

**Erzeugung und Charakterisierung
von großen Metallclustern
in unterschiedlichen Ladungszuständen
durch Laserablation**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

von der Fakultät für Chemie
der Universität Karlsruhe (TH)
angenommene Dissertation

von

Diplom-Chemiker

Carsten Stoermer

aus Villingen

Dekan: Prof. Dr. M. Ballauf
1. Gutachter: Prof. Dr. M. M. Kappes
2. Gutachter: Prof. Dr. D. Fenske

Tag der mündlichen Prüfung: 4.2.2000

Prof. Dr. M. M. Kappes danke ich für die interessante Themenstellung, seine stete Diskussionsbereitschaft und die gute Betreuung.

Herzlicher Dank gebührt meinem Kollegen Jochen Friedrich für die gute Zusammenarbeit, das Korrekturlesen und viele Diskussionen über die Wissenschaft hinaus.

Für die Bereitstellung des Laserlichts für die optische Spektroskopie an Clustern und Anregungen zur Interpretation der Spektren bedanke ich mich bei Stefan Gilb.

Den Mitarbeitern der Elektronikwerkstatt, Herrn Kretzschmar und Herrn Zerrath danke ich für ihr Engagement, die kompetente Beratung bei elektronischen Problemen, den Bau zahlreicher Geräte und die vertrauensvolle Zusammenarbeit.

Allen Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt des Instituts unter der Leitung von Herrn Baltz danke ich für hilfreiche Diskussionen und sorgfältige Arbeit bei Umsetzung zahlreicher Konstruktionen.

Herrn Pfundstein vom Institut für Elektronenmikroskopie sei für die Anfertigung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Goldproben gedankt. Ich bedanke mich bei Herrn Dr. J. Kaller für die Bereitstellung des ortsauflösenden Detektors und bei Herrn F. Schönhoff für seine Mitwirkung bei der fotografischen Abbildung des Ionenstrahlprofils.

Allen Kollegen und Mitarbeitern des Instituts danke ich für das angenehme Arbeitsklima: Anja Behrendt, Hans-Jürgen Eisler, Regina Fischer, Philip Gerhardt, Oliver Hampe, Stefan Heil, Matthias Hillenkamp, Susanne Haupt, Dr. M. Holz, Julian Kaller, Manghaiko Mayele, Rudi Michel, Steffen Nasterlack, Frau M. Peting, Jörg Pfister, Sabine Richard-Schneider, Detlef Schooß, Joachim Tillich, Patrick Weis und Ralf Wellmann.

Meinen Eltern danke ich für ihre stete Unterstützung und Ermunterung.

Inhaltsverzeichnis

1	<i>Einleitung</i>	1
2	<i>Grundlagen der Flugzeitmassenspektrometrie</i>	4
2.1	Funktionsweise eines Flugzeitmassenspektrometers	4
2.2	Flugzeitfehler	6
2.2.1	Ortsbedingte Fehler	6
2.2.2	Energiebedingte Flugzeitfehler.....	7
2.2.3	Apparativ bedingte Flugzeitfehler	8
2.3	Massenauflösung	8
2.4	Detektoren	9
2.4.1	Sekundärelektronenvervielfacher (SEV)	9
2.4.2	Ladungssensitive Detektoren.....	10
2.4.3	Energiesensitive Detektoren	10
3	<i>Aufbau der Apparatur</i>	12
3.1	Vakuumsystem	12
3.2	Ionenquelle	13
3.3	Erzeugung und Extraktion der Ionen	14
3.3.1	Statische Extraktion (LDI, LA, MALDI)	14
3.3.2	Gepulste Extraktion (Delayed Extraction; DE-LDI, DE-LA, DE-MALDI).....	15
3.3.3	Statische Extraktion mit Nachionisation (LD+I; LA+I):	17
3.4	Aufbauten zur Photodissoziationsspektroskopie	18
3.4.1	Dissoziationslaser	19
3.4.2	Action-Spektroskopie ungeladener Produkte	20
3.4.3	Depletion-Spektroskopie / Action-Spektroskopie geladener Produkte	22
3.5	Ionenoptik	24
3.6	Massenfilter	25
3.6.1	Funktionsweise (statisch)	27
3.6.2	Mechanische Konstruktion	28

