

# ANGEWANDTE CHEMIE

98. Jahrgang 1986  
Heft 3  
Seite 197-292

## Chemie mit Clusterstrahlen – von Atomen zum Festkörper

Von T. Patrick Martin\*

Wie entstehen nach und nach die Eigenschaften eines Festkörpers, wenn Atome zu immer größeren Einheiten zusammengebracht werden? Um diese Frage beantworten zu können, muß man Atomaggregate untersuchen, die zu groß sind, um Moleküle genannt zu werden, aber noch zu klein, um zumindest die Struktur eines Kristalls zu haben. Jüngste Fortschritte in Theorie und Experiment haben erste Erkenntnisse auf diesem lange vernachlässigten, aber faszinierenden Forschungsgebiet ermöglicht. Dieser Fortschrittsbericht behandelt vor allem die Erzeugung, das Wachstum und die Eigenschaften homo- und heteronuclearer Cluster in der Gasphase, wobei massenspektrometrische Untersuchungen im Vordergrund stehen.

### 1. Einleitung

In jüngster Zeit ist die Erzeugung von Atomaggregaten gelungen, die zwischen zwei und mehreren hundert Atomen enthalten. Diese Aggregate haben bei Chemikern und Physikern vielfältige Aufmerksamkeit gefunden. Der interdisziplinäre Charakter dieses Forschungsgebiets hat aber auch zu einer verwirrenden Terminologie geführt: Man spricht von kleinen Teilchen, Mikroclustern, Körnern, Oligomeren, Aerosolen und Mikrokristallen, um nur einige Bezeichnungen zu nennen. In einer solchen Situation ist es am besten, die Begriffe zu definieren, die in diesem Beitrag vorwiegend verwendet werden. Ein Ring aus acht Schweratomen oder ein Tetraeder aus Phosphoratomen kann mit gutem Gewissen nicht als Cluster bezeichnet werden. Solche stabilen Einheiten existieren in der Gasphase, im flüssigen und im festen Zustand, und sie wurden von jeher *Moleküle* genannt. Moleküle sind in der Regel leicht zugänglich, und ihre Eigenschaften sind gewöhnlich gut untersucht. Die Bezeichnung *Cluster* wird hier für Atom- oder Moleküllaggregate verwendet, die nur in geringer Anzahl in einer sich im Gleichgewicht befindenden Gasphase

vertreten sind. Derart definierte Cluster sind ein relativ neues Forschungsobjekt (siehe Abb. 1)<sup>[1-4]</sup>.

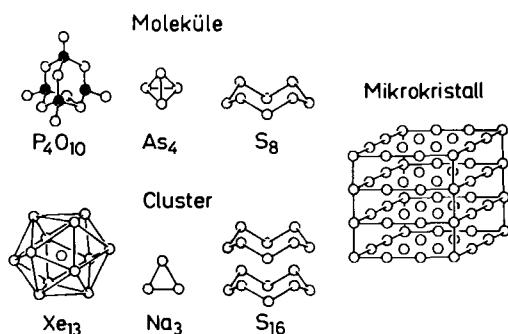


Abb. 1. Moleküle, Cluster und ein Mikrokristall. Cluster existieren nicht in Gleichgewichtsdämpfen. Mikrokristalle haben die Symmetrie der Kristalle des Festkörpers.

Diese Verwendung des Wortes *Cluster* weicht von derjenigen ab, die seit vielen Jahren zur Beschreibung mehrerer Klassen kristalliner Clusterverbindungen verwendet wird<sup>[5-8]</sup>. Mit Hilfe von Clusterstrahlen will man nun unter anderem herausfinden, ob Baueinheiten, die im Festkörper nachgewiesen wurden, auch als isolierte Cluster oder sogar als Cluster von Clustern in der Gasphase existieren.

[\*] Dr. T. P. Martin  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Wenn ein Cluster eine kritische Größe erreicht hat, kann er seinen Bau nicht mehr jedesmal verändern, wenn ein neues Atom hinzukommt. Im Cluster wird dann eine endgültige Gitterstruktur eingefroren. Diese „Kristallisation“ kann schon bei Aggregaten aus weniger als 100 Atomen auftreten. Es ist praktisch und sinnvoll, diesen Aggregaten den neuen Namen *Mikrokristalle* zu geben, da man Abweichungen von der Festkörperstruktur als Oberflächenrelaxation beschreiben kann.

Warum sind die Eigenschaften von Clustern interessant? Man möchte verstehen, wie der Prozeß des Kristallwachstums in der Anfangsphase verläuft. Jedesmal, wenn sich ein neues Atom oder Molekül an den Cluster anlagert, ordnen sich die Atome im Cluster vollständig um; der Cluster „rekonstruiert“ sich. Wir würden gerne die Abfolge der Strukturen eines Clusters kennen, die er beim Übergang vom Molekül zum Kristall durchläuft. Ein anderer Beweggrund zur Untersuchung von Clustern ist, die Entstehung der elektronischen Bandstruktur eines Festkörpers nachzuvollziehen zu wollen. Dies ist in Abbildung 2 anhand einer einfachen Hückel-Rechnung für die elektronischen Energieniveaus von Si-Atomen über Si-Cluster wachsender Größe bis hin zu kristallinem Silicium dargestellt. Von Interesse ist einerseits, wie die diskreten Niveaus zu Bändern verschmelzen, und andererseits, in welchem Stadium eine wohldefinierte Lücke zwischen gefüllten und ungefüllten Zuständen entsteht.

letten wieder an (Abb. 3). Der Grund dafür ist, daß sehr niederenergetische Photonen Elektronen aus einem Zustandskontinuum direkt unterhalb der Fermi-Energie in Zustände direkt oberhalb der Fermi-Energie anregen können. Die starke UV-Absorption wird durch Interbandübergänge verursacht. Schneiden wir nun eine kleine Ecke des Kristalls ab, so daß ein Mikrokristall mit ca. 50 Atomen entsteht. Wieder ändert sich das Absorptionsspektrum völlig: Es ist nun eine relativ breite Absorption im Sichtbaren vorhanden (Abb. 3), die durch eine kollektive Anregung

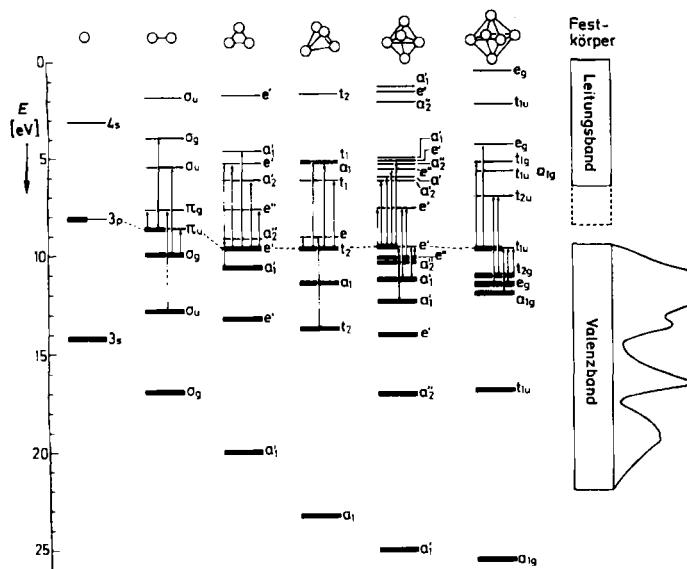


Abb. 2. Berechnete elektronische Energieniveaus von Si-Atomen und -Clustern.

Eine oft gestellte Frage ist: Wie viele Metallatome braucht ein Cluster, um metallische Eigenschaften zu haben? Charakteristisch für Metalle ist die Wechselwirkung mit Licht. Ein einzelnes Li-Atom hat ein sehr einfaches Absorptionsspektrum; es besteht im wesentlichen aus einer Linie im Sichtbaren (siehe Abb. 3). Diese Absorption kann dem Übergang eines Elektrons vom 2s- in einen 2p-Zustand zugeschrieben werden. Ein Li-Kristall hat ein völlig anderes Absorptionsspektrum. Die Absorption ist stark im fernen Infrarot („metallische Absorption“), sie geht durch ein Minimum im Sichtbaren und steigt im Ultravio-

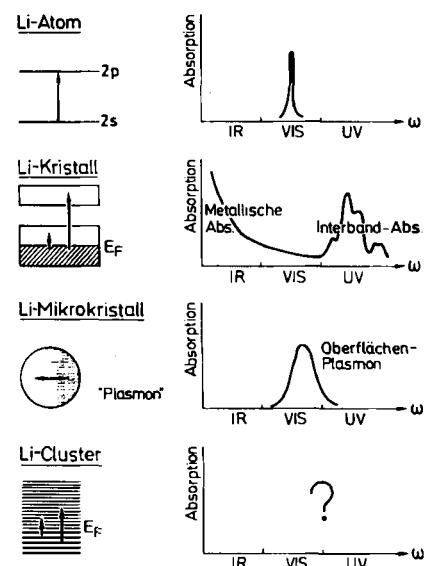


Abb. 3. Lichtabsorption von Lithium bei verschiedenen Graden der Aggregation.

der äußeren Elektronen, eine Plasmon-Anregung, verursacht wird. Auch im Li-Kristall gibt es Plasmon-Anregungen, aber dort haben diese Anregungen longitudinalen Charakter und koppeln nicht mit transversalen Lichtwellen. Ein Plasmon kann man als eine kollektive Bewegung der Elektronen ansehen, wobei diese von der einen zur anderen Seite des Mikrokristalls hin- und herschwappen. Es ist einleuchtend, daß eine solche Bewegung ein starkes Dipolmoment hervorruft, was eine intensive Absorption im Sichtbaren zur Folge hat. Die Lichtabsorption eines einzelnen Li-Atoms kann gut mit einem Einelektronen-Modell beschrieben werden; dieses Modell kann aber nicht – nicht einmal qualitativ – diejenigen Anregungen beschreiben, die das spektroskopische Verhalten eines Clusters aus fünfzig Atomen bestimmen. Es ist also ein Riesenunterschied, ob man das spektroskopische Verhalten einiger weniger Atome oder eines Mikrokristalls betrachtet. Cluster geben uns die Möglichkeit, den Übergang zu untersuchen.

Ein weiterer Beweggrund für das Studium von Clustern ist, daß uns die Massenspektrometrie von Clusterstrahlen auf neuartige und praktische Weise ermöglicht, eine kontrollierte Reaktion der Elemente durchzuführen und die Stabilität der Reaktionsprodukte zu bestimmen<sup>[9]</sup>. Dieser Aspekt steht im Vordergrund dieses Beitrags. Zunächst sei aber die Herstellung von Clustern kurz geschildert.

## 2. Vier Fallstudien

An vier Fallstudien sollen unterschiedliche Methoden zur Herstellung von Clustern präsentiert werden; dabei soll ferner deutlich werden, welche Art von Substanzen verwendet werden können und was für ein unterschiedlicher Stand der Interpretation erreicht wird.

### 2.1. Wassercluster durch Gasexpansion

Seit mehreren Jahrzehnten weiß man<sup>[10, 11]</sup>, daß bei der Expansion eines sich unter relativ hohem Druck (1 bar) befindenden Gases durch eine kleine (0.1 mm) Düse in ein Vakuum Cluster aus dem abgekühlten Gas kondensieren. Die Größenverteilung der Cluster kann durch Veränderung der Expansionsparameter gesteuert werden. Mit dieser Methode wurde eine Vielzahl von Clustern in der Gas- oder Dampfphase erzeugt: Cluster von Wasserstoff<sup>[12]</sup>, Wasser<sup>[13-21]</sup>, Natrium<sup>[22-27]</sup>, Edelgasen<sup>[28-33]</sup> und Tetraenen<sup>[34, 35]</sup>, um nur einige Elemente oder Verbindungen zu erwähnen. Abbildung 4 zeigt die massenspektrometrisch

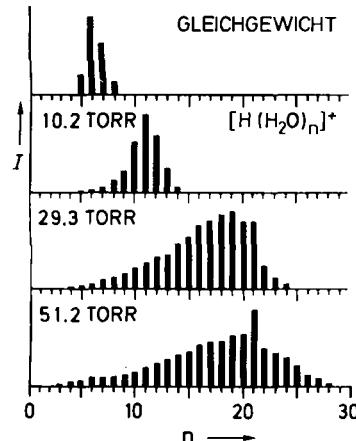


Abb. 4. Abhängigkeit der Größe von Wasserclustern (massenspektrometrisch bestimmt), die durch Expansion eines Gemisches von  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf und Argon durch eine 0.22 mm-Düse in ein Vakuum erzeugt wurden, vom Gesamtdruck [14].  $n$  = Zahl der Wassermoleküle pro Cluster;  $I$  = Clusterhäufigkeit.

bestimmte Verteilung von Wasserclustern, die bei Expansion eines Gemisches aus Wasserdampf (4.6 Torr) und Argon durch eine 0.22 mm-Düse gebildet wurden. Man beachte, daß die durchschnittliche Clustergröße mit wachsendem Gesamtdruck ansteigt und daß die Massenlinie, die  $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  entspricht, besonders stark ist. Dies wird üblicherweise als Hinweis auf eine erhöhte Stabilität des aus 21 Molekülen bestehenden Wasserclusters interpretiert. Wie sieht dieser Cluster aus? Er hat eine Wurtzitstruktur, wobei jedes O-Atom tetraedrisch von vier weiteren O-Atomen umgeben ist. Zwei O-Atome sind jeweils durch ein H-Atom verbrückt. Innerhalb der Wurtzitstruktur gibt es keine hochsymmetrische Anordnung von 21  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen. Allerdings kann man unter Verwendung des tetraedrischen Bindungsschemas einen dodecaedrischen Käfig mit zwanzig  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen aufbauen (Abb. 5). Tatsächlich ist ein solcher Käfig in vielen Clathratverbindungen nachgewiesen worden. Die Stabilität des Dodecaeders könnte erklären, daß ein Wassercluster aus 20 Mo-

lekülen, die um ein zentrales Molekül gelagert sind, im Massenspektrum die weitaus intensivste Linie ergibt.

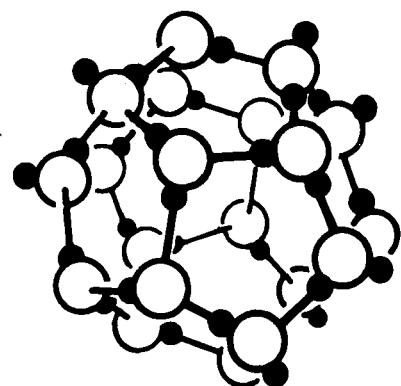


Abb. 5. Clathrat-Käfig aus zwanzig Wassermolekülen.

