10: Ortsfoki ein- und mehrstufiger Spektrometer

Im Fall eines Ortsfokus zweiter Ordnung müssen beide Gleichungen erfüllt sein und man erhält folgende Bedingungen:

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{D_2}{D_1} \left( \frac{\frac{1}{2}D_3 - D_2}{D_3 + D_2} \right) \quad \Leftrightarrow \quad \frac{U_1}{U_2} = \frac{D_3 - 2D_2}{2D_3 + 2D_2} \quad (2.7)$$

$$D_1 = \frac{D_3 - \frac{3D_2D_3}{D_3+D_2}}{2\sqrt{\frac{3D_3}{D_3-2D_2}}} + \frac{1}{2}D_2 \left( \frac{D_3 - 2D_2}{D_3 + D_2} \right)$$

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{U_1}{U_2} \left( 1 + \frac{1}{\frac{D_2}{D_3} \cdot \sqrt[3]{\frac{3}{1-2\frac{D_2}{D_3}}}} \right) \quad (2.8)$$

In Abbildung 2.11 ist das Verhältnis der Beschleunigungsspannungen und das

Verhältnis  $\frac{D_1}{D_2}$  bei einer Ortsfokussierung zweiter Ordnung (Glg. (2.7), (2.8)), gegen das Verhältnis  $\frac{D_2}{D_3}$  aufgetragen. Der Grenzfall eines Spektrometers mit nur einer Beschleunigungsstrecke ist eingezeichnet. In diesem Fall gibt es keinen Ortsfokus zweiter Ordnung und der Ortsfokus erster Ordnung wird erreicht, wenn das Verhältnis aus Beschleunigungsstrecke und Driftstrecke den Wert  $\frac{1}{2}$  annimmt.

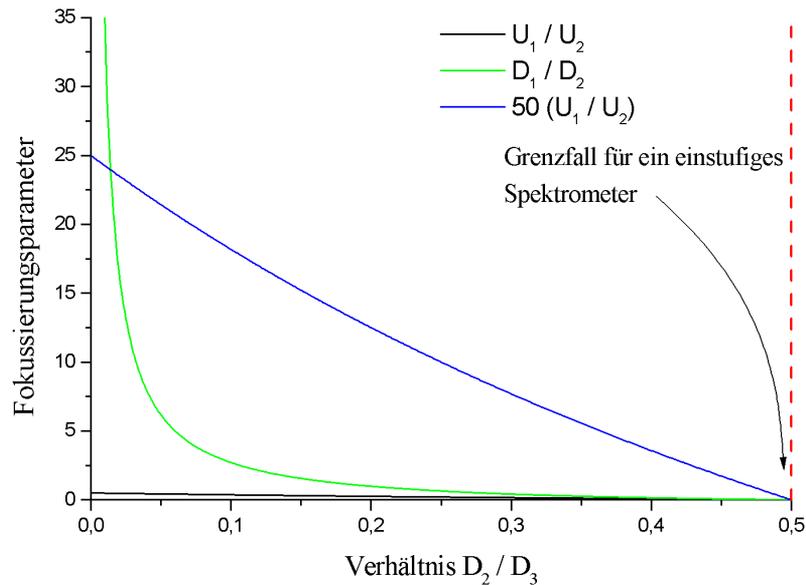


Abbildung 2.11: Parameter für die Ortsfokussierung zweiter Ordnung

Am Ortsfokus zweiter Ordnung treffen Ionen mit gleichem Masse–Ladungs–Verhältnis jedoch unterschiedlichem Startort  $D_1 + \Delta x$  zur in erster bzw. zweiter Ordnung gleichen Zeit ein. Aufgrund der Startortunterschiede besitzen diese Ionen jedoch im Ortsfokus unterschiedliche Energien. Um noch längere Driftstrecken ohne eine weitere Flugzeitverbreiterung der Ionen aufgrund ihrer unterschiedlichen Energien zu ermöglichen, wird der experimentelle Aufbau durch ein Reflekttron ergänzt, das der Energiefokussierung von Ionen mit gleichem Masse–Ladungs–Verhältnis dient.

## 2.5 Reflekttron

Wie in Kapitel 2.4 beschrieben, kann die Flugzeitverbreiterung von Ionen gleichen Masse–Ladungs–Verhältnisses am sogenannten Ortsfokus minimiert werden. An diesem Punkt besitzen diese Ionen entsprechend einem Ortsfokus erster oder zweiter

Ordnung in erster oder zweiter Ordnung gleiche Flugzeit. Die Ionen besitzen aber an diesem Punkt eine unterschiedliche Energie. Um längere Driftrecken bei dennoch guter Auflösung zu ermöglichen, muß die Flugzeitverbreiterung der Ionen aufgrund dieser Energieverbreiterung minimiert werden. In unserem Fall geschieht dies mit einem zweistufigen Reflektron (Abb. 2.12). Im ersten Bereich werden die Ionen stark abgebremst und im zweiten Bereich dann weich reflektiert. Dabei brauchen die Ionen mit höherer kinetischer Energie länger, d.h. sie dringen tiefer ins Reflektron ein als niederenergetische Ionen. Damit wird es möglich, durch geeignete Wahl der Reflexionsfelder die Flugzeitunterschiede im Driftbereich aufgrund der Energieverschmierung am Ortsfokus zu kompensieren. Ionen mit gleichem Masse–Ladungs–Verhältnis erreichen den Detektor auch für lange Driftstrecken zur selben Zeit. Abbildung 2.12 zeigt eine Skizze der verwendeten Reflektronanordnung.

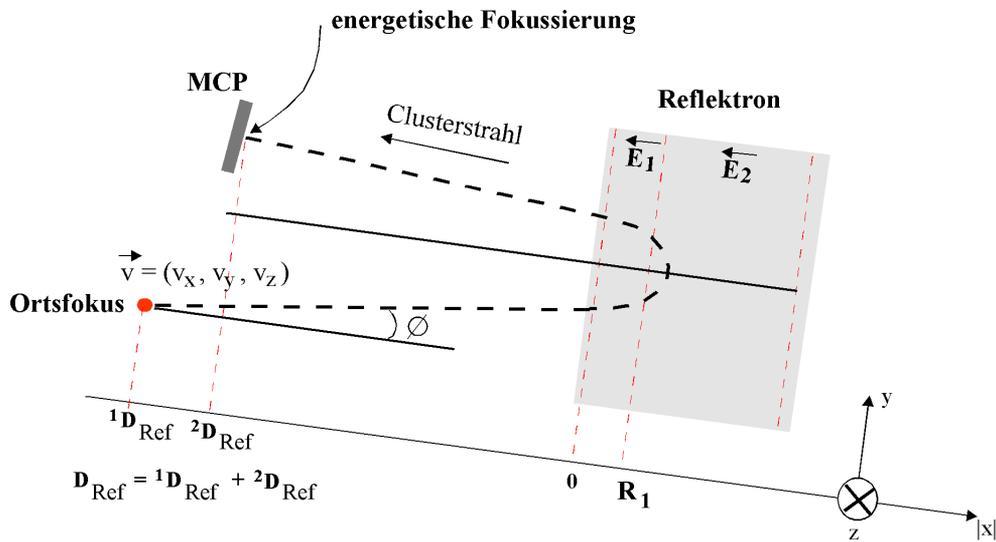


Abbildung 2.12: Reflektronanordnung zur Energiefokussierung

Am Ortsfokus besitzen die Ionen eine Geschwindigkeit  $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$  mit einer Geschwindigkeitskomponente  $v_x$  in Richtung der Reflektronachse. Die Ionen treten unter einem Winkel  $\phi$  ins Reflektron ein. Die Gesamtflugzeit der Ionen vom Ortsfokus zum Detektor  $\tau_{Refges.}$  setzt sich aus der Flugzeit in den Driftbereichen  $\tau_{D_{Ref}}$  und der Flugzeit im Reflektron  $\tau_{Reflektron}$  zusammen:

$$\tau_{Refges.} = \tau_{D_{Ref}} + \tau_{Reflektron} \quad (2.9)$$

Dabei gilt für die Flugzeit in den Driftbereichen:

$$\tau_{D_{Ref}} = \frac{D_{Ref}}{v_x} \quad (2.10)$$

und für die Flugzeit im Reflektron gemäß Gleichung (2.1):

$$\tau_{\text{Reflektron}} = 2 \cdot \left( \frac{-v_x + \sqrt{v_x^2 + 2 \frac{E_1 q}{m} R_1}}{\frac{E_1 q}{m}} \right) + 2 \cdot \left( \frac{m}{E_2 q} \sqrt{v_x^2 + 2 \frac{E_1 q}{m} R_1} \right) \quad (2.11)$$

Die Gesamtflugzeit  $\tau_{\text{Refges}}$  läßt sich dann wie folgt ausdrücken:

$$\tau_{\text{Refges}} = \frac{D_{\text{Ref}}}{v_x} - \frac{2mv_x}{E_1 q} + \frac{2m}{E_1 q} \sqrt{v_x^2 + 2 \frac{E_1 q}{m} R_1} \left( 1 - \frac{E_1}{E_2} \right) \quad (2.12)$$

Wie beim zweistufigen linearen ToF bezüglich der unterschiedlichen Ionenstartpunkte ist auch hier eine Flugzeitfokussierung möglich. Da diesmal die Fokussierung auf die unterschiedliche Anfangsgeschwindigkeit beziehungsweise Energie am Ortsfokus erfolgt, spricht man von einer energetischen Fokussierung erster beziehungsweise zweiter Ordnung der Ionen.

Man erhält dabei folgende Fokussierungsbedingungen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tau_{\text{Refges}}}{\partial v_x} = 0 &\Leftrightarrow D_{\text{Ref}} = \frac{4E_x}{E_1 q} + \frac{4E_x}{E_1 q} \left( 1 - \frac{E_1}{E_2} \right) \sqrt{\frac{E_x}{E_x + E_1 q R_1}} \\ \frac{\partial^2 \tau_{\text{Refges}}}{\partial v_x^2} = 0 &\Leftrightarrow D_{\text{Ref}} = -\frac{2E_x}{E_1 q} \left( 1 - \frac{E_1}{E_2} \right) \left( \sqrt{\frac{E_x}{E_x + E_1 q R_1}}^3 - \sqrt{\frac{E_x}{E_x + E_1 q R_1}} \right) \end{aligned}$$

Dabei bezeichnen  $q$  die Ladung,  $E_1, E_2$  die Feldstärken in den Beschleunigungsbereichen und  $E_x$  die kinetische Energie der Ionen in Richtung der Reflektronachse. Im Fall einer Energiefokussierung zweiter Ordnung müssen beide Bedingungen erfüllt sein und es ergibt sich:

$$\frac{E_1}{E_2} = 1 - \frac{2}{3 \sqrt{\frac{3}{1-4 \frac{R_1}{D_{\text{Ref}}}}} - \sqrt{\frac{3}{1-4 \frac{R_1}{D_{\text{Ref}}}}}}^3} \quad (2.13)$$

$$D_{\text{Ref}} = \frac{-2R_1}{1 + \frac{3E_1 q R_1}{2E_x}} \Rightarrow E_1 = \frac{U_1}{R_1} = -\frac{1}{R_1} \frac{2E_x}{3q} \left( 1 + 2 \frac{R_1}{D} \right) \quad (2.14)$$

## 2.6 Massenseparationseinheit und Stoßzelle

Die Massenseparationseinheit besteht aus zwei gegenüberliegenden Metallplatten, an die ein Potential von typischerweise wenigen hundert Volt angelegt wird, so daß alle Cluster aus dem Strahlengang abgelenkt werden. Zu einem definierten Zeitpunkt wird das Ablenkpotential aufgehoben und dadurch einer definierten Clustersorte das

Passieren der restlichen Ionenoptik ermöglicht. Zur Pulsung dieses Potentials wird ein Behlke-Schalter verwendet.

An die Massenselektion schließt sich eine zylindrische Stoßkammer mit einem Durchmesser von  $10\text{cm}$  und einer Länge von  $10\text{cm}$  an. Sie besitzt ein Volumen von  $800\text{cm}^3$  und besitzt auf ihrer Mittelachse Ein- und Austrittsöffnungen von  $10\text{mm}$  Durchmesser für die Ionen. Senkrecht zur Mittelachse wird über ein General-Valve-Ventil das Stoßgas gepulst oder kontinuierlich eingelassen.

## 2.7 Triggerung und Meßparameter

Der wohl entscheidendste Faktor einer Messung ist die richtige zeitliche Triggerung der einzelnen Laser-, Gas- und Spannungspulse. Die Frequenz für einen Meßzyklus wird dabei von einem Pulse Generator vorgegeben. Sie liegt bei den durchgeführten Messungen zwischen  $2\text{Hz}$  und  $10\text{Hz}$ . Diese  $52\text{ms}$  langen, einen Meßzyklus startenden Pulse triggern den Treibgaspuls. Aufgrund der endlichen Entfernung von Ventil zu Laserfokus auf der Staboberfläche und der Trägheit des Ventils selbst, liegt der Triggerpuls für das Treibgasventil zeitlich vor dem Triggerpuls des Lasers. Rein experimentell erfolgt der Laserpuls dagegen zeitlich unmittelbar vor dem Treibgaspuls. Die Abhängigkeit der übrigen Triggerpulse vom Triggerpuls des Treibgaspulses zeigt Abbildung 2.13.

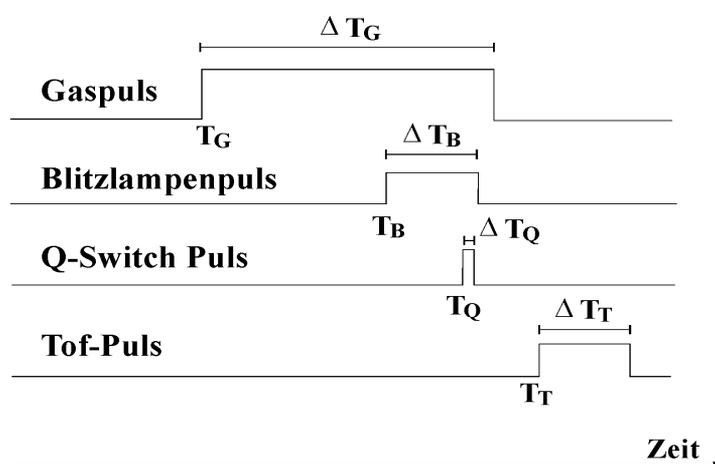


Abbildung 2.13: Triggerdiagramm

Aus der Verzögerungszeit zwischen Laserpuls und ToF-Puls und der Entfernung vom Laserfokus auf dem Stab zum ToF läßt sich die Geschwindigkeit, mit der die Ionen das ToF erreichen, berechnen. In Abbildung 2.14 ist die Geschwindigkeit der Ionen

in Abhängigkeit vom Heliumdruck dargestellt.

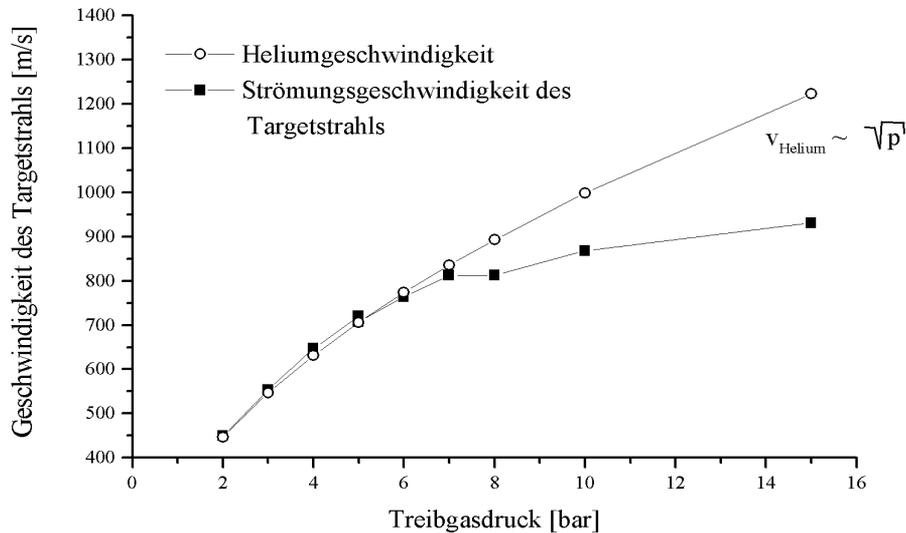


Abbildung 2.14: Geschwindigkeit der Teilchen im He-Gasstrom

ToF-Spannung (gepulst)	$2700 \pm 10 \text{ V}$	
Reflektronspannung (vorne)	$1806 \pm 10 \text{ V}$	
Reflektronspannung (hinten)	$3684 \pm 10 \text{ V}$	
MCP-Spannung	$2000 \pm 10 \text{ V}$	
Treibgasdruck Helium	0.5 – 20 bar	
Laserintensität	70 – 100%	
Einzellinsenspannung	$2000 \pm 10 \text{ V}$	
Trigger Treibgas $T_G$	$40 \text{ ms} < T_G < 50 \text{ ms}$	$800 \mu\text{s} < \Delta T_G < 1200 \mu\text{s}$
Trigger Blitzlampe $T_B$	$600 \mu\text{s} < (T_B - T_G) < 1200 \mu\text{s}$	$120 \mu\text{s} < \Delta T_B < 160 \mu\text{s}$
Trigger Q-Switch $T_Q$	$100 \mu\text{s} < (T_Q - T_B) < 120 \mu\text{s}$	$\Delta T_Q \approx 20 \mu\text{s}$
Trigger ToF $T_T$	$200 \mu\text{s} < (T_T - T_Q) < 270 \mu\text{s}$	$10 \mu\text{s} < \Delta T_T < 20 \mu\text{s}$

Tabelle 2.1: Typische Meßparameter

Tabelle 2.1 zeigt eine Zusammenstellung der Variation der Parameter bei den im Verlauf dieser Arbeit durchgeführten Messungen. Die angegebenen Meßparameter sollten für andere Verdampfungstargets als grobe Richtwerte betrachtet werden und erlauben keinesfalls den Verzicht einer targetspezifischen Optimierung.

# Kapitel 3

## Messung und Auswertung

### 3.1 Einfluß der Isotopenverteilung

Jedes chemische Element wird durch die Anzahl der Protonen und Neutronen in seinem Kern charakterisiert. Isotopenreine Elemente besitzen genau eine definierte Anzahl Neutronen in ihrem Kern und nur 20 der natürlich vorkommenden Elemente (z.B. H, F, Na, Al, P, J) sind solche sogenannten „Reinelemente“. Bei massenspektroskopischen Untersuchungen müssen die Isotopeneffekte berücksichtigt werden, um eine genaue Massenskalierung zu erreichen. Mit zunehmender Clustergröße lassen sich die Isotope immer schlechter trennen und die Peakbreite der Cluster wächst an. Gleichzeitig verschiebt sich das Peakmaximum der Verteilung einer Clustermasse zunehmend zu größeren Massen hin. Elemente mit vielen Isotopen (z.B. Mo) sind durch eine schnell „ausschmierende“ Clusterverteilung gekennzeichnet. Selbst wenn es je nach Elementmasse und Auflösungsvermögen noch möglich ist, die einzelnen Peaks zu trennen, so gibt es viele zur selben Clustermasse führende Isotopenkombinationen. Abbildung 3.1 zeigt die Isotopenverteilung der Elemente C und Mo und ihren Einfluß auf die Verteilung größerer Cluster. Die theoretisch zu erwartende Isotopenverteilung einer Clustergröße für zweiisotopige Gemische läßt sich nach

$$P = \binom{n}{k} (p_A)^k \cdot (p_B)^{(n-k)}$$

$n$ :	Atomanzahl
$k$ :	Anzahl der Isotope der Sorte A
$p_A, p_B$ :	Isotopenhäufigkeit
$P$ :	Häufigkeit einer Molekülmasse

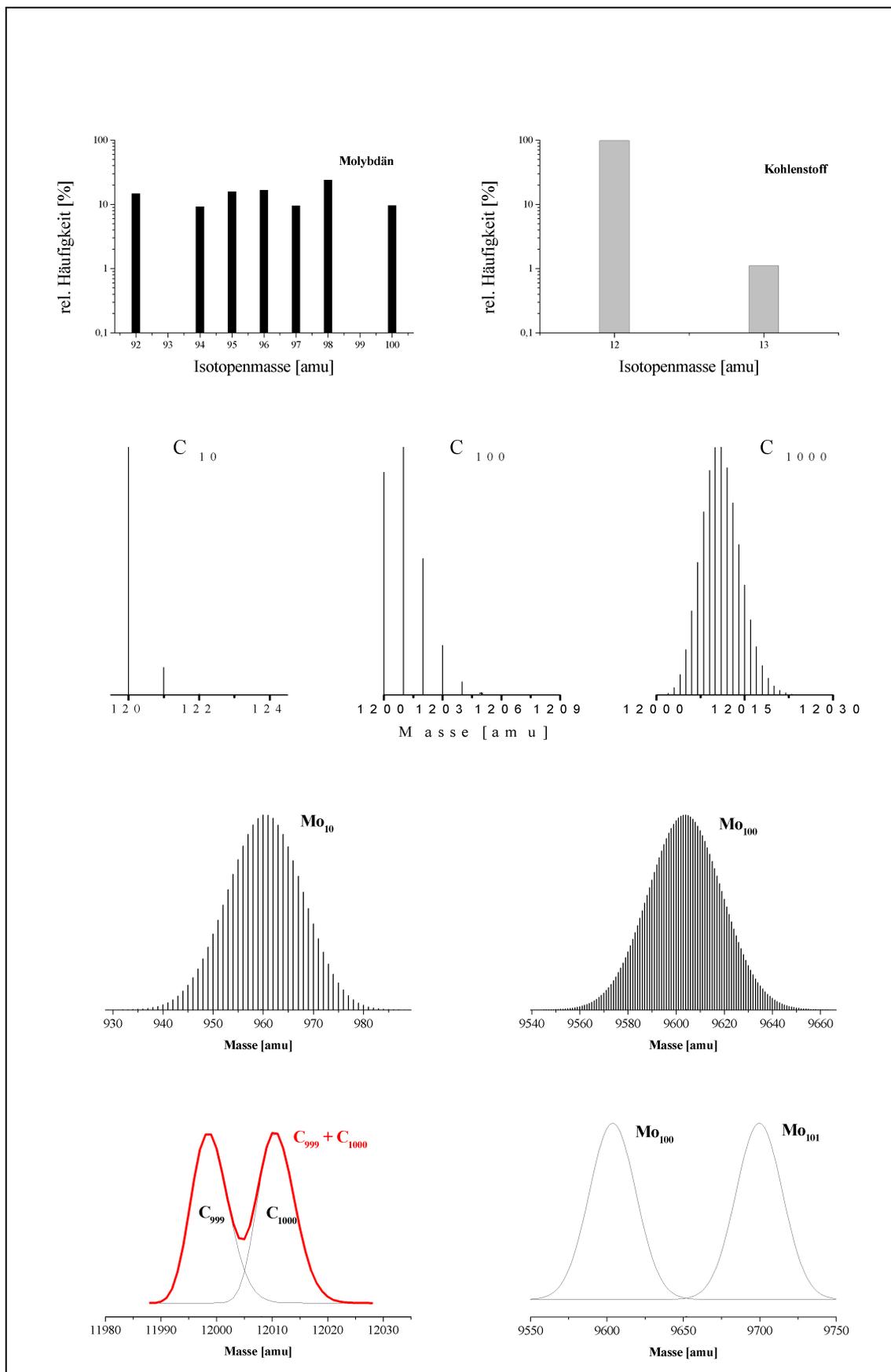


Abbildung 3.1: Einfluß der Isotopenverteilung auf die Clusterverteilung am Beispiel von Kohlenstoff und Molybdän

berechnen. Ein Vergleich der theoretisch erwarteten Verteilung für  $C_{60}$  mit der experimentell gemessenen Verteilung (Abb. 3.2) zeigt, daß durch die Anlagerung von in der Apparatur befindlichen Restgasbestandteilen (Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff) Intensitätsabweichungen auftreten.

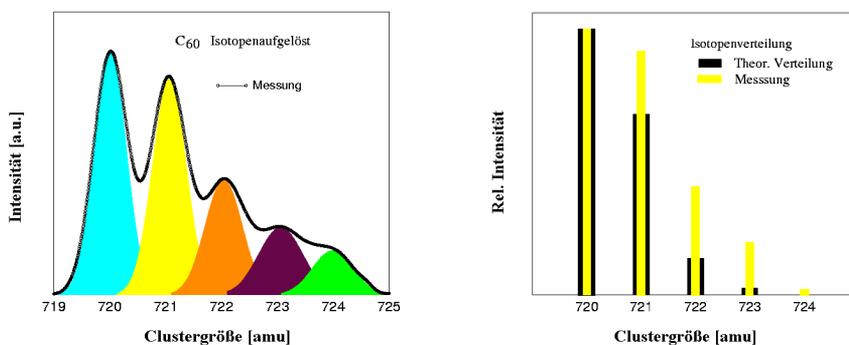


Abbildung 3.2: Isotopenverteilung des  $C_{60}$ . Ein Vergleich der gemessenen Verteilung mit der theoretischen zeigt Intensitätsabweichungen, die auf Restgasanlagerungen zurückzuführen sind.

### 3.1.1 Bestimmung der Spektrometerauflösung aus der Isotopenverteilung

Das Massenaufklärungsvermögen  $R$  eines Spektrometers, d.h. die Fähigkeit zwei Massen getrennt zu messen, ist wie folgt definiert:

$$R = M \cdot \frac{\Delta M}{FWHM(M)} \quad \begin{array}{l} \Delta M \quad : \text{Abstand der Peaks} \\ FWHM(M) \quad : \text{Peakhalbwertsbreite} \end{array}$$

Das Auflösungsvermögen ist also eine massenabhängige Größe und wird aus Abbildung 3.2 (Kapitel 3.1) zu

$$R_{C_{60}} \approx 700$$

bestimmt.

## 3.2 Clusterverteilung und Meßparameter

Bei der Erzeugung von Clustern spielen die experimentellen Parameter eine entscheidende Rolle. Sie bestimmen die beobachteten strukturellen Häufigkeiten der Cluster

und damit die Form des gemessenen Clusterspektrums. Anders als bei Metallen, wo man im wesentlichen eine einzige Verteilung beobachtet, wird der Einfluß der experimentellen Parameter besonders im Fall von Kohlenstoff oder auch Silizium deutlich. Die unterschiedlichen Stabilitäten der einzelnen Verteilungen ermöglichen es, sich bereits bei der Clustererzeugung auf einen relativ großen Bereich zu konzentrieren. Tabelle 3.1 zeigt qualitativ die Bedeutung, welche den Versuchsparametern bei der Clustererzeugung zukommt.

hoher Einfluß	geringer Einfluß	kein Einfluß
Treibgasdruck Laserintensität Timing	Rotationsgeschwindigkeit des Stabes	Potentialschwankungen

Tabelle 3.1: Einfluß der Versuchsparameter auf die Clustererzeugung

Während Potentialschwankungen keinen direkten Einfluß auf die Erzeugung der Cluster, sondern lediglich auf deren Nachweis<sup>1</sup> haben, spiegelt sich das Rotationsverhalten im Clusterspektrum wieder. Die Rotationsachse und die Rotationsgeschwindigkeit bestimmen das Rotationsverhalten. Apparativ bedingt stimmt die tatsächliche Rotationsachse nicht mit der Stabachse überein, d.h. der Abstand vom Auftreffpunkt des Verdampfungslasers auf der Staboberfläche und dem Kreuzungspunkt des Dampfstrahls mit dem Treibgasstrahl variiert periodisch um einen Beitrag  $\Delta_1 s$ . Bei nicht rotierendem Stab kommt mit zunehmender Kratertiefe auf der Staboberfläche ein Beitrag  $\Delta_2 s$  hinzu. Ist  $v_{\parallel}$  die Ausströmgeschwindigkeit des verdampften Materials entgegen der Einstrahlungsrichtung des Laserlichts, so muß das Timing zwischen Treibgaspuls und Laserpuls um  $\Delta t = \frac{\Delta_1 s + \Delta_2 s}{v_{\parallel}}$  korrigiert werden. Erfolgt diese Korrektur nicht, so führt der Beitrag  $\Delta_1 s$  zu einer periodischen Intensitätsschwankung im Clusterspektrum und  $\Delta_2 s$  zu einer kontinuierlichen Intensitätsabnahme im Spektrum, d.h. zum Übergang von großen Clustern zu kleineren bis hin zum Verschwinden der Verteilung [KNO92].

Die bei der Clusterbildung wichtigsten Parameter sind der Treibgasdruck, die Laserintensität und das Timing zwischen Treibgaspuls und Laserpuls  $\Delta t_{G \sim Q}$  sowie zwischen Laserpuls und Tofpuls  $\Delta t_{Q \sim T}$ . Während durch Variation von  $\Delta t_{G \sim Q}$  direkt die Bildung von Clustern verschiedener Massenbereiche beeinflusst werden kann, erlaubt  $\Delta t_{Q \sim T}$  die Selektion eines Massenbereiches aus dem kompletten Clusterspektrum. Der Grund hierfür sind die Flugzeitunterschiede zwischen großen und kleinen Clustern, die sich aufgrund der Trägheit der Teilchen auf der Flugstrecke zwischen Quelle und Beschleunigungsfeld ausbilden.

<sup>1</sup>Die Auflösung des Spektrometers wird durch die Wahl der Spannungen bestimmt.

Mit steigendem Treibgasdruck nimmt die Stoßhäufigkeit zwischen den Treibgasatomen und den Clusterionen zu und sie geben ihre innere Energie an die Treibgasatome ab. Ist der Treibgasdruck zu groß, so kommt es zur stoßinduzierten Fragmentation der angeregten Clusterionen. Einzelne Bereiche des Clusterspektrums (z.B. die Fullerene) besitzen also ein Maximum in ihrer Intensitäts–Druck–Abhängigkeitskurve. Eine analoge Abhängigkeit besteht auch zwischen der Clusterintensität und der Laserintensität. Ist die zur Erzeugung der Cluster benötigte, aus unseren experimentellen Daten ermittelte Lasermindestenergie von ca.  $5 \frac{mJ}{Puls}$  erst einmal aufgebracht, so erhöht sich die innere Energie der Cluster mit steigender Laserenergie. Je nach Struktur und Stabilität fragmentieren die Cluster dann wieder und der Schwerpunkt der Clusterverteilung verlagert sich zu kleineren Clustern hin.

### 3.3 Überlappungsgrad der Clusterverteilungen

Bei der Aufnahme der Clusterspektren treten abhängig von der Spektrometerauflösung Überlappungen der einzelnen Clusterpeaks untereinander auf. Diese Überlappungen werden durch das Wachstum der Peakbreite mit zunehmender Molekülmasse verursacht. Für isotopenreiche Materialien wird dieses Wachstum noch verstärkt. Die Intensitäten  $I_x(m)$  der einzelnen Clusterlinien lassen sich in guter Näherung als Gausskurven beschreiben (Abb. 3.3).