3.6.3	Prinzipielle Grenzen der Massenselektion	29
3.6.4	Doppelmassenfilter	30
3.6.5	Fragmentanalyse mit Massenfilter	32
3.6.6	Strahlteiler für Ionenstrahlen	33
3.7	Detektoren.....	33
3.7.1	MCP-Detektor.....	33
3.7.2	Bildgebender MCP-Detektor mit Leuchtschirm	35
3.7.3	Ladungsdetektor.....	36
3.8	Datenerfassung und -verarbeitung	37
3.8.1	Datenerfassung	37
3.8.2	Datenverarbeitung.....	37
3.9	Zusammenfassung	38
4	<i>Metallcluster</i>	39
4.1	Laserablation	39
4.1.1	Prinzip.....	39
4.1.2	Laser-Metall-Wechselwirkung	39
4.1.3	Partikelemission.....	42
4.2	Ergebnisse	44
4.2.1	Kationische Cluster	45
4.2.2	Neutrale Cluster	46
4.2.3	Clusteranionen	50
4.2.4	Charakterisierung der Bedingungen der Laserablation.....	55
4.3	Diskussion	59
4.3.1	Zusammenfassung der Meßergebnisse	59
4.3.2	Große Cluster.....	59
4.3.3	Doppelt geladene Clusteranionen, Form der Spektren.....	61
5	<i>Photodissoziationsspektroskopie an Au₃⁻</i>.....	64
5.1	Methode.....	65
5.2	Reaktionen von Au₃⁻	66
5.3	Photodissoziationsspektrum von Au₃⁻.....	67
5.3.1	Photodissoziationssmassenspektrum.....	67

5.3.2	Bestimmung der Primärstrahlintensität	68
5.4	Ergebnisse	71
5.4.1	Photodepletion-Spektrum von Au_3^-	71
5.4.2	Action-Spektroskopie der Photofragmente von Au_3^-	73
5.4.3	Leistungsabhängigkeit	75
5.5	Diskussion	76
6	Zusammenfassung	81
7	Anhang	83
A	Flugzeitmassenspektrometrie (theoretische Betrachtungen).....	83
B	Betrachtungen zum Massenfilter	85
C	Verzögerte Extraktion	89
D	Signalauskopplung an MCP-Detektoren.....	91
D1	Kationennachweis, statischer Betrieb, Anode erdnah.....	92
D2	Kationennachweis, dynamischer Betrieb, Anode erdnah.....	92
D3	Anionennachweis, statischer Betrieb, Detektoreingang geerdet	93
D4	Ortsauflösender Detektor, Abgriff des Detektorsignals bei simultaner visueller Abbildung des Ionenstrahls auf dem Leuchtschirm.....	94
E	Analytische Flugzeitmassenspektrometrie	96
E1	Laserdesorptionsmassenspektrometrie an Fullerenen.....	96
E2	MALDI an Fullerenen	97
E3	MALDI an Biomolekülen.....	97
E4	Laserablation an anorganischen Verbindungen	98
8	Literaturverzeichnis.....	99

1 Einleitung

Seitdem die Atomtheorie allgemein akzeptiert ist, konzentriert sich die Erforschung der Materie auf zwei Richtungen: Die eine Richtung beschäftigt sich mit der Untersuchung einzelner Atome und Moleküle bis hin zur Kernphysik und zur Elementarteilchenphysik. Die andere Strömung befaßt sich mit der Untersuchung von großen Aggregaten, die aus so vielen Atomen oder Molekülen bestehen, daß die Zahl der Teilchen als unendlich betrachtet werden kann. Naturgemäß sind die Eigenschaften eines solchen Festkörpers dann unabhängig von seiner makroskopischen Ausdehnung.

Der Bereich zwischen diesen Extremfällen wurde lange Zeit vernachlässigt. Erst seit etwa 30 Jahren beschäftigen sich Physik und Chemie mit sogenannten Clustern, um durch Untersuchungen in Abhängigkeit von der Teilchengröße ein besseres Verständnis des Übergangsbereichs zu erlangen.

Ein besonderes Merkmal dieser Teilchen ist die im Vergleich zum Volumen sehr große Oberfläche. Dies prädestiniert Cluster für katalytische Anwendungen. So werden Silbercluster in der Ethylenoxidsynthese¹ großtechnisch als Katalysatoren eingesetzt. Auch in der Photographie² besitzen kleine Silbercluster große Bedeutung als Katalysatoren für die Reduktion der Silberhalogenide. Goldcluster und -kolloide bewirken in der Raman-Spektroskopie eine Signalverstärkung um mehrere Größenordnungen (oberflächenverstärkte Ramanstreuung (Surface Enhanced Raman Scattering, SERS)³. In jüngster Zeit werden auch katalytische Eigenschaften kleiner Goldcluster in Abhängigkeit von ihrer Größe studiert⁴.

