

Fluoreszenzmessungen an gespeicherten Farbstoffmolekülen in der Gasphase

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

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

angenommene

Dissertation

von

Diplom-Chemiker

Mattias Kordel

aus Mainz

Dekan:	Prof. Dr. S. Bräse
Referent:	Prof. Dr. M. M. Kappes
Korreferent:	Prof. Dr. R. Schuster
Tag der mündlichen Prüfung:	24.10.2007

Für Elena und Sophie.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Fluoreszenz	5
3	Experimenteller Aufbau	11
3.1	Die Elektrospray-Ionenquelle (ESI)	12
3.2	Das Vakuumsystem	16
3.3	Ionenoptik	17
3.3.1	Elektrostatische Linsen und xy -Ablenker	17
3.3.2	Der Quadrupol-Umlenker	18
3.4	Das Flugzeitmassenspektrometer	19
3.4.1	Das Prinzip der Flugzeitmassenspektroskopie	20
3.4.2	Experimenteller Aufbau des Flugzeitmassenspektrometers	21
3.5	Die Hauptkammer	25
3.5.1	Die Paulfalle	26
3.5.2	Die Optik für die Anregung und Fluoreszenzdetektion	40
3.5.3	Typischer Ablauf eines Experiments	43
4	Charakterisierung der Apparatur	47
4.1	Tomographie der Ionenwolke	47
4.1.1	Experimenteller Zugang, theoretische Überlegungen und Literatur	47
4.1.2	Messverfahren und Auswertung	54
4.1.3	Apparative Korrekturen	56
4.1.4	Ergebnisse	59
4.2	Breite der Ionenverteilungen in Abhängigkeit von der Ionenzahl	63
4.3	Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Ionenzahl	67
4.4	Nachweisempfindlichkeit der Apparatur	71
5	Dynamische Aspekte der Fluoreszenz von Rhodamin 6G⁺	73
5.1	Auswertung des Detektorsignals	73
5.2	Qualitatives Verhalten der Fluoreszenzdynamik	74
5.3	Erklärung der Fluoreszenzdynamik durch ein kin. Drei-Zustands-Modell	79
5.4	Abhängigkeit der Fluoreszenzdynamik von der Laserleistung	82
5.5	Abhängigkeit der Fluoreszenzdynamik von der Ionenzahl	85
5.6	Direkte Messung der Triplett-Rückkehrate k_T	90
6	Spektroskopische Messungen an gespeicherten Rhodamin 6G-Kationen	99

6.1	Gasphasen-Emissionsspektrum von Rhodamin 6G ⁺	99
6.1.1	Vergleich mit der Emission in ethanolischer Lösung	101
6.1.2	Temperaturabhängigkeit der Emissionsspektren in der Gasphase	104
6.1.3	Rekonstruktion des Anregungsspektrums von Rhodamin 6G	107
6.2	Spektrale Verschiebung bei Anlagerung von Aceton	109
6.2.1	Anlagerung von Aceton an das Rhodamin 6G-Kation	109
7	Zusammenfassung und Ausblick	115
A	Anhang	117
A.1	Optische Filter	117
A.2	Fragmentationsmuster von Rhodamin 6G ⁺	119
A.3	Experimenteller Aufbau zur Acetonanlagerung	120
A.4	Spezifikationen der verwendeten Hintergrundgase	121
A.5	Vergleich der Emission bei versch. Anregungswellenlängen	122
B	Verzeichnisse	123
	Abbildungsverzeichnis	124
	Tabellenverzeichnis	125
	Literaturverzeichnis	132
	Veröffentlichungen	133
	Lebenslauf	135
	Danksagung	137

1 Einleitung

In den letzten 15 Jahren haben Fluoreszenzmethoden vor allem in den Biowissenschaften stark an Bedeutung gewonnen. Da die spektrale Lage und Breite der Fluoreszenzemission sehr empfindlich auf die lokale Umgebung des Emitters sind, können fluoreszierende Moleküle als Sonden für physikochemische, biochemische oder biologische Systeme eingesetzt werden. Des weiteren werden fluoreszierende Farbstoffe wegen ihrer großen Sensitivität und Selektivität sowie der hohen räumlichen und zeitlichen Auflösung, die mit Fluoreszenzmethoden erreicht werden kann, auch in der Analytik vielfältig eingesetzt. Wichtige Gebiete sind hier die Luft- und Wasserüberwachung, Lebensmittelkontrolle, die Pharmazie, industrielle Prozeßkontrolle und nicht zuletzt auch die Kriminaltechnik. Fluoresziert die Substanz, auf die geprüft werden soll, nicht selbst, so kann sie mit einem Farbstoff derivatisiert werden oder einen fluoreszierenden Komplex bilden. Eine weitere Möglichkeit ist auch, die quenchenden Eigenschaften eines Analyten auszunutzen, um seine Konzentration über die Abnahme eines Fluoreszenzsignals zu untersuchen. [1]

Über diese breite Auswahl an Anwendungen hinaus kann die Fluoreszenz eines Atoms, Moleküls oder Molekülions natürlich Auskunft über die Lage elektronischer, Schwingungs- oder auch Rotationszustände des Emitters selbst geben. Die Fluoreszenzspektroskopie bildet in dieser Hinsicht eine zur Absorptionsspektroskopie teilweise komplementäre Methode, da sich – zumindest in Lösung und für kleine Moleküle – im Fluoreszenzspektrum die Schwingungs- bzw. Rotationsstruktur des Grundzustandes abbildet, während man in Absorption die Struktur des untersuchten angeregten Zustands beobachtet.

Seit einigen Jahren zeichnet sich eine neue Entwicklung ab, nämlich die Kopplung massenspektroskopischer Methoden mit der Detektion von Fluoreszenz. In diesem Fall findet die Fluoreszenzmessung in der Gasphase an massenselektierten Atom- oder Molekülionen statt, was den großen Vorteil hat, daß eine wohldefinierte Spezies ohne den Einfluß einer chemischen Umgebung untersucht werden kann. Man erhält damit quasi das intrinsische Fluoreszenzspektrum der untersuchten Spezies, während beispielsweise in Lösung der Einfluß des Lösungsmittels auf die spektrale Lage und Breite der Emission schwer zu quantifizieren ist.

Eine frühe Arbeit von Andrä et al. behandelt die Lebensdauer des Zustands $6^2P_{3/2}$ von

Barium-Kationen, die durch Messung der Fluoreszenzintensität als Funktion des Abstands zum Anregungsort in einem schnellen Atomionenstrahl gemessen wurde [2]. Durch die Abwesenheit einer Verteilung lokaler Umgebungen und mit Hilfe spezieller Techniken wie z. B. Doppler-Tuning können bei Fluoreszenzmessungen im Ionenstrahl Auflösungen bis zu $0,0012 \text{ cm}^{-1}$ erreicht werden, wie Holt et al. in ihrer Veröffentlichung über die Lamb-Verschiebung und Feinstruktur des ${}^7\text{Li}^+$ -Ions zeigen [3]. Wesentlich für die Erweiterung der Ionenstrahl-Fluoreszenz-Methode auf molekulare Systeme sind die Arbeiten von Maier, so Referenz [4] und darin enthaltene Referenzen.

Die Messung der Fluoreszenz von in einer Ionenfalle gespeicherten Ionen bietet gegenüber den Strahlmethoden vor allem den Vorteil langer Beobachtungszeiten, die im Prinzip nur durch die Speicherzeit der Ionen in der Falle beschränkt sind. LIF-Messungen (*Laser Induced Fluorescence*) werden zur Aufklärung der elektronischen Struktur von Atomionen [5, 6, 7, 8], Messung von Schwingungsspektren kleiner Moleküle [9, 10, 11, 12] oder zur Charakterisierung von dynamischem Kühlen [13] bzw. der Beobachtung der Ausbildung von Coulomb-Clustern, d. h. der "Kristallisation" in der Falle, von Atomionen [14, 15, 16] verwendet. Dabei kommen sowohl Paul- als auch Penningfallen zum Einsatz. Derzeit gibt es unseres Wissens vier Gruppen, die Ionenfallen zur Fluoreszenzspektroskopie von größeren Molekülonen einsetzen.

Aus der Gruppe von Zenobi in Zürich gibt es interessante Arbeiten zur Fluoreszenzmessung, insbesondere auch zum Förster-Transfer, an in einer Penningfalle gespeicherten Ionen [17, 18, 19]. Allerdings wird das emittierte Licht in diesen Arbeiten lediglich integral gezählt und nicht spektral dispergiert. In Referenz [19] wird der Effekt des zur Axialisierung der Ionen genutzten Hintergrundgases (in diesem Fall He, Ar, und N_2) auf die Intensität der Emission des Rhodamin 6G-Kations untersucht. Ein Ergebnis, daß insbesondere Ar zu einem Quenchen der Fluoreszenz führt, konnte in den hier vorgelegten Messungen nicht bestätigt werden (vgl. Kapitel 4 und 5).

Von A. G. Marshall gibt es neben der bereits zitierten Arbeit [12] u. a. ein Fluoreszenzspektrum von in einer Penningfalle gespeichertem $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_3^+$ [20], sowie eine zeitaufgelöste Fluoreszenzmessung am Kation von Rhodamin 640, das in einer linearen Quadrupolfalle gespeichert wurde [21].

Wesentlich auf dem Gebiet der Fluoreszenzmessung an gespeicherten Ionen ist ebenfalls die Gruppe um Joel H. Parks. Bereits 2001 konnten sie die hintergrundfreie Detektion gepulst angeregter Fluoreszenz an in einer Paulfalle gespeicherten Alexa Fluor 350- und Rhodamin 640-Ionen veröffentlichen [22]. Es folgten Arbeiten über das Photodetachment und die Auffaltungsdynamik von Oligonukleotiden [23], Förster-Transfer-Messungen an Oligonukleotiden [24] sowie zwei weitere Arbeiten zur Konformationsänderung in Bio-

molekülen [25, 26], wobei in der letzten Referenz auch temperaturabhängig gemessene Emissionsspektren aus der Gasphase gezeigt werden.

Die erste Veröffentlichung eines Fluoreszenzspektrums des bei Raumtemperatur in einer Paulfalle gespeicherten Rhodamin 6G-Kations stammt von Wright aus dem Jahr 2003 [27], wobei weder auf die Dynamik der Fluoreszenz eingegangen wird noch eine systematische Untersuchung der Überlappung mit dem Laserstrahl bzw. der räumlich-zeitlichen Verteilung der Ionen in der Falle durchgeführt wurde. Die dort gemessene spektrale Verschiebung relativ zum in Lösung gemessenen Spektrum paßt sehr gut zu den in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnissen.

In der vorliegenden Arbeit wird der Aufbau und die Charakterisierung einer Hochvakuumapparatur zur Fluoreszenzspektroskopie an gespeicherten Ionen beschrieben. Diese besteht aus einem Flugzeitmassenspektrometer zur schnellen Optimierung der Ionenquelle sowie einer Paulfalle zur Massenselektion und Fluoreszenzmessung. Aufgrund einer effizienten Einsammeloptik und einer sehr empfindlichen Detektion können Fluoreszenzspektren mit bisher unerreicht kurzer Belichtungszeit aufgenommen werden. Mit Hilfe eines Photomultipliers kann die integrale Fluoreszenz gezählt und zeitabhängig beobachtet werden. Außerdem ist es möglich, die Fallentemperatur mit Hilfe flüssigen Stickstoffs zwischen 90 K und Raumtemperatur zu variieren.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt: Nach einem allgemeinen einführenden Kapitel über Fluoreszenz wird der experimentelle Aufbau ausführlich beschrieben. Es folgt ein Kapitel über die Charakterisierung der Apparatur, in dem insbesondere auf die Ionenverteilung in der Falle und die Überlappung mit dem Laserstrahl eingegangen wird. Anschließend werden Ergebnisse vorgestellt, die über das zeitliche Verhalten der Fluoreszenz des Rhodamin 6G-Ions gewonnen werden konnten. Den Abschluß bildet ein Kapitel über spektroskopische Messungen am Rhodamin 6G-Kation sowie am Anlagerungsprodukt $[\text{R6G}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_1]^+$, bei dem ein Aceton-Molekül an ein Rhodamin-Ion angelagert ist.

2 Fluoreszenz

Die Fluoreszenz ist unter den induzierten molekularen Lichterscheinungen – allgemein Lumineszenz genannt – in die Klasse der Photolumineszenz einzuordnen. Das heißt, daß die Emission eines Photons als Abregungsmechanismus nach Anregung des Moleküls vom Grundzustand in einen energetisch höherliegenden Zustand durch Absorption eines Photons erfolgt. Die Fluoreszenz grenzt sich hierbei von der Phosphoreszenz dadurch ab, daß im ersten Fall der angeregte elektronische Zustand und der Grundzustand die gleiche Spinmultiplizität (i. allg. sind es Singulett-Zustände) aufweisen, während im zweiten Fall die Anregung nicht direkt in den emittierenden Zustand erfolgt, sondern das System zunächst aus dem ursprünglich angeregten Zustand vermittels *inter-system-crossing* in einen Zustand anderer Multiplizität (i. allg. Triplett) übergeht, aus dem es dann emittiert. Da ein solcher Übergang spinverboten ist, ergeben sich für die Phosphoreszenz Raten von $10^3 - 1 \text{ s}^{-1}$, während die Fluoreszenz mit Raten von typischerweise 10^8 s^{-1} ein schneller Prozeß ist.

Die erste Beobachtung von Fluoreszenz geht auf den spanischen Physiker Nicolas Monardes zurück, der im Jahr 1565 die besonders schöne blaue Leuchterscheinung eines Extrakts des Holzes *lignum nephriticum* beschreibt [1]. Aus dem Jahr 1833 datiert eine Beschreibung der roten Fluoreszenz einer Chlorophylllösung des schottischen Predigers David Brewster [28], bevor im Jahr 1845 der Astronom John Frederick William Herschel seinen berühmten Beitrag *“On the case of superficial colour presented by a homogeneous liquid internally colourless”* veröffentlicht [29]. Er beschreibt hier die bläuliche Fluoreszenz einer wässrigen Lösung von Chininsulfat. Die Bezeichnung *“Fluoreszenz”* geht auf George Gabriel Stokes zurück, der auch der erste war, der die nach ihm benannte Rotverschiebung zwischen Anregungs- und Emissionsspektrum beschrieb [30].

Die Prozesse, die mit photonischer Anregung und Emission in Molekülen einhergehen können, werden in besonders anschaulicher Weise in einem Jabłoński-Diagramm dargestellt [31]. Ein solches Diagramm wird in Abbildung 2.1 gezeigt. Anhand dieses Diagramms sollen im folgenden die relevanten Vorgänge etwas näher betrachtet werden. Es wird dabei die Born-Oppenheimer-Näherung zugrunde gelegt, die eine Separation von elektronischer und Kernbewegung aufgrund der um etwa vier Größenordnungen verschiedenen Ruhe-

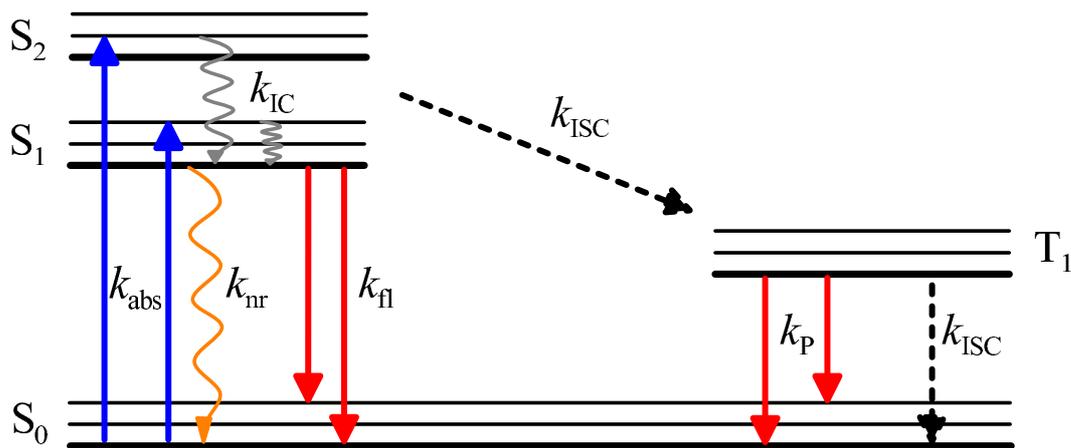


Abbildung 2.1: Allgemeine Form eines Jablonski-Diagramms für Moleküle in Lösung. Dargestellt sind die beteiligten elektronischen Zustände mit Schwingungsniveaus, sowie die Prozesse Absorption (blau), interne Konversion (grau), nichtstrahlender Übergang (orange) von S_1 nach S_0 , der aus zwei aufeinanderfolgenden internen Konversionen zusammengesetzt ist (s. Text), intersystem-crossing (schwarz unterbrochen) und Emission eines Photons (Fluoreszenz und Phosphoreszenz; rot).

massen der beteiligten Teilchen annimmt. In diesem Rahmen erfolgt unter Absorption eines Photons zunächst ein vertikaler (Franck-Condon-) Übergang. Im Ensemble wird somit die relative Besetzung der Schwingungszustände des elektronisch angeregten Zustands (S_1) von dem Überlappungsintegral $|\langle v' | v'' \rangle|^2$ der Schwingungswellenfunktion $|v''\rangle$ aus dem Grundzustand S_0 mit der Schwingungswellenfunktion $|v'\rangle$ aus dem angeregten Zustand S_1 bestimmt. Für ein einzelnes Molekül bestimmt das Überlappungsintegral $|\langle v' | v'' \rangle|^2$, das auch Franck-Condon-Faktor genannt wird, die Wahrscheinlichkeit für einen speziellen Übergang $v' \leftarrow v''$.

Nach der Absorption erfolgt in Lösung eine Umverteilung der Schwingungsenergie auf die Freiheitsgrade des Lösungsmittels oder bei polyatomaren Farbstoffen auch auf die übrigen inneren Freiheitsgrade, so daß die Absorber sich nach wenigen Picosekunden im Schwingungsgrundzustand¹ des angeregten elektronischen Zustands befinden. Falls die Anregung in einen höheren Zustand S_n mit $n > 1$ erfolgte, findet auf einer Zeitskala von bis zu einigen hundert Femtosekunden eine interne Konversion (IC – engl. *internal conversion*) in den ersten angeregten Zustand S_1 statt. Dies ist der Inhalt der sogenannten Kasha-Regel, die besagt, daß die Fluoreszenz stets aus dem S_1 heraus stattfindet. Ist das Molekül groß genug, d. h. gibt es hinreichend viele Schwingungsfreiheitsgrade bzw. ist die Zustandsdichte hinreichend hoch, so gilt diese Regel auch in der Gasphase; allerdings

¹„Schwingungsgrundzustand“ meint hier und im folgenden, daß das Molekül im angegebenen elektronischen Zustand bezüglich aller Schwingungsfreiheitsgrade i jeweils die Quantenzahl $v_i = 0$ aufweist.

kann hier nicht mehr ohne weiteres davon ausgegangen werden, daß sich die Moleküle im Schwingungsgrundzustand des S_1 befinden, da sich aufgrund der wenigen Stöße mit dem Hintergrundgas eine Umverteilung bzw. Abgabe der Schwingungsenergie schwieriger gestaltet. Häufig unterscheiden sich die Potentialkurven des S_0 und des S_1 nur wenig, so daß die Schwingungsniveaus nahezu identisch liegen. Im einfacheren Fall, daß die Emission aus dem Schwingungsgrundzustand des S_1 erfolgt, findet man dann eine Spiegelbildlichkeit der Absorptions- und Emissionsspektren, wobei das Absorptionsspektrum die Schwingungsniveaus des S_1 und das Emissionsspektrum die Schwingungsniveaus des S_0 reflektiert (Vgl. hierzu Abb. 2.2).

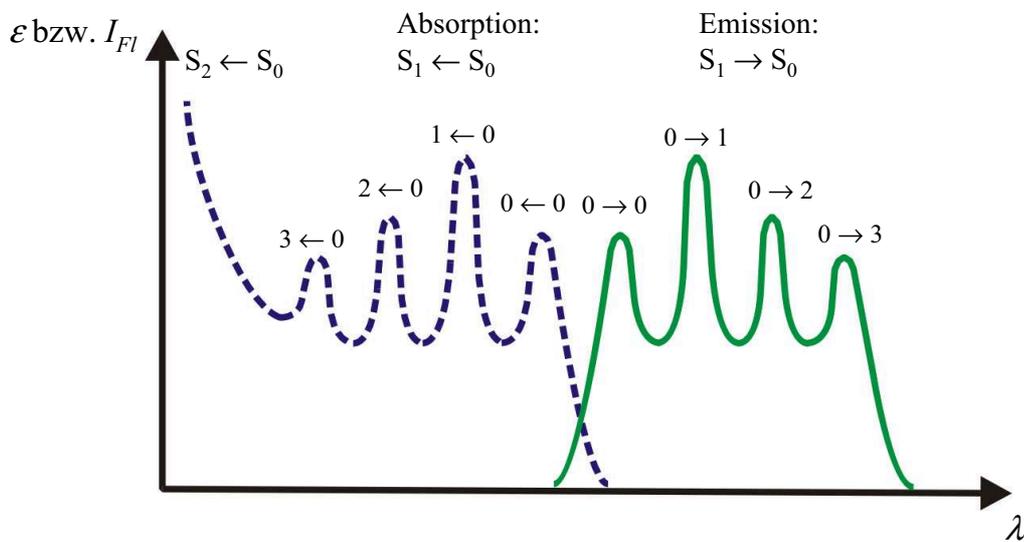


Abbildung 2.2: Absorptionsspektrum (blau unterbrochen) und Emissionsspektrum (grün). Die Schwingungsprogression ist jeweils angeschrieben. Der Leser beachte den spiegelbildlichen Aufbau der Schwingungsprogression.

Allgemein stellt sich die Frage, welche Möglichkeiten der Relaxation sich einem Molekül im Zustand S_1 bieten. Ein Blick auf das Jabłoński-Diagramm von Abbildung 2.1 zeigt, daß neben der Emission eines Photons noch zwei weitere Prozesse zu berücksichtigen sind. Zum einen kann das angeregte Molekül durch interne Konversion aus dem S_1 heraus in einen hochangeregten Schwingungszustand des S_0 übergehen, aus dem es dann wiederum durch Stöße, statistische Umverteilung der Energie sowie durch Emission von IR-Photonen² in den Schwingungsgrundzustand übergehen kann. Zum anderen

²Es stellt sich ein von der Umgebungstemperatur abhängiges Gleichgewicht zwischen Emission und Absorption ein, wobei hier der Einfachheit der Darstellung wegen davon ausgegangen wird, daß diese Temperatur hinreichend klein ist, um den Schwingungsgrundzustand im obigen Sinne zu erreichen.

kann ein *inter-system-crossing* (ISC) in den meist energetisch etwas tiefer liegenden niedrigsten Triplettzustand T_1 erfolgen. Aus diesem Triplett-Zustand relaxiert das Molekül nach S_0 entweder durch Emission eines Photons (Phosphoreszenz) oder durch erneutes *inter-system-crossing*. Der Übergang von S_1 nach T_1 erfolgt dabei häufig mit einer um Größenordnungen größeren Rate als der Übergang von T_1 nach S_0 , da sich im ersten Fall außer dem Umklappen eines Spins nur wenig an der elektronischen Struktur des Moleküls ändert, was bedeutet, daß sich S_1 und T_1 von der Elektronendichteverteilung her häufig recht ähnlich sind. In Abwesenheit von Quenchern wie beispielsweise molekularem Sauerstoff kann T_1 hingegen mit Lebenszeiten von mehreren Sekunden bis Minuten sehr langlebig sein. Eine wichtige Kenngröße für Fluoreszenzfarbstoffe ist die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{fl} , die das Verhältnis von emittierten Photonen zu absorbierten Photonen pro Molekül angibt. Sie läßt sich über die Raten für die verschiedenen Relaxationsprozesse wie k_{fl} für die Fluoreszenz, k_{nr} für die strahlungslose interne Konversion von S_1 nach S_0 und k_{ISC} für das *inter-system-crossing* leicht angeben als

$$\Phi_{fl} = \frac{k_{fl}}{k_{fl} + k_{nr} + k_{ISC}} \quad (2.1)$$

Betrachtet man sich Abbildung 2.2 genauer, so stellt man fest, daß die Übergänge $v' = 0 \leftarrow v'' = 0$ und $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$ nicht zusammenfallen. Die zwischen diesen Banden bestehende Verschiebung wird Stokes-Verschiebung genannt. Sie hat zwei Ursachen: Der in den meisten Fällen dominierende Grund liegt in der Wechselwirkung des fluoreszierenden Moleküls mit seiner Umgebung. Im allgemeinen haben Moleküle im Grundzustand ein Dipolmoment, das von dem des angeregten Zustands in Betrag und Richtung verschieden ist. In Lösung lagern sich nun die (eventuell polaren) Lösungsmittelmoleküle in einer energetisch günstigen Weise um das im elektronischen Grundzustand vorliegende Farbstoffmolekül. Absorbiert dieses nun ein Photon, so ändert sich sein Dipolmoment, und die Umgebung muß auf diese Veränderung reagieren. Die elektronischen Freiheitsgrade richten sich dabei quasi instantan aus, während die Umlagerung der Lösungsmittelmoleküle auf einer temperaturabhängigen längeren Zeitskala stattfindet. Dies führt dazu, daß die Absorption in einen energetisch angehobenen Zustand S_1 erfolgt, der sich in einer energetisch ungünstigen Umgebung befindet. Während der Fluoreszenzlebensdauer von S_1 erfolgt die Relaxation der Umgebung, so daß die Emission aus einem energetisch abgesenkten S_1 in einen nun wiederum angehobenen S_0 erfolgt. Abbildung 2.3 veranschaulicht diese Vorgänge. Diese kurze Betrachtung erklärt, warum das Maximum der Emission in Lösung relativ zum Absorptionsmaximum stets rotverschoben ist. Der Betrag der Rotverschiebung ist nun verständlicherweise eine Funktion der Dielektrizitätskonstante und

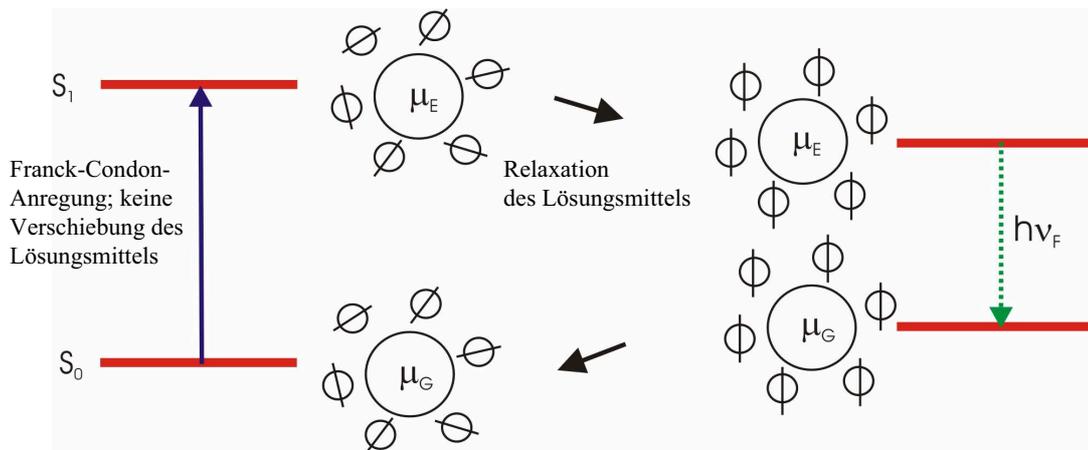


Abbildung 2.3: Anschauliche Erläuterung des Mechanismus der Stokes-Verschiebung in Lösung. Zur Erläuterung siehe Text.

des Brechungsindex des Lösungsmittels. Der Abstand der Maxima in Absorption ν_A und Emission ν_E über der Frequenzskala läßt sich durch die Lippert-Gleichung ausdrücken:

$$\nu_A - \nu_F = \frac{2(\mu_E - \mu_G)^2}{a^3} \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right), \quad (2.2)$$

wobei μ_E bzw. μ_G das Dipolmoment des Farbstoffmoleküls im angeregten bzw. im Grundzustand bezeichnet; a ist der Radius der sphärisch angenommenen Kavität, die das Molekül im Lösungsmittel besetzt, n ist der Brechungsindex und ϵ die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. Da in der Gasphase die Wechselwirkung mit einem Medium wegfällt, kann diese Form der Stokes-Verschiebung nicht auftreten, so daß in der Tat bei vielen Molekülen in der Gasphase keine Verschiebung beobachtet wird. Geht allerdings der Übergang von S_0 und S_1 mit einer Veränderung der Molekülgeometrie einher, so kann doch wieder eine Verschiebung auftreten. In diesem Fall spielt die Veränderung der geometrischen Anordnung der Kerne die Rolle der Umlagerung der Lösungsmittelmoleküle, ansonsten bleibt das Argument identisch. Ein Beispiel für eine in der Gasphase beobachtbare Stokes-Verschiebung liefert das Rhodamin 6G-Kation in Kapitel 6, und quantenchemische Rechnungen bestätigen diesen Befund.

Die hier diskutierten Einflüsse des Lösungsmittels erklären weiterhin, warum man eine Blauverschiebung des Emissionsspektrums erwartet, wenn man das nackte Molekülion in der Gasphase beobachtet, da nämlich weder der angeregte Zustand stabilisiert wird, noch

die Emission in einen energetisch angehobenen Grundzustand erfolgt, wenn man von einer internen Geometrieänderung absieht.

Da man zur Speicherung in der Ionenfalle geladene Teilchen benötigt, kann man mit der in dieser Arbeit vorgestellten Methode auch nur geladene Teilchen spektroskopieren. Liegen die untersuchten Farbstoffe wie die hier vorgestellten Rhodamine allerdings auch in Lösung als Ionen vor – die Rhodamin-Farbstoffe werden als Chlorid-Salze dargestellt – so kann man die Ergebnisse direkt vergleichen.

3 Experimenteller Aufbau

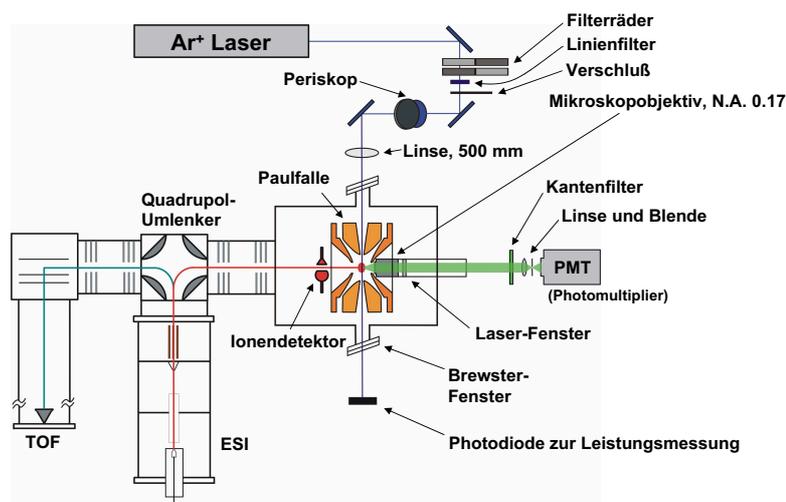


Abbildung 3.1: Schematische Übersicht über die TILIF-Apparatur mit optischem Aufbau zur integralen Zählung der Fluoreszenz mit einem Photomultiplier.

In Abbildung 3.1 ist ein schematischer Überblick über die TILIF (*Trapped Ion Laser Induced Fluorescence*) - Apparatur dargestellt. Die zu untersuchenden Ionen werden in der Elektrospray-Ionenquelle (ESI) in die Gasphase gebracht und können über einen Quadrupolumlenker wahlweise in das Flugzeitmassenspektrometer (TOF: *Time Of Flight mass spectrometer*) oder in die Hauptkammer der Apparatur umgeleitet werden.

Das Flugzeitmassenspektrometer mit seiner im Vergleich zur Paulfalle um Größenordnungen höheren Wiederholrate dient einer raschen Analyse der in der ESI-Quelle erzeugten Ionen sowie einer schnellen Optimierung der Quellenparameter. In der Hauptkammer befindet sich die Paulfalle, in der die Ionen für die Fluoreszenzmessung gespeichert werden. Die massenspektrometrischen Eigenschaften der Falle ermöglichen sowohl die Isolation von Ionen mit bestimmtem Verhältnis von Masse zu Ladung (m/z) als auch den massenselektiven Nachweis aller in der Falle gespeicherten Ionen.

Senkrecht zur Ionenstrahlachse wird der Laserstrahl (488,0 nm-Linie eines Ar⁺-Lasers) mit Hilfe zweier Brewster-Fenster durch die Kammer geführt. Zwei Öffnungen in der Ringelektrode der Paulfalle ermöglichen den Durchgang durch die Falle. Eine außerhalb der Kammer befindliche Linse ($f = 500$ mm) fokussiert den Strahl in die Fallenmitte. Diese Linse ist derart auf zwei Lineartischen montiert, daß der Laserstrahl mit ihrer Hilfe in der Ebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung versetzt werden kann. Gegenüber der Linse ist ebenfalls außerhalb der Kammer eine Photodiode montiert, die die Bestimmung der relativen Schwankung der Laserleistung ermöglicht. Eine absolute Kalibration der Photodiode erfolgt durch einen nicht dauerhaft installierten Detektor.

Der Nachweis der Fluoreszenz-Photonen erfolgt auf der Achse des Ionenstrahls auf der dem Quadrupolumlenker gegenüberliegenden Seite. Ein für Vakuumbedingungen adaptiertes Mikroskopobjektiv sammelt das Licht durch eine Bohrung in der Endkappe der Falle. Der parallele Strahl verläßt die Hauptkammer dahinter durch ein Laserfenster, das die Kammer gleichzeitig gegen Atmosphärendruck abdichtet. Um Streulicht mit der Wellenlänge des Lasers zu unterdrücken, passiert das Licht dann einen Kantenfilter, der bereits bei 490 nm eine Transmission $> 90\%$ aufweist – die Transmissionskurven der in dieser Arbeit verwendeten Filter sind im Anhang A.1 dargestellt. Schließlich wird das Licht durch eine Linse ($f = 100$ mm) auf eine Blende ($d = 1$ mm) oder einen Lichtleiter fokussiert. Hinter der Blende befindet sich die aktive Fläche des Photomultipliers (PMT), der ein integrales Zählen der emittierten Photonen ermöglicht, der Lichtleiter führt zum Spektrographen, um spektral dispergierte Informationen zu erhalten. In Abbildung 3.1 ist der Aufbau mit installiertem Photomultiplier gezeigt, der Aufbau zur Dispersion der Fluoreszenz ist in Abbildung 3.2 dargestellt. In den folgenden Unterkapiteln werden die ESI-Quelle, das Vakuumsystem, die ionenoptischen Elemente, das Flugzeitmassenspektrometer, die Paulfalle und der optische Aufbau im Detail beschrieben.

3.1 Die Elektrospray-Ionenquelle (ESI)

Um große Ionen wie die in dieser Arbeit untersuchten Laserfarbstoffe bzw. die noch größeren Quantenpunkte in die Gasphase zu überführen, bedarf es einer besonders schonenden Methode, wie sie die Elektrospray-Ionisation darstellt. Besonders günstig ist hierbei, daß dieselben Lösungsmittel für den Transfer in die Gasphase Anwendung finden können, die auch in der Nasschemie verwendet werden.

Es sind im wesentlichen drei Prozesse, die in einer ESI-Quelle ablaufen: Das Erzeugen geladener Tröpfchen aus der Lösung, Schrumpfen dieser Tröpfchen durch Verdampfung von Lösungsmittel und Spaltung der Tröpfchen, sowie letztendlich die Erzeugung der

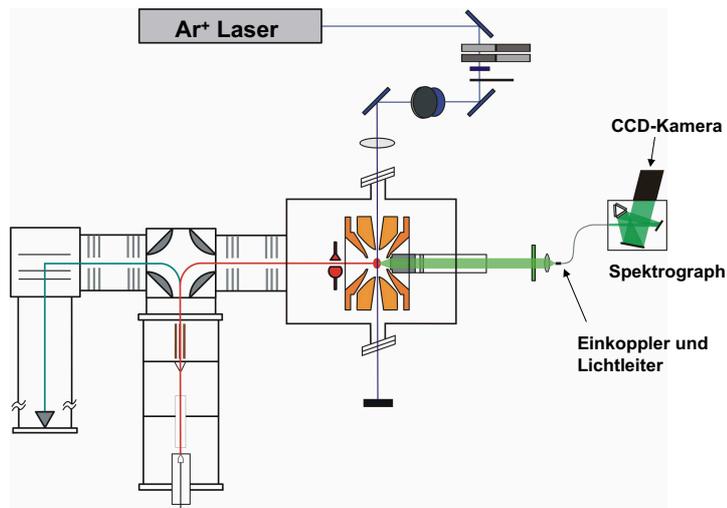


Abbildung 3.2: Schematische Übersicht über die TILIF-Apparatur mit optischem Aufbau zur Dispersion der Fluoreszenz mit Hilfe eines Spektrographen und anschließender Detektion des Spektrums mittels einer CCD-Kamera.

nackten Ionen.

In Abbildung 3.3 ist der Sprayer der ESI-Quelle dargestellt. Die Elektrolytlösung wird über einen Spritzenvorschub (Modell 540060, Fa. TSE) kontinuierlich in die Sprühnadel mit einem Innendurchmesser von 0,1 mm gedrückt. Zwischen der Sprühnadel und der Stahlkapillare ist eine Spannung¹ angelegt, so daß die Ionen gewünschter Polarität sich an die Oberfläche der Lösung begeben, während die Ionen der anderen Polarität nach innen wandern, bis das Feld innerhalb der Lösung durch diese Ladungsumverteilung verschwindet. Die Sprühnadel selbst liegt dabei auf einem Potential von typischerweise 4 kV. Die Destabilisierung der Oberfläche durch den Ladungsüberschuß führt zur Ausbildung eines Taylorkegels, aus dem sich kontinuierlich geladene Tröpfchen lösen. Die Zuleitung von Stickstoff als Sprühgas unterstützt die Ausbildung solcher Tröpfchen durch Vernebelung. Die Stahlkapillare liegt auf einem Potential von beispielsweise 200 V für organische Farbstoffe. In der Kapillare dampft solange weiter Lösungsmittel ab, bis das Rayleighsche Stabilitätslimit

$$q_{\text{Rayleigh}} = 8\pi \sqrt{\epsilon\epsilon_0\gamma R^3} \quad (3.1)$$

erreicht ist. Gleichung 3.1 beschreibt den Punkt, an dem die Oberflächenspannung γ gera-

¹Alle zum Sprühen von Farbstoffen typischerweise verwendeten ESI-Parameter finden sich am Ende dieses Unterkapitels in Tabelle 3.1.

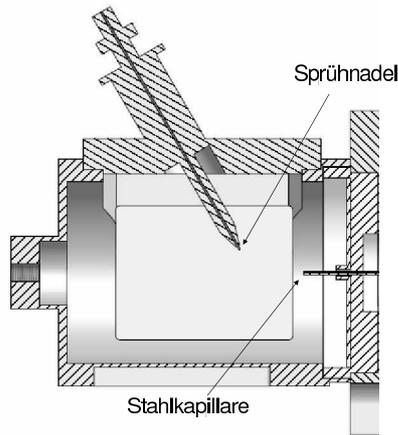


Abbildung 3.3: *Sprayer der ESI-Quelle mit Eingang der Stahlkapillare*

de die Coulomb-Abstoßung der Ladung $q_{Rayleigh}$ im Tröpfchen mit Radius R kompensiert. ϵ ist die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittel und ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums. Wird die Ladungsdichte zu groß, kommt es zur Coulombexplosion des Tröpfchens, wobei kleinere Tröpfchen entstehen. Über die Entstehung freier Ionen in der Gasphase gibt es zwei Theorien, die heute beide diskutiert werden: Für Makromoleküle geht man davon aus, daß sich der oben beschriebene Mechanismus so lange fortsetzt, bis das freie Ion vorliegt [32]. Für kleinere Ionen geht man davon aus, daß diese ab einer Tröpfchengröße von ungefähr 10 nm den Tropfen direkt verlassen können [33]. Letztendlich sind die genauen Vorgänge aber noch ungeklärt.

In Abbildung 3.3 ist zu erkennen, daß die Sprühnadel in einem Winkel von 60° zur Horizontalen montiert ist. Diese Anordnung ermöglicht einen sehr stabilen Sprühstrom bei gleichzeitiger Minimierung der Verschmutzung der Stahlkapillare. Zur Optimierung des Signals kann die Sprühnadel in ihrer Führung bewegt werden, aber auch die gesamte Halterung ist in dieser Richtung stufenlos verstellbar.

Abbildung 3.4 zeigt den gesamten Aufbau der ESI-Quelle und den ersten Teil des Transferbereichs bis vor den Quadrupolumlenker. Hinter der Stahlkapillare ist ein auf einem Potential von ca. 15 V liegender Strahlabschäler (engl. Skimmer) mit einem Innendurchmesser von 2 mm angeordnet. Dahinter befindet sich der 80 mm lange Hexapolzweischpeicher, der einen Innendurchmesser von 3,6 mm besitzt. Der Hexapol dient der Akkumulation von Ionen, die dann als Paket durch den Transferbereich in den Quadrupolumlenker gepulst werden können. Zum Speichern der Ionen wird an die Endkappe des Hexapols ein Potential von 50 V angelegt, das auf Masse gepulst wird, um das Ionenpaket in den Umlenker zu transferieren. Alternativ können die Ionen bei dauerhaft geerdeter Endkappe

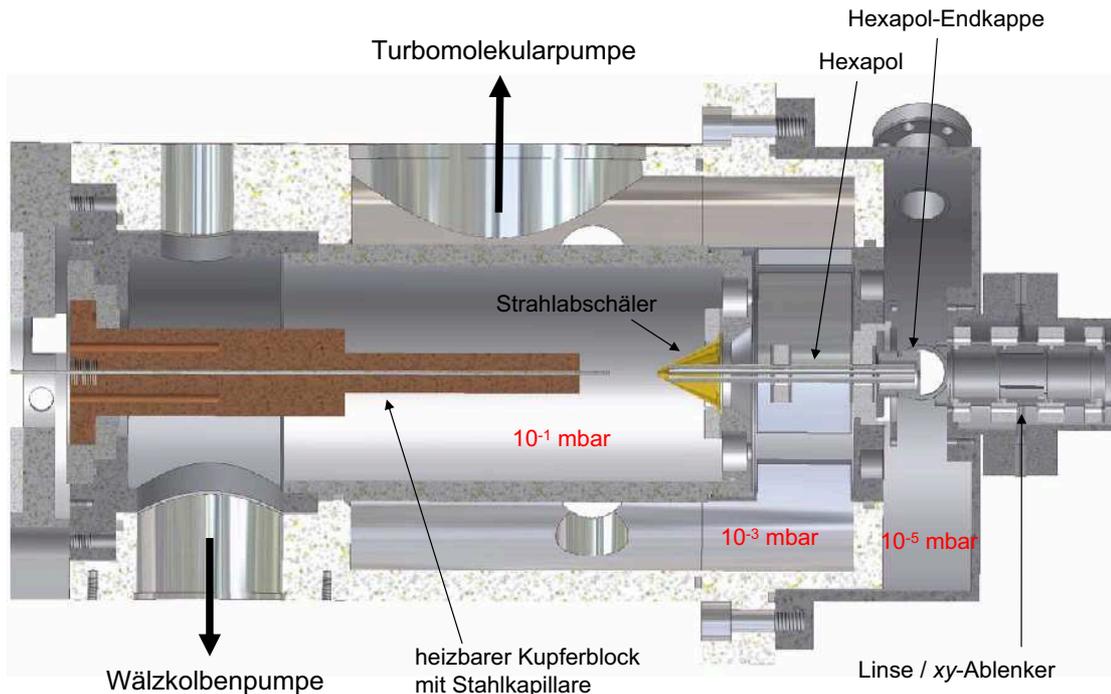


Abbildung 3.4: ESI-Quelle mit Transferbereich. Die Größenordnung des Drucks in den differentiell gepumpten Bereichen ist jeweils angegeben.

auch kontinuierlich durchgelassen werden, in diesem Fall dient der Hexapol ausschließlich der effizienten Ionenführung in die nächste Pumpstufe. Ein gepulster Betrieb ist insbesondere bei Nachweis der Ionen im Flugzeitmassenspektrometer von Vorteil, da so durch eine zeitliche Abstimmung zwischen gepulstem Massenspektrometer und gepulster Quelle eine deutliche Steigerung des Signals erreicht werden kann.

Am Hexapol liegt ein Radiofrequenz-Wechselfeld mit einer Frequenz von 3 MHz an. Durch das um die z -Achse annähernd zylindersymmetrisch rotierende Feld werden die Ionen in der xy -Ebene gefangen. Die Wahl der Feldamplitude ermöglicht eine Vorselektion von Ionen, da bei kleinerer Amplitude nur noch bei gleicher Masse höher geladene Ionen stabile Trajektorien besitzen. Bei den meisten hier vorgestellten Experimenten betrug die RF-Spannung $500 V_{pp}$. Zusätzlich liegt der Hexapol insgesamt auf einem DC-Potential, das typischerweise zu 11 V gewählt wird. Dieses Potential definiert im wesentlichen die kinetische Energie der Ionen.

Tabelle 3.1: Typische Werte für die Parameter der ESI-Quelle zum Sprühen von Rhodamin 6G-Kationen. Zur Erläuterung der Parameter siehe Text.

Element	Potential / V
Sprühnadel	4000
Stahlkapillare	200
Skimmer	15
Hexapol-DC-Offset	11
RF-Amplitude	500
Hexapol-Speicher-Potential	50

3.2 Das Vakuumsystem

Die ESI-Quelle transferiert in der Regel in Lösung bereits vorliegende Ionen in das Hochvakuum (HV). Dies geschieht schrittweise über mehrere Pumpstufen (vgl. Abbildung 3.4). Die erste Pumpstufe wird definiert durch die Eintrittskapillare der Quelle einerseits und den Strahlabschäler andererseits. Sie wird gepumpt von einer Kombination aus Wälzkolbenpumpe (WKP 500 A, Fa. Pfeiffer) und Drehschieberpumpe (DUO 65, Fa. Pfeiffer) und weist im Betrieb einen Druck von typischerweise 10^{-1} mbar auf. Die nächste Pumpstufe mit einem Druck von einigen 10^{-3} mbar wird definiert vom Strahlabschäler auf der Eingangsseite und der Endkappe des Hexapols auf der Ausgangsseite. Sie wird von einer Turbomolekularpumpe (TMP) (Leybold, 360 L/s) gepumpt. Wegen der mit einem Durchmesser von 35 mm relativ kleinen Abgänge der Kammer des Quadrupolumlenkers zu den angrenzenden Kammern stellen sich in diesen verschiedene Drücke ein. So hat die Kammer des Umlenkers, die von einer Turbopumpe (Leybold, 1000 L/s) gepumpt wird, typischerweise einen Druck von 10^{-5} mbar. Im Flugzeitmassenspektrometer, das von einer Turbomolekularpumpe (Leybold, 360 L/s) gepumpt wird, stellt sich im Betrieb ein Druck von 10^{-6} mbar ein. In der Hauptkammer, die ebenfalls von einer Turbomolekularpumpe (Leybold, 1000 L/s) gepumpt wird, variiert der Druck je nach Phase des Experiments. So stellt sich beim Einfang der Ionen in der Paulfalle durch den hierzu notwendigen He-Puls ein Druck von einigen 10^{-4} mbar ein, während in den Pumpphasen 10^{-6} mbar erreicht werden.

3.3 Ionenoptik

Die in der Elektrospray-Quelle erzeugten Ionen werden mit Hilfe von elektrostatischen Elementen wie Linsen, Ablenkern, und einem Quadrupol-Umlenker in die verschiedenen Kammern geführt. Diese elektrostatischen Elemente werden von programmierbaren Spannungsquellen (Modell HAR12, Fa. Hivolt) mit Spannung beaufschlagt, wobei die einzelnen Hivolt-Module eine Eingangsspannung von -10 bis +10 V in eine Ausgangsspannung von -500 bis +500 V transformieren. Die Niederspannungen werden von zwei Karten PCI-6703 der Fa. National Instruments bereitgestellt, die jeweils über 16 analoge Niederspannungsausgänge verfügen. Diese Karten werden wiederum direkt von einer auf LabVIEW (Fa. National Instruments) basierenden, in unserer Gruppe entwickelten und an das Experiment adaptierten Software (ITO-mx1) angesprochen, so daß der Experimentator lediglich die Zielspannung am jeweiligen elektrostatischen Element vorgeben muß. Diese Spannungen betragen in der Regel einige 10 V. Alle ionenoptischen Elemente können innerhalb des Programmes durch einen genetischen Algorithmus [34] automatisiert optimiert werden, wobei der Experimentator wählen kann, ob er das Flugzeitmassenspektrometer, die Paulfalle oder eine Faraday-Platte mit angeschlossenem Elektrometer zur Bestimmung der Signalintensität verwenden möchte.

3.3.1 Elektrostatische Linsen und xy -Ablenker

Die elektrostatischen Linsen und Ablenker sind sämtlich nach dem Prinzip der Einzellinse konstruiert. Es kommt hierbei im Vergleich zu den in der in diesem Arbeitskreis entwickelten TIED-Apparatur ([35, 36]) verwendeten Linsen eine verkleinerte Form zur Anwendung, während die Ablenker eine Weiterentwicklung darstellen, indem sie nicht mehr aus vier, sondern nur noch aus drei Röhrenelementen bestehen.

Wie in Abbildung 3.5 zu sehen, bestehen die Einzellinsen aus drei geschlossenen Röhrenelementen, die hintereinander durch Isolatoren aus Polyetheretherketon (PEEK) getrennt aufgebaut sind. Die äußeren Elemente sind geerdet, während das mittlere Element dergestalt mit Spannung beaufschlagt wird, daß die Konstruktion als Beschleunigungslinse für die gewünschte Ionenladung wirkt (d. h. ungleichnamig). Die Röhrenelemente sind dabei so mit ineinandergreifenden Kanten versehen, daß sie einander und den Isolator überlappen, um eine Aufladung der Oberfläche des Isolatormaterials durch geladene Teilchen zu verhindern.

