

Ermittlung der Struktur und Reaktivität von Platinclusterionen in der Gasphase

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

M.Sc. Manuel Kraft

1. Referent: Prof. Dr. Manfred M. Kappes

2. Referent: Priv.-Doz. Dr. Detlef Schooß

Tag der mündlichen Prüfung: 14.02.2025

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit untersucht die strukturellen und chemischen Eigenschaften von Platinclusterionen in der Gasphase, mit dem Ziel, ein tieferes Verständnis dieser Eigenschaften in katalytisch relevanten Oxidationsreaktionen zu gewinnen. Zu diesem Zweck wurde ein neuartiger Ringfallen-Reaktor entwickelt, der die systematische Untersuchung von Clusterreaktionen in einem breiten Temperatur- und Druckbereich ermöglicht. Ergänzt wird dieser Reaktor durch ein optimiertes TOF-Massenspektrometer mit einer zusätzlichen Reflektron-Stufe, das eine detaillierte Analyse der Reaktionsprodukte erlaubt. Die Ergebnisse zeigen eine ausgeprägte Größenabhängigkeit der Reaktivität von Platinclusteranionen gegenüber Sauerstoff, verbunden mit einer temperaturabhängigen Fokussierung auf bestimmte Sauerstoffbelegungen. Mithilfe der Elektronenbeugung an massenselektierten und gespeicherten Ionen in der Gasphase, kombiniert mit quantenchemischen Rechnungen, konnten spezifische Strukturmerkmale reiner Platinclusteranionen im Größenbereich von 20 bis 24 Atomen bestimmt, sowie Hinweise auf Strukturübergänge erkannt werden.

Abstract

The present work investigates the structural and chemical properties of platinum cluster ions in the gas phase with the aim of gaining a deeper understanding of these properties in catalytically relevant oxidation reactions. For this purpose, a novel ring trap reactor was developed, which enables the systematic investigation of cluster reactions in a broad temperature and pressure range. This reactor is combined with an optimized TOF mass spectrometer with an additional reflectron stage, which allows a detailed analysis of the reaction products. The results show a pronounced size dependence of the reactivity of platinum cluster anions towards oxygen, together with a temperature-dependent focusing on certain oxygen loadings. With the help of electron diffraction on mass-selected and trapped ions in the gas phase, combined with quantum chemical calculations, specific structural features of bare platinum cluster anions in the size range from 20 to 24 atoms could be determined and indications of structural transitions could be identified.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract	I
Inhaltsverzeichnis	III
Abkürzungsverzeichnis	V
1 Einleitung	1
2 Grundlagen der Gasphasenelektronenbeugung (GED)	5
2.1 Elastische Streuung von Elektronen an einem Streuzentrum	7
2.2 Streuung von Elektronen am Molekül	8
2.3 Anwendung der Streutheorie auf das TIED-Experiment	9
3 Simulation von Ionentrajektorien: SIMION	11
4 Experimenteller Aufbau	15
4.1 Gesamtaufbau des TIED-Experiments	15
4.2 Vakuumsystem	17
4.3 Clusterquelle	19
4.4 Ionentrichter	23
4.4.1 Ionentransferoptiken	23
4.4.2 Aufbau des Test-Ionentrichters	27
4.4.3 Charakterisierung des Test-Ionentrichters	30
4.5 Flugzeitmassenspektrometer	45
4.5.1 Implementierung eines Reflektrons	48
4.5.2 Charakterisierung des ReTOF-Massenspektrometers	52
4.5.3 Zusammenfassung	61
4.6 Reaktor-Einheit	63
4.6.1 Planung der Reaktor-Einheit	63
4.6.2 Umsetzung	69
4.6.3 Charakterisierung	76
4.7 Quadrupolmassenfilter	87

4.8	Quadrupolionenfalle	90
4.8.1	Aufnahme von Massenspektren	92
4.9	Elektronenkanone	95
4.9.1	Modell HP4-SP	95
4.9.2	Modell REG40	97
5	Oxidation von Platinclusteranionen mit Sauerstoff	99
5.1	Motivation	99
5.2	Oxidation in der Clusterquelle	101
5.3	Oxidation in der Reaktoreinheit	106
5.4	Diskussion	111
5.5	Zwischenfazit	125
6	Strukturbestimmung von Platinclusteranionen	127
6.1	Motivation	127
6.2	Durchführung eines Beugungsexperiments	129
6.3	Auswertung der Beugungsdaten	130
6.3.1	Kalibrierung der Elektronenenergie	131
6.3.2	Datenanalyse	134
6.3.3	Vergleichsmessung mit 20 keV und 40 keV	137
6.4	Clusterstrukturfindung	140
6.5	Strukturen von Platinclusteranionen Pt_n^- ($20 \leq n \leq 24$)	142
6.6	Diskussion	152
7	Zusammenfassung und Ausblick	157
	Abbildungsverzeichnis	160
	Tabellenverzeichnis	173
	Literatur	175
	Danksagungen	183

Abkürzungsverzeichnis

CAD	rechnerunterstütztes Konstruieren (<i>computer-aided design</i>)
CCD	ladungsgekoppeltes Bauteil (<i>charge coupled device</i>)
CID	kollisionsinduzierte Dissoziation (<i>collision induced dissociation</i>)
DC	Gleichstrom (<i>direct current</i>)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DOS	Zustandsdichte (<i>density of states</i>)
EI	Elektronenstoß-Ionisation
eV	Elektronenvolt
fcc	kubisch-flächenzentriert (<i>face centered cubic</i>)
FWHM	Halbwertsbreite (<i>full width at half maximum</i>)
GA	genetischer Algorithmus
GED	Gasphasenelektronenbeugung (<i>gas phase electron diffraction</i>)
hcp	hexagonal dichtest gepackt (<i>hexagonal closed packed</i>)
IAM	Modell unabhängiger Atome (<i>independent atom model</i>)
IMS	Ionenmobilitätsspektrometrie
INT	Institut für Nanotechnologie
IRMPD	Infrarot-Multiphotonen-Dissoziationsspektroskopie
IT	Ionentrichter
LN₂	Flüssigstickstoff
MCQ	Magnetronclusterquelle
MFC	Massendurchflussregler (<i>mass flow controller</i>)
MCP	Mikrokanalplatte (<i>micro channel plate</i>)
MDS	Moleküldynamiksimulationen
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis

ORR	Sauerstoffreduktionsreaktion (<i>oxygen reduction reaction</i>)
PES	Photoelektronenspektroskopie
QIT	Quadrupolionenfalle (<i>quadrupole ion trap</i>)
QMS	Quadrupolmassenfilter (<i>quadrupole mass selector</i>)
ReTOF	Reflektron-Flugzeit (<i>reflectron time of flight</i>)
RT	Raumtemperatur
RTR	Ringfallen-Reaktor (<i>ring trap reactor</i>)
sccm	Standard-Kubikzentimeter pro Minute
sM^{exp}	experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität
sM^{theo}	theoretische modifizierte molekulare Beugungsintensität
STEM	Raster-Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (<i>scanning transmission electron microscopy</i>)
SWIFT	<i>stored waveform inverse fourier transform</i>
TEM	Transmissions-Elektronen-Mikroskopie
TIED	Elektronenbeugung an gefangenen Ionen (<i>trapped ion electron diffraction</i>)
TM	Übergangsmetall (<i>transition metal</i>)
TMP	Turbomolekularpumpe
TOF	Flugzeit (<i>time of flight</i>)
u	Atommasseneinheit (<i>unified atomic mass</i>)
UED	ultraschnelle Elektronenbeugung (<i>ultrafast electron diffraction</i>)

1 Einleitung

Unter dem Begriff *Cluster* versteht man allgemein eine Gruppe von ähnlichen Dingen, die sich nahe beieinander befinden [1]. Speziell in der Physik, Chemie und verwandten Naturwissenschaften beschreibt dieser Begriff ein Aggregat von Atomen, Molekülen oder Ionen derselben oder unterschiedlicher Spezies, die durch chemische Bindung oder physikalische Kräfte zusammengehalten werden. Die Anzahl der Teilchen bewegt sich häufig im Bereich zwischen 3 und 10000. Jedoch gibt es keine einheitliche Definition bezüglich der oberen Grenze des Größenbereichs. Vielmehr stellen Cluster das Bindeglied zwischen einzelnen Atomen und dem makroskopischen Festkörper dar, wobei die Übergänge fließend sind.

Eine gängige Einteilung von Clustern erfolgt anhand der Anzahl n der Atome und unterscheidet dabei zwischen verschiedenen Größenbereichen [2, 3]: *Mikrocluster* ($n = 3-10$ oder 13) sind dadurch gekennzeichnet, dass alle Atome Teil der Oberfläche sind. Bei der Beschreibung von *kleinen Clustern* ($n = 10$ oder 13-100) wird die Anwendung molekularer Konzepte aufgrund der Vielzahl möglicher Isomere zunehmend erschwert. Dennoch werden ihre Eigenschaften stark von Quanteneffekten dominiert, die entscheidend von der Atomanzahl abhängen. *Große Cluster* ($n = 100-1000$) bilden einen graduellen Übergang zu den Eigenschaften und Strukturen des Festkörpers. Ab einer Atomanzahl von $n = 1000$ spricht man bereits von *Mikrokristallen*, die zunehmend Bereiche mit Festkörperstrukturen aufweisen und deren elektronische Zustände in ein Quasikontinuum übergehen.

Eine weitere Kategorisierung erfolgt nach Art der chemischen Bindung [2, 3]: Beispiele hierfür sind Metallcluster (z.B. Pt_{22}), ionische Cluster (z.B. $(\text{NaCl})_n$), kovalente Cluster (z.B. C_{60}), Cluster mit Wasserstoffbrückenbindung (z.B. $(\text{H}_2\text{O})_n$), Van-der-Waals-Cluster (z.B. Ar_n) und molekulare Cluster (z.B. $(\text{I}_2)_n$).

Insbesondere Metallcluster sind seit vielen Jahren Gegenstand intensiver theoretischer und experimenteller Forschung. Aufgrund ihrer intermediären Position auf der Größenskala sind sie prädestiniert, einzigartige physikalische und chemische Eigenschaften zu zeigen, die weder im atomaren Bereich noch in makroskopischen Materialien beobachtet werden und sich auch nicht einfach extrapolieren lassen. Vielmehr sind ihre Eigenschaften stark größenabhängig, sodass bereits das Hinzufügen oder Entfernen eines einzelnen Atoms einen großen Unterschied ausmachen kann. Dies zeigt sich beispielsweise in den Schmelztemperaturen von Aluminium- [4] und Natrium-Clustern [5] oder den magnetischen Eigenschaften von

Eisen-, Kobalt- und Nickel-Clustern, deren magnetische Momente sich deutlich von denen der entsprechenden Festkörper unterscheiden [6]. Auch die katalytische Aktivität massenselektierter Gold-, Nickel- und Platin-Cluster bezüglich der Oxidation von Kohlenstoffmonoxid zeigt eine Abhängigkeit von der Clustergröße [7–9].

Großtechnische chemische Verfahren sind in vielen Fällen auf Katalysatoren angewiesen, von denen zahlreiche auf trägergestützten Metallpartikeln von einigen Nanometern Größe basieren. Somit stellt die heterogene Katalyse ein bedeutendes technisches Anwendungsgebiet für Übergangsmetallcluster dar. Da die katalytischen Prozesse überwiegend an Oberflächenatomen ablaufen, wird die Aktivität und Selektivität eines Katalysators maßgeblich durch die Oberflächenstruktur bestimmt [10]. Bei Clustern liegt ein hoher Prozentsatz der Atome an der Oberfläche vor. Die Reaktivität der unterkoordinierten Oberflächenatome macht Cluster deshalb als Untersuchungsobjekte für die heterogene Katalyse an Metalloberflächen besonders relevant. Im gasförmigen Zustand erlauben freie Metallcluster die Entkopplung der intrinsischen Clustereigenschaften, wie der Atomanzahl, der geometrischen und elektronischen Struktur oder dem Ladungszustand, von der Wechselwirkung mit Trägersubstraten. Deshalb ist ein wichtiger Schritt zum besseren Verständnis der chemischen Eigenschaften die Bestimmung der Clusterstrukturen in der Gasphase. Hierfür stehen verschiedene experimentelle Methoden zur Verfügung, die jedoch alle die Voraussetzung teilen, dass aufgrund der notwendigen Massenselektion und Manipulation ausschließlich geladene Cluster untersucht werden können.

Eine Möglichkeit bietet die Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS) [11, 12]. Dabei werden kleine Clusterionen durch eine Driftzelle mit Puffergas bewegt, um ihre Driftgeschwindigkeit zu bestimmen. Aus dieser lässt sich die Ionenmobilität ableiten, welche wiederum zur Berechnung des experimentellen Stoßquerschnitts dient. Ein Vergleich mit theoretisch berechneten Stoßquerschnitten von Modellsystemen ermöglicht schließlich die Zuordnung von Strukturen. So konnte beispielsweise der Übergang von zweidimensionalen zu dreidimensionalen Strukturen für Goldclusteranionen Au_n^- bei $n = 12$ aufgezeigt werden [13]. Die Photoelektronenspektroskopie (PES) erlaubt die Untersuchung der elektronischen Struktur von Clustern, insbesondere der elektronischen Zustandsdichte (DOS), die stark von der Clustergeometrie beeinflusst wird. Durch den Vergleich experimenteller DOS mit aus Dichtefunktionaltheorie- (DFT-) Rechnungen abgeleiteten simulierten DOS können bevorzugt hochsymmetrische Clusterstrukturen identifiziert werden. Ein Beispiel hierfür sind

die Cluster Ag_{55}^- und Cu_{55}^- mit Ikosaedersymmetrie [14]. Eine weitere Methode ist die Schwingungs- und Photodissoziationsspektroskopie, mit der beispielsweise das Wachstumsverhalten kleiner Tantalclusterkationen untersucht werden konnte. Dies geschah durch den Vergleich experimenteller Schwingungsspektren mit theoretisch berechneten Spektren [15].

Die in dieser Arbeit angewandte **TIED-Methode** (*trapped ion electron diffraction*) ermöglicht die Strukturbestimmung von massenselektierten, gespeicherten Metallclusterionen durch Elektronenbeugung in der Gasphase. Die Strukturzuweisung erfolgt durch den Vergleich experimenteller Beugungsfunktionen mit simulierten Beugungsfunktionen, die auf quantenchemisch berechneten Strukturkandidaten basieren. Somit handelt es sich bei dieser direkten Methode der Strukturbestimmung um eine Kombination aus der Ionenfallen-Massenspektrometrie, der Elektronenbeugung in der Gasphase und quantenchemischen Rechnungen. Im Vergleich zu den zuvor genannten Methoden bietet das TIED-Experiment einige Vorteile. Während die IMS und PES vorwiegend für kleine Cluster geeignet sind, verbessert sich das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis der Beugungsdaten mit zunehmender Clustergröße. Der einzige limitierende Faktor ist die Berechnung der Modellstrukturen mittels Dichtefunktionaltheorie, da die Rechenzeit stark mit der Atomanzahl ansteigt.

Das TIED-Experiment wurde ursprünglich in der Gruppe von J. H. Parks am Rowland Institute at Harvard konzipiert [16] und erstmals erfolgreich angewendet [17]. Am Institut für Nanotechnologie (INT) in Karlsruhe wurde eine weitere Anlage dieser Art etabliert [18] und kontinuierlich weiterentwickelt [19–21].

Das übergeordnete Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Aufklärung der größenabhängigen Struktur und Reaktivität von Platinclustern in Oxidationsreaktionen mit Sauerstoff. Die Untersuchung dieses Systems wird durch das große Potential für Anwendungen von Pt-Clustern und -Nanopartikeln in zahlreichen industriellen Prozessen motiviert. Beispiele hierfür sind die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR: *oxygen reduction reaction*) [22], die Dehydrogenierung von Kohlenwasserstoffen [23] oder die breite Anwendung in der Schadstoffemissionskontrolle [24]. Platin basierte Katalysatoren zählen zu den prominentesten Vertretern in katalytischen Oxidationsreaktionen der Abgasnachbehandlung. Häufig finden diese Prozesse in einer sauerstoffreichen Atmosphäre statt, die zur Bildung von Oxidfilmen auf den Katalysatoroberflächen führen kann. Adsorption ist ein fundamentales Prinzip in der heterogenen Katalyse, da nur die Oberflächenatome für die Reaktanten zugänglich sind [10].

Dabei können die strukturellen Elemente, welche die katalytisch aktiven Zentren darstellen, verändert werden. Vor diesem Hintergrund erfolgt eine systematische Studie zur Adsorption von Platinclusteranionen (Pt_n^-) mit Sauerstoff. Dabei sollen grundlegende Erkenntnisse über deren Reaktivität und Stabilität in oxidierenden Umgebungen gewonnen werden, die als Grundlage für zukünftige Anwendungen in der heterogenen Katalyse dienen können. Speziell für diesen Zweck wurde ein neuartiger Ringfallen-Reaktor entwickelt, der es erlaubt, Clusterionen unter kontrollierten Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur) zu oxidieren.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert:

In Kapitel 2 werden die Grundlagen der Gasphasenelektronenbeugung behandelt. Darauf folgt in Kapitel 3 eine kurze Einführung in das Programm SIMION, mit dem die Simulationsrechnungen von Ionentrajektorien zur apparativen Entwicklung und Optimierung durchgeführt wurden. Kapitel 4 beschreibt den experimentellen Aufbau im Detail. Dabei wird ein besonderes Augenmerk auf die Charakterisierung eines Test-Ionentrichters, die Implementierung und Charakterisierung eines Reflektrons in das bestehende Flugzeitmassenspektrometer, sowie die Planung, Umsetzung und Charakterisierung einer Reaktor-Einheit gelegt. Kapitel 5 behandelt die Oxidation von Platinclusteranionen in der Clusterquelle und in der Reaktor-Einheit. Die Ergebnisse werden vergleichend analysiert, um die Reaktivität und die Bildung von Oxidationsprodukten unter verschiedenen Bedingungen zu untersuchen. Kapitel 6 widmet sich der experimentellen Strukturbestimmung von Pt_n^- -Clustern im Größenbereich $n = 20 - 24$ unter Verwendung der TIED-Methode, wobei auch ausführlich auf die Auswertung der Beugungsdaten eingegangen wird. Die zentralen Ergebnisse der Arbeit werden in Kapitel 7 zusammengefasst und deren Bedeutung für weiterführende Arbeiten aufgezeigt.

2 Grundlagen der Gasphasenelektronenbeugung (GED)

Die Elektronenbeugung in der Gasphase ist eine wichtige physikalische Methode zur Strukturaufklärung von Molekülen, welche ein Komplement zur Rotationsspektroskopie darstellt. Bevor jedoch eine Anwendung möglich war, benötigte es eine Reihe von fundamentalen wissenschaftlichen Entdeckungen, die zum Teil die damalige Welt der Physik auf den Kopf stellten.

Phänomene des Lichts wie Beugung und Interferenz konnten nicht mit der bis dahin angenommenen geradlinigen, strahlenförmigen Ausbreitung erklärt werden. Bereits 1673 postulierte Christiaan Huygens eine neue fundamentale Theorie, nach der sich die Lichtausbreitung analog zu Wellen beschreiben lässt. Thomas Young bestätigte diese Theorie durch seinen 1802 durchgeführten Doppelspaltversuch, bei dem kohärentes Licht an zwei schmalen Schlitzen gebeugt wird und auf einem dahinter angebrachten Beobachtungsschirm ein Interferenzmuster erzeugt. 1865 veröffentlichte James Clerk Maxwell die nach ihm benannten Maxwell-Gleichungen, eine gemeinsame theoretische Beschreibung elektrischer und magnetischer Felder. Licht wird in diesem Sinne wie jede andere Strahlung auch als transversale Welle beschrieben.

Die zunehmende Erkenntnis des Menschen über den Mikrokosmos bis hinein in den atomaren und subatomaren Bereich stellte zu Beginn des 20. Jahrhunderts die bis dahin etablierte Physik der Newton'schen Mechanik und der Maxwellschen elektromagnetischen Wellentheorie mehr und mehr infrage. Einige experimentelle Beobachtungen waren nicht mehr ausschließlich mit einer dieser beiden Modellvorstellungen in Einklang zu bringen. Stattdessen entwickelte sich die Quantenmechanik als völlig neues physikalisches Konzept. Max Planck stellte 1900 die entscheidende Hypothese auf, dass die Energie auf atomarer Ebene keine kontinuierliche Größe mehr ist. Hingegen kann z.B. ein Oszillator mit der Frequenz ν Energie nur in Form von Energiepaketen (sog. Energie-Quanten) $\Delta E = h \cdot \nu$, also ganzzahligen Vielfachen des nach ihm benannten Planck'schen Wirkungsquantums h aufnehmen. Basierend auf dieser Idee konnte Albert Einstein 1905 den photoelektrischen Effekt erklären [25], indem er Lichtwellen auch korpuskulare Eigenschaften zuschrieb. 1924 folgte die Erkenntnis von Louis-Victor de Broglie, dass auch der Umkehrschluss gilt: Nach dem Welle-Teilchen-Dualismus kann jedem bewegten Teilchen mit Ruhemasse eine Wellenlänge zugeordnet werden. Die de Broglie-Beziehung $\lambda = h/p$ verdeutlicht, dass sich mikroskopische Objekte je nach Experiment mal wie Teilchen und mal wie Wellen verhalten [26]. Somit wird auch für

Elektronen ein Beugungsverhalten vorhergesagt, welches erstmals 1927 von Davisson und Germer durch die Beugung eines Elektronenstrahls an einem Nickel-Kristall bestätigt wurde [27]. Sie beobachteten ein Interferenzmuster, analog zum Young'schen Doppelspaltexperiment mit Licht.

Mittels Röntgenbeugung gelang Peter Debye 1929 zum ersten Mal die Strukturaufklärung kleiner Moleküle in der Gasphase [28]. Bereits ein Jahr später führten H. Mark und R. Wierl das erste Elektronenbeugungsexperiment in der Gasphase an Tetrachlormethan durch. Die dafür benötigte Messzeit war etwa drei Größenordnungen kürzer als jene für die Röntgenbeugung [29]. Das ist dadurch begründet, dass Elektronen am gesamten elektrostatischen Potential der Atome (Atomkerne + Elektronendichte) gebeugt werden, Röntgenstrahlung hingegen nur an der Elektronendichte. Folglich ergibt sich für Elektronen ein wesentlich größerer Wirkungsquerschnitt im Vergleich zur Röntgenstrahlung.

Durch die Streuung kohärenter monochromatischer Wellen an einem Ensemble räumlich zufällig orientierter Moleküle kommt es aufgrund der atomaren Anordnung innerhalb des Clusters zu konstruktiver und destruktiver Interferenz. Daraus resultiert ein typisches Beugungsmuster, bestehend aus abwechselnd hellen und dunklen konzentrischen Ringen, aus denen sich die eindimensionale Abstandsinformation extrahieren lässt. Zu dessen Aufzeichnung kann wie im hier verwendeten experimentellen Aufbau ein Phosphorschirm in Verbindung mit einer CCD-Kamera (CCD: *charge-coupled device*) verwendet werden. Häufig kommen auch Fotoplatten zum Einsatz.

Eine fortschrittliche Methode ist die ultraschnelle Elektronenbeugung (*ultrafast electron diffraction*, UED) [30, 31]. Sie kombiniert die hohe räumliche Auflösung der Elektronenbeugung mit der hohen zeitlichen Auflösung von Femtosekunden-Lasern und ermöglicht so die Strukturbestimmung von Übergangszuständen oder reaktiven Zwischenprodukten. Zuerst regt ein Femtosekunden-Laserpuls („Pump“) die Probe an und initiiert eine chemische Reaktion, während ein verzögerter Elektronenpuls („Probe“) die momentane Struktur abbildet. Durch systematisches Variieren der Verzögerungszeit zwischen Pump und Probe kann die zeitaufgelöste Entwicklung der atomaren Struktur beobachtet werden.

Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen der Gasphasenelektronenbeugung (GED) erläutert, basierend auf der detaillierten Behandlung in der Publikation von Hargittai und Hargittai [32]. Die Anwendung auf das TIED-Experiment wird ebenfalls beschrieben.

2.1 Elastische Streuung von Elektronen an einem Streuzentrum

Aufgrund seiner Wellennatur kann ein freies Elektron, das sich als Teil eines kohärenten Strahls in z-Richtung bewegt, als ebene Welle mit Amplitude A und Wellenvektor \vec{k}_0 beschrieben werden:

$$\Psi_0 = A e^{i \vec{k}_0 z} . \quad (1)$$

Sie genügt der homogenen Schrödingergleichung

$$\Delta \Psi_0 + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} E \Psi_0 = 0 , \quad (2)$$

mit

$$k_0^2 = \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} E . \quad (3)$$

Wechselwirkt das Elektron mit dem sphärischen Gesamtpotential Φ eines Atoms, wird dessen Wellenfunktion durch folgende nichtrelativistische Schrödingergleichung beschrieben:

$$\Delta \Psi + k_0^2 \Psi = -\frac{2m_e}{\hbar^2} \Phi \Psi . \quad (4)$$

Die Funktion Ψ setzt sich additiv aus der einfallenden Welle Ψ_0 und der gestreuten Welle Ψ' zusammen.

$$\Psi = \Psi_0 + \Psi' , \quad (5)$$

eingesetzt in Gleichung 4:

$$\Delta \Psi_0 + k_0^2 \Psi_0 + \Delta \Psi' + k_0^2 \Psi' = -\frac{2m_e}{\hbar^2} \Phi (\Psi_0 + \Psi') . \quad (6)$$

In der ersten Born'schen Näherung wird angenommen, dass der Betrag der gestreuten Welle sehr viel kleiner als der Betrag der einfallenden Welle ist ($|\Psi'| \ll |\Psi_0|$). Dadurch vereinfacht sich Gleichung 6 zu

$$\Delta \Psi' + k_0^2 \Psi' = -\frac{2m_e}{\hbar^2} \Phi A e^{i \vec{k}_0 z} . \quad (7)$$

Wird ein kugelsymmetrisches Streuzentrum angenommen – in guter Näherung z.B. ein Atom – ergibt sich nach der Partialwellenmethode, bei großem Abstand R des Beobachters zum Streuzentrum, nach Einführung von Polarkoordinaten eine Kugelwelle als exakte Lösung der gestreuten Welle.

$$\Psi'(R) = A R^{-1} f(\Theta) e^{i \vec{k}_0 R} . \quad (8)$$

R ist die Distanz des Beobachters zum Streuzentrum, Θ der Streuwinkel und $f(\Theta)$ der Streufaktor.

Der Impulsübertrag s , als Betrag des Streuvektors \vec{s} , ist eine Funktion des Streuwinkels:

$$s = |\vec{s}| = \left| \vec{k}_0 - \vec{k}_s \right| = 2 k_0 \sin \left(\frac{\Theta}{2} \right) . \quad (9)$$

Im Rahmen der Partialwellenmethode kann der Streufaktor eines Atoms – nun als Funktion des Impulsübertrags – in einen Betrag $|f(s)|$ und eine Phase $\eta(s)$ unterteilt werden:

$$f(s) = |f(s)| e^{i\eta(s)}. \quad (10)$$

2.2 Streuung von Elektronen am Molekül

Zur Beschreibung der Elektronenstreuung an Molekülen, dient das Modell der unabhängigen Atome (IAM, *independent atom model*). Demnach besteht ein Molekül aus einer Ansammlung von Atomen im Raum, angeordnet entsprechend ihrer Bindungsabstände, jedoch ohne Berücksichtigung der Bindungen im Molekül. Jedes Atom wird dabei als ein separates sphärisches Potential modelliert. In dieser Näherung lässt sich die vom Impulsübertrag abhängige Streuintensität der Elektronen $I(s)$ in einen atomaren, von der Molekülgeometrie unabhängigen Anteil $I_{at}(s)$ und einen molekularen, von strukturellen Parametern abhängigen Anteil $I_m(s)$ separieren:

$$I(s) = I_{at}(s) + I_m(s). \quad (11)$$

Die atomare Streuintensität $I_{at}(s)$ setzt sich aus elastischen (erster Term) und inelastischen (zweiter Term) Beiträgen zusammen:

$$I_{at}(s) = \sum_i \left(|f_i(s)|^2 + \frac{4S_i}{a_0^2 s^4} \right). \quad (12)$$

f_i bezeichnet den elastischen und S_i den inelastischen Streufaktor des i -ten Atoms. Beide sind von der kinetischen Energie und der Ordnungszahl des untersuchten Elements abhängig. Die Variable a_0 steht für den Bohr'schen Radius.

Der strukturelevante Bestandteil des Beugungsmusters ist jedoch die molekulare Streuintensität $I_m(s)$ als charakteristische Komponente der Molekülgeometrie. Mit den internuklearen Abständen r_{ij} zwischen zwei Atomen i und j , den entsprechenden elastischen Streuamplituden $f_{i,j}$ und deren Phasen $\eta_{i,j}$, kann diese formuliert werden als

$$I_m(s) = \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N |f_i(s)| |f_j(s)| \cos(\eta_i - \eta_j) \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}}. \quad (13)$$

Die Summen erstrecken sich über alle N Atome des Moleküls, das heißt paarweise über alle intramolekularen Abstände r_{ij} .

Da reale Moleküle eine endliche Schwingungsenergie aufweisen, ist die zeitliche Veränderung

der relativen Atompositionen durch Einführung einer Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion $P_{ij}(r_{ij}, T)$ zu berücksichtigen:

$$I_m(s) = \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N |f_i(s)| |f_j(s)| \cos(\eta_i - \eta_j) \int_0^\infty P_{ij}(r_{ij}, T) \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}} dr_{ij}. \quad (14)$$

Unter Annahme harmonischer Oszillatoren ergibt sich mit der Näherung

$$P_{ij}(r_{ij}, T) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} l_{ij}(T)} e^{-\frac{r_{ij}^2}{2l_{ij}^2(T)}}, \quad (15)$$

folgender Ausdruck für die molekulare Streuintensität:

$$I_m(s) = \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N |f_i(s)| |f_j(s)| \cos(\eta_i - \eta_j) e^{-\frac{l_{ij}^2}{2}s^2} \frac{\sin\left(s\left(r_{ij} - \frac{l_{ij}^2}{r_{ij}}\right)\right)}{sr_{ij}}. \quad (16)$$

r_{ij} bezeichnet nun den mittleren Gleichgewichtsabstand zwischen Atom i und j . Die mittlere quadratische Schwingungsamplitude l_{ij}^2 bei einer konkreten Temperatur sorgt als Bestandteil des Debye-Waller-Faktors für eine Abnahme der Streuintensität bei starken Schwingungsauslenkungen und tritt zusätzlich als Phasenverschiebung des Sinusterns auf.

2.3 Anwendung der Streutheorie auf das TIED-Experiment

Die Auswertung der TIED-Experimente lässt sich durch die Einführung der sog. modifizierten molekularen Beugungsintensität sM vereinfachen. Dazu wird die molekulare Streuintensität in Relation zur atomaren Streuintensität gesetzt und mit dem Impulsübertrag s multipliziert. Das bewirkt ein langsames Abfallen des strukturelevanten Terms des Beugungssignals.

$$sM(s) = s \cdot \frac{I_m(s)}{I_{at}(s)} = s \cdot \left(\frac{I(s)}{I_{at}(s)} - 1 \right). \quad (17)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 16 und Gleichung 12 erhält man im Rahmen des IAM den Ausdruck für ein heteroatomares Molekül unter Berücksichtigung von Schwingungen aufgrund endlicher Temperaturen:

$$sM(s) = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N |f_i(s)| |f_j(s)| \cos(\eta_i - \eta_j) e^{-\frac{l_{ij}^2}{2}s^2} \frac{\sin\left(s\left(r_{ij} - \frac{l_{ij}^2}{r_{ij}}\right)\right)}{r_{ij}}}{\sum_i \left(|f_i(s)|^2 + \frac{4S_i}{a_0^2 s^4} \right)}. \quad (18)$$

Zur weiteren Vereinfachung können zwei Annahmen getroffen werden:

1. Die Schwingungsauslenkungen sind sehr klein im Vergleich zu den interatomaren Abständen des Clusters ($l_{ij}^2 \ll r_{ij}$), wodurch die Phasenverschiebung $\frac{l_{ij}^2}{r_{ij}}$ im Sinusterm vernachlässigbar ist.
2. Für sämtliche Schwingungen zwischen Atompaaren der gleichen Elemente im Cluster kann aufgrund ähnlicher Amplituden eine einheitliche mittlere quadratische Schwingungsamplitude L_e^2 angegeben werden.

Diese Annahmen sorgen für eine Vereinfachung der Gleichung 18:

$$sM(s) = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N |f_i(s)| |f_j(s)| \cos(\eta_i - \eta_j) e^{-\frac{L_e^2}{2} s^2} \frac{\sin(sr_{ij})}{r_{ij}}}{\sum_i \left(|f_i(s)|^2 + \frac{4S_i}{a_0^2 s^4} \right)} . \quad (19)$$

Bei Betrachtung eines homoatomaren Clusters, an dem ausschließlich elastische Streuung von Elektronen stattfindet, vereinfachen sich die Gleichungen für die molekulare und die atomare Streuintensität und demzufolge auch jene für die modifizierte molekulare Beugungsintensität:

$$I_m(s) = |f(s)|^2 e^{-\frac{L_e^2}{2} s^2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{\sin(sr_{ij})}{r_{ij}} , \quad (20)$$

$$I_{at}(s) = \sum_{i=1}^N |f_i(s)|^2 , \quad (21)$$

$$sM(s) = \frac{1}{N} e^{-\frac{L_e^2}{2} s^2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{\sin(sr_{ij})}{r_{ij}} . \quad (22)$$

3 Simulation von Iontrajektorien: SIMION

Gegenstand dieses Kapitels ist eine kurze Einführung in die Funktionsweise des Programms SIMION Version 8.1. Eine ausführlichere Beschreibung findet sich im Benutzerhandbuch [33].

SIMION ist ein Software-Paket zur Berechnung von Iontrajektorien in ionenoptischen Systemen. Es ermöglicht die Modellierung von Elektrodengeometrien und die Zuweisung elektrischer Potentiale an einzelne Elektroden. Jeder Punkt innerhalb eines dreidimensionalen Feldes wird in einer Geometrie-Datei (.gem) entweder als „Elektrode“ oder „Nicht-Elektrode“ klassifiziert. Die Umrechnung der absoluten Geometrie-Koordinaten in interne Koordinaten für die Erstellung der Potentialfeld-Datei (.pa, *potential array*) erfolgt über einen vorgegebenen Skalierungsfaktor, der in mm/qu (Millimeter/grafische Einheit) angegeben ist. Ein kleinerer Skalierungsfaktor erhöht die Anzahl der Gitterpunkte und damit auch die räumliche Auflösung. Allerdings ist die Anzahl der Gitterpunkte besonders für große Geometrien durch den Arbeitsspeicher des Computers begrenzt. Das auf diese Weise festgelegte dreidimensionale Feld wird anschließend durch Anwendung der Finite-Differenzen-Methode „verfeinert“ (im Programm als „Refining“ bezeichnet). Dabei wird die Laplace-Gleichung numerisch gelöst, um die Potentiale von Nicht-Elektroden-Gitterpunkten zu erhalten. Es ist zu beachten, dass sich das Potential an einem beliebigen Punkt durch Überlagerung aller vorhandenen Potentialfelder ergibt. SIMION nutzt diese additive Eigenschaft der Laplace-Gleichung und berechnet die Linearkombination der von den verschiedenen Elektroden erzeugten Potentiale. Die Berechnung der Iontrajektorien in einem definierten elektrischen Feld erfolgt für jedes Ion durch Bestimmung der auf Grundlage seiner momentanen Position und Geschwindigkeit wirkenden Kräfte in drei Dimensionen. Der numerischen Integration liegt ein vierstufiges Runge-Kutta-Verfahren zugrunde, wobei die Genauigkeit durch Einstellung der Schrittweite angepasst werden kann.

Die Einbindung von Benutzerprogrammen

Wie auch im echten Betrieb lassen sich die Spannungen an den Elektroden während der Bewegung der Ionen entlang ihrer Trajektorie verändern. Dies ist insbesondere für die Simulation von Wechselfeldern notwendig. Dazu lassen sich Benutzerprogramme in der Programmiersprache Lua einbinden, um im Vorfeld sämtliche Randbedingungen und Variablen zu definieren.

Auf diese Weise kann z.B. der Einfluss unterschiedlicher Drücke durch Stöße mit einem Hintergrundgas simuliert werden. Dazu wird ein Kollisionsmodell in das Benutzerprogramm implementiert, welches auf dem Modell harter Kugeln basiert. Dieses „HS1-collision model“ [34] geht von einem neutralen Hintergrundgas (z.B. Helium) aus, dessen Geschwindigkeit durch die Maxwell-Boltzmann-Verteilung gegeben ist. Der Energietransfer zwischen Ionen und Hintergrundgas erfolgt ausschließlich über elastische Stöße, bei denen die Ionen zufällig abgelenkt werden und das Hintergrundgas unbeeinflusst bleibt. Das setzt voraus, dass die Schrittweite der Simulationen klein genug ist, damit die in dieser Zeit zurückgelegte Strecke der Ionen kleiner ist als die mittlere freie Weglänge.

Ein weiterer Vorteil ist die Möglichkeit zur Automatisierung verschiedener konsekutiver Simulationen, bei denen ein Parameter Schritt für Schritt verändert wird. Auch die Ausgabe spezifischer Daten in Ergebnisdateien, wie z.B. die Geschwindigkeit eines Teilchens an einem bestimmten Punkt in der Simulationsumgebung, ist möglich. Benutzerprogramme stellen somit ein mächtiges Werkzeug dar, deren Begrenzungen einzig in der Rechenleistung des Computers liegen. Diese Flexibilität erlaubt die Anpassung an eine Vielzahl von individuellen Simulationsanforderungen.

Eine weitere Stärke von SIMION 8.1 liegt in der benutzerfreundlichen Oberfläche. Das Programm bietet verschiedene Werkzeuge zur Visualisierung der Potentialfelder und Trajektorien, um die Interpretation der Ergebnisse zu erleichtern. Auch der Import von CAD-Dateien wird unterstützt, was die Erstellung komplexer Geometrien erleichtert.

Grenzen der Simulationen

Die Genauigkeit der von SIMION berechneten Iontrajektorien hängt von verschiedenen Faktoren ab, auf die der Benutzer unterschiedlich starken Einfluss hat. Um das reale System möglichst genau abzubilden, muss die Geometrie der Versuchsanordnung so präzise wie möglich definiert werden. Dies ist jedoch nicht uneingeschränkt realisierbar, wie beispielsweise daran erkennbar ist, dass abgerundete Elektroden weder in der praktischen Fertigung noch in der gitterpunktbasierten Modellierung exakt kreisförmig umgesetzt werden können. Ein weiterer limitierender Faktor ist die Gitterauflösung: Höhere Auflösungen ermöglichen zwar genauere Simulationen, erfordern jedoch deutlich mehr Rechnerressourcen. Auch wenn viele physikalische Effekte berücksichtigt werden können, gibt es Grenzen bei der Simulation von stark nichtlinearen Systemen oder gekoppelten Effekten. Das ist z. B. dann der Fall, wenn die kleine Änderung eines Parameters zu einer unverhältnismäßig großen Änderung einer Ausgangsgröße führt, sodass einfache Modellannahmen wie z.B. die lineare Superposition von

Kräften nicht ausreichen, um das Systemverhalten korrekt zu beschreiben. Darüber hinaus müssen die initialen Parameter der Ionen wie die Startposition, die kinetische Energie und die Masse, sowie die experimentellen Bedingungen wie Temperatur und Druck des Hintergrundgases möglichst genau abgebildet werden, um eine realitätsnahe Simulation zu gewährleisten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Programm SIMION für die Planung des Test-Ionentrichters, des ReTOF-Massenspektrometers und der Reaktor-Einheit eingesetzt. Ziel war es, potenzielle geometriebedingte Fehlerquellen frühzeitig zu identifizieren und zu korrigieren, um die Implementierung in den bestehenden instrumentellen Aufbau zu erleichtern. Die Simulationsumgebung erwies sich zudem als nützlich, um das Verhalten der Clusterionen unter verschiedenen experimentellen Bedingungen zu analysieren und das Verständnis der Funktionsweise zu vertiefen. Darüber hinaus erwies sich das Programm bei der Ermittlung optimaler Betriebsparameter als hilfreich.

4 Experimenteller Aufbau

4.1 Gesamtaufbau des TIED-Experiments

Der experimentelle Aufbau der für diese Arbeit genutzten TIED-Methode (*trapped ion electron diffraction*) ist schematisch in Abbildung 1 dargestellt.

Die Erzeugung von Metallclustern findet in einer Magnetronsputterquelle statt. Die Clusterionen werden durch eine Führungsspannung von $\pm(15 - 100)$ V entsprechend der gewünschten Ionenpolarität beschleunigt. Anschließend werden die Ionen mithilfe eines Quadrupolumlenkers von den Neutralteilchen getrennt und entweder zum Flugzeit- (TOF, *time of flight*) Massenspektrometer oder in die entgegengesetzte Richtung zur Streukammer gelenkt. Das TOF-Massenspektrometer wird genutzt, um die Reinheit und Größenverteilung der Clusterionen zu überprüfen sowie die Quellenparameter zu optimieren. Für das eigentliche Elektronenbeugungsexperiment erfolgt eine Umpolung des großen Quadrupolumlenkers. Infolgedessen durchlaufen die Ionen den Quadrupolmassenfilter (QMS, *quadrupole mass selector*), der die Cluster nach dem eingestellten Masse-zu-Ladung-Verhältnis m/z selektiert. Der resultierende Ionenstrahl, bestehend aus Clustern einer definierten Größe, wird durch einen weiteren Quadrupolumlenker in Verbindung mit elektrostatischen Linsen und x-/y-Ablenkplatten in die Ionenfalle fokussiert. Unterstützt durch Stöße mit eingepulstem Helium (aus einem Reservoir mit 77 mbar) werden die Clusterionen durch das dreidimensionale dynamische Quadrupolfeld der Paulfalle (QIT, *quadrupole ion trap*) eingefangen. Innerhalb weniger Millisekunden erreichen die Clusterionen eine Gleichgewichtstemperatur. Die Paulfalle ermöglicht ebenfalls eine Clusterselektion nach dem m/z -Verhältnis, sowie die Aufnahme von Massenspektren mithilfe eines dahinter angebrachten Channeltrondetektors.

Zur Kalibrierung der Massenspektren des TOF-Massenspektrometers und der Paulfalle dienen C_{60}^{\pm} - und C_{70}^{\pm} -Ionen, die in einer zweiten Ionenquelle erzeugt werden, welche sich gegenüber der Magnetronsputterquelle auf der anderen Seite des großen Quadrupolumlenkers befindet.

Die Elektronen für das Beugungsexperiment werden aus der Elektronenkanone emittiert und auf eine kinetische Energie von 20 keV bis 40 keV beschleunigt. Mittels eines Systems aus elektrostatischen Linsen und Ablenkplatten werden die Elektronen durch die Löcher in den Endkappenelektroden der Paulfalle geführt und auf den Faraday-Becher fokussiert. Der nicht

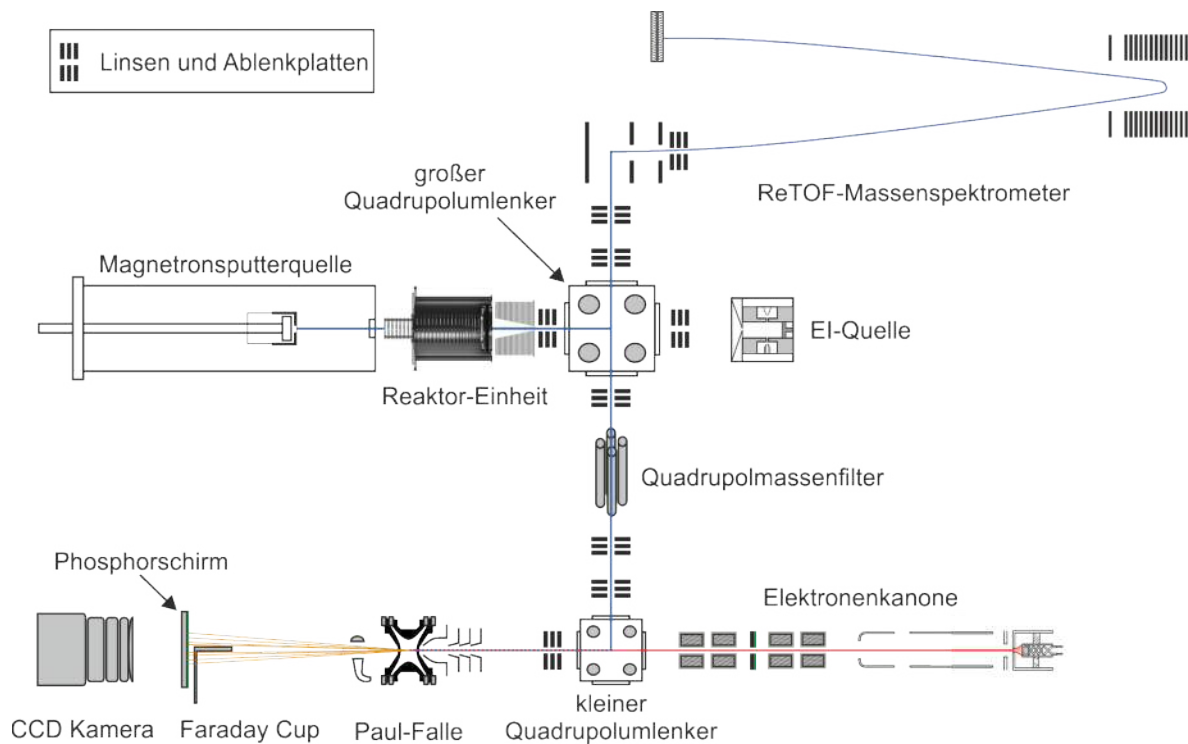


Abbildung 1: Schematische Gesamtübersicht zum Aufbau der TIED-Apparatur.

gebeugte Anteil der Elektronen (der Primärstrahl) wird nach dem Durchfliegen der Paulfalle vom Faraday-Becher aufgefangen und dient gleichzeitig zur Messung des ankommenden Elektronenstroms, welcher zwischen $0,5 \mu\text{A}$ und $1,5 \mu\text{A}$ liegt. Die an den gespeicherten Clusterionen gebeugten Elektronen verlassen die Paulfalle unter einem durch die Fallenöffnung begrenzten Streuwinkel und treffen auf einen Phosphorschirm. Die dabei erzeugten Photonen werden durch eine dahinter angebrachte externe CCD-Kamera über einen Zeitraum von 10 bis 40 Sekunden integriert. Nach Abschluss der Beugung wird ein Massenspektrum der gespeicherten Clusterionen mithilfe des Channeltron-Detektors aufgenommen, um die erfolgreiche Massenselektion zu kontrollieren sowie das Vorhandensein von Fragmentationen oder Mehrfachladungen auszuschließen.

4.2 Vakuumsystem

Um Clustermoleküle in der Gasphase gezielt untersuchen zu können, ist eine Auslegung der gesamten Apparatur als Hochvakuumsystem unerlässlich. Schon geringste Verunreinigungen durch Fremdmoleküle können das TIED-Experiment verfälschen, da die Cluster sehr reaktiv sind und ihre Struktur infolge von Wechselwirkungen mit Adsorbaten verändern können. Darüber hinaus käme es zu einer erhöhten Hintergrundstreuung in Beugungsexperimenten und damit verbunden zu einem schlechteren Signal-zu-Rauschen-Verhältnis.

Zur Evakuierung der Kammer der Magnetronsputterquelle werden zwei Turbomolekularpumpen (TMP; Fa. Leybold, 1000 l/s und Fa. Pfeiffer, 1500 l/s) genutzt. Dadurch wird ohne Gaslast ein Enddruck von ca. $1 \cdot 10^{-7}$ mbar erreicht. Während des Betriebs herrscht in der Kammer ein Druck von ca. 10^{-3} mbar und im Aggregationsrohr ca. 0,1–2 mbar, je nach Durchmesser der geöffneten Irisblende. Die im Rahmen dieser Arbeit hinzugekommene Reaktor-Kammer wird durch eine TMP von Leybold mit 1300 l/s ohne Gaslast auf etwa $5 \cdot 10^{-8}$ mbar evakuiert. Während des Reaktor-Betriebs herrscht in der umgebenden Kammer ein Druck von bis zu $3 \cdot 10^{-5}$ mbar. Das Gasmischsystem für die Quelle und den Ringfalten-Reaktor kann durch eine 80 l/s TMP von Pfeiffer gepumpt werden. In der sich daran anschließenden Kammer des großen Quadrupolumlenkers, gepumpt durch eine 600 l/s TMP (Fa. Leybold), wird ohne Gaslast ein Druck von ca. $1 \cdot 10^{-8}$ mbar erreicht. Während des Betriebs der Quelle steigt dort der Druck auf ungefähr $1 \cdot 10^{-6}$ mbar. Die sich davon abzweigende Kreuzkammer des Flugzeitmassenspektrometers und dessen Flugrohr werden durch jeweils eine TMP mit der entsprechenden Saugleistung von 1000 l/s (Fa. Leybold) und 250 l/s (Fa. Leybold) ohne Gaslast auf einen Enddruck von ca. $1 \cdot 10^{-8}$ mbar evakuiert. Zur Evakuierung des Quadrupolmassenfilters ist eine weitere TMP von Leybold mit einer Saugleistung von 360 l/s im Einsatz. Das ermöglicht ohne Gaslast einen Enddruck von bis zu $7 \cdot 10^{-9}$ mbar. Während des Experiments steigt der Druck auf etwa $4 \cdot 10^{-7}$ mbar. Die Streukammer erreicht durch eine unterhalb der Paulfalle angebrachte TMP der Firma Agilent (1000 l/s) nach dem Ausheizen der Kammer einen Druck von $< 1 \cdot 10^{-9}$ mbar. Nach dem Speichern der Clusterionen in der Paulfalle mithilfe des eingepulsten Heliums, muss der Druck für die folgende Elektronenbeugung möglichst schnell gesenkt werden. Dazu dient eine hinter dem Pulsventil an die Gasleitung angebrachte Leybold-TMP (50 l/s). Zur Evakuierung der Elektronenkanone HP4-SP¹ diente eine weitere Leybold-TMP (360 l/s). Das spätere Modell REG40 benötigt nur eine TMP mit Saugvermögen

¹Mit diesem Modell erfolgten sämtliche Beugungsmessungen in der Vergangenheit und in der vorliegenden Arbeit.

von 80 l/s. In beiden Fällen gelangte der Enddruck des entsprechenden Kammersegments bis auf $1 \cdot 10^{-9}$ mbar.

Insgesamt sind 11 Turbomolekularpumpen mit vorgeschalteten Öl-Drehschieber- oder Scroll-Pumpen im Einsatz, um Hochvakuumbedingungen für die verschiedenen Kompartimente der TIED-Anlage sicherzustellen. Damit Schäden am Quadrupolmassenfilters und an der Elektronenkanone bei zu hohen Drücken ($>1 \cdot 10^{-5}$ mbar respektive $>3 \cdot 10^{-6}$ mbar) verhindert werden, kommt jeweils eine Sicherheitsabschaltung (Vakuuminterlock) zum Einsatz.

4.3 Clusterquelle

Die Generierung der in dieser Arbeit untersuchten Übergangsmetallcluster erfolgt durch eine Magnetronclusterquelle (MCQ) nach dem Konzept des im Arbeitskreis um H. Haberland entwickelten Vorbilds [35]. Hierbei wird eine Magnetronsputter-Entladung mit einer Gasaggregationsquelle kombiniert, um hoch schmelzende Metalle in die Gasphase zu überführen. Abbildung 2 zeigt einen Querschnitt durch die Kammer der MCQ.

Das Herzstück ist der Magnetronsputterkopf. Er besteht aus einem als Kathode genutzten Metalltarget und einer im Abstand von 0,5–1 mm darüber angebrachten Anodenkappe, zwischen denen eine Spannung von etwa 200 V anliegt. Eine Edelgas Mischung aus Helium und Argon wird seitlich, direkt am Target, eingeleitet. Die Potentialdifferenz erzeugt ein starkes elektrisches Feld, das ausreicht, um ein Elektron aus den Argon-Atomen zu entfernen. Diese Elektronen werden durch das elektrische Feld beschleunigt und führen durch Stoßionisation zur Entstehung von Argon-Ionen und freien Elektronen.



Die neu entstandenen freien Elektronen werden ebenfalls beschleunigt und ionisieren weitere Argon-Atome. Dieser Prozess verstärkt sich und führt zu einer Elektronenlawine, die die Plasmaentladung, bestehend aus Argon-Kationen und freien Elektronen, aufrechterhält. Die schweren Ar^+ -Ionen werden auf das Target beschleunigt und führen durch die Kollision zur Abtragung (Sputtern) des Targetmaterials.

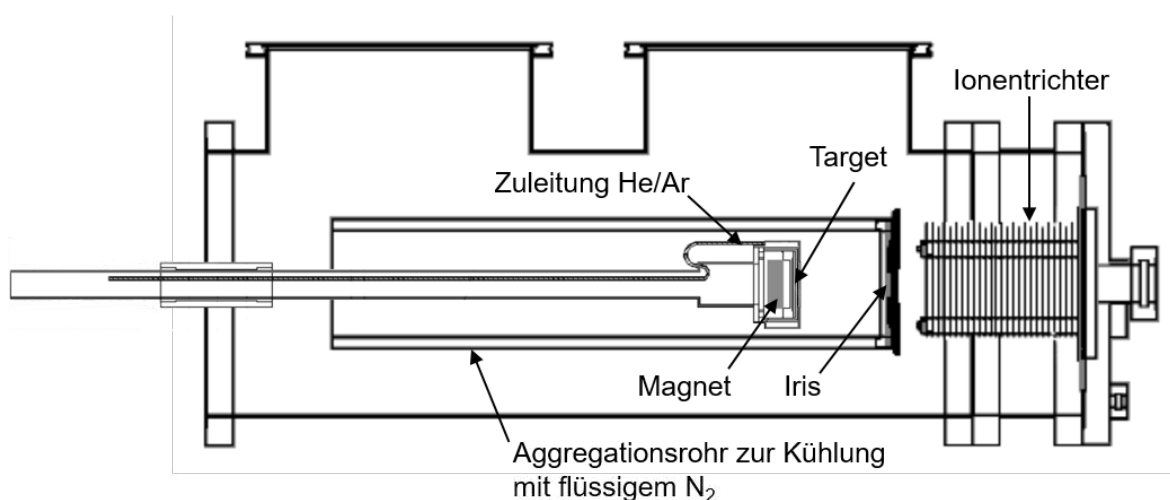


Abbildung 2: Querschnitt durch die Kammer der Magnetronclusterquelle.

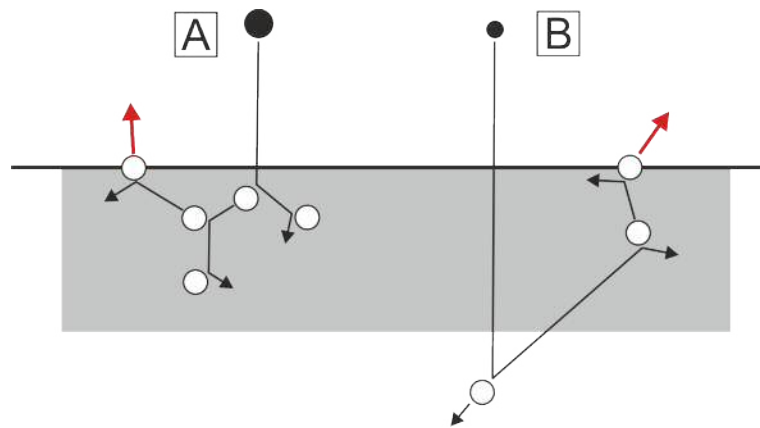


Abbildung 3: Schematische Darstellung der zwei Kategorien des Sputterprozesses. Mechanismus A beschreibt den Beschuss mit schweren Atomen, welche ihre Energie an oberflächennahe Atome abgeben und diese über eine Stoßkaskade heraus schlagen. Mechanismus B tritt bei Beschuss mit leichten Atomen auf. Diese dringen tiefer in das Target ein, werden dort reflektiert und schlagen dann oberflächennahe Atome heraus [36].

Allgemein kann der Mechanismus des Sputterprozesses in zwei Kategorien klassifiziert werden, schematisch dargestellt in Abbildung 3. Werden schwere Atome auf ein festes Target beschleunigt (Mechanismus A), geben sie ihre Energie an oberflächennahe Atome des Zielobjekts ab und führen eine Stoßkaskade herbei, die schließlich zur Verdampfung von Oberflächenatomen führt [36]. Auftreffende leichte Ionen wie H^+ oder D^+ (Mechanismus B) entwickeln hingegen keine Stoßkaskade nahe der Oberfläche, da der Energieübertrag hierfür nicht ausreicht. Stattdessen werden sie zuerst von Atomen aus tiefer liegenden Schichten des Targets reflektiert und schlagen dann oberflächennahe Atome heraus, sofern der Energieübertrag hinreichend zur Überwindung der Oberflächenbarriere ist [36, 37]. Es liegt kein scharfer Übergang zwischen beiden Mechanismen vor. Für auftreffende Teilchen im mittleren Massenbereich, wie z.B. die hier verwendeten Argon-Ionen, tragen beide Mechanismen zur Ausbeute des abgetragenen Materials bei. Wobei deren Anteile gewiss von weiteren Faktoren wie Beschleunigungsspannung oder Temperatur abhängen. Zur Verstärkung des Sputterprozesses ist zusätzlich ein Magnet hinter dem Metalltarget angebracht. Dessen Magnetfeld bewirkt, dass freie Elektronen infolge der Lorentzkraft auf spiralförmigen Bahnen über der Oberfläche des Targets gehalten werden und durch Kollisionen mit Ar-Atomen die Erzeugung der Sputterionen Ar^+ erhöhen [36, 38].

Ausgehend von einzelnen Atomen, startet die Clustergenerierung zunächst mit der Bildung von Dimeren. Die Energie- und Impulserhaltung fordert, dass zwei sich treffende Metallatome M ihre frei werdende Bindungsenergie sofort auf einen dritten Stoßpartner, hier das Stoßgas Helium, übertragen.



Durch weitere Stöße dieser Kondensationskeime mit Metallatomen werden entsprechend Trimere, Tetramere und nachfolgend immer größere Cluster gebildet, welche die entstehende Nukleationsenergie zunehmend auf innere Freiheitsgrade verteilen können. Um die überschüssige Energie dieser „heißen“ Clustermoleküle aufzunehmen und ein effektives Clusterwachstum zu gewährleisten, wird das Aggregationsrohr mit flüssigem Stickstoff auf bis zu 90 K gekühlt.

Es entstehen sowohl neutrale als auch geladene Metallcluster. Für das TIED-Experiment sind jedoch ausschließlich geladene Cluster von Interesse, da sie im Gegensatz zu den neutralen Spezies hinsichtlich ihrer Flugbahn, Massenselektion und Speicherung gezielt manipuliert werden können. Positiv geladene Clusterionen entstehen z.B. durch Stöße zwischen neutralen Clustern und im Plasmagas vorhandenen Ar^+ -Ionen oder elektronisch angeregten Ar^* -Atomen [35].



Cluster-Anionen werden durch Elektronenanlagerung an neutrale Cluster erzeugt [35].



Stoßen die entstandenen Clusterionen mit gesputterten Metallatomen, können sie gemäß der folgenden möglichen Reaktionspfade unter Erhalt der Ladung weiter anwachsen.



Der entscheidende Faktor zur Beeinflussung des Clusterwachstums und damit der Größenverteilung der entstandenen Cluster ist die Aggregationszeit – also die Zeit, die für das Clusterwachstum zur Verfügung steht. Die Aggregationszeit lässt sich z.B. durch eine Abstandsänderung zwischen Magnetronsputterkopf und Iris erhöhen, oder durch eine Anpassung des Drucks, indem der Durchmesser der Irisblende verkleinert wird. [10]. Das

Clusterwachstum nimmt mit zunehmender Flugstrecke im Aggregationsrohr aufgrund räumlicher Verteilung der Cluster im Volumen ab und stoppt spätestens nach Durchqueren der Irisblende, wenn die Metaldampfdichte aufgrund des abrupten Druckabfalls um etwa drei Größenordnungen reduziert wird. Als Übergangselement vermag der Ionentrichter (IT) den größten Teil der expandierenden Clusterionenwolke einzufangen und effizient zu transmittieren.

Zusammenfassend ermöglicht die Magnetronsputterquelle durch Einstellung folgender Parameter eine Steuerung der Cluster-Größenverteilung und Strahlintensität:

- Spannungsdifferenz zwischen Anode und Kathode des Sputterkopfes
- Abstand zwischen Magnetronsputterkopf und Iris
- Druckänderung über den Durchmesser der Irisblende
- Temperatur des Aggregationsrohres
- Flussrate und Verhältnis der He-/Ar-Mischung.

4.4 Ionentrichter

Ionentrichter (IT) sind wichtige Werkzeuge in der Massenspektrometrie. Als Transferoptiken für expandierende Ionengase bilden sie häufig den Übergang von Hochdruckbereichen wie z.B. der Ionenquelle hin zu weiteren Stufen eines Experiments im Niederdruckbereich.

Zunächst werden allgemein die zentralen Konzepte und Anwendungen von Ionentransferoptiken erläutert. Das beinhaltet auch eine Darstellung der Dynamik geladener Teilchen in oszillierenden elektrischen Feldern. Im Anschluss daran wird die Testversion eines RF-Ionentrichters beschrieben, die in einem ersten Schritt unmittelbar nach der Clusterquelle installiert wurde. Schließlich folgt die Charakterisierung des Test-IT, mit dem Ziel, durch Simulationen und Testmessungen zu prüfen, ob das System im Hinblick auf die Planung der Reaktor-Einheit in Kombination mit der Magnetronsputterquelle eine adäquate Funktionalität gewährleistet und eine hinreichende Erhöhung der Ionenintensität ermöglicht.

4.4.1 Ionentransferoptiken

Ionen lassen sich im Vakuum durch elektrische Felder in ihrer Flugbahn steuern. Die dazu notwendigen Bauteile werden ganz allgemein als Ionentransferoptiken bezeichnet. Sie sind je nach Anwendung so ausgelegt, dass Ionen durch unterschiedliche Techniken möglichst verlustfrei von einem Ort zu einem anderen transferiert werden. Als Standardoptiken kommen Einzellinsen, x/y-Ablenkplattenpaare und Quadrupolumlenker zum Einsatz, die durch Anlegen von DC-Spannungen elektrostatische Felder erzeugen. Diese Optiken sind in der TIED-Anlage an diversen Stellen verbaut, wie aus der schematischen Abbildung 1 in Kapitel 4.1 hervorgeht.

Während der Erzeugung der Clusterionen herrscht im Aggregationsrohr der MCQ ein erhöhter Druck in der Größenordnung von 10–300 Pa. In der Quellschleife stellt sich am Übergang zum nächsten differentiell gepumpten Kompartiment der TIED-Anlage ein Druck von etwa 0,1 Pa ein. Unter diesen Bedingungen erfolgen ständig Kollisionen mit Gasmolekülen, sodass es kaum möglich ist, die Ionen durch konventionelle elektrostatische Felder effizient einzufangen oder ihre Bewegung über längere Strecken hinweg zu kontrollieren. Zur Manipulation und Charakterisierung der Ionen in den nachfolgenden Kammerabschnitten sind deutlich niedrigere Drücke im Hochvakuum, erforderlich.

Häufig bildet ein einfacher Skimmer in Form eines spitz zulaufenden Konus den Übergang zwischen differentiell gepumpten Vakuumkammern. Das war auch beim TIED-Aufbau mit dem in Abbildung 4 gezeigten Modell zunächst der Fall. Ein wesentlicher Nachteil besteht jedoch darin, dass die Hauptmasse der Ionenwolke „abgeschält“ wird und demnach für die Analyse nicht mehr zur Verfügung steht. Infolgedessen ist die Transmission deutlich vermindert.



Abbildung 4: Foto des Skimmers, der bisher als Übergangselement zwischen Quelle und Bender genutzt wurde.

In der Literatur sind zahlreiche weitere, z.T. sehr unterschiedliche Ionentransferoptiken beschrieben, die diesen Nachteil umgehen. Einige dieser Systeme nutzen schnell oszillierende elektrische Felder und erzeugen dadurch ein effektives Potential, wodurch sie besonders geeignet sind, um Ionen, die aus Hochdruck- in Niederdruckbereiche expandieren, effizient einzufangen und zu transmittieren. Dazu zählen z.B. RF-Multipol-Ionenführungen [39, 40]. Diese bestehen aus 4 (Quadrupol), 6 (Hexapol), 8 (Oktopol) oder allgemein N Stabelektroden, die symmetrisch und konzentrisch um die Ionenflugachse angeordnet sind. An die Stäbe wird eine RF-Spannung angelegt, wobei die Polarität benachbarter Stäbe entgegengesetzt ist. Für die Bewegungsgleichung eines Teilchens mit Ladung q und Masse m im radiofrequent oszillierenden Wechselfeld gilt:

$$m \vec{\ddot{r}} = q \vec{E}(r, t) . \quad (23)$$

Abgesehen von Quadrupolfeldern, bei denen die Bewegung in x- und y-Richtung separat analysiert werden kann und sich somit auf ein System entkoppelter eindimensionaler Differenzialgleichungen (DGL) reduzieren lässt (siehe Kapitel 4.7), erfordern komplexere Feldgeometrien eine alternative Beschreibung auf Basis des effektiven Potentials, auch als Pseudopotential bekannt. Diese Methode ermöglicht eine näherungsweise analytische Beschreibung der Ionentrajektorien. Sie beruht auf der Annahme, dass die Bewegung der Ionen im RF-Feld aus einer langsamen Sekularbewegung (Makrobewegung) besteht, die von einer schnell oszillierenden Mikrobewegung überlagert wird. Ist die Frequenz des RF-Feldes hinreichend hoch, sodass die Ausprägung der Mikrobewegung klein im Vergleich zur Makrobewegung ist, kann das mittlere Potential eines Ions in radialer Richtung durch Gleichung 24 beschrieben werden [41, 42].

$$V^*(r, z) = \frac{q^2 |E_0(r, z)|^2}{4 m \Omega^2} . \quad (24)$$

Der Wert dieses effektiven Potentials hängt demnach von der Ladung q des Ions ab, der quadrierten Amplitude E_0 des lokalen elektrischen Feldes aufgrund der anliegenden RF-Spannung V_{RF} mit Radiofrequenz ν , der Masse m und der Kreisfrequenz $\Omega = 2\pi\nu$. Für einen Multipol mit N Stabelektroden und einem radialen Abstand r_0 vom Zentrum kann die Amplitude des elektrischen Multipol-Feldes E_{MP} im Bereich der RF-Spannung V_{RF} über den Abstand r_0 bestimmt werden [43]:

$$E_{MP} = \frac{N V_{RF}}{r_0} \left(\frac{r}{r_0} \right)^{N/2-1}. \quad (25)$$

Nach Einsetzen in Gleichung 24 folgt allgemein für das effektive Potential eines Multipols bestehend aus N Stabelektroden, jeweils mit Abstand r_0 zum Zentrum [43]:

$$V^*(r) = \frac{N^2 q^2 V_{RF}^2}{16 m \Omega^2 r_0^2} \left(\frac{r}{r_0} \right)^{N-2}. \quad (26)$$

Abbildung 5 zeigt einen Vergleich der effektiven Potentiale von RF-Quadrupol- (r^2), RF-Hexapol- (r^4), RF-Oktopol- (r^6) und RF-Docosapol- (r^{20}) Feldern. Aus der grafischen Auftragung des Zusammenhangs

$$\frac{V^*(r)}{V^*(r_0)} \propto \left(\frac{r}{r_0} \right)^{N-2} \quad (27)$$

wird ersichtlich, dass Multipole höherer Ordnung Potentialtöpfe aufweisen, die in einem größeren Bereich um das Zentrum herum flach bleiben, in der Nähe der Elektroden jedoch zunehmend steiler werden. Dadurch verfügen sie über bessere Transmissionseigenschaften und lassen einen breiteren m/z -Bereich für die gleichzeitige Ionentransmission durch. Bei Betriebsbedingungen mit Drücken von etwa $10^{-2} - 1$ Pa können Multipol-Ionenführungen effizient eingesetzt werden. Müssen jedoch diffusere Ionenwolken, die aus Quellregionen mit weit höherem Druck expandieren, transmittiert werden, kommen Multipole schnell an ihre Grenzen. Ursache ist die kleine Eintrittsöffnung, welche für höhere Multipole zwar größer wird, jedoch in direkter Abhängigkeit zu ihrer Austrittsöffnung steht.