### 2.2. Alkalimetallhalogenid-Cluster durch Ionenbeschuß

Wenn ein starker Strahl hochenergetischer (5 keV) Xenon-Ionen ( $\text{Xe}^+$ ) auf die Oberfläche eines Festkörpers, z. B. von CsI, trifft, treten Sekundärionen aus der Oberfläche aus und können massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Diese Sekundärionen sind nicht nur einfache, ionisierte Moleküle, sondern auch große Cluster mit Hunderten von Atomen<sup>[36-41]</sup>. Abbildung 6 zeigt ein Massen-

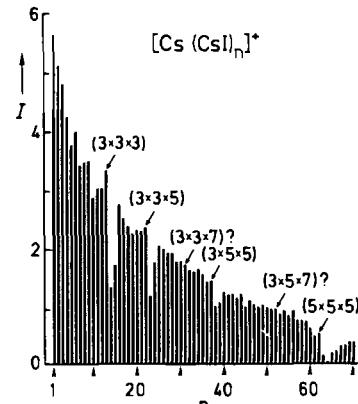


Abb. 6. Die durch Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) bestimmte Verteilung der Größe von  $[\text{Cs}(\text{CsI})_n]^+$ -Clustern. Die Zahlen in Klammern geben die Schichten in den drei Dimensionen der Cluster an.  $I$  ist ein Maß für die Intensität der Massenlinien (lg counts per second) [37].

spektrum von  $[\text{Cs}(\text{CsI})_n]^+$ -Clustern, die auf diese Weise erzeugt wurden. Die Massenlinie für den  $[\text{Cs}_{14}\text{I}_{13}]^+$ -Cluster ist sehr intensiv. Cluster analoger Zusammensetzung sind auch bei  $\text{NaCl}$ <sup>[41-43]</sup> und  $\text{CuBr}$ <sup>[44]</sup> besonders stabil. Da dieser Cluster für eine direkte Beobachtung zu klein ist, müssen wir uns auf theoretische Überlegungen zur Struktur verlassen. Cluster-Stabilitäten können mit sehr unterschiedlichen Verfahren berechnet werden. Die einfachste Methode benutzt das Modell einer Packung von harten Kugeln. Am anderen Ende der Skala stehen komplizierte Berechnungen der Gesamtenergie auf der Basis von Konfigurationswechselwirkungen. Solche Rechnungen sind prinzipiell für Cluster jeder Art möglich, praktisch lassen sich aber nur sehr kleine Cluster aus leichten Atomen be-

rechnen. Die Gesamtenergie eines Clusters mit rein ionischer<sup>[45-47]</sup> oder van-der-Waals-Bindung<sup>[48]</sup> kann viel einfacher ermittelt werden: Es ist möglich, ein größtenteils unabhängiges Zweikörperpotential zu definieren; durch Summierung dieses Potentials über alle Atompaare erhält man eine mehrdimensionale Gesamtenergiesfläche. Jedes Minimum auf dieser Fläche entspricht einem stabilen Cluster. Die Hauptschwierigkeit der Rechnung ist nicht die Definition der Fläche, sondern die Auffindung aller wirklichen Minima, ohne in einem Sattelpunkt festgehalten zu werden.

Solche Berechnungen der Gesamtenergie weisen darauf hin, daß für  $[Na_{14}Cl_{13}]^+$  die Bindungsenergie höher als erwartet ist. Den Grund dafür erkennt man leicht bei Betrachtung der Struktur dieses Clusters (siehe Abb. 7).

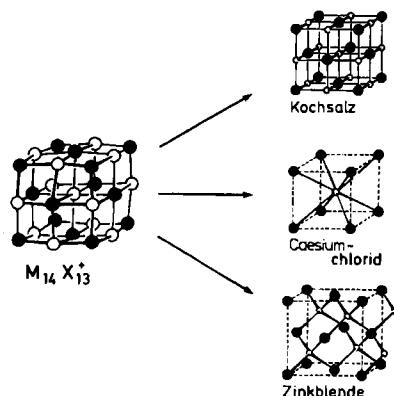


Abb. 7. Die stabilste Form des Metallhalogenid-Clusters  $[M_{14}X_{13}]^+$  (links) und die Kristallstrukturen von NaCl, CsI und CuBr (rechts von oben nach unten).

$[Na_{14}Cl_{13}]^+$  ist hochsymmetrisch und ähnelt einem Ausschnitt aus der Kochsalzstruktur. Rechnungen mit den für die Verbindungen CsI und CuBr geeigneten Parametern weisen darauf hin, daß der kubische Cluster  $[M_{14}X_{13}]^+$  auch bei diesen Substanzen für die starken Linien im Massenspektrum verantwortlich ist. Dies ist ziemlich überraschend, da CsI und CuBr in der Caesiumchloridstruktur (Koordinationszahl (KZ) 8) bzw. in der Zinkblendestruktur (KZ 4) kristallisieren. Es sieht also so aus, als wäre die Kochsalzstruktur (KZ 6) in den frühen Stadien des Kristallwachstums nicht nur bei NaCl, sondern auch bei CsI und CuBr bevorzugt.

### 2.3. Abschreckungskondensation von Ge- und Sn-Dämpfen in Heliumgas

Die meisten Substanzen erzeugen, wenn sie in einem Inertgas auf genügend hohe Temperaturen erhitzt werden, einen dichten Rauch aus Mikrokristallen<sup>[49-52]</sup>. Abhängig von den experimentellen Bedingungen variiert die Größe der Mikrokristalle von 10 bis 1000 Å Durchmesser. Untersuchungen mit der Flugzeit-Massenspektrometrie haben gezeigt, daß durch Verdampfung in einem Inertgas nicht nur Mikrokristalle, sondern auch Cluster mit weniger als 100 Atomen erzeugt werden können<sup>[53, 54]</sup>.

Nicht aus allen Elementen entstehen in der Gasphase bei der Abschreckung in Heliumgas Cluster. Germanium- und Zinnatome agglomerieren allerdings leicht. Diese Elemente sind deshalb von besonderem Interesse, weil bei ihnen im Festkörper ein Übergang von kovalenter zu metalli-

scher Bindung möglich ist. Vielleicht spiegelt sich dieser Übergang im Massenspektrum der Cluster wider. Die Massenlinien der  $Ge_x^+$ -Cluster (Abb. 8) sind besonders in-

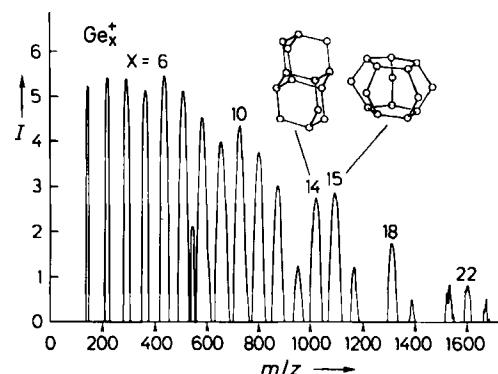


Abb. 8. Massenspektrum eines Clustergemisches  $Ge_x^+$ , das durch Abschrecken von Ge-Dampf in He-Gas erzeugt wurde. Massenlinien der Cluster mit  $x=6, 10, 14, 15$  und  $18$  Ge-Atomen sind besonders intensiv. Die beiden gezeichneten Strukturen haben Bindungswinkel von etwa  $109^\circ$ .

tiv für  $x=6, 10, 14, 15$  und 18 und besonders schwach für  $x=13, 17, 20$  und 24. Um Voraussagen über die Strukturen der stabilen Cluster zu machen, müßten die Gesamtenergien berechnet werden. Allerdings sind solche Rechnungen bis jetzt nur für sehr kleine Ge-Cluster durchgeführt worden<sup>[55]</sup>. Deshalb müssen wir uns darauf beschränken, Atomanordnungen innerhalb eines Ge-Kristalls aufzuspüren. Grundlegendes Strukturelement eines solchen Kristalls ist ein Sechsring in Sesselkonformation; er kann zur Adamantanstruktur erweitert werden, die sich wiederum auf gleiche Weise vergrößern läßt. So entsteht eine Folge von geschlossenen polycyclischen  $Ge_x$ -Strukturen entsprechend  $x=6+4a$ , wobei  $a$  eine ganze Zahl ist. Auch für das Cluster-Ion  $Ge_{15}^+$  läßt sich eine plausible Struktur angeben (Abb. 8).

Das hervorstechende Merkmal des Massenspektrums eines Gemisches von  $Sn_x^+$ -Clustern (Abb. 9) ist die geringe Intensität oder sogar die Abwesenheit einer Massenlinie für einen Cluster mit  $x=14$ . Zinn verhält sich hier ähnlich wie Blei<sup>[53]</sup>; daß es diesem ähnlich sein sollte als Germanium, kann man bereits am festen Zustand erkennen. Obwohl Zinn bei tiefen Temperaturen eine halbleitende kristalline Modifikation mit Diamantstruktur hat ( $\alpha$ -Sn), ist es bei Raumtemperatur ein Metall ( $\beta$ -Sn, KZ 6). Wiederum

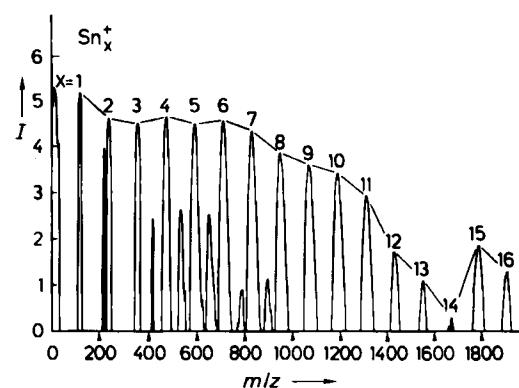


Abb. 9. Massenspektrum eines Clustergemisches  $Sn_x^+$ , das durch Abschrecken von Sn-Dampf in He-Gas erzeugt wurde.

können wir nur Vermutungen anstellen, warum das Cluster-Ion  $\text{Sn}_{14}^+$  instabil ist. Es gibt mehrere dichtgepackte Strukturen für  $\text{Sn}_{13}^+$ , bei denen ein zentrales Atom schalenartig von zwölf weiteren Atomen umgeben ist<sup>[4]</sup>. Ein zusätzliches Atom auf der Oberfläche eines solchen hochsymmetrischen, kompakten Clusters dürfte nur schwach gebunden werden.

#### 2.4. Kohlenstoffcluster durch Laser-Verdampfung

Durch Verwendung eines fokussierten Laserstrahls zur Verdampfung fester Substanzen wurde eine „gepulste“ Clusterquelle entwickelt<sup>[56-59]</sup>. Die Laser-Verdampfung wird so eingestellt, daß sie am Maximum eines Hochdruck-He-Pulses erfolgt. Eine solche Clusterquelle ist besonders für die Untersuchung durch Flugzeit-Massenspektrometrie geeignet. Mit dieser Technik kann fast jedes Material verdampft werden, sogar Kohlenstoff<sup>[56a]</sup>. Das Massenspektrum eines  $\text{C}_x^+$ -Clustergemischs hat zwei Bereiche. Für  $x \leq 30$  wurden Cluster mit geraden und ungeraden Zahlen von Atomen beobachtet; besonders intensiv waren die Massenlinien bei  $x = 3, 11, 15$  und  $19$ . Für  $x > 30$  treten nur Cluster mit geraden Zahlen von Atomen auf. Kürzlich wurde gefunden, daß ein  $\text{C}_{60}$ -Cluster besonders stabil ist<sup>[56b]</sup>. Der „Buckminsterfulleren“ genannte Cluster soll seine Stabilität einer hochsymmetrischen, sphärischen Struktur („Fußball“) verdanken.

### 3. Heteronukleare Cluster

Heteronukleare Cluster bestehen aus mehr als einem Element. Sie können dadurch erzeugt werden, daß man die Elemente in der Dampfphase miteinander reagieren läßt. Anschließend kann man die Zusammensetzung der Cluster mit einem Massenspektrometer bestimmen. Durch Veränderung des Partialdruckes der beiden Elemente kann die Stabilität von Clustern aller möglicher Zusammensetzungen ermittelt werden. Verschiedene Kombinationen von Elementen (Ge, Sn, Pb, Ga, In, Cs, Rb, Sr, Tm, Eu, Cl, O, S und P) hat man in der Dampfphase miteinander reagieren lassen und in kaltem He-Gas abgeschreckt. Dabei kondensierten heteronukleare Cluster aus dem Dampf und wurden mit einem Quadrupol-Massenspektrometer nachgewiesen. Die mittlere Clusterzusammensetzung konnte durch Variation der Partialdrücke der beiden Elemente verändert werden. Von besonderem Interesse sind Massenlinien ungewöhnlich starker oder schwacher Intensität, da sie von Clustern ungewöhnlich hoher bzw. geringer Stabilität herrühren<sup>[4]</sup>. Von Bedeutung ist bei solchen Experimenten auch die Beobachtung einer Folge von Massenlinien, die Clustern der Zusammensetzung  $(\text{A}_x\text{B}_y)_n$  entsprechen. Die Einheit  $\text{A}_x\text{B}_y$  wäre dann ein Clusterbaustein, und sie könnte eventuell zur Synthese neuer Festkörper genutzt werden.

#### 3.1. Experimentelles

Für die Verdampfung von Elementen wurden Öfen verschiedener Bauart entwickelt. Die Dämpfe werden in einer Kammer, die zwischen 0.7 und 5 mbar He-Gas enthält, zur Reaktion gebracht. Der äußere Mantel der Reaktionskam-

mer wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die Art des Ofens wird vom Element bestimmt, das verdampft werden soll. Der für S, Rb, Cs und P verwendete Ofen besteht aus einem mit einer Widerstandsheizung versehenen Quarzriegel (1 cm Durchmesser, 8 cm Länge) mit einer Nut am Boden zur Aufnahme eines Thermoelementes. Der Tiegel ist in einen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zylinder eingepaßt, der gekerbt und mit einer Ta-Spule umwickelt ist. Diese Einheit ist in einen zweiten, genau passenden Zylinder eingebracht (ebenfalls aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Darauf folgen einige Strahlungsschutzschichten. Der äußerste Zylinder ist ein Mantel aus rostfreiem Stahl, der sich in gutem thermischen Kontakt mit einer wassergekühlten Elektrode befindet. Diese Einheit kann auch für die Verdampfung von Pb, In und Ga verwendet werden, nur ist in diesen Fällen ein Tiegel aus Graphit statt aus Quarz erforderlich. Für Tm und Eu ist ein Tiegel aus rostfreiem Stahl nötig. Die hohen Temperaturen für die Verdampfung von Sn erfordern eine Halbierung der Ofenlänge. Ge wird aus einer mit einer Widerstandsheizung versehenen Graphitrohre verdampft.