Im Fall der Ablenker ist das mittlere Röhrenelement entlang zweier Ebenen geteilt, so daß es in vier Teilelemente zerfällt, die einzeln mit Spannung beaufschlagt werden können (vgl. ebenfalls Abbildung 3.5). Diese vier Teilelemente überlappen sich ebenfalls derart,

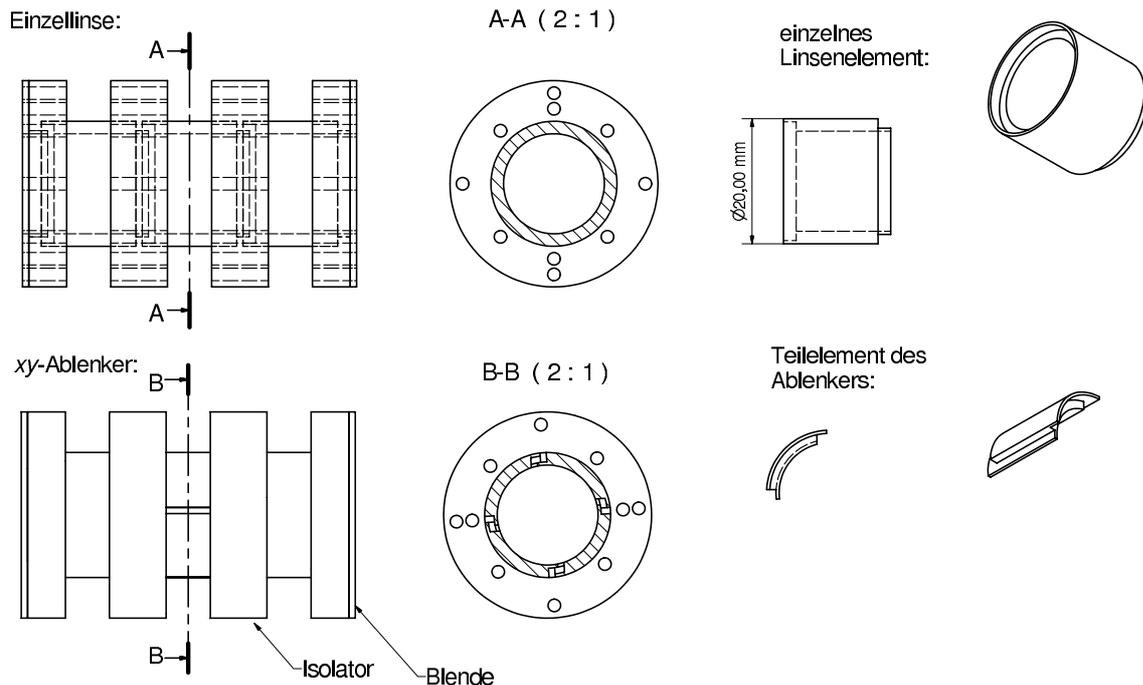


Abbildung 3.5: Einzellinse und xy -Ablenker. Gezeigt sind je eine Ansicht senkrecht zur Ionenstrahlrichtung, eine Schnittansicht in Strahlrichtung, sowie einzelne Teilelemente.

daß keine Aufladung der Isolatorfläche möglich ist. Es kann dabei in der Steuerungssoftware ein gemeinsamer Offset gewählt werden, von dem aus die Differenzspannungen der einzelnen Teilelemente berechnet werden. Auf diese Weise wirkt ein Ablenker zugleich auch als Einzellinse.

3.3.2 Der Quadrupol-Umlenker

Der Quadrupol-Umlenker ermöglicht zum einen die Speisung des Flugzeitmassenspektrometers und der Hauptkammer durch dieselbe Ionenquelle und sorgt zum anderen dafür, daß neutrale Teilchen, die aus der Quelle kommen, nicht in die angrenzenden Kammern des Experiments gelangen. Dieser Umlenker ist ein exakter Nachbau des Quadrupol-Umlenkers der in dieser Arbeitsgruppe entwickelten TIED-Apparatur. Abbildung 3.6 zeigt schematisch die Konstruktion und Funktion des Umlenkers. Vier hyperbolisch geformte Elektroden sind derart zueinander angeordnet, daß bei Beaufschlagung zweier gegenüberliegender Elektroden mit gleichem Potential, sowie der verbleibenden beiden Elektroden mit vom Betrag her gleichem aber bzgl. des Vorzeichens dem am anderen Elektrodenpaar entgegengesetzten Potential, sich ein ideales, zweidimensionales quadrupolares Feld ergibt, in dem der Ionenstrahl je nach kinetischer Energie um einen bestimmten Winkel abgelenkt

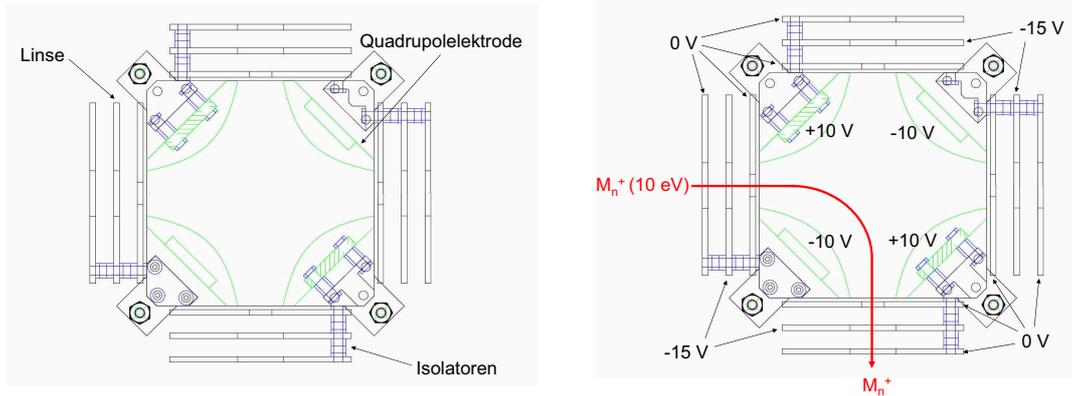


Abbildung 3.6: Aufbau und Funktion des Quadrupol-Umlenkers. Dargestellt sind die Quadrupol-Elektroden sowie die elektrostatischen Linsen. Zur Illustration der Aufhängung sind die zur Montage notwendigen Keramik-Isolatoren an einigen Stellen eingefügt.

wird. Man wählt nun das Potential so, daß Ionen, die die Elektrospray-Ionenquelle mit einer bestimmten kinetischen Energie verlassen, um 90° in die gewünschte Richtung umgelenkt werden. Der Umlenker stellt also einen Energieselektor dar, wobei das angelegte Potential in V gerade der kinetischen Energie eines um 90° umgelenkten einfach geladenen Ions in eV entspricht. Bei hinreichend schmaler Energieverteilung der Ionen und vernachlässigbar kleiner Ausdehnung des Ionenstrahls im Vergleich zur Höhe des Umlenkers erreicht man eine Transmission nahe 1 [37]. Vor allen vier Öffnungen des Umlenkers sind Einzellinsen in Form langer dünner Edelstahlplatten mit länglichen Aussparungen aufgebaut. Die an diese Linsen angelegten Potentiale sind typischerweise um einen Faktor 1,5 größer als das am Umlenker anliegende Potential.

3.4 Das Flugzeitmassenspektrometer

Da die Paulfalle als Massenspektrometer nur über einen Duty Cycle von ca. 7% und insbesondere auch über eine geringe Arbeitsfrequenz (0.08 Hz) verfügt, wurde zur Optimierung der Ionenquelle und zur schnellen Analyse von zu untersuchenden Proben ein Flugzeitmassenspektrometer (TOF – engl. *time of flight*) in die Apparatur integriert. Das TOF hat darüberhinaus den Vorteil einer höheren Massenauflösung als sie in der Paulfalle erzielt werden kann.

3.4.1 Das Prinzip der Flugzeitmassenspektroskopie

Ziel massenspektroskopischer Methoden ist die Bestimmung des Verhältnisses von Masse zu Ladung über eine möglichst exakt messbare physikalische Größe. Im Fall der Flugzeitmassenspektroskopie (TOF-MS) ist dies die Zeit, die ein Ion benötigt, um mit Hilfe einer definierten Beschleunigung von einem Startpunkt aus zum Detektor zu gelangen. Um diese Zeit messen zu können, wird zu einem Zeitpunkt t_0 allen an einem Startort $x = 0$ befindlichen Ionen mit Ladung ze durch kurzzeitiges Anlegen einer Hochspannung U über eine Beschleunigungsstrecke s die gleiche kinetische Energie mitgeteilt:

$$E_{kin} = ze \int_0^{s_A} \frac{U}{s} dx = zeEs_A \quad (3.2)$$

mit dem elektrischen Feld $E = U/s$ und der Elementarladung e . Durch Integration der Bewegungsgleichung ergibt sich für die Zeit, die die Ionen zur Durchquerung der Beschleunigungsregion benötigen

$$t_{s_A} = \sqrt{\frac{2s_A m}{zeE}} \quad (3.3)$$

mit der Ionenmasse m . Es folgt dann eine feldfreie Driftstrecke der Länge d , zu deren Durchlaufen bis zum Detektor die Ionen die Zeit

$$t_D = d \sqrt{\frac{m}{2zeEs_A}} \quad (3.4)$$

benötigen. Die Gesamtflugzeit ergibt sich als Summe der beiden Zeiten t_{s_A} und t_D . Insbesondere ist die Gesamtflugzeit t_F proportional zur Wurzel des Verhältnisses von Masse zu Ladung:

$$t_F \propto \sqrt{\frac{m}{z}} . \quad (3.5)$$

Zu einer Reduzierung der Auflösung des Flugzeitspektrometers führt zum einen, daß die in der Abzugsregion des Spektrometers befindlichen Ionen eine Geschwindigkeitsverteilung in Richtung des Flugrohres haben. Dieser Effekt kann minimiert werden, indem die Flugstrecke im TOF senkrecht zu der Achse gewählt wird, auf der die Ionen in die Abzugsregion eintreten. Weiterhin wird die Beschleunigungsspannung so gewählt, daß die hierdurch erreichte Driftgeschwindigkeit der Ionen groß ist im Vergleich zur mittleren Geschwindigkeit in Flugrichtung des TOF vor der Beschleunigung.

Zum Anderen besitzen die Ionen eine Verteilung bezüglich ihres Startorts. Dies führt zu unterschiedlicher Beschleunigung je nach Länge der in der Abzugsregion durchlaufenen Strecke. Um diese Startortverbreiterung zu reduzieren, führten Wiley und McLaren [38]

eine zweistufige Beschleunigungsstrecke ein, die es erlaubt, den Punkt, an dem zu einem gegebenen Zeitpunkt die Ionen mit bestimmtem Verhältnis m/z unabhängig von ihrem Startort aufeinandertreffen (sog. Ortsfokus), durch Variation des Verhältnisses der Beschleunigungsspannungen zu verschieben. Mit Vorteil werden die Spannungen so gewählt, daß dieser Punkt auf dem Detektor zu ruhen kommt. Generell ergibt sich für die Lage des Ortsfokus:

$$s_F = 2s_A K^{3/2} \left(1 - \frac{s_B}{s_A} \frac{1}{K + \sqrt{K}} \right) \quad (3.6)$$

mit den Längen s_A und s_B der beiden durchlaufenen Beschleunigungsstrecken und dem Parameter

$$K = 1 + \frac{s_B}{s_A} \frac{E_B}{E_A} , \quad (3.7)$$

der sich aus den erwähnten Längen und den zugehörigen elektrischen Feldern E_{B1} und E_{B2} berechnet. Abbildung 3.7 zeigt schematisch den Unterschied zwischen einem einstufigen und einem zweistufigen Aufbau der Beschleunigungsregion.

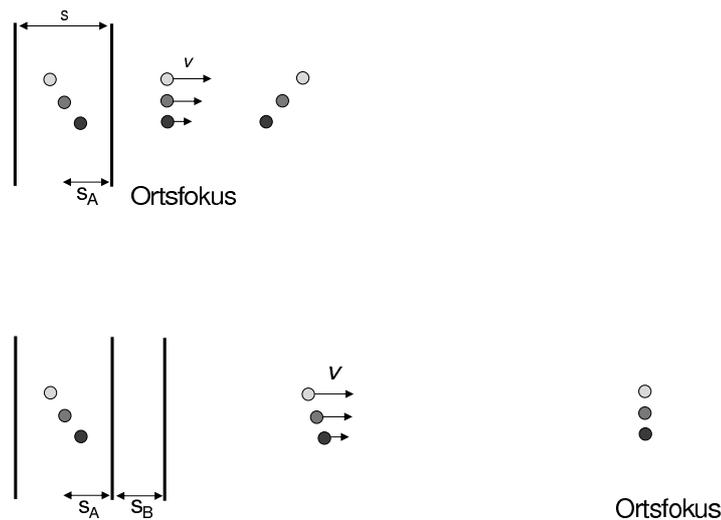


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung des Unterschieds eines einstufigen Aufbaus der Beschleunigungsregion des TOF zu einem Wiley-McLaren-Aufbau. In letzterem kann durch die Wahl der Beschleunigungsspannungen der Ortsfokus auf den Detektor verschoben werden.

3.4.2 Experimenteller Aufbau des Flugzeitmassenspektrometers

Das Flugzeitmassenspektrometer besteht aus der Abzugsregion, in der die Ionen senkrecht zu ihrer Eintrittsrichtung beschleunigt werden, einer Ionenoptik aus einem xy -Ablenker

und einer Linse, die sich bereits in der ansonsten feldfreien Driftstrecke von 1,1 m befindet, und dem Detektor. Die Ionenoptik dient dazu, den Ionenstrahl räumlich auf den Detektor zu fokussieren. Die Auflösung des Spektrometers ist definiert als

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{t_F}{2\Delta t_F} , \quad (3.8)$$

wobei m die gemessene Ionenmasse eines einfach geladenen Ions, Δm die volle Halbwertsbreite des Massenpeaks, t_F die Flugzeit desselben Ions und Δt_F die volle Halbwertsbreite des zugehörigen Peaks über der Flugzeitachse ist. Die Auflösung des hier verwendeten Flugzeitmassenspektrometers beträgt nach sorgfältiger Optimierung ungefähr 300. Abbildung 3.8 zeigt eine isometrische Schnittansicht des Spektrometers.

Die Abzugsregion

Vom Quadrupol-Umlenker werden die Ionen durch eine elektrostatische Linse und einen Ablenker in die Abzugsregion des Flugzeitmassenspektrometers geführt. Die in Abbildung 3.8 mit E1 bis E5 gekennzeichneten Elektroden sind kreisförmig ($\varnothing 82$ mm) und haben einen langlochförmigen Ausschnitt ($\varnothing 35$ mm, Länge 20 mm), durch die die Ionen die Elektroden in Flugrichtung passieren können. Zusätzlich ist bei den Elektroden E2 und E3 dieser Ausschnitt über die zum Umlenker zeigende Seite der Elektrode hinaus verlängert, so daß eine Öffnung entsteht, die die Transmission der Ionen vom Quadrupol-Umlenker in die Abzugsregion vergrößert. Der Abstand zwischen je zwei Elektroden beträgt 7 mm für E1 bis E4, der Abstand zwischen den Elektroden E5 und E4 beträgt 10 mm. Um die Homogenität des Abzugsfeldes zu erhöhen, sind die Elektroden E1, E4 und E5 mit einem feinen Ni-Netz bespannt (Fa. Precision Eforming, 88,6 % Transmission).

Zum Zeitpunkt des Eintritts eines Ionenpakets in die Abzugsregion ist diese feldfrei geschaltet (d. h. die Elektroden E1 bis E5 sind geerdet). Die Zeitgebung zwischen dem Aufpulsen des Hexapol-Speichers der Elektrospray-Quelle und dem Beschleunigungspuls im TOF ist auf maximales Signal optimiert, so daß letzterer immer dann erfolgt, wenn ein Ionenpaket den optimalen Startpunkt in der Abzugsregion erreicht hat. Man kann auf diese Weise eine deutliche Erhöhung des Signalniveaus relativ zu einer kontinuierlich arbeitenden ESI-Quelle erreichen, da zwischen zwei Beschleunigungspulsen keine Ionen verlorengehen und somit auch die Zahl der Ionen, die pro Puls den Detektor erreichen, erhöht ist. Während eines Abzugspulses wird die Elektrode E1 auf 5 kV gelegt, Elektrode E4 erhält ein Potential von 3,25 kV und Elektrode E5 bleibt geerdet. Die Elektroden E2 und E3 sind über einen Spannungsteiler so kontaktiert, daß sich ein linearer Spannungsabfall von Elektrode E1 zu Elektrode E4 ergibt. Die Hochspannungen werden von

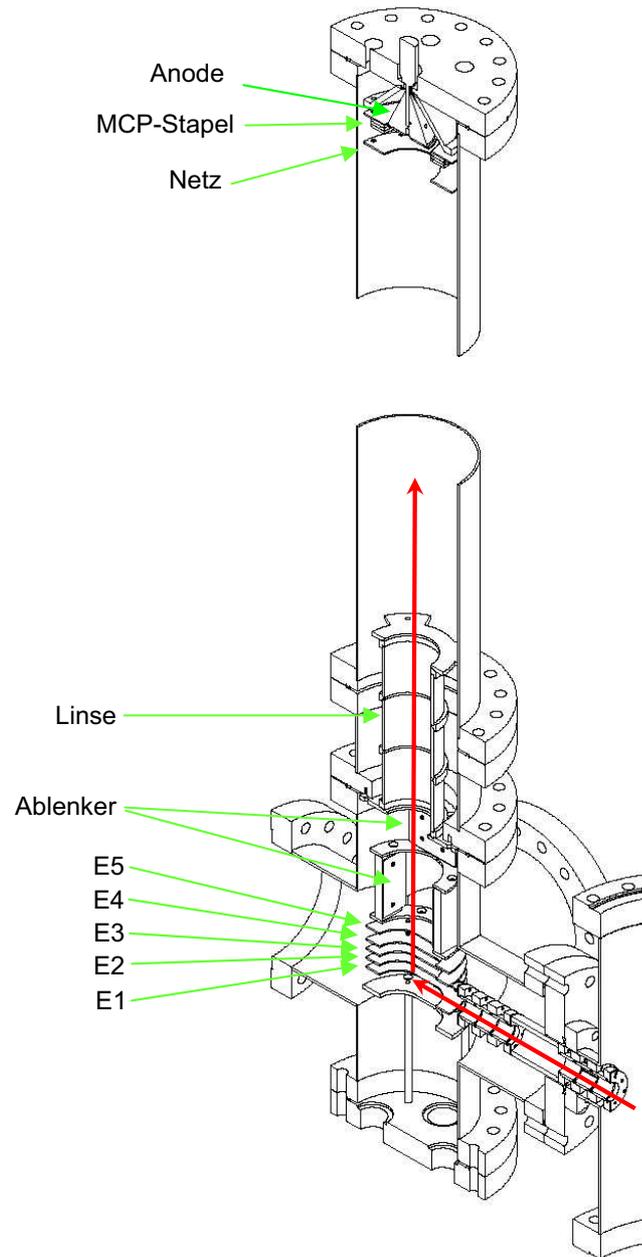


Abbildung 3.8: Schnittansicht des Flugzeitmassenspektrometers mit Abzugsregion, Flugrohr und Detektor. Das Flugrohr ist verkürzt dargestellt. Die Flugbahn der Ionen ist mit roten Pfeilen gekennzeichnet.

Spannungsquellen (Modell PS350, Fa. SRS) bereitgestellt und mit Hilfe zweier Gegentaktschalter (GHTS 60, Fa. Behlke) auf die Elektroden gelegt. Das TOF wird mit einer Wiederholrate von 300 Hz betrieben, wobei ein Abzugspuls eine zeitliche Länge von 1 ms hat. Die Zeitgebung erfolgt durch einen Verzögerungsgenerator (Modell 555, Fa. BNC).

Um die Ionen auf den Detektor zu lenken und zu fokussieren, wird zum einen ihre Geschwindigkeitskomponente in Richtung der Verbindungslinie zwischen TOF und Quadrupol-Umlenker (x -Richtung) durch Anlegen einer Spannung ($\Delta x = 200 \text{ V}$) an den Ablenker kompensiert, zum anderen wird die mittlere Elektrode der Linse im Flugrohr auf ein Potential von 3 kV gelegt. Es stellt sich heraus, daß eine Korrektur der Ionen trajektorie in y -Richtung nicht erforderlich ist. Die Spannungen an Ablenker und Linse werden nicht gepulst, sondern liegen dauerhaft an.

Der MCP-Detektor

Die Flugzeit der Ionen wird durch einen Vielkanalzähler in Form einer PC-Einschubkarte (Modell 7888, Fa. FAST Comtech) gemessen, der seinen Startpuls vom Zeitgeber des TOF erhält. Die Stopp-Pulse werden von einem MCP-Detektor generiert, der im folgenden näher beschrieben wird. Das vom Detektor erzeugte Signal wird dabei von einem Vorverstärker (Modell 6954, Fa. Phillips Scientific) verstärkt, bevor es vom Vielkanalzähler registriert wird.

Der MCP-Detektor besteht im wesentlichen aus zwei in Zickzack-Konfiguration übereinander angeordneten Mikrokanalplatten (MCPs) (Kanal- \varnothing 10 μm , Neigungswinkel 8° , 700 Kanäle / mm^2 , Fa. Burle), über denen jeweils ein Drittel der angelegten Maximalspannung abfällt. Dazu wird die Front der in Flugrichtung ersten MCP beispielsweise auf -1,8 kV gelegt, die Rückseite der ersten sowie die Front der zweiten MCP liegen auf -1,2 kV, und die Rückseite der zweiten MCP hat ein Potential von -600 kV. Die Anode, von der das Signal abgenommen wird, liegt auf Masse. Um den Detektor zur feldfreien Flugstrecke hin abzuschirmen, ist ein geerdetes Netz vor der ersten MCP aufgespannt. Treffen Ionen auf die Stirnseite der ersten MCP, so werden aus der Oberfläche Elektronen herausgeschlagen, die sich entlang des elektrischen Feldes in die Kanäle hineinbewegen. Dabei kollidieren sie mehrfach mit den Kanalwänden und schlagen so weitere Sekundärelektronen aus dem Material heraus. Man kann für eine einzelne MCP von einem Verstärkungsfaktor 10^6 ausgehen. Die zweite MCP potenziert die Verstärkung entsprechend. Der auf die Anode treffende Elektronenschauer wird als meßbarer Puls detektiert und der Ankunftszeit eines Ions zugeordnet. Abbildung 3.9 zeigt ein typisches Massenspektrum von einfach geladenen

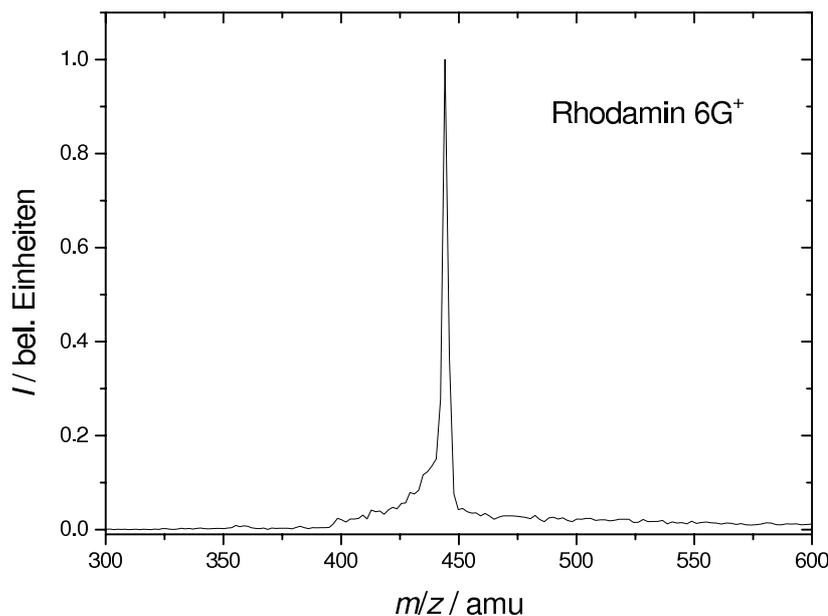


Abbildung 3.9: Typisches Flugzeitmassenspektrum von Rhodamin 6G⁺, als Kation aus 10⁻⁵ M methanolischer Lösung von R6G (99% Farbstoffgehalt, Fa. Sigma-Aldrich) gesprüht. Summenformel: C₂₈H₃₁N₂O₃⁺; Molekulargewicht: 444 amu. Strukturformel s. Kapitel 5.

Rhodamin 6G-Kationen².

3.5 Die Hauptkammer

Gegenüber des Flugzeitmassenspektrometers liegt die Hauptkammer, in die die Ionen durch Umpolen des Quadrupol-Umlenkens über eine weitere elektrostatische Linse und einen Ablenker geführt werden können. Sie enthält den Ionendetektor, bestehend aus Dynode und Channeltron, die Einsammeloptik für die Fluoreszenzmessungen und die Paulfalle, die zur Speicherung, Massenselektion, der eventuellen Anlagerung von Molekülen oder Durchführung ähnlicher Reaktionen, der Untersuchung der Fluoreszenz und zum anschließenden massenspektrometrischen Nachweis der Ionen dient. Alle genannten Elemente mit Ausnahme der Einsammeloptik sind auf einem Dreistabsystem montiert, das dem Aufbau gleichzeitig Stabilität und Flexibilität verleiht. Eine Übersicht ist in Abbildung 3.10 dargestellt.

²Die Verbreiterung des Peaks zu kleineren Massen hin wird durch in der ESI-Quelle gebildete Fragmentationen erzeugt. Zu der Art dieser Fragmente vergleiche das hochaufgelöste Massenspektrum im Anhang A.2. Für die Fluoreszenzmessungen konnten alle unerwünschten Massen durch SWIFT (s. u.) aus der Falle entfernt werden.

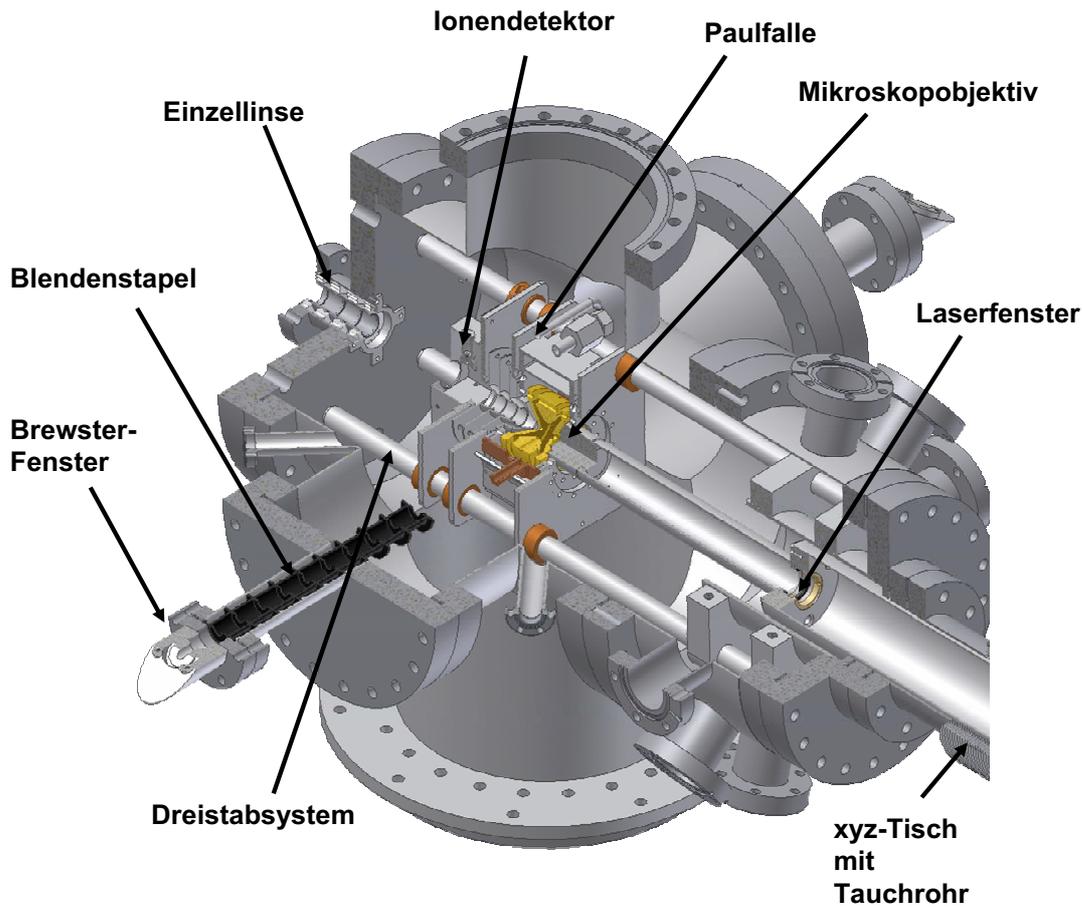


Abbildung 3.10: Dreiviertelschnittansicht der Hauptkammer. Zu sehen sind elektrostatische Linse am Eingang der Kammer, der Ionendetektor, die Paulfalle, Brewsterfenster samt Blendenstapel zur Ein- und Auskopplung des Laserstrahls sowie die Einsammeloptik für die Fluoreszenzmessung.

3.5.1 Die Paulfalle

Theorie der Paulfalle

Potentiale müssen bei Abwesenheit von Ladungen der Laplace-Gleichung in der Form

$$\Delta\phi = 0 \tag{3.9}$$

gehörchen. Man erkennt leicht, daß ein Potential unter dieser Bedingung kein lokales Minimum besitzen kann. Das bedeutet, daß eine Einschränkung geladener Teilchen auf ein Raumgebiet mit Hilfe rein elektrostatischer Felder unmöglich ist. Um also Ionenfallen

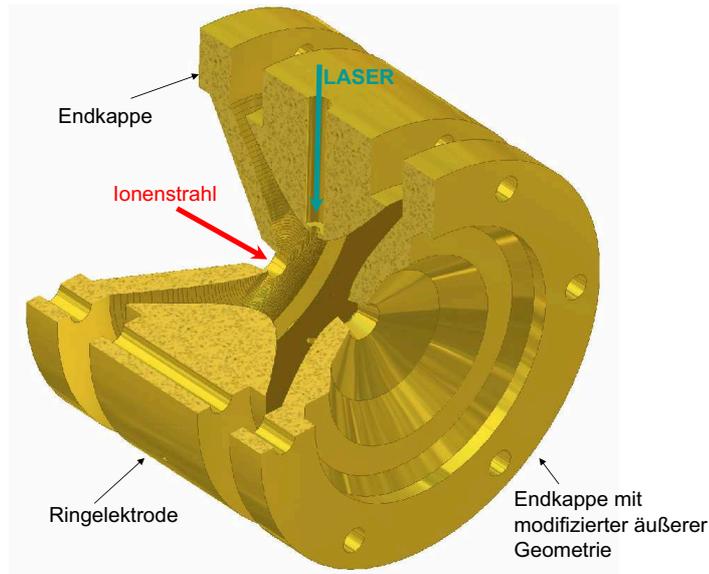


Abbildung 3.11: Dreiviertelschnittansicht der Paulfalle. Die Falle ist 90° um ihre Symmetrieachse rotiert dargestellt, um einen besseren Einblick in die Strahlführung des Lasers zu gewähren. Man erkennt gut die an der Außenseite geometrisch modifizierte Endkappe, die das Mikroskopobjektiv zur Fluoreszenzmessung aufnimmt.

verwirklichen zu können, muß man auf Magnetfelder (vgl. Penningfalle) oder elektrodynamische Felder zurückgreifen. Die elektrodynamische Quadrupol-Ionenfalle (Paulfalle) besteht aus drei Elektroden, einer Ringelektrode und zwei Endkappen, die hyperbolische Oberflächen aufweisen. Ihre Größe wird beschrieben durch zwei charakteristische Parameter r_0 und z_0 , wobei r_0 den inneren Radius der Ringelektrode und $2z_0$ den kürzesten Abstand der Endkappen voneinander beschreibt. Abbildung 3.11 zeigt einen Schnitt durch die in der hier beschriebenen Apparatur verwendeten Falle, auf dem die drei Elektroden zu erkennen sind. Die Oberflächen der Elektroden sind Isopotentialflächen eines idealen quadrupolaren Feldes, wenn man r_0 und z_0 so wählt, daß die Beziehung

$$r_0^2 = 2z_0^2 \quad (3.10)$$

gilt. Erdet man unter diesen Bedingungen die Endkappen und legt an die Ringelektrode ein radiofrequentes Wechselfeld der Form

$$V(t) = U_0 + V_0 \cos(\Omega t) \quad (3.11)$$

an, so erhält man im Inneren der Falle ein rein quadrupolares dreidimensionales Potential, das in Zylinderkoordinaten angeschrieben werden kann:

$$\phi(r, z; t) = \left(\frac{1}{2} + \frac{r^2 - 2z^2}{2r_0^2} \right) (U_0 + V_0 \cos(\Omega t)) \quad (3.12)$$

Mit Hilfe dieses Potentials und des Aktionsprinzips lassen sich nun die Bewegungsgleichungen für ein Ion der Masse m und Ladung $Q = ze$ aufstellen³:

$$\vec{F} = m\vec{a} = -Q\vec{\nabla}\phi(r, z; t) , \quad (3.13)$$

die folgende für beide Richtungen identische Form annehmen, wenn man $u = r, z$ setzt und die dimensionslose Zeit

$$\xi = \frac{\Omega t}{2} \quad (3.14)$$

einführt:

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} + (a_u - 2q_u \cos(2\xi)) u = 0 . \quad (3.15)$$

Dabei sind die beiden Parameter a_u und q_u gegeben durch

$$a_z = -2a_r = -\frac{16QU_0}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2} \quad (3.16)$$

$$q_z = -2q_r = \frac{8QV_0}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2} . \quad (3.17)$$

Der Parameter a_u hängt also im wesentlichen vom elektrostatischen Potential der Ringelektrode ab, während der Parameter q_u von der Amplitude des an dieselbe angelegten Wechselfeldes bestimmt wird.

Gleichung 3.15 ist von der Form einer Mathieschen Differentialgleichung [39], daher sind die Lösungen bekannt [40]:

$$u(t) = A_u \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n,u} \cos((2n + \beta_u)\xi) + B_u \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n,u} \sin((2n + \beta_u)\xi) . \quad (3.18)$$

Die Koeffizienten $C_{2n,u}$ geben die Amplituden der erlaubten Moden an und fallen für große Beträge von n rasch ab. Der Parameter β_u kann aus den Parametern a_u und q_u iterativ

³Um Verwechslungen zwischen der Dimension z und der Ladungszahl z zu vermeiden, wird im folgenden für die Ladung eines Ions $Q = ze$ verwendet.

gewonnen werden durch

$$\beta_u^2 = a_u + \frac{q_u^2}{(\beta_u + 2)^2 - a_u - \frac{q_u^2}{(\beta_u + 4)^2 - a_u - \frac{q_u^2}{(\beta_u + 6)^2 - a_u - \dots}}} + \frac{q_u^2}{(\beta_u - 2)^2 - a_u - \frac{q_u^2}{(\beta_u - 4)^2 - a_u - \frac{q_u^2}{(\beta_u - 6)^2 - a_u - \dots}} . \quad (3.19)$$

Er bestimmt die Kreisfrequenzen n -ter Ordnung in der Richtung u gemäß

$$\omega_{u,n} = \text{sgn}(n) \left(n + \frac{1}{2}\beta_u \right) \Omega . \quad (3.20)$$

In nullter Ordnung ($n = 0$) stellt die Trajektorie eines Ions in der Falle eine Lissajous-Kurve dar, die aus einer Überlagerung der beiden fundamentalen Bewegungen in r - und z -Richtung mit den Kreisfrequenzen

$$\omega_{u,0} = \frac{1}{2}\beta_u \Omega \quad (3.21)$$

resultiert und selbst von einer getriebenen Mikrobewegung mit der Kreisfrequenz des Wechselfeldes Ω überlagert ist. Für Werte von $q_z \leq 0,4$ kann das Potential in der Falle in guter Näherung durch ein statisches Pseudopotential beschrieben werden (sog. adiabatische Näherung nach Major und Dehmelt [41]). Für β_u ergibt sich dann der relativ einfache Ausdruck:

$$\beta_u \approx \sqrt{\left(a_u + \frac{1}{2}q_u^2 \right)} . \quad (3.22)$$

Damit hat man für ω_z in nullter Ordnung:

$$\omega_{z,0}^2 \approx \frac{1}{4} \left(a_z + \frac{1}{2}q_z^2 \right) \Omega^2 . \quad (3.23)$$

Betreibt man, wie in der vorliegenden Arbeit ausschließlich geschehen, die Paulfalle stets mit einem um Null symmetrischen Wechselfeld ($U_0 = 0$), so ergibt sich wegen $a_z = 0$

$$\omega_{z,0} \approx \frac{q_z \Omega}{2\sqrt{2}} = \frac{2\sqrt{2}QV_0}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega} . \quad (3.24)$$

Betrachtet man die Lösungen 3.18 der Mathieu-Gleichung genauer, so wird klar, daß nur bestimmte Lösungen auf das Raumgebiet innerhalb der Falle beschränkt bleiben und in diesem Sinne stabil sind. Dieser stabile Bereich kann in ein Diagramm eingetragen

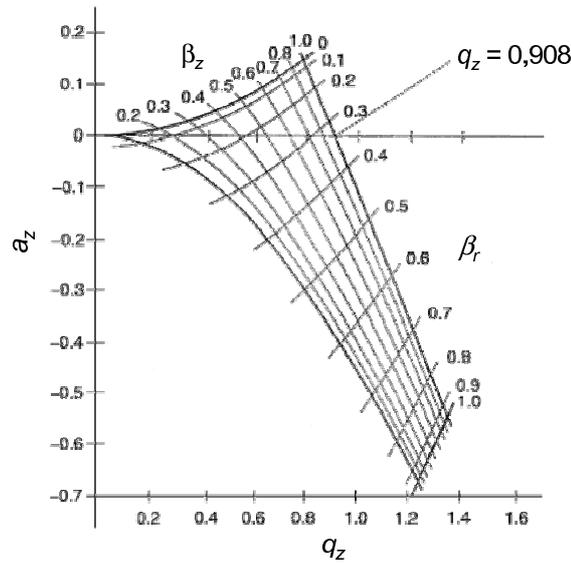


Abbildung 3.12: Stabilitätsdiagramm der Paulfalle. Ionen, für die die Parameter a_z und q_z innerhalb des schwarz umrandeten Bereichs liegen, besitzen in der Falle stabile Trajektorien und werden folglich gespeichert. Alle anderen Ionen besitzen instabile Trajektorien und kollidieren entweder mit den Fallenwänden oder verlassen die Falle.

werden, auf dessen Achsen die Parameter a_z und q_z aufgetragen sind. Ein solches Stabilitätsdiagramm ist in Abbildung 3.12 dargestellt. Der stabile Bereich wird begrenzt von den Iso- β -Linien $\beta_{r,z} = 0$ und $\beta_{r,z} = 1$. Man beachte, daß im vorliegenden Fall der Parameter a_z dauerhaft zu Null gewählt wird, so daß man sich stets auf der q_z -Achse bewegt. Die Trajektorien der Ionen werden am Schnittpunkt der Iso- β -Linie $\beta_z = 1$ mit der q_z -Achse bei einem Wert von $q_z = 0,908$ instabil.

Ein ideales quadrupolares Feld erreicht man nur für den Fall unendlich ausgedehnter, ideal hyperbolisch geformter Elektroden. Die begrenzte Ausdehnung der Elektroden, die experimentell erforderlichen Bohrungen durch die Elektrodenoberflächen sowie deren Abweichungen von der idealen Form führen zu einem Anteil höherer Multipole in der Entwicklung des tatsächlichen Feldes. Die Auswirkungen dieser höheren Multipolterme auf die Trajektorien können als Obertöne (nichtlineare Resonanzen) beschrieben werden, die bei Frequenzen ω auftreten, die aus Gleichung 3.21 durch Einsetzen der passenden Werte

für β errechnet werden können. Man erhält für den Hexapolanteil die Bedingungen:

$$3\beta_z = 2 \quad (3.25)$$

$$2\beta_r + \beta_z = 2, \quad (3.26)$$

und für den Oktupolanteil:

$$4\beta_r = 2 \quad (3.27)$$

$$4\beta_z = 2 \quad (3.28)$$

$$2\beta_r + 2\beta_z = 2. \quad (3.29)$$

Bringt man ein Teilchen in der Falle auf eine entsprechende Iso- β -Linie, so kann es aufgrund der nichtlinearen Resonanz Energie aus dem radiofrequenten Wechselfeld aufnehmen, wodurch seine Trajektorie instabil wird.

Die Existenz solcher höheren Multipolanteile im elektromagnetischen Wechselfeld beeinträchtigt die massenspektrometrischen Eigenschaften der Paulfalle, weshalb es wünschenswert ist, sie nach Möglichkeit zu reduzieren. Paradoxerweise kann dies dadurch erreicht werden, daß man gezielt Abweichungen an der idealen Geometrie der Falle vornimmt, nämlich so, daß Beiträge von Multipolmomenten entstehen, die die unerwünscht auftretenden Komponenten gerade kompensieren. Es sind diesbezüglich verschiedene Vorschläge gemacht worden [40]. Zum Beispiel kann der Abstand der Endkappen von der Fallenmitte von seinem Idealwert z_0 um 10,6% erhöht werden [42], wie es auch im hier beschriebenen Aufbau praktiziert wurde, oder man vergrößert den Winkel, den die Asymptoten der Hyperbeln mit der Ebene senkrecht zur Symmetrieachse der Falle einschließen, von $\tan \alpha = 1/\sqrt{2}$ auf $\tan \alpha = 1/\sqrt{1,9}$ [43].

Speicherung von Ionen

Die in der Elektrospray-Ionenquelle erzeugten Ionen werden über elektrostatische Elemente bis in die Paulfalle geführt. Sie können durch eine Öffnung in der Endkappe ($\varnothing 3$ mm) in die Falle eindringen, würden diese aber aufgrund ihrer kinetischen Energie von ungefähr 10 eV durch die gegenüberliegende Öffnung gleichen Durchmessers sofort wieder verlassen. Daher wird ein Helium-Puls in die Falle gegeben, so daß der Druck für den Zeitraum des Beladens auf einige 10^{-2} mbar⁴ ansteigt. Durch Stöße mit dem He-Gas werden die Ionen translatorisch gekühlt, so daß sich stabile Bahnen in der Falle ausbilden

⁴Der an der Messröhre angezeigte Druck beträgt einige 10^{-4} mbar und wurde bezüglich der Position der Messröhre sowie deren Empfindlichkeit auf He korrigiert.

können. Außerdem nehmen die inneren Freiheitsgrade der Ionen innerhalb weniger 100 ms die Temperatur des He-Hintergrundgases an.

Je näher man dem Zentrum der Falle kommt, umso weniger stark wirken sich höhere Multipolmomente aus, d. h. umso "quadrupolarer" sieht das Potential für die gespeicherten Ionen aus. Es ist daher günstig, die Ionen auf Trajektorien zu halten, die nicht zu weit aus dem Zentrum der Falle ausgreifen. Als ideal zur Speicherung hat sich für q_z ein Bereich von 0,3 bis 0,5 herausgestellt [40].

Die Paulfalle als Massenspektrometer

Wie bereits ausgeführt, wird die Position eines Iones im Stabilitätsdiagramm der Paulfalle von den Parametern a_z und q_z bestimmt. Die hier vorgestellte Ionenfalle wird stets mit einem zu Null symmetrischen Wechselfeld betrieben, was bedeutet, daß der Parameter a_z identisch verschwindet. Der Parameter q_z wird durch die Amplitude des angelegten Wechselfeldes mit fester Frequenz gesteuert. Bei gegebener Amplitude besitzen nach Gleichung 3.17 Ionen mit verschiedenem Verhältnis von Masse zu Ladungszahl m/z verschiedene Werte für q_z , d. h. verschiedene Positionen im Stabilitätsdiagramm. Die Trajektorie eines jeden Ions wird instabil bei $q_z = 0,908$. Um ein Massenspektrum der in der Falle befindlichen Ionen zu erhalten, fährt man die Amplitude der Wechselspannung von dem zur Speicherung gewählten Wert mit der Zeit linear auf einen Wert, der der höchsten nachzuweisenden Masse entspricht. Jedem Zeitpunkt auf der Rampe kann so eine Ionensorte mit Verhältnis m/z zugeordnet werden, die bei der zu diesem Zeitpunkt anliegenden Amplitude instabil wird. Werden Ionen in z -Richtung instabil, nehmen sie Energie aus dem Wechselfeld auf, und ihre Trajektorie gewinnt an Amplitude, bis sie die Falle durch die Öffnungen in den Endkappen verlassen. Man kann in sehr guter Näherung annehmen, daß die Ionen auf der Zeitskala der linearen Amplitudenrampe instantan den Ionendetektor erreichen, so daß das zum Zeitpunkt t gemessene Signal der Amplitude an ebendiesem Zeitpunkt t zugeordnet werden kann. Man erhält damit zunächst eine Intensitätsverteilung über der Amplitude des Wechselfeldes. Gleichung 3.17 liefert die zur Umrechnung in ein Massenspektrum nötige Beziehung. Es stellt sich heraus, daß es von Vorteil ist, vor der linearen Erhöhung der Amplitude einen 100 ms langen He-Puls in die Falle zu geben. Dies führt zu einer Konzentration der Ionen in der Fallenmitte, erhöht damit die Dichte der Trajektorien im Phasenraum und steigert daher die Effizienz und die Auflösung des Massennachweises. Abbildung 3.13 zeigt ein Massenspektrum, das mit der Paulfalle als Massenspektrometer aufgenommen wurde. Zu den Bedingungen, unter denen die Anlagerungsprodukte erzeugt wurden, wird auf den Anhang A.3 verwiesen.

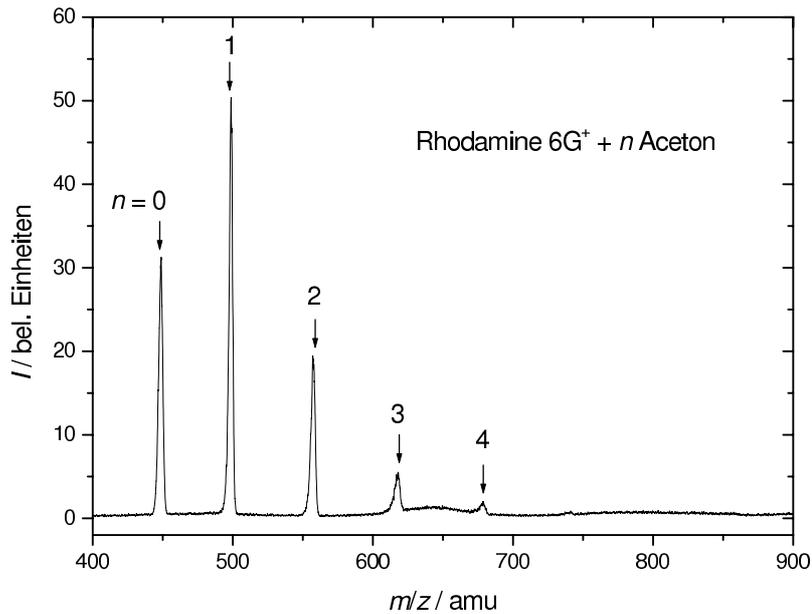


Abbildung 3.13: Typisches Massenspektrum aus der Paulfalle von Rhodamin $6G^+$ und Aceton-Anlagerungsprodukten der Form $[R6G(C_3H_6O)_n]^+$. Siehe auch Kapitel 6.2 sowie Anhang A.3.

Isolation von Ionen

Gemäß Gleichung 3.21 besitzt jede Ionensorte mit bestimmtem Verhältnis von Masse zu Ladungszahl m/z eine ihr zugeordnete Säkularfrequenz nullter Ordnung in z -Richtung $\omega_{z,0}$. Regt man diese Säkularfrequenz durch Einstrahlung eines auf sie abgestimmten dipolaren Wechselfeldes über die Endkappen an, so nehmen die entsprechenden Ionen Energie aus dem Feld auf und werden aus der Falle entfernt.

Diese Methode, Ionen aus der Falle zu entfernen, funktioniert nicht nur für eine Ionensorte gleichzeitig, sondern man kann ganze Bereiche unerwünschter Verhältnisse m/z definieren. Berechnet man die zugehörigen Frequenzbänder und unterwirft sie anschließend einer inversen Fourier-Transformation, so erhält man eine Funktion $f(t)$, die alle unerwünschten Frequenzen enthält. Mit Hilfe eines Funktionsgenerators kann diese Funktion $f(t)$ periodisch über die Endkappen in die Falle eingestrahlt werden, was zur Folge hat, daß alle Ionen, deren Säkularfrequenz im Fourier-Spektrum von $f(t)$ enthalten ist, angeregt werden und die Falle verlassen. Auf diese Weise ist es möglich, innerhalb einer vergleichsweise kurzen Zeit (typischerweise einige 100 ms), alle Ionen bis auf die für ein Experiment ausgewählten Ionensorten zu isolieren. Die beschriebene Isolationsmethode wird auch als SWIFT bezeichnet (engl. *stored waveform inverse Fourier transform*). Um hohe Amplituden zu vermeiden, werden die beteiligten Frequenzen vor der inversen Fourier-Transformation phasenverschoben. [44, 45]

Abbildung 3.14 zeigt am Beispiel von Rhodamin 6G die unerwünschten Massenbereiche, die zugeordneten Frequenzen, und das aus der inversen Fourier-Transformation gewonnene Signal, das vom Funktionsgenerator erzeugt und über die Endkappen eingestrahlt wird.

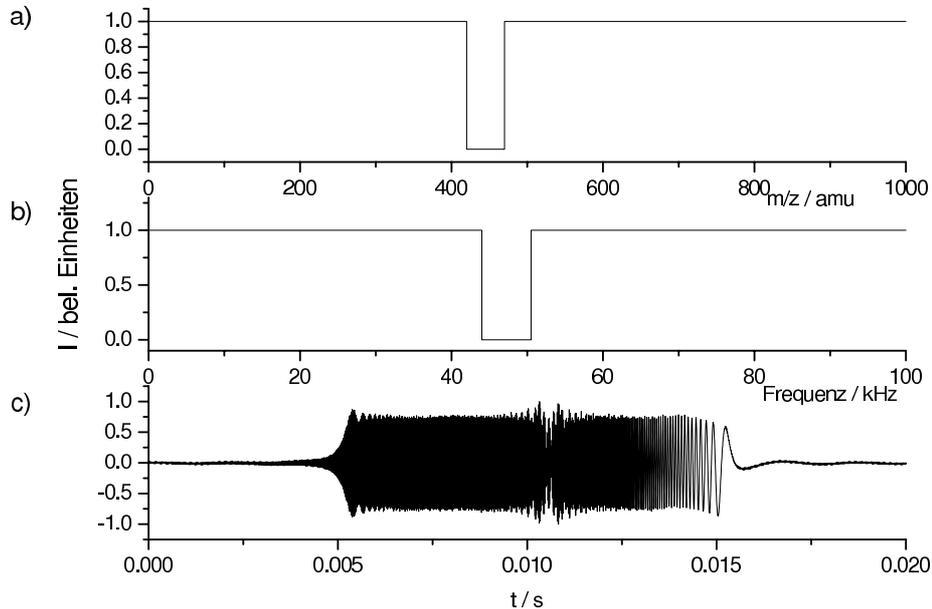


Abbildung 3.14: Erläuterung der SWIFT-Methode: a) Unerwünschte Massenbereiche haben die Intensität 1. b) Die den unerwünschten Massenbereichen zugeordneten Frequenzbänder. c) Signal $f(t)$, das aus der inversen Fourier-Transformation von b) erhalten wird und zur Entfernung der Massenbereiche a) eingestrahlt werden muß.