Eine Alternative stellen die „Stacked-Ring“ Ionentransferoptiken dar. Dazu zählen z.B. die Ionentrichter und die Ion Conveyor. Der Ion Conveyor [45, 46] besteht, ähnlich dem Ionentrichter, aus einer Reihe von Elektrodenplatten, die hintereinander angeordnet sind, jedoch mit einem konstanten kreisförmigen Innendurchmesser, anstatt eines graduell abnehmenden. Die Platten können parallel als Stapel angeordnet sein oder sogar einer Kreisbahn folgen. Die Methode zur Manipulation der Ionenflugbahn besteht darin, dass eine Spannung in Form von mehreren unterschiedlichen Schwingungsverläufen an ineinander liegende Sätze von

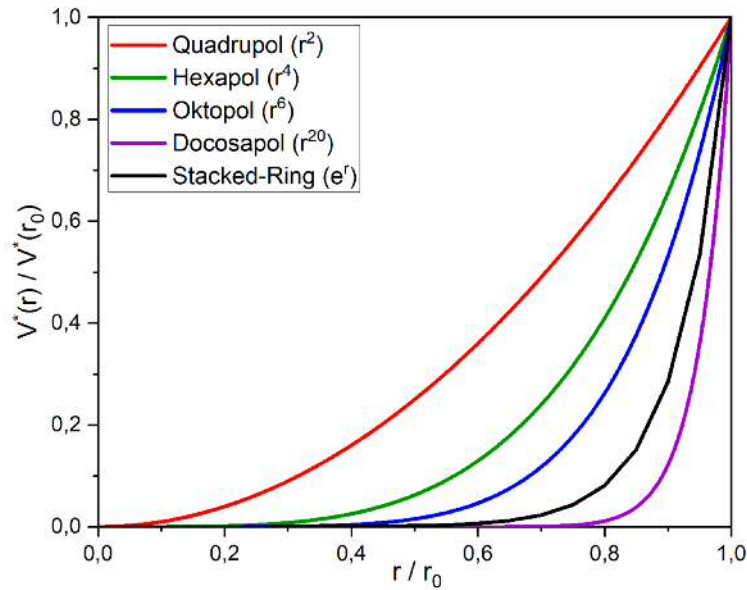


Abbildung 5: Vergleich der effektiven Potentiale von RF-Quadrupol-, RF-Hexapol-, RF-Oktopol- und RF-Docosapol-Feldern, sowie dem Feld einer Stacked-Ring-Ionentransferoptik in Abhängigkeit vom reduzierten Abstand r/r_0 nach Gleichung 27. In Anlehnung an Ref. [44].

Elektroden angelegt wird. Theoretisch gibt es eine unbegrenzte Anzahl n an Wellenformen, mit denen n Sätze von beliebiger Elektrodenzahl beschaltet werden können. Dabei ist jede Wellenform gegenüber den benachbarten Wellenformen um $360^\circ/n$ phasenverschoben [47]. Die Wirkung besteht darin, dass ein fluktuierendes elektrisches Feld erzeugt wird, das als sog. „Wanderwelle“ (engl. *travelling wave*) durch die Elektrodenanordnung wandert [48]. Auf diese Weise können Ionenpakete in einem breiten Druckbereich über mehrere Größenordnungen transportiert werden.

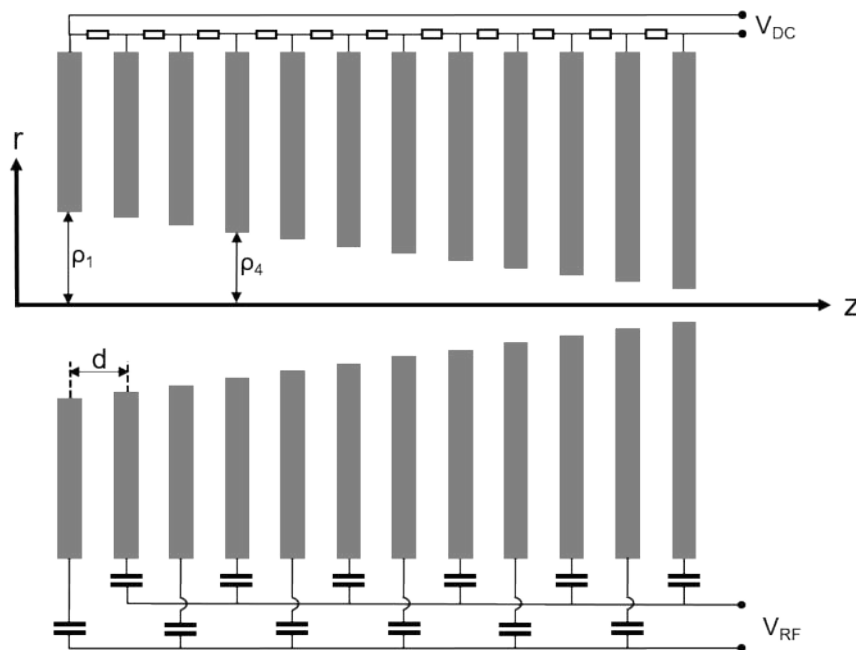


Abbildung 6: Schematischer Aufbau eines Ionentrichters mit Zylindersymmetrie um die zentrale Ionenflugachse z . Mehrere Ringelektroden mit graduell abnehmendem Innendurchmesser ρ_i sind in einem einheitlichen Abstand d zueinander aufgereiht. An benachbarten Elektroden liegt jeweils eine phasenverschobene RF-Spannung an, während gleichzeitig über den gesamten IT ein DC-Potentialgradient anliegt. In Anlehnung an Ref. [42].

4.4.2 Aufbau des Test-Ionentrichters

Der elektrodynamische Ionentrichter (IT) ist aufgrund seiner speziellen Bauart am besten dafür geeignet, den größten Teil der Ionenwolke einzufangen, radial zu fokussieren und effizient durch eine kleine Öffnung zu transmittieren. Die Entwicklung des Ionentrichters geht zurück auf die Pionierarbeiten von D. Gerlich [43] und wurde insbesondere in der Arbeitsgruppe von R. D. Smith vorangetrieben [49]. Der IT setzt sich wie in Abbildung 6 schematisch dargestellt aus einer Reihe von eng benachbarten Ringelektroden mit äquidistanten Abständen d zusammen, an denen eine jeweils um 180° phasenverschobene radiofrequente Wechselspannung V_{RF} anliegt und deren Innendurchmesser ρ graduell abnimmt. Das effektive Potential V^* ist analog zu Gleichung 24 gemäß der nachfolgenden Formel proportional zur quadrierten Amplitude E_{IT} des lokalen RF-Feldes im IT und umgekehrt proportional zum

Masse-zu-Ladung-Verhältnis m/z_i ; mit der Elementarladung e und $\Omega = 2\pi\nu$ als Radiofrequenz ν in Winkeleinheiten.

$$V^*(r, z) = \frac{z_i e |E_{IT}(r, z)|^2}{4 m \Omega^2} . \quad (28)$$

Ist der Innenradius ρ größer als der Abstand d zwischen zwei benachbarten Elektroden, geht das elektrische Feld zwischen den Elektroden gegen 0. So entsteht um die zentrale Achse z der Ionenführung herum eine nahezu feldfreie Region, wobei der Gradient des Potentials nach außen hin nahe der Elektroden stark zunimmt. Beide Aspekte – die RF-Spannung und der abnehmende Innendurchmesser – bewirken eine Fokussierung der in den Ionentrichter eintretenden Ionenwolke in radialer Richtung hin zur zentralen Achse. Die räumliche Verteilung des effektiven Potentials V^* kann durch Gleichung 29 beschrieben werden [41, 43].

$$V^*(r, z) = V_{Falle} \left[I_1^2 \left(\frac{r}{\delta} \right) \cos^2 \left(\frac{z}{\delta} \right) + I_0^2 \left(\frac{r}{\delta} \right) \sin^2 \left(\frac{z}{\delta} \right) \right] . \quad (29)$$

V_{Falle} bezeichnet die effektive Potentialmuldentiefe, für die gilt:

$$V_{Falle} = \frac{V_{max}}{I_0^2(\rho/\delta)} . \quad (30)$$

I_n bezeichnet die modifizierten Besselfunktionen n -ter Ordnung und $\delta = d/\pi$ das Verhältnis des Interelektrodenabstands zur Kreiszahl π . Das Maximum V_{Max} des effektiven Potentials liegt im IT an den Ortskoordinaten $r = \rho$ und $z = d$ ($i + 1/2$) vor:

$$V_{max} = \frac{z_i e V_{RF}^2}{4 m \Omega^2 \delta^2} . \quad (31)$$

Während die Ionenwolke durch das Hochfrequenzfeld radial fokussiert wird, erzeugt das Anlegen einer Gleichspannung entlang des IT (siehe Abb. 6) einen Potentialgradienten, der die Ionen in Richtung der Ausgangsöffnung treibt.

Eine Fotografie des zunächst zu Testzwecken konstruierten Ionentrichters ist in Abbildung 7 zu sehen. Er besteht aus 24 Messingelektroden mit einer Stärke von 0,5 mm und einem Außendurchmesser von 100 mm. Die Ringelektroden sind durch Distanzhalter aus PEEK mit einem einheitlichen Abstand von 5 mm auf drei Gewindestangen aufgereiht. Der Innendurchmesser nimmt graduell von 37 mm auf 5 mm ab. Den Abschluss bildet eine 3 mm starke Edelstahlringeletrode mit 140 mm Außendurchmesser und 3 mm Innendurchmesser, an der eine separate Gleichspannung anliegt. Sie dient auch zur isolierten Aufhängung des Ionentrichters am Ausgang der Quellkammer und wird mit dem bestehenden, bereits für

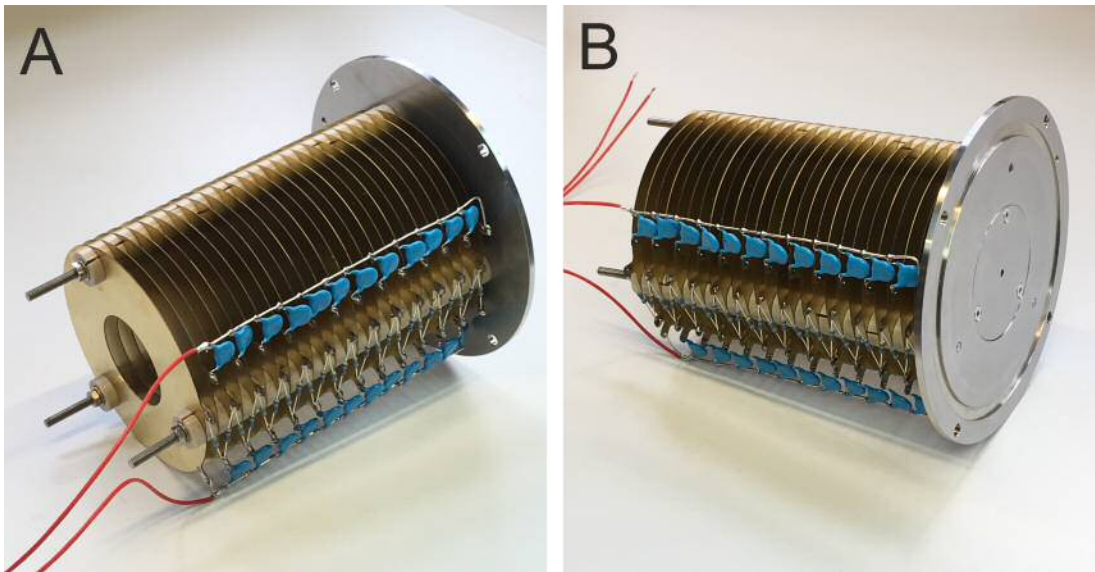


Abbildung 7: Fotografie des Test-Ionentrichters aus zwei Perspektiven **A** und **B**. Zu sehen sind die zwei blauen Kondensatorreihen, welche zur Aufrechterhaltung des RF-Feldes jeweils alle geraden oder ungeraden Ringelektrodenplatten verbinden, sowie die dazwischenliegende Widerstandskette zur Gewährleistung des DC-Gradienten über den gesamten IT.

den Skimmer genutzten elektrischen Anschluss versehen. Benachbarte Elektroden sind über Widerstände miteinander verbunden, sodass ein DC-Gradient über die Länge des Ionentrichters entsteht. Parallel dazu sind jeweils alle geraden und alle ungeraden Elektroden durch Kondensatoren verbunden, wodurch die alternierende, um 180° phasenverschobene Wechselspannung aufrechterhalten wird. Zur Einkopplung der elektrischen Felder dient ein Anschluss an der ersten und an der letzten Messingelektrode. Eine von K. Stree im Arbeitskreis gebaute Spannungsversorgung stellt die Eingangsspannung $U_{In}^* = U_{In} + U_{RF}$ und die Ausgangsspannung $U_{Out}^* = U_{Out} + U_{RF}$ bereit; jeweils zusammengesetzt aus einer Gleichspannung U_{In} bzw. U_{Out} und einer Wechselspannung U_{RF} . Die Steuerung der drei Spannungsparameter erfolgt über ein LabView-Programm. Für U_{In} und U_{Out} lassen sich Werte zwischen 0 V und 600 V vorgeben, für U_{RF} Werte zwischen 0 V und 1000 V_{pp}. Jeder Parameter wird in einen Spannungswert zwischen 0 V und 10 V umgerechnet und nach Umwandlung in ein analoges Signal durch ein USB-Modul (USB-3103, Fa. Measurement Computing) an die Spannungsversorgung weitergegeben. Der resonant arbeitende Schwingkreis generiert die erwähnten Gleichspannungen und die mit 500 kHz oszillierende sinusförmige Wechselspannung an den Ringelektroden.

4.4.3 Charakterisierung des Test-Ionentrichters

Durch die Implementierung des Ionentrichters sollte eine Transmissionserhöhung der aus der Clusterquelle austretenden Ionen in den nächsten Anlagenabschnitt erreicht werden. Um die Realisierbarkeit eines solchen Ionentrichters in Kombination mit der vorhandenen Magnetronsputterquelle zu untersuchen und dessen Leistungsfähigkeit zu charakterisieren, wurden anionische Ruthenium-Cluster erzeugt und durch den IT in das lineare Flugzeitmassenspektrometer gelenkt. Alle hier gezeigten Messungen erfolgten bei einer Quellentemperatur von etwa 90 K, einer Sputterleistung von 15 W, einer Flussrate des Heliums bzw. Argons von 380 sccm bzw. 33 sccm und einer Detektorspannung von -1,9 kV. Es wurden jeweils 6000 Einzelspektren aufsummiert. Die in den Massenspektren abgebildete Transmission der Cluster setzt sich aus den Transmissionseigenschaften des Flugzeitmassenspektrometers, der Ionentransferoptiken und dem Übergangsbereich zwischen Quelle und Bender (entweder Skimmer oder IT) zusammen. Parallel dazu wurden Simulationen mit SIMION zum optimalen Betrieb des Ionentrichters durchgeführt.

Die große Zahl an einstellbaren Parametern birgt eine Herausforderung beim Optimieren der Transmission. Zusätzlich zu den in Kapitel 4.3 aufgelisteten Parametern der Clusterquelle und den Spannungen des TOF-Massenspektrometers, sowie der Linsen, kommen durch den Ionentrichter drei weitere Parameter hinzu: Die DC-Spannung U_{In} an der ersten Elektrode, die DC-Spannung U_{Out} an der letzten Elektrode und die Radiofrequenzspannung U_{RF} . Da die Parameter voneinander abhängig sind und die Wahl des untersuchten Elements ebenfalls Einfluss nimmt, erfordert die Optimierung der Einstellungen eine individuelle Feinabstimmung.

Optimierung der Transmission

Um einen ersten Anhaltspunkt für die notwendigen Spannungen am Ionentrichter zu erhalten, wurden Simulationen unter den im Experiment üblichen Randbedingungen (Temperatur, Druck, kinetische Energie der Ionen) durchgeführt.

Abbildung 8 zeigt ein Feld mit sechs Konturdiagrammen, in denen die Ionentransmission in Abhängigkeit von der Eingangsspannung U_{In} (Abszisse) und der Ausgangsspannung U_{Out} (Ordinate) am Trichter aufgetragen ist. Die Transmission ist definiert als der Anteil an Ionen, der den IT durch die Austrittsöffnung verlässt, bezogen auf die Gesamtzahl simulierter Ionentrajektorien. Für jedes Konturdiagramm wurden Simulationen zu allen Kombinationen von U_{In} und U_{Out} zwischen 0 V und -29 V in 1 V-Schritten durchgeführt. Das entspricht 900

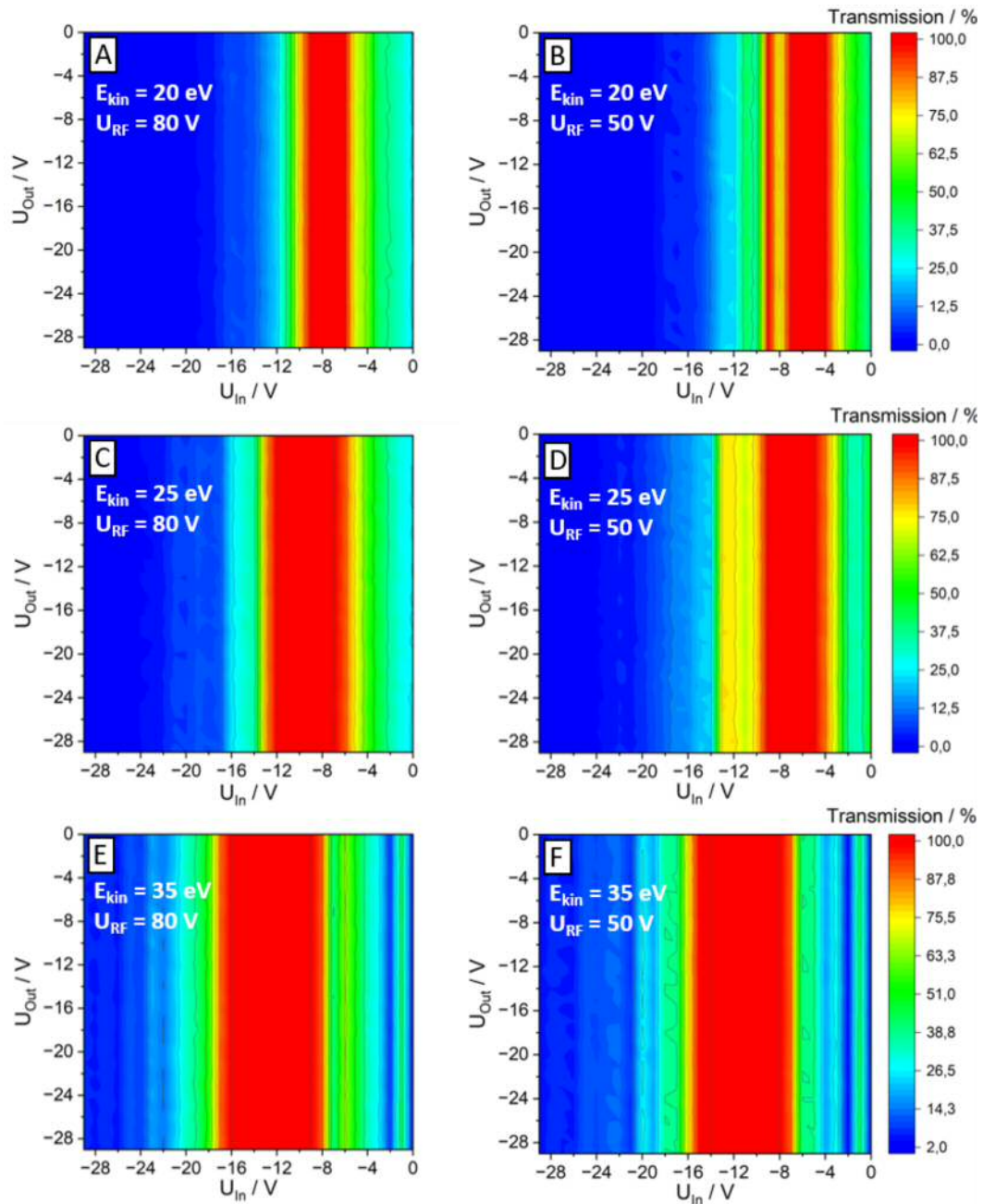


Abbildung 8: Simulation der Iontenmission in Abhängigkeit von der Eingangsspannung U_{In} und der Ausgangsspannung U_{Out} . In der oberen Reihe beträgt die kinetische Energie der Ionen 20 eV, in der mittleren Reihe 25 eV und in der unteren Reihe 35 eV. Für die linke Seite wurde die RF-Amplitude auf 80 V festgesetzt und für die rechte Seite auf 50 V. Alle anderen Parameter blieben konstant.

Einzelsimulationen, in denen jeweils 5000 Trajektorien berechnet wurden. Die Berücksichtigung von Stößen mit dem Hintergrundgas Helium bei einem Druck von 10 Pa erfolgte im Rahmen eines Hartkugel-Kollisionsmodells („HS1-collision-model“, siehe Kapitel 3), wohingegen die Coulombabstoßung zwischen den Ionen vernachlässigt wurde. Die Simulationen in der oberen, mittleren und unteren Reihe unterscheiden sich hinsichtlich der kinetischen Energie der Ionen, welche in den Diagrammen oben 20 eV beträgt, in der Mitte 25 eV und in den Diagrammen unten 35 eV. Zwischen linker und rechter Seite besteht ein Unterschied in der RF-Spannung: links 80 V und rechts 50 V. Alle anderen Parameter wurden konstant gehalten. Für Ionen mit einer größeren kinetischen Energie muss die Eingangsspannung erhöht werden, um eine gute Transmission aufrechtzuerhalten. Dabei lassen die Simulationen nur ein schmales Fenster an geeigneten Eingangsspannungen erwarten. Dieses Verhalten zeigt sich auch im Experiment, wobei hier die Transmission noch sensitiver von den Spannungsänderungen abhängt. Die angelegte Spannung am Ausgang des Ionentrichters U_{Out} scheint in den Simulationen keine große Rolle zu spielen. Im Experiment hingegen erweist sich auch dieser Parameter als empfindlich.

Analog dazu stellen die Konturdiagramme in Abbildung 9 die Ionentransmission in Abhängigkeit von der Eingangsspannung U_{In} und der RF-Amplitude U_{RF} am Trichter dar. Die kinetische Energie der Ionen nimmt von links nach rechts ab. Sie beträgt in Diagramm A 35 eV, in Diagramm B 30 eV und in Diagramm C 25 eV, jeweils bei einer konstanten Ausgangsspannung von $U_{Out} = -20$ V. Auch hier gilt wie zu erwarten: je größer die kinetische Energie, desto höher die optimale Eingangsspannung. Gleichzeitig zeigt Abbildung 9, dass der geeignete RF-Spannungsbereich für eine hohe Transmission größer wird und sich zu höheren Spannungen verschiebt.

Abbildung 10 A zeigt einen typischen Potentialverlauf, der veranschaulicht, wie Cluster-Anionen nach ihrer Erzeugung für eine optimale Transmission im Experiment beeinflusst werden. Die Absolutwerte der Potentiale können je nach Messung variieren. Es hat sich jedoch als vorteilhaft erwiesen, die Anionen vor dem Eintritt in den Trichter abzubremsen und sie anschließend über dessen gesamte Länge leicht zu beschleunigen. Das heißt, die kinetische Energie der Ionen muss zunächst reduziert werden, damit eine hinreichende Fokussierung durch das effektive Potential des Ionentrichters gewährleistet ist. Sollte das Bremsfeld allerdings zu hoch sein, verlieren die Cluster bereits so viel kinetische Energie, dass sie aufgrund des hohen Druckes durch die vielen Stöße mit dem Driftgas nicht mehr transmittiert werden

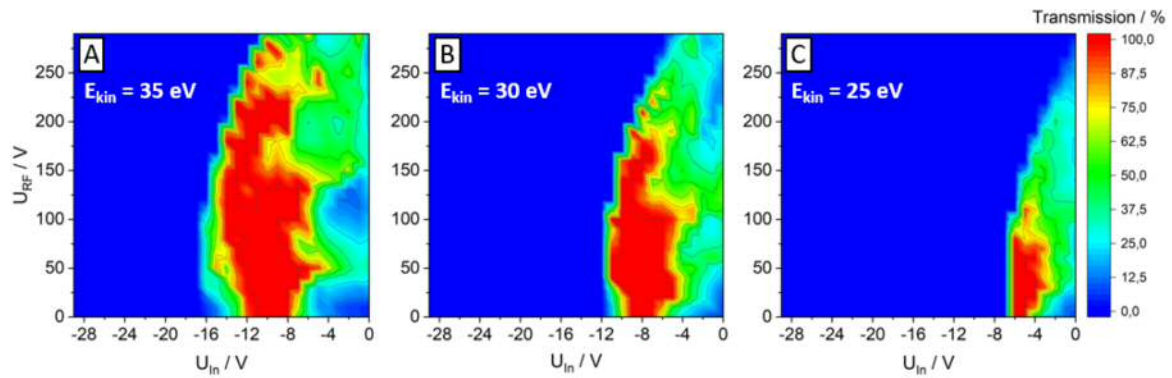


Abbildung 9: Simulation der Iontenmission in Abhängigkeit von der Eingangsspannung U_{In} und der RF-Amplitude U_{RF} . In den Diagrammen nimmt die kinetische Energie der simulierten Ionen von links nach rechts ab.

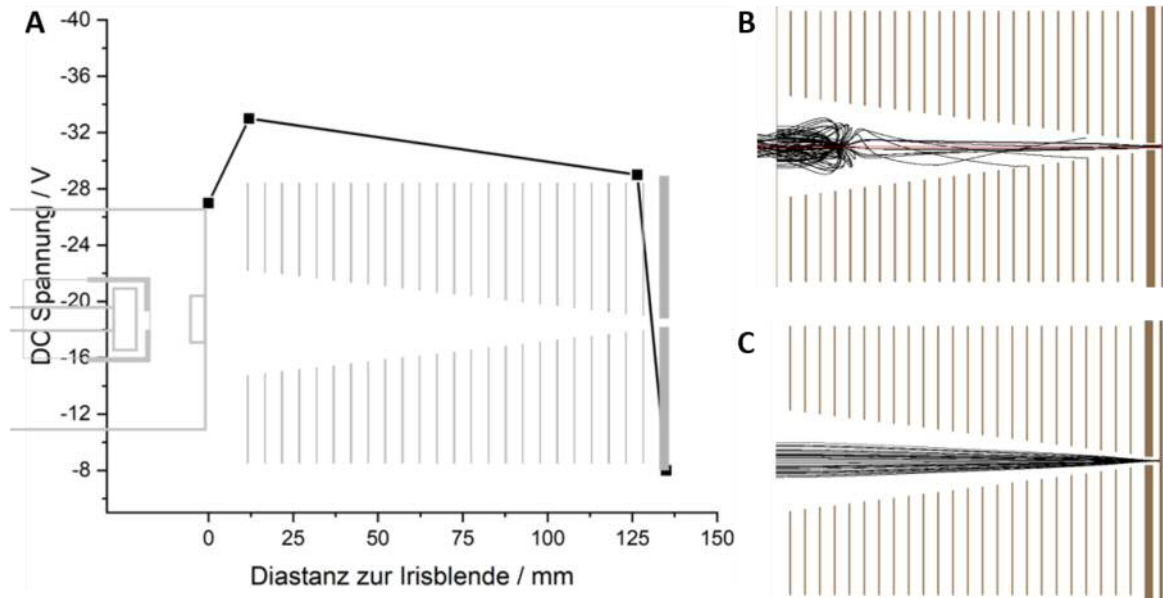


Abbildung 10: **A:** Ein für das Experiment an Cluster-Anionen typischer Potentialverlauf zwischen MCQ und Ausgang des IT. **B:** Eine Simulation der Trajektorien von 50 Ionen der Masse 2020 u mit einer kinetischen Energie von 35 eV gegen einen Druck von 10 Pa bei Verwendung einer zu hohen Eingangsspannung ($U_{In} = -40$ V; $U_{Out} = -20$ V; $U_{RF} = 50$ V). **C:** Eine Simulation der Trajektorien von 50 Ionen der Masse 2020 u mit einer kinetischen Energie von 35 eV gegen einen Druck von 10 Pa bei optimaler Transmission ($U_{In} = -10$ V; $U_{Out} = -15$ V; $U_{RF} = 100$ V).

können. Eine entsprechende Simulation ist in Abbildung 10 B zu sehen. Die Trajektorien von 50 Ionen der Masse 2020 u mit einer kinetischen Energie von 35 eV wurden unter Einstellung folgender Parameter simuliert: $U_{Agg} = -27$ V; $U_{In} = -40$ V; $U_{Out} = -20$ V; $U_{RF} = 50$ V; Druck = 10 Pa. Demgegenüber zeigt Abbildung 10 C die Simulation bei optimaler Transmission unter denselben Randbedingungen, jedoch mit optimierten Parametern: $U_{Agg} = -27$ V; $U_{In} = -10$ V; $U_{Out} = -15$ V; $U_{RF} = 50$ V; Druck = 10 Pa. Das Potential an der Endplattenblende hat dabei nur einen geringen Einfluss auf die Ionen und weist in der Regel einen kleinen negativen Wert auf.

Abbildung 11 zeigt das vor dem Einbau des Ionentrichters aufgenommene Referenzspektrum von Rutheniumclusteranionen (Ru_n^-) in direktem Vergleich zu einem Spektrum unter Einsatz des Ionentrichters. Beide Spektren wurden unter denselben Bedingungen gemessen (siehe die Bildunterschrift zu Abb. 11), mit dem Unterschied, dass zur Optimierung der Intensität des Clustersignals im zweiten Fall zusätzlich die Parameter des Ionentrichters herangezogen wurden. Im vorderen Massenbereich kleiner Cluster bis etwa (Ru_{16}^-) führt der IT zu einer Intensitätserhöhung um den Faktor 3 bis 6! Im mittleren Massenbereich gibt es einen Einbruch der Intensität, wobei diese immer noch über dem Maximum der Referenz liegt. Für größere Cluster steigt die Intensität nochmals leicht an. Je nach Wahl der Spannungen am IT lässt sich die Intensitätsverteilung auch verschieben, sodass hauptsächlich größere Cluster transmittiert werden, kleine Cluster hingegen nicht mehr. Vor dem Einbau des Ionentrichters

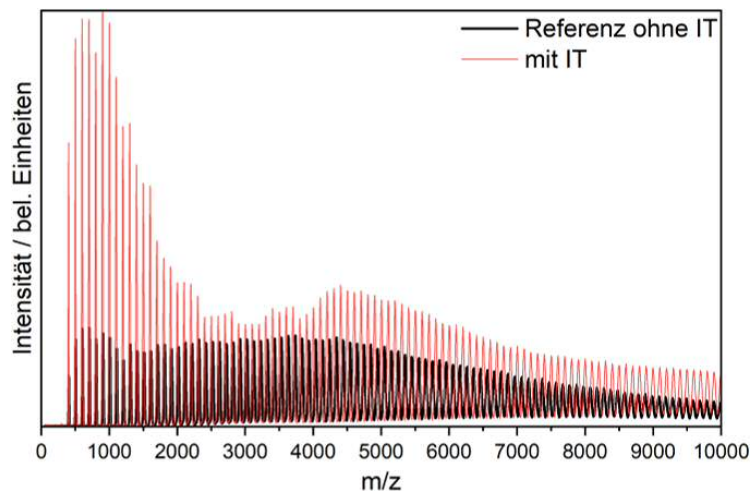


Abbildung 11: Ein Vergleich zwischen dem Referenzspektrum von Ru-Clusteranionen mit Skimmer (schwarz) und dem Spektrum aus der unter gleichen Bedingungen wiederholten Messung mit dem IT (rot). T_{MCQ} : 100 K; Sputterleistung: 15 W; He-Fluss: 380 sccm; Ar-Fluss: 33 sccm; p_{MCQ} : 34 ± 1 Pa.

war der Druck im Aggregationsrohr, festgelegt durch den Lochdurchmesser der Irisblende, ein entscheidender Parameter zur Steuerung der Größenverteilung der entstehenden Cluster über den gesamten Massenbereich. Dadurch konnte das Maximum der Intensitätsverteilung im Massenspektrum auf die gewünschte Größe verlagert werden. Unter Verwendung des IT ist das nur noch eingeschränkt möglich. Bereits kleine Änderungen können zu einem Intensitätsabfall einzelner Massenbereiche oder des gesamten Spektrums führen. Das macht diesem Parameter zu einem empfindlichen Instrument, welches sehr vorsichtig in Kombination mit anderen Parametern eingestellt werden muss. Je nach Betriebsbedingungen der MCQ wird eine (meist sehr breite) Größenverteilung der Cluster erzeugt, welche anschließend den Trichter durchlaufen muss. Bisher hat sich diese Verteilung vollständig in den Massenspektren widerspiegelt. Mit dem IT hingegen ergibt sich ein m/z -abhängiges Transmissionsfenster. Demnach erweist sich die Ionentransferoptik als verantwortlich für die Diskriminierung bestimmter Massenbereiche. Darauf wird im nächsten Abschnitt näher eingegangen.

Insbesondere die Beugungsexperimente von kleinen Clustern unter 20 Atomen benötigen einen kontinuierlichen Messbetrieb über mehrere Tage. Das erfordert eine stabile Intensität des Clusterstromes aus der Quelle. In früheren TOF-Messungen fiel immer wieder auf, dass die Temperierung der MCQ einen Einfluss auf die Intensität hat. Die Regelung der Quelltemperatur erfolgt mit einem PID-Regler (Fa. Omega) über ein Thermoelement Typ K, welches am Aggregationsrohr angebracht ist. Erweist sich die MCQ nach der ist/soll-Temperaturdifferenz als zu warm, wird der in einer großen Kanne vorgelegte Flüssigstickstoff durch Druckaufbau mittels N_2 -Gas in den Kühlmantel des Aggregationsrohres eingeleitet. Durch die Trägheit dieses Prozesses bewegt sich die Temperatur periodisch mit etwa ± 15 K um den eingestellten Soll-Wert. Das führt dazu, dass der Clusterionenstrom parallel dazu ebenfalls schwankt. Der Effekt auf die Beugungsmessungen war bisher vernachlässigbar. Um herauszufinden, ob der Ionentrichter (z.B. durch die Temperatureffekte bedingt) einen signifikanten Einfluss auf mehrtägige Messungen hat, erfolgten zwei Messserien über einen Zeitraum von knapp 7,5 h bzw. 8 h. Dazu wurde die Clusterquelle in regelmäßigen Zeitabständen von 5 min eingeschaltet und ein Massenspektrum aufgenommen. In Abbildung 12 ist in der Mitte jeweils für beide Messreihen A und B die Gesamtintensität der Einzelspektren gegen die Zeit aufgetragen. Ausgehend von den optimierten ersten Spektren (links) schwankt die Gesamtintensität im Verlauf beider Serien, zeigt jedoch auch einen allgemeinen Trend, wie durch die rote Linie der linearen Regression ersichtlich wird. Während die Intensität im Verlauf der Messreihe A um etwa 50 % abnimmt, steigt sie in Messreihe B sogar leicht

an. Dabei blieben die anfangs eingestellten Parameter während der Langzeitmessungen konstant. Die Temperaturänderungen lassen sich wie gewohnt über die gesamte Messdauer näherungsweise mit einer sinusförmigen Kurve von ± 15 K um den eingestellten Soll-Wert beschreiben. Der größte Intensitätsverlust betrifft den Massenbereich unterhalb 3000 u, der sich im allgemeinen Betrieb des Ionentrichters als besonders empfindlich hinsichtlich der Wahl bestimmter Parameter erwiesen hat. Positiv anzumerken ist zudem, dass die Einzelspektren der Messreihe A auch nach 7,5 Stunden ohne Nachkorrektur eine hinreichende Intensität über den gesamten Massenbereich aufweisen. Sollten Beugungsmessungen kontinuierlich über mehrere Tage laufen, besteht zusätzlich die Möglichkeit, regelmäßig die verschiedenen Parameter nachzuoptimieren. Weitere Testmessungen dieser Art resultierten allesamt in einer Trendlinie zwischen den Fällen A und B.

Als Fazit lässt sich festhalten, dass der Betrieb des Ionentrichters nicht negativ durch die Temperierung der Quelle beeinflusst wird. Auch bei mehrtägigen Messungen ist wie gewohnt ein ausreichend stabiler Betrieb möglich.

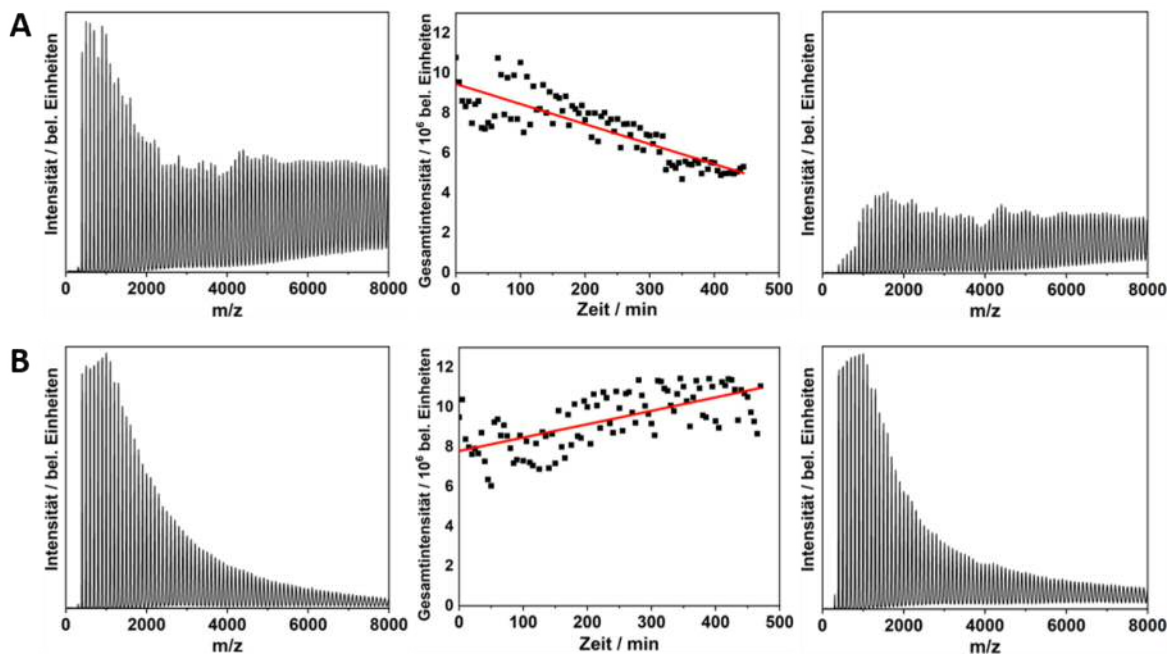


Abbildung 12: Zwei Messserien **A** und **B** zur Überprüfung der Langzeitstabilität. Alle 5 min wurde die MCQ eingeschaltet und ein Massenspektrum aufgenommen, ohne die Intensität nachzuoptimieren. Links: das erste Massenspektrum der jeweiligen Serie. Rechts: das letzte Massenspektrum der jeweiligen Serie. Mitte: Gesamtintensität aller Einzelspektren als Funktion der Zeit.

Der Einfluss des Ionentrichters auf die Temperatur der Clusterionen

In früheren TIED-Experimenten konnte gezeigt werden, dass sich die Struktur von Metallclustern durch Adsorption von Molekülen wie Wasserstoff ändert [21, 50]. Als Beispiel sei der Ru_{14}^- Cluster mit seiner hexagonal-doppelschichtigen Struktur erwähnt, ausführlich untersucht von Hehn et al. [51]. Die in Abbildung 13 A zusammengestellten TOF-Massenspektren von Ru-Clustern wurden unter Zufuhr von 3 Vol.-% Deuterium im hinteren Teil des Aggregationsrohres bei unterschiedlichen Quellentemperaturen aufgenommen. Zur Steuerung der Deuteriumbelegung hat sich die Temperatur als empfindliches Instrument herausgestellt, wobei der Adsorptionsgrad mit abnehmender Temperatur von b) bis f) steigt. Das obere Spektrum a) zeigt die reinen Ru-Clusteranionen ohne Zugabe von Deuterium und dient als Referenz. Zur Bestimmung der mittleren Zahl an adsorbierten Deuterium-Atomen wurden die Clusterpeaks mit einer Gram-Charlier Peak-Funktion angefitet (diese berücksichtigt asymmetrische Abweichungen von der Normalverteilung im TOF-Profil) und die Verschiebung des Erwartungswerts zum reinen Ru_{14}^- Signal berechnet. Die Breite der Adsorbatverteilung ergibt sich durch Subtraktion der Halbwertsbreiten (FWHM) der reinen und belegten Cluster. Mit zunehmender Deuteriumbelegung $\text{Ru}_{14}\text{D}_x^-$ (von oben nach unten) erfährt dieser Cluster eine Strukturumwandlung. Während der Ru-Kern von $\text{Ru}_{14}\text{D}_{14}^-$ zunächst noch seine hexagonal-doppelschichtige Struktur beibehält, ändert sich diese bei weiterer Adsorption zum ikosaedrischen Motiv für $\text{Ru}_{14}\text{D}_{38}^-$. Allerdings ist im Temperaturbereich zwischen 260 K und 180 K keine kontinuierliche Zunahme der D-Bedeckung zu erkennen, sondern zwei klar trennbare Belegungen [21]. Das deutet auf ein thermodynamisch bedingtes strukturelles Phasengleichgewicht mit einer Instabilitätsregion der Wasserstoffbedeckung hin, in der sich die Clusterhydride in die beiden Kernisomere mit unterschiedlicher Wasserstoffbedeckung aufspalten [51]. Sollte der IT einen signifikanten Einfluss auf die Temperatur der Metallcluster haben, müsste sich dies auf die Intensitätsverhältnisse der beiden konkurrierenden D-Belegungen auswirken.

Korrespondierend zu den Messungen von D. Bumüller wurde das beschriebene Phasengleichgewicht durch die Aufnahme einer Reihe von Massenspektren unter Verwendung des Ionentrichters bei sonst möglichst gleichen Bedingungen aufgenommen. Zur Erzeugung der Clusterhydride wurde ebenfalls 3 Vol.-% Deuterium im hinteren Teil der Quelle eingeleitet und auf eine adäquate Temperatureinstellung geachtet. Die Darstellung eines Ausschnitts der Spektren ist für den direkten Vergleich in Abbildung 13 B zu sehen. Bei hohen und tiefen Temperaturen liegt eine gute Übereinstimmung vor. Jedoch unterscheiden sich die Intensitätsverhältnisse der beiden Kernisomere unterhalb von 255 K deutlich, wie aus den

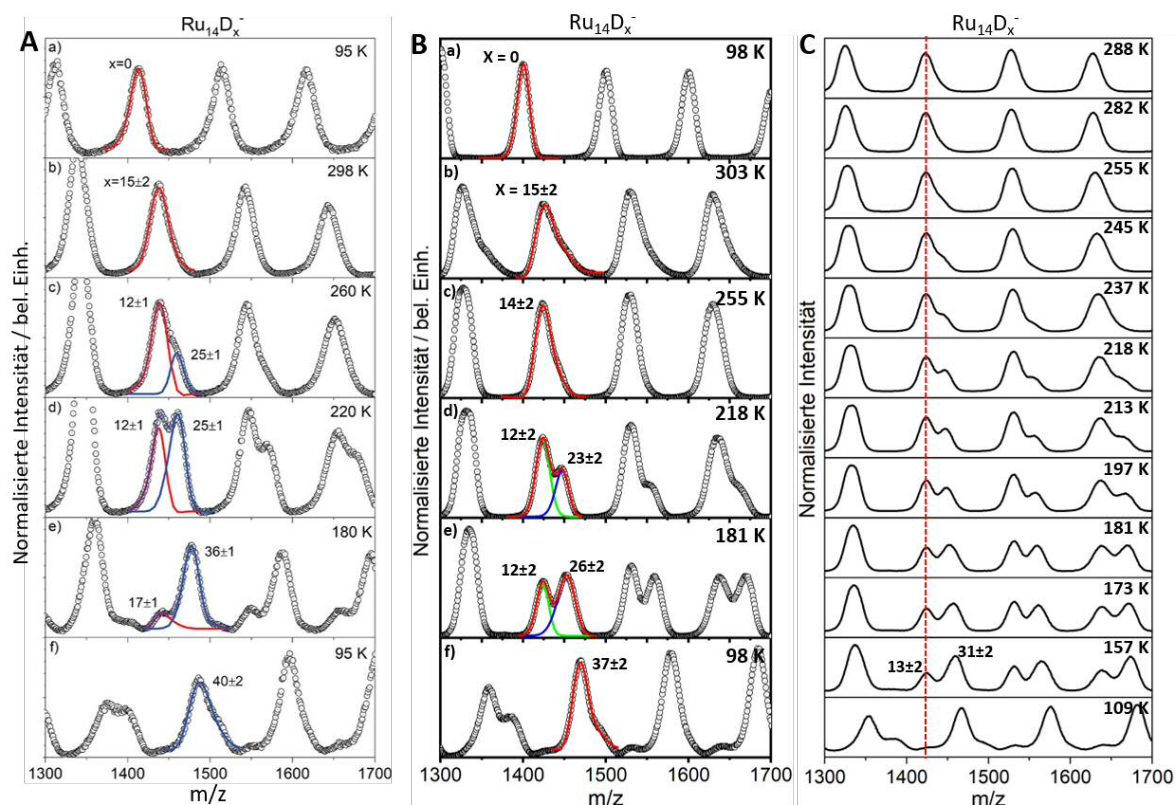


Abbildung 13: **A:** Ohne den IT gemessene Flugzeitmassenspektren von reinem Ru_{14}^- (Diagramm a) oben) und $\text{Ru}_{14}\text{D}_x^-$ (Diagramme b) bis f)) zeigen abhängig von der jeweiligen Quelltemperatur ein adsorbatinduziertes Phasengleichgewicht zweier Strukturisomere [51]. **B:** Für den direkten Vergleich zu den Diagrammen im Bildteil A aufgenommene Massenspektren unter Einsatz des IT bei ansonsten gleichen Bedingungen. **C:** Dieselbe Messreihe wie in Bildteil B unter Hinzunahme weiterer Massenspektren mit kleineren Temperaturänderungen. Die rot gestrichelte Linie markiert den Peak eines Strukturisomers, um die Verschiebung des Phasengleichgewichts besser zu verfolgen.

jeweiligen Diagrammen d) und e) hervorgeht. Unter Verwendung des Ionentrichters liegt bei 180 K noch eine Belegungssituation vor, wie sie ohne Trichter bei 220 K besteht. Ein detaillierteres Bild der Verschiebung des Phasengleichgewichts ergibt sich aus Abbildung 13 C. Es handelt sich um dieselbe Messreihe wie in Bildteil B, unter Hinzunahme weiterer Massenspektren mit kleineren Temperaturänderungen. Zur besseren Übersicht markiert eine rot gestrichelte Linie den Peak des hexagonal-doppelschichtigen Ru-Kerns. Dieser nimmt mit zunehmender Deuteriumbelegung von oben nach unten auf Kosten des ikosaedrischen Kernisomers immer weiter ab. Die Strukturumwandlung erfolgt wesentlich zwischen 255 K und 210 K. Noch bei einer Temperatur von 157 K liegt ein erheblicher Anteil der $\text{Ru}_{14}\text{D}_x^-$ Cluster aufgrund einer gehemmten Wasserstoffanlagerung als hexagonales Motiv vor.

Es ist davon auszugehen, dass nach dem Verlassen der Quelle die Struktur der Cluster eingefroren wird und auch während der Beugungsmessung in der gekühlten Falle erhalten bleibt. Denn eine separate strukturelle Untersuchung der beiden Kernisomere mittels Elektronenbeugung hat ergeben, dass ihre modifizierten molekularen Beugungsfunktionen klar voneinander unterschieden werden können und von den beiden unterschiedlichen Gleichgewichtsstrukturen stammen [51]. Das heißt, die Temperatur der MCQ entspricht durch das vorliegende thermodynamische Gleichgewicht der Temperatur der Metallcluster und somit auch der Gleichgewichtstemperatur in der Paulfalle. Wird allerdings der IT im Anschluss an die Quellkammer installiert, führt das zu einer im Massenspektrum beobachtbaren Verschiebung des chemischen und thermodynamischen Gleichgewichts um etwa 40 K. Folglich muss davon ausgegangen werden, dass die Temperatur des Clusterensembles durch den Ionentrichter beeinflusst wird.

Eine mögliche Ursache ist der in der Literatur diskutierte Einfluss des RF-Feldes [43, 52–54]. Ionentransferoptiken oder Ionenfallen, die mit einer radiofrequenten Wechselspannung beschaltet sind, erzeugen ein räumlich inhomogenes, hochfrequentes elektromagnetisches Feld, das Ionen auch bei hohen Gasflüssen zuverlässig in ihrer Flugbahn manipulieren kann. Ein solches Wechselfeld führt zu erhöhter Ionenbewegung im (neutralen) Hintergrundgas und somit zu einer großen Anzahl an Stößen [52]. Dies führt möglicherweise zu einer stoßinduzierten internen Aktivierung der Ionen, welche die thermischen Temperaturen übersteigt, die nach der Maxwell-Boltzmann-Verteilung zu erwarten wären [54]. Man spricht auch von einer „effektiven Erwärmung“ oder dem sog. „RF-Heating“, bei dem kinetische Energie aus der Mikrobewegung im Hochfrequenzfeld in die sekulare Makrobewegung eingekoppelt wird [43].

Somit kann in weiteren Untersuchungen von Phasengleichgewichten nicht ausgeschlossen werden, dass sich in der Paulfalle aufgrund veränderter Gleichgewichtsbedingungen ein anderes Isomerverhältnis einstellt. Um diesen Effekt genauer zu analysieren, könnte die Messreihe unter Verwendung eines gekühlten Ionentrichters wiederholt werden. In einem solchen Aufbau dürfte der Einfluss des RF-Heating voraussichtlich vernachlässigbar gering sein. Darüber hinaus zeigen Studien mit linearen Quadrupolionenfallen, dass die RF-Heizraten durch ein Potenzgesetz mit der RF-Amplitude beschrieben werden können, wobei der Exponent den Wert 4 annimmt [53].

Der Einfluss der Geometrie des Ionentrichters

Neben dem Betrag der an den Elektrodenplatten anliegenden Spannungen, der Temperatur und dem Druck im Aggregationsrohr sowie der Frequenz des RF-Feldes, ist die Geometrie des Ionentrichters ein entscheidender Faktor. Das heißt, Parameter wie die Maße der Elektrodenplatten, deren Abstände und Anzahl spielen eine wichtige Rolle für den optimalen Betrieb. In den Simulationen des Ionentrichters war zu beobachten, wie Ionen z.T. ähnlich wie in einer Ionenfalle auf stabil oszillierenden Bahnen eingefangen werden (Abbildung 14). Vergleichbare Beobachtungen diskutieren auch Kelly et al. [41]. Ursache für dieses Verhalten sind effektive Potentialmulden, die sich entlang der z -Achse des Ionentrichters zwischen den Elektroden ausbilden. Die stärksten Potentialmulden treten dabei typischerweise am Ausgang des Ionentrichters auf. Diese Mulden wirken wie eine Falle, die sich abhängig vom m/z -Wert nach und nach bis zum Raum-Ladungs-Limit mit Ionen füllt. Wie bereits in Kapitel 4.4.2 beschrieben, ist das effektive Potentialfeld im Inneren des Trichters vom Verhältnis des Innenradius ρ der Ringelektroden zum Abstand d zwischen den Elektroden abhängig. Es ist zudem umgekehrt proportional zu m/z , sodass Ionen mit niedrigem m/z -Wert einem stärkeren effektiven Potential ausgesetzt sind, was zu einer stärkeren axialen Fokussierung führt. Das gilt allerdings nur für hinreichend hohe m/z -Werte, damit die zugrundeliegende adiabatische Näherung ihre Gültigkeit beibehält. Für Ionen mit einem zu kleinem m/z -Verhältnis unterhalb eines Schwellenwerts („*low m/z instability*“) wird die Amplitude der Oszillationsbewegung zu groß, sodass sie nicht mehr durch die Ausgangsöffnung des IT fokussiert werden können. Gleichzeitig verhindert die größere Amplitude der Oszillationsbewegung, dass diese Ionen durch die axialen Fallen eingefangen werden. Somit liegen zwei gegenläufige m/z -abhängige Effekte vor: leichtere Ionen, die eine höhere Geschwindigkeit erreichen, werden zwar nicht mehr von den Potentialmulden eingefangen, können aber auch nicht optimal transmittiert werden.

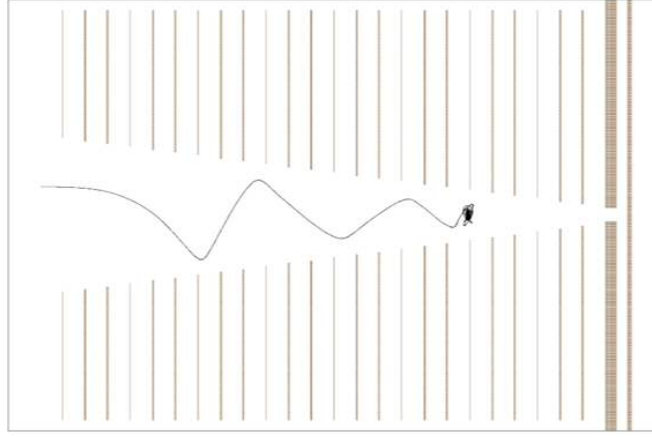


Abbildung 14: Simulation der Trajektorie eines einfach negativ geladenen Ions, das im IT aufgrund eines zu hohen effektiven Fallenpotentials V_{Falle} in einer Potentialmulde eingefangen wird.

Für das effektive Fallenpotential V_{Falle} konnte eine nützliche Beziehung formuliert werden, um ein optimales Verhältnis zwischen dem Innenradius ρ_f der letzten RF-Elektrode und dem Abstand d zwischen den Elektroden zu finden: [41]

$$\frac{V_{Falle}}{V_{max}} = 2\pi \frac{\rho_f}{\delta} \exp\left(-\frac{2\rho_f}{\delta}\right), \quad (32)$$

mit $\delta = d/\pi$ und V_{max} : maximales effektives Potential.

Unter Berücksichtigung der Bedingung $V_{Falle}/V_{max} \ll 1$ sollte das Verhältnis V_{Falle}/V_{max} generell so klein wie möglich gehalten werden. In der vorliegenden Geometrie ($d = 2\rho_f = 5 \text{ mm}$) beträgt das Verhältnis $V_{Falle}/V_{max} = 0,43$. Daraus lässt sich schließen, dass die Potentialmulden sehr ausgeprägt sind und nahezu den Wert des maximalen effektiven Potentials erreichen, was die Transmission erheblich verringert. Eine Reduzierung des Verhältnisses V_{Falle}/V_{max} kann erreicht werden, indem der Abstand d zwischen den Elektroden verkleinert oder indem der Innenradius der letzten Elektrode ρ_f vergrößert wird. Allerdings dient der IT auch als Flussbegrenzung zwischen der Quellschleife und der Kammer des Benders mit einem Druckunterschied von drei bis vier Größenordnungen. Deshalb kann der Radius der Ausgangsöffnung nicht beliebig vergrößert werden. Es muss ein geeigneter Kompromiss gefunden werden, der sowohl die Transmission als auch die Flussbegrenzung berücksichtigt. Einerseits bestehen konzeptionelle Anforderungen in Bezug auf räumliche oder vakuumtechnische Begrenzungen, die den Elektrodenabstand oder den Innenradius betreffen; d. h. die Frage nach einer praktikablen Geometrie. Andererseits bestehen Anforderungen in Bezug

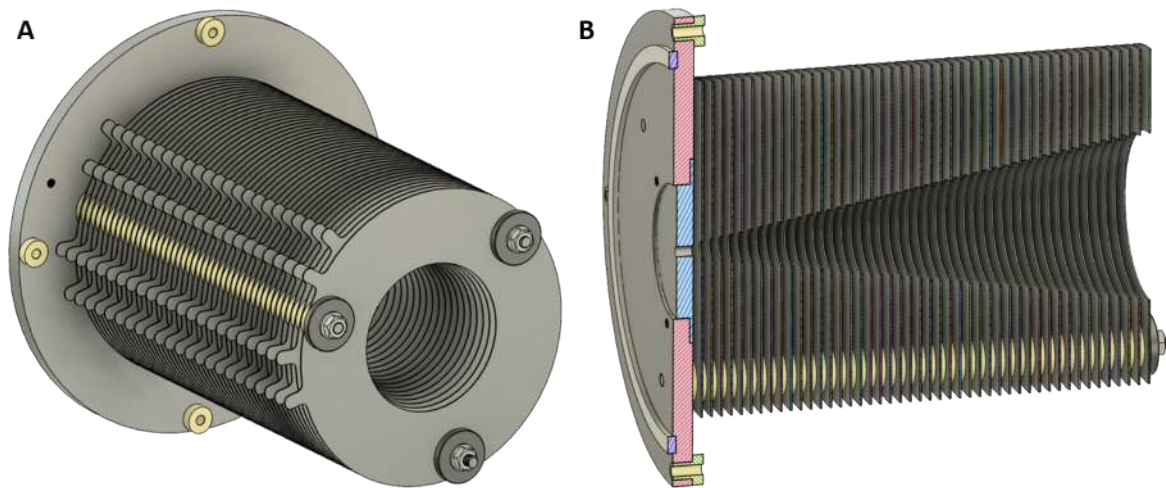


Abbildung 15: Darstellung der optimierten Version des IT als 3D CAD-Modell (A) und als Schnittansicht (B).

auf die physikalischen Gesetzmäßigkeiten zur Manipulation der Ionen durch elektrische Felder mit möglichst kleinen Potentialmulden; d. h. die Frage nach einer optimalen Transmission.

Auf Grundlage dieser Überlegungen wurde eine optimierte Version des Ionentrichters entwickelt, bei der der Elektrodenabstand auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes verkleinert wurde, d.h. auf $d = 2,5 \text{ mm}$. Daraus ergibt sich das um eine Größenordnung reduzierte Verhältnis $V_{\text{Falle}}/V_{\text{max}} = 0,04$. Demzufolge ist das effektive Fallenpotential verglichen mit dem maximalen effektiven Potential sehr klein, sodass der Einfluss der Potentialmulden gering bleibt. Abbildung 15 zeigt das 3D CAD-Modell (Bild A) des optimierten IT, sowie eine Schnittansicht (Bild B). Die 46 Elektroden mit einer Stärke von 0,5 mm, sowie einem Außendurchmesser von 100 mm, bestehen nicht mehr aus Messing, sondern aus Edelstahl. Sie sind durch Distanzhalter aus PEEK in einem einheitlichen Abstand von 5 mm auf drei Gewindestangen aufgereiht. Der Innendurchmesser des Trichters verjüngt sich gleichmäßig von 50 mm auf 5 mm. Dadurch wird die Einfangöffnung für die aus dem Aggregationsrohr expandierende Ionenwolke deutlich vergrößert. Die abschließende Edelstahlhalterplatte hat eine Stärke von 6 mm, sowie einen Außendurchmesser von 140 mm und einen Innendurchmesser von 3 mm. Sie wird mit einer separaten Gleichspannung beschaltet und dient zur isolierten Aufhängung des IT am Ausgang der Quellkammer. Jede Ringelektrode ist mit zwei kleinen Fahnen als Fortsatz versehen, welche leicht versetzt zur benachbarten Elektrode angeordnet sind. Weil die Drahtverbindungen zur Spannungsversorgung nicht an den Edelstahl gelötet werden können, sind Crimp-Steckkontakte vorgesehen, über die die

Widerstände und Kondensatoren angeschlossen werden können. Es sei darauf hingewiesen, dass die oben beschriebene optimierte Version nicht gefertigt und praktisch umgesetzt wurde. Stattdessen kam eine modifizierte Variante zum Einsatz, die für die Reaktor-Einheit entwickelt wurde (siehe Kapitel 4.6.2). Zur Bewertung der Leistungsfähigkeit im Vergleich zur ersten Testversion wurden umfangreiche Simulationen mit SIMION durchgeführt.

In diesen Simulationen wurde überprüft, ob die geometrischen Anpassungen den theoretischen Vorhersagen zum effektiven Fallenpotential entsprechen. Dabei zeigte sich, dass das unerwünschte Phänomen des Ioneneinfangs in Potentialmulden bei keiner der Simulationen mit diversen Parametereinstellungen auftrat. Da sich das Verhalten in den Simulationen ansonsten kaum von der ersten Version des Ionentrichters unterscheidet, ist davon auszugehen, dass die Transmissionseigenschaften durch den reduzierten Ioneneinfang in der Praxis sogar weiter verbessert werden könnten.

Analog zu den Simulationen der Testversion des IT zeigt Abbildung 16 ein Feld mit sechs Konturdiagrammen, in denen die Ionentransmission in Abhängigkeit von der Eingangsspannung U_{In} und der Ausgangsspannung U_{Out} am Trichter aufgetragen ist. Die Simulationen in der oberen, mittleren und unteren Reihe unterscheiden sich hinsichtlich der kinetischen Energie der Ionen, welche in den Diagrammen oben 20 eV beträgt, in der Mitte 25 eV und in den Diagrammen unten 35 eV. Zwischen linker und rechter Seite besteht ein Unterschied in der RF-Amplitude: links 80 V und rechts 50 V. Alle anderen Parameter wurden konstant gehalten. Es fällt auf, dass der optimale Bereich für die Eingangsspannung U_{In} im Vergleich zur Testversion zu deutlich niedrigeren Werten verschoben ist, wobei sich die Breite dieses Bereichs nicht ändert. Doch solange das Transmissionsfenster nicht signifikant schmaler wird, spielen die Absolutwerte der benötigten Spannungen keine Rolle, da die Versorgungselektronik im praktischen Betrieb einen Bereich von 600 V abdecken kann.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse der Charakterisierung des Ionentrichters, dass sich dieser gut in den bestehenden Aufbau integrieren lässt und in Kombination mit der MCQ einen stabilen Betrieb ermöglicht. Dabei konnte eine deutliche Verbesserung der Transmissionseigenschaften erreicht werden, resultierend in einer Intensitätserhöhung bis zu einem Faktor 6. Ein besonderes Augenmerk lag auf der Analyse des RF- und DC-Spannungseinflusses auf die Ionentransmission. Dabei erwiesen sich die Simulationen als hilfreich, um im Vorfeld der Messungen geeignete Spannungsbereiche ausfindig zu machen oder geometriebedingte Einflüsse wie den Interelektrodenabstand und den abnehmenden Innenradius zu erkennen. Jedoch zeigte sich auch, dass die Transmission im Experiment viel sensitiver von Spannungs-

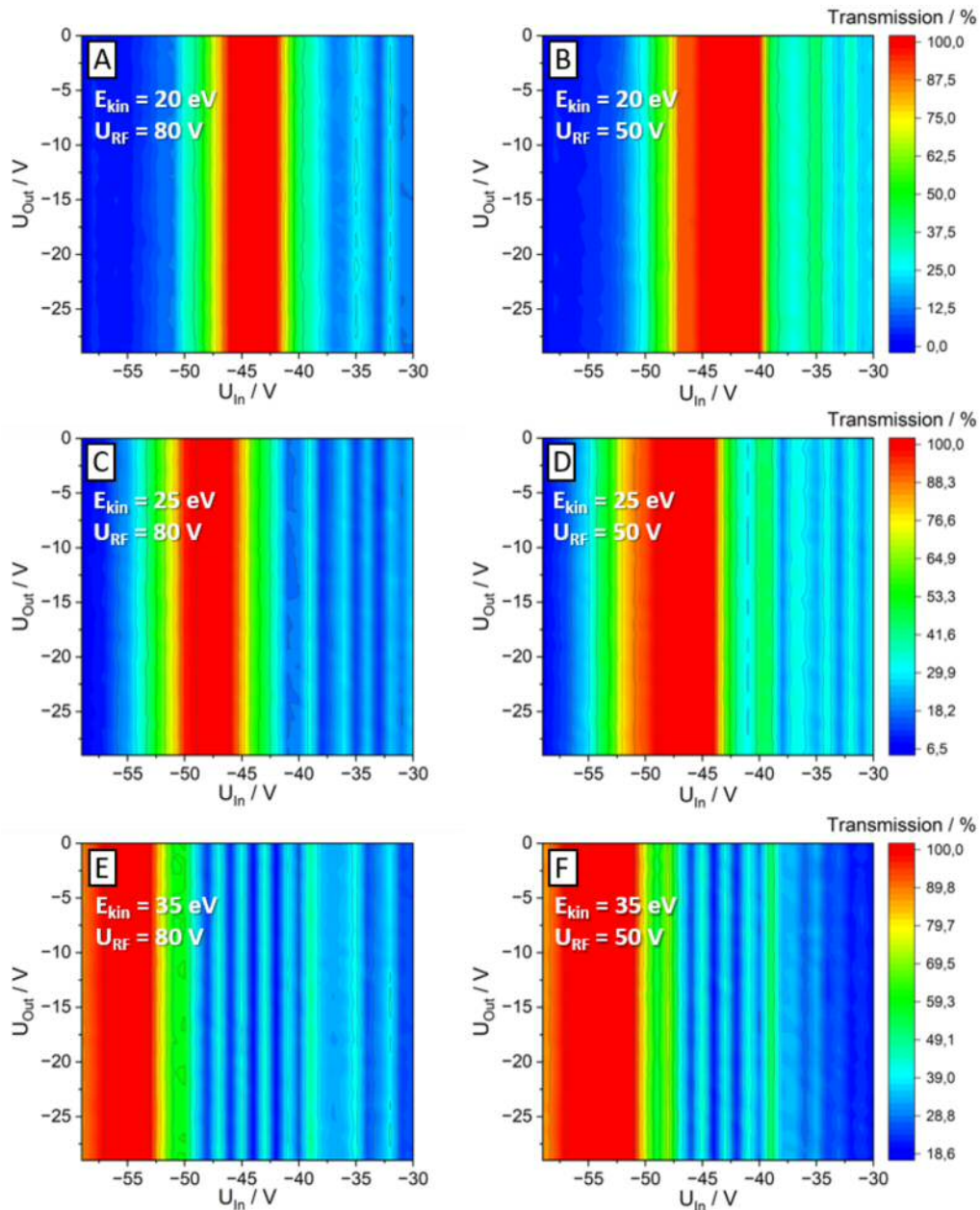


Abbildung 16: Die Konturdiagramme stellen die Ionentransmission in Abhängigkeit von der Eingangsspannung U_{In} und der Ausgangsspannung U_{Out} dar. In der oberen Reihe beträgt die kinetische Energie der Ionen 20 eV, in der mittleren Reihe 25 eV und in der unteren Reihe 35 eV. Für die linke Seite wurde die RF-Spannung auf 80 V festgesetzt und für die rechte Seite auf 50 V. Alle anderen Parameter blieben konstant. Man beachte den verschobenen Spannungsbereich von U_{In} im Vergleich zu den Diagrammen des Test-IT in Abb. 8.

änderungen abhängt, und dass sich das vorhergesagte Verhalten der Ausgangsspannung U_{Out} am IT nicht im Experiment widerspiegelt. Die Analyse ergab zudem, dass der IT im praktischen Betrieb bei moderaten Anpassungen der Betriebsspannungen eine hohe Flexibilität hinsichtlich der Clustergrößenverteilung und -transmission besitzt.

Insgesamt stellt das System des Ionentrichters eine Verbesserung der Clusterionentransmission aus der Quelle dar und wird als vorteilhaft für zukünftige Anwendungen bewertet, insbesondere im Hinblick auf die Planung des neuartigen Ringfallen-Reaktors (Kapitel 4.6).

4.5 Flugzeitmassenspektrometer

Das Flugzeit- (TOF, *time of flight*) Massenspektrometer dient zur Kontrolle der Quellenparameter, sowie der Reinheit und Größenverteilung der Cluster in Echtzeit. Das zugrundeliegende Prinzip eines Flugzeitmassenspektrometers besteht in einer Auftrennung der Clusterionen nach ihrem Masse-zu-Ladung-Verhältnis m/z aufgrund unterschiedlicher Flugzeiten. Trotz der recht einfachen Funktionsweise wurde das erste Flugzeitmassenspektrometer erst 1948 von Cameron und Eggers entwickelt [55]. Dagegen wurden Sektorfeld-Massenspektrometer bereits seit 1919 eingesetzt. Das lag hauptsächlich an der schlechten Zeitauflösung und an fehlenden Ionisationsmethoden für hochmolekulare Substanzen, sodass die nachfolgend aufgelisteten Vorteile der TOF-MS nicht genutzt werden konnten.

- Die Analyse eines theoretisch unbegrenzten Massenbereichs.
- Für jedes gepulste Ionenpaket wird ein vollständiges Massenspektrum erhalten, ohne dass der Massenbereich durchgescannt werden muss.
- Sehr hohe Repetitionsraten von mehreren 100 Spektren pro Sekunde.
- Hohe Ionentransmission.
- Einfache Konstruktionsweise, was die Anwendung und Implementierung erleichtert.