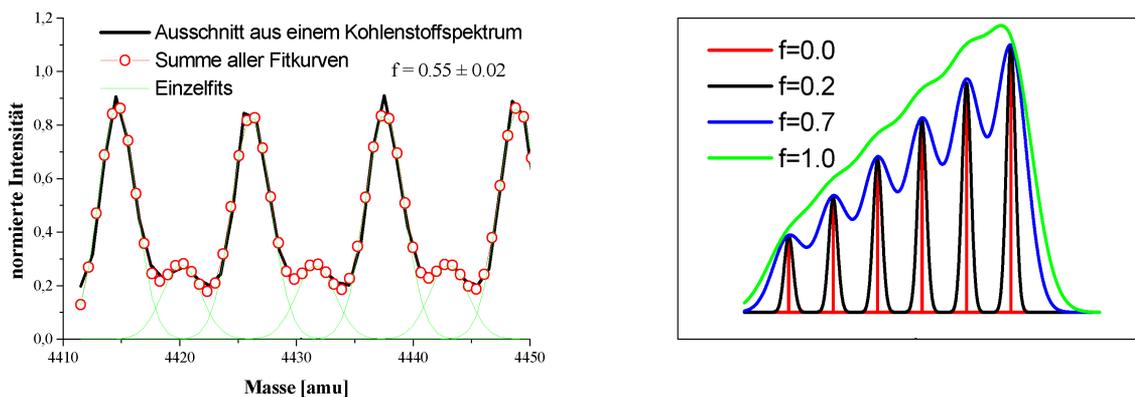


Abbildung 3.3: Mit zunehmender Clustermasse nimmt die Peaküberlappung zu. Dennoch kann der Verlauf der Verteilung durch die Überlagerung einzelner Gausskurven beschrieben werden.

Die Gaussfunktionen aus Abb. 3.3 besitzen folgende Form:

$$I_x(m) = \frac{A_x}{w_x \sqrt{\frac{\pi}{2}}} e^{-2 \frac{(m-m_o)^2}{w_x^2}}$$

$x$ : Anzahl der Clusteratome  
 $m, m_o$ : Clustermasse  
 $A_x$ : Amplitude der Verteilung  
 $w_x$ : Halbwertsbreite der Verteilung

Ein Maß für den Überlappungsgrad (in Abb. 3.3 mit  $f$  bezeichnet) ist das Verhältnis aus  $w$  und dem Abstand  $b$  zum nächsten Peak.  $w$  entspricht der Peakbreite an der Stelle  $I_x(m) = \frac{1}{\sqrt{e}} I_x^{max}$ . Mit steigendem  $f$  wird die Untersuchung der Spektren zunehmend schwieriger.

## 3.4 Kohlenstoffmessungen

### 3.4.1 Experimentelle Parameter

Wie in Kapitel 2.7 beschrieben, müssen die experimentellen Parameter targetspezifisch optimiert werden. Für Kohlenstoff haben sich folgende Einstellungen als optimal für die Clustererzeugung erwiesen:

ToF-Spannung (gepulst)	$2700 \pm 10 \text{ V}$	
Reflektronspannung (vorne)	$1806 \pm 10 \text{ V}$	
Reflektronspannung (hinten)	$3674 \pm 10 \text{ V}$	
MCP-Spannung	$2000 \pm 10 \text{ V}$	
Treibgasdruck Helium	0.5 bar	
Laserintensität	70 – 100%	
Einzellinsenspannung	$2000 \pm 10 \text{ V}$	
Trigger Treibgas $T_G$	$40ms < T_G < 50ms$	$\Delta T_G = 1100\mu s$
Trigger Blitzlampe $T_B$	$(T_B - T_G) = 1200\mu s$	$\Delta T_B < 140\mu s$
Trigger Q-Switch $T_Q$	$(T_Q - T_B) = 100\mu s$	$\Delta T_Q \approx 20\mu s$
Trigger ToF $T_T$	$(T_T - T_Q) = 210\mu s$ bzw. $260\mu s$	$\Delta T_T = 20\mu s$

Tabelle 3.2: Kohlenstoffspezifische Meßparameter

### 3.4.2 Clusterverteilung von Kohlenstoff

Um die Struktur und Stabilität der Kohlenstoffcluster zu untersuchen, wurde ihre Clusterverteilung bei unterschiedlichen Laserenergien und bei sonst gleichen,

für Kohlenstoff optimalen (Kapitel 3.4.1), Versuchsbedingungen aufgenommen. Dabei wurde zwischen einer Fokussierung auf kleine und mittlere Massenbereiche ( $T_T - T_Q \approx 210\mu s$ ) sowie auf größere Massenbereiche ( $T_T - T_Q \approx 260\mu s$ ) unterschieden. Der gesamte Massenbereich ist als Ganzes experimentell bedingt nicht fokussierbar. Die Abbildungen 3.4 und 3.5 zeigen die Clusterverteilung bei Fokussierung auf kleine und mittlere Massenbereiche für Laserenergien von 5 *mJ* bis 20 *mJ*. Abbildung 3.6 zeigt die Clusterverteilung bei Fokussierung auf größere Massenbereiche für Laserenergien zwischen 5 *mJ* und 10 *mJ*. Es zeigt sich, daß Kohlenstoff keine einfache einzelne Clusterverteilung besitzt, sondern in mehrere Verteilungen aufspaltet, die mit sinkender Laserenergie ineinander übergehen. Gleichzeitig beobachtet man die Verteilung dominierende Peaks, die sogenannten „magischen Cluster“.

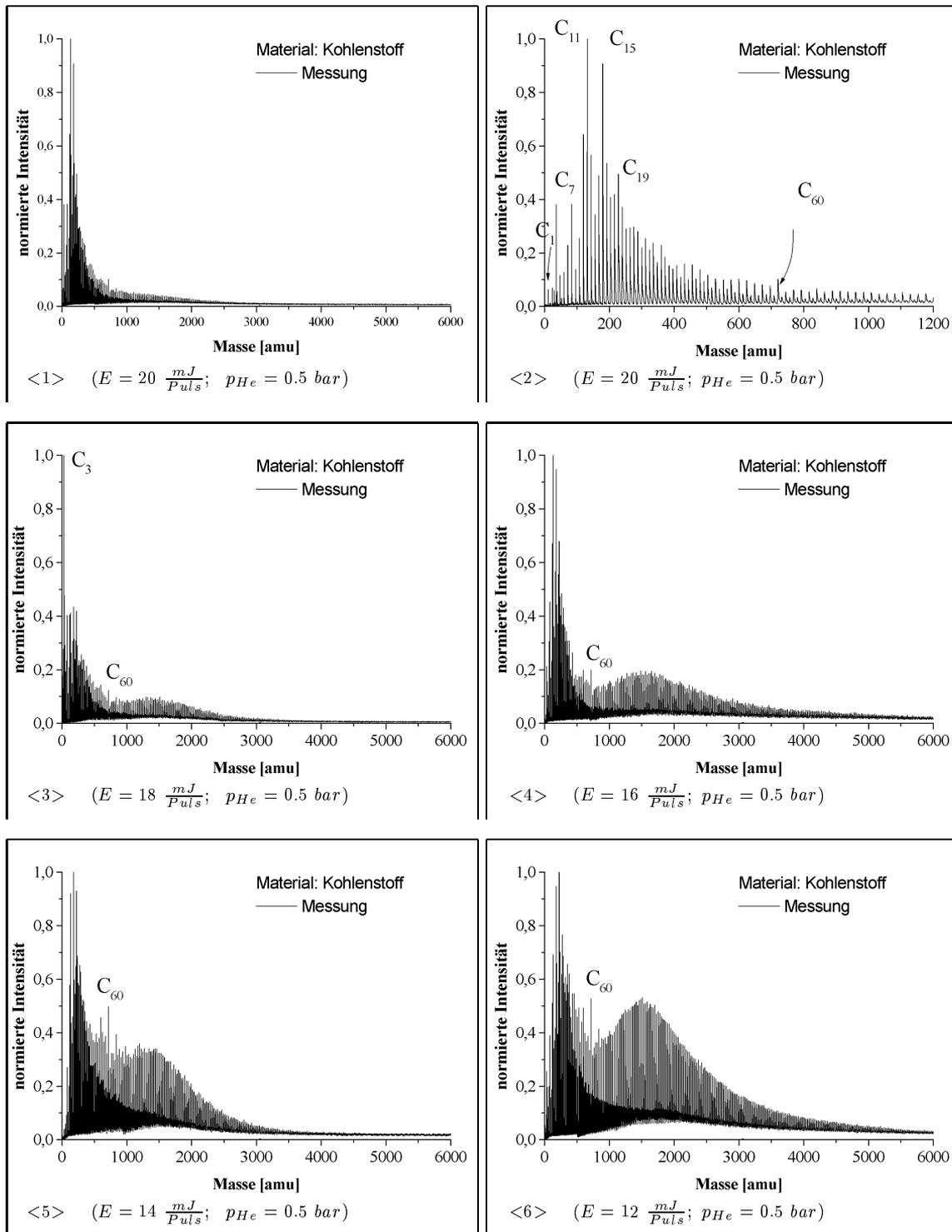


Abbildung 3.4: Entwicklung der Clusterverteilung von Kohlenstoff bei Variation der Laserenergie und zeitlicher Fokussierung auf den kleinen und mittleren Massenbereich

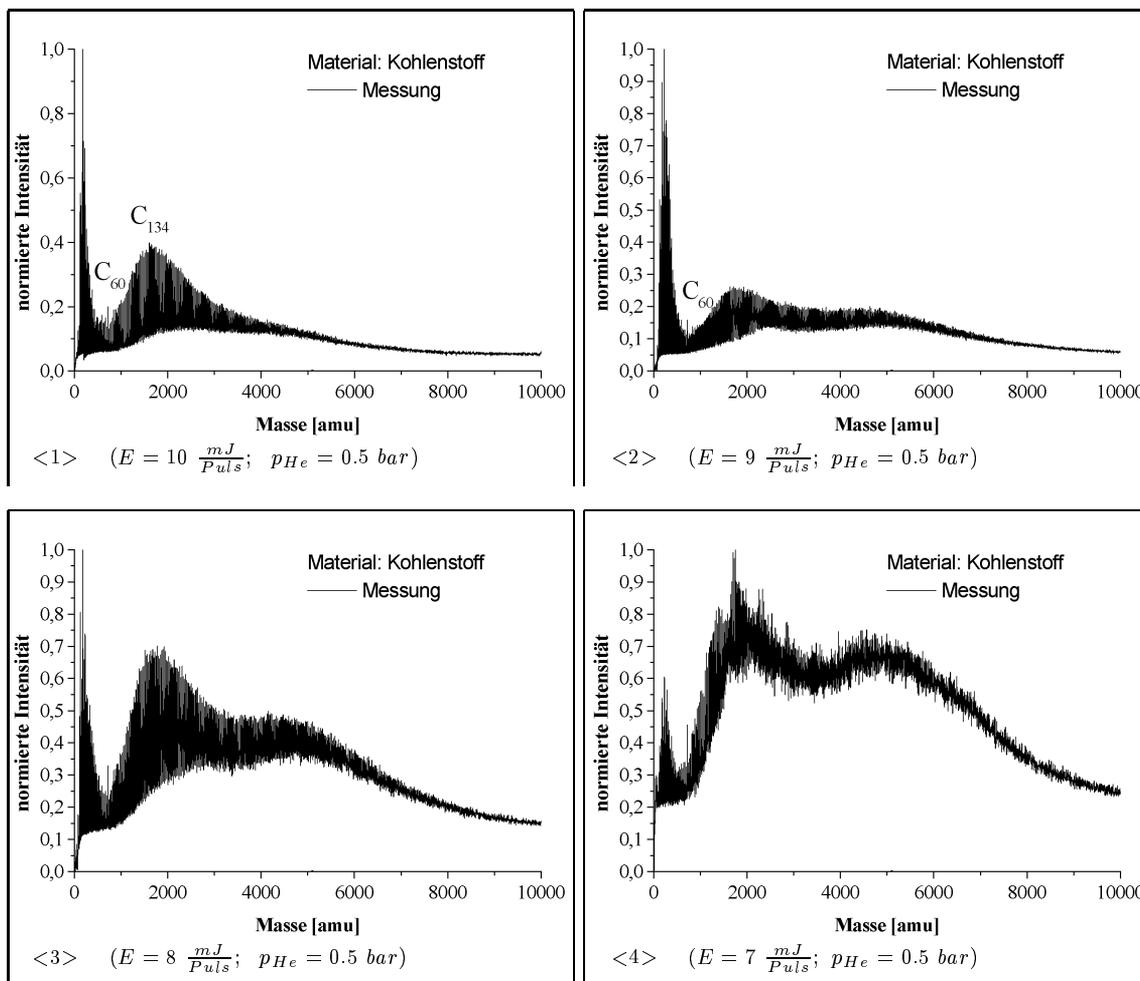


Abbildung 3.5: Entwicklung der Clusterverteilung von Kohlenstoff bei Variation der Laserenergie und zeitlicher Fokussierung auf den kleinen und mittleren Massenbereich

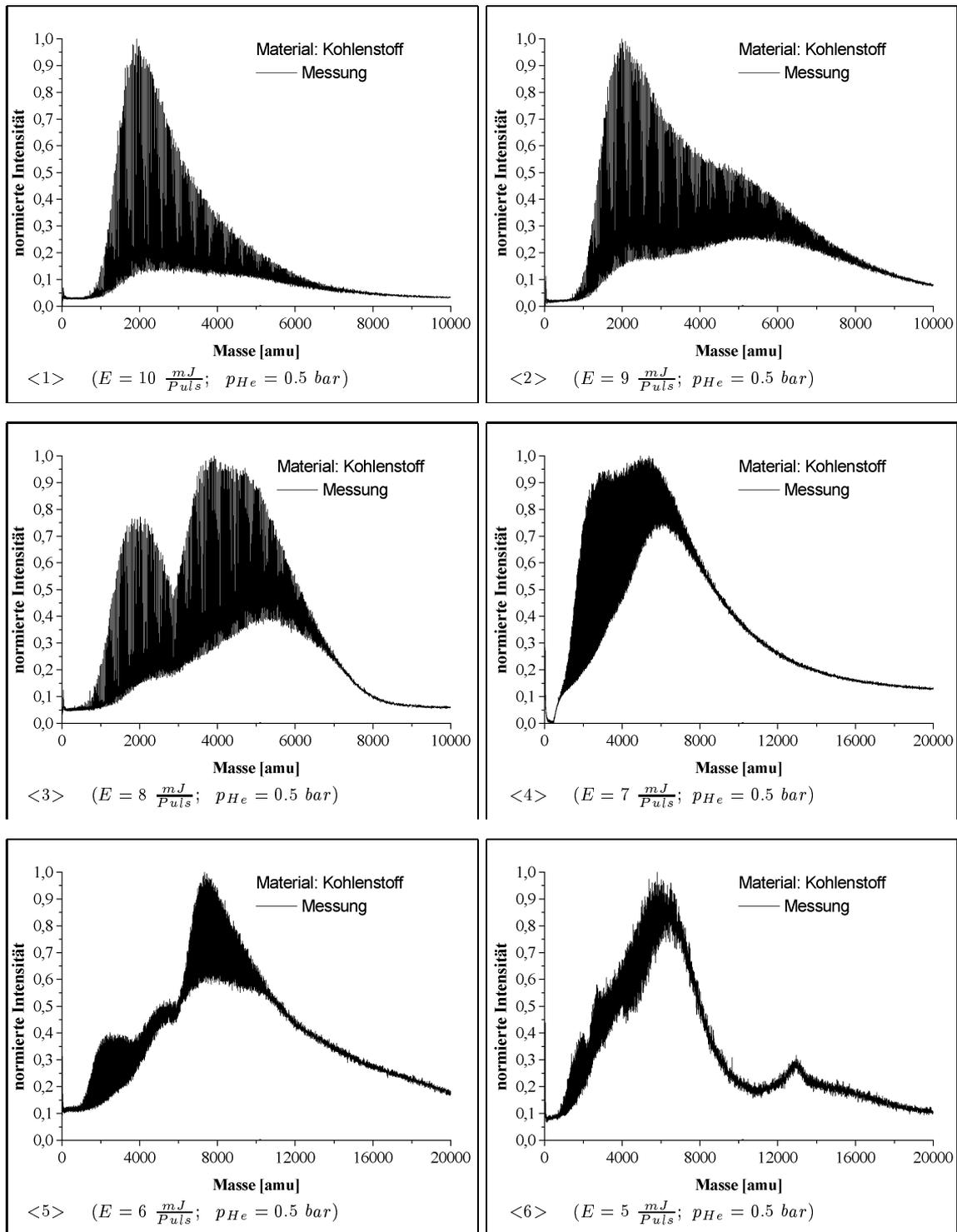


Abbildung 3.6: Entwicklung der Clusterverteilung von Kohlenstoff bei Variation der Laserenergie und zeitlicher Fokussierung auf den großen Massenbereich

### 3.4.2.1 Auswertung der kleinen Kohlenstoffcluster $C_x$ mit $x \leq 500$

Anhand Abbildung 3.4 Bild <4> soll zunächst die Vorgehensweise bei der Auswertung erläutert werden. Nach dem theoretischen Modell der logarithmischen Normalverteilung gruppieren sich die „Ergebnisse“ multiplikativer Prozesse in verschiedene Gruppen. In unserem Fall führt die Clustererzeugung und Clusterfragmentation zu einer spezifischen Verteilungsstruktur. Da man für die Fullerene zunächst zwei Verteilungen erwartet – für gerade und ungerade Atomanzahl – wurde das Clusterspektrum (Abbildung 3.7) in gerade und ungerade Cluster aufgeteilt. Dabei bezeichnet  ${}^n C_x = a$  den Teil des Clusterspektrums für den  $x \bmod n = a$  gilt.

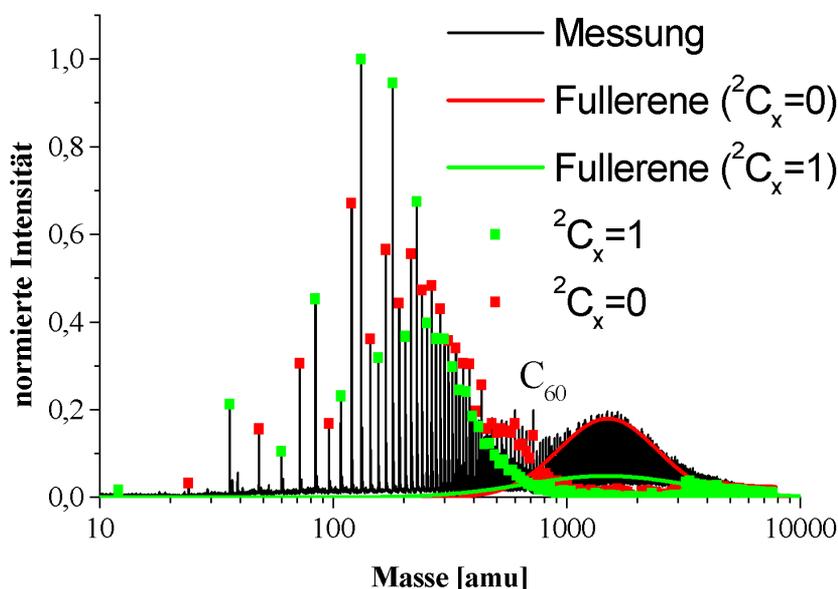


Abbildung 3.7: Aufteilung des Clusterspektrums abzüglich der Fullerenverteilungen

Anschließend wurden die Fullerenverteilungen logarithmisch normalverteilt angefitet und das Ergebnis vom Ausgangsspektrum abgezogen. Das weitere Vorgehen besteht darin, eine Einteilung des Spektrums mit einer Periode von 4, d.h.  ${}^4 C_x = 0, 1, 2, 3$  vorzunehmen. Durch diese Einteilung wird es möglich, das Spektrum pro Bereich  ${}^4 C_x = 0, 1, 2, 3$  in 2 weitere, logarithmisch normalverteilte Bereiche aufzuspalten (Abb. 3.8), in welchen die Cluster, wie in Kapitel 3.4.2.5 gezeigt wird, Ringstruktur besitzen. Insgesamt ergeben sich so 8 weitere logarithmische Normalverteilungen.

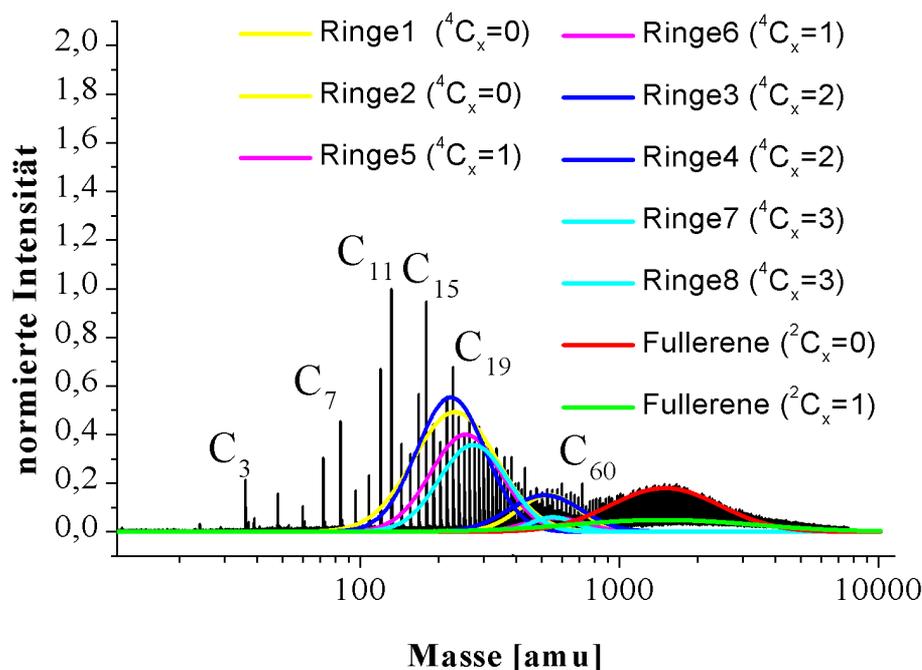


Abbildung 3.8: Nach der Methode der logarithmischen Normalverteilung in Ring- und Fullerenverteilungen aufgespaltenes Clusterspektrum

Abbildung 3.9 zeigt nochmal die bisherige Vorgehensweise. Zum Vergleich wurde ein weiteres Kohlenstoffspektrum in logarithmisch normalverteilte Bereiche aufgespalten (Abb. 3.10). Zunächst beobachtet man eine gute Übereinstimmung der Fitfunktionen für beide Spektren. Jedoch unterscheiden sich die Spektren (Bild <5> von 3.9 und 3.10) nach Abzug aller Fitfunktionen im Bereich der Cluster mit bis zu 20 Atomen auf den ersten Blick merklich. Der Grund hierfür ist, daß die beobachteten Verteilungen im Bereich der kleinen Cluster nicht eindeutig Ketten oder Ringstrukturen zugeordnet werden können.

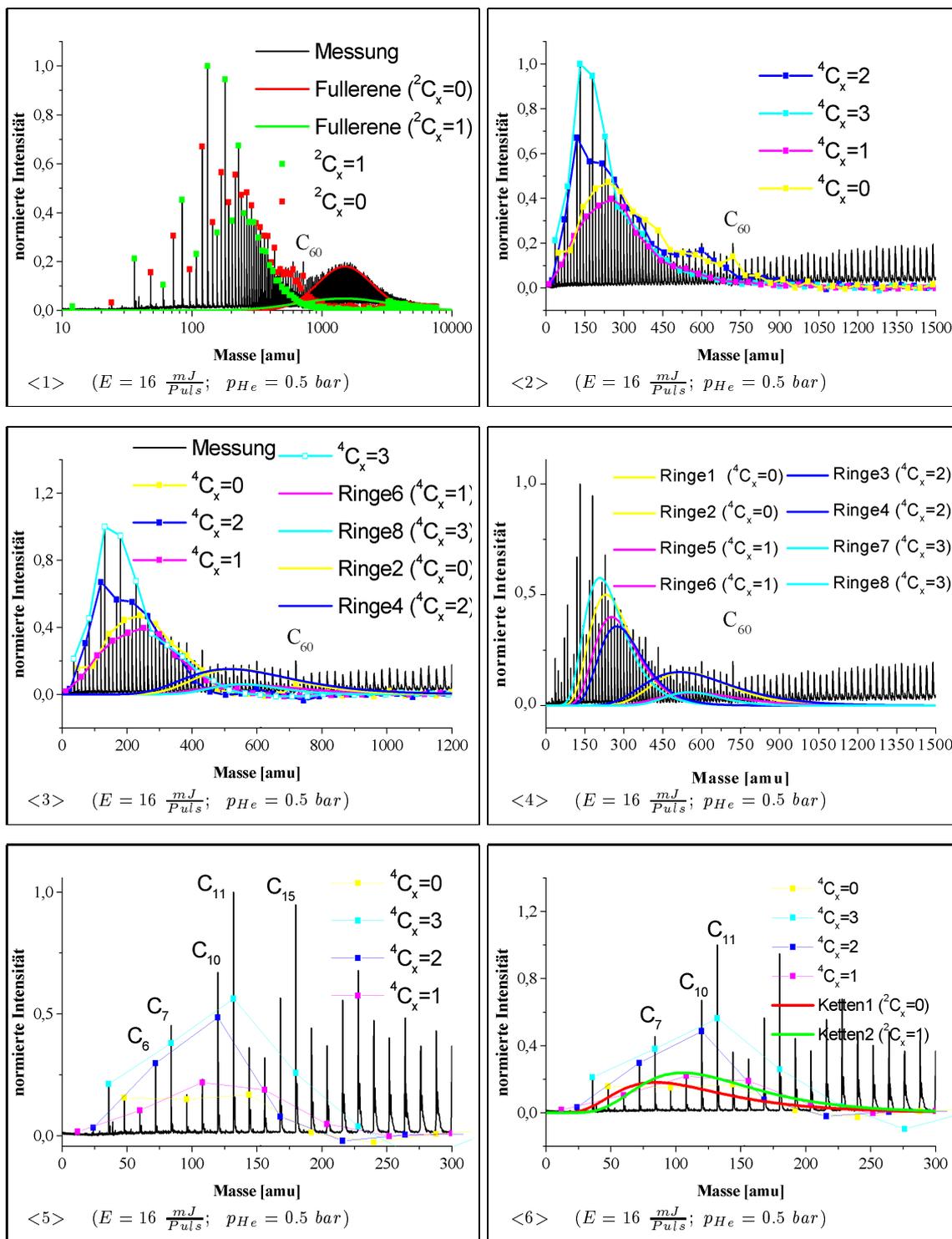


Abbildung 3.9: Analyse der Clusterverteilung von Kohlenstoff (Abb. 3.4 Bild <4>)

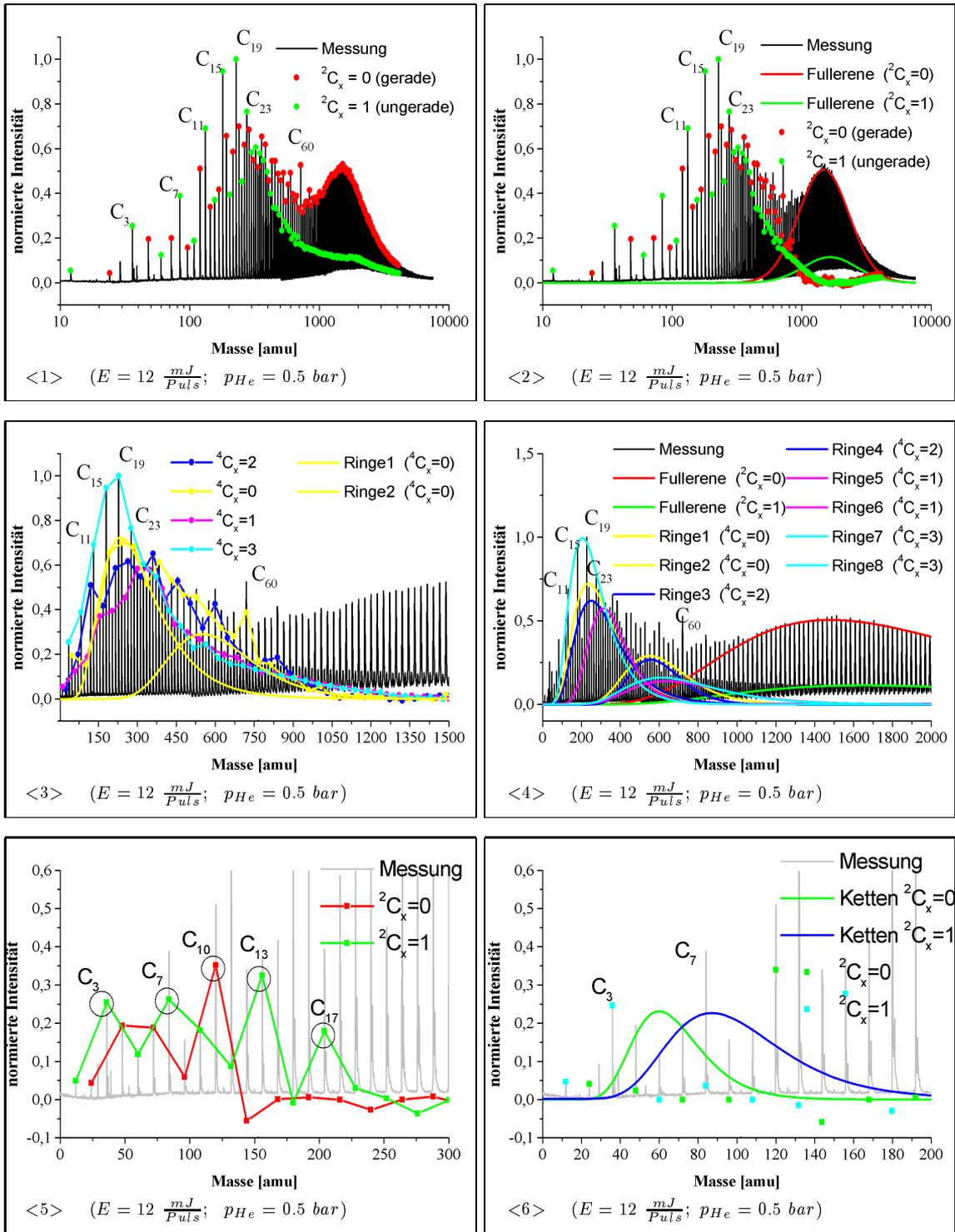


Abbildung 3.10: Analyse der Clusterverteilung von Kohlenstoff (Abb. 3.4 Bild <6>)

Zahlreiche theoretische Berechnungen und experimentelle Untersuchungen wurden seit 1985 durchgeführt um die Struktur der kleinen Cluster zu ergründen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen kurz zusammengefasst werden:

Das theoretische Modell gestreckter Ketten bis  $x = 9$  zeigt eine Periode von 2. Die ungeraden  $C_x^+$  Cluster besitzen in ihrem HOMO 3 Elektronen und sind stabiler als die geraden [PIT59]. Ab  $C_7^+$  treten bereits ringförmige Isomere auf, die ab  $C_{21}^+$  bizyklische Ringe bilden können. Untersuchungen an  $C_6$  und  $C_8$  [RAG86] zeigen, daß diese Cluster nicht eindeutig den Ketten oder Ringen zuzuordnen sind. Ab  $C_{10}$  sind monozyklische Ringe günstiger als die Kettenstruktur [AND90]. Das Modell monozyklischer Ringe ab  $x = 10$  zeigt eine Periode von 4. Für  $x = 4m + 3$  ( $m = 1, 2, \dots$ ) sind die  $C_x^+$ -Ringe besonders stabil. Nach ab initio Rechnungen für die kleineren Fullerene fanden M. Feyereisen et al. [FEY92] oberhalb von  $C_{32}$  Bindungsenergien der Ringstrukturen, die deutlich oberhalb denen für geschlossene Strukturen (Fullerene) liegen. Im Experiment sollten daher Fullerene ab  $C_{32}$  beobachtbar sein.