Die am längsten bekannte Methode zur Darstellung kleiner Metallteilchen ist die Reduktion von Metallionen in Lösung. Die hierbei entstehenden Kolloide zeigen oft charakteristische Färbungen, die u.a. durch die Größe und Größenverteilung der Cluster bestimmt sind. Ein typisches Beispiel hierfür sind Goldkolloide, die u.a. zur Färbung von Gläsern eingesetzt werden. Diese Cluster und Kolloide entstehen oft mit einer breiten Größenverteilung, wodurch eine Untersuchung der größenabhängigen Eigenschaften praktisch unmöglich ist. In jüngster Zeit gelang es aber, sogar monodisperse ligandenstabilisierte Clusterkomplexe herzustellen, z.B. $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ ⁵ oder $[\text{Al}_{77}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_{20}]^{2-}$ ⁶. Diese präparativ in Lösung hergestellten Cluster werden durch ihre Ligandenhülle in ihren Eigenschaften beeinflusst.

Freie Cluster können durch Gasphasenaggregation wachsen oder durch Sputterprozesse aus dem Festkörperverband herausgelöst werden. An diesen Cluster kann man die Eigenschaften des Systems ohne Wechselwirkungen mit der Umgebung im Hochvakuum untersuchen.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Aggregation von Atomen oder Molekülen in der Gasphase⁷. Die Substanz wird hierzu z.B. thermisch (in einem Ofen) oder durch Laserbeschuß verdampft und dieser Dampf durch eine feine Düse expandiert. Oft setzt man dem Dampf noch ein Trägergas zu, wodurch der Dampf abgekühlt und die Clusterbildung ermöglicht wird. Mithilfe dieser Methoden wurden u.a. viele Metallclustersysteme (Na⁸, Hg⁹, ...) untersucht. Auch hier entstehen die Cluster im allgemeinen mit einer breiten Größenverteilung. Der Zusatz des Trägergases fördert die Entstehung kalter Cluster, weil die innere Anregung der Cluster durch Stöße auf das Trägergas übertragen werden kann.

Schließlich können Cluster auch durch Beschuß eines Festkörpers mit schnellen Ionen oder Laserlicht aus dem Festkörperverband herausgeschlagen werden¹⁰. Diese Sputterprozesse werden in der Technik vielfältig eingesetzt. Wichtige technische Verfahren, die auf diesem Prinzip beruhen, sind zum einen das Laserschneiden als Technik der Materialbearbeitung, zum anderen die Abscheidung des verdampften Materials auf Oberflächen (Pulsed Laser Deposition, PLD). PLD ist unter anderem für die Herstellung dünner Schichten u.a. von Hochtemperatur-Supraleitern¹¹ von großem Interesse. Typisch für die durch Laserverdampfung dargestellten Cluster ist ihre breite Größenverteilung und die hohe innere Anregung.

Die durch Gasphasenaggregation oder Sputterprozesse erzeugten Cluster lassen sich unter nahezu idealen Bedingungen in Molekularstrahlen untersuchen. Die dargestellten Cluster und ihre Reaktionen können mit massenspektrometrischen Methoden nachgewiesen werden. Ein erster Zugang zu den größenabhängigen Eigenschaften besteht in der Häufigkeitsverteilung der gebildeten Cluster bzw. ihrer Ionen, die Rückschlüsse auf die relative Stabilität dieser Teilchen ermöglicht. Die Stabilität der Cluster und Clusterionen wird durch ihre elektronische und geometrische Struktur bestimmt.

Weitere, quantitative Information über die Zustände dieser Teilchen ist durch die Reaktion der Cluster nach Wechselwirkung mit Licht oder mit anderen Molekülen zugänglich. Typische Reaktionen der Cluster mit Licht sind Photoionisation, Photodissoziation und Photodetachment, die mithilfe optischer Spektroskopie untersucht werden können. Eine

weitere Möglichkeit besteht in der Wechselwirkung mit anderen Molekülen, die zu Ladungstransferprozessen und Chemiionisation¹² führen kann.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Flugzeitmassenspektrometer aufgebaut, das dank einer Reihe von Verbesserungen und Neuentwicklungen den empfindlichen Nachweis großer Cluster in Gegenwart eines großen Überschusses kleiner, leichter Ionen ermöglicht. Der Aufbau der Apparatur ist in Kapitel 3 detailliert beschrieben. Zur Erzeugung der Ionen wurde eine Laserablations-Ionenquelle gebaut, mit der Clusterionen aus verschiedenen Metallen in verschiedenen Ladungszuständen untersucht werden können. Die Ionenquelle wurde modifiziert, um optische Spektroskopie an den so erzeugten Clustern zu ermöglichen. Für den sicheren Nachweis schwerer Clusterionen wurde ein Massenfilter entwickelt, das effiziente Unterdrückung leichter Ionen und hochpräzise Massenselektion erlaubt.