Die elektrische Ladung q eines Ions mit der Masse m ist ein ganzzahliges Vielfaches z der Elementarladung e und wird durch die Beziehung $q = z \cdot e$ beschrieben. Wenn das Ion eine Beschleunigungsstrecke s_a in einem homogenen elektrischen Feld der Stärke E durchläuft, nimmt es eine kinetische Energie E_{kin} auf, die von seiner Ladung abhängt, jedoch unabhängig von seiner Masse ist. Die kinetische Energie eines bewegten Teilchens steht über Gleichung 33 in Beziehung zu seiner Masse m und Geschwindigkeit v :

$$E_{kin} = q E s_a = \frac{m}{2} v^2. \quad (33)$$

Eine Umstellung dieser Gleichung liefert die massenabhängige Geschwindigkeit des Ions:

$$v = \sqrt{\frac{2 q E s_a}{m}}. \quad (34)$$

Je nach Wahl der Parameter E und s_a durchläuft das Ion die anschließende feldfreie Flugstrecke s mit der Geschwindigkeit v . Durch Einbeziehung des Ausdrucks $v = s/t$ folgt für die Flugzeit t eine Proportionalität zur Wurzel des Masse-zu-Ladung-Verhältnisses:

$$t = \frac{s}{\sqrt{2 E s_a e}} \sqrt{\frac{m}{z}}. \quad (35)$$

Ionen mit gleichem m/z -Verhältnis sollten demnach den Detektor zum selben Zeitpunkt erreichen. Dieser Idealfall kann aufgrund mehrerer Faktoren nicht erreicht werden. Die zwei Hauptfehlerquellen beim Einsatz von Ionenquellen sind Unterschiede in den Startpositionen und Startzeitpunkten im elektrischen Feld. Sie führen beide zu einer Verringerung der Auflösung. Starten drei Ionen, wie in Abbildung 17A dargestellt, mit gleichem m/z -Verhältnis und gleicher kinetischer Energie von unterschiedlichen Positionen relativ zur Flugrohr-Achse, liegt jedes dieser Ionen auf einem separaten Potential und hat daher nach Durchlaufen der Beschleunigungsregion eine unterschiedliche Geschwindigkeit. An einem bestimmten Punkt der Flugstrecke, dem sog. Ortsfokus, sind alle Ionen auf gleicher Höhe, da die schnelleren Ionen die langsameren einholen [56] (dargestellt durch das Ineinanderlaufen der Kreise). Die von Wiley und McLaren entwickelte zweistufige Beschleunigungsregion erlaubt es, den Ortsfokus genau auf den Detektor zu legen und dadurch die Flugzeitverteilung aufgrund der Ortsunschärfe einzugrenzen, was zu einer besseren Auflösung führt [57]. Zusätzlich können unterschiedliche Startenergien der Ionen durch den Einsatz eines Reflektrons kompensiert werden; eine Weiterentwicklung, die auf Mamyrin zurückgeht [58]. Die von der Quelle emittierten Ionen konvergieren zunächst und erreichen dabei den ersten Ortsfokus. Anschließend divergieren sie wieder, bis sie in den Reflektor eindringen. Der Reflektor erzeugt ein Bremsfeld, in dem Ionen mit höherer Geschwindigkeit eine längere Flugstrecke zurücklegen, bevor sie ihre Bewegungsrichtung umkehren. Dadurch bleiben die schnellen Ionen anfänglich hinter den langsamen, niederenergetischen Ionen zurück, holen diese jedoch am Brennpunkt des Reflektors ein. Abbildung 17 B illustriert diesen Vorgang, bei dem ein kinetischer Fokus auf den Detektor gelegt wird. Das Reflektron verbessert die Massenauflösung primär durch die Kompensation von Energieunterschieden zwischen Ionen gleicher Masse. Die zusätzliche Verlängerung der Flugstrecke verstärkt diesen Effekt, da sie eine präzisere zeitliche Trennung der Ionen ermöglicht.

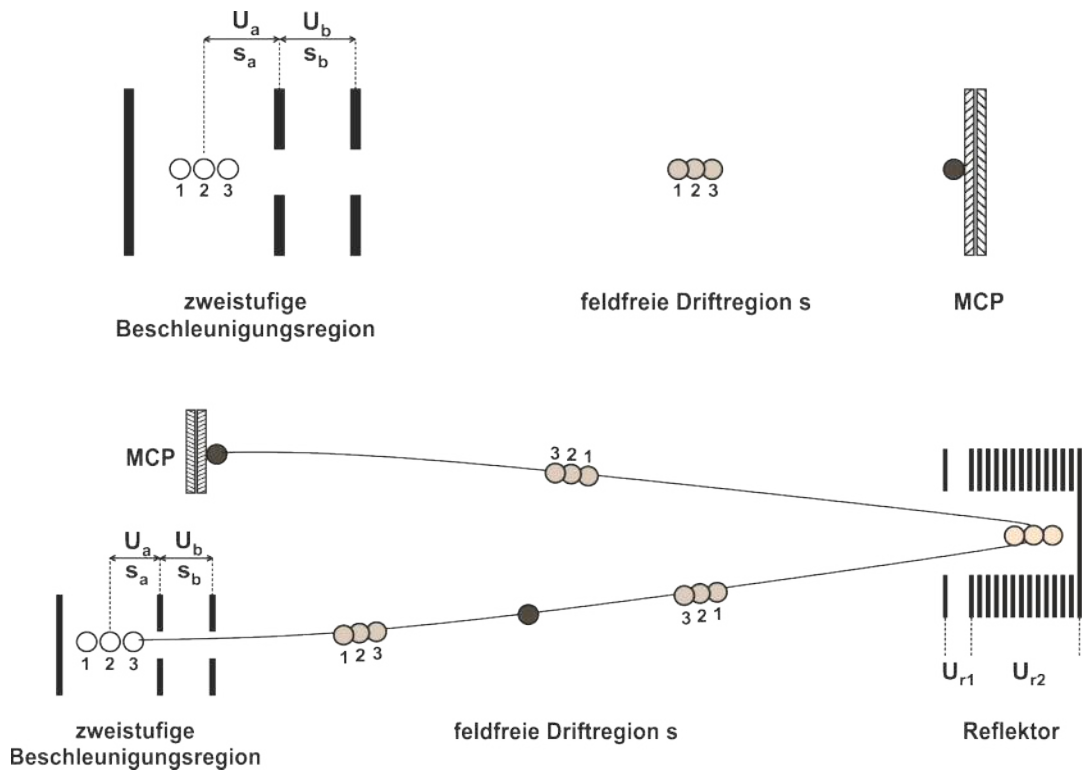


Abbildung 17: **A:** Schematische Darstellung einer zweistufigen Beschleunigungsregion im TOF-Massenspektrometer nach Wiley und McLaren. Zu sehen sind drei Ionen gleicher Masse, die von unterschiedlichen Positionen relativ zur Flugrohr-Achse starten. Diese Geometrie erlaubt es, den Ortsfokus auf den Detektor zu legen. **B:** Schematische Darstellung eines Reflektron-TOF-Massenspektrometers zur Kompensation unterschiedlicher Startenergien.

Für das TIED-Experiment wurde zunächst ein lineares, zweistufiges Flugzeitmassenspektrometer mit einer etwa 90 cm langen Flugstrecke genutzt. Abbildung 18 A zeigt dazu eine Skizze des Aufbaus. Das Beschleunigungsfeld wurde durch drei Elektrodenplatten mit anliegenden Spannungen von typischerweise ± 0 V, ± 4500 V und ± 5000 V erzeugt. Als Detektor diente ein zweistufiger Vielkanalanalysator (MCP, *micro channel plate*). Die Auflösung eines TOF-Massenspektrometers ist definiert durch

$$R = \frac{m}{\Delta m} \approx \frac{t}{2\Delta t}, \quad (36)$$

und betrug für das lineare Instrument ca. 150.

4.5.1 Implementierung eines Reflektrons

Um die Generierung der in dieser Arbeit untersuchten Clusteroxide durch optimale Betriebsparameter bestmöglich einstellen und überwachen zu können, ist eine deutlich höhere Auflösung notwendig. Dieser Anforderung wurde durch die Implementierung einer Reflektorstufe in das bestehende TOF-Massenspektrometer Rechnung getragen. Dazu musste die gesamte Kammer angepasst, sowie sämtliche Elemente der Abzugsregion und der Strahlführung unter Orientierung an der gegebenen Bauweise neu konstruiert werden. Die Planung des adaptierten Massenspektrometers ging mit Simulationen zum Flugverhalten von Ionen in der neuen Geometrie einher. Die Simulationsergebnisse werden zusammen mit den Testmessungen in Kapitel 4.5.2 besprochen. Abbildung 18 B zeigt das CAD-Modell der neuen Konstruktion in direkter Gegenüberstellung zum linearen Instrument (Bild A). Eine Fotografie des finalen Aufbaus ist ebenfalls dargestellt (Bild C). Zur besseren Orientierung sind die Vektoren des TOF-Koordinatensystems eingezeichnet, dessen Ursprung (veranschaulicht durch einen roten Stern) im Zentrum der Abzugsregion anzusetzen ist. Im Folgenden wird näher auf die Ausgestaltung der einzelnen Komponenten eingegangen.

Die Vakuumkammer

Damit die Ionen umgelenkt werden können, ist die Installation eines Reflektrons an Stelle des für den Linearbetrieb vorgesehenen MCP-Detektors am Ende des Flugrohres notwendig. Gleichzeitig muss gewährleistet sein, dass die zurückfliegenden Ionen wieder auf einen Detektor treffen. Um die grundlegende Konzeption der Abzugsregion im Zentrum der Kreuzkammer beizubehalten, wurde ein „Verschiebungsflansch“ entworfen (siehe Abbildung 18). Dadurch sitzt das Flugrohr nicht mehr in gerader Verlängerung konzentrisch um die z-Achse, sondern ist so weit verschoben, dass ein 40 mm MCP-Detektor neben der Flugschneise am Sockel Platz findet. Damit der Ionenstrahl nicht durch das elektrische Feld des Detektors beeinflusst wird, befindet sich ein Abschirmrohr um die Eintrittsöffnung. Aufgrund dieser Engstelle reicht die bisher am unteren Ende des Kreuzrohres angebrachte 1000 l/s Turbopumpe nicht mehr aus, um auch im Flugrohr den notwendigen Druck von 10^{-6} Pa aufrechtzuerhalten. Deshalb sind zwei weitere Flanschabgänge am Flugrohr vorgesehen: ein DN40 CF-Flansch zur Druckmessung (Penningvac PTR90N, Fa. Leybold) und ein DN100 CF-Flansch für eine weitere 250 l/s Turbopumpe (TURBOVAC250i, Fa. Leybold).

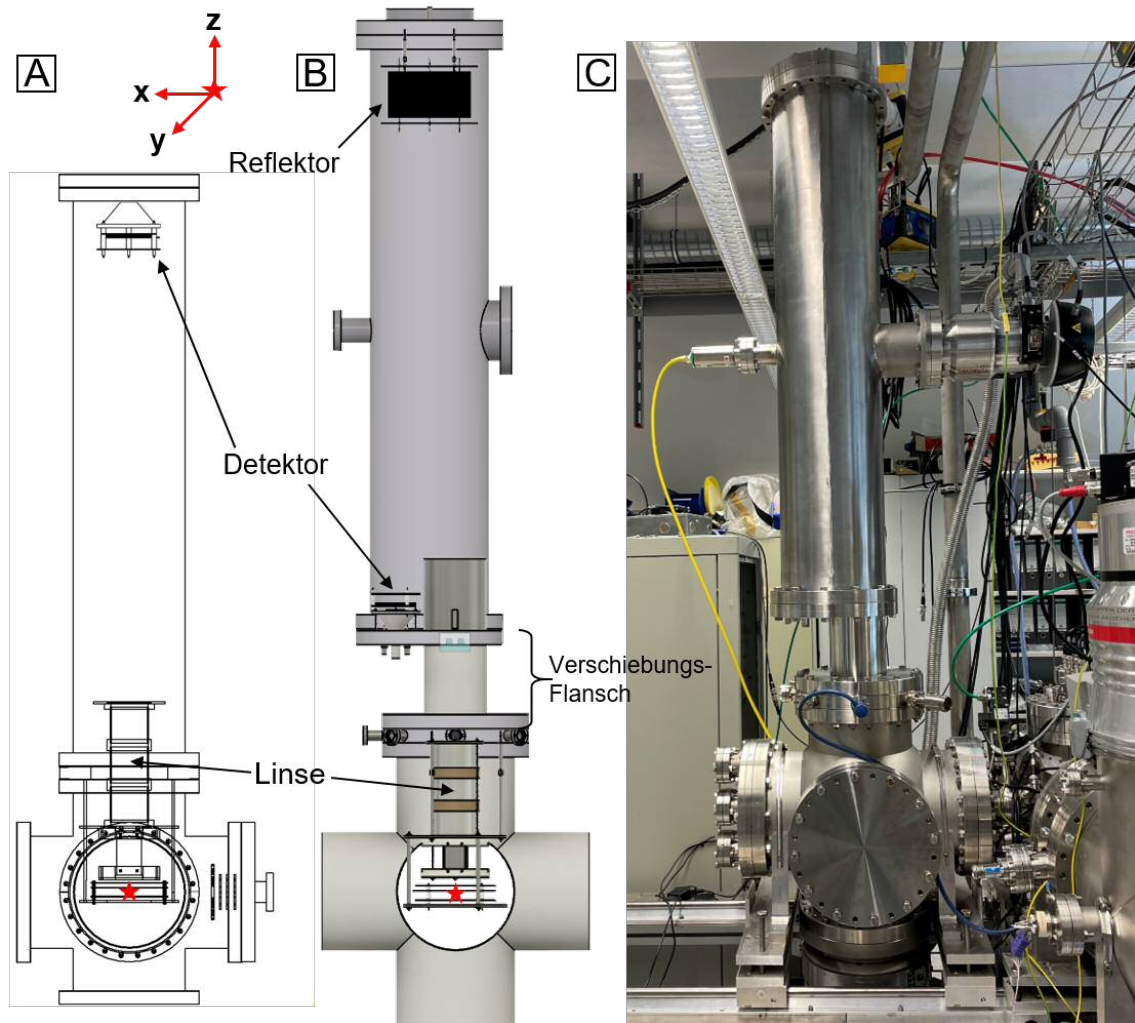


Abbildung 18: **A:** Skizze des bisher betriebenen linearen TOF-Massenspektrometers. **B:** CAD-Modell des umgebauten linearen Instruments. Die Erweiterung um eine Reflektorstufe erforderte mehrere Anpassungen am Flugrohr, wie die Integration eines Verschiebungsflansches zur Positionierung des Detektors am Sockel des Flugrohres oder Flanschabgänge für eine Pumpe und ein Druckmessgerät. **C:** Fotografie des finalen ReTOF-Massenspektrometers.

Die Abzugsregion

Mit dem Begriff Abzugsregion wird die Kombination mehrerer Strahlführungselemente zu einer Einheit zusammengefasst. Sie besteht – wie in Abbildung 19 näher gezeigt – aus drei kreisförmigen Abzugselektroden mit mittig platziertem Langloch ($d = 40\text{ mm}$, Länge: 80 mm), einem x/y-Ablenkplattenpaar und einer elektrostatischen Linse, die mittels Abstandshaltestangen an einem Sandwichflansch isoliert hängend montiert sind. Der Ionenstrahl tritt in x-Richtung senkrecht zwischen der ersten Deflektor-Elektrode (E1) und der zweiten Elektrode (E2) in die zunächst feldfreie Abzugsregion ein. Durch schnelles Einschalten der Spannungen (Pulsflanke $\sim 10\text{ ns}$, Pulsdauer $30\text{ }\mu\text{s}$) werden die Beschleunigungsfelder erzeugt, um die Ionen orthogonal zu beschleunigen und in z-Richtung abzuziehen. Der Abstand zwischen E1 und E2 beträgt $15,3\text{ mm}$; zwischen E2 und E3 sind es $7,6\text{ mm}$. Ein feines Nickelnetz (88% Transmission) ist jeweils an der einander zugewandten Seite von E2 und E3 angeheftet, um Inhomogenitäten des elektrischen Feldes weitgehend zu reduzieren. Nach den Abzugselektroden werden zur TOF-Richtung parallele x/y-Ablenkplatten verwendet, um die Geschwindigkeitskomponenten der Ionenpakete in x- und y-Richtung auszugleichen und auf eine orthogonale Flugbahn zu lenken. Eine nachfolgende Einzellinse minimiert die Strahldivergenz.

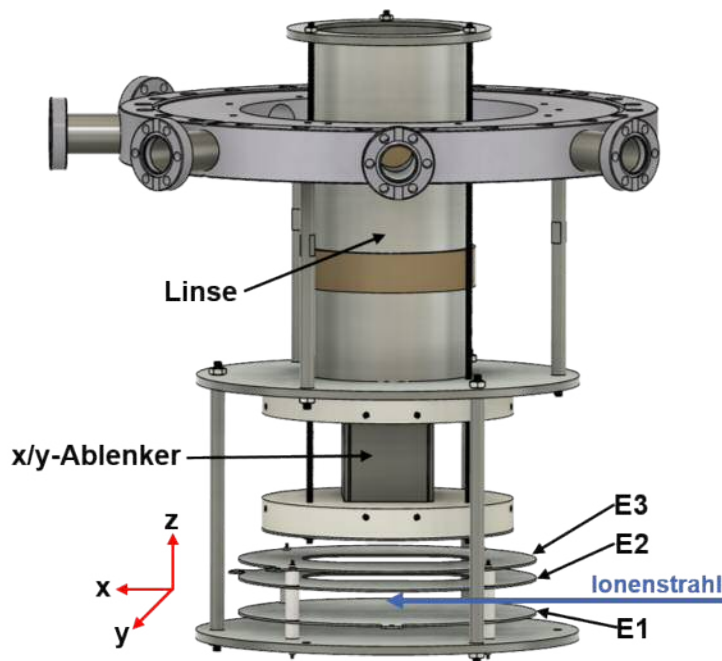


Abbildung 19: CAD-Modell der Abzugsregion. Die Clusterionen treten aus der x-Richtung ein (blauer Pfeil) und werden in TOF-Richtung z abgezogen. E1: Deflektor-Elektrode; E2: Elektrode 2; E3: Elektrode 3.



Abbildung 20: Fotografie des zweistufigen Reflektors. Es handelt sich um ein adaptiertes, kommerzielles Instrument von Jordan TOF Products.

Der Reflektor

In Abbildung 20 ist die Fotografie eines für unsere Zwecke umgebauten kommerziellen Reflektors (Fa. Jordan TOF Products) zu sehen, bestehend aus insgesamt 22 Edelstahlplatten. Es handelt sich um ein zweistufiges System mit einem geerdeten Eingangsgitter und einem anschließenden Bremsfeldgitter im Abstand von 10 mm. Nachfolgend erzeugen 20 durch eine Widerstandskette verbundene Elektrodenplatten im Abstand von 3,8 mm ein gleichmäßiges Bremsfeld mit einem abschließenden Gitter als letztes Element. Die im Betrieb anliegenden Spannungen betrugen für das vordere Bremsfeldgitter $V_{R1} = -2160$ V und für das hintere Bremsfeldgitter $V_{R2} = -5095$ V. Deren Bereitstellung erfolgt über zwei Hochspannungsnetzgeräte (HCP 35-65000, Fa. FuG Elektronik) mittels SHV-Durchführungen. Der gesamte Elektrodenstapel wird über 6 Gewindestangen in einer weiteren Halteplatte zusammengehalten und schließlich mittels 4 Abstandshaltestangen in einem DN200 Flansch verankert.

Der Detektor

Zur Detektion der umgelenkten Ionen am Ende der Flugstrecke dient ein 40 mm MCP-Detektor (MCP: *micro channel plate*, Mikrokanalplatten). Mikrokanalplatten bestehen aus Bleiglas und sind von schräg stehenden Kanälen durchzogen, deren Oberflächen halbleitend

beschichtet sind. Wird eine Potentialdifferenz zwischen der Ober- und Unterseite der Platten angelegt, lösen auftreffende Teilchen Sekundärelektronen aus, die in den Kanälen vervielfacht werden. Der resultierende Elektronenstrom wird von einer Anode aufgefangen und mit einem Vorverstärker verstärkt. Der Zusammenbau des Detektors erfolgte ausgehend von zwei Mikrokanalplatten (L/D 60:1, Fa. Scientific Instruments) mit einer aktiven Fläche von 40 mm, die auf einem Verschiebungsflansch direkt neben der Durchgangsöffnung zwischen der Kreuzkammer und dem Flugrohr montiert wurden (siehe Abbildung 18). Die Detektionsebene ist parallel zu den Elektroden der Abzugsregion und des Reflektors ausgerichtet. An der Vorderseite der ersten MCP lag eine Spannung von -1900 V an, zwischen der ersten und zweiten MCP betrug die angelegte Spannung -1200 V, an der Rückseite der zweiten MCP -200 V und an der Anode 0 V. Etwa 16 mm oberhalb der MCP-Platten befindet sich ein geerdetes Eintrittsnetz. Es dient dazu, das elektrische Feld des Detektors abzuschirmen, sodass eine feldfreie Flugstrecke für die Clusterionen gewährleistet ist. Ein weiterer 25 mm Dual MCP-Detektor (MCP-025-D-L-A-F, Fa. Tectra) mit Anode wurde auf einem DN100 Flansch am oberen Ende des Flugrohres montiert. Durch eine zentrale Bohrung im DN200-Flansch ist dieser Detektor direkt hinter dem Reflektor positioniert. Dadurch kann das TOF-Massenspektrometer weiterhin im linearen Modus mit geerdetem Reflektor betrieben werden, was eine schrittweise Optimierung des ReTOF-Betriebs erleichtert.

4.5.2 Charakterisierung des ReTOF-Massenspektrometers

Vor dem eigentlichen Umbau des linearen TOF-Massenspektrometers und der Erweiterung um eine Reflektorstufe, wurden Simulationen des geplanten Aufbaus mit dem Programmpaket SIMION (siehe die Beschreibung in Kapitel 3) durchgeführt. Ziel dieser Simulationen war es, mögliche Probleme durch eine ungünstige Anordnung oder Dimensionierung der Bauteile bereits im Vorfeld zu identifizieren und auszuschließen. Zudem lieferten die gewonnenen qualitativen und quantitativen Informationen über den Einfluss experimenteller Parameter auf die Ionenbewegung wertvolle Hinweise für einen möglichst optimalen praktischen Betrieb. Obwohl sich die Flugzeiten und damit die Auflösung einer gegebenen ReTOF-Geometrie auch analytisch berechnen lassen [59], ermöglichten die umfangreichen Erfahrungen mit SIMION, zusätzliche Effekte zu berücksichtigen. Dazu zählen der orthogonale Ionenabzug, die Strahlkorrektur durch den x/y-Ablenker und die Fokussierung mit der Einzellinse. Die Dimensionierung und präzise Ausrichtung der verschiedenen Bauteile erfolgte während der Konstruktion iterativ, wobei die Ergebnisse der Simulationen in diesen Prozess einfließen.

Für den Aufbau der Simulationsumgebung wurden die verschiedenen Elemente des ReTOF-Massenspektrometers jeweils in einer individuellen Geometrie-Datei definiert und anschließend in eine Potentialfeld-Datei (PA) umgerechnet. Diese PAs lassen sich im Programm SIMION in einer gemeinsamen Werkbank-Datei (*.iob, ion optic workbench*) relativ zueinander anordnen, sodass – wie in Abbildung 21 dargestellt – eine einzelne Gesamt-Simulationsumgebung entsteht. Um die Rechenzeit zu minimieren, wurden nicht alle Details der Bauteile modelliert, sondern lediglich solche, die entweder zur Ausbildung des Potentialfeldes beitragen oder eine physische Begrenzung der Ionentrajektorien darstellen. Die folgenden Bauelemente wurden maßstabsgetreu in die Simulation integriert:

- Drei Extraktionselektroden mit jeweils einem Netz an der einander zugewandten Seite von Elektrode 2 und Elektrode 3 (0,2 mm/gu).
- Vier in z-Richtung paarweise gegenüberliegende x/y-Ablenkplatten mit orthogonal dazu verlaufenden Ring-Aperturen auf Erdpotential an Vorder- und Rückseite (0,5 mm/gu).
- Drei Elektroden-Segmente der Einzellinse (1 mm/gu).
- Das Rohr des Verschiebungsflansches und das unmittelbar anschließende Abschirmrohr – beide geerdet (0,5 mm/gu).
- Der Reflektor, bestehend aus geerdeter Eingangsplatte, einem Netz (ohne dazugehörige Elektrode), 18 Elektrodenplatten, einem weiteren Netz (ohne dazugehörige Elektrode) und geerdeter Endplatte (0,2 mm/gu).
- Als Bestandteile des Detektors eine geerdete Ringelektrode mit anliegendem Netz und die nachfolgende erste MCP (0,25 mm/gu).

Zur Simulation des orthogonalen Ionenabzugs wurden einfach negativ geladene Ionen 15 cm vor der Abzugsregion entlang der x-Achse erzeugt. Die Generierung erfolgte nach dem Zufallsprinzip auf einer kreisförmigen Fläche von 2 mm Durchmesser, weil die aus der Quelle kommenden Ionen im experimentellen Aufbau an dieser Stelle eine 2 mm Blende passieren. Der Simulationsflug erfolgte für jedes Ion einzeln, unabhängig von der festgelegten Populationsgröße, das heißt ohne Berücksichtigung von Ion-Ion-Wechselwirkungen. Zu Beginn waren die Extraktionselektroden spannungslos. Eine Bedingung im Steuerprogramm stellte sicher, dass die Spannungen erst angelegt wurden, nachdem die Ionen die Position von 0,2 mm vor dem Zentrum der Abzugsregion erreicht hatten. Diese Methode bildet den orthogonal gepulsten Ionenabzug in der Praxis hinreichend genau ab.

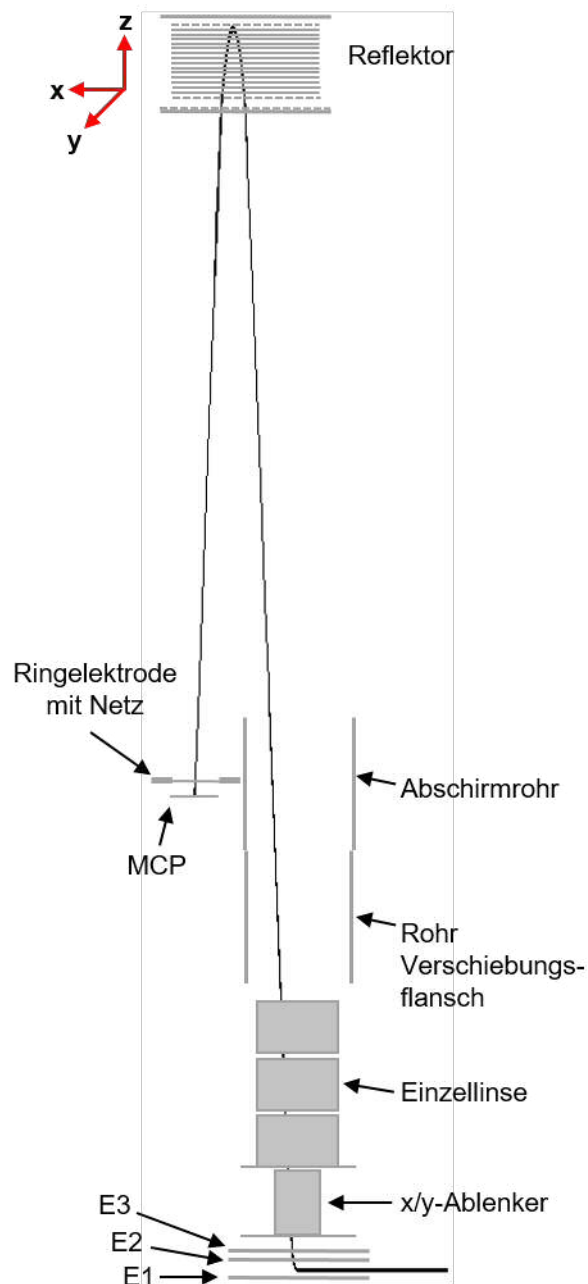


Abbildung 21: Simulationsaufbau des ReTOF-Massenspektrometers in seiner finalen Konfiguration. Die einzelnen Bauelemente wurden in separaten Geometrie-Dateien definiert und anschließend in einer gemeinsamen Werkbank-Datei zueinander ausgerichtet. E1, E2 und E3 kennzeichnen die Extraktionselektroden. Die schwarze Linie zeigt exemplarisch die berechneten Trajektorien von 100 Ionen.

Der erste Schritt bestand darin, ein Set an Elektrodenspannungen zu finden, für das eine möglichst hohe Transmission des ReTOF-Instruments gewährleistet ist. Dazu wurde unmittelbar vor der MCP des Detektors eine Ebene definiert, die bei jeder Überquerung durch ein Teilchen einen Zähler erhöhte. Auf diese Weise konnte der Anteil der Ionen einer vorgegebenen Population bestimmt werden, die den Detektor erreichen. Die Elektrodenspannungen der einzelnen Bauteile wurden schrittweise über eine Programmschleife variiert, wobei alle übrigen Spannungen konstant gehalten wurden. Zunächst erfolgten die Simulationen in groben Spannungsschritten mit 1000 einfach negativ geladenen Ionen der Masse 2000 u. Nach der Identifikation geeigneter Spannungsbereiche wurde die Optimierung in kleineren Schritten fortgesetzt. Stichprobenartige Überprüfungen mit 5000 oder 10000 Ionen bestätigten die Transmissionseigenschaften. In Tabelle 1 sind typische Spannungsbereiche für die relevanten Elemente der Strahlführung aufgelistet, die unabhängig von der Auflösung eine Transmission von 100 % erreichen. Eine Erkenntnis aus den Simulationen ist, dass die Ablenkplattenspannung Δx zwingend erforderlich ist; d.h. $\Delta x > 0$. Nur durch diese Spannung lässt sich die Geschwindigkeitskomponente in x-Richtung kompensieren, sodass die Ionen im richtigen Winkel in den Reflektor gelenkt werden und den Detektor erreichen. Alle im Folgenden verglichenen Simulationen und Testmessungen beziehen sich auf den finalen Aufbau des ReTOF-Massenspektrometers, wie in Kapitel 4.5.1 beschrieben.

Studie zur Auflösung des ReTOF-Instruments

Das Ziel dieser Studie war eine Evaluation der für die Auflösung des ReTOF-Instruments kritischen Parameter. Folgende Fragen stehen im Fokus:

1. Welche Auswirkung hat die Ausdehnung des primären Ionenstrahls auf die Flugzeitverteilung und Ortsauflösung?
2. Welche Auflösung ist unter der Annahme verschiedener Geschwindigkeitsverteilungen mit dem neuen Aufbau theoretisch möglich?
3. Können erste Testmessungen die Erwartungen an die neue Reflektorstufe erfüllen?

Die Simulationen zur Ortsauflösung beschränkten sich auf einen primären Ionenstrahl, der mit konstanter kinetischer Energie von 20 eV aus der x-Richtung (ohne Geschwindigkeitskomponenten in y- und z-Richtung) in die Abzugsregion eintritt und orthogonal zum Reflektor beschleunigt wird. Bei einer breiten Verteilung der Ionenstartpositionen muss aufgrund

Tabelle 1: Übersicht der spannungsführenden Elemente in der Simulationsumgebung des ReTOF-Massenspektrometers, einschließlich typischer Spannungsbereiche für eine 100 %-Transmission von Anionen (ohne Berücksichtigung der Auflösung). Die Ionen starteten mit einer kinetischen Energie von 20 eV in x-Richtung, ohne Bewegungsanteile in y- und z-Richtung.

Elemente der Strahlführung	Spannungsbereich / V
Extraktionselektrode 1	-4950 bis -5100
Extraktionselektrode 2	-4250 bis -4550
Extraktionselektrode 3	0
Ablenker Δx	130 bis 170
Ablenker Δy	0
Einzellinse	300 bis 500
Reflektor In	-1850 bis -2520
Reflektor Out	-5000 bis -5400
Detektor	-1900

unterschiedlicher Beschleunigungsenergien mit erheblichen Unterschieden der einzelnen Flugzeiten gerechnet werden, was zu einer reduzierten Auflösung führt. Deshalb diente in allen bisherigen Messungen im linearen Betrieb eine fest installierte 2 mm Blende in Kombination mit einer elektrostatischen Sammellinse zwischen dem Quadrupolumlenker und dem TOF-Massenspektrometer zur Begrenzung des Phasenraums der Ionenstartpositionen. In Abbildung 22 werden Simulationsergebnisse von Flugzeitanalysen im ReTOF-Instrument mit unterschiedlicher kreisförmiger Ausdehnung des Ionenstrahls verglichen, um einen Hinweis darauf zu bekommen, ob die bereits vorhandene Blende zur Beschneidung des Ionenstrahls im neuen Aufbau eine hinreichend schmale Flugzeitverteilung gewährleistet. Dabei sind die Blende und die Einzellinse nicht in die Simulation integriert, sondern werden durch die vordefinierte Breite des eintreffenden Ionenstrahls berücksichtigt, welche oben rechts in den entsprechenden Histogrammen angegeben ist. Für jedes Ion, das in der Simulationsumgebung eine definierte Ebene an der Position des Detektors erreicht, wurde die Gesamtflugzeit in eine Datei geschrieben. Anschließend erfolgte das Binning der Flugzeiten, um ein simuliertes Flugzeitspektrum zu erhalten. Die instrumentellen Parameter wurden in der Simulation bewusst so gewählt, dass die Transmission in allen Fällen 100 % beträgt. Das entspricht einer „Worst Case“ Abschätzung der Ortsauflösung. Die Berechnung der Auflösung R_{FWHM} nach

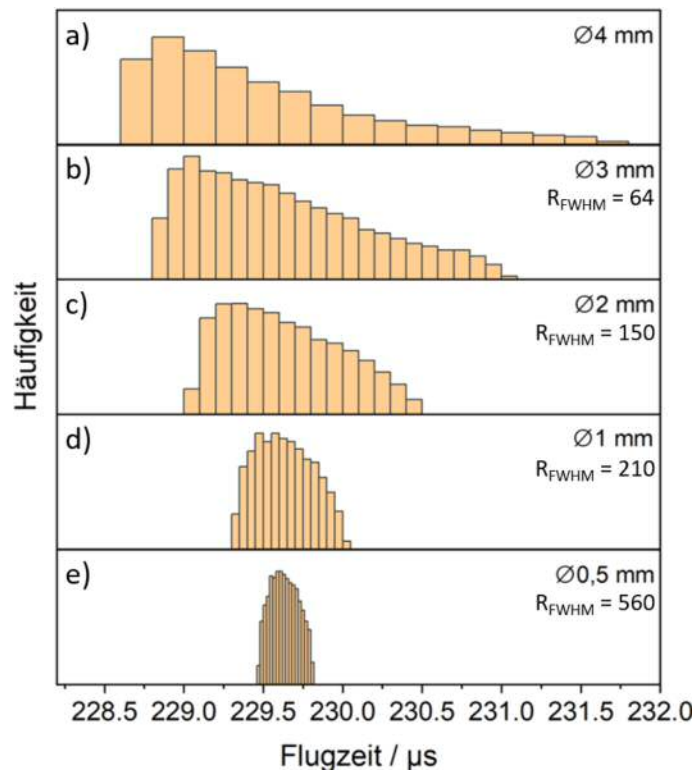


Abbildung 22: Simulierte Flugzeitspektren im ReTOF-Instrument für verschiedene kreisförmige Ausdehnungen des Ionenstrahls. In Anlehnung an eine experimentelle Transmissionsoptimierung vor jeder Aufnahme eines Massenspektrums wurden die Spannungsparameter so gewählt, dass die Transmission in allen Fällen 100 % beträgt. Das entspricht dem Grenzfall einer Fokussierung auf maximale Transmission, ohne Berücksichtigung der Auflösung.

„Halbwertsbreite“-Definition (FWHM, *full width at half maximum*) erfolgte für die simulierten Spektren d) und e) mittels eines Gaußfits an die Ankunftszeitverteilung gemäß nachstehender Formel, mit dem Erwartungswert der Flugzeit μ_{TOF} und der Standardabweichung σ .

$$R_{FWHM} = \frac{\mu_{TOF}}{2 \cdot 2,35482 \sigma} \quad (37)$$

Für die Anpassung der simulierten Spektren b) und c) wurde eine asymmetrische Gaußfunktion nach Gram-Charlier verwendet, welche durch die Hinzunahme weiterer Terme ausgedehnte, asymmetrische Verteilungen besser beschreiben kann. Im Fall des ersten Flugzeitspektrums a) konnte kein zufriedenstellender Fit erreicht werden, sodass hier von einer Berechnung der Auflösung abgesehen wurde. In dem beschriebenen Grenzfall mit dem Fokus auf der Transmission ist der Trend wie erwartet: Je größer der Bereich der Ionenstartpositionen in TOF-Richtung z , desto geringer ist die Auflösung. Die Annahme einer kreisförmigen

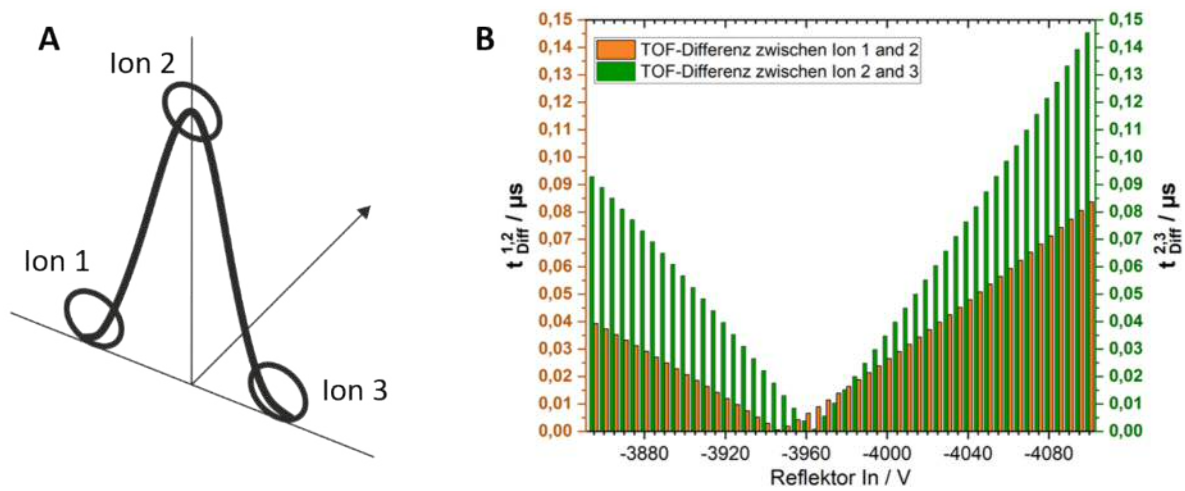


Abbildung 23: **A:** Schematische Darstellung von 3 einzelnen Ionen an den Extrema eines gaußförmigen Strahlprofils als Voreinstellung in Simulationen zur Minimierung von Flugzeitunterschieden. **B:** Beispielhafte Auftragung der Flugzeitdifferenz zwischen Ion 1 und Ion 2 (orange) und zwischen Ion 2 und Ion 3 (grün) in Abhängigkeit von der Eingangsspannung am Reflektor zur Eingrenzung optimaler Spannungen. Die Ausgangsspannung am Reflektor betrug -5500 V.

Ausdehnung des Ionenstrahls von 2 mm Durchmesser ergibt unter diesen Bedingungen eine dem regulären Betrieb des linearen TOF-Spektrometers vergleichbare Auflösung von $R_{FWHM} = 140$, wobei die zusätzlich fokussierende Eigenschaft der Einzellinse im Anschluss an die Blende unberücksichtigt bleibt.

Im Kontrast dazu wurden auch Simulationen durchgeführt, bei denen die Priorität auf der Minimierung der Flugzeitunterschiede lag. Dazu wurden im Vorfeld die Trajektorien einzelner Ionen an den Extrema des Strahlprofils berechnet (vgl. Abbildung 23 A), und die Flugzeitdifferenz $t_{Diff}^{1,2}$ zwischen Ion 1 und Ion 2, sowie die Flugzeitdifferenz $t_{Diff}^{2,3}$ zwischen Ion 2 und Ion 3 miteinander verglichen. Auf diese Weise ließ sich der Bereich optimaler Spannungen am Reflektor weiter eingrenzen, wie die beispielhafte Auftragung der Flugzeitdifferenzen in Abbildung 23 B veranschaulicht. Der ideale Fall läge vor, wenn gilt $t_{Diff}^{1,2} = t_{Diff}^{2,3}$ und beide gegen den Wert 0 gehen; d.h. wenn die grünen und orangenen Balken jeweils an derselben Position ein Minimum erreichen. Exemplarisch sei auf eine Simulationen in Abbildung 24 verwiesen, für die 10000 einfach negativ geladene Ionen mit einer Masse von 2000 u unter den in Tabelle 2 aufgeführten Bedingungen herangezogen wurden. Die Teilchen starteten einzeln, ausgehend von einer zufälligen Position auf der kreisförmigen Blendenfläche mit

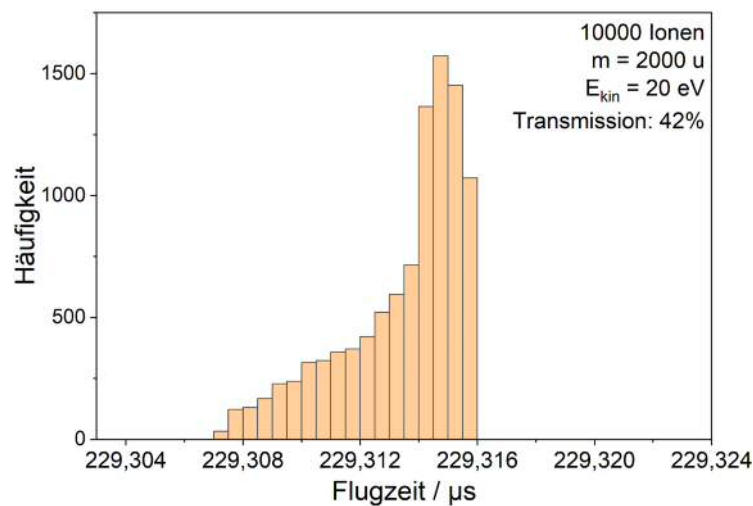


Abbildung 24: Simuliertes Flugzeitspektrum von 10000 Anionen mit einer Masse von 2000 u. zur Analyse des Einflusses der Ortsverteilung in der Abzugsregion. Eine Energieverteilung in Ionenstrahlrichtung x wurde hierbei nicht berücksichtigt. Die Simulationsparameter können Tabelle 2 entnommen werden.

2 mm Durchmesser. Unter der Annahme einer festen kinetischen Energie von 20 eV und einer einzigen Flugrichtung senkrecht zur TOF-Achse z , ohne Berücksichtigung einer Geschwindigkeitsverteilung, zeigt die Simulation, dass eine hohe Ortsauflösung erzielt werden kann. Das führt zu einer äußerst schmalen Flugzeitverteilung bei einer Transmission von 42 %.

Tabelle 2: Auflistung der für die ReTOF-Simulation aus Abbildung 24 verwendeten Spannungen an den Strahlführungselementen.

Elemente der Strahlführung	Spannung / V
Extraktionselektrode 1	-5000
Extraktionselektrode 2	-4550
Extraktionselektrode 3	0
Ablenker Δx	150
Ablenker Δy	0
Einzellinse	400
Reflektor In	-1888
Reflektor Out	-5040
Detektor	-1900

Aus den Beobachtungen dieser Simulationen lässt sich folgender Rückschluss ziehen: Die kinetischen Energieunterschiede, die durch die unterschiedlichen Startpositionen der Ionen in TOF-Richtung z entstehen, können mit dem Reflektor ausreichend gut kompensiert werden, wenn die 2 mm große Blende beibehalten wird. Zwar würde eine Verkleinerung der Blende die Startortverteilung der Ionen reduzieren, jedoch auch zu einer Verringerung des Ionensignals führen.

Neben der Ortsverteilung der Ionen hat vor allem deren Geschwindigkeitsverteilung einen großen Einfluss auf die Auflösung des ReTOF-Instruments. Sie ist das Resultat mehrerer Faktoren, wie z. B. der Clusterexpansion aus der Quelle oder Inhomogenitäten bei der Ionenführung, und lässt sich daher nur schwer quantifizieren. Abbildung 25 zeigt die erzielten Auflösungen R_{FWHM} für eine Reihe von Simulationen mit C_{60}^+ (Masse: 720 u), bei denen die Halbwertsbreite der gaußverteilten kinetischen Energie um 20 eV in Ionendstrahlrichtung x variiert wurde. Die zugrunde liegenden Simulationsparameter entsprechen denen in Tabelle 2, wobei die Polarität an die Kationen angepasst wurde. Die Berechnung der Auflösung erfolgte nach Gleichung 37 aus den Fitparametern einer Gaußfunktion. Bei einer Halbwertsbreite der kinetischen Energie von 0,01 eV ergibt sich eine simulierte Auflösung von 4190. Mit zunehmender Breite der Geschwindigkeitsverteilung nimmt die Auflösung exponentiell ab. Bereits bei einer Halbwertsbreite von 0,5 eV ergibt sich in den Simulationen eine Auflösung von $R_{FWHM} = 85$, die weit hinter dem linearen TOF-Instrument zurückbleibt.

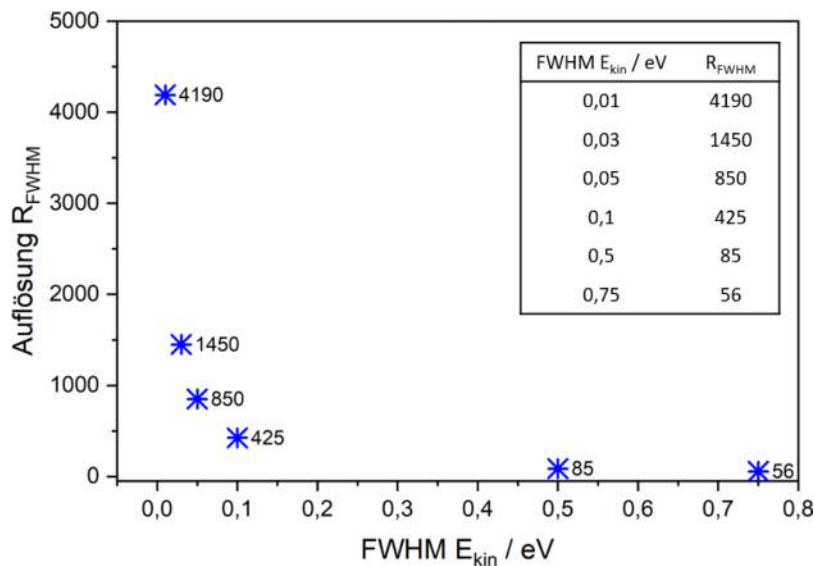


Abbildung 25: Simulationsergebnisse aus Flugzeitanalysen von C_{60}^+ zur Abhängigkeit der Auflösung von der Halbwertsbreite der kinetischen Energieverteilung.

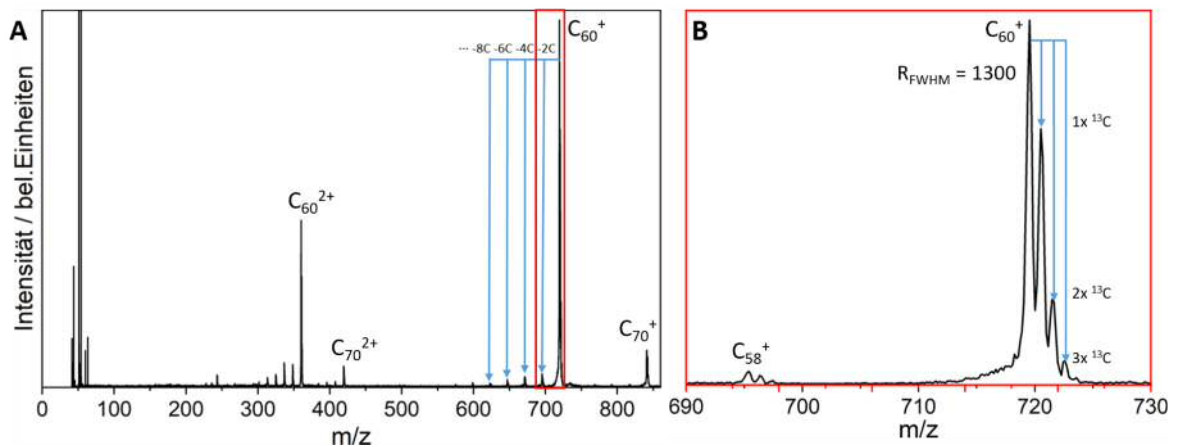


Abbildung 26: **A:** ReTOF-Massenspektrum einer Testmessung mit C_{60}/C_{70} Fullerenen aus der EI-Quelle des C_{60} -Ofens. **B:** Die Vergrößerung des rot markierten Ausschnitts aus Bild A zeigt das Isotopenmuster des Buckminsterfullerens. Die berechnete Auflösung unter FWHM-Definition (Gleichung 37) liegt bei 1300.

Für die ersten Testmessungen des ReTOF-Instruments wurde die Flugzeit von C_{60}^+ aus der EI-Quelle des C_{60} Ofens untersucht. Dazu wurden die Spannungen so optimiert, dass eine möglichst hohe Auflösung erreicht wurde (siehe Tabelle 3). Das entsprechende Übersichts-massenspektrum in Abbildung 26 A zeigt neben mehreren kleinen Fragmenten im niedrigen Massenbereich ($m/z < 100$) den Hauptpeak von C_{60}^+ bei $m/z \approx 720$. In regelmäßigen Abständen von 24 u hin zu niedrigeren Massen treten deutlich schwächere Signale auf, die auf eine sukzessive Fragmentierung mit Verlust von jeweils zwei Kohlenstoff-Atomen hindeuten. Auch das C_{70}^+ Ion bei $m/z \approx 840$ ist zu sehen. Weiterhin treten im Spektrum die zweifach geladenen Spezies beider Fullerene mit den entsprechenden Fragmenten auf. Eine Vergrößerung des rot markierten Ausschnitts in Abbildung 26 B offenbart die charakteristische Feinstruktur des C_{60}^+ -Signals mit den statistisch vorkommenden ^{13}C -Isotopen. Anhand eines Gaußfits konnte die Auflösung in dieser ReTOF-Messung bei $m/z \approx 720$ zu $R_{FWHM} = 1300$ bestimmt werden.

4.5.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Implementierung eines Reflektrons in ein bestehendes TOF-Massenspektrometer beschrieben, mit dem Ziel, die Auflösung dieses Instruments signifikant zu verbessern. Nach einer grundlegenden Einführung in die Prinzipien der Flugzeitmassenspektrometrie und deren theoretischen Grundlagen wurden die apparativen Erweiterungen

Tabelle 3: Auflistung der Spannungen an den Strahlführungselementen, die während der ersten ReTOF-Testmessungen mit C_{60}^+ -Fullerenen verwendet wurden.

Elemente der Strahlführung	Spannung / V
Extraktionselektrode 1	5000
Extraktionselektrode 2	4563
Extraktionselektrode 3	0
Ablenker Δx	150
Ablenker Δy	0
Einzellinse	-400
Reflektor In	1723
Reflektor Out	5000
Detektor	-1832

und Anpassungen detailliert dargelegt. Der Reflektron-Aufbau ermöglicht die Kompensation von Startenergieunterschieden und verbessert die Flugzeitfokussierung, wodurch eine höhere Auflösung erreicht wird.

Die Ergebnisse der durchgeführten Simulationen mit dem Programm SIMION erlaubten eine präzise Justierung der Reflektron-Geometrie und Ausrichtung sämtlicher ReTOF-Komponenten. Des Weiteren vereinfachten die Simulationen die Optimierung der Spannungsparameter, um einen guten Kompromiss zwischen Auflösung und Intensität zu erreichen.

Die experimentellen Testmessungen an C_{60}^+ -Fullerenen profitierten maßgeblich von den Simulationsergebnissen. Der optimierte Parametersatz konnte nahezu unverändert übernommen werden, wie der Vergleich zwischen Tabelle 2 und Tabelle 3 verdeutlicht. Die Messungen zeigten eine deutliche Verbesserung der Auflösung im Vergleich zur linearen TOF-Anordnung: Die Auflösung stieg von $R \approx 150$ auf $R \approx 1300$.

Insgesamt stellt die Implementierung des Reflektrons eine erfolgreiche Weiterentwicklung des bestehenden linearen TOF-Massenspektrometers dar. Die Anpassungen am instrumentellen Aufbau und die erzielten Ergebnisse bestätigen die Leistungsfähigkeit des neuen ReTOF-Systems für zukünftige Experimente zur Reaktion von Metallclustern mit kleinen Molekülen wie z.B. Sauerstoff.

4.6 Reaktor-Einheit

Ein Schwerpunkt in dieser Arbeit lag auf der Entwicklung und Implementierung einer Reaktor-Einheit, um Oxidationsreaktionen von Metallclusterionen in der Gasphase isoliert und unter spezifischen, reproduzierbaren Bedingungen untersuchen zu können.

Zuerst wird die Planung der neuartigen Reaktor-Einheit beschrieben. Das beinhaltet Simulationen zum Flugverhalten von Ionen in verschiedenen Konstruktionsentwürfen, um sicherzustellen, dass ein funktionsfähiges, den Anforderungen genügendes Modell zustande kommt. Danach wird die Umsetzung des finalen Aufbau vorgestellt und abschließend erfolgt dessen Charakterisierung.

4.6.1 Planung der Reaktor-Einheit

Die Entwicklung der neuartigen Reaktoreinheit erforderte aufgrund der Vielzahl technischer Anforderungen umfassende Vorüberlegungen. Das Ziel war es, eine zusätzliche Reaktionsstufe zu implementieren, die unabhängig von der Clustererzeugung eine präzise Steuerung der Clusteroxidation ermöglicht. Im Folgenden werden die wichtigsten Kernanforderungen an die Reaktor-Einheit beschrieben, gefolgt von wesentlichen Entwicklungsschritten während der Planungsphase.

- Um die Reaktor-Einheit von der Clusterquelle zu entkoppeln, ist ein eigenes Vakuumkammersegment vorgesehen, das zwischen die Quellschule und die Benderschule integriert wird.
- Der Reaktor soll in einem großen Temperatur- und Druckbereich betrieben werden. Dies umfasst sowohl die Möglichkeit zur Kühlung mit Flüssigstickstoff (LN₂) auf bis zu 90 K als auch das Heizen auf bis zu 600 K.
- Zudem sollen neben Helium als Stoßgas verschiedene Reaktionsgase mit einstellbarem Volumenstrom in die eigentliche Kollisionszelle der Reaktor-Einheit – den Ringfallen-Reaktor (RTR) – eingeleitet werden können. Das erfordert die Konzeption eines Gasmischsystems unter Verwendung von Massendurchflussreglern (MFC, *mass flow controller*) für jede Gassorte.
- Zur Aufrechterhaltung von Multikollisionsbedingungen durch hohe Drücke im RTR, muss eine möglichst gasdichte Konstruktion entwickelt werden, sodass die äußere Kammer, als differenzielle Pumpstufe, einen um mehrere Größenordnungen geringeren

Druck aufweist. Das erfordert einen vor- und nachgeschalteten Ionentrichter (IT), damit eine effiziente Transmission der Cluster zwischen den Pumpstufen gewährleistet ist.

- Von praktischer Relevanz ist auch die Konzeption als modularer Aufbau, um die IT und den RTR zu Reinigungs- oder Reparaturzwecken leicht ein- und ausbauen zu können.
- Jede einzelne Ringelektrode soll mit einer separaten Spannung versorgt werden, bestehend aus DC- und RF-Spannung. In diesem Zusammenhang ist zu berücksichtigen, dass für die Widerstände und Kondensatoren aufgrund der großen Temperaturspanne keine direkte Unterbringung im Inneren des Reaktors ratsam ist.
- Gleichzeitig ist die isolierte Aufhängung aller spannungsführenden Teile mit präziser Ausrichtung entlang der Ionenflugachse erforderlich. Dabei gilt es die Materialausdehnung aufgrund der Temperaturunterschiede mit einzukalkulieren.
- Weiterhin muss die Vakuumkammer über genügend Durchführungen in geeigneter Größe verfügen, um sämtliche Mess- und Versorgungselemente anschließen zu können. Dazu zählen Druck- und Temperaturmessung, Gaszufuhr, Ein- und Ausgang für flüssigen Stickstoff und Multipin-Spannungsdurchführungen.

Eine gasdicht geschlossene, lineare Ringelektroden-Ionenfalle wurde bereits erfolgreich realisiert [60–62]. Das Modell in München in der Arbeitsgruppe von U. Heiz besteht z.B. aus 24 Molybdän-Ringelektroden mit 1,4 mm Stärke, einem Außendurchmesser von 32 mm und einem Innendurchmesser von 11 mm. Die Elektroden sind abwechselnd mit 1 mm starken Isolatorscheiben aus Saphir zu einem konzentrischen Stapel zusammengefügt [61].

Um die in dieser Arbeit geplante Reaktor-Einheit in die bestehende TIED-Anlage zu integrieren, ist ein neues Konzept mit deutlich größerer Dimension vorgesehen. Zu diesem Zweck wurde Edelstahl als Hauptmaterial für sämtliche Bauteile gewählt, mit Ausnahme der Isolator-Keramiken, die aus Macor bestehen. Dadurch können die erforderlichen Reaktionsbedingungen bei gleichzeitiger Berücksichtigung fertigungstechnischer Anforderungen erfüllt werden.

Die Planungsphase umfasste zahlreiche Simulationen, die zur Evaluation und Optimierung verschiedener Designmodelle dienten, welche sich durch CAD-Unterstützung kontinuierlich weiterentwickelten. Hierfür kam das Programmpaket SIMION zum Einsatz, das in Kapitel 3 näher beschrieben wird. Aufbauend auf dem in Kapitel 4.4 behandelten Test-Ionentrichter wurden Designvarianten mit anfänglich sehr dünnen Elektroden (0,5 mm) in unterschied-

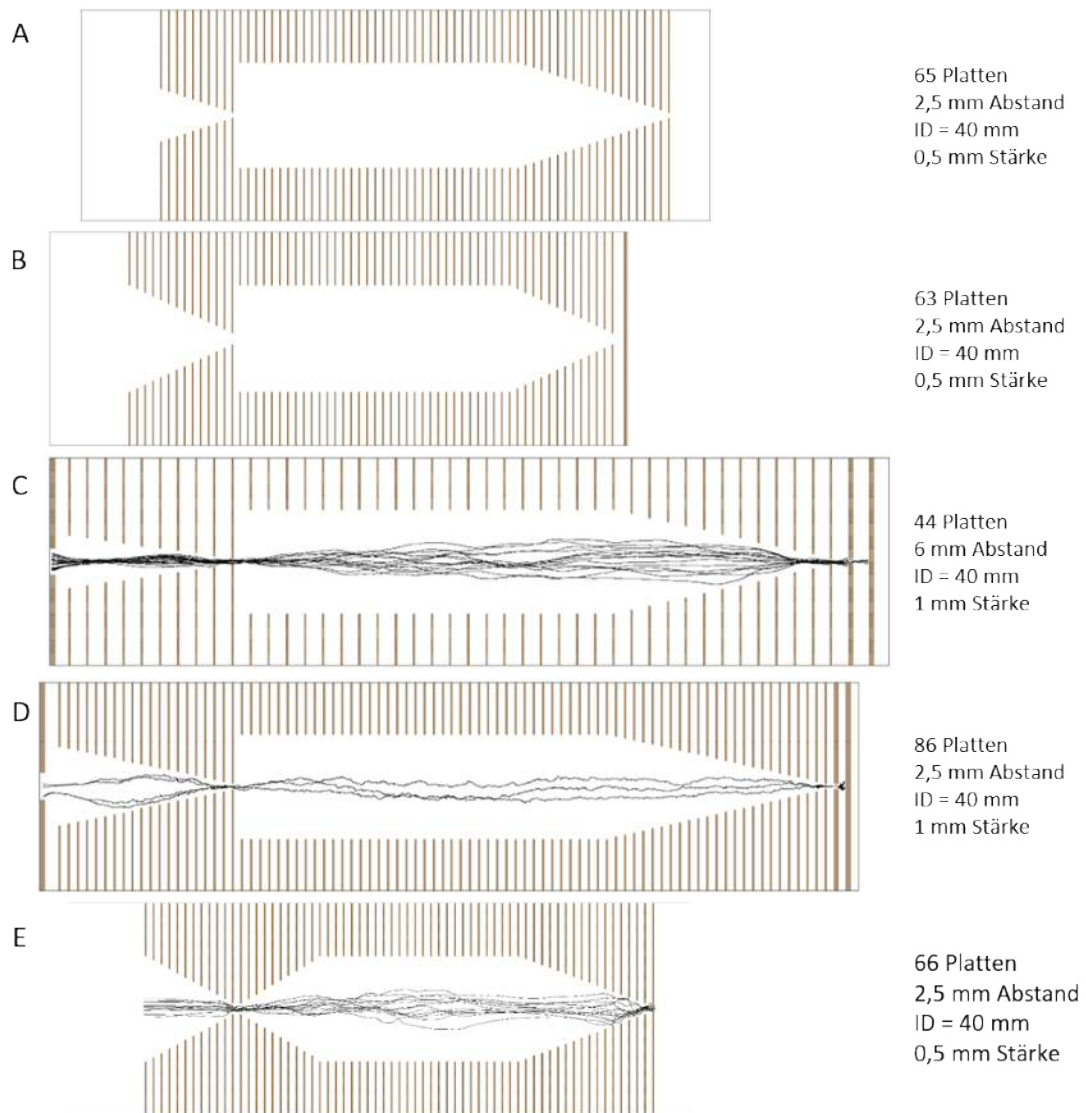


Abbildung 27: Verschiedene Designmodelle des Ringfallen-Reaktors mit vorgeschaltetem IT in einer Schnittansicht der y/z-Ebene aus der Simulationsumgebung von SIMION. Auf der rechten Seite stehen die wichtigsten Maßangaben: Plattenanzahl, Abstand zwischen den Elektroden, Innendurchmesser (ID) des linearen Reaktor-Abschnitts, Stärke der Elektrodenplatten. In der Planungsphase wurden unterschiedliche Öffnungswinkel der Trichtersegmente erwogen (A, B), verschiedene Abstände mit unterschiedlicher Anzahl an Platten (C, D) und ein IT mit Stundenglasgeometrie E. Beispielhaft sind Screenshots von simulierten Iontrajektorien eingezeichnet (schwarze Linien).

lichen Längen (28 – 40 mm) und Öffnungswinkeln (18 – 38°) untersucht (Abbildung 27, A und B). Hinzu kommen verschiedene Elektrodenabstände mit unterschiedlicher Plattenanzahl (Abbildung 27 C, D). Stichprobenartig wurden Simulationen von einfach negativ geladenen Ionen im Massenbereich von 200 – 5000 u und einer kinetischen Energie von 20 eV durchgeführt. Die Betriebsbedingungen umfassten Reaktordrücke zwischen 10 Pa und 1000 Pa, RF-Amplituden bis 500 V mit 500 kHz sowie flache Gesamt-Potentialgradienten von 3 – 4 V/cm. Bei der Charakterisierung einer in der Arbeitsgruppe von R.D. Smith entwickelten Ionentrichter-Falle zeigte sich, dass ein flacher DC-Gradient von 4 V/cm die optimale Leistung erbrachte, da er die durch Raumladung verursachten Ionenverluste reduzierte, die bei steileren Gradienten aufgrund einer stärkeren Kompression der Ionenwolke verstärkt auftreten [60].

Das Simulationsmodell ergab, dass die Öffnungswinkel der Trichtersegmente sowie der konstante Innendurchmesser des Reaktors keinen großen Einfluss auf die Gesamttransmission der Reaktor-Einheit haben. Wie bereits in Kapitel 4.4.3 beschrieben, muss jedoch ein besonderes Augenmerk auf die Geometrie am Ausgang der Trichter gelegt werden, definiert durch den Interelektrodenabstand d und den kleinsten Innendurchmesser ρ_f . Die Reaktorgeometrie in Abb. 27 C ist aufgrund der offenen Elektrodenstruktur für den Eintrag der Reaktions- und Thermalisierungsgase besonders vorteilhaft. Dabei sind große Elektrodenabstände von 6 mm in der Praxis eher ungewöhnlich. Jarrold et al. zeigten jedoch, dass größere Elektrodenabstände zu einer geringeren m/z -Diskriminierung und einer besseren Ionenfokussierung führen können, solange der Trichter nicht die Strömungsleitwertgrenze durch einen zu kleinen Innenradius erreicht [63]. Die Autoren verwendeten in ihrem Aufbau beispielsweise einen Elektrodenabstand von 5,1 mm mit einem Innendurchmesser der letzten Elektrode von 7,9 mm. Ein wichtiges Kriterium für die hier geplante Reaktor-Einheit ist allerdings eine möglichst gasdichte Konstruktion, weshalb die Ausgangsöffnung nicht auf das notwendige Maß vergrößert werden kann. Aus diesem Grund hat sich das Designmodell aus Abb. 27 C nicht durchgesetzt.

Auch ein IT mit sog. „Stundenglas“-Geometrie (engl. *hourglass ion funnel*, Abb. 27 E) wurde in Betracht gezogen. Der Vorteil eines solchen Modells gegenüber der herkömmlichen Geometrie besteht darin, dass es die Ionen durch den schmalen Hals in der Mitte frühzeitig bündelt und auf eine engere Flugbahn konzentriert, sodass die Streuung der Ionen gering bleibt. Solche Geometrien haben sich z.B. in Kombination mit einer Ionenmobilitäts-Driftzelle bewährt [64]. So konnten die Ionen effizient akkumuliert und in die Driftzelle gepulst werden, was die Empfindlichkeit und Trennleistung verbessert hat. Dennoch wurde ein „normaler“

Ionentrichter als die geeignetere Option gewählt. Dies liegt einerseits daran, dass nicht das Speichern und Pulsen der Ionen im Fokus steht, sondern die Reaktion der reinen Cluster auf ihrer Driftstrecke durch den Reaktor infolge von Stößen mit additiven Gasen. Andererseits erlaubt ein „normaler“ Ionentrichter eine kompaktere und einfachere Integration in das Gesamtdesign, insbesondere unter Berücksichtigung der Platzbeschränkungen durch den unmittelbaren Anschluss an die Quelle. Darüber hinaus zeigten Simulationen, dass diese spezielle Anordnung keine Vorteile gegenüber einem Reaktorvolumen mit durchgehender Zylindergeometrie bietet. Folglich blieb das ursprüngliche Konzept basierend auf den Erfahrungen mit dem Test-IT aufgrund von Robustheit, Einfachheit und ausreichender Leistung bestehen. Die Simulationsmodelle A–E wurden letztlich aufgrund praktischer Erwägungen obsolet. Ein wesentlicher Faktor war die Entscheidung, Edelstahl anstelle von Messing als Elektrodenmaterial zu verwenden. Dadurch ist das direkte Löten von Widerständen und Kondensatoren an die Elektroden nicht möglich. Stattdessen ist ein alternatives Steck- oder Klemmsystem erforderlich, das breitere Elektroden voraussetzt. Um den zusätzlichen Platzbedarf zu berücksichtigen, wurden Anpassungen der Elektrodengeometrien notwendig, die sich nicht mehr durch die bestehenden Modelle abbilden ließen. Trotz dieser Einschränkungen lieferten die Simulationsrechnungen eine gute Erkenntnisgrundlage für nachfolgende Modellanpassungen.

Damit Rundsteckhülsen für den elektrischen Anschluss genutzt werden können, wurde die Stärke der Elektroden schließlich auf 2,5 mm festgelegt. Als Kompromisslösung sollte der Elektrodenabstand zunächst einheitlich 4 mm betragen (Abbildung 28 A), um den Aufwand des gesamten Fertigungsprozesses und damit verbunden die Herstellungskosten niedrig zu halten. Allerdings zeigten die Simulationen, dass das Verhältnis vom Interelektrodenabstand zum Innendurchmesser am hinteren Ende der IT nachteilig ist. Insbesondere Ionen mit einer Masse von weniger als 800 u konnten aufgrund der m/z -Diskriminierung nicht mehr transmittiert werden. Durch eine abschnittsspezifische Anpassung der Elektrodenabstände im Reaktor auf 3 mm und in den Trichtersegmenten auf 2 mm (Abb. 28 B) konnte eine wesentlichen Verbesserung erzielt werden. Diese Optimierung führte in allen Simulationen von Ionen im relevanten Massenbereich dieser Arbeit zwischen 1500 u und 5000 u bei einem Reaktordruck von 10 – 100 Pa zu einer Transmission von über 85 % und wurde vom Grundkonzept beibehalten. Insgesamt lag der Fokus in den Simulationen auf einer optimalen Transmission. Dies geschah unter der Randbedingung, dass für den jeweils gewählten Satz an Elektrodenspannungen so wenige Parameter wie nötig verändert werden mussten, um in einem breiten Massen- (500 u und 5000 u) und Druckbereich (10 – 1000 Pa) eine Transmissi-

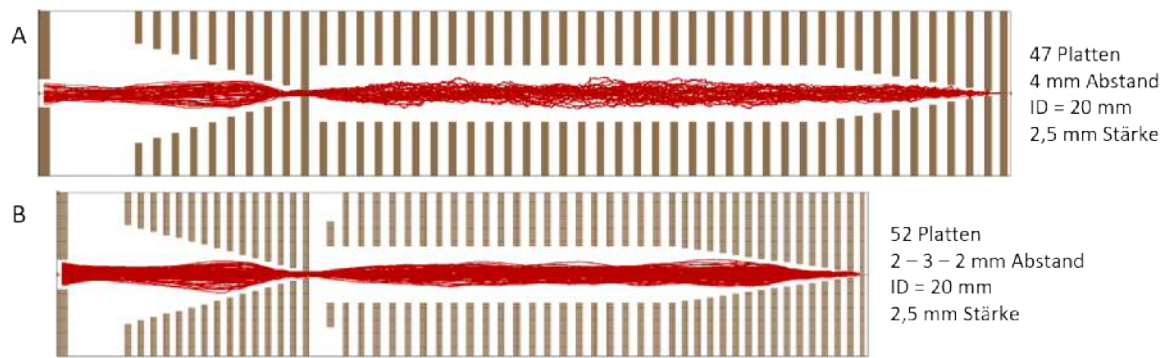


Abbildung 28: Weitere Designmodelle des Ringfallen-Reaktors in der fortschreitenden Planung mit vorgeschaltetem IT in einer Schnittansicht der y/z-Ebene aus der Simulationsumgebung von SIMION. Auf der rechten Seite stehen die wichtigsten Maßangaben: Plattenanzahl, Abstand zwischen den Elektroden, Innendurchmesser (ID) des linearen Reaktor-Abschnitts, Stärke der Elektrodenplatten. **A:** verglichen mit Vorgängerversionen weist diese Geometrie deutlich stärkere Elektroden mit einem einheitlichen Abstand von 4 mm auf. **B:** weitere Optimierung durch eine abschnittspezifische Anpassung der Elektrodenabstände. Beispielhaft sind Screenshots von simulierten Iontrajektorien eingezeichnet (rote Linien).

on von über 50 % zu erzielen. Die Transmission ist dabei definiert als der Anteil an Ionen, der den Ringfallen-Reaktor vollständig durchfliegt und durch die Austrittsöffnung verlässt, bezogen auf die Gesamtzahl simulierter Iontrajektorien. Die Berücksichtigung von Stößen mit dem Hintergrundgas Helium erfolgte im Rahmen eines Hartkugel-Kollisionsmodells („HS1-collision-model“, siehe Kapitel 3), wohingegen die Coulombabstoßung zwischen den Ionen vernachlässigt wurde.