Gerade für die Cluster mit kleiner Atomanzahl treten also aufgrund häufiger Strukturwechsel große Stabilitätsunterschiede auf, die eine gemeinsame Zuordnung zu einer logarithmischen Funktion erschweren. In unserem Fall konnten durch Forderung einer besonderen Stabilität für  $C_3$ ,  $C_6$ ,  $C_7$ ,  $C_{10}$ ,  $C_{11}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{15}$ ,  $C_{17}$  und  $C_{19}$  zwei weitere Fitkurven im Bereich von weniger als 20 Kohlenstoffclustern erhalten werden. Nach dem oben Gesagten entstehen diese Fitkurven aber durch Überlagerung der Ketten und Ringstrukturen und deren Vermischung durch häufige Strukturwechsel.

Insgesamt konnten 12 Verteilungen gefunden werden, wovon 2 den Fullerenen entsprechen. Wie es der Theorie zur Bildung geschlossener Strukturen entspricht, unterscheiden sich Cluster mit ähnlicher Stabilität um 2 Kohlenstoffatome. Die Fullerene mit gerader Atomanzahl sind deutlich stabiler als die Fullerene mit ungerader Atomanzahl. 8 Verteilungen entsprechen Ringstrukturen und 2 Verteilungen beschreiben eine Mischung aus Ketten und Ringstrukturen. Tabelle 3.3 enthält wichtige Parameter der Verteilungen.

Es zeigt sich, daß die vorgenommene Gruppierung der Verteilungen in Ketten, Ringe und Fullerene in Einklang mit Mobilitätsmessungen an Kohlenstoffclustern steht. Während die Kettenverteilungen den von C. R. Wang et al. [WAN94] beobachteten entsprechen, treten bei den Ringen neben den monozyklischen Strukturen 4 weitere Verteilungen (Abb. 3.11) auf. Sie beginnen zwischen  $C_{10}$  und  $C_{20}$ , was die Vermutung nahelegt, daß es sich um bizyklische Ringe handelt.

Die bizyklischen Ringe kann man sich aus der Reaktion zweier monozyklischer Ringe oder aus der Umlagerung eines monozyklischen Ringes entstanden vorstellen (Abb. 3.12).

Fitparameter zur Messung aus Abbildung 3.9

xc	w	$I_o / xc$	Bereich [amu]	${}^n C_x = a$
$84.76 \pm 25.54$	$0.48 \pm 0.31$	$0.18 \pm 0.11$	Ketten1 [20-250]	$n = 2; a = 0$
$105.40 \pm 6.74$	$0.41 \pm 0.06$	$0.23 \pm 0.03$	Ketten2 [34-270]	$n = 2; a = 1$
$232.23 \pm 6.63$	$0.34 \pm 0.04$	$0.50 \pm 0.02$	Ringe1 [60-800]	$n = 4; a = 0$
$533.51 \pm 12.94$	$0.26 \pm 0.03$	$0.15 \pm 0.004$	Ringe2 [215-1200]	$n = 4; a = 0$
$273.08 \pm 16.06$	$0.30 \pm 0.05$	$0.36 \pm 0.02$	Ringe3 [70-800]	$n = 4; a = 1$
565.46	$0.26 \pm 0.05$	$0.05 \pm 0.007$	Ringe4 [250-1200]	$n = 4; a = 1$
$253.19 \pm 4.51$	$0.32 \pm 0.02$	$0.40 \pm 0.02$	Ringe5 [90-800]	$n = 4; a = 2$
553.39	$0.19 \pm 0.01$	$0.06 \pm 0.003$	Ringe6 [160-1600]	$n = 4; a = 2$
$207.56 \pm 5.61$	$0.36 \pm 0.03$	$0.57 \pm 0.03$	Ringe7 [45-800]	$n = 4; a = 3$
$515.46 \pm 26.61$	$0.32 \pm 0.05$	0.15	Ringe8 [280-1000]	$n = 4; a = 3$
$1498.20 \pm 12.07$	$0.49 \pm 0.01$	$0.18 \pm 0.001$	Fullerene1 [300-6400]	$n = 2; a = 0$
$1467.58 \pm 52.95$	$0.80 \pm 0.05$	$0.05 \pm 0.001$	Fullerene2 [300-7000]	$n = 2; a = 1$

Fitparameter zur Messung aus Abbildung 3.10

xc	w	$I_o / xc$	Bereich [amu]	${}^n C_x = a$
60.0	$0.28 \pm 0.01$	$0.23 \pm 0.001$	Ketten1 [22-127]	$n = 2; a = 0$
87.15	0.32	0.22	Ketten2 [33-200]	$n = 2; a = 1$
$235.82 \pm 9.27$	$0.44 \pm 0.09$	$0.72 \pm 0.03$	Ringe1 [40-1100]	$n = 4; a = 0$
$551.82 \pm 3.24$	$0.28 \pm 0.01$	$0.29 \pm 0.01$	Ringe2 [200-1356]	$n = 4; a = 0$
$249.98 \pm 0.45$	$0.44 \pm 0.01$	$0.62 \pm 0.01$	Ringe3 [100-1000]	$n = 4; a = 1$
$554.68 \pm 1.99$	$0.23 \pm 0.01$	$0.27 \pm 0.01$	Ringe4 [200-1900]	$n = 4; a = 1$
$314.25 \pm 3.97$	$0.31 \pm 0.01$	$0.57 \pm 0.01$	Ringe5 [40-1100]	$n = 4; a = 2$
$612.44 \pm 16.4$	$0.37 \pm 0.01$	$0.16 \pm 0.01$	Ringe6 [250-1100]	$n = 4; a = 2$
$204.39 \pm 5.91$	$0.43 \pm 0.02$	$0.99 \pm 0.02$	Ringe7 [40-1000]	$n = 4; a = 3$
639.27	$0.37 \pm 0.02$	$0.16 \pm 0.01$	Ringe8 [200-1900]	$n = 4; a = 3$
1480	$0.45 \pm 0.01$	$0.50 \pm 0.01$	Fullerene1 [250-5800]	$n = 2; a = 0$
$1653.96 \pm 44.16$	$0.48 \pm 0.05$	$0.11 \pm 0.001$	Fullerene2 [250-5800]	$n = 2; a = 1$

Tabelle 3.3: Fitparameter der logarithmischen Normalverteilungen für die kleinen

und mittleren Cluster. Fitfunktion:  $I(x) = \frac{I_o}{x} \cdot e^{-\frac{(\ln \frac{x}{c})^2}{2w^2}}$

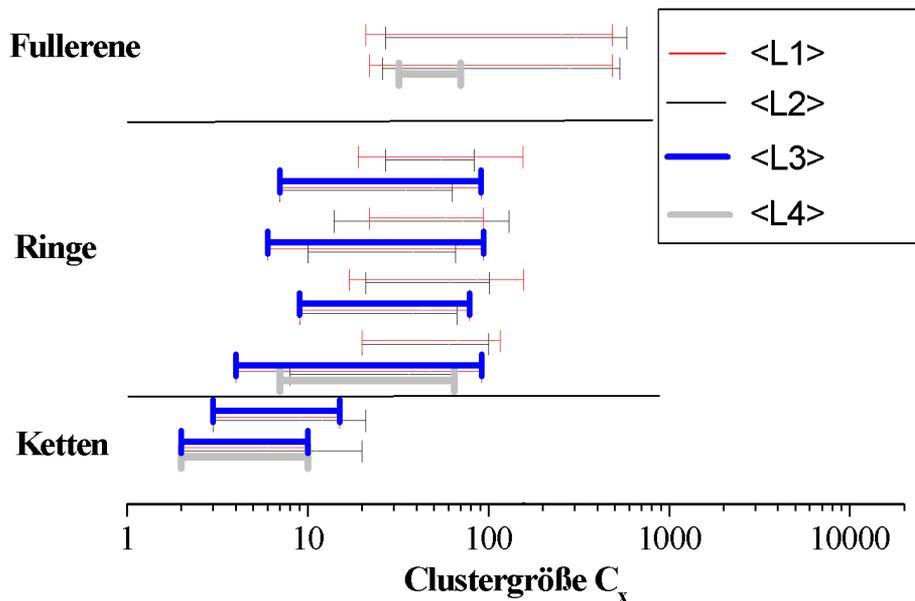


Abbildung 3.11: Vergleich der experimentell ermittelten Strukturbereiche ( $\langle L1 \rangle$ : Abb. 3.10, Tab. 3.3;  $\langle L2 \rangle$ : Abb. 3.9, Tab. 3.3) mit den Ergebnissen aus Mobilitätsmessungen ( $\langle L4 \rangle$ : Kapitel 1.5.2) und den Ergebnissen nach R. C. Wang et al. ( $\langle L3 \rangle$ : [WAN94])

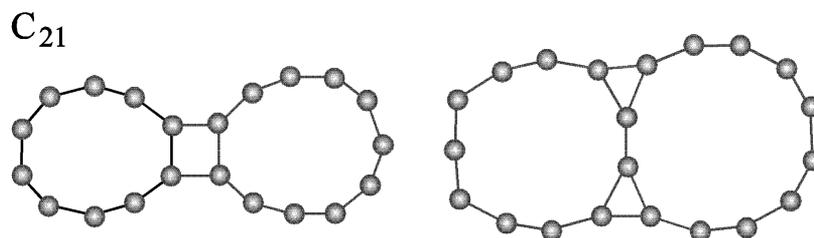


Abbildung 3.12: Mechanismus zur Bildung bizyklischer Kohlenstoffringe [HEL91]

Geht man von zwei monozyklischen Ringen mit ( ${}^4C_x = 0, 1, 2$  oder  $3$ ) aus, so führt die Berücksichtigung aller Kombinationen auf jeweils gleich viele Ringe mit  ${}^4C_x = 0$  und  ${}^4C_x = 2$  sowie mit  ${}^4C_x = 1$  und  ${}^4C_x = 3$ . Unberücksichtigt bleibt dabei der mögliche Abspaltungsprozess kleinerer Kohlenstoffcluster bei der Ringbildung. Abbildung 3.13 zeigt, daß tatsächlich gleich viele Ringe mit  ${}^4C_x = 0$  und  ${}^4C_x = 2$  sowie mit  ${}^4C_x = 1$  und  ${}^4C_x = 3$  beobachtet werden.

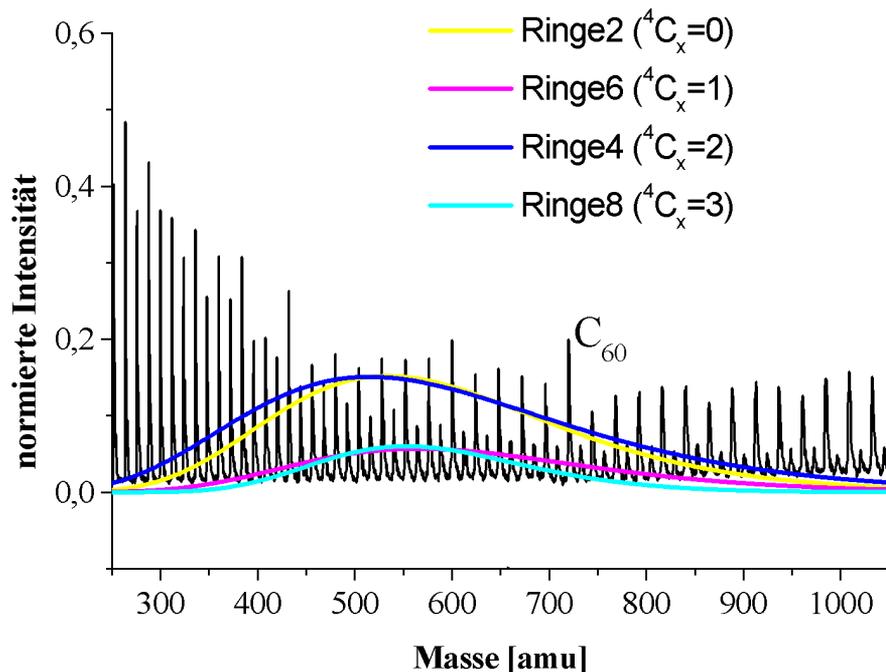


Abbildung 3.13: Fitkurven der bityklischen Kohlenstoffringe. Es werden gleich viele Ringe mit  ${}^4C_x = 0, 2$  sowie mit  ${}^4C_x = 1, 3$  beobachtet.

Für die Fullerene werden zwei Verteilungen beobachtet, die sich bei Fokussierung auf die kleinen und mittleren Cluster bis ca. 500 Kohlenstoffatome erstrecken und damit deutlich oberhalb des mittels Mobilitätsmessungen oder des von R. C. Wang et al. untersuchten Bereiches liegen. Bei der Auswertung der großen Kohlenstoffcluster (Kapitel 3.4.2.2) wird deutlich, daß auch die Fullerene in mehrere Verteilungen aufspalten.

### 3.4.2.2 Auswertung der großen Kohlenstoffcluster $C_x$ mit $x \geq 60$

Mit abnehmender Laserenergie bei sonst gleichen Versuchsbedingungen, beobachtet man ein verstärktes Auftreten großer Cluster und den Übergang von einer Verteilung für die Fullerene zu mehreren (Bild <1> bis Bild <6> Abb. 3.6). Um das Auftreten der Verteilungen zu untersuchen, wurden zwei Modelle betrachtet:

Modell I Onionmodell – Bildung von mehrwandigen Onions

Modell II Fullerenmodell – Kettenbildung der Fullerene

#### Modell I:

Die Fläche  $F_n$  in einem regelmäßigen n-Eck der Kantenlänge  $a$  erhält man als Summe der Dreiecksflächen, die das n-Eck bilden (Hilfspunkt im Zentrum des n-Ecks):

$$F_n = n \cdot \frac{a}{2} \cdot \frac{a}{2} \cdot \tan(\alpha) = \frac{na^2}{4} \tan(\alpha) \quad \alpha : \text{Winkel im n-Eck}$$

Der Winkel  $\alpha$  berechnet sich im regelmäßigen n-Eck zu:  $\alpha = (1 - \frac{2}{n}) \cdot 90^\circ$ . Für die Fläche eines regelmäßigen Sechs- bzw. Fünfecks ergibt sich:

$$F_5 = \frac{5}{4} a^2 \cdot \tan(54^\circ)$$

$$F_6 = \frac{3}{2} a^2 \cdot \tan(60^\circ) = 2\sqrt{3} a^2$$

Ein Fulleren besteht aus 12 Fünfecken und beliebig vielen Sechsecken und jedes Kohlenstoffatom gehört bei einer geschlossenen Fullerenstruktur drei Flächen an. Ein Fulleren  $C_x$  besteht also aus genau 12 Fünfecken und  $(\frac{1}{2}x - 10)$  Sechsecken. Unter Näherung einer kugelförmigen Gestalt gilt für den genäherten Fullerenradius  $r$ :

$$r_x = \sqrt{\frac{1}{4\pi} (12 \cdot F_5 + (\frac{1}{2}x - 10) \cdot F_6)} \quad (3.1)$$

Für zwei Fullerene  $C_x$  und  $C_{\bar{x}}$ , deren Radien sich um  $c$  unterscheiden gilt:

$$\bar{x} = 2 \left( \frac{4\pi \left( c + \sqrt{\frac{1}{4\pi} (12F_5 + (\frac{1}{2}x - 10)F_6)} \right)^2}{F_6} + 10 \right) \quad (3.2)$$

Abbildung 3.14 zeigt die nach diesem Modell berechnete Gesamtanzahl der Atome für Onions mit zwei, drei und vier Schalen in Abhängigkeit von der Zahl der Atome der innersten Schale. Die zugrundeliegenden Parameter sind  $a = 1.4\text{\AA}$  und  $c = 4\text{\AA}$ .

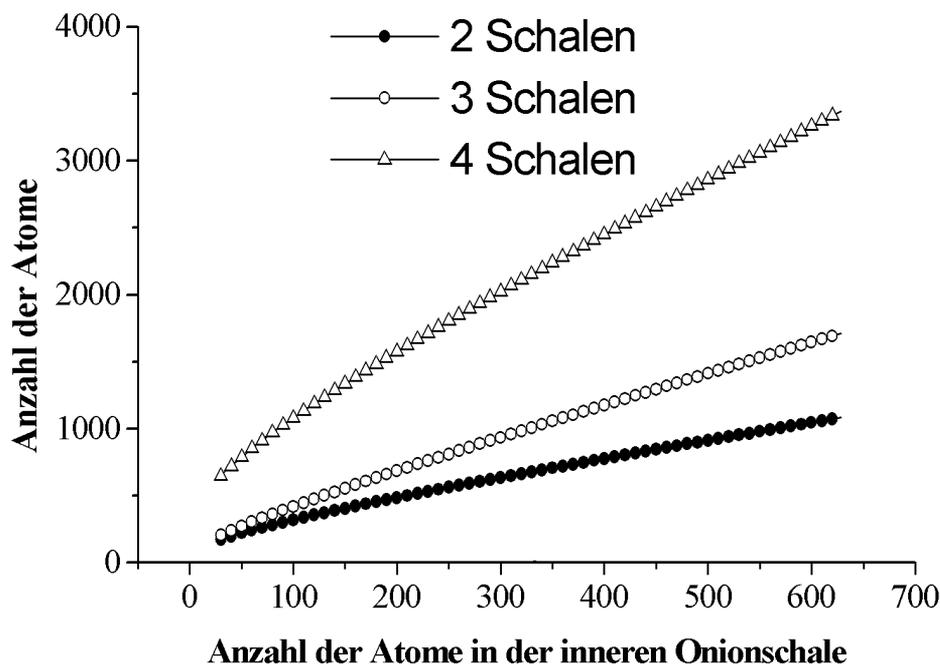


Abbildung 3.14: Gesamtanzahl der Atome ein- und mehrwandiger Onions wie sie aus Gleichung 3.2 folgt. Dabei wurde eine einheitliche Bindungslänge von  $a = 1.4\text{\AA}$  und eine Zunahme des Onionradius pro Schale von  $c = 4\text{\AA}$  angenommen. Dieser Wert liegt etwas über dem tatsächlichen Wert von  $c = 3.4\text{\AA}$  und gleicht den Fehler, der bei der Annahme einer kugelförmigen Oniongestalt gemacht wurde, aus.

### Modell II — Kettenbildung der Fullerene:

Eine weitere Möglichkeit zur Bildung großer Clusterstrukturen ist die Zusammenlagerung oder Kettenbildung kleinerer Fullerene. Unter der Annahme, daß Cluster, die miteinander stoßen, nach dem Stoß auch zusammen bleiben, kann die Verteilungsfunktion der aus mehreren Fullerenen gebildeten Strukturen berechnet werden. Hierzu ist es nötig, die Verteilung der einfachen Fullerene zu kennen. Durch Faltung dieser Verteilung mit sich selbst erhält man Strukturen, die aus zwei miteinander verbundenen Fullerenen aufgebaut sind. Durch erneute Faltung dieser Verteilung mit der Ausgangsverteilung erhält man dann die Verteilungsfunktion von drei miteinander verbundenen Fullerenen. Durch sukzessive Faltung lassen sich so aus der Ausgangsverteilung die Fullerenverteilungen bei Kettenbildung berechnen.

Zu beachten ist, daß das Modell weder Fragmentationsvorgänge vor noch nach der Zusammenlagerung berücksichtigt. Die unterschiedliche Stoßwahrscheinlichkeit für

verschiedene Clustergrößen wird berücksichtigt.

Betrachtet werden zwei Teilchensorten A und B im Volumen V, welche die Teilchendichten  $\frac{n_A}{V}$  und  $\frac{n_B}{V}$  besitzen. Zunächst betrachtet man die Teilchen B als ruhend. Bewegt sich A um eine Strecke  $l_A$  durch das Volumen und bezeichnet  $\sigma = \pi(r_A + r_B)^2$  den Stoßquerschnitt für einen Stoß zwischen Teilchen A und Teilchen B, so gilt: Ein Stoß zwischen den Teilchen findet statt, wenn im Mittel ein Teilchen der Sorte B im überstrichenen Volumen  $\sigma l_A$  liegt, d.h. wenn gilt:

$$1 = \frac{n_B}{V} \cdot \sigma l_A \quad ; \quad l_A: \text{ mittlere freie Weglänge für Teilchen A}$$

Gibt man die Annahme einer ruhenden Teilchensorte B auf, so ändert sich der Wert für die mittlere freie Weglänge um einen Faktor  $\sqrt{2}$ :

$$l_A = \frac{1}{\sqrt{2} \frac{n_B}{V} \cdot \sigma}$$

Die Wahrscheinlichkeit  $P_{AB}^{Sto\beta}$ , daß Teilchen A mit Teilchen B stößt, ist umgekehrt proportional zur freien Weglänge ( $P_{AB}^{Sto\beta} \sim (l_A)^{-1}$ ).

Die Auftrittswahrscheinlichkeit  $P_A^{Auf}$  für Teilchen A ist proportional zur Teilchendichte  $\frac{n_A}{V}$ . Die gesamte Stoßwahrscheinlichkeit  $P_{AB}$  für Stöße zwischen Teilchen der Sorte A und denen der Sorte B im Volumen V ist gegeben durch:

$$P_{AB} = P_{AB}^{Sto\beta} \cdot P_A^{Auf} = P_{BA}^{Sto\beta} \cdot P_B^{Auf} \sim n_A \cdot n_B \cdot \sigma \quad ; \quad \sigma = \pi(r_A + r_B)^2$$

Die Fullerenradien werden nach Glg. 3.1 bestimmt.

### Anwendung beider Modelle:

Um die Anwendbarkeit der beiden Modelle auf die experimentell erhaltenen Clusterverteilungen zu untersuchen, wird zuerst Bild <6> Abb. 3.6 betrachtet. Beide Modelle beruhen auf der Annahme, daß die Verteilung der einfachen Fullerene bekannt ist bzw. daß diese durch den linken Rand der gemessenen Verteilung bestimmt ist. Abb. 3.15 zeigt das betrachtete und das diskretisierte Clusterspektrum und die durch den linken Rand des Spektrums vorgegebene logarithmische Normalverteilung der einfachen Fullerene ( $F_1$ ).

Aus  $F_1$  wurde die Gestalt der logarithmischen Normalverteilungen für die Zusammenlagerung von zwei bis acht ( $F_2 - F_8$ ) Fullerenen nach Modell II berechnet. Die Amplituden der Verteilungen wurden mit dem Programm Origin<sup>2</sup> optimiert. Das Ergebnis ist in Abb. 3.16 dargestellt.

---

<sup>2</sup>Version 5.0

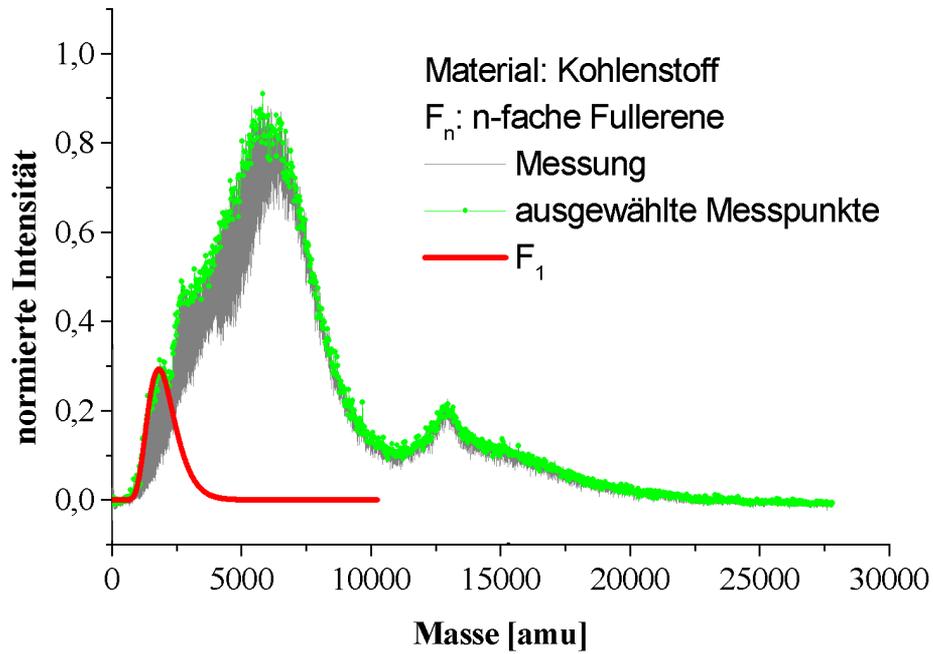


Abbildung 3.15: Ausgangsverteilung  $F_1$  zur Beschreibung der Clusterverteilung nach dem Modell der Fullerenadduktion

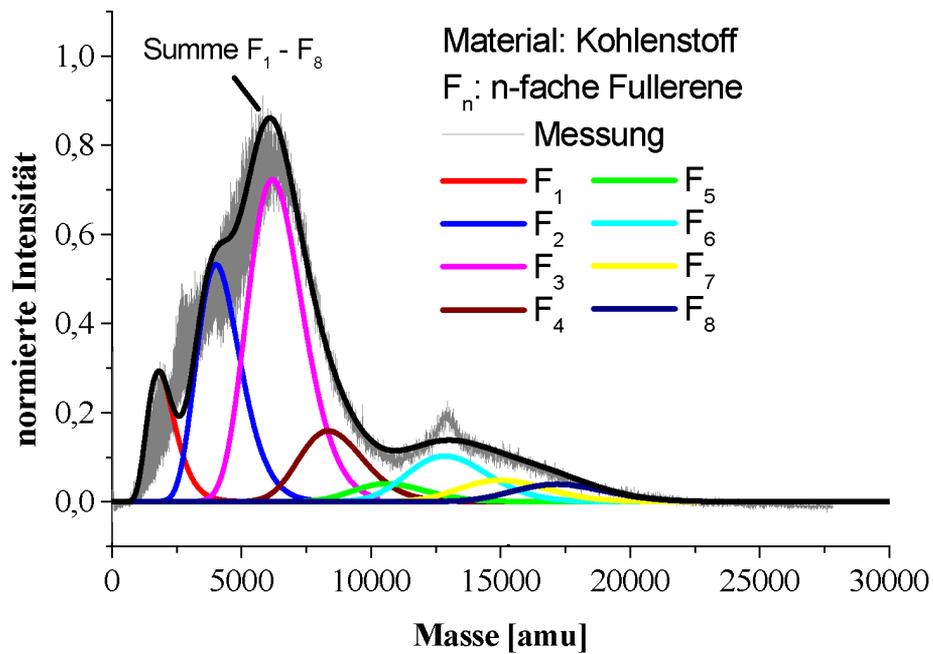


Abbildung 3.16: Fast vollständig in logarithmische Normalverteilungen aufgespaltenes Clusterspektrum

Es zeigt sich, daß die experimentelle Clusterverteilung durch das aufgestellte Modell der Zusammenlagerung mehrerer Fullerene in erster Näherung gut wiedergegeben wird. Berechnet man nach Modell I die logarithmischen Normalverteilungen ( $F_9$  und  $F_{10}$ ) der Fullerene mit zwei und drei Schalen, so zeigt sich, daß eine ausschließliche Überlagerung dieser mit Origin optimierten Verteilungen die gemessene Verteilung sehr schlecht wiedergibt (Abb. 3.17).

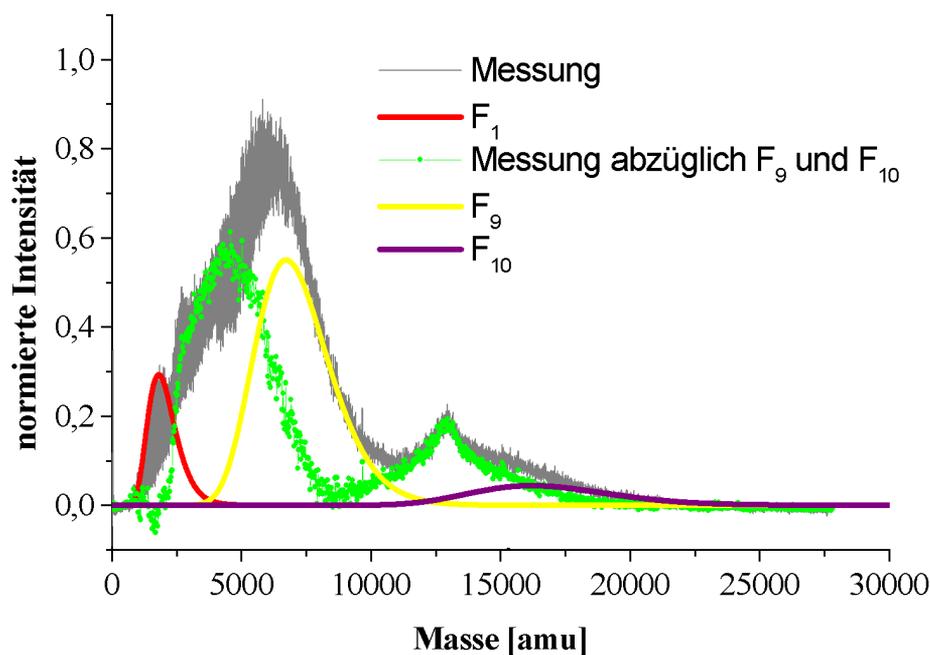


Abbildung 3.17: Versuch die Fullerenverteilung nach dem Onionmodell zu fitten

Insgesamt gibt die sich durch Überlagerung aller 10 Fitfunktionen  $F_1 - F_{10}$  ergebende Verteilung das Experiment mit wenigen Ausnahmen gut wieder. Abbildung 3.18 zeigt die optimierten Verteilungen  $F_1$  bis  $F_{10}$ , deren Überlagerung und die nicht anfitzbaren Bereiche (A), (B), und (C) des experimentellen Spektrums.

Die sich nach Auswertung verschiedener experimenteller Verteilungen (Abbildung 3.19 zeigt ein weiteres gefittetes Spektrum) ergebenden Fitparameter sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst.