In Kapitel 4 werden die Untersuchungen an verschiedenen Metallen vorgestellt. Einige der untersuchten Metalle neigen unter den Versuchsbedingungen zur Bildung großer Cluster, deren Existenz unter vergleichbaren Bedingungen bisher nicht bekannt war. Die unerwartete Bildung mehrfach geladener Metallclusteranionen wird vorgestellt und im Rahmen eines klassischen Modells diskutiert.

Kapitel 5 befaßt sich mit der Untersuchung von Au_3^- , welches durch Laserablation dargestellt wurde. Mithilfe der Photodissoziationsspektroskopie wird eine Abschätzung der inneren Anregung dieses Teilchens vorgenommen.

Kapitel 6 enthält eine Zusammenfassung der vorgestellten Experimente und Ergebnisse und bietet einen kurzen Ausblick auf die möglichen weiteren Untersuchungen, welche unter dem Eindruck der hier erzielten Ergebnisse sinnvoll erscheinen.

Die Anhänge A-D gehen auf einige apparative und theoretische Aspekte vertieft ein. Anhang E zeigt an einigen ausgewählten Massenspektren die Eigenschaften der Apparatur hinsichtlich der Bearbeitung analytischer Fragestellungen.

2 Grundlagen der Flugzeitmassenspektrometrie

Allen massenspektrometrischen Methoden liegt ein gemeinsames Prinzip zugrunde: Aus einer festen oder ggf. flüssigen Probe werden Teilchen in die Gasphase gebracht, geladen und anhand des Verhältnisses ihrer Ladung zur Masse charakterisiert. Im folgenden werden das Prinzip der Laserdesorptions-Flugzeitmassenspektrometrie und einige für diese Arbeit relevante ergänzende Aspekte vorgestellt. Kapitel 3 enthält eine detaillierte Beschreibung des verwendeten Aufbaus.

2.1 Funktionsweise eines Flugzeitmassenspektrometers

In einem Flugzeitmassenspektrometer erfolgt die Massebestimmung mit Hilfe der Flugzeit: Ionen gleicher Ladung werden im elektrischen Feld mit der gleichen Energie $E_{kin} = q \cdot U$ beschleunigt und erhalten dabei eine Geschwindigkeit, die umgekehrt proportional zur Wurzel aus ihrer Masse ist.

$$E_{kin} = q \cdot U = 1/2 \cdot m \cdot v^2 \quad (2.1)$$

Ein Flugzeitmassenspektrometer wird gepulst betrieben, das heißt, es gibt einen festen Startzeitpunkt für das Experiment. Einerseits können in einem statischen elektrischen Feld die Ionen gepulst erzeugt werden, z.B. durch Beschuß der Probe mit einem gepulsten Laser, andererseits kann das elektrische Feld eingeschaltet werden, wenn sich Ionen in der Beschleunigungstrecke befinden. Dadurch werden die Ionen zu einem wohldefinierten