Die Reaktionskammer enthält zwei dieser Öfen. Die Dämpfe aus den Öfen werden gemischt und abgekühlt. Heteronukleare Cluster bilden sich im übersättigten Dampf, der durch eine Blende mit 3 mm Durchmesser in eine Zwischenkammer austritt, wo das überschüssige He-Gas mit einer Turbopumpe (500 L/s) abgepumpt wird. Der Clusterstrahl gelangt dann durch eine 1mm-Blende in eine Hochvakuumkammer, an die ein Quadrupol-Massenspektrometer (mit einer 360 L/s-Turbopumpe) angeschlossen ist. Der Strahl kreuzt die Achse des Spektrometers, in dem die Cluster durch 80 eV-Elektronen ionisiert werden. Das Spektrometer kann im Bereich zwischen 1 und 2000 amu betrieben werden. Mit einem Quarzfilm-Schichtdickenmeßgerät am Ende der Kammer kann der gesamte Massenfluß im Clusterstrahl ermittelt werden. Abbildung 10 zeigt eine Skizze der Apparatur.

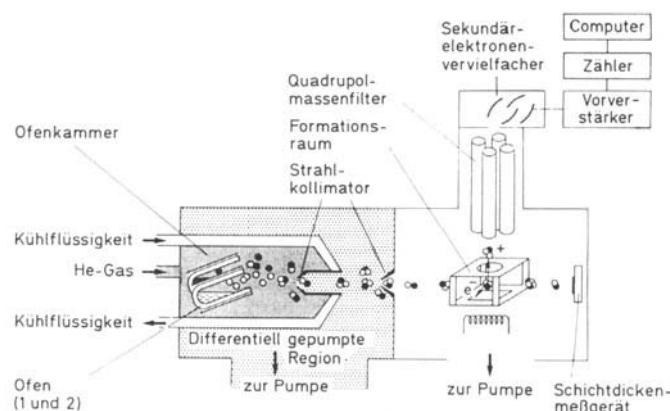


Abb. 10. Apparatur (schematisch) zur Erzeugung und massenspektrometrischen Untersuchung von Clustern.

### 3.2. Das Caesium-Schwefel-System

#### 3.2.1. Schwefelcluster

Das Caesium-Schwefel-System ist von besonderem Interesse, da bei ihm der gesamte Bereich der Clusterzusammensetzungen von reinem Schwefel bis zu reinem Caesium zugänglich ist. Das Massenspektrum eines Clusterge-

misches, das durch Abschreckung von reinem Schwefeldampf in He-Gas gebildet wurde, ist in Abbildung 11 oben gezeigt. Cluster mit 2 bis 56 Schwefelatomen können leicht nachgewiesen werden. Massenlinien von Clustern mit 8, 16, 24, 32 und 40 Schwefelatomen sind besonders intensiv. Offensichtlich sind Schwefelcluster aus achtatomigen, vermutlich ringsförmigen Bausteinen (Molekülen) bevorzugt. In großen Clustern sind die Moleküle durch schwache van-der-Waals-Kräfte aneinander gebunden. Orthorhomischer, kristalliner Schwefel ist genauso aufgebaut, d.h.  $S_8$ -Ringe sind übereinander gestapelt. Die Schwefelcluster könnten die Anfangsphase des Wachstums eines Schwefelkristalls widerspiegeln. Dieser Befund überrascht, da die Cluster alle positiv geladen sind. Tatsächlich scheint die Entfernung eines nichtbindenden Elektrons von einem der Schwefelringe die Gesamtstabilität des Clusters zu beeinflussen. Obwohl die Cluster  $S_{8n}^+$  intensive Massenlinien geben (Abb. 11 oben), haben benachbarte Linien entsprechend der Abgabe von ein bis sieben Atomen fast die gleiche Intensität. Dies gibt dem Spektrum eine Stufenform.

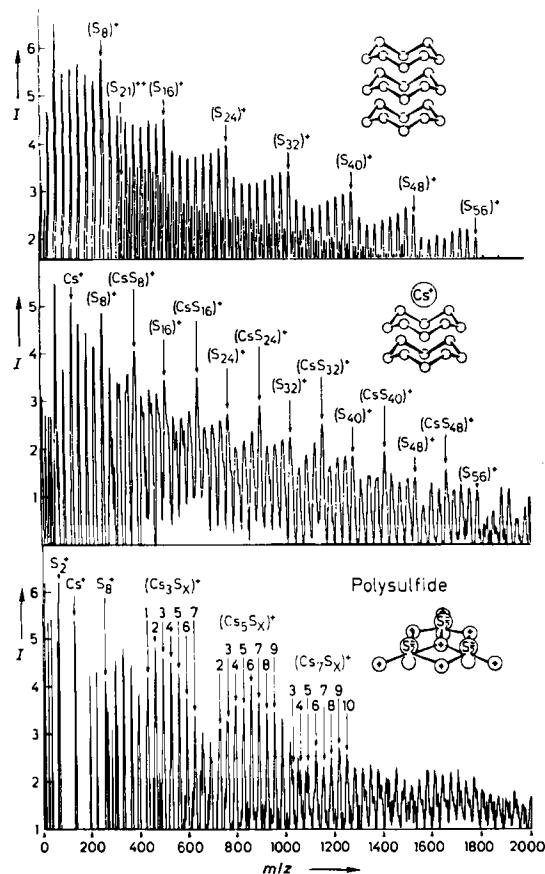


Abb. 11. Massenspektren von Clustergemischen, die durch Abschrecken verschiedener Gemische von Schwefel- und Caesiumdampf in He-Gas erzeugt wurden. Reine Schwefelcluster sind aus  $S_8$ -Ringen aufgebaut (oben). Cluster der Zusammensetzung  $[CsS_{8n}]^+$  scheinen gegen Fragmentierung stabil zu sein (Mitte). Bei erhöhtem Cs-Partialdruck erscheinen Polysulfid-Cluster bestehend aus  $Cs^+$ - sowie  $S_2^{2-}$ - und  $S_3^{3-}$ -Ionen (unten).

Doppelt positiv geladene Schwefelcluster  $S_n^{2+}$  treten auf, wenn  $n=20$  oder  $21$  ist. Die Unsicherheit bei diesem Wert beruht auf der Tatsache, daß sich  $S_{20}^{2+}$  und  $S_{10}^+$  überlagern. Eine Mindestgröße für das Auftreten von doppelt

ionisierten Clustern ist in einer Reihe von Systemen<sup>[60]</sup> beobachtet worden. Dies ist nicht verwunderlich, da in kleinen Clustern die beiden positiven Ladungen in zu enge Nachbarschaft gezwungen würden.

### 3.2.2. Caesiumpolysulfid-Cluster

Ein Massenspektrum von Clustern, die durch Mischung einer kleinen Menge von Caesiumdampf mit Schwefeldampf erzeugt wurden, ist in Abbildung 11 Mitte gezeigt. Massenspektren von Cs-S-Systemen müssen sorgfältig analysiert werden, denn vier S-Atome (128 amu) sind nur mit einem hochauflösenden Massenspektrometer von einem Cs-Atom (133 amu) unterscheidbar. Glücklicherweise liegt die erforderliche Auflösung gerade noch innerhalb der technischen Möglichkeiten unseres Quadrupol-Analysators. Die Massenlinien in Abbildung 11 Mitte, die von Schwefelclustern herrühren, sind sehr intensiv; besonders auffällig sind wieder die Linien von  $S_{8n}^+$ . Allerdings gehören die intensivsten Linien im Spektrum zur Folge  $[CsS_{8n}]^+$ . Offensichtlich wird nur ein einziges Cs-Atom an einen Schwefelcluster, egal wie groß dieser ist, gebunden. Dabei ist die positive Ladung jeweils bevorzugt am Cs-Atom lokalisiert. Führte bei reinen Schwefelclustern bereits die Entfernung eines nichtbindenden Elektrons zu einer erheblichen Fragmentierung (siehe Abschnitt 3.2.1), so sind Schwefelcluster, die ein Cs-Atom enthalten, nach Ionisierung stabiler. Dies spiegelt sich im Massenspektrum im Auftreten deutlicher Maxima bei  $[CsS_{8n}]^+$  wider (kein Stufenbild). Vermutlich befindet sich das  $Cs^+$ -Ion auf der Mitte eines Stapels aus  $S_8$ -Ringen, wobei die Bindung auf einer elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Punktladung ( $Cs^+$ ) und induziertem Dipol ( $S_{8n}^+$ ) beruht.

Man könnte erwarten, daß durch Erhöhung des Partialdruckes des Cs-Dampfs zusätzliche Metallatome in  $S_{8n}$ -Cluster eingebaut werden. Das geschieht jedoch nicht (Abb. 11 unten). Vielmehr erscheint ein völlig neuer Clustertyp, wobei die  $S_8$ -Ringe in kleinere Gruppen ( $S_2^{2-}$ - und  $S_3^{3-}$ -Ionen) zerbrechen. Struktur und Bindung der Polysulfid-Cluster lassen sich besser verstehen, wenn der Bau der Kristalle von  $BaS_2$  und  $BaS_3$ , die die gleichen Anionen enthalten<sup>[61, 62]</sup>, betrachtet wird.  $BaS_2$ -Kristalle sind aus  $Ba^{2+}$ - und  $S_2^{2-}$ -Ionen aufgebaut. Die genaue Struktur ist ziemlich kompliziert; das Gitter ist monoklin mit vier  $BaS_2$ -Einheiten pro Elementarzelle. Allerdings vereinfacht sich das Bild erheblich, wenn man die  $S_2^{2-}$ -Ionen durch einfache Anionen im Zentrum der Dianionen ersetzt denkt. Dieser idealisierte Kristall hat eine leicht verzerrte Kochsalzstruktur: Jedes  $Ba^{2+}$ -Ion ist von sechs  $S_2^{2-}$ -Einheiten umgeben und umgekehrt. Offenbar ist die Bindung zwischen  $Ba^{2+}$  und  $S_2^{2-}$  im wesentlichen ionischer Natur. Die gleiche Schlußfolgerung kann aus Untersuchungen von  $BaS_3$  gezogen werden<sup>[61]</sup>. Dieser Kristall ist tetragonal, und jede Elementarzelle enthält zwei  $BaS_3$ -Einheiten. Der Schwefel tritt ausschließlich in Trisulfid-Einheiten mit einem Winkel von  $114.9^\circ$  und einer S-S-Bindungslänge von  $2.076 \text{ \AA}$  auf. Die im wesentlichen ionische Natur der Bindung zwischen  $Ba^{2+}$  und  $S_3^{3-}$  erkennt man daran, daß sich die beiden Einheiten in Form einer leicht verzerrten  $CsCl$ -Struktur anordnen.

### 3.2.3. Caesiumsulfid- und -subsulfid-Cluster

Weitere Erhöhung des Cs-Partialdrucks führt zur Bildung von Caesiumsulfid-Clustern  $[Cs(Cs_2S)_n]^+$  (siehe Abb. 12 oben). Diese Cluster sind aus Cs<sup>+</sup>- und S<sup>2-</sup>-Ionen aufgebaut. Für Cluster mit  $n=1-6$  wurden keine starken Anomalien in den Intensitäten beobachtet. Die mögliche Struktur dieser Sulfide wird im Zusammenhang mit Caesiumoxid-Clustern diskutiert, für die auch Rechnungen durchgeführt wurden (siehe Abschnitt 3.4).

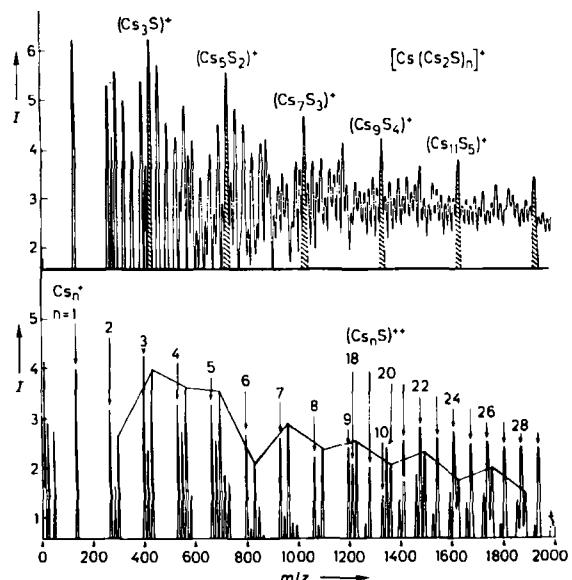


Abb. 12. Massenspektren von Caesium-/Caesiumsulfid-Clustern (bestehend aus Cs<sup>+</sup>- und S<sup>2-</sup>-Ionen) (oben) und Caesium-/Caesiumsubsulfid-Clustern (unten). Die Massenlinien für [Cs<sub>n</sub>S]<sup>+</sup>-Cluster (mit einer Linie verbunden) zeigen alternierende Intensitäten.

Wird Schwefel bei sehr niedriger Temperatur (53 °C) verdampft, können Cs-reiche Subsulfid-Cluster erzeugt werden (siehe Abb. 12 unten). In diesem Massenspektrum folgt auf die Linien der reinen Cs-Cluster jeweils eine intensive Caesiumsulfid-Linie (der Anschaulichkeit halber durch Geraden verbunden). Genau in der Mitte zwischen den Linien von Cs<sup>+</sup> und [Cs<sub>n</sub>S]<sup>+</sup> tauchen zusätzliche schwache Linien auf, die teils auf Oxide und teils auf zweifach ionisierte Caesiumsulfid-Cluster zurückzuführen sind. Man beachte die wechselnden Intensitäten der Cs-Linien und daß die [Cs<sub>6</sub>S]<sup>+</sup>-Linie besonders schwach ausfällt.

### 3.3. Die Caesium- und Rubidiumchlorid-Systeme

Alkalimetallhalogenid-Cluster sind sowohl experimentell als auch theoretisch ausgiebig untersucht worden<sup>[45]</sup>. Bei den bisher durchgeführten Experimenten wurde ein Salz als Quelle zur Erzeugung der Cluster verwendet<sup>[38-43, 63]</sup>. Mit reinem Caesium und gasförmigem Chlor können wir Cs-Cl-Cluster untersuchen, deren Zusammensetzungen stark von den bisher bekannten abweichen.