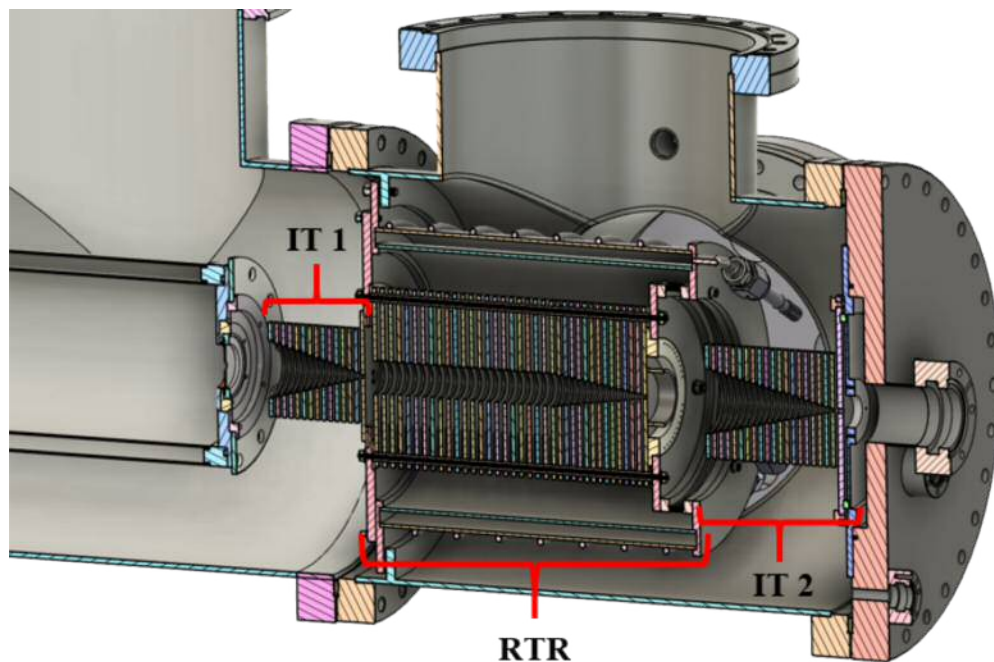


Abbildung 29: CAD-Schnittansicht der Reaktor-Einheit in einer eigenen Vakuumkammer unmittelbar im Anschluss an die Clusterquelle. Die roten Klammern markieren die drei Segmente, aus denen sich die Reaktor-Einheit zusammensetzt: der Eingangstrichter (IT1), der Ringfallen-Reaktor (RTR) und der Ausgangstrichter (IT2).

4.6.2 Umsetzung

Abbildung 29 zeigt eine 3D-CAD-Schnittansicht der neu entwickelten Reaktoreinheit, die in einer separaten Vakuumkammer unmittelbar nach der Clusterquelle montiert ist. Die Reaktoreinheit gliedert sich in drei Segmente: den Eingangstrichter (IT1), den gasdichten Ringfallen-Reaktor (RTR) und den Ausgangstrichter (IT2). Im Folgenden werden die einzelnen Komponenten detailliert beschrieben.

Reaktor-Einheit

Für Ionen, die in die Reaktor-Einheit eintreten, ist die erste Station der **Ionentrichter 1** (IT1). Er ist dem größten Teil der aus der Aggregationszone expandierenden Clusterwolke direkt ausgesetzt, sodass mit einer starken Belegung durch Neutralteilchen zu rechnen ist. Deshalb wurde darauf geachtet, sämtliche Isolatoren so gut wie möglich abzuschirmen oder mit Edelstahlkappen abzudecken. Außerdem wurde die Aufhängung des IT1 so konzipiert, dass

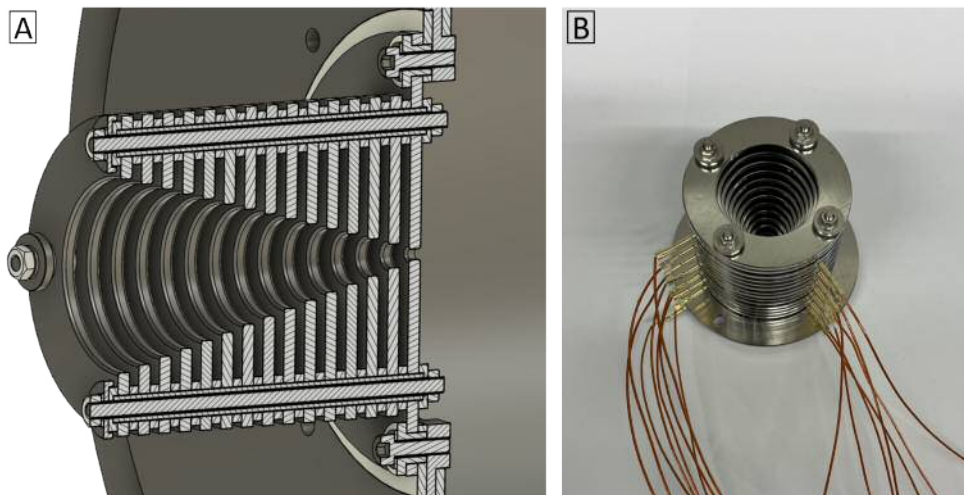


Abbildung 30: **A:** CAD-Schnittansicht des IT1, montiert an der Frontseite der Reaktor-Einheit. **B:** Fotografie des einsatzbereiten IT1 mit den elektrischen Anschlüssen jeder einzelnen Ringelektrode über Rundsteckhülsen.

er unabhängig vom Reaktor unkompliziert zu Reinigungszwecken abmontiert werden kann. Der IT1 besteht aus 15 Ringelektrodenplatten aus Edelstahl mit einer Stärke von 2,5 mm, welche im Abstand von 2 mm auf 4 Gewindestangen isoliert aufgehängt sind. Die Schnittansicht einer CAD-Zeichnung ist in Abbildung 30 A zu sehen, zusammen mit einer Fotografie des einsatzbereiten IT1 im Bildteil B. Der Innendurchmesser der ersten Ringelektrodenplatte beträgt 35 mm und nimmt mit jeder weiteren Platte stetig bis auf 2 mm ab, sodass sich ein gleichmäßiger Trichter ausbildet. Der elektrische Anschluss erfolgt über Kapton isolierte Drähte mittels Rundsteckhülsen, für die in jeder Platte vom Außenrand radial nach innen gerichtete Bohrungen mit einem Durchmesser von 1 mm vorgesehen sind. Der IT1 wird von einer Spannungsquelle versorgt, die ein 1 MHz RF-Signal mit einer maximalen Amplitude von $1000 V_{pp}$ liefert, ebenso wie die notwendigen DC-Spannungen im Bereich $\pm 500 V$ (Abbildung 31 A). Die Steuerung dieser Parameter erfolgt über ein LabView-Programm. Dort werden die Spannungen vorgegeben, in einen Wert zwischen 0 V und 10 V umgerechnet und als analoges Signal über ein USB-Modul (USB-3103, Fa. Measurement Computing) an die Spannungsversorgung übermittelt. Dieses Signal wird schließlich auf den Spannungswert verstärkt und über BNC-Kabel an eine Leiterplatte – dicht gepackt mit einer Kette von $100 k\Omega$ Widerständen und Kondensatoren, sowie einer Schwingkreisinduktivität (ca. $25 \mu H$) – weitergegeben (Abbildung 31 B). Die Leiterplatte wird mit der zentral positionierten 15-poligen Anschlussbuchse atmosphärenseitig an die 15 Pin-Durchführung seitlich an der Querkammer angeschlossen. Neben dem linearen DC-Gradient über den gesamten



Abbildung 31: **A:** Fotografie der Spannungsversorgung für den IT1 und den RTR mit zwei RF-Quellen (1 MHz, max. 1000 V_{pp}) und neun DC-Spannungsausgängen (± 500 V). **B:** Fotografie der beiden Leiterplatten für den RTR (links) und den IT1 (rechts), auf denen sich die elektrischen Komponenten zur Erzeugung des DC-Gradienten und des RF-Potentials befinden.

Trichter kann die letzte Elektrode (#15) einzeln angesteuert werden. Das bringt den Vorteil einer höheren Flexibilität mit sich, um die Ionen am Ausgang optimal durch die engste Stelle zu transmittieren. Gleichzeitig liegt ein um 180° phasenverschobenes sinusförmiges RF-Potential an benachbarten Elektroden an.

Beim **Ringfallen-Reaktor** (RTR) handelt es sich dem Prinzip nach um eine lineare RF-Ionenfalle aus gestapelten Ringelektrodenplatten, deren konstanter Innendurchmesser das Reaktorvolumen bildet, welches in einen trichterförmigen Abschnitt übergeht. Das heißt, der RTR besteht aus zwei Teilen:

1. Der vordere Teil setzt sich aus 22 Edelstahlringen mit einer Stärke von 2,5 mm und konstantem Innendurchmesser von 20 mm zusammen. Der Elektrodenabstand beträgt 3 mm.
2. Der hintere Teil, bestehend aus 15 Edelstahlringen von 2,5 mm Stärke, hat einen graduell abnehmenden Innendurchmesser von 20 mm auf 2 mm, und einen Elektrodenabstand von 2 mm.

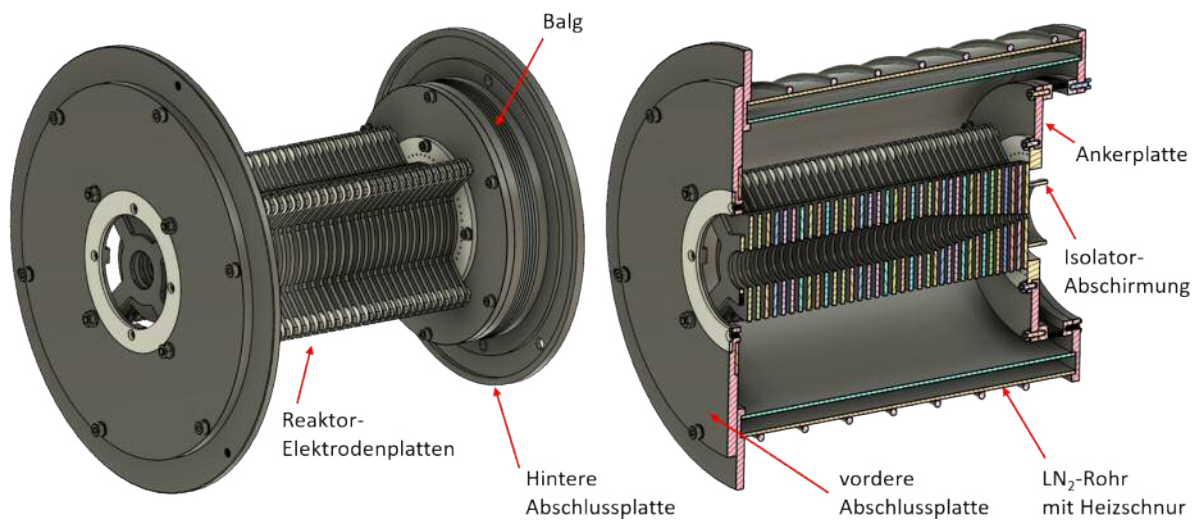


Abbildung 32: Links ist das CAD-Modell des RTR unter Ausblendung des doppelwandigen LN₂-Rohrs zu sehen. Auf der rechten Seite ist eine Schnittansicht des vollständigen RTR dargestellt. An die Vorderseite kann der IT1 montiert werden.

Das CAD-Modell in Abbildung 32 zeigt die relevanten Bauteile des RTR auf. Die einzelnen Ringelektroden sind mittels Macor-Röhren und Macor-Abstandshalter auf 4 Gewindestangen isoliert aufgehängt. Beide Abschnitte des RTR befinden sich innerhalb eines doppelwandigen Zylinders, welcher beidseitig von Edelstahlplatten abgeschlossen wird. Das Einleiten von Flüssigstickstoff in den doppelwandigen Zylinder ermöglicht die Kühlung bis auf etwa 90 K. Durch eine von außen umwickelte Heizschnur kann der Reaktor auf bis zu 600 K geheizt werden. Zur Einleitung von Reaktionsgasen in das geschlossene System ist eine Bohrung in der hinteren Abschlussplatte vorgesehen. Die Druckmessung im Inneren erfolgt über eine weitere Bohrung mit Zuleitung eines Baratron-Druckmessgeräts. Aufgrund des großen Temperaturbereichs ist während des Heiz- oder Kühlvorgangs mit einer nicht zu vernachlässigenden Materialausdehnung entlang der Reaktorachse zu rechnen. Um diese abzufangen, befindet sich ein zylindrischer Balg am hinteren Ende zwischen der Ankerplatte des Reaktors und der hinteren Abschlussplatte. Jede Ringelektrode weist eine vom Außenrand radial nach innen gerichtete Bohrung mit einem Durchmesser von 1 mm auf. Das ermöglicht die elektrische Verbindung über Kapton-isolierte Drähte mittels Rundsteckhülsen. Zur Spannungsversorgung dient dasselbe Netzteil, das auch für den IT1 verwendet wird (Abbildung 31).

Eine schematische Skizze zum Potentialverlauf über den gesamten Ringfallen-Reaktor ist in Abbildung 33 dargestellt. Dem Betrag des Potentials nach gilt diese Darstellung sowohl für

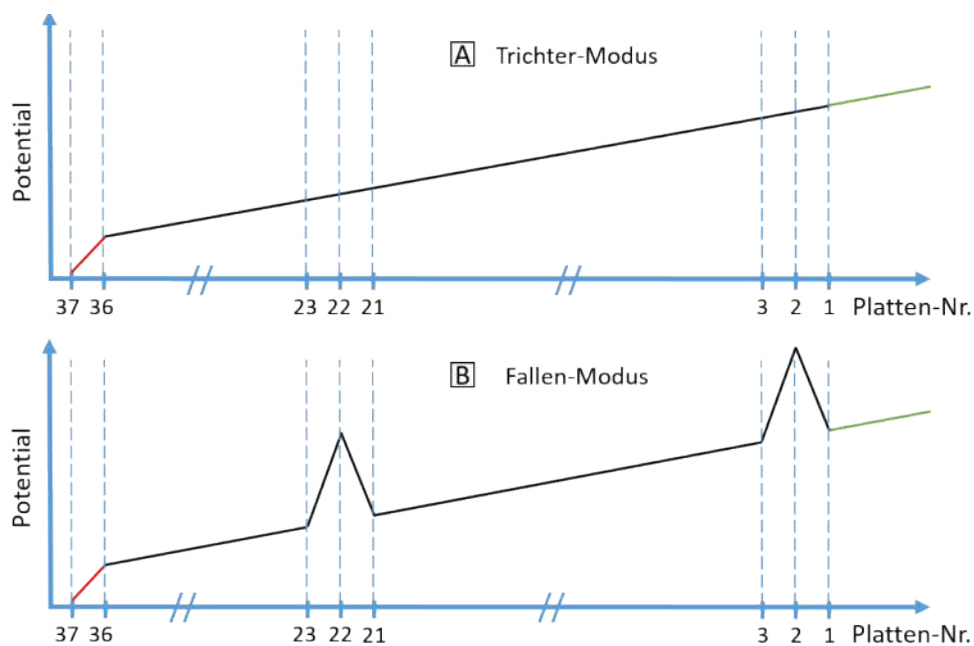


Abbildung 33: Schematische Skizze zum Potentialverlauf über den gesamten RTR. **A:** Im Trichter-Modus ergibt sich ein lineares Spannungsgefälle über alle Elektrodenplatten. Die letzte Platte 37 kann einzeln mit einer beliebigen Spannung belegt werden. **B:** Im Fallen-Modus werden die Platten 2 und 22 zur kurzzeitigen Speicherung auf ein separates Fallenpotential gelegt.

Anionen als auch für Kationen. Die Elektrodenplatten 1 bis 36 bilden durch zwischengeschaltete $15\text{ k}\Omega$ Widerstände ein lineares Spannungsgefälle. Dadurch befindet sich der RTR im „Trichter-Modus“ (Abb. 33 A). Die letzte Platte (#37) kann mit einer separaten DC-Spannung versorgt werden. Abbildung 33 B veranschaulicht den „Fallen-Modus“. Dazu können die Platten #2 und #22 mittels eines TTL-Signals aus dem Spannungsgefälle herausgelöst und auf ein separates Fallenpotential gelegt werden (Umschaltzeit ca. $250\text{ }\mu\text{s}$). Durch die kurzzeitige Speicherung der Cluster ist gewährleistet, dass ausreichend Zeit zur Reaktion zur Verfügung steht. Analog zum IT1 befinden sich alle elektronischen Bauteile außerhalb der Reaktor-Kammer auf einer Leiterplatte, die mit einer zentralen 50 Pin-Buchse unmittelbar auf die 50 Pin-Durchführung der Elektrodenanschlüsse aufgesteckt wird. In der hinteren Ankerplatte ist ein Macor-Isolatorring mit 40 1 mm breiten Bohrungen eingepasst, über die die einzelnen Drähte in das Innere des Reaktors zu den entsprechenden Elektroden hineingeführt werden. An der letzten Ringelektrode ist um die Ausgangsöffnung ein Edelstahlröhrchen als Isolator-Abschirmung zur Vermeidung von Aufladungseffekten durch die Clusterionen angeschweißt.

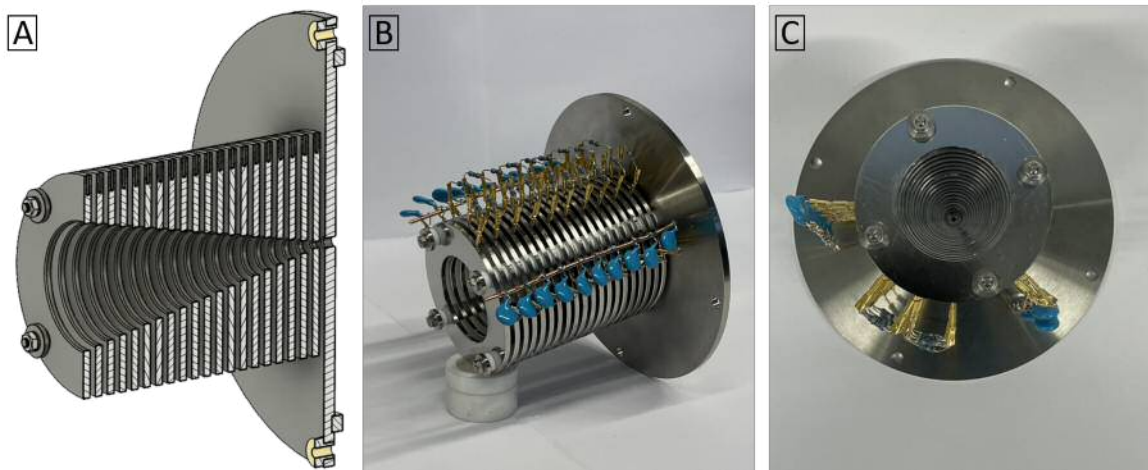


Abbildung 34: **A:** CAD-Schnittansicht des IT2, bestehend aus 20 Ringelektroden mit graduell abnehmendem Innendurchmesser und abschließender Halteplatte zur isolierten Befestigung am rückseitigen Kammerflansch. **B:** Fotografie des IT2 aus gleicher Perspektive wie in A. Kondensatoren und Widerstände sind über Rundsteckhülsen mit den Elektroden verbunden. **C:** Fotografie der Vorderseite des IT2 in Richtung der Ionenflugachse.

Nachdem die Clusterionen unter kontrollierten Bedingungen bei Drücken zwischen 1 Pa und 100 Pa zur Reaktion gebracht wurden, verlassen deren Produkte den RTR durch den 2 mm breiten Ausgang in einen Bereich mit Drücken von $10^{-3} - 10^{-1}$ Pa. Dabei kommt es unmittelbar zur Expansion des Clusterstrahls. Damit nicht ein Großteil der Produkte verloren geht, ist der **Ionentrichter 2** (IT2) nachgeschaltet. Dieser soll eine gute Transmission in die nachfolgende Kammer des Quadrupolumlenkers gewährleisten. Abbildung 34 zeigt eine CAD-Schnittansicht des IT2. Er besteht aus 20 Edelstahl-Ringelektrodenplatten mit 70 mm Außendurchmesser und 2,5 mm Stärke, welche im Abstand von 2 mm auf 4 Gewindestangen isoliert aufgehängt sind. Die Gewindestangen sind in einer abschließenden Halteplatte von 141 mm Außendurchmesser und 4 mm Stärke verankert, welche zur isolierten Befestigung des IT2 am rückseitigen Kammerflansch montiert und mit einer separaten Gleichstromspannung ohne RF-Anteil belegt ist. Der Innendurchmesser des gesamten Trichters nimmt von anfänglich 40 mm mit jeder weiteren Platte gleichmäßig auf 2 mm ab. Die Ausgangsöffnung in der Halteplatte weist einen Durchmesser von 3 mm auf. Für die elektrischen Anschlüsse der Ringelektroden sind 1 mm breite Bohrungen an den Außenrändern zur Aufnahme von Rundsteckhülsen vorgesehen. Auf diese Weise wird jeweils ein Kapton isolierter Draht zur ersten und zur letzten Elektrode geführt, welcher entsprechend die Eingangsspannung

$U_{In}^* = U_{In} + U_{RF}$ und die Ausgangsspannung $U_{Out}^* = U_{Out} + U_{RF}$ liefert. Benachbarte Elektroden sind über eine Widerstandskette miteinander verbunden, sodass der Gleichspannungsanteil U_{In} bzw. U_{Out} einen axialen Potentialgradienten erzeugt. Zwei Kondensatorketten verbinden jeweils alle geraden und ungeraden Elektroden miteinander, womit die Amplitude der Wechselspannung U_{RF} alternierend um 180° phasenverschoben ist. Als Spannungsversorgung dient das zuvor für den Test-IT verwendete Gerät – speziell auf den IT2 angepasst.

Reaktorkammer

Damit die Metallcluster im Reaktor mit den zugegebenen Reaktanten reagieren können, sind hinreichende Stoßzahlen durch Drücke bis zu 100 Pa notwendig. Außerhalb des Reaktors liegt der Kammerdruck zwischen 10^{-1} und 10^{-3} Pa und nimmt im nachfolgenden differentiell gepumpten Kompartiment (Quadrupolbender) nochmals auf bis zu $1 \cdot 10^{-4}$ Pa ab. Zur Aufrechterhaltung dieser Druckunterschiede ist ein möglichst gasdicht konzipierter Reaktor notwendig. Ein weiteres Ziel bei der Planung war ein einfacher Ein- und Ausbau der Reaktoreinheit. Zudem müssen verschiedene Hardware-Komponenten eingeplant werden (siehe Abb. 35), um Experimente über einen breiten Temperaturbereich von etwa 90 K bis 600 K durchzuführen und die einzelnen Elektroden mit Spannung zu versorgen. Für diese Anforderungen wurde eine spezielle Reaktorkammer entworfen, die in Abbildung 35 dargestellt ist. Die Kammer wird durch eine aufgesetzte Turbopumpe (1200 l/s) evakuiert. Auf der Quellenseite ist ein innerer Haltering so eingeschweißt, dass die Reaktor-Einheit über Halteplatten aufgehängt werden kann. Seitlich befindet sich ein Abgang mit einem DN200 CF-Flansch, über

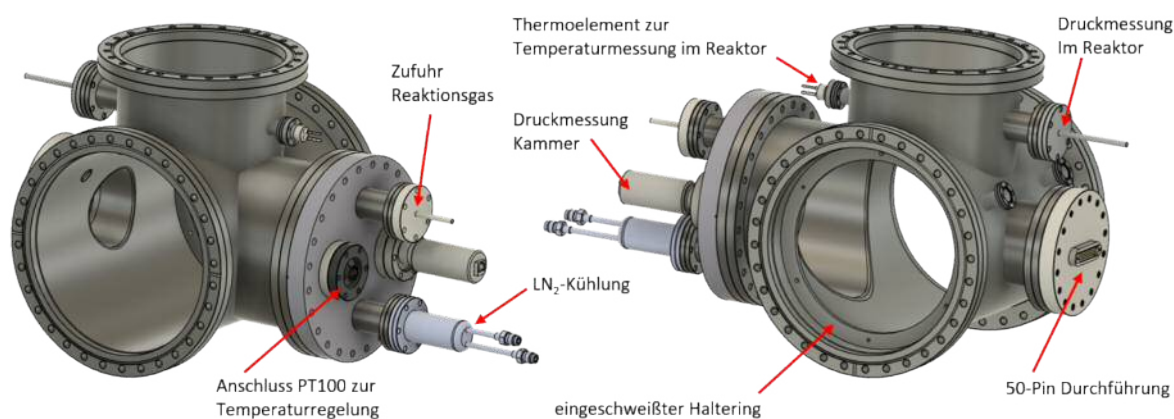


Abbildung 35: CAD-Modell der speziell entworfenen Reaktorkammer aus zwei Perspektiven. Die einzelnen Durchführungen und Hardware-Komponenten sind beschriftet.

den eine Anordnung von vier DN40 CF-Durchführungen angebracht sind. Diese werden für die Zufuhr von Flüssigstickstoff und Reaktionsgasen, die Temperaturregelung mittels eines PT100-Sensors (KWT-M3-700, Klasse B, 3-Leiter, Fa. Unitherm Messtechnik) und die Messung des Kammerdrucks (Penningvac PTR90N, Fa. Leybold) genutzt. Auf der gegenüberliegenden Seite befindet sich ein Rohrabgang mit DN100 CF-Flansch und einer 50-Pin Durchführung, über die jede Elektrodenplatte des Reaktors separat mit Spannung versorgt werden kann. Oberhalb davon sind zwei DN16 Flansche mit Rohransatz angebracht: Einer führt die Drähte für drei unabhängige Spannungen des zweiten Ionentrichters, der andere dient zur Stromversorgung der Heizschnur, welche um den doppelwandigen Kühlzylinder des RTR gewickelt ist. Ein DN40 CF Flansch mit einer $\frac{1}{4}$ " Rohrdurchführung befindet sich seitlich unterhalb der Turbopumpe, um den Druck im Inneren des Reaktors über ein Kapazitiv-Manometer (AA02A Baratron, Fa. MKS Instruments) zu messen. Der gegenüberliegende DN16 CF Abgang ermöglicht die Temperaturkontrolle im Inneren des Reaktors mittels eines Thermoelements Typ E.

4.6.3 Charakterisierung

Nach der Umsetzung des in Kapitel 4.6.2 beschriebenen Aufbaus wurden im Vorfeld und in Begleitung der ersten Testmessungen Simulationen mit dem Programm SIMION (eine Beschreibung findet sich in Kapitel 3) durchgeführt, um das Zusammenspiel der unterschiedlichen experimentellen Parameter besser zu verstehen. Dabei erwiesen sich die bereits gewonnenen Erkenntnisse aus den Simulationen während der Planungsphase und der Analyse des Test-Ionentrichters (Kapitel 4.4.3) als hilfreich. Letzterer wurde vollständig durch die

Tabelle 4: Die neu hinzugekommenen Betriebsparameter der Reaktor-Einheit.

	IT1	RTR	IT2
DC-Spannung Eingang	U_{In} (IT1)	U_{In} (RTR)	U_{In} (IT2)
DC-Spannung Ausgang	U_{Out} (IT1)	U_{Out} (RTR)	U_{Out} (IT2)
RF-Spannung	U_{RF} (IT1)	U_{RF} (RTR)	U_{RF} (IT2)
DC-only Spannung	$U_{\#15}$	$U_{\#37}$	
DC-Spannung Falle Eingang		U_{T2}	
DC-Spannung Falle Ausgang		U_{T22}	
		Temperatur	
		Druck	

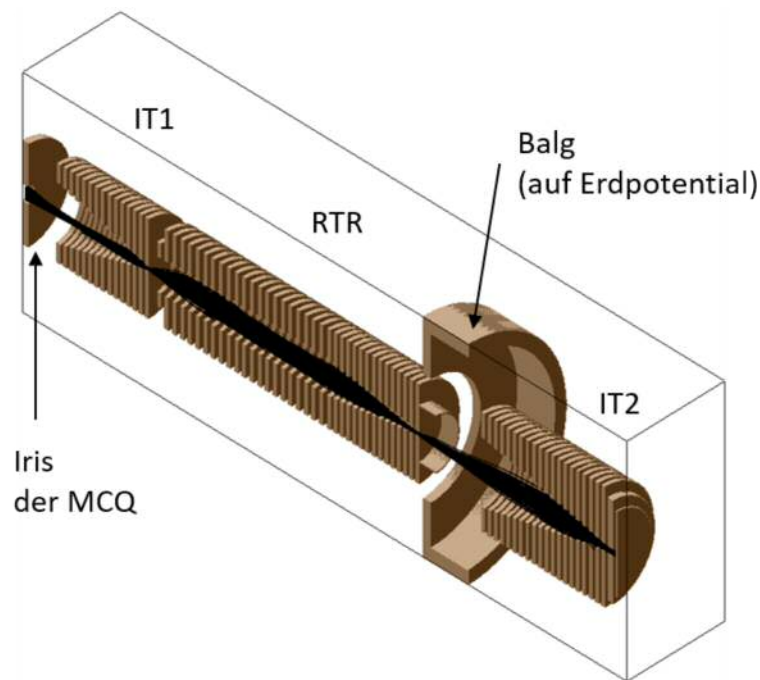


Abbildung 36: Aufbau der gesamten Simulationsumgebung der Reaktor-Einheit in einer 3D Schnittansicht. Die schwarzen Linien stellen Ionentrajektorien aus einer exemplarischen Simulation von 2000 Anionen der Masse 2000 u mit einer kinetischen Energie von 20 eV dar, bei einem Reaktordruck von 10 Pa.

Reaktor-Einheit ersetzt, welche die in Tabelle 4 aufgeführten 15 Betriebsparameter mit sich bringt. Werden die drei Parameter des Test-IT wieder abgezogen, ergeben sich 12 zusätzlich eingeführte Variablen. Das erhöht die Komplexität des Gesamtsystems erheblich, zumal sich die Parameter gegenseitig beeinflussen.

Die gesamte Reaktor-Einheit wurde in einer einzelnen Geometrie-Datei definiert, sodass die in Abbildung 36 gezeigte Simulationsumgebung entsteht, dargestellt in einer 3D Schnittansicht. Die gezeigten Trajektorien (schwarze Linien) resultieren aus einer Simulation von 2000 einfach negativ geladenen Ionen der Masse 2000 u mit einer kinetischen Energie von 20 eV, bei einem Reaktordruck von 10 Pa. Der Potentialverlauf dazu ist in Abbildung 37 A und eine dreidimensionale Darstellung der Potentialfläche in Abbildung 37 B zu sehen, mit den Betriebsparametern aus Tabelle 5. Dieser Parametersatz führt zu einer theoretischen Transmission von 83 % und liegt allen hier gezeigten Simulationen zugrunde. Abweichungen davon ergeben sich nur in Simulationsreihen zur systematischen Variation einzelner Parameter. Die Temperatur wurde für alle in diesem Kapitel gezeigten Simulationen auf 100 K festgelegt.

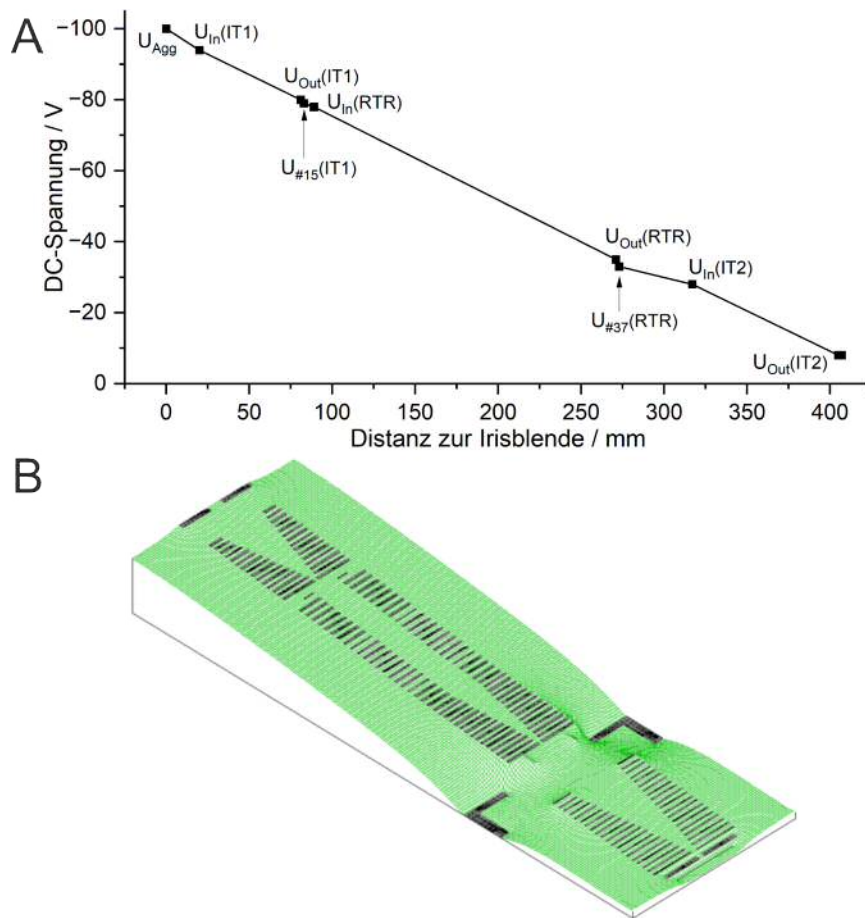


Abbildung 37: **A:** Ein für viele Simulationen genutzter Potentialverlauf zwischen der MCQ und dem Ausgang der Reaktor-Einheit. Die einzelnen Betriebsparameter sind in Tabelle 5 angegeben. **B:** Dreidimensionale Darstellung des Verlauf der potentiellen Energie über die gesamte Reaktor-Einheit für die exemplarische Simulation aus Bild A.

Die geladenen Partikel starten nach dem Zufallsprinzip ausgehend von einer kreisförmigen Fläche mit Radius 4 mm auf einem Potential von -100 V und treten mit einer kinetischen Energie von 20 eV in den ersten IT ein. Im Bereich der äußeren Kammer der MCQ beträgt der Druck 1 Pa. Eine Bedingung im Benutzerprogramm erhöht den Druck auf 10 Pa, sobald die Partikel in den RTR eintreten und senkt ihn beim Austritt in den Bereich des IT2 wieder auf 1 Pa. Über die gesamte Reaktor-Einheit hinweg besteht ein kontinuierlich abnehmendes Potential, welches die Ionen in Richtung des Übergangs zum Bender am Ausgang des IT2 treibt. Dabei unterscheiden sich die Potentialgradienten der drei Segmente nur geringfügig und erzeugen jeweils eine sehr kleine elektrische Feldstärke von 2,5 V/cm (IT1), 1,9 V/cm (RTR), 2,0 V/cm (IT2).

Tabelle 5: Dieser Parametersatz der Reaktor-Einheit im Trichter-Modus liegt allen hier gezeigten Simulationen zugrunde. Abweichungen davon sind an entsprechender Stelle vermerkt.

	IT1	RTR	IT2
U_{In} / V	-95	-78	-38
U_{Out} / V	-80	-42	-20
U_{RF} / V	45	30	40
$U_{\#15}$ bzw. $U_{\#37} / V$	-79	-40	
		100 K	
		10 Pa	

Abbildung 38 stellt die Simulationsergebnisse zu den Transmissionseigenschaften der Reaktor-Einheit unter systematischer Variation der Teilchenmasse und des Drucks dar. Für fünf ausgewählte Massen zwischen 200 u und 20000 u (das entspricht z.B. einer Größenverteilung von Tantal-Clustern mit bis zu 110 Atomen) wurden jeweils 2000 Ionentrajektorien bei einem Druck im Reaktor von 10 Pa, 50 Pa und 100 Pa berechnet. Die wichtigsten Betriebsparameter

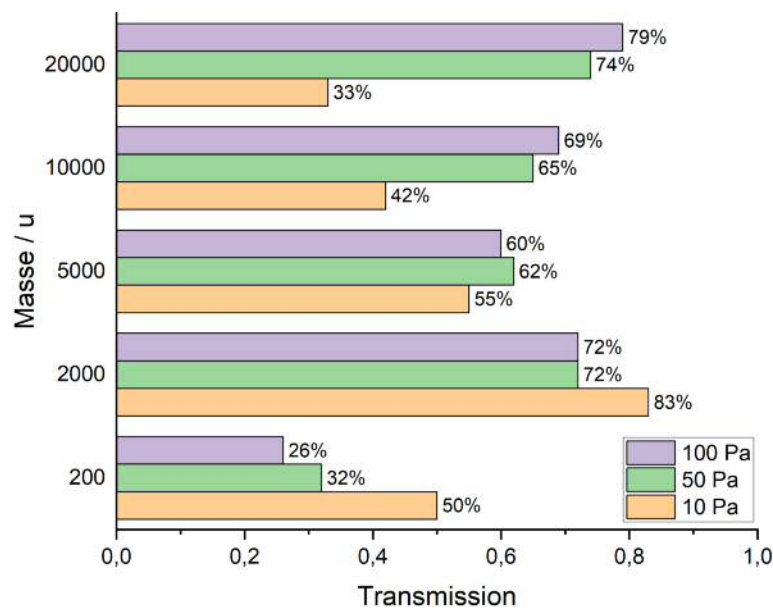


Abbildung 38: Simulationen zur Transmission von einfach negativ geladenen Ionen unterschiedlicher Masse mit einer Startenergie von 20 eV in Abhängigkeit vom Druck in der Reaktor-Einheit. Es wurden jeweils 2000 Trajektorien unter den in Tabelle 5 angegebenen Spannungsparametern berechnet.

sind in Tabelle 5 angegeben. Sehr leichte Ionen mit 200 u, d.h. sehr kleine Cluster, weisen nur eine geringe Transmissionseffizienz auf. Bei 10 Pa beträgt ihre Transmission noch 50 %, nimmt dann aber mit steigendem Druck deutlich ab. In den Simulationen konnte beobachtet werden, dass diese leichten Ionen in ihrer Bewegung stark fluktuieren und weniger effektiv auf die zentrale Trichterachse fokussiert werden. Ionen mit kleinem Masse-zu-Ladung-Verhältnis unterliegen aufgrund ihrer geringeren Trägheit einer stärkeren Wechselwirkung mit den RF-Feldern im Ionentrichter. Das führt dazu, dass sie empfindlicher auf die oszillierenden Felder reagieren und leichter aus der gewünschten Flugbahn abgelenkt werden [41]. Somit ist die Wahrscheinlichkeit höher, dass leichte Ionen auf die Elektrodenwände treffen, neutralisiert werden und verloren gehen. Die höchste Transmission erreichen Ionen mit einer Masse von 2000 u bei einem Druck von 10 Pa. In diesem Massenbereich ist allgemein eine sehr hohe Transmission zu erwarten, auch für Drücke von 50 Pa und 100 Pa. Ursprünglich wurde der Parametersatz für diesen mittleren Bereich optimiert, bei dem die Ionen kaum durch eine m/z -Diskriminierung des Trichters betroffen sind. Das bietet eine adäquate Kombination aus effizienter Feldfokussierung und ausreichender Stoßdämpfung mit geringer Verlustwahrscheinlichkeit. Für eine Clusterdimension, die z.B. knapp 30 Tantal-Atomen entspricht (5000 u), ist trotz leichtem Rückgang mit einer guten Transmissionseffizienz über den gesamten Druckbereich zu rechnen. Ein anderer Trend zeigt sich bei noch schwereren Teilchen mit einer Masse oberhalb von 5000 u: unter einem Reaktordruck von 10 Pa sinkt die Transmission mit zunehmender Masse, während sie für steigende Drücke zunimmt. Schwerere Teilchen reagieren aufgrund ihrer größeren Trägheit unempfindlicher auf das oszillierende RF-Feld. Bei niedrigen Drücken finden nicht genug Stöße zur Dämpfung ihrer kinetischen Energie statt, um den radialen Drift zu minimieren und sie durch das RF-Feld auf die zentrale Achse zurückzuführen. Höhere Drücke hingegen helfen durch Stoßdämpfung, die Bewegung in axialer Richtung einzugrenzen.

Abbildung 39 zeigt die Abhängigkeit der berechneten Ionentransmission durch die gesamte Reaktor-Einheit von der RF-Amplitude am IT1 (schwarzer Graph) und der RF-Amplitude am IT2 (roter Graph). Für die Simulationen wurden jeweils 2000 Ionen mit einer Masse von 2000 u herangezogen. Die verwendeten Betriebsparameter können Tabelle 5 entnommen werden, mit einer Ausnahme: Die Variation der RF-Amplitude am IT1 erfolgte bei festem $U_{RF}(\text{IT2}) = 120 \text{ V}$. In beiden Fällen nimmt die Transmission ausgehend von kleinen RF-Amplituden zunächst stark zu, erreicht ein Optimum bei 25 V und sinkt danach wieder. Ab einer RF-Amplitude von 70 V steigt die Transmission allmählich an, um sich schließlich für

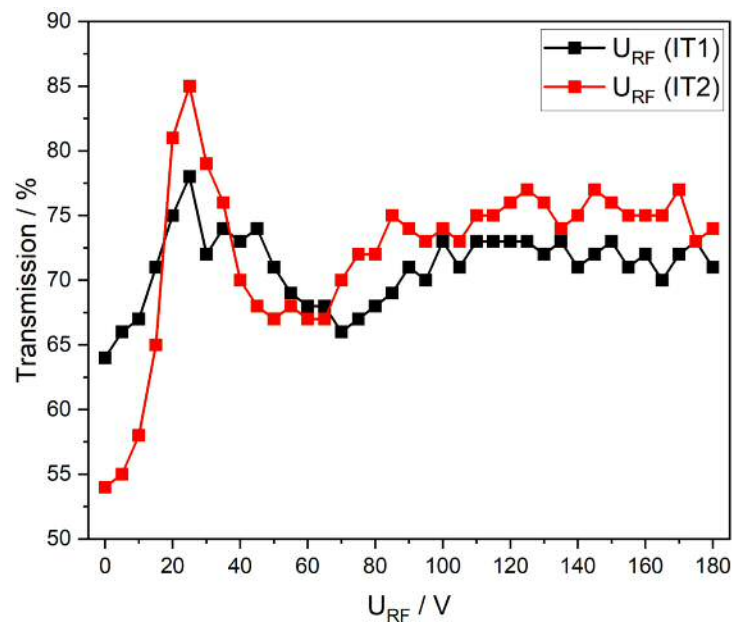


Abbildung 39: Simulationen der Transmission von einfach negativ geladenen Ionen mit einer Masse von 2000 und einer Startenergie von 20 eV in Abhängigkeit von der RF-Amplitude am IT1 (schwarzer Graph) und der RF-Amplitude am IT2 (roter Graph). Es wurden jeweils 2000 Trajektorien unter den in Tabelle 5 angegebenen Spannungsparametern berechnet, wobei die Variation der RF-Amplitude am IT1 bei festem $U_{RF}(\text{IT2}) = 120 \text{ V}$ erfolgte.

den IT1 bei $\sim 70 \%$ und für den IT2 bei $\sim 75 \%$ einzupendeln. Bei höheren Amplitudenwerten zeigen die Simulationen, dass Ionen mit 2000 u an den Ausgängen beider IT eingefangen werden und auf stabilen Trajektorien verbleiben, sodass der Transfer durch die Reaktor-Einheit verhindert wird. Dafür verantwortlich sind effektive Potentialmulden entlang der z-Achse. Diese fangen die Ionen ein und füllen sich, bis die Raumladung zu groß wird. Ab diesem Punkt werden die Ionen aus den Potentialmulden in radialer Richtung ausgeworfen und verlassen den Trichter oder gehen durch Stöße mit den Elektroden verloren.

Für die ersten Testmessungen zur Inbetriebnahme der Reaktor-Einheit wurden Tantal-Clusterionen in der Magnetronsputterquelle erzeugt und durch die Reaktor-Einheit unter Optimierung der Transmission in das ReTOF-Massenspektrometer gelenkt. Das Element Tantal hat nur ein natürlich vorkommendes Isotop und ist daher ein perfektes System, um die Reaktionseigenschaften mittels Massenspektrometrie eingehend zu untersuchen, da es keine isobaren Störungen gibt.

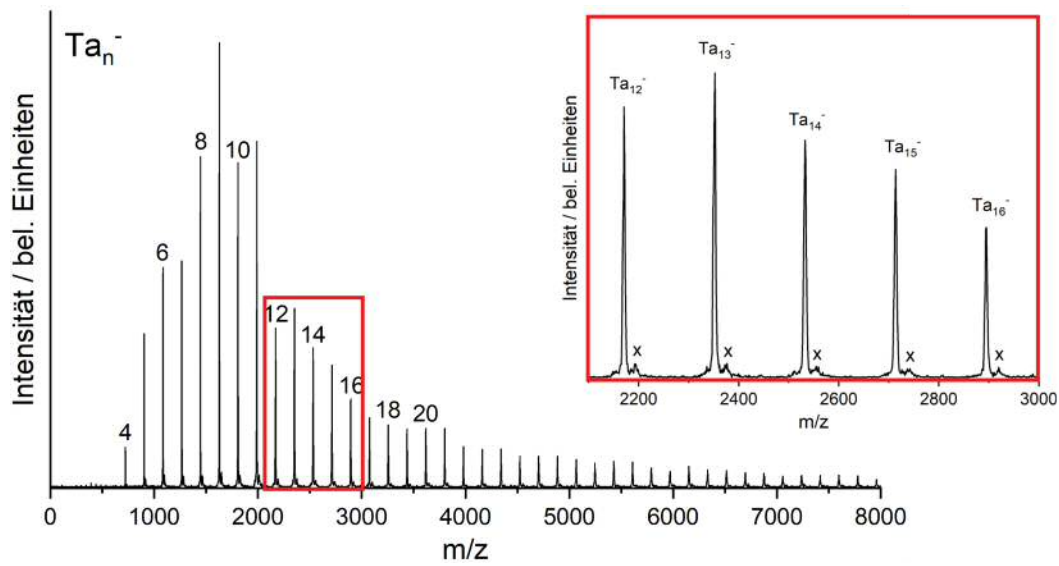


Abbildung 40: ReTOF-Massenspektrum von Tantalclusteranionen nach dem Transfer durch die Reaktor-Einheit bei Raumtemperatur, ohne zusätzliches Stoßgas. Der vergrößerte Bereich im roten Fenster zeigt Ta_{12}^- bis Ta_{16}^- . Durch ein Kreuz markierte Zusatzsignale entstammen Anlagerungen von Restgasmolekülen aus der Luft (O , N_2 , CO). Die Betriebsparameter sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Das bei gekühlter Quelle (100 K) und Raumtemperatur des Reaktors aufgenommene ReTOF-Massenspektrum in Abbildung 40 zeigt eine schmale Größenverteilung von Tantalclusteranionen mit einer stark abfallenden Intensität ab Ta_{11}^- und einem *low- m/z -cutoff* von m/z 720. Die Betriebsparameter können Tabelle 6 entnommen werden. Es wurde kein zusätzliches Helium als Stoßgas in den RTR eingeleitet. Die durch ein Kreuz gekennzeichneten schwachen Zusatzsignale im rot markierten Zoom-Ausschnitt stammen von Restgasmolekülen aus der Luft.

Tabelle 6: Die Betriebsparameter der Reaktor-Einheit im Trichter-Modus für die Messungen zu den Abbildungen 40 und 41.

	zu Abb. 40			zu Abb. 41		
	IT1	RTR	IT2	IT1	RTR	IT2
U_{In} / V	-36	-26	-23	-41	-24	-28
U_{Out} / V	-21	-25	-18	-38	-23	-24
U_{RF} / V	330	250	200	200	330	200
$U_{\#15}$ bzw. $U_{\#37} / \text{V}$	-20	-10		-14	-10	

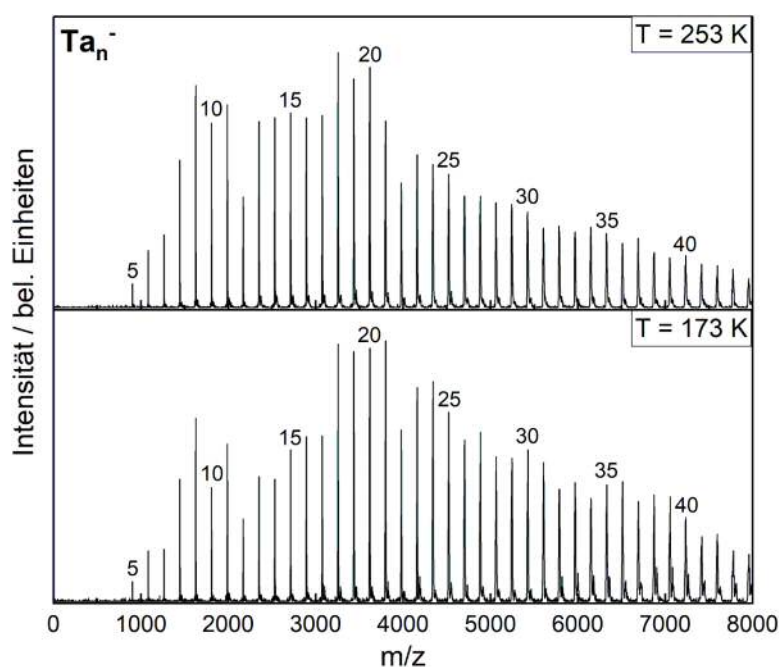


Abbildung 41: ReTOF-Massenspektren von Tantalclusteranionen nach dem Transfer durch die Reaktor-Einheit mit zusätzlichem Stoßgas (9 Pa Helium). Für beide Spektren wurde der RTR mit LN₂ auf 253 K (oben) bzw. 173 K (unten) gekühlt: Die Betriebsparameter sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Abbildung 41 vergleicht dazu zwei weitere Massenspektren von Ta_n⁻-Clustern, bei denen die Intensitätsverteilung deutlich breiter und zu höheren Massen verschoben ist; wobei auch hier der *low-m/z-cutoff* unverändert bei m/z 720 bleibt. Für beide Messungen wurde zusätzlich der Druck im Reaktor durch das Einleiten von Helium als Stoß- und Transfergas auf 9 Pa erhöht. Außerdem wurde der RTR durch das Einleiten von Flüssigstickstoff in den doppelwandigen LN₂-Zylinder in der oberen Messung auf 253 K gekühlt und in der unteren auf 173 K. Der Parametersatz wurde nur geringfügig angepasst und findet sich ebenfalls in Tabelle 6.

Der Haupteinsatzzweck der Reaktor-Einheit besteht darin, Metallclusterionen mit katalytisch relevanten Molekülen wie O₂, H₂, CO, NH₃ u.a. kontrolliert zur Reaktion zu bringen. Für die ersten Testläufe wurden verschiedene Mengen an Sauerstoff bei Raumtemperatur in den RTR eingeleitet und mit Tantal-Clustern aus der MCQ zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsprodukte wurden mit dem ReTOF-Massenspektrometer erfasst und sind in den Massenspektren in Abbildung 42 dargestellt. Das obere Referenzspektrum a) zeigt beispielhaft die reinen Tantalclusteranionen im Größenbereich von 13–17 Atomen. Die Variation des Sauerstoffanteils zwischen 0,64 Vol.-% (Spektrum b) und 1,6 Vol.-% (Spektrum d) führt

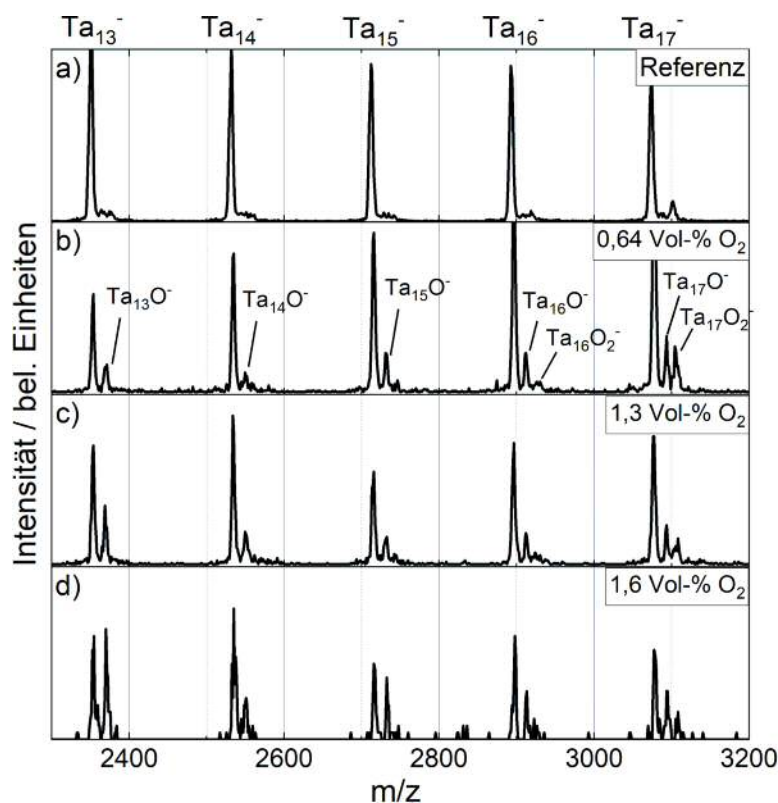


Abbildung 42: ReTOF-Massenspektren von Tantalclusteranionen nach der Reaktion mit Sauerstoff im RTR bei Raumtemperatur, ohne zusätzliches Stoßgas. a) Referenzspektrum ohne Sauerstoff, b)–d) Massenspektren nach Zugabe verschiedener Volumenanteile an O_2 .

zu Tantalclusteroxiden mit ein oder zwei O-Atomen, wobei ein Großteil der Cluster nicht reagiert hat. Das deutet zunächst auf eine ineffektive Oxidation im Reaktor hin. Darüber hinaus zeigen die ersten Massenspektren insgesamt nur eine sehr geringe Intensität, verglichen mit Messungen ohne die Verwendung der Reaktor-Einheit. Dieses Grundproblem war in der Anfangszeit durchgehend zu beobachten und geht darauf zurück, dass nur sehr geringe Drücke bis etwa 10 Pa im RTR eingestellt werden konnten. Das reicht jedoch nicht aus, um hinreichende Stoßzahlen zwischen den Clustern und Sauerstoffmolekülen zu erhalten. Höhere Drücke haben stets zu einer deutlich schlechteren Transmission geführt, insbesondere für den Massenbereich oberhalb m/z 4000.

Dem gegenüber stehen die verschiedenen Simulationen zum Betrieb der Reaktor-Einheit, aus denen sich der Rückschluss ziehen lässt, dass für einen gegebenen Satz an Spannungsparemtern prinzipiell ein breiter m/z -Bereich (hier 200–20000 u) transmittiert werden kann.

Doch wie bereits in Kapitel 4.4.3 ausführlich beschrieben, müssen bei der praktischen Transmissionsoptimierung mehrere gegenläufige Faktoren berücksichtigt werden. Teilchen mit einer großen Masse setzen einen hohen Druck in den Trichtersegmenten der Reaktor-Einheit voraus, um die kinetische Energie durch Kollisionsdämpfung zu reduzieren, damit sie durch das RF-Potential hinreichend fokussiert werden können. Teilchen mit kleiner Masse hingegen benötigen einen geringen Druck, damit sie nicht so stark durch die Potentialmulden am Ausgang der Trichter eingefangen werden. Andererseits werden zur optimalen Fokussierung und Transmission schwerer Ionen eher große RF-Amplituden benötigt, während dies für leichte Ionen zu instabilen Trajektorien führt. Folglich wurde zur weiteren Problemanalyse nochmals die Geometrie der Reaktor-Einheit näher untersucht. Ein wichtiges Kriterium während der Planung war die Gewährleistung eines möglichst gasdichten Reaktors, d.h. einer Druckdifferenz von mindestens drei Größenordnungen zwischen RTR (bis zu 100 Pa) und äußerer Kammer ($\sim 10^{-1}$ Pa), weshalb der Innenradius der letzten Reaktor-Elektrode auf 1 mm festgelegt wurde. Schließlich konnte dadurch sogar eine Druckdifferenz von fünf Größenordnungen (100 Pa im RTR gegenüber 10^{-3} Pa in der Kammer) aufrechterhalten werden. Nach Gleichung 32 aus Kapitel 4.4.3 kann das Verhältnis des effektiven Fallenpotentials V_{Falle} zum maximalen effektiven Potential V_{max} am Ausgang der IT und des RTR wie folgt abgeschätzt werden:

$$\frac{V_{Falle}}{V_{max}} = 2\pi \frac{\rho_f}{\delta} \exp\left(-\frac{2\rho_f}{\delta}\right),$$

wobei der Wert so klein wie möglich ausfallen sollte ($V_{Falle}/V_{max} \ll 1$). Mit einem Elektrodenabstand d von 2 mm ($\delta = d/\pi$) und einem finalen Innenradius $\rho_f = 1$ mm ergibt sich ein Verhältnis von $V_{Falle}/V_{max} = 0,43$. Das ist ein Hinweis auf stark ausgeprägte Potentialmulden als Ursache für die geringe Transmission in den ersten Testmessungen. Weil sich der Reaktor als ausreichend gasdicht erwiesen hat, wurde der Innenradius am Ausgang des RTR und des IT1 jeweils auf 2 mm verdoppelt. Dadurch konnte das Verhältnis V_{Falle}/V_{max} um eine Größenordnung auf 0,037 reduziert werden, was zu einer deutlichen Verbesserung der Transmission in den nachfolgenden Messungen führte. Auf das Druckverhältnis zwischen RTR und Reaktor-Kammer hatte dies nur geringfügige Auswirkungen, sodass der Kammerdruck weiterhin $10^{-2} - 10^{-3}$ Pa betrug.

Ein typischer Potentialverlauf, wie er im Experiment Anwendung findet, ist in Abbildung 43 dargestellt. Die eingetragenen Parameterwerte entsprechen jenen für die Messung aus Abb. 40 und weisen in den meisten Fällen trotz einzelner Abweichungen denselben Trend auf. Die Clusterionen müssen zunächst beim Eintritt in den IT1 abgebremst werden. Ein

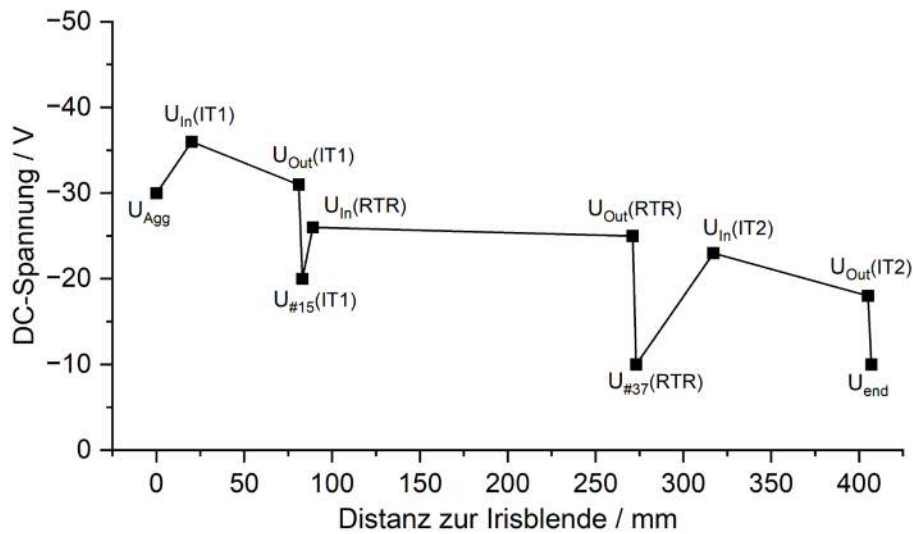


Abbildung 43: Optimierter Potentialverlauf zwischen der MCQ und dem Ausgang der Reaktor-Einheit.

flacher Potentialgradient treibt die Ionen anschließend in Richtung Ausgang des Trichters. Am Übergang zum RTR mit der kleinsten Trichteröffnung von 2 mm sinkt das Potential rapide ab. Offenbar benötigen die Clusterionen an diesem „Flaschenhals“ einen zusätzlichen Schub, müssen dann aber beim Eintritt in den RTR wieder leicht durch einen Potentialanstieg abgebremst werden. Über den gesamten Reaktor bleibt das Potential nahezu konstant, wobei der Austritt an der letzten Ringelektrode erneut durch ein stark abfallendes Potential unterstützt wird. Ähnlich wie beim Austritt aus dem Aggregationsrohr der MCQ expandieren die Clusterionen nun ins Vakuum der Reaktor-Kammer ($\sim 10^{-3}$ Pa). Um durch den IT2 effizient eingefangen und transmittiert zu werden, benötigt es wiederum ein Bremspotential, gefolgt von einem flachen DC-Gradienten entlang des Trichters und einer zusätzlichen Beschleunigung durch die Blendenöffnung am Ausgang. Der Vergleich mit dem Potentialverlauf aus den Simulationen in Abbildung 33 zeigt, dass ein kontinuierliches Potentialgefälle zwischen der MCQ und dem Ausgang der Reaktor-Einheit experimentell nicht notwendig ist. Das komplexe gasdynamische Verhalten an den Ein- und Ausgängen der Ionentrichter wird in den Modellrechnungen nicht adäquat wiedergegeben. Die breite Öffnung des IT bietet genug Raum zur Expansion der Ionenwolke, welche erst in der Nähe der Elektroden durch das effektive Potential abgebremst und in Richtung der zentralen Trichterachse fokussiert wird. Je weiter die Ionenwolke in den IT vordringt, desto stärker wird sie radial fokussiert, wobei die abstoßenden Raumladungseffekte ebenfalls zunehmen. Diese gegenläufig wirkenden Kräfte sind am Ausgang der Trichter, wo die Ionenwolke maximal verdichtet ist, am größten

[42]. Die Tatsache, dass in den Berechnungen der Trajektorien keine interionischen Wechselwirkungen einbezogen wurden, ist eine Erklärung für den unterschiedlichen Potentialverlauf zwischen Simulation und Experiment.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse der Charakterisierung, dass die neu entwickelte Reaktor-Einheit alle Kernanforderungen erfüllt und die Inbetriebnahme positiv bewertet werden kann. Die Funktionsweise sämtlicher Komponenten wurde bestätigt: die Elektronik zur Spannungsversorgung der drei Segmente IT1, IT2 und RTR, das Gasmischsystem für die Zufuhr von Helium sowie weiteren Reaktionsgasen, die Temperaturregelung zum Heizen und Kühlen des Reaktors. Auch wenn die Simulationen den experimentellen Potentialverlauf nicht angemessen wiedergeben konnten, haben sie dennoch einen wichtigen Beitrag zum Verständnis und zur Lösung der Anlaufschwierigkeiten geleistet. Anhand der Simulationen konnte z.B. eine ausgeprägte m/z -Diskriminierung infolge zu großer Elektrodenabstände erkannt werden. Es ergaben sich auch Hinweise auf den Ioneneinfang in Potentialmulden am Ausgang der Trichter aufgrund eines zu klein gewählten Innenradius der letzten Elektrode. Nach einer Optimierung der Trichtergeometrien können Metallclusterionen in einem großen Temperatur- und Druckbereich mit Reaktionsgasen wie Sauerstoff unter Multikollisionsbedingungen zur Reaktion gebracht und deren Produkte massenspektrometrisch analysiert werden. Die hier gewonnenen Erkenntnisse bilden eine Grundlage für die ausführliche Untersuchung der Oxidation von Platinclusteranionen in Kapitel 5.

4.7 Quadrupolmassenfilter

Damit ausschließlich die Clusterionen gewünschter Größe im Beugungsexperiment gemessen werden, ist eine Selektion nach dem m/z -Verhältnis notwendig. Dazu dient ein kommerzieller linearer Quadrupolmassenfilter (Fa. Extrel QMS). Dieser Massenfilter besteht aus vier parallelen, zylindrischen (im Idealfall hyperbolischen) Stabelektroden, welche quadratisch entlang der Ionenflugrichtung (z -Richtung) angeordnet sind, jeweils mit Abstand r_0 zum Zentrum. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 44 dargestellt. Gegenüberliegende Stäbe liegen jeweils paarweise auf gleichem Potential, zusammengesetzt aus einer Gleichspannung U und einer Radiofrequenz-Spannung V mit der Frequenz ω . Das zeitabhängige Gesamtpotential ist demzufolge

$$\Phi_0(t) = U + V \cos(\omega t) . \quad (38)$$

Bei Verwendung idealer hyperbolischer Elektroden käme ein ideales Quadrupolfeld zustande, dessen Potential gemäß Gleichung 39 beschrieben werden kann.

$$\Phi(x, y, t) = \Phi_0(t) \frac{x^2 - y^2}{2 r_0^2} . \quad (39)$$

Folgende Bewegungsgleichungen gelten für ein Ion der Masse m und Ladung $q = z \cdot e$, welches in ein inhomogenes Quadrupolfeld eintritt:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{ze}{mr_0^2} (U + V \cos(\omega t)) x = 0 , \quad (40)$$

$$\frac{d^2 y}{dt^2} - \frac{ze}{mr_0^2} (U + V \cos(\omega t)) y = 0 , \quad (41)$$

$$\frac{\partial^2 z}{\partial t^2} = 0 . \quad (42)$$

Durch die Variablensubstitutionen

$$a_x = -a_y = \frac{4zeU}{mr_0^2 \omega^2} ,$$

$$q_x = -q_y = \frac{2zeV}{mr_0^2 \omega^2} ,$$

$$\tau = \frac{\omega t}{2} ,$$

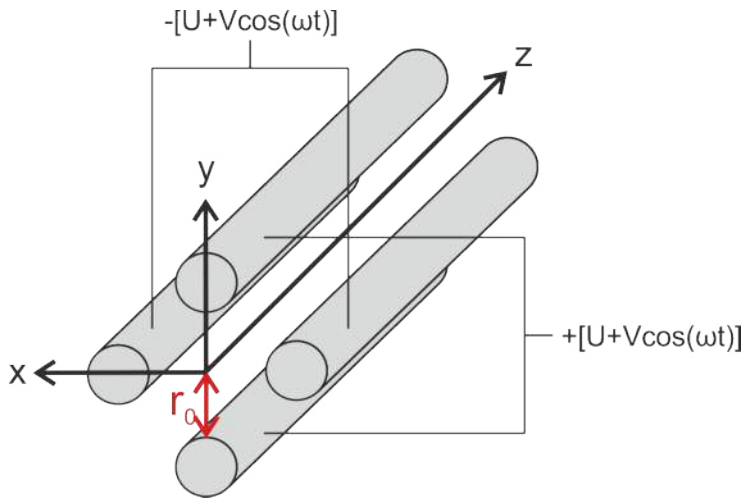


Abbildung 44: Schematische Darstellung eines linearen Quadrupolmassenfilters, bestehend aus vier zylindrischen Stabelektroden mit Abstand r_0 zum Mittelpunkt und Angabe der Beschaltung.