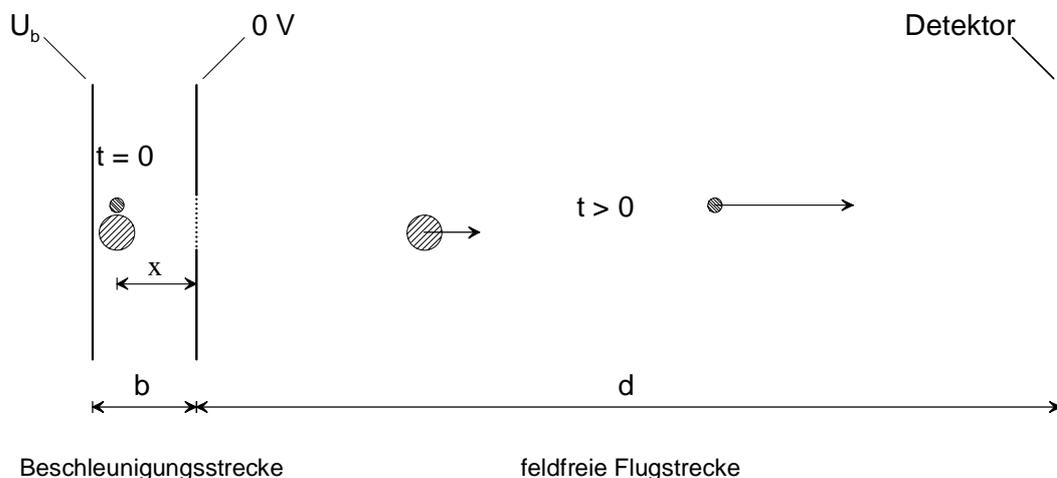


Abbildung 2.1 Prinzipieller Aufbau eines Massenspektrometers. Die Masse der Ionen ist durch die Größe der Kreise angedeutet.

Startzeitpunkt beschleunigt und erreichen nach Durchfliegen der Beschleunigungsstrecke (t_b) und der Driftstrecke (t_d) zum Zeitpunkt t den Detektor.

$$t = t_b + t_d \quad (2.2)$$

Im Bereich b werden die Ionen vom elektrischen Feld gleichmäßig beschleunigt, in d bewegen sie sich mit konstanter Geschwindigkeit v . Entsprechend ergibt sich die Flugzeit eines Ions, das in b beim Abstand x (s. Abb. 2.1) startet, zu:

$$t = \sqrt{\frac{2}{q \cdot E \cdot x} \cdot \left(x + \frac{1}{2} \cdot d \right)} \cdot \sqrt{m} \quad (2.3)$$

Die Flugzeit ist bei einer bestimmten Ionenladung $q = z \cdot e$ proportional zur Wurzel aus der Masse der Teilchen. Die zeitaufgelöste Messung des Ionensignals läßt sich daher in ein Massenspektrum transformieren.

Prinzipiell ist der Massenbereich eines Flugzeitmassenspektrometers unbegrenzt. In der Praxis wird er zum einen durch die maximale registrierte Flugzeit, zum anderen durch die geringe Nachweiseffizienz extrem schwerer Ionen, die den Detektor nur noch mit geringer Geschwindigkeit erreichen, limitiert.

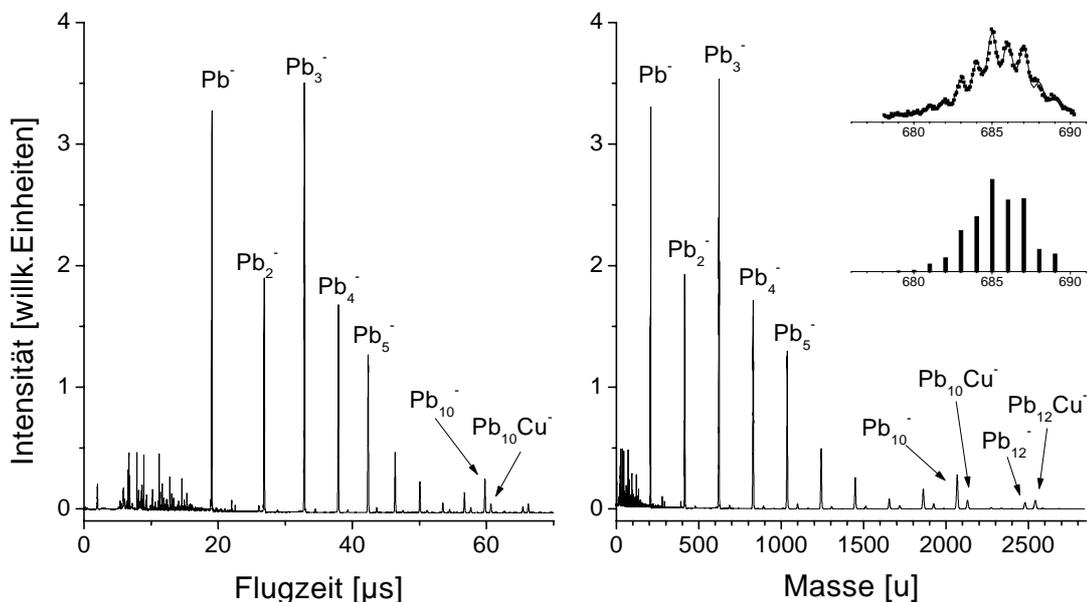


Abbildung 2.2 Laserablations-Massenspektrum (Anionenspektrum) einer technischen Bleiprobe. Links: Auftragung der Signalintensität gegen die Flugzeit, rechts gegen die Ionenmasse. Die Probe ist mit geringen Mengen Kupfer verunreinigt. Die Isotopenstruktur des Pb_3Cu -Signals oben rechts dargestellt. Repellerspannung: $-10 \text{ kV} - 890 \text{ V}$ ($10 \text{ } \mu\text{s}$ nach der Laserablation gemäß Kap. 3.3.2), Extraktorspannung: $-10,04 \text{ kV}$, Detektorspannung $1,4 \text{ kV}$.