#### 3.3.1. Caesiumsubchlorid-Cluster

Abbildung 13 zeigt die relative Ausbeute von Clustern bei einem kleinen Anteil von Chlorgas im System. Die

obere Kurve weist darauf hin, daß bei Einbau nur eines Cl-Atoms in den Cluster die Massenlinien von [Cs<sub>2</sub>Cl]<sup>+</sup>, [Cs<sub>4</sub>Cl]<sup>+</sup>, [Cs<sub>6</sub>Cl]<sup>+</sup>, [Cs<sub>8</sub>Cl]<sup>+</sup> etc. besonders intensiv sind. Eine ungerade Anzahl von Cs-Atomen wird im Cluster bevorzugt, wenn zwei Cl-Atome in die Cluster eingebaut sind, d. h. die Massenlinien von [Cs<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [Cs<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [Cs<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> etc. sind intensiv. Eine genaue Betrachtung aller Kurven in Abbildung 13 ergibt, daß insbesondere die Cluster relativ häufig auftreten, bei denen die Summe aus Cs- und Cl-Atomen eine ungerade Zahl ist. Ursache hierfür ist, daß Elektronen möglichst gepaart auftreten müssen. Jedes Cs- und jedes Cl-Atom hat ein ungepaartes Elektron. In stabilen, einfach positiv geladenen Clustern muß dann die Gesamtzahl der Atome ungerade sein, da das eine einsame Elektron bei der Ionisierung entfernt wird. Dieser Effekt wurde bereits bei reinen Alkalimetall-Clustern beobachtet<sup>[22, 64]</sup>. Die Regel kann nun verallgemeinert werden: *Ein stabiler Cluster, ob geladen oder neutral, enthält nur gepaarte Elektronen.* Wir werden sehen, daß diese Regel auch für Oxid-, Sulfid- und Phosphid-Cluster gültig ist.

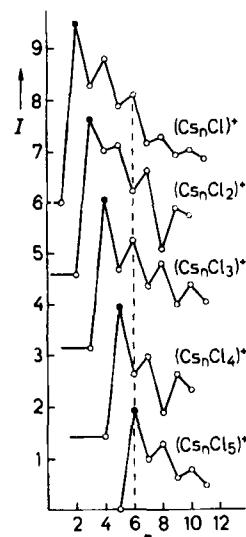


Abb. 13. Anteil an Caesiumsubchlorid-Clustern, die durch Abschrecken von Cs-Dampf in einem Gemisch aus He und Cl<sub>2</sub> gebildet wurden. Man beachte das alternierende Verhalten der Cluster-Anteile sowohl in vertikaler wie in horizontaler Richtung. Die gefüllten Kreise entsprechen Clustern, die Ionen mit Edelgas-Elektronenkonfiguration enthalten.

### 3.3.2. Rubidiumchlorid-Cluster

Bei Erhöhung des Chlor-Partialdrucks vereinfacht sich das Massenspektrum der Cluster erheblich. Eine Folge von sehr intensiven Massenlinien – von den Clustern  $[M(MX)_n]^+$  herrührend – wird bestimmt. Aufgrund dieser Vereinfachung des Spektrums kann auch ein leichteres Alkalimetall verwendet werden, ohne daß Verwirrung durch überlappende Massenlinien entsteht. Abbildung 14 zeigt ein Massenspektrum des Systems Rb-Cl; insgesamt lassen sich Massenlinien für Cluster mit bis zu 30 Atomen beobachten.

Die Massenlinien für die Cluster  $[Rb(RbCl)_n]^+$  mit  $n$  gleich 6, 9 und 13 sind besonders intensiv. Genau in der Mitte zwischen je zwei Massenlinien dieser Hauptfolge treten Massenlinien auf, die durch zweifach ionisierte Cluster  $[Rb_2(RbCl)_n]^{2+}$  verursacht werden. Eine dritte Reihe

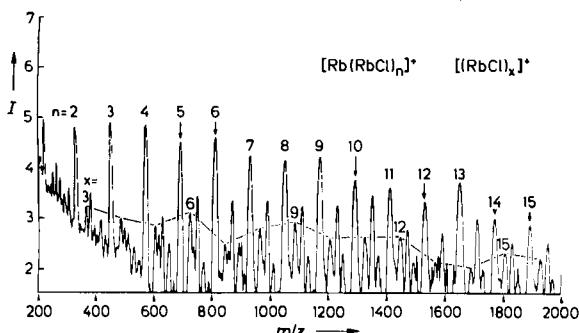


Abb. 14. Massenspektrum von Rubidiumchlorid-Clustern, die durch Abschrecken von Rb-Dampf in einem Gemisch aus He und Cl<sub>2</sub> erzeugt wurden. Man beachte die intensive Massenlinie von [Rb(RbCl)<sub>13</sub>]<sup>+</sup> und die relativ hohen Intensitäten in der Reihe [RbCl]<sub>x</sub><sup>+</sup> (x = 3, 6, 9, 12 und 15).

von Linien röhrt von den Clustern [RbCl]<sub>x</sub><sup>+</sup> her; sie sind besonders intensiv für x = 3, 6, 9, 12 und 15.

Cluster der Hauptreihe enthalten nicht die gleiche Zahl von Rubidium- und Chloratomen. Diese Tatsache spiegelt lediglich den hohen ionischen Charakter dieser Cluster wider und kann wie folgt erklärt werden: Massenselektion ist nur möglich, wenn ein Cluster geladen ist. Wenn alle Elektronen im Cluster lokalisiert und gepaart sind, gehören die am leichtesten entfernbaren Elektronen den Chlorid-Ionen. Nach der Ionisation wird das nun neutrale Chloratom vom verbleibenden Ion nur durch eine schwache Wechselwirkung zwischen Monopol und induziertem Dipol gebunden; dies ist nicht ausreichend, um den großen Energieanteil, der während der Ionisation in Schwingungsbewegung umgewandelt wird, zu kompensieren. Das Chloratom geht verloren, und es entsteht der Cluster [Rb(RbCl)<sub>n</sub>]<sup>+</sup>. Die Intensität einer bestimmten Linie im Massenspektrum wird durch viele Faktoren beeinflußt; die wichtigsten sind die Stabilität der Neutralcluster, die in die Ionisationskammer eintreten, der Wirkungsquerschnitt für die Ionisation, die Wahrscheinlichkeit der Fragmentierung und schließlich die Stabilität der ionisierten Produkte. Die relative Stabilität eines Clusters kann durch Minimierung der Gesamtenergie, die durch die Summe aller Zweikörper-Wechselwirkungen gegeben ist, bestimmt werden<sup>[46, 47]</sup>.

$$V_{ij} = \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} + A \exp(-r_{ij}/\rho) \quad (a)$$

Die Symmetrien der stabilsten Konfigurationen hängen von der Form der Zweikörper-Wechselwirkung ab<sup>[63]</sup>. Abbildung 15 gibt eine recht gute Darstellung der stabilen Anordnungen der Alkalimetallhalogenid-Cluster [M<sub>n</sub>X<sub>n-1</sub>]<sup>+</sup>.

Die berechneten Energien pro MX-Einheit für die stabilsten RbCl-Cluster mit Kochsalzstruktur mit einer Größe zwischen 6 und 32 Atomen sind in Abbildung 16 gezeigt. Die Bindungsenergie ist bei Neutralclustern besonders groß für n = 6, 9, 12 und 15. Die Ursache für diese Folge ist, daß Sechsringe und übereinander gestapelte sechsatomige Rechtecke die bevorzugten Strukturen sind. Die Kurve für die geladenen Cluster [Rb<sub>n</sub>Cl<sub>n-1</sub>]<sup>+</sup> zeigt einen relativ glatten Verlauf; einzig [Rb<sub>14</sub>Cl<sub>13</sub>]<sup>+</sup> scheint eine größere Bindungsenergie zu haben. Den Grund dafür erkennt man schnell bei Betrachtung der Struktur dieses Clusters (Abb.

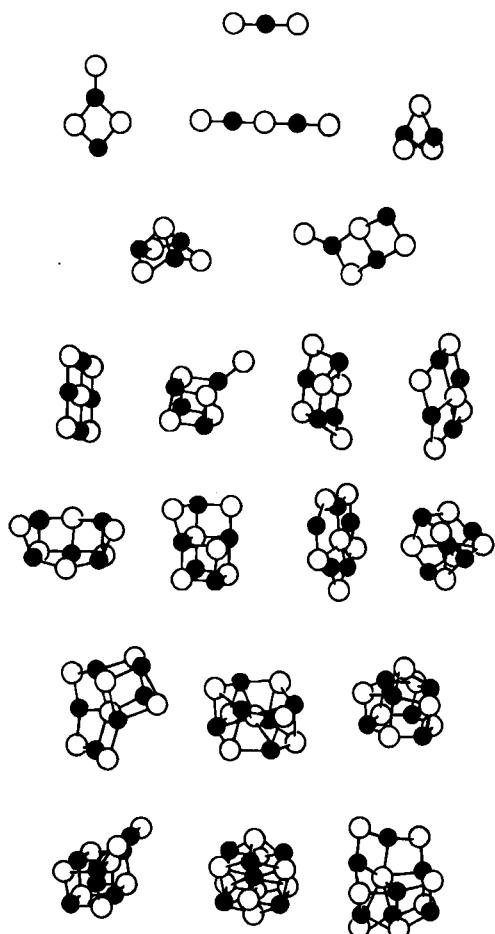


Abb. 15. Berechnete stabile Konfigurationen von Alkalimetallhalogenid-Clustern.

16). [Rb<sub>14</sub>Cl<sub>13</sub>]<sup>+</sup> ist hochsymmetrisch und ähnelt einem Ausschnitt aus der Kochsalzstruktur.

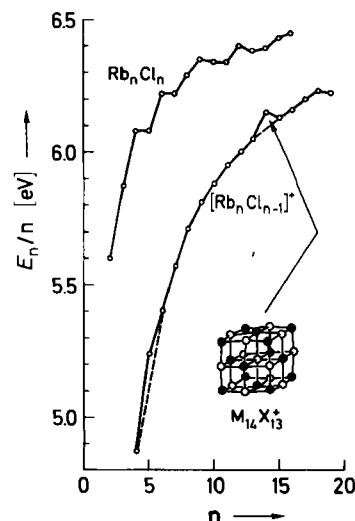


Abb. 16. Bindungsenergie pro MX-Einheit für die stabilsten Formen von positiv geladenen und neutralen Clustern.

### 3.4. Das Caesium-Sauerstoff-System

Die Elemente Caesium und Sauerstoff bilden eine verwirrende Schar kristalliner Verbindungen (Cs<sub>2</sub>O, Cs<sub>4</sub>O, Cs<sub>11</sub>O<sub>3</sub>, Cs<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Cs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CsO<sub>2</sub> und CsO<sub>3</sub>). Die Strukturen der

Suboxide  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_4\text{O}$  und  $\text{Cs}_{11}\text{O}_3$  sind besonders interessant und ungewöhnlich<sup>[29]</sup>. Kristallographische Untersuchungen ergaben, daß diese Verbindungen aus  $\text{Cs}_{11}\text{O}_3$ -Clustern, die stark ionischen Charakter haben, zusammengesetzt sind<sup>[65-68]</sup>. Die Cluster werden durch eine metallische Bindung zusammengehalten. Dieses Bindungsmodell wird durch einen Vergleich der interatomaren Abstände in den Suboxiden mit den entsprechenden Abständen in normalen Oxiden und in reinen Metallen gestützt. Die Metall-Sauerstoff-Abstände in den Suboxid-Clustern sind annähernd so groß wie die Summe der Ionenradien, während die Metall-Metall-Abstände zwischen den Clustern den Abständen in den reinen Alkalimetallen sehr ähneln.

Die Entstehung von Superoxiden beruht auf der Fähigkeit des Sauerstoffs,  $\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{O}_2^-$  oder  $\text{O}_3^-$ -Ionen bilden zu können<sup>[69]</sup>. Caesiumoxid-Cluster aller möglichen Zusammensetzungen wurden durch Verdampfung von Caesium in ein  $\text{He}-\text{O}_2$ -Gasgemisch mit wachsendem Sauerstoffanteil erzeugt.

### 3.4.1. Caesiumcluster

Massenspektrometrisch konnten fast keine Cluster nachgewiesen werden, wenn sauerstofffreies Helium als Abschreckgas verwendet wurde. Bei einem Zusatz von 0.01% Sauerstoff ( $10^{-4}$  mbar) stieg das Clustersignal um drei Größenordnungen (siehe Abb. 17). Sogar die Intensität der

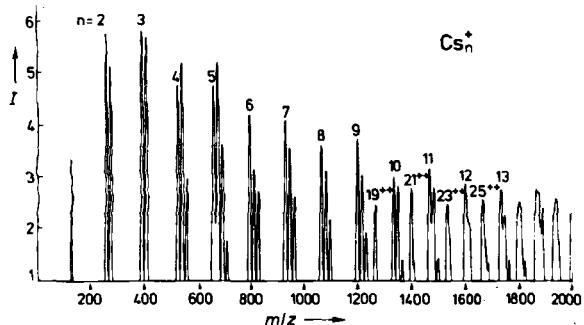


Abb. 17. Massenspektrum eines Gemisches von reinen und schwach oxidierten Cs-Clustern. Die Massenlinien der reinen Cs-Cluster  $\text{Cs}_n^+$  und  $\text{Cs}_n^{2+}$  sind gekennzeichnet. Jede folgende Linie entspricht der Anlagerung von einem oder mehreren Sauerstoffatomen.

Massenlinien der reinen Cs-Cluster nahm extrem zu, ein deutlicher Hinweis darauf, daß diese Cluster während des Ionisationsprozesses entstandene Bruchstücke sein könnten. Die erste Linie jeder Gruppe führt von einem reinen Cs-Cluster her, der die angegebene Anzahl von Atomen enthält. Die folgenden, eng benachbarten Linien entsprechen Clustern, die zusätzlich ein oder zwei Sauerstoffatome enthalten. Die Intensitäten der Linien der reinen Metalcluster alternieren, wobei diejenigen, die von Clustern mit einer ungeraden Anzahl von Cs-Atomen stammen, stärker sind. Da die Cluster positiv geladen sind, bedeutet eine ungerade Anzahl von Atomen eine gerade Anzahl von Valenzelektronen. Offenbar haben Cs-Cluster mit gepaarten Elektronen eine erhöhte Stabilität.