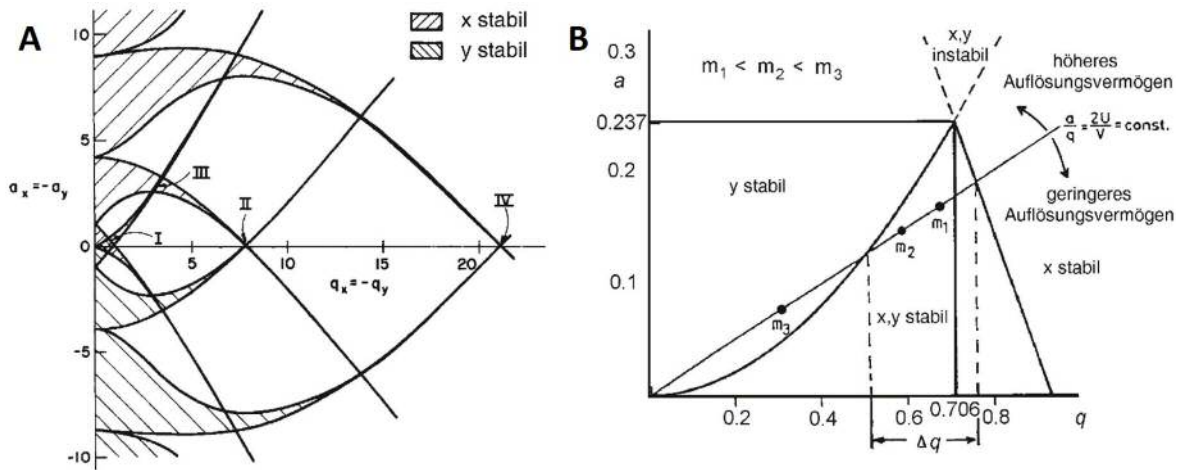


Abbildung 45: **A:** Stabilitätsdiagramm des linearen Quadrupolmassenfilters mit den vier Stabilitätsbereichen in x- und y-Richtung. **B:** Detaillierte Ansicht der oberen Hälfte der Stabilitätsregion I mit eingezeichneter Arbeitsgerade. Entnommen aus Referenz [65].

ergeben sich dimensionslose Formen der Bewegungsgleichungen, die sog. Matthieu'schen Differentialgleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{d^2x}{d\tau^2} + (a_x + 2q_x \cos(2\tau))x &= 0, \\ \frac{d^2y}{d\tau^2} + (a_y + 2q_y \cos(2\tau))y &= 0. \end{aligned} \quad (43)$$

Die Lösung dieser Gleichungen führt auf stabile (periodische) und instabile Trajektorien für ein Ion mit bestimmtem m/z -Verhältnis und gegebenen Parameterwerten U , V und ω . Durch graphische Auftragung der Stabilitätsparameter a (Ordinate) und q (Abszisse) ergeben sich im resultierenden Stabilitätsdiagramm in Abbildung 45 A vier Stabilitätsbereiche für ein 2D-Quadrupolfeld in x- und y-Richtung. Nur solche Ionen, die sowohl für die x- als auch für die y-Bewegung stabile Trajektorien aufweisen, werden transmittiert. Die Lage der Arbeitsgeraden, auf der die Massen liegen, ist durch das Verhältnis von Gleich- und Wechselspannung U/V gegeben. Wird U relativ zum konstant gehaltenen V reduziert, kann ein größerer m/z -Bereich gleichzeitig transmittiert werden. Das bedeutet: je größer die Steigung der Arbeitsgeraden, desto kleiner ist der m/z -Durchlassbereich im Stabilitätsgebiet, womit ein größeres Auflösungsvermögen erreicht wird (siehe Abbildung 45 B). Durch die im TIED-Experiment verwendete konstante RF-Frequenz von 440 kHz ist ein Massenbereich von etwa 20 – 16000 u zugänglich.

4.8 Quadrupolionenfalle

Um eine hohe Streuintensität zu erzielen, ist die Akkumulation einer ausreichend großen Anzahl von Ionen zu einer möglichst kompakten Ionenwolke erforderlich. Im TIED-Experiment wird dies durch eine dreidimensionale Quadrupolionenfalle (QIT) erreicht. Die alternative Bezeichnung *Paulfalle* geht auf den Physiker Wolfgang Paul zurück, der für diese Entwicklung 1989 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet wurde. Die Paulfalle besteht aus zwei hyperbolisch geformten Endkappenelektroden mit einem Abstand von $2z_0 = 10,8$ mm, zwischen denen eine hyperbolische Ringelektrode mit einem Innendurchmesser von $2r_0 = 14,1$ mm elektrisch isolierend eingefasst ist (siehe Abbildung 46). Zwei gegenüberliegende Öffnungen in den Endkappen mit einem Durchmesser von jeweils 3 mm ermöglichen den Ein- und Austritt von Ionen und Elektronen entlang der Hauptachse in Strahlrichtung z . Um die kinetische Energie der Clusterionen während des Einfangs durch Stöße zu reduzieren, wird Helium über eine Glaskapillare zwischen den Elektroden in die Falle gepulst. Damit die gespeicherten Cluster eine möglichst geringe Schwingungsenergie aufweisen, ist die Falle von einem Kupferblock umgeben, der entweder mit flüssigem Stickstoff gekühlt oder mit Widerstandsheizelementen geheizt werden kann. Das ermöglicht eine Temperierung der Falle im Bereich von 90 – 500 K.

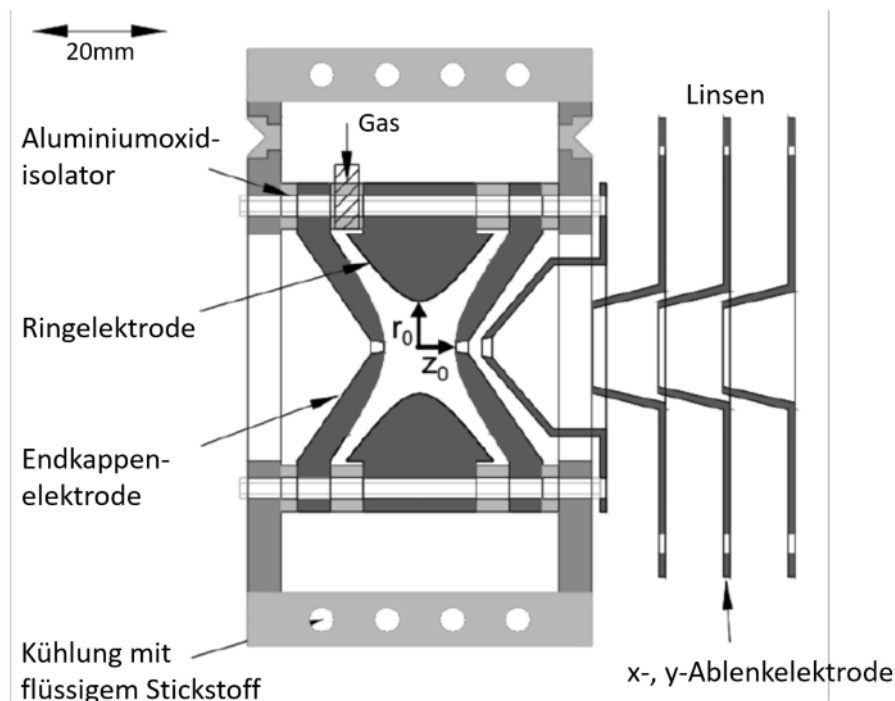


Abbildung 46: Technische Zeichnung der Paulfalle. Entnommen aus Referenz [18].

Es stehen zwei unterschiedliche Spannungsversorgungen zur Verfügung, die eine bis zu 4000 V große Wechselspannung mit einer Radiofrequenz von 300 kHz bzw. 600 kHz erzeugen. Das an der Ringelektrode anliegende RF-Potential generiert ein elektrisches Feld, das den Potentialtopf zum Speichern der Ionen bildet. Während des Speichervorgangs werden die Endkappenelektroden geerdet. In diesem Fall lässt sich das Potential an beliebiger Stelle des Quadrupolfeldes in Zylinderkoordinaten wie folgt formulieren:

$$\Phi(r, z) = \Phi_0^R \frac{(r^2 - 2z^2)}{r_0^2}. \quad (44)$$

Φ_0^R bezeichnet das Potential auf der Ringelektrode durch Anlegen einer Gleichspannung U und einer Wechselspannung V :

$$\Phi_0^R = U + V \cos(\Omega t). \quad (45)$$

Wird äquivalent dazu zusätzlich das Potential Φ_0^E an die Endkappenelektroden angelegt, findet die allgemeine Formulierung Anwendung:

$$\Phi(r, z) = \frac{\Phi_0^R - \Phi_0^E}{r_0^2 + 2z_0^2} (r^2 - 2z^2) + \frac{2z_0^2 \Phi_0^R + r_0^2 \Phi_0^E}{r_0^2 + 2z_0^2}. \quad (46)$$

Für die Kraft F_u ($u = r, z$), die auf ein Ion der Masse m und Ladung q wirkt, gilt

$$F_u = m a = m \frac{d^2 u}{dt^2} = -e z \frac{\partial \Phi}{\partial u}. \quad (47)$$

Daraus folgt mit $\frac{\partial \Phi}{\partial r} = \frac{2r}{r_0^2} \Phi_0$ und $\frac{\partial \Phi}{\partial z} = -\frac{4z}{r_0^2} \Phi_0$:

$$F_r = m \frac{d^2 r}{dt^2} = -\frac{2rq}{r_0^2 + 2z_0^2} (U - V \cos \Omega t), \quad (48)$$

$$F_z = m \frac{d^2 z}{dt^2} = \frac{4zq}{r_0^2 + 2z_0^2} (U - V \cos \Omega t). \quad (49)$$

Zur Lösung dieses Differentialgleichungssystems wird die allg. Form der Mathieu-Gleichung herangezogen

$$\frac{d^2 u}{d\tau^2} + (a_u - 2q_u \cos(2\tau))u = 0, \quad (50)$$

mit $\tau = \frac{\Omega t}{2}$ und den Stabilitätsparametern a_z und q_z :

$$a_z = -2a_r = -\frac{16qU}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2}, \quad (51)$$

$$q_z = -2q_r = \frac{8qV}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2}. \quad (52)$$

Die Größe der Stabilitätsparameter bestimmt, ob die Mathieu-Gleichungen stabile oder instabile Trajektorien beschreiben. Die Stabilitätsregionen A und B im Stabilitätsdiagramm in Abbildung 47 A) entsprechen stabilen periodischen Lösungen. Ionen lassen sich nur unter der Bedingung speichern, dass ihre Iontrajektorien gleichzeitig in r- und z-Richtung stabil sind. Abbildung 47 B zeigt die für Anwendungen besonders relevante Stabilitätsregion A im Detail. Die allgemeine Form einer stabilen Iontrajektorie lässt sich durch folgende Gleichung beschreiben:

$$u(t) = A_u \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n,u} \cos((2n + 0,5\beta_u)\Omega t) + B_u \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n,u} \sin((2n + 0,5\beta_u)\Omega t), \quad (53)$$

wobei A_u und B_u Integrationskonstanten, $C_{2n,u}$ die Amplituden der n -ten Mode und β_u die Stabilitätsparameter darstellen. Letztere definieren den Stabilitätsbereich A durch die Randbedingung $0 < \beta_u < 1$. Die verschiedenen Stabilitätsparameter a_u , q_u und β_u stehen durch einen infiniten Bruch-Term miteinander in Beziehung. Unter den Bedingungen $q_{x,y} < 0,2$ und $q_z < 0,4$ ergibt sich in der Dehmelt-Näherung folgender Zusammenhang:

$$\beta_u = \sqrt{a_u + \frac{q_u^2}{2}}. \quad (54)$$

Die Isolinie $\beta_z = 1$ schneidet die q_z -Achse bei $q_z = 0,908$ und definiert damit eine Stabilitätsgrenze für gespeicherte Ionen. Die Kreisfrequenzen der Ionen in r- und z-Richtung ergeben sich aus den folgenden Gleichungen:

$$\omega_{u,n} = (n + 0,5\beta_u)\Omega \quad \text{für } 0 \leq n < \infty, \quad (55)$$

$$\omega_{u,n} = -(n + 0,5\beta_u)\Omega \quad \text{für } -\infty < n < 0. \quad (56)$$

In der adiabatischen Näherung werden alle höheren Ordnungen ($n > 0$) vernachlässigt, da die Amplituden bei den entsprechenden Frequenzen schnell abfallen. Es resultieren zwei fundamentalen Säkularbewegungen $\omega_{r,0}$ und $\omega_{z,0}$, mit der entsprechenden Frequenz $\omega_{u,0} = 0,5\beta_u\Omega$. Diese Säkularbewegungen werden von einer Mikrobewegung der Frequenz $\frac{\Omega}{2\pi}$ Hz überlagert.

4.8.1 Aufnahme von Massenspektren

Ein weiterer Operationsmodus von Paulfallen erlaubt die Aufnahme von Massenspektren. Allerdings müssen die gespeicherten Ionen die Falle dazu sortiert nach ihrem m/z -Verhältnis verlassen.

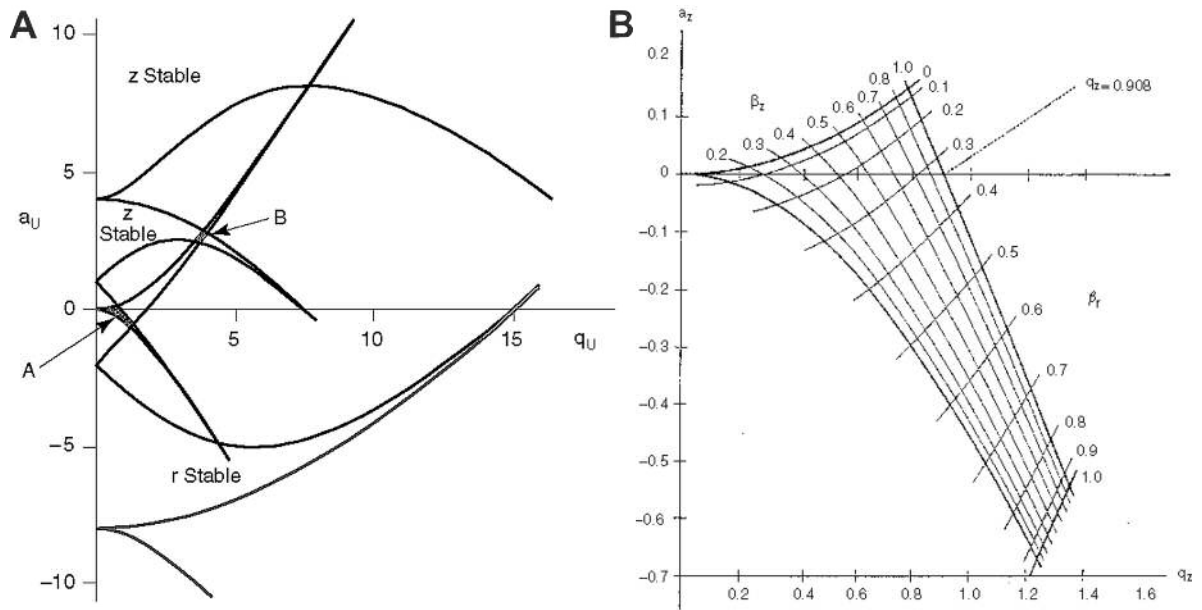


Abbildung 47: **A:** Stabilitätsdiagramm der Paulfalle mit den verschiedenen Stabilitätsregionen in r - und z -Richtung. Bereiche gleichzeitiger Überlappung sind mit A und B gekennzeichnet; **B:** Ausschnitt des Stabilitätsdiagramms mit dem Fokus auf der Stabilitätsregion A. Eingezeichnet sind auch die β_r - und β_z -Isolinien, sowie die Stabilitätsgrenze bei $q_z = 0,908$. Entnommen aus Referenz[66].

Zunächst werden die Endkappenelektroden geerdet, während an der Ringelektrode ausschließlich eine RF-Spannung V angelegt wird. Dies führt im Stabilitätsdiagramm dazu, dass die Arbeitsgerade, auf der die Massenpunkte liegen, als horizontale Linie entlang der q_z -Achse verläuft. Jeder gespeicherten Ionensorte wird ein spezifischer q_z -Wert zugeordnet. Durch die lineare Spannungsrampe erhöhen sich die q_z -Werte aller Ionensorten simultan. Im Stabilitätsdiagramm bewegen sich die Massenpunkte somit nach rechts zu größeren q_z -Werten. Sobald der Grenzwert $q_z = 0,908$ des Stabilitätsbereichs (*low mass cutoff*) erreicht wird, verlassen die betreffenden Ionen die Falle massenselektiv. Dies geschieht zu unterschiedlichen Zeitpunkten, abhängig vom m/z -Verhältnis, da leichtere Ionen bei größeren q_z -Werten instabil werden. Dieser Mechanismus wird als *mass-selective instability ejection mode* bezeichnet. Die Detektion der ausgeworfenen Ionen erfolgt über ein Channeltron mit Konversionsdynode, das sich hinter einer der Endkappenöffnungen befindet.

Bei zu schweren Ionen (ab ca. 7500 u) reicht die maximale RF-Spannung von 4000 V an der Ringelektrode nicht mehr aus, um sie aus der Falle zu entfernen. Eine Destabilisierung

der Iontrajektorie kann dennoch durch die zusätzliche Anlegung einer RF-Spannung an den Endkappen erreicht werden. Wenn während der linearen Spannungsrampe die Sekularfrequenz eines Ions mit der Frequenz der zusätzlichen RF-Spannung übereinstimmt, tritt Resonanz auf. Dies führt zur Energieaufnahme durch das Ion, wodurch die axiale Sekularbewegung destabilisiert wird. Die betroffenen Ionen verlassen daraufhin die Falle in z-Richtung bereits vor Erreichen des Grenzwertes $q_z = 0,908$ (resonanter Ionenauswurf).

Da in den Beugungsexperimenten die maximale Anzahl speicherbarer Streuzentren ($\sim 10^5 - 10^6$) ausgenutzt wird und die Ionenwolke zusätzlich durch Stöße mit eingepulstem Helium komprimiert wird, um die Energieverteilung der Ionen zu reduzieren, treten beim massenspektrometrischen Nachweis störende Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Clusterionen auf, die zu einer schlechten Auflösung führen.

4.9 Elektronenkanone

Die Durchführung von Beugungsexperimenten mit Elektronen erfordert die Erzeugung eines präzise definierten, gebündelten Elektronenstrahls mit hoher Intensität. Die technische Umsetzung wird allgemein als Elektronenkanone bezeichnet. Dabei handelt es sich um eine Anordnung aus Glühkathode und Anoden-Lochblende (Wehnelt-Zylinder) in Verbindung mit einem System aus Linsen und elektrostatischen Ablenkplatten. Im Verlauf dieser Arbeit wurden aufgrund technischer Probleme mehrere signifikante Änderungen am System der Elektronenkanone vorgenommen, die sowohl den Betriebsmodus als auch die Hardware betrafen. Im ersten Teil dieses Kapitels wird das ursprünglich etablierte Modell HP4-SP näher erklärt, mit dem die in dieser Arbeit präsentierten Beugungsmessungen durchgeführt wurden. Der zweite Teil widmet sich dem neu eingeführten Modell REG40.

4.9.1 Modell HP4-SP

Die verschiedenen Einheiten, aus denen sich das hier verwendete Modell HP4-SP (Fa. VTS-CreaTec) zusammensetzt, sind schematisch in Abbildung 48 dargestellt.

Als Elektronenemitter dient ein klassisches Wolframfilament (Jeol K-Typ; Fa. Plano), gebogen zu einer feinen Spitze. Abbildung 49 zeigt den Filamentsockel der Elektronenkanone in einer Halte- und Justagevorrichtung. Der dünne Wolframdraht ist wie in den Bildern B und C zu sehen an zwei elektrische Pin-Anschlüsse gepunktet. Bei einer typischen Heizspannung von 2,4 V und entsprechendem Stromfluss von etwa 2,25 A, lösen sich Elektronen durch Glühemission aus dem Filament. Das Filament ist von einem Wehnelt-Zylinder eingeschlossen

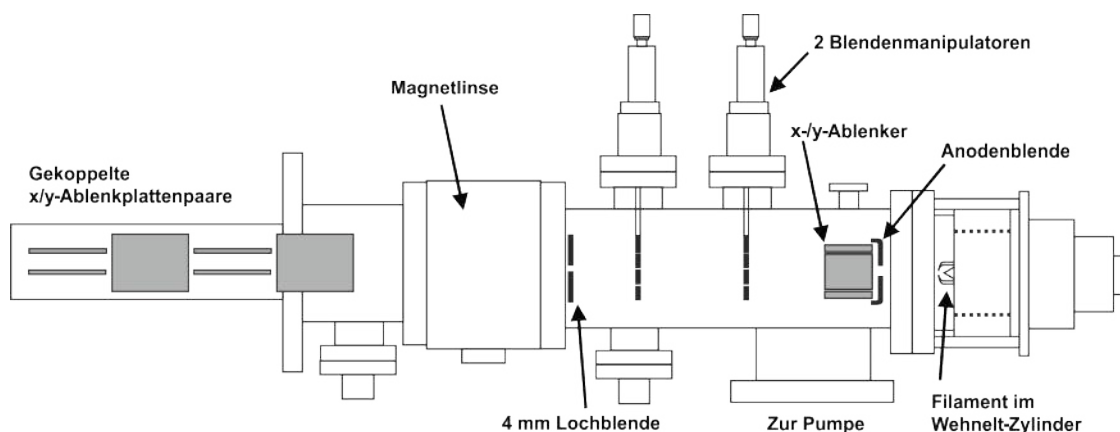


Abbildung 48: Schematische Darstellung der Elektronenkanone HP4-SP mit den verschiedenen Einheiten zur Elektronenerzeugung, Strahlformung und Strahlenlenkung.

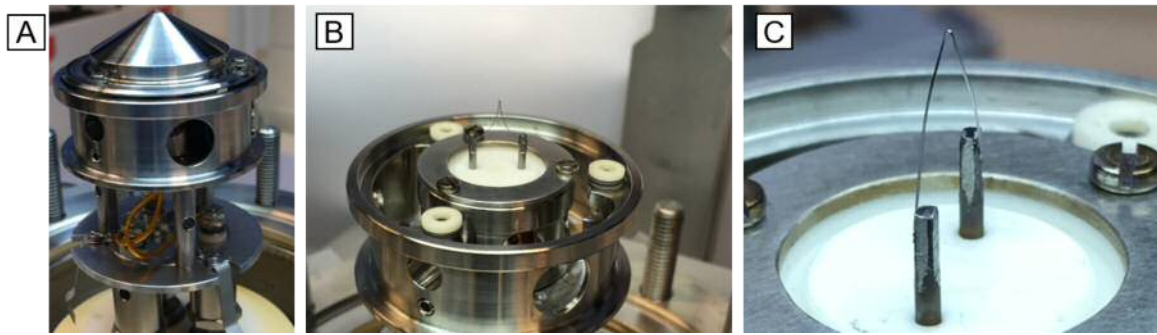


Abbildung 49: Fotos des Filamentsockels der Elektronenkanone in einer Halte- und Justagevorrichtung mit elektrischem Anschluss. **A:** Das Filament an sich sitzt mit sehr geringem Abstand genau unterhalb der Öffnung des Wehnelt-Zylinders und ist in dieser Ansicht nicht zu sehen. **B:** Nach Abnahme des Wehnelt-Zylinders wird das Filament sichtbar, sowie die Keramik- und Edelstahlscheiben zur präzisen Justierung des Abstands zwischen Filamentspitze und Wehneltöffnung. **C:** Nahaufnahme des Wolframfilaments.

(Abbildung 49 A), der auf eine Grid-Spannung zwischen 50 V und 230 V gelegt wird und infolgedessen eine Extraktion und Bündelung des Elektronenstrahls bewirkt. Durch Anlegen einer Beschleunigungsspannung zwischen nachfolgender Anodenkappe und dem Filament, wird ein elektrisches Feld erzeugt, das die Elektronen standardmäßig auf 40 keV beschleunigt. Jedoch hat ein Defekt der Turbopumpe an der Streukammer unterhalb der Paulfalle zu Beginn dieser Arbeit einen technischen Schaden im Hochspannungsmodul der Kontrolleinheit für die Elektronenkanone nach sich gezogen. Das führte zu nicht aufklärbaren Stromüberschlägen in der Strahlführung der Elektronenkanone oberhalb einer Beschleunigungsspannung von 20 kV. Aufgrund dieser Probleme war es nicht möglich, das Modell HP4-SP unter den sonst üblichen experimentellen Bedingungen zu betreiben. Stattdessen wurden die in dieser Arbeit vorgestellten Beugungsmessungen mit einer Elektronenenergie von 20 keV durchgeführt. Diese kinetische Energie gewährleistet zwar eine für die Beugungsbedingung hinreichende de Broglie-Wellenlänge der Elektronen von $0,0859 \text{ \AA}$, hat jedoch erhebliche Auswirkungen auf den Messbetrieb und erfordert sowohl im experimentellen Aufbau der Streukammer als auch in der Datenauswertung umfangreiche Anpassungen. Darauf wird in Kapitel 6.3.2 ausführlich eingegangen.

Der erzeugte Elektronenstrahl wird mittels eines elektrostatischen x/y-Ablenkers durch zwei Lochblenden geführt, deren Durchmesser jeweils unabhängig voneinander auf $300 \mu\text{m}$, $400 \mu\text{m}$ oder $500 \mu\text{m}$ eingestellt werden kann. Anschließend passiert der Strahl eine weitere

fest installierte 4 mm Lochblende. Die nachgeschaltete Magnetlinse fokussiert den Strahl in den Faraday-Cup. Zusätzlich sind vier elektrostatische Ablenkplattenpaare in x- und y-Richtung so miteinander gekoppelt, dass sie das parallele Verschieben des Strahls oder die Änderung des Auftreffwinkels im Fokuspunkt ermöglichen. Vor jeder Beugungsmessung wird die Elektronenkanone mehrere Stunden im Normalbetrieb eingeschaltet, während der Elektronenstrahl durch eine hohe Sperrspannung an einer der Ablenkplatten abgeblendet wird. Nur so kann eine für Beugungsmessungen hinreichende Orts- und Intensitätsstabilität des Emissionsprofils gewährleistet werden.

4.9.2 Modell REG40

Die neue Elektronenkanone mit der Modellbezeichnung REG40 ist in Abbildung 50 schematisch dargestellt. Im Vergleich zum Vorgängermodell zeichnet sie sich durch eine kompaktere Bauweise aus. Auch wenn das Grundkonzept dasselbe ist, bestehen doch deutliche Unterschiede in der Elektronenquelle und den Strahlführungselementen. Die folgende Beschreibung der einzelnen Komponenten orientiert sich eng an den Ausführungen auf der Webseite des Herstellers *Dr. Gassler Electron Devices* [67].

Obleich die Verwendung eines klassischen Wolfram-Filaments als Elektronenquelle eine bewährte Methode zur Elektronenerzeugung darstellt, hat diese einige Nachteile. Das Filament muss auf etwa 2000 °C erhitzt werden, was es sehr oxidationsempfindlich macht und mehrere Stunden erfordert, bis ein Temperaturgleichgewicht erreicht ist. Zudem ist an der feinen Spitze des Filaments nicht immer ein wohldefinierter Emissionspunkt vorhanden, was die Fokussierung des Elektronenstrahls erschwert.

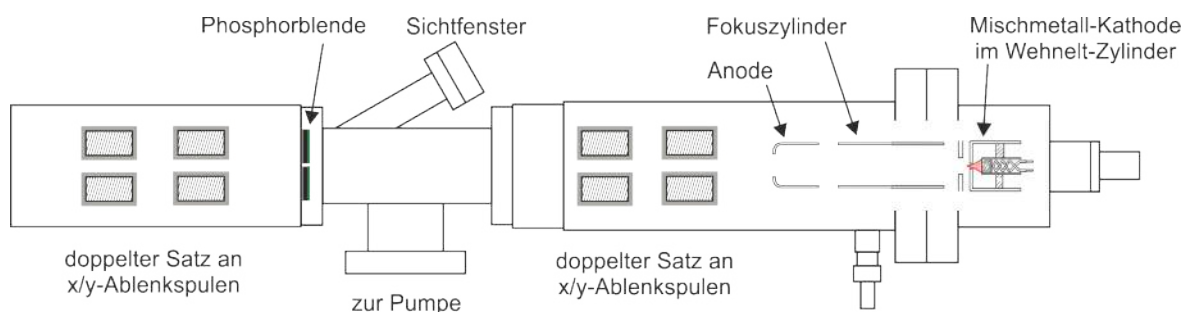


Abbildung 50: Schematische Darstellung der Elektronenkanone REG40 mit den verschiedenen Einheiten zur Elektronenerzeugung, Strahlformung und Strahllenkung.

Das Modell REG40 verwendet eine sog. Mischmetall-Kathode. Sie besteht aus einem porösen Wolfram-Pellet, das auf einer Metallhülse montiert ist. Im Inneren dieser Hülse befindet sich ein Filament, das die Kathode indirekt beheizt. In den Poren des Pellets ist eine Mischung aus Ba-Ca-Al-Oxid verteilt, während die Oberfläche zusätzlich mit Osmium und Ruthenium beschichtet ist. Dadurch verringert sich die Austrittsarbeit auf etwa 2 eV, wodurch die Elektronen bereits bei einer Temperatur von knapp 1000 °C emittiert werden. Ein Wehnelt-Zylinder mit 0,3 mm Blende sitzt unmittelbar oberhalb der Kathodenoberfläche. Er dient als Ablenkschalter (Beam-Blanker), mit dem der Elektronenstrahl ein- und ausgeschaltet werden kann, sowie zur Messung und Steuerung des austretenden Emissionsstroms. Das Anlegen einer hohen negativen Spannung von standardmäßig -99 V sperrt die Blende für den Durchtritt von Elektronen aus der sich ausbildenden Raumladung oberhalb der Kathodenoberfläche. Durch sukzessive Reduzierung der Spannung auf typischerweise -60 V bis -75 V werden die Elektronen freigegeben. Anschließend werden die emittierten Elektronen über eine weitere Elektrode durch Anlegen einer Beschleunigungsspannung von etwa 600 – 700 V abgezogen. Die Spannung am nachfolgenden Fokus-Zylinder bestimmt die Brechkraft der elektronenoptischen Linse, wodurch der Fokuspunkt verschoben werden kann. Um die Elektronen auf eine Energie von 40 keV zu beschleunigen, während die Anode auf Erdsniveau bleibt, werden alle Spannungen relativ zur Anode mit einer Offset-Spannung von 40 keV vorgespannt. Anschließend dient ein doppelter Satz von x/y-Ablenkspulen dazu, den Strahl auf die gewünschte Flugachse zu lenken. Ein schräg abgehendes DN16-Sichtfenster, das auf eine phosphoreszierende Blende gerichtet ist, erleichtert die visuelle Ausrichtung des Elektronenstrahls, der als leuchtender Fleck sichtbar wird. Zusätzlich verfügt das Modell über einen weiteren doppelten Satz von x/y-Ablenkspulen. Das gewährt einen zusätzlichen Freiheitsgrad bei der Strahljustage und erlaubt z.B. einen parallelen Versatz des Elektronenstrahls.

5 Oxidation von Platinclusteranionen mit Sauerstoff

5.1 Motivation

Das Element Platin als silberfarbenes Übergangsmetall aus der Nickelgruppe (Gruppe 10) besteht aus 6 Isotopen mit einer mittleren Atommasse von 195,08 u und der Kernladungszahl 78. Die Kristallstruktur des Festkörpers entspricht einer kubisch flächenzentrierten (fcc) dichtesten Kugelpackung mit einer Gitterkonstante von 3,924 Å. Platin ist ein selten vorkommendes Edelmetall mit hoher Korrosionsbeständigkeit und Temperaturstabilität, weshalb es z.B. in der Medizintechnik, zur Herstellung von Laborgeräten und hochwertigem Schmuck oder als Verkleidung von Turbinen und Raketen breite Anwendung findet. Gleichzeitig besitzt es bemerkenswerte katalytische Eigenschaften. Platin-basierte, heterogene Katalysatoren sind essentiell für viele industrielle Prozesse. Einige Anwendungsbeispiele sind

- die Abgasnachbehandlung in Fahrzeugkatalysatoren zur Reduzierung von Schadstoffemissionen wie unverbrannte Kohlenwasserstoffe, CO, NO_x u.a. [68, 69],
- die Energieumwandlung in Brennstoffzellen bei der Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser [70, 71],
- die Reformierung und Isomerisierung von Kohlenwasserstoffen in der petrochemischen Industrie [72, 73],
- die Salpetersäureherstellung nach dem Ostwaldverfahren [74], oder
- Hydrierungsprozesse in der chemischen Industrie wie die Hydrierung von Alkenen zu Alkanen oder von Nitrobenzol zu Anilin [75–78].

Angesichts dessen ist es nachvollziehbar, dass schon früh das Interesse an einem detaillierten mechanistischen Verständnis der Katalysereaktionen aufkam. Es werden große Anstrengungen unternommen, um die Katalysatoreffizienz zu verbessern und die Kosten zu senken, sowie billigere Alternativen zu Platin zu finden.

Insbesondere Platincluster und -nanopartikel sind dafür bekannt, dass sie eine hohe Reaktivität und Selektivität aufweisen [9, 79–83]. Das wird beispielsweise an Studien zur größenabhängigen Adsorption kleiner Moleküle an Pt-Clustern auf Oberflächen und in der Gasphase deutlich. Bereits 1989 berichteten Trevor et al. über die Methan-Aktivierung durch freie Pt_n Cluster mit bis zu 24 Atomen und konstatierten eine deutliche Abhängigkeit von der Clustergröße *n*, wobei die Spezies Pt_{2–5} die höchste Reaktivität aufwiesen [84]. Auch

geladene $\text{Pt}_n^{+/-}$ -Cluster ($n = 1-9$) reagieren unter Einzelstoßbedingungen mit Methan, wobei die C–H-Bindungen aktiviert werden. Dies führt zur anschließenden Eliminierung von molekularem Wasserstoff (H_2) und zur Bildung eines Metall-Carben-Komplexes $\text{Pt}_n^{+/-}\text{CH}_2$ [85]. Eine der bisher am ausführlichsten untersuchten Reaktionen für Platincluster in der Gasphase ist die katalytische Oxidation von CO, die insbesondere bei der Verringerung von Schadstoffemissionen eine wichtige Rolle spielt. Ren et al. untersuchten Platinclusteranionen mit bis zu 7 Atomen in einem Strömungsrohr-Reaktor unter Multikollisionsbedingungen und fanden hohe Reaktionsraten für die Chemisorption des ersten CO-Moleküls ab Pt_4^- [86]. Hintz und Ervin setzten diese Untersuchungen fort und verglichen die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten und die Effizienz der Chemisorption von CO an Nickel-, Palladium- und Platin-Clustern (M_n^+ , $n = 3-10$, $3-8$, $3-7$). Sie wiesen darauf hin, dass Platincluster abhängig von ihrer Größe in der Lage sind, CO-Moleküle effizienter zu adsorbieren als ihre leichteren Homologen Nickel und Palladium, jedoch mit einer geringeren maximalen Anzahl [87]. Ein weiterer Trend ist, dass CO im Vergleich zu O_2 effizienter chemisorbiert wird [88]. Erklären lässt sich das durch die Konkurrenz zwischen molekularer und dissoziativer Chemisorption, die vom Verhältnis der frei werdenden Adsorptionswärme zur Dissoziationsenergie der Adsorbate abhängt.

Die Reaktivität katalytisch relevanter Platincluster mit Sauerstoff ist im Hinblick auf den Schadstoffabbau in sauerstoffreicher Atmosphäre interessant. Besonders hervorzuheben ist die katalytische Oxidation von CO, bei der die Umwandlung von CO und O_2 zu CO_2 erfolgt. Obwohl diese Reaktion mit einer freien Enthalpie von -280 kJ/mol exotherm ist, wird eine Aktivierungsenergie für die Dissoziation von O_2 benötigt [9]. Interessanterweise erfolgt die Oxidationsreaktion an hochkoordinierten Pt(111)-Oberflächen ohne zusätzliche Aktivierung, da die Sauerstoffdissoziation in diesem Fall barriereelos ist, während die Umsetzung an anderen Einkristall-Oberflächenstrukturen wie Pt(100) die Reaktionsrate signifikant beeinflusst [89–91]. Hieran wird bereits eine starke Abhängigkeit von den Oberflächenverhältnissen deutlich. Es ist bekannt, dass durch die Bindung von Sauerstoff an Platinoberflächen die elektronische Struktur und Geometrie der Oberfläche derart beeinflusst wird, dass es zu Oberflächenrekonstruktionen kommt, was wiederum zu einer Änderung der Oberflächenenergie und der Adsorptionswärme führt [92]. Dementsprechend ist zu erwarten, dass die Adsorption von Sauerstoff auch bei Platinclustern zu ausgeprägten Strukturänderungen führt. Das konnte z.B. bereits für kleine Platincluster-Kationen in der Gasphase zwischen 2 und 6 Atomen gezeigt werden, welche überwiegend dissoziativ gebundenen Sauerstoff

aufweisen, während molekular gebundener Sauerstoff erst auftritt, wenn die Anzahl der Sauerstoffatome die Anzahl der Pt-Atome übersteigt [93].

Allgemeiner formuliert führt die Wechselwirkung von Sauerstoff mit Platinclustern häufig zur Bildung von Oxiden, die die intrinsischen Eigenschaften der Cluster verändern. Dabei sind je nach Clustergröße und experimentellen Bedingungen wie Temperatur, Druck oder dem Ort der Sauerstoffzugabe unterschiedliche Oxidationsprodukte zu erwarten. Deshalb wurden zwei verschiedene Ansätze zur Erzeugung von Platinoxid-Clustern verfolgt, die jeweils in einem der nachfolgenden Unterkapitel behandelt und anschließend miteinander verglichen werden. In einem ersten Schritt wurde Sauerstoffgas direkt in die Clusterquelle geleitet, sodass die Oxidation bereits während des Wachstumsprozesses der Cluster stattfindet. Für diese Messungen war die Reaktor-Einheit noch nicht in den TIED-Aufbau integriert. Im zweiten Schritt wurden das Clusterwachstum und die Oxidation voneinander getrennt, indem Sauerstoffgas erst im Ringfallen-Reaktor als zusätzliche Reaktionsstufe eingeleitet wurde.

5.2 Oxidation in der Clusterquelle

Die Erzeugung von Platinclusteroxiden in der Magnetronsputterquelle setzt zunächst den normalen Betrieb des Sputterprozesses wie in Kapitel 4.3 beschrieben voraus. Das heißt, Platincluster wurden unter Verwendung eines Platin-Targets mit 99,95 % Reinheit und unter Zuleitung einer Mischung von Helium und Argon in den Magnetronsputterkopf erzeugt. Das in Helium verdünnte Reaktionsgas Sauerstoff (1 Vol.-% Mischung) wurde, sofern nicht anders spezifiziert, durch eine Zuleitung in den hinteren Teil des Aggregationsrohres mittels eines Massendurchflussreglers (MFC) eingeleitet (vgl. Abbildung 52 B). Dadurch kommt es zur Reaktion der im Wachstumsprozess befindlichen Platincluster mit Sauerstoff. Der genaue Mechanismus ist nicht bekannt. Vielmehr ist anzunehmen, dass im Aggregationsrohr zahlreiche Reaktionen stattfinden, die zu einer komplexen Reaktionsmischung beitragen. Es resultiert eine breite Produktverteilung, welche aus der Clusterquelle expandiert, durch den Ionentrichter eingefangen und zur Massenanalyse in Richtung ReTOF-Massenspektrometer transferiert wird. In diesem Zusammenhang haben Messungen an Rutheniumclusterhydriden gezeigt, dass sich die aus der MCQ austretende Clusterverteilung im thermodynamischen Gleichgewichtszustand bei der Temperatur der Quelle befindet [51].

Aus Abbildung 51 wird deutlich, dass die Anzahl der Sauerstoffatome auf den Clustern stark von den Bedingungen während des Sputterprozesses abhängig ist. Die bei einer Quellentemperatur von 100 ± 10 K aufgenommenen Massenspektren in der Übersicht 51 A zeigen

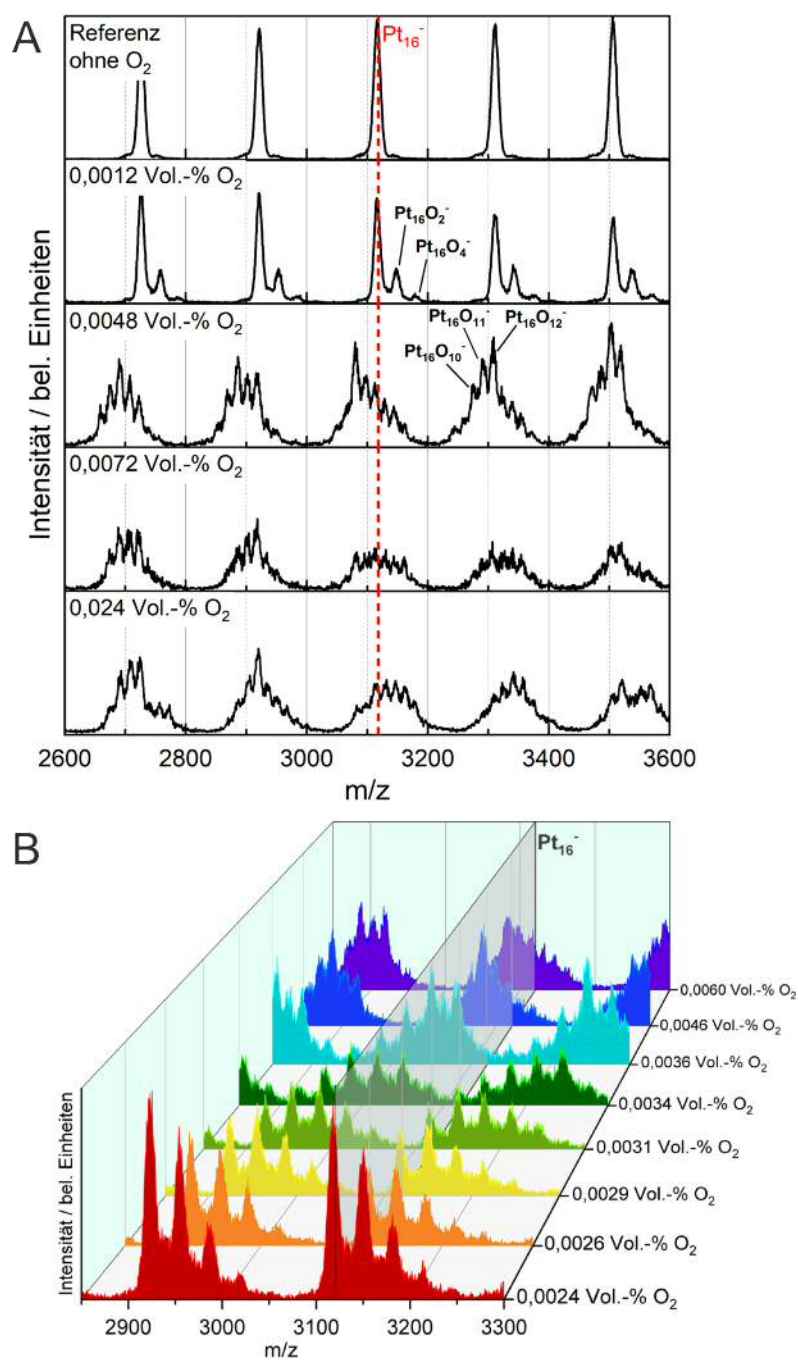


Abbildung 51: **A:** Ausschnitte von ReTOF-Massenspektren für reine Platinclusteranionen (oben) und für Platincluster-Oxide nach dem Einleiten von Sauerstoff im hinteren Teil des Aggregationsrohres der MCQ mit unterschiedlichen Volumenanteilen. **B:** Darstellung von Massenspektren aus derselben Messreihe mit einer feineren Abstufung der Volumenanteile an Sauerstoff im Bereich von Pt_{16}^- . Die Quelltemperatur betrug 100 ± 10 K und der Gesamtdruck im Aggregationsrohr 53 Pa.

sowohl die reinen Platinclusteranionen im Größenbereich von 14 bis 18 Atomen als Referenz (oben), als auch die Entwicklung der Sauerstoffverteilung mit zunehmendem Volumenanteil an eingeleitetem Sauerstoff. Zur Bestimmung der Anzahl adsorbierter O-Atome wurden die Signale des reinen Clusters, sowie der belegten Spezies, mit einer Gaußfunktion angefitet und anschließend die Differenz ($\Delta m/z$) der Positionen der Peakmaxima gebildet. Die rot gestrichelte Linie markiert die Position des reinen Pt_{16}^- Clusters bei m/z 3121. Die Zufuhr von 0,0012 Vol.-% Sauerstoff resultiert in einer niedrigen Adsorbatmenge mit ausschließlich geradzahlgiger Belegung von zwei oder vier O-Atomen. Dabei stellt der reine Cluster weiterhin die dominierende Spezies dar. Ein ganz anderes Bild ergibt sich bei einem Massenfluss an Sauerstoff von 0,0048 Vol.-%. In diesem Fall ist der Anteil reiner Cluster verschwindend gering, während sich eine breite Verteilung der Oxidationsprodukte Pt_nO_m^- einstellt. Die Verteilung ist je nach Clustergröße unterschiedlich breit und weist variierende Intensitätsverhältnisse auf. Für das 16-atomige System ergibt sich z.B. eine Verteilung zwischen 8 und 16 Sauerstoff-Atomen ($\text{Pt}_{16}\text{O}_{12\pm4}^-$). Bei weiterer Erhöhung der Sauerstoffzufuhr ändert sich die Adsorbatverteilung nicht mehr signifikant, auch wenn der maximal mögliche Volumenstrom im MFC eingestellt wird (unteres Spektrum in Abb. 51 A). In Abbildung 51 B sind die Massenspektren im Bereich von Pt_{15}^- und Pt_{16}^- dargestellt, wobei die Sauerstoff-Volumenanteile zwischen 0,0024 % und 0,0060 % in feineren Abstufungen variieren. Je größer der Volumenanteil entlang der z-Achse, desto höher und breiter ist die Sauerstoffbelegung. Schon die kleinstmögliche Erhöhung des Massenflusses (0,1 sccm für den hier verwendeten MFC) wirkt sich auf die Belegungsverteilung aus. Dadurch wird deutlich, dass der Oxidationsgrad in diesem Bereich der Sauerstoffzufuhr eine hohe Empfindlichkeit vom O_2 -Fluss aufweist. Die gewählte Darstellung zeigt darüber hinaus, dass für die Spektren in der vorderen Hälfte stets ein signifikanter Anteil der reinen Cluster vorhanden ist. Dazu markiert die grau eingezeichnete zy-Ebene bei m/z 3121 die Peak-Position des reinen Pt_{16}^- -Clusters über alle Spektren hinweg. Zwischen einem Sauerstoffanteil von 0,0034 und 0,0036 Vol.-% sind effektiv alle Cluster oxidiert, mit sowohl geradzahlgiger als auch ungeradzahlgiger Belegung.

Es wurde auch getestet, wie sich die Zuleitung von Sauerstoff direkt in den Magnetron-sputterkopf auf die Oxidation der Cluster auswirkt. Dazu wurde 10 sccm einer 1 Vol.-%igen O_2/He -Mischung (das entspricht 0,014 Vol.-% Sauerstoff) bei 297 K und einem Gesamtdruck von 92 Pa im hinteren Teil des Aggregationsrohres eingeleitet. Ein Ausschnitt des entsprechenden Massenspektrums ist in Abbildung 52 a) zu sehen. Zum Vergleich zeigt Abbildung 52 b) das Massenspektrum, nachdem die gleiche Menge an O_2/He unter identischen Bedingun-

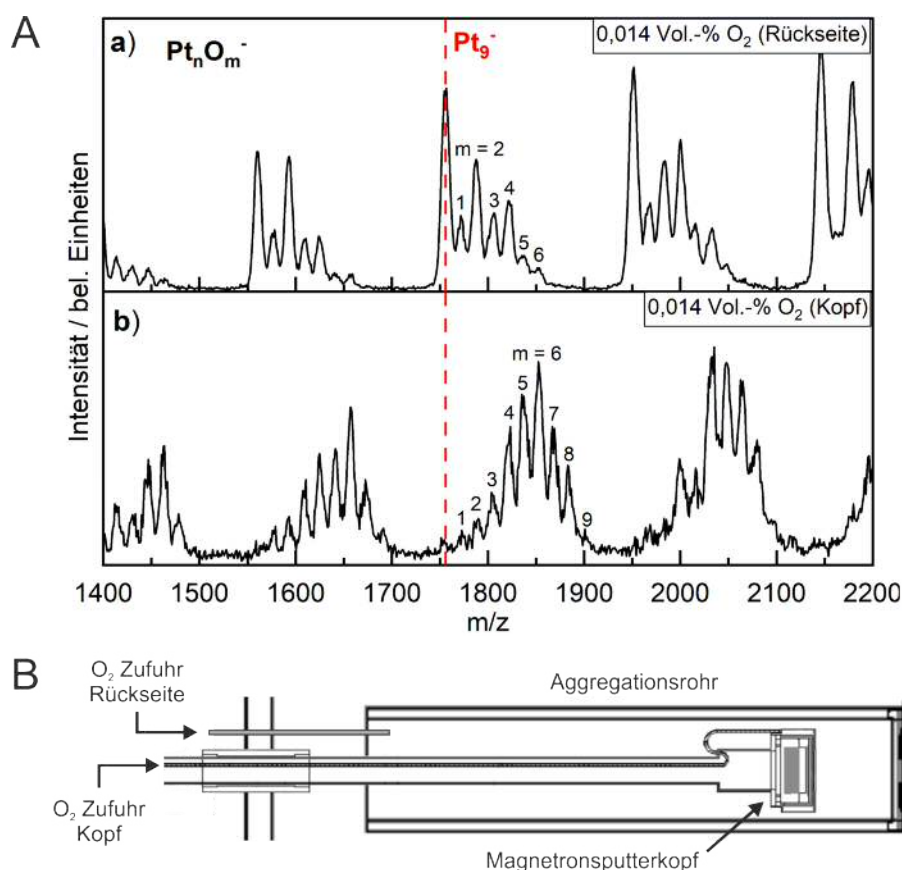


Abbildung 52: **A:** ReTOF-Massenspektren von Platincluster-Oxiden nach dem Einleiten von 0,014 Vol.-% Sauerstoff in verschiedene Bereiche der MCQ bei einer Temperatur von 297 K und einem Druck im Aggregationsrohr von 92 Pa. **a)** Sauerstoffzufuhr im hinteren Teil des Aggregationsrohres. **b)** Sauerstoffzufuhr in den Magnetronsputterkopf. **B:** Skizze zur Veranschaulichung der Sauerstoffzufuhr in die verschiedenen Bereiche der MCQ.

gen zusammen mit der Sputtergas Mischung He/Ar in den Magnetronsputterkopf eingeleitet wurde. Als Beispiel sei die Oxidation des 9-atomigen Pt-Clusters herausgegriffen, weil sich die für viele Clustergrößen typischen Auswirkungen hier besonders gut veranschaulichen lassen. Wird Sauerstoff in den hinteren Teil des Aggregationsrohres eingeleitet (Spektrum a), resultiert eine Belegungsverteilung mit gerader und ungerader Anzahl an O-Atomen; ein Effekt, der bei der Oxidation im Magnetronsputterkopf ebenfalls beobachtet wird (Spektrum b). Der große Unterschied besteht jedoch darin, dass die Oxidation im Aggregationsrohr eine deutliche Präferenz für Cluster mit geradzahlgiger Sauerstoffbelegung zeigt, während im Sputterkopf die ungeraden Belegungszahlen deutlich größer sind. Darüber hinaus entstehen im Kopf deutlich mehr höher oxidierte Cluster als Teil einer breiten stöchiometrischen Verteilung

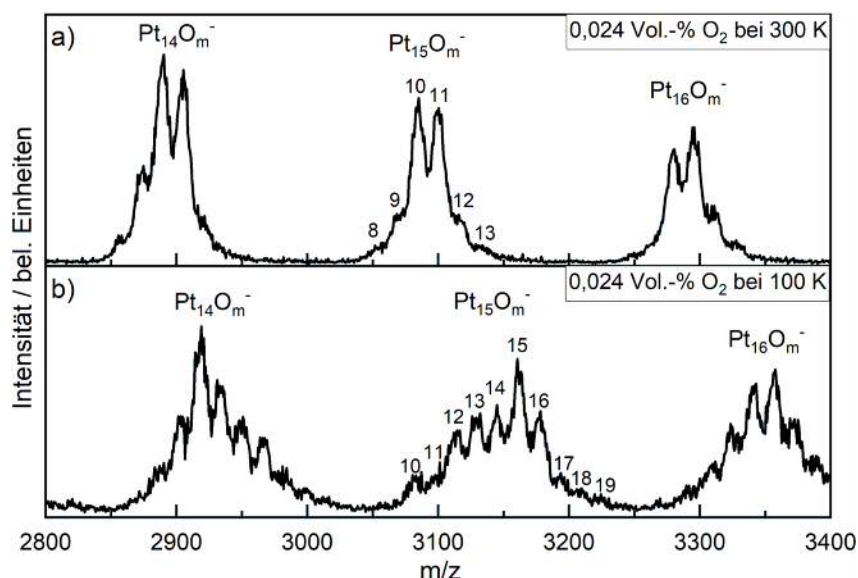


Abbildung 53: Ausschnitt zweier ReTOF-Massenspektren von Platincluster-Oxiden nach dem Einleiten von jeweils 0,024 Vol.-% Sauerstoff in den hinteren Teil des Aggregationsrohres der MCQ bei unterschiedlichen Temperaturen. **a)** 300 K; **b)** 100 K.

Pt_nO_m mit $m = 1, 2, \dots, n$. Das gilt zumindest für kleine Cluster bis Pt_{11}^- , da sich darüber hinaus der Massenbereich der Verteilung mit dem nächstgrößeren Cluster überschneidet. Weiterhin ist in Abb. 52 b) kaum ein Signal des reinen Clusters vorhanden, was darauf hindeutet, dass im Sputterkopf nahezu alle Cluster oxidiert werden, während nach der rückseitigen Sauerstoffzufuhr noch ein großer Anteil der reinen Cluster im Massenspektrometer detektiert wird.

Des Weiteren wurde untersucht, welchen Einfluss die Quellentemperatur auf die Sauerstoffverteilung hat. Dazu sind in Abbildung 53 zwei exemplarische Massenspektren von Platinclustern nach der Oxidation in der Quelle mit gleichem Volumenanteil an Sauerstoff (0,024 Vol.-%), jedoch bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt. Das Spektrum a) wurde bei einer Quellentemperatur von 300 K aufgenommen und das Spektrum b) bei 100 K. Der Ausschnitt des Spektrums beschränkt sich auf die Clustergrößen $n = 14, 15, 16$, da die relativen Intensitäten in diesem Bereich sehr ähnlich sind und sich gut vergleichen lassen. Der aufgezeigte Trend ist allerdings für sämtliche Clustergrößen derselbe. Wird die Quelle auf 100 K gekühlt, resultiert z.B. für den 15-atomigen Platincluster eine breite Verteilung der Sauerstoffbelegung zwischen 10 und 19 O-Atomen. Wird die Quelle hingegen auf 300 K erwärmt, liegt die Sauerstoffbelegung zwischen 8 und 13 O-Atomen. Die Verteilung ist nicht

nur schmaler geworden, auch die relativen Intensitäten haben sich zu niedrigeren Massen verschoben. Eine weitere systematische Erhöhung der Quelltemperatur war aus technischen Gründen nicht möglich. Doch es ist anzunehmen, dass sich der Trend hin zu einer schmalen Verteilung mit niedrigeren Belegungszahlen fortsetzt. Diesbezüglich wird der Einsatz des Reaktors aufschlussreich sein, da dieser in einem großen Temperaturbereich betrieben werden kann.

5.3 Oxidation in der Reaktoreinheit

Im Folgenden soll ein anderer Ansatz zur Erzeugung der Clusteroxide untersucht werden, bei dem das Clusterwachstum und die Oxidation voneinander entkoppelt sind. Dazu wurden reine Platincluster unter Verwendung eines Platin-Targets mit 99,95 % Reinheit und unter Zuleitung einer Mischung von Helium und Argon in den Magnetronsputterkopf erzeugt. Der Wachstumsprozess im Aggregationsrohr blieb ungestört, sodass es zur Expansion einer breiten Größenverteilung an reinen Pt-Clustern aus dem Aggregationsrohr kam. Diese wurden durch den ersten Ionentrichter eingefangen und in den Ringfallen-Reaktor transmittiert. Erst hier wurde die Oxidationsreaktion unter präziser Einstellung der Temperatur, des Druckes und der Zusammensetzung des Reaktionsgases initiiert. Zwei Massendurchflussregler erlauben die kombinierbare Zufuhr von reinem Helium (Flussrate bis zu 100 sccm) und einer 10 Vol.-% O₂/He-Mischung (Flussrate bis zu 10 sccm). Hinzu kommt, dass die Temperatur der Reaktor-Einheit in einem weiten Bereich zwischen etwa 90 K und 600 K geregelt werden kann.

Zunächst ist zu klären, welchen Einfluss die Menge an O₂/He, die in den RTR eingeleitet wird, auf die Sauerstoffbelegung hat. Abbildung 54 vergleicht dazu ReTOF-Massenspektren von reinen (a) und oxidierten (b, c) Platinclusteranionen. Der gewählte *m/z*-Bereich orientiert sich an den Diagrammen zur Oxidation in der MCQ. Die Temperatur betrug jeweils 293 K. In Abb. 54 b) haben die Cluster mit der experimentell minimal möglichen Menge an Sauerstoff reagiert, die unter den gegebenen Bedingungen in den Reaktor eingeleitet werden konnte. Das entspricht einem Volumenanteil von 0,20 % O₂ bei einem Reaktordruck von 32 Pa und reicht bereits aus, um Belegungszahlen zu erreichen, deren Absolutwerte sich auch bei der fünffachen Menge an Sauerstoff (0,91 Vol.-%, 36 Pa) in Abb. 54 c) nicht mehr ändern. Nur die relativen Verhältnisse ändern sich noch dahingehend, dass z.B. der Anteil der Cluster mit 12 O-Atomen zunimmt, während der Anteil mit 10 Atomen abnimmt. Auf diese Weise ist eine feine Steuerung niedriger Adsorptionsmengen mit $m < 8$ für Pt_{*n*}O_{*m*}⁻ nicht möglich.

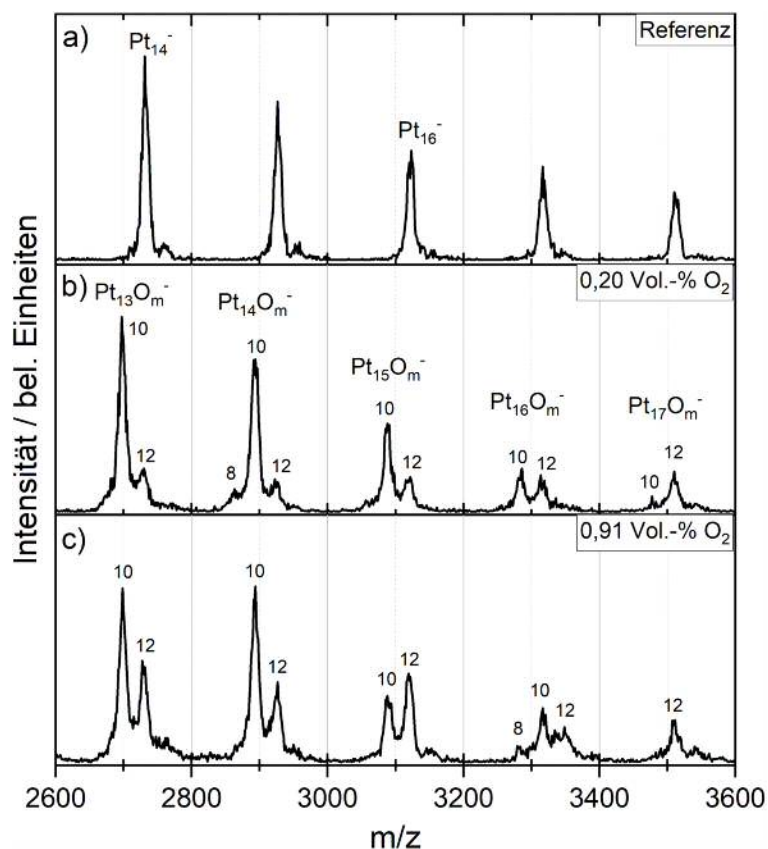


Abbildung 54: ReTOF-Massenspektren von Platinclusteranionen mit unterschiedlichen Volumenanteilen an Sauerstoff im RTR. **a)** reine Pt_n^- -Cluster als Referenzspektrum; **b)** Verteilung der Sauerstoffbelegung nach Zufuhr der experimentell minimal möglichen Menge an Sauerstoff (0,20 Vol.-%, 32 Pa); **c)** Verteilung der Sauerstoffbelegung nach Zufuhr der fünffachen Menge an Sauerstoff (0,91 Vol.-%, 36 Pa). Die Temperatur des Reaktors betrug bei allen Messungen 293 K.

Um den Einfluss der Temperatur auf die Sauerstoffbeladung zu untersuchen, wurden zwei Messreihen durchgeführt. Eine beinhaltet das schrittweise Heizen des Reaktors und die andere das schrittweise Kühlen. Für jede Temperaturstufe wurde ein Massenspektrum der Clusteroxid-Verteilung im RTR mit dem ReTOF-Massenspektrometer aufgenommen. Um sicherzustellen, dass die Änderungen in der Clusteroxid-Verteilung ausschließlich auf den Temperatureinfluss zurückzuführen sind, wurde darauf geachtet, den Druck im Reaktor – und damit die Stoßzahl – konstant bei 33 Pa zu halten. Das entspricht einer Einstellung der Volumenströme zu Beginn des Experiments von 90 sccm Helium und 10 sccm einer 10 Vol.-% O_2/He -Mischung, was mit der vorhandenen experimentellen Infrastruktur nahe an der maxi-

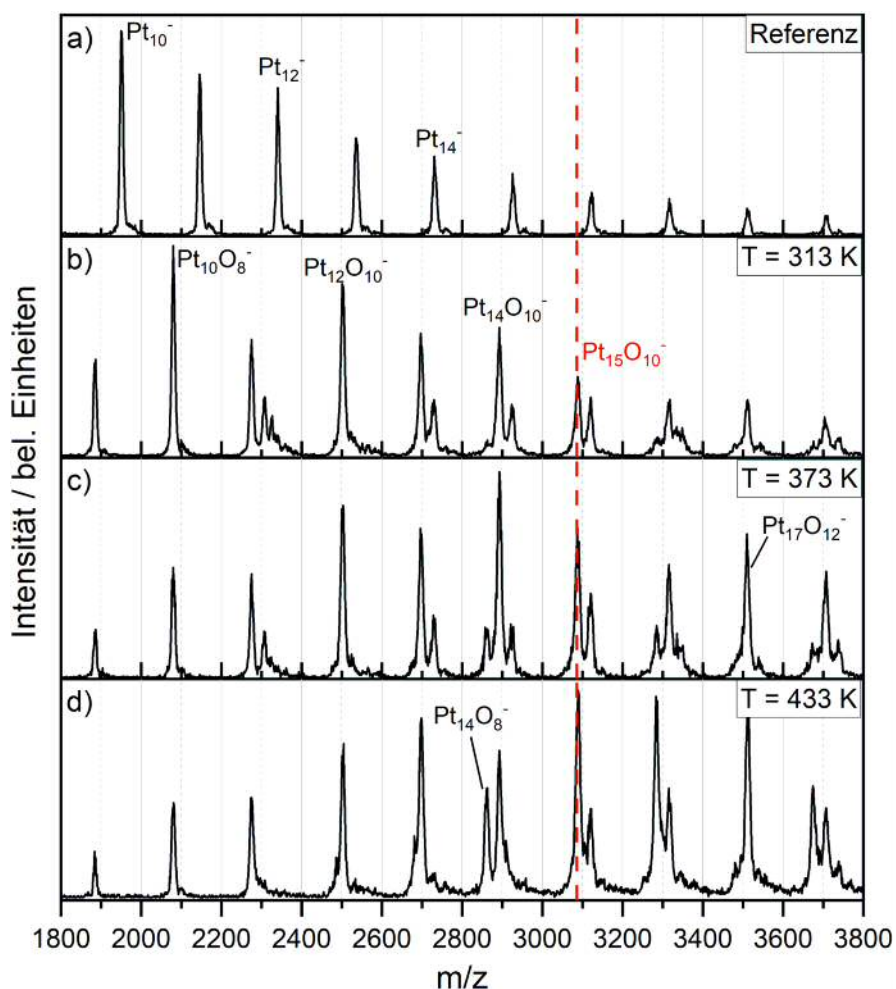


Abbildung 55: **a)** ReTOF-Massenspektrum von reinen Pt_n^- -Clustern als Referenz. **b)-d)** ReTOF-Massenspektren nach der Reaktion mit Sauerstoff im RTR bei steigenden Temperaturen. Der Druck im Reaktor wurde durch Anpassung der Volumenströme von Sauerstoff und Helium konstant bei 33 Pa gehalten.

mal möglichen Gaszufuhr in den Reaktor liegt. Hat sich nach einer Temperaturänderung der gemessene Druck im Reaktor geändert, so wurden die Gasflüsse bei gleichbleibendem Verhältnis (9:1) entsprechend nachkorrigiert.

Die Massenspektren in Abbildung 55 zeigen neben reinen Platinclustern als Referenz (Diagramm a) im RTR oxidierte Platinclusteranionen bei drei ausgewählten Temperaturen: b) 313 K, c) 373 K, d) 433 K. Die rot gestrichelte Linie bei m/z 3086 an der Position des $\text{Pt}_{15}\text{O}_{10}^-$ -Peaks dient zur Orientierung und zeigt exemplarisch, dass sich die Positionen der Cluster-signale in den verschiedenen Spektren zur Deckung bringen lassen. Insgesamt weisen die

unterschiedlichen Clustergrößen eine schmale Verteilung der Sauerstoffbelegung auf. In einigen Fällen zeigt das Spektrum nur einen scharfen Peak mit einer definierten Anzahl an O-Atomen über den gesamten Temperaturbereich, wie z.B. bei Pt_9O_8^- , $\text{Pt}_{10}\text{O}_8^-$ oder $\text{Pt}_{12}\text{O}_{10}^-$. Andere Größen wie der 11-, 14- oder 15-atomige Platincluster adsorbieren bei moderaten Temperaturen unterschiedlich viele Sauerstoffatome. Mit steigender Reaktortemperatur nehmen jedoch die relativen Intensitäten der Spezies mit niedrigerer Sauerstoffbeladung auf Kosten derjenigen mit höherer Beladung zu.

Für die zweite Messreihe wurde der Reaktor schrittweise mittels Flüssigstickstoff gekühlt. Die resultierenden ReTOF-Massenspektren in Abbildung 56 verdeutlichen die Auswirkungen auf die Platinoxid-Zusammensetzung, welche exemplarisch anhand des $\text{Pt}_{19}\text{O}_{12}^-$ Clusters bei m/z 3902 (rot gestrichelte Linie) aufgezeigt werden sollen. Der gewählte Massenbereich eignet sich aufgrund der relativen Intensitäten ideal zur Veranschaulichung. Bei 253 K dominiert die Belegung mit 12 O-Atomen, wobei auch Anteile mit 14 und 16 O-Atomen nachweisbar sind. Nimmt die Temperatur weiter sukzessive ab, so steigt der Anteil an $\text{Pt}_{19}\text{O}_{14}^-$ und $\text{Pt}_{19}\text{O}_{16}^-$ in den Reaktionsprodukten an. Ab 213 K werden auch Spezies mit 20 O-Atomen detektiert. Bei 173 K haben sich die Intensitätsverhältnisse bereits derart verschoben, dass eine breite Pt_nO_m^- -Zusammensetzung mit $m = 12, 14, 16, 18, 20$ zu ähnlichen Anteilen resultiert. Allgemein ergibt sich folgende Beobachtung: je tiefer die Temperatur des Reaktors während der Oxidation, desto größer ist der Anteil höherer Adsorbatmengen. Besonders auffällig ist ein scharfer Peak bei m/z 4483, der über den gesamten Temperaturbereich eine hohe Intensität aufweist. Er ist dem 22-atomigen Pt-Cluster mit 12 O-Atomen zuzuordnen.

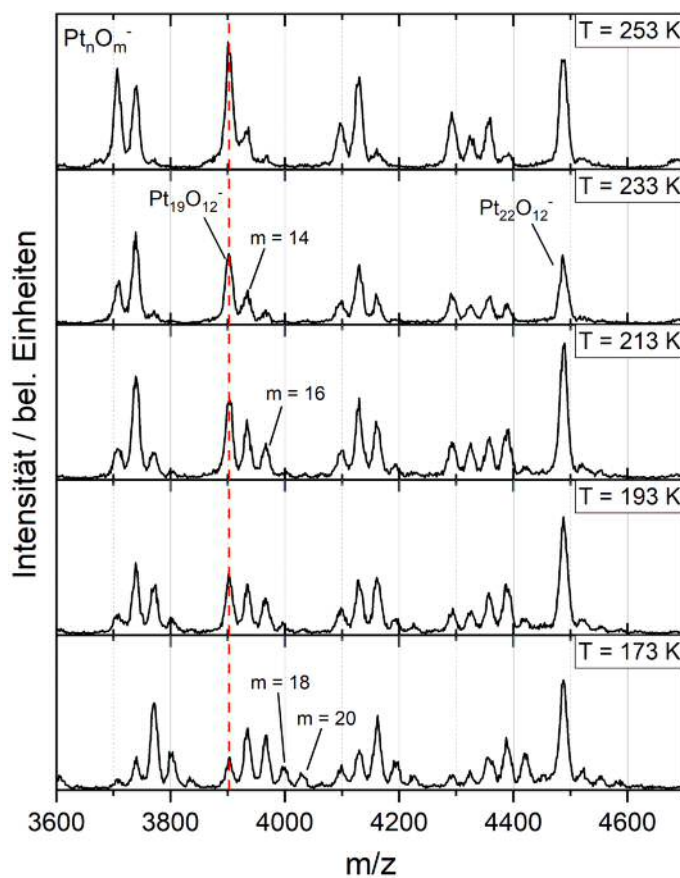


Abbildung 56: ReTOF-Massenspektren von Platinclusteranionen nach der Reaktion mit Sauerstoff im RTR bei sinkenden Temperaturen durch die Kühlung mit Flüssigstickstoff. Der Druck im Reaktor durch die Zufuhr von Sauerstoff und Helium wurde auf 0,33 mbar eingestellt.