2.2 Flugzeitfehler

Die Breite der Signale im Massenspektrum wird durch unterschiedliche Flugzeiten von Ionen gleicher Masse verursacht. Diese Fehler entstehen einerseits durch die räumliche Verteilung und Energieverteilung der Ionen, die durch die Ionenquelle bestimmt werden und bereits in einem einzelnen Massenspektrum zu einer Verbreiterung führen, andererseits durch apparative Fehler (Jitter, d.h. statistische Schwankungen beim Schalten einzelner Komponenten des Experiments, Welligkeit d.h. mangelnde zeitliche Konstanz der Betriebsspannung), die in verschiedenen Massenspektren zu unterschiedlichen Flugzeiten führen. Im allgemeinen werden mehrere Messungen des Massenspektrums akkumuliert, um den Einfluß des Rauschens zu minimieren.

2.2.1 Ortsbedingte Fehler

Oft sind die Ionen zum Zeitpunkt ihrer Entstehung bzw. der gepulsten Extraktion über einen Bereich der Beschleunigungsstrecke verteilt, so daß zusätzlich zu den masseabhängigen Flugzeitunterschieden auch ortsbedingte auftreten. Ionen, die nahe der Repellerplatte starten, müssen einen weiteren Weg zurücklegen, erhalten aber mehr Energie und überholen die anderen Ionen. Das Ionenpaket erreicht also minimale Breite (space focus) nach einer Driftstrecke d , die doppelt so groß ist wie der mittlere Entfernung der Ionen x von der Extraktorplatte beim Start.

Dieser Ort wäre zwar für den Detektor ideal, ist allerdings zum Nachweis der Ionen aus folgenden Gründen ungeeignet: Die feldfreie Driftstrecke ist sehr kurz, weil auch die

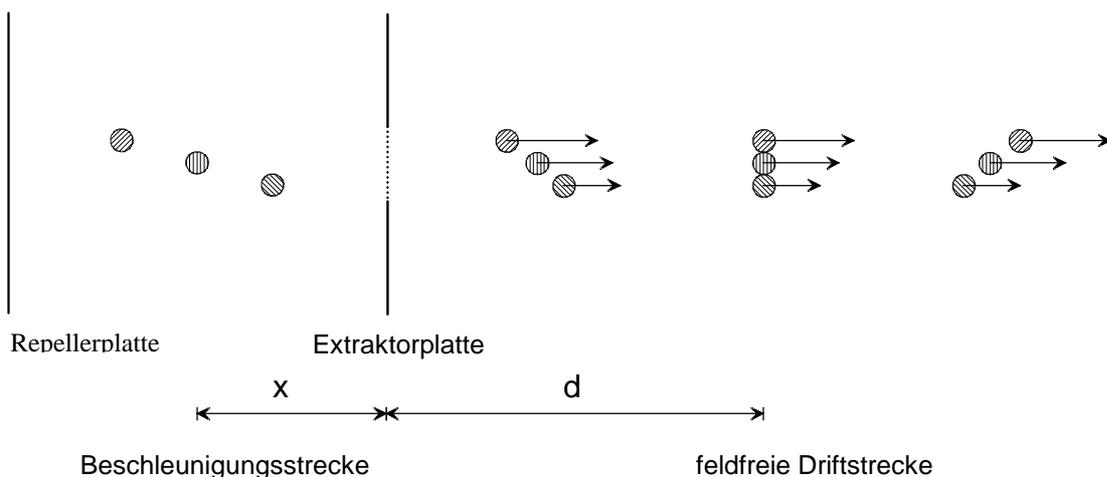


Abbildung 2.3 Einfluß unterschiedlicher Startpositionen. Ionen gleicher Masse, die weiter links starten, erhalten mehr Energie, müssen aber einen weiteren Weg zurücklegen als die weiter rechts gestarteten. Nach der Driftstrecke d erreicht das Ionenpaket minimale Ausdehnung, bevor es wieder auseinanderläuft.