Nach der mit  $n=9$  markierten Gruppe erscheinen neue Linien, die genau in der Mitte zwischen denen der reinen Cs-Cluster liegen. Diese neue Reihe führt von zweifach io-

nisierten Cs- und Cs-Oxid-Clustern her. Bei großen Clustern verschmelzen die Einzellinien jeder Gruppe miteinander. Das ist nicht auf eine Verschlechterung der Auflösung des Geräts, sondern auf die neu auftauchenden doppelt ionisierten Oxide zurückzuführen, da diese nur durch 8 amu voneinander getrennt sind.

Die Intensität der zweifach ionisierten, reinen Metalcluster nimmt bei  $n=19$  stark zu. Aus den Ergebnissen von Konfigurationswechselwirkungs-<sup>[70-72]</sup> und Dichtefunktional-Rechnungen<sup>[73-75]</sup> weiß man, daß kleine Metalcluster nicht notwendigerweise eine dicht gepackte Struktur haben. Trotzdem lohnt es sich, auf die Existenz zweier hochsymmetrischer Anordnungen mit 19 Kugeln<sup>[48]</sup> hinzuweisen, eine große oktaedrische Struktur und ein Doppelikosaeder.

### 3.4.2. Caesiumsuboxid-Cluster

Die Vergrößerung des Sauerstoffanteils im He-Puffergas auf 0.1% führt zur Bildung von metallreichen Suboxid-Clustern (siehe Abb. 18). Zur leichteren Beobachtung von Unregelmäßigkeiten in den Intensitäten bieten sich Vergleiche zwischen Clustern mit derselben Anzahl von Sauerstoffatomen an. Die Massenlinie des Clusters  $[\text{Cs}_6\text{O}]^+$  ist besonders schwach.

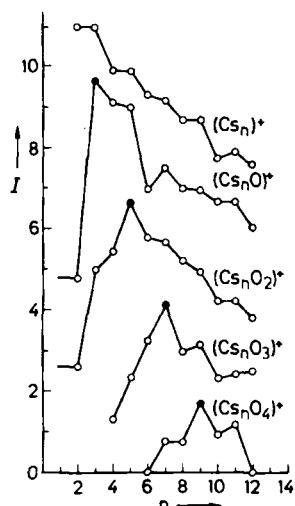


Abb. 18. Zusammensetzung eines Gemisches Cs-reicher Suboxid-Cluster (siehe Text).

Die intensivste Massenlinie in jeder Reihe entspricht dem normalen Oxid  $[\text{Cs}(\text{Cs}_2\text{O})_n]^+$  (volle Kreise in Abb. 18). Wenn der Caesiumanteil höher wird, beginnen die Intensitäten der Massenlinien zu alternieren. Dieses Verhalten tritt jedoch nur in horizontaler Richtung (Cs) auf und nicht in vertikaler Richtung (Anionen), wie das bei den Halogeniden der Fall war (siehe Abb. 13). Das unterschiedliche Verhalten von Oxiden und Halogeniden stützt die in Abschnitt 3.3.1 formulierte Regel: Stabile Cluster haben bevorzugt gepaarte Elektronen. Intensive Massenlinien findet man nicht nur für  $[\text{Cs}_3\text{O}]^+$ ,  $[\text{Cs}_4\text{O}]^+$ ,  $[\text{Cs}_5\text{O}]^+$  usw., sondern auch für  $[\text{Cs}_3\text{O}_2]^+$ ,  $[\text{Cs}_5\text{O}_2]^+$ ,  $[\text{Cs}_7\text{O}_2]^+$  usw.

Elektronen-Korrelationsrechnungen für  $\text{Li}_4\text{O}$  tragen zum Verständnis der Bindungsverhältnisse in den Suboxid-Clustern bei<sup>[76,77]</sup>. Die stabilste Form scheint – das gilt auch für das Kation – eine tetraedrische Geometrie zu

haben. Obwohl das zentrale Sauerstoffatom eine negative Ladung von 0.87 trägt, liefern auch Li-Li-Bindungen einen großen Beitrag zur Gesamtenergie.

### 3.4.3. Caesiumoxid-Cluster

Bei einer Erhöhung des Sauerstoffanteiles im Helium auf 0.6% erhält man ein Clustergemisch, das das in Abbildung 19 gezeigte Massenspektrum ergibt. Bestimmte Cluster mit einer ungeraden Zahl an Caesiumatomen sind besonders stark vertreten. Diese Cluster haben die allge-

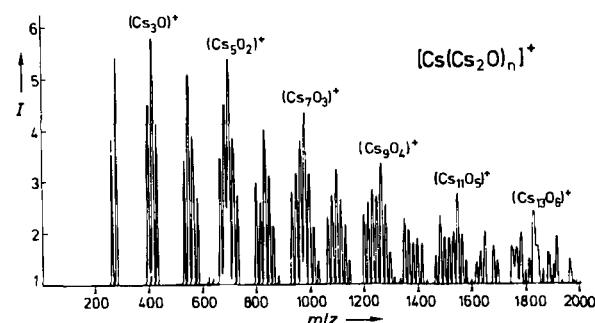


Abb. 19. Massenspektrum eines Gemisches von Caesiumoxid-Clustern, die durch Abschrecken von Cs-Dampf in einem Gemisch aus He und O<sub>2</sub> gebildet wurden.

meine Formel [Cs(Cs<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>+</sup>; demnach sind zwei Cs-Atome für jedes O-Atom und ein Cs-Atom für die positive Ladung vorhanden. Jedes der Ionen in diesen Clustern hat eine Edelgas-Elektronenkonfiguration, so daß sie als normale Oxide angesehen werden können. Die Ladung kann problemlos zwischen den Ionen aufgeteilt werden: Cs<sup>+</sup> und O<sup>2-</sup>. Deshalb kann man Gleichung (a) zur Berechnung der Struktur der stabilen Konfigurationen verwenden. Die Parameter  $A = 4000$  eV und  $1/\rho = 3.03 \text{ \AA}^{-1}$  wurden so gewählt, daß der Cs-O-Abstand in [Cs<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> genau so groß ist wie in kristallinem Cs<sub>2</sub>O. Der Cluster [Cs<sub>3</sub>O]<sup>+</sup> hat nur eine stabile Konfiguration, eine planare Struktur

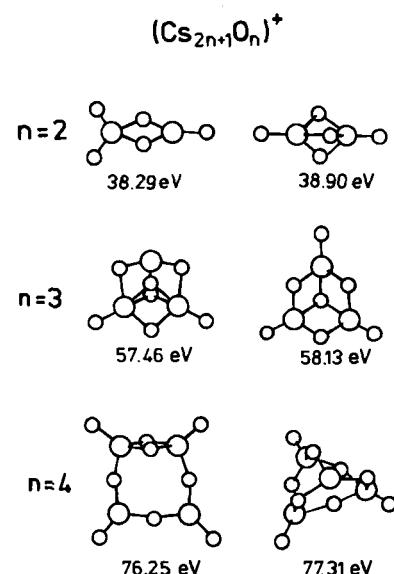


Abb. 20. Die stabilsten Anordnungen von [Cs<sub>2n+1</sub>O<sub>n</sub>]<sup>+</sup>-Clustern, die nur Ionen mit Edelgas-Elektronenkonfiguration enthalten. Unter jeder Struktur ist die Gesamtbindungsenergie angegeben.

mit 119.46 eV Bindungsenergie in Bezug auf die Dissoziation in Ionen. Das Dimer hat zwei stabile Konfigurationen. Das symmetrische Dimer mit einer dreizähligen Symmetriechse (siehe Abb. 20 oben rechts) hat eine um 0.6 eV höhere Bindungsenergie als das unsymmetrische Dimer. Auch bei größeren Clustern sind die Strukturen mit einer dreizähligen Achse gegenüber weniger symmetrischen Strukturen bevorzugt. Der Cluster [Cs<sub>3</sub>O<sub>3</sub>]<sup>+</sup> besteht aus einem Cs<sub>3</sub>O<sub>3</sub>-Ring mit einem zentralen und drei terminalen Cs-Atomen. Die stabilste Struktur von [Cs<sub>9</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup> hat eine Bindungsenergie von 77.31 eV und ist damit 1 eV stabiler als der schärfste Rivale.

### 3.4.4. Caesiumhyperoxid-Cluster

Bei einer Erhöhung des Sauerstoffanteils auf etwa 40% ändert sich erneut der Charakter des Massenspektrums (siehe Abb. 21). Neben Clustern mit O<sup>2-</sup> und O<sub>2</sub><sup>2-</sup>-Ionen entstehen auch die sauerstoffreichen Cluster [Cs(CsO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>]<sup>+</sup>,

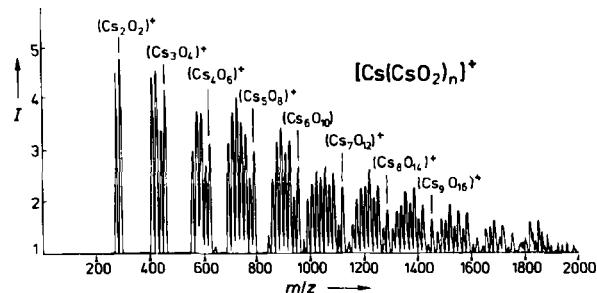


Abb. 21. Massenspektrum eines Gemisches von Caesiumoxid- und -hyperoxid-Clustern. Jede Liniengruppe beginnt bei Clustern, die O<sup>2-</sup>-Ionen enthalten, geht durch ein Maximum bei Clustern mit O<sub>2</sub><sup>2-</sup>-Ionen und bricht abrupt bei Clustern mit O<sub>7</sub><sup>-</sup>-Ionen ab.

die O<sub>2</sub><sup>2-</sup>-Ionen enthalten. Cluster mit einer geraden Anzahl von Sauerstoffatomen geben im Massenspektrum intensivere Linien. Während für große Hyperoxid-Cluster keine Rechnungen vorliegen, weisen LCAO-MO-SCF-Rechnungen darauf hin, daß Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eine planare Anordnung mit D<sub>2h</sub>-Symmetrie hat<sup>[78]</sup>.

### 3.5. Indium-Blei-Cluster

Wenn die Elemente eines heteronuklearen Clusters chemisch äquivalent sind und die Dämpfe der beiden Elemente in einem Verhältnis von ungefähr 1:1 gemischt werden, dann sollten Cluster aller möglichen Zusammensetzungen entstehen. Die Wahrscheinlichkeit, einen Cluster bestimmter Größe und Zusammensetzung zu finden, sollte sich mit einer Binomialverteilung beschreiben lassen.

Blei und Indium haben etwa die gleiche Elektronegativität und sind sehr gut mischbar; das Massenspektrum eines Clustergemisches ist entsprechend kompliziert (siehe Abb. 22). Anstatt eine Zuordnung aller Linien dieses Spektrums zu versuchen, haben wir diejenigen Linien miteinander verbunden, die Clustern mit acht Atomen entsprechen; es beginnt mit In<sub>8</sub> und endet bei Pb<sub>8</sub>. Cluster mit einer ungeraden Anzahl von In-Atomen, also einer geraden Anzahl an Elektronen (im Ion), sind etwas stabiler ([Pb<sub>2</sub>In<sub>6</sub>]<sup>+</sup> ist eine Ausnahme).

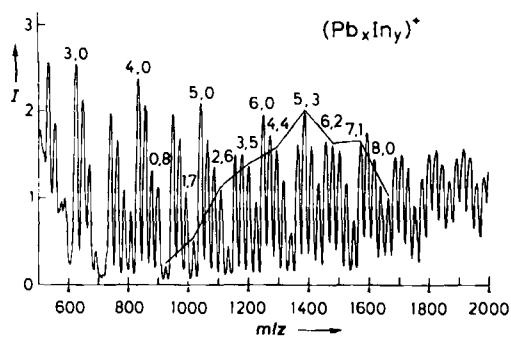


Abb. 22. Massenspektrum eines Gemischs von Pb-In-Clustern. Die Linien für reine Pb-Cluster sind gekennzeichnet (3,0, 4,0, 5,0, ...). Jede unmittelbar folgende Linie entspricht der Entfernung eines Pb-Atoms und der Anlagerung von zwei In-Atomen. Die Linien für achtatomige Cluster (0,8, 1,7, 2,6, ...) sind miteinander verbunden.

### 3.6. Caesium-Blei-Cluster

Die Eigenschaften der Mischung zweier Metalle zeigen gewöhnlich keine kontinuierliche Abhängigkeit von der Konzentration<sup>[5]</sup>. Im festen Zustand beruhen diese Unstetigkeiten auf der Bildung wohldefinierter Intermetallverbindungen<sup>[6]</sup>. Es gibt deutliche Hinweise darauf, daß solche Verbindungen auch im flüssigen Zustand existieren<sup>[79,80]</sup>. Uns gelang der Nachweis analoger heteronuklearer Cluster in der Gasphase.

Intermetallverbindungen sind dann besonders stabil, wenn die beiden Metalle sehr unterschiedliche Elektronegativitäten haben. Ein klassisches Beispiel ist CsAu<sup>[80,81]</sup>. Wenn Cs und Au im Verhältnis 1:1 gemischt werden, bildet sich eine Verbindung, die einen ähnlichen ionischen Charakter hat wie CsCl. Tatsächlich kristallisiert CsAu in der CsCl-Struktur. Obwohl Cs und Au jeweils sehr gute elektrische Leiter sind, ist CsAu nichtmetallisch, und zwar im flüssigen wie im festen Zustand.