5.4 Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Oxidation von Platinclusteranionen, die sowohl in der Clusterquelle als auch in der Reaktoreinheit durchgeführt wurde, diskutiert und miteinander verglichen. Zunächst liegt der Fokus auf den Auswirkungen der zugeführten Sauerstoffmenge auf die Oxidationsprozesse in den beiden Systemen. Daraufhin wird der Einfluss der Temperatur auf die Sauerstoff-Adsorbatverteilung diskutiert. Durch diese Betrachtung soll evaluiert werden, inwieweit sich die Methoden eignen, um die Zusammensetzung der Oxidationsprodukte so flexibel und präzise wie möglich zu steuern und Informationen über zugrundeliegende Reaktionsmechanismen zu gewinnen.

Einfluss der Sauerstoffmenge

Bei sehr geringer Sauerstoffzufuhr (< 0,002 Vol.-%) im hinteren Teil der MCQ wird nur ein kleiner Anteil der Platincluster oxidiert, und zwar durch Adsorption von entweder 2 oder 4 O-Atomen. Eine mögliche Erklärung hierfür ist der starke Verdünnungseffekt, dem eine kleine Menge an Sauerstoff im Aggregationsrohr unterliegt. Dadurch haben die Cluster mehr Zeit zu größeren Agglomeraten anzuwachsen und ihre überschüssige Kondensationsenergie durch Stöße mit Helium abzugeben oder auf innere Freiheitsgrade zu verteilen, bevor sie oxidiert werden, sodass eine spätere thermische Dissoziation unwahrscheinlicher wird. Ein zunehmender Sauerstoffeintrag führt zunächst zur Anlagerung weiterer O₂-Einheiten und erst bei höheren Flüssen des Reaktionsgases zu Oxidationsprodukten, die sich jeweils um ein O-Atom unterscheiden (vgl. Abbildung 51). Eine plausible Erklärung hierfür ist, dass viele Cluster bereits in einem frühen Wachstumsstadium oxidiert werden, dann aber weiter anwachsen und erneut mit Sauerstoff reagieren. Die frei werdende Kondensations- und Adsorptionsenergie kann vermehrt zur Dissoziation von 'heißen' Clusteroxiden führen und somit auch zur Bildung von Spezies mit ungerader Anzahl an O-Atomen:



Der wahrscheinlichere Mechanismus für die ungerade Sauerstoffbeladung ist die Reaktion der Cluster mit atomarem Sauerstoff O, das im Ar⁺-Plasma des Sputterkopfes gebildet wird. Bei sehr geringen Sauerstoffkonzentrationen während des Clusterwachstums im Aggregationsrohr spielt dieser Prozess noch eine untergeordnete Rolle, da die reaktiven Spezies O nur sehr kurzlebig sind. Deshalb sind im Massenspektrum zunächst überwiegend gerade Belegungsahlen zu sehen.

Wird das Reaktionsgas O_2/He direkt in den Magnetronsputterkopf eingeleitet, entsteht eine breite Verteilung an Oxidationsprodukten mit gerader und ungerader Anzahl an O-Atomen, wobei nur ein vernachlässigbar kleiner Anteil der Cluster nicht oxidiert wird. Aufgrund der speziellen Bedingungen in der Clusterquelle sei nochmals auf die Mechanismen der Cluster-Aggregation verwiesen, wie sie bereits in Kapitel 4.3 aufgezeigt wurden. Eine der wesentlichen Herausforderungen beim Sputterprozess ist seine Komplexität. Es laufen zahlreiche Reaktionen ab, von denen viele bislang nicht vollständig bekannt oder verstanden sind. Für Sauerstoff in einer Plasmaentladung werden allgemein mehrere grundlegende Modellreaktionen angenommen, wobei die folgenden Prozesse von besonderer Bedeutung sind [94, 95].

Die zugeführten Sauerstoffmoleküle werden im Plasma durch Kollisionen mit Elektronen dissoziiert:



Die dabei entstehenden Sauerstoffatome können in angeregte Zustände (O^*) überführt werden



oder, wie auch das Molekül, ionisiert werden:



Angeregte Sauerstoffatome (O^*) und ionisierte Spezies (O^+ , O_2^+) sind hochreaktiv und reagieren unmittelbar mit naszierenden Clustern oder bereits gebildeten Clusteroxiden:



Diese Reaktionen beeinflussen den Wachstumsprozess der Cluster, da Bildung und Oxidation miteinander gekoppelt sind und zu einer breiten Produktverteilung $Pt_nO_m^-$ führen (vgl. Abbildung 52).

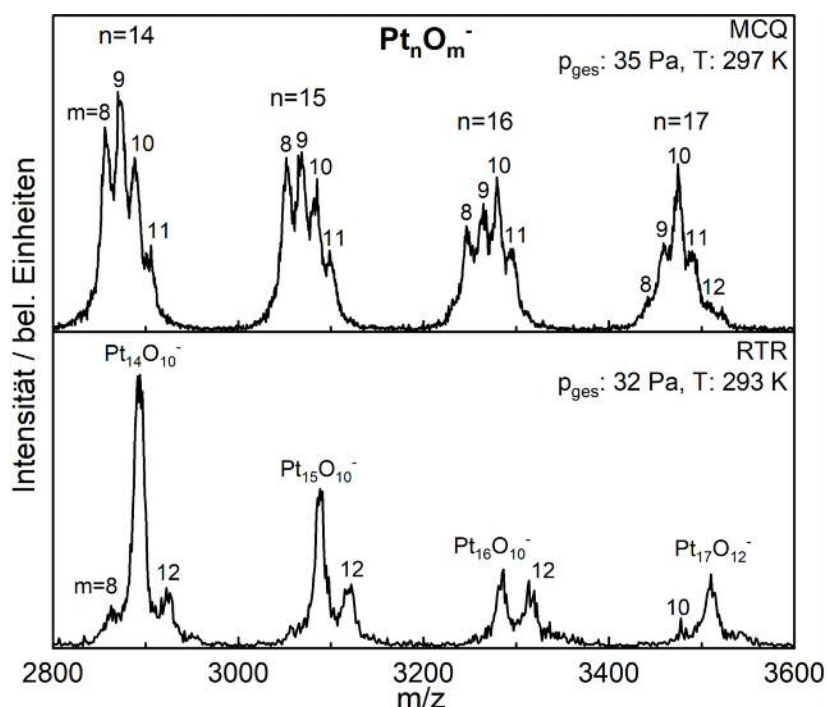


Abbildung 57: Vergleich der ReTOF-Massenspektren von Platinclusteranionen nach der Reaktion mit Sauerstoff in der Quelle (oben) und im RTR (unten), jeweils bei Raumtemperatur und einem Gesamtdruck von 35 Pa bzw. 32 Pa.

Insgesamt unterscheidet sich der Oxidationsprozess in der Clusterquelle von demjenigen im Reaktor. Wie in der Gegenüberstellung in Abbildung 57 zu sehen, führt die Zufuhr von 0,20 Vol.-% Sauerstoff in den Reaktor bei Raumtemperatur (Spektrum unten) für Pt_n^- -Cluster im Größenbereich $n = 14-17$ zu einer geradzahligen Sauerstoffbelegung mit 8, 10 oder 12 O-Atomen. Damit ist bereits die Sättigungsbelegung im RTR für eine Temperatur von 293 K erreicht, wie ein Vergleich mit dem Massenspektrum nach Erhöhung der Sauerstoffzufuhr um das Fünffache zeigt (Abb. 54 c). Demgegenüber reicht in der MCQ bei Raumtemperatur bereits eine Zufuhr von 0,048 Vol.-% Sauerstoff in den hinteren Teil des Aggregationsrohres aus, um die gleiche Breite der Produktverteilung zu erreichen, jedoch auch mit einer ungeraden Anzahl von O-Atomen (Abb. 57 oben). Es muss viel weniger Sauerstoff zur Oxidation der Pt-Cluster in den Reaktor eingeleitet werden als zunächst angenommen. Das bedeutet, die in der experimentellen Infrastruktur vorgesehene Variationsbreite des Volumenanteils an Sauerstoff ist noch nicht optimal eingestellt. Derzeit lässt sich im Gasmischsystem sowohl reines Helium mit einem Volumenstrom von bis zu 100 sccm in den RTR einleiten, als auch eine 10 Vol.-%ige Mischung O_2/He mit einem Volumenstrom von bis zu 10 sccm.

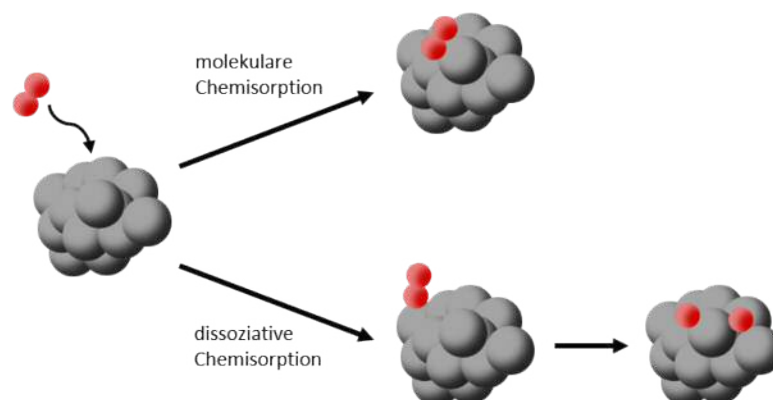


Abbildung 58: Schematische Veranschaulichung der molekularen Chemisorption und der dissoziativen Chemisorption.

Die Tatsache, dass nach der Oxidation im RTR ausschließlich eine gerade Anzahl an O-Atomen im Massenspektrum auftaucht, ist ein starker Hinweis darauf, dass O_2 molekular auf den Clustern adsorbiert. Dabei gilt es jedoch zu bedenken, dass das Massenspektrum nur die Anzahl der adsorbierten Atome anzeigt und nicht, ob O_2 dissoziiert vorliegt oder nicht [96]. Eine Studie zu Oxidationsreaktionen von Übergangsmetall-Clusteranionen der Nickelgruppe in einem Strömungsrohr-Reaktor diskutiert zwei mögliche Reaktionsmechanismen für die Reaktion von Platinclustern (Pt_n^- , $n = 3-7$) mit O_2 [88], schematisch veranschaulicht in Abbildung 58. Ein Kanal entspricht der Addition von molekularem Sauerstoff, d.h. der molekularen Chemisorption, bei der das Molekül intakt bleibt, während es an die Oberfläche bindet. Beim zweiten Kanal handelt es sich um die dissoziative Chemisorption. Hier dissoziiert das O_2 -Molekül während der Adsorption, sodass jeweils die einzelnen Atome an die Oberfläche binden. Dieser Prozess ist exotherm und führt unter Umständen zur Fragmentierung der Cluster, wie sie bereits für viele verschiedene Metalle beobachtet wurde [97–99]. Das ist im Allgemeinen für Platin weniger ein Problem als für seine leichteren Homologen Palladium und Nickel, da Platin höhere interatomare Bindungsenergien aufweist, was dem Cluster mehr Stabilität verleiht [88]. Das heißt, beide Mechanismen – die molekulare und die dissoziative Chemisorption – lassen sich mit dem Befund aus den Massenspektren nicht ausschließen. Doch ist für Platincluster, die sich in der Quelle noch im Wachstumsprozess befinden, anzunehmen, dass die dissoziative Chemisorption aufgrund der Nähe zum Ar^+ -Plasma der bevorzugte Kanal ist. Im Ringfallen-Reaktor als unabhängiger Reaktionsstufe wird der vorliegende Mechanismus nur von der Temperatur, dem Druck und den intrinsischen Eigenschaften der einzelnen Clustergrößen abhängen.

Platin ermöglicht aufgrund seiner hohen d-Band-Dichte eine effektive Wechselwirkung mit dem O₂-Molekül [100]. Die Bindungsausbildung zwischen Sauerstoff und Platinclustern impliziert einen Oxidationsprozess mit einem Elektronentransfer vom Metall zum Sauerstoff. Dabei wird das O₂-Molekül aktiviert, was eine Anregung vom elektronischen Triplett-Grundzustand (³Σ_g⁻) in den Singulett-Zustand (¹Δ_g) ermöglicht [101]:



Dieser Singulett-Sauerstoff ist reaktiver als der Triplett-Sauerstoff, da die gepaarten Valenzelektronen im π*-Orbital eine etwa 0,98 eV höhere Energie bedingen und die Einschränkungen durch die Spin-Erhaltungsregel entfallen [102]. Die Aktivierung des O₂-Moleküls durch die Wechselwirkung mit einem Pt-Cluster kann zur Dissoziation in zwei Sauerstoffatome führen, die dann chemisorptiv auf der Clusteroberfläche gebunden werden. Alternativ wird O₂ in molekularer Form als Superoxo- (O₂⁻) oder Peroxo-Spezies (O₂²⁻) adsorbiert, die ebenfalls in geradzahliger Anzahl auftreten [103]. Diese Schlussfolgerungen stehen im Einklang mit Gasphasenuntersuchungen an kleinen Platinoxidkationen Pt_nO_{2m}⁺ (n = 1–6, m = 1, 2), bei denen überwiegend dissoziativ gebundener Sauerstoff gefunden wurde, während molekularer Sauerstoff nur bei hohen Bedeckungsgraden nachweisbar war [93]. Mit zunehmendem Sauerstoffanteil und steigender Clusterbelegung kommt es verstärkt zur Abstoßung zwischen benachbarten Adsorbaten. Sobald alle energetisch bevorzugten Adsorptionsplätze belegt sind, beeinflussen diese Wechselwirkungen die Interaktion, Adsorption und Dissoziation weiterer O₂-Moleküle. Die Bindung zusätzlicher O-Atome ist dann häufig energetisch ungünstiger. Ein Befund, der nicht nur für (Festkörper-)Oberflächen mit ihren unterschiedlichen kristallografischen Ebenen, Terrassen und Stufen gilt, sondern auch für Cluster und Nanopartikel, die mit ihrem hohen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis verschiedene morphologische Facetten und Koordinationszahlen aufweisen. Auf Nickel-, Palladium- und Platinoberflächen wurde z.B. beobachtet, dass molekular physisorbiertes O₂ nur bei niedrigen Temperaturen < 90 K stabilisiert vorliegt, während Sauerstoff bei Raumtemperatur oder darüber ausschließlich in Form von chemisorbierten Atomen vorhanden ist [104, 105].

Zusammenfassend zeigt sich, dass die Menge des zugegebenen Sauerstoffs einen deutlich stärkeren Einfluss auf die Zusammensetzung der Oxidationsprodukte in der Clusterquelle hat als im Reaktor. Dies führt in der Quelle zu einer großen Bandbreite an Platinoxid-Clustern Pt_nO_m⁻ mit sowohl gerader als auch ungerader Anzahl an O-Atomen. Die Ursache liegt insbesondere in den hochreaktiven Sauerstoff-Spezies, die während des Sputterprozesses im Plasma entstehen und dazu führen, dass die Platincluster *in statu nascendi* oxidiert werden.

Die Belegungsverteilung der einzelnen Clustergrößen ist dadurch sehr breit, was eine gezielte Isolation einzelner Spezies mit definierter Anzahl an O-Atomen im QMS schwierig macht. Im Gegensatz dazu führt die Oxidation im Ringfallen-Reaktor bei 293 K bereits mit der experimentell minimalen Sauerstoffmenge für die meisten Clustergrößen zu einer vergleichsweise schmalen Verteilung an adsorbierten O-Atomen Pt_nO_m^- mit $m = 8, 10$ oder 12 . Eine präzise Fokussierung auf niedrige Belegungszahlen $m < 8$ ist mit der vorhandenen experimentellen Infrastruktur derzeit nicht möglich. Für zukünftige Studien wäre es sinnvoll, eine Mischung aus 1 Vol.-% Sauerstoff in Helium zu verwenden. Zudem sollte die Zuleitung von reinem Helium als additives Stoß- und Kühlgas über einen MFC mit einem Volumenstrom von bis zu 200 sccm oder 500 sccm realisiert werden.

Einfluss der Temperatur

Die Clusterquelle wird standardmäßig durch Kühlung mit Flüssigstickstoff bei einer Temperatur von 100 K betrieben, damit die gesputterten Metallatome und anwachsenden Cluster ihre überschüssige innere Energie aufgrund des Kondensationsprozesses durch Stöße mit dem Thermalisierungsgas Helium effizient abgeben können. Durch die gezielte Zufuhr von Sauerstoff während des Sputterprozesses wird die Bildung von Clusteroxiden induziert. Bei niedrigen Temperaturen führt das zu einer großen Anzahl an Oxidationsprodukten. Je nach Sauerstoffmenge und Clustergröße adsorbieren bis zu 20 O-Atome auf den Clustern (vgl. Abbildung 53). Bei höheren Quellentemperaturen gegen 300 K resultieren deutlich geringere Belegungszahlen; es kommt zur Fokussierung im Massenspektrum. Die geringeren Belegungszahlen bei höheren Quellentemperaturen lassen sich am besten durch die Beeinflussung des thermodynamischen Gleichgewichts in der Quelle zwischen Adsorption und Desorption von Sauerstoff erklären. Dazu wird ein einfaches Modell mit folgender Gleichgewichtsreaktion zugrunde gelegt:



Mit steigender Temperatur verlagert sich das thermodynamische Gleichgewicht auf die Seite der Desorption. Bereits adsorbierte Sauerstoffmoleküle können bei höheren Temperaturen leichter desorbieren, da die thermische Energie ausreicht, um die Energiebarriere zu überwinden. Insbesondere schwach gebundene Adsorbate (z.B. physisorbierte Moleküle) desorbieren, während stark gebundene Adsorbate auf energetisch bevorzugten Adsorptionsplätzen verbleiben. Dadurch wird die Verteilung der Adsorbatmengen homogener und konzentriert sich auf wenige stabile Konfigurationen. Eine ausführlichere Betrachtung des Fokussierungseffekts findet sich im Verlauf der Diskussion zum RTR.

Trotz dieser Fokussierung bleibt die Adsorbatverteilung mit Belegungsunterschieden von einem Sauerstoffatom weiterhin so breit, dass es mit dem QMS schwierig ist, einen Platinoxid-Cluster mit exakt definierter Stöchiometrie für Beugungsmessungen zu isolieren. Weder die Variation der Temperatur noch des Sauerstoffanteils der Sputterquelle sind geeignet, die Gleichgewichts-Zusammensetzung der Oxidationsprodukte so zu manipulieren, dass eine schmale Sauerstoffbelegung resultiert. Demgegenüber hat sich in früheren Untersuchungen zur Hydrierung von Rutheniumclustern in der MCQ die Temperatur als entscheidender Parameter zur Steuerung der Deuterium-Belegung erwiesen [21]. Dieser Unterschied lässt sich qualitativ anhand des (vereinfachten) Energieschemas für die Adsorption von Sauerstoff und Deuterium in Abbildung 59 erklären. In einer kombinierten experimentellen und theoretischen Studie zur Stabilität des deuterierten Platinclusters $\text{Pt}_{12}\text{D}_{24}^-$ wurde die mittlere Adsorptionsenergie pro Deuteriumatom zu 0,5 eV bestimmt [106], was dem Energiebereich entspricht, der für Deuterium an Platin-Festkörper-Oberflächen bekannt ist [107]. Die maximale Deuterium-Adsorptionsenergie für den 12-atomigen Platincluster liegt bei etwa 1,2 eV [106]. In einer Studie von Verga et al. wurden für Sauerstoff auf Platinclustern mit Größen zwischen 55 und 309 Atomen, abhängig von der Koordinationsstelle, Adsorptionsenergien E_{ads} im Bereich von 0,82 eV bis 1,11 eV ermittelt [108]. Die Bindungsstärken von Sauerstoff und Deuterium auf Platinclustern liegen demnach in einem ähnlichen Energiebereich. Der wesentliche Unterschied zwischen der Adsorption von Sauerstoff und Deuterium scheint in den Energiebarrieren E^* zu liegen, die zunächst überwunden werden müssen. Eine Variation der Temperatur beeinflusst die kinetische Energie der Moleküle und damit

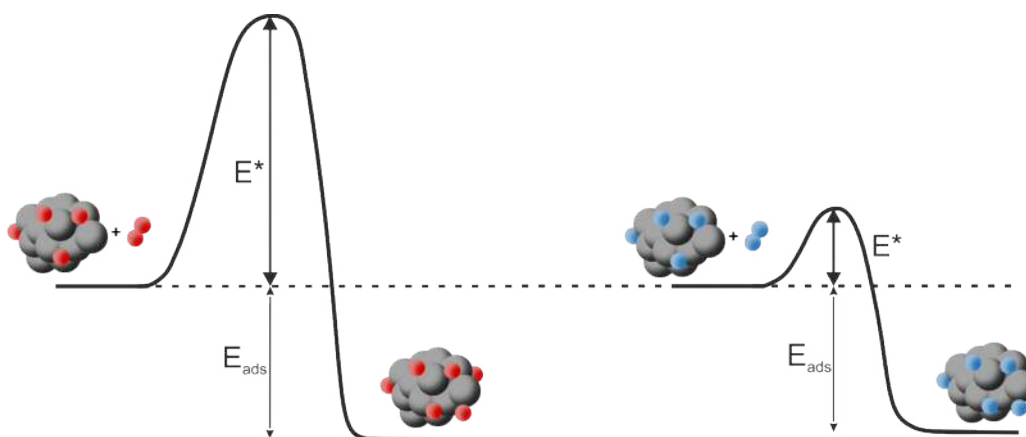


Abbildung 59: Schematische Darstellung des Energieschemas für die Adsorption von Sauerstoff (links) und Deuterium (rechts) auf Platinclustern. E^* : Energiebarriere für die Adsorption, E_{ads} : Adsorptionsenergie.

die Wahrscheinlichkeit, diese Barrieren zu überwinden. Für Sauerstoff ist angesichts des geringeren Temperatureinflusses auf die Oxidationsverteilung in der MCQ im Vergleich zu Deuterium eine deutlich höhere Adsorptionsbarriere zu erwarten (Abb. 59 links) als bei der Reaktion mit Deuterium (Abb. 59 rechts).

Im Ringfallen-Reaktor hat sich die Variation des O_2 -Volumenanteils ebenfalls als weniger bedeutend für den Oxidationsgrad herausgestellt. Hingegen wirkt sich die Temperatur deutlich stärker auf die Oxidation aus. Wie bereits in den Einzelbefunden zum Heizen (Abb. 55) und Kühlen (Abb. 56) angemerkt, ist ein allgemeiner Trend ersichtlich, zusammengefasst in Abbildung 60. Jedes Massenspektrum repräsentiert eine spezifische Reaktortemperatur im Bereich von 173 K bis 483 K. Zur Orientierung ist der $Pt_{17}O_{12}^-$ -Cluster bei m/z 3508 in allen Spektren durch eine rot gestrichelte Linie markiert. Er soll als Beispiel für die nachfolgende Diskussion dienen.

Je tiefer der RTR gekühlt wird, desto breiter ist die Verteilung der Sauerstoff-Belegung und desto größer der Anteil höherer Adsorbatmengen. Dabei tritt ausschließlich eine geradzahlige Anzahl m an O-Atomen auf. Im Fall des 17-atomigen Clusters entspricht das für Temperaturen kleiner als 250 K den Spezies mit $m = 12, 14, 16, 18$. Bei diesen tiefen Temperaturen ist es wahrscheinlich, dass sich O_2 -Moleküle physisorbiert auf den Clustern stabilisieren, da nicht genügend thermische Energie vorhanden ist, um die Aktivierungsbarriere für die Dissoziation von O_2 zu überwinden.

Ausgehend von 173 K verschieben sich mit steigender Temperatur die relativen Intensitäten innerhalb der Pt_nO_m -Verteilungen von höheren zu niedrigeren Sauerstoffbeladungen. Beim 17-atomigen Cluster nehmen z.B. die relativen Intensitäten der Oxidationsprodukte mit $m = 12$ und 14 zu, während jene mit $m = 16$ und 18 abnehmen. Demzufolge ist anzunehmen, dass die entsprechenden Cluster ein Strukturmotiv aufweisen, bei dem spezifische, energetisch bevorzugte Adsorptionsplätze für Sauerstoff existieren, an denen dieser chemisorbiert. Schwächer gebundene oder im kryogenen Bereich physisorbierte Sauerstoffmoleküle werden hingegen bei höheren Temperaturen desorbiert.

Durch die Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen Adsorption und Desorption wird die Adsorbatverteilung mit steigender Temperatur zunehmend fokussierter, bis die Peakbreite ein Minimum erreicht. Dieser Effekt tritt je nach Clustergröße bei unterschiedlichen Temperaturen auf und lässt sich für Pt_{17}^- ab ungefähr 330 K beobachten, wo es zu einer Fokussierung auf $Pt_{17}O_{12}^-$ kommt. Bei noch höheren Temperaturen kommt

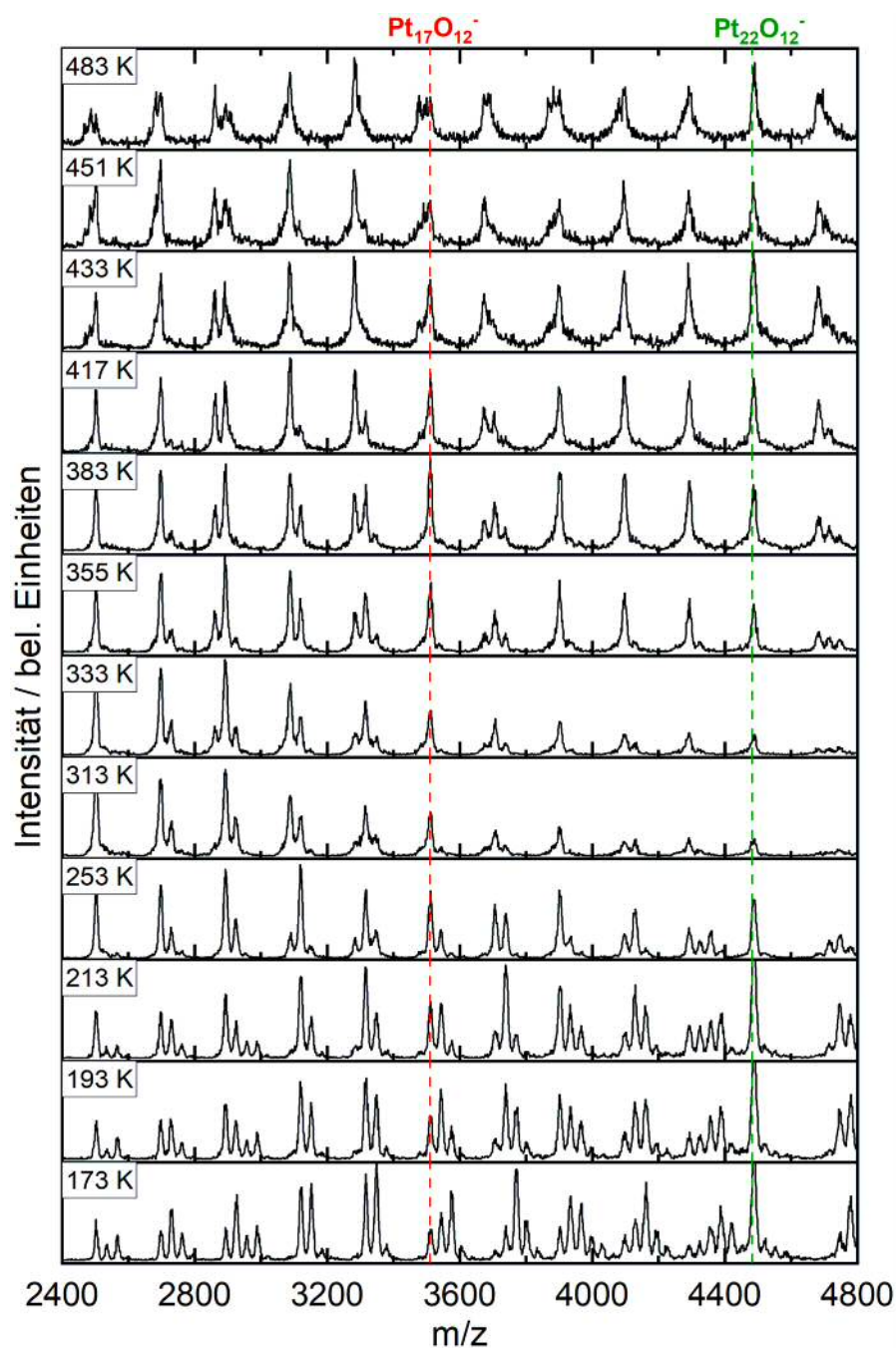


Abbildung 60: ReTOF-Massenspektren von Platinclusteranionen nach der Reaktion mit Sauerstoff im RTR, dargestellt als Gesamtübersicht der Heiz- und Kühlmessreihen über einen Temperaturbereich von 483 K (oben) bis 173 K (unten). Die rote und grüne gestrichelte Linie markiert zur besseren Orientierung jeweils die Position einer bestimmten Platinoxid-Zusammensetzung. Der Reaktordruck wurde auf 33 Pa gehalten.

es schließlich wieder zu einer Verbreiterung der Peaks. Eine mögliche Ursache hierfür ist die thermisch induzierte Fragmentierung der Clustermoleküle. Durch eine zunehmende Anzahl an Stößen mit steigender kinetischer Energie nimmt die Schwingungsenergie der Cluster weiter zu, bis einzelne Atome durch Schwingungsdissoziation abdampfen. Diese Fragmentierung kann sowohl direkt im Reaktor als auch verzögert auf der Flugstrecke im ReTOF-Massenspektrometer auftreten.

Einige Clustergrößen zeigen über einen weiten Temperaturbereich eine stabile Sauerstoffbelegung. Wie aus Abbildung 55 ersichtlich, bleiben z.B. die Clusteroxide $\text{Pt}_{12}\text{O}_{10}^-$, $\text{Pt}_{19}\text{O}_{12}^-$, $\text{Pt}_{20}\text{O}_{12}^-$, $\text{Pt}_{21}\text{O}_{12}^-$ und $\text{Pt}_{22}\text{O}_{12}^-$ isoliert und nahezu unbeeinflusst von Temperaturerhöhungen. Dies deutet darauf hin, dass die spezifische Anzahl von Sauerstoffatomen, die an diese Cluster gebunden sind, eine energetisch bevorzugte Konfiguration darstellt. Der 22-atomige Platincluster sticht besonders heraus und zeigt über den gesamten Temperaturbereich nur einen scharfen Peak für die Sauerstoffbeladung mit 12 O-Atomen bei m/z 4483.

Dadurch wird bereits deutlich, dass neben Temperatur und Druck auch intrinsische Eigenschaften der Cluster, wie ihre Größe und Morphologie, einen entscheidenden Einfluss auf den Oxidationsgrad haben. Die Heatmaps in Abbildung 61 zeigen den relativen Anteil der Sauerstoffbelegung auf Platinclusteranionen Pt_n^- im Größenbereich $n = 7-24$ bei Reaktortemperaturen von 433 K (Diagramm A) sowie 293 K (Diagramm B) und einem Druck von 33 Pa in Abhängigkeit von der Clustergröße. Zur Bestimmung der Anzahl adsorbierter O-Atome wurden im ReTOF-Massenspektrum die Peaks der Clusteroxide Pt_nO_m^- mit einer Gaußfunktion angefitet und die Verschiebung zum reinen Clustersignal Pt_n^- berechnet. Der Sauerstoffbelegung mit dem höchsten Peakintegral für eine bestimmte Clustergröße wurde eine Intensität von 1,0 zugeordnet (braune Kacheln in der Heatmap). Signale weiterer Oxide mit unterschiedlicher Belegungszahl wurden auf diesen Wert normiert und erscheinen in der Heatmap in abgestuften Rottönen. Für einige Clustergrößen zeigt sich eine scharf definierte Sauerstoffbelegung mit entweder 6, 8, 10, 12, 14 oder 16 O-Atomen. Für andere Clustergrößen, wie z.B. Pt_{14}^- , Pt_{18}^- oder Pt_{24}^- , ist eine größere Belegungsverteilung erkennbar, die über mehrere Stufen variiert. Das kann mit einer höheren Reaktivität zusammenhängen, oder ein Hinweis auf konkurrierende, energetisch günstige Isomere sein. Während der kleine Pt_7^- -Cluster eine bevorzugte Sauerstoffbelegung von sechs Atomen aufweist und die Clustergrößen Pt_9^- , Pt_{10}^- , Pt_{11}^- jeweils eine feste Anzahl von acht O-Atomen, kann für Pt_8^- bei hohen Sauerstoffeinträgen (hier ~ 1 Vol.-%) kein Oxidationsprodukt festgestellt werden. Wie in Abbildung 62 zu sehen, lässt sich hingegen unter anderen Bedingungen (geringerer O_2 -Volumenanteil bzw. Gesamtdruck) in den Massenspektren das Oxidationsprodukt des 8-atomigen Clusters beobachten:

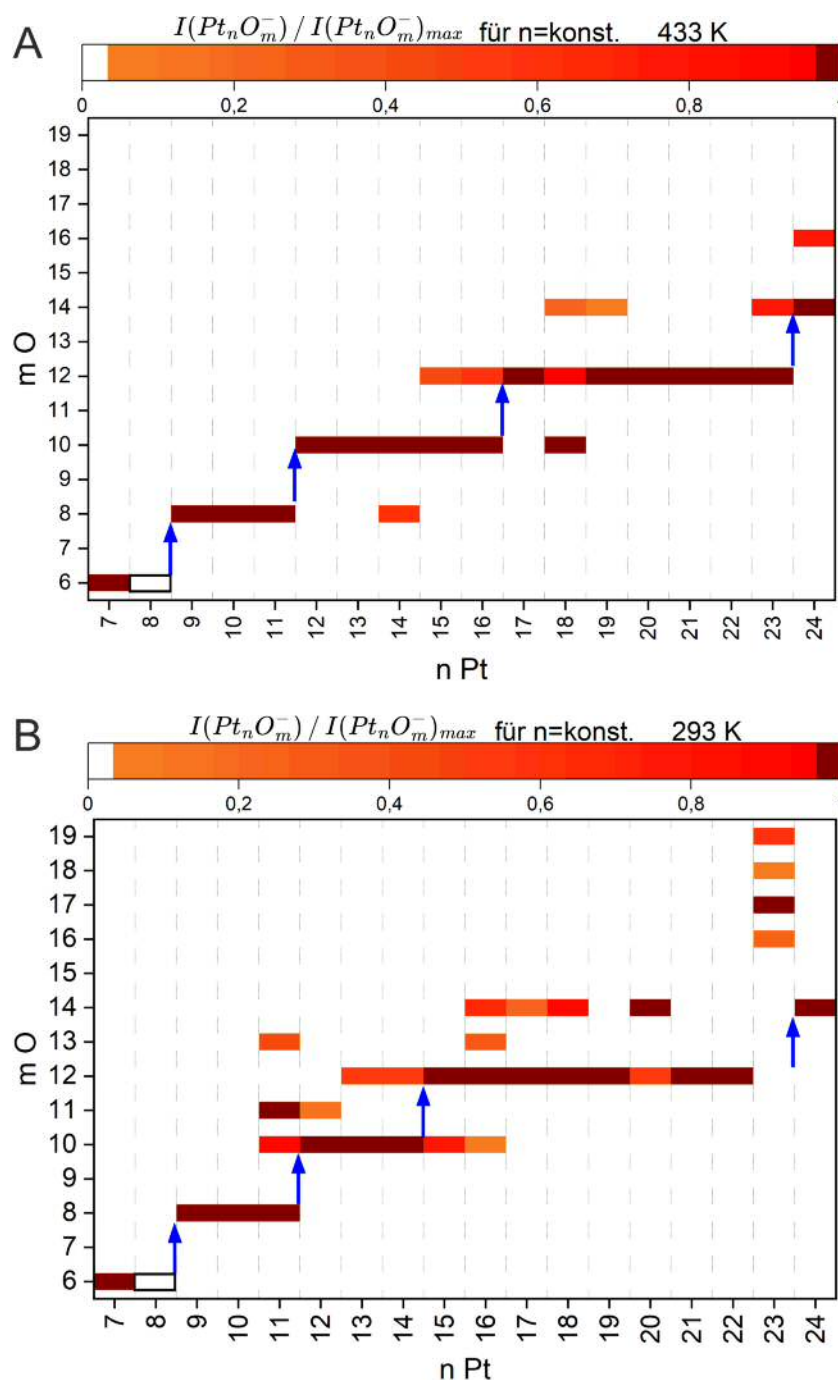
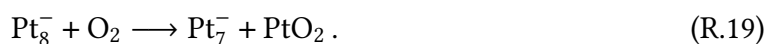


Abbildung 61: Die Heatmaps zeigen den relativen Anteil der Sauerstoffbelegung auf Platinclusteranionen Pt_n^- im Größenbereich $n = 7-24$ bei einer Reaktor-Temperatur von 433 K, 1 Vol.-% O_2 , 33 Pa (**A**) bzw. 293 K, 0,91 Vol.-% O_2 , 33 Pa (**B**) in Abhängigkeit von der Clustergröße. Die blauen Pfeile weisen auf Übergänge zwischen bevorzugten Sauerstoffbeladungen hin.

Pt_8O_6^- . Doch auch hier fällt auf, dass die Intensität dieser Spezies im Vergleich zu den Nachbargrößen wesentlich geringer ist. Es sei darauf hingewiesen, dass bei Temperaturen unter 233 K die Intensität von Clustern mit weniger als 10 Atomen aufgrund der Optimierung auf einen größeren Massenbereich so gering war, dass nicht überprüft werden konnte, ob dieses Oxidationsprodukt auch unter kryogenen Bedingungen auftritt. Damit nimmt der Pt_8^- -Cluster eine Sonderstellung gegenüber seinen Nachbargrößen ein, was wiederum ein Beleg für die nicht skalierbaren physikalischen und chemischen Eigenschaften von Clustermolekülen im Subnanometerbereich ist. Die Beobachtung, dass nach der Oxidation kein Peak mehr für den reinen Cluster Pt_8^- im Massenspektrum erscheint (siehe Abb. 62), widerspricht der Annahme einer Inertheit von Pt_8^- . Es ist vielmehr ein Hinweis darauf, dass der oxidierte Cluster eine erhöhte Reaktivität aufweist. Denkbar wäre ein sog. „Sauerstoff-Etching-Effekt“ [10], wie er z.B. für Aluminiumcluster beobachtet wurde [109], d.h. eine Abbaureaktion gemäß dem folgenden Reaktionsschema:



Dagegen spricht jedoch, dass auch für die anderen Clustergrößen keine reinen Platinclusteranionen im Massenspektrum auftauchen, sondern nur oxidierte Spezies. Eine andere Möglichkeit sind Elektronenverlustreaktionen, sodass die gebildeten Oxidationsprodukte nicht im Massenspektrum zu sehen sind.

Mit der Clustergröße steigt die Zahl der adsorbierten Sauerstoffatome tendenziell an. Das ist auch zu erwarten, da die O-Atome an der Oberfläche des Clusters adsorbieren, wobei die Zahl der Oberflächenatome mit der Clustergröße skaliert. Das Eindringen von Sauerstoff in die Struktur wird unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen als unwahrscheinlich betrachtet. Hinweise dafür liefern Studien zur Adsorption von Wasserstoff auf Pt_n^- -Clustern im Größenbereich $n=6-13$, wonach ein Eindringen von Wasserstoff basierend auf experimentellen Beugungsdaten und DFT-Rechnungen ausgeschlossen werden kann [21, 106]. In Abbildung 61 geht die Zunahme der Clustergröße in bestimmten Fällen mit der sprunghaften Änderung in der Anzahl adsorbierter O-Atome einher, angedeutet durch die blauen Pfeile. Das könnte auf strukturspezifische Adsorptionsplätze hinweisen, oder auf Änderungen des Strukturmotivs während des Wachstumsprozesses der Cluster. In einer früheren Studie zur Untersuchung der strukturellen Entwicklung kleiner Platinclusteranionen Pt_6^- – Pt_{13}^- durch die TIED-Methode in Kombination mit DFT-Rechnungen konnte ein Übergang von planaren Strukturmotiven für Pt_6^- und Pt_7^- über eine amorphe Struktur des Pt_8^- Clusters, hin zu verzerrten Tetraeder-Geometrien für Pt_9^- – Pt_{11}^- gefunden werden. Ein weiterer Strukturwechsel

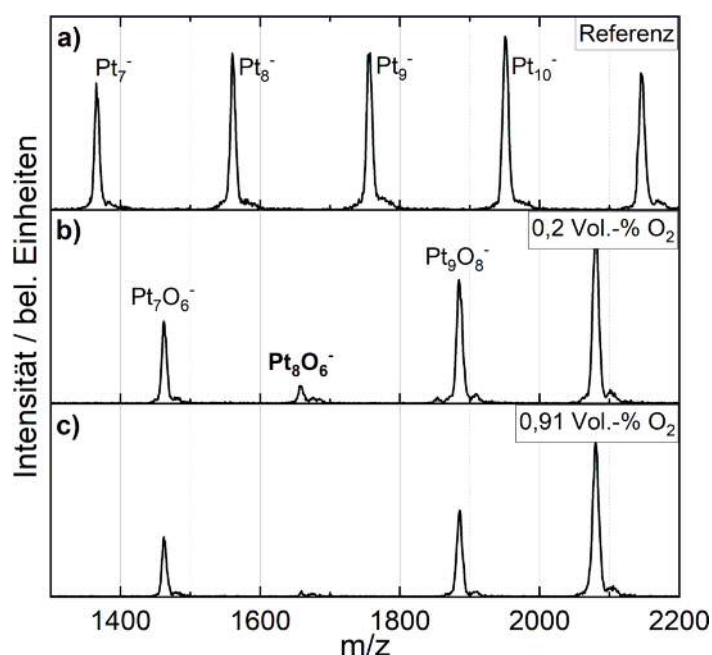


Abbildung 62: ReTOF-Massenspektren von Platinclusteranionen mit unterschiedlichen Volumenanteilen an Sauerstoff im RTR. Der Fokus liegt speziell auf dem Oxidationsprodukt des Pt_8^- -Clusters. **a)** reine Pt_n^- -Cluster als Referenzspektrum; **b)** Verteilung der Sauerstoffbelegung nach Zufuhr von 0,20 Vol.-% Sauerstoff (32 Pa); **c)** Verteilung der Sauerstoffbelegung nach Zufuhr von 0,91 Vol.-% Sauerstoff (36 Pa). Die Temperatur des Reaktors betrug bei allen Messungen 293 K.

zwischen Pt_{11}^- und Pt_{12}^- führt zu Clustermotiven, basierend auf hcp-Fragmenten [110]. Das entspricht genau den stufenförmigen Übergängen zwischen bevorzugten Sauerstoffbeladungen, wie sie nach der Oxidation im RTR vorliegen. Die Beobachtung, dass der Pt_8^- -Cluster in Form von verschiedenen energetisch nahe beieinanderliegenden Isomeren den Scheitelpunkt des Strukturübergangs von planaren hin zu tetraedrischen Geometrien bildet, könnte in Zusammenhang mit der auffälligen Reaktivität bezüglich Sauerstoff stehen. Abbildung 61 B macht deutlich, dass der allgemeine Trend in der Reaktivität mit Sauerstoff auch bei Raumtemperatur und maximaler Gaszufuhr in den RTR von 9,0 Vol.-% O_2 derselbe ist – wobei für viele Clustergrößen zusätzliche Oxidationsprodukte mit ein oder zwei weiteren O-Atomen im Massenspektrum erscheinen. Das heißt, hohe Reaktor-Temperaturen begünstigen die Fokussierung auf eine bestimmte, stabile Sauerstoffbelegung, während tiefere Temperaturen mit weiteren Addukten einhergehen.

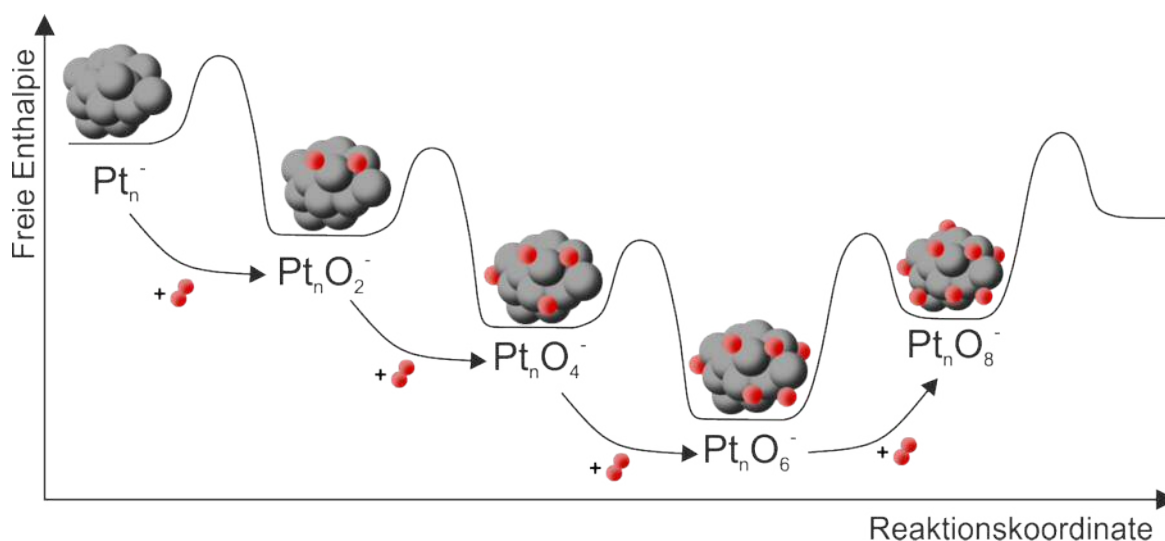


Abbildung 63: Schematische Darstellung zur Erklärung der bevorzugten Sauerstoffbeladung während der mehrstufigen Oxidation eines Pt_n^- -Clusters. Die lokalen Maxima entsprechen den Übergangszuständen, während die Minima die (meta)stabilen Zwischenprodukte darstellen.

Eine mögliche thermodynamische Erklärung für die Fokussierung auf eine bestimmte Sauerstoffbeladung (siehe Abb. 61) während der sequentiellen Oxidation der Platincluster ergibt sich aus dem schematischen Reaktionsmodell in Abbildung 63. Ausgehend von einem reinen Pt_n^- -Cluster adsorbieren O_2 -Moleküle sukzessive an den Cluster. Reicht die Temperatur zur Überwindung der Aktivierungsbarriere aus, ist dieser Prozess mit einer Abnahme der freien Enthalpie des Systems verbunden. Irgendwann ist jedoch die minimale freie Enthalpie mit einer optimalen Sauerstoffbelegung erreicht, sodass die Anlagerung weiterer O_2 -Moleküle zu einem ungünstigeren Zustand führt. Es gibt demnach eine stabilste Konfiguration, die mit hohem Anteil in der Produktmischung vorliegt. Bei zu geringer Temperatur, abhängig von den individuellen Clustereigenschaften, wird jedoch die Aktivierungsbarriere nicht überwunden, sodass zusätzlich auch schwächer gebundene O_2 -Moleküle stabil bleiben.

5.5 Zwischenfazit

In diesem Kapitel wurden die Ergebnisse zur Oxidation von Platinclusteranionen unter verschiedenen Bedingungen dargestellt und diskutiert. Dabei wurden zwei unterschiedliche experimentelle Ansätze verfolgt: die Oxidation in der Magnetronsputterquelle und die Oxidation im Ringfallen-Reaktor. Die Untersuchung zeigte, dass sich die Reaktion mit Sauerstoff in den beiden Systemen stark voneinander unterscheidet.

Die Oxidation in der MCQ ist eng mit dem Wachstumsprozess der Cluster verknüpft und führt zu einer breiten Verteilung an Oxidationsprodukten, sowohl mit gerader als auch ungerader Anzahl an O-Atomen. Hauptverantwortlich dafür sind hochreaktive Sauerstoffspezies, die im Plasma des Sputterprozesses entstehen und die Cluster bereits während ihrer Entstehung oxidieren. Da die Quellentemperatur verglichen mit Hydrierungsreaktionen in der MCQ einen geringeren Einfluss auf die Verteilung der Oxidationsprodukte hat, liegt die Vermutung nahe, dass die Adsorptionsbarriere für Sauerstoff wesentlich höher ist als für Deuterium. Unter diesen Bedingungen ist es nicht möglich, einzelne Clusteroxide mit genau definierter Stöchiometrie mit dem QMS zu isolieren, sodass sie in der Paulfalle in ausreichender Anzahl für Beugungsexperimente gespeichert werden können. Die notwendige Auflösung für die höhere Massenselektivität würde die Transmission zu stark reduzieren. Weder die Variation des O₂-Volumenanteils noch die Variation der Temperatur sind dafür geeignet, die Zusammensetzung der Pt_nO_m⁻ Cluster einzugrenzen.

Im Gegensatz dazu entkoppelt der Ringfallen-Reaktor den Clusterbildungsprozess von der anschließenden Reaktion mit Sauerstoff. Bereits eine minimale Sauerstoffzufuhr führt zu hohen Belegungszahlen der Cluster und einer deutlich schmaleren Verteilung. Dabei tritt im Gegensatz zur Oxidation in der MCQ bei moderaten Temperaturen nur eine gerade Anzahl an Adsorbaten auf, was die massenselektive Trennung im QMS erleichtert. Allerdings bietet die Variation des Volumenanteils an O₂ mit der derzeitigen experimentellen Infrastruktur keinen Spielraum, um die Adsorptionsmenge gezielt zu steuern. Es hat sich vielmehr herausgestellt, dass die Oxidation der Cluster im gasdichten RTR so effektiv ist, dass eine Belegungszahl < 8 O-Atome mit dem gegebenen Gasmischsystem für die meisten Clustergrößen nicht möglich ist. Ein anderes Mischungsverhältnis des Reaktionsgases O₂/He, sowie der Einsatz eines MFC mit größerem Massenflussbereich für das Stoßgas Helium sollten eine feinere Manipulation der Oxidationsprodukte bei gleichzeitig niedrigeren Oxidationsgraden ermöglichen. Unabhängig davon hat sich die Temperatur des Reaktors als wichtiger Parameter erwiesen, durch den die Verteilung der Sauerstoffbelegung für viele Cluster im mittleren Massen-

bereich auf eine definierte Stöchiometrie fokussiert werden kann. Folglich garantiert der Ringfallen-Reaktor als zusätzliche Reaktionsstufe prinzipiell eine unabhängige und stabile Kontrolle der Clusteroxidation. Die kombinierte Einstellung der Reaktionsbedingungen, wie Druck, Temperatur und Sauerstoffanteil, ermöglicht die Erzeugung eines kontinuierlichen Ionenstromes an Oxidationsprodukten mit der stabilsten Konfiguration. Dadurch können massenselektierte Pt_nO_m^- Cluster bestimmter Größen in ausreichender Zahl in der Paulfalle akkumuliert werden, sodass prinzipiell auch mehrtägige Beugungsmessungen an diesen Systemen möglich sind. Allerdings wurde diese Stabilität noch nicht ausreichend untersucht.

6 Strukturbestimmung von Platinclusteranionen

6.1 Motivation

Ein umfassendes Verständnis der Reaktivität und katalytischen Aktivität von Platinclustern setzt die Kenntnis ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften voraus. Weil diese Eigenschaften eng mit der atomaren Anordnung der Cluster verknüpft sind, ist eine detaillierte strukturelle Charakterisierung unerlässlich. Die Struktur von Clustermolekülen im Subnanometerbereich unterscheidet sich häufig von der des Festkörpers und hängt aufgrund der diskreten Quanteneffekte stark von der Größe des Clusters ab. Bereits das Hinzufügen oder Entfernen eines einzelnen Atoms oder Elektrons kann die Eigenschaften des Clusters signifikant verändern. Ein entscheidender Vorteil von Untersuchungen an Platinclustern in der Gasphase besteht darin, dass sie isoliert, ohne Wechselwirkungen mit einem Substrat, analysiert werden können. Diese Herangehensweise ermöglicht es, den Einfluss der Clusterstruktur auf die chemischen Eigenschaften zu untersuchen und liefert wertvolle Erkenntnisse über die intrinsischen Eigenschaften von Platinclustern.

Es existieren nur wenige Studien, die sich mit der Strukturbestimmung von Platinclustern befassen, von denen die meisten auf rein theoretische, quantenchemische Methoden zurückgreifen. Berechnungen an neutralen Pt_n -Clustern beschränken sich hauptsächlich auf die strukturelle Entwicklung im Größenbereich $n = 2-20$ und gehen i.d.R. nicht über eine Größe von 55 Atomen hinaus [100, 111–115]. Nur Kumar und Kawazoe berechneten die geometrische und elektronische Struktur neutraler Pt-Cluster mit bis zu 344 Atomen, entsprechend einer Größe von ungefähr 3 nm [116]. Ein zentrales Merkmal kleiner Platincluster ist die Vielzahl strukturell unterschiedlicher Isomere, die sich oft in einem sehr kleinen Energiebereich befinden [117, 118]. Das erschwert häufig eine eindeutige Bestimmung der globalen Minimumstrukturen. Quantenchemische Berechnungen allein können daher oft keine klaren Aussagen über die energetisch günstigste Struktur treffen. Es erfordert direkte oder indirekte experimentelle Methoden, um die Strukturvorhersagen zu validieren.

Bumüller et al. verwendeten eine Kombination aus TIED-Messungen und DFT-Rechnungen zur Untersuchung der strukturellen Entwicklung reiner Platinclusteranionen im Bereich $n = 6-13$ [110]. Sie fanden einen Übergang von planaren Strukturen (Pt_6^- , Pt_7^-) und amorphen Strukturen ($Pt_7^- - Pt_9^-$), über verzerrte Tetraeder ($Pt_9^- - Pt_{11}^-$), hin zu hcp-Fragmenten für Pt_{12}^- und Pt_{13}^- . Darüber hinaus gibt es nur wenige experimentelle Studien. Harding et al. untersuch-

ten die Strukturen von Pt_3^+ – Pt_5^+ mittels Infrarot-Multiphotonen-Dissoziationsspektroskopie (IRMPD) [119]. Henning et al. ermittelten die atomare Strukturinformation kleiner Pt-Cluster auf Graphit mithilfe der Raster-Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (STEM) [120].

Die in diesem Kapitel vorgestellten TIED-Messungen sollen in Kombination mit DFT-Rechnungen die Strukturen reiner Platinclusteranionen im Bereich von 20 bis 24 Atomen aufklären. Gleichzeitig sollen sie als Testlauf für Beugungsexperimente mit einer Elektronenenergie von 20 keV einen Vergleichspunkt setzen.

In der Vergangenheit wurden Beugungsmessungen an der TIED-Anlage stets mit einer Elektronenenergie von 40 keV durchgeführt. Aufgrund technischer Probleme mit der etablierten Elektronenkanone (Modell HP4-SP, siehe Kapitel 4.9), die einen stabilen Betrieb oberhalb einer Beschleunigungsspannung von 20 kV unmöglich machten, mussten alle in dieser Arbeit durchgeführten Beugungsmessungen mit einer Elektronenenergie von 20 keV durchgeführt werden. Diese Umstellung hatte erhebliche Auswirkungen auf den gesamten Messbetrieb und erforderte umfassende Anpassungen, sowohl im experimentellen Aufbau als auch in der Datenauswertung.

Ziel der ersten beiden Unterkapitel ist es, die notwendigen Schritte zur Betriebsfähigkeit unter diesen neuen Bedingungen zu erläutern. Das wird am Beispiel des Ag_{55}^- -Clusters veranschaulicht, der als Referenzsystem für TIED-Experimente dient und bereits vielfach untersucht wurde. Zum einen sind die Ag_{55}^- Cluster relativ inert, da sie keine hohe Tendenz zur Anlagerung von Restgasen aufweisen. Zum anderen hat der 55-atomige Silber-Cluster einen relativ großen Streuquerschnitt und weist eine Struktur auf, die nahezu einem perfekten Ikosaeder entspricht [14, 121].

Im Folgenden wird zunächst allgemein die Durchführung eines Beugungsexperiments beschrieben (Kapitel 6.2), bevor die Folgen für die Auswertung der Beugungsdaten diskutiert werden (Kapitel 6.3). Auf die Beschreibung zur Heuristik der Clusterstrukturfindung in Kapitel 6.4 folgt die Darstellung der Beugungsmessungen an reinen Platinclusteranionen im Größenbereich von 20–24 Atomen (6.5) und abschließend die Diskussion der Ergebnisse in Kapitel 6.6.

6.2 Durchführung eines Beugungsexperiments

Für alle in dieser Arbeit gezeigten Beugungsexperimente wurde der TIED-Aufbau ohne die Reaktor-Einheit verwendet. Stattdessen kam der in Kapitel 4.4.3 beschriebene Ionentrichter zum Einsatz. Noch vor Beginn der eigentlichen Messprozedur, besteht der erste Schritt immer darin, die Reinheit und Größenverteilung der aus der MCQ austretenden Clusterionen mithilfe des ReTOF-Massenspektrometers zu kontrollieren. So kann das Maximum der Intensitätsverteilung durch die Parameter der Quelle und des IT auf die gewünschte Clustergröße (hier z.B. Ag_{55}^-) eingestellt werden.

Aufgrund der Coulombabstoßung stehen in der Paulfalle lediglich etwa 10^5 bis 10^6 Clusterionen für das Beugungsexperiment zur Verfügung [122]. Verglichen mit dem tatsächlichen Beugungssignal führt die Streuung an verbleibenden Helium-Gasmolekülen zusammen mit nicht vollständig in den Faraday-Becher fokussierten Elektronen zu dem ca. eine Größenordnung höheren experimentellen Hintergrundsignal. Um dennoch geeignete Beugungsbilder für die Strukturanalyse zu erhalten, wird nach jeder Messung an den gespeicherten Clusterionen unter exakt gleichen Bedingungen eine Referenzmessung ohne Clusterionen durchgeführt. In Abbildung 64 wird dies anhand eines exemplarischen Beugungsbildes von Ag_{55}^- („open-Bild“ A) und des dazugehörigen Referenzbildes („close-Bild“ B) verdeutlicht. Dabei unterscheidet sich das Streusignal kaum vom Hintergrundsignal. Für eine aussagekräftige Strukturzuordnung sind je nach Clustergröße mehrere hundert Einzelbeugungsbilder mit den zugehörigen Referenzbildern erforderlich, die anschließend jeweils aufsummiert werden. Durch Subtraktion der aufsummierten close-Bilder B von den aufsummierten open-Bildern A entsteht ein Gesamt-Differenzbild, dargestellt in Abb. 64 C.

Das gesamte Beugungsexperiment wird durch ein LabView-Programm automatisiert gesteuert und erfolgt in Zyklen. Zuerst wird die Entladung der MCQ gezündet, das elektropneumatische Ventil am Ausgang der Quellkammer geöffnet und die Spannungen an die Ionentransferoptiken angelegt. Nach der Massenselektion im QMS erreichen die Clusterionen die Paulfalle mit einer kinetischen Energie von 15–25 eV. Dort werden sie durch Kollisionen mit eingepulstem Helium ($\sim 1 \cdot 10^{-4}$ mbar) abgebremst und gespeichert, wobei sie auf die Falltemperatur thermalisieren. Nach dem Abpumpen des Heliums, sodass der Kammerdruck in der Größenordnung von 10^{-9} mbar wiederhergestellt wird, beginnt die eigentliche Beugungsmessung durch Aufblenden des Elektronenstrahls. Die Bestrahlungsdauer pro Zyklus beträgt 20 bis 30 Sekunden, sodass der dynamische Bereich der CCD-Kamera, die alle Ereignisse auf dem Phosphorschirm erfasst, ausgenutzt wird. Diese Dauer wird

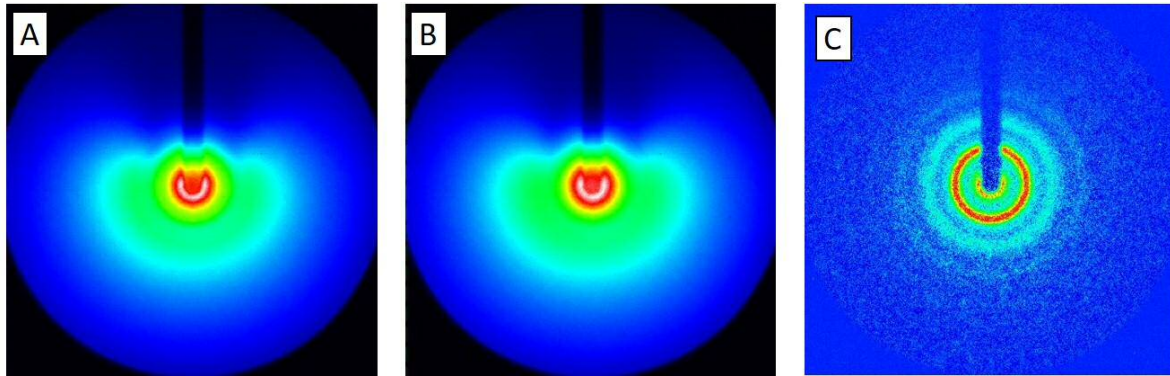


Abbildung 64: **A:** Einzelbeugungsbild des Ag_{55}^- -Clusters (open-Bild); **B:** Hintergrundbild der Referenzmessung ohne Cluster in der Falle (close-Bild); **C:** Gesamtdifferenzbild für ein Beugungsexperiment am Ag_{55}^- -Cluster (insgesamt 467 Messzyklen) durch die Subtraktion der Summe aller close-Bilder von der Summe aller open-Bilder. Rot: hohe Intensität, blau: niedrige Intensität.

vor allem durch inelastische Streuprozesse begrenzt, die dazu führen, dass die Cluster ihre Ladung verlieren und daraufhin nicht mehr im Beugungsbereich gehalten werden können. Der Faraday-Becher fängt den Primärstrahl auf und misst gleichzeitig den ankommenden Elektronenstrom, welcher zwischen $0,5 \mu\text{A}$ und $1,5 \mu\text{A}$ liegt. Abschließend wird mit der Paulfalle ein Massenspektrum der gespeicherten Clusterionen aufgenommen. Dazu wird ein weiterer Helimpuls in die QIT eingebracht, der dafür sorgt, dass die Ionenwolke komprimiert und effektiver durch die RF-Spannungsrampe ausgeworfen wird. Sollten in diesem Massenspektrum Fragmente oder Verunreinigungen auftreten, deren Anteil mehr als 5 % der gewünschten Clustergröße ausmacht, wird das zugehörige Beugungsbild aus der Analyse ausgeschlossen.

6.3 Auswertung der Beugungsdaten

Eine Halbierung der Beschleunigungsspannung U_B der Elektronen von 40 kV auf 20 kV führt gemäß Gleichung 57 zu einer Veränderung der Elektronenwellenlänge λ und hat somit Auswirkungen auf die gesamte Analyse der Beugungsdaten.

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 m_e E + E^2/c^2}}. \quad (57)$$

Hier sind h das Planck'sche Wirkungsquantum, m_e die Elektronenmasse, E die kinetische Energie der Elektronen ($E = e U_B$, e : Elektronenladung) und c die Lichtgeschwindigkeit.

Im Folgenden wird die aufgrund der geänderten Beschleunigungsspannung notwendige Kalibrierung der Elektronenenergie beschrieben. Anschließend folgt die Beschreibung der Datenanalyse zur Strukturbestimmung unter Berücksichtigung der neuen experimentellen Randbedingungen, ergänzt durch eine Vergleichsmessung bei 20 keV und 40 keV.

6.3.1 Kalibrierung der Elektronenenergie

Die Kalibrierung der Elektronenenergie erfolgte durch ein Beugungsexperiment mit einem Aluminium TEM (Transmissions-Elektronen-Mikroskopie) Beugungsstandard (S108, Fa. *Plano*). Dieser ist besonders dafür geeignet, da sich beim Aufdampfen von Aluminium auf ein feines Kupfer-Netz viele kleine Kristallite in beliebiger Orientierung ausbilden. Durch die Bestrahlung mit Elektronen entstehen analog zum Debye-Scherrer-Verfahren Beugungsringe auf einem dahinterliegenden Phosphorschirm. Dazu wurde eine Haltevorrichtung aus Kupfer entworfen, welche das TEM Beugungsnetz einfasst und präzise auf der Elektronenstrahlachse positioniert (siehe Abbildung 65). Sowohl die Einzellinse, als auch die Paulfalle und das Channeltron wurden für die Kalibrierungsmessung aus dem Strahlengang entfernt.

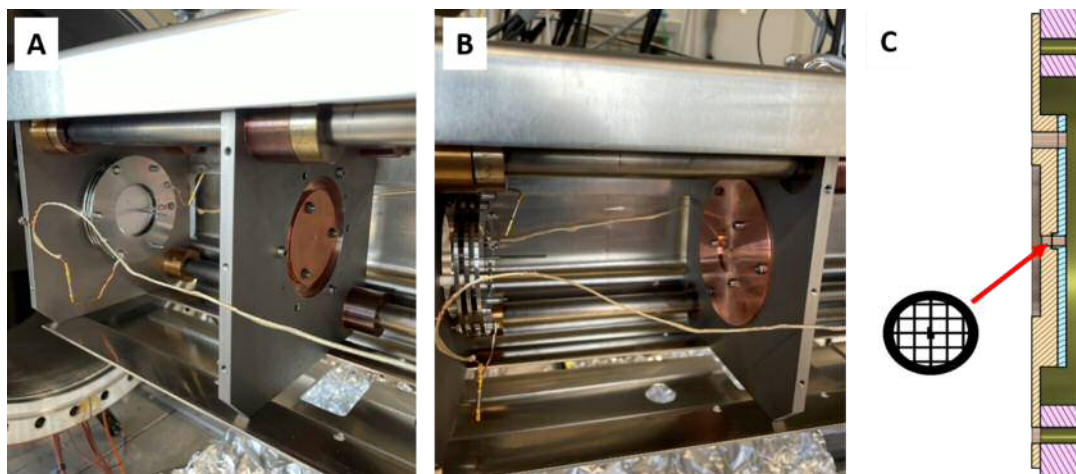


Abbildung 65: **A, B:** Foto des Dreistabsystems mit der Positionierung des Phosphorschirms und der Haltevorrichtung für den Beugungsstandard auf der Elektronenstrahlachse aus zwei Perspektiven. **C:** CAD-Schnittansicht der Halterung für den Beugungsstandard; der rote Pfeil zeigt die Position des eingefassten TEM-Netzes an.

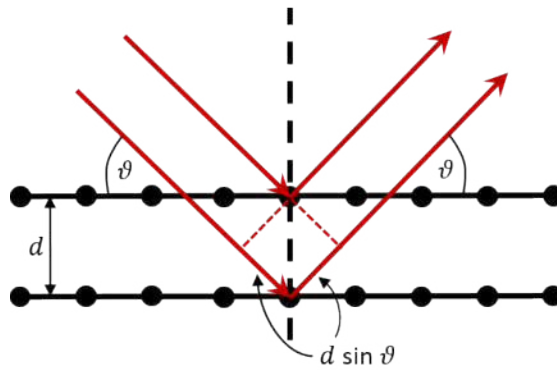


Abbildung 66: Schematische Zeichnung zur Veranschaulichung der Bragg'schen Beugungsbedingung. Die Atome eines Kristalls sind durch schwarze Punkte symbolisiert und sitzen auf zwei Gitterebenen mit Abstand d . Unter dem Winkel ϑ einfallende Elektronenstrahlen (rote Pfeile) werden von den Gesamtpotentialen eines Atoms spiegelnd reflektiert.

Aluminium hat eine kubisch-flächenzentrierte (fcc) Kristallstruktur mit einer Gitterkonstante a von $4,049 \text{ \AA}$. Dadurch ergeben sich viele unterschiedlich orientierte Gitterebenen, die jeweils durch die Miller-Indizes hkl eindeutig charakterisiert sind. Die Abstände d_{hkl} zwischen den Ebenenscharen sind gemäß Gleichung 58 definiert.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \quad (58)$$

In Abbildung 66 sind schematisch zwei Gitterebenen im Abstand d_{hkl} gezeichnet. Wenn die Elektronenstrahlen unter einem bestimmten Winkel ϑ auf den Kristall treffen, werden sie an den Gitterebenen elastisch reflektiert, d.h. Einfallswinkel = Ausfallswinkel. Ist der Wegunterschied $2 d_{hkl} \sin \vartheta$ zwischen den Strahlen ein ganzzahliges Vielfaches n der Wellenlänge λ , so entsteht konstruktive Interferenz, resultierend in einem Maximum im Beugungsspektrum. Dieser Zusammenhang kommt in der Bragg'schen Beugungsbedingung (Gleichung 59) zum Ausdruck.

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \vartheta. \quad (59)$$

In Abbildung 68 A ist die Streuintensität aus dem Beugungsspektrum des Al TEM-Netzes als Funktion des Radius r der Beugungsringe dargestellt. Wird das angepasste Polynom 4. Ordnung von der Streuintensität subtrahiert, ergibt sich die in Abbildung 68 B gezeigte reduzierte Streuintensität. Der Radius der einzelnen Beugungsringe wird durch die Anpassung einer Gauß-Funktion an die Signale der reduzierten Streufunktion bestimmt.

Die Werte für d_{hkl} lassen sich aus Gleichung 59 unter Hinzunahme der Beziehung $r/L_s = \tan \theta \approx \theta \approx \sin \theta$ (für kleine Winkel $\theta = 2\vartheta$, siehe Abb. 67) und der Bedingung $n = 1$ berechnen, wobei der ausgemessene Abstand L_s zwischen dem Phosphorschirm und dem TEM-Netz $144,94 \pm 0,2$ mm betrug. In Abbildung 68 C ist der Radius r der Beugungsringe gegen d_{hkl} aufgetragen. Durch die Anpassung der in Gleichung 60 definierten Fitfunktion wurde die tatsächliche Energie der Elektronen zu $E = 20,04$ keV bestimmt.