Beschleunigungsstrecke mit Rücksicht auf das homogene elektrische Feld nicht beliebig groß dimensioniert werden kann. Dies führt zu sehr kurzen Flugzeiten und geringen Flugzeitunterschieden, die kaum noch aufgelöst werden können. Dies könnte durch kleine Beschleunigungsspannungen ausgeglichen werden, wenn die Ionen nicht eine bestimmte Geschwindigkeit zum Nachweis benötigten (s. Kapitel 2.5). Außerdem werden langsame Ionen bereits durch schwache Störfelder abgelenkt.

Die ortsbedingten Flugzeitfehler können mit einer Ionenquelle mit einer weiteren Platte und zwei Feldbereichen nach Wiley und McLaren¹³ kompensiert werden. Der Ortsfokus, an dem das Ionenpaket minimale Breite hat, ist variabel und kann mit Hilfe des Spannungsverhältnisses $\alpha = U_R/U_E$ an die Detektorposition angepaßt werden:

$$d = \left[b_1 - b_2 \cdot \frac{1-\alpha}{\alpha} \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}} \right) \right] \cdot \left[\sqrt{\frac{1+\alpha}{1-\alpha}} \right]^3 \quad (2.4)$$

Diese Position ist offensichtlich unabhängig von der Ionenmasse und dem Absolutwert der Spannungen. Optimale Ortsfokussierung kann – bei gegebener Geometrie der Ionenquelle – durch das Spannungsverhältnis $\alpha = U_R/U_E$ eingestellt werden.

Es sei darauf hingewiesen, daß eine solche Wiley-McLaren-Ionenquelle nur unterschiedliche Startpositionen kompensieren kann, nicht aber unterschiedliche Anfangsgeschwindigkeiten der Ionen.

2.2.2 Energiebedingte Flugzeitfehler

Im allgemeinen haben die Ionen bereits bei ihrer Entstehung eine Energieverteilung, die zu leicht unterschiedlichen Flugzeiten für Ionen gleicher Masse führt. Die daraus folgende

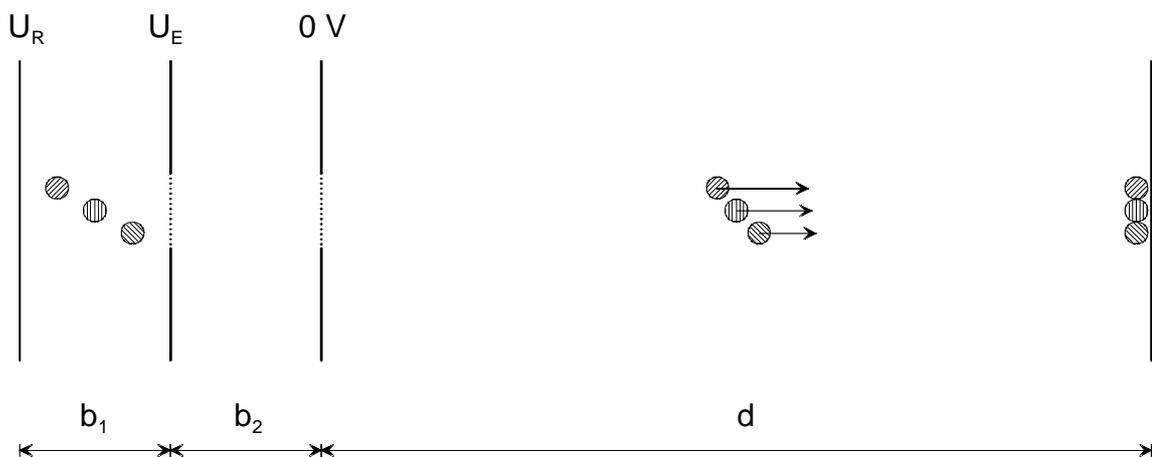


Abbildung 2.4 Ionenquelle mit zweistufigem Feld zur Beschleunigung nach Wiley und McLaren. Durch Variation des Spannungsverhältnisses α kann die Lage des Ortsfokus an die feldfreie Driftstrecke angepaßt werden.

Signalverbreiterung nimmt mit dem Verhältnis aus der kinetischen Energie der Ionen vor der Beschleunigung und der aus dem Feld aufgenommenen Energie zu. Diese Flugzeitfehler lassen sich durch die Anwendung möglichst hoher Beschleunigungsspannungen minimieren.