Auch im Cs-Pb-System haben die beiden Komponenten stark unterschiedliche Elektronegativitäten. Frühe Arbeiten von Zintl et al.<sup>[5]</sup> an Lösungen dieser Legierung in flüssigem Ammoniak führten zu der Schlußfolgerung, daß eine polare Bindung zwischen  $\text{Pb}_5^{4-}$ -Anionen und Alkali-metall-Ionen vorliegen sollte. Es war naheliegend zu prüfen, ob in Clustergemischen massenspektrometrisch  $\text{Pb}_9$ -Gruppen nachgewiesen werden können und ob sich Hinweise auf eine Ladungsübertragung zwischen Cs und Pb finden lassen. Abbildung 23 zeigt das Massenspektrum eines Gemischs von Cs-Pb-Clustern.  $\text{Pb}_9$  ist gerade noch

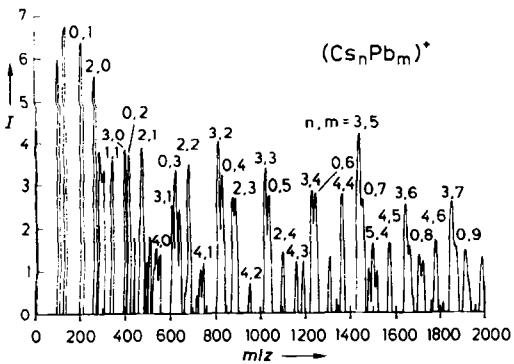


Abb. 23. Massenspektrum eines Gemischs von Cs-Pb-Clustern. Linien entsprechend  $[\text{Cs},\text{Pb}_2]^+$  und  $[\text{Cs},\text{Pb}_5]^+$  sind besonders intensiv.

leicht genug, um in den mit unserem Massenspektrometer zugänglichen Massenbereich (1–2000 amu) zu fallen. Allerdings suchten wir nach dem Cluster  $[\text{Cs}(\text{Cs}_4\text{Pb}_9)]^+$ , da zusätzlich zu den neun Pb-Atomen vier  $\text{Cs}^+$ -Ionen zur Kompen-sation der Ladung von  $\text{Pb}_5^{4-}$  und ein weiteres  $\text{Cs}^+$ -Ion für eine positive Gesamtladung benötigt werden. Dieser Cluster liegt aber mit einer Masse von 2529 amu weit oberhalb unseres Limits. Wir haben eine Lösung dieses Pro-bblems gefunden, indem wir ein System mit leichteren Ele-menten untersuchten (siehe Abschnitt 3.7). Zunächst aber muß auf einige Besonderheiten der Massenspektren von Cs-Pb-Clustern hingewiesen werden. Zwei der stärksten Linien im Spektrum von Abbildung 23 entsprechen den Clustern  $[\text{Cs}_3\text{Pb}_2]^+$  und  $[\text{Cs}_5\text{Pb}_5]^+$ . Es gibt Hinweise<sup>[82]</sup> darauf, daß von Pb<sub>5</sub> ein sehr stabiles Polyanion existiert und daß es genau die Ladung hat, die zur Erklärung der beiden Massenlinien benötigt wird, nämlich  $\text{Pb}_5^{2-}$ . Welches sind die Hinweise auf  $\text{Pb}_5^{2-}$ ? Obwohl Zintl viele Polyanionen in Lösung nachweisen konnte, haben sich diese Ionen in der Regel als nicht stabil genug erwiesen, um als Baueinheiten für Kristalle fungieren zu können, wenn das Lösungsmittel verdampft wurde. Corbett et al.<sup>[83]</sup> lösten dieses Problem, indem sie die Natriumsalze der Polyanionen durch Komplexierung mit 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazatricyclo[8.8.8]hexacosan (2,2,2-crypt) in Kristallen stabilisierten. Auf diese Weise konnten sie das Salz  $[\text{2,2,2-crypt Na}]^+[\text{Pb}_5]^{2-}$  herstellen und dann die Struktur des  $\text{Pb}_5^{2-}$ -Ions (trigonale Bipyramide) bestimmen.

Bei Clustern mit mehr als zwei Atomen gibt  $[\text{Cs}_5\text{Pb}_5]^+$  die stärkste Linie im Massenspektrum. Die Struktur kann wahrscheinlich als Cluster im Cluster beschrieben werden: Eine über kovalente Bindungen zusammengehaltene trigonale Bipyramide aus fünf Pb-Atomen ist über Ionenbin-dungen mit drei äußeren, symmetrisch angeordneten Cs-Ionen verknüpft.

### 3.7. Caesium-Zinn-Cluster

Das Cs-Pb-System bietet zwar den Vorteil, daß die ge-ringe Anzahl an Isotopen zu scharfen Massenlinien führt, allerdings ist Pb so schwer, daß die Stabilitäten zweier wichtiger Cluster, des Zintl-Clusters  $[\text{Cs}_5\text{Pb}_9]^+$  und des Clusters  $[\text{Cs}_5\text{Pb}_{10}]^+$ , mit unserem Spektrometer nicht be-stimmt werden können. Worin liegt die Bedeutung des zweiten Clusters? In der Einleitung hatten wir festgestellt, daß man bezüglich der Stabilität zwei Arten von Infor-mationen aus den Massenspektren der Cluster erhalten kann. Eine einzelne intensive und isolierte Massenlinie weist auf einen sehr stabilen Cluster hin; eine Periodizität im Massenspektrum bedeutet, daß dieser Cluster als Baueinheit zum Aufbau größerer Cluster Verwendung finden kann. Da  $[\text{Cs}(\text{Cs}_2\text{Pb}_5)]^+$  stabil ist, erhebt sich die Frage: Wie stabil ist nun der nächste Cluster in dieser Reihe,  $[\text{Cs}(\text{Cs}_2\text{Pb}_5)_2]^+$ ?

Wir wendeten uns deshalb dem System Cs-Sn zu, um eventuell durch Analogieschlüsse Auskunft über die Clus-ter-Ionen  $[\text{Cs}_5\text{Pb}_9]^+$  und  $[\text{Cs}_5\text{Pb}_{10}]^+$  zu erhalten. Dieser Wechsel hat den Nachteil, daß die viel größere Anzahl der Isotope bei Zinn zu einer Verbreiterung der Massenlinien führt. Abbildung 24 zeigt ein Massenspektrum eines Ge-mischs von Cs-Sn-Clustern. Trotz der Breite der Massenlinien

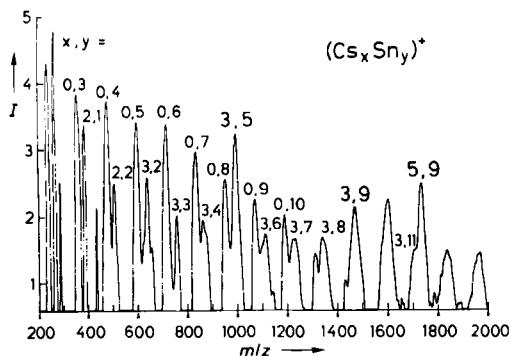


Abb. 24. Massenspektrum eines Gemischs von Cs-Sn-Clustern. Die Linien sind aufgrund der großen Anzahl von Sn-Isotopen verbreitert. Die Linien von  $[Cs_3Sn_3]^+$  und  $[Cs_3Sn_6]^+$  sind besonders intensiv.

nien kann man reine Sn-Cluster mit bis zu zehn Atomen erkennen. Unter den heteronuclearen Clustern scheinen  $[Cs_3Sn_5]^+$ ,  $[Cs_3Sn_9]^+$  und  $[Cs_5Sn_9]^+$  besonders stabil zu sein (intensive Massenlinien). Der erste Cluster-Typ wurde bereits im Cs-Pb-System beobachtet, der letzte Cluster entspricht den Erwartungen<sup>[5, 83]</sup>.

Der Cluster  $[\text{Cs}_3\text{Sn}_9]^{+}$  spricht für die Existenz eines Polyanions  $\text{Sn}_9^{2-}$ . Zwar wurde dieses nie beobachtet, ein Ge-Analogon konnte aber im kompliziert gebauten Festkörper  $[(2,2,2\text{-crypt K})_6\text{Ge}_{18} \cdot 2.5 \text{ en}]$  stabilisiert werden; er enthält  $\text{Ge}_9^{4-}$ - und  $\text{Ge}_9^{2-}$ -Anionen. Die Struktur von  $\text{Ge}_9^{2-}$  dürfte auch die von  $\text{Sn}_9^{2-}$  sein (siehe Abb. 25).

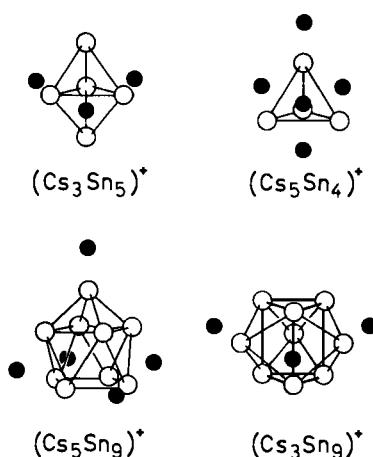


Abb. 25. Struktur mehrerer Polyanionen (weiße Kreise) [24-28] und die wahrscheinliche Verteilung der Alkalimetall-Ionen (schwarz) in entsprechenden Cs-Sn-Clustern.

Man findet im Massenspektrum von Cs-Sn-Clustern (Abb. 24) keine intensive Linie, die von  $[\text{Cs}(\text{Cs}_2\text{Sn}_5)_2]^+$  herühren könnte. Demnach sollte  $\text{Sn}_5^{2-}$  nicht als Baustein für größere Cluster dienen, und es ist ziemlich unwahrscheinlich, daß es als Baugruppe in Kristallen auftritt.

Eine Erhöhung des Cs-Partialdrucks ergibt ein Clustergemisch, dessen Massenspektrum Abbildung 26 zeigt. Nun sind die durch reine Sn-Cluster verursachten Linien verschwunden. Zwei Folgen von Linien tauchen auf – eine für Cluster mit drei Cs-Atomen und die andere für solche mit fünf Cs-Atomen. In dieser Selektivität spiegelt sich die starke Neigung zum Aufbau von Clustern mit gepaarten Elektronen wider. Sn-Atome enthalten eine gerade Zahl an

Valenzelektronen, Cs-Atome eine ungerade. Allerdings wird ein Cs-Elektron bei der Cluster-Ionisation entfernt, so daß eine ungerade Zahl an Cs-Atomen zu einer geraden Elektronenzahl im Cluster-Ion führt.

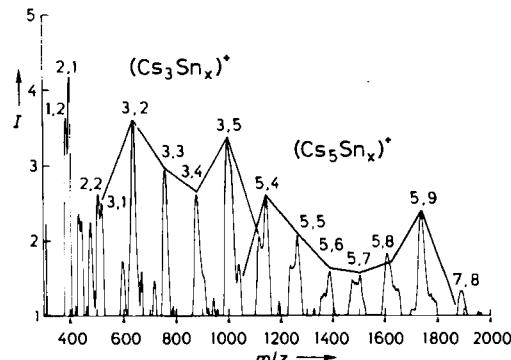


Abb. 26. Massenspektrum eines Gemisches von Cs-Sn-Clustern.

Bei Clustern mit größerem Cs-Anteil weist  $[\text{Cs}_5\text{Sn}_4]^+$  eine ungewöhnlich hohe Stabilität auf. Dies mag ein Hinweis auf die Existenzfähigkeit des Polyanions  $\text{Sn}_4^{4-}$  sein. Da dieses Anion isoelektronisch mit  $\text{P}_4$  ist, könnte es tetraedrische Struktur haben. In der Tat sind tetraedrische  $\text{Ge}_4^{4-}$ -Einheiten in Li- und Na-Germanid-Kristallen beobachtet worden<sup>[84-86]</sup>.  $[\text{Cs}_5\text{Sn}_4]^+$  könnte sich auch als  $[\text{Cs}(\text{Cs}_2\text{Sn}_2)]^+$  beschreiben lassen. Die Massenlinie, die vom ersten Glied dieser Folge  $[\text{Cs}(\text{Cs}_2\text{Sn}_2)]^+$  ( $n=1$ ) herführt, ist ebenfalls intensiv.

### 3.8. Indium-Phosphor-Cluster

InP ist ein gut bekannter Halbleiter. Als Molekül tritt InP jedoch in der Gasphase nicht auf. Bei der Verdampfung dissoziert InP in In-Atome sowie in P<sub>4</sub>- und P<sub>2</sub>-Moleküle. Wir wären daher nicht überrascht gewesen, wenn Indium und Phosphor in der Gasphase nicht miteinander reagiert hätten – aber dem war nicht so. Abbildung 27 zeigt ein Massenspektrum des entstehenden Clustergemischs. Die schwarzen Massenlinien stammen von reinen In-Clustern. Die unmittelbar darauf folgenden Linien röhren von Clustern her, die ein oder zwei P-Atome enthalten. Cluster mit drei P-Atomen kommen ebenfalls vor, ihre Massenlinien sind aber um eine Größenordnung schwächer. In Abbildung 27 sind die Linien derjenigen Cluster, die ein oder

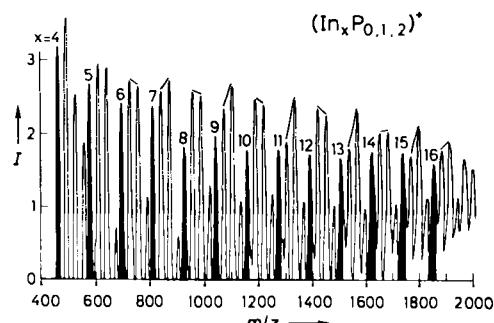


Abb. 27. Massenspektrum eines Gemisches von In-P-Clustern, hergestellt durch Verdampfung von rotem Phosphor (390°C) und Indium (970°C). Schwarze Linien stammen von reinen In-Clustern. Jede der folgenden Linien entspricht der Anlagerung eines weiteren P-Atoms. Cluster mit einer ungeraden Anzahl von Atomen scheinen stabiler zu sein.

zwei P-Atome, aber die gleiche Anzahl In-Atome enthalten, mit einem kurzen Schrägstrich verbunden. Die Massenlinie von  $[In_6P]^+$  ist intensiver als die von  $[In_6P_2]^+$ , aber die von  $[In_7P]^+$  ist schwächer als die von  $[In_7P_2]^+$ . Insgesamt sind  $[In_xP]^+$ -Cluster mit geraden Zahlen für x und  $[In_xP_2]^+$ -Cluster mit ungeraden Zahlen für x stabiler als die jeweiligen Gegenstücke. Das ist ein weiterer Beweis der Regel, daß stabile Cluster bevorzugt eine gerade Zahl von Elektronen haben. Die Ausnahme von der Regel ist  $[In_5P]^+$ . Zwei andere, im Vergleich zu den übrigen herausragende Cluster sind  $[In_9P_2]^+$  und  $[In_8P_3]^+$ .

### 3.9. Kalium-Phosphor-Cluster

Das Massenspektrum eines Clustergemisches, das durch Abschrecken eines Dampfes aus rotem Phosphor und Kalium gebildet wurde, zeigt Abbildung 28. Bei genauerer Betrachtung dieses Spektrums fällt eine zweifache Periodizität auf, was auf zwei sehr stabile Bausteine hindeutet. Eine Folge führt von den Clustern  $[K(K_3P_7)_n]^+$  her.  $P_7^{3-}$  ist ein wohlbekanntes<sup>[81]</sup> Polyanion, das in mehreren Verbindungen, einschließlich  $K_3P_7$ , vorkommt. Die andere Folge weist auf die Existenz eines neuartigen Polyanions,  $P_4^{2-}$ , hin. In diesem Fall werden die Cluster  $[K(K_2P_4)_n]^+$  beobachtet. Auch die gemischten Cluster  $[K(K_2P_4)_n(K_3P_7)_m]^+$  sind nachweisbar. Das Polyanion  $P_4^{2-}$  könnte die Schmetterlingsstruktur (Abb. 28) haben, die in  $R_2P_4$  ( $R = (Me_3Si)_2N$ , 2,4,6-tBu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) beobachtet wurde<sup>[87]</sup>.