Experimenteller Aufbau der Ionenfalle

Abbildung 3.15 zeigt eine Übersicht über den experimentellen Aufbau der Paulfalle. Die Ringelektrode und die Endkappen der Ionenfalle sind aus Kupfer gefertigt und vergoldet. Endkappen und Ringelektrode werden von Abstandshaltern aus Shapal (Aluminiumnitrit) voneinander isoliert und durch Verspannen mit zwei in z -Richtung gegenüberliegenden Kupferplatten fixiert, wobei der Abstand zwischen den Endkappen um 10,6% relativ zur idealen Geometrie vergrößert wurde. Shapal ist eine sehr gut wärmeleitende und zugleich elektrisch isolierende Keramik, wobei die Wärmeleitfähigkeit in diesem Aufbau eine wesentliche Rolle spielt, da sich über die ganze Falle ein homogenes Temperaturprofil einstellen soll. Auf die Ober- und Unterseite der beiden Kupferplatten ist je ein rechteckiger Hohlraum mit Kupferwandungen geschraubt. Diese Hohlräume sind mit Zu- und Ableitungen versehen und können zur Kühlung der Falle von flüssigem Stickstoff durchströmt werden. Je nach Durchfluss des Stickstoffs können Temperaturen von

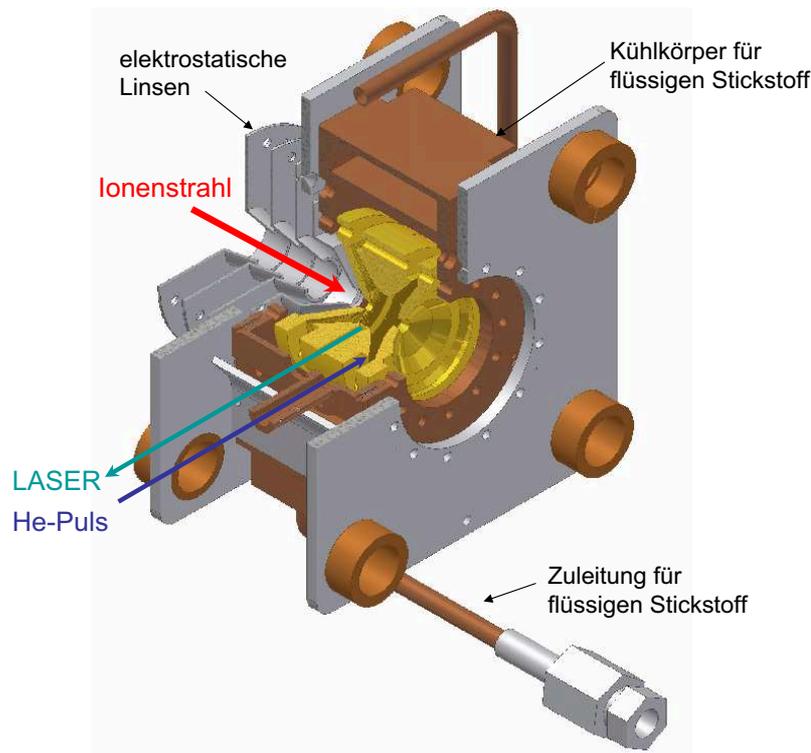


Abbildung 3.15: Dreiviertelschnittansicht des Aufbaus der Paulfalle in der Apparatur. Man erkennt die Halteplatten, die den Aufbau auf dem Dreistabsystem führen, die als Linsen und Ablenker dienenden Elektroden, sowie Teile der Kühlvorrichtung für flüssigen Stickstoff. Ebenso ist die Halterung für das He-Zuleitungssystem eingezeichnet.

90 K bis Raumtemperatur eingestellt werden. Die Temperaturmessung erfolgt direkt an den Hohlräumen mit Hilfe eines Temperatursensors (Thermocouple Typ E). Die Regelung des Durchflusses von flüssigem Stickstoff geschieht durch gepulste Erhöhung bzw. Erniedrigung des Druckes in dem Stickstoff-Vorratsgefäß mit Hilfe gasförmigen Stickstoffs aus einer Leitung, die auf 0,5 bar voreingestellt ist. Über ein 3/2-Wege-Ventil (SMC Pneumatics, Modell EVT307-7DZ-01F-Q) wird zum Erhöhen des Druckes das Vorratsgefäß mit der Stickstoffleitung verbunden. Zum Erniedrigen wird das Vorratsgefäß gegen Atmosphäre geöffnet. Ein Regler (Modell 3216N Evolution, Fa. Eurotherm) steuert das Ventil entsprechend der Regelabweichung an.

Die Öffnungen der Endkappen sind mit einem Durchmesser von 3 mm relativ groß. Dieser Durchmesser wurde gewählt, um die volle numerische Apertur des Mikroskopobjektives nutzen zu können. Um die Symmetrie des elektromagnetischen Wechselfeldes in der Falle nicht zusätzlich zu stören, wurde für beide Öffnungen der gleiche Durchmesser vorgesehen. Eine Endkappe wurde an ihrer Außenseite geometrisch so modifiziert, daß

man mit dem Mikroskopobjektiv so nahe heranzufahren kann, daß der Brennpunkt in der Fallenmitte zu liegen kommt, während das Objektiv einen hinreichenden Abstand von der Endkappe wahrt, um elektrische Überschläge zu vermeiden.

In die Ringelektrode sind zwei gegenüberliegende Bohrungen eingelassen, die es erlauben, den Laserstrahl in die Falle zu fokussieren. Da der Laserstrahl zum Fokus hin ein konisches Profil hat, eine konische Bohrung jedoch schwer zu realisieren gewesen wäre, wurden die beiden Bohrungen zur Fallenmitte hin mit einem Durchmesser von 1,2 mm und nach Außen mit einem Durchmesser von 3 mm ausgeführt.

Der beschriebene Fallenaufbau wird seinerseits von zwei Halteplatten in z -Richtung geklemmt, wobei die die Falle tragenden Kupferplatten auf den Halteplatten mit je drei Glaskugeln als Abstandshalter aufliegen. Diese Vorrichtung dient der Wärmeisolation des Fallenaufbaus vom Dreistabsystem. In die Halteplatten sind drei Bronzelager gepresst, durch die der gesamte Aufbau auf dem Dreistabsystem gleiten kann. Eines dieser Gleitlager ist zusätzlich als Klemmlager ausgelegt, um die Position der Falle auf dem Dreistabsystem festlegen zu können.

Vor der Falle sind Elektroden aufgehängt, die als Linsen und xy -Ablenker dienen und die Ionen in die Falle führen. Diese Elektroden werden zum Nachweis der Ionen im Ionen-detektor sämtlich geerdet.

Der Ionendetektor

Der Ionendetektor ist als Channeltron/Dynoden-Aufbau ausgeführt. Ionen, die die Paulfalle verlassen, werden zur Dynode hin beschleunigt, die zum Nachweis auf ein je nach gewünschter Ionenladung gegennamig gepoltes Potential vom Betrag 8 kV (Spannungsquelle HCL 14-12500, Fa. F.u.G Elektronik) geschaltet wird. Im Fall von Kationen schlagen die auftreffenden Ionen Elektronen aus der Dynodenoberfläche, während Anionen kationische Fragmente bilden, die zum Channeltron hin beschleunigt werden. Das Channeltron (CEM 4839, Fa. Burle) wirkt wiederum als Sekundärelektronenvervielfacher. Es kann auf zwei unterschiedliche Weisen betrieben werden. Legt man seinen Ausgang auf ein vergleichsweise niedriges Potential von z. B. 1,7 kV, so ist der im Channeltron erzeugte Elektronenstrom proportional zum auftreffenden Teilchenstrom. Der Elektronenstrom, der kapazitiv angekoppelt wird, kann in diesem Fall nach Vorverstärkung (RIS 446 Channel Amp) analog gemessen werden (PXI-6052E, Fa. National Instruments). Legt man dagegen den Ausgang des Channeltrons auf eine hohe Spannung, etwa 2 kV (Spannungsquelle HCL 35-6500, Fa. F.u.G. Elektronik), so betreibt man den Sekundärelektronenvervielfacher in der Sättigung, was bedeutet, daß jedes auftreffende Teilchen einen gleich hohen Spannungspuls am

Ausgang des Channeltrons erzeugt. Diese Spannungspulse können vorverstärkt (Modell 6954, Fa. Phillips Scientific) und mit Hilfe eines Vielkanalzählers gezählt werden (Modell 7888, Fa. FAST Comtech). In diesem Fall erhält man einen Hinweis auf die Anzahl der tatsächlich nachgewiesenen Ionen. Es muß allerdings sichergestellt sein, daß der zeitliche Abstand zwischen dem Auftreffen zweier aufeinanderfolgender Ionen größer ist als die Totzeit des Detektors – zwischen 10 und 100 ns laut Herstellerangaben –, sonst wird eine entsprechende Anzahl von Ereignissen "übersehen". Das analoge Verfahren eignet sich folglich besonders zum Nachweis großer Ionenzahlen, während es von Vorteil ist, kleinere Ionenzahlen zu zählen.

Einleitung von Gasen

Um die Ionen in der Falle translatorisch und bezüglich ihrer inneren Freiheitsgrade zu kühlen, können Hintergrundgase wie He, Ne oder Ar, in die Falle gepulst werden. Dazu wird eine Gasleitung über eine Durchführung in die Hauptkammer gelegt, die in einem Glas-Metall-Übergang endet, der in eine Öffnung eines der Shapal-Abstandshalter eingelassen ist. Mittels eines elektronisch ansteuerbaren Pulsventils (Parker Serie 99), das sich außerhalb der Vakuumkammer befindet, kann ein beliebig langer He-Puls in die Falle eingelassen werden. Da das Ventil im geöffneten Zustand heiß wird, mußte hierfür eine Wasserkühlung vorgesehen werden. Der in der Falle erreichte Enddruck kann zum einen über die Länge des Pulses, zum anderen über den in der He-Leitung eingestellten Vor- druck gesteuert werden. Zur Druckregelung stehen vor dem Pulsventil ein Reservoir von 5 L Volumen, eine Drehschieberpumpe (Trivac D8B, Fa. Leybold-Heraeus) sowie ein digitaler Hinterdruckregler (P-602CV-RAD-88-V, Fa. Bronkhorst) zur Verfügung. Die Druckmessung erfolgt in der Hauptkammer durch eine Druckmessröhre (Micro-Ion Gauge, Fa. Granville-Phillips), der am Steuergerät abgelesene Druck wird hinsichtlich der Position der Messröhre und ihrer Empfindlichkeit für das entsprechende Gas korrigiert.

Zusätzlich zum Hintergrundgas können über eine weitere Leitung Reaktionsgase in die Falle eingeleitet werden (vgl. Anhang A.3). In der derzeitigen Konfiguration werden beide Leitungen vor der Durchführung in die Vakuumkammer, aber hinter den jeweiligen Pulsventilen zusammengeführt. Die zusätzliche Leitung beginnt in einer Aufnahme für einen Glasschliff NS 14, in die ein endseitig verschmolzenes Eckventil eingebracht werden kann. In dieses Eckventil können beispielsweise verschiedene Lösungsmittel gefüllt werden, deren Dampf dann in die Falle gepulst werden kann, z. B. um die Anlagerung von Lösungsmittelmolekülen an Farbstoffionen zu untersuchen. Für Lösungsmittel, deren Dampfdruck bei Raumtemperatur zu hoch ist, wird das Eckventil mit einer Kältemischung aus Methanol

und flüssigem Stickstoff auf eine geeignete Temperatur gekühlt. Ein Maß hierfür stellt der Druck in der He-Leitung vor dem He-Pulsventil dar, der typischerweise einige 10 mbar beträgt.

Reinheit der verwendeten Hintergrundgase

Als Hintergrundgase wurden mehrheitlich technische Gase der Firma Basi verwendet. Neon wurde von der Firma Air Liquide bezogen. Für He stand zu Beginn der Messungen nur die Reinheit 4.6 zur Verfügung, später wurde auf 6.0 umgestellt. Ein Unterschied insbesondere in der Dynamik der Fluoreszenz von Rhodamin 6G⁺ durch die unterschiedlichen Anteile an Sauerstoff konnte hierbei nicht festgestellt werden. Darüber hinaus kamen Ne 5.0, Ar 6.0 sowie eine Mischung aus He 4.6 mit 1 Vol-% Sauerstoff 4.5 zur Anwendung. Die Spezifikationen der einzelnen Gase sind im Anhang A.4 angegeben.

Die RF-Elektronik

Die gesamte RF-Elektronik ([46], [47]) kann wie überhaupt der gesamte Ablauf eines Experimentes in der Paulfalle vom Computer aus mit Hilfe der Software KITS-TILIF (im folgenden kurz KITS für *Karlsruhe Ion Trap Software*) gesteuert werden. Die Berechnung der zur Isolation von Ionen benötigten Wellenfunktionen sowie die Kommunikation mit dem Funktionsgenerator wird von dem Unterprogramm SWIFT übernommen.

Zur Erzeugung einer sinusoidalen Anregung der Ionen in z -Richtung, die man für einen effizienteren Massennachweis bzw. für höhere Massen braucht, sowie für die Erzeugung der SWIFT-Wellenform ist der in Abbildung 3.16 vorgestellte Aufbau zuständig. Vom PC aus wird über die Programme KITS bzw. SWIFT ein PXI-Chassis (PXI-1042, Fa. National Instruments) angesteuert, in dem verschiedene Einschubkarten installiert sind. Die Karte PXI-6052E erzeugt einen analogen Pegel am Ausgang DAC 1, der den Verstärkungsfaktor für die einzustrahlende Wellenform festlegt. Ein externer Funktionsgenerator (33220A, Fa. Agilent), der über GPIB angesteuert wird, erzeugt das sinusoidale Signal zur Anregung in z -Richtung, während die SWIFT-Funktion vom Unterprogramm SWIFT berechnet und von dem integrierten Funktionsgenerator PXI-5421 erzeugt wird. Beide Funktionen liegen an einem Schalter an, der je nach Schaltzustand seines TTL-Eingangs, der von der Karte PXI-6533 gespeist wird, entweder das eine oder das andere Signal durchschaltet. Das durchgeschaltete Signal wird von dem Multiplizierer RIS 119 gemäß dem an DAC 1 eingestellten Wert verstärkt, von einem weiteren Verstärker (RIS 454) mit festgelegter Verstärkung nochmals verstärkt, und von dem Teiler RIS 136 C in zwei um 180° phasenverschobene Signale aufgeteilt. Diese Signale werden auf je eine Endkappe gegeben.

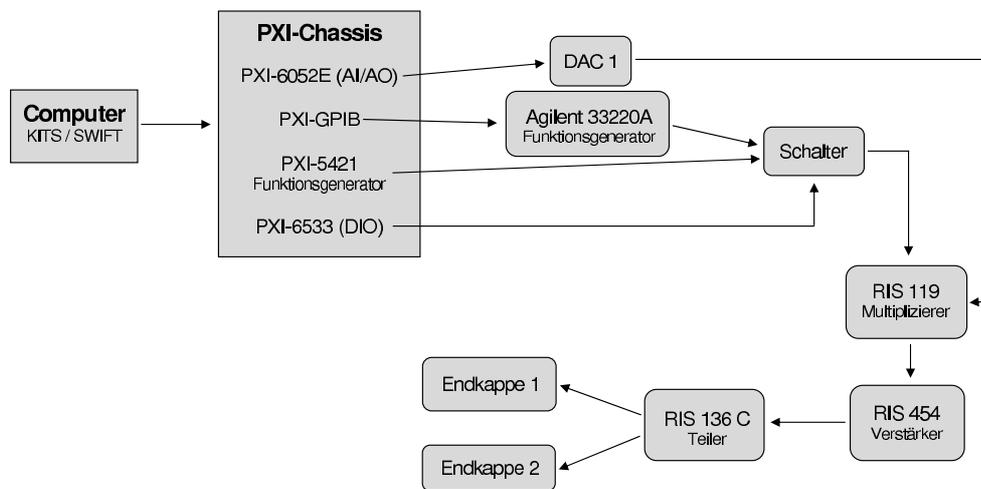


Abbildung 3.16: Schematische Darstellung der Schaltung der elektronischen Komponenten zur SWIFT-Erzeugung und dipolaren Anregung der Ionen.

Die Paulfalle wird im vorliegenden Experiment bei einer festen Frequenz von 300 kHz betrieben. Das bedeutet, daß die Variation des Stabilitätsparameters q_z über die Amplitude der Ringspannung erfolgt. Diese wird über folgenden elektronischen Aufbau geregelt, der in Abbildung 3.17 schematisch dargestellt ist: Die Software KITS steuert das PXI-Chassis an und erzeugt über die Karte PXI-6052E einen analogen Pegel am Ausgang DAC 0. Ein externer Funktionsgenerator (33220A, Fa. Agilent), der über GPIB angesteuert werden kann, erzeugt die feste Sinusfrequenz von 300 kHz. Der analoge Pegel DAC 0 definiert den Sollwert des Reglers RIS 181, der den Pegel durchschleift und in einen Begrenzer RIS 183 führt, der eine Obergrenze für den Analogpegel festlegt. Das Ausgangssignal des Begrenzers (d. h. im normalen Betrieb unterhalb der Begrenzung der unveränderte Pegel von DAC 0) wird auf die H-Brücke RIS 514 gegeben, die ebenfalls das Sinussignal vom Funktionsgenerator empfängt. Sie teilt das Sinussignal auf in zwei Rechtecksignale, die entsprechend der Pegelvorgabe pulsweiten- und amplitudenmoduliert und anschließend wieder überlagert werden. Zur Leistungsverstärkung ist ein Netzteil (XFR 60-20, Fa. Xantrex) an die H-Brücke angeschlossen, das diese je nach Pegel ansteuert. Das in der H-Brücke erzeugte Signal wird von einem Transformator RIS 480 auf Hochspannung transformiert und auf die Ringelektrode gelegt. Durch die Impedanzanpassung der Elektronik mit der Paulfalle entsteht an der Ringelektrode ein Sinussignal der gewünschten

Amplitude. Der Transformator erzeugt ein Monitorsignal, das ein skaliertes Abbild des in die Falle gespeisten Signals ist. Dieses Monitorsignal geht als Istwert auf den Regler RIS 181, der die Amplitude mit dem Sollwert von DAC 0 vergleicht und entsprechend nachregelt. Das Regelverhalten ist schnell im Vergleich zur Zeitskala einer typischen Amplitudenrampe, wie sie zum Massennachweis gefahren wird.

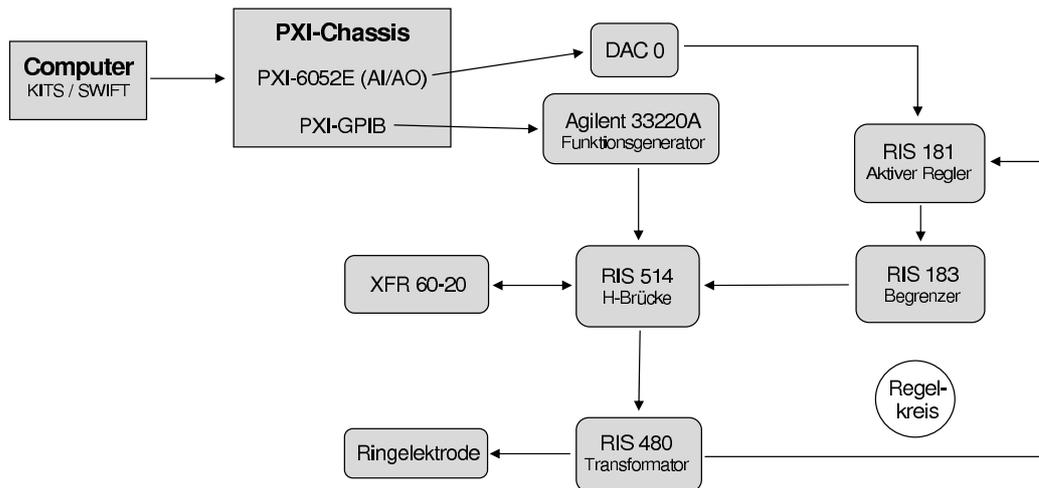


Abbildung 3.17: Schematische Darstellung der Schaltung der elektronischen Komponenten zur Steuerung der RF-Amplitude an der Ringelektrode.

3.5.2 Die Optik für die Anregung und Fluoreszenzdetektion

Der optische Aufbau für die Fluoreszenzanregung ist in Abbildung 3.1 skizziert. Die Laserstrahlung wird von einem Ar⁺-Laser (Modell 2080-15S, Fa. Spectra-Physics) erzeugt⁵. Der Strahl wird zunächst von einem im sichtbaren Bereich antireflexbeschichteten Glaskeil (Fa. Thorlabs) um 90° reflektiert, so daß ungefähr 8% der vom Laser emittierten Leistung durch die Reflexion als optische Nutzleistung entnommen werden. Dieses Vorgehen ist notwendig, da der Laser bei einer Mindestleistung betrieben werden muß, die mindestens zwei Größenordnungen über der für die Anregung gewünschten Leistung liegt. Ein Keil hat gegenüber einem parallelen Glasfenster den Vorteil, daß keine Beugungseffekte im reflektierten Strahl auftreten.

⁵Die Laserlinien des Ar⁺-Lasers sind sehr schmalbandig. Im betrachteten Wellenlängenbereich ist die Bandbreite kleiner als 0,0004 nm.

Zwei Filterräder (Fa. Thorlabs) ermöglichen die Auswahl einer freien Kombination von Volumenfiltern, wodurch optische Dichten zwischen 0 und 8 zur Abschwächung zur Verfügung stehen. Hinter den Filterrädern ist ein Verschuß (Shutter) montiert, der über einen TTL-Puls computergesteuert geöffnet und geschlossen werden kann. Hinter diesem Verschuß wird für den Fall der Anregung mit 488,0 nm bzw. 457,9 nm ein Linienfilter positioniert, der eventuell vorhandene Seitenbanden mit Ausnahme der gewünschten Laserlinie unterdrückt (zu den Spezifikationen siehe Anhang A.1). Für andere Wellenlängen stehen derzeit keine Linienfilter zur Verfügung. Anschließend wird der Laserstrahl von Spiegeln und einem Periskop auf die Achse gebracht, auf der er die Paulfalle durchstrahlt. Eine auf einem xy -Tisch montierte Linse mit einer Brennweite von 500 mm (Fa. Thorlabs) fokussiert den Laser in die Fallmitte. Der Eintritt in die Vakuumkammer sowie auch der Austritt erfolgt über Glasfenster (Fa. Thorlabs), die im Brewsterwinkel für 488,0 nm von 34.4° montiert sind, um Reflexionsverluste für die am häufigsten gebrauchte Wellenlänge zu minimieren. Die Fenster dichten die Vakuumkammer über Perbunanringe gegen Atmosphärendruck ab. Hinter den Fenstern sind Blendenstapel angeordnet, die je Stapel 10 Blenden mit einem lichten Durchmesser von 7 mm enthalten. Die innere Öffnung der Blenden ist mit einem Winkel von 45° abgeschrägt. Auf dem Stapel sind die Blenden durch Rohrstücke mit einem Innendurchmesser von 16 mm verbunden, die blendenseitig in eine Nut eingreifen. Die Blenden und Rohrstücke sind aus schwarz eloxiertem Aluminium gefertigt. Dieser Aufbau gewährleistet eine sehr effiziente Unterdrückung von Streulicht, indem dafür gesorgt wird, daß quasi nur Photonen mit Wellenvektoren, die parallel zur Ausbreitungsrichtung des Lasers liegen, die Paulfalle erreichen.

Der Laser durchquert die Paulfalle durch zwei Bohrungen in der Ringelektrode mit einem Durchmesser von 1,2 mm. Die Halbwertsbreite des gaußförmigen Laserprofils in der Falle beträgt ungefähr $120\ \mu\text{m}$. Nach verlassen der Vakuumkammer trifft der Laser auf eine Photodiode, die zur Messung der Laserleistung verwendet wird.

Zum Einsammeln der Fluoreszenz ist hinter der zu diesem Zweck modifizierten Endkappe mit lichtigem Durchmesser von 3 mm ein infinity-korrigiertes, vakuumtaugliches Mikroskopobjektiv mit einer numerischen Apertur von 0,15 (EC Plan-Neofluar 5x/0,15, Fa. Zeiss) montiert. Die gesamte Einsammeloptik ist auf einem xyz -Tisch (Modell PSMA-2504-02, Fa. MDC) aufgebaut, der über eine Schrittmotorsteuerung der z -Achse (optische Achse der Einsammeloptik) verfügt und vom Computer angesprochen werden kann. Dieser Tisch befindet sich außerhalb der Vakuumkammer. Ein auf dem Tisch montiertes, 350 mm langes Tauchrohr taucht in die Hauptkammer ein und trägt ein antireflexbeschichtetes Glasfenster, das die Kammer mit Hilfe eines Perbunanringes gegen Atmosphärendruck abdichtet. Auf dem Tauchrohr ist vakuumseitig ein 190 mm langes Halterohr montiert,

das das Mikroskopobjektiv trägt. Im Tauchrohr ist ein Blendenstapel montiert, der Blenden mit einem lichten Innendurchmesser von 21 mm und ebenfalls um 45° abgeschrägter Innenkante trägt. Die Blenden sind über Rohrstücke mit einem Innendurchmesser von 48 mm, die blendenseitig in eine Nut eingreifen, miteinander verbunden. Die Rohrstücke und Blenden sind aus schwarz eloxiertem Aluminium gefertigt.

Auf der Rückseite des Tauchrohrs ist ein Kasten aus schwarz eloxiertem Aluminium aufgebaut, der die verbleibenden Elemente der Einsammeloptik enthält. Sie werden von einem System aus vier Stäben getragen (60 mm Cage System, Fa. Thorlabs). Das von der Falle aus gesehene erste Element ist ein sehr scharfer Kantenfilter, der nur Licht durchläßt, dessen Wellenlänge größer als die der zur Anregung verwendeten Laserlinie ist (Spezifikationen s. Anhang A.1). Dahinter befindet sich eine auf einem *xy*-Tisch montierte Linse mit einer Brennweite von 100 mm, die als Tubuslinse wirkt. Sie fokussiert das Fluoreszenzlicht wahlweise auf eine Blende mit einem Durchmesser von 1 mm oder auf den Eingang eines Lichtleiters, das in einen SMB-Lichtleiterhalter eingeschraubt ist.

In den Experimenten, die unter Zählung der integralen Fluoreszenz durchgeführt werden, ist die beschriebene Blende im Fokus der Tubuslinse montiert. Dieselbe Halterung, in die die Blende eingelassen ist, trägt auch den Photomultiplier (PMT), dessen Abstand zur Blende so gewählt ist, daß die aktive Fläche (\varnothing 5 mm) komplett ausgeleuchtet wird: Insgesamt 20 mm von der Blende bis zur Photokathode innerhalb des PMT. Die Photokathode des PMT (Modell H7421-40, Fa. Hamamatsu) besteht aus GaAsP und hat ihre maximale Empfindlichkeit bei 580 nm mit einer Quanteneffizienz von 40 %. Der Verlauf der Empfindlichkeit ist im interessierenden Bereich zwischen 490 und 650 nm hinreichend flach und zeigt von den Minima an den Rändern des genannten Bereichs zum Maximum eine Abweichung von höchstens 20 %. Innerhalb der Bandbreite eines typischen Fluoreszenzspektrums der in dieser Arbeit untersuchten Farbstoffe beträgt die Abweichung höchstens 10 %. Die Dunkelzählrate beträgt 100 s^{-1} . Der PMT gibt TTL-Pulse aus, die von einer Zählerkarte (PXI-6602, Fa. National Instruments) gezählt werden können. Das Auslesen des PMT ist in die Software KITS-TILIF integriert. Üblicherweise wird mit 100 kHz gezählt, es kann aber mit einer anderen Version der Software über eine Messung des zeitlichen Abstandes der TTL-Pulse auch eine Zählrate von 20 MHz erreicht werden. Die in dieser Arbeit vorgestellten Phänomene sind allerdings hinreichend langsam, so daß eine Zählung mit 100 kHz ausreichend ist. Dies wurde durch ein vergleichendes Experiment sichergestellt.

Soll das Fluoreszenzlicht spektral dispergiert werden, wird statt der Blende und dem Photomultiplier der Eingang eines Lichtleiters in den Brennpunkt der Tubuslinse eingebracht. Der Lichtleiter (UV-Quarz, Modell LLB531, Fa. L.O.T.-Oriel) besteht aus einem

Faserbündel, das eingangsseitig einen kreisförmigen Querschnitt ($\varnothing 0,6$ mm) hat und spektrographenseitig auf einen rechteckigen Bereich (100 μm horizontal auf 3,1 mm vertikal) aufgefächert wird. Auf diese Weise wird ein sehr schmaler Eingangsspalt im Spektrographen simuliert, was die Auflösung verbessert, wobei gleichzeitig eine gute Einkoppeleffizienz gegeben ist. Der Lichtleiter führt durch eine lichtdichte Durchführung aus dem schwarzen Kasten heraus und endet in einem Spektrographen (TRIAX 190, Fa. Jobin Yvon) mit einem Abbildungsverhältnis von 1. In der Bildebene des Spektrographen ist eine hochempfindliche CCD-Kamera montiert (Modell Newton EMCCD A-DU-970N-BV, back illuminated, Fa. Andor), deren Chip mit 3,2 mm Höhe etwas höher ist als der durch den Lichtleiter-Ausgang definierte Spalt. So wird sichergestellt, daß kein Licht durch Überstrahlen der aktiven Fläche verlorengeht. Der Chip besitzt 1600x200 Pixel mit einer Pixelgröße von 16x16 μm^2 . Er kann mit einem Peltierelement zur Verringerung des Rauschens auf -80°C gekühlt werden, das Ausleserauschen beträgt dann weniger als 1 Elektron bei einer Ausleserate von 50 kHz. Optional kann eine EM-Verstärkung (*electron multiplying*) von 1 bis 1000 Elektronen pro Elektron gewählt werden. Es handelt sich hierbei um eine Verstärkung, die direkt auf dem Chip vor dem Ausleseregister geschieht, so daß das Ausleserauschen nicht beeinflusst wird. Diese Form der Verstärkung erweist sich vor allem bei kurzen Belichtungszeiten als sinnvoll.

In den Spektrographen sind drei Dispersionsgitter integriert, eines mit 150 Linien/mm, eines mit 300 Linien/mm und eines mit 1200 Linien/mm. Alle in dieser Arbeit vorgestellten Spektren wurden mit dem 150'-Gitter gemessen, da es die größte Signalintensität bietet, und die Verbreiterung der Spektren so groß ist, daß die spektrale Auflösung offenbar nicht durch das Gitter definiert ist.

Die experimentelle Steuerung des Spektrographen wird von einer kommerziellen Software der Fa. Jobin Yvon (Spectrometer Control) übernommen, die Kamera wird von dem Programm A-Solis der Fa. Andor angesteuert. Die Kamera kann allerdings auf externe TTL-Pulse empfindlich geschaltet werden, wodurch es möglich ist, die Belichtung automatisiert von der Software KITS-TILIF zu starten.

3.5.3 Typischer Ablauf eines Experiments

Anhand einer typischen Messung mit Zählung der integralen Fluoreszenz mit Hilfe des Photomultipliers soll hier der experimentelle Ablauf vorgestellt werden. Im Einzelfall kann es zu Abweichungen von diesem Schema kommen, und die Messungen unter spektrographischer Dispersion der Fluoreszenz verlaufen ebenfalls geringfügig anders, worauf am Ende des Kapitels kurz eingegangen wird. Als Grundgerüst zum Verständnis der vorgestellten

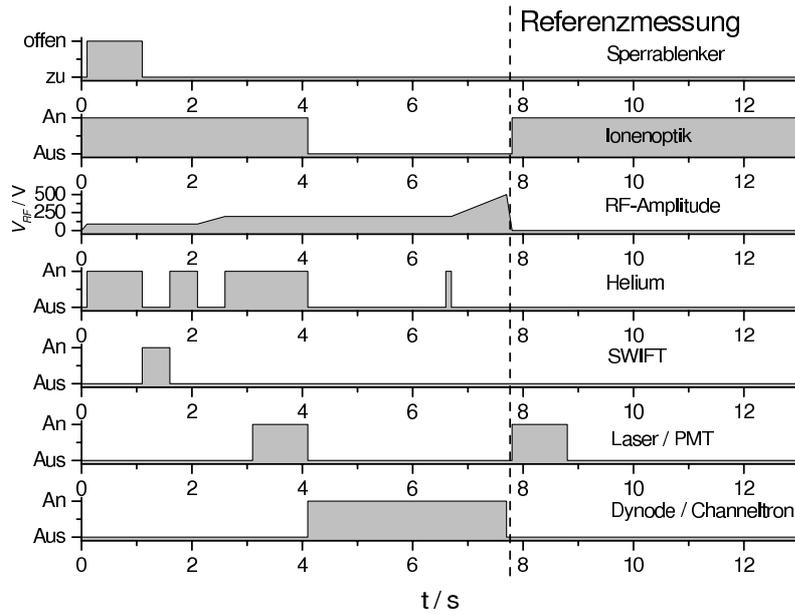


Abbildung 3.18: Schematische Darstellung des Ablaufs eines Experiments unter Angabe der Schaltvorgänge einzelner Komponenten.

Messungen ist das in Abbildung 3.18 vorgestellte Schema jedoch instruktiv.

In den ersten 100 ms des Experiments wird die RF-Amplitude auf einen für den Einfang der erwünschten Ionen optimalen Wert gefahren (im Beispiel 90 V für Rhodamin 6G⁺). Die elektrostatische Transferoptik von der ESI-Quelle bis zur Falle ist dabei die ganze Zeit über eingeschaltet, allerdings ist zunächst der erste Ablenker hinter dem Quadrupol-Umlenker so eingestellt, daß die Ionen die Falle nicht erreichen. Dieser Ablenker wird nun freigeschaltet, d. h. auf Masse gelegt, und gleichzeitig wird das He-Pulsventil geöffnet. Dieser Zustand wird für eine Sekunde aufrecht erhalten, so daß sich in dieser Zeit Ionen in der Falle ansammeln können. Danach wird die Sperrspannung wieder angelegt, und das He-Pulsventil wird geschlossen.

Nun wird für 500 ms die SWIFT-Wellenform eingestrahlt, um unerwünschte Ionen aus der Falle zu entfernen, und danach werden die verbliebenen Ionen für ebenfalls 500 ms mit einem He-Puls translatorisch gekühlt. Letzteres ist notwendig, da die Einstrahlung der SWIFT-Wellenform aufgrund der nicht beliebig scharf definierten Grenzfrequenzen die in der Falle verbleibenden Ionen translatorisch anregt.

Im folgenden Schritt wird die RF-Amplitude auf den für die Fluoreszenzmessung optimalen Wert gefahren. Dieser liegt bei einem q_z von ungefähr 0,8, bei dem die Ionenwolke relativ stark komprimiert ist (tiefer Potentialtopf), die Ionen aber noch nicht instabil werden. Im Fall des Rhodamin 6G⁺ entspricht dieser Punkt einer RF-Amplitude von

195 V. Auch nach dieser Maßnahme muß ein 500 ms langer He-Puls zur Kühlung bzw. Kompression der Ionenwolke erfolgen.

Hiernach werden für eine Sekunde der Photomultiplier ausgelesen und der Lasershutter geöffnet. Das He-Pulsventil bleibt währenddessen offen, da die Ionen ohne Stöße mit dem Hintergrundgas keine Energie abführen könnten und nach Absorption und Umverteilung der aufgenommenen Energie in entsprechende Schwingungsmoden fragmentieren würden.

Nachdem der Lasershutter geschlossen wurde, werden Dynode und Channeltron eingeschaltet, gleichzeitig werden die auf Einfang optimierten Linsen zwischen Ionendetektor und Paulfalle abgeschaltet. Danach wird 2,5 s auf das Erreichen der voreingestellten Hochspannungen gewartet. Es folgt ein 100 ms langer He-Puls, der die Ionenwolke vor dem Massennachweis nochmals komprimieren soll. Dies ermöglicht zum einen eine höhere Nachweiseffizienz und zum anderen eine bessere Auflösung. Es wird sodann eine zeitlich lineare Rampe der RF-Amplitude gefahren, wobei die erreichte Endamplitude das höchste zu detektierende m/z -Verhältnis bestimmt. In den Messungen an Rhodamin 6G⁺ wurde in den allermeisten Fällen innerhalb ungefähr einer Sekunde von 195 V auf 500 V gefahren. Danach wird die Ringelektrode innerhalb von 100 ms auf Masse gelegt, die Ionenoptik wird wieder eingeschaltet, und Dynode und Channeltron werden abgeschaltet.

Es folgt eine Referenzmessung mit Photomultiplier und Laser ohne Ionen, die ebenfalls eine Sekunde dauert, um den Hintergrund zu bestimmen.

Am Ende wird vier Sekunden gewartet, um den vollständigen Abfall der Hochspannungen an Channeltron und Dynode zu gewährleisten. Andernfalls würde die verbliebene Restspannung im nächsten Zyklus ein Laden von Ionen in die Falle verhindern. Nach diesen vier Sekunden kann der Zyklus von neuem beginnen.

Wenn statt des Zählens integraler Fluoreszenz ein spektroskopisches Experiment durchgeführt wird, entfällt die Referenzmessung. Die Zeit, in der der Lasershutter offen und die CCD-Kamera empfindlich sind, d. h. die Belichtungszeit, variiert je nach Bedingungen beträchtlich und kann bis zu 40 s und mehr betragen.

4 Charakterisierung der Apparatur

Zur Charakterisierung der in dieser Arbeit vorgestellten Apparatur sowie zur korrekten Auswertung einer Vielzahl von Fallenexperimenten ist es wichtig, die räumliche Verteilung der Ionen in der Falle zu kennen. Im hier betrachteten konkreten Fall benötigt man beispielsweise die Kenntnis der Dichteverteilung als Funktion der Ionenzahl, um das Verhalten des Fluoreszenzsignals mit der Anzahl der gespeicherten Ionen zu verstehen. Dieses Verhalten liefert schließlich auch einen Schlüssel zur Empfindlichkeit des Messverfahrens im Sinne der Fragestellung, wieviele Ionen gespeichert werden müssen, um ein statistisch signifikantes Fluoreszenzsignal detektieren zu können. Des Weiteren können im nächsten Kapitel zu besprechende dynamische Aspekte der Absorption und der Fluoreszenz nur verstanden werden, wenn man die räumlich-zeitliche Verteilung der Ionen kennt.

Im folgenden Kapitel soll zunächst eine Übersicht über experimentelle Möglichkeiten zur Bestimmung der Ionenverteilung in Fallen gegeben werden, sodann folgt eine Übersicht über theoretische Modelle für die Ionendichte und die Literatur. Danach wird das Verfahren erläutert, mit dem in dieser Arbeit Ionenverteilungen gemessen wurden; es wird die Auswertung vorgestellt, und es werden die Ergebnisse diskutiert, wobei besonderes Gewicht auf das Verhalten des Fluoreszenzsignals mit der Zahl der gespeicherten Ionen gelegt wird. Schließlich wird die Empfindlichkeit der Apparatur im oben genannten Sinn diskutiert.

4.1 Tomographie der Ionenwolke

4.1.1 Experimenteller Zugang, theoretische Überlegungen und Literatur

Einen guten Überblick über theoretische Modelle und experimentelle Messungen an Ionenwolken in Paulfallen und die dazu vorliegende Literatur bietet Referenz [48].

Von der experimentellen Seite nähert man sich diesem Problem, indem man eindimensionale Projektionen von Schnitten (Tomographien) durch die Ionenwolke mißt. Bereits 1979 veröffentlichten Knight und Prior solche Projektionen einer (atomaren) Ionenwol-

ke, indem sie einen Laser bei jeweils festgelegter z -Position die xy -Ebene der Ionenwolke überstreichen ließen und positionsabhängig die emittierten Photonen zählten [49]. Schaaf et al. wählten eine ähnliche Methode, wobei sie keine Schnitte in Abhängigkeit der z -Position aufnahmen, sondern je einen Schnitt entlang der xy -Ebene bei $z = 0$ und einen entlang der yz -Ebene bei $x = 0$ legten [50]. Wie im folgenden noch näher betrachtet wird, können Schnitte der Ionenwolke durch eine Doppel-Gauß-Funktion in den betrachteten Koordinaten ausgedrückt werden. Dabei kann diejenige Koordinate, die der Ausbreitungsrichtung des Lasers entspricht, ausintegriert werden, so daß man aus einer solchen Tomographie eine echte eindimensionale Intensitätsverteilung entlang der Verstellachse des Laserstrahls erhält. Lunney et al. vermaßen das Phasenraumvolumen einer Ionenwolke in der $p_z z$ -Fläche¹ durch Einpulsen derselben in ein Flugzeitmassenspektrometer und anschließender Messung der Ankunftszeitverteilung am Detektor [51]. Alle diese Messungen wurden in hyperbolischen Fallen durchgeführt. Trippel et al. erhielten die Ionenverteilung orthogonal zur Symmetrieachse einer linearen Ionenfalle, indem sie ortsabhängig das Photodetachment kalter OH^- -Ionen maßen [52]. Schließlich wurde in unserer Arbeitsgruppe die eindimensionale Vermessung einer Ionenwolke in einer Penning-Falle durchgeführt, wobei die Photodissoziation eines metastabilen mehrfach geladenen Farbstoffmolekülanions ortsabhängig beobachtet wurde [53].

Die meisten Messungen an Ionenverteilungen in Paul-Fallen wurden an atomaren Ionen durchgeführt. Molekulare Systeme sind dagegen noch wenig untersucht. Insbesondere ist wenig über die Kopplung der inneren Freiheitsgrade zur Energieverteilung der Translationsfreiheitsgrade bekannt.

Um die Ionenverteilung in der Falle modellieren zu können, muß man zusätzlich zum äußeren Potential noch die Wechselwirkung der Ionen untereinander betrachten. Befindet sich nämlich mehr als ein Ion in der Falle, so führt die Coulomb-Wechselwirkung dazu, daß Raumladungseffekte wirksam werden. Für Ionenwolken mit hinreichend kleiner Dichte kann man davon ausgehen, daß sich die Teilchen mehr oder weniger unabhängig voneinander auf relativ zur Bahn eines einzelnen Ions leicht modifizierten Bahnen bewegen, daß jedoch ihre Trajektorien durch Streuereignisse statistisch beeinflusst werden. Dies führt zu einer Aufheizung des Ensembles durch Vergrößerung des Phasenraumvolumens, was wiederum in Anwesenheit von Kühlmechanismen, wie beispielsweise einem Hintergrundgas, zur Ausbildung eines effektiven thermischen Gleichgewichts der Ionen, d. h. einer definierten translatorischen Temperatur für die Ionenwolke führt. Diese effekti-

¹Der hier gemeinte Phasenraum wird aufgespannt durch die kartesischen Koordinaten x , y und z sowie die konjugierten Impulse p_x , p_y und p_z . Die $p_z z$ -Fläche ist demnach eine Fläche im Phasenraum, die die p_z und die z -Achse enthält.

ve Temperatur ist in der Regel nicht identisch mit der Temperatur des Hintergrundgases. Aufgrund der großen Verdünnung der Ionen im Hintergrundgas kann nämlich ein Zwei-Temperaturen-Modell eingeführt werden, in dem das Hintergrundgas eine Temperatur T hat, die Ionenverteilung aber von einer teilweise erheblich höheren Temperatur T_{ion} bestimmt wird [54], [55]. Letztendlich besteht der heizende Mechanismus in der treibenden Kraft des angelegten Wechselfeldes, die über die Coulomb-Reibung der Ionen untereinander in die Ionenwolke eingekoppelt wird. Ist das Zeitmittel der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Teilchen klein im Vergleich zur mittleren kinetischen Energie der Ionen, so ist das Modell der Ionenwolke ein ideales Gas nichtwechselwirkender Teilchen im effektiven translatorischen thermischen Gleichgewicht bei der Temperatur T_{ion} . An dieser Stelle muß betont werden, daß die Temperatur T_{ion} nur die Translation der Ionen beschreibt. Die inneren Freiheitsgrade von Molekülonen befinden sich nach einer Speicherzeit von wenigen 100 ms dagegen (zumindest in erster Näherung) im thermischen Gleichgewicht mit dem Hintergrundgas bei der Temperatur T . Man erhält nun als Wahrscheinlichkeit, ein Ion mit einer Geschwindigkeit \vec{v} und einer Position \vec{x} in den Bereichen d^3v und d^3x zu finden

$$f(\vec{x}, \vec{v})d^3x d^3v \propto \exp\left\{-\frac{E(\vec{x}, \vec{v})}{k_B T_{\text{ion}}}\right\} d^3x d^3v \quad (4.1)$$

Das Potentialtopfmodell

Eine erste Annäherung an die räumliche Verteilung der Ionen erhält man über die bereits in Kapitel 3.5.1 angesprochene adiabatische Näherung [41], die an dieser Stelle etwas ausführlicher eingeführt werden soll. Hierbei wird die Wechselwirkung der Ionen untereinander zunächst vernachlässigt.

Die Näherung geht davon aus, daß die Bewegungsform der Ionen in u -Richtung ($u = r, z$) als Überlagerung einer Mikrobewegung δ_u mit der Frequenz des Wechselfeldes und einer in der Amplitude viel größeren Säkularbewegung U angenähert werden kann. Die Bewegungsform läßt sich dann unter Verwendung der dimensionslosen Zeit $\xi = \Omega t/2$ schreiben als:

$$u(\xi) = U(\xi) + \delta_u(\xi) \quad (4.2)$$

Wenn die Parameter q_u , von denen die die Mikrobewegung treibende Kraft abhängt, hinreichend klein sind, so daß $\delta_u \ll U$ und $d^2\delta_u/dt^2 \gg d^2U/dt^2$ gelten, nimmt die Mathieu-Gleichung die folgende Form an:

$$\frac{d^2\delta_u}{dt^2} + (a_u - 2q_u \cos(2\xi))U = 0 \quad (4.3)$$

Für Werte von $q_z \leq 0,4$ ist diese Näherung besser als mit 1 % Genauigkeit erfüllt [56]. Mit der Annahme, daß $a_u \ll q_u$ und U über einen RF-Zyklus nahezu konstant ist, kann Gleichung 4.3 integriert werden, so daß man

$$\delta_u = -\frac{1}{2}q_u U \cos(2\xi) \quad (4.4)$$

erhält. Setzt man dies in Gleichung 4.2 ein, so ergibt sich für die Bewegungsform der Ionen

$$u(\xi) = U(\xi) - \frac{1}{2}q_u U(\xi) \cos(2\xi) . \quad (4.5)$$

Man kann nun die mittlere Beschleunigung, die ein Ion über eine RF-Periode erfährt, als Funktion der Zeit berechnen als

$$\left\langle \frac{d^2 u}{dt^2} \right\rangle_{1 \text{ RF-Periode}} = \left\langle \frac{d^2 U}{dt^2} \right\rangle_{1 \text{ RF-Periode}} = -\frac{\Omega^2}{4} \left(a_u + \frac{1}{2}q_u^2 \right) U = -\omega_{u,0}^2 U . \quad (4.6)$$

Die mittlere Kraft, die ein Ion mit Masse m und Ladung Q während einer RF-Periode spürt, kann nun ausgedrückt werden durch die Ableitung eines statischen Pseudopotentials mit einer Potentialtopftiefe D_u :

$$m \left\langle \frac{d^2 U}{dt^2} \right\rangle_{1 \text{ RF-Periode}} = -Q \frac{\partial D_u}{\partial U} . \quad (4.7)$$

Bei idealer Fallengeometrie ergeben sich Potentialtopftiefen für die beiden ausgezeichneten Richtungen (in eV) von:

$$D_z = \frac{m z_0^2 \Omega^2 q_z^2}{16Q} \quad (4.8)$$

$$D_r = \frac{D_z}{2} . \quad (4.9)$$

Damit kann die Energie der Ionen in Zylinderkoordinaten geschrieben werden als

$$E(r, z, \vec{v}) = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{r^2}{r_0^2}QD_r + \frac{z^2}{z_0^2}QD_z . \quad (4.10)$$

Jetzt kann man die Wahrscheinlichkeitsdichte $f(\vec{x}, \vec{v})$ aus Gleichung 4.1 über die Geschwindigkeit integrieren, und erhält so als räumliche Dichteverteilung der Ionenwolke eine zweidimensionale Gaußfunktion in den Koordinaten r und z :

$$n(r, z) \propto \exp \left\{ -\left(\frac{r}{\Delta r} \right)^2 - \left(\frac{z}{\Delta z} \right)^2 \right\} . \quad (4.11)$$

Die Breiten Δu mit $u = r, z$ sind somit ein Maß für die mittlere Energie bzw. die effektive Temperatur der Ionenwolke, gemäß der Beziehung

$$\Delta u = u_0 \sqrt{\frac{k_B T_{\text{ion}}}{Q D_u}} . \quad (4.12)$$

Bei sehr kleinen Hintergrundgasdrücken von $\leq 10^{-6}$ mbar findet man empirisch, daß sich mit

$$\bar{E} = \frac{1}{10} Q D \quad (4.13)$$

ein konstantes Verhältnis zwischen der mittleren Energie der Ionen und der Potentialtopftiefe einstellt [48, 49, 50]. Das bedeutet insbesondere, daß unter diesen Bedingungen die Breite der (gaußförmigen) Ionenwolke weder eine Funktion der Anzahl der gespeicherten Ionen noch der Parameter q_u ist. Die zitierten Arbeiten weisen effektive translatorische Temperaturen der Ionenwolken von 5 000 bis 20 000 K aus.

Die Situation ändert sich, wenn man den Hintergrundgasdruck über 10^{-5} mbar hinaus erhöht, wo Stoßkühlung ein relevanter Prozeß wird. Es ist gezeigt worden, daß die mittlere Heiz- oder Kühlrate in einer Radiofrequenzfalle vom Masseverhältnis der Stoßpartner abhängt [41]. Gilt $m_{\text{ion}} \gg m_{\text{buffer}}$, so findet im Mittel eine translatorische Kühlung der Ionenwolke statt, die zu einer Konzentration der Ionen im Zentrum der Falle führt. Im gegenteiligen Fall, $m_{\text{ion}} \ll m_{\text{buffer}}$, führen die Kollisionen der Ionen mit dem Hintergrundgas zu einer Aufheizung, und die Ionenwolke wird breiter.