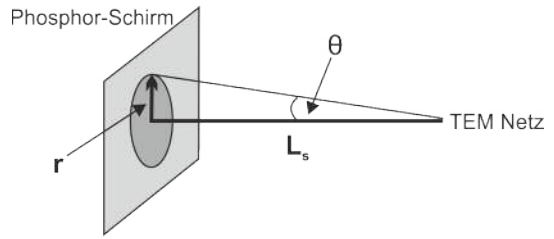


Abbildung 67: Geometrischer Zusammenhang von r , L_s und θ . In Anlehnung an Ref. [19].

$$r(d_{hkl}) = \frac{L_s}{d_{hkl}} \frac{h}{\sqrt{2m_e E + E^2/c^2}} \quad (60)$$

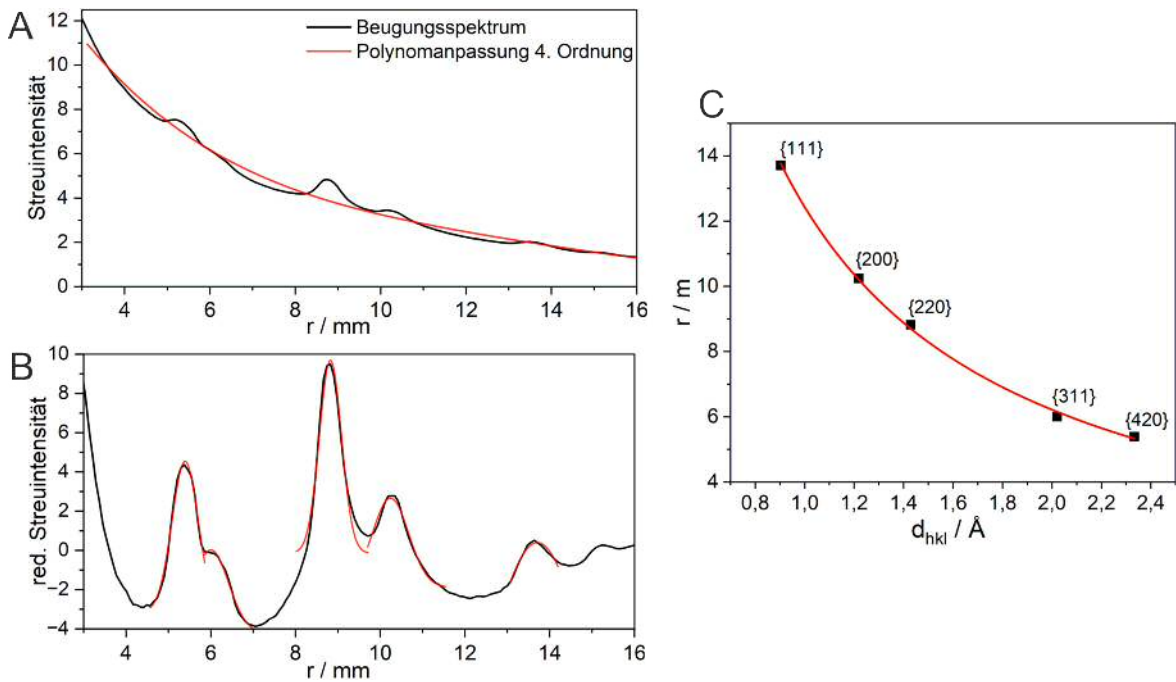


Abbildung 68: **A:** Das Beugungsspektrum des Al TEM-Netzes stellt die Streuintensität in Abhängigkeit vom Radius r der Beugungsringe dar, zusammen mit einer Polynomannäherung 4. Ordnung. **B:** Die aus A folgende reduzierte Streuintensität. **C:** Auftragung des Radius der Beugungsringe gegen den Abstand der Gitterebenen d_{hkl} zur Bestimmung der Elektronenenergie nach Gleichung 60. Den Datenpunkten sind die Miller-Indizes der Netzebenenscharen zugeordnet.

6.3.2 Datenanalyse

Nach Aufsummierung aller Differenzbilder einer Messung zu einem Gesamtdifferenzbild, wird zunächst der durch den Faraday-Becher verdeckte Bereich mit einem Benutzerprogramm in der Software IGORPro maskiert. Anschließend wird das geometrische Zentrum des Gesamtbeugungsbildes durch Maximierung über die Intensität des ersten Beugungsringes bestimmt. Durch radiale Mittelung um dieses Zentrum auf dem 512×512 Pixel großen CCD-Chip wird die Gesamtstreuintensität $I_{tot}^{exp}(r)$ als Funktion des Radius r in Pixeln erhalten. Um die apparative Koordinate r in den Betrag des Streuvektors s zu transformieren, wird der Streuwinkel Θ herangezogen – definiert als Winkel zwischen gestreutem und ungestreutem Elektronenstrahl. Dieser verknüpft den Abstand L_s des Fallenzentrums zum Phosphorschirm mit dem Pixelabstand r :

$$\frac{r}{L_s} = \tan(\Theta) . \quad (61)$$

Die bisher nur 1,5 mm kleinen Öffnungen in den Endkappenelektroden der Paulfalle und die endliche Ausdehnung des Faraday-Bechers begrenzten den Streuwinkel in Experimenten mit 40 keV auf einen maximalen Wert von $\Theta_{max} = 7,7^\circ$ (das entspricht $s_{max} = 14 \text{ \AA}^{-1}$). Unter Einbeziehung von Gleichung 9 ergibt sich der Zusammenhang

$$s = 2 k_0 \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) = 2 \frac{2\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) . \quad (62)$$

Die Koordinatentransformation ist schließlich bei ausgemessenem Abstand L_s gegeben durch:

$$s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\arctan(r/L_s)}{2}\right) . \quad (63)$$

Weil die Elektronen unter dem Einfluss einer kleineren Beschleunigungsspannung von 20 keV eine geringere kinetische Energie aufweisen, muss ihnen auch eine größere Wellenlänge λ zugeordnet werden. Das wiederum geht nach Gleichung 62 mit einem kleineren Impulsübertrag s einher, was zu einer Limitierung des experimentell zugänglichen Auswertebereichs der Beugungsintensität führt. Eine Möglichkeit dem entgegenzuwirken besteht darin, den maximalen Streuwinkel zu vergrößern, indem die Endkappenöffnungen der Paulfalle aufgeweitet werden. Aus diesem Anlass erfolgte ein Umbau der Paulfalle. Sie wurde in ihre Einzelteile zerlegt, gereinigt und mit einem neuen Satz an Endkappenelektroden wie in Abbildung 69 dargestellt wieder zusammengebaut. Die beiden Öffnungen weisen nun einen Durchmesser von 3 mm auf, anstatt der bisherigen 1,5 mm. Das führt bei unveränderter Position der Paulfalle allerdings dazu, dass ein großer Teil der Streustrahlung nicht auf dem Phosphorschirm auftrifft, sondern ungenutzt bleibt. Indem der Abstand zwischen QIT und

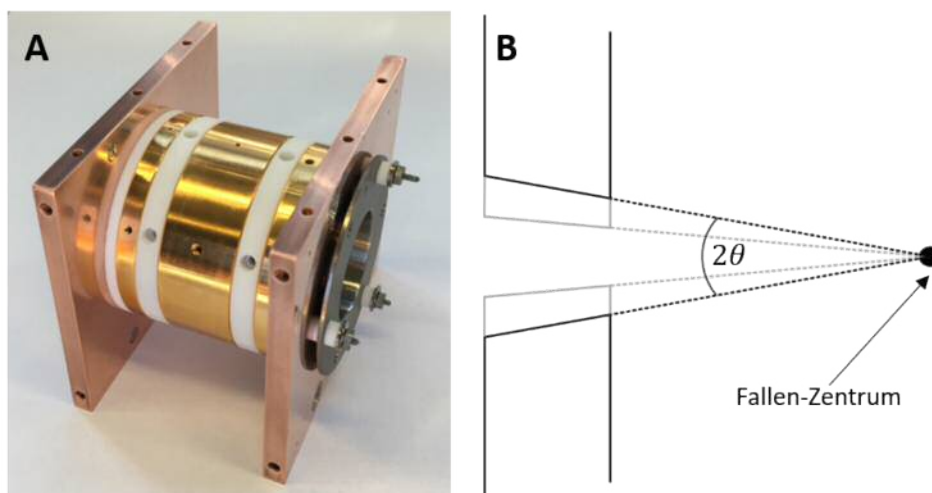


Abbildung 69: **A:** Foto der umgebauten Paulfalle. Der Durchmesser der Öffnungen in den Endkappenelektroden wurde wie im Bild **B** schematisch dargestellt von 1,5 mm auf 3 mm vergrößert.

Phosphorschirm gemäß Abbildung 70 von bisher 153,7 mm auf 129,2 mm verkleinert wird, ist theoretisch ein maximaler Streuwinkel von $9,4^\circ$ möglich (das entspricht $s_{max} = 12 \text{ \AA}^{-1}$) – limitiert durch die Dimensionen des Phosphorschirms.

In Kapitel 2.3 wurde die modifizierte molekulare Beugungsintensität $sM(s)$ (Gleichung 22) eingeführt. Analog dazu wird ausgehend von Modellstrukturen aus DFT-Rechnungen die

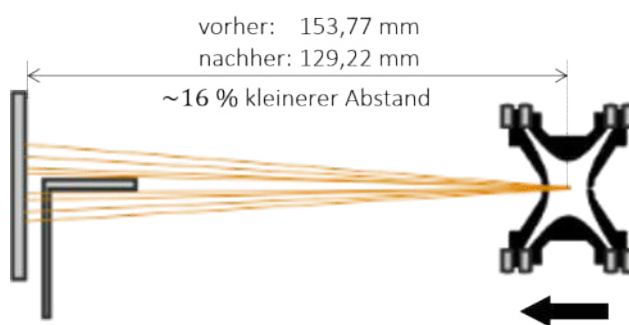


Abbildung 70: Die Verkleinerung des Abstands zwischen Paulfalle und Phosphorschirm ist notwendig, damit die Streustrahlung auch weiterhin trotz der veränderten Fallengeometrie hinreichend erfasst wird.

theoretische modifizierte molekulare Beugungsintensität sM^{theo} berechnet. Für reine Cluster gilt:

$$sM^{theo}(s) = \frac{S_c}{N} \exp\left(-\frac{L^2}{2}s^2\right) \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{\sin(sk_s r_{ij})}{k_s r_{ij}}. \quad (64)$$

N ist hierbei die Anzahl der Atome im homoatomaren Cluster, r_{ij} gibt den Abstand zwischen Atompaaren i, j an und S_c ist ein Skalierungsfaktor der Amplitude. Auch für die Abstände r_{ij} wird durch Einführung des Faktors k_s eine Skalierung vorgenommen, da die Bindungslängen in den DFT-Rechnungen häufig einem systematischen Fehler unterliegen. Um die Winkelunschärfe des Elektronenstrahls durch die Fokussierung in den Faraday-Becher, sowie die endliche Ausdehnung des Elektronenstrahls und der Clusterionenwolke, die das experimentelle Beugungssignal strecken, zu berücksichtigen, wird die sM^{theo} -Funktion mit einer Gauß-Funktion gefaltet und mit einer Fehlerfunktion für die Abschattung des Strahls gewichtet. Dabei liegt das Zentrum dieser Fehlerfunktion beim maximalen s -Wert von $s_{max} = 12 \text{ \AA}^{-1}$. Die experimentelle modifizierte molekulare Beugungsintensität sM^{exp} wird gemäß Gleichung 17 unter Einbeziehung der Gesamtstreuintensität $I_{tot}^{exp}(s)$ der Elektronen erhalten:

$$sM^{exp}(s) = s \cdot \left(\frac{I_{tot}^{exp} - (I_{at} + I_{back})}{I_{at}} \right), \quad (65)$$

mit dem neu eingeführten experimentellen Hintergrund I_{back} , welcher u.a. Effekte wie inelastische Streuung und Mehrfachstreuung berücksichtigt.

$$I_{back} = \sum_{i=0}^4 a_i s^i. \quad (66)$$

Um die Modellstruktur mit den experimentellen Daten zu vergleichen, wird ein χ^2 -Fit durchgeführt. Dabei minimiert die Funktion

$$\chi^2 = \sum_i w_i (sM_i^{theo} - sM_i^{exp})^2 \quad (67)$$

die gewichtete Abweichung aller Datenpunkte i der sM^{theo} - und der sM^{exp} -Funktionen unter Verwendung der Fitparameter S_c , k_s , L und a_i . Die Gewichtungsfaktoren w_i berechnen sich aus dem Quadrat der Standardabweichung von sM^{exp} nach

$$w_i = \frac{1}{\sigma_i^2(s)}. \quad (68)$$

Als Maß für die Übereinstimmung von sM^{exp} und sM^{theo} (Experiment und Theorie) wird der gewichtete R-Wert angegeben:

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (sM_i^{theo} - sM_i^{exp})^2}{\sum_i w_i (sM_i^{exp})^2}}. \quad (69)$$

Dieser kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen, wobei sich eine gute Übereinstimmung in einem möglichst kleinen R_w -Wert widerspiegelt. Es sei noch betont, dass R_w -Werte nur innerhalb eines experimentellen Datensatzes verglichen werden können, da diese über die Gewichtungsfaktoren an den Datensatz gekoppelt sind.

Die Möglichkeit, dass mehrere Isomere mit unterschiedlichen Strukturen zur Beugungsintensität beitragen, muss ebenfalls in Betracht gezogen werden. Dazu lässt sich eine zweite Kandidatstruktur direkt in den Fit mit einbeziehen. Der prozentuale Anteil der zusätzlichen Strukturkomponente sollte hierbei über $\sim 5\%$ liegen, da ansonsten nicht ausgeschlossen werden kann, dass der Zweikomponentenfit alleine aufgrund des zusätzlichen Fitparameters zu einer Verbesserung führt. Das heißt, eine deutliche Verringerung des R_w -Wertes gilt als Voraussetzung, um eine Mischung zu berücksichtigen.

6.3.3 Vergleichsmessung mit 20 keV und 40 keV

Ein Bestandteil der atomaren Streuintensität I_{at} (siehe Gleichung 12) ist der elastische Streufaktor $f(s)$ eines Atoms, welcher nach Gleichung 10 mit einem Betrag $|f(s)|$ (Streuamplitude) und einer Phase η angegeben wird:

$$f(s) = |f(s)| e^{i\eta(s)}.$$

Er ist abhängig von der Ordnungszahl Z des untersuchten Elements und der kinetischen Energie der Elektronen. Bisher waren in der Fitroutine nur die elastischen Streufaktoren und Phasen für 40 keV implementiert. Das heißt, für Messungen mit 20 keV mussten die Streufaktoren angepasst werden. Obwohl diese Werte in Tabellenwerken für jedes Element aufgelistet sind, stehen sie nur für Elektronenenergien von 10 keV, 40 keV, 60 keV und 90 keV zur Verfügung [123]. Um die Werte für 20 keV zu erhalten, wurden die Daten für jeden tabellierten s -Wert zwischen 10 keV und 90 keV interpoliert. Dies wurde zunächst für die in dieser Arbeit relevanten Elemente Silber, Platin und Sauerstoff umgesetzt. Abbildung 71 zeigt exemplarisch die elastischen Streufaktoren für das Element Silber bei verschiedenen Elektronenenergien zwischen 10 keV und 90 keV, zusammen mit den interpolierten Daten für 20 keV.

Die erste Beugungsmessung unter diesen Bedingungen erfolgte am System Ag_{55}^- , um einen direkten Vergleich mit bisherigen Messungen bei 40 keV zu ermöglichen. Dazu wurde im Vorfeld das in Abbildung 72 A dargestellte ReTOF-Massenspektrum der in der MCQ produzierten

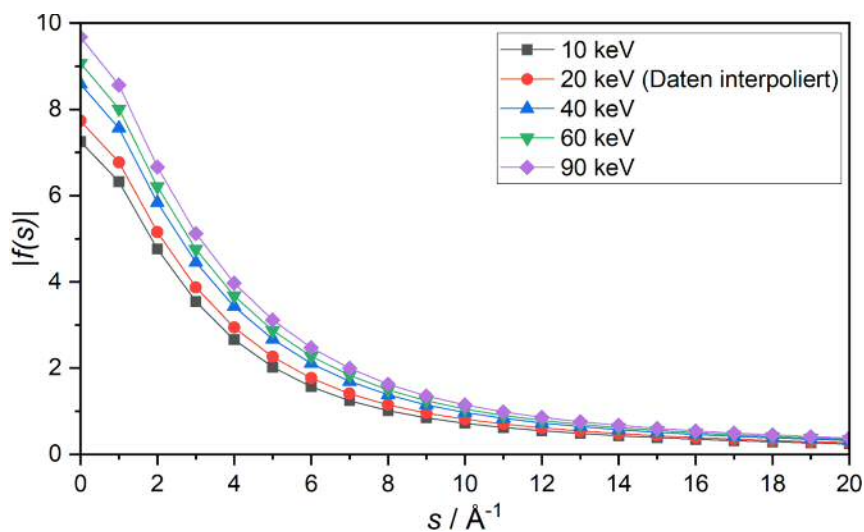


Abbildung 71: Die elastischen Streufaktoren für das Element Silber ($Z = 47$) bei verschiedenen Elektronenenergien zwischen 10 keV und 90 keV.

Silberclusteranionen aufgenommen. Der vergrößerte Ausschnitt im Bildteil B zeigt den rot markierten Ag_{55}^- -Cluster. Abbildung 73 vergleicht die Beugungsauswertungen einer früheren Messung bei 40 keV (Bild A) mit der neuen Messung bei 20 keV (Bild B). Für den Fit an die experimentellen Daten wurde die berechnete theoretische modifizierte molekulare Beugungsfunktion der bereits zugeordneten Ikosaederstruktur des Ag_{55}^- -Clusters herangezogen (siehe Abb. 73 C). Es fällt auf, dass der für die Auswertung verfügbare s -Bereich bei der reduzierten Elektronenenergie deutlich kleiner ist. Zudem ist die Intensität des Streusignals etwa um den Faktor 25 geringer. Dennoch zeigt die theoretische Beugungsfunktion des Ikosaeders eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, auch wenn im Bereich $s = 4,5\text{--}10 \text{ \AA}^{-1}$ größere Abweichungen im Vergleich zur Referenzmessung auftreten.

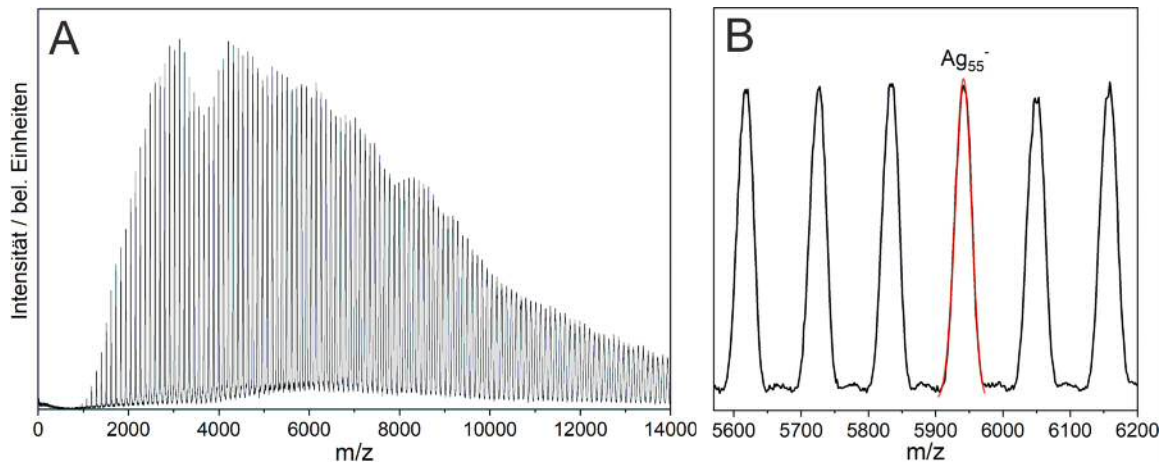


Abbildung 72: **A:** ReTOF-Massenspektrum von Silberclusteranionen. **B:** Vergrößerter Ausschnitt im Bereich des Ag₅₅⁻-Clusters (rot markiert), der die Reinheit der Cluster im Vorfeld der Beugungsmessung bestätigt.

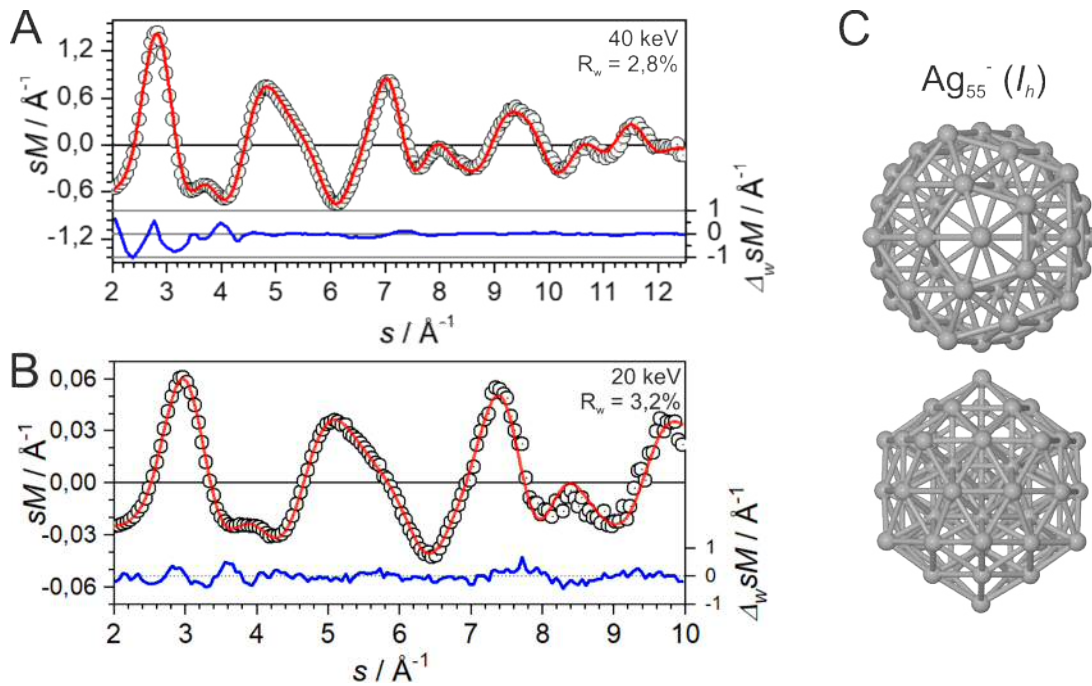


Abbildung 73: Vergleich der experimentellen (Kreise) und theoretischen (rote Linie) modifizierten molekularen Beugungsfunktionen $sM(s)$ für die Ikosaederstruktur des Ag₅₅⁻-Clusters nach TIED-Messungen bei 40 keV (**A**, gemessen von D. Bümmeler 2016) und 20 keV (**B**). Die blaue Linie stellt die gewichtete Abweichung $\Delta_w sM$ zwischen Theorie und Experiment dar. **C:** Zur Anpassung an die experimentellen Daten genutzte Ag₅₅⁻-Ikosaederstruktur, dargestellt von oben und von der Seite.

6.4 Clusterstrukturfindung

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Metallclustern stehen in direktem Zusammenhang mit der genauen Anzahl und Anordnung ihrer Atome. Das bedeutet: Präzise strukturelle Informationen ermöglichen Rückschlüsse auf die intrinsischen Eigenschaften der Cluster und bilden die Grundlage für ein tieferes Verständnis ihrer Reaktivität und katalytischen Aktivität. Dieser Herausforderung widmet sich eine ganze Reihe von experimentellen Methoden. So wurden bereits vielfach systematische Strukturuntersuchungen an Clusterionen in der Gasphase mittels Photoelektronenspektroskopie (PES) [14], Infrarot-Multiphotonen-Dissoziationsspektroskopie (IRMPD) [15, 93], Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS) [12, 13] oder der TIED-Methode durchgeführt. Allen gemeinsam ist, dass sie auf Strukturvorschläge aus quantenchemischen Rechnungen angewiesen sind, da die experimentellen Daten allein nicht ausreichen, um die Struktur eindeutig zu bestimmen. Die experimentellen Daten müssen daher mit einem Satz berechneter Modellstrukturen verglichen werden, damit das vorliegende Isomer identifiziert werden kann.

Eine häufig eingesetzte Methode zur Berechnung von Clusterstrukturen ist die Dichtefunktionaltheorie (DFT). Mit diesem ab-initio-Verfahren wird der Grundzustand eines Vielelektronensystems basierend auf der ortsabhängigen Elektronendichte berechnet, wobei die Kernkoordinaten im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung fixiert sind. Darüber hinaus lassen sich Strukturoptimierungen durchführen, indem die relativen Atompositionen über den wirkenden Kraftgradienten sukzessive relaxiert werden. Da die Rechenzeit jedoch stark mit der Atomanzahl steigt, muss für große Cluster auf globale Optimierungsverfahren basierend auf semiempirischen Potentialen ausgewichen werden.

Eine Optimierungsmethode, um systematisch energetisch günstige Kandidatstrukturen zu ermitteln, stellt der Genetische Algorithmus (GA) dar [124, 125]. Das Verfahren basiert auf dem Prinzip von Vererbung und Mutation. Nachdem ein Satz an Startstrukturen ausgewählt wurde, in das eine möglichst große Vielfalt an Strukturmotiven eingebunden ist, werden diese relaxiert, bis sie ein lokales Minimum auf der Potentialhyperfläche einnehmen. Die *Mutation* eines Clusters kann durch verschiedene Operationen realisiert werden, z.B. durch Verdrehen zweier Clusterhälften gegeneinander oder durch Verschieben und Vertauschen einzelner Atome/Atomgruppen. Bei der *Vererbung* sind zwei Cluster beteiligt: Durch jeden Cluster wird eine Ebene in zufälliger Position und Orientierung gelegt, entlang derer die Cluster geteilt werden. Anschließend werden die Hälften unter Beachtung des Erhalts der Atomanzahl kreuzweise wieder zusammengesetzt.

Beide Generationen bilden gemeinsam eine Zwischenpopulation, die nach dem Vorbild des darwinistischen Selektionsmodells einer Fitnessfunktion unterworfen wird, um nur die geeignetsten Strukturen in eine neue Generation mit ursprünglicher Populationsgröße aufzunehmen. Die Fitnessfunktion kann je nach Anwendungsfall variieren, wobei häufig die Gesamtenergie E als Kriterium herangezogen wird.

C. Neiss und D. Schooss entwickelten einen GA, der zur Beurteilung der neu generierten Kinderstrukturen neben der Gesamtenergie auch die experimentellen Beugungsdaten in Form des R_w -Wertes mit einbezieht [126]. Die zur Anwendung kommende Fitnessfunktion f entspringt einem exponentiellen Ansatz [125]:

$$f(E_i, R_{w,i}) = k \exp\left(-a \frac{E_i - E_{min}}{E_{max} - E_{min}}\right) \exp\left(-b \frac{R_{w,i} - R_{w,min}}{R_{w,max} - R_{w,min}}\right). \quad (70)$$

Der Parameter k stellt einen Normierungsfaktor dar, während die Skalierungsfaktoren a und b verwendet werden, um die Gewichtung der beiden Fitnessgrößen E_i und $R_{w,i}$ bei der Evaluierung einer Struktur festzulegen. Eine reine Energieoptimierung entspricht dem Fall $a > 0, b = 0$. Umgekehrt erfolgt eine Optimierung unter ausschließlicher Berücksichtigung des R_w -Wertes bei $a = 0, b > 0$. In diesem Fall wird die bestmögliche Übereinstimmung zwischen sM^{theo} und sM^{exp} angestrebt, indem die interatomaren Abstände angepasst werden. Die mit min und max indizierten Variablen beziehen sich auf die minimalen bzw. maximalen Werte innerhalb der betrachteten Population.

Der oben beschriebene GA wurde für alle in dieser Arbeit relevanten Cluster zur Präselektion von energetisch günstigen Modellstrukturen genutzt, die bereits einen möglichst kleinen R_w -Wert lieferten. Dazu wurden semiempirische Gupta-, Morse- und Sutton-Chen-Potentiale verwendet, die speziell für Platin parametrisiert sind. Ein Satz an ausgewählten Strukturen wurde schließlich mittels DFT geometrieoptimiert und zur Bewertung an die experimentellen Daten angefitet.

6.5 Strukturen von Platinclusteranionen Pt_n^- ($20 \leq n \leq 24$)

In diesem Kapitel werden die Strukturen von Platinclusteranionen im Größenbereich von 20 bis 24 Atomen zusammen mit den entsprechenden Energien und experimentellen Beugungsdaten dargestellt. Alle gezeigten Strukturen wurden von D. Schooß mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) unter Verwendung des Funktional BP86 mit dem Basissatz def2-SVP berechnet. Für Pt_{20}^- , Pt_{22}^- und Pt_{23}^- erfolgten weitere Geometrieoptimierungen mit dem Funktional TPSS und dem Basissatz def2-TZVP. Die ausgewählten Strukturen sind ausgehend vom niedrigsten Energieminimum, für das ein Beugungsfit möglich war, zusammen mit ihrem R_w -Wert nach steigender Energie angegeben.

Um eine mögliche Wasserstoffkontamination der Platincluster durch Reste aus dem verwendeten Puffergas (He 6.0) bestmöglich auszuschließen, wurde das Heliumgas vor dem Einpuls in die auf 90 K gekühlte Paulfalle durch einen beheizten Filter (Fa. NuPure) gereinigt. D. Bumüller konnte zeigen, dass durch diese Methode nur noch ein verschwindend geringer Anteil an Wasserstoff im Puffergas zurückbleibt (0,05 % im Maximum) [21]. Vor jeder Beugungsmessung wurde die Reinheit der Cluster mit dem ReTOF-Massenspektrometer kontrolliert. In Abbildung 74 ist exemplarisch ein solches Massenspektrum der Platinclusteranionen dargestellt. Eine vergrößerte Ansicht des rot eingerahmten m/z -Bereichs umfasst den gemessenen Größenbereich Pt_{20}^- – Pt_{24}^- und zeigt zusätzlich ein simuliertes Spektrum (rote Linie), das eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Daten aufweist. Man kann davon ausgehen, dass die Cluster frei von Verunreinigungen sind.

Aus den Messungen der einzelnen Platinclusteranionen geht jeweils eine experimentelle Gesamtstreuintensität I_{tot}^{exp} hervor, die für große Werte von s nicht gegen 0 konvergiert. Hierbei handelt es sich um einen experimentellen systematischen Fehler, dessen Ursache wahrscheinlich in einer unzureichenden Referenzmessung liegt. Im Fall von Pt_{21}^- , Pt_{22}^- und Pt_{23}^- wurde die I_{tot}^{exp} -Funktion um einen festen Offset nachkorrigiert. Dabei ist der Einfluss von I_{back} auf die Bestimmung der Struktur marginal.

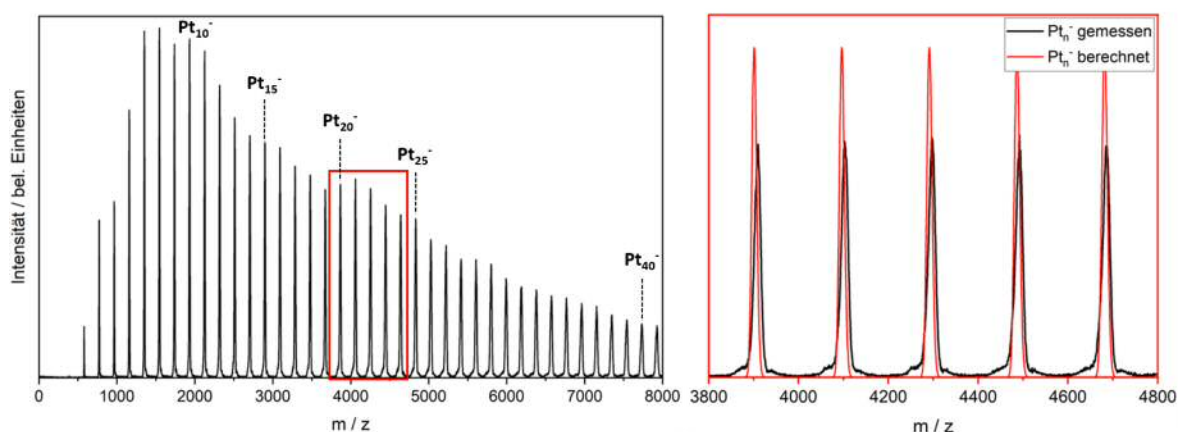


Abbildung 74: Exemplarisches ReTOF-Massenspektrum von Platinclusteranionen Pt_n^- , aufgenommen unmittelbar vor einer Beugungsmessung. Die Vergrößerung des rot markierten Ausschnitts zeigt Pt_{20}^- – Pt_{24}^- zusammen mit einem simulierten Spektrum (rote Linie).

Pt_{20}^-

In Abbildung 75 sind die berechneten Modellstrukturen von Pt_{20}^- gezeigt. Für das energetisch günstigste Isomer 1 war kein Fit an die experimentellen Daten möglich. Die obere Hälfte des Moleküls entspricht einer quadratischen Pyramide mit zwei Adatomen an den gegenüberliegenden Seitenflächen, während der untere Teil vier kreuzweise übereinandergelegte Brücken zwischen den Seitenatomen der Mittelebene ausbildet. Das quasi-isoenergetische Isomer 2 hat als Grundmotiv den 19-atomigen Oktaeder, wobei ein zusätzliches Adatom dreifach koordiniert angelagert ist. Mit einem R_w -Wert von 8,6 % ist die gewichtete Abweichung zwischen Theorie und Experiment jedoch sehr hoch (vgl. Abbildung 76 oben). Die theoretischen Beugungsfunktionen der Isomere 3 und 4, mit relativen Energien von 0,60 eV bzw. 0,61 eV, passen wesentlich besser zu den experimentellen Daten. Sie sind nicht nur in ihrer Energie kaum zu unterscheiden, sondern auch in ihrem R_w -Wert (4,3 % bzw. 4,2 %). Bei Isomer 3 handelt es sich um eine ABC-Schichtstruktur. Isomer 4 basiert auf einem Dekaaeder als Kernelement. Werden die beiden Isomere 3 und 4 zu etwa gleichen Teilen in einem Zweikomponentenfit gemischt (siehe Abb. 76 zweites Bild von unten), ergibt sich eine Verbesserung des R_w -Wertes auf 3,9 %. Eine ähnlich gute Übereinstimmung zur experimentellen Beugungsfunktion ($R_w = 3,8$ %) erhält man durch die Mischung von Isomer 3 mit Isomer 2 (Abb. 76 unten). Allerdings nur, wenn die Oktaederstruktur (2) mit 89 % als Hauptanteil vorliegt. Für Pt_{20}^- lässt sich kein einzelnes, dominantes Motiv zuordnen. Stattdessen ist es sehr wahrscheinlich, dass mehrere Isomere nebeneinander vorliegen.

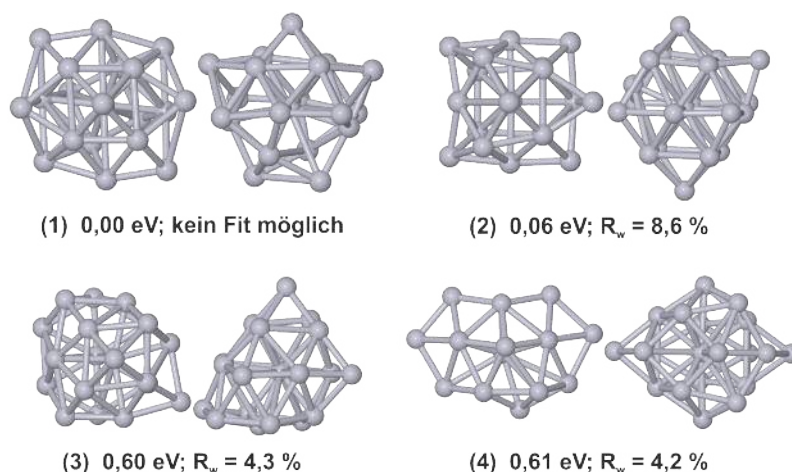


Abbildung 75: Strukturisomere von Pt_{20}^- , aufgeführt nach steigender relativer Energie, zusammen mit ihren R_w -Werten. Dargestellt ist jeweils die Sicht von oben und die Seitenansicht.

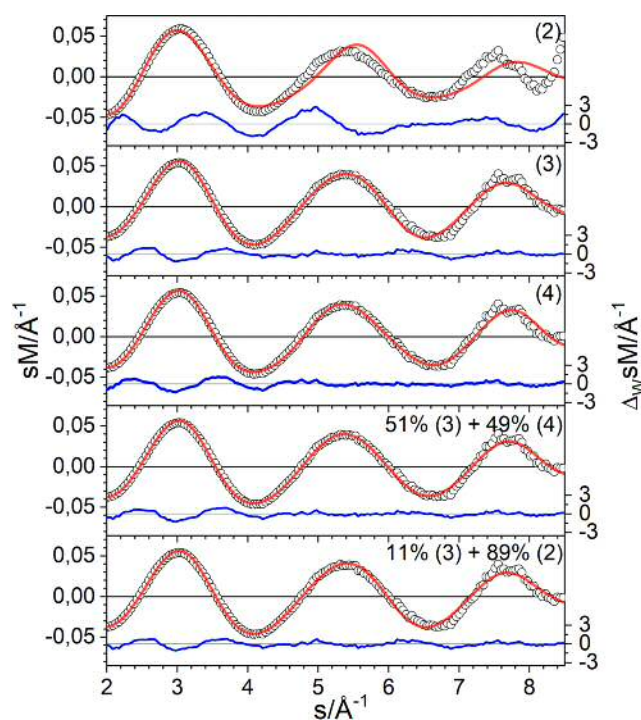


Abbildung 76: Vergleich der experimentellen (Kreise) und theoretischen (rote Linie) modifizierten molekularen Beugungsfunktionen $sM(s)$ für die Isomere 2 – 4 des Pt_{20}^- -Clusters sowie für eine Mischung aus 3 und 4 (51%/49%) und eine Mischung aus 3 und 2 (11%/89%). Die blaue Linie stellt die gewichtete Abweichung $\Delta_w sM$ zwischen Theorie und Experiment dar.

Pt₂₁⁻

Die DFT-Rechnungen für den anionischen Cluster aus 21 Platinatomen lieferten zahlreiche Kandidatstrukturen, für die jedoch kein Fit an die gemessene Beugungsfunktion möglich war. Abbildung 77 zeigt ausschließlich Strukturen mit R_w -Werten von über 10 %. Diese Diskrepanz spiegelt sich auch in Abbildung 78 über den gesamten s -Bereich in der gewichteten Abweichung zwischen Theorie und Experiment wider (blaue Linie). Von allen berechneten Strukturen hat Isomer 1 die minimale Energie. Es besteht aus zwei parallelen Dreiecksflächen, verbunden über eine dazwischenliegende hexagonale Fläche, mit zwei zusätzlich verbrückten Atomen. Doch ergibt sich mit 31,0 % der höchste R_w -Wert. Isomer 2 ist eine hexagonale Schichtstruktur, bei der ein Atom aus dem unteren hexagonalen Ring fehlt und stattdessen in den oberen hexagonalen Ring eingeschoben ist, wobei die Geometrie insgesamt deformiert ist. Mit einem R_w -Wert von 25,2 % kann auch ein Beitrag dieser Struktur zur Beugungsfunktion ausgeschlossen werden. Unter den berechneten Kandidatstrukturen findet sich in Isomer 3 die Fortsetzung des Oktaedermotivs von Pt_{20}^- , jedoch ohne Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Bei Isomer 4 handelt es sich um eine verzerrt hexagonale Schichtstruktur, ähnlich zu Isomer (2). Obwohl sie in der Energie bei 0,66 eV liegt, ist der R_w -Wert auf 12,3 % reduziert. Es ist auch die einzige Struktur, die wie die Beugungsfunktion einen Doppelpeak im Bereich $s = 4,5 - 6,5 \text{ \AA}^{-1}$ aufweist. Insgesamt konnte jedoch für keine der ermittelten Modellstrukturen eine angemessene Übereinstimmung zwischen experimenteller und theoretischer Beugungsfunktion erreicht werden. Auch die Mischung verschiedener Isomere blieb erfolglos. Daher ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt keine Strukturbestimmung des Pt_{21}^- -Clusters möglich.

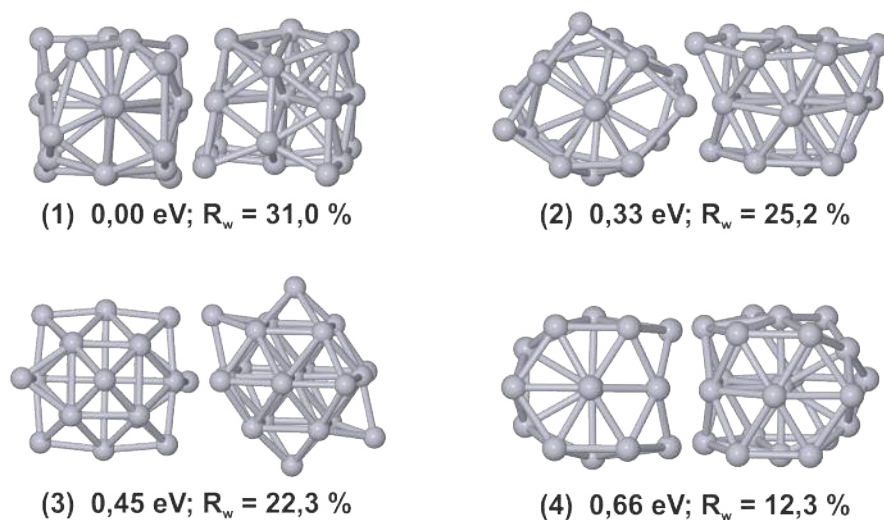


Abbildung 77: Strukturisomere von Pt_{21}^- , aufgeführt nach steigender relativer Energie, zusammen mit ihren R_w -Werten. Dargestellt ist jeweils die Sicht von oben und die Seitenansicht.

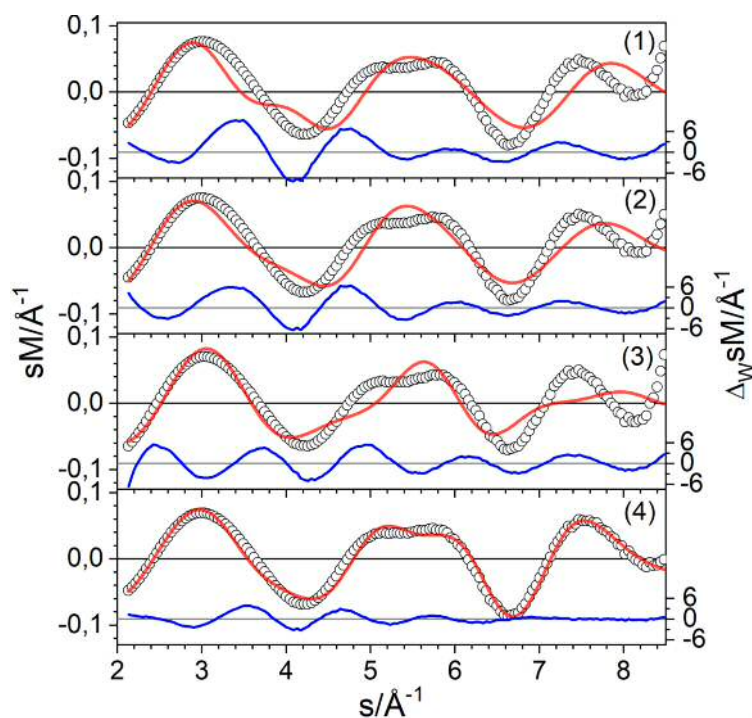


Abbildung 78: Vergleich der experimentellen (Kreise) und theoretischen (rote Linie) modifizierten molekularen Beugungsfunktionen $sM(s)$ für die Isomere 1 – 4 des Pt_{21}^- -Clusters. Die blaue Linie stellt die gewichtete Abweichung $\Delta_w sM$ zwischen Theorie und Experiment dar.

Pt₂₂⁻

Unter den Modellstrukturen für Pt_{22}^- in Abbildung 79 sind drei strukturelle Motive vertreten. Den Isomeren 1 und 2 liegt ein ikosaedrisches Motiv zugrunde. Es handelt sich jeweils um eine ikosaedrische Struktur (13+10-1) mit Zentralatom, bei dem eines der äußeren Randatome fehlt. Sie sind beide gegenüber der idealen Struktur stark verzerrt und unterscheiden sich im Deformationsgrad. Die Konformation des ersten Isomers mit C_2 -Symmetrie ist energetisch am günstigsten und weist den niedrigsten R_w -Wert (1,7 %) aller Kandidaten auf. Isomer 2 (Punktgruppe C_1) liegt in der Energie um 0,16 eV höher und führt zu einem R_w -Wert von 4,8 %. Mit 0,29 eV liegt der (23-1)-Dekaeder (Isomer 4, Punktgruppe C_{2h}) nicht nur höher in der Energie, sondern weist mit 13,9 % auch einen deutlich schlechteren R_w -Wert auf. Das spiegelt sich auch in der gewichteten Abweichung zwischen der experimentellen und theoretischen modifizierten molekularen Beugungsfunktion wider (siehe Abbildung 80, blaue Linie). Sowohl für den Ikosaeder als auch für den Dekaeder wurde überprüft, ob die entsprechende Käfigstruktur zu einer besseren Übereinstimmung mit den experimentellen Daten passt. Jedoch kommen diese Isomere in beiden Fällen nicht infrage. Isomer 4 repräsentiert die bereits von den kleineren Clustergrößen bekannte Oktaeder-Geometrie, hier mit drei Adatomen. Aufgrund der großen Abweichung zwischen Theorie und Experiment kann dieses

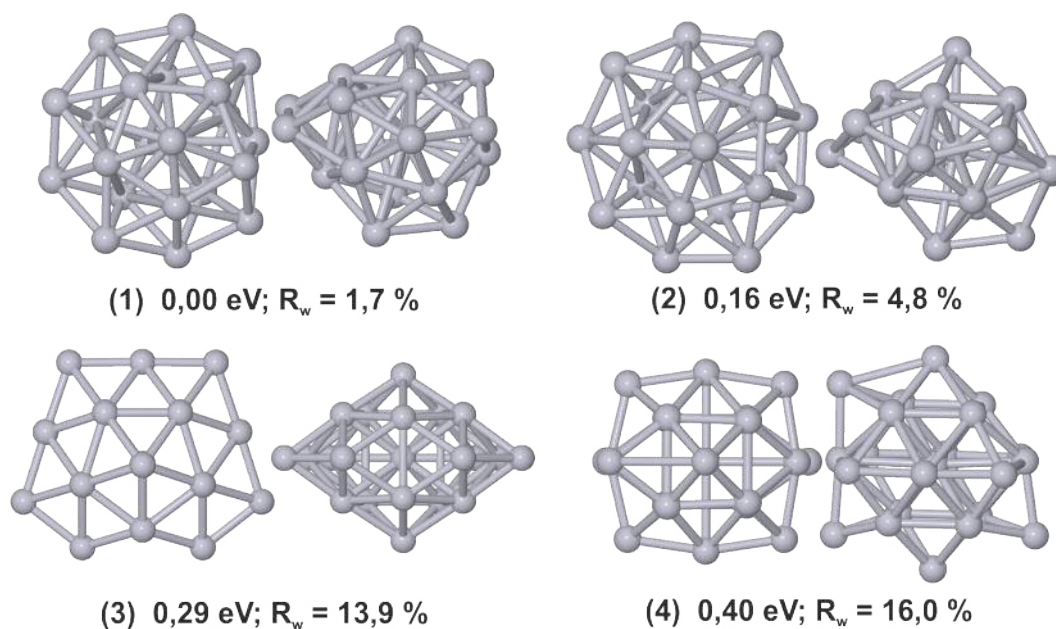


Abbildung 79: Strukturisomere von Pt_{22}^- , aufgeführt nach steigender relativer Energie, zusammen mit ihren R_w -Werten. Dargestellt ist jeweils die Sicht von oben und die Seitenansicht.

Strukturmotiv für Pt_{22}^- ausgeschlossen werden. Eine Mischung der drei vorliegenden Motive führte nicht zu einem reduzierten R_w -Wert. Somit wird dem Pt_{22}^- -Cluster ein ikosaedrisches Motiv mit Isomer 1 als Hauptkomponente zugeordnet.

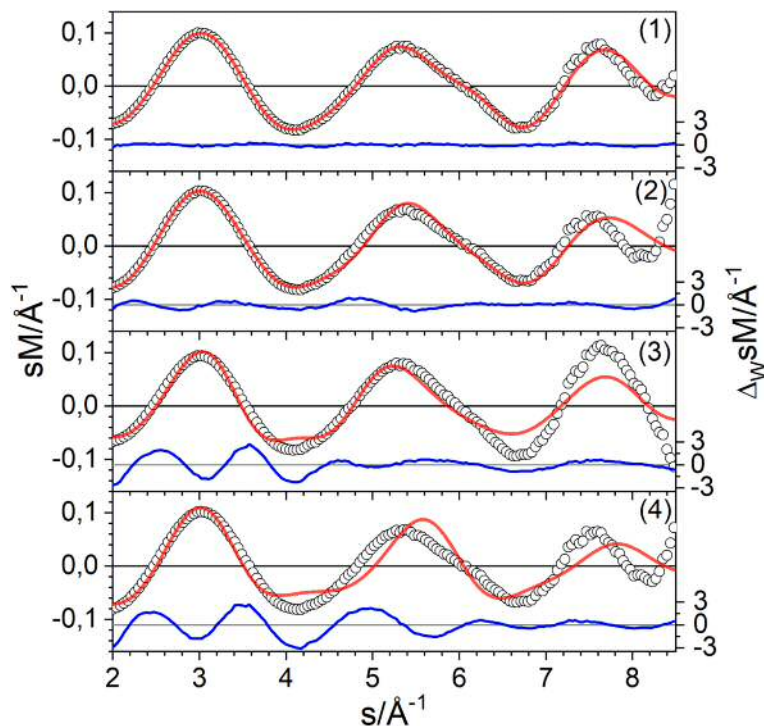


Abbildung 80: Vergleich der experimentellen (Kreise) und theoretischen (rote Linie) modifizierten molekularen Beugungsfunktionen $sM(s)$ für die Isomere 1 – 4 des Pt_{22}^- -Clusters. Die blaue Linie stellt die gewichtete Abweichung $\Delta_w sM$ zwischen Theorie und Experiment dar.

Pt₂₃⁻

Die in Abb. 81 dargestellten vier energetisch günstigsten Isomere für Pt_{23}^- bilden jeweils eine Fortsetzung der Strukturen von Pt_{22}^- . Das energetisch günstigste Isomer 1 entspricht einer (13+10)-ikosaedrischen Struktur mit Zentralatom. Er ist entlang einer Achse gestaucht, sodass eine oblate Geometrie mit C_{2h} -Symmetrie entsteht. Diese Struktur weist jedoch mit 6,9 % einen relativ hohen R_w -Wert auf. Bei Isomer 3 handelt es sich um eine stärker verzerrte Variante des Ikosaeders, die einerseits 0,21 eV höher in der Energie liegt und andererseits einen deutlich niedrigeren R_w -Wert liefert. Die vollständige, symmetrische Dekaaeder-Struktur des zweiten Isomers ist quasi-isoenergetisch zur berechneten Energieminimumstruktur, zeigt jedoch die größte Abweichung zu den experimentellen Beugungsdaten in Abbildung 82. Isomer 4 repräsentiert das Oktaeder-Motiv, allerdings stark deformiert. Es handelt sich um eine (19+4)-oktaedrische Struktur, der in der Energie 0,65 eV höher liegt als die berechnete Gleichgewichtsstruktur, mit dem gleichen R_w -Wert von 6,9 %. In Abbildung 82 unten ist ein Zweikomponentenfit gezeigt, in den zu 57 % Isomer 1 und zu 43 % Isomer 3 eingehen. Diese Mischung führt zu einer signifikanten Verbesserung des R_w -Werts auf 3,5 % und deutet darauf hin, dass sowohl ikosaedrische als auch oktaedrische Isomere im gemessenen Clusterensemble vertreten waren. Das erklärt auch, warum die stärker verzerrte ikosaedrische Struktur (3) einen besseren Einzelfit ergibt als die energetisch günstigere symmetrische Variante (1).

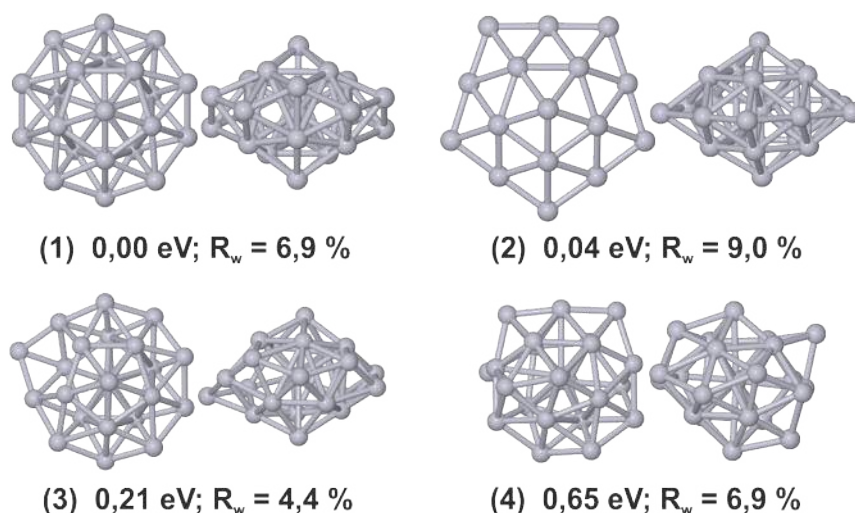


Abbildung 81: Strukturisomere von Pt_{23}^- , aufgeführt nach steigender relativer Energie, zusammen mit ihren R_w -Werten. Dargestellt ist jeweils die Sicht von oben und die Seitenansicht.

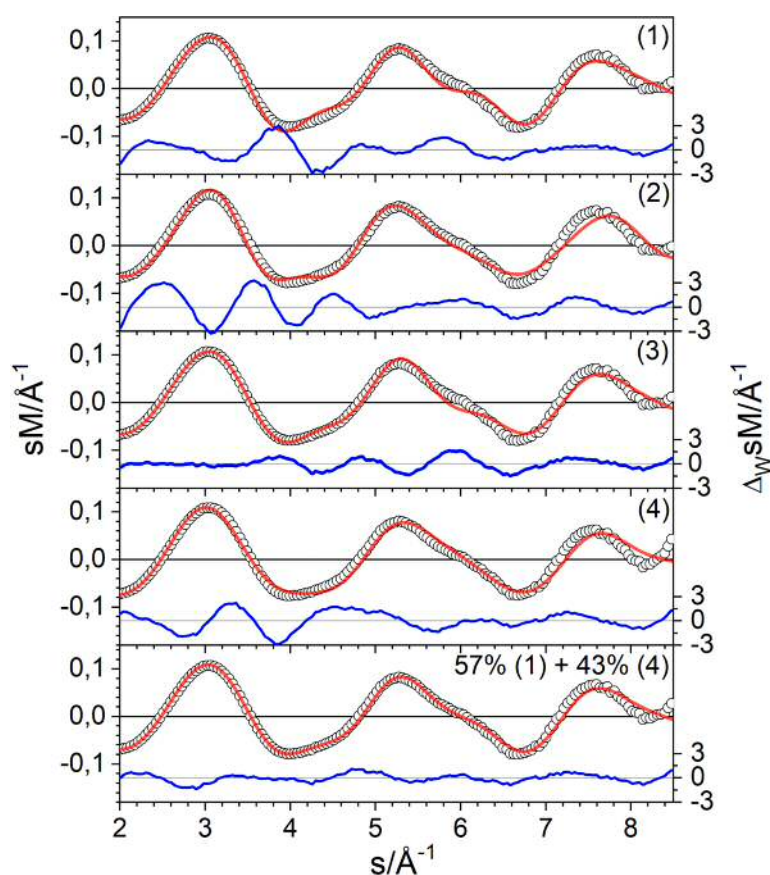


Abbildung 82: Vergleich der experimentellen (Kreise) und theoretischen (rote Linie) modifizierten molekularen Beugungsfunktionen $sM(s)$ für die Isomere 1–4 des Pt_{23}^- -Clusters sowie für eine Mischung aus 1 und 4 (57%/43%). Die blaue Linie zeigt die gewichtete Abweichung $\Delta_w sM$ zwischen Theorie und Experiment.

Pt_{24}^-

Der größte im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Platincluster besteht aus 24 Atomen. Abbildung 83 zeigt vier verschiedene Isomere aus dem berechneten Satz an Kandidatstrukturen, die entweder eine niedrige Energie oder einen niedrigen R_w -Wert besitzen. Für die Energieminimumstruktur, ein (19+5)-Oktaeder, konnte kein sinnvoller Fit an die experimentelle Beugungsfunktion erhalten werden. Das war erst für das 0,11 eV energetisch höher liegende Isomer 2 möglich, das kein klar erkennbares Motiv aufweist. Außerdem hat das Zentralatom wesentlich größere Abstände zu den Nachbaratomen, als die Atome der äußeren Schale untereinander. Mit 7,5 % ergibt sich für Isomer 2 ein relativ hoher R_w -Wert. Das gilt auch für die Schichtstruktur 3, die energetisch sogar noch höher liegt (0,20 eV). Isomer 4 enthält den 13-Atomigen Ikosaeder als Teilstruktur, erscheint jedoch insgesamt aufgrund eines

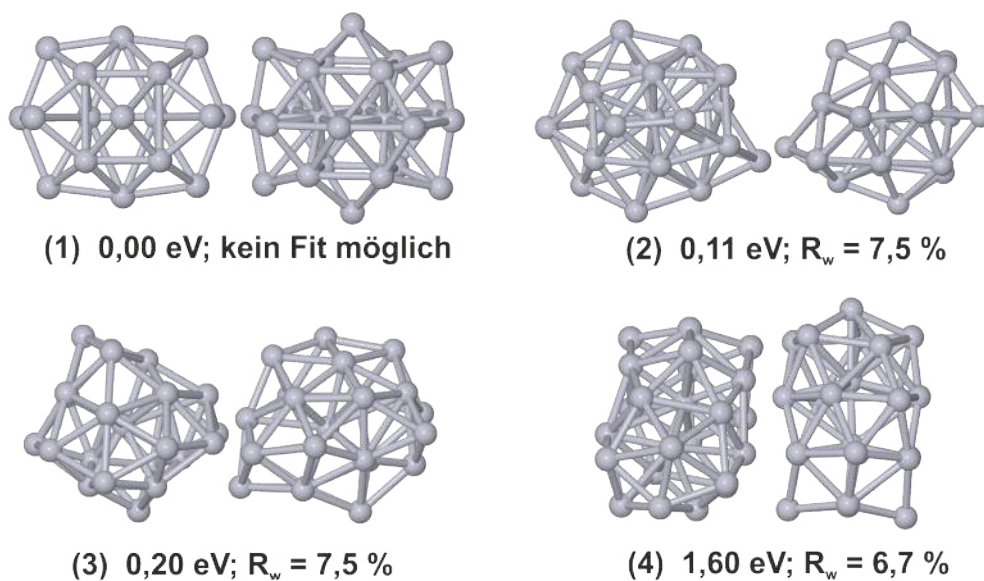


Abbildung 83: Strukturisomere von Pt_{24}^- , aufgeführt nach steigender relativer Energie, zusammen mit ihren R_w -Werten. Dargestellt ist jeweils die Sicht von oben und die Seitenansicht.

einseitigen Anbaus weiterer Atome als deformiert und unsymmetrisch. Hier konnte für keine der ermittelten Modellstrukturen eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen experimenteller und theoretischer Beugungsfunktion erzielt werden. Den besten Fit erreicht eine Mischung von 45 % Isomer 4 mit 55 % Isomer 2 (siehe Abbildung 84 unten), resultierend in einer deutlichen Erniedrigung des R_w -Wertes auf 3,9 %. Da beide Strukturen zu ähnlichen Anteilen in den Zweikomponentenfit eingehen und die Verbesserung des R_w -Wertes signifikant ist, kann von einer Isomerenmischung während des Experiments ausgegangen werden. Jedoch ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt keine eindeutige Strukturzuordnung des Pt_{24}^- -Clusters möglich.

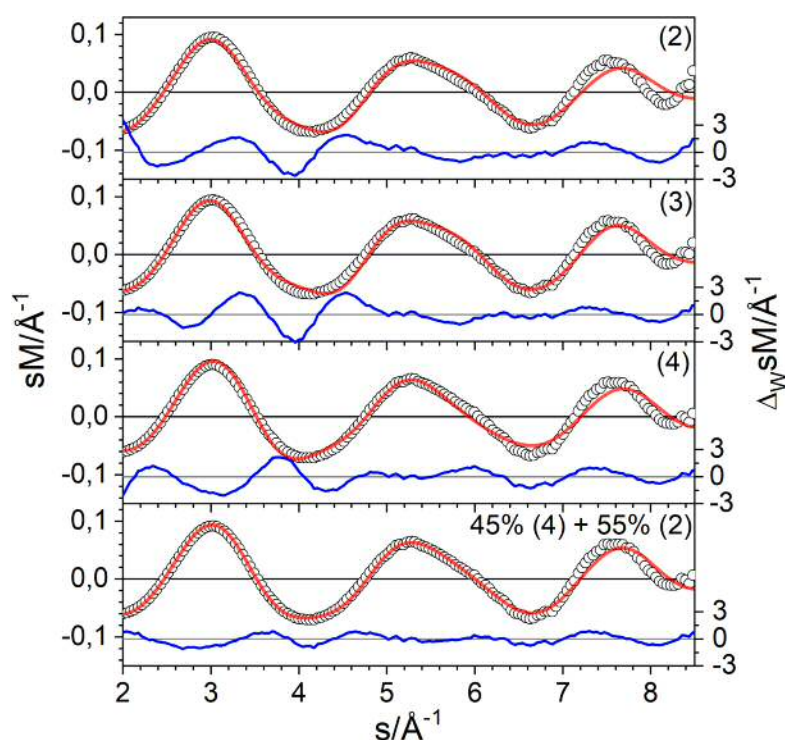


Abbildung 84: Vergleich der experimentellen (Kreise) und theoretischen (rote Linie) modifizierten molekularen Beugungsfunktionen $sM(s)$ für die Isomere 2 – 4 des Pt_{24}^- -Clusters sowie für eine Mischung aus 4 und 2 (45% /55%). Die blaue Linie stellt die gewichtete Abweichung $\Delta_w sM$ zwischen Theorie und Experiment dar.

6.6 Diskussion

Die präsentierten Ergebnisse zu den Beugungsmessungen an Platinclusteranionen im Größenbereich von 20 bis 24 Atomen sollen nun abschließend im Hinblick auf ihre strukturelle Entwicklung diskutiert werden.

Aufgrund fehlender experimenteller Daten zu reinen Platinclustern in diesem Größenbereich, werden theoretische Studien zur strukturellen Entwicklung referenziert, die sich hauptsächlich mit neutralen Systemen beschäftigen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass der Ladungszustand durchaus einen erheblichen Einfluss auf die Clusterstrukturen haben kann. Es sind zahlreiche Systeme bekannt, bei denen unterschiedliche Ladungszustände zu abweichenden geometrischen Konfigurationen führen [121, 127, 128]. Dennoch können solche Vergleiche richtungsweisend sein oder Einsicht in strukturelle Zusammenhänge geben. Es ist grundsätzlich möglich, dass weitere Energieminimumstrukturen existieren, die besser mit den experimentellen Daten übereinstimmen, bislang aber nicht identifiziert wurden.

Für den kleinsten untersuchten Cluster Pt_{20}^- erreichen die vorläufigen globalen Minimumstrukturen 1 und 2, die sich von der fcc-Struktur des Oktaeders ableiten, in einem Einzelfit keine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den experimentellen Beugungsdaten. Stattdessen konkurrieren die Schichtstruktur 3 und die Dekaaeder-Geometrie 4, welche energetisch nahe beieinander liegen. Werden die unterschiedlichen Struktur motive in einem Zweikomponentenfit gemischt, ergibt sich eine signifikante Verbesserung des R_w -Wertes. Das führt zu der Schlussfolgerung, dass im Experiment eine Mischung verschiedener Isomere vorlag, sowohl mit oktaedrischen als auch dekaedrischen Anteilen, in Verbindung mit einer ABC-Schichtstruktur. Kumar und Kawazoe zeigten in einer theoretischen Studie zu neutralen Platinclustern, dass im Größenbereich bis 20 Atome geschichtete und pyramidale Strukturen gegenüber oktaedrischen oder kubischen Strukturen bevorzugt werden [116]. Die experimentellen Daten lassen keine Präferenz bezüglich eines bestimmten Isomers zu.

Im Fall des Pt_{21}^- -Clusters passen die theoretischen modifizierten molekularen Beugungsintensitäten für keine der berechneten Modellstrukturen zu den experimentellen Daten. Eine Strukturzuordnung ist für diesen Cluster nicht möglich. Mögliche Ursachen werden im weiteren Verlauf diskutiert.

Für Pt_{22}^- tritt als Hauptmotiv das energetisch günstigste Isomer 1 auf, eine verzerrte (23-1)-ikosaedrische Struktur. Sowohl der überkappte Oktaeder als auch der unvollständige Dekaaeder können als zur Beugungsfunktion beitragende Isomere ausgeschlossen werden, während der in den theoretischen Studien von Wei et al. [114] sowie Kumar und Kawazoe [116] eine dekaedrische Käfigstruktur für den neutralen Cluster postuliert wurde.

Pt_{23}^- setzt das strukturelle Motiv von Pt_{22}^- fort. Unter den infrage kommenden Struktur motiven befinden sich eine (13+10)-ikosaedrische Struktur (gestaucht bzw. verzerrt), ein Dekaaeder mit Zentralatom und eine (19+4)-oktaedrische Struktur. Doch keine der Modellstrukturen allein kann die experimentelle Beugungsfunktion für eine eindeutige Zuordnung widerspiegeln. Der beste R_w -Wert wird durch einen Zweikomponentenfit adressiert, in den anteilig zu 57 % die Ikosaeder-Geometrie (Isomer 1) und zu 43 % die (19+4)-oktaedrische Struktur (Isomer 4) eingehen. In den genannten theoretischen Studien wurde dem neutralen Cluster ein vollständiger Dekaaeder mit Zentralatom zugeordnet. Eine Anpassung dieser Struktur führte zu einem ungenügenden Fitresultat.

Zuletzt steht die Struktur von Pt_{24}^- zur Diskussion. Die gefundenen Kandidatstrukturen setzen das ikosaedrische Motiv aus dem bisherigen Trend nicht weiter fort. Der vorliegende Satz an niedersymmetrischen Strukturen zeigt nur eine mäßige Übereinstimmung mit den

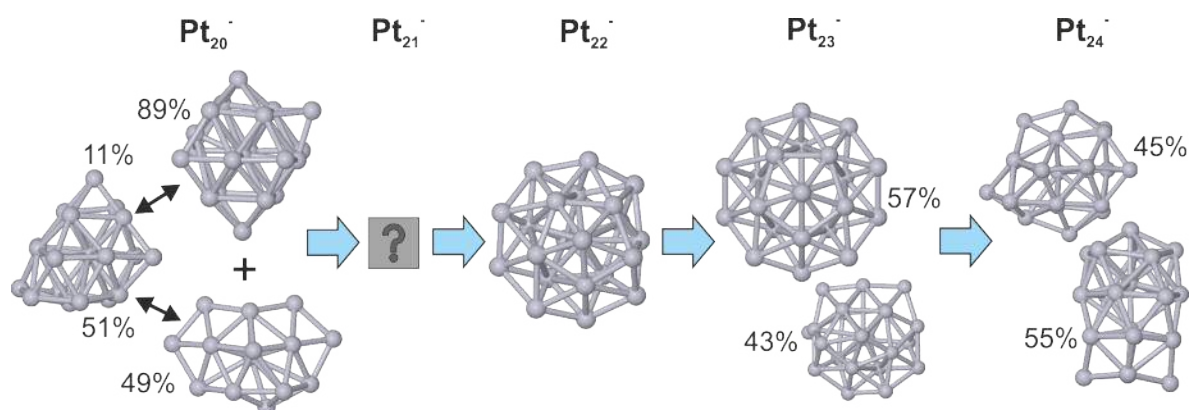


Abbildung 85: Übersicht der zugeordneten Strukturen von Pt_{20}^- bis Pt_{24}^- mit der besten experimentellen Übereinstimmung.

gemessenen Beugungsdaten. Das beste Ergebnis liefert die Mischung einer amorphen Struktur (2) mit Isomer 4, das eine Ikosaeder-Teilstruktur aufweist. Ein ikosaedrisches Wachstum setzt sich nicht fort. Stattdessen liefert der Zweikomponentenfit den Hinweis auf einen bevorstehenden Strukturmotivwechsel. Das wird durch die gefundene Isomerenmischung für Pt_{23}^- bereits angedeutet. Interessanterweise identifizierten Kumar und Kawazoe in ihrer theoretischen Arbeit für den neutralen Pt_{24} -Cluster sowohl kubische Strukturen als auch Schichtstrukturen in einem engen Energieintervall, und schließen daraus auf einen möglichen Übergang zu einem anderen Wachstumsmodus [116].