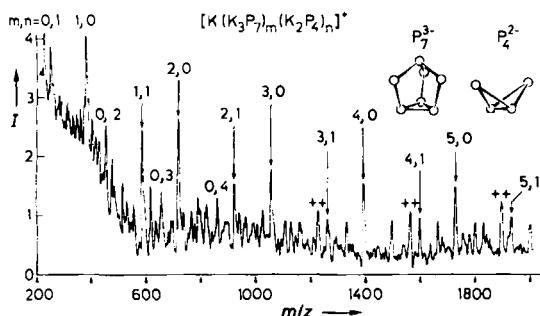


Abb. 28. Massenspektrum eines Gemisches von K-P-Clustern, hergestellt durch Verdampfung von Kalium (230°C) und rotem Phosphor (390°C). Die Cluster enthalten die Phosphor-Polyanionen  $P_7^{3-}$  und  $P_4^{2-}$ .

### 3.10. Cluster aus Elementen der 5. und 6. Hauptgruppe

Arsen und Schwefel bilden eine Vielzahl von Verbindungen.  $As_4S_4$  (Realgar) besteht aus achtatomigen Molekülen, die untereinander schwach durch van-der-Waals-Kräfte gebunden sind.  $As_2S_3$  hat eine polymere Schichtstruktur (Orpiment). Schließlich können As-S-Schmelzen zu Gläsern abgeschreckt werden. Ein Beweggrund zur Untersuchung der relativen Stabilitäten von As-S-Clustern ist die Suche nach anderen stabilen Bausteinen, die zur Synthese neuer Verbindungen führen könnten. Überdies könnten Erkenntnisse über die Stabilität der Cluster-Ionen in der Gasphase dazu dienen, die Struktur der Gläser besser zu verstehen.

Vor einer Auswertung der Meßergebnisse erscheint es nützlich, eine qualitative Betrachtung dahingehend anzu-

stellen, welche Cluster-Typen in abgeschreckten Dämpfen mit verschiedenen As:S-Verhältnissen erwartet werden können. Man weiß, daß reiner Arsendampf  $As_4$ -Moleküle enthält. Vermutlich würden sich diese Moleküle beim Abschrecken zu  $As_{4n}$ -Clustern zusammenlagern, wobei zwischen den tetraedrischen Einheiten eine schwache Bindung auftreten sollte. Es ist zu erwarten, daß das erste Schwefelatom in As-As-Bindungen des  $As_4$ -Tetraeders eingeschoben wird. Auf diese Weise können maximal sechs Schwefelatome aufgenommen werden. Stabilität wird für die symmetrischen Moleküle  $As_4S_3$ ,  $As_4S_4$  und  $As_4S_6$  (siehe Abb. 29) erwartet. Reiner Schwefel tritt in zwei Modifikationen auf, die aus  $S_8$ -Ringen bestehen. Diese Ringe bleiben auch in der Schmelze erhalten. Deshalb wären Cluster aus schwach aneinander gebundenen  $S_8$ -Ringen nicht unerwartet. Schwefel bildet aber auch polymere Ketten. Aus einem Gemisch von Arsen und Schwefel könnten bei einem kleinen Anteil von As in der Gasphase Cluster entstehen, in denen Schwefelringe und -ketten über As-Atome verknüpft sind. Zwei der von Arsen ausgehenden Bindungen würden zum Einbau des As-Atoms in den Ring benötigt. Die dritte Valenz kann entweder der Verzweigung dienen (siehe Abb. 29 oben rechts), oder es kann eine As-As-Bindung mit einem zweiten As-Atom im selben oder in einem anderen Ring geknüpft werden.

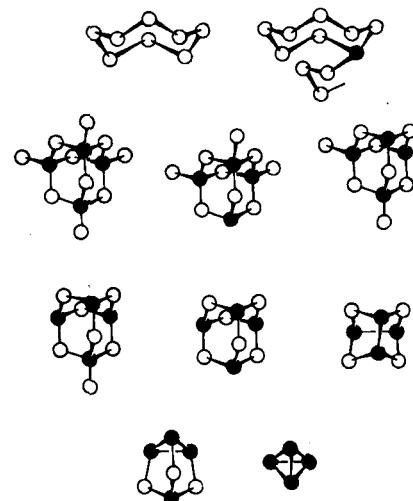


Abb. 29. Einige wahrscheinliche Strukturen von  $As_nS_m$ -Molekülen und Clustern. Schwarze Kreise: As-Atome; weiße Kreise: S-Atome.

Vor der Betrachtung des relativ komplizierten Massenspektrums von As-S-Clustern seien Spektren von scheinbar ähnlichen Verbindungen, Phosphorsulfiden und Arsenoxiden, analysiert. Das Massenspektrum eines Clustergemisches, das durch Abschrecken eines Dampfes von  $P_4S_3$  in Helium erzeugt wurde, zeigt Abbildung 30. Die Interpretation dieses Spektrums wird durch die Ähnlichkeit der relativen Atommassen der beiden Komponenten,  $^{31}P$  und  $^{32}S$ , erschwert. Mit einem Massenspektrum mit geringer Auflösung ist prinzipiell nur die Gesamtzahl der Atome eines Clusters zu bestimmen. Jede intensive Massenlinie im Spektrum hat von den benachbarten intensiven Linien einen „Abstand“ von sieben Atomen. Da  $P_4S_3$  aus Clustern besteht<sup>[88]</sup>, röhren die intensiven Massenlinien mit einiger Sicherheit von den Clustern  $[P_4S_3]^+$  ( $n = 1-9$ ) her. Die

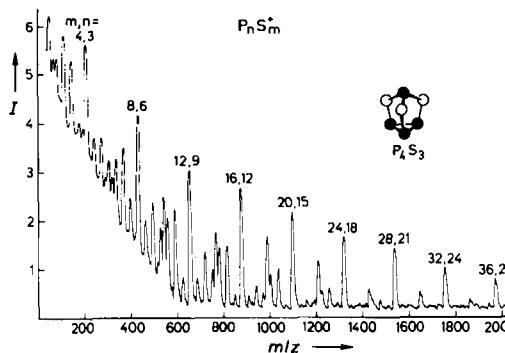


Abb. 30. Massenspektrum von Clustern, die durch Abschrecken von  $P_4S_3$ -Dampf erzeugt wurden.

zweitstärksten Linien treten genau in der Mitte zwischen den stärksten auf und sind deshalb wahrscheinlich auf doppelt ionisierte Cluster  $[P_4S_3]^{2+}$  zurückzuführen. Zweifache Ionisation ohne Fragmentierung ist in großen Clustern wahrscheinlicher, da hier die positive Ladung stärker delokalisiert und dadurch die Energie der Spezies reduziert werden kann. Die schwächeren Massenlinien stammen von Bruchstücken von  $[P_4S_3]^+$ . Den wichtigsten Aspekt des Spektrums der P-S-Cluster erkennt man auf den ersten Blick: Es ist außerordentlich einfach. Im wesentlichen beobachtet man Linien von einfach und doppelt geladenen Clustern nur eines Typs. Diese Cluster sind aus  $P_4S_3$ -Bausteinen aufgebaut. Vermutlich sind diese Einheiten wie im Molekülkristall untereinander nur schwach gebunden. Diese Einfachheit steht in krassem Gegensatz zum Massenspektrum von As-S-Clustern (siehe unten).

Das Massenspektrum eines Clustergemisches, das durch Abschrecken von  $As_2O_3$ -Dampf in Helium erzeugt wurde, ist ebenfalls einfach zu interpretieren (Abb. 31). Intensiv sind die Massenlinien der Cluster  $[As_4O_6]^+$  ( $n = 1, 2, 3$ ).

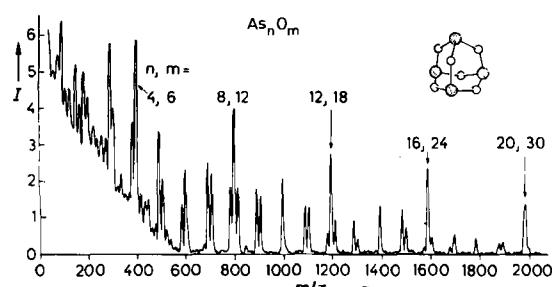


Abb. 31. Massenspektrum von Clustern, die durch Abschrecken von  $As_2O_3$ -Dampf erzeugt wurden.

$As_4O_6$  ist eine Baueinheit in zwei Modifikationen von Arsenoxid, Arsenolith und Claudetit. Die  $As_4O_6$ -Einheiten sind über schwache Kräfte miteinander verbunden, und im Kristall liegen kubische bzw. monokline Strukturen vor. Da die intensivsten Linien im Massenspektrum der Cluster zu  $As_4O_6$ ,  $As_8O_{12}$ ,  $As_{12}O_{18}$ ,  $As_{16}O_{24}$  und  $As_{20}O_{30}$  gehören, ist klar, daß die stabilen  $As_4O_6$ -Einheiten auch Bausteine bei der Bildung der Cluster sind. Die zweitstärksten Linien treten genau in der Mitte zwischen den stärksten auf und werden deshalb wahrscheinlich von  $[As_4O_6]^{2+}$  oder von  $[As_2O_3]^+$  verursacht. Diese Zweideutigkeit kam bei den entsprechenden Linien der P-S-Cluster nicht vor; dort

konnten sie den doppelt ionisierten Clustern zugeordnet werden.

Abbildung 32 zeigt ein Massenspektrum von Clustern, die durch Verdampfung eines  $As_2S_3$ -Glases<sup>[89]</sup> gebildet wurden. Das Spektrum enthält viele Linien, aber alle können  $[As_nS_x]^+$ -Clustern zugeordnet werden. Die Linien entsprechend  $n = 4, 6, 8$  und  $10$  sind besonders gekennzeichnet, die verbleibenden gehören zu Clustern mit ungeradem  $n$ . Relativ intensive Linien im Massenspektrum haben unter anderem die Cluster  $[As_4S_3]^+$ ,  $[As_4S_4]^+$ ,  $[As_4S_8]^+$ ,  $[As_6S_8]^+$ ,  $[As_8S_9]^+$ ,  $[As_8S_{13}]^+$  und  $[As_{10}S_{17}]^+$ . Daraus zu schließen, daß diese Cluster-Ionen schon im Strahl der Neutralcluster auftreten, wäre nicht richtig, denn zur Ionisation wurden relativ hochenergetische (70 eV) Elektronen verwendet. Das erhöht zwar die Empfindlichkeit, führt aber auch in hohem Maße zur Fragmentierung. Man darf jedoch annehmen, daß eine intensive Linie im Massenspektrum ein Hinweis auf die Existenz eines stabilen Cluster derselben Masse ist, egal ob er als Neutralcluster vorhanden war, oder ob es sich um ein ionisiertes Bruchstück handelt. Die Fragmentierung ist also keineswegs hinderlich, sondern sie ermöglicht die Untersuchung der Stabilität einer größeren Vielzahl von Clustern, als im Strahl der Neutralcluster gefunden werden könnte.

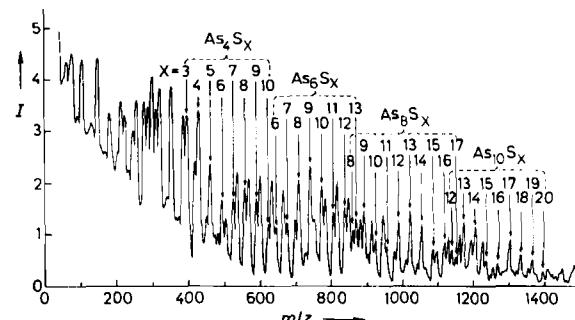


Abb. 32. Massenspektrum von Clustern, die durch Abschrecken von  $As_2S_3$ -Dampf erzeugt wurden.

Obwohl viele stabile As-S-Cluster identifiziert werden können, wird nur  $As_4S_4$  als Baustein bei der Bildung von größeren van-der-Waals-Clustern beobachtet. Viele der anderen Cluster, wie etwa  $[As_7S_{13}]^+$ , sind wahrscheinlich nur als Ion stabil und deshalb bei Abwesenheit von ladungskompensierenden Anionen nicht als Baueinheit geeignet. Diese Ionen könnten für die Synthese von Festkörpern von Interesse sein.

$As_2S_3$  kondensiert in einem glasartigen Zustand. Es wird angenommen, daß  $As_2S_3$ -Glas, das aus einer Schmelze erzeugt wird, fast ausschließlich As-S-Bindungen enthält<sup>[90]</sup>. Aus der Gasphase kondensiertes  $As_2S_3$  scheint hingegen auch einen großen Anteil homonuclearer Bindungen zu haben. Unter der Voraussetzung, daß  $As_2S_3$ -Glas die gleiche lokale Zusammensetzung wie die Cluster hat, läßt sich folgender Schluß ziehen: Das Molekül  $As_4S_6$  spielt keine wesentliche Rolle in der Struktur von  $As_2S_3$ -Glas. Unser Massenspektrum legt die Vermutung nahe, daß das Molekül  $As_6S_9$  der kleinste stabile Baustein der Zusammensetzung  $As_{2n}S_{3n}$  ist. Überschüssiger Schwefel führt nicht zu S-S-Bindungen, es werden vielmehr vierfach koordinierte As-Atome (mit endständigen Schwefelatomen) gebildet.

#### 4. Abschließende Bemerkungen

Nicht alle Elemente sind für die Art von Untersuchungen, wie sie hier beschrieben wurden, gleichermaßen geeignet. Das ideale Element hat folgende Eigenschaften: Hoher Dampfdruck bei niedriger Temperatur, nur ein Isotop, hohe Reaktivität, nicht zu große, aber auch nicht zu kleine relative Atommasse. Ist ein Element zu schwer, können große Cluster im uns zugänglichen Massenbereich (0–2000 amu) nicht beobachtet werden; ist ein Element zu leicht, überlappen sich die relativen Molekulmassen der Reaktionsprodukte, wodurch eine Zuordnung der Massenlinien erschwert wird.