Cutler et al. untersuchten experimentell das Verhalten von sehr großen Ionenwolken ($2 \cdot 10^6$ Ionen) bei Hintergrundgasdrücken (He) von bis zu $1,5 \cdot 10^{-4}$ mbar [57]. Sie bestimmten die Temperatur der Ionenwolke über eine Messung der Doppler-Verschiebung zweiter Ordnung in der Hyperfeinresonanz von $^{199}\text{Hg}^+$ -Ionen. Dabei stellten sie fest, daß die Temperatur der Ionenwolke proportional zu der Anzahl der Ionen zur Potenz $2/3$ war. Dies ist nach dem Potentialtopfmodell zu erwarten, wenn man annimmt, daß das Volumen der Ionenwolke ungefähr proportional zur Anzahl der Ionen wächst. Die Autoren stellen fest, daß die Ionenwolke ab einem Hintergrundgasdruck von 10^{-5} mbar im thermischen Gleichgewicht mit dem Hintergrundgas vorliegt, in diesem Fall etwa 300 K.

Lunney et al. führten ihre bereits oben erwähnte Untersuchung des Phasenraumvolumens einer Ionenwolke mittels Messung der Ankunftszeitverteilung in einem Flugzeitmassenspektrometer bei einem Hintergrundgasdruck von 10^{-4} mbar und einer Hintergrundgastemperatur von ebenfalls ungefähr 300 K durch [51]. Sie erhalten für ihre Ionenverteilung eine Temperatur von ca. 3 500 K, was beträchtlich über dem Wert aus Referenz [57] liegt. Die Autoren von [51] liefern zunächst eine Erklärung für die Beobachtung einer von der

Ionenzahl unabhängigen Temperatur in den Referenzen [49] und [50]: In den mit ungefähr 10^5 Ionen recht großen Ionenverteilungen soll jeweils der hochenergetische Teil der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung auf die Elektroden bzw. aus der Falle verdampfen, so daß sich unabhängig von der Ionenzahl eine konstante Temperatur einstellt, wenn die Falle nur voll genug ist. Es gäbe dann eine kritische Ionenzahl, unterhalb der nicht mehr genügend Ionen im hochenergetischen Teil der Geschwindigkeitsverteilung anzutreffen sind, damit dieser Mechanismus wirksam wird. Ab dieser kritischen Ionenzahl fiel dann die Temperatur zu kleinen Ionenzahlen hin wie $N_{\text{ion}}^{2/3}$ ab. Leider kann dieses Modell das Ergebnis der Autoren von Referenz [57] nicht erklären, es konstruiert im Gegenteil einen Widerspruch hierzu.

Erweiterung des Potentialtopfmodells

Cutler et al. berücksichtigen die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Ionen, in dem sie für große Ionenzahlen eine Erweiterung des Potentialtopfmodells einführen [58]. Dazu gehen sie von einem sphärischen Potentialtopf mit Radius r aus und schreiben das effektive Potential als Superposition des äußeren Potentials Φ sowie des Raumladungspotentials Φ_Q :

$$\Phi_{\text{tot}}(\mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{r}) + \Phi_Q(\mathbf{r}) . \quad (4.14)$$

Das Potential Φ_Q erhält man aus der auf die radialsymmetrische Ionendichte $n(r)$ angewendeten Poisson-Gleichung. Die Ionendichte läßt sich wiederum als Boltzmann-Verteilung mit einer Gesamtenergie E_{tot} schreiben (vgl. Gleichung 4.1). Integriert man die Geschwindigkeitsverteilung aus, erhält man

$$n(r) = C \exp \left\{ -\frac{\Phi_{\text{tot}}(r)}{k_B T_{\text{ion}}} \right\} , \quad (4.15)$$

wobei C eine Normierungskonstante ist. Löst man nach $\Phi_{\text{tot}}(r)$ auf und wendet die Poisson-Gleichung auf die Ionendichte an, dann erhält man eine Differentialgleichung zweiter Ordnung für die Ionendichte

$$n'' - \frac{n'^2}{n} + 2\frac{n'}{r} - \frac{n^2 Q^2}{\epsilon k_B T_{\text{ion}}} + \frac{3m\omega^2 n}{k_B T_{\text{ion}}} = 0 , \quad (4.16)$$

die für die Grenzwerte $T_{\text{ion}} \rightarrow 0$ und $T_{\text{ion}} \rightarrow \infty$ analytische Lösungen besitzt:

$$n(r) = \frac{3m\omega^2 \epsilon_0}{Q^2} , \quad r \leq \left(\frac{NQ^2}{4\pi m\omega^2 \epsilon_0} \right)^{1/3} \quad \text{für } T_{\text{ion}} \rightarrow 0 \quad (4.17)$$

mit der Gesamtionenzahl N von Ionen der Masse m und Ladung Q , sowie

$$n(r) = C' \exp \left\{ -\frac{3m\omega^2 r^2}{2k_B T_{\text{ion}}} \right\} \quad \text{für } T_{\text{ion}} \rightarrow \infty . \quad (4.18)$$

Dies bedeutet, daß die Ionendichte bei niedrigen Temperaturen räumlich konstant wird, da sich das äußere Pseudopotential und das Raumladungspotential gerade aufheben. Durch numerisches Lösen der Differentialgleichung 4.16 erhalten Cutler et al. die in Abbildung 4.1 dargestellten Dichten [58]. Man erkennt, daß nach diesem Modell erst bei effektiven Temperaturen T_{ion} ab 3 000 K von einer gaußschen Ionenverteilung ausgegangen werden kann (vgl. auch [57]). Kurz gesagt ist die Ionenverteilung nach dem einfachen Potentialtopf-

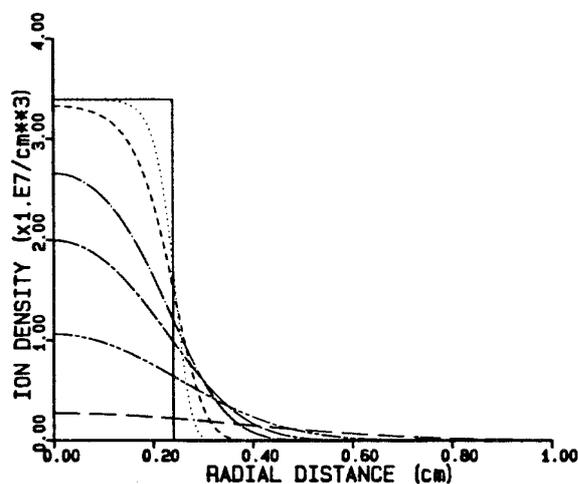


Abbildung 4.1: Ionendichten für verschiedene Temperaturen im sphärischen Potentialtopf sind gegen den Abstand vom Fallenzentrum aufgetragen [58]. Die Parameter für die numerische Integration von Gleichung 4.16 waren $N = 2 \cdot 10^6$ Ionen und $\omega/2\pi = 50$ kHz. Die Temperatur ist von oben nach unten $T_{\text{ion}} = 0, 300, 1000, 3000, 5000, 10000$ und 30000 K.

modell stets gaußförmig, unabhängig von der Ionenzahl und der effektiven Temperatur. Dies beruht auf der Vernachlässigung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Ionen. Nach dem erweiterten Potentialtopfmodell von Cutler stellt sich mit sinkender effektiver Temperatur ein Gleichgewicht zwischen Raumladung und äußerem Potential ein, das zur Abweichung von der gaußschen Form und schließlich zur Ausbildung einer konstanten Dichte führt. Für hohe effektive Temperaturen (größer 3 000 K nach Cutler) gehen die Modelle ineinander über.

Fazit

Insgesamt erscheint es plausibel, daß sich ein Gleichgewicht zwischen Stoßkühlung und Heizen der Ionen durch das radiofrequente Wechselfeld einstellt, aus dem die Ionen aufgrund ihrer Coulomb-Reibung untereinander Energie dissipieren. Die Temperatur des Hintergrundgases sollte demnach eine untere Schranke für die effektive translatorische Gleichgewichtstemperatur der Ionenwolke darstellen.

Neuere, umfassende Simulationen, die Raumladungseffekte mittels eines Mean-Field-Ansatzes und Stoßkühlung durch Monte-Carlo-Methoden behandeln, bestätigen die gaußsche Form der Ionenwolke bei höheren Temperaturen [59]. Die Autoren stellen fest, daß die Ionenwolke bei einem Hintergrundgasdruck von $4 \cdot 10^{-3}$ mbar nach ungefähr 10 ms ihre Gleichgewichtstemperatur erreicht, die in diesem Fall bei der Temperatur des Hintergrundgases liegt.

4.1.2 Messverfahren und Auswertung

Messverfahren

Die in dieser Arbeit präsentierten Ionentomographien wurden mehrheitlich an Rhodamin B⁺ bei einer Laserwellenlänge von 488,0 nm, einer Laserleistung von 1,4 mW und einer Falltemperatur von 90 K gemessen. Dieses Farbstoffion wurde anstelle von Rhodamin 6G⁺ verwendet, da letzteres bei der genannten Laserleistung bereits einen deutlichen Abfall der Fluoreszenzintensität mit der Zeit zeigt, wie in Kapitel 5 näher ausgeführt werden soll. Bei Rhodamin B⁺ beobachtet man hingegen bei 1,4 mW Laserleistung eine zeitlich konstante Fluoreszenzintensität. Bei älteren Messungen, die mit Rhodamin 6G⁺ durchgeführt wurden, wurde in der Auswertung nur die Fluoreszenzintensität unmittelbar zu Beginn der Bestrahlung herangezogen. Es zeigt sich, daß die Ionenwolken für Rhodamin B⁺ und Rhodamin 6G⁺ im Rahmen des Fehlers identisch sind, was zu erwarten ist, da beide einfach positiv geladene Farbstoffe exakt die gleiche Masse besitzen.

Die Experimente liefen nach dem in Abbildung 3.18 auf Seite 44 dargestellten Schema ab. Die Zahl der während einer Ladezeit von 1 s in die Falle geladenen Ionen wurde durch Variation der an den Umlenker-Elektroden anliegenden Spannung verändert. Um bei einer bestimmten Ionenzahl eine Tomographie zu messen, wurde die Linse, die den Laserstrahl in die Falle fokussiert, und die auf einem Verschiebetisch montiert ist, von der Fallenmitte aus mit einer Schrittweite von typischerweise 150 µm in beide Richtungen versetzt (vgl. Abbildung 3.1 auf Seite 11). Der Winkel, den der Laser dabei mit der x -Achse der Falle einschließt, ist mit maximal 0,06° vernachlässigbar, man kann also in sehr guter Näherung

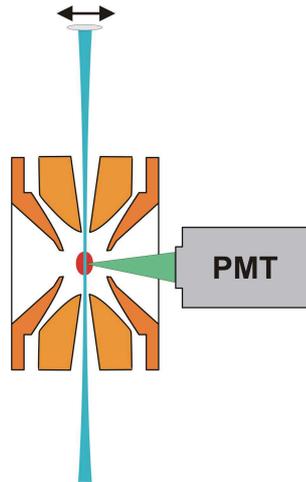


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Vermessung der Ionenwolke in z -Richtung der Falle.

davon ausgehen, daß der Laser in der z -Richtung der Falle parallel versetzt wird. Eine schematische Darstellung dieses Verfahrens zeigt Abbildung 4.2.

Bei jeder Linsenposition wurden 10 Messzyklen durchlaufen, wobei die Falle für jeden Messzyklus neu geladen wurde. Es wurde dabei versucht, die Ionenquelle möglichst stabil zu halten; bei der Auswertung wurden Messungen mit vom Mittelwert stark abweichender Ionenzahl nicht berücksichtigt, so daß die Variation stets in der Größenordnung von $\pm 10\%$ blieb. Die Laserleistung wurde mit Hilfe der Photodiode sowohl bei den Messungen mit Ionen in der Falle als auch bei den Referenzmessungen bestimmt und gespeichert. Alle hier gezeigten Tomographien wurden bei einer Fallentemperatur von 90 K aufgenommen. Die meisten Messungen wurden bei einem He-Hintergrunddruck von $5 \cdot 10^{-2}$ mbar in der Falle durchgeführt. Tomographien bei verschiedentlich abweichendem Druck zeigen aber im Rahmen des Fehlers die gleichen Ergebnisse, so daß zumindest im Fall von Helium davon ausgegangen werden kann, daß die Ionenverteilung im Bereich von $3 \cdot 10^{-2}$ mbar bis $2 \cdot 10^{-1}$ mbar nicht mehr vom Druck des Stoßgases abhängt.

Es wurden auch Tomographien mit Ne bei einem Druck von $4 \cdot 10^{-2}$ mbar und Ar bei einem Druck von $6 \cdot 10^{-2}$ mbar als Hintergrundgas gemessen.

Um sicherzustellen, daß die Einsammeleffizienz des Mikroskopobjektivs nicht zu stark von der z -Position des Überlappungsbereichs zwischen Laserstrahl und Ionenwolke abhängt, wurde zum einen bei unveränderter Laserposition in der Fallenmitte das Objektivverfahren und die Fluoreszenzintensität abhängig von der Objektivposition bestimmt. Dabei zeigt sich, daß die Einsammeleffizienz über den Bereich großer Ionenwolken höchstens um 10% variiert. Zum anderen wurde eine Ionentomographie unter Verfahren der

Linse und des Objektivs um jeweils die gleiche Strecke durchgeführt. Hierbei konnte bei Anpassung einer Gaußfunktion an das erhaltene Intensitätsprofil im Rahmen des Fehlers kein Unterschied zu einer gleichen Tomographie bei feststehendem Objektiv beobachtet werden.

Auswertung

Die Laserleistung und die Ionenzahl (s. nächster Abschnitt) wurden jeweils über alle Messungen gemittelt. Sodann wurde der Quotient aus der Ionenzahl bzw. der Laserleistung einer Einzelmessung und dem entsprechenden Mittelwert gebildet. Die so gewonnenen Korrekturfaktoren wurden mit dem Fluoreszenzsignal multipliziert. Das Referenzsignal, das ohne Ionen in der Falle gemessen wurde, wurde entsprechend nur auf die mittlere Laserleistung bezogen. Danach wurde die Differenz des Signals und des Referenzsignals über die 10 Messungen bei fester Linsenposition (vgl. Abschnitt "Messverfahren") gemittelt.

Der Laserstrahl verläuft parallel zur x -Achse der Falle und besitzt eine endliche Ausdehnung in der y -Richtung der Falle. An jeder z -Position wird demnach die Ionenverteilung in x -Richtung über den gesamten Raum und in y -Richtung in den Grenzen des Laserstrahls integriert. x und y sind hierbei die in die Zylinderkoordinate r gemäß $r^2 = x^2 + y^2$ eingehenden Koordinaten. Aufgrund der angenommenen gaußschen Form der Ionenwolke (vgl. Gleichung 4.11) ergibt sich durch diese Integration wegen der kompletten Separation der Freiheitsgrade der gleiche konstante Faktor für jede z -Position, so daß man aus der Tomographie eine echte eindimensionale Dichteverteilung der Ionenwolke in z -Richtung erhält. Der Laser hat des weiteren eine endliche Ausdehnung in z -Richtung, weshalb die gemessenen Ionenverteilungen verbreitert erscheinen. Die diesbezügliche Korrektur wird im folgenden Unterkapitel erläutert.

4.1.3 Apparative Korrekturen

Korrektur der Ionenzahl

Um die im vorigen Unterkapitel angegebenen Ionenzahlen zu bestimmen, wurde das Channeltron im in Kapitel 3.5.1 erläuterten Zählmodus betrieben. Überschreitet die Zahl der in der Falle gespeicherten Ionen jedoch eine gewisse Schwelle, so erreichen bei gegebener zeitlich linearer Spannungsrampe mehr als ein Ion innerhalb der Totzeit von ca. 10 ns [60] den Detektor. Das bedeutet, das oberhalb dieser Schwelle systematisch zu wenige Ionen gezählt werden.

Um diesen Effekt korrigieren zu können, wurde durch Wahl der Quellenparameter und

der Umlenkspannungen jeweils ein Signalniveau festgelegt, das dann sowohl im analogen als auch im Sättigungsmodus (Zählmodus) des Channeltrons gemessen wurde. Dies wurde für einige Intensitäten durchgeführt. Abbildung 4.3 zeigt die Ergebnisse dieser Messung, wobei die türkisfarbenen und schwarzen Punkte an verschiedenen Tagen unabhängig voneinander gemessen wurden. Bei der Auswertung wird davon ausgegangen, daß

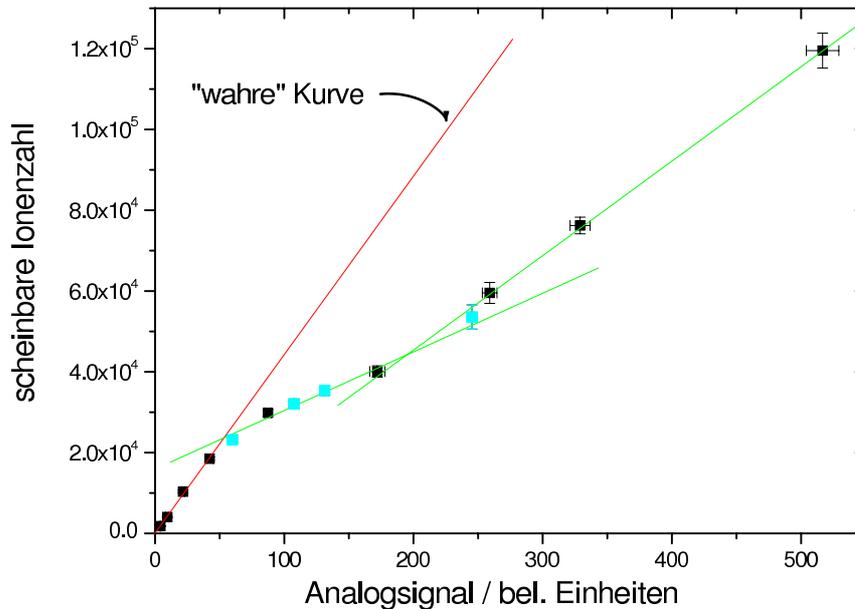


Abbildung 4.3: Messung der gleichen Signalintensitäten jeweils im analogen Modus bzw. im Zählmodus des Channeltrons. Das Analogsignal wurde über den interessierenden Massenbereich integriert.

das Analogsignal streng linear mit der Signalintensität zunimmt, ohne Sättigungseffekte oder Abweichungen bei kleinen Intensitäten zu zeigen. Unter dieser Bedingung und der weiteren Annahme, daß das Channeltron bei kleinen Ionenzahlen korrekt zählt, sollte der lineare Bereich bei niedriger Signalintensität, der in Abbildung 4.3 zu erkennen ist, wenn er zu großer Intensität hin extrapoliert wird, den Verlauf der Auftragung zeigen, wie er ohne Sättigungseffekte aussähe, d. h. er sollte eine Zuordnung der "wahren" Ionenanzahl zum entsprechenden Analogsignal darstellen.

Für den gemessenen Kurvenverlauf konnte bis zum jetzigen Zeitpunkt kein physikalisches Modell gefunden werden, das denselben korrekt beschreibt. Weil insbesondere die erneute Zunahme der Steigung bei einer Intensität von ungefähr 300 unerwartet erscheint, wurden an einem anderen Tag weitere Messpunkte im interessanten Bereich gemessen. Diese türkisfarbenen Punkte fügen sich allerdings sehr gut in den durch die schwarzen Punkte vorgegebenen Kurvenverlauf ein.

Man kann in einer heuristischen Herangehensweise drei lineare Bereiche in der Auftra-

gung ausmachen: Den ersten (rot), der wie oben ausgeführt den tatsächlichen Verlauf einer ungestörten Messung repräsentieren soll, einen zweiten mit stark verringerter Steigung (grün), und schließlich einen dritten mit wiederum größerer Steigung (ebenfalls grün). Da die physikalische Bedeutung dieses dritten Bereichs unklar ist, wurde im folgenden durchgängig darauf geachtet, nur Messungen im ersten und zweiten Bereich durchzuführen bzw. in die Auswertung aufzunehmen. Die in dieser Arbeit angegebenen Ionenzahlen sind sämtlich dahingehend korrigiert worden, daß sie auf der roten Kurve zu liegen kommen. Dies kann für den ersten grünen Bereich auf folgende Weise durchgeführt werden: Die rote Gerade sei beschrieben durch die Gleichung $N_{wahr} = b_r + m_r x$, die grüne durch $N_{gem} = b_g + m_g x$, wobei x hier das Analogsignal bedeutet. Aus der gemessenen Ionenzahl N_{gem} ergibt sich dann die tatsächliche Ionenzahl N_{wahr} nach

$$N_{wahr} = b_r + m_r \left(\frac{N_{gem} - b_g}{m_g} \right) . \quad (4.19)$$

Korrektur der Laserbreite

Wie oben bereits angedeutet, besitzt der Laser in dem durch die Rayleigh-Länge definierten fokalen Bereich eine endliche Breite in z -Richtung der Falle. Die durch eine gaußsche Anpassung an die Iontomographien erhaltenen Breiten müssen daher hinsichtlich dieser Laserbreite korrigiert werden. Um die Breite des Laserstrahls im Fokus zu bestimmen, wurde vor das Einkoppelfenster ein Spiegel gestellt, der den Laserstrahl umlenkt, so daß er nicht in die Apparatur eintritt. Sodann wurde in die Brennebene ein sehr feiner Draht ($\varnothing 30 \mu\text{m}$) eingebracht, der auf einem Lineartisch orthogonal zur Ausbreitungsrichtung des Lasers verschoben werden kann. Das durch den Draht gestreute Licht wurde mit Hilfe einer Photodiode detektiert, die ebenfalls auf dem Lineartisch fixiert wurde, um den von der Diode relativ zum Draht eingesammelten Raumwinkel konstant zu halten. Der Diodenstrom wurde sodann gegen die Position dieses Drahtscanners aufgetragen. Diese Auftragung ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Es ergibt sich ein gaußförmiges Profil mit einer halben Breite auf $1/e^2$ -Niveau von $100 \mu\text{m}$.

Der gemessene Verlauf einer Tomographie ergibt sich also aus der Faltung der gaußförmigen Ionenverteilung mit dem ebenfalls gaußförmigen Laserprofil. Die Faltung zweier Gaußfunktionen ist gemäß

$$F(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{2x'^2}{w_1^2} \right\} \exp \left\{ -\frac{2(x' - x)^2}{w_2^2} \right\} dx' \propto \exp \left\{ -\frac{2x^2}{w_1^2 + w_2^2} \right\} \quad (4.20)$$

wieder eine Gaußfunktion, deren Breite zum Quadrat sich als Summe der quadrierten Brei-

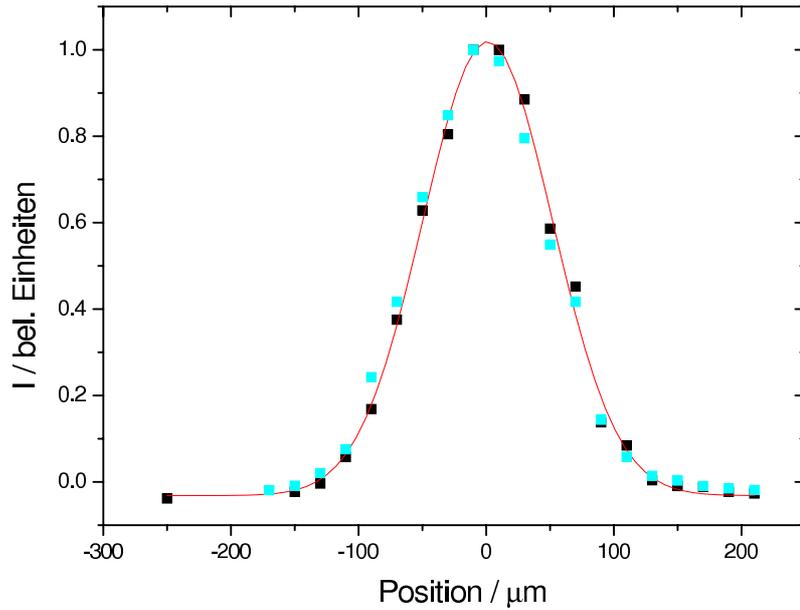


Abbildung 4.4: Intensitätsverteilung im Fokus des Lasers bei 488,0 nm orthogonal zur Ausbreitungsrichtung. An die Daten aus zwei hintereinander durchgeführten Messungen (türkisfarbene und schwarze Punkte) wurde eine Gaußfunktion der Form von Gleichung 4.22 angepasst. Das Bestimmtheitsmaß beträgt über 99 %. Die Breite ergibt sich zu $102 \pm 2 \mu\text{m}$.

ten der ursprünglichen Funktionen ergeben. Demnach kann man die tatsächliche Breite der Ionenwolke bestimmen nach

$$w_{\text{Wolke}} = \sqrt{w_{\text{gemessen}}^2 - w_{\text{Laser}}^2} \quad (4.21)$$

4.1.4 Ergebnisse

Abbildung 4.5 zeigt exemplarisch zwei typische Ergebnisse von Ionentomographien unter Verwendung verschiedener Hintergrundgase. An die Datenpunkte wurde jeweils eine Funktion der Form

$$y(x) = y_0 + A \exp \left\{ -\frac{2(x - x_c)^2}{w^2} \right\} \quad (4.22)$$

angepasst. Das Bestimmtheitsmaß ist durchgängig größer 99 %. Die Ergebnisse für die nach Gleichung 4.21 bezüglich der Laserbreite korrigierten Breiten w_{Wolke} sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Es ist klar zu erkennen, daß die gaußsche Breite in z -Richtung mit der Ionenzahl zunimmt. Die Reproduzierbarkeit für die gaußschen Breiten bei gegebener Ionenzahl ist viel schlechter, als die Fehler aus den nichtlinearen Anpassungen suggerieren (vgl. Abb. 4.8). Zum jetzigen Zeitpunkt ist es nicht klar, woraus diese erhebliche Streuung resultiert. Ionenwolken mit He und Ne als Hintergrundgas unterscheiden sich im Rahmen

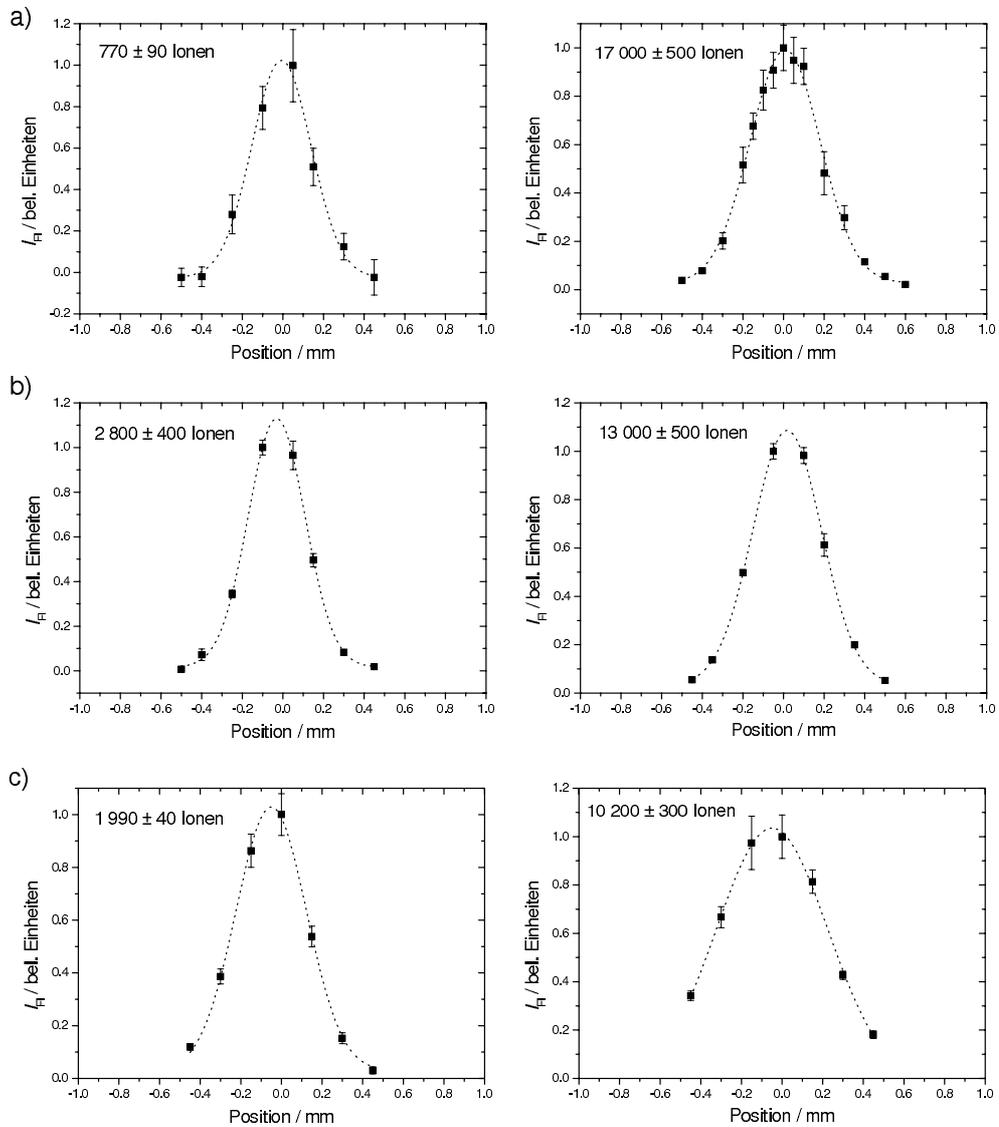


Abbildung 4.5: Dargestellt sind exemplarisch je zwei mittels Fluoreszenz von Rhodamin-Kationen gemessene Ionentomographien für verschiedene Hintergrundgase: a) He, b) Ne, c) Ar. Es wurde jeweils eine Gaußfunktion der Form $y(x) = y_0 + A \exp \left\{ -\frac{2(x-x_c)^2}{w^2} \right\}$ angepasst. Zu den experimentellen Parametern siehe Text.

Tabelle 4.1: Korrigierte gaußsche Breiten der in Abbildung 4.5 gezeigten sowie zusätzlicher Ionenverteilungen. Die dazugehörigen experimentellen Parameter sind im Text angegeben.

Hintergrundgas	korr. Ionenzahl	korr. Breite / mm
He	770 ± 90	$0,27 \pm 0,02$
	$1\,400 \pm 300$	$0,23 \pm 0,01$
	$1\,800 \pm 200$	$0,25 \pm 0,01$
	$3\,100 \pm 400$	$0,26 \pm 0,01$
	$3\,500 \pm 400$	$0,27 \pm 0,01$
	$3\,600 \pm 300$	$0,26 \pm 0,01$
	$10\,000 \pm 500$	$0,29 \pm 0,01$
	$14\,300 \pm 900$	$0,29 \pm 0,01$
	$17\,000 \pm 500$	$0,34 \pm 0,01$
	$30\,000 \pm 6000$	$0,35 \pm 0,01$
	$30\,000 \pm 600$	$0,41 \pm 0,02$
	$31\,000 \pm 2000$	$0,37 \pm 0,01$
	Ne	800 ± 400
$1\,500 \pm 200$		$0,25 \pm 0,01$
$2\,700 \pm 500$		$0,23 \pm 0,01$
$8\,000 \pm 800$		$0,27 \pm 0,02$
$13\,000 \pm 500$		$0,32 \pm 0,01$
$15\,600 \pm 300$		$0,37 \pm 0,01$
Ar	$1\,990 \pm 40$	$0,34 \pm 0,01$
	$6\,600 \pm 600$	$0,37 \pm 0,06$
	$9\,500 \pm 1\,000$	$0,50 \pm 0,06$
	$10\,000 \pm 800$	$0,41 \pm 0,02$
	$10\,200 \pm 300$	$0,54 \pm 0,04$
	$18\,000 \pm 2\,000$	$0,48 \pm 0,03$

dieser Streuung nicht, während Ionenwolken mit Ar fast um einen Faktor 2 breiter sind. Dies könnte an der reduzierten Effizienz der Stoßkühlung durch das ungünstigere Verhältnis von $m_{\text{ion}}/m_{\text{buffer}}$ liegen. Dagegen scheint zunächst der Befund zu sprechen, daß Ne mit einer um einen Faktor 5 größeren Masse die gleichen Ergebnisse zeitigt wie He, während Ar nur eine um einen Faktor 2 größere Masse als Ne hat, und dabei ein völlig anderes Verhalten zeigt. Die Gleichgewichtstemperatur stellt jedoch einen Kompromiß zwischen heizenden Mechanismen und Stoßkühlung dar, wobei der zufällige Charakter der Stöße mit dem Hintergrundgas selbst eine Wärmequelle darstellt. Daher könnte es ein kritisches Verhältnis $(m_{\text{ion}}/m_{\text{buffer}})_{\text{krit}}$ geben, unterhalb dessen der heizende Charakter der zufälligen Kollisionen mit dem Hintergrundgas nicht mehr zu vernachlässigen ist.

Lädt man sehr viele Ionen in die Falle, so bildet sich im Zentrum der Wolke offenbar ein Bereich konstanter Dichte aus, wie er von Cutler et al. für niedrige Temperaturen vorhergesagt wird [58]. Abbildung 4.6 zeigt eine Tomographie an 60 000 Ionen, bei der sich die Ausbildung eines Bereiches konstanter Dichte im Kern bereits andeutet. In Abbildung 4.7, die eine Tomographie an 90 000 Ionen zeigt, ist der relevante Bereich sehr deutlich zu erkennen. Die Anpassung einer Gaußfunktion ist in diesem Fall nicht mehr

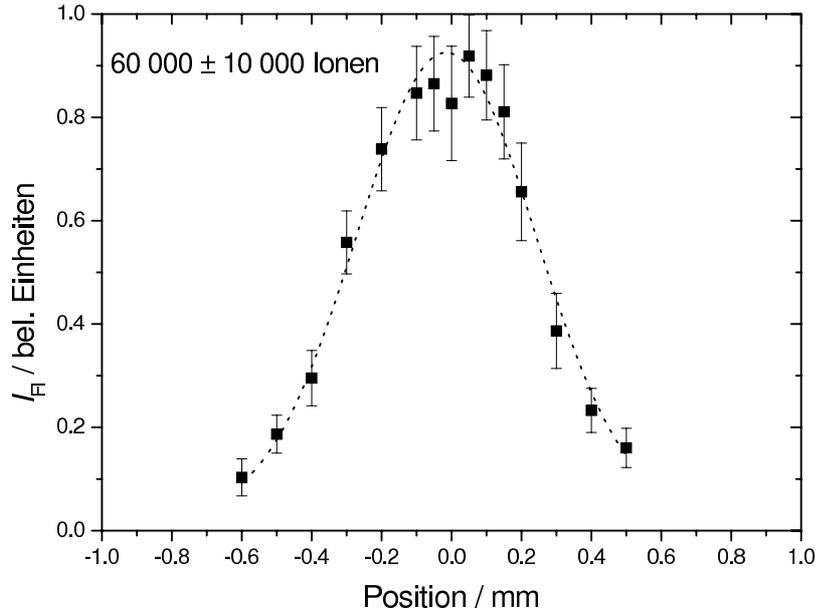


Abbildung 4.6: Iontomographie in He an einer Wolke mit 60 000 Ionen. Die korrigierte gaußsche Breite beträgt $0,50 \pm 0,05$ mm. Experimentelle Parameter sind im Text vermerkt.

sinnvoll, kann aber zumindest noch einen Hinweis auf die Breite der Verteilung liefern.

Um die effektive Temperatur T_{ion} der Ionenwolke in der Falle zu berechnen, muß zunächst die Tiefe des Potentialtopfs bestimmt werden. Mit Gleichung 4.8 und $q_z = 0,8$ ergibt sich eine Potentialtopftiefe von 20 eV. Für die Breiten der Tomographien aus den Abbildungen 4.6 und 4.7 ergeben sich mit 0,5 mm und 0,83 mm nach Gleichung 4.12 Translationstemperaturen von 1 900 K bzw. 5 200 K. Diese Temperaturen liegen oberhalb des Bereichs, für den sich nach Referenz [58] eine konstante Dichte im Kern der Wolke ausbilden sollte. Weiterhin liegen die Temperaturen der rein gaußförmigen Wolken in He bzw. Ne aus Abbildung 4.5 im Bereich von 500 K bis 900 K, also weit unterhalb der Temperaturen der "großen" Ionenwolken. Auch weist die größere der in Ar vermessenen Ionenwolken mit 2 200 K eine ähnliche Temperatur wie die Wolke mit 60 000 Ionen in He auf, sie ist jedoch rein gaußförmig. Wäre die Temperatur also das alleinige Kriterium für die Ausbildung eines Kerns konstanter Dichte, so wäre das beobachtbare Verhalten nicht erklärbar. Stattdessen muß angenommen werden, daß oberhalb einer kritischen Ionenzahl

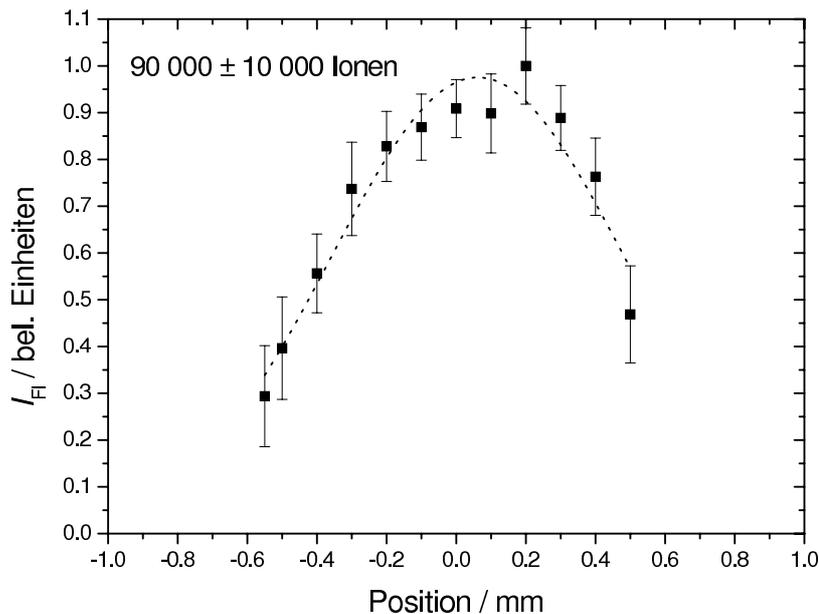


Abbildung 4.7: Ionentomographie in He an einer Wolke mit 90 000 Ionen. Die korrigierte gaußsche Breite beträgt $0,83 \pm 0,05$ mm. Experimentelle Parameter sind im Text vermerkt.

die Raumladungseffekte so dominant werden, daß sich trotz einer vergleichsweise hohen translatorischen Temperatur der Ionenwolke ein Bereich konstanter Dichte im Zentrum der Falle ausbilden kann.

4.2 Breite der Ionenverteilungen in Abhängigkeit von der Ionenzahl

Trägt man die korrigierte Breite der Ionenverteilung gegen die korrigierte Ionenzahl auf, ergibt sich für He und Ne als Hintergrundgas das in Abbildung 4.8 dargestellte Diagramm. Die Temperatur des Gases betrug in allen Fällen 90 K. Das Modell, das der Entwicklung der Breite der Ionenverteilung mit der Ionenzahl zugrundeliegt, geht von einer zweidimensional gaußförmigen Ionendichte $\rho(r, z)$ gemäß Gleichung 4.11 aus. Die Dichte ist dabei auf 1 normiert, so daß mit der Gesamtionenanzahl N gilt:

$$N = N \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty \int_0^{2\pi} \rho(r, z) r dr dz d\phi . \quad (4.23)$$

Damit ist die Ionendichte an einem Punkt (r, z) gegeben durch $N\rho(r, z)$.

Experimentell ergibt sich eine untere Schranke für die Breite einer Ionenverteilung, die dahingehend interpretiert wird, daß es bei gegebener Falltemperatur ein Mindest-

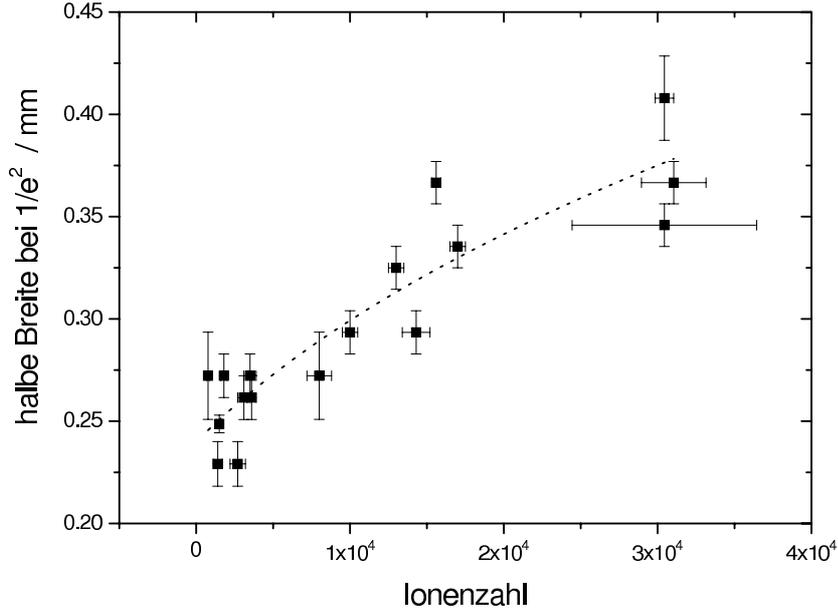


Abbildung 4.8: Auftragung der korrigierten gaußschen Breite der Ionenverteilung in Abhängigkeit von der korrigierten Ionenzahl für He und Ne als Hintergrundgase (siehe Tabelle 4.1). Angepasst wurde eine Funktion der Form $w(N) = (aN_{\text{krit}}(1 + N/N_{\text{krit}}))^{1/3}$. Das Bestimmtheitsmaß beträgt 83%. Zum zugrundeliegenden Modell siehe Text.

volumen gibt, das von der Trajektorie eines einzelnen Teilchens überstrichen wird. Aus dieser Mindestbreite kann nach dem Potentialtopfmodell mit Gleichung 4.12 und mit $E = 3/2k_B T_{\text{ion}}$ die Energie des Teilchens bestimmt werden. Das Wachstum der Ionenwolke erfolgt nun dergestalt, daß zunächst dieses Mindestvolumen mit Teilchen angefüllt wird, bis eine Grenzdichte erreicht ist, die durch die Potentialtopftiefe einerseits und Raumladungseffekte andererseits bestimmt ist. In diesem ersten Bereich verläuft das Wachstum der Dichte mit der Ionenzahl linear, um dann in der Gegend der Grenzdichte ein Sättigungsverhalten zu zeigen. Für große Ionenzahlen bleibt die Dichte konstant, gemäß dem Modell einer inkompressiblen Verteilung im Potentialtopf, der gleichsam nach oben hin weiter aufgefüllt wird. Ein solches Sättigungsverhalten der Kernionendichte kann beschrieben werden durch den heuristischen Ansatz

$$N\rho(0,0) \propto \frac{\frac{N}{N_{\text{krit}}}}{1 + \frac{N}{N_{\text{krit}}}} \quad (4.24)$$

mit einer kritischen Ionenzahl N_{krit} , bei der die Grenzdichte erreicht wird. Eine Dichte, die diesem Verhalten gehorcht, ist unter Verwendung der Parameter für He und Ne (vgl. Tabelle 4.2) in Abbildung 4.9 dargestellt.

Mit der Annahme, daß die Breite der Ionenverteilung in r -Richtung sich gemäß der

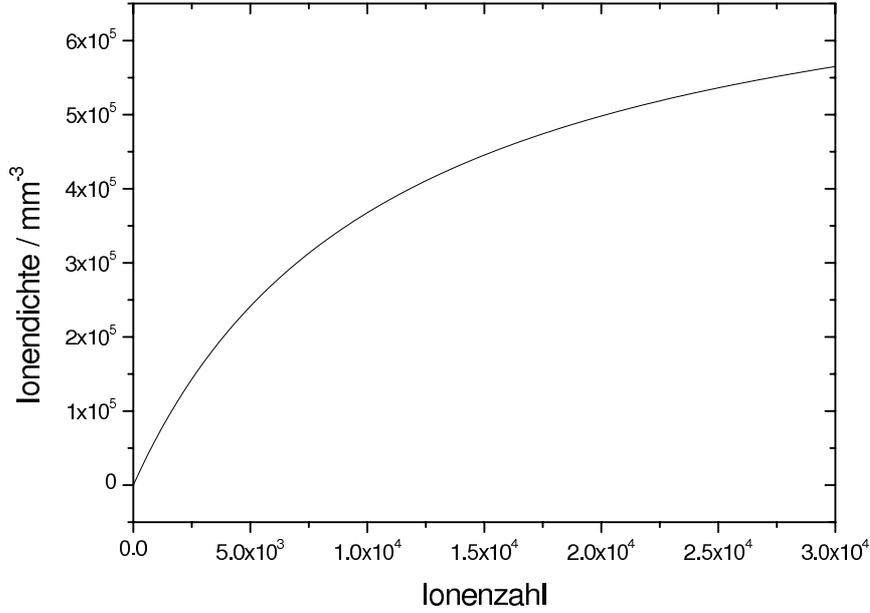


Abbildung 4.9: Sättigungsverhalten der Kernionendichte mit der Ionenzahl. Die Ionendichte wurde mit Hilfe der in Tabelle 4.2 angegebenen Parameter für He/Ne berechnet.

Fallengeometrie und den Gleichungen 4.9 und 4.12 zur Breite in z -Richtung verhält, kann man die Normierungskonstante $\rho(0, 0)$ nach der Breite in z -Richtung auflösen zu

$$w_z = \left(a N_{\text{krit}} \left(1 + \frac{N}{N_{\text{krit}}} \right) \right)^{1/3}, \quad (4.25)$$

wobei a eine durch Anpassung dieser Funktion an die Auftragungen der Breiten gegen die Ionenzahl zu bestimmende Proportionalitätskonstante ist.

Die bereits erwähnte untere Schranke für die Breite einer Ionenverteilung ergibt sich nach Gleichung 4.25 als die dritte Wurzel aus dem Produkt der Fitparameter a und N_{krit} , das als minimales Volumen pro Teilchen interpretiert werden kann:

$$w_{z,\text{min}} = (a N_{\text{krit}})^{1/3} = V_{\text{min}}^{1/3}. \quad (4.26)$$

Die Werte der Parameter a und N_{krit} sowie die untere Schranke für eine Ionenverteilung im entsprechenden Hintergrundgas sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Der Fehler für die untere Schranke der Ionenverteilungen wurde dabei anhand der Auftragungen sinnvoll abgeschätzt. Das Bestimmtheitsmaß der Anpassung für He und Ne beträgt 83 %. Mit der Breite $w_{z,\text{min}}$ läßt sich die minimale Energie eines einzelnen Ions bei einer Hintergrundgastemperatur von 90 K und einem q_z von 0,8 im Potentialtopf abschätzen. Sie ergibt sich für He und Ne zu 0,06 eV.

Tabelle 4.2: Parameter der Zunahme der Ionenverteilung mit der Ionenzahl gemäß Gleichung 4.25.

Hintergrundgas	Parameter	Wert	Einheit
He/Ne	a	$1.3 \cdot 10^{-6} \pm 2 \cdot 10^{-7}$	mm^3
	N_{krit}	$11\,000 \pm 2\,000$	
	$w_{z,\text{min}}$	$0,24 \pm 0,05$	mm
Ar	a	$6 \cdot 10^{-6} \pm 3 \cdot 10^{-6}$	mm^3
	N_{krit}	$4\,000 \pm 5\,000$	
	$w_{z,\text{min}}$	$0,3 \pm 0,1$	mm

Mit Ar als Hintergrundgas ergeben sich, wie bereits weiter oben beschrieben, breitere Ionenverteilungen bei gegebener Ionenzahl. Die entsprechenden Daten sind in Abbildung 4.10 dargestellt. Auch an diese Daten wurde eine Funktion der Form von Gleichung 4.25 angepasst. Das Bestimmtheitsmaß beträgt hier 52%. Die Werte für die Parameter a , N_{krit} , sowie die minimale Breite $w_{z,\text{min}}$ sind ebenfalls in Tabelle 4.2 aufgeführt. Auch in diesem Fall kann über die Breite $w_{z,\text{min}}$ eine minimale Energie eines einzelnen

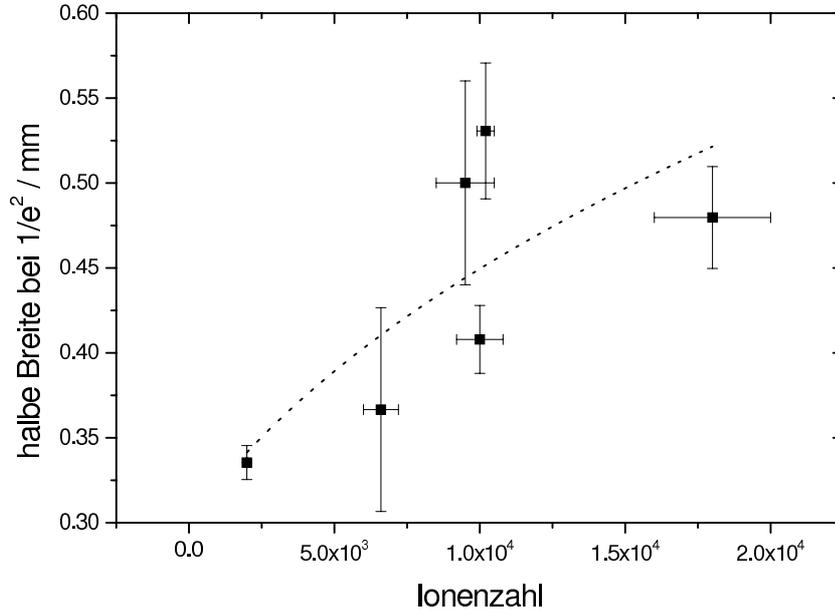


Abbildung 4.10: Auftragung der gaußschen Breite der Ionenverteilung in Abhängigkeit von der Ionenzahl für Ar als Hintergrundgas (siehe Tabelle 4.1). Angepasst wurde eine Funktion der Form $w(N) = (aN_{\text{krit}}(1 + N/N_{\text{krit}}))^{1/3}$. Das Bestimmtheitsmaß beträgt 52%.

Ions im Potentialtopf abgeschätzt werden. Sie beträgt 0,09 eV. Es fällt auf, daß im Fall von Argon zum einen die kinetische Energie der Ionen und damit das minimale Volumen

pro Teilchen größer ist als im Fall von He oder Ne. Dies kann durch den bereits besprochenen Effekt erklärt werden, daß der heizende Charakter der zufälligen Kollisionen mit dem Hintergrundgas im Fall von Ar nicht mehr vernachlässigt werden kann.