80 Prozent der experimentellen Verteilung entsprechen demnach einer Kettenbildung ( $F_1 - F_8$ ) der einfachen Fullerene, 10 Prozent mehrwandigen Onions ( $F_9, F_{10}$ ) und die übrigen 10 Prozent gehören keiner der beiden Gruppen an (A, B, C). Mit zunehmender Zahl der beteiligten Fullerene erwartet man einen Abfall der relati-

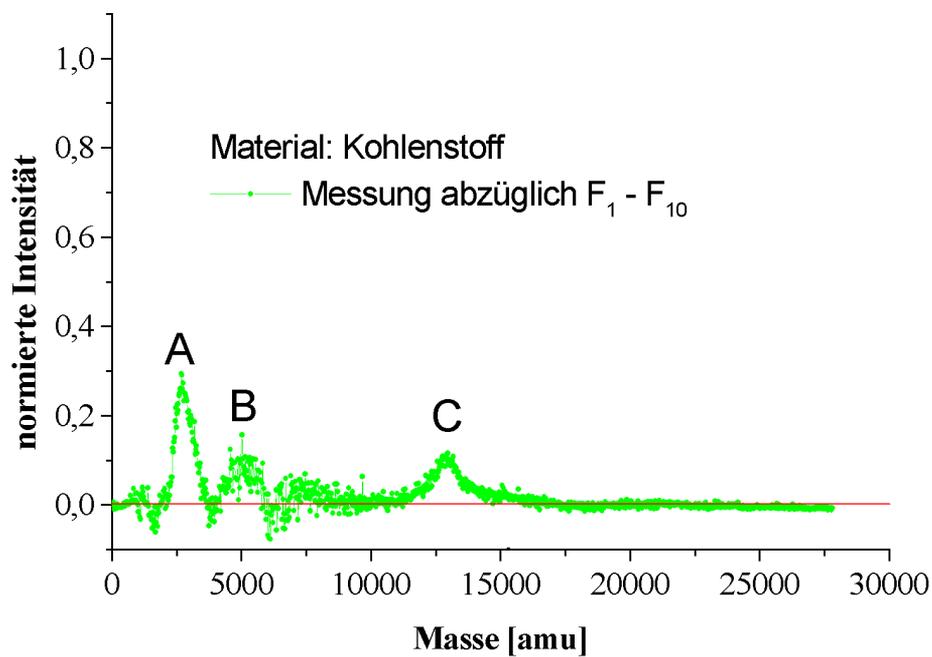
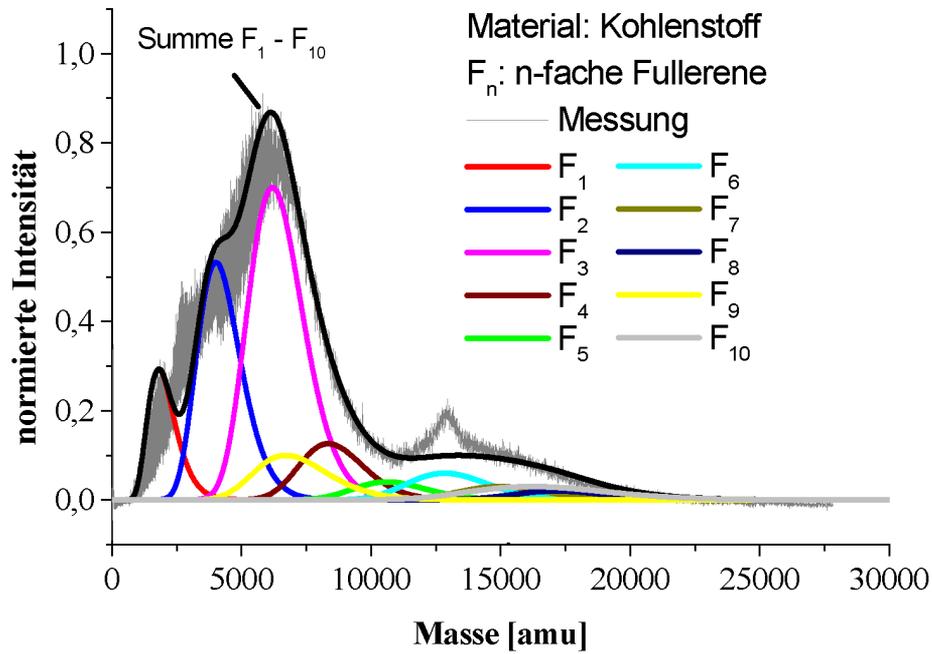


Abbildung 3.18: Abbildung der gemessenen Kohlenstoffclusterverteilung, der Fitfunktionen nach dem Modell der Fullerenaddition  $F_1 - F_8$  und dem Modell der Onionbildung  $F_9, F_{10}$ , sowie der Restverteilung, welche im unteren Bild dargestellt ist

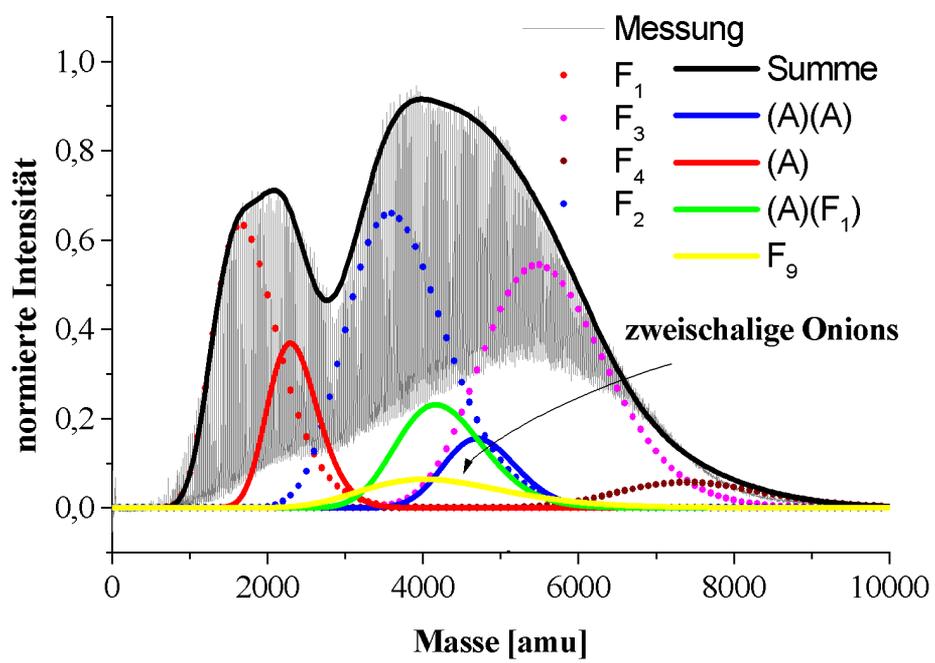


Abbildung 3.19: Lognormal gefittetes Clusterspektrum nach Bild <3> aus Abbildung 3.6

xc	w	$I_o / xc$	Bereich [amu]		rel. $\int F_i$ [%]
$1809 \pm 220$	0.25	0.29	$F_1$	[600-3800]	7.4
$4014 \pm 185$	0.21	0.53	$F_2$	[2000-7600]	20.7
$6196 \pm 198$	0.17	0.7	$F_3$	[3600-11000]	34.3
$8354 \pm 185$	0.15	0.13	$F_4$	[5500-11900]	7.3
$10613 \pm 268$	0.13	0.04	$F_5$	[7800-14100]	2.6
$12848 \pm 254$	0.12	0.06	$F_6$	[9800-16900]	4.3
$14993 \pm 210$	0.11	0.03	$F_7$	[11200-19200]	2.3
$17183 \pm 250$	0.10	0.02	$F_8$	[13800-21600]	1.6
$6723 \pm 185$	0.21	0.1	$F_9$	[3700-11500]	6.6
$16216 \pm 245$	0.16	0.03	$F_{10}$	[11000-24000]	3.7
$2763 \pm 192$	0.13	0.26	(A)	[1800-3800]	4.1
$5006 \pm 235$	0.1	0.09	(B)	[3800-6000]	2.1
$12939 \pm 243$	0.06	0.08	(C)	[11100-15800]	3

Tabelle 3.4: Fitparameter zur Beschreibung des Experiments durch logarithmische Normalverteilungen für Cluster mit mehr als 60 Atomen

ven Häufigkeiten der logarithmischen Normalverteilungen. Tatsächlich beobachtet man für  $F_6$  jedoch einen Wiederanstieg. Das deutet darauf hin, daß es auch bei der Bildung größerer Fullereinheiten aus einzelnen Fullerenen bevorzugte Strukturen gibt. Die Fullerenverbindungen werden die Strukturen bevorzugen, die energetisch am günstigsten sind. Für  $F_6$  könnte dies eine Ringstruktur sein. Durch Vernetzung der Fullere mittels 2 + 2 Zykladdition (Bildung eines Zyklobutanringes zwischen benachbarten Molekülen) erhält man eine kovalent gebundene Struktur mit von Molekül zu Molekül unterbrochener  $\pi$ -Elektronen Konfiguration [SEI96]. Die Bildung dreidimensionaler, aus Fünf- und Sechsecken bestehender Strukturen erfolgt nach dem sogenannten „Pentagon Rule“, d.h. die Cluster wachsen unter Vermeidung benachbarter Fünfecke an. Deswegen besitzen sie eine gewisse Tendenz zur Bildung offener Strukturen wie sie von Kroto et al. [KRO91] beschrieben wird. Die Verteilung (A) in Abbildung 3.18 könnte solche offenen Fullerenstrukturen widerspiegeln. Die Verteilung (B) geht aus (A) durch Faltung mit der Verteilung der einfachen Fullere  $F_1$  hervor. Dabei wird wieder von einer 2 + 2 Zykladdition ausgegangen. Die Verteilung (C) tritt bei besonders niedrigen Laserenergien (Abb. 3.6) knapp oberhalb der Grenze zum Beginn der Clusterbildung auf. Sie hat ihren Schwerpunkt bei etwa 1000 Kohlenstoffmassen. Eine mögliche Erklärung besteht darin, daß zu nied-

rigen Laserenergien hin zunehmend unvollständig verdampfte Graphitbruchstücke bzw. Reste vom Binder-Polymer beobachtet werden. Einer Größe von 1000 Kohlenstoffmassen äquivalente Graphitbruchstücke würden einer Kristallgröße mit einem mittleren Radius  $\bar{r}$  von:

$$\bar{r} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 1000 \cdot 12 \cdot m_p}{4\pi \rho_C}} = 1.23 \text{ nm} \quad \begin{array}{l} m_p: \text{Protonenmasse} \\ \rho_C: \text{Dichte von Graphit} \end{array}$$

entsprechen.

Für die verwendeten Graphitstäbe konnte der Hersteller keine Angaben über die mittlere Kristallgröße machen. Jedoch liegen die Werte für Ringsdorff-Elektrodengraphit zwischen  $20\text{nm}$  und  $100\text{nm}$ . Der beobachtete Peak scheint also von Resten des verwendeten Binder-Polymers der Stäbe zu stammen. An dieser Stelle sei nochmals daran erinnert, daß das Auftreten des Peaks ausschließlich bei niedriger Laserleistung, d.h. bei unvollständiger Targetverdampfung beobachtet wird.

### 3.4.2.3 Identifizierung magischer Cluster im Spektrum

In den Messungen treten die Spektren dominierende Clusterpeaks auf. Diese Peaks werden als magische Cluster bezeichnet und können einer logarithmischen Normalverteilung genügen, müssen es jedoch nicht. So tritt beispielsweise  $C_{60}$  als dominanter Peak in den Spektren auf, da es besonders stabil ist.  $C_{60}$  kann nicht allein durch Überlagerung der Ring- und Fullerenverteilungen erklärt werden. Es besitzt eine außerordentliche Stabilität. Dagegen können die besonders stabilen Cluster der monozyklischen Ringe mit einer der Theorie entsprechenden Periode von 4 einer logarithmischen Normalverteilung zugeordnet werden. In unserem Fall konnten folgende Clustergrößen als magisch identifiziert werden:  $C_3, C_6, C_7, C_{10}, C_{11}, C_{13}, C_{15}, C_{17}, C_{19}, C_{22}, C_{24}, C_{28}, C_{30}, C_{32}, C_{36}, C_{50}, C_{60}$

### 3.4.2.4 Additionsreaktion von Kohlenstoff und Fluor

Als Additionsreaktion bezeichnet man den Vorgang des Aufbrechens von Doppelbindungen und die Anlagerung von Fremdatomen.  $C_{60}$  besitzt beispielsweise 30 Doppelbindungen, die solche Anlagerungsmöglichkeiten darstellen. Fluor ist stark elektronegativer und ist das kleinste Element in der Gruppe der Halogene. Es verursacht damit bei Addition an ein Molekül kleinere Deformationen verglichen mit größeren Halogenen. Zudem ist es bisher nur mit Fluor gelungen an alle C-Atome des  $C_{60}$  ein Fremdatom anzulagern. Aus diesem Grunde wurde Schwefelhexafluorid ein fluorreiches Gas als Partner für die Reaktionsgasmessungen zur Untersuchung der Reaktivität der Kohlenstoffcluster gewählt. Das Reaktionsgas wurde direkt in die Quelle eingelassen und befand sich am Ort der Clusterentstehung. Abbildung 3.20 zeigt das aufgenommene Clusterspektrum mit und ohne Reaktionsgaseinlaß.

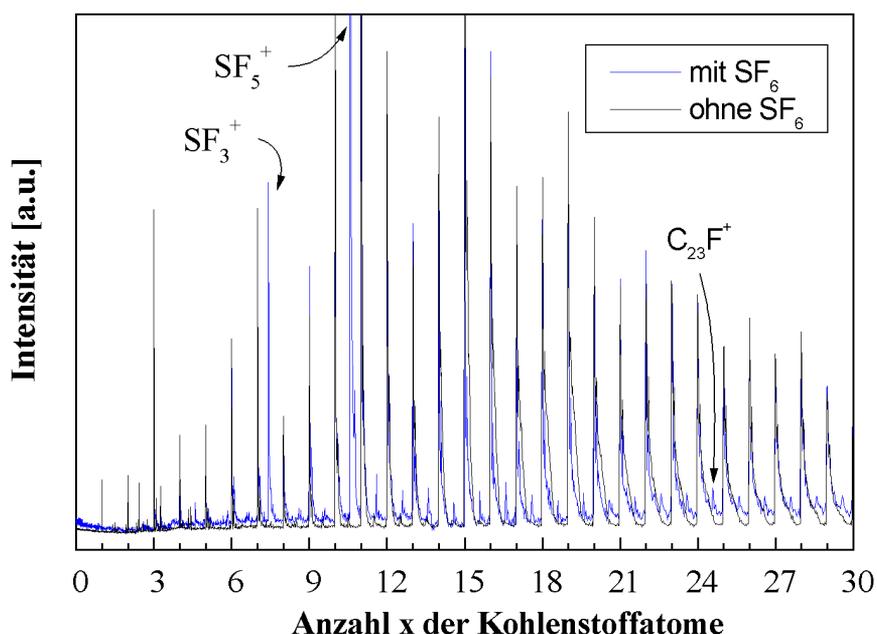


Abbildung 3.20: Kohlenstoffclusterspektrum mit und ohne Reaktionsgas  $SF_6$

Das Spektrum zeigt deutlich die Reaktionsprodukte  $C_xF$  als Peaks zwischen den  $C_x$ -Clustern. In den Messungen konnte eine nennenswerte Fluoranlagerung erst ab 10 Kohlenstoffatomen festgestellt werden.

Um die Prozesse bei der Fluoranlagerung zu verstehen, nimmt man eine von der Clustergröße  $x$  abhängige Anlagerungswahrscheinlichkeit  $P_a(x)$  an. Zusätzlich be-

trachtet man die Teilchenzahldichte  $n_{SF_6}$  der  $SF_6$ -Atome wegen  $n_{SF_6} \gg n_{C_x}$  als konstant. Nach der Stoßtheorie bimolekularer Gasphasenreaktionen werden nur bei ausreichender Stoßenergie der Reaktanden Produkte gebildet. Erfolgt ein Stoß der Reaktionspartner, so wird Fluor daher mit einer Wahrscheinlichkeit  $P_{+F}(x)$ , die ebenfalls eine Funktion der Clustergröße sein kann, angelagert.  $P_{+F}$  ist der sogenannte „sterische Faktor“ der Reaktion und ist das Verhältnis aus dem tatsächlich reaktiven Stoßquerschnitt  $\sigma^*(x)$  und dem Stoßquerschnitt  $\sigma(x)$  wie er sich aus der Stoßtheorie ergibt.

Für die Anlagerungswahrscheinlichkeit  $P_a(x)$  im betrachteten, für alle Clustergrößen gleichen Intervall  $ds$  gilt:

$$P_a = P_{Stoß}(x) \cdot P_{+F}(x) \quad P_{Stoß}(x) = \sigma(x) \cdot n_{SF_6} \cdot ds$$

Ist  $r_x$  der zu  $C_x$  gehörende Clusterradius und  $r_{SF_6}$  der Radius der  $SF_6$ -Atome, so gilt für den Stoßquerschnitt  $\sigma(x)$ :

$$\sigma(x) = \pi(r_x^2 + r_{SF_6}^2) \approx \pi \cdot \left( \sqrt{\frac{O(x)}{4\pi}} + r_{SF_6}^2 \right) ; \quad O(x) : \text{Clusteroberfläche}$$

Die Clusteroberfläche wächst von Fulleren zu Fulleren um eine Sechseckfläche  $F_6$  an und besitzt eine Mindestgröße, die der des  $C_{20}$  entspricht. Somit gilt:

$$O(x) = 12 \cdot F_5 + \frac{x-20}{2} \cdot F_6 = A \cdot x + B; \quad x \geq 20 \quad (3.3)$$

mit:

$$A = \frac{1}{8}F_6$$

$$B = \frac{1}{4}(12F_5 - 10F_6) + \pi r_{SF_6}^2$$

Man erhält für die Fullerene den sterischen Faktor  $P_a(x)$  der Reaktion gemäß:

$$P_a(x) = \sigma(x) \cdot n_{SF_6} \cdot ds \cdot P_{+F}(x) \quad (3.4)$$

Ist  $N_x(0)$  die Anzahl der Cluster  $C_x$  mit  $x$  Atomen zu Beginn der Reaktionen, so nimmt  $N_x$  exponentiell mit dem von den Teilchen zurückgelegten Weg  $s$  ab:

$$N_x(s) = N_x(0) \cdot e^{-\sigma(x) \cdot n_{SF_6} \cdot s \cdot P_{+F}(x)}$$

Das Verhältnis  $I$  aus der Zahl der Cluster mit Fluoranlagerung zur Zahl der Cluster ohne Fluoranlagerung ergibt sich zu:

$$I = e^{\sigma(x) \cdot n_{SF_6} \cdot s \cdot P_{+F}(x)} - 1 \quad (3.5)$$

$$\Rightarrow \ln(I + 1) = \sigma(x) \cdot n_{SF_6} \cdot s \cdot P_{+F}(x)$$

Aus den experimentellen Daten läßt sich so der sterische Faktor  $P_{+F}(x)$  für die Anlagerung eines Fluoratoms bei einem Stoß der Reaktanden in Abhängigkeit von der Clustergröße  $x$  bestimmen.

Abbildung 3.21 zeigt  $I$  in Abhängigkeit von der Clustergröße.

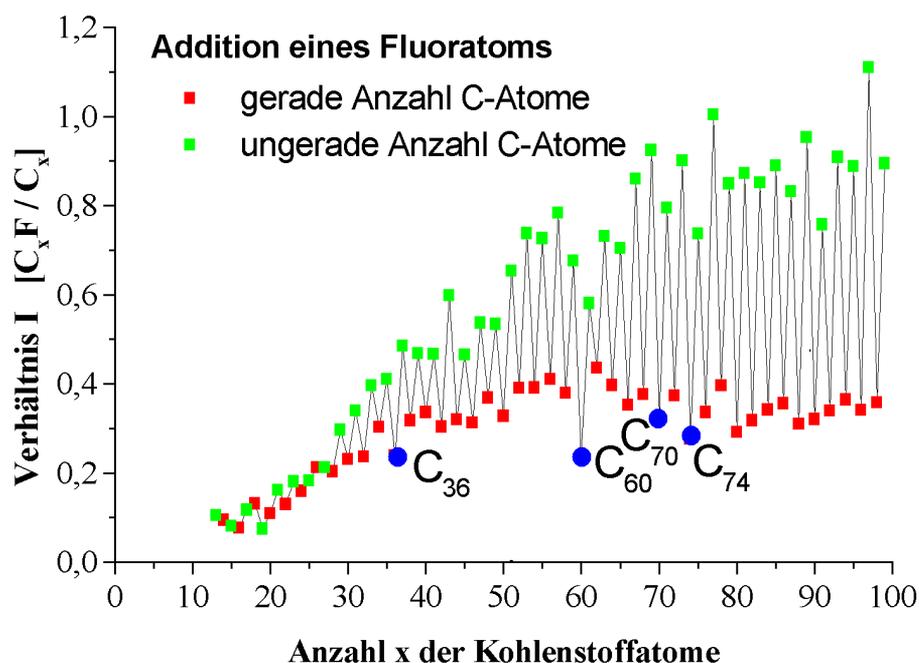


Abbildung 3.21: Reaktionsfähigkeit der Kohlenstoffcluster mit Schwefelhexafluorid

$I$  steigt im Bereich der Cluster mit 15 bis 28 Atomen nahezu linear mit der Clustergröße an. Dieser Bereich, der den Ringstrukturen zuzuordnen ist, besitzt eine scharfe Grenze bei 28 Kohlenstoffatomen. Ab hier ist  $I$  für Cluster mit gerader und Cluster mit ungerader Atomanzahl unterschiedlich, wie die beobachtete Aufspaltung von  $I$  zeigt. Diese Beobachtung ist ein weiteres Indiz dafür, daß ab  $C_{28}$  tatsächlich eine neue Struktur – die Fullere – im Experiment auftritt. Für sehr große Cluster nimmt  $I$  für gerade und ungerade Fullere einen konstanten Wert an. Besonders deutlich sind  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{74}$  aber auch  $C_{36}$  als reaktionsträge Reaktanden beobachtbar. Eine exakte Bestimmung des sterischen Faktors nach Gleichung 3.6 ist selbst unter der Annahme eines idealen Gases nicht durchführbar, da weder der Druck in der Reaktionskammer noch die Temperatur des  $SF_6$  gemessen werden konnten. Für einen Reaktionsgasdruck  $p_{SF_6} = 5\text{bar}$ , eine Gastemperatur  $T_{SF_6} = 10^2\text{K}$  und eine Reaktionslänge  $s = 0.05\text{m}$  zeigt Abbildung 3.22 qualitativ den Verlauf des sterischen

Faktors  $P_a(x)$ .

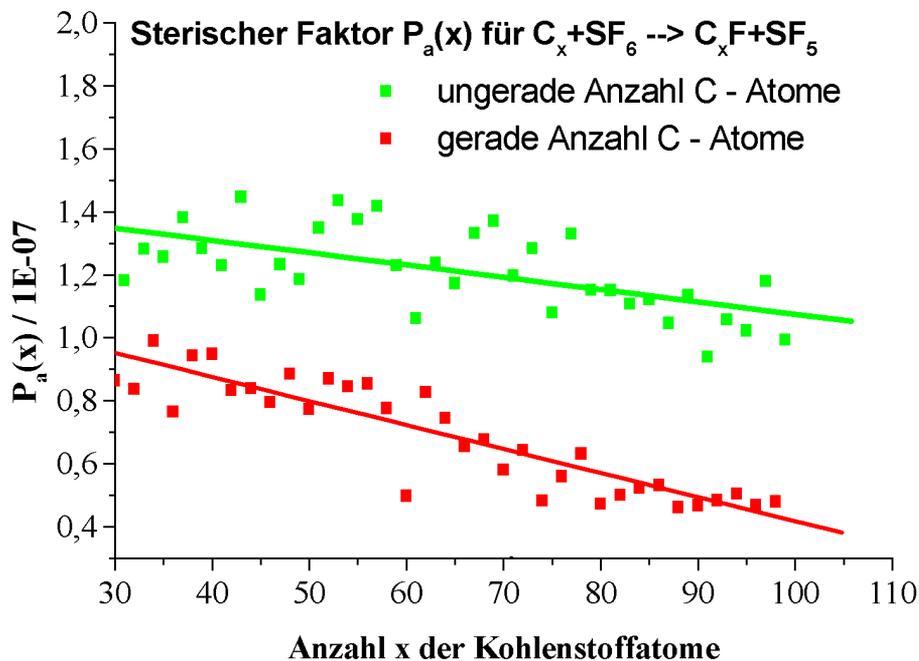


Abbildung 3.22: Verlauf des sterischen Faktors in Abhängigkeit von der Anzahl der Kohlenstoffatome bei der Reaktion  $C_x^+ + SF_6 \rightarrow C_x^+F + SF_5$

Erwartungsgemäß [ATK] ist der sterische Faktor mehrere Größenordnungen kleiner als eins. Es fällt auf, daß er für die Fullerene ungerader Atomzahl ca. 1.24-mal höher ist als für die geradzahigen Fullerene. Die Abhängigkeit von der Clustergröße ist in beiden Fällen im betrachteten Massenbereich linear fallend. Bei Clustern mit ungerader Kohlenstoffanzahl fällt der sterische Faktor mit wachsender Clustergröße jedoch nur ca. 0.5-mal so stark ab. Um die Vorgänge und Unterschiede bei der Fluoranlagerung an gerade und ungerade Fullerene zu verstehen, sind letztlich quantenmechanische Rechnungen unerlässlich. Ein Modell zur qualitativen Beschreibung der Reaktionsmechanismen wurde entwickelt und ist in Abbildung 3.23 gezeigt.

Reagiert ein einfach positiv geladenes Fullerenion gerader Atomzahl mit  $SF_6$ , so kann ein Fluoratom angelagert werden (B)) und zurück bleibt ein  $SF_5$ -Radikal. Während beim geraden Fullerenion die Ladung delokalisiert wird, ist die Ladung beim ungeradzahigen Fullerenion am an die Käfighülle gebundenen C-Atom lokalisiert. Die ungeradzahigen Fullerenionen sind dadurch in der Lage, in den Reaktionspartnern ein Dipolmoment zu induzieren und diese anzuziehen. Das erklärt die erhöhte Re-

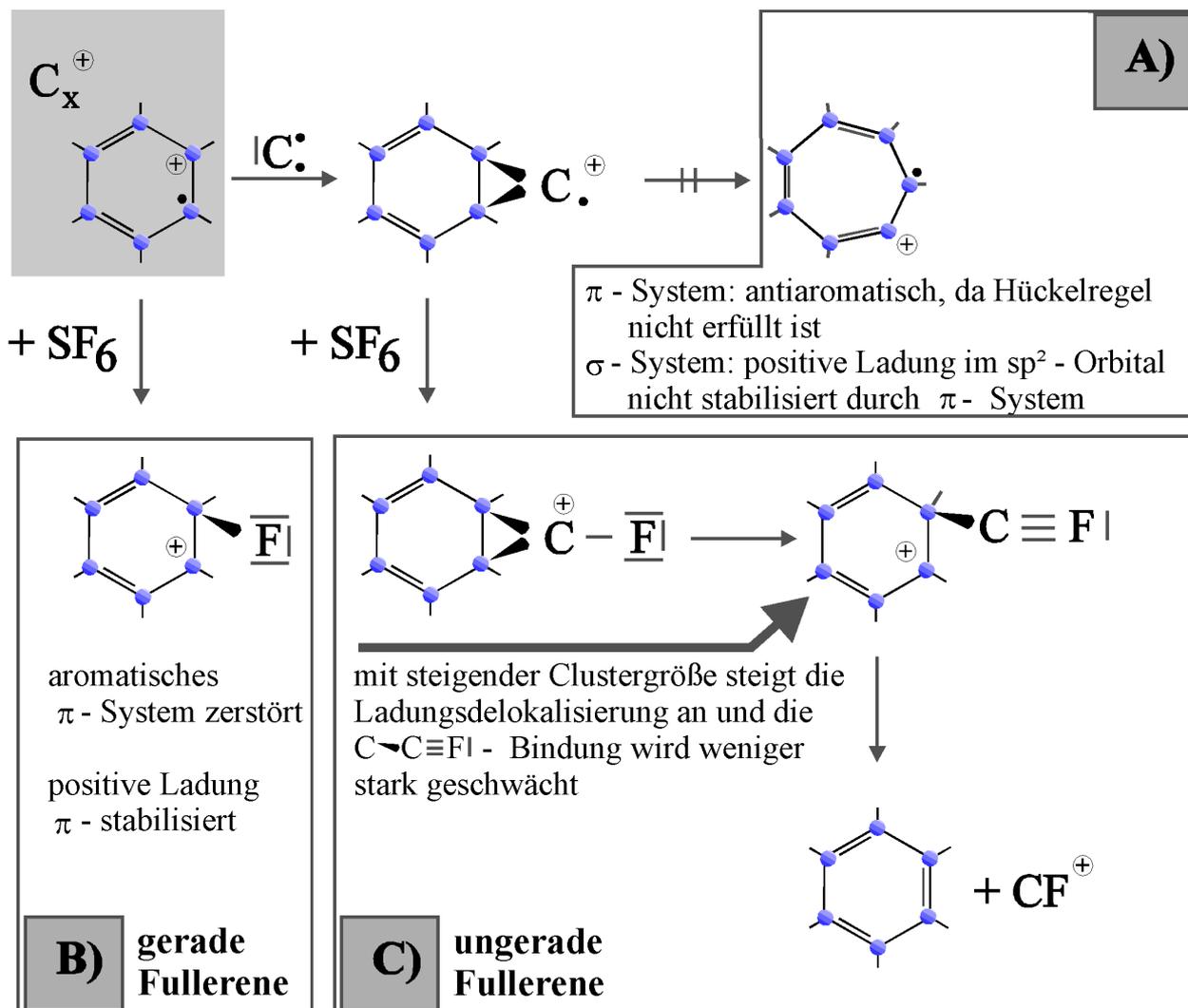


Abbildung 3.23: Reaktionsschema zur Reaktion mit Schwefelhexafluorid.

A): Addition eines C-Radikals an ein Fulleren führt zur offenen Struktur ungeradzahlig Fullerene. Eine Ringvergrößerung wird ausgeschlossen.

B): Addition von Fluor an ein positiv geladenes geradzahliges Fullerenion. Zurück bleibt ein  $SF_5$ -Radikal.

C): Ein ungeradzahliges Fullerenion, dessen positive Ladung am äußeren C-Atom lokalisiert ist, induziert in den  $SF_6$ -Molekülen ein Dipolmoment und übt eine anziehende Kraft auf seinen Reaktionspartner  $SF_6$  aus. Die Reaktion führt zu einem fluorierten Fullerenion und einem freien  $SF_5$ -Radikal. Die  $C - CF$ -Bindung wird mit zunehmender Clustergröße stabilisiert ( $\pi$ -Stabilisierung der positiven Ladung).

aktivität kleiner ungeradzahliger Fullerene gegenüber den geradzahligen. Kommt es nun zur Reaktion mit  $SF_6$  so wird wieder ein Fluoratom angelagert und zurück bleibt ein  $SF_5$ -Radikal. Zusätzlich wird eine  $CF$ -Dreifachbindung ausgebildet und die positive Ladung delokalisiert.  $CF$  ist isoelektronisch mit  $CO$  und bildet eine gute Abgangsgruppe. Dabei entsteht ein neutrales Fulleren und  $CF^+$ , welches aufgrund des großen Zeitfensters, in dem diese Fragmentation auftritt, ausschmiert und im Spektrum nicht nachgewiesen werden kann. Mit steigender Clustergröße wird jedoch die positive Ladung zunehmend  $\pi$ -stabilisiert und die  $C-CF$ -Bindung stabiler. Dieser Effekt könnte der Grund für die weniger starke Abnahme des sterischen Faktors bei Fullerenen mit ungerader Atomanzahl im betrachteten Massenbereich sein.