Abbildung 85 zeigt eine Übersicht der zugeordneten Strukturen mit der besten experimentellen Übereinstimmung. Ausgehend von einer Mischung verschiedener Struktur motive für Pt_{20}^- , darunter oktaedrische, pentagonale und Schicht-Strukturen, entwickeln sich für Pt_{22}^- und Pt_{23}^- ikosaedrische Geometrien mit Zentralatom. Während für den 23-atomigen Platincluster zudem signifikante Anteile eines oktaedrischen Isomers vorliegen, ist das ikosaedrische Motiv bei Pt_{24}^- nicht mehr der dominierende Teil. Für Pt_{21}^- konnte aufgrund eines nicht aufklärbaren Beugungsspektrums keine Struktur identifiziert werden. Trotz der vergleichsweise schlechten Datenqualität bei Messungen mit 20 keV liefert diese Untersuchung wichtige Hinweise zur strukturellen Entwicklung kleiner Platinclusteranionen.

Die allgemeine Begutachtung der experimentellen Daten zeigt im Vergleich zu früheren Beugungsmessungen mit 40 keV eine deutlich geringere Intensität sowie ein schlechteres Signal-zu-Rauschen-Verhältnis (siehe dazu die direkte Gegenüberstellung in Kapitel 6.3.3). Hinzu kommt ein eingeschränkter s-Bereich, was die Auswertung zusätzlich erschwert. Die

Qualität der Beugungsdaten bleibt weit hinter jener aus 40 keV-Messungen zurück. Dennoch konnten einige Strukturen zuverlässig zugeordnet werden, wie beispielsweise beim Pt_{22}^- -Cluster. Das schließt die minderwertige Datenqualität als Ursache für die fehlgeschlagene Strukturzuordnung von Pt_{21}^- aus.

Eine mögliche Erklärung könnte prinzipiell darin liegen, dass das im Experiment vorliegende Isomer trotz umfassender Suche nach Modellstrukturen nicht identifiziert wurde. Verwunderlich ist jedoch, dass Pt_{21}^- keinen strukturellen Anschluss an die benachbarten Clustergrößen aufweist, obwohl kleine Metallcluster i.d.R. eine charakteristische strukturelle Entwicklung zeigen. Sowohl Wei et al. als auch Kumar und Kawazoe fanden in ihren theoretischen Studien für die Clustergrößen Pt_{21} bis Pt_{24} globale Minimumstrukturen, die auf dem Motiv des Dekaeders basieren und sich allgemein durch ein dekaedrisches Wachstumsverhalten auszeichnen. Doch für Pt_{21}^- scheinen die Daten auffallend stark von den anderen Größen abzuweichen. In Abbildung 86 sind die experimentellen modifizierten molekularen Beugungsfunktionen (sM^{exp}) der untersuchten Platinclusteranionen gemeinsam in einem Diagramm dargestellt. Die qualitative Begutachtung durch einen Vergleich mit den benachbarten Größen zeigt erhebliche Unterschiede im Bereich $s \approx 4\text{--}7 \text{ \AA}^{-1}$, hervorgehoben durch die rote, kreisförmige Markierung. Der 21-atomige Cluster weist hier ein Doppelmaximum der Beugungsfunktion auf, während die nachfolgenden Größen nur ein einzelnes Maximum mit schwach ausgeprägter Schulter auf der rechten Seite erkennen lassen. Eine mögliche Erklärung wäre das Vorliegen einer Isomerenmischung in der Paulfalle während des Beugungsexperiments. In den TIED-Messungen betrug die Falltemperatur etwa 95 K, sodass die Annahme berechtigt ist, dass sich ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen mehreren Strukturmotiven einstellt, sofern diese energetisch nahe beieinander liegen. In einer früheren TIED-Studie konnte gezeigt werden, dass unter ähnlichen experimentellen Bedingungen ein chemisches Gleichgewicht in der Paulfalle erreicht wird [51]. Die Wechselwirkungszeit zwischen den Clustern und dem He-Stoßgas in der QIT liegt auf einer Zeitskala von Sekunden, sodass die Cluster unter thermodynamischen Bedingungen untersucht werden. Es ist daher unwahrscheinlich, dass die beobachteten Cluster metastabile Strukturen aufweisen [110]. Eine plausible Erklärung der Beugungsfunktion und ihrer Unvereinbarkeit mit allen Modellstrukturen könnte trotz sorgfältiger Vorgehensweise eine Verunreinigung des Clusterensembles durch Fremdmoleküle wie Wasserstoff oder Sauerstoff sein. Eine Wiederholung dieser Messung sollte hierüber Klarheit schaffen.

Die sM^{exp} -Funktion von Pt_{20}^- zeigt ebenfalls qualitative Unterschiede zu den nachfolgenden Clustergrößen. Insbesondere fällt auf, dass beim mittleren Beugungsmaximum die charakte-

ristische Schulter auf der rechten Seite fehlt. Diese Unterschiede können durch das Vorliegen einer Isomerenmischung in der Paulfalle während des Beugungsexperiments interpretiert werden, was durch mehrere Zweikomponentenfits gestützt wird. Besonders in der Nähe eines Strukturmotivwechsels, wie er für Pt_{20} diskutiert wird, erscheint das gleichzeitige Vorhandensein mehrerer Isomere mit geringen Energieabständen plausibel, was die eindeutige Strukturzuordnung erschwert.

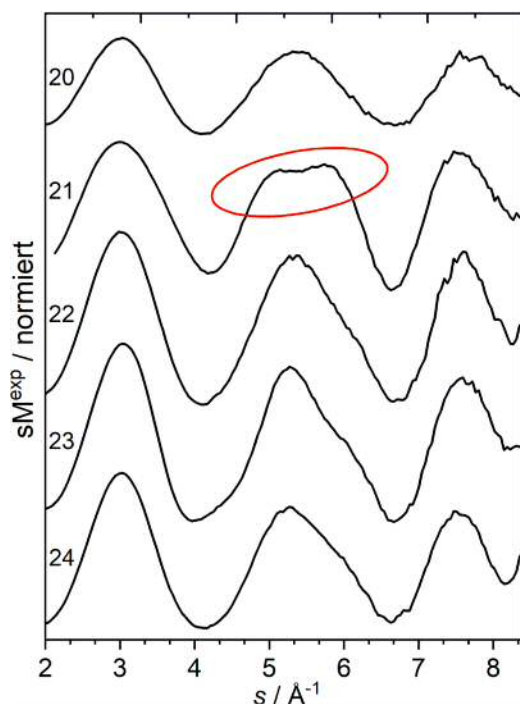


Abbildung 86: Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsfunktionen (sM^{exp}) der Pt_n^- -Cluster ($n = 20\text{--}24$), gemessen mit der TIED-Methode bei 20 keV. Die rote Markierung hebt qualitative Unterschiede für Pt_{21}^- im Vergleich zu den anderen Clustergrößen hervor.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der strukturellen und chemischen Eigenschaften von Platinclusterionen in der Gasphase, wobei ein besonderer Schwerpunkt auf ihre Oxidationsreaktionen mit Sauerstoff gelegt wurde.

Im ersten Teil der Arbeit wurden zunächst die experimentellen Voraussetzungen geschaffen. Die Charakterisierung der Testversion eines Ionentrichters umfasste eine detaillierte Analyse seiner Leistungsfähigkeit in Verbindung mit der Magnetronsputterquelle (MCQ). Durch die Kombination von Simulationsmodellen und massenspektrometrischen Messungen konnte nachgewiesen werden, dass der Ionentrichter die Transmission der Clusterionen aus der Quelle signifikant verbessert. Dabei wurde eine bis zu sechsfache Intensitätssteigerung in den Massenspektren erreicht. Die Ergebnisse demonstrieren einen stabilen Dauerbetrieb bei gleichzeitiger Flexibilität hinsichtlich der Clustergrößenverteilung. Sie lieferten wertvolle Erkenntnisse für die nachfolgenden Weiterentwicklungen der TIED-Apparatur.

Dies beinhaltete die erfolgreiche Integration eines Reflektrons in das bestehende lineare Flugzeitmassenspektrometer. Mithilfe der Modellierung von Ionentrajektorien in einem entsprechenden Simulationsmodell konnten optimierte Betriebsparameter gefunden werden, die einen guten Kompromiss zwischen Auflösung und Transmission ermöglichten. Testmessungen zeigten eine deutliche Steigerung der Auflösung von $R \approx 150$ auf $R \approx 1300$. Das unterstreicht die Vielseitigkeit des ReTOF-Massenspektrometers für Anwendungen, die eine erhöhte Massenseparation erfordern, wie die Untersuchung komplexer stöchiometrischer Zusammensetzungen von Adsorptionsprodukten metallischer Cluster.

Darüber hinaus wurde eine neuartige Reaktor-Einheit entwickelt, implementiert und charakterisiert, um katalytisch relevante Clusterionen kontrolliert mit kleinen Molekülen wie Sauerstoff reagieren zu lassen. Die Reaktor-Einheit ermöglicht die gezielte Untersuchung von Clusterreaktionen in einem breiten Temperatur- (90–600 K) und Druckbereich (1–100 Pa). Dabei handelt es sich um eine komplexe Konstruktion, bestehend aus zwei RF-Ionentrichtern, die einem Ringfallen-Reaktor vor- bzw. nachgeschaltet sind. Während der Ionentrichter dazu dient, eine expandierende Ionenwolke einzufangen, radial zu fokussieren und optimal zu transmittieren, vermag der Ringfallen-Reaktor Clusterionen in einem geschlossenen Reaktorvolumen mit linearer Driftstrecke unter Einleitung des Reaktionsgases zusammen mit Helium als Stoßgas unter Multikollisionsbedingungen zur Reaktion zu bringen. Um die Einheit hinter der Clusterquelle zu installieren, verschiedene Pumpstufen aufrechtzuerhalten und die notwendige Betriebstechnik unterzubringen, wurde eine separate Vakuumkammer entwor-

fen. Die Ergebnisse aus der Charakterisierung und den ersten Testläufen bestätigten die Eignung der Reaktor-Einheit für systematische Studien zu Clusterreaktionen in der Gasphase.

Die Untersuchung der Oxidation von Platinclusteranionen mit Sauerstoff wurde sowohl in der Magnetronsputterquelle als auch im Ringfallen-Reaktor durchgeführt und die Ergebnisse miteinander verglichen. Es wurde festgestellt, dass sich die in der Clusterquelle beobachteten Oxidationsprodukte signifikant von denen im Ringfallen-Reaktor unterscheiden. In der Magnetronsputterquelle ist die Oxidation eng mit dem Wachstumsprozess der Cluster verknüpft, was zu einer breiten Verteilung an Oxidationsprodukten führt, die sowohl eine gerade als auch eine ungerade Anzahl von Sauerstoffatomen enthalten. Dies ist auf hochreaktive Sauerstoffspezies zurückzuführen, die im Plasma des Sputterprozesses entstehen und die Cluster bereits während ihrer Entstehung oxidieren. Im Gegensatz dazu trennt der Ringfallen-Reaktor den Prozess des Clusterwachstums von der anschließenden Reaktion mit Sauerstoff. Durch sorgfältig gewählte Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur, Sauerstoffanteil) lässt sich die Fokussierung auf eine bestimmte Sauerstoffbelegung erreichen. Dabei tritt im Vergleich zur Oxidation in der MCQ ausschließlich eine gerade Anzahl von adsorbierten O-Atomen auf. In diesem Zusammenhang wurde eine ausgeprägte Größenabhängigkeit für die Reaktivität von Pt_n^- -Clustern mit Sauerstoff festgestellt. So konnte beispielsweise das Oxidationsprodukt von Pt_8^- nicht oder nur in sehr geringen Mengen nachgewiesen werden, während für Pt_{22}^- im Massenspektrum über den gesamten untersuchten Temperaturbereich ausschließlich ein Oxidationsprodukt mit 12 O-Atomen in hoher Intensität erkennbar war. Andere Clustergrößen zeigen je nach Reaktortemperatur verschiedene Reaktionsprodukte, die zu unterschiedlichen Anteilen nebeneinander vorliegen. Die temperaturabhängige Fokussierung auf eine bestimmte Sauerstoffbelegung wurde anhand eines schematischen Reaktionsmodells erklärt.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Beugungsmessungen an der TIED-Anlage wurden alle mit einer Elektronenenergie von 20 keV aufgenommen, anstelle der bisher verwendeten 40 keV. Dazu waren im Vorfeld umfassende Anpassungen des experimentellen Aufbaus und der Datenauswertung erforderlich. Dies beinhaltete eine Energiekalibrierung des Elektronenstrahls, den Umbau der Paulfalle, eine Anpassung der Abstände zwischen den Streukammerkomponenten, sowie die Korrektur der elastischen Streufaktoren für die Datenanalyse. Die Strukturbestimmung erfolgte an massenselektierten Platinclusteranionen im Größenbereich von 20 bis 24 Atomen in Kombination mit Dichtefunktionalrechnungen. Ausgehend von einer Mischung unterschiedlicher Struktur motive bei Pt_{20}^- , einschließlich

oktaedrischer, pentagonaler und schichtartiger Geometrien, entwickeln sich bei Pt_{22}^- und Pt_{23}^- ikosaedrische Strukturen. Beim 23-atomigen Platincluster tritt zusätzlich ein signifikanter Anteil eines oktaedrischen Isomers auf. Im Gegensatz dazu ist das ikosaedrische Motiv bei Pt_{24}^- nicht mehr der vorherrschende Strukturtyp. Für Pt_{21}^- konnte aufgrund eines nicht eindeutig interpretierbaren Beugungsspektrums keine spezifische Struktur identifiziert werden. Insgesamt zeigen Beugungsmessungen mit einer Elektronenenergie von 20 keV eine schlechtere Datenqualität im Vergleich zu Messungen mit 40 keV.

Basierend auf den Erkenntnissen dieser Arbeit ergeben sich mehrere vielversprechende Ansätze für weiterführende Untersuchungen. Eine erste Möglichkeit ist die Ausdehnung der systematischen Oxidation von Platinclusterionen auf einen größeren Massenbereich, um aufzuzeigen, wie sich die chemische Reaktivität in Abhängigkeit von der Clustergröße weiterentwickelt. Dazu sollten allerdings zusätzliche Mischungsverhältnisse des Reaktionsgases O_2/He , sowie der Einsatz eines MFC mit größerem Massenflussbereich für das Stoßgas Helium hinzugezogen werden, sodass auch für geringere Sauerstoffbelegungen eine präzisere Steuerung des Oxidationsgrades möglich ist. Ein weiterer Ansatzpunkt ist die Untersuchung der Reaktivität von Platinclustern im Ringfallen-Reaktor mit zusätzlichen kleinen Molekülen, die für katalytische Oxidationsreaktionen relevant sind. Beispiele hierfür sind CO , NO oder NH_3 , welche als Umweltschadstoffe in vielen Bereichen des Industrie-, Transport- oder Agrar-Sektors freigesetzt werden. Eine zusätzliche Gasleitung zum Ringfallen-Reaktor ist hierfür bereits installiert. Darüber hinaus ist es sinnvoll, sich nicht allein auf weitere Adsorptive zu beschränken, sondern die Studien auch auf andere Edelmetallcluster auszuweiten, die in der heterogenen Katalyse zur Emissionskontrolle eine wichtige Bedeutung haben. Besonders naheliegend sind Palladium- und Rhodium-Cluster. Möglich ist aber auch die Erzeugung bimetallischer Cluster in der MCQ. Auf diese Weise können gezielt auffällig reaktive oder inerte Spezies identifiziert werden, die für die Oxidationskatalyse relevant sind. Mittels der TIED-Methode lassen sich nicht nur die Strukturen reiner Platinclusterionen bestimmen. Durch den Vergleich mit Beugungsmessungen an den entsprechenden Platinclusteroxiden können z.B. adsorbatinduzierte Strukturänderungen des Platinkerns erkannt werden. Das bietet die Möglichkeit, den Einfluss von Katalysatorvergiftungen genauer zu untersuchen und potenziell reaktive Zentren für katalytische Zyklen zu identifizieren. Jedoch ist zu empfehlen, dass für alle nachfolgenden TIED-Messungen eine Elektronenenergie von 40 keV verwendet wird, um die Intensität und den Auswertebereich der Streufunktionen zu vergrößern.

Abbildungsverzeichnis

1	Schematische Gesamtübersicht zum Aufbau der TIED-Apparatur.	16
2	Querschnitt durch die Kammer der Magnetronclusterquelle.	19
3	Schematische Darstellung der zwei Kategorien des Sputterprozesses. Mechanismus A beschreibt den Beschuss mit schweren Atomen, welche ihre Energie an oberflächennahe Atome abgeben und diese über eine Stoßkaskade herausschlagen. Mechanismus B tritt bei Beschuss mit leichten Atomen auf. Diese dringen tiefer in das Target ein, werden dort reflektiert und schlagen dann oberflächennahe Atome heraus [36].	20
4	Foto des Skimmers, der bisher als Übergangselement zwischen Quelle und Bender genutzt wurde.	24
5	Vergleich der effektiven Potentiale von RF-Quadrupol-, RF-Hexapol-, RF-Oktopol- und RF-Docosapol-Feldern, sowie dem Feld einer Stacked-Ring-Ionentransferoptik in Abhängigkeit vom reduzierten Abstand r/r_0 nach Gleichung 27. In Anlehnung an Ref. [44].	26
6	Schematischer Aufbau eines Ionentrichters mit Zylindersymmetrie um die zentrale Ionenflugachse z. Mehrere Ringelektroden mit graduell abnehmendem Innendurchmesser ρ_i sind in einem einheitlichen Abstand d zueinander aufgereiht. An benachbarten Elektroden liegt jeweils eine phasenverschobene RF-Spannung an, während gleichzeitig über den gesamten IT ein DC-Potentialgradient anliegt. In Anlehnung an Ref. [42].	27
7	Fotografie des Test-Ionentrichters aus zwei Perspektiven A und B . Zu sehen sind die zwei blauen Kondensatorreihen, welche zur Aufrechterhaltung des RF-Feldes jeweils alle geraden oder ungeraden Ringelektrodenplatten verbinden, sowie die dazwischenliegende Widerstandskette zur Gewährleistung des DC-Gradienten über den gesamten IT.	29
8	Simulation der Ionentransmission in Abhängigkeit von der Eingangsspannung U_{In} und der Ausgangsspannung U_{Out} . In der oberen Reihe beträgt die kinetische Energie der Ionen 20 eV, in der mittleren Reihe 25 eV und in der unteren Reihe 35 eV. Für die linke Seite wurde die RF-Amplitude auf 80 V festgesetzt und für die rechte Seite auf 50 V. Alle anderen Parameter blieben konstant.	31

9	Simulation der Ionentransmission in Abhängigkeit von der Eingangsspannung U_{In} und der RF-Amplitude U_{RF} . In den Diagrammen nimmt die kinetische Energie der simulierten Ionen von links nach rechts ab.	33
10	A: Ein für das Experiment an Cluster-Anionen typischer Potentialverlauf zwischen MCQ und Ausgang des IT. B: Eine Simulation der Trajektorien von 50 Ionen der Masse 2020 u mit einer kinetischen Energie von 35 eV gegen einen Druck von 10 Pa bei Verwendung einer zu hohen Eingangsspannung ($U_{In} = -40$ V; $U_{Out} = -20$ V; $U_{RF} = 50$ V). C: Eine Simulation der Trajektorien von 50 Ionen der Masse 2020 u mit einer kinetischen Energie von 35 eV gegen einen Druck von 10 Pa bei optimaler Transmission ($U_{In} = -10$ V; $U_{Out} = -15$ V; $U_{RF} = 100$ V).	33
11	Ein Vergleich zwischen dem Referenzspektrum von Ru-Clusteranionen mit Skimmer (schwarz) und dem Spektrum aus der unter gleichen Bedingungen wiederholten Messung mit dem IT (rot). T_{MCQ} : 100 K; Sputterleistung: 15 W; He-Fluss: 380 sccm; Ar-Fluss: 33 sccm; p_{MCQ} : 34 ± 1 Pa.	34
12	Zwei Messserien A und B zur Überprüfung der Langzeitstabilität. Alle 5 min wurde die MCQ eingeschaltet und ein Massenspektrum aufgenommen, ohne die Intensität nachzuoptimieren. Links: das erste Massenspektrum der jeweiligen Serie. Rechts: das letzte Massenspektrum der jeweiligen Serie. Mitte: Gesamtintensität aller Einzelspektren als Funktion der Zeit.	36
13	A: Ohne den IT gemessene Flugzeitmassenspektren von reinem Ru_{14}^- (Diagramm a) oben) und $Ru_{14}D_x^-$ (Diagramme b) bis f)) zeigen abhängig von der jeweiligen Quelltemperatur ein adsorbatinduziertes Phasengleichgewicht zweier Strukturisomere [51]. B: Für den direkten Vergleich zu den Diagrammen im Bildteil A aufgenommene Massenspektren unter Einsatz des IT bei ansonsten gleichen Bedingungen. C: Dieselbe Messreihe wie in Bildteil B unter Hinzunahme weiterer Massenspektren mit kleineren Temperaturänderungen. Die rot gestrichelte Linie markiert den Peak eines Strukturisomers, um die Verschiebung des Phasengleichgewichts besser zu verfolgen.	38
14	Simulation der Trajektorie eines einfach negativ geladenen Ions, das im IT aufgrund eines zu hohen effektiven Fallenpotentials V_{Falle} in einer Potentialmulde eingefangen wird.	41
15	Darstellung der optimierten Version des IT als 3D CAD-Modell (A) und als Schnittansicht (B).	42

16	Die Konturdiagramme stellen die Ionentransmission in Abhängigkeit von der Eingangsspannung U_{In} und der Ausgangsspannung U_{Out} dar. In der oberen Reihe beträgt die kinetische Energie der Ionen 20 eV, in der mittleren Reihe 25 eV und in der unteren Reihe 35 eV. Für die linke Seite wurde die RF-Spannung auf 80 V festgesetzt und für die rechte Seite auf 50 V. Alle anderen Parameter blieben konstant. Man beachte den verschobenen Spannungsbereich von U_{In} im Vergleich zu den Diagrammen des Test-IT in Abb. 8.	44
17	A: Schematische Darstellung einer zweistufigen Beschleunigungsregion im TOF-Massenspektrometer nach Wiley und McLaren. Zu sehen sind drei Ionen gleicher Masse, die von unterschiedlichen Positionen relativ zur Flugrohr-Achse starten. Diese Geometrie erlaubt es, den Ortsfokus auf den Detektor zu legen. B: Schematische Darstellung eines Reflektron-TOF-Massenspektrometers zur Kompensation unterschiedlicher Startenergien.	47
18	A: Skizze des bisher betriebenen linearen TOF-Massenspektrometers. B: CAD-Modell des umgebauten linearen Instruments. Die Erweiterung um eine Reflektorstufe erforderte mehrere Anpassungen am Flugrohr, wie die Integration eines Verschiebungsflansches zur Positionierung des Detektors am Sockel des Flugrohres oder Flanschabgänge für eine Pumpe und ein Druckmessgerät. C: Fotografie des finalen ReTOF-Massenspektrometers. . .	49
19	CAD-Modell der Abzugsregion. Die Clusterionen treten aus der x-Richtung ein (blauer Pfeil) und werden in TOF-Richtung z abgezogen. E1: Deflektor-Elektrode; E2: Elektrode 2; E3: Elektrode 3.	50
20	Fotografie des zweistufigen Reflektors. Es handelt sich um ein adaptiertes, kommerzielles Instrument von Jordan TOF Products.	51
21	Simulationsaufbau des ReTOF-Massenspektrometers in seiner finalen Konfiguration. Die einzelnen Bauelemente wurden in separaten Geometrie-Dateien definiert und anschließend in einer gemeinsamen Werkbank-Datei zueinander ausgerichtet. E1, E2 und E3 kennzeichnen die Extraktionselektroden. Die schwarze Linie zeigt exemplarisch die berechneten Trajektorien von 100 Ionen.	54

22	Simulierte Flugzeitspektren im ReTOF-Instrument für verschiedene kreisförmige Ausdehnungen des Ionenstrahls. In Anlehnung an eine experimentelle Transmissionsoptimierung vor jeder Aufnahme eines Massenspektrums wurden die Spannungsparameter so gewählt, dass die Transmission in allen Fällen 100 % beträgt. Das entspricht dem Grenzfall einer Fokussierung auf maximale Transmission, ohne Berücksichtigung der Auflösung.	57
23	A: Schematische Darstellung von 3 einzelnen Ionen an den Extrema eines gaußförmigen Strahlprofils als Voreinstellung in Simulationen zur Minimierung von Flugzeitunterschieden. B: Beispielhafte Auftragung der Flugzeitdifferenz zwischen Ion 1 und Ion 2 (orange) und zwischen Ion 2 und Ion 3 (grün) in Abhängigkeit von der Eingangsspannung am Reflektor zur Eingrenzung optimaler Spannungen. Die Ausgangsspannung am Reflektor betrug -5500 V.	58
24	Simuliertes Flugzeitspektrum von 10000 Anionen mit einer Masse von 2000 u. zur Analyse des Einflusses der Ortsverteilung in der Abzugsregion. Eine Energieverteilung in Ionenstrahlrichtung x wurde hierbei nicht berücksichtigt. Die Simulationsparameter können Tabelle 2 entnommen werden.	59
25	Simulationsergebnisse aus Flugzeitanalysen von C_{60}^+ zur Abhängigkeit der Auflösung von der Halbwertsbreite der kinetischen Energieverteilung. . . .	60
26	A: ReTOF-Massenspektrum einer Testmessung mit C_{60}/C_{70} Fullerenen aus der EI-Quelle des C_{60} -Ofens. B: Die Vergrößerung des rot markierten Ausschnitts aus Bild A zeigt das Isotopenmuster des Buckminsterfullerens. Die berechnete Auflösung unter FWHM-Definition (Gleichung 37) liegt bei 1300.	61
27	Verschiedene Designmodelle des Ringfallen-Reaktors mit vorgeschaltetem IT in einer Schnittansicht der y/z-Ebene aus der Simulationsumgebung von SIMION. Auf der rechten Seite stehen die wichtigsten Maßangaben: Plattenanzahl, Abstand zwischen den Elektroden, Innendurchmesser (ID) des linearen Reaktor-Abschnitts, Stärke der Elektrodenplatten. In der Planungsphase wurden unterschiedliche Öffnungswinkel der Trichtersegmente erwogen (A , B), verschiedene Abstände mit unterschiedlicher Anzahl an Platten (C , D) und ein IT mit Stundenglasgeometrie E . Beispielhaft sind Screenshots von simulierten Iontrajektorien eingezeichnet (schwarze Linien).	65

28	Weitere Designmodelle des Ringfallen-Reaktors in der fortschreitenden Planung mit vorgeschaltetem IT in einer Schnittansicht der y/z-Ebene aus der Simulationsumgebung von SIMION. Auf der rechten Seite stehen die wichtigsten Maßangaben: Plattenanzahl, Abstand zwischen den Elektroden, Innendurchmesser (ID) des linearen Reaktor-Abschnitts, Stärke der Elektrodenplatten. A: verglichen mit Vorgängerversionen weist diese Geometrie deutlich stärkere Elektroden mit einem einheitlichen Abstand von 4 mm auf. B: weitere Optimierung durch eine abschnittsspezifische Anpassung der Elektrodenabstände. Beispielhaft sind Screenshots von simulierten Ionentrajektorien eingezeichnet (rote Linien).	68
29	CAD-Schnittansicht der Reaktor-Einheit in einer eigenen Vakuumkammer unmittelbar im Anschluss an die Clusterquelle. Die roten Klammern markieren die drei Segmente, aus denen sich die Reaktor-Einheit zusammensetzt: der Eingangstrichter (IT1), der Ringfallen-Reaktor (RTR) und der Ausgangstrichter (IT2).	69
30	A: CAD-Schnittansicht des IT1, montiert an der Frontseite der Reaktor-Einheit. B: Fotografie des einsatzbereiten IT1 mit den elektrischen Anschlüssen jeder einzelnen Ringelektrode über Rundsteckhülsen.	70
31	A: Fotografie der Spannungsversorgung für den IT1 und den RTR mit zwei RF-Quellen (1 MHz, max. 1000 V _{pp}) und neun DC-Spannungsausgängen (±500 V). B: Fotografie der beiden Leiterplatten für den RTR (links) und den IT1 (rechts), auf denen sich die elektrischen Komponenten zur Erzeugung des DC-Gradienten und des RF-Potentials befinden.	71
32	Links ist das CAD-Modell des RTR unter Ausblendung des doppelwandigen LN ₂ -Rohrs zu sehen. Auf der rechten Seite ist eine Schnittansicht des vollständigen RTR dargestellt. An die Vorderseite kann der IT1 montiert werden.	72
33	Schematische Skizze zum Potentialverlauf über den gesamten RTR. A: Im Trichter-Modus ergibt sich ein lineares Spannungsgefälle über alle Elektrodenplatten. Die letzte Platte 37 kann einzeln mit einer beliebigen Spannung belegt werden. B: Im Fallen-Modus werden die Platten 2 und 22 zur kurzzeitigen Speicherung auf ein separates Fallenpotential gelegt.	73

34	A: CAD-Schnittansicht des IT2, bestehend aus 20 Ringelektroden mit graduell abnehmendem Innendurchmesser und abschließender Halteplatte zur isolierten Befestigung am rückseitigen Kammerflansch. B: Fotografie des IT2 aus gleicher Perspektive wie in A. Kondensatoren und Widerstände sind über Rundsteckhülsen mit den Elektroden verbunden. C: Fotografie der Vorderseite des IT2 in Richtung der Ionenflugachse.	74
35	CAD-Modell der speziell entworfene Reaktorkammer aus zwei Perspektiven. Die einzelnen Durchführungen und Hardware-Komponenten sind beschriftet.	75
36	Aufbau der gesamten Simulationsumgebung der Reaktor-Einheit in einer 3D Schnittansicht. Die schwarzen Linien stellen Ionentrajektorien aus einer exemplarischen Simulation von 2000 Anionen der Masse 2000 u mit einer kinetischen Energie von 20 eV dar, bei einem Reaktordruck von 10 Pa.	77
37	A: Ein für viele Simulationen genutzter Potentialverlauf zwischen der MCQ und dem Ausgang der Reaktor-Einheit. Die einzelnen Betriebsparameter sind in Tabelle 5 angegeben. B: Dreidimensionale Darstellung des Verlauf der potentiellen Energie über die gesamte Reaktor-Einheit für die exemplarische Simulation aus Bild A.	78
38	Simulationen zur Transmission von einfach negativ geladenen Ionen unterschiedlicher Masse mit einer Startenergie von 20 eV in Abhängigkeit vom Druck in der Reaktor-Einheit. Es wurden jeweils 2000 Trajektorien unter den in Tabelle 5 angegebenen Spannungsparametern berechnet.	79
39	Simulationen der Transmission von einfach negativ geladenen Ionen mit einer Masse von 2000 und einer Startenergie von 20 eV in Abhängigkeit von der RF-Amplitude am IT1 (schwarzer Graph) und der RF-Amplitude am IT2 (roter Graph). Es wurden jeweils 2000 Trajektorien unter den in Tabelle 5 angegebenen Spannungsparametern berechnet, wobei die Variation der RF-Amplitude am IT1 bei festem $U_{RF}(IT2) = 120$ V erfolgte.	81
40	ReTOF-Massenspektrum von Tantalclusteranionen nach dem Transfer durch die Reaktor-Einheit bei Raumtemperatur, ohne zusätzliches Stoßgas. Der vergrößerte Bereich im roten Fenster zeigt Ta_{12}^- bis Ta_{16}^- . Durch ein Kreuz markierte Zusatzsignale entstammen Anlagerungen von Restgasmolekülen aus der Luft (O, N ₂ , CO). Die Betriebsparameter sind in Tabelle 6 aufgelistet.	82

41	ReTOF-Massenspektren von Tantalclusteranionen nach dem Transfer durch die Reaktor-Einheit mit zusätzlichem Stoßgas (9 Pa Helium). Für beide Spektren wurde der RTR mit LN ₂ auf 253 K (oben) bzw. 173 K (unten) gekühlt: Die Betriebsparameter sind in Tabelle 6 aufgelistet.	83
42	ReTOF-Massenspektren von Tantalclusteranionen nach der Reaktion mit Sauerstoff im RTR bei Raumtemperatur, ohne zusätzliches Stoßgas. a) Referenzspektrum ohne Sauerstoff, b)–d) Massenspektren nach Zugabe verschiedener Volumenanteile an O ₂	84
43	Optimierter Potentialverlauf zwischen der MCQ und dem Ausgang der Reaktor-Einheit.	86
44	Schematische Darstellung eines linearen Quadrupolmassenfilters, bestehend aus vier zylindrischen Stabelektroden mit Abstand r_0 zum Mittelpunkt und Angabe der Beschaltung.	88
45	A: Stabilitätsdiagramm des linearen Quadrupolmassenfilters mit den vier Stabilitätsbereichen in x- und y-Richtung. B: Detaillierte Ansicht der oberen Hälfte der Stabilitätsregion I mit eingezeichneter Arbeitsgerade. Entnommen aus Referenz [65].	89
46	Technische Zeichnung der Paulfalle. Entnommen aus Referenz [18].	90
47	A: Stabilitätsdiagramm der Paulfalle mit den verschiedenen Stabilitätsregionen in r- und z-Richtung. Bereiche gleichzeitiger Überlappung sind mit A und B gekennzeichnet; B: Ausschnitt des Stabilitätsdiagramms mit dem Fokus auf der Stabilitätsregion A. Eingezeichnet sind auch die β_r - und β_z -Isolinien, sowie die Stabilitätsgrenze bei $q_z = 0,908$. Entnommen aus Referenz[66].	93
48	Schematische Darstellung der Elektronenkanone HP4-SP mit den verschiedenen Einheiten zur Elektronenerzeugung, Strahlformung und Strahlenkung.	95
49	Fotos des Filamentsockels der Elektronenkanone in einer Halte- und Justagevorrichtung mit elektrischem Anschluss. A: Das Filament an sich sitzt mit sehr geringem Abstand genau unterhalb der Öffnung des Wehnelt-Zylinders und ist in dieser Ansicht nicht zu sehen. B: Nach Abnahme des Wehnelt-Zylinders wird das Filament sichtbar, sowie die Keramik- und Edelstahl-scheiben zur präzisen Justierung des Abstands zwischen Filamentspitze und Wehneltöffnung. C: Nahaufnahme des Wolframfilaments.	96
50	Schematische Darstellung der Elektronenkanone REG40 mit den verschiedenen Einheiten zur Elektronenerzeugung, Strahlformung und Strahlenkung.	97

51	A: Ausschnitte von ReTOF-Massenspektren für reine Platinclusteranionen (oben) und für Platincluster-Oxide nach dem Einleiten von Sauerstoff im hinteren Teil des Aggregationsrohres der MCQ mit unterschiedlichen Volumenanteilen. B: Darstellung von Massenspektren aus derselben Messreihe mit einer feineren Abstufung der Volumenanteile an Sauerstoff im Bereich von Pt_{16}^- . Die Quelltemperatur betrug 100 ± 10 K und der Gesamtdruck im Aggregationsrohr 53 Pa.	102
52	A: ReTOF-Massenspektren von Platincluster-Oxiden nach dem Einleiten von 0,014 Vol.-% Sauerstoff in verschiedene Bereiche der MCQ bei einer Temperatur von 297 K und einem Druck im Aggregationsrohr von 92 Pa. a) Sauerstoffzufuhr im hinteren Teil des Aggregationsrohres. b) Sauerstoffzufuhr in den Magnetronsputterkopf. B: Skizze zur Veranschaulichung der Sauerstoffzufuhr in die verschiedenen Bereiche der MCQ.	104
53	Ausschnitt zweier ReTOF-Massenspektren von Platincluster-Oxiden nach dem Einleiten von jeweils 0,024 Vol.-% Sauerstoff in den hinteren Teil des Aggregationsrohres der MCQ bei unterschiedlichen Temperaturen. a) 300 K; b) 100 K.	105
54	ReTOF-Massenspektren von Platinclusteranionen mit unterschiedlichen Volumenanteilen an Sauerstoff im RTR. a) reine Pt_n^- -Cluster als Referenzspektrum; b) Verteilung der Sauerstoffbelegung nach Zufuhr der experimentell minimal möglichen Menge an Sauerstoff (0,20 Vol.-%, 32 Pa); c) Verteilung der Sauerstoffbelegung nach Zufuhr der fünffachen Menge an Sauerstoff (0,91 Vol.-%, 36 Pa). Die Temperatur des Reaktors betrug bei allen Messungen 293 K.	107
55	a) ReTOF-Massenspektrum von reinen Pt_n^- -Clustern als Referenz. b)-d) ReTOF-Massenspektren nach der Reaktion mit Sauerstoff im RTR bei steigenden Temperaturen. Der Druck im Reaktor wurde durch Anpassung der Volumenströme von Sauerstoff und Helium konstant bei 33 Pa gehalten.	108
56	ReTOF-Massenspektren von Platinclusteranionen nach der Reaktion mit Sauerstoff im RTR bei sinkenden Temperaturen durch die Kühlung mit Flüssigstickstoff. Der Druck im Reaktor durch die Zufuhr von Sauerstoff und Helium wurde auf 0,33 mbar eingestellt.	110

57	Vergleich der ReTOF-Massenspektren von Platinclusteranionen nach der Reaktion mit Sauerstoff in der Quelle (oben) und im RTR (unten), jeweils bei Raumtemperatur und einem Gesamtdruck von 35 Pa bzw. 32 Pa.	113
58	Schematische Veranschaulichung der molekularen Chemisorption und der dissoziativen Chemisorption.	114
59	Schematische Darstellung des Energieschemas für die Adsorption von Sauerstoff (links) und Deuterium (rechts) auf Platinclustern. E^* : Energiebarriere für die Adsorption, E_{ads} : Adsorptionsenergie.	117
60	ReTOF-Massenspektren von Platinclusteranionen nach der Reaktion mit Sauerstoff im RTR, dargestellt als Gesamtübersicht der Heiz- und Kühlmessreihen über einen Temperaturbereich von 483 K (oben) bis 173 K (unten). Die rote und grüne gestrichelte Linie markiert zur besseren Orientierung jeweils die Position einer bestimmten Platinoxid-Zusammensetzung. Der Reaktordruck wurde auf 33 Pa gehalten.	119
61	Die Heatmaps zeigen den relativen Anteil der Sauerstoffbelegung auf Platinclusteranionen Pt_n^- im Größenbereich $n = 7-24$ bei einer Reaktor-Temperatur von 433 K, 1 Vol.-% O_2 , 33 Pa (A) bzw. 293 K, 0,91 Vol.-% O_2 , 33 Pa (B) in Abhängigkeit von der Clustergröße. Die blauen Pfeile weisen auf Übergänge zwischen bevorzugten Sauerstoffbeladungen hin.	121
62	ReTOF-Massenspektren von Platinclusteranionen mit unterschiedlichen Volumenanteilen an Sauerstoff im RTR. Der Fokus liegt speziell auf dem Oxidationsprodukt des Pt_8^- -Clusters. a) reine Pt_n^- -Cluster als Referenzspektrum; b) Verteilung der Sauerstoffbelegung nach Zufuhr von 0,20 Vol.-% Sauerstoff (32 Pa); c) Verteilung der Sauerstoffbelegung nach Zufuhr von 0,91 Vol.-% Sauerstoff (36 Pa). Die Temperatur des Reaktors betrug bei allen Messungen 293 K.	123
63	Schematische Darstellung zur Erklärung der bevorzugten Sauerstoffbeladung während der mehrstufigen Oxidation eines Pt_n^- -Clusters. Die lokalen Maxima entsprechen den Übergangszuständen, während die Minima die (meta)stabilen Zwischenprodukte darstellen.	124

- 64 **A:** Einzelbeugungsbild des Ag_{55}^- -Clusters (open-Bild); **B:** Hintergrundbild der Referenzmessung ohne Cluster in der Falle (close-Bild); **C:** Gesamtdifferenzbild für ein Beugungsexperiment am Ag_{55}^- -Cluster (insgesamt 467 Messzyklen) durch die Subtraktion der Summe aller close-Bilder von der Summe aller open-Bilder. Rot: hohe Intensität, blau: niedrige Intensität. . . . 130
- 65 **A, B:** Foto des Dreistabsystems mit der Positionierung des Phosphorschirms und der Haltevorrichtung für den Beugungsstandard auf der Elektronenstrahlachse aus zwei Perspektiven. **C:** CAD-Schnittansicht der Halterung für den Beugungsstandard; der rote Pfeil zeigt die Position des eingefassten TEM-Netzes an. 131
- 66 Schematische Zeichnung zur Veranschaulichung der Bragg'schen Beugungsbedingung. Die Atome eines Kristalls sind durch schwarze Punkte symbolisiert und sitzen auf zwei Gitterebenen mit Abstand d . Unter dem Winkel ϑ eintreffende Elektronenstrahlen (rote Pfeile) werden von den Gesamtpotentialen eines Atoms spiegelnd reflektiert. 132
- 67 Geometrischer Zusammenhang von r , L_s und θ . In Anlehnung an Ref. [19]. . 133
- 68 **A:** Das Beugungsspektrum des Al TEM-Netzes stellt die Streuintensität in Abhängigkeit vom Radius r der Beugungsringe dar, zusammen mit einer Polynomannäherung 4. Ordnung. **B:** Die aus A folgende reduzierte Streuintensität. **C:** Auftragung des Radius der Beugungsringe gegen den Abstand der Gitterebenen d_{hkl} zur Bestimmung der Elektronenenergie nach Gleichung 60. Den Datenpunkten sind die Miller-Indizes der Netzebenenschar zugeordnet. 133
- 69 **A:** Foto der umgebauten Paulfalle. Der Durchmesser der Öffnungen in den Endkappelektroden wurde wie im Bild **B** schematisch dargestellt von 1,5 mm auf 3 mm vergrößert. 135
- 70 Die Verkleinerung des Abstands zwischen Paulfalle und Phosphorschirm ist notwendig, damit die Streustrahlung auch weiterhin trotz der veränderten Fallengeometrie hinreichend erfasst wird. 135
- 71 Die elastischen Streufaktoren für das Element Silber ($Z = 47$) bei verschiedenen Elektronenenergien zwischen 10 keV und 90 keV. 138
- 72 **A:** ReTOF-Massenspektrum von Silberclusteranionen. **B:** Vergrößerter Ausschnitt im Bereich des Ag_{55}^- -Clusters (rot markiert), der die Reinheit der Cluster im Vorfeld der Beugungsmessung bestätigt. 139

73	Vergleich der experimentellen (Kreise) und theoretischen (rote Linie) modifizierten molekularen Beugungsfunktionen $sM(s)$ für die Ikosaederstruktur des Ag_{55}^- -Clusters nach TIED-Messungen bei 40 keV (A , gemessen von D. Bumüller 2016) und 20 keV (B). Die blaue Linie stellt die gewichtete Abweichung $\Delta_w sM$ zwischen Theorie und Experiment dar. C : Zur Anpassung an die experimentellen Daten genutzte Ag_{55}^- -Ikosaederstruktur, dargestellt von oben und von der Seite.	139
74	Exemplarisches ReTOF-Massenspektrum von Platinclusteranionen Pt_n^- , aufgenommen unmittelbar vor einer Beugungsmessung. Die Vergrößerung des rot markierten Ausschnitts zeigt $\text{Pt}_{20}^- - \text{Pt}_{24}^-$ zusammen mit einem simulierten Spektrum (rote Linie).	143
75	Strukturisomere von Pt_{20}^- , aufgeführt nach steigender relativer Energie, zusammen mit ihren R_w -Werten. Dargestellt ist jeweils die Sicht von oben und die Seitenansicht.	144
76	Vergleich der experimentellen (Kreise) und theoretischen (rote Linie) modifizierten molekularen Beugungsfunktionen $sM(s)$ für die Isomere 2 – 4 des Pt_{20}^- -Clusters sowie für eine Mischung aus 3 und 4 (51% / 49%) und eine Mischung aus 3 und 2 (11% / 89%). Die blaue Linie stellt die gewichtete Abweichung $\Delta_w sM$ zwischen Theorie und Experiment dar.	144
77	Strukturisomere von Pt_{21}^- , aufgeführt nach steigender relativer Energie, zusammen mit ihren R_w -Werten. Dargestellt ist jeweils die Sicht von oben und die Seitenansicht.	146
78	Vergleich der experimentellen (Kreise) und theoretischen (rote Linie) modifizierten molekularen Beugungsfunktionen $sM(s)$ für die Isomere 1 – 4 des Pt_{21}^- -Clusters. Die blaue Linie stellt die gewichtete Abweichung $\Delta_w sM$ zwischen Theorie und Experiment dar.	146
79	Strukturisomere von Pt_{22}^- , aufgeführt nach steigender relativer Energie, zusammen mit ihren R_w -Werten. Dargestellt ist jeweils die Sicht von oben und die Seitenansicht.	147
80	Vergleich der experimentellen (Kreise) und theoretischen (rote Linie) modifizierten molekularen Beugungsfunktionen $sM(s)$ für die Isomere 1 – 4 des Pt_{22}^- -Clusters. Die blaue Linie stellt die gewichtete Abweichung $\Delta_w sM$ zwischen Theorie und Experiment dar.	148

81	Strukturisomere von Pt_{23}^- , aufgeführt nach steigender relativer Energie, zusammen mit ihren R_w -Werten. Dargestellt ist jeweils die Sicht von oben und die Seitenansicht.	149
82	Vergleich der experimentellen (Kreise) und theoretischen (rote Linie) modifizierten molekularen Beugungsfunktionen $sM(s)$ für die Isomere 1–4 des Pt_{23}^- -Clusters sowie für eine Mischung aus 1 und 4 (57% /43%). Die blaue Linie zeigt die gewichtete Abweichung $\Delta_w sM$ zwischen Theorie und Experiment.	150
83	Strukturisomere von Pt_{24}^- , aufgeführt nach steigender relativer Energie, zusammen mit ihren R_w -Werten. Dargestellt ist jeweils die Sicht von oben und die Seitenansicht.	151
84	Vergleich der experimentellen (Kreise) und theoretischen (rote Linie) modifizierten molekularen Beugungsfunktionen $sM(s)$ für die Isomere 2 – 4 des Pt_{24}^- -Clusters sowie für eine Mischung aus 4 und 2 (45% /55%). Die blaue Linie stellt die gewichtete Abweichung $\Delta_w sM$ zwischen Theorie und Experiment dar.	152
85	Übersicht der zugeordneten Strukturen von Pt_{20}^- bis Pt_{24}^- mit der besten experimentellen Übereinstimmung.	154
86	Experimentelle modifizierte molekulare Beugungsfunktionen (sM^{exp}) der Pt_n^- -Cluster ($n = 20–24$), gemessen mit der TIED-Methode bei 20 keV. Die rote Markierung hebt qualitative Unterschiede für Pt_{21}^- im Vergleich zu den anderen Clustergrößen hervor.	156

Tabellenverzeichnis

1	Übersicht der spannungsführenden Elemente in der Simulationsumgebung des ReTOF-Massenspektrometers, einschließlich typischer Spannungsbereiche für eine 100 %-Transmission von Anionen (ohne Berücksichtigung der Auflösung). Die Ionen starteten mit einer kinetischen Energie von 20 eV in x-Richtung, ohne Bewegungsanteile in y- und z-Richtung.	56
2	Auflistung der für die ReTOF-Simulation aus Abbildung 24 verwendeten Spannungen an den Strahlführungselementen.	59
3	Auflistung der Spannungen an den Strahlführungselementen, die während der ersten ReTOF-Testmessungen mit C ₆₀ ⁺ -Fullerenen verwendet wurden. . .	62
4	Die neu hinzugekommenen Betriebsparameter der Reaktor-Einheit.	76
5	Dieser Parametersatz der Reaktor-Einheit im Trichter-Modus liegt allen hier gezeigten Simulationen zugrunde. Abweichungen davon sind an entsprechender Stelle vermerkt.	79
6	Die Betriebsparameter der Reaktor-Einheit im Trichter-Modus für die Messungen zu den Abbildungen 40 und 41.	82

Literatur

- [1] *CLUSTER | Bedeutung im Cambridge Englisch Wörterbuch*, **2025**, <https://dictionary.cambridge.org/de/worterbuch/englisch/cluster>.
- [2] L. Bergmann, C. Schaefer, L. Bergmann, *Vielteilchen-Systeme*, de Gruyter, Berlin, **1992**.
- [3] M. Kraft, *Masterarbeit*, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, **2019**.
- [4] A. K. Starace, C. M. Neal, B. Cao, M. F. Jarrold, A. Aguado, J. M. López, *The Journal of Chemical Physics* **2009**, *131*, 044307.
- [5] H. Haberland, T. Hippler, J. Donges, O. Kostko, M. Schmidt, B. Von Issendorff, *Physical review letters* **2005**, *94*, 035701.
- [6] I. M. Billas, A. Chatelain, W. A. de Heer, *Science* **1994**, *265*, 1682–1684.
- [7] A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.-D. Schneider, H. Häkkinen, R. N. Barnett, U. Landman, *The Journal of Physical Chemistry A* **1999**, *103*, 9573–9578.
- [8] U. Heiz, F. Vanolli, A. Sanchez, W.-D. Schneider, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 9668–9671.
- [9] U. Heiz, A. Sanchez, S. Abbet, W.-D. Schneider, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 3214–3217.
- [10] F. L. Deepak, *Metal Nanoparticles and Clusters: Advances in Synthesis, Properties and Applications*, **2018**.
- [11] C. S. Creaser, J. R. Griffiths, C. J. Bramwell, S. Noreen, C. A. Hill, C. L. P. Thomas, *The Analyst* **2004**, *129*, 984.
- [12] P. Weis, *International Journal of Mass Spectrometry* **2005**, *245*, 1–13.
- [13] F. Furche, R. Ahlrichs, P. Weis, C. Jacob, S. Gilb, T. Bierweiler, M. M. Kappes, *The Journal of Chemical Physics* **2002**, *117*, 6982–6990.
- [14] H. Häkkinen, M. Moseler, O. Kostko, N. Morgner, M. A. Hoffmann, B. v. Issendorff, *Physical Review Letters* **2004**, *93*, 093401.
- [15] P. Gruene, A. Fielicke, G. Meijer, *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *127*, 234307.
- [16] M. Maier-Borst, D. B. Cameron, M. Rokni, J. H. Parks, *Physical Review A* **1999**, *59*, R3162–R3165.

- [17] S. Krückeberg, D. Schooss, M. Maier-Borst, J. H. Parks, *Physical Review Letters* **2000**, 85, 4494–4497.
- [18] M. N. Blom, *Ph.D. thesis*, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, **2005**.
- [19] A. Lechtken, *Ph.D. thesis*, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, **2009**.
- [20] T. P. F. Rapps, *PhD thesis*, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, **2012**.
- [21] D. Bumüller, *PhD thesis*, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, **2019**.
- [22] K. Yamamoto, T. Imaoka, W.-J. Chun, O. Enoki, H. Katoh, M. Takenaga, A. Sonoi, *Nature chemistry* **2009**, 1, 397–402.
- [23] D. Trevor, R. Whetten, D. Cox, A. Kaldor, *Journal of the American Chemical Society* **1985**, 107, 518–519.
- [24] O. Deutschmann, J.-D. Grunwaldt, *Chemie Ingenieur Technik (CIT)* **2013**, 85, year.
- [25] A. Einstein, *Annalen der Physik* **1905**, 322, 132–148.
- [26] L. D. Broglie, *Philosophical Magazine Letters* **2006**, 86, 411–423.
- [27] C. Davisson, L. H. Germer, *Physical Review* **1927**, 30, 705–740.
- [28] P. Debye, L. Bewilogua, F. Ehrhardt, *Physik Z* **1929**, 30, 84.
- [29] H. Mark, R. Wierl, *Die Naturwissenschaften* **1930**, 18, 205–205.
- [30] R. Srinivasan, V. A. Lobastov, C.-Y. Ruan, A. H. Zewail, *Helvetica chimica acta* **2003**, 86, 1761–1799.
- [31] J. Yang, M. Guehr, X. Shen, R. Li, T. Vecchione, R. Coffee, J. Corbett, A. Fry, N. Hartmann, C. Hast *et al.*, *Physical review letters* **2016**, 117, 153002.
- [32] *Stereochemical applications of gas phase electron diffraction. A: The electron diffraction technique*, (Ed.: I. Hargittai), VCH, New York, NY, **1988**.
- [33] D. Manura, D. A. Dahl, *SIMION 8.1 User Manual*, Adaptas Solutions, LLC, Palmer, MA 01069, **2011**.
- [34] SIMION, *HS1 Collision Model*, https://simion.com/info/collision_model_hs1.html, letzter Zugriff: 2024-10-29.

-
- [35] H. Haberland, M. Karrais, M. Mall, Y. Thurner, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum Surfaces and Films* **1992**, 10, 3266–3271.
- [36] *Reactive sputter deposition*, (Eds.: D. Depla, S. Mahieu), Springer, Berlin Heidelberg, **2008**.
- [37] U. Littmark, S. Fedder, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **1982**, 194, 607–610.
- [38] S. Pratontep, S. J. Carroll, C. Xirouchaki, M. Streun, R. E. Palmer, *Review of Scientific Instruments* **2005**, 76, 045103.
- [39] P. Tosi, G. Fontana, S. Longano, D. Bassi, *International journal of mass spectrometry and ion processes* **1989**, 93, 95–105.
- [40] A. Günther, P. Nieto, D. Müller, A. Sheldrick, D. Gerlich, O. Dopfer, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2017**, 332, 8–15.
- [41] R. T. Kelly, A. V. Tolmachev, J. S. Page, K. Tang, R. D. Smith, *Mass Spectrometry Reviews* **2009**, n/a–n/a.
- [42] A. V. Tolmachev, T. Kim, H. R. Udseth, R. D. Smith, T. H. Bailey, J. H. Futrell, *International Journal of Mass Spectrometry* **2000**, 203, 31–47.
- [43] D. Gerlich in *Advances in Chemical Physics*, Vol. 82 (Eds.: C. Ng, M. Baer, I. Prigogine, S. A. Rice), Wiley, 1st ed., **1992**, pp. 1–176.
- [44] D. J. Douglas, A. J. Frank, D. Mao, *Mass spectrometry reviews* **2005**, 24, 1–29.
- [45] A. W. Colburn, A. Giannakopoulos, P. J. Derrick, *European Journal of Mass Spectrometry* **2004**, 10, 149–154.
- [46] A. W. Colburn, M. P. Barrow, M. Gill, A. E. Giannakopoulos, P. J. Derrick, *Physics Procedia* **2008**, 1, 51–60.
- [47] M. C. Gill, PhD thesis, University of Warwick, **2010**.
- [48] K. Giles, S. D. Pringle, K. R. Worthington, D. Little, J. L. Wildgoose, R. H. Bateman, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **2004**, 18, 2401–2414.
- [49] S. A. Schaffer, K. Tang, G. A. Anderson, D. C. Prior, H. R. Udseth, R. D. Smith, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **1997**, 11, 1813–1817.

- [50] D. Bumüller, A.-S. Hehn, E. Waladt, R. Ahlrichs, M. M. Kappes, D. Schooss, *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, 121, 10645–10652.
- [51] A.-S. Hehn, D. Bumüller, W. Klopper, M. M. Kappes, D. Schooss, *The Journal of Physical Chemistry C* **2020**, 124, 14306–14315.
- [52] A. V. Tolmachev, A. N. Vilkov, B. Bogdanov, L. PĀsa-Tolić, C. D. Masselon, R. D. Smith, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2004**, 15, 1616–1628.
- [53] V. L. Ryjkov, X. Zhao, H. A. Schuessler, *Physical Review A* **2005**, 71, 033414.
- [54] R. M. Moision, P. B. Armentrout, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2007**, 18, 1124–1134.
- [55] A. E. Cameron, D. F. Eggers, *Review of Scientific Instruments* **1948**, 19, 605–607.
- [56] R. J. Cotter, *Analytical chemistry* **1992**, 64, 1027A–1039A.
- [57] W. C. Wiley, I. H. McLaren, *Review of Scientific Instruments* **1955**, 26, 1150–1157.
- [58] B. Mamyrin, V. Karataev, D. Shmikk, V. Zagulin, *Zh. Eksp. Teor. Fiz* **1973**, 64, 82–89.
- [59] B. Mamyrin, *International Journal of Mass Spectrometry* **2001**, 206, 251–266.
- [60] Y. Ibrahim, M. E. Belov, A. V. Tolmachev, D. C. Prior, R. D. Smith, *Analytical Chemistry* **2007**, 79, 7845–7852.
- [61] D. J. Goebbert, G. Meijer, K. R. Asmis, T. Iguchi, K. Watanabe, *AIP Conference Proceedings*, Nagoya (Japan), **2009**, pp. 22–29.
- [62] D. Neuwirth, PhD thesis, Technische Universität München, **2015**.
- [63] R. R. Julian, S. R. Mabbett, M. F. Jarrold, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2005**, 16, 1708–1712.
- [64] K. Tang, A. A. Shvartsburg, H.-N. Lee, D. C. Prior, M. A. Buschbach, F. Li, A. V. Tolmachev, G. A. Anderson, R. D. Smith, *Analytical chemistry* **2005**, 77, 3330–3339.
- [65] J. H. Gross, *Massenspektrometrie: ein Lehrbuch*, Springer Spektrum, Berlin Heidelberg, **2013**.
- [66] R. E. March, *Quadrupole ion trap mass spectrometry*, J. Wiley, Hoboken, N.J, 2nd ed., **2005**.

-
- [67] *RHEED Guns from Dr. GASSLER ELECTRON DEVICES GmbH*, <https://www.electron-devices.de/rheed.html>.
- [68] R. Burch, J. Breen, F. Meunier, *Applied Catalysis B: Environmental* **2002**, 39, 283–303.
- [69] W. Fu, X.-H. Li, H.-L. Bao, K.-X. Wang, X. Wei, Y.-Y. Cai, J.-S. Chen, *Scientific reports* **2013**, 3, 2349.
- [70] X. Tian, X. Zhao, Y.-Q. Su, L. Wang, H. Wang, D. Dang, B. Chi, H. Liu, E. J. Hensen, X. W. Lou *et al.*, *Science* **2019**, 366, 850–856.
- [71] R. Gao, J. Wang, Z.-F. Huang, R. Zhang, W. Wang, L. Pan, J. Zhang, W. Zhu, X. Zhang, C. Shi *et al.*, *Nature Energy* **2021**, 6, 614–623.
- [72] H. Arai, T. Seiyama, H. Tominaga, M. Harakawa in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 6, Elsevier, **1980**, pp. 167–178.
- [73] N. Musselwhite, K. Na, S. Alayoglu, G. A. Somorjai, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, 136, 16661–16665.
- [74] B. C. Enger, X. Auvray, R. Lødeng, M. Menon, D. Waller, M. Rønning *et al.*, *Applied Catalysis A: General* **2018**, 564, 142–146.
- [75] H. Wei, X. Liu, A. Wang, L. Zhang, B. Qiao, X. Yang, Y. Huang, S. Miao, J. Liu, T. Zhang, *Nature communications* **2014**, 5, 5634.
- [76] F. R. Lucci, J. Liu, M. D. Marcinkowski, M. Yang, L. F. Allard, M. Flytzani-Stephanopoulos, E. C. H. Sykes, *Nature communications* **2015**, 6, 8550.
- [77] A. S. Crampton, M. D. Rötzer, C. J. Ridge, F. F. Schweinberger, U. Heiz, B. Yoon, U. Landman, *Nature Communications* **2016**, 7, 10389.
- [78] M. D. Rotzer, M. Krause, A. S. Crampton, U. Heiz, B. Yoon, U. Landman, *ACS Catalysis* **2019**, 10, 1799–1809.
- [79] S. Vajda, M. J. Pellin, J. P. Greeley, C. L. Marshall, L. A. Curtiss, G. A. Ballentine, J. W. Elam, S. Catillon-Mucherie, P. C. Redfern, F. Mehmood, P. Zapol, *Nature Materials* **2009**, 8, 213–216.
- [80] M. Nesselberger, M. Roefzaad, R. Fayçal Hamou, P. Ulrich Biedermann, F. F. Schweinberger, S. Kunz, K. Schloegl, G. K. H. Wiberg, S. Ashton, U. Heiz, K. J. J. Mayrhofer, M. Arenz, *Nature Materials* **2013**, 12, 919–924.

- [81] T. Imaoka, H. Kitazawa, W.-J. Chun, K. Yamamoto, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, 54, 9810–9815.
- [82] A. von Weber, S. L. Anderson, *Accounts of Chemical Research* **2016**, 49, 2632–2639.
- [83] E. T. Baxter, M.-A. Ha, A. C. Cass, A. N. Alexandrova, S. L. Anderson, *Acs Catalysis* **2017**, 7, 3322–3335.
- [84] D. J. Trevor, D. M. Cox, A. Kaldor, *Journal of the American Chemical Society* **1990**, 112, 3742–3749.
- [85] U. Achatz, C. Berg, S. Joos, B. S. Fox, M. K. Beyer, G. Niedner-Schatteburg, V. E. Bondybey, *Chemical Physics Letters* **2000**, 320, 53–58.
- [86] X. Ren, P. A. Hintz, K. M. Ervin, *The Journal of Chemical Physics* **1993**, 99, 3575–3587.
- [87] P. A. Hintz, K. M. Ervin, *The Journal of Chemical Physics* **1994**, 100, 5715–5725.
- [88] P. A. Hintz, K. M. Ervin, *The Journal of Chemical Physics* **1995**, 103, 7897–7906.
- [89] K.-H. Allers, H. Pfnür, P. Feulner, D. Menzel, *The Journal of chemical physics* **1994**, 100, 3985–3998.
- [90] Y. Ohno, T. Matsushima, *Surface science* **1991**, 241, 47–53.
- [91] G. Ertl, P. Norton, J. Rüstig, *Physical Review Letters* **1982**, 49, 177.
- [92] S. Titmuss, A. Wander, D. King, *Chemical reviews* **1996**, 96, 1291–1306.
- [93] C. Kerpál, D. J. Harding, A. C. Hermes, G. Meijer, S. R. Mackenzie, A. Fielicke, *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, 117, 1233–1239.
- [94] C. Lee, D. Graves, M. Lieberman, D. Hess, *Journal of the Electrochemical Society* **1994**, 141, 1546.
- [95] W.-J. XIE, L.-H. LI, B.-X. ZHOU, W.-M. CAI, *Acta Physico-Chimica Sinica* **2008**, 24, 827–832.
- [96] M. Andersson, A. Rosén, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2010**, 22, 334223.
- [97] E. Kapiloff, K. M. Ervin, *The Journal of Physical Chemistry A* **1997**, 101, 8460–8469.
- [98] M. B. Torres, E. M. Fernandez, L. C. Balbas, *The Journal of Physical Chemistry A* **2008**, 112, 6678–6689.

-
- [99] J. F. Eckhard, D. Neuwirth, M. Tschurl, U. Heiz, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, *19*, 10863–10869.
- [100] N. B. Singh, U. Sarkar, *Journal of molecular modeling* **2014**, *20*, 1–11.
- [101] Z. Luo, A. Castleman Jr, S. N. Khanna, *Chemical reviews* **2016**, *116*, 14456–14492.
- [102] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure. 3: Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules*, van Nostrand Reinhold Comp, New York, **1966**.
- [103] T. Engel, *The Journal of Chemical Physics* **1978**, *69*, 373–385.
- [104] P. Nolan, B. Lutz, P. Tanaka, J. Davis, C. Mullins, *Physical review letters* **1998**, *81*, 3179.
- [105] C. Puglia, A. Nilsson, B. Hernnäs, O. Karis, P. Bennich, N. Mårtensson, *Surface science* **1995**, *342*, 119–133.
- [106] S. Gojare, D. Bumüller, S. Kohaut, M. Kraft, U. Heiz, M. M. Kappes, K. Fink, D. Schooss, *ChemPhysChem* **2024**, e202400649.
- [107] Q. Shi, R. Sun, *Computational and Theoretical Chemistry* **2017**, *1106*, 43–49.
- [108] L. G. Verga, J. Aarons, M. Sarwar, D. Thompsett, A. E. Russell, C.-K. Skylaris, *Faraday discussions* **2018**, *208*, 497–522.
- [109] R. Leuchtner, A. Harms, A. Castleman Jr, *The Journal of chemical physics* **1989**, *91*, 2753–2754.
- [110] D. Bumüller, A. G. Yohannes, S. Kohaut, I. Kondov, M. M. Kappes, K. Fink, D. Schooss, *The Journal of Physical Chemistry A* **2022**, *126*, 3502–3510.
- [111] L. Xiao, L. Wang, *The Journal of Physical Chemistry A* **2004**, *108*, 8605–8614.
- [112] A. Nie, J. Wu, C. Zhou, S. Yao, C. Luo, R. C. Forrey, H. Cheng, *International Journal of Quantum Chemistry* **2007**, *107*, 219–224.
- [113] K. Bhattacharyya, C. Majumder, *Chemical Physics Letters* **2007**, *446*, 374–379.
- [114] G.-F. Wei, Z.-P. Liu, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2016**, *12*, 4698–4706.
- [115] R. Li, M. Odunlami, P. Carbonnière, *Computational and Theoretical Chemistry* **2017**, *1107*, 136–141.
- [116] V. Kumar, Y. Kawazoe, *Physical Review B* **2008**, *77*, 205418.

- [117] V. Fung, D.-e. Jiang, *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, 121, 10796–10802.
- [118] H. Zhai, A. N. Alexandrova, *Fluxionality of catalytic clusters: when it matters and how to address it*, **2017**.
- [119] D. J. Harding, C. Kerpel, D. M. Rayner, A. Fielicke, *The Journal of Chemical Physics* **2012**, 136, 211103.
- [120] T. R. Henninen, M. Bon, F. Wang, D. Passerone, R. Erni, *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, 59, 839–845.
- [121] D. Schooss, M. N. Blom, J. H. Parks, B. v. Issendorff, H. Haberland, M. M. Kappes, *Nano Letters* **2005**, 5, 1972–1977.
- [122] M. Kordel, *Ph.D. thesis*, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, **2007**.
- [123] A. J. C. Wilson, E. Prince, *International tables for crystallography, Volume C: Mathematical, physical and chemical tables*, Kluwer, Dordrecht, 2nd ed., **1999**.
- [124] B. Hartke, *Journal of Computational Chemistry* **1999**, 2, 1752–1759.
- [125] D. M. Deaven, K. M. Ho, *Physical Review Letters* **1995**, 75, 288–291.
- [126] C. Neiss, D. Schooss, *Chemical Physics Letters* **2012**, 532, 119–123.
- [127] A. Lechtken, C. Neiss, J. Stairs, D. Schooss, *The Journal of Chemical Physics* **2008**, 129, 154304.
- [128] A. Aguado, J. M. López, *The Journal of Chemical Physics* **2009**, 130, 064704.

Danksagungen

Am Ende dieser Arbeit möchte ich die Gelegenheit nutzen, mich bei den Menschen zu bedanken, die mich während meiner Promotionszeit unterstützt, motiviert und inspiriert haben. Ohne sie wäre dieser Weg kaum zu bewältigen gewesen.

Ein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Prof. Dr. Manfred M. Kappes, für die interessante Themenstellung, die zugestandenen Freiheiten, sowie die Möglichkeit, Vieles und Vielfältiges in seinem Arbeitskreis zu lernen.

Sehr herzlich bedanke ich mich bei PD Dr. Detlef Schooß für seine exzellente Betreuung und seine immer offenen Türen. Seine unerschöpfliche Geduld, seine kritischen Fragen und sein tiefes Fachwissen haben mir nicht nur bei wissenschaftlichen Herausforderungen geholfen, sondern mich auch gelehrt, Probleme aus neuen Perspektiven zu betrachten.

Ich bedanke mich bei Dr. Dennis Bumüller für die ausführliche Einweisung in die TIED-Apparatur, inklusive zahlreicher Hinweise, Tipps und Kniffe im Umgang mit Garfield.

Ein großes Dankeschön geht an Klaus Stree und Holger Halberstadt für den Aufbau der gesamten Elektronik zur neuen Reaktor-Einheit sowie die schnelle Hilfe bei elektronischen Defekten.

Mein Dank gilt auch Sven Helfrich, der helfenden Hand bei allen handwerklichen und technischen Belangen; stets effizient und zu einem Spaß aufgelegt.

Ohne die tatkräftige Hilfe von Michael Hesselschwerdt und seinen Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt wären die in dieser Arbeit beschriebenen Geräte niemals realisiert und zum Laufen gebracht worden.

Bei Eva Wachter bedanke ich mich für die unermüdliche Hilfe in allen organisatorischen Angelegenheiten.

Ich danke meinen Kolleginnen und Kollegen am Institut für Physikalische Chemie und am Institut für Nanotechnologie. Die Zusammenarbeit mit euch war nicht nur produktiv, sondern auch geprägt von einer angenehmen und inspirierenden Arbeitsatmosphäre.

Mein tiefster Dank gilt jedoch meiner Familie und meinen Freunden. Ihr habt mich in schwierigen Zeiten immer ermutigt und mir geholfen, den Kopf über Wasser zu halten. Mama und Papa, eure Unterstützung und euer Glaube haben mich stets aufgebaut. Meiner Schwester

Corinna danke ich für die unzähligen Telefonate, die mich immer wieder aufgemuntert haben. Mein Bruder Tobias, die treue Seele, hat mir vorgelebt, was Kontinuität bedeutet.

Schließlich möchte ich allen danken, die ich hier nicht explizit erwähnt habe, deren Unterstützung aber genauso wertvoll war. Diese Dissertation ist nicht nur das Ergebnis meiner Arbeit, sondern auch eures Beitrags – sei es durch philosophische Diskussionen, ermutigende Worte, Gebete oder gemeinsames Lachen in stressigen Momenten.

Vielen Dank an euch alle!