4.3 Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Ionenzahl

Abbildung 4.11 beschreibt schematisch die Überlappungsverhältnisse zwischen der Ionenwolke und dem Laserstrahl. Nach Gleichung 4.11 läßt sich die Ionenverteilung durch eine

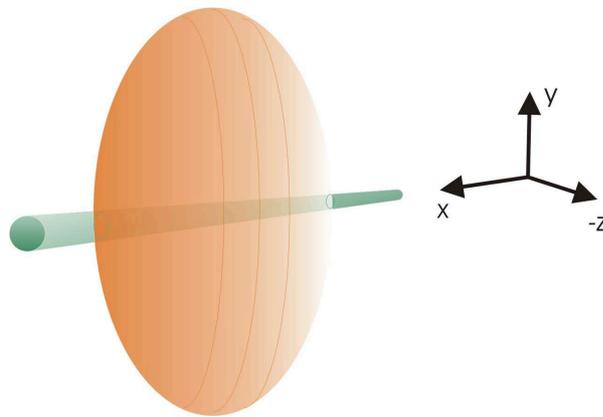


Abbildung 4.11: Schematische Darstellung des Überlappungsbereichs zwischen Laserstrahl und Ionenwolke. Die Ionenwolke ist orange dargestellt, der Laserstrahl türkis. Letzterer breitet sich im eingezeichneten Rechtssystem in x -Richtung aus. Die angegebene z -Richtung ist die z -Richtung der Falle.

zweidimensionale Gaußverteilung in den Zylinderkoordinaten der Paulfalle beschreiben. In kartesischen Koordinaten und nach Normierung des Integrals über den gesamten Raum auf 1 ergibt sich daraus:

$$\rho(x, y, z) = \frac{2\sqrt{2}}{\pi^{3/2}w_r^2w_z} \exp \left\{ -\frac{2(x^2 + y^2)}{w_r^2} - \frac{2z^2}{w_z^2} \right\} \quad (4.27)$$

mit $r^2 = x^2 + y^2$, wobei r und z wiederum die Zylinderkoordinaten im System der Paulfalle bezeichnen.

Der Laserstrahl kann aufgrund seiner im Vergleich zum Fallendurchmesser in r -Richtung großen Rayleigh-Länge von ungefähr 60 mm innerhalb der Falle als Zylinder mit zweidimensionalem gaußschen Intensitätsprofil in der Ebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung angesehen werden. Die kartesische x -Koordinate der Falle wurde als Ausbreitungsrichtung

des Lasers festgelegt. Die gaußsche Breite w_L von $100\ \mu\text{m}$ wurde in einer Dimension experimentell bestimmt (vgl. Unterkapitel 4.1.3). Das Laserprofil hat nach Normierung des Integrals über die gesamte Ebene auf 1 die folgende Form:

$$\phi(y, z) = \frac{2}{\pi w_L^2} \exp \left\{ -\frac{2(y^2 + z^2)}{w_L^2} \right\} . \quad (4.28)$$

Die am Detektor gemessene Fluoreszenzintensität I_{fl} ergibt sich als Produkt aus dem Absorptionsquerschnitt σ_{abs} des untersuchten Farbstoffs bei der eingestrahnten Wellenlänge, der Intensitätsflächendichte P in Photonen pro Fläche und Zeiteinheit, der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{fl} des Farbstoffs, der Anzahl N der bestrahlten Ionen und einem globalen Effizienzfaktor des optischen Systems F_{eff} , der den Raumwinkel, aus dem eingesammelt wird, Reflexionsverluste an Optiken, die Dämpfung durch den Kantenfilter und die Quanteneffizienz des Photomultipliers enthält, wobei angenommen wird, daß die im Detektionsraumwinkel absorbierenden Ionen auch dortselbst wieder emittieren, d. h. sich während der Lebensdauer des angeregten Zustands nicht aus dem Detektionsvolumen herausbewegen²:

$$I_{\text{fl}} = F_{\text{eff}} \Phi_{\text{fl}} N \sigma_{\text{abs}} P . \quad (4.29)$$

Da die Ionenverteilung und die Intensitätsverteilung des Laserstrahls nicht homogen sind und die Überlappung darüber hinaus stark von 1 verschieden ist, muß integriert werden:

$$I_{\text{fl}} = F_{\text{eff}} \Phi_{\text{fl}} N_{\text{tot}} \sigma_{\text{abs}} P \int \int \int \rho(x, y, z) \phi(y, z) dV . \quad (4.30)$$

Hierbei ist N_{tot} die Gesamtionenzahl. Aus dem Integral ergibt sich aufgrund der gewählten Normierung eine mit der lokalen Laserleistung gewichtete Zahl von Ionen, die am Absorptions- und Emissionsprozeß teilnehmen.

Um eine Anpassung an die experimentellen Daten vornehmen zu können, muß allerdings noch eine Änderung an Gleichung 4.30 vorgenommen werden. Da hier über den gesamten Raum integriert wird, ist die Ausdehnung des Überlappungsbereichs in y - und z -Richtung begrenzt durch die gaußsche Breite des Laserstrahls, in x -Richtung dagegen durch die Breite der Ionenverteilung. Die Einsammeleffizienz des Objektivs in der xy -Ebene ist demnach noch nicht berücksichtigt. Es genügt allerdings zur Anpassung der Daten, anstelle einer komplizierten Einsammeleffizienzfunktion eine feste obere und untere Grenze für die Integration in x -Richtung einzuführen (die y -Richtung ist beschränkt durch die kleinere gaußsche Breite des Lasers). Diese Grenze kann berechnet werden aus

²Die Aufenthaltsdauer im Detektionsvolumen ist von der Größenordnung $1\ \mu\text{s}$, während die Lebensdauer des angeregten Zustands wenige Nanosekunden beträgt (vgl. hierzu auch Kapitel 5).

dem Durchmesser d_e des Bereichs, der auf die Blende mit Durchmesser d_B vor dem Detektor abgebildet wird. Dieser ergibt sich aus der Vergrößerung M des optischen Systems zu

$$d_e = \frac{d_B}{M} . \quad (4.31)$$

Mit einem Blendendurchmesser von 1 mm und einer Vergrößerung von 3 ergibt sich für die Grenze des Integrals in x -Richtung $w_O = d_e/2$ ein Wert von 0,17 mm. Die Funktion, die die Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Ionenzahl beschreibt, lautet nun:

$$I_{\text{fl}} = F_{\text{eff}} \Phi_{\text{fl}} N_{\text{tot}} \sigma_{\text{abs}} P \int_{-w_O}^{w_O} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x, y, z) \phi(y, z) dx dy dz . \quad (4.32)$$

Durch Integration und Zusammenfassung aller Faktoren in einen globalen Vorfaktor b erhält man die Funktion

$$I_{\text{fl}} = \frac{2b \operatorname{erf} \left\{ \frac{\sqrt{2}w_O}{w_r} \right\}}{\pi \sqrt{(w_L^2 + w_r^2)(w_L^2 + w_z^2)}} . \quad (4.33)$$

Die Breite der Ionenverteilung in r -Richtung w_r kann mit Hilfe der Fallengeometrie und der Gleichungen 4.9 und 4.12 als Funktion der Breite in z -Richtung w_z ausgedrückt werden:

$$w_r = \frac{2w_z}{1,106} . \quad (4.34)$$

Schreibt man nun w_z gemäß Gleichung 4.25 als Funktion der Ionenzahl, so erhält man aus Gleichung 4.33 die Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Ionenzahl:

$$I_{\text{fl}} = \frac{2b \operatorname{erf} \left\{ \frac{1,106\sqrt{2}w_O}{2 \left(aN_{\text{krit}} \left(1 + \frac{N}{N_{\text{krit}}} \right) \right)^{1/3}} \right\}}{\pi \sqrt{\left(w_L^2 + \left[\frac{2}{1,106} \left(aN_{\text{krit}} \left(1 + \frac{N}{N_{\text{krit}}} \right) \right)^{1/3} \right]^2 \right) + \left(w_L^2 + \left(aN_{\text{krit}} \left(1 + \frac{N}{N_{\text{krit}}} \right) \right)^{1/3} \right)^2}} . \quad (4.35)$$

Zur Anpassung an die experimentellen Daten wird lediglich der Parameter b variiert, während die Parameter für die Funktion $w_z(N)$ aus der Anpassung an die Breiten der Verteilung in Unterkapitel 4.2 übernommen werden. Das bedeutet, daß zur Anpassung lediglich eine Skalierung der Modellfunktion vorgenommen wird, während das funktionale Verhalten nicht variiert wird. Das Ergebnis einer solchen Anpassung ist in Abbildung 4.12 dargestellt, wobei die Fluoreszenzintensität so skaliert wurde, daß der höchste gemessene Wert bei 1 zu liegen kommt. Die Messung wurde an Rhodamin 6G-Kationen bei einer

Anregungswellenlänge von 488,0 nm mit einer Laserleistung von 14 mW durchgeführt. Da sich ein Abfall der Fluoreszenzintensität über die Messzeit ergab (vgl. Kapitel 5), wurde zur Auswertung nur die Intensität unmittelbar zu Beginn der Messung herangezogen. Die Fehlerbalken markieren ± 1 Standardabweichung über mehrere Messungen. Der Wert des Parameters b beträgt in diesem Fall $1,3 \cdot 10^{-4}$, das Bestimmtheitsmaß liegt bei 99 %. Wie

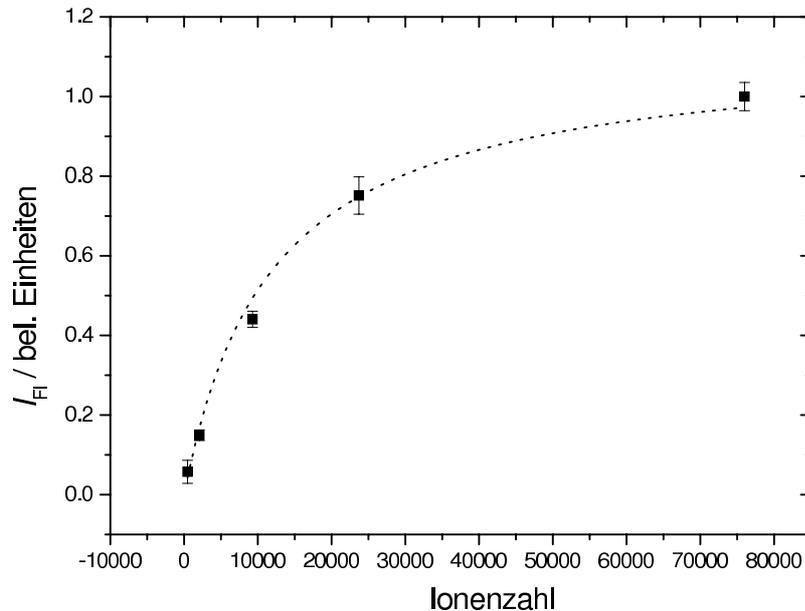


Abbildung 4.12: Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Ionenzahl. Zu den experimentellen Parametern und zum angepassten Modell s. Text. Variiert wurde lediglich der Skalensparameter b , der einen Wert von $1,3 \cdot 10^{-4}$ annimmt. Das Bestimmtheitsmaß beträgt 99 %.

zu erwarten, wächst die Fluoreszenzintensität in dem Bereich linear mit der Ionenzahl, in dem auch die Dichte linear wächst. Die Abweichung von der Linearität bei größeren Ionenzahlen ist nur zu einem kleinen Teil auf die Nachweisempfindlichkeit des Objektivs in der xy -Ebene zurückzuführen, wie vergleichende Anpassungen ohne Berücksichtigung dieses Effekts zeigen. Der wesentliche Faktor für das Erreichen einer Sättigung ist das Verhalten der Ionendichte, die ab einer bestimmten Größe nur noch schwach mit der Ionenzahl wächst und schließlich ein konstantes Niveau erreicht. Da die Ionenwolke dann größer als der beobachtbare Überlappungsbereich ist, erhält man eine nahezu konstante Ionenzahl im beobachteten Volumen, und somit bleibt auch die beobachtete Fluoreszenzintensität mit weiter wachsender Gesamtionenanzahl nahezu konstant. Da größere Ionenzahlen durch Raumladungseffekte mit einer starken Verbreiterung im massenspektroskopischen Nachweis einhergehen gibt es damit also eine optimale Ionenanzahl für das Experiment, die im Bereich zwischen 10 000 und 20 000 Ionen anzusetzen ist.

Khoury et al. [22] beobachten ein sehr ähnliches Verhalten der Fluoreszenzintensität mit

der Gesamtionenzahl in ihrer Ionenfalle und argumentieren ebenfalls, daß der Verlauf im wesentlichen die Entwicklung der Ionendichte mit der Ionenzahl wiedergibt. Sie legen zur Unterstützung dieser These bis auf eine globale Skalierung anpassungsfreie numerische Rechnungen der Ionendichte zugrunde, die den Verlauf der experimentellen Punkte sehr gut reproduzieren.

4.4 Nachweisempfindlichkeit der Apparatur

Von großem Interesse ist weiterhin die Nachweisempfindlichkeit der Apparatur bei gegebenem Absorptionsquerschnitt und gegebener Quantenausbeute. Um hierüber eine Aussage machen zu können, wurde die Fluoreszenzintensität bei sehr kleinen Ionenzahlen und festgehaltener Laserleistung gemessen. Die Ergebnisse einer solchen Messung bei einer Laserleistung von 55 mW – d. h. ohne Volumenfilter im Strahlengang – sind in Abbildung 4.13 dargestellt. Die Messung wurde an Rhodamin 6G⁺ unter He mit 1% O₂ als Hintergrundgas mit einer Anregungswellenlänge von 488,0 nm vorgenommen. Dies führt dazu, daß die Fluoreszenzintensität während der Messung konstant bleibt, da der langlebige Triplettzustand des Rhodamin 6G-Moleküls gequenchet wird (vgl. das folgende Kapitel). Man gewinnt so erheblich an Signal. Darüber hinaus kann so mit einer Laserleistung gemessen werden, bei der unter reinem He bereits Fragmentation aufträte. Daß mit zugesetztem Sauerstoff keine Fragmentation auftritt, läßt den Schluß zu, daß diese hauptsächlich aus dem Triplett-Zustand erfolgt. Aufgetragen ist die Intensität am Detektor in Ereignissen pro Sekunde über einem Hintergrund³ von ungefähr 144 s⁻¹. Um einen besseren Kontrast zu erzielen wurde eine logarithmische Skala gewählt. Die gestrichelte Kurve stellt eine lineare Anpassung an die ersten sieben Datenpunkte dar, wobei die Steigung $19,9 \pm 0,3 \text{ s}^{-1}$ beträgt. Dies würde bedeuten, daß jedes Rhodamin 6G-Ion in der Überlappungsregion bei der gegebenen Laserleistung etwa 20 Ereignisse pro Sekunde am Detektor verursacht. Die Standardabweichung des Hintergrunds beträgt ungefähr 14 s⁻¹. Das bedeutet, daß unter den gegebenen Bedingungen bereits zwei gespeicherte Ionen ein Signal verursachen würden, das sich statistisch signifikant (2 Standardabweichungen über dem Hintergrund) vom Hintergrund abheben würde.

Legt man den in Kapitel 5.5 berechneten Absorptionsquerschnitt zugrunde, so ergibt sich bei einer Quantenausbeute von 1 unter überschlägiger Einrechnung aller Verlustfak-

³Der Hintergrund hängt nur sehr schwach von der eingestrahelten Laserleistung ab und wird von der Dunkelzählrate des Detektors (100 s⁻¹) dominiert. Man beachte, daß der hier angegebene Wert von 144 s⁻¹ bei der höchsten in dieser Arbeit verwendeten Laserleistung gemessen wurde. Die Messungen sind somit nahezu hintergrundfrei, eine wesentliche Verbesserung könnte nur durch einen Detektor mit kleinerer Dunkelzählrate erzielt werden.

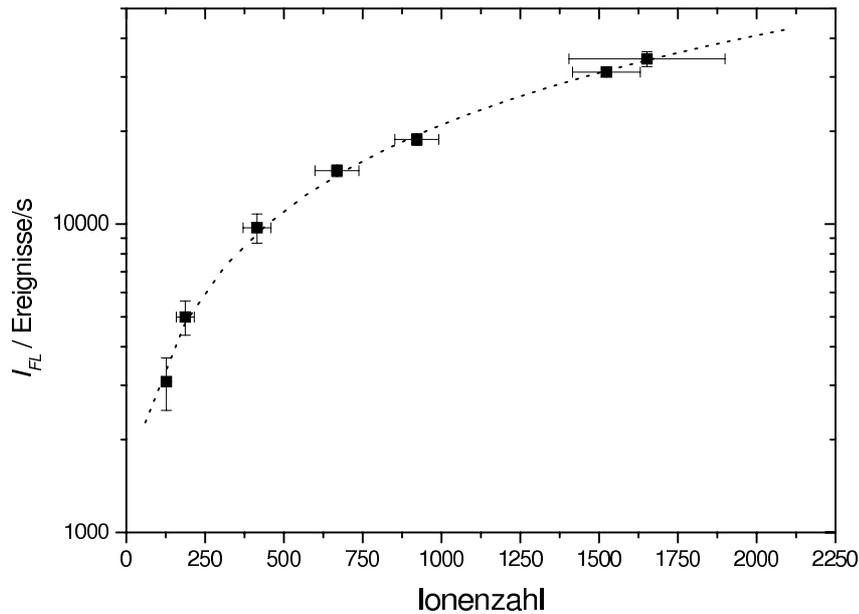


Abbildung 4.13: Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Ionenanzahl bei kleinen Ionenanzahlen. Die Fluoreszenzintensität in Ereignissen pro Sekunde über dem Hintergrund ist logarithmisch aufgetragen, um Kontrast zu gewinnen. Die gestrichelte Kurve zeigt eine lineare Anpassung an die Datenpunkte. Das Bestimmtheitsmaß beträgt 99 %. Zu den experimentellen Parametern siehe Text.

toren und der geometrischen Überlappung der Ionenverteilung mit dem Laserstrahl für eine Laserleistung von 55 mW eine erwartete Zahl von 50 Zählereignissen pro Sekunde und Ion⁴. Ein möglicher Grund, weshalb die experimentell ermittelte Zählrate nur etwa 40 % dieses Wertes beträgt, könnte neben der Überschlägigkeit der Rechnung vor allem darin liegen, daß wenige Ionen sich möglicherweise im Mittel seltener bzw. kürzer im Überlappungsbereich aufhalten als in der Rechnung angenommen. Da keine Simulationen der Trajektorien vorliegen, kann nämlich weder eine Aussage darüber getroffen werden, wie die Ionen den Überlappungsbereich kreuzen, noch wieviel Zeit sie dazu benötigen.

⁴Es wird davon ausgegangen, daß die Ionen ungefähr 20 % ihrer Speicherzeit im Überlappungsbereich verbringen. Der Raumwinkel, aus dem eingesammelt wird, beträgt $6 \cdot 10^{-3}$ in Einheiten von 4π . Für die Einsammel- und Nachweiseffizienz wird global ein Faktor 0,3 angenommen.

5 Dynamische Aspekte der Fluoreszenz von Rhodamin 6G⁺

5.1 Auswertung des Detektorsignals

Der zur Detektion des Fluoreszenzlichts installierte Photomultiplier gibt pro nachgewiesenem Photon einen TTL-Puls aus. Diese Pulse werden in einer Zählerkarte addiert, wobei der Zählerstand mit 100 kHz ausgelesen wird. Eine typische Aufnahme dauert eine Sekunde, und der folglich aus 100 000 Punkten bestehende Datensatz wird im Anschluß an die Datennahme auf 5 000 Punkte komprimiert, so daß eine Zeitauflösung von 0,2 ms für den gespeicherten Datensatz resultiert. Ein solcher Datensatz aus Zählerständen ist in Abbildung 5.1 gegen die Zeit aufgetragen dargestellt. Die Messung erfolgte an ca. 16 000 gespeicherten Ionen bei einer Laserwellenlänge von 488,0 nm mit einer Leistung von 14 mW, einem He-Hintergrundgasdruck von $27 \cdot 10^{-3}$ mbar und einer Falltemperatur von 90 K. Zu Beginn der Meßkurve erkennt man einen flachen Teil, der nahe bei Null bleibt. Dieser Teil entsteht dadurch, daß der Photomultiplier bereits etwa 40 ms vor Öffnung des Lasershutters ausgelesen wird, er enthält also Detektorrauschen. Der Verschluß öffnet sich innerhalb von 2 ms vollständig, wie dem Verlauf der Meßkurve bei Betrachtung im Detail entnommen werden kann. Eine solche Darstellung ist allerdings wenig intuitiv. Bezeichnet man den Zählerstand, d. h. die Gesamtzahl der Ereignisse, die zum Zeitpunkt t vom Beginn der Messung an eingetreten sind, als $N_{\text{tot}}(t)$, so ist die Fluoreszenzintensität zum Zeitpunkt t durch die Ableitung der Gesamtzahl der Ereignisse nach der Zeit gegeben:

$$I_{\text{Fl}} = \frac{dN_{\text{tot}}(t)}{dt} . \quad (5.1)$$

Zur Auswertung des dynamischen Verhaltens der Fluoreszenzintensität werden daher die die Zählerstände enthaltenden Datensätze numerisch abgeleitet, und die auf ihren Maximalwert normierte Ableitung wird gegen die Zeit aufgetragen, wie in Abbildung 5.2 für den gleichen Datensatz (vgl. Abb. 5.1) dargestellt.

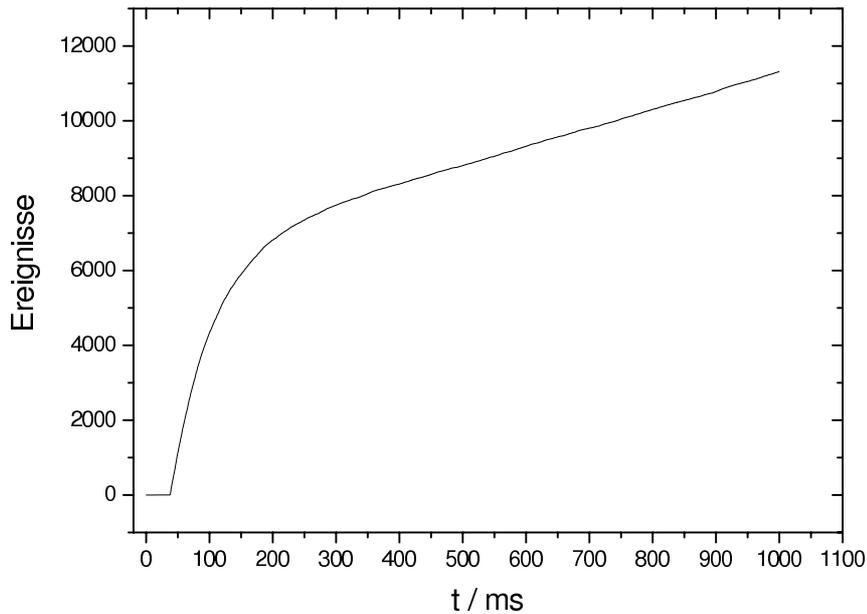


Abbildung 5.1: Ausgabe der Zählerkarte gegen die Zeit aufgetragen. Der Datensatz besteht aus 5 000 Zählerständen mit einer Zeitauflösung von 0,2 ms. Die Messung erfolgte an 16 000 gespeicherten Rhodamin 6G-Kationen bei einer Laserwellenlänge von 488,0 nm mit einer Leistung von 14 mW, einem He-Hintergrundgasdruck von $27 \cdot 10^{-3}$ mbar sowie einer Falltemperatur von 90 K.

5.2 Qualitatives Verhalten der Fluoreszenzdynamik

Die in Abbildung 5.2 dargestellten Daten zeigen, daß die Fluoreszenz in einem nahezu monoexponentiellen Verlauf von ihrer anfänglichen Intensität innerhalb von ca. 100 ms auf $1/e$ abfällt, nach ungefähr 400 ms allerdings ein konstantes Niveau erreicht, das von Null verschieden ist. Die Zeitskala für den Abfall hängt stark von der eingestrahlten Laserleistung und auch von der Anzahl der bestrahlten Ionen ab.

Im folgenden werden einige mögliche Ursachen für das beobachtete Verhalten der Fluoreszenz diskutiert und ihre Relevanz im vorliegenden Fall bewertet.

Ionenverlust aus der Falle

Eine mögliche Ursache für den Abfall der Fluoreszenzintensität mit der Zeit wäre der Verlust von Ionen aus der Falle während des Experiments. Allerdings kann auf der Zeitskala einer typischen Fluoreszenzmessung kein Verlust von Ionen beobachtet werden. Ein Test ergab, daß auch nach einer Speicherzeit von 10 Minuten noch keine Abnahme des Ionsignals zu erkennen ist. Auf eine systematische Untersuchung wurde allerdings aufgrund des zu erwartenden hohen Zeitaufwands verzichtet.

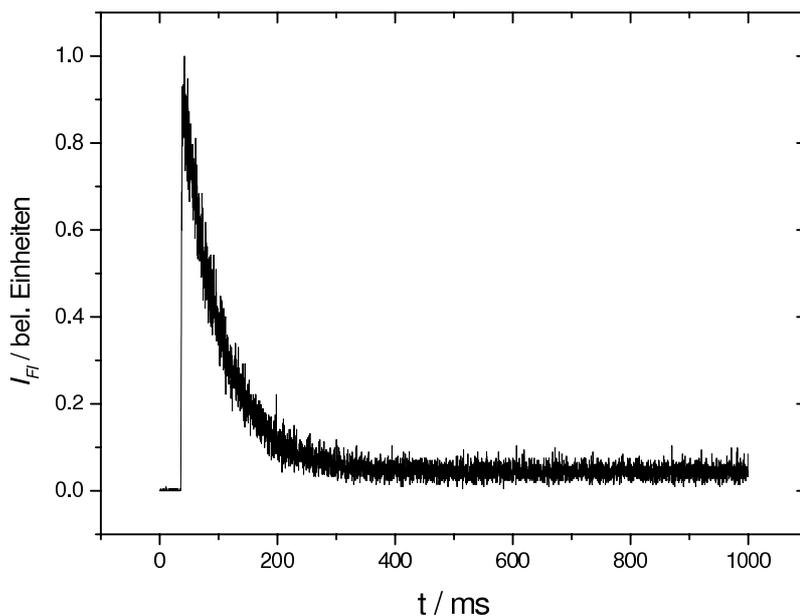


Abbildung 5.2: Auftragung der durch numerische Ableitung der Zählerstände aus Abbildung 5.1 gewonnenen normierten Fluoreszenzintensität gegen die Zeit.

Photobleichen oder Photolyse

Ein weiterer möglicher Mechanismus wäre irreversibles Photobleichen [61, 62, 63] z. B. durch chemische Reaktionen (z. B. Umisomerisierung) oder Photolyse im Sinne einer Fragmentation heißer Ionen. In den Massenspektren, die den Fluoreszenzmessungen zugeordnet sind, ließen sich jedoch bei Laserintensitäten bis zu 14 mW und einer Bestrahlungsdauer von 1 s weder Hinweise auf Reaktionsprodukte noch auf Fragmentation finden¹. Selbst bei der höchsten verwendeten Laserleistung von 56 mW beträgt der Anteil von Fragmenten an der Gesamtionenzahl nur 3%; der Hauptfragmentationskanal ist dabei der Verlust zweier Methylengruppen (vgl. Abb. 5.3 sowie das hochaufgelöste Massenspektrum im Anhang A.2). Darüber hinaus war bei sonst gleichen Bedingungen die Ionenzahl im Mutterpeak mit und ohne Laserbestrahlung im Rahmen der normalen Schwankungsbreite identisch. Im Gegenteil wurde bei allen Messungen stets darauf geachtet, daß die Laserleistung so gewählt wurde, daß keine Verluste im Rhodamin 6G⁺-Peak auftraten.

Die Beobachtung, daß die anfängliche Fluoreszenzintensität komplett wieder erreicht wird, wenn man dieselben Ionen zwischen zwei Fluoreszenzmessungen etwa 20 s ohne Bestrahlung in der Falle beläßt, so daß bei der zweiten Messung genau die gleiche Kurve

¹Diese Aussage trifft allerdings nur zu, wenn der Hintergrundgasdruck mindestens $27 \cdot 10^{-3}$ mbar beträgt. Schließt man dagegen das Gas-Ventil während der Bestrahlung, so daß der Druck in der Falle bis auf etwa 10^{-4} mbar absinkt, kann Fragmentation auch schon bei geringeren Leistungen beobachtet werden.

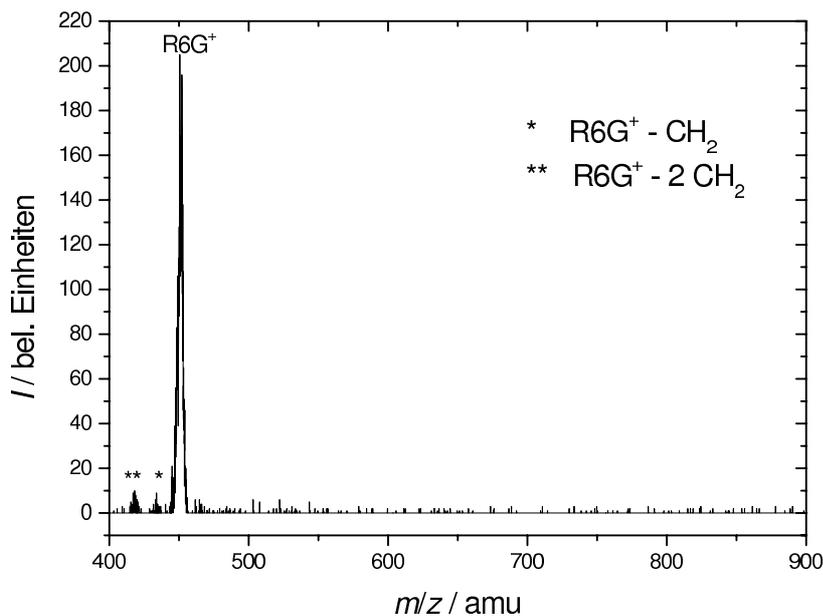


Abbildung 5.3: Massenspektrum von gespeicherten R6G-Kationen nach einer Bestrahlungsdauer von einer Sekunde mit einer Wellenlänge von 488,0 nm bei einer Laserleistung von 56 mW. Der He-Hintergrundgasdruck betrug 0,2 mbar bei einer Temperatur von 90 K. Der Anteil der Fragmentationen an der Gesamtionenzahl beträgt 3%. Die Fragmentationen entstehen offenbar durch den Verlust von Methylengruppen.

beobachtet wird wie bei der ersten, kann jeden Zweifel hinsichtlich des Erhalts der Ionenzahl während der Messung endgültig ausräumen. Zugleich ist durch dieses Ergebnis eine dauerhafte Veränderung z. B. der Geometrie des Molekülions (im Sinne einer Umisomerisierung) ausgeschlossen.

Zeitliche Änderung der Ionendichteverteilung

Ein Mechanismus, der einen solchen reversiblen Verlust an Fluoreszenzsignal erklären könnte, wäre eine Verringerung der Ionendichte im Überlappungsbereich durch Aufheizen der Ionenverteilung. Dies würde aber bedeuten, daß es eine sehr effiziente Kopplung zwischen inneren und translatorischen Freiheitsgraden der Ionen gäbe, was in dieser Form in Gasphasenexperimenten bisher nicht beobachtet wurde. Ausgeschlossen werden kann dieser Mechanismus allerdings erst durch die unten ausgeführten Ergebnisse unter Verwendung von sauerstoffkontaminiertem Hintergrundgas.

TICT bzw. ULM-Modell

Nach dem bisher gesagten liegt es nahe, eine dem Farbstoffion innewohnende Eigenschaft als Erklärung heranzuziehen. Dabei ist es hilfreich, sich die in Abbildung 5.4 dargestellte Struktur des Rhodamin 6G-Moleküls zu vergegenwärtigen. Als mögliche Ursache

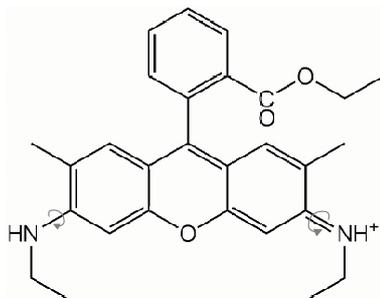


Abbildung 5.4: Strukturformel des Rhodamin 6G-Kations. Die Rotation der Aminogruppen in den TICT-Zustand (s. Text) ist durch graue Pfeile angedeutet.

für eine reduzierte Quantenausbeute von Xanthen-Farbstoffen wird in der Literatur eine Anregung der Torsionsschwingung der beiden Aminogruppen des Xanthen-Gerüsts diskutiert [64, 65, 66, 67]. Es könnte sich beispielsweise nach Absorption einer gewissen Zahl von Photonen und Umverteilung der Energie in die Schwingungsfreiheitsgrade ein thermisches Gleichgewicht in den Besetzungen eines planaren und eines um die Bindungsachsen der Aminogruppen verwundenen angeregten Zustands einstellen (vgl. Abb. 5.4), von denen lediglich der planare Zustand unter Emission eines Fluoreszenzphotons in den Grundzustand übergeht, während der verwundene Zustand ausschließlich über den Mechanismus der internen Konversion relaxiert [68]. Diese Rotationsisomerisierung wird mit einer intramolekularen Ladungsverschiebung von den Aminogruppen auf den Xanthenring in Verbindung gebracht, wodurch ein sog. TICT-Zustand (*twisted intramolecular charge-transfer*) entsteht [69, 70, 71]. Es sind Farbstoffe wie beispielsweise Dialkylanilin-Derivate bekannt, die eine duale Emission sowohl aus dem planaren als auch aus dem TICT-Zustand zeigen [72, 73]. Weiterhin wurde ein alternativer und teilweise komplementärer Mechanismus vorgeschlagen, der eine Änderung der Struktur der Aminogruppen aufgrund einer Umhybridisierung von sp^2 (planar) zu sp^3 (pyramidal) am Stickstoffatom annimmt. Dies bedeutet den Verlust des Doppelbindungscharakters und den Transfer der positiven Ladung vom Stickstoffatom auf den Xanthen-Ring. Wegen der Ähnlichkeit des Mechanismus zum Aufklappen eines Regenschirms wird diese Modell ULM (*umbrella like motion*) genannt [74, 75, 76]. Bei entsprechender Berücksichtigung intramolekularer Wechselwirkungen und Einflüssen des Lösungsmittels sind die Modelle allerdings experimentell nicht

zu unterscheiden [77]. Diese Mechanismen können ebenfalls durch die folgenden Betrachtungen als signifikant für den Intensitätsverlust ausgeschlossen werden.

Population eines langlebigen Triplett-Zustands

Letztendlich führte die zunächst zufällige und später systematisch bestätigte Beobachtung, daß Spuren von molekularem Sauerstoff im Hintergrundgas den Abfall der Fluoreszenz vollständig verhindern, zur Erhärtung der Annahme, daß ein langlebiger Triplettzustand, der durch Stöße mit Sauerstoff gequenchet werden kann, an der Dynamik beteiligt ist (s. Unterkapitel 5.3 und das in Abb. 5.6 dargestellte Schema). Man vergleiche zu diesem Ergebnis die in den Abbildungen 5.2 (reines He) und 5.5 (He mit 1 % O₂) dargestellten Ergebnisse, die unter sonst nahezu identischen Bedingungen erhalten wurden. Wie weiter unten deutlich wird, hat der höhere Druck in Abb. 5.5 unter Verwendung reinen Heliums keinen auf den ersten Blick erkennbaren Einfluß auf die Dynamik, so daß hier in der Tat der Sauerstoff die entscheidende Rolle spielt.²

Seit 1967 wird Rhodamin 6G als Laserfarbstoff eingesetzt [78]. In diesem Zusammenhang wird bereits der Effekt von Triplett-Triplett-Absorptionsbanden im spektralen Bereich des Pumpübergangs als löschender Mechanismus für die Laseraktivität diskutiert [79, 80, 81, 82].

Weiterhin findet sich, daß Fragmentation und Photobleichen offenbar aus dem Triplett-System heraus geschehen. Einige Autoren gehen davon aus, daß das Photobleichen direkt aus dem niedrigsten Triplett-Niveau erfolgt [63, 83], andere meinen, daß zunächst eine Triplett-Triplett-Absorption stattfindet, und das Photobleichen danach aus einem höherliegenden Triplett-Zustand erfolgt [84, 85]. Ebenso gibt es aber auch Hinweise darauf, daß Photobleichen bzw. Fragmentation auch aus höher angeregten Singulett-Zuständen erfolgen kann [86, 85, 87]. Im vorliegenden Experiment zeigt sich, daß bei einer Beimischung von 1 % Sauerstoff zu He als Hintergrundgas selbst bei der höchsten verwendeten Laserleistung von 55 mW weder Fragmentation noch Photobleichen nachweisbar ist. Dagegen

²Simulationen auf der Grundlage von Gleichung 5.6 (s. u.) ergeben, daß die gequenchte Übergangsrate k_T von T_1 nach S_0 größer als $1 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ sein muß, damit kein Abfall der Fluoreszenzintensität in den hier beschriebenen Messungen mehr sichtbar ist. Da die Stoßzahl von Rhodamin 6G mit Sauerstoff beim vorliegenden Partialdruck etwa $2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ beträgt, führt demnach mindestens jeder zweite Stoß eines R6G-Ions im Zustand T_1 mit einem Sauerstoff-Molekül zum Quenchen. Mit der vorsichtigen Annahme, daß sich die gemessene Triplett-Rückkehrate um ungefähr eine Größenordnung ändern sollte, um eindeutig einen Effekt nachweisen zu können, sollte man so rein rechnerisch bereits 1 ppm Sauerstoff im Hintergrundgas nachweisen können. Diesem Ergebnis widerspricht allerdings der Befund, daß kein Unterschied in der Rückkehrate unter Verwendung von He 4.6 bzw. He 6.0 festzustellen war. Demnach sollten die hier gemessenen Rückkehraten nicht vom Restsauerstoff in den verwendeten Gasen beeinflusst sein, und die Empfindlichkeit der Methode als Sauerstoff-Nachweis beginnt wohl frühestens im zweistelligen ppm-Bereich.

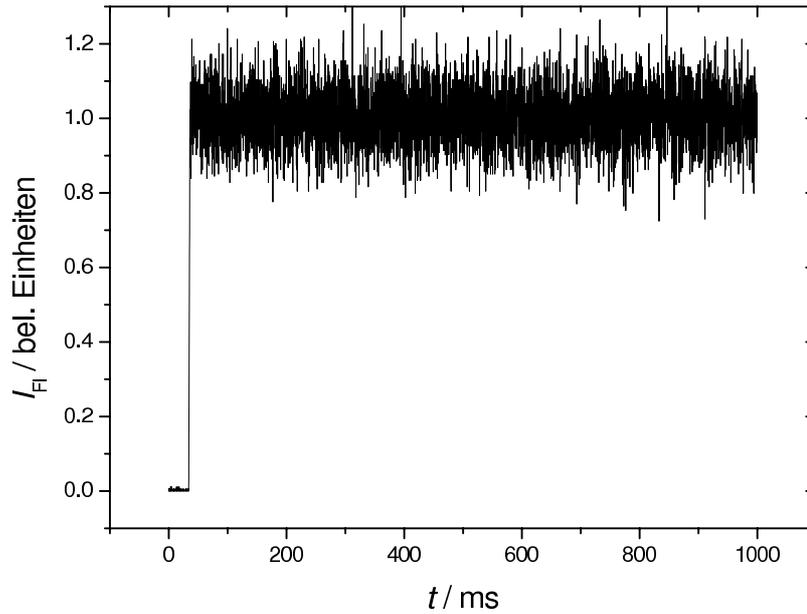


Abbildung 5.5: Fluoreszenzintensität von R6G-Kationen in Abhängigkeit von der Zeit unter Verwendung von He mit 1% Sauerstoff als Hintergrundgas. Die Messung erfolgte an ca. 16 000 gespeicherten Ionen bei einer Laserwellenlänge von 488,0 nm mit einer Leistung von 14 mW, einem Hintergrundgasdruck von $55 \cdot 10^{-3}$ mbar sowie einer Falltemperatur von 90 K.

ist Fragmentation bei derselben Leistung im Massenspektrum deutlich zu erkennen, wenn reines He verwendet wird. Dies verbunden mit der Beobachtung, daß die Fluoreszenzintensität bei Beigabe von Sauerstoff über die Zeit konstant bleibt, liefert einen starken Hinweis darauf, daß der im vorliegenden Experiment beobachtete Fragmentationskanal über einen (angeregten?) Triplett-Zustand verläuft.

5.3 Erklärung der Fluoreszenzdynamik durch ein kinetisches Drei-Zustands-Modell

Das dynamische Verhalten der Fluoreszenzintensität wird mit dem in Abbildung 5.6 dargestellten Drei-Zustands-Modell erklärt. S_0 bezeichnet den Singulett-Grundzustand, von dem aus die Absorption in den ersten angeregten Singulett-Zustand S_1 erfolgt. Die Übergangsrate ergibt sich für diesen Prozeß als Produkt aus dem Absorptionsquerschnitt σ bei der Laserwellenlänge und der Photonenflußdichte P . Aus dem Zustand S_1 kann das Molekülion durch Emission eines Photons mit der Rate k_{fl} in den Grundzustand zurückkehren, oder durch *inter-system-crossing* mit der Rate k_{ISC} in den niedrigstliegenden Triplett-Zustand T_1 übergehen. Wie man der Literatur entnimmt, ist die Rate für die

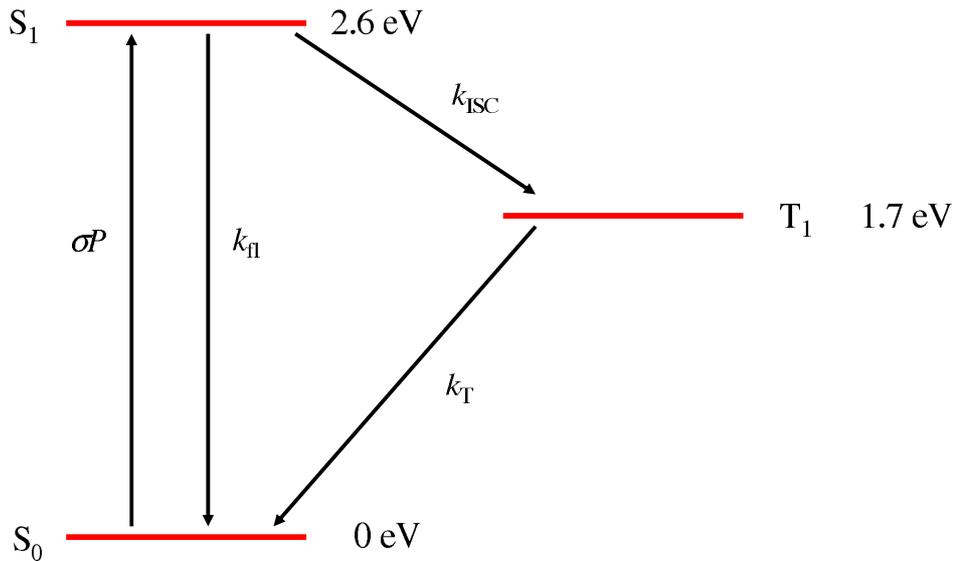


Abbildung 5.6: Drei-Zustands-Modell zur Erklärung der Fluoreszenzdynamik. Die angeschriebenen Energien ergeben sich aus TDDFT-Rechnungen mit dem Funktional BP86 und einem SVP-Basissatz. Interne Konversion spielt in Rhodamin $6G^+$ als Relaxationsprozeß keine Rolle.

interne Konversion von S_1 nach S_0 offenbar so klein, daß dieser Prozeß für die Modellierung des Fluoreszenzverhaltens keine Rolle spielt [88, 89, 90]. Schließlich kann das Molekülion aus dem Triplett-Zustand T_1 mit der Rate k_T wieder in den Grundzustand S_0 zurückkehren. Die an den Zuständen angeschriebenen Energien ergeben sich aus TDDFT-Rechnungen [91] mit dem Programmpaket TURBOMOLE [92, 93] auf BP86-Niveau unter Verwendung einer SVP-Basis.

Das System kinetischer Differentialgleichungen für das vorgestellte Modell läßt sich nun aufstellen als

$$\frac{d[S_0]}{dt} = -\sigma P[S_0] + k_f[S_1] + k_T[T_1] \quad , \quad (5.2)$$

$$\frac{d[S_1]}{dt} = \sigma P[S_0] - (k_f + k_{ISC}) [S_1] \quad , \quad (5.3)$$

$$\frac{d[T_1]}{dt} = k_{ISC}[S_1] - k_T[T_1] \quad . \quad (5.4)$$

Die Fluoreszenzintensität ist zu jedem Zeitpunkt proportional zur Besetzung $[S_1]$ des Zustands S_1 . Unter der Annahme der Quasistationarität für den Zustand S_1

$$\frac{d[S_1]}{dt} = 0 \quad (5.5)$$

und der weiteren Annahme, daß $k_{\text{fl}} \gg k_{\text{ISC}}$, erhält man bei Berücksichtigung eines Offsets t_0 für die Öffnung des Verschlusses und Normierung auf 1 für $t = t_0$ als Funktion für die Fluoreszenzintensität [90]:

$$I_{\text{Fl}}(t) = \frac{1 + \frac{(\sigma P)_{\text{eff}} k_{\text{ISC}}}{k_{\text{T}}(k_{\text{fl}} + (\sigma P)_{\text{eff}})} \exp \left\{ - \left(k_{\text{T}} + \frac{(\sigma P)_{\text{eff}} k_{\text{ISC}}}{k_{\text{fl}} + (\sigma P)_{\text{eff}}} \right) (t - t_0) \right\}}{1 + \frac{(\sigma P)_{\text{eff}} k_{\text{ISC}}}{k_{\text{T}}(k_{\text{fl}} + (\sigma P)_{\text{eff}})}}. \quad (5.6)$$

In dieser Gleichung wurde durchgängig σP durch die effektive Rate $(\sigma P)_{\text{eff}}$ ersetzt. Der Grund ist, daß durch die unvollständige Überlappung zwischen Laserstrahl und Ionenwolke im vorliegenden Experiment nur eine effektive Übergangsrate anstelle der "tatsächlichen" Rate σP beobachtet werden kann, wie in Unterkapitel 5.5 ausgeführt wird.

Die hier beschriebene Kinetik führt dazu, daß zu Beginn der Bestrahlung, wenn alle Ionen im S_0 vorliegen, eine hohe Fluoreszenzintensität beobachtet wird. Mit der Zeit reichern sich aber Ionen im Triplett-Zustand T_1 an, dessen Lebenszeit in der Größenordnung der experimentellen Zeitskala liegt. Die Ionen werden damit dem Kreislauf aus Absorption und Emission entzogen, und die Fluoreszenzintensität nimmt ab. Nach einer gewissen Zeit stellt sich eine stationäre Population des T_1 ein, so daß die Fluoreszenzintensität ebenfalls ein stationäres Niveau erreicht. Bei der Anpassung von Gleichung 5.6 an die experimentellen Zeitspuren ergibt sich das Problem, daß die drei Raten $(\sigma P)_{\text{eff}}$, k_{fl} und k_{ISC} gemeinsam die steil abfallende vordere Flanke der Zeitspur beschreiben und damit keine unabhängige Bestimmung dieser Raten möglich ist. Eindeutig wird die Anpassung erst, wenn zwei der Raten konstant gehalten werden. Es wurden daher während der Anpassung die Fluoreszenzrate k_{fl} bei einem Wert von $2,5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ [94] und die Rate k_{ISC} bei $1,0 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ [94] festgehalten. Das Festhalten dieser Raten bei in Lösung gemessenen Werten erscheint plausibel, da die Fluoreszenzrate generell in der Literatur als nicht von Umgebungsbedingungen abhängig angesehen wird, und auch die *inter-system-crossing*-Rate nicht von äußeren Einflüssen (z. B. Anwesenheit von Sauerstoff, Temperatur oder Lösungsmittel) abzuhängen scheint [94]. Letztendlich wurden bei der Anpassung also lediglich die Parameter $(\sigma P)_{\text{eff}}$, k_{T} und der zeitliche Offset t_0 variiert.

Abbildung 5.7 zeigt eine Anpassung von Gleichung 5.6 an die in Abbildung 5.2 dargestellte Kurve. Das Bestimmtheitsmaß beträgt 98 %, die erhaltenen Raten sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Aufgrund der Abhängigkeit der Absorptionsrate von der Laserleistung ist klar, daß diese einen großen Einfluß auf die Fluoreszenzdynamik hat. Weiterhin wurde festgestellt, daß die beobachtete Dynamik von der Zahl der gespeicherten Ionen abhängt. Aus diesen Gründen werden die beiden genannten Effekte in den folgenden Unterkapiteln näher untersucht.

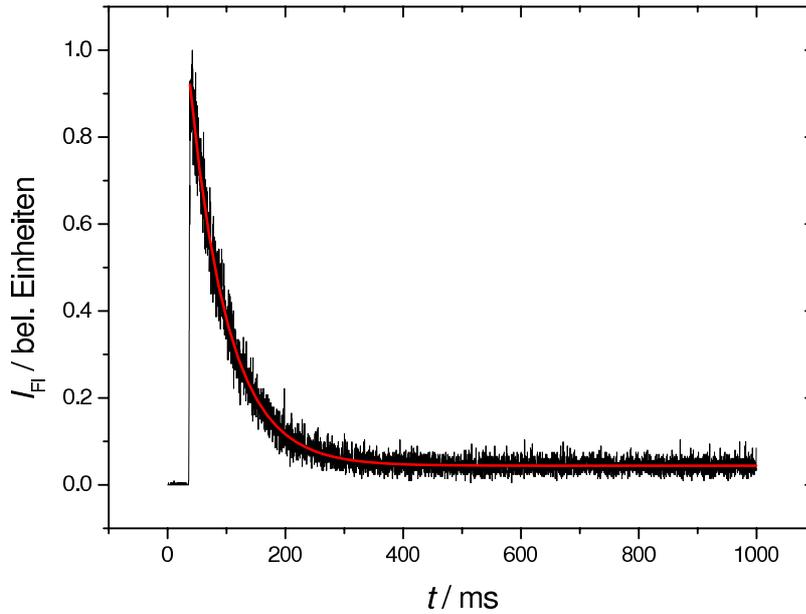


Abbildung 5.7: Anpassung der kinetischen Lösung des Drei-Zustands-Modells an die Zeitspur aus Abbildung 5.2. Das Bestimmtheitsmaß beträgt 98 %. Die Parameter finden sich in Tabelle 5.1.

Tabelle 5.1: Parameter der Anpassung von Gleichung 5.6 an die Fluoreszenzdynamik aus Abbildung 5.7.