Im Bereich der Ringe zwischen 20 und 28 Kohlenstoffatomen gibt es keine strukturellen Unterschiede zwischen Clustern mit gerader und ungerader Atomanzahl. Das legt die Vermutung nahe, daß das Verhältnis  $C_xF / C_x$  in beiden Fällen den gleichen Verlauf in Abhängigkeit von der Clustergröße besitzt. Das Experiment bestätigt diese Vermutung.

Das Auftreten von  $C_{36}$  als besonders reaktionsträgem Cluster neben  $C_{60}$  und  $C_{70}$  läßt Rückschlüsse auf den Entstehungsprozess größerer Fullerene zu, wie Piskoti et al. [PIS98] gezeigt haben. Danach gibt es zwei Wachstumsmechanismen, von denen der eine auf der Minimierung benachbarter Fünfecke („pentagon road“) und der andere auf der Minimierung der delokalisierten Bindungen („fullerene road“) beruht. Während beim „pentagon road“ die delokalisierten Bindungen an den Kanten reaktive Zentren für das Wachstum darstellen, sind es beim „fullerene road“ wegen ihrer hohen Spannenergie die Stellen benachbarter Fünfecke.  $C_{36}$  besitzt demnach die kleinstmögliche von Null verschiedene Anzahl benachbarter Fünfecke und entspricht nach dem „fullerene road“ einer besonders stabilen Struktur. Der Mechanismus des „fullerene road“ endet bei  $C_{60}$ , da in diesem Fall keine benachbarten Fünfecke mehr vorliegen. Es scheint also so, als wäre für Fullerene  $C_x$  mit  $x \leq 60$  der „fullerene road“ und für größere Fullerene der „pentagon road“ der bevorzugte Wachstumsmechanismus.

### 3.4.2.5 Ergebnisse und Diskussion

Seit Krätschmer, Lamb, Fostiropoulos und Huffman im Jahre 1990 ihre nach ihnen benannte KLFH-Methode zur Erzeugung von  $C_{60}$  im Lichtbogen vorstellten, konnten makroskopische Mengen von  $C_{60}$  und anderen Fullerenen erzeugt werden. Obwohl dieses Verfahren durch seine Einfachheit verblüfft, ist der tatsächliche Bildungsprozess der Fullerene sehr kompliziert und verläuft sehr schnell und in mehreren Schritten. Den Ausgangspunkt der Fullerenbildung bilden einzelne Kohlen-

stoffatome und das Dimer. Aus diesen entstehen Ketten mit bis zu 20 Atomen wie die in der Arbeit präsentierten Ergebnisse in Übereinstimmung mit den Messungen anderer Gruppen zeigen (Abb. 3.11). Im Bereich zwischen 10 und 20 Atomen wird ein Übergang zu einer weiteren Struktur beobachtet, die eine Periode von vier aufweist und den monozyklischen Ringstrukturen nach [WAN94] zugeordnet werden kann. Zusätzlich treten vier neue Strukturbereiche oberhalb von 20 Kohlenstoffatomen auf. Jeweils zwei davon  ${}^4C_x = 0$ ,  ${}^4C_x = 2$  und  ${}^4C_x = 1$ ,  ${}^4C_x = 3$  besitzen die gleiche Form und Amplitude der logarithmischen Verteilungsfunktion (Abb. 3.7), was auf gleiche Struktur, Stabilität und Häufigkeit schließen läßt. Stellt man sich einen bizyklischen Ring aus der Addition zweier monozyklischer Ringe entstanden vor, so sagt eine Berücksichtigung aller Ringkombinationen gleich viele Doppelringe mit  ${}^4C_x = 0$  und  ${}^4C_x = 2$  sowie mit  ${}^4C_x = 1$  und  ${}^4C_x = 3$  voraus. Dies deckt sich auch mit Mobilitätsmessungen, die polyzyklische Ringe oberhalb  $C_{20}$  finden. In den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten konnten Ringstrukturen bis oberhalb von  $C_{100}$  beobachtet werden. Feyereisen et al. [FEY92] zeigten mit ab initio Rechnungen, daß oberhalb von  $C_{32}$  Ringstrukturen gegenüber geschlossenen Strukturen deutlich höhere Bindungsenergien besitzen. Ferner besitzt das kleinste aus Fünf- und Sechsecken aufgebaute, geschlossene Polyeder 20 Kohlenstoffatome. Es ist jedoch sehr instabil und Ringstrukturen sollten in diesem Bereich bevorzugt sein. Alle größeren geschlossenen Polyeder unterscheiden sich von  $C_{20}$  nur in der Zahl der beteiligten Sechsecke und folgen im Abstand von zwei Kohlenstoffmassen ( $C_{22}$ ,  $C_{24}$ , etc.). In dieser Arbeit konnten mit der Methode der logarithmischen Normalverteilung ab 20 bis 25 Kohlenstoffatomen Strukturen gefunden werden, die einen Abstand von zwei Kohlenstoffmassen besitzen und somit den Fullerenen mit gerader bzw. ungerader Atomanzahl zugeordnet werden können. Je nachdem, ob bevorzugt die kleinen und mittleren oder die großen Cluster nachgewiesen wurden, erstreckt sich die Fullerenverteilung bis zu 500 bzw. bis oberhalb von 1000 Kohlenstoffatomen. Bei Fokussierung auf den großen Massenbereich beobachtet man sogar eine weitere Aufspaltung der Fullerenverteilung. Inwieweit diese Aufspaltung durch die Bildung mehrwandiger Onions bzw. Additionsreaktionen der Fullerene nach dem Modell der 2 + 2 Zykloaddition erklärt werden kann, wurde untersucht. Hierzu wurden zwei Modelle entworfen, welche die Onionbildung als Hauptursache der Aufspaltung nicht bestätigen. Stattdessen beschreibt das Modell der Zykloaddition die experimentellen Messungen gut und läßt sich mit dem Modell der Onionbildung problemlos kombinieren. Insgesamt konnten so 90 Prozent der Verteilung erklärt werden. So ergaben sich etwa 80 Prozent durch Zykloaddition, 10 Prozent durch Onionbildung und etwa 10 Prozent entsprachen keinem der beiden Modelle. Dieses Ergebnis entspricht nicht den Untersuchungen von D. Ugarte [UGA93], der mittels

KLFH erzeugten Kohlenstoffruß unter Elektronenbeschuß im Elektronenmikroskop untersucht hat. Er beobachtet neben amorphem Kohlenstoff konzentrische, mehrwandige Graphitstrukturen als stabiles Endprodukt. Der Unterschied zu unseren Experimenten besteht darin, daß die dieser Arbeit zugrunde liegenden Messungen in der Gasphase auch den Nachweis instabiler Zwischenprodukte erlauben.

Untersuchungen zur Reaktivität der Clusterionen gemäß der Reaktion  $C_x^+ + SF_6 \rightarrow C_xF^+ + SF_5$  zeigten deutlich das Auftreten der Fullerene ab  $C_{28}$ . Für die Cluster mit gerader und ungerader Kohlenstoffanzahl konnten unterschiedliche, von der Clustergröße abhängige sterische Faktoren ermittelt und ein Modell zur qualitativen Beschreibung der Reaktionsmechanismen entwickelt werden. Der sterische Faktor der Cluster ungerader Kohlenstoffanzahl liegt oberhalb dem für Cluster gerader Kohlenstoffanzahl. Dies ist auf die Lokalisierung der positiven Ladung am zusätzlichen Kohlenstoffatom zurückgeführt worden. Im Bereich zwischen 20 und 28 Kohlenstoffatomen wurde der gleiche Verlauf des sterischen Faktors für gerade und ungerade Kohlenstoffanzahl beobachtet. In Anlehnung an Piskoti et al. [PIS98] ließ sich der Entstehungsprozeß größerer Fullerene zwei Wachstumsmechanismen für  $x \leq 60$  und  $x > 60$  zuordnen.

## 3.5 Siliziummessungen

Viele Cluster entstehen aus wenigen Atomen durch Anlagerung weiterer Atomlagen. Im allgemeinen folgen die Cluster einem kompakten schalenweisen Wachstum (z.B. Edelgascluster). Man unterscheidet geometrisches und elektronisches Schalenwachstum (Kapitel 1.1.2.5, Kapitel 1.2).

Eine Ausnahme bilden die Cluster der Elemente der vierten Hauptgruppe. Die Atome solcher Cluster sind stark kovalent gebunden. Trotz der Zugehörigkeit zur selben Hauptgruppe gibt es Unterschiede bei der Bildung der Silizium- und Kohlenstoffcluster.

### 3.5.1 Clusterverteilung von Silizium

Abbildung 3.24 zeigt ein typisches Siliziumspektrum. Die experimentellen Parameter entsprechen denen aus Kapitel 3.4.1.

Das Massenspektrum des Siliziums (Abbildungen 3.24 und 3.25) erstreckt sich von  $Si_{11}$  bis etwa  $Si_{70}$ . Silizium besitzt mit 92.23%  $^{28}Si$ , 4.67%  $^{29}Si$  und 3.10%  $^{30}Si$  drei Isotope, die zur Verbreiterung der Clusterpeaks bei großen Massen beitragen. Es findet eine Anlagerung von Wasserstoff an die Cluster statt, wie Abbildung 3.25 zeigt. Die der natürlichen Isotopenverteilung entsprechenden Intensitäten für  $^{29}Si$

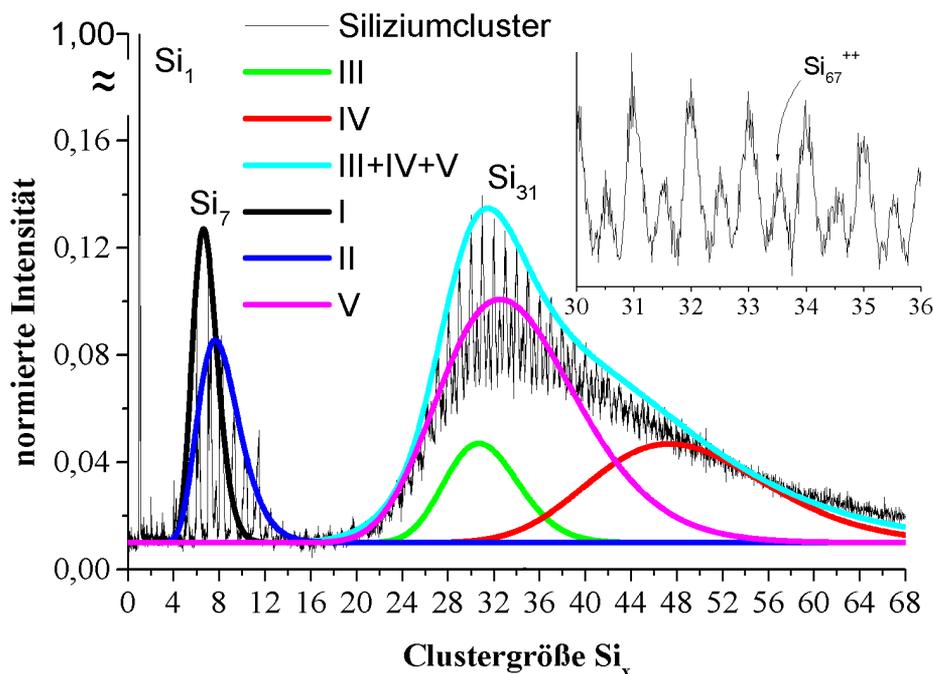


Abbildung 3.24: Gezeigt ist ein typisches Siliziumspektrum. Insgesamt lassen sich dem Siliziumspektrum 4 (I–IV) logarithmische Normalverteilungen zuordnen – zwei für die Cluster mit weniger als 16 Siliziumatomen und zwei für die größeren Cluster. Das Spektrum erstreckt sich bis zu einer Clustergröße von etwa 70 Siliziumatomen und weist im Bereich oberhalb von 20 Siliziumatomen doppelt geladene Clusterstrukturen auf (V).

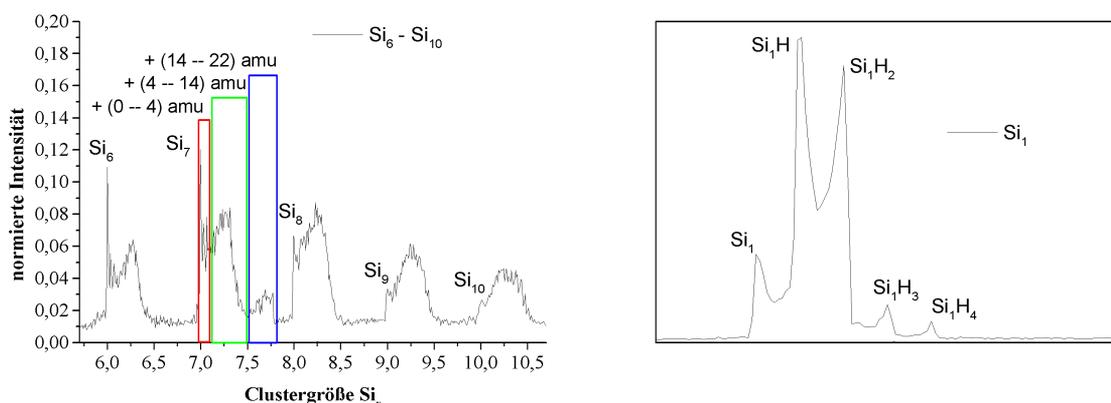


Abbildung 3.25: Ausschnitt aus dem Siliziummassenspektrum. An  $Si_1$  ist die H-Anlagerung an die Siliziumcluster gezeigt. Anlagerungen, die zu Verteilungen im Bereich von 4 bis 14 amu oberhalb jeder Clustergröße führen, sind zu erkennen. Zusätzlich wird einzig zwischen  $Si_7$  und  $Si_8$  ein Peak gefunden, der 14 – 22 amu oberhalb von  $Si_7$  liegt.

und  $^{30}\text{Si}$  werden deutlich überschritten. Im Bereich von 4 bis 14 amu oberhalb eines jeden Siliziumclusterpeaks tritt eine zusätzliche Verteilung auf. Für Flugzeiten, die einer Cluster Masse von  $\text{Si}_7\text{O}$  entsprechen, tritt sogar noch ein weiterer Peak auf. Er ist etwas Besonderes, da er nur an dieser Stelle beobachtet wird. Im Gegensatz zu Kohlenstoff, bei welchem das Clusterspektrum durch die häufigen Strukturwechsel der Cluster (Ketten, Ringe, Fullerene, addierte Fullerene) bestimmt ist, beobachtet man für Silizium nur zwei Bereiche, die mit vier Verteilungen (I–IV) lognormal gefittet werden können. Für Cluster, die zum zweiten Bereich gehören, treten auf halbzahligen Siliziummassen Peaks auf, die doppelt geladenen Siliziumclustern zuzuordnen sind.

### 3.5.1.1 Ergebnisse und Diskussion

Es gibt einige theoretische und experimentelle Strukturanalysen für Siliziumcluster und quantenmechanische Rechnungen zur Berechnung der Stabilität dieser Strukturen ([TOM87], [HON99], [JAR91], [HUD99]). Allen gemeinsam ist die Beschreibung des Clusterwachstums durch die Bildung kompakter Strukturen über den gesamten Massenbereich von bis zu 100 Siliziumatomen. Im Gegensatz zu Kohlenstoff bilden die reinen Siliziumcluster  $\text{Si}_x$  ( $x > 2$ ) keine Ketten und Ringstrukturen [RAG88]. Kohlenstoff und Silizium unterscheiden sich durch ihre unterschiedliche Neigung zur Ausbildung von  $p_\pi p_\pi$ -Bindungen. Die Neigung zur Bildung von Mehrfachbindungen ist für Silizium verschwindend gering und Silizium–Fullerene lassen sich in den experimentellen Spektren nicht beobachten (Abb. 3.24). Die Ionisierungsenergie von  $8.1\text{eV}$  des atomaren Siliziums liegt  $3.1\text{eV}$  unter der des Kohlenstoff, was dazu führt, daß im Plasma ein größerer Anteil an Siliziumdikationen vorhanden ist als bei Kohlenstoff. Trifft ein solches Siliziumdikation auf einen neutralen Siliziumcluster, so ist folgender Prozess denkbar: Je größer die kompakte Clusterstruktur ist, desto besser kann die Ladung über den Cluster verteilt werden. Die Folge ist ein zusätzliches Auftreten doppelt geladener Clusterionen bei größeren Clustermassen. Im Fall schlechter Ladungsverteilung bei kleinen Clustern tritt eine Ladungstrennung auf und ein einfach positiv geladenes Siliziumion und ein einfach positiv geladener Siliziumcluster entstehen. Die Folge wäre ein starkes Auftreten von  $\text{Si}^+$  im Clusterspektrum wie es auch beobachtet wird.

Die Zerlegung des Spektrums in logarithmische Normalverteilungen zeigt den Massenbereich  $\text{Si}_{20}$  bis  $\text{Si}_{70}$  entstanden aus der Überlagerung einer Verteilung (III –  $\text{Si}_{22}$ – $\text{Si}_{40}$ ) mit Maximum bei 31 Siliziummassen, einer Verteilung (IV –  $\text{Si}_{32}$ – $\text{Si}_{70}$ ) mit Maximum bei 48 Siliziummassen und einer Verteilung (V –  $\text{Si}_{20}$ – $\text{Si}_{60}$ ) mit Maximum bei 33 Siliziummassen. Die Verteilung V kennzeichnet die doppelt geladenen

Siliziumcluster. Die Zerlegung in III und IV entspricht einem allmählichen Wechsel der Clusterstruktur zwischen 30 und 40 Siliziumatomen. Vergleicht man dieses Ergebnis mit Mobilitätsmessungen an Silizium (Abb. 3.26), so wird dieser Wechsel der Clusterstruktur bestätigt.

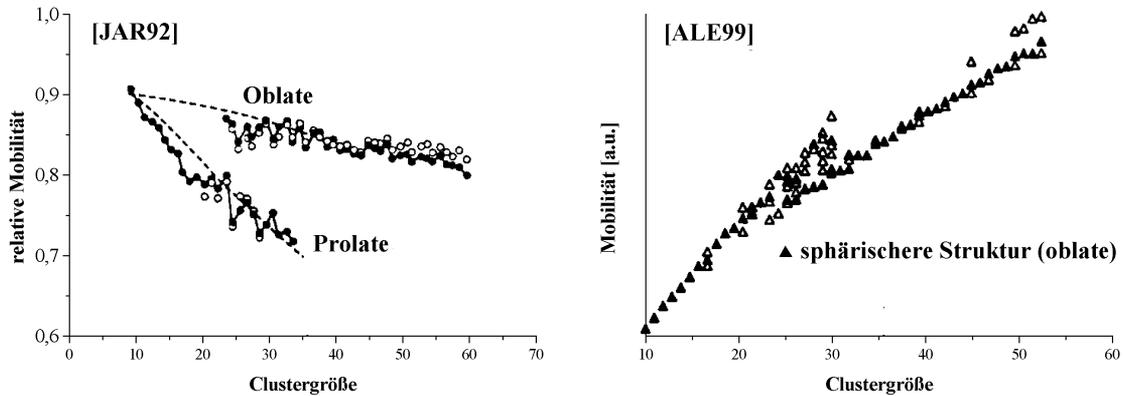


Abbildung 3.26: Mobilitätsmessung an Silizium nach [JAR92] und [ALE99]

Dabei unterscheiden A. Alexandre et al. [ALE99] zwischen einem Clusterwachstum in die Breite (oblate) und einem Clusterwachstum entlang einer Achse (prolate). Für beide Wachstumsprozesse beobachten sie unterschiedliche Mobilitäten. Siliziumcluster  $Si_x$  mit  $x > 10$  wachsen danach entlang einer Achse. Dieses Wachstum ist wegen der immer größer werdenden Oberflächenenergie solcher Strukturen jedoch begrenzt und erstreckt sich bis  $x = 40$ . Die Cluster lagern sich dann durch oblates Wachstum allmählich zu mehr sphärischen Strukturen um.

In den durchgeführten Experimenten wurden für Cluster mit  $24 < x < 40$  prolate (Abb. 3.24 III) und für Cluster mit  $x > 40$  nur noch oblate Strukturen festgestellt. Dies ist im Einklang mit den Messungen von [JAR92]. Qualitativ lassen die durchgeführten Experimente in Übereinstimmung mit [ALE99] für einfach geladene Cluster, die zwischen 20 und 40 Siliziumatome besitzen, den Schluß auf eine weniger sphärische Struktur zu.

Im Bereich der kleinen Cluster  $1 < x < 16$  sind zwei logarithmische Normalverteilungen zu beobachten. Die erste Verteilung (I) mit Maximum bei  $x = 7$  entspricht reinen Siliziumclustern mit kompakter Struktur, wie sie bereits [TOM87] angibt (Kapitel 1.3.5). Strukturberechnungen nach [RAG88] geben für  $Si_7$  bis  $Si_{10}$  die in Abbildung 3.27 gezeigten, im Grundzustand bevorzugten Strukturen an.

Die zweite Verteilung gehört zu Reaktionsprodukten der Siliziumcluster, die 4 bis 14 amu schwerer sind als die reinen Siliziumcluster.

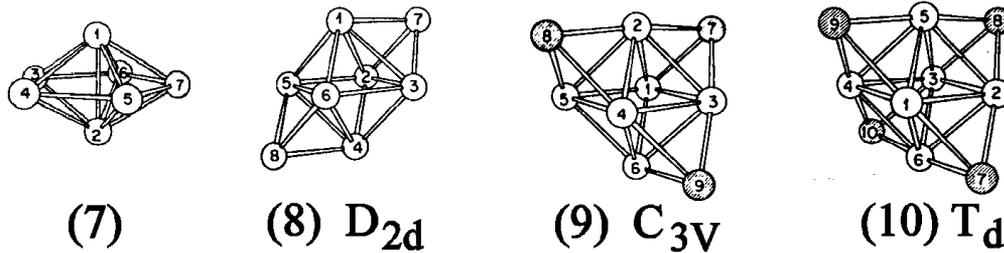


Abbildung 3.27: Stabile Strukturen für  $Si_7$  bis  $Si_{10}$  nach DFT-Rechnungen von [RAG88]

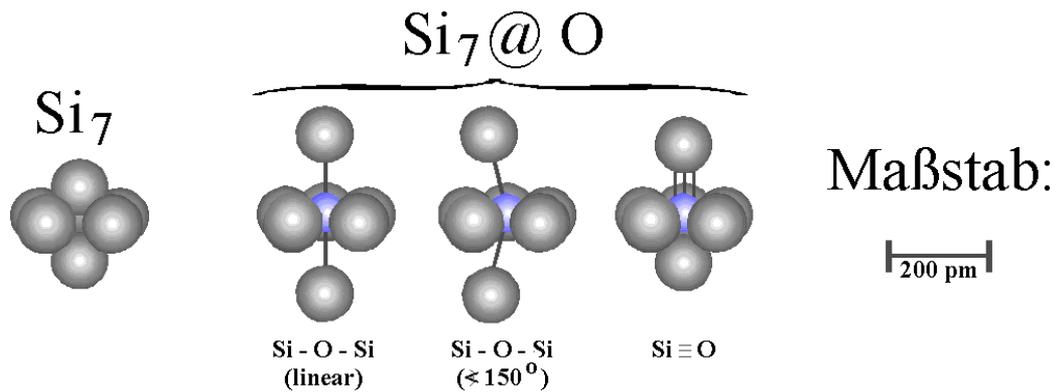
Besonders interessant ist das Auftreten eines Peaks 14 amu bis 22 amu oberhalb von  $Si_7$ . Dieser Peak läßt sich für andere Clustergrößen nicht nachweisen. Eine genaue Identifikation der beobachteten Clusterspezies muß die Massenspektroskopie schuldig bleiben. Mit anderen spektroskopischen Methoden (Raman etc.) wären genauere Aussagen möglich. Da der Peak nur an einer Stelle im Spektrum beobachtet wird, und die Siliziumcluster alle eine besonders kompakte Struktur mit ähnlichen Bindungsverhältnissen gemeinsam haben (keine Mehrfachbindungen), wurde untersucht, ob sich obige Beobachtungen auf einen Sauerstoff umgebenden  $Si_7$ -Cluster zurückführen lassen. Nach Abbildung 3.28 ist der Grundzustand des  $Si_7$  eine pentagonale Bipyramide, deren Bindungslängen innerhalb der Ebene  $2.48\text{\AA}$  betragen. Daraus ergibt sich ein Abstand von  $2.11\text{\AA}$  von der Flächenmitte zu jedem die Fläche bildenden Siliziumatom.

Der Abstand der beiden  $Si$ -Atome außerhalb der Ebene beträgt im  $Si_7$ -Cluster  $2.58\text{\AA}$ . Die Summe der Radien eines kovalent gebundenen Siliziumatoms ( $1.11\text{\AA}$ ) und eines Sauerstoffatoms ( $0.65\text{\AA}$ ) beträgt  $1.76\text{\AA}$ . Ein Sauerstoffatom hätte also genügend Platz im  $Si_7$ . Es wäre ringförmig von 5 Siliziumatomen umgeben und würde  $Si_7$  etwas dehnen und die beiden äußeren Siliziumatome vermutlich kovalent an sich binden (Abb. 3.28).

Abbildung 3.28 zeigt für drei mögliche Strukturen des  $Si_7O$  maßstabsgetreu die Verhältnisse bei der Bindungsbildung. Um abzuschätzen, welche dieser Strukturen energetisch am günstigsten ist, soll die Bindungsenergie des  $Si \equiv O$  aus der Bindungsgleichung



bestimmt werden. Mit einer Bindungsenergie von  $498.77 \frac{kJ}{mol}$  für  $O_2$  und einer Verdampfungswärme von  $384.72 \frac{kJ}{mol}$  des atomaren Siliziums ergibt sich die Bindungs-

Abbildung 3.28: Strukturmodell für  $\text{Si}_7\text{O}$ 

energie  $B_{\text{Si}\equiv\text{O}}$  zu:

$$B_{\text{Si}\equiv\text{O}} = -\left(\Delta H_f - \frac{1}{2} \cdot 498.7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 384.7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) = 733.7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Aufgrund der Bindungsenergie von  $452 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  einer  $\text{SiO}$ -Einfachbindung wird  $\text{Si-O-Si}$  daher gegenüber  $\text{Si}\equiv\text{O}$  energetisch bevorzugt sein. Das  $\text{Si-O-Si}$ -Molekül ist im Mittel nicht linear, sondern bildet einen Winkel von  $150^\circ$ . Wird es in eine lineare Form gezwungen (z.B. beim  $\beta$ -Tridymit), so wird die Bindung geschwächt. Falls der  $\text{Si}_7\text{O}$ -Cluster in „endohedraler“ Form existiert, so wird er aus energetischen Gründen also die gewinkelte Form einnehmen.

Alle anderen Strukturen besitzen in ihrem Grundzustand keinen solchen Fünfring wie  $\text{Si}_7$ , was Grund sein kann, warum bei diesen kein Sauerstoff eingelagert werden kann. Für einen Ring aus 4 Siliziumatomen wie beim  $\text{Si}_6$  mit einem Bindungsabstand  $2.7\text{\AA}$  beträgt der Abstand von der Ringmitte zu jedem Siliziumatom nur  $1.9\text{\AA}$ , was nur wenig größer ist als die Radiensumme von Sauerstoff und Silizium. Die Einlagerung von Sauerstoff wird für  $\text{Si}_7$  also wahrscheinlicher sein als für andere Clustergrößen.

## 3.6 Metallclustermessungen

Der strukturelle Übergang vom Cluster zum Festkörper ist einer der Schwerpunkte der aktuellen Clusterforschung. In diesem Kapitel sollen die generellen Besonderheiten im Hinblick auf die Clustererzeugung, Clusterstruktur und die Clustereigenschaften verschiedener Metallnanocluster mit weniger als 200 Atomen untersucht werden. Die chemische Reaktivität von  $Nb$ -,  $Ta$ - und  $Al$ -Clustern mit Sauerstoff wird in Abhängigkeit von der Clustergröße untersucht. Es wird sich besonders für Aluminium zeigen, daß die Clusterreaktivität stark von der geometrischen und elektronischen Struktur abhängt.

### 3.6.1 Experimentelle Parameter

Die experimentellen Parameter bei der Erzeugung der Metallclusterspektren sind in Tabelle 3.5 wiedergegeben. Dabei fällt vor allem der hohe Heliumtreibgasdruck auf, der zur Clusterbildung benötigt wird. Der Grund für die hohen Drücke ist in der hohen thermischen Leitfähigkeit der Metalle zu suchen.

ToF-Spannung (gepulst)	$2700 \pm 10 \text{ V}$	
Reflektronspannung (vorne)	$1806 \pm 10 \text{ V}$	
Reflektronspannung (hinten)	$3674 \pm 10 \text{ V}$	
MCP-Spannung	$2000 \pm 10 \text{ V}$	
Treibgasdruck Helium	10 bar – 20 bar	
Laserintensität	70 – 100%	
Einzellinsenspannung	$2000 \pm 10 \text{ V}$	
Trigger Treibgas $T_G$	$40\text{ms} < T_G < 50\text{ms}$	$\Delta T_G = 1100\mu\text{s}$
Trigger Blitzlampe $T_B$	$(T_B - T_G) = 604\mu\text{s}$	$\Delta T_B < 136\mu\text{s}$
Trigger Q-Switch $T_Q$	$(T_Q - T_B) = 220\mu\text{s}$	$\Delta T_Q \approx 20\mu\text{s}$
Trigger ToF $T_T$	$(T_T - T_Q) = 120\mu\text{s}$ bzw. $360\mu\text{s}$	$\Delta T_T = 30\mu\text{s}$

Tabelle 3.5: Meßparameter bei der Metallclustererzeugung

### 3.6.2 Besonderheiten der Metallclustererzeugung

Bei der Metallclustererzeugung mittels Laserverdampfung werden materialabhängige Unterschiede beobachtet. Während  $Nb$ -Cluster sehr leicht erzeugt werden konnten, war es nicht möglich,  $Cu$ - oder  $Ag$ -Cluster zu erzeugen. Lediglich die beiden Isotope des Silbermonomers ließen sich massenspektroskopisch beobachten (Abb. 3.29).