2.2.3 Apparativ bedingte Flugzeitfehler

Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Flugzeitfehlern, die bereits in einem einzelnen Massenspektrum zu einer Signalverbreiterung führen, bewirken die apparativ bedingten Fehler Flugzeitunterschiede in verschiedenen, nacheinander aufgenommenen Massenspektren. Normalerweise werden viele einzelne Massenspektren akkumuliert, um das Verhältnis aus Nutzsignal und Rauschen zu verbessern. Dabei führen auch diese Fehler zu Signalverbreiterung. Im wesentlichen gibt es zwei Beiträge:

Jitter (statistische zeitliche Schwankungen beim Starten einzelner Komponenten des Massenspektrometers): Sowohl die Laser als auch die Hochspannungsschalter haben zusätzlich zur (reproduzierbaren) Schaltverzögerung statistische Schwankungen im Schaltverhalten. Diese Fehler lassen sich minimieren, indem man den Schritt, der unmittelbar zur Beschleunigung der Ionen führt, als Bezugssignal zur Zeitgebung heranzieht.

Eine weitere Fehlerquelle, die zu Schwankungen in der Flugzeit der Ionen führt, liegt in der Welligkeit der Beschleunigungsspannung.

2.3 Massenauflösung

Die Auflösung ist Maß für die relative Peakbreite der Ionensignale. Sie ist definiert als Verhältnis der Teilchenmasse m zur Peakbreite Δm . Die Peakbreite wird normalerweise als die Breite bei halber Höhe (FWHM) definiert. Unter der Annahme, daß die Flugzeit proportional zur Wurzel der Masse ist, gilt:

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2 \cdot \Delta t}$$

Die Auflösung wird einerseits von der Ionenquelle, andererseits von der Zeitauflösung des Detektors begrenzt.

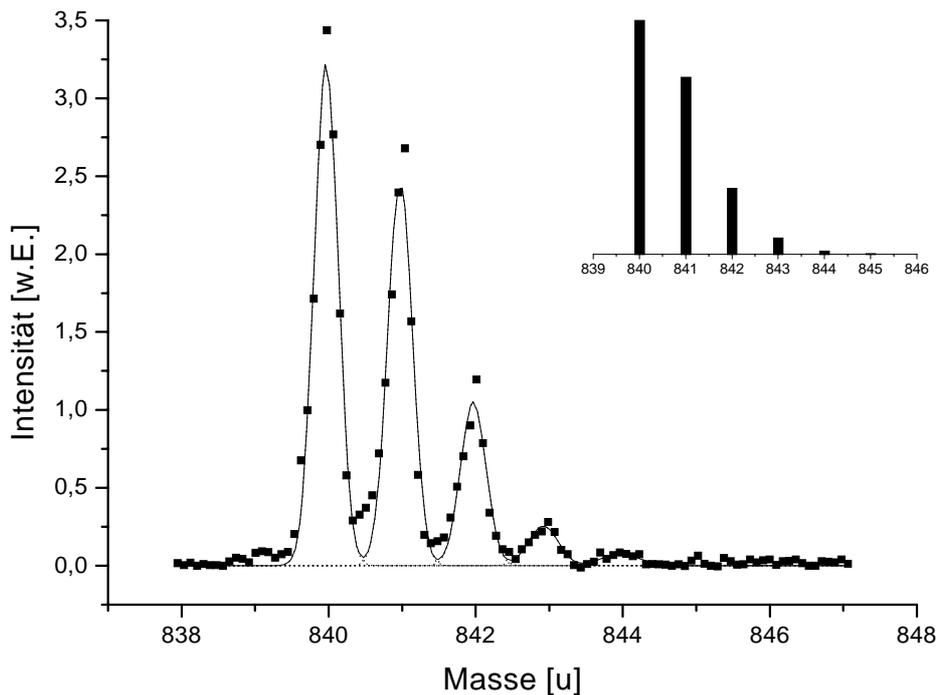


Abbildung 2.5 Typische Massenauflösung für die in dieser Arbeit verwendete Apparatur am Beispiel einer Fullerenprobe (Matrixvermittelte Laserdesorption mit verzögerter Extraktion an einer $C_{130}O$ -Probe, dargestellt ist der C_{70} -Fragmentpeak). Die Peakstruktur ist konsistent mit der zu erwartenden Isotopenverteilung (oben links dargestellt). In diesem Beispiel beträgt die Auflösung $R=m/\Delta m=2000$ bei einer Masse von 840 u. Die Quadrate sind Meßwerte, die durchgezogene Linie ist eine Anpassung von fünf Gaußkurven an die Meßdaten. Repellerspannung