Laserleistung / mW	Parameter	Wert	Fehler	Einheit
14	k_{fl}	$2,5 \cdot 10^8$	nicht variiert	s^{-1}
	k_{ISC}	$1,0 \cdot 10^6$	nicht variiert	s^{-1}
	$(\sigma P)_{\text{eff}}$	3690	20	s^{-1}
	k_{T}	0,68	0,01	s^{-1}
	t_0	32,4	0,1	ms

5.4 Abhängigkeit der Fluoreszenzdynamik von der Laserleistung

Der beobachtete Abfall der Fluoreszenzintensität hängt stark von der eingestrahlichten Laserleistung ab. Im Rahmen des Drei-Zustands-Modells läßt sich dies durch die effektive leistungsabhängige Übergangsrate $(\sigma P)_{\text{eff}}$ vom Grundzustand S_0 in den ersten angeregten Singulett-Zustand S_1 erklären. Steigt diese nämlich, so erhöht sich bei gleichbleibender Rate k_{ISC} die Anzahl der Versuche für einen Übergang in den Triplett-Zustand T_1 . Dies führt dazu, daß dieser rascher populiert und damit schneller das stationäre Niveau der Fluoreszenz erreicht wird.

Hierzu wurde eine Untersuchung des Fluoreszenzverhaltens bei einer konstanten Ionen-
zahl von ca. 18 000 Ionen und einem He-Hintergrundgasdruck von 0,2 mbar unter Variation
der Laserleistung durchgeführt. An die so gewonnenen Daten wurde die Funktion aus Gleich-
ung 5.6 angepaßt. Die Kurven samt Anpassungen sind in Abbildung 5.8 dargestellt, die
Werte der Parameter können Tabelle 5.2 entnommen werden. Das Bestimmtheitsmaß der
Anpassungen lag stets über 97 %, mit Ausnahme der Messung bei 260 μW , die ein erheb-
liches Rauschen aufweist. Hier konnte nur ein Bestimmtheitsmaß von 38 % erzielt werden.
Dieses Rauschen stammt aus dem Umstand, daß bei kleinen Laserleistungen nur noch
eine sehr geringe Fluoreszenzintensität vorhanden ist, um also alle Kurven auf derselben
Skala beginnend mit 1 darstellen zu können, wurde in die bei kleinen Leistungen gemes-
senen Kurven durch die Skalierung gleichsam hineinvergrößert, wodurch das Rauschen im
Vergleich zu den bei hohen Leistungen gemessenen Kurven dramatisch erscheinen muß.
Es sollte hinzugefügt werden, daß die bei 260 μW und 1 mW gemessenen Kurven bereits
als gleitende Mittelwerte über 50 Punkte dargestellt sind, da ansonsten der generelle Ver-
lauf kaum zu erkennen wäre. Da bei 260 μW innerhalb der einen Sekunde Messzeit das

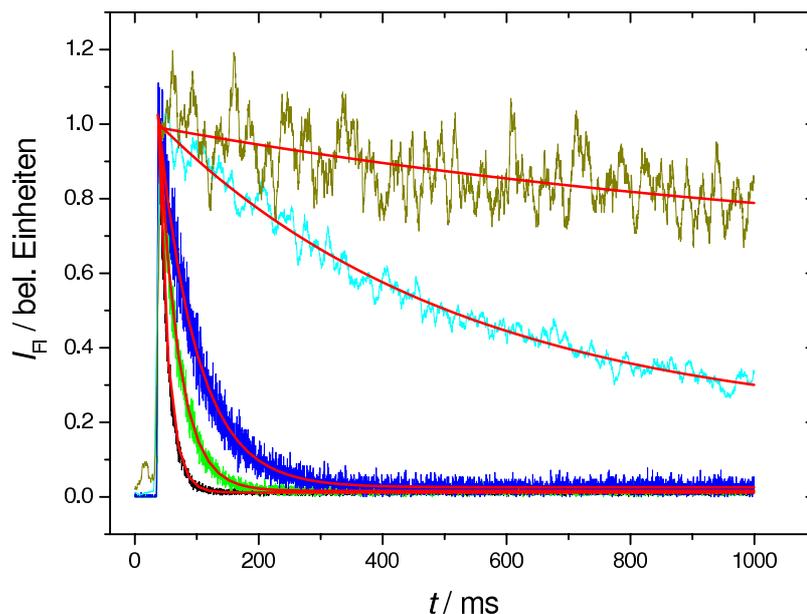


Abbildung 5.8: Verhalten der Fluoreszenzdynamik von R6G-Kationen mit der Laserleistung (Anregungswellenlänge 488,0 nm, 90 K Falltemperatur). Dargestellt sind Daten für (von unten nach oben): 55 mW (schwarz), 29 mW (grün), 14 mW (blau), 1 mW (türkis) und 0,26 mW (braun) samt den zugehörigen Anpassungen gemäß Gleichung 5.6. Die Anpassungsparameter können Tabelle 5.2 entnommen werden, zum Bestimmtheitsmaß s. Text.

stationäre Niveau nicht einmal annähernd erreicht wurde, ist diese Messung auch wenig empfindlich auf die Triplett-Rückkehrate k_T , deren Wert in der Anpassung im wesentli-

chen von der Lage des stationären Niveaus bestimmt wird. Daher wurde zur Anpassung dieser Kurve auch die Rate k_T bei $0,5 \text{ s}^{-1}$ festgehalten. Trägt man die aus den Anpassungen erhaltenen Übergangsraten $(\sigma P)_{\text{eff}}$ gegen die Laserleistung auf, ergibt sich, wie in Abbildung 5.9 gezeigt, ein linearer Zusammenhang. Dies zeigt, daß wie zu erwarten war, ein von der eingestrahnten Leistung unabhängiger Absorptionsquerschnitt σ vorliegt, der die Steigung der Geraden in Abbildung 5.9 bestimmt. Um einen Wert für σ abschätzen zu können, muß man allerdings den Effekt der Überlappung der Ionenwolke mit dem Laserstrahl auf die effektive Absorptionsrate verstehen und auf vollständige Überlappung extrapolieren. Der Leser vergleiche dazu das nächste Unterkapitel. Neben der Variation

Tabelle 5.2: Parameter der Anpassungen aus Abbildung 5.8.

Laserleistung / mW	Parameter	Wert	Fehler	Einheit
	k_{fl}	$2,5 \cdot 10^8$	nicht variiert	s^{-1}
	k_{ISC}	$1,0 \cdot 10^6$	nicht variiert	s^{-1}
56	$(\sigma P)_{\text{eff}}$	15830	30	s^{-1}
	k_T	0,76	0,01	s^{-1}
	t_0	37,88	0,02	ms
29	$(\sigma P)_{\text{eff}}$	7700	20	s^{-1}
	k_T	0,51	0,01	s^{-1}
	t_0	38,52	0,07	ms
14	$(\sigma P)_{\text{eff}}$	3940	15	s^{-1}
	k_T	0,42	0,01	s^{-1}
	t_0	38,6	0,2	ms
1,4	$(\sigma P)_{\text{eff}}$	415	2	s^{-1}
	k_T	0,38	0,01	s^{-1}
	t_0	39	1	ms
0,26	$(\sigma P)_{\text{eff}}$	78	1	s^{-1}
	k_T	0,5	nicht variiert	s^{-1}
	t_0	9	8	ms

der effektiven Übergangsrate $(\sigma P)_{\text{eff}}$ ist aus den Werten in Tabelle 5.2 auch eine systematische Abnahme der Triplet-Rückkehrate k_T zu erkennen, die allerdings im Vergleich zur Änderung von $(\sigma P)_{\text{eff}}$ gering ist. Dieses Ergebnis ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht verstanden³. Die hier vorgebrachte These, daß die Fluoreszenzdynamik in ihrer Abhängigkeit von der Laserleistung wesentlich durch die Übergangsrate $(\sigma P)_{\text{eff}}$ bestimmt

³Eine mögliche Erklärung wäre allerdings eine bei hohen Leistungen erhöhte Triplet-Triplet-Absorption von T_1 in Zustände T_n . Die anschließende (schnelle) interne Konversion nach T_1 würde zu vermehrtem Vorliegen von Molekülen in einem schwingungsheißen Zustand T_1 führen, das dann eine raschere Rate k_T aufweisen könnte.

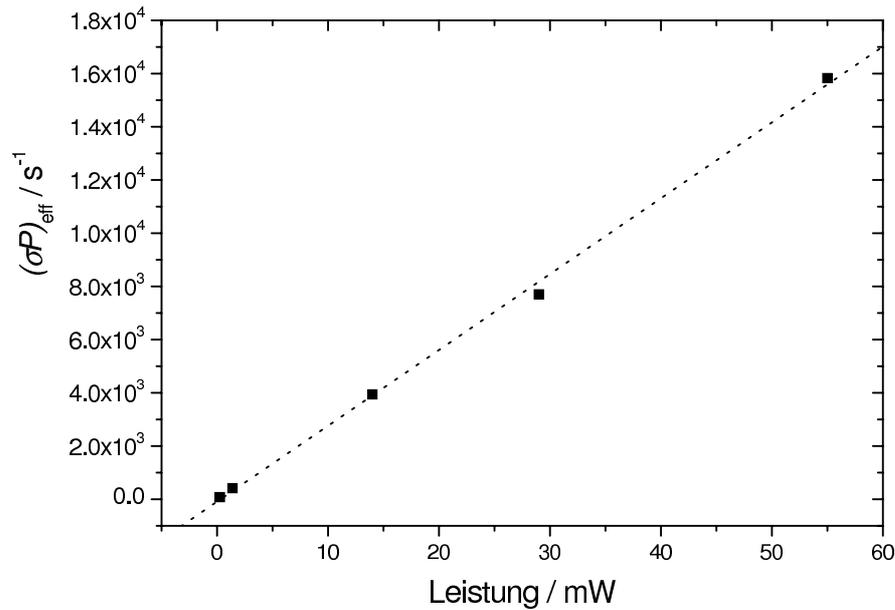


Abbildung 5.9: Auftragung der effektiven Übergangsrate $(\sigma P)_{\text{eff}}$ gegen die Laserleistung. Zur Verdeutlichung wurde eine Gerade an die Datenpunkte angepaßt. Das Bestimmtheitsmaß der Anpassung beträgt 99,9%. (vgl. Abb. 5.8.)

wird, ist dennoch richtig, da diese Rate das Anfangsverhalten der Zeitspur festlegt, während k_T das stationäre Niveau für $t \rightarrow \infty$ beeinflusst.

5.5 Abhängigkeit der Fluoreszenzdynamik von der Ionenzahl

Zunächst überraschenderweise findet man, daß die Fluoreszenzdynamik auch von der Zahl der gespeicherten Ionen abhängt. Hierzu wurde eine Untersuchung bei einer Laserwellenlänge von 488,0 nm mit konstanter Leistung von 14 mW und einem konstanten He-Hintergrundgasdruck von $55 \cdot 10^{-3}$ mbar bei einer Falltemperatur von 90 K durchgeführt. Abbildung 5.10 zeigt, daß auch in diesem Fall die vordere steil abfallende Flanke der Zeitspur in besonderem Maße betroffen ist. Demnach scheint sich also insbesondere die effektive Übergangsrate $(\sigma P)_{\text{eff}}$ vom Grundzustand S_0 zum ersten angeregten Zustand S_1 mit der Zahl der gespeicherten Ionen zu ändern. An dieser Stelle wird klar, weshalb eine effektive Rate $(\sigma P)_{\text{eff}}$ statt der real zu erwartenden Übergangsrate σP eingeführt werden mußte. Da letztere nur von der Photonenflußdichte und dem stoffspezifischen Absorptionsquerschnitt abhängt, darf sie sich nicht mit der Ionenzahl ändern. Daß die effektive Übergangsrate $(\sigma P)_{\text{eff}}$ dies jedoch tut, kann den Anpassungsparametern für die in Ab-

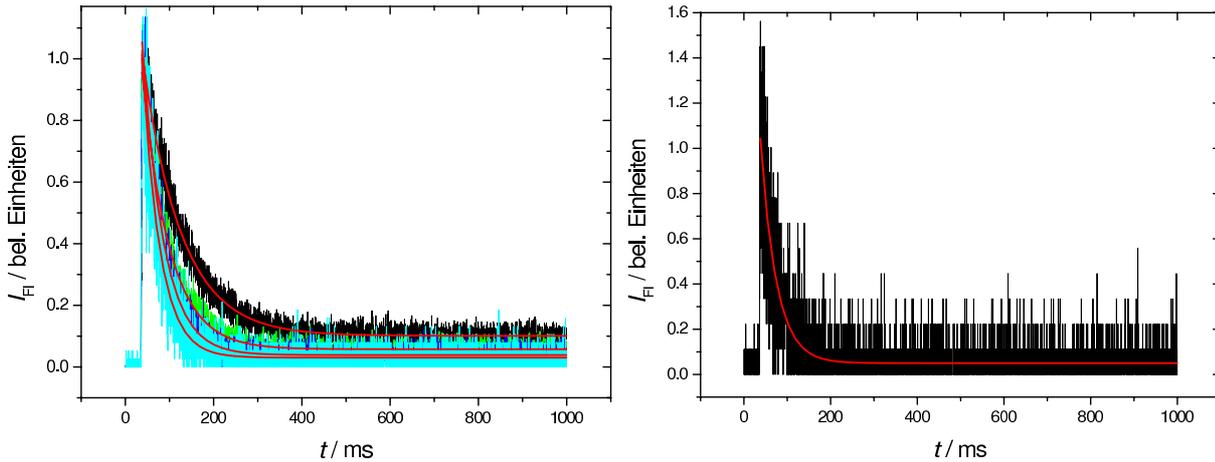


Abbildung 5.10: Fluoreszenzdynamik von R6G-Kationen in Abhängigkeit von der Ionenzahl (Anregung bei 488,0 nm, 90 K Falltemperatur). Die linke Darstellung zeigt in der Reihenfolge von oben nach unten Zeitspuren für: 78 000 (schwarz), 20 000 (grün), 10 000 (blau) und 2 000 (türkis) Ionen samt den zugehörigen Anpassungen (rot) nach Gleichung 5.6. Der besseren Klarheit wegen ist die Zeitspur für 500 Ionen mit ihrer Anpassung im rechten Bild wiedergegeben. Die Parameter für die Anpassungen können Tabelle 5.3 entnommen werden.

Die in Abbildung 5.10 dargestellten Kurven in Tabelle 5.3 entnommen werden. Aus diesen Werten wird klar, daß die beobachtete Rate $(\sigma P)_{\text{eff}}$ mit steigender Ionenzahl abnimmt. Ein Erklärungsansatz wird deutlich, wenn man sich die Überlappung zwischen Laserstrahl und Ionenwolke ansieht (vgl. Abbildung 4.11). Es ist offensichtlich, daß die Überlappung zwischen Laserstrahl und Ionenwolke deutlich kleiner als 1 ist. Dies bedeutet, daß nicht alle Ionen zur gleichen Zeit für ein Absorptionsereignis zur Verfügung stehen. Für die Zeitskala, auf dem die stationäre Population des Triplett-Zustands erreicht wird, ist nun aber nicht die absolute Zahl der Absorptionsereignisse pro Zeiteinheit maßgeblich, sondern die Zahl der Absorptionsereignisse, die ein und dasselbe Ion pro Zeiteinheit erleiden kann. Im Grenzwert zu verschwindendem Überlapp wird dies deutlich: Verbringt ein Ion einen sehr hohen Anteil seiner Speicherzeit außerhalb des Überlappungsbereichs, so vergeht beliebig viel Zeit, bis dasselbe Ion erneut in den Überlappungsbereich hineingetragen wird und absorbiert; es wird dann auch aus dem Triplett-Zustand wieder zurückgekehrt sein, so daß in diesem Fall keine zeitliche Minderung der gemessenen Fluoreszenz auftritt.

Ist nun die Durchmischung der Ionenwolke rasch genug, so daß zwischen zwei Absorptionsereignissen eine komplette Durchmischung stattfindet, so skaliert die beobachtete Übergangsrate einfach mit dem Bruchteil der Ionen in der Überlappungsregion. Daß die Durchmischung auf einer hinreichend schnellen Zeitskala stattfindet, soll folgendes Rechenbeispiel belegen: Bei einem so hohen q_z -Wert wie 0,8 können Mikrobewegung und Säkularbewegung nicht mehr sauber separiert werden, geht man allerdings für die Um-

Tabelle 5.3: Parameter der Anpassungen aus Abbildung 5.10.

Ionenzahl	Parameter	Wert	Fehler	Einheit
	k_{fl}	$2,5 \cdot 10^8$	nicht variiert	s^{-1}
	k_{ISC}	$1,0 \cdot 10^6$	nicht variiert	s^{-1}
78 000	$(\sigma P)_{\text{eff}}$	2560	10	s^{-1}
	k_{T}	1,15	0,01	s^{-1}
	t_0	39,3	0,3	ms
20 000	$(\sigma P)_{\text{eff}}$	3830	20	s^{-1}
	k_{T}	0,94	0,01	s^{-1}
	t_0	35,0	0,2	ms
10 000	$(\sigma P)_{\text{eff}}$	5020	30	s^{-1}
	k_{T}	0,81	0,01	s^{-1}
	t_0	40,6	0,2	ms
2 000	$(\sigma P)_{\text{eff}}$	6110	60	s^{-1}
	k_{T}	0,77	0,02	s^{-1}
	t_0	38,1	0,2	ms
500	$(\sigma P)_{\text{eff}}$	6500	100	s^{-1}
	k_{T}	1,37	0,06	s^{-1}
	t_0	39,6	0,5	ms

lauffrequenz der Ionen von der Säkularfrequenz aus, so macht man in diesem Fall keinen Fehler, da sie die kleinere Frequenz ist, so daß die im folgenden erhaltenen Ergebnisse erst recht für die Mikrobewegung gelten. Ein Rhodamin 6G-Kation hat bei $q_z = 0,8$ näherungsweise eine Säkularfrequenz von 85 kHz, was einer Umlaufperiode von 12 μs entspricht. Nimmt man an, daß ein Ion während einer Umlaufperiode zweimal den Überlappungsbereich durchquert, hat man eine Zeit von 6 μs zwischen zwei Eintrittsereignissen. Die maximal beobachtete Rate $(\sigma P)_{\text{eff}}$ in diesem Experiment wurde für 500 Ionen erreicht und beträgt 6,5 kHz. Dies bedeutet, daß die mittlere Zeit, die zwischen zwei Absorptionsereignissen ein und desselben Ions vergeht, in der Größenordnung von 100 μs liegt. Ein Ion durchquert also ungefähr 17 mal den Überlappungsbereich, bis es zum zweiten Mal ein Photon absorbiert. Anhand dieser Abschätzung wird deutlich, daß die Bedingung einer vollständigen Durchmischung der Ionenwolke zwischen zwei (verschiedenen) Absorptionsereignissen nicht abwegig ist.

Um diese These weiter zu erhärten, wird die effektive Rate $(\sigma P)_{\text{eff}}$ mit dem Bruchteil der Ionen in der Überlappungsregion verglichen. Dazu muß dieser Bruchteil zunächst berechnet werden. Er ergibt sich als Integral über die auf 1 normierte Ionendichte in den

Grenzen des Überlappungsbereichs:

$$\frac{N_{h\nu}}{N_{\text{tot}}} = \int_{-w_r}^{w_r} \int_{-w_L}^{w_L} \int_{-w_L}^{w_L} \rho(x, y, z) dx dy dz . \quad (5.7)$$

Setzt man Gleichung 4.27 in Gleichung 5.7 ein und führt die Integration aus, erhält man:

$$\frac{N_{h\nu}}{N_{\text{tot}}} = \text{erf}(\sqrt{2}) \text{erf}\left(\frac{\sqrt{2}w_L}{w_r}\right) \text{erf}\left(\frac{\sqrt{2}w_L}{w_z}\right) . \quad (5.8)$$

Mit den bereits aus den Kapiteln 4.2 und 4.3 bekannten Ersetzungen $w_r = \frac{2w_z}{1,106}$ und $w_z = \left(aN_{\text{krit}} \left(1 + \frac{N_{\text{tot}}}{N_{\text{krit}}}\right)\right)^{1/3}$ hat man schließlich den Bruchteil der Ionen im Überlappungsbereich als Funktion der Ionenzahl:

$$\frac{N_{h\nu}}{N_{\text{tot}}}(N_{\text{tot}}) = \text{erf}(\sqrt{2}) \text{erf}\left(\frac{1,106 w_L}{\sqrt{2} \left(aN_{\text{krit}} \left(1 + \frac{N_{\text{tot}}}{N_{\text{krit}}}\right)\right)^{1/3}}\right) \text{erf}\left(\frac{\sqrt{2}w_L}{\left(aN_{\text{krit}} \left(1 + \frac{N_{\text{tot}}}{N_{\text{krit}}}\right)\right)^{1/3}}\right) . \quad (5.9)$$

Diese Funktion ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Bildet man nun den Verlauf der effektiven

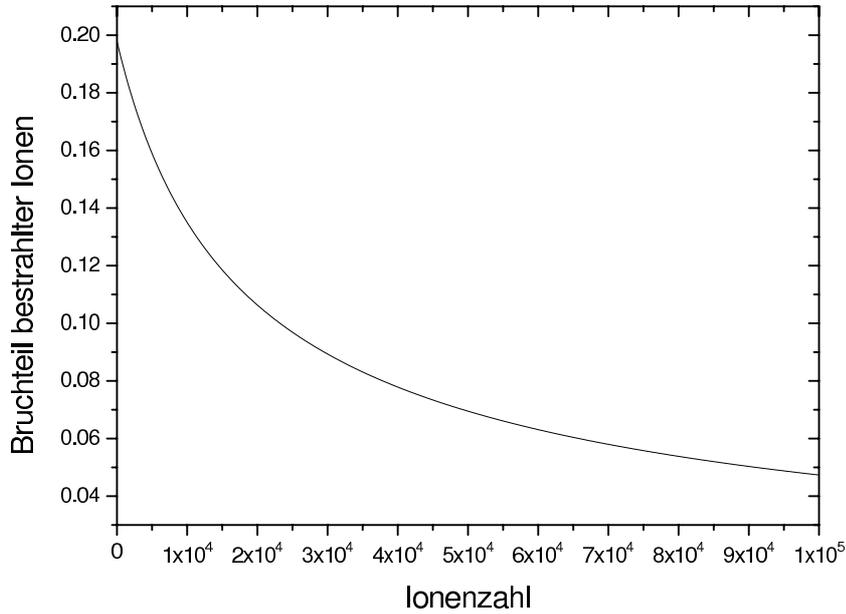


Abbildung 5.11: Bruchteil der Ionen im Überlappungsbereich als Funktion der Gesamtionenzahl nach Gleichung 5.9.

Raten $(\sigma P)_{\text{eff}}$ mit der Ionenzahl auf den Bruchteil der Ionen im Überlappungsbereich ab, indem man den höchsten Wert von 6500 s^{-1} auf den rechnerisch zu erwartenden Bruchteil

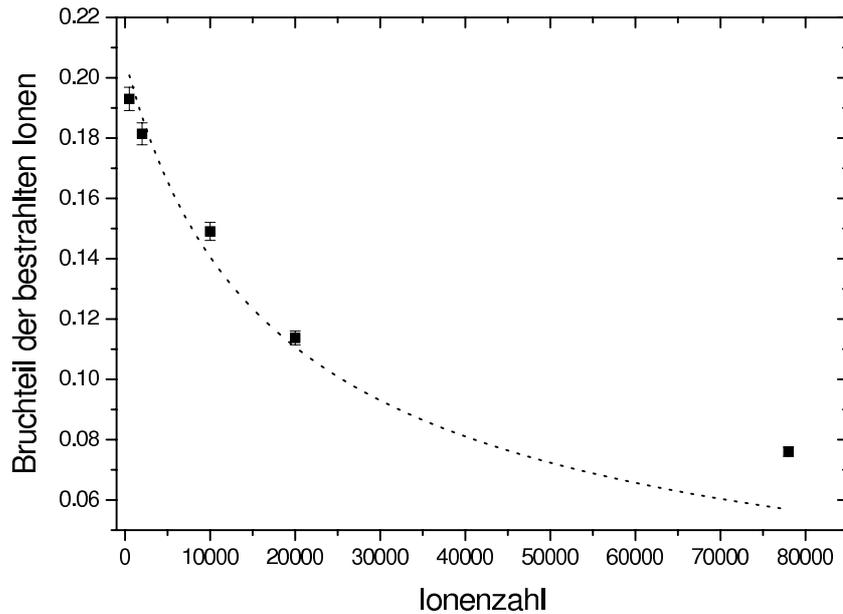


Abbildung 5.12: Bruchteil der Ionen im Überlappungsbereich als Funktion der Gesamtionenzahl aus den beobachteten Raten $(\sigma P)_{\text{eff}}$. Zur Erläuterung s. Text und Tabelle 5.3. Angepaßt wurde die Funktion aus Gleichung 5.9, ergänzt um einen globalen Skalierungsfaktor, der den Wert $1,04 \pm 0,04$ annimmt. Das Bestimmtheitsmaß der Anpassung beträgt 94 %.

für gesamte 500 Ionen bezieht und alle anderen Werte entsprechend skaliert, so erhält man aus den effektiven Raten den Verlauf des Bruchteils der Ionen, die gemäß dem vorgestellten Modell im Überlappungsbereich vorliegen müßten, in Abhängigkeit von der Ionenzahl. An diese Datenpunkte sollte sich dann die Funktion aus Gleichung 5.9 ergänzt um einen globalen Skalierungsfaktor, der bei der Anpassung variiert wird, anpassen lassen, wobei besagter Skalierungsfaktor einen wenig von 1 verschiedenen Wert annehmen sollte.

Abbildung 5.12 zeigt die auf diese Art berechneten Bruchteile sowie die zugehörige Anpassung. In der Tat ergibt sich für den Skalierungsfaktor ein Wert von $1,04 \pm 0,04$, d. h. im Rahmen des Fehlers 1. Das Bestimmtheitsmaß der Anpassung beträgt 94 %. Dies ist ein starker Hinweis darauf, daß das hier vorgestellte Modell die experimentell beobachteten Zusammenhänge richtig beschreibt – bei der Abweichung bei 78 000 Ionen handelt es sich vermutlich entweder um einen Ausreißer oder um eine Auswirkung der etwas problematischen Bestimmung großer Ionenzahlen (s. Kapitel 4.1.3) bzw. um beides.

Auf der Grundlage dieses einfachen Modells, daß nämlich die beobachtete Absorptionsrate linear mit dem Bruchteil der Ionen im Überlappungsbereich skaliert, kann nun auch versucht werden, einen Wert für den Absorptionsquerschnitt σ bei 488,0 nm zu erhalten. Dazu wird die zu erwartende Absorptionsrate für eine Überlappung von 1 durch Extrapolation zu ungefähr $34\,000\text{ s}^{-1}$ bestimmt. Man erhält dann aufgrund der eingestrahnten

Leistung von 14 mW einen Absorptionsquerschnitt $\sigma(488,0 \text{ nm}) = 0,8 \text{ \AA}^2$. Dieser Wert liegt zumindest in der passenden Größenordnung⁴, wenn man die in Kapitel 6 diskutierte Verschiebung des Lösungsmittelspektrums und den Querschnitt im Bandenmaximum von $4,4 \text{ \AA}^2$ in ethanolischer Lösung zugrundelegt; man erhalte so aus dem Lösungsmittelspektrum einen Querschnitt $\sigma_{\text{Lsg}}(488,0 \text{ nm}) = 1,4 \text{ \AA}^2$. Auch dieser Wert ist allerdings mit Vorbehalt zu betrachten (vgl. insbesondere zum Problem der Verschiebung Kapitel 6).

Abschließend muß festgestellt werden, daß auch die Triplett-Rückkehrate k_T für eine Anpassung der Zeitspuren in Abhängigkeit von der Ionenzahl variiert werden mußte. Auch in diesem Fall schränkt diese Beobachtung das Gesagte in keiner Weise ein, da es sich nur auf den Abfall der Fluoreszenzintensität zu Beginn der Zeitspuren bezieht, während die Rate k_T das Gleichgewichtsniveau bestimmt. Warum allerdings eine Variation der Rückkehrate mit der Ionenzahl beobachtet wurde, ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht verstanden.

5.6 Direkte Messung der Triplett-Rückkehrate k_T

Im hier beschriebenen Experiment ist es möglich, die Triplett-Rückkehrate k_T unabhängig von den anderen Raten direkt zu messen. Sie kann nach dem in Abbildung 5.13 dargestellten Schema bestimmt werden: Zunächst wird durch Bestrahlung der Ionen mit einer genügend hohen Laserleistung über eine Zeit von 1 s eine stationäre Population des Triplett-Zustands T_1 aufgebaut, dann wird der Verschuß geschlossen, und die Ionen verbleiben eine variable Zeit τ unbestrahlt in der Falle. Nach dieser Wartezeit wird erneut der Verschuß geöffnet, und eine zweite Fluoreszenzzeitspur wird gemessen. Man kann sich nun überlegen, daß die initiale Fluoreszenzintensität I_0 der ersten Zeitspur proportional zur Population $[S_0]$ des Zustands S_0 zu Beginn der Messung ist. Ebenso ist dann die initiale Fluoreszenzintensität $I(\tau)$ zu Beginn der zweiten Zeitspur proportional zur Population $[S_0]$ nach der ersten Bestrahlung und einer anschließenden Wartezeit τ . Nimmt man mit

$$\frac{d[S_1]}{dt} = 0 \quad (5.10)$$

Quasistationarität für die Population des Zustands S_1 an und geht darüber hinaus davon aus, daß dieser Zustand im Vergleich zu den Zuständen S_0 und T_1 zu keinem Zeitpunkt eine nennenswerte Population erreicht, so kann man normiert auf die Gesamtpopulation

⁴Wie im vorhergehenden Unterkapitel ausgeführt, hängt der Wert, der sich hier für den Absorptionsquerschnitt in der Gasphase ergibt, von der Wahl der Konstanten k_{fl} und k_{ISC} in den Anpassungen an die Zeitspuren ab. Da diese Wahl eine gewisse Willkür aufweist, kann auch kein sinnvoller Fehler abgeschätzt werden.

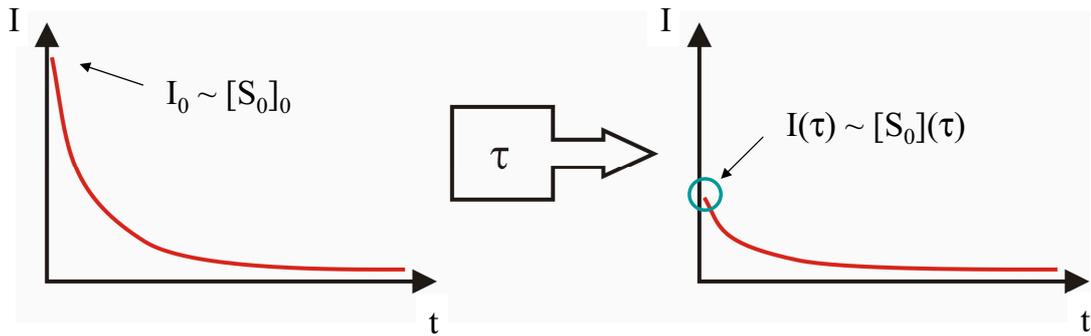


Abbildung 5.13: Schema zur Messung der Triplett-Rückkehrzeit k_T . Zur Erläuterung s. Text.

schreiben:

$$[S_0] + [T_1] = 1 \quad (5.11)$$

Die relative Population des Triplett-Zustands nach einer Wartezeit τ ergibt sich demnach zu

$$[T_1](\tau) = 1 - \frac{I(\tau)}{I_0} \quad (5.12)$$

Wie man den im folgenden gezeigten Daten entnehmen kann, lässt sich $[T_1](\tau)$ hervorragend durch einen einfachen exponentiellen Abfall der Form

$$[T_1](\tau) = A \exp \{-k_T \tau\} \quad (5.13)$$

beschreiben. Es gibt also zwei Wege, die Triplett-Rückkehrzeit k_T zu bestimmen: Zum einen den indirekten über eine Anpassung der Gleichung 5.6 an eine experimentell ermittelte Zeitspur, zum anderen den soeben beschriebenen direkten einer Anpassung von Gleichung 5.13 an die experimentellen Werte von $[T_1](\tau)$.

Im folgenden werden für verschiedene Hintergrundgase und -drücke die über diese beiden Wege bestimmten Triplett-Rückkehrzeiten miteinander verglichen. Alle Messungen wurden mit ungefähr 17000 gespeicherten Ionen, wobei eine Standardabweichung 3000 Ionen beträgt⁵, bei einer Laserleistung von 14 mW unter Anregung bei 488,0 nm und einer Falltemperatur von 90 K durchgeführt. Die erste und zweite Bestrahlung dauerte jeweils eine Sekunde.

Abbildung 5.14 zeigt drei verschiedene Messungen der Triplett-Rückkehrzeit k_T mit jeweils den beiden beschriebenen Anpassungen zur Auswertung. Das Bestimmtheitsmaß

⁵Diese recht große Unsicherheit ist im wesentlichen verursacht durch die temporär stark schwankende Intensität der Elektrospray-Ionenquelle.

beträgt bei allen in diesem Unterkapitel gezeigten Anpassungen $> 95\%$. Die Parameter aller Anpassungen können Tabelle 5.4 entnommen werden.

Abbildung 5.15 zeigt Meßergebnisse und Anpassungen für einen He-Druck von $55 \cdot 10^{-3}$ bzw. $27 \cdot 10^{-3}$ mbar. In Abbildung 5.16 sind Ergebnisse für einen Ne-Druck von $131 \cdot 10^{-3}$ und $20 \cdot 10^{-3}$ mbar dargestellt. Schließlich zeigt Abbildung 5.17 Messungen bei einem Ar-Druck von $60 \cdot 10^{-3}$ ⁶ bzw. $34 \cdot 10^{-3}$ mbar. Tabelle 5.4 faßt die Ergebnisse der Anpassungen zusammen. Zur besseren Übersicht zeigt Tabelle 5.5 die auf unterschiedliche Weise gewonnen Triplett-Rückkehraten im direkten Vergleich. Die aus den beiden Auswertungen erhaltenen Raten k_T liegen zwar alle in der gleichen Größenordnung, weichen im Detail aber doch erheblich voneinander ab, so z. B. für He bei kleinem Druck. In Anbetracht der bisher unverstandenen Variation der Rate k_T mit der Laserleistung und der Ionenzahl bei Auswertung nach Gleichung 5.6 und der Tatsache, daß dies eine eher indirekte Methode zur Bestimmung von k_T ist, ist den nach Gleichung 5.13 aus den direkten Messungen erhaltenen Werten der Vorzug einzuräumen. Eine systematische Untersuchung von k_T in Abhängigkeit von Laserleistung und Ionenzahl nach der direkten Methode sollte in naher Zukunft durchgeführt werden. Zu erwarten wäre, daß die so erhaltenen Raten unabhängig von den genannten Bedingungen sind.

Im Fall von He als Hintergrundgas ergibt sich aus den in Tabelle 5.5 aufgelisteten Daten für beide Auswertemethoden der Zusammenhang, daß die Rückkehrate k_T mit fallendem He-Druck leicht zunimmt. Für Ne kann keine eindeutige Aussage getroffen werden. Bei Ar dagegen zeigt sich wiederum in beiden Auswertemethoden der gegenteilige Zusammenhang zwischen Druck und Rückkehrate, d. h. k_T wächst mit steigendem Druck. Zur Erklärung können auch hier möglicherweise die unterschiedlichen Kühleigenschaften der Gase herangezogen werden. Zum Beispiel würde eine Besetzung höherer Schwingungsniveaus im Zustand T_1 , also eine höhere Schwingungstemperatur, aufgrund der größeren Energiedifferenz zu einem beschleunigten Übergang in den Zustand S_0 führen. Wie in Kapitel 4.2 beschrieben, hängt es vom Verhältnis der Ionenmasse zur Masse eines Hintergrundgasatoms ab, welche effektive Temperatur die Ionenwolke im Gleichgewicht annimmt, da die Gegenwart des Hintergrundgases sowohl einen Energie entziehenden wie einen Energie zuführenden Effekt hat. Der kühlende Mechanismus ist hierbei der Impulsübertrag infolge von Kollisionen, während die hierdurch induzierte zufällige Phasenverschiebung in der Mikrobewegung zu einer Aufheizung der Ionenwolke führt [41, 48]. Nähme man versuchsweise an, daß sich die Lage des Gleichgewichts zwischen diesen Effekten auch auf die inneren Freiheitsgrade auswirkt, wäre die Schwingungstemperatur eine Funktion des He-Drucks,

⁶Dieser Wert mußte geschätzt werden, da die verwendete Druckmessröhre sich aufgrund der niedrigen Ionisierungsenergie von Ar bei dem eingestellten Druck bereits abschaltete.

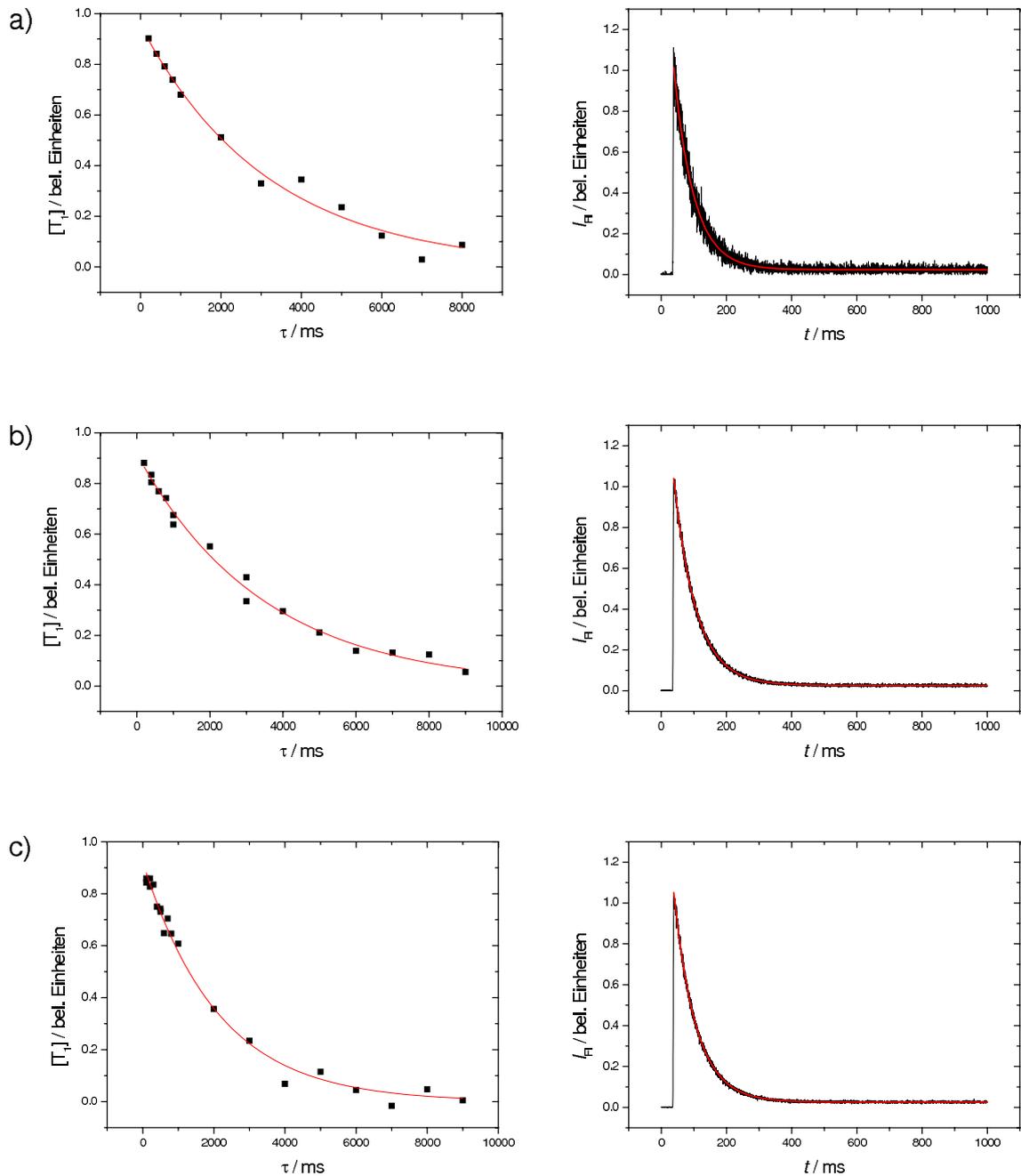


Abbildung 5.14: Drei verschiedene Messungen der Triplett-Rückkehrate k_T jeweils bei einem He-Druck von 0,2 mbar. Beide im Text beschriebenen Auswertungsmethoden sind gezeigt: Links die direkte durch Anpassung der Gleichung 5.13 an die Triplett-Populationen, rechts die indirekte durch Anpassung der Gleichung 5.6 an eine repräsentative erste Zeitspur der Messung. Die Anpassungsparameter können Tabelle 5.4 entnommen werden.

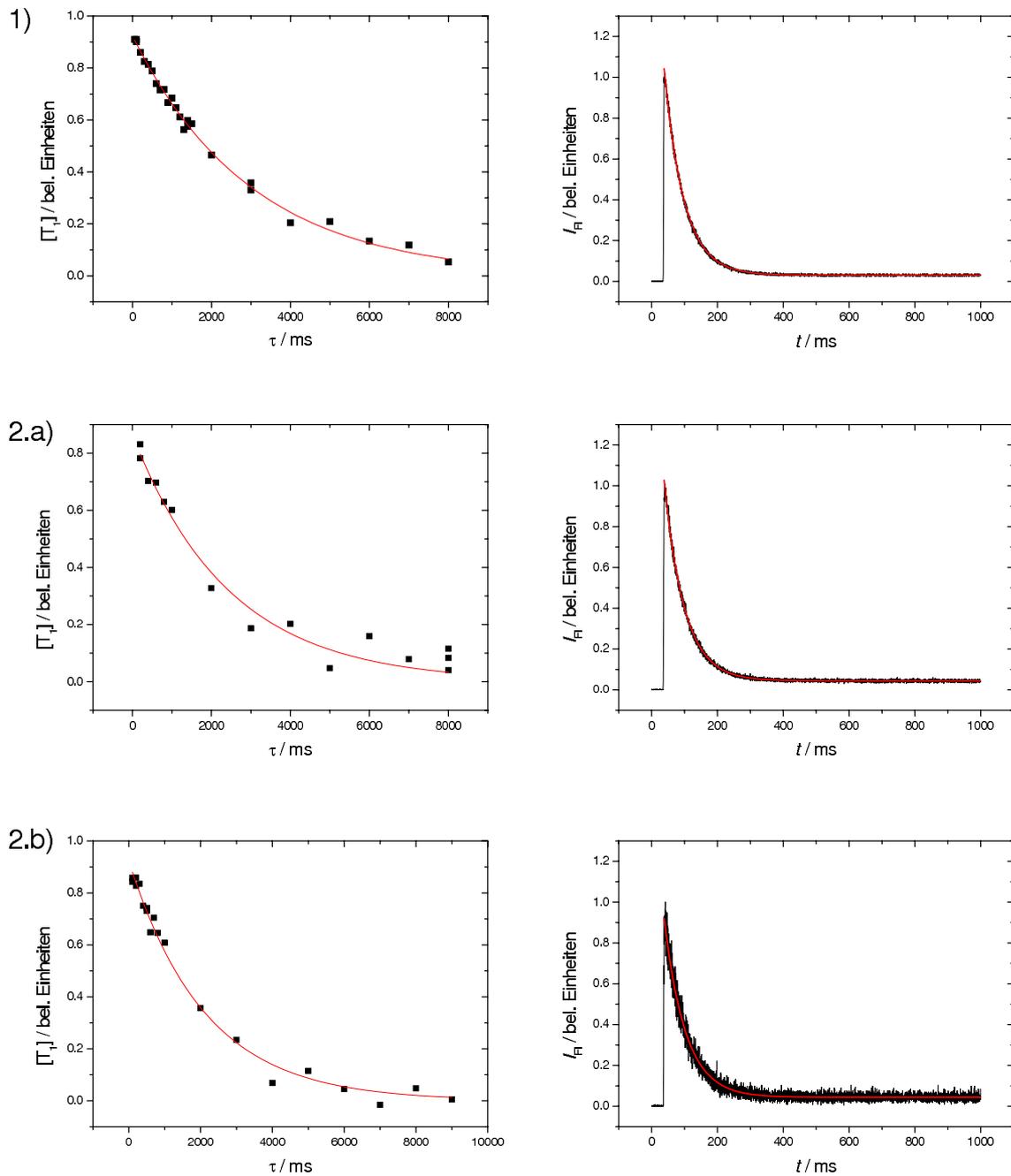


Abbildung 5.15: Messungen der Triplet-Rückkehrate k_T bei einem He-Druck von 1) $55 \cdot 10^{-3}$ und 2) $27 \cdot 10^{-3}$ mbar. Beide im Text beschriebenen Auswertungsmethoden sind gezeigt: Links die direkte durch Anpassung der Gleichung 5.13 an die Triplet-Populationen, rechts die indirekte durch Anpassung der Gleichung 5.6 an eine repräsentative erste Zeitspur der Messung. Die Anpassungsparameter können Tabelle 5.4 entnommen werden.

Tabelle 5.4: Parameter der Anpassungen aus den Abbildungen 5.14, 5.15, 5.16 und 5.17. Die Abkürzung "n. v." bedeutet "nicht variiert".

Gas	$p/10^{-3}$ mbar		nach Gl. 5.13			nach Gl. 5.6				
			Par.	Wert	Fehler	Einh.	Par.	Wert	Fehler	Einh.
He	200	a)					k_{fl}	$2,5 \cdot 10^8$	n. v.	s^{-1}
							k_{ISC}	$1,0 \cdot 10^6$	n. v.	s^{-1}
			A	0,95	0,03		$(\sigma P)_{eff}$	3970	15	s^{-1}
		k_T	0,31	0,01	s^{-1}	k_T	0,39	0,02	s^{-1}	
						t_0	38,9	0,2	ms	
						$(\sigma P)_{eff}$	3547	4	s^{-1}	
	b)	A	0,92	0,02		k_T	0,39	0,01	s^{-1}	
		k_T	0,29	0,01	s^{-1}	t_0	40,8	0,1	ms	
		A	0,95	0,02		$(\sigma P)_{eff}$	3595	4	s^{-1}	
	c)	k_T	0,31	0,02	s^{-1}	k_T	0,38	0,01	s^{-1}	
						t_0	41,5	0,1	ms	
		A	0,92	0,01		$(\sigma P)_{eff}$	4052	4	s^{-1}	
He	55				k_T	0,51	0,01	s^{-1}		
		k_T	0,33	0,01	s^{-1}	t_0	40,6	0,1	ms	
		A	0,86	0,03		$(\sigma P)_{eff}$	3911	5	s^{-1}	
He	27	a)	k_T	0,41	0,03	s^{-1}	k_T	0,73	0,01	s^{-1}
							t_0	39,7	0,1	ms
			A	0,92	0,02		$(\sigma P)_{eff}$	3690	15	s^{-1}
	b)	k_T	0,48	0,02	s^{-1}	k_T	0,68	0,01	s^{-1}	
						t_0	32,4	0,2	ms	
		A	0,94	0,04		$(\sigma P)_{eff}$	3247	5	s^{-1}	
Ne	131				k_T	0,59	0,01	s^{-1}		
		k_T	0,45	0,05	s^{-1}	t_0	38,8	0,1	ms	
		A	0,92	0,02		$(\sigma P)_{eff}$	4175	5	s^{-1}	
Ne	20				k_T	0,53	0,01	s^{-1}		
		k_T	0,33	0,02	s^{-1}	t_0	40,0	0,1	ms	
		A	0,89	0,02		$(\sigma P)_{eff}$	1651	2	s^{-1}	
Ar	60				k_T	0,46	0,01	s^{-1}		
		k_T	0,38	0,01	s^{-1}	t_0	38,5	0,1	ms	
		A	0,95	0,01		$(\sigma P)_{eff}$	3235	3	s^{-1}	
Ar	34	a)	k_T	0,33	0,01	s^{-1}	k_T	0,40	0,01	s^{-1}
							t_0	40,1	0,1	ms
			A	0,93	0,01		$(\sigma P)_{eff}$	2682	4	s^{-1}
	b)	k_T	0,34	0,01	s^{-1}	k_T	0,39	0,01	s^{-1}	
						t_0	42,3	0,1	ms	
		A	0,95	0,01		$(\sigma P)_{eff}$	3235	3	s^{-1}	

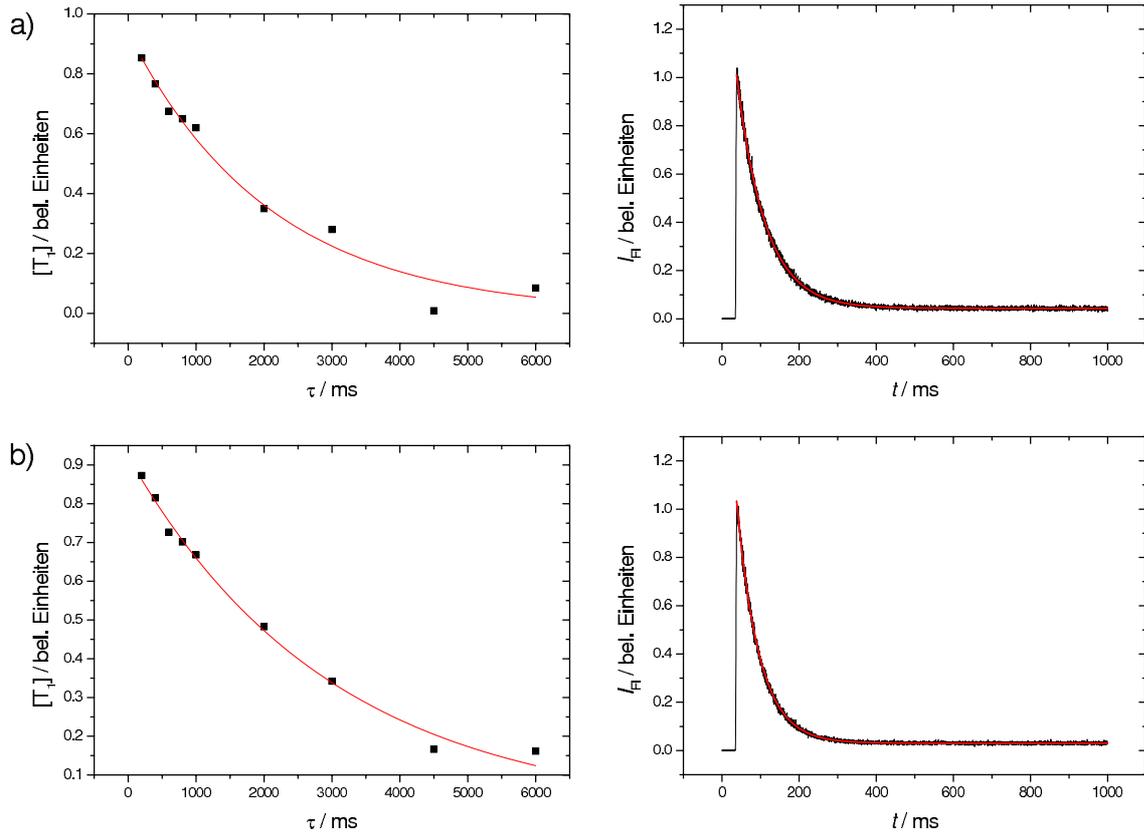


Abbildung 5.16: Messungen der Triplett-Rückkehrate k_T bei einem Ne-Druck von a) $131 \cdot 10^{-3}$ und b) $20 \cdot 10^{-3}$ mbar. Beide im Text beschriebenen Auswertungsmethoden sind gezeigt: Links die direkte durch Anpassung der Gleichung 5.13 an die Triplett-Populationen, rechts die indirekte durch Anpassung der Gleichung 5.6 an eine repräsentative erste Zeitspur der Messung. Die Anpassungsparameter können Tabelle 5.4 entnommen werden.

wobei bei steigendem He-Druck die Schwingungstemperatur fiel. Ne könnte gerade auf der Grenze des Massenverhältnisses liegen, bei dem die Wechselwirkung mit dem Hintergrundgas ihren Charakter von kühlend zu heizend ändert. Im Fall von Ar schließlich hätte die Wechselwirkung im Mittel heizenden Charakter, wie ja für die translatorischen Freiheitsgrade im Zusammenhang mit den Ionenverteilungen vermutet wurde (vgl. Kapitel 4.2). So könnte erklärt werden, warum die Triplett-Rückkehrate k_T mit steigendem Ar-Druck leicht wächst.