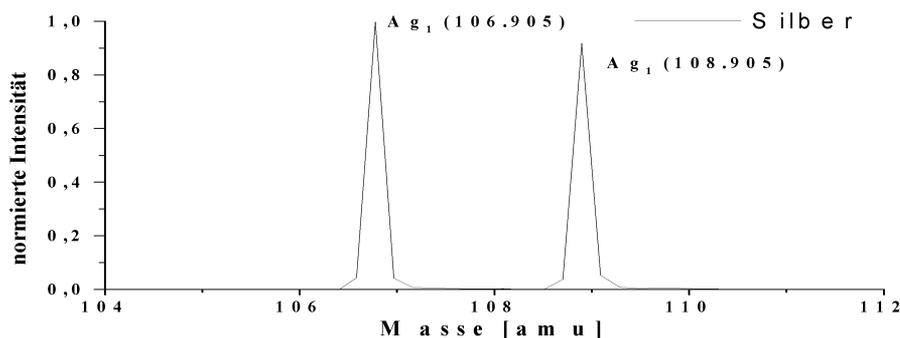


Abbildung 3.29: Isotope des Silbermonomers

Der Grund hierfür ist experimentell bedingt. Betrachtet man einen Festkörper, so besitzt dieser bei Temperaturen unterhalb der Schmelztemperatur  $T_s$  einen wellenlängenspezifischen Absorptionskoeffizienten  $A$ . Dieser steigt oberhalb der Schmelztemperatur bei allen Metallen sprunghaft auf einen wellenlängenunabhängigen Wert von ca. 0.8 an [LIT]. Während der Absorptionskoeffizient angibt, wieviel Lichtenergie im Medium absorbiert werden kann, gibt eine weitere Größe – der thermische Diffusionskoeffizient  $\lambda$  – an, wie schnell das Material thermische Energie aufnimmt und weiterleitet. Beide Größen sind in der Wärmeleitungsgleichung enthalten (siehe Anhang A.4.1.1) und erlauben die Berechnung des zeitlichen und räumlichen Temperaturverlaufs  $T(\vec{r}, t)$  im Material bei Energieeinstrahlung. Allgemein gilt, die Schmelz- und Siedetemperatur eines Materials entsprechen der zum Schmelzen beziehungsweise Verdampfen nötigen lokalen Temperatur. Diese ist bei gleicher Energieeinstrahlung umso größer, je kleiner der thermische Diffusionskoeffizient und je größer der Absorptionskoeffizient ist. Zur Vereinfachung betrachten wir den thermischen Diffusionskoeffizienten  $\kappa$  als konstant über den gesamten Temperaturbereich und  $A$  als stückweise konstant mit:

$$\begin{aligned} A &= (1 - R) & (T < T_s) & \text{ siehe Werte aus Tabelle A.8, Anhang A.4.1.1} \\ A &= 0.8 & (T > T_s) & \end{aligned}$$

Ein Material wird umso besser schmelzbar und verdampfbar sein, je größer der Wert  $\eta := \frac{A}{\kappa T}$  ist.  $T$  ist dabei die Schmelz- bzw. Verdampfungstemperatur. Abbildung 3.30 zeigt  $\eta$  für die Temperaturbereiche  $T < T_s$  und  $T > T_s$ .

Es zeigt sich, daß  $\eta$  für Materialien, bei denen keine Clusterbildung beobachtet wird, klein ist. Dies liegt an der hohen Reflektivität und dem hohen Diffusionskoeffizienten der Materialien. Aluminium bildet eine Ausnahme, da es einen sehr geringen

Schmelzpunkt besitzt. Um die Clusterbildung auch bei anderen Materialien zu beobachten, könnte man die Reflektivität dieser Materialien durch Verunreinigung (Oxidation, Graphitierung, etc.) verringern.

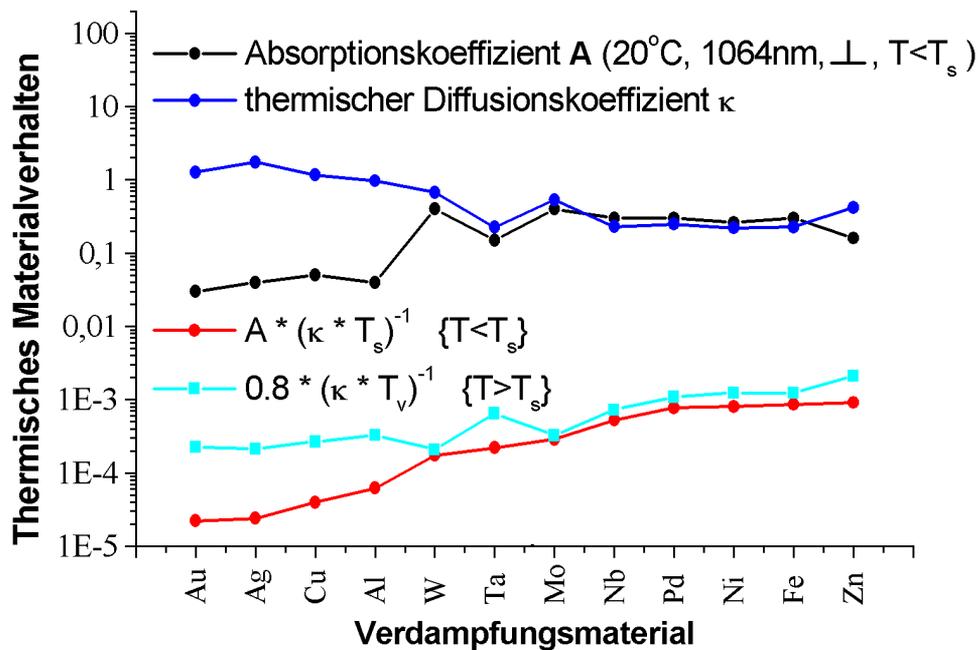


Abbildung 3.30: Elementspezifische Größen verschiedener Verdampfungsmaterialien

Ein weiterer entscheidender Faktor bei der Clusterbildung ist die Kühlung. Mit wachsender Teilchenzahldichte des verdampften Materials muß die Kühlung zum Zwecke der Kondensation zu Clustern immer effektiver werden, d.h. das zeitliche und räumliche Pulsprofil des Treibgases muß schmal und der Treibgasdruck möglichst hoch sein. Um die Kühlung des verdampften Materials zu verbessern, wären der Einbau genauerer Pulsventile oder eine Verkleinerung des Abstandes von Pulsventil zu Laserfokus denkbar. Die Bedeutung, die der Kühlung zukommt, wird deutlich, wenn man als Treibgas Argon verwendet. In unserem Experiment ließ sich mit Argon aufgrund der weitaus inelastischeren Stöße keine ausreichende Kühlung erreichen. Es fand keine Clusterbildung statt.

Ein weiteres Problem bei der Metallclustererzeugung sind die notwendigen, hohen Treibgasdrucke, die maximale Anforderungen an Dichte und Timing stellen. Ferner ist es ohne eine Ultrahochvakuumapparatur nicht möglich, reine Metallclusterspektren aufzunehmen. Man beobachtet immer die Anlagerung von im Restgas befindli-

chem Sauerstoff. Nicht minder weniger Schwierigkeiten bereiten die zahlreichen Isotope vieler Metalle. Die einzelnen Peaks lassen sich nicht mehr eindeutig zuordnen und das Spektrum schmiert aus. Typische Clusterspektren isotonenreicher Metalle sind für Palladium und Molybdän in Abbildung 3.31 und 3.32 gezeigt. Zur Clustererzeugung besonders geeignet und im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht worden sind daher ein- oder fast einisotopige Metalle wie *Al*, *Nb* und *Ta*.

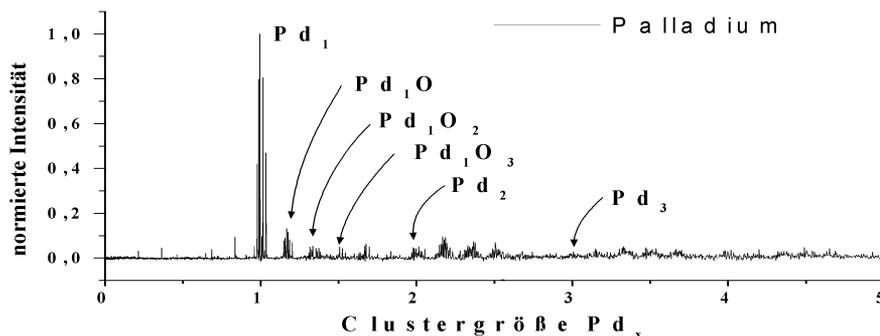


Abbildung 3.31: Metallclusterspektrum von Palladium

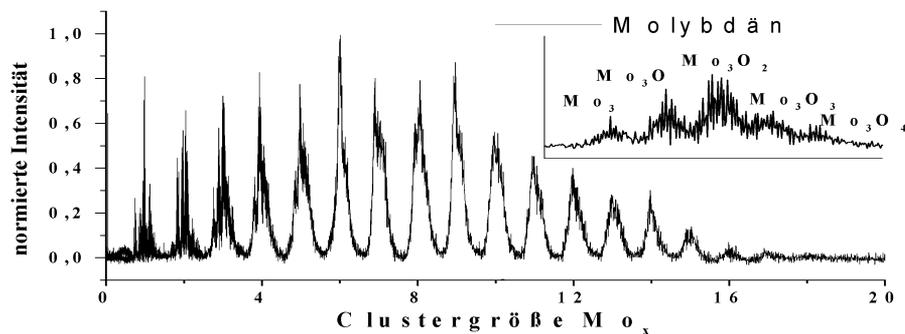


Abbildung 3.32: Metallclusterspektrum von Molybdän

### 3.6.3 Messungen an Niob, Tantal und Aluminium

Die Abbildungen 3.33, 3.34, und 3.35 zeigen die mittels Laserverdampfung erzeugten Verteilungen positiver Clusterionen von Aluminium, Niob und Tantal. Alle Metalle reagieren stark mit dem in der Quelle befindlichen Restgassauerstoff. Während bei Aluminium nur Einfachanlagerungen ( $Al_xO$ ) beobachtet werden, zeigen Tantal ( $Ta_xO$ ,  $Ta_xO_2$ ) und Niob ( $Nb_xO$ ,  $Nb_xO_2$ ,  $Nb_xO_3$ ,  $Nb_xO_4$ ,  $Nb_xO_5$ ) auch Mehrfachanlagerungen.

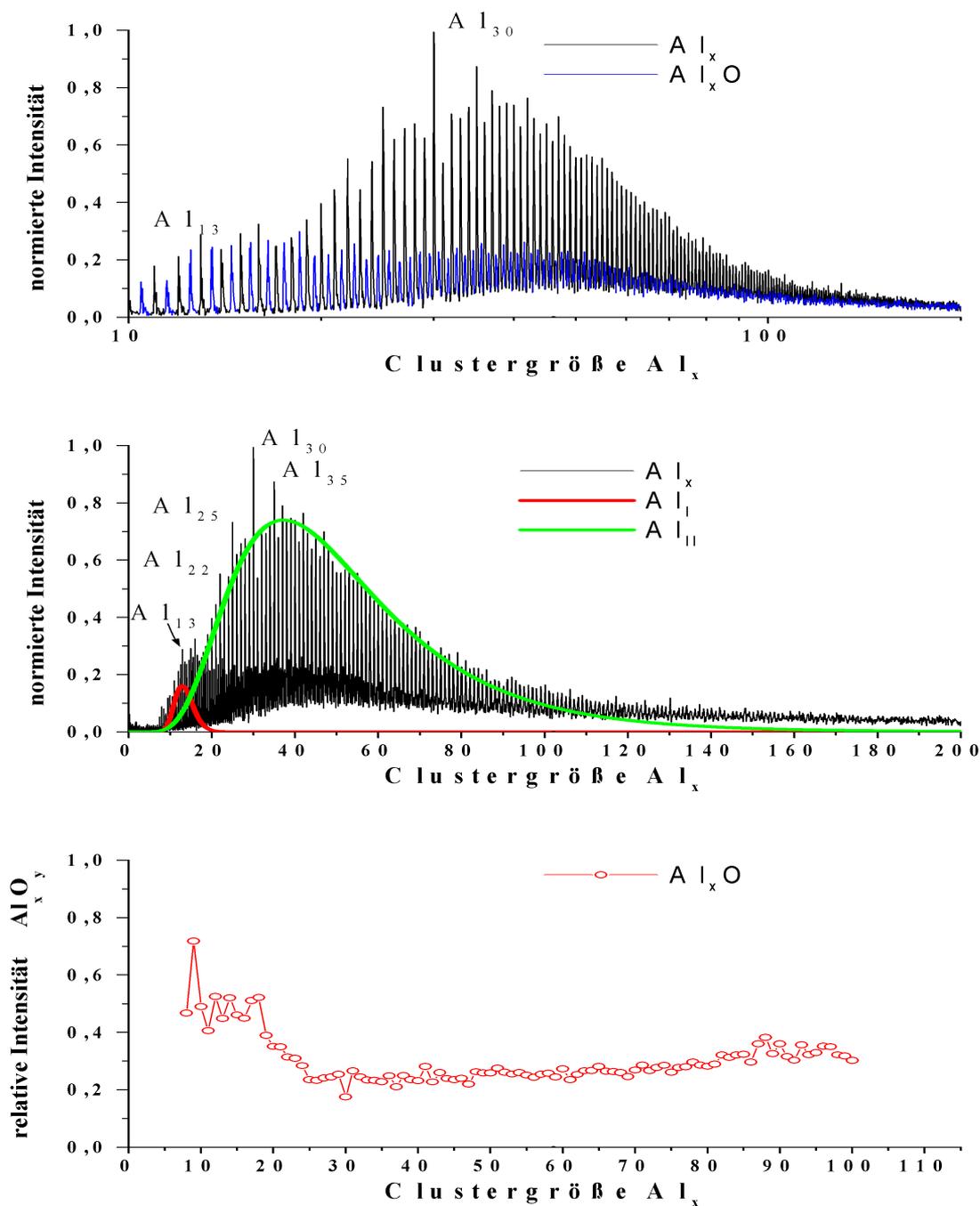


Abbildung 3.33: Clusterverteilung von Aluminium. Gezeigt ist ein typisches Aluminiumspektrum mit starker Sauerstoffanlagerung. Es werden nur Einfachanlagerungen beobachtet (oben). Zwei Serien magischer Cluster lassen sich beobachten und das Clusterspektrum kann in zwei logarithmische Normalverteilungen zerlegt werden (mitte). Der Übergang zwischen diesen Verteilungen manifestiert sich in Reaktivitätsuntersuchungen der  $Al_xO$  – Produkte (unten).

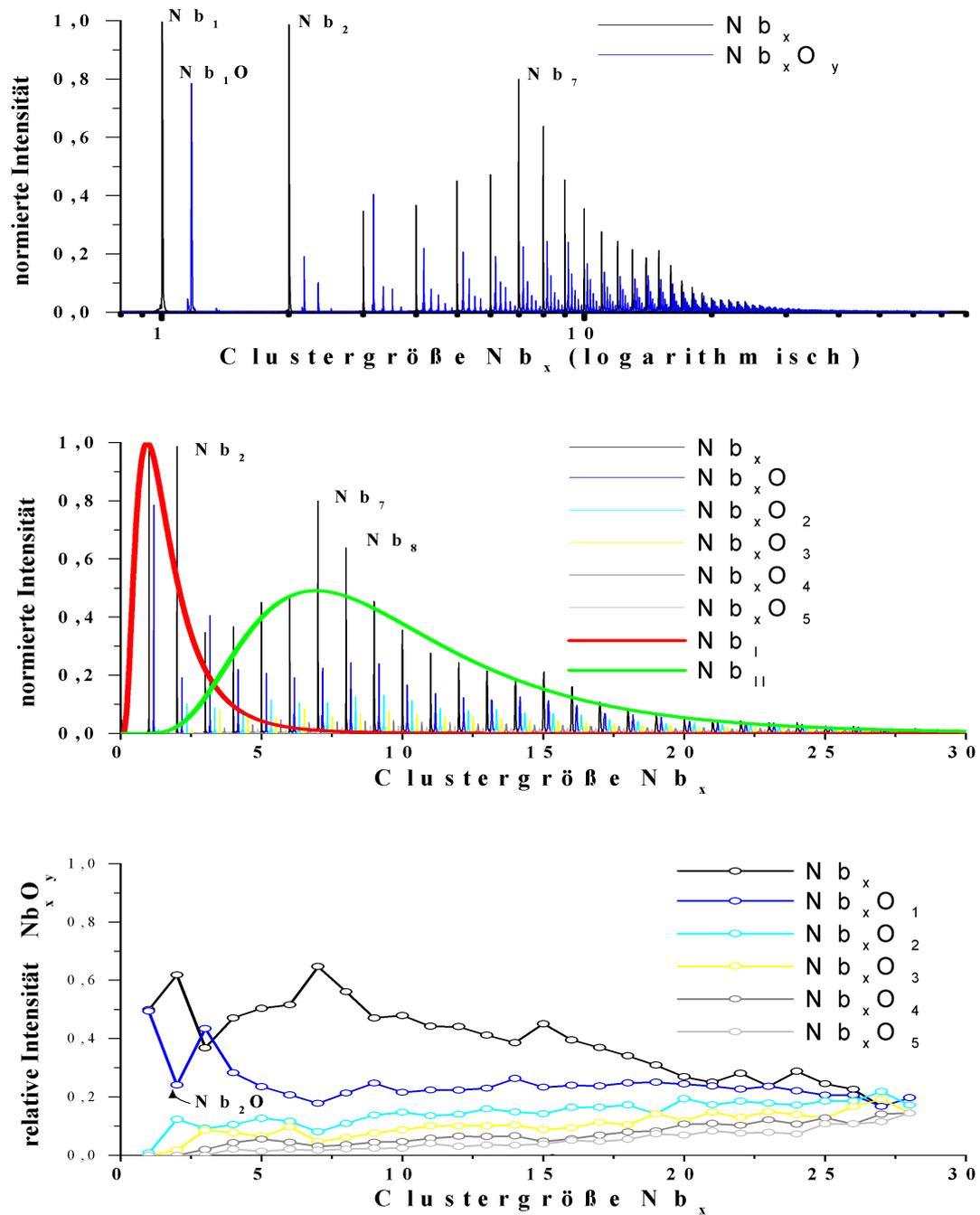


Abbildung 3.34: Clusterverteilung von Niob. Man beobachtet eine starke Reaktivität mit Sauerstoff. Es werden Mehrfachanlagerungen beobachtet (oben). Das Clusterspektrum kann in zwei logarithmische Normalverteilungen zerlegt werden (mitte), deren Übergang sich in Reaktivitätsuntersuchungen der  $Nb_xO$  – Produkte manifestiert (unten).

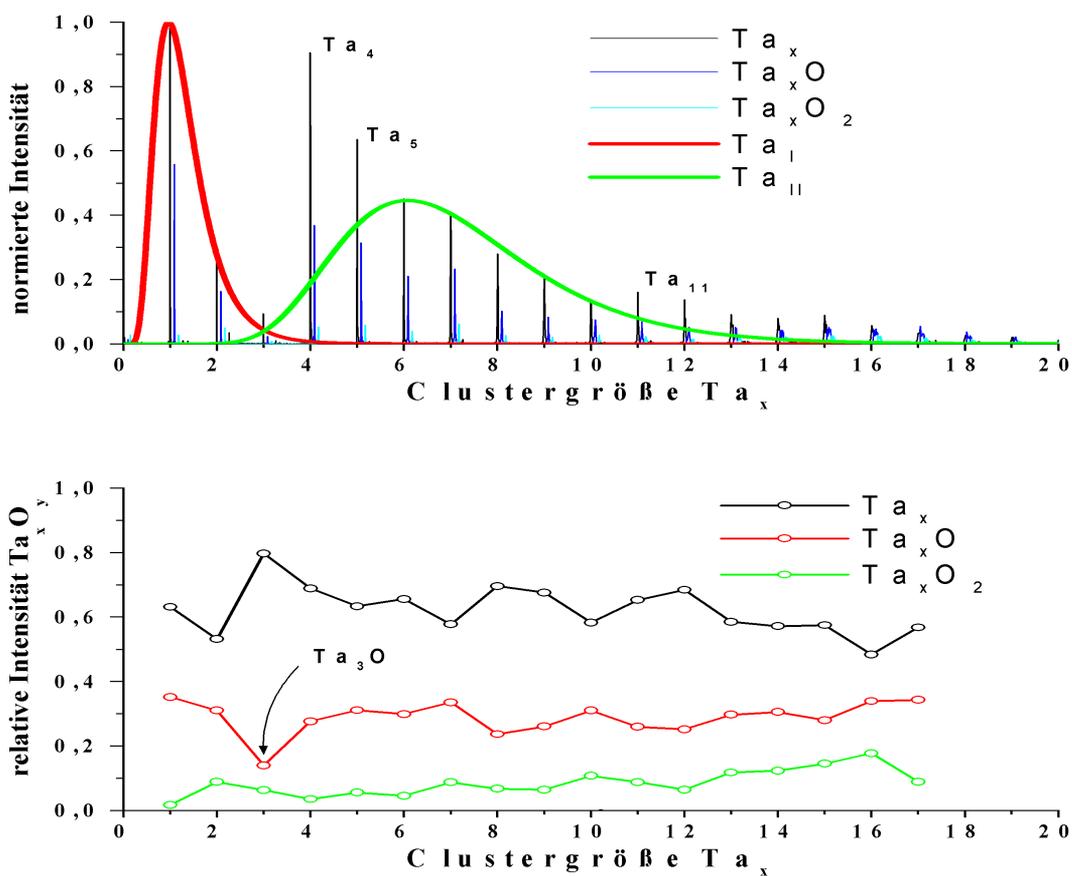


Abbildung 3.35: Clusterverteilung von Tantal. Gezeigt ist ein typisches Tantalpektrum mit starker Sauerstoffanlagerung. Es werden Mehrfachanlagerungen beobachtet und das Clusterspektrum kann in zwei logarithmische Normalverteilungen zerlegt werden (oben). Reaktivitätsuntersuchungen der  $Ta_xO$  - Produkte sind in der unteren Abbildung dargestellt.

Ein Vergleich der Clusterspektren zeigt, daß mit zunehmendem Clustervolumen ein unstrukturierter Untergrund in den Spektren auftritt. Während bei Tantal im gesamten beobachteten Bereich bis zu 20 Clusteratomen kein Untergrund beobachtet wird, ist bei gleicher Masse für  $Al_{134}$  der unstrukturierte Untergrund beträchtlich. Insgesamt konnten alle Clusterverteilungen durch zwei logarithmische Normalverteilungen relativ gut angefitet werden. Tabelle 3.6 enthält einige Parameter dieser Fits, die Aufschluß über den Beginn, das Ende und den Übergangsbereich der Verteilungen untereinander geben.

Verteilung	Beginn	Ende	Maximum
$Al_I$ (Abb. 3.33)	7	24	13
$Al_{II}$ (Abb. 3.33)	6	160	37
$Nb_I$ (Abb. 3.34)	0	10	1
$Nb_{II}$ (Abb. 3.34)	1	30	7
$Ta_I$ (Abb. 3.35)	0	6	1
$Ta_{II}$ (Abb. 3.35)	2	20	6

Tabelle 3.6: Parameter der logarithmischen Normalverteilungen der Abbildungen 3.33, 3.34 und 3.35

Nicht alle Clusterpeaks folgen den logarithmischen Normalverteilungen. So werden besonders starke Peaks bei

$Al_{10}$ ,  $Al_{13}$ ,  $Al_{15}$ ,  $Al_{16}$ ,  $Al_{19}$ ,  $Al_{20}$ ,  $Al_{22}$ ,  $Al_{25}$ ,  $Al_{28}$ ,  $Al_{30}$ ,  $Al_{35}$ ,  $Ta_4$ ,  $Ta_5$  und  $Nb_2$ ,  $Nb_7$ ,  $Nb_8$ ,  $Nb_{15}$  und  $Nb_{16}$

beobachtet.

Die drei untersuchten Metalle unterscheiden sich in ihrer relativen Reaktivität mit Sauerstoff bezogen auf die Clustergröße. Die relative Reaktivität ist dabei definiert als die spezifische Intensität dividiert durch die Summe der Gesamtintensität aller Sauerstoffanlagerungen und der Intensität des reinen Clusters. Die relative Reaktivität  $Al_xO$  mit Sauerstoff besitzt zunächst einen konstanten Wert von ca. 0.5. Zwischen 20 und 30 Aluminiumatomen sinkt die relative Reaktivität rasch auf ca. 0.2 ab, um dann mit wachsender Clustergröße linear anzusteigen. Besonderheit besitzen  $Al_8$  mit außerordentlich hoher Reaktivität und  $Al_{30}$ , das weniger gut  $Al_{30}O$  bildet. Auch  $Nb_8$  reagiert gerne mit Sauerstoff zu  $Nb_8O$  während  $Nb_2O$  kaum gebildet wird. Wie bei Aluminium ist auch bei Niob einen rascher Abfall der Reaktivität mit  $O$  von 0.5 auf 0.2 zu beobachten, der jedoch bereits bei  $Nb_7$  abgeschlossen ist. Für größere Cluster bleibt die relative Reaktivität für die Bildung von  $Nb_xO$  ( $x > 8$ ) konstant. Im Gegensatz zu Niob und Aluminium ist die relative Reaktivität

zur Bildung von  $Ta_xO$  mit Ausnahme von  $Ta_3O$  über den gesamten Massenbereich konstant. Ihr Wert beträgt ca. 0.3. Die Reaktivitäten für die Anlagerung mehrerer Sauerstoffatome wachsen sowohl für Niob wie für Tantal langsam und linear mit der Clustergröße an.

### 3.6.3.1 Ergebnisse und Diskussion

#### Aluminium

Aluminium steht im Periodensystem zwischen Bor und Gallium in der dritten Hauptgruppe. Es besitzt die Elektronenkonfiguration  $(Ne)3s^23p^1$  und damit 13 Elektronen. Wie die Ähnlichkeit des Aluminiums mit Beryllium, was seine chemischen Verbindungen betrifft (Schrägbeziehung im Periodensystem), vermuten läßt, besitzt Aluminium im Gegensatz zum ersten Element der dritten Hauptgruppe metallischen Charakter. Die Messungen zeigen ein sehr strukturreiches Aluminiumspektrum. Genauer beobachtet man nicht mit dem Jelliummodell vereinbare Clusterkationserien gemäß:

$$Al_{10}, Al_{13}, Al_{16}, Al_{19}, Al_{22}, Al_{25}, Al_{28}$$

$$Al_{10}, Al_{15}, Al_{20}, Al_{25}, Al_{30}, Al_{35}$$

Das JM-Potential ist für Aluminium tiefer als bei den Ein-Elektron-Metallen. Für ein solches Potential sagt das sphärische Jelliummodell für einfach positiv geladene Cluster Schalenabschlüsse bei 17, 20, 38, ... Elektronen voraus [CHO86]. Ein denkbarer Grund, daß diese Schalenabschlüsse nicht beobachtet werden, ist die starke Störung des mittleren JM-Potentials durch die Restwechselwirkungen der dreifach positiv geladenen Atomrümpfe. Bei gleicher Elektronenzahl ist ein Al-Cluster sehr viel kleiner als ein Ein-Elektron-Metall-Cluster.

Ab etwa 20 Aluminiumatomen tritt im Aluminiumspektrum ein stark zunehmender strukturloser Untergrund auf. In der Literatur wird hierzu die Einbettung der Ionen in ein kaltes Plasma oder die Energieverschmierung der Ionen durch Stöße mit dem Restgas oder anderen Clusterionen [GAN88] als Ursache diskutiert.

Die Al-Clusterverteilung läßt sich durch zwei logarithmische Normalverteilungen  $Al_I$  und  $Al_{II}$  im Bereich bis zu 80 Atomen sehr gut anfitzen. Die Maxima der Verteilungen liegen bei 13 und 37 Aluminiumatomen. Die beobachteten Verteilungen lassen den Schluß zu, daß sich zwischen 15 und 25 Aluminiumatomen die geometrische und elektronische Clusterstruktur deutlich ändern. Die Untersuchung der Clusterreaktivität läßt eine genauere Beschreibung des beobachteten Strukturübergangs zu. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktivität mit Sauerstoff untersucht,

da aufgrund der Stabunreinheiten und des Restgassauerstoffs reine Aluminiumspektren nicht erzeugt werden konnten. Die Reaktivität mit einem Sauerstoffatom ist im Bereich der kleineren Aluminiumcluster außerordentlich hoch. Mehrfachanlagerungen sind nicht zu beobachten. Trägt man die relative Intensität der  $Al_xO$ -Produkte gegen die Clustergröße auf, so wird der mit der Methode der logarithmischen Normalverteilung vermutete Strukturübergang deutlich. Zunächst sind der Anteil der  $Al_xO$ - und der  $Al_x$ -Produkte gleich, d.h. die relative Intensität liegt bei etwa 0.5. In einem schmalen Bereich ist sogar eine gerade ungerade Alternierung zu erkennen. Ab 17 Aluminiumatomen tritt ein rascher Reaktivitätsabfall auf etwa 0.2 auf. Mit wachsender Clustergröße steigt die relative Intensität der  $Al_xO$ -Produkte dann langsam wieder an. Tatsächlich gibt es zwei, die Clusterreaktivität beeinflussende, auf der geometrischen Struktur beruhende Prozesse. Nimmt man den Cluster als kugelförmig an, so ist die Anzahl seiner Oberflächenatome  $N_s$  abhängig von der Gesamtzahl  $N$  seiner Atome gegeben durch:

$$N_s = 4 \cdot N^{\frac{2}{3}}$$

Mit wachsender Clustergröße nimmt aber auch der Clusterradius

$$R_{Cluster} = N^{\frac{1}{3}} \cdot r_{Atom}$$

und damit der Stoßquerschnitt

$$\sigma = 4\pi \left( R_{Cluster}^2 + r_{Sauerstoff}^2 \right)$$

zu. Die Clusterreaktivität sollte nach diesem Modell mit  $N^{\frac{4}{3}}$  wachsen. Die Annahme einer kugelförmigen Clusterstruktur ist demnach ein zu einfaches Modell. Tatsächlich scheint der geometrische und elektronische Strukturübergang wesentlich komplizierter zu verlaufen. Betrachtet man beispielsweise die Schmelzpunktabhängigkeit großer Goldcluster (Abb. 3.36) nach [BERVS], so zeigt sich, daß die Schmelztemperatur  $T_m$  des Festkörpers selbst bei Clusterdurchmessern  $d$  von  $20nm$ , also einigen Millionen Atomen, noch nicht erreicht wird.

Trotzdem beobachtet man zu kleineren Clustern mit Durchmessern von etwa  $2nm$  (einige hundert Atome) hin, einen steilen Abfall der Schmelztemperatur. In diesem Bereich erwartet man also den Übergang vom flüssigen zum festen Zustand. Da die Schmelzpunktbestimmung auf der Untersuchung von Debye-Scherrer-Beugungslinien beruht, wird die Clusterschmelzpunktbestimmung für kleine Cluster ( $< 2nm$ ) sehr schwierig. Eine grobe Näherung zur Schmelzpunktbestimmung ist das Lindemann-Kriterium. Danach schmilzt eine Kristallstruktur, wenn die mittlere Schwingungsamplitude 10% des Abstandes zum nächsten Nachbarn beträgt.