Unsere Befunde legen die Annahme nahe, daß eine intensive Linie im Massenspektrum normalerweise eine hohe Stabilität des entsprechenden Cluster-Ions widerspiegelt. Das gilt nicht nur für ionisch aufgebaute Cluster, z. B.  $[\text{Rb}_{14}\text{Cl}_{13}]^+$ , sondern auch für mehr kovalent gebundene Suboxide und Subhalogenide, für die der Gesamtspin der Elektronen eine entscheidende Rolle zu spielen scheint. Es stellt sich die Frage, in welchem Ausmaß die Stabilität der Neutralcluster die Massenspektren beeinflußt. Die Ergebnisse für reine Schwefelcluster sowie für As-O-, As-S-, P-O- und P-S-Cluster weisen darauf hin, daß von sehr stabilen Neutralclustern ( $\text{S}_8$ ,  $\text{As}_4\text{O}_6$ ,  $\text{P}_4\text{S}_3$ ) tatsächlich die positiven Ionen massenspektrometrisch nachgewiesen werden können, obwohl die Entfernung eines Elektrons ihre Stabilität vermindert. Allerdings sind diese „Neutralcluster“ durch so starke Bindungen zusammengehalten, daß sie im festen, flüssigen und gasförmigen Zustand vorkommen; man sollte deshalb besser von Molekülen sprechen. Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß Neutralcluster, die aus Einheiten außergewöhnlich hoher Stabilität (Molekülen) bestehen, intensive Linien im Massenspektrum geben. Im allgemeinen wird jedoch der Charakter des Massenspektrums durch die Stabilität der geladenen Bruchstücke bestimmt.

Obwohl die in Cs- und Rb-Suboxidkristallen vorkommenden stabilen  $\text{M}_6\text{O}_2$ - und  $\text{M}_{11}\text{O}_3$ -Cluster mit flächenverknüpften  $\text{M}_6\text{O}$ -Oktaedern beschrieben werden können, zeigt unsere massenspektrometrische Untersuchung, daß  $[\text{M}_6\text{O}]^+$ - und  $[\text{M}_6\text{S}]^+$ -Cluster besonders instabil sind. Deshalb ist dieser Cluster wahrscheinlich kein Baustein für größere Cluster.

Ein wichtiges Ergebnis unserer Untersuchungen ist die Regel: Stabile Cluster enthalten eine gerade Zahl von Elektronen. Diese Regel gilt insbesondere für Subhalogenid- und Suboxid-Cluster und ist ein Hinweis darauf, daß metallreiche Cluster zum großen Teil durch kovalente Bindungen zusammengehalten werden. Die normalen Halogenide, bei denen jedes Ion eine Edelgas-Elektronenkonfiguration aufweist, sind natürlich durch ein rein ionisches Bindungsmodell zu beschreiben.

Die Massenspektrometrie von Clustern, die durch Reaktion und Abschrecken von Elementdämpfen gebildet werden, sollte sich als wertvolles Hilfsmittel bei der Suche nach neuen Verbindungen herausstellen. Die Zusammensetzung der Cluster kann kontinuierlich und auf einfache Weise variiert werden, indem man die Oftentemperatur eines jeden der Elemente verändert. Die relative Stabilität eines Clusters kann unmittelbar dem Massenspektrum entnommen werden. Allerdings sollte man nie vergessen, daß

im allgemeinen die Stabilität der geladenen Bruchstücke ermittelt wird.

Massenspektren können zwei Arten der Clusterstabilität aufdecken. Eine isolierte, intensive Massenlinie ist ein Hinweis auf die Stabilität eines bestimmten Clusters. Ein periodisches Auftauchen intensiver Linien zeigt, daß ein Cluster nicht nur als isolierte Einheit stabil ist, sondern auch als Baustein zum Aufbau größerer Cluster dienen kann. Es sollte dann grundsätzlich möglich sein, Festkörper aus solchen Einheiten zu synthetisieren. Die beiden Arten der Stabilität können am Beispiel von Clustern, die die Polyanionen  $\text{Sn}_5^{2-}$  und  $\text{P}_4^{2-}$  enthalten, erläutert werden. Obwohl  $[\text{Cs}(\text{Cs}_2\text{Sn}_5)]^+$  als isolierter Cluster stabil ist, hat er keine Bedeutung als Baustein für größere  $[\text{Cs}(\text{Cs}_2\text{Sn}_5)]^+$ -Einheiten. Das Dianion aus Phosphoratomen tritt in  $[\text{K}(\text{K}_2\text{P}_4)_n]^+$  auf und ist damit ein Kandidat für einen neuen Festkörper.

*Ich danke H. G. von Schnering und A. Simon für viele wertvolle Gespräche. Besonderer Dank gilt W. Bauhofer für die Übersetzung dieses Manuskripts aus dem Englisch eines Physikers ins Deutsch eines Chemikers.*

Eingegangen am 23. April 1985 [A 568]  
Übersetzt von Dr. W. Bauhofer, Stuttgart

- [1] Siehe die Proc. Int. Meet. Small Particles and Inorg. Clusters in *J. Phys. (Paris)*, Suppl. C2 (1977) und *Surf. Sci.* 106 (1981).
- [2] Siehe die Artikel in J. Bourdon (Hrsg.): *Growth and Properties of Metal Clusters, Applications to Catalysis and the Photographic Process*, Elsevier, Amsterdam 1980.
- [3] Siehe die Artikel in: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88 (1984) 188–314.
- [4] Neuere Übersichten: a) T. D. Märk, A. W. Castleman, Jr., *Adv. At. Mol. Phys.* 20 (1985) 65–172; b) T. P. Martin, *Festkörperprobleme* 24 (1984) 1–24.
- [5] E. Zintl, *Angew. Chem.* 52 (1939) 1.
- [6] H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angew. Chem.* 85 (1973) 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 694.
- [7] A. Simon, *Angew. Chem.* 93 (1981) 23; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1983) 1.
- [8] H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 93 (1981) 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 33.
- [9] T. P. Martin, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 4426.
- [10] E. W. Becker, K. Bier, W. Henkes, *Z. Phys.* 146 (1956) 333.
- [11] O. F. Hagen, W. Obert, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 1793.
- [12] J. Gspann, K. Körting, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 4726.
- [13] S.-S. Lin, *Rev. Sci. Instrum.* 44 (1973) 576.
- [14] J. O. Searcy, J. B. Fenn, *J. Chem. Phys.* 61 (1974) 5292.
- [15] G. D. Stein, J. A. Armstrong, *J. Chem. Phys.* 58 (1973) 1999.
- [16] D. Dreyfuss, H. Y. Wachmann, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 2031.
- [17] R. J. Beuhler, L. Friedmann, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 2549.
- [18] A. J. Stace, C. Moore, *Chem. Phys. Lett.* 96 (1983) 80.
- [19] G. Torchet, P. Schwartz, J. Farges, M. F. de Feraudy, B. Raoult, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 6196.
- [20] H. Haberland, H.-G. Schindler, D. R. Worshop, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88 (1984) 270.
- [21] O. Echt, D. Kreisler, M. Knapp, E. Recknagel, *Chem. Phys. Lett.* 108 (1984) 401.
- [22] A. Herrmann, S. Leutwyler, E. Schumacher, L. Wöste, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 453.
- [23] M. M. Kappes, R. W. Kunz, E. Schumacher, *Chem. Phys. Lett.* 91 (1982) 413.
- [24] J. L. Gole, G. J. Green, S. A. Pace, D. R. Preuss, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 2247.
- [25] K. I. Peterson, P. D. Dav, R. W. Farley, A. W. Castleman, Jr., *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 1780.
- [26] W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou, M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 2141.
- [27] G. Delacretaz, L. Wöste, *Surf. Sci.* 156 (1985) 770.
- [28] T. A. Milne, A. E. Vandegrift, F. T. Greene, *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 1552.
- [29] J. Farges, B. Raoult, G. Torchet, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 3454.
- [30] O. Echt, K. Sattler, E. Recknagel, *Phys. Rev. Lett.* 47 (1981) 1121.
- [31] A. Ding, J. Hesslich, *Chem. Phys. Lett.* 94 (1983) 54.
- [32] L. Friedman, R. J. Beuhler, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 4669.
- [33] A. J. Stace, *Chem. Phys. Lett.* 113 (1985) 355.

- [34] A. Amirav, U. Even, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 2489; 86 (1982) 3345.
- [35] U. Even, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* 87 (1983) 28.
- [36] F. Honda, G. M. Lancaster, Y. Fukuda, S. W. Rabelais, *J. Chem. Phys.* 69 (1978) 4931.
- [37] J. Campana, T. M. Barlak, R. J. Colton, J. J. De Corpo, J. R. Wyatt, B. I. Dunlap, *Phys. Rev. Lett.* 47 (1981) 1046.
- [38] T. M. Barlak, J. E. Campana, R. J. Colton, J. J. De Corpo, J. R. Wyatt, *J. Chem. Phys.* 85 (1981) 3840.
- [39] T. M. Barlak, J. R. Wyatt, R. J. Colton, J. J. De Corpo, J. E. Campana, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1212.
- [40] T. M. Barlak, J. E. Campana, R. J. Wyatt, R. J. Colton, *J. Chem. Phys.* 87 (1983) 3441.
- [41] W. Ens, R. Beavis, K. G. Standing, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 27.
- [42] R. Pflaum, P. Pfau, K. Sattler, E. Recknagel, *Surf. Sci.* 156 (1985) 165.
- [43] T. P. Martin, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88 (1984) 300.
- [44] T. P. Martin, A. Kakizaki, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 3956.
- [45] T. P. Martin, *Phys. Rep.* 95 (1983) 167.
- [46] T. P. Martin, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 5207; 69 (1980) 2036; 72 (1980) 3506.
- [47] D. O. Welch, O. W. Lazareth, G. J. Dienes, R. D. Hatcher, *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 835; 68 (1978) 2159.
- [48] M. R. Hoare, *Adv. Chem. Phys.* 40 (1979) 49.
- [49] K. Kimoto, Y. Kamiya, M. Nonoyama, R. Uyeda, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2 (1963) 702.
- [50] N. Wada, *Jpn. J. Appl. Phys.* 7 (1968) 1287.
- [51] C. G. Granqvist, R. A. Buhrman, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 2200.
- [52] H. Abe, W. Schulze, B. Tesche, *Chem. Phys.* 47 (1980) 95.
- [53] K. Sattler, J. Mühlbach, E. Recknagel, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 821.
- [54] P. Pfau, K. Sattler, J. Mühlbach, R. Pflaum, E. E. Recknagel, *J. Phys. F* 12 (1982) 2131.
- [55] G. Pacchioni, D. Plavsic, J. Koutecky, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 87 (1983) 503.
- [56] a) E. A. Röhlfsing, D. M. Cox, A. Kaldor, *J. Chem. Phys.* 8 (1984) 3322; b) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature (London)* 318 (1985) 162.
- [57] D. W. Powers, S. G. Hansen, M. E. Gensic, A. C. Pulu, J. B. Hopkins, T. G. Dietz, M. A. Duncan, P. R. R. Langridge-Schmidt, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 2556.
- [58] V. E. Bondybey, J. H. Englisch, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 2165.
- [59] S. J. Riley, E. K. Parks, G. C. Nieman, L. G. Pogo, S. Wexler, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 1360.
- [60] K. Sattler, J. Mühlbach, O. Echt, P. Pfau, E. Recknagel, *Phys. Rev. Lett.* 47 (1981) 160.
- [61] H. G. von Schnerring, N. K. Goh, *Naturwissenschaften* 61 (1974) 272.
- [62] G. J. Janz, E. Roduner, J. W. Coutts, J. R. Downey, Jr., *Inorg. Chem.* 15 (1976) 1751.
- [63] J. Diefenbach, T. P. Martin, *Surf. Sci.* 156 (1985) 234.
- [64] M. Leleyter, P. Joyes, *J. Phys. (Paris)* 36 (1975) 343; *J. Phys. (Paris) Suppl. C2* (1977) 11.
- [65] A. Simon, *Struct. Bonding (Berlin)* 36 (1979) 81–127.
- [66] A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 431 (1977) 5; 422 (1976) 208; 395 (1973) 301.
- [67] A. Simon, W. Brämer, H.-J. Deiseroth, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 875.
- [68] T. P. Martin, H.-J. Stolz, G. Ebbinghaus, A. Simon, *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 1096.
- [69] H. Föppl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 297 (1957) 12.
- [70] J. Koutecky, G. Pacchioni, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88 (1984) 233.
- [71] G. Pacchioni, J. Koutecky, *Chem. Phys.* 71 (1982) 181; *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 5850.
- [72] D. Plavsic, J. Koutecky, G. Pacchioni, V. Bonacic-Koutecky, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 1096.
- [73] J. Flad, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 3042.
- [74] J. Flad, G. Igel, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* 75 (1983) 331; M. P. Iniguez, C. Baladron, J. A. Alonso, *Surf. Sci.* 127 (1983) 367.
- [75] R. Car, J. L. Martins, *Surf. Sci.* 106 (1981) 280.
- [76] P. von R. Schleyer, E.-U. Würthwein, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5839.
- [77] E.-U. Würthwein, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6973.
- [78] M. Allavena, E. Blaisten-Barojas, B. Silva, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 787; G. Bravo, E. Blaisten-Barojas, *Chem. Phys. Lett.* 108 (1984) 237.
- [79] W. van der Lugt, W. Geertsma, *J. Non-Cryst. Solids* 61 (1984) 187.
- [80] H. Hoshino, R. W. Schmutzler, F. Hensel, *Phys. Lett.* 51A (1975) 7.
- [81] N. E. Christensen, S. Kollar, *Solid State Commun.* 46 (1983) 727.
- [82] a) T. P. Martin, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 78; b) T. Scheuring, K. G. Weil, *Surf. Sci.* 156 (1985) 457.
- [83] a) P. A. Edwards, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 903; b) C. H. E. Belin, J. D. Corbett, A. Cisar, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7163.
- [84] E. Busman, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 313 (1961) 90.
- [85] J. Witte, H. G. von Schnerring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 327 (1964) 260.
- [86] J. Llanos, R. Nesper, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1026; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 998.
- [87] a) E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, *Angew. Chem.* 94 (1982) 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 544; b) R. Riedel, H.-D. Hausen, E. Fluck, *ibid.* 97 (1985) 1050 bzw. 24 (1985) 1056.
- [88] H. G. von Schnerring in A. L. Rheingold (Hrsg.): *Homoatomic Rings and Chains*, Elsevier, Amsterdam 1977, S. 317.
- [89] T. P. Martin, *Solid State Commun.* 47 (1983) 111; *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 170.
- [90] A. J. Apling, A. J. Leadbetter, A. C. Wright, *J. Non-Cryst. Solids* 23 (1977) 369.