Die hier gemessenen Triplett-Rückkehraten lassen sich nach $\tau_T = \frac{1}{k_T}$ in Triplett-Lebensdauern umrechnen. Damit decken die in Tabelle 5.5 aufgelisteten Werte einen Bereich von 1,4s bis 3,2s für die Lebensdauer des Zustands T_1 ab. In der Literatur findet man häufig für in Lösung durchgeführte Experimente sehr viel kürzere Lebensdauern in der Größenordnung von Mikrosekunden oder kleiner (vgl. z.B. [95]). Dies ist

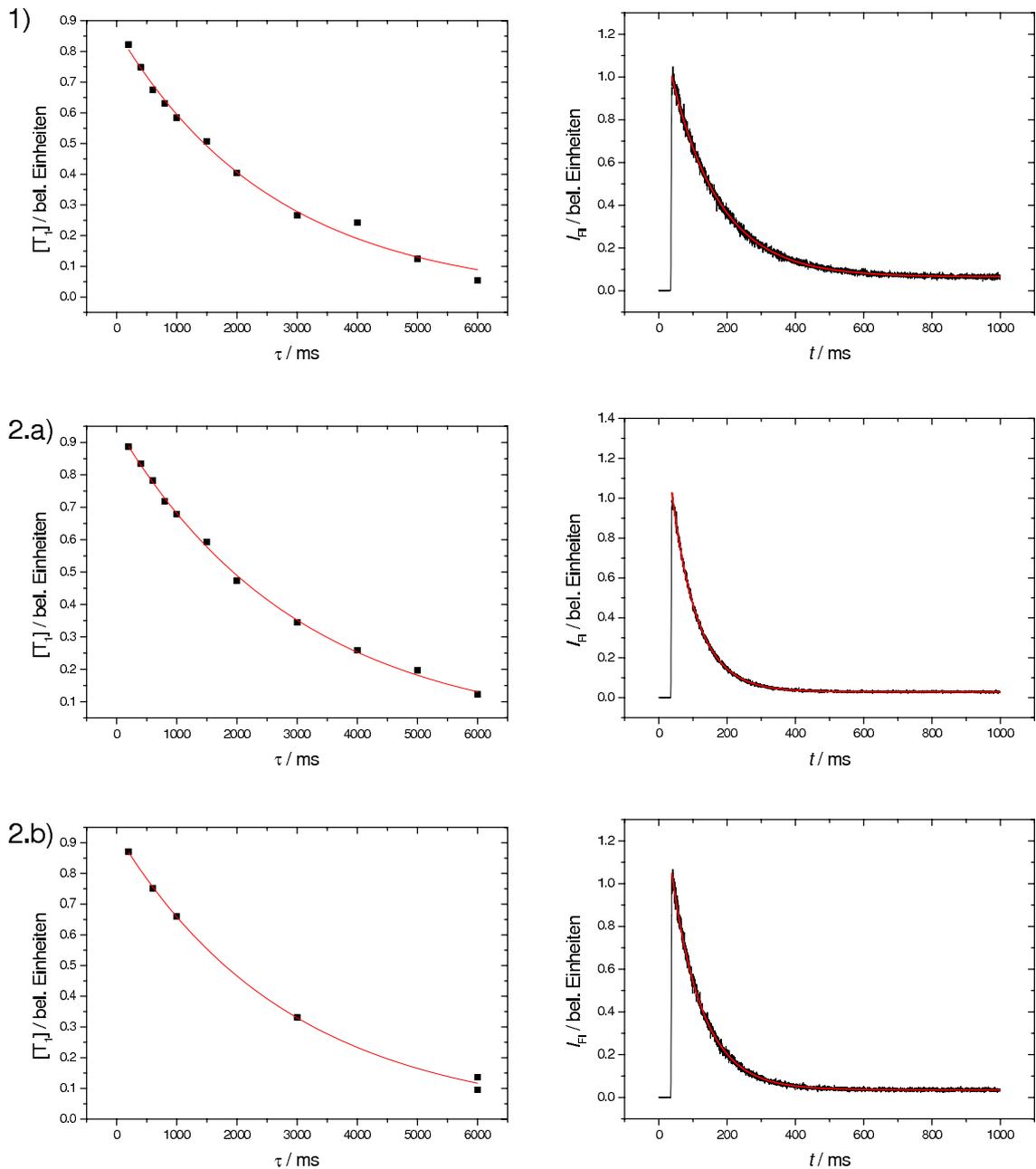


Abbildung 5.17: Messungen der Triplet-Rückkehrate k_T bei einem Ar-Druck von 1) $60 \cdot 10^{-3}$ und 2) $34 \cdot 10^{-3}$ mbar. Beide im Text beschriebenen Auswertungsmethoden sind gezeigt: Links die direkte durch Anpassung der Gleichung 5.13 an die Triplet-Populationen, rechts die indirekte durch Anpassung der Gleichung 5.6 an eine repräsentative erste Zeitspur der Messung. Die Anpassungsparameter können Tabelle 5.4 entnommen werden.

Tabelle 5.5: Vergleich der Triplett-Rückkehraten k_T aus Gl. 5.13 bzw. aus Gl. 5.6.

Gas	Druck / 10^{-3} mbar		nach Gl. 5.13		nach Gl. 5.6	
			k_T / s^{-1}	Fehler / s^{-1}	k_T / s^{-1}	Fehler / s^{-1}
He	200	a)	0,31	0,01	0,39	0,02
		b)	0,29	0,01	0,39	0,01
		c)	0,31	0,02	0,38	0,01
He	55		0,33	0,01	0,51	0,01
He	27	a)	0,41	0,03	0,73	0,01
		b)	0,48	0,02	0,68	0,01
Ne	131		0,45	0,05	0,59	0,01
Ne	20		0,33	0,02	0,53	0,01
Ar	60		0,38	0,01	0,46	0,01
Ar	34	a)	0,33	0,01	0,40	0,01
		b)	0,34	0,01	0,39	0,01

jedoch auf die Anwesenheit von gelöstem molekularem Sauerstoff oder anderen Triplett-Quenchern zurückzuführen. Werden die Lösungen dagegen sorgfältig entgast und z. B. bei 77 K eingefroren, so findet man in ESR-Experimenten Lebenszeiten für T_1 von 0,8 s [96] bzw. 1,7 s [97]. Diese Werte liegen in derselben Größenordnung wie die im vorliegenden Experiment ermittelten.

6 Spektroskopische Messungen an gespeicherten Rhodamin 6G-Kationen

6.1 Gasphasen-Emissionsspektrum von Rhodamin 6G⁺

Abbildung 6.1 zeigt das Absorptions- (blau) sowie das Fluoreszenzspektrum (grün) von Rhodamin 6G in Ethanol (EtOH) gelöst bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck, wobei die Fluoreszenzanregung bei einer Wellenlänge von 480 nm erfolgte [98]. Das Ab-

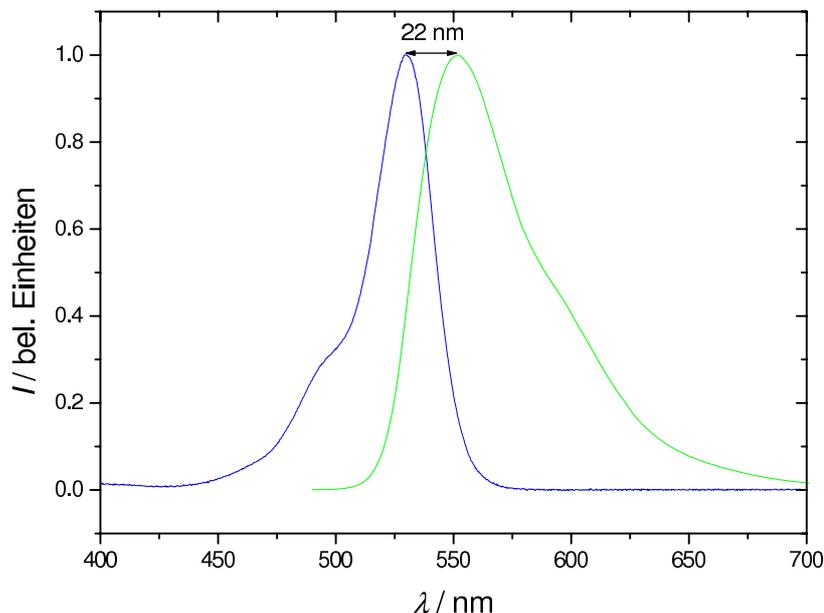


Abbildung 6.1: Absorptions- (blau) und Emissionsspektrum (grün) von Rhodamin 6G in EtOH. Das Emissionsspektrum wurde bei einer Anregungswellenlänge von 480 nm und Raumtemperatur gemessen [98].

sorptionsspektrum besteht aus einer intensiven Bande bei 530 nm, die von einer breiten Schulter bei ca. 496 nm sowie einer viel schwächeren Schulter bei ca. 464 nm begleitet

wird.

TDDFT-Rechnungen (*Time Dependent Density Functional Theory*) von C. Neiss auf BP86/SVP-Niveau [91] sowie aus der Literatur [99] zeigen, daß der hier beobachtete Übergang $S_1 \leftarrow S_0$ einem HOMO-LUMO-Übergang entspricht¹. Dabei sind beide Orbitale im wesentlichen auf dem Xanthen-Gerüst und den Stickstoffatomen der Ethylaminogruppen lokalisiert. Dieser Befund läßt erwarten, daß Schwingungen, die eine Auslenkung der Atome des Xanthen-Gerüsts beinhalten, in besonderem Maße durch den elektronischen Übergang anregbar sind.

Das in Abbildung 6.1 gezeigte Absorptionsspektrum kann somit wie folgt interpretiert werden: Das Maximum gehört zum Übergang $0 \leftarrow 0$ der totalsymmetrischen Atmungs-mode des Xanthen-Gerüsts. Die Schulter bei 496 nm wird dem Übergang $1 \leftarrow 0$ (bei $\tilde{\nu}_{0 \leftarrow 0} + 1300 \text{ cm}^{-1}$) zugeordnet, während die zweite Schulter zu dem Übergang $2 \leftarrow 0$ (bei $\tilde{\nu}_{0 \leftarrow 0} + 2700 \text{ cm}^{-1}$) der gleichen Schwingungsprogression gehört [100]. Das Emissionsspektrum verhält sich in guter Näherung spiegelbildlich dazu, sein Maximum liegt bei 552 nm.

In Abbildung 6.1 erkennt man außerdem eine deutliche Stokes-Verschiebung von 22 nm zwischen dem Absorptions- und dem Emissionsmaximum. Diese Stokes-Verschiebung kann zum einen aus Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel resultieren, die in S_0 und S_1 unterschiedlich sind, zum anderen gibt es aber auch eine intrinsische, d. h. von der chemischen Umgebung unabhängige Verschiebung, die sich aus einer Geometrieänderung des Moleküls im angeregten Zustand ergibt, welche auf einer kürzeren Zeitskala als der Lebenszeit des angeregten Zustands stattfindet. Diese Verschiebung müßte auch in der Gasphase zu beobachten sein. Abbildung 6.2 zeigt hierzu ein Schema unter Verwendung von Darstellungen des höchsten besetzten (HOMO) sowie des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO), die auf B3LYP/SVP-Niveau erhalten wurden [91]. Auf der linken Seite sind HOMO und LUMO in der Geometrie des S_0 , auf der rechten Seite in der Geometrie des S_1 dargestellt. Bei optischer Anregung von S_0 nach S_1 findet zunächst ein vertikaler Übergang statt, was bedeutet, daß der S_1 zunächst in der Geometrie des S_0 vorliegt. Aus den Abbildungen erkennt man leicht, daß der elektronische Übergang mit einer Ladungsverschiebung von den äußeren Teilen des Xanthen-Gerüsts auf das zentrale C-Atom einhergeht. Das bedeutet, daß der Übergang einen ausgeprägten *charge transfer*-Charakter hat.

Außerdem wird Elektronendichte auf die in der S_0 -Geometrie um 90° gegenüber dem Xanthen-Gerüst verdrehte Carboxyphenyl-Gruppe verschoben. Vermutlich führt die Abstoßung zwischen der Ladung auf dem zentralen C-Atom des Xanthen-Gerüsts und der

¹Die Termsymbole des S_0 bzw. S_1 in der Geometrie des Grundzustands (Punktgruppe C_s) sind $^1A'$ bzw. $^1A''$.

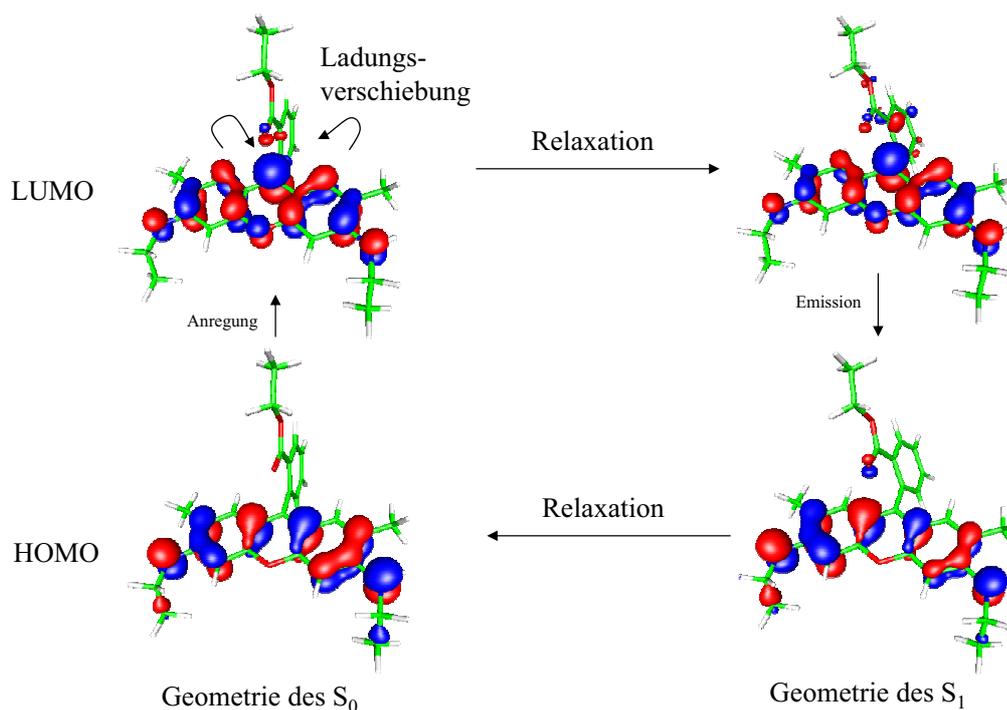


Abbildung 6.2: Detaillierte Beschreibung der Änderung der elektronischen und geometrischen Struktur bei der Absorption und Emission in Rhodamin 6G⁺. Dargestellt sind jeweils das HOMO und das LUMO in der Geometrie des S₀ und des S₁. Die Farben bedeuten die Phase der Wellenfunktion. Ein Absorptions-Emissions-Zyklus beginnt und endet unten links.

Ladung auf der Carboxyphenyl-Gruppe dazu, daß letztere nach der Absorption aus der orthogonalen Position in einen Winkel von 65° relativ zum Xanthen-Gerüst relaxiert. Aus dieser Geometrie heraus findet die Emission des Fluoreszenzphotons statt, wobei der beschriebene Ladungstransfer nun in die umgekehrte Richtung verläuft. Durch die Änderung der Struktur, die den S₁-Zustand energetisch absenkt, den S₀-Zustand aber energetisch anhebt, ergibt sich eine Rotverschiebung der Emission gegenüber der Absorption. Nach der Emission relaxiert das Molekül wieder in die Grundzustandsgeometrie. Abbildung 6.3 veranschaulicht noch einmal gesondert die energetischen Verhältnisse, wobei jeweils die unter Verwendung von BP86 sowie B3LYP erhaltenen Energien angegeben sind.

6.1.1 Vergleich mit der Emission in ethanolischer Lösung

Bei allen in diesem Kapitel gezeigten Gasphasenspektren wurde zur Dispersion das 150'-Gitter des Spektrographen verwendet (s. auch Kapitel 3.5.2); ebenso wurden alle Spektren mit Ausnahme des Aceton-Anlagerungsprodukts unter Verwendung von He mit 1 Vol-%

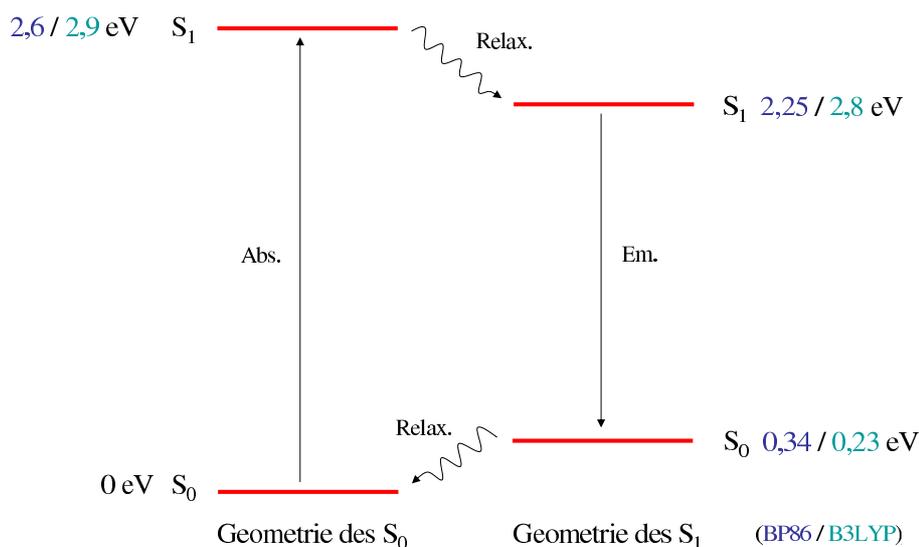


Abbildung 6.3: Erklärung der Stokes-Verschiebung von Rhodamin $6G^+$ in der Gasphase durch ein energetisches Schema. Die berechneten relativen Energien der Zustände sind jeweils angegeben unter Verwendung von BP86 (blau) und B3LYP (grün).

Sauerstoff als Hintergrundgas bei einem Druck von $55 \cdot 10^{-3}$ mbar gemessen.

Abbildung 6.4 zeigt einen Vergleich der Fluoreszenzspektren in der Gasphase und in Lösung. Das Gasphasenspektrum wurde unter Verwendung eines entsprechenden Paares von Linien- und Kantenfilter (s. Anhang A.1) bei einer Anregungswellenlänge von 457,9 nm, einer Laserleistung von 13 mW und ebenfalls bei Raumtemperatur gemessen. Das Spektrum stellt eine Addition von 100 Einzelspektren mit je 10 s Belichtungszeit dar. Aus Abbildung 6.4 kann die Blauverschiebung des Spektrums von der ethanolischen Lösung zur Gasphase bestimmt werden. Das Maximum der Fluoreszenz bei Raumtemperatur liegt in ethanolischer Lösung bei 552 nm, in der Gasphase bei 502 nm. Damit beträgt die Verschiebung 50 nm. Betrachtet man die Werte, die aus den TDDFT-Rechnungen unter Verwendung des Funktional BP86 resultieren [91], so fällt auf, daß die Emission mit 649 nm bei einer zu großen Wellenlänge herauskommt. Auch die Stokesverschiebung ist mit 173 nm deutlich zu groß. Dies kann an dem ausgeprägten *charge transfer*-Charakter des Übergangs liegen, der in Abbildung 6.2 und zugehörigem Text erläutert wurde. Solche Übergänge werden offenbar von dem Funktional BP86 nicht gut beschrieben. Die Rechnungen wurden daher unter Verwendung des Funktional B3LYP wiederholt. Tabelle 6.1, die die bisherigen Ergebnisse zusammenfaßt, ist zu entnehmen, daß in diesem Fall die vorhergesagte Emissionswellenlänge deutlich besser zum Maximum des experimentellen

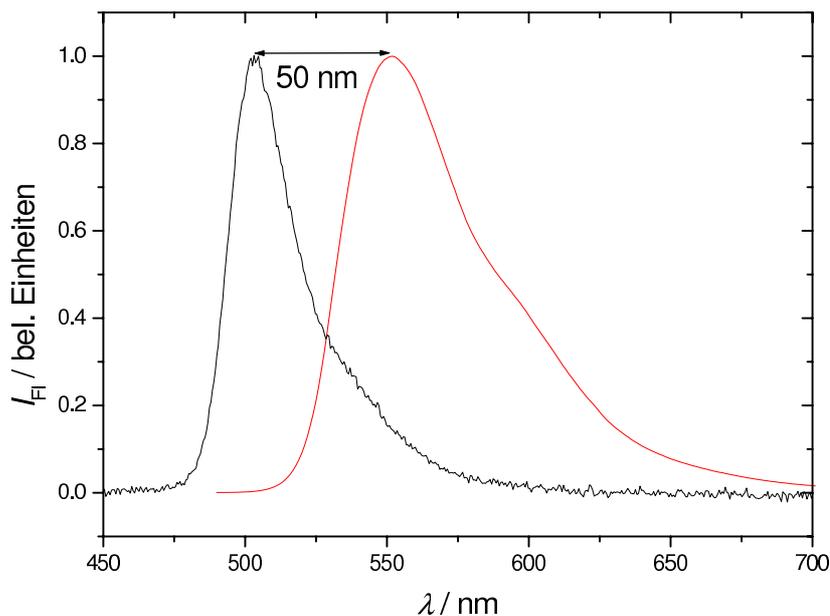


Abbildung 6.4: Vergleich der Gasphasenemission (schwarz) von Rhodamin 6G-Kationen mit der Emission in EtOH (rot). In der Gasphase wurde mit einer Wellenlänge von 457,9 nm angeregt, in Lösung mit 480 nm. Beide Messungen erfolgten bei Raumtemperatur.

Fluoreszenzspektrums unter Anregung bei 457,9 nm passt. Auch die Stokes-Verschiebung hat mit 54 nm eine besser zu den experimentellen Ergebnissen passende Größenordnung.

Obwohl beide Spektren bei der gleichen Temperatur gemessen wurden, ist das Spektrum des in Ethanol gelösten Farbstoffions breiter als das Gasphasenspektrum. Dies ist darauf zurückzuführen, daß es in Lösung bei endlicher Temperatur eine Verteilung in der Anordnung der ersten Solvathülle um das Ion herum gibt, die eine Hauptursache für die inhomogene Verbreiterung in Lösungsmittelspektren ist [101].

Tabelle 6.1: Absorptions- und Emissionswellenlängen aus TDDFT-Rechnungen unter Verwendung einer SVP-Basis mit zwei verschiedenen Funktionalen, sowie bisher diskutierte experimentelle Maxima in Lösung wie in der Gasphase.

	Rechnungen		exp. Intensitätsmaxima	
	BP86	B3LYP	in EtOH	Gasphase (295 K)
Abs. / nm	476	429	530	
Em. / nm	649	483	552	502
Δ_{Stokes} / nm	173	54	22	

6.1.2 Temperaturabhängigkeit der Emissionsspektren in der Gasphase

Abbildung 6.5 zeigt in Gasphase unter Anregung mit 457,9 nm gemessene Emissionsspektren von Rhodamin 6G⁺ bei drei verschiedenen Fallentemperaturen: 295 K (schwarz), 140 K (rot) und 90 K (grün). Die Laserleistung betrug jeweils 13 mW. Die schwarze Kurve ist eine Addition von 100 Einzelspektren mit einer Belichtungszeit von je 10 s, die grüne und die rote Kurve sind Additionen von jeweils 50 Einzelspektren mit einer Einzelbelichtungszeit von 10 s. Es ist klar zu erkennen, daß das Emissionsspektrum mit steigender

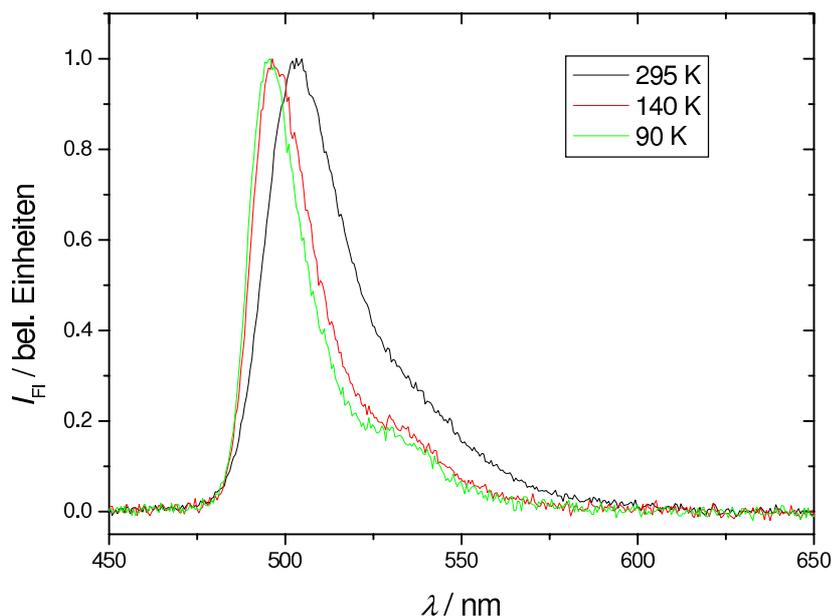


Abbildung 6.5: Emissionsspektren von Rhodamin 6G-Kationen bei drei verschiedenen Fallentemperaturen: 295 K (schwarz), 140 K (rot) und 90 K (grün). Die Anregung erfolgte bei 457,9 nm mit einer Leistung von 13 mW.

Temperatur breiter wird und eine Rotverschiebung erfährt. Die Verbreiterung rührt wahrscheinlich daher, daß es bei höherer Temperatur bereits im Grundzustand eine breitere Boltzmann-Verteilung an Anregungen von niederfrequenten Schwingungen (z. B. Biegeschwingungen des Molekülgerüsts) gibt, die gemäß den Franck-Condon-Faktoren in den S_1 projiziert wird und dort ebenfalls zu einer breiteren Verteilung in der Population angeregter Schwingungszustände führt. Da bei einem Druck von $55 \cdot 10^{-3}$ mbar die Zeit zwischen zwei Stößen eines Molekülions mit einem Atom des Hintergrundgases ungefähr eine halbe Mikrosekunde beträgt, kann die Schwingungsenergie während der Lebenszeit des angeregten Zustands nicht an das Hintergrundgas abgeführt werden. Dagegen kann die Schwingungsanregung allerdings innerhalb des Molekülions unter Erhaltung der Energie

statistisch umverteilt werden, so daß sich die Population der Moden ändert. Die Verteilung von Schwingungsanregungen im angeregten Zustand wäre damit bei höherer Temperatur immer noch breiter, wodurch sich auch die Emissionsbanden verbreiterten.

Die Verschiebung hätte dann eine ähnliche Ursache: Durch die abhängig von der Temperatur unterschiedliche Population von Schwingungszuständen im S_1 ergäbe sich aufgrund der (temperaturunabhängigen) Franck-Condon-Faktoren eine andere Intensitätsverteilung der Emissionslinien, was eine Verschiebung des Maximums verursachen könnte. Die Verschiebung kann andererseits auch aus einer unterschiedlichen Krümmung der Potentialkurven des angeregten und des Grundzustands herrühren, insbesondere da sich die Spiegelbildlichkeit zwischen Absorptions- und Emissionsspektrum nicht als perfekt erweist (vgl. Abb. 6.1). Um die Verbreiterung und die Lage der Bandenmaxima in den temperaturabhängigen Spektren zu quantifizieren, kann man an die Emissionskurve eine Überlagerung dreier Gaußfunktionen der Form

$$y(x) = A_1 \exp \left\{ -\frac{2(x - x_{01})^2}{w_1^2} \right\} + A_2 \exp \left\{ -\frac{2(x - x_{02})^2}{w_2^2} \right\} + A_3 \exp \left\{ -\frac{2(x - x_{03})^2}{w_3^2} \right\} \quad (6.1)$$

anpassen. Abbildung 6.6 zeigt diese Anpassung in der Reihenfolge sinkender Temperatur. Die aus den Anpassungen resultierenden Parameter sind in Tabelle 6.2 zu finden. Das Bestimmtheitsmaß betrug jeweils über 98%. Die Lage der einzelnen Gaußkurven

Tabelle 6.2: Parameter der Anpassung einer Überlagerung dreier Gaußfunktionen gemäß Gleichung 6.1 an die Emissionsspektren aus Abbildung 6.6. Der Fehler in den Amplituden wird mit jeweils $\pm 0,1$ angegeben.

T / K	x_{01} / nm	w_1 / nm	x_{02} / nm	w_2 / nm	x_{03} / nm	w_3 / nm	A_1	A_2	A_3
295	502 ± 1	16 ± 1	514 ± 4	23 ± 5	533 ± 2	46 ± 1	0,7	0,3	0,2
140	495 ± 1	11 ± 1	504 ± 2	15 ± 2	523 ± 1	39 ± 1	0,7	0,5	0,2
90	494 ± 1	10 ± 1	503 ± 2	15 ± 2	523 ± 1	38 ± 1	0,7	0,4	0,2

spiegelt nicht direkt die zu Beginn des Kapitels erwähnte Schwingungsprogression in der totalsymmetrischen Atmungsmode des Xanthen-Gerüsts wider. Auch dieser Befund kann aber durch die im Vergleich zum Lösungsmittelspektrum sehr viel kompliziertere Situation bezüglich der Verteilung von Schwingungsanregungen im angeregten Zustand erklärt werden. Dadurch wären nämlich die hier angepassten Positionen der Progression keine reinen Schwingungsübergänge, sondern die beobachteten Wellenlängen sind Differenzen aus verschiedenen Niveaus im angeregten sowie im Grundzustand.

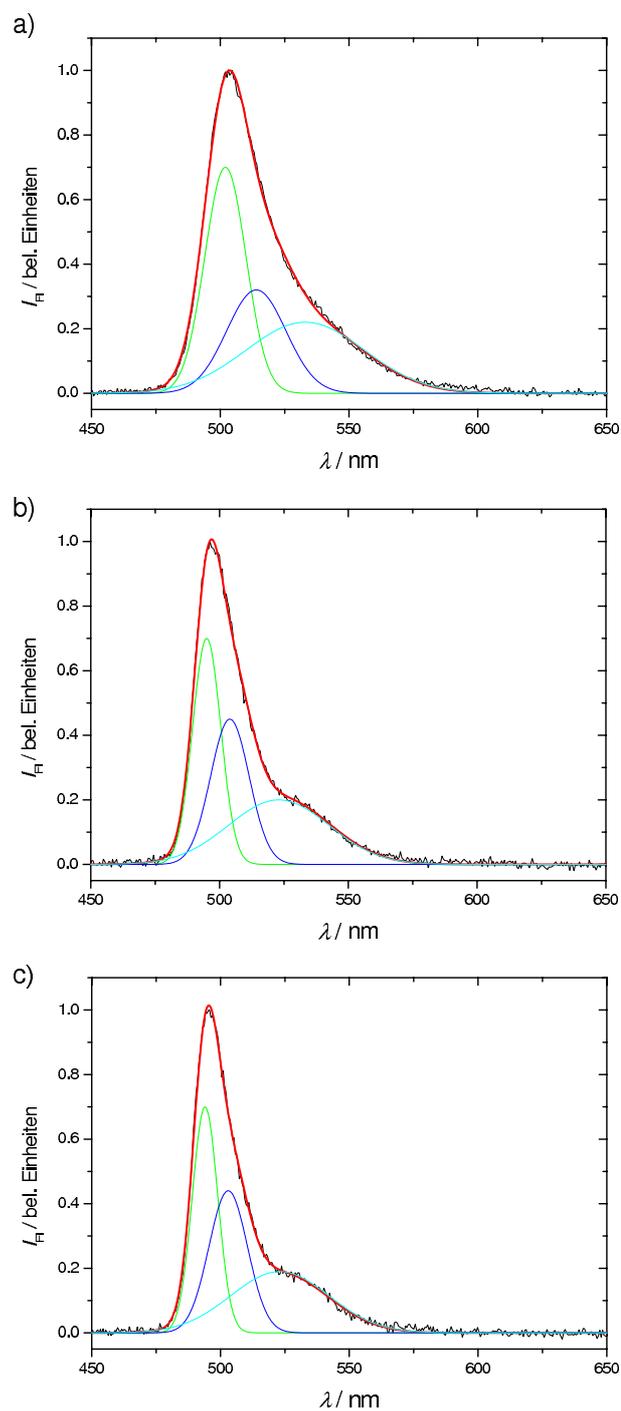


Abbildung 6.6: Anpassung einer Überlagerung dreier Gaußfunktionen nach Gleichung 6.1 an die Emissionsspektren von Rhodamin $6G^+$ aus Abbildung 6.5: a) 295 K, b) 140 K, c) 90 K. Die Fitparameter entnehme der Leser Tabelle 6.2, das Bestimmtheitsmaß war jeweils größer als 98 %.

Tabelle 6.3 zeigt darüber hinaus eine Übersicht über alle gerechneten und gemessenen Emissions- und Absorptionsmaxima.

Tabelle 6.3: Absorptions- und Emissionswellenlängen aus TDDFT-Rechnungen unter Verwendung einer SVP-Basis mit zwei verschiedenen Funktionalen, sowie experimentelle Maxima in Lösung wie in der Gasphase.

	Rechnungen		exp. Intensitätsmaxima				
	BP86	B3LYP	in EtOH 295 K	in Aceton 295 K	Gasphase 295 K	140 K	90 K
Abs. / nm	476	429	530				
Em. / nm	649	483	552	562	502	495	494
Δ_{Stokes} / nm	173	54	22				8

6.1.3 Rekonstruktion des Fluoreszenz-Anregungsspektrums von Rhodamin 6G⁺

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt steht leider kein durchstimmbarer Laser zur Verfügung, mit dessen Hilfe das Absorptionsspektrum von Rhodamin 6G-Kationen in der Gasphase durch ein Fluoreszenz-Anregungsspektrum angenähert werden könnte. Daher wurde zumindest eine Rekonstruktion dieses Spektrums anhand dreier Wellenlängen, die mit dem Ar⁺-Laser zugänglich sind, versucht.

Zu diesem Zweck wurde der Photomultiplier als Detektor montiert. Aufgrund der Annahme, daß sich das Emissionsspektrum unter Anregung mit den drei ausgewählten Wellenlängen 457,9 nm, 476,5 nm und 488,0 nm nicht wesentlich verändert, wurde in jeder Messung der Kantenfilter für 488,0 nm zum Ausblenden der Laserwellenlänge benutzt. Da für 476,5 nm kein Linienfilter zur Verfügung stand, wurde mit dem Ziel, möglichst gleiche Bedingungen zu schaffen, auch bei den anderen Anregungslinien auf den Einsatz eines Linienfilters verzichtet.

Bei jeder Wellenlänge wurden 20 Messpunkte bei jeweils neuer Beladung der Falle, einem Hintergrundgasdruck (He mit 1 % Sauerstoff) von $55 \cdot 10^{-3}$ mbar und einer Temperatur von 90 K, mit einer Integrationszeit von 1 s gemessen, um eine ausreichende Statistik zum Ausgleich von Fluktuationen in der Intensität der Ionenquelle zu erhalten. Der Hintergrund wurde ebenfalls 20 mal für 1 s aufintegriert. Die Daten wurden dann so selektiert, daß nur Messungen, bei denen die Ionenzahl um $\pm 10\%$ um den häufigsten Wert schwankte, berücksichtigt wurden. Die Signalintensität wurde durch die Abweichung der Laserleistung von ihrem Mittelwert sowie durch die Abweichung der Ionenzahl von

der mittleren Ionenanzahl dividiert. Aus den so erhaltenen Daten wurde ein Mittelwert aus der Differenz von Signal und Hintergrund für jede der drei Wellenlängen berechnet. Diese Mittelwerte wurden bezüglich der Abweichung der Laserleistung bei der betreffenden Wellenlänge von der Leistung bei 488,0 nm korrigiert². Außerdem wurde die abweichende Überlappung durch den veränderten Gaußschen Radius des Laserstrahls im Fokus gemäß der Abhängigkeit

$$V_{\text{Überlapp}} \propto \lambda^2 \quad (6.2)$$

berücksichtigt.

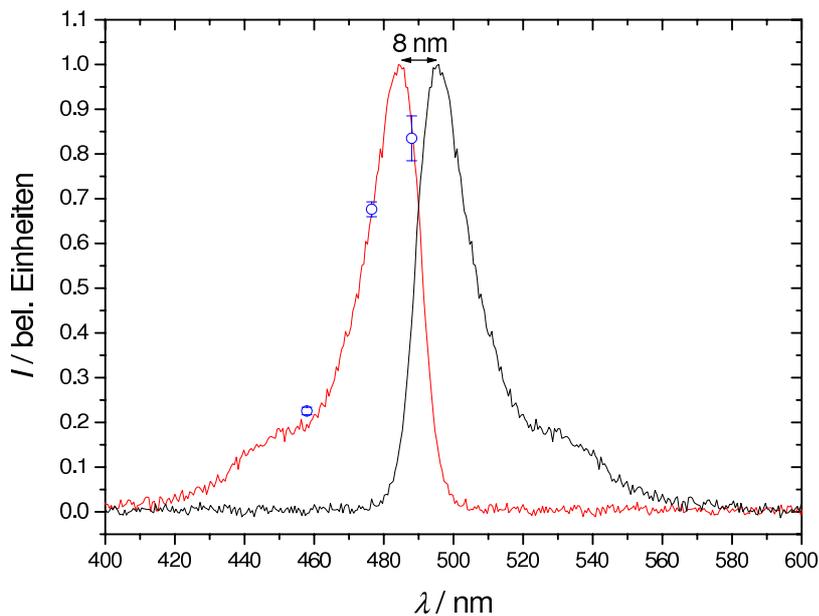


Abbildung 6.7: Rekonstruktion eines Fluoreszenz-Anregungsspektrums von Rhodamin 6G⁺ mit Hilfe dreier Stützpunkte. Das rekonstruierte Anregungsspektrum (rot) ist ein Spiegelbild des Gasphasenemissionsspektrums bei 90 K (schwarz). Es wurde so verschoben, daß es auf den global skalierten Stützpunkten (blau) zu liegen kommt. Es ergibt sich so eine Stokes-Verschiebung in der Gasphase von 8 nm.

Abbildung 6.7 zeigt erneut das Gasphasenemissionsspektrum von Rhodamin 6G⁺ bei 90 K Falltemperatur (schwarz). Zur Rekonstruktion des Anregungsspektrums wurde es gespiegelt und so verschoben, daß es auf den mit einem globalen Skalierungsfaktor multiplizierten Stützpunkten zu liegen kommt. Man erhält auf diese Weise unter der (nicht sehr realistischen) Annahme der perfekten Spiegelbildlichkeit von Absorptions- und Emissionsspektrum einen ersten Anhaltspunkt für die Stokes-Verschiebung in der Gasphase. Legt

²Die eingestrahelten Leistungen betragen 2,6 mW bei 457,9 nm, 3,6 mW bei 476,5 nm und 5,4 mW bei 488,0 nm.

man die Position der ersten der an die Emission angepaßten Gaußbanden zugrunde, liegt diese für das Anregungsspektrum bei 486 nm, und man erhält so eine Stokes-Verschiebung von 8 nm. Wie in Anbetracht der Abwesenheit von Lösungsmittelleffekten zu erwarten war, fällt diese intrinsische Verschiebung demnach kleiner aus als die Verschiebung in Lösung.

6.2 Spektrale Verschiebung bei Anlagerung von Aceton

Motiviert durch die starke Blauverschiebung von 50 nm des Gasphasenemissionsspektrums relativ zum Spektrum in ethanolischer Lösung wurde der Versuch durchgeführt, die Rhodamin-Ionen in der Falle mit Lösungsmittelmolekülen zu beladen und die Addukte zu spektroskopieren. Als Addukt wurde Aceton gewählt, da es aufgrund seines hohen Dipolmoments von $2,88 \pm 0,03$ D [102] stärker an das Farbstoffion bindet als beispielweise EtOH oder MeOH. Addukte mit letztgenannten Molekülen können zwar auch erzeugt werden, zerfallen aber während der Fluoreszenzmessung bereits bei sehr kleinen Bestrahlungsintensitäten (trotz der Verwendung von Kühlgas), während sich zumindest das Addukt $[\text{R6G}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_1]^+$ als zur Spektroskopie hinreichend stabil erweist.

6.2.1 Anlagerung von Aceton an das Rhodamin 6G-Kation

Den experimentellen Aufbau zur Einleitung von Aceton in die Paulfalle findet der Leser im Anhang A.3. Abbildung 3.13 auf Seite 33 zeigt ein typisches Massenspektrum, das man auf die beschriebene Weise erhalten kann.

Spektrum des Addukts $[\text{R6G}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_1]^+$

In Abbildung 6.8 ist das kumulative Massenspektrum des Addukts $[\text{R6G}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_1]^+$ nach 50 Messzyklen mit einer Belichtungszeit von je 20 s dargestellt. Das Hauptmaximum hat einige Begleiter, die bisher nicht identifiziert werden konnten, die Massenskala zeigt allerdings, daß es sich hierbei um keine weiteren Aceton-Addukte bzw. auch nicht um reines Rhodamin 6G⁺ handeln kann. Abbildung 6.9 zeigt die bei einer Falltemperatur von 140 K gemessenen Fluoreszenzspektren des reinen Rhodamin 6G-Kations, des Addukts $[\text{R6G}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_1]^+$ in der Gasphase sowie ein Fluoreszenzspektrum, das vom in Aceton gelösten Farbstoff bei Raumtemperatur gemessen wurde. Das Gasphasenspektrum des reinen Kations ist das in Abbildung 6.6 (b) gezeigte Spektrum, das unter Anregung mit 457,9 nm gemessen wurde. Das Spektrum des Addukts mußte aufgrund der geringen Aus-

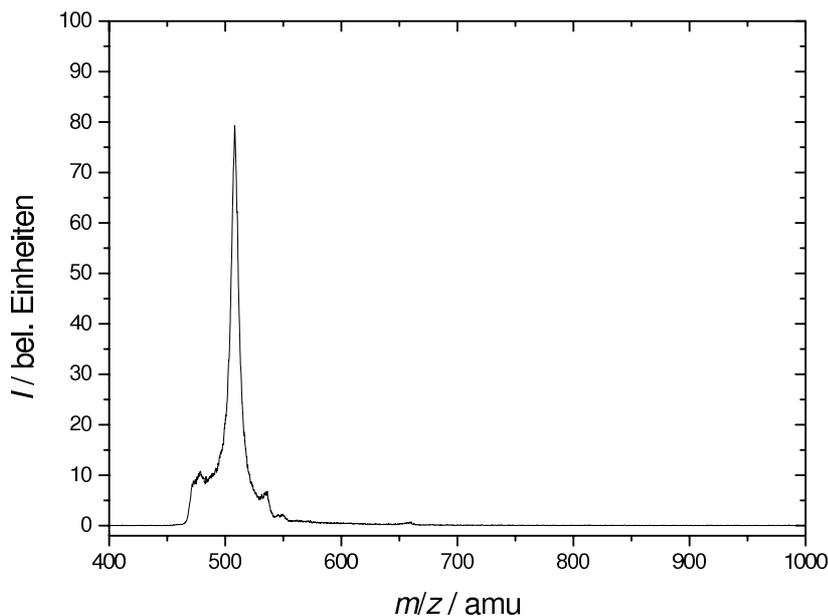


Abbildung 6.8: Kumulatives Massenspektrum des Addukts $[R6G(C_3H_6O)_1]^+$ nach $50 \times 20 \text{ s}$ Belichtung.

beute an fluoreszierenden Molekülen, die man in dem hier vorgestellten Anlagerungsexperiment erhalten kann, bei einer höheren Leistung gemessen werden, weshalb die Wellenlänge $488,0 \text{ nm}$ zur Anregung gewählt wurde. Die Anregungsleistung betrug 14 mW , es wurde He als Hintergrundgas mit einem Druck von $0,2 \text{ mbar}$ verwendet. Man erkennt an der kurzwelligen Flanke der Hauptbande die durch den Filter verursachte scharfe Kante (zur Charakteristik des Filters vgl. Anhang A.1). Ein Vergleich mit dem nicht abgeschnittenen Emissionsspektrum des unbedeckten Ions erscheint dennoch plausibel, da die Emission in beiden Fällen aus dem S_1 erfolgt und sich bei $457,9 \text{ nm}$ gemessene Spektren von bei $488,0 \text{ nm}$ gemessenen auch in ihrer vibronischen Struktur nicht wesentlich (s. im Anhang A.5 dargestellte Spektren) unterscheiden, was bedeutet, daß die Lage des Emissionsmaximums in erster Näherung unabhängig von der Anregungswellenlänge ist. Das Spektrum in Lösung wurde ebenfalls unter Anregung bei $488,0 \text{ nm}$ mit einem Fluoreszenzspektrometer Cary Eclipse der Fa. Varian mit einer Auflösung von 5 nm gemessen.

Das Maximum der Emission des in Aceton gelösten Farbstoffs liegt bei 562 nm ³, das Maximum der Emission des Addukts liegt bei 510 nm . Die Verschiebung zwischen dem Spektrum in acetonischer Lösung und dem Gasphasenspektrum des reinen Ions bei Raumtemperatur beträgt demnach 60 nm und ist damit etwas größer als die Verschiebung von

³Es fällt auf, daß das Emissionsspektrum aus Aceton weniger breit ist als das aus Ethanol. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre das Vorliegen von Wasserstoff-Brückenbindungen in Ethanol, durch deren höhere Bindungsenergie das System empfindlicher auf Variationen in der direkten Umgebung ist [101].

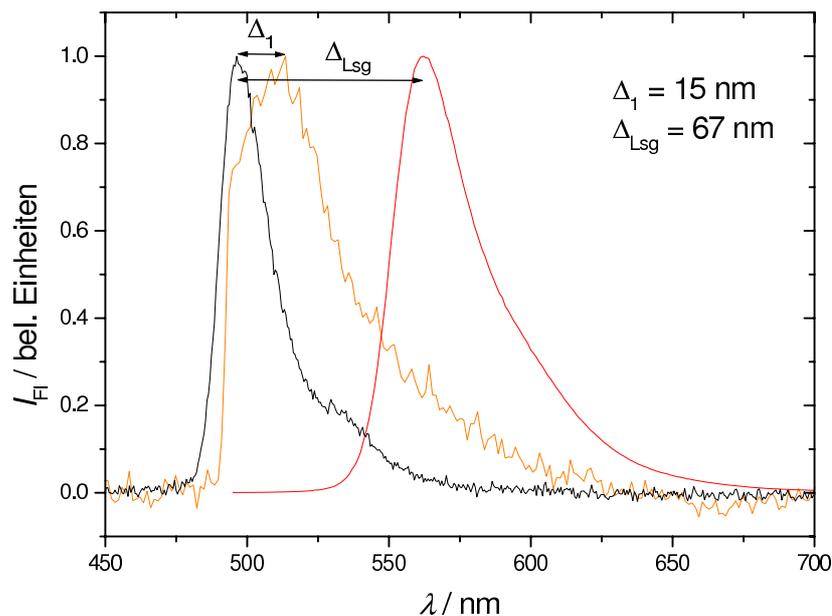


Abbildung 6.9: Vergleich des bei 140 K gemessenen Emissionsspektrums des Addukts $[\text{R6G}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_1]^+$ (orange) mit dem Emissionsspektrum des reinen Rhodamin 6G-Kations bei der gleichen Falltemperatur (schwarz) und dem in acetonischer Lösung bei Raumtemperatur gemessenen Emissionsspektrum (rot).

50 nm relativ zur ethanolischen Lösung. Dies könnte an dem höheren Dipolmoment von Aceton ($2,88 \pm 0,03 \text{ D}$ [102]) gegenüber Ethanol ($1,69 \pm 0,03 \text{ D}$ [102]) liegen. Für das bei 140 K gemessene Spektrum ergibt sich relativ zum Lösungsmittelspektrum in Aceton eine Verschiebung von 67 nm. Das Fluoreszenzmaximum des Addukts ist relativ zum bei 140 K gemessenen Gasphasenspektrum des reinen Ions um 15 nm rot verschoben.

C. Neiss hat mit Hilfe einer DFT-Rechnung unter Verwendung des Funktionals BP86 und einer TZVPP-Basis einen Strukturvorschlag für das Aceton-Addukt berechnet, der in Abbildung 6.10 dargestellt ist. Das Aceton bindet demnach an eine der beiden Aminogruppen des Xanthen-Gerüsts über eine N-H-O-Brücke. Durch diese Bindung wird die Symmetrie zwischen den beiden Aminogruppen gebrochen und Ladung auf der Brücke lokalisiert. Dieser Mechanismus könnte erklären, warum bereits das zweite Aceton-Molekül schwächer gebunden ist als das erste. Weiterhin gibt es von C. Neiss TDDFT-Rechnungen der elektronischen Absorptionsspektren des reinen Rhodamin 6G-Ions und des ersten Aceton-Addukts auf BP86-Niveau in einer TZVPP-Basis. Diese Spektren sind in Abbildung 6.11 gezeigt. Der erste elektronische Übergang ($S_1 \leftarrow S_0$) liegt in dieser Rechnung für das reine Ion bei 472 nm und für das Addukt bei 485 nm. Dies entspricht einer Rotverschiebung des Adduktsspektrums um 13 nm, was gut zu der experimentellen Rotverschiebung der Fluoreszenz passt.