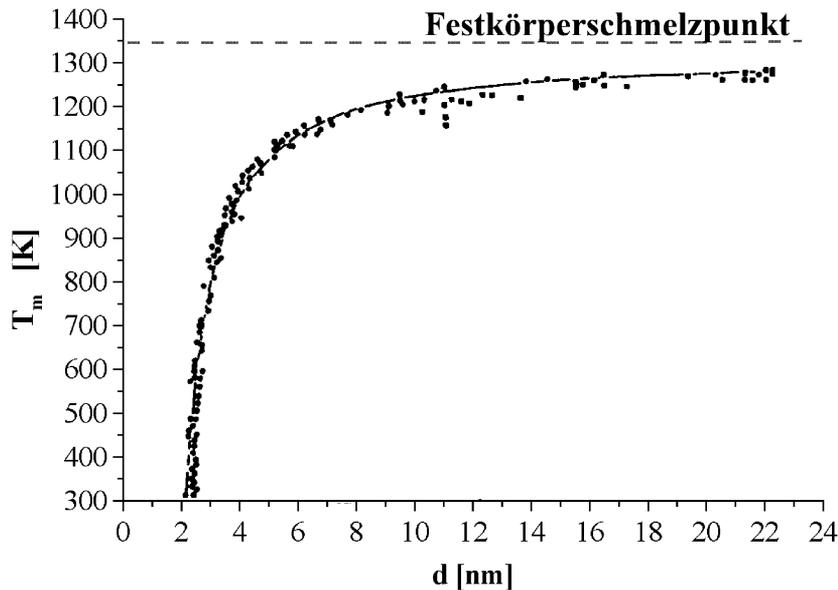


Abbildung 3.36: Schmelzpunktabhängigkeit großer Goldcluster [BERVS]

Computersimulationen zeigen, daß ein flüssig–fest Übergang ab  $x = 7$  Clusteratomen beobachtet werden kann [BERVS]. Dieses Ergebnis liegt in dem in dieser Arbeit beobachteten Übergangsbereich. Am Übergangspunkt sollte sich bei einem flüssig–fest–Übergang aber auch das Ionisationspotential sowie die Elektronenaffinität des Clusters ändern. Nimmt man den Cluster als kleine metallische Kugel an, so ergibt sich das Ionisationspotential  $E_i$  und die Elektronenaffinität  $E_a$  gemäß [STA87] zu:

$$E_i = \phi + \frac{3e^2}{8R}$$

$$E_a = \phi - \frac{5e^2}{8R}$$

Dabei ist  $\phi$  die Austrittsarbeit und  $R$  der Clusterradius. In Abbildung 3.37 sind die in [BERVS] zusammengetragenen Ionisationspotentiale und Elektronenaffinitäten verschiedener Metalle gegen die inversen Clusterradien aufgetragen. Für Clusterradien größer als  $0.7\text{nm}$  entspricht die Beschreibung durch das klassische Bildladungspotential den experimentellen Beobachtungen und der Cluster kann als kleine metallische Kugel betrachtet werden. Es liegt nun nahe den im Rahmen dieser Arbeit beobachteten Übergang als ersten Schritt des Clusters auf seinem Weg zum Festkörper und dessen Eigenschaften zu betrachten. Dabei nimmt man an, daß es sich um den Übergang vom flüssigen zum festen Zustand handelt. Der Übergangspunkt läßt sich

anhand der durchgeführten Reaktivitätsmessungen sehr gut beobachten und zeigt einen vergleichsweise raschen, kontinuierlichen Verlauf. Der Übergangspunkt ist für verschiedene Materialien verschieden und liegt für Aluminium zwischen 17 und 24 Atomen. Auffallend sind der große Anteil an  $Al_8O$  und der geringe Anteil an  $Al_{30}O$  im Reaktivitätsdiagramm.

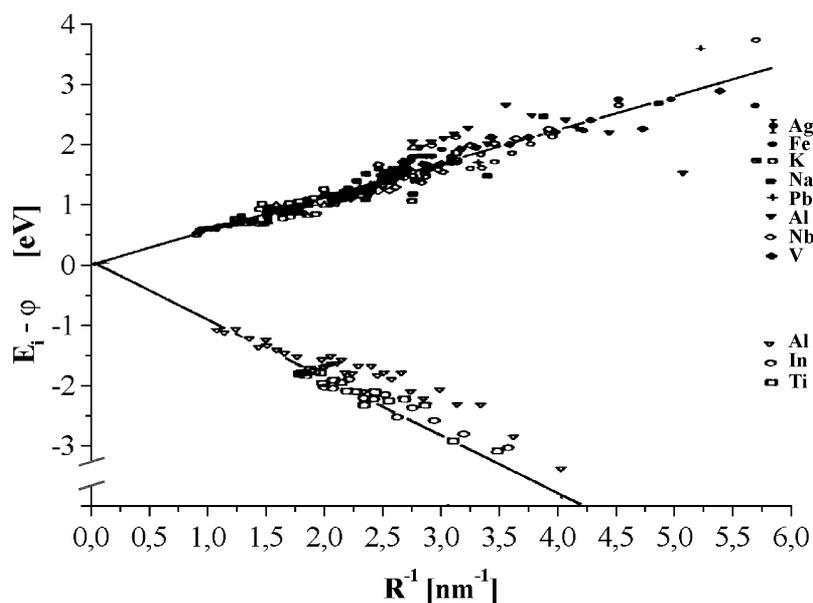


Abbildung 3.37: Vergleich der theoretischen Ionisationspotentiale und Elektronenaffinitäten verschiedener Metallcluster mit den experimentellen Werten. Den theoretischen Werten liegt die Annahme kleiner leitender Metallkugeln zugrunde.

## Niob

Niob ( $Kr$ )  $4d^45s^1$  ist Element der Gruppe VA und besitzt 41 Elektronen, von denen 36 als innere Elektronen eine Krypton-Konfiguration bilden und keinen Beitrag zur chemischen Bindung leisten. Zusätzlich hat es eine offene 4d-Schale, da sich nur vier Elektronen in dieser befinden. Das letzte Elektron ist leicht gebunden in der 5s-Schale. Die d- und s-Orbitale liegen energetisch dicht und die Elektronen der offenen d-Schale nehmen an chemischen Bindungen teil. Niob besitzt eine hohe Reaktivität bezüglich der Reaktion mit Sauerstoff. Die Spektren zeigen eine Anlagerung von bis zu 5 Sauerstoffatomen. Das Niob Spektrum ist relativ glatt und läßt

sich mit zwei logarithmischen Normalverteilungen  $Nb_I$  und  $Nb_{II}$  mit Maxima bei 1 und 7 Atomen fitten.  $Nb_2$ ,  $Nb_7$ ,  $Nb_8$ ,  $Nb_{15}$ ,  $Nb_{16}$  genügen dabei nicht den logarithmischen Verteilungen. Das Intensitätsmaximum oberhalb von 15 Niobatomen legt die Vermutung nahe, daß es sich hier um den ersten geometrischen Schalenabschluß für eine bcc-Clusterstruktur handelt. Für Cluster ab dieser Größenordnung scheint die bcc-Festkörperstruktur des Niobs auch die bevorzugte Clusterstruktur zu sein. Diese Beobachtung stimmt mit Photoelektronenspektroskopiemessungen von H. Kietzmann [KIE98] überein.

Die hohe Intensität der positiven  $Nb_7^-$  und  $Nb_8^-$ -Ionen läßt sich mithilfe des Jellium-Modells verstehen. Jedes  $Nb$ -Atom besitzt 5 Valenzelektronen, was zu 34 Valenzelektronen für das positive  $Nb_7$ -Clusterion und zu 39 Valenzelektronen für das positive  $Nb_8$ -Clusterion führt. 34 Valenzelektronen entsprechen einem elliptischen Unterschalenabschluß während 39 Valenzelektronen fast einem sphärischen Hauptschalenabschluß entsprechen. Cluster mit 7 Niobatomen würden danach eine gegenüber Clustern mit 8 Niobatomen verzerrte Struktur aufweisen. Tatsächlich ist eine Interpretation mit Hilfe des Jellium-Modells mit Vorsicht zu betrachten, da Niob wegen seiner offenen d-Schalen den Ein-Elektron-Metallen nicht ähnelt.

Auch bei Niob lassen die zwei logarithmischen Normalverteilungen vermuten, daß sich die geometrische und elektronische Clusterstruktur mit wachsender Clustergröße ändert. Der beobachtete Übergangsbereich liegt zwischen Clustern mit 2 und 8 Niobatomen. Untersucht man wieder, wie bei Aluminium, die relative Intensität der  $Nb_xO_y$ -Ionen, so beobachtet man für  $Nb_xO$  eine rasche kontinuierliche Abnahme der Reaktivität von 0.5 ( $NbO$ ) auf 0.2 ( $Nb_7O$ ). Niobcluster mit mehr als 7 Atomen besitzen eine bestenfalls leicht mit der Clustergröße steigende Reaktivität mit Sauerstoff. Der Übergang, der analog zu Aluminium wieder als flüssig-fest-Übergang interpretiert werden kann, findet somit für Niob etwas früher statt.

Im Fall des Niobs sind die d-Elektronen an der chemischen Bindung beteiligt und verschieben den Übergangspunkt zu kleineren Clustern hin. Der Einfluß der d-Elektronen auf die Verschiebung des Übergangspunktes soll im folgenden anhand von Tantal untersucht werden. Die relative Intensität der  $Nb_xO_y$ -Produkte ( $y > 1$ ) zeigt keine besondere Abhängigkeit von der Clustergröße. Die Intensität sinkt mit größer werdender Anzahl der Sauerstoffatome und steigt mit wachsendem Stoßquerschnitt an.

## Tantal

Niob und Tantal sind einander sehr ähnlich, was ihre atomaren und physikalischen Eigenschaften (Tabelle 3.7) betrifft.

Eigenschaft	<i>Nb</i>	<i>Ta</i>
Ordnungszahl	41	73
Atommasse [amu]	92,90	180,95
Elektronenkonfiguration	$(Kr)4d^45s$	$(Xe)4f^{14}5d^36s^2$
Elektronegativität	1,6	1,5
Metallradius (zwölfach koordiniert) [ $\text{\AA}$ ]	1,46	1,46
Metallradius (sechsfach koordiniert) V [ $\text{\AA}$ ]	0,64	0,64
IV [ $\text{\AA}$ ]	0,68	0,68
III [ $\text{\AA}$ ]	0,72	0,72
Schmelzpunkt [ $^{\circ}C$ ]	2468	2980
Siedepunkt [ $^{\circ}C$ ]	4758	5534
Schmelzwärme [ $kJ/mol$ ]	26,8	24,7
Verdampfungswärme [ $kJ/mol$ ]	680,2	758,2
$\Delta H_B$ (einatomiges Gas) [ $kJ/mol$ ]	724	782

Tabelle 3.7: Eigenschaften von Niob und Tantal

Sie unterscheiden sich geringfügig in ihrer Elektronenkonfiguration. Tantal  $(Xe) 4f^{14}5d^36s^2$  ist wie Niob ein Element der Gruppe VA und besitzt 73 Elektronen. 54 innere Elektronen bilden eine Xe-Konfiguration, 14 Elektronen befinden sich in der damit voll besetzten 4f-Schale, 3 Elektronen sind in der offenen 5d-Schale und die übrigen zwei Elektronen füllen die 6s-Schale. Damit befindet sich zunächst ein Elektron weniger in der d-Schale. Zusätzlich wird die d-Schale durch die vollbesetzte 4f-Schale abgeschirmt. Auch die Clusterspektren von Tantal weisen starke Sauerstoffanlagerungen an die reinen Cluster auf und bis zu 20 Tantalatomen sind  $Ta_x-$ ,  $Ta_xO-$  und  $Ta_xO_2-$ -Cluster beobachtbar. Der Verlauf des Clusterspektrums wird durch zwei logarithmische Normalverteilungen mit Maximum bei 1 und 6 Tantalatomen gut wiedergegeben. Wieder treten mit  $Ta_4$ ,  $Ta_5$  und  $Ta_x$  ( $x > 10$ ) einige Cluster auf, die keiner der logarithmischen Normalverteilungen genügen. So läßt sich  $Ta_{15}$  als besonders intensiver Peak identifizieren, was wieder die Vermutung nahelegt, daß es sich um den ersten geometrischen Schalenabschluß für eine bcc-Struktur handelt. Tatsächlich kristallisiert auch Tantal in der bcc-Struktur

und auch die Cluster sollten ab einer bestimmten Größe diese Struktur bevorzugen. Nach den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit würde diese Struktur schon für sehr kleine Tantalcluster vorliegen. Versucht man wieder unter Vorbehalt mit Hilfe des Jellium-Modells qualitativ die Beobachtungen im Clusterspektrum zu erklären, so ließen sich  $Ta_4^+$  (19 Valenzelektronen) und  $Ta_5^+$  (24 Valenzelektronen) als nahe bei einem sphärischen Schalenabschluß (20 Valenzelektronen) und einem elliptischen Unterschalenabschluß (26 Valenzelektronen) liegende Konfigurationen deuten. Dabei stellt sich die Frage, warum die vermeintlichen Schalenabschlüsse bei 7 und 8 Clusteratomen wie für Niob nicht beobachtet werden. Der Grund muß in der unterschiedlichen Elektronenkonfiguration liegen. Das bedeutet, daß bereits für kleine Atomanzahl die Clusterstruktur (geometrisch und elektronisch) entscheidend durch die Beteiligung der d-Orbitale an den Bindungen beeinflußt werden und das Jellium-Modell in dieser Form nicht angewendet werden kann.

Die zwei verschiedene geometrische und elektronische Clusterstrukturen beschreibenden logarithmischen Normalverteilungen überlappen im Bereich zwischen 2 und 4 Tantalatomen. Betrachtet man wieder die Reaktivität mit Sauerstoff, so zeigt sich kein so eindeutiger Verlauf der relativen  $Ta_xO$ -Intensität wie im Fall von Aluminium oder Niob. Die relative Intensität sinkt von 0.35 für  $TaO$  auf einen Wert von etwa 0.3 für  $Ta_xO$  ( $x > 3$ ) und besitzt bei  $Ta_3O$  ein Minimum. Trotzdem ist der mögliche Übergang, der wieder als flüssig-fest-Übergang betrachtet wird, weniger deutlich als bei Niob. Entweder findet kein solcher Übergang statt oder der Übergangspunkt liegt, wie die logarithmischen Normalverteilungen andeuten, zwischen 2 und 4 Tantalatomen. Der Unterschied zum bis auf die Elektronenkonfiguration praktisch in allen Atomeigenschaften gleichen Niob ist ein weiter Hinweis auf die Bedeutung, welche die Elektronen in den offenen d-Schalen bei den Übergangsmetallen spielen. Sie sind verantwortlich für zahlreiche Umlagerungsprozesse kleiner Cluster mit wachsender Clustergröße. Eine einheitliche Theorie wie das Jellium-Modell ist daher zur Beschreibung solcher Cluster unzureichend. Die relative Intensität für die Anlagerung von zwei Sauerstoffatomen steigt im untersuchten Bereich langsam an und zeigt einen nahezu linearen Verlauf.

# Zusammenfassung

Im Jahr 1996 erhielten R. F. Curl, H. W. Kroto und R. E. Smalley den Nobelpreis für Chemie. Sie wurden damit für die Entdeckung der Fullerene ausgezeichnet. Obwohl bereits Otto Hahn 1942 die ersten Kohlenstoffcluster untersuchte, hat das Gebiet der Clusterforschung bis heute nichts an seiner Attraktivität verloren. Auch in der vorliegenden Arbeit bilden die Kohlenstoffcluster einen der Untersuchungsschwerpunkte. So wurden mit einer Laserverdampfungsquelle nach Smalley Clusterionen erzeugt und bezüglich ihrer Größe, Struktur und ihres Reaktionsvermögens untersucht. Die Methode der Laserverdampfung ermöglichte auch die Verdampfung anderer Materialien. Neben Kohlenstoff (Kapitel 3.4) wurden so Silizium (Kapitel 3.5) und verschiedene Metalle (Kapitel 3.6.3) genauer untersucht. Dabei wurde zur Identifikation von Clustergruppen ähnlicher Struktur und Stabilität die Methode der logarithmischen Normalverteilung verwendet. Im Fall von Kohlenstoff wurde so die aus der Literatur ([WAN94], [FEY92]) bekannte Ketten– Ring– und Fullerenbildung bestätigt. Durch Reaktivitätsmessungen mit  $SF_6$  konnte  $C_{28}$  als erster im Massenspektrum beobachtbarer, geschlossener Polyeder identifiziert werden. Zur Beschreibung der unterschiedlichen Reaktivität der Fullerene (gerade, ungerade Atomanzahl) mit  $SF_6$  konnte ein Modell entwickelt werden, das den Verlauf der sterischen Faktoren der Reaktion qualitativ erklärt. Durch die Beobachtung von  $C_{36}$  als besonders reaktionsträger Spezies neben  $C_{60}$  konnte der sogenannte „fullerene road“ [PIS98] als bevorzugter Wachstumsmechanismus für Fullerene mit weniger als 60 Atomen identifiziert werden. Zur Beschreibung der Struktur sehr viel größerer Kohlenstoffcluster wurden zwei Wachstumsmodelle entworfen. 90% der gesamten Clusterverteilung mit mehr als 60 Atomen konnten anhand der Modelle erklärt werden. Danach entstanden 80% dieser Cluster durch Zykoaddition mehrerer Fullerene und 10% durch die Bildung mehrwandiger Onions.

Für Siliziumcluster konnte mit der Methode der logarithmischen Normalverteilung ein Übergangsbereich der Clusterstruktur zwischen 30 und 40 Siliziumatomen verifiziert werden. Ein Vergleich mit Mobilitätsmessungen [JAR92] zeigt, daß die Cluster zwischen 20 und 40 Siliziumatomen weniger sphärische Struktur besitzen. Eine Besonderheit ist die Beobachtung eines Intensitätsmaximums bei einer  $Si_7O$  entspre-

chenden Clustermasse. Für Cluster mit weniger oder mehr Siliziumatomen kann kein solches Intensitätsmaximum beobachtet werden. Die auf DFT-Rechnungen beruhenden Strukturmodelle kleiner Siliziumcluster legen die Vermutung nahe, daß es sich bei dem Intensitätsmaximum um eine Art „endohedralen“ Siliziumcluster mit einem Sauerstoffatom in seiner Mitte handelt. Hierzu wurden drei mögliche Strukturmodelle beschrieben und die energetisch günstigste Form ermittelt (Kapitel 3.5.1.1).

Die Untersuchungen an Aluminium, Niob und Tantal zeigen, daß diese Metalle sehr reaktiv sind und alle Oxide bilden. Während für Aluminium nur ein Sauerstoffatom pro Cluster gefunden wurde, binden Niob und Tantal bis zu 5 Sauerstoffatome an sich. Die Anlagerung von Sauerstoff wird auf Restgassauerstoff und Stabunreinheiten zurückgeführt. Alle drei Metallspektren lassen sich durch zwei logarithmische Normalverteilungen anfitten. Der Übergang von einer Verteilung zur nächsten wurde als Übergang vom flüssigen zum festen Zustand gedeutet und ist für die verschiedenen Materialien verschieden. So findet man durch Untersuchungen der Reaktivität mit Sauerstoff für Aluminium einen raschen Strukturwechsel zwischen 17 und 24 Clusteratomen. Für die Metalle der Gruppe VA tritt der Übergang aufgrund der Beteiligung der Elektronen in der offenen d-Schale früher auf. Während Niob diesen Strukturwechsel zwischen 2 und 8 Clusteratomen aufweist, beobachtet man einen solchen für Tantal bei etwa drei Tantalmassen. Eine erhöhte Intensität im Clusterspektrum bei 15 Clusteratomen wurde für Niob und Tantal als ein Hinweis auf eine der Festkörperstruktur entsprechende bcc-Clusterstruktur betrachtet.

Abschließend soll noch ein Ausblick in die zukünftigen Forschungsvorhaben gegeben werden:

- Durchführung von Mobilitätsmessungen an massenselektierten großen Kohlenstoffclustern zur Untersuchung der vorgeschlagenen Strukturmodelle.
- Untersuchung der größenabhängigen chemischen Reaktivität verschiedener Metalle. Dabei soll die Druck- und Temperaturabhängigkeit des beobachteten Überganges erforscht werden.
- Parallel zur vorliegenden Arbeit wurde ein durchstimmbarer TiSa-Laser zur Anregung freier Cluster in der Gasphase aufgebaut, der zukünftig die Untersuchung der Fragmentationsdynamik größenselektierter Clusterionen in der Gasphase ermöglichen soll. Solche Untersuchungen lassen Rückschlüsse auf die elektronische Struktur der Cluster (z.B. metastabile Zustände) zu.

# Anhang

## A.1 Eulerscher Polyedersatz

Eulerscher Polyedersatz: Ist  $e$  die Anzahl der Ecken,  $f$  die Anzahl der Flächen und  $k$  die Anzahl der Kanten eines konvexen Polyeders, so gilt:

$$e - k + f = 2$$

### A.1.1 Beweis des Eulerschen Polyedersatzes

Der Eulersche Polyedersatz läßt sich auf eine beliebige, durch Geraden (Kanten) miteinander verbundene, Punktanzordnung zurückführen. Vorausgesetzt wird dabei, daß eine Kante höchstens zwei geschlossenen Flächen angehören darf. Abbildung (A.38) zeigt eine solche Punktanzordnung. Entfernt man nun eine Kante aus dem

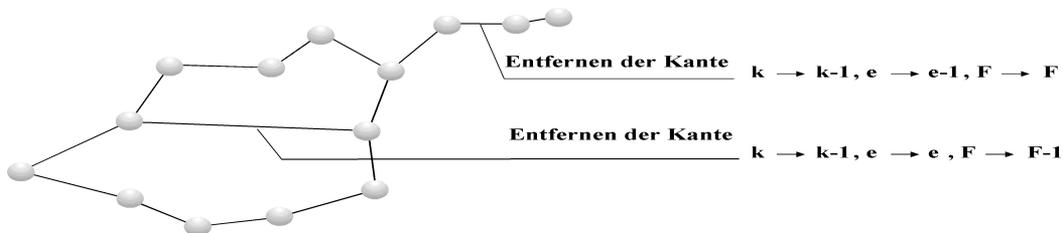


Abbildung A.38: Skizze zum Beweis des Eulerschen Polyedersatzes

Punktnetz, die keiner geschlossenen Fläche angehört, so nimmt die Kantenzahl  $k$  und die Eckenzahl  $e$  um 1 ab, während die Zahl der geschlossenen Flächen  $F$  konstant bleibt.

Es gilt:

$$k \rightarrow k - 1; e \rightarrow e - 1; F \rightarrow F : e + F - k = \text{const.}$$

Entfernt man eine Kante die einer oder zwei geschlossenen Flächen angehört, so gilt:

$$k \rightarrow k - 1; e \rightarrow e; F \rightarrow F - 1 : e + F - k = \text{const.}$$

Hat man alle Kanten bis auf eine weggenommen, so gilt:  $k = 1; e = 2; F = 0$  :  
 $e + F - k = 1$

Für eine geschlossene dreidimensionale Oberfläche mit  $f$  Flächen, wird die letzte, die Oberfläche schließende Fläche durch die anderen geschlossenen Flächen  $F$  gebildet, d.h.  $F = f - 1$ . Somit folgt:

$$e + f - k = 2 \quad \text{q.e.d.} \quad (\text{A.6})$$

### A.1.2 Anwendung auf Polyeder, die aus Fünf- und Sechsecken aufgebaut sind

Ist ein Polyeder aus Fünf- und Sechsecken aufgebaut und ist  $p$  die Anzahl der Fünfecke und  $h$  die Anzahl der Sechsecke, so ergibt sich:

$$p + h = f$$

$$k = \frac{1}{2} (5p + 6h) \quad \text{jede Kante gehört zu zwei Polyederflächen}$$

$$e = \frac{1}{3} (5p + 6h) \quad \text{jede Ecke gehört zu drei Polyederflächen}$$

Die Eulersche Polyederformel ist unabhängig von der Anzahl der Sechsecke nur dann erfüllt, wenn die Anzahl der Fünfecke  $p = 12$  ist.

## A.2 Theorie der Düsenstrahlexpansion

Geht man von einem idealen einatomigen Gas aus, welches durch eine dünne Düse ins Vakuum expandiert, so ist – einen idealen Düsenstrahl vorausgesetzt –  $H_o = H + \frac{1}{2}mv(x)^2$  längs jeder Stromlinie erhalten.  $H_o$  und  $H$  sind dabei die Enthalpie zu Beginn und während der Expansion.  $v(x)$  bezeichnet die Teilchengeschwindigkeit am Ort  $x$  der Stromlinie mit  $v(0) = 0$ . Für die Endgeschwindigkeit  $v_\infty$  der Expansion, d.h. für  $H(x) = 0$  ergibt sich dann:

$$v_\infty = \sqrt{\frac{2k}{m} \left( \frac{\gamma}{\gamma-1} \right) T_o} \quad \text{mit: Adiabatenkoeffizient } \gamma = \frac{c_p}{c_v}$$

Temperatur  $T_o$  vor der Expansion

Führt man die lokale Geschwindigkeit  $a(x) = \sqrt{\frac{\gamma k T(x)}{m}}$  sowie die Machzahl  $M(x) = \frac{v(x)}{a(x)}$  ein, so ergibt sich:

$$v(x) = \sqrt{\frac{2}{m} \cdot (H_o - H(x))} = \sqrt{\frac{2k}{m} \frac{\gamma}{\gamma-1} (T_o - T(x))}$$

$$\Rightarrow \frac{T(x)}{T_o} = \left( 1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right)^{-1}$$

Durch numerische Integration der Strömungsgleichungen kann  $v(x)$  bestimmt werden. Ist  $d$  der Düsendurchmesser und  $\frac{x}{d} \approx 5$ , so zeigt sich, daß  $\frac{v(x)}{v_\infty} \approx 0.98$  und  $\frac{T}{T_0} \approx 0.04$ . Schließlich wird die Endtemperatur nach der Expansion durch die Anfangsparameter  $p_0$  und  $d$  bestimmt. Bei mehratomigen Gasen muß zusätzlich die „Kühlung“ anderer Freiheitsgrade (Vibration, Rotation) berücksichtigt werden.

## A.3 Physikalische Methoden der Strukturaufklärung

### A.3.1 Elektronenspektroskopie

Bei der Elektronenspektroskopie werden die Elektronen der Atome bzw. Moleküle mittels elektromagnetischer Strahlung angeregt. Zur Anregung der Elektronen sind Energien von  $150\text{--}600\text{ kJ mol}^{-1}$  notwendig. Daher werden gleichzeitig mit der Elektronenanregung auch höhere Schwingungs- oder Rotationsniveaus angeregt. Die so entstehenden, meist breiten, Absorptionsbanden sind kaum strukturiert und erlauben selten die Identifizierung der untersuchten Substanzen. Die Elektronenspektroskopie erlaubt jedoch die genaue Bestimmung von Substanzmengen in Anlehnung an das Lambert-Beersche Gesetz, sowie die Bestimmung der absoluten Lage von Energieniveaus. Bei letzterem werden mittels „Photoelektronenspektroskopie“ (PE) und „electron spectroscopy for chemical analysis“ (ESCA) die Energien von äußeren und inneren Elektronen gemessen. Unter Absorption eines Photons der Energie  $E_{Ph} = h\nu$  verläßt das Elektron den Festkörper (bzw. den Cluster), wenn gilt:

$$E_{kin} = h\nu - E_b - W_A > 0 \quad \text{mit} \quad \begin{array}{l} E_{kin}: \text{kinetische Energie des Elektrons} \\ E_b: \text{Bindungsenergie des Elektrons} \\ W_A: \text{Austrittsarbeit des Elektrons} \end{array}$$

Die PES ist ein oberflächenempfindliches Meßverfahren, da die kinetische Energie der Elektronen und somit ihr Energieverlust aufgrund inelastischer Streuung auf dem Weg zur Oberfläche durch die Photonenenergie bestimmt wird.

### A.3.2 Infrarot- und Ramanspektroskopie

Die Atome in einem Molekül sind nicht starr fixiert, sondern können sich um ihre Ruhelage bewegen und so Molekülschwingungen hervorrufen. Man unterscheidet, wie in Abbildung (A.39) dargestellt, zwischen Valenz- bzw. Streck-schwingungen und Rotations- und Deformationsschwingungen.

**Streckschwingungen**

symmetrisch    asymmetrisch

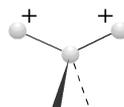
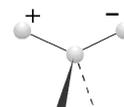
**Deformationsschwingungen**scherend  
(bending)  
in planeschaukelnd  
(rocking)  
in planewackelnd  
(wagging)  
off planeverdrehend  
(twist)  
off plane

Abbildung A.39: Schwingungsmöglichkeiten im Molekül

Die Schwingungsfrequenzen hängen von der Atommasse, der Bindungsstärke zwischen den Atomen und der räumlichen Anordnung im Molekül ab. Diese Eigenschwingungen des Moleküls können durch infrarotes Licht verstärkt werden, wenn sich während der Schwingung das Dipolmoment, also die Symmetrie der Ladungsverteilung ändert. Entspricht die Frequenz der Strahlung der Eigenfrequenz des schwingenden Dipols, so tritt Absorption auf. Mit der IR-Spektroskopie läßt sich eine Verbindung als Gas, als Flüssigkeit, in Lösung oder im festen Zustand untersuchen. Aus den charakteristischen Frequenzlagen der Banden versucht man dann die Substanzklasse, funktionelle Gruppen oder das Substitutionsmuster zu ermitteln. Im Gegensatz zur Infrarotspektroskopie ist die Ramanspektroskopie keine Absorptionsmessung. Bei der Ramanspektroskopie wird das an einer Probe gestreute monochromatische Licht untersucht. Das Streulicht enthält neben der Linie des eingestrahnten Primärlichts (Rayleigh-Streuung) zusätzliche Linien kürzerer oder längerer Wellenlänge. Die Stokesschen Linien, d.h. die Linien kürzerer Wellenlänge sind intensiver als die Antistokesschen Linien, die längere Wellenlängen besitzen. Voraussetzung für das Auftreten solcher Ramanlinien bzw. Ramanbanden ist eine Änderung der Polarisierbarkeit im Molekül. Infrarot- und Ramanspektroskopie liefern gemeinsame bzw. sich ergänzende Beschreibungen der Schwingungs- und Rotationszustände von Molekülen, d.h. IR-inaktive Molekülschwingungen sind meist Raman-aktiv und umgekehrt.

### A.3.3 Kernmagnetische Resonanzspektroskopie

Die Kernresonanz „NMR“ ist eine relativ junge Methode. Sie wurde 1946 entdeckt und ermöglicht auch für komplexe Moleküle die Erkennung bestimmter Atomgruppen und deren Stellung zueinander. Die Kernspinresonanz liefert Informationen über schnelle intramolekulare Reaktionen wie Austauschvorgänge und Molekülbewegungen. Die bekannteste NMR-Methode ist die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzspektroskopie zur Altersbestimmung organischer Substanzen. Voraussetzung für NMR-Untersuchungen ist, daß die Atomkerne ein magnetisches Moment besitzen. Isotope mit gerader Atommasse und gerader Ordnungszahl wie bspw.  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$  und  $^{32}\text{S}$  besitzen keinen Kernspin  $I$ . Bringt man Kerne mit  $I \neq 0$  in ein homogenes Magnetfeld, so kann der Kern  $(2I + 1)$  bezüglich der magnetischen Quantenzahl  $m_I$  unterschiedliche Orientierungen einnehmen. Die Energie des Kernspins im magnetischen Feld  $B$  ergibt sich somit zu:

$$E_{m_I} = -g_I \mu_N m_I B \quad m_I = I, I - 1, \dots, -I$$

$g_I$ : Kern-g-Faktor  
 $\mu_N$ : Kernmagneton ( $\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p}$ )

Läßt man auf eine Probe ein Strahlungsfeld der Frequenz  $\nu$  einwirken, so ist unter Beachtung der Auswahlregeln für  $\Delta m$  Resonanz zwischen den aufgespaltenen Niveaus möglich, vorausgesetzt folgende Resonanzbedingung wird erfüllt:

$$h\nu = E_{m_{I_1}} - E_{m_{I_2}} = \Delta m g_I \mu_N B$$

Für das Verhältnis der Besetzungszahlen  $N_1, N_2$  der Spinzustände  $m_{I_1}, m_{I_2}$  bei der Temperatur  $T$  gilt dann nach der Maxwell-Boltzmann-Statistik:

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{-\frac{\Delta m g_I \mu_N B}{kT}} \quad (\text{A.7})$$

Gleichung A.7 zeigt, daß es sinnvoll ist, mit möglichst hohen Feldstärken zu arbeiten. Auf diese Weise lassen sich der Absorptionsgrad erhöhen und intensive Linien im Spektrum erzeugen. Wegen der geringen Größe des Kernmagnetons  $\frac{m_p}{m_e} \approx 2000$  und der damit verbundenen Linienaufspaltung muß das magnetische Feld sehr genau eingestellt werden. In der Praxis müssen zusätzliche Effekte bei der NMR-Spektroskopie berücksichtigt werden. Das angelegte magnetische Feld  $B$  induziert bei den Elektronen einen Bahndrehimpuls, dessen zusätzliches Magnetfeld das angelegte Feld proportional schwächt. Diese Proportionalitätskonstante  $\sigma$  wird auch als

Abschirmungskonstante und  $\sigma B$  als chemische Verschiebung des Kerns bezeichnet. Die Resonanzbedingung lautet für diesen Fall:

$$h\nu = g_I \mu_N (1 - \sigma) B$$

Zusätzlich zur chemischen Verschiebung beobachtet man in den NMR-Spektren eine Feinstrukturaufspaltung aufgrund der magnetischen Wechselwirkung der Atomkerne untereinander. Jeder Kern mit einem von Null verschiedenen Spin erzeugt ein Magnetfeld, welches zusätzlich zum angelegten Feld auf einen anderen Kern einwirkt.

## A.4 Laserinduzierte Materialverdampfung

### A.4.1 Strahlungsankopplung des Laserlichts

Beim Auftreffen des Laserlichtes auf ein Material wird die Lichtenergie entsprechend dem Reflexionsvermögen  $R$ , dem Absorptionsvermögen  $A$  und der Transmission  $T$  des Werkstoffes verteilt. Dabei gilt wegen der Energieerhaltung die Bilanzgleichung:

$$R + A + T = 1$$

Das Reflexionsvermögen hängt vom Brechungsindex des Materials, sowie von der Polarisation des Laserlichtes ab. Nimmt man an, daß das Material an Luft grenzt und das Laserlicht senkrecht zur Materialoberfläche eingestrahlt wird, so gilt für die Reflektivität des Materials die Beziehung:

$$R = \frac{(1 - n)^2 + k^2}{(1 + n)^2 + k^2} \quad ; (n + ik) : \text{Brechungsindex}$$

Für undurchsichtige Metalle ( $T = 0$ ) ergibt sich mit der Bilanzgleichung der Absorptionsgrad zu:

$$A = 1 - R = \frac{4n}{(1 + n)^2 + k^2}$$

Die Umwandlung von Lichtenergie in Wärme ist ein sehr komplizierter Prozeß, der durch die Absorption bestimmt ist. Man unterscheidet dabei zwischen Nichtmetallen und Metallen. Bei Metallen erfolgt die Absorption im Leitungsband, was die Eindringtiefe der Lichtwelle in einer Art Skineneffekt auf  $10 - 100 \text{ nm}$  begrenzt. Das Absorptionsvermögen der Metalle ist temperaturabhängig und steigt am Schmelzpunkt sprunghaft von ca. 10% auf fast 100% an. Während der Absorptionsgrad bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes auch von der Wellenlänge des eingestrahnten Laserlichts abhängt, ist er für Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes

nahezu wellenlängenunabhängig. Der Grund ist die sich mit steigender Temperatur ausbildende und immer dichter werdende Dampf- und Plasmawolke an der Bearbeitungsstelle. Sie wandelt die einfallende Laserstrahlung durch inverse Bremsstrahlung fast vollständig in Wärmeenergie um.

Bei Nichtmetallen werden durch die eingestrahlte Lichtwelle Gitterschwingungen des Materials angeregt und in Wärme umgesetzt. Die Energie der Lichtwelle nimmt auf ihrem Weg ins Material exponentiell mit dem Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  ab. Dieser ist im allgemeinen stark von der Wellenlänge abhängig und mit dem komplexen Brechungsindex  $k$  gilt:

$$A = (1 - R) \cdot (1 - e^{(-\alpha z)}) \quad ; \alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

#### A.4.1.1 Theoretische Beschreibung der Umwandlung von Lichtenergie in Wärme

Durch Lichteinstrahlung wird Material entsprechend seinem Absorptionsgrad aufgeheizt. Der Absorptionsgrad bestimmt, wieviel Lichtenergie in Wärmeenergie des Materials umgewandelt wird. Durch die Absorption entsteht im Material ein räumlich und zeitlich veränderliches Temperaturprofil  $T(\vec{r}, t)$ , welches der dreidimensionalen Wärmeleitungsgleichung genügt. Zur Vereinfachung macht man die Annahme, daß die Dichte  $\rho$ , die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  sowie die Wärmekapazität  $C$  des Materials orts- und temperaturunabhängig sind. Phasenübergänge während des Aufheizens bleiben somit unberücksichtigt. In diesem Fall gilt für das Temperaturprofil  $T(\vec{r}, t)$ :

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) + q(\vec{r}, t)$$

$q(\vec{r}, t)$  ist der sogenannte Quellterm und gibt an wieviel Energie dem Material in Abhängigkeit vom Absorptionsgrad zugeführt wird. Setzt man  $\kappa = \frac{\lambda}{\rho C}$ , so ergibt sich:

$$\nabla^2 T - \frac{1}{\kappa} \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{q(\vec{r}, t)}{\lambda}$$

$\kappa$  ist der thermische Diffusionskoeffizient bzw. die Temperaturleitfähigkeit des Materials und gibt an, wie schnell ein Material thermische Energie aufnimmt und weiterleitet. Die Aufheizung hängt von der Dauer  $\tau$  der Lichteinstrahlung ab. In dieser Zeit schreitet die Wärmefront im Material um die Strecke  $d = 2\sqrt{\kappa\tau}$  voran. Die Oberflächentemperatur des Materials kann jedoch nicht beliebig hoch werden. Vielmehr stellt sich für genügend große  $\tau$  ein Gleichgewicht ein und die Oberfläche erreicht ihre Maximaltemperatur:

$$T_{max} = \frac{AP_o}{\pi\lambda a}$$

$A$ : Absorptionsgrad

$P_o$ : Eingestrahelte Laserleistung

$\lambda$ : Wärmeleitfähigkeit

$a$ : Radius gleichförmig eingestrahelter Intensität

Ob und wie gut sich ein Material aufheizen, schmelzen und verdampfen läßt, bestimmt der Quotient aus dem Absorptionsgrad  $A$  und der Temperaturleitfähigkeit  $\kappa$ . Je kleiner dieser Quotient wird, umso geringer ist die lokale Temperaturerhöhung. Die zum lokalen Schmelzen beziehungsweise Verdampfen des Materials nötige lokale Temperaturerhöhung ist durch die Schmelztemperatur  $T_s$  beziehungsweise die Verdampfungstemperatur  $T_v$  gegeben. Tabelle A.8 enthält die wichtigsten thermischen Materialparameter.

Material	$R_{(1064nm, \perp)}^{20^\circ C}$	$\lambda[\frac{J}{cm \cdot s \cdot ^\circ K}]$	$C[\frac{J}{g \cdot ^\circ K}]$	$\kappa[\frac{cm^2}{s}]$	$T_s [^\circ C] / T_v [^\circ C]$	$\rho[\frac{g}{cm^3}]$
Gold	0.97	3.17	0.129	1.27	1063 / 2700	19.32
Silber	0.96	4.29	0.235	1.74	961 / 2200	10.50
Kupfer	0.95	4.01	0.384	1.17	1083 / 2590	8.96
Aluminium	0.96	2.37	0.902	0.97	660 / 2450	2.70
Wolfram	0.60	1.74	0.134	0.67	3380 / 5500	19.30
Molybdän	0.60	1.38	0.255	0.53	2620 / 4800	10.20
Tantal	0.85	0.57	0.153	0.23	3000 / 5400	16.60
Niob	$0.7 \pm 0.1$	0.54	0.272	0.23	2468 / 4742	8.57
Palladium	$0.7 \pm 0.1$	0.72	0.240	0.25	1552 / 2940	12.02
Nickel	0.74	0.91	0.460	0.46	1453 / 2800	8.90
Eisen	0.70	0.80	0.449	0.23	1535 / 2735	7.86
Zink	0.84	1.16	0.388	0.42	420 / 907	7.14

Tabelle A.8: Tabelle der Materialeigenschaften verschiedener Metalle. Angegeben sind der Reflexionskoeffizient  $R$  für eine Wellenlänge von  $1064nm$  bei  $20^\circ C$  und senkrechtem Lichteinfall, die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ , die spezifische Wärmekapazität  $C$  am Schmelzpunkt, der thermische Diffusionskoeffizient  $\kappa$ , die spezifische Verdampfungsenthalpie  $\Delta H_f$  und die Dichte des Materials.

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Mögliche Struktur dichtgepackter Kristalle . . . . .	7
1.2	Schematischer Aufbau einer Gasaggregationszelle zur Clustererzeugung	8
1.3	Woods–Saxon–Potential als Grundlage des Jellium–Modells . . . . .	17
1.4	Clusterdeformation, wie sie das Nilsson–Modell vorhersagt . . . . .	18
1.5	Schalenummer als Funktion von $\sqrt[3]{N}$ . . . . .	19
1.6	Struktur und Koordinationszahl des Clusterpentamers . . . . .	21
1.7	Strukturen eines 13–atomigen Edelgasclusters . . . . .	21
1.8	Ikosaeder und Kuboktaeder als Ausgangspunkt des Clusterwachstums	23
1.9	Verlauf der Clusterintensität in einem Xe–Clusterspektrum von [ECH81] . . . . .	23
1.10	Schematischer Aufbau eines aus einer helikal aufgerollten Graphit- schicht gebildeten Nanoröhrchens [DRE92] . . . . .	26
1.11	Kristallstrukturen von Graphit und Diamant . . . . .	28
1.12	Übergang von planaren zu konvexen Kohlenstoffstrukturen . . . . .	29
1.13	Bindungs– und Strukturparameter der Fullerene . . . . .	30
1.14	Modelle zur Fullerenbildung aus einzelnen Kohlenstoffatomen . . . . .	32
1.15	Simulation der Entstehung von $He@C_{60}$ unter Ausbildung eines tem- porären Fensters [KAP93] . . . . .	33
1.16	Hypothetische Fragmentationsprozesse nach [BRI88] . . . . .	34
1.17	Übersicht über die Chemie des $C_{60}$ . . . . .	35
1.18	Theoretische Strukturen kleiner Siliziumcluster nach [TOM87] . . . . .	36
1.19	Kristallstrukturen der Metalle . . . . .	37
1.20	Elektronendichteverteilung im Kristall . . . . .	38
1.21	Elektronische Struktur eines Vielteilchensystems . . . . .	39
1.22	Logarithmische Normalverteilung einer mittels Laserverdampfung er- zeugten Clusterverteilung von Aluminium . . . . .	41
1.23	Isomerie der Kohlenstoffcluster [HEL91] . . . . .	42
1.24	Einordnung der Methoden zur Ermittlung von Moleküleigenschaften auf einzelne Bereiche des elektromagnetischen Spektrums . . . . .	44

2.1	Im Verlauf dieser Arbeit untersuchte Elemente . . . . .	45
2.2	Überblick über das Vakuumsystem . . . . .	46
2.3	Schematischer Aufbau der Versuchsanordnung . . . . .	47
2.4	Pumpleistung des benutzten VerdampfungsLasers . . . . .	48
2.5	Gemessene Pulsform in Abhängigkeit von der Laserenergie . . . . .	49
2.6	Schematischer Aufbau der Laserverdampfungsquelle . . . . .	50
2.7	Schematischer Aufbau des Flugzeitmassenspektrometers . . . . .	51
2.8	Proportionalität $\tau \sim \sqrt{\frac{m}{q}}$ an einem C-Spektrum . . . . .	53
2.9	Bewegung von Teilchen mit gleichem Wert $\sqrt{\frac{m}{q}}$ im Flugzeitmassenspektrometer . . . . .	54
2.10	Ortsfoki ein- und mehrstufiger Spektrometer . . . . .	55
2.11	Parameter für die Ortsfokussierung zweiter Ordnung . . . . .	56
2.12	Reflektronanordnung zur Energiefokussierung . . . . .	57
2.13	Triggerdiagramm . . . . .	59
2.14	Geschwindigkeit der Teilchen im He-Gasstrom . . . . .	60
3.1	Einfluß der Isotopenverteilung auf die Clusterverteilung . . . . .	63
3.2	Isotopenverteilung des $C_{60}$ . . . . .	64
3.3	Peaküberlappung bei zunehmender Clustermasse . . . . .	66
3.4	Entwicklung der Clusterverteilung von Kohlenstoff $\langle 1 \rangle$ . . . . .	69
3.5	Entwicklung der Clusterverteilung von Kohlenstoff $\langle 2 \rangle$ . . . . .	70
3.6	Entwicklung der Clusterverteilung von Kohlenstoff $\langle 3 \rangle$ . . . . .	71
3.7	Aufteilung des Clusterspektrums abzüglich der Fullerenverteilungen . . . . .	72
3.8	Nach der Methode der logarithmischen Normalverteilung in Ring- und Fullerenverteilungen aufgespaltenes Clusterspektrum . . . . .	73
3.9	Analyse der Clusterverteilung von Kohlenstoff $\langle 3.4/4 \rangle$ . . . . .	74
3.10	Analyse der Clusterverteilung von Kohlenstoff $\langle 3.4/6 \rangle$ . . . . .	75
3.11	Vergleich der experimentell bestimmten Strukturbereiche für Kohlenstoffcluster mit den Ergebnissen anderer Gruppen . . . . .	78
3.12	Mechanismus zur Bildung bityklischer Kohlenstoffringe . . . . .	78
3.13	Bityklische Kohlenstoffringe . . . . .	79
3.14	Anzahl der Atome ein- und mehrwandiger Onions . . . . .	81
3.15	Ausgangsverteilung $F_1$ zur Beschreibung der Clusterverteilung nach dem Modell der Fullerenadduktion . . . . .	83
3.16	Fast vollständig in logarithmische Normalverteilungen aufgespaltenes Clusterspektrum . . . . .	83
3.17	Versuch die Fullerenverteilung nach dem Onionmodell zu fitten . . . . .	84

3.18	Abbildung der gemessenen Kohlenstoffclusterverteilung, der Fitfunktionen nach dem Modell der Fullerenaddition $F_1$ – $F_8$ und dem Modell der Onionbildung $F_9$ , $F_{10}$ , sowie der Restverteilung, welche im unteren Bild dargestellt ist . . . . .	85
3.19	Lognormal gefittetes Clusterspektrum nach Bild <3> aus Abbildung 3.6 . . . . .	86
3.20	Kohlenstoffclusterspektrum mit und ohne Reaktionsgas $SF_6$ . . . . .	89
3.21	Reaktionsfähigkeit der Kohlenstoffcluster mit Schwefelhexafluorid . . . . .	91
3.22	Verlauf des sterischen Faktors bei Fluoranlagerung . . . . .	92
3.23	Reaktionsschema zur Reaktion mit Schwefelhexafluorid . . . . .	93
3.24	Typisches Siliziumspektrum . . . . .	97
3.25	Ausschnitt aus dem Siliziumspektrum . . . . .	97
3.26	Mobilitätsmessung an Silizium . . . . .	99
3.27	Stabile Strukturen für $Si_7$ bis $Si_{10}$ . . . . .	100
3.28	Strukturmodell für $Si_7O$ . . . . .	101
3.29	Isotope des Silbermonomers . . . . .	103
3.30	Elementspezifische Größen verschiedener Verdampfungsmaterialien . . . . .	104
3.31	Metallclusterspektrum von Palladium . . . . .	105
3.32	Metallclusterspektrum von Molybdän . . . . .	105
3.33	Aluminiumclustermessungen . . . . .	106
3.34	Niobclustermessungen . . . . .	107
3.35	Tantalclustermessungen . . . . .	108
3.36	Schmelzpunktabhängigkeit großer Goldcluster [BERVS] . . . . .	112
3.37	Vergleich der theoretischen Ionisationspotentiale und Elektronenaffinitäten verschiedener Metallcluster mit den experimentellen Werten. . . . .	113
A.38	Skizze zum Beweis des Eulerschen Polyedersatzes . . . . .	119
A.39	Schwingungsmöglichkeiten im Molekül . . . . .	122

# Literaturverzeichnis

## [A]

[AIT73] J. Aitchison and J. A. C. Brown  
The lognormal distribution  
Cambridge Univ. Press. Cambridge, (1973)

[ALE99] A. Alexandre, Shvartsburg, F. Jarrold  
Physical Review A 60, (1999) 1235

[AND90] W. Andreoni, D. Scharf, P. Gianozzi  
Chem. Phys. Lett. 173(5,6), (1990) 449

[ASH] Neil W. Ashcroft, N. David Mermin  
Solid State Physics (1999)  
ISBN 0-03-083993-9

[ATK] Peter W. Atkins  
Physikalische Chemie (1990)  
ISBN 3-527-25913-9

## [B]

[BEC94] P. S. Bechthold  
Komplexe Systeme zwischen Atom und Festkörper  
Forschungszentrum Jülich  
ISBN 3-89336-128-6

[BERVS] Bergmann Schaefer  
Lehrbuch der Experimentalphysik Bd.5  
Vielteilchen Systeme—Kapitel 8 Cluster; von Hellmut Haberland

[BOW93] M. T. Bowers, P.R. Kemper, G. von Helden, P. A. M. van Koppen  
Science 260, (1993) 1446

[BRI88] S. C. O'Brien, J. R. Heath, R. F. Curl, R. E. Smalley  
J. Chem. Phys. 88, (1988) 220

## [C]

[CHO86] M. Y. Chou und M. L. Cohen  
Phys. Lett. 113.A (1986), 420

[CHU94] Chun-Ru Wang et al.  
Chem. Phys. Lett. 227, (1994) 103

[CLE85] K. Clemenger  
Phys. Rev. B 32, 1359 (1985)

- [COH87] M. L. Cohen, M. Y. Chou, W. D. Knight, W. A. de Heer  
J. Chem. Phys. 91, 3141 (1987)
- [CUR91] R. F. Curl und R. E. Smalley  
Scientific American 265, (October 1991) 54
- [CUR93] R. F. Curl  
Phil. Trans. R. Soc. Lond. A343, (1993) 19
- [D]
- [DOY95] J. P. K. Doye, D. J. Wales und R. S. Berry  
J. Chem. Phys. 103, 4234 (1995)
- [DOY96] J. P. K. Doye, D. J. Wales  
Science 271, 484 (1996)
- [DRE92] M. S. Dresselhaus  
Nature 358, (1992), 195
- [E]
- [EBB92] T. W. Ebbeson, J. Tabuchi und K. Tanigaki  
Chem. Phys. Lett. 191, (1992) 336
- [ECH81] O. Echt, K. Sattler, E. Recknagel  
Phys. Rev. Lett. 47, 1121 (1981)
- [EKA84] W. Ekardt  
Phys. Rev. B29, 1558 (1984)
- [F]
- [FAU94] P. Faust  
Untersuchungen zur Erzeugung, zur Deposition und zur Photofragmentation von Adsorbaten  
auf massenselektierten Metallclusterionen  
Dissertation, Technische Universität Berlin, (1994)
- [FAY90] P. Fayet, A. Kaldor and D. M. Cox  
J. Chem. Phys. 92, (1990) 254
- [FEY92] M. Feyereisen, M. Gutowski, J. Simons  
J. Chem. Phys. 96(4), (1992) 2926
- [FRA87] G. Franke, E. Hilf, F. Kammer  
Cluster-Brücke vom Atom zum Festkörper  
Publikation, [www.physik.uni-oldenburg.de/docs/theo3/publications](http://www.physik.uni-oldenburg.de/docs/theo3/publications), (1987)
- [G]
- [GAN88] G. Ganteför  
Photoemission von Metall- und van der Waals-Clustern  
Dissertation (1988), Universität Bielefeld
- [GUO92] T. Guo et al.  
Science 257, (1992) 1661
- [GRA76] C. G. Granquist and R. A. Buhrman  
J. Appl. Phys. 47, (1976) 2200

**[H]**

- [HAU91] R. E. Haufler et al.  
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 206, (1991) 627
- [HAW91] J. M. Hawkins, A. Meyer, T. A. Lewis, D. S. Loren, F. J. Hollander  
Science 252, (1991) 312
- [HEE93] W. A. De Heer, W. D. Knight, M. Y. Chou, M. L. Cohen  
Solid State Physics 40, 95 (1987), Rev. Mod. Phys. 65, 611 (1993)
- [HEL91] G. von Helden, Ming-Teh Hsu, P. R. Kemper, M. T. Bowers  
J. Chem. Phys. 95, (1991) 3835
- [HEL93a] G. von Helden, N. G. Gotts, M. T. Bowers  
Nature 363, (1993) 60
- [HEL93b] G. von Helden, M. T. Hsu, N. Gotts und M. T. Bowers  
J. Chem. Phys. 97, (1993) 8182
- [HOH64] P. Hohenberg and W. Kohn  
Phys. Rev. 136, B864 (1964)
- [HON99] E. C. Honea et al.  
J. Chem. Phys. 110, (1999) 12161
- [HUN93] J. Hunter, J. L. Fye M. F. Jarrold  
Science 260, (1993) 784
- [HUD99] R. Hudgins, Motoharu Imai, F. Jarrold  
J. Chem. Phys. 111, (1999) 7865

**[J]**

- [JAN95] H. Jantoljak  
Fragmentation von Kohlenstoffclusterionen  
Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, (1995)
- [JAR91] F. Jarrold, A. Constant  
Physical Review Letters 67, (1991) 2994
- [JAR92] F. Jarrold, J. Eric Bower  
J. Chem. Phys. 96, (1992) 9180

**[K]**

- [KAP93] T. Kaplan, M. Rasolt, M. Karim, M. Mostoller  
J. Chem. Phys. 97, (1993) 6124
- [KIE98] H. Kiezmann, J. Morenzin, P. S. Bechthold, G. Ganteför and W. Eberhardt  
J. Chem. Phys. 109, (1998) 2275
- [KNI84] W. A. De Heer, K. Clemenger, W. A. De Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou, M. L. Cohen  
Phys. Rev. Lett. 52, 2141 (1984)
- [KNI86] W. D. Knight, W. A. De Heer, W. A. Saunders  
Z. Phys. D 3, 109 (1986)

- [KNO92] E. Knoesel  
Wachstum und Reaktivität von laserverdampften Kohlenstoffclusterionen  
Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, (1992)
- [KOH65] W. Kohn and L. J. Sham  
Phys. Rev. 140, A1133 (1965)
- [KRA90] W. Krätschmer, W. Lamb, L. D. Fostiropoulos, D. R. K. & Huffman  
Nature 347, (1990) 354-356
- [KRO85] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R.E. Smalley  
Nature 318, (1985) 162
- [KRO88] H. W. Kroto und K. G. Mc Kay  
Nature 331, (1988) 328
- [KRO91] H. W. Kroto, A. W. Allaf, S. P. Balm  
Chem. Rev. (1991), 91, 1213-1235
- [L]
- [LEI96] T. Leisner, S. Wolf, Ch. Rosche, F. Granzer und L. Wöste  
DPG-Tagung 1996, A27.4  
FU Berlin, Inst. für Experimentalphysik
- [LIT] D. Bimberg  
Laser in Industrie und Technik (2. Auflage, Seite 52)  
ISBN 3-88508-879-7
- [M]
- [MAR96] T. P. Martin  
Phys. Rep. 273, 199 (1996)
- [MCE93] S. W. McElvany, M. M. Ross, N. S. Goroff, F. Diederich  
Science 259, (1993) 1594
- [MUE96] A. Mueller  
Umbau und Wiederinbetriebnahme einer Molekularstrahlapparatur zur Untersuchung mas-  
senselektierter Clusterionen  
Laborpraktikum, Technische Universität Berlin, (1996)
- [MUR94] R. L. Murry, G. E. Scuseria  
Science 263, (1994) 791
- [O]
- [OSA93] E. Osawa et al.  
Fullerenes Science and Technology 1 (1993) 62
- [P]
- [PIS98] C. Piskoti, J. Yarger, A. Zettl  
Nature 393 (1998) 771-774
- [PIT59] K. S. Pitzer, E. Clementi  
J. Chem. Am. Soc. 81 (1959) 4477

**[R]**

- [RAD89] K. Rademann  
Habilitationsschrift, Marburg, (1989)
- [RAG86] K. Raghavachari, R. A. Whiteside, J. A. Pople  
J. Chem. Phys. 85 (1986) 6623
- [RAG88] K. Raghavachari  
J. Chem. Phys. 89 (1988) 2219
- [RUB91] Y. Rubin, M. Kahr, C. B. Knobler, F. Diederich, C. L. Wilkins  
J. Am. Chem. Soc. 113, (1991) 495

**[S]**

- [SAU86] W. A. Saunders  
Dissertation (1986)  
University of California, Berkley
- [SCI88] D. Schild, R. Pflaum, G. Kiefer, E. Recknagel  
Compound Clusters of heavy post-transition elements  
Z. Phys. D10, 329, 1988
- [SCH88] T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein und G. E. Hite  
J. Am. Chem. Soc. 110, (1988) 1113
- [SEI96] G. Seifert, A. Ayuela  
Anwendungspotential der Fullerene – BMBF Statusseminar (1996) 79
- [SIG96] Signorini R. et al.  
Chem. Commun., (1996) 1891
- [SMA92] R. E. Smalley  
Acc. Chem. Res. 25, (1992) 98
- [STA87] van Staveren et al.  
Phys. Rev. B 35, 1359 (1987) 7749

**[T]**

- [TOM87] D. Tomanek, M. A. Schluter  
Structure and bonding of small semiconductor clusters  
Phys. Rev. B36, (1987) 1208

**[U]**

- [UGA93] D. Ugarte  
Europhys. Lett., 22(1), (1992) 45

**[V]**

- [VIL93] M. Villarica, M. J. Casey, J. Goodisman and J. Chaiken  
J. Chem. Phys. 98, (1993) 4610

**[W]**

- [WAN94] C. R. Wang et al  
Chem. Phys. Letters 227, (1994) 103 – 108

**Lebenslauf**Persönliche Daten:

Name: Christian Lenski  
Geburtsdatum: 18. September 1969 / Freiburg  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: ledig  
Eltern: Helga Lenski geb. Wolf, Alfred Lenski  
Geschwister: Sabine und Michael Lenski

Werdegang:

1976 – 1980                      Grundschule / Breisach

1980 – 1989                      Martin-Schongauer-Gymnasium / Breisach

1989 – 1995                      Studium der Physik an der Albert-Ludwigs-Universität  
in Freiburg im Breisgau  
Diplomarbeit im Bereich der Atom- und Molekülphysik:  
„Aufbau eines Flugzeitmassenspektrometers in Kombination mit  
einem Augerelektronenspektrometer zur Untersuchung von Mo-  
lekülfragmentationen nach Innerschalenionisation durch MeV-  
Ionen“

seit Jan. 1996                      Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Optischen Insti-  
tut der TU Berlin  
Forschungsarbeiten zur Promotion auf dem Gebiet „Struktur-  
und Reaktivitätsuntersuchung an freien Clustern in der Gaspha-  
se“ bei Prof. Dr.-Ing. Ding, Optisches Institut, Technische Uni-  
versität Berlin  
Automatisierung eines Vakuumpumpstandes und Programmie-  
rung der SPS-Steuerung  
Betreuung zweier Diplomarbeiten auf den Gebieten der Atom- und  
Molekülphysik und der Laserphysik  
Experimentelle Arbeiten an BESSY I  
(Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotron-  
strahlung mbH)

**Danksagung**

Mein besonderer Dank gilt

- Herrn Prof. Dr.–Ing. Adalbert Ding für die engagierte Betreuung dieser Arbeit, die wertvollen Anregungen und die fruchtbaren Diskussionen.
- meiner Familie, insbesondere meinen Eltern, die mich immer unterstützten und mir dieses Studium erst ermöglichten.
- meinen Geschwistern Sabine und Michael und meiner Freundin Katja für deren Geduld und Verständnis.

Weiterhin möchte ich all jenen danken, die zum Zustandekommen dieser Arbeit beigetragen haben. Meinen Freunden und Kollegen an der Technischen Universität Berlin gebührt mein Dank ebenso, wie meinen Freunden und Kollegen an den kooperierenden Instituten im In- und Ausland. Sie alle haben ihren Beitrag zum Gelingen der vorliegenden Arbeit geleistet. Mit der nachfolgenden Liste möchte ich versuchen, den am Erfolg meiner Forschungstätigkeit Beteiligten zu danken. Allen Ungenannten gilt mein Dank aber in gleichem Maße.

Holger Delfs  
TU Berlin

Mechanikwerkstatt  
TU Berlin

Dr. Thomas Dresch  
TU Berlin

Hajo Rietford  
TU Berlin

Elektronikwerkstatt  
TU Berlin

Chris Scharfenorth  
TU Berlin

Prof. Dr. Gerd Friedrich Ganteför  
Universität Konstanz

Dr. Andrea Schmalz  
TU Berlin

Helena Jantoljak  
TU Berlin

Dr. Stefan Seidel  
LMTB Berlin gGmbH

Dr. Henning Kanzow  
TU Berlin

Sekretariat und Verwaltung  
Optisches Institut TU Berlin

Dr. Holger Laabs  
TU Berlin

Peter Staudt  
TU Berlin

Guido Mann  
TU Berlin

Prof. Dr.–Ing. Horst Weber  
TU Berlin

Antje Müller  
TU Berlin

Roland Weckwerth  
TU Berlin

Prof. Dr. Tilmann Märk  
Universität Innsbruck

Norbert Zylinski  
TU Berlin

Dr. Sara Matt  
Universität Innsbruck

**Diese Arbeit wurde vom Sonderforschungsbereich SFB337 gefördert.**