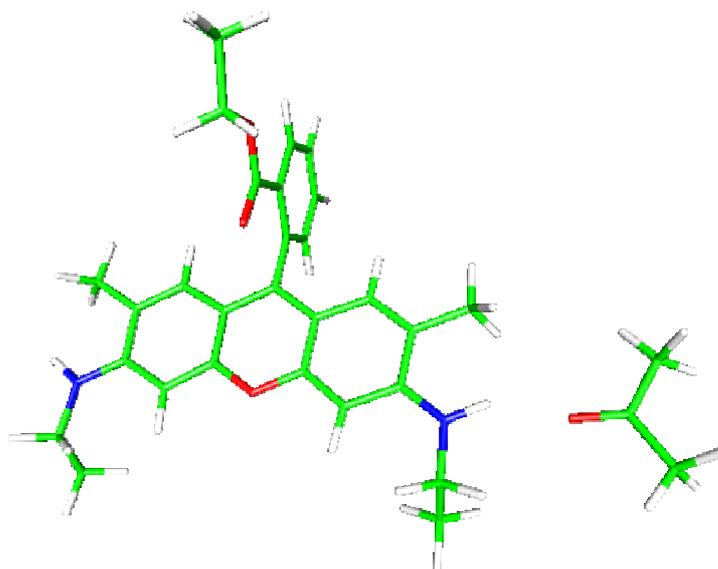


Abbildung 6.10: Strukturvorschlag für das Addukt $[R6G(C_3H_6O)_1]^+$ auf der Grundlage einer DFT-Rechnung mit dem Funktional BP86 und einer TZVPP-Basis. Die Atome sind wie folgt farbig codiert: H – weiß, C – grün, O – rot, N – blau.

Ein gravierender Nachteil des beschriebenen Anlagerungsexperiments in seiner momentanen Form ist die Zusammenführung der Aceton-Zuleitung mit der He-Zuleitung (vgl. Abb. A.1 im Anhang A.3). Dieser Umstand führt dazu, daß sich offenbar Aceton an der kühlen Zuleitungswandung abscheidet, so daß bei jedem He-Puls etwas Aceton in die Falle mitgerissen wird. Es kommt dann beispielsweise während der Bestrahlung zu komplizierten Reaktionen, in deren Verlauf heiße Addukte zerfallen, während durch das mit dem He eingeschleppte Aceton neue Addukte aufgebaut werden. Dadurch ist es sehr schwierig, die experimentellen Parameter so zu wählen, daß man im Massenspektrum am Ende einer Bestrahlungssequenz nur ein Addukt sieht. Auch dies ist letztendlich aber keine Garantie dafür, daß nicht im Laufe der Bestrahlung andere Addukte temporär anwesend sind. Eine getrennte Zuleitung von Aceton und He könnte hier eine deutliche Verbesserung bringen. Eine weitere Komplikation besteht darin, daß sich bisher nur das erste Addukt $[R6G(C_3H_6O)_1]^+$ als zur Spektroskopie hinreichend stabil erwiesen hat. Alle höheren Addukte zerfallen dagegen schon bei geringer Laserleistung innerhalb von weniger als einer Sekunde Belichtungszeit. Zur Aufnahme eines Spektrums ist aber entweder eine hohe Laserintensität oder eine lange Belichtungszeit oder auch beides notwendig bzw. wünschenswert. Auch dieses Problem könnte unter definierten Anlagerungsbedingun-

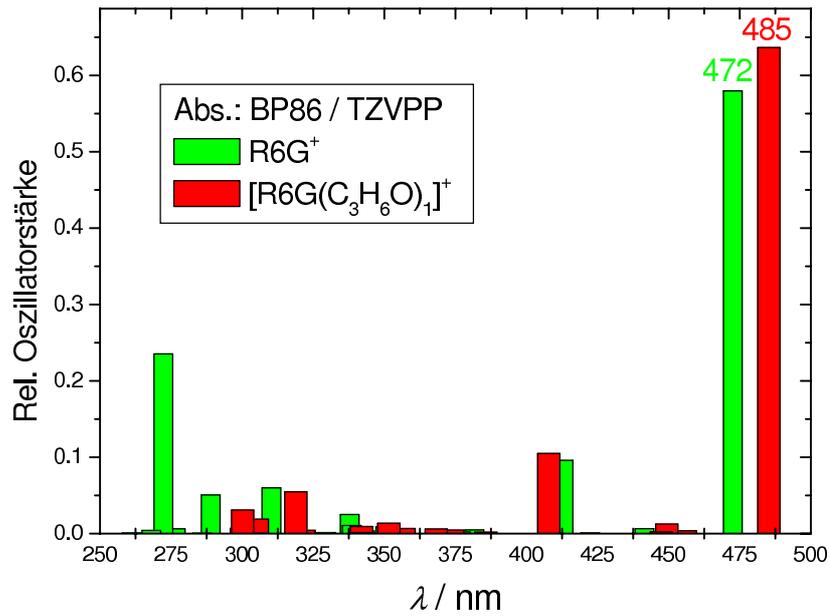


Abbildung 6.11: Mit TDDFT auf BP86-Niveau und einer TZVPP-Basis gerechnete Absorptionsspektren für das Rhodamin 6G-Kation und das Addukt [R6G(C₃H₆O)₁]⁺ (Dipol-erlaubte Übergänge).

gen behebbar sein, indem zunächst die Ausbeute höherer Anlagerungsprodukte gesteigert werden könnte und Zerfallsprodukte während der Bestrahlung durch Breitbandanregung aus der Falle entfernt werden könnten.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschreibt den Aufbau, die Charakterisierung und die ersten Ergebnisse einer Hochvakuumapparatur zur Messung der Fluoreszenz von in einer Paulfalle gespeicherten Ionen (TILIF - *Trapped Ion Laser Induced Fluorescence*). Die Arbeit beinhaltete die Konstruktion und den Aufbau einer Elektrospray-Ionenquelle zur effizienten Überführung gelöster Ionen in die Gasphase, eines Flugzeitmassenspektrometers zur schnellen Analyse der aus der vorgelegten Lösung erhaltenen Ionen und Optimierung der Ionenquelle, einer zur Fluoreszenzmessung optimierten, gekühlten Paulfalle, die zugleich als Massenspektrometer und zur Isolation der zu untersuchenden Spezies dient, einer Kühlung für die Falle, sowie den Aufbau des Strahlengangs zur Anregung und Detektion der Fluoreszenz.

Mit Hilfe der beschriebenen Apparatur ist es nun möglich, temperaturabhängige Fluoreszenzmessungen an gespeicherten Molekülionen in der Gasphase durchzuführen. Dabei kann entweder unter Benutzung eines Photomultipliers die integrale Fluoreszenz von gespeicherten Ionen mit einer Zeitauflösung von typischerweise 10 μs gemessen, oder es können Fluoreszenzspektren mit Hilfe einer EMCCD-Kamera aufgenommen werden.

Zur Charakterisierung der Apparatur wurde die Verteilung von Rhodamin-Kationen in der Paulfalle durch die Messung von Ionentomographien in Abhängigkeit der Ionenzahl und des Hintergrundgases bestimmt. Sodann wurde die Überlappung mit dem Laserstrahl untersucht und das Verhalten der Signalintensität mit der Ionenzahl gemessen und erklärt. Auf der Grundlage dieser Messungen kann der Fluoreszenz-Nachweis zweier gespeicherter Rhodamin 6G-Ionen als untere Detektionsschranke angegeben werden.

Weiterhin wurde die Dynamik der Fluoreszenz von Rhodamin 6G-Ionen untersucht, die je nach eingestrahelter Laserleistung einen mehr oder weniger steilen Abfall der Signalintensität auf ein stationäres Niveau zeigen. Dieses Verhalten konnte mit der Existenz eines langlebigen Triplett-Zustands erklärt werden, für den sich nach einer gewissen Zeit eine stationäre Besetzung einstellt, und in dem die Ionen dem Zyklus aus Absorption und Emission entzogen sind. Ein kinetisches Drei-Zustands-Modell liefert Differentialgleichungen, deren genäherte Lösung sich gut an den zeitlichen Verlauf der Fluoreszenzintensität anpassen läßt. Einen weiteren starken Hinweis auf die Existenz des langlebigen Triplett-

Zustands liefert der Befund, daß die Anwesenheit molekularen Sauerstoffs in der Falle den Abfall der Signalintensität komplett verhindern kann. In diesem Fall führen Stöße mit molekularem Sauerstoff offenbar zu einer Quenchrage des Triplett-Zustands, die groß genug ist, um das Signal konstant zu halten. In Abwesenheit von Sauerstoff konnte die Rückkehrate aus dem Triplett-Zustand und damit dessen Lebenszeit unter Variation der chemischen Identität des Hintergrundgases sowie dessen Drucks direkt gemessen werden. Des weiteren konnten Untersuchungen der Abhängigkeit der Fluoreszenzdynamik von der Ionenzahl die aus den Ionentomographien gewonnenen Erkenntnisse über die Überlappung der Ionenverteilung mit dem Laserstrahl bestätigen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden weiterhin spektroskopische Messungen an Rhodamin 6G-Kationen durchgeführt. So wurde das Emissionsspektrum bei drei verschiedenen Fallentemperaturen (295 K, 140 K und 90 K) gemessen und mit dem Emissionsspektrum aus Ethanol bei Raumtemperatur verglichen. Außerdem wurde ein Aceton-Molekül in der Falle an das Rhodamin 6G-Kation angelagert, und dieses Anlagerungsprodukt konnte spektroskopiert werden ("Nanosolvatochromie"). Das so erhaltene Spektrum wurde mit dem Gasphasenspektrum des nackten Ions sowie mit dem Spektrum aus acetonischer Lösung verglichen. TDDFT-Rechnungen (*Time Dependent Density Functional Theory*) können die experimentellen Trends reproduzieren und teilweise recht gut quantitativ erklären.

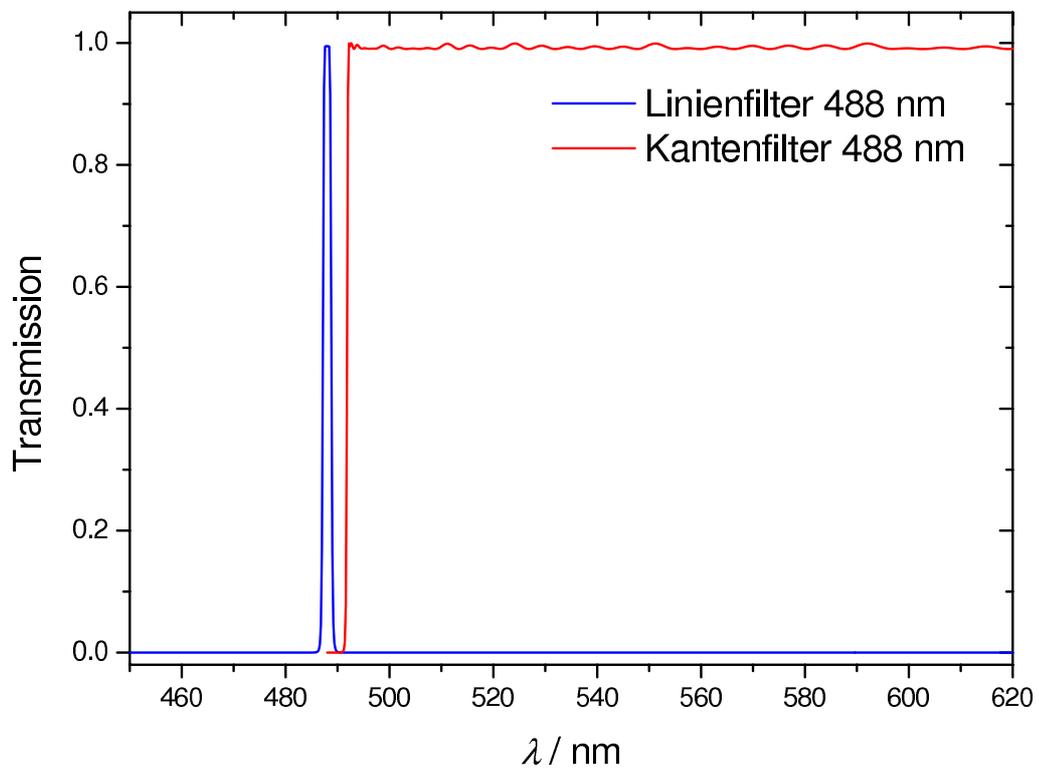
Für die Zukunft wäre der Anbau von Heizelementen an die Falle wünschenswert, so daß die Fallentemperatur auch über 295 K hinaus angehoben werden könnte. Weiterhin wäre die Installation eines durchstimmbaren Lasers zur Messung von Fluoreszenz-Anregungsspektren hilfreich, um beispielsweise die Stokes-Verschiebung von Farbstoffionen in der Gasphase exakt bestimmen zu können. Die Anlagerung von Lösungsmittelmolekülen an gespeicherte Ionen könnte dadurch optimiert werden, daß getrennte Zuleitungen für das Hintergrundgas und den Lösungsmitteldampf in die Falle verlegt würden. Hierdurch sollte es dann auch möglich sein, mehr als ein Lösungsmittelmolekül reproduzierbar anzulagern und das Addukt zu spektroskopieren.

Die Messungen sollen auch auf andere Systeme ausgedehnt werden. Insbesondere ist die Untersuchung des bis heute nicht vollständig verstandenen Blinkverhaltens von Halbleiterquantenpunkten (CdSe bzw. CdTe) ein wichtiges Ziel für die nahe Zukunft.

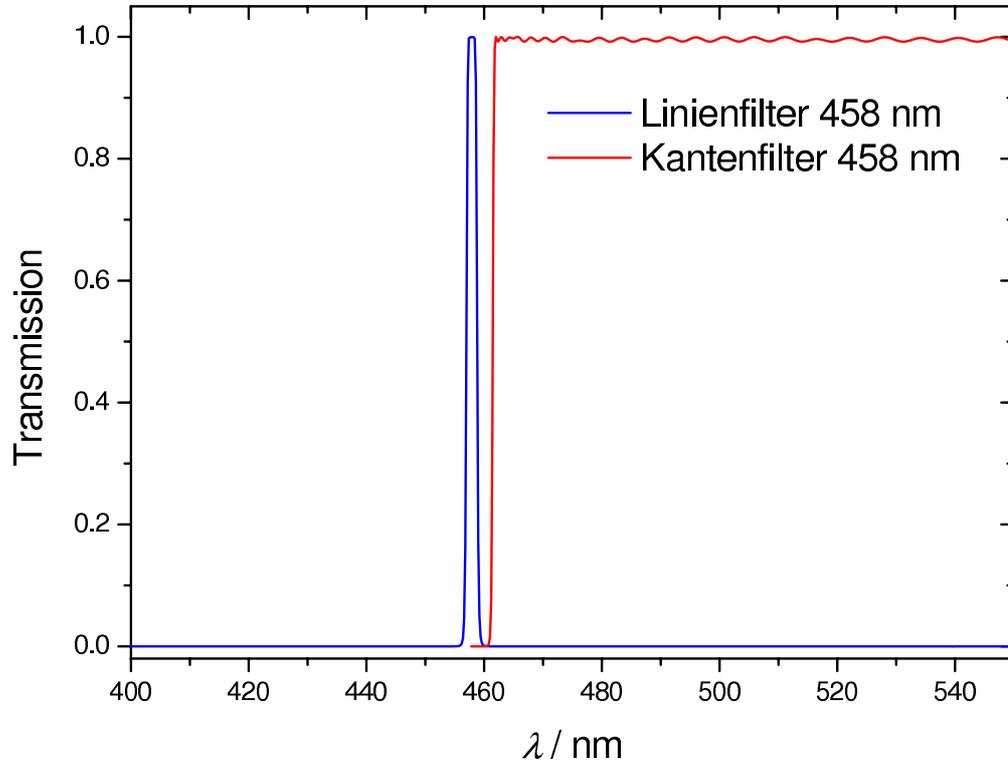
A Anhang

A.1 Optische Filter

Spezifikation der Fa. Semrock zum Filterpaar aus Linienfilter (MaxLine LL01-488-12.5) und Kantenfilter (RazorEdge LP02-488RS-25) zur Fluoreszenzmessung unter Anregung bei 488,0 nm:

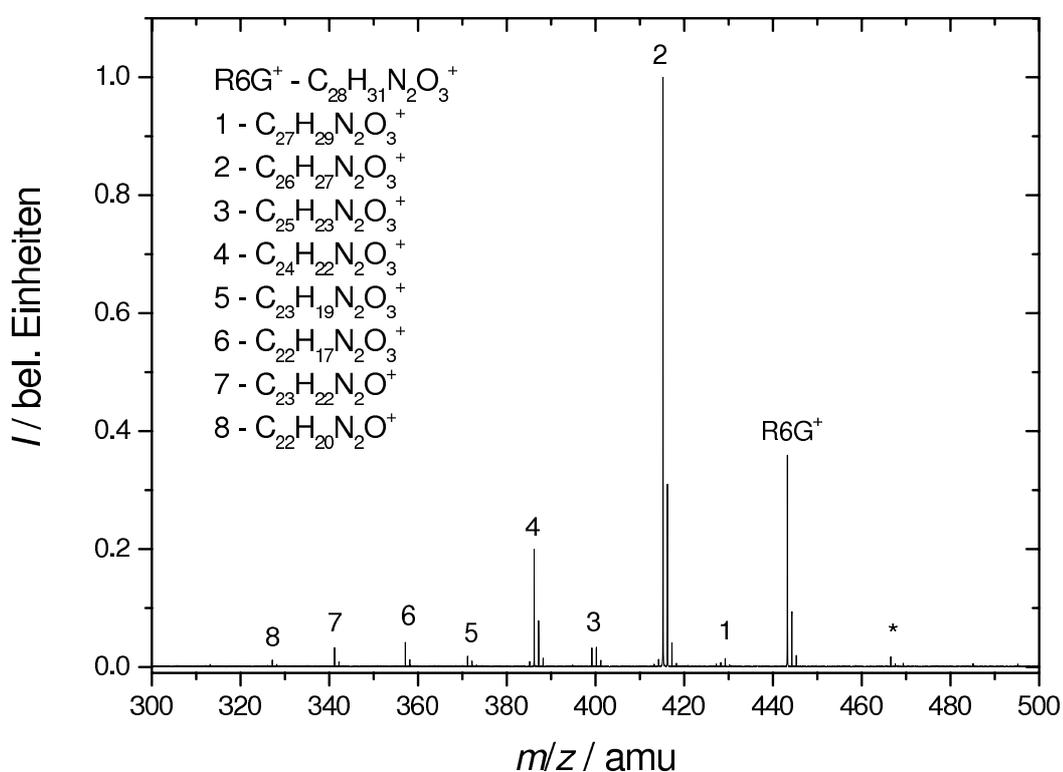


Spezifikation der Fa. Semrock zum Filterpaar aus Linienfilter (MaxLine LL01-458-12.5) und Kantenfilter (RazorEdge LP02-458RS-25) zur Fluoreszenzmessung unter Anregung bei 457,9 nm:



A.2 Fragmentationsmuster von Rhodamin 6G⁺

Hochaufgelöstes FTMS- (*Fourier Transform Mass Spectrometer*) Massenspektrum des Rhodamin 6G-Kations und seiner in der Ionenquelle unter dissoziativen Bedingungen entstehenden Fragmente. Um das Fragmentationsmuster aufzuklären, wurde die Elektrosprayquelle auf das zweite Fragment optimiert. Die Summenformeln der einzelnen Peaks sind jeweils angegeben, der Asterisk bezeichnet eine nicht näher aufzuklärende Verunreinigung. Auf der hier verwendeten Skala ist Fragment 9, C₂₁H₁₈N₂O⁺ nicht mehr erkennbar. Es stellt sich heraus, daß unter den gewählten Bedingungen alle peripheren Gruppen mit Ausnahme der Aminogruppen vom Gerüst dissoziieren können.



A.3 Experimenteller Aufbau zur Acetonanlagerung

Abbildung A.1 zeigt schematisch den experimentellen Aufbau zur Anlagerung von Aceton an gespeicherte Farbstoffionen. In einem Glaskolben, der über eine Schliffaufnahme,

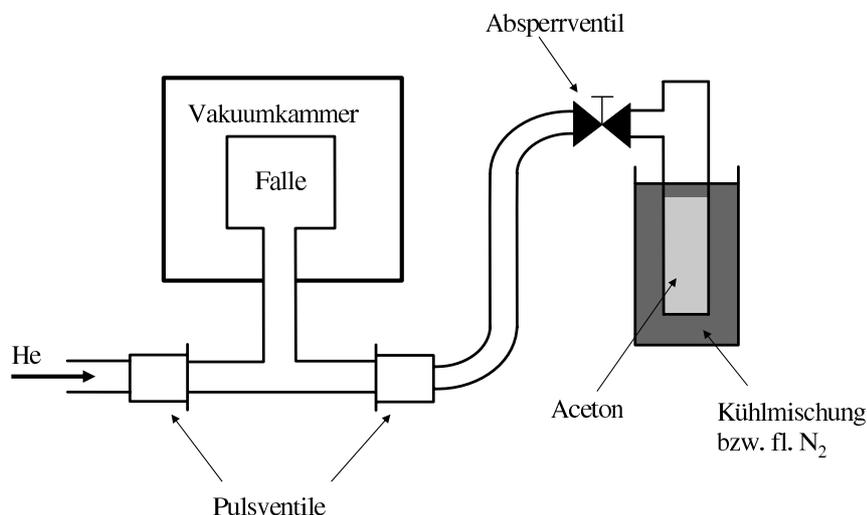


Abbildung A.1: Schema des experimentellen Aufbaus zur Acetonanlagerung.

ein Absperrventil und ein Pulsventil mit der Gaszuleitung der Falle verbunden ist, wird Aceton vorgelegt und durch mehrfaches ausfrieren und evakuieren entgast. Um einen für die Experimente akzeptablen Druck in der Aceton-Zuleitung einzustellen, muß das Aceton mit Hilfe eines Kältebades (MeOH / fl. Stickstoff) auf ungefähr -50°C gekühlt werden. Der Dampfdruck von Aceton beträgt bei dieser Temperatur ungefähr 4 mbar.

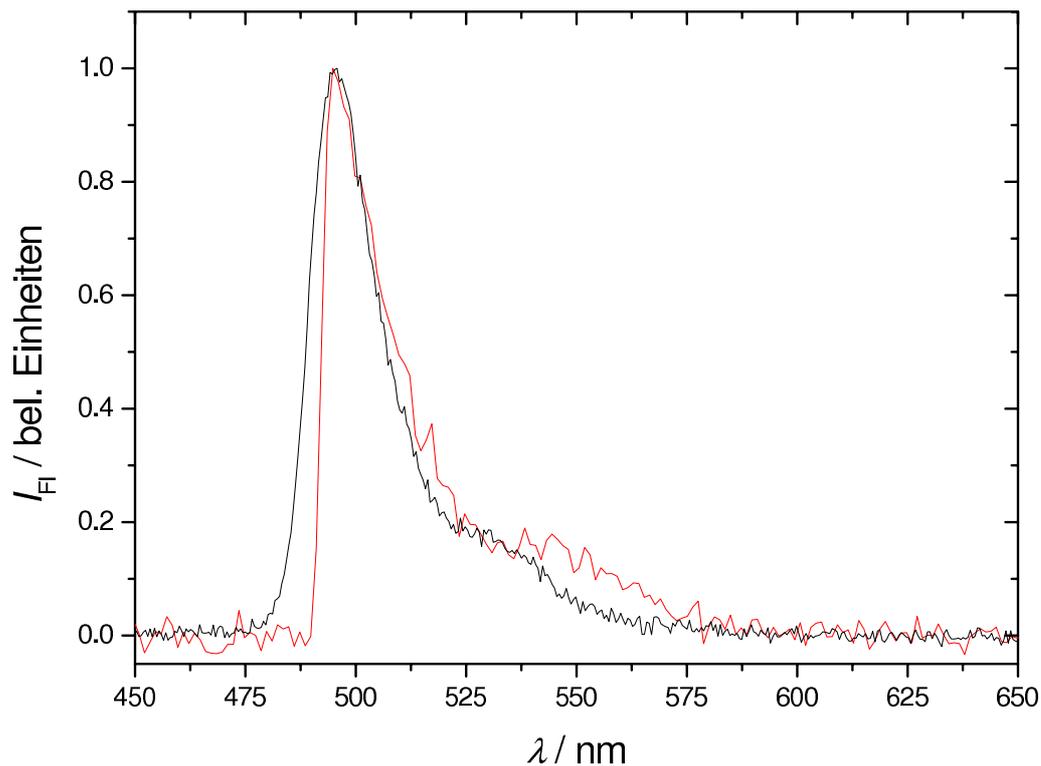
Eine effiziente Anlagerung findet bei einer Fallentemperatur von 140 K statt. Vor dem Laden der Ionen wird ein kurzer Aceton-Puls ($100\ \mu\text{s}$) in die Falle gegeben, danach wird die Falle eine Sekunde ohne weitere Gaszufuhr beladen. Nach Abschluß des Ladevorgangs wird das He-Pulsventil für eine Sekunde geöffnet. Durch Variation der hier angegebenen Zeiten kann das Intensitätsmaximum in der Anlagerungsreihe $[\text{R6G}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n]^+$ verschoben werden.

A.4 Spezifikationen der verwendeten Hintergrundgase

Gas	Reinheit / Vol-%	Verunreinigungen / ppm					
		N ₂	O ₂	KW	CO/CO ₂	H ₂ O	He
He 4.6	≥ 99,996	< 10	< 3	-	< 1	< 3	-
He 6.0	≥ 99,9999	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,5	-
Ne 5.0	≥ 99,999	< 2	< 1	< 0,1	< 0,5	< 1	< 6
Ar 6.0	≥ 99,9999	< 0,3	< 0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,5	-
He / O ₂	99	< 10	10 ⁴	< 0,05	< 1	< 3	-

A.5 Vergleich der Gasphasen-Fluoreszenzspektren von Rhodamin 6G⁺ unter Anregung mit 488,0 nm und 457,9 nm

Dargestellt ist ein Fluoreszenzspektrum unter Anregung bei 457,9 nm (schwarz), das unter Verwendung von He mit 1 Vol-% Sauerstoff als Hintergrundgas bei einem Druck von $55 \cdot 10^{-3}$ mbar und einer Falltemperatur von 90 K gemessen wurde. Die Messung des Fluoreszenzspektrums unter Anregung bei 488,0 nm (rot) geschah unter reinem He bei einem Druck von 0,2 mbar und der gleichen Falltemperatur. Es wirkt im Vergleich zum schwarzen Spektrum verbreitert, was wohl hauptsächlich an der geringeren Auflösung aufgrund des Binnings von CCD-Elementen liegt, was sich wie eine Faltung mit einem Rechteckprofil auswirkt. Die scharfe Kante im roten Spektrum zur kurzwelligen Seite hin ergibt sich durch die Verwendung des Kantenfilters zur Ausblendung der Laserlinie von 488,0 nm.



B Verzeichnisse

Abbildungsverzeichnis

2.1	Jabloński-Diagramm	6
2.2	Spiegelbildlichkeit vom Absorptions- und Emissionsspektrum	7
2.3	Erklärung der Stokes-Verschiebung in Lösung	9
3.1	TILIF-Schema mit PMT	11
3.2	TILIF-Schema mit Spektrograph	13
3.3	ESI-Sprayer	14
3.4	ESI-Übersicht	15
3.5	Linse und Ablenker	18
3.6	QB-Umlenker	19
3.7	Ein- bzw. zweistufiger Aufbau des TOF-MS	21
3.8	TOF-MS-Übersicht	23
3.9	Massenspektrum aus dem TOF-MS	25
3.10	Hauptkammer	26
3.11	Paulfalle	27
3.12	Stabilitätsdiagramm	30
3.13	Massenspektrum aus der Paulfalle	33
3.14	Schema zu SWIFT	34
3.15	Aufbau der Paulfalle	35
3.16	Elektronik für SWIFT und Anregung	39
3.17	Elektronik zur Steuerung der Amplitude am Ring	40
3.18	Typischer Ablauf eines Experiments	44
4.1	Ionendichten in Abhängigkeit von der effektiven Temperatur nach Cutler	53
4.2	Schema der Ionentomographie	55
4.3	Ionensignal gezählt vs. analog gemessen	57
4.4	Drahtscan des Laserfokus	59
4.5	Ionentomographien für verschiedene Hintergrundgase	60
4.6	Ionentomographie in He für 60 000 Ionen	62
4.7	Ionentomographie in He für 90 000 Ionen	63
4.8	Breite der Ionenverteilung in Abhängigkeit der Ionenzahl für He und Ne	64
4.9	Verlauf der Ionendichte mit der Ionenzahl	65
4.10	Breite der Ionenverteilung in Abhängigkeit der Ionenzahl für Ar	66
4.11	Schematische Darstellung der Überlappung zwischen Laser und Ionenwolke	67
4.12	Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Ionenzahl	70

4.13	Abh. der Fluoreszenzintensität von der Ionenzahl bei kleinen Ionenzahlen . . .	72
5.1	Ausgabe der Zählerkarte gegen die Zeit	74
5.2	Fluoreszenzintensität gegen die Zeit aufgetragen	75
5.3	Fragmentation bei hoher Laserleistung	76
5.4	Strukturformel des Rhodamin 6G-Ions	77
5.5	Zeitabhängige Fluoreszenzintensität unter Anwesenheit von O ₂	79
5.6	Drei-Zustands-Modell zur Erklärung der Fluoreszenzdynamik	80
5.7	Anpassung der Lösung des kinetischen Modells an eine Zeitspur	82
5.8	Verhalten der Fluoreszenzdynamik mit der Laserleistung	83
5.9	Absorptionsrate aufgetragen gegen die Laserleistung	85
5.10	Fluoreszenzdynamik in Abhängigkeit von der Ionenzahl	86
5.11	Bruchteil der bestrahlten Ionen als Funktion der Ionenzahl, berechnet . . .	88
5.12	Bruchteil der bestrahlten Ionen als Funktion der Ionenzahl, beobachtet . .	89
5.13	Schema zur Messung der Triplett-Rückkehrate k_T	91
5.14	Rückkehrate k_T in He bei 0,2 mbar.	93
5.15	Rückkehraten k_T in He bei 55 bzw. $27 \cdot 10^{-3}$ mbar.	94
5.16	Rückkehraten k_T in Ne bei 131 bzw. $20 \cdot 10^{-3}$ mbar.	96
5.17	Rückkehraten k_T in Ar bei 60 bzw. $34 \cdot 10^{-3}$ mbar.	97
6.1	Absorptions- und Emissionsspektrum von Rhodamin 6G in EtOH	99
6.2	Beschreibung der Vorgänge bei der Absorption und Emission in R6G . . .	101
6.3	Erklärung der Stokes-Verschiebung in R6G durch ein energetisches Schema	102
6.4	Vergleich der Gasphasenemission von R6G mit der Emission in EtOH . . .	103
6.5	Temperaturabhängigkeit des Gasphasen-Emissionsspektrums	104
6.6	Gaußsche Anpassungen an Emissionsspektren in Abhängigkeit von T . . .	106
6.7	Rekonstruktion eines Anregungsspektrums von R6G	108
6.8	Massenspektrum des Addukts $[\text{R6G}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_1]^+$	110
6.9	Emissionsspektrum des Addukts $[\text{R6G}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_1]^+$	111
6.10	Strukturvorschlag für das Addukt $[\text{R6G}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_1]^+$	112
6.11	Gerechnete Abs.-spektren für das R6G-Kation und das Aceton-Addukt . .	113

Tabellenverzeichnis

3.1	ESI-Parameter	16
4.1	Korrigierte gaußsche Breiten der Ionenwolken	61
4.2	Parameter der Zunahme der Breite der Ionenverteilung mit der Ionenzahl .	66
5.1	Parameter der Anpassung der kinetischen Lösung an eine Zeitspur	82
5.2	Parameter der Anpassungen an die Dynamik in Abh. von der Laserleistung	84
5.3	Parameter der Anpassungen an die Dynamik in Abh. von der Ionenzahl . .	87
5.4	Parameter der Anpassungen zur Ermittlung der Triplett-Rückkehrate k_T .	95
5.5	Vergleich der Rückkehraten k_T aus den versch. Bestimmungsarten	98
6.1	Abs.- und Em.-wellenlängen aus Rechnungen und einigen Experimenten . .	103
6.2	Par. der Fitfunktionen an Em.-spektren von R6G bei variablem T	105
6.3	Abs.- und Em.-wellenlängen aus Rechnungen und Experimenten	107

Literaturverzeichnis

- [1] B. Valeur, *Molecular Fluorescence*, Wiley-VCH, Weinheim (2002).
- [2] H. J. Andrä, A. Gaupp und W. Wittmann, *Phys. Rev. Lett.*, **31** (1973), 501–504.
- [3] R. A. Holt, S. D. Rosner, T. D. Gaily und A. G. Adam, *Phys. Rev. A*, **22** (1980), 1563–1571.
- [4] J. P. Maier, *Chem. Soc. Rev.*, **17** (1988), 45–67.
- [5] J. Bialas, R. Blatt, W. Neuhauser und P. E. Toschek, *Opt. Commun.*, **59** (1986), 27–30.
- [6] J. C. Bergquist, D. J. Wineland, W. M. Itano, H. Hemmati, H.-U. Daniel und G. Leuchs, *Phys. Rev. Lett.*, **55** (1985), 1567–1570.
- [7] F. Plumelle, M. Desaintfuscién, J. L. Duchene und C. Audoin, *Opt. Commun.*, **34** (1980), 71–76.
- [8] R. Blatt und G. Werth, *Phys. Rev.*, **A25** (1982), 1476–1482.
- [9] J. Danon, G. Mauclaire, T. R. Govers und R. Marx, *J. Chem. Phys.*, **76** (1982), 1255–1262.
- [10] F. J. Grieman, B. H. Mahan und A. O’Keefe, *J. Chem. Phys.*, **72** (1980), 4246–4247.
- [11] C. C. Martner, J. Pfaff, N. H. Rosenbaum, A. O’Keefe und R. J. Saykally, *J. Chem. Phys.*, **78** (1983), 7073–7076.
- [12] Y. Wang, C. L. Hendrickson und A. G. Marshall, *Chem. Phys. Lett.*, **334** (2001), 69–75.
- [13] W. Neuhauser, M. Hohenstatt, P. Toschek und H. Dehmelt, *Phys. Rev. Lett.*, **41** (1978), 233–236.
- [14] F. Diedrich, E. Peik, J. M. Chen, W. Quint und H. Walther, *Phys. Rev. Lett.*, **59** (1987), 2931–2934.
- [15] D. J. Wineland, J. C. Bergquist, W. M. Itano und J. J. Bollinger, *Phys. Rev. Lett.*, **59** (1987), 2935–2938.
- [16] L. Hornekær, N. Kjærgaard, A. M. Thommesen und M. Drewsen, *Phys. Rev. Lett.*, **86** (2001), 1994–1997.

- [17] V. Frankevich, X. Guan, M. Dashtiev und R. Zenobi, *Eur. J. Mass. Spectrom.*, **11** (2005), 475–482.
- [18] M. Dashtiev, V. Azov, V. Frankevich, L. Scharfenberg und R. Zenobi, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **16** (2005), 1481–1487.
- [19] M. Dashtiev und R. Zenobi, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **17** (2006), 855–858.
- [20] B. Cage, J. Friedrich, R. B. Little, Y.-S. Wang, M. A. McFarland, C. L. Hendrickson, N. Dalal und A. G. Marshall, *Chem. Phys. Lett.*, **394** (2004), 188–193.
- [21] J. Friedrich, J. Fu, C. L. Hendrickson und A. G. Marshall, *Rev. Sci. Instrum.*, **75** (2004), 4511–4515.
- [22] J. T. Khoury, S. E. Rodriguez-Cruz und J. H. Parks, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **13** (2002), 696–708.
- [23] A. S. Danell und J. H. Parks, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **14** (2003), 1330–1339.
- [24] A. S. Danell und J. H. Parks, *Int. J. Mass Spectrom.*, **229** (2003), 35–45.
- [25] A. T. Iavarone und J. H. Parks, *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (2005), 8606–8607.
- [26] A. T. Iavarone, D. Duft und J. H. Parks, *J. Phys. Chem. A*, **110** (2006), 12714–12727.
- [27] K. C. Wright, Dissertation, University of British Columbia (2003).
- [28] D. Brewster, *Trans. Roy. Soc. Edinburgh*, **12** (1833), 538–545.
- [29] J. F. W. Herschel, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **135** (1845), 143–145.
- [30] G. G. Stokes, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **142** (1852), 463–562.
- [31] A. Jabłoński, *Z. Phys.*, **94** (1852), 38–46.
- [32] M. Dole, L. L. Mack, R. L. Hines, R. C. Mobley, L. D. Ferguson und M. B. Alice, *J. Chem. Phys.*, **49** (1968), 2240.
- [33] J. V. Iribarne und B. A. Thomson, *J. Chem. Phys.*, **64** (1976), 2287.
- [34] D. Schooß, (s. auch S. D. Carpenter, C. P. Schick, P. M. Weber, *Rev. Sci. Instrum.*, **70** (1999), 2262).
- [35] M. N. Blom, Dissertation, Universität Karlsruhe (2005).
- [36] D. Schooss, M. N. Blom, J. H. Parks, B. v. Issendorff, H. Haberland und M. M. Kappes, *Nanolett.*, **5** (2005) 10, 1972–1977.
- [37] H. D. Zeman, *Rev. Sci. Instr.*, **48** (1977) 8, 1079.

- [38] W. C. Wiley und I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instr.*, **26** (1955), 1150–1157.
- [39] E. Mathieu, *J. Math. Pure Appl.*, **13** (1868), 137.
- [40] R. E. March und J. F. J. Todd (Hg.), *Practical Aspects of Ion Trap Mass Spectrometry, Volume I: Fundamentals of Ion Trap Mass Spectrometry*, CRC Press, Boca Raton (1995).
- [41] F. G. Major und H. G. Dehmelt, *Phys. Rev.*, **170** (1968), 91.
- [42] Finnigan MAT ion trap series (ITDTM, ITS40TM und ITMSTM).
- [43] Bruker-Franzen Analytik GmbH.
- [44] A. G. Marshall, T.-C. L. Wang und T. L. Ricca, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985), 7893–7897.
- [45] L. Chen, T.-C. L. Wang, T. L. Ricca und A. G. Marshall, *Anal. Chem.*, **59** (1987), 449–454.
- [46] W. Hill, Rowland Institute at Harvard, Cambridge, MA.
- [47] K. Stree, Universität Karlsruhe (TH).
- [48] F. G. Major, V. N. Gheorghe, G. Werth, *Charged Particle Traps, Physics and Techniques of Charged Particle Field Confinement*, Springer (2005).
- [49] R. D. Knight und M. H. Prior, *J. Appl. Phys.*, **50** (1979), 3044.
- [50] H. Schaaf, U. Schmeling und G. Werth, *Appl. Phys.*, **25** (1981), 249.
- [51] M. D. N. Lunney, F. Buchinger und R. B. Moore, *J. mod. Optics*, **39** (1992) 2, 349–360.
- [52] S. Trippel, J. Mikosch, R. Berhane, R. Otto, M. Weidemüller und R. Wester, *Phys. Rev. Lett.*, **97** (2006), 193003.
- [53] M. Kordel, D. Schooss, S. Gilb, M. N. Blom, O. Hampe und M. M. Kappes, *J. Phys. Chem. A*, **108** (2004) 22, 4830–4837.
- [54] L. A. Viehland und D. E. Goehringer, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **38** (2005), 3987–4009.
- [55] D. E. Goehringer und L. A. Viehland, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **38** (2005), 4027–4044.
- [56] R. F. Wuerker, H. Shelton und R. V. Langmuir, *J. Appl. Phys.*, **30** (1959), 342.
- [57] L. S. Cutler, R. P. Giffard und M. D. McGuire, *Appl. Phys. B*, **36** (1985), 137.

- [58] L. S. Cutler, C. A. Flory, R. P. Giffard und M. D. McGuire, *Appl. Phys. B*, **39** (1986), 251–259.
- [59] J. H. Parks und A. Szöke, *J. Chem. Phys.*, **103** (1995) 4, 1422.
- [60] Fa. Burle, *Channeltron Electron Multiplier Handbook*.
- [61] J. Weber, *Phys. Lett.*, **37A** (1971) 3, 179–180.
- [62] D. Beer und J. Weber, *Opt. Comm.*, **5** (1972) 4, 307–309.
- [63] J. Weber, *Opt. Comm.*, **7** (1973) 4, 420–422.
- [64] K. H. Drexhage, *Laser Focus*, **9** (1973), 35.
- [65] K. H. Drexhage, *J. Res. Nat. Bur. Std.*, **80A** (1976), 421.
- [66] K. H. Drexhage, in *Dye Lasers* (F. P. Schäfer, Hg.), Springer-Verlag, Berlin (1978)
- [67] T. Karstens und K. Kobs, *J. Phys. Chem.*, **84** (1980) 14, 1871–1872.
- [68] K. G. Casey und E. L. Quitevis, *J. Phys. Chem.*, **92** (1988), 6590.
- [69] K. Rotkiewicz, K. H. Grellmann und Z. R. Grabowski, *Chem. Phys. Lett.*, **19** (1973), 315, s. auch Erratum *ibid.*, **21** (1973) 212.
- [70] W. Rettig, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **25** (1986), 971.
- [71] M. Vogel, W. Rettig, R. Sens und K. H. Drexhage, *Chem. Phys. Lett.*, **147** (1988), 452.
- [72] E. Lippert, W. Lüder und H. Boos, *Adv. Mol. Spectrosc. Proc. Int. Meet. 4th 1959*, (1962), 443.
- [73] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, A. Siemiarczuk, D. J. Cowley und W. Baumann, *Nouv. J. Chim.*, **3** (1979), 443.
- [74] I. López Arbeloa und K. K. Rohatgi-Mukherjee, *Chem. Phys. Lett.*, **128** (1986), 474.
- [75] I. López Arbeloa und K. K. Rohatgi-Mukherjee, *Chem. Phys. Lett.*, **129** (1986), 607.
- [76] F. López Arbeloa, T. López Arbeloa, E. Gil Lage, I. López Arbeloa und F. C. De Schryver, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **56** (1991), 313–321.
- [77] T. López Arbeloa, F. López Arbeloa, P. Hernández Bartolomé und I. López Arbeloa, *Chem. Phys.*, **160** (1992), 123–130.

- [78] P. P. Sorokin, J. R. Lankard, E. C. Hammond und V. L. Moruzzi, *IBM J. Res. Dev.*, **11** (1967), 130–147, und Addendum.
- [79] P. P. Sorokin, J. R. Lankard, V. L. Moruzzi und E. C. Hammond, *J. Chem. Phys.*, **48** (1968), 4726.
- [80] B. B. Snavely, *Proc. IEEE*, **57** (1969), 1374.
- [81] F. P. Schäfer, *Angew. Chem.*, **82** (1970), 25.
- [82] B. I. Stepanov und A. N. Rubinov, *Soviet Phys. Usp.*, **11** (1968), 304.
- [83] L. Song, C. A. G. O. Varma, J. W. Verhoeven und H. J. Tanke, *Biophys. J.*, **70** (1996), 2959.
- [84] M. Yamashita und H. Kashiwagi, *IEEE J. Quant. Electron. QE*, **12** (1976), 90.
- [85] S. Wennmalm und R. Rigler, *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999), 2516.
- [86] J. Widengren und R. Rigler, *Bioimaging*, **4** (1996), 149.
- [87] C. Eggeling, A. Volkmer und C. A. M. Seidel, *ChemPhysChem*, **6** (2005), 791–803.
- [88] B. G. Huth und M. R. Kagan, *IBM J. Res. Develop.*, **15** (1971), 278.
- [89] J. Widengren, R. Rigler und Ülo Mets, *Journal of Fluorescence*, **4** (1994) 3, 255–258.
- [90] R. Zondervan, F. Kunzler, S. B. Orlinskii und M. Orrit, *J. Phys. Chem. A*, **107** (2003), 6770–6776.
- [91] C. Neiss, Institut für Nanotechnologie, Forschungszentrum Karlsruhe.
- [92] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn und C. Kömel, *Chem. Phys. Lett.*, **162** (1989), 165–169.
- [93] F. Furche und R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **117** (2002), 7433.
- [94] R. Zondervan, F. Kulzer, M. A. Kol’chenko und M. Orrit, *J. Phys. Chem. A*, **108** (2004), 1657–1665.
- [95] B. B. Snavely und F. P. Schäfer, *Phys. Letters A*, **28** (1969), 728.
- [96] F. R. Antonucci und L. G. Tolley, *J. Phys. Chem.*, **77** (1973) 22, 2712.
- [97] M. Yamashita und H. Kashiwagi, *J. Phys. Chem.*, **78** (1974) 20, 2006–2009.
- [98] H. Du, R. A. Fuh, J. Li, A. Corkan und J. S. Lindsey, *Photochem. Photobiol.*, **68** (1998) 2, 141–142.
- [99] L. Jensen und G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. A*, **110** (2006), 5973–5977.

- [100] G. R. Fleming, A. W. E. Knight, J. M. Morris, R. J. S. Morrison und G. W. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 13, 4306–4311.
- [101] S. Lebedkin, Institut für Nanotechnologie, Forschungszentrum Karlsruhe, persönliche Mitteilung.
- [102] D. R. Lide (Hg.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton (2004-2005).

Veröffentlichungen

- E. Vollmer, M. Kordel und T. Koslowski, *Variational Approach to Electron Transfer in Bridged Diruthenium Complexes*, Z. Phys. Chem. **218**, 611 (2004)
- M. Kordel, D. Schooss, S. Gilb, M. N. Blom, O. Hampe und M. M. Kappes, *Photodissociation of Trapped Metastable Multiply Charged Anions: A Routine Electronic Spectroscopy of Isolated Large Molecules?*, J. Phys. Chem. A **108**, 4830 (2004)

Lebenslauf

Name: Mattias Kordel

Geburtstag: 06.08.1976

Geburtsort: Mainz

Familienstand: seit dem 16.04.2005 verheiratet mit Dr. Elena Kordel
ein Kind, Sophie Christina, geb. am 29.03.06

08/1983 - 07/1987 Grundschule Mainz-Bretzenheim

08/1987 - 07/1996 Rabanus-Maurus-Gymnasium Mainz

09/1996 - 06/1997 Wehrdienst

10/1997 - 08/1999 Grundstudium im Fach Chemie
an der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz

08/1999 Diplomvorprüfung

10/1999 - 02/2002 Hauptstudium (Studiengang B) im Fach Chemie
an der Universität Karlsruhe (TH)

02/2002 Diplomhauptprüfung

02/2002 - 08/2002 Diplomarbeit am Institut für
Physikalische Chemie, Lehrstuhl für die Physikalische Chemie
mikroskopischer Systeme an der Universität Karlsruhe (TH)
Thema: *Elektronische Photodissoziation von
Phthalocyanin-Tetraanionen
in der Penningfalle*

seit 09/2002 Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für
Physikalische Chemie, Lehrstuhl für die Physikalische Chemie
mikroskopischer Systeme an der Universität Karlsruhe (TH)
und Anfertigung der Doktorarbeit
unter der Leitung von Prof. Dr. M. M. Kappes

Danksagung

Am Ende dieser Arbeit möchte ich allen Personen danken, die zu ihrem Gelingen beigetragen haben:

- Meinem Doktorvater Herrn *Prof. Dr. M. M. Kappes* für die interessante Themenstellung und die Betreuung der Arbeit.
- *Dr. Detlef Schooß* für die gute und fruchtbare Zusammenarbeit beim Aufbau der TILIF-Apparatur, seine stets hilfreichen Tipps bei der Interpretation der Ergebnisse und das kritische Korrekturlesen der Arbeit.
- *Prof. Dr. Rolf Schuster* für die freundliche Übernahme des Korreferats.
- *Lars Walter* für die hervorragende, ideen- und kenntnisreiche Unterstützung in technischen, konstruktiven und elektronischen Fragen, die lustige Gesellschaft im gemeinsamen Büro und seine Freundschaft.
- *Dr. Christian Neiss* für die TURBOMOLE-Rechnungen und viele fruchtbare Diskussionen.
- *Dr. Tobias Bentz* für die Hilfe und Diskussionen rund um kinetische Fragestellungen.
- *Dr. Martine N. Blom* für die Einführung in's Dasein eines Doktoranden am INT, ihre Freundschaft, und die lustige Gesellschaft im Büro.
- Meinen Kollegen *Anne Lechtken*, *Oliver Kiowski* und *Dr. Marco Neumaier* für die äußerst gesellige Atmosphäre und die vielen gemeinsamen Aktivitäten.
- Allen Mitarbeitern des Instituts für Nanotechnologie am Forschungszentrum Karlsruhe für das sehr angenehme Arbeitsklima und die stete Hilfsbereitschaft.
- *Herrn M. Schlenker* und seinen Mitarbeitern in der mechanischen Werkstatt des IFP (FZK) sowie *Herrn D. Waltz* und seinen Mitarbeitern in der mechanischen Werkstatt des Instituts für Physikalische Chemie für ihre Hilfe in zahlreichen technischen Fragen und die gute Arbeit an den Teilen meiner Apparatur.
- *Herrn Klaus Stree* und seinen Mitarbeitern in der Elektronikwerkstatt des Instituts für Physikalische Chemie für Ihre großen Verdienste rund um die Elektronik meiner Apparatur.
- Meinem Vertiefungspraktikanten *Matthias Schmid* für viele gute Messungen und sein großes Engagement.
- Allen (auch ehemaligen) noch nicht namentlich genannten Mitarbeitern des Arbeitskreises Kappes: *D. Wagner*, *E. Kretzschmar*, *R. Fischer*, *F. Imhoff*, *Dr. K. Arnold*, *Dr. A. Böttcher*, *Dr. O. Ehrler*, *Dr. S. Gilb*, *Dr. A. Glöß*, *Dr. O Hampe*, *Dr. F.*

Hennrich, S.-S. Jester, Dr. S. Lebedkin, D. Löffler, Dr. S. Malik, K. Matheis, E. Oger, Dr. M. Oron-Carl, C. Rensing, Dr. P. Weis, Dr. J.-P. Yang für die stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft und das angenehme Klima auf der Arbeit und darüber hinaus.

- Meinem Freund *Jürgen Diefenbach* für die Hinführung zur Physik, zahllose fruchtbare Diskussionen und den Tipp mit dem Drahtscanner.
- Meinen Eltern für die liebevolle Begleitung von Beginn an und die Unterstützung während Studium und Promotion. Auch meinen Schwiegereltern möchte ich für ihre Unterstützung danken.
- *Elena und Sophie* für mehr, als ich sagen kann. *Elena* speziell für das Korrekturlesen meiner Arbeit, und *Sophie* für ihre fröhliche Natur, die mir auf Durststrecken Kraft und Lebensfreude gegeben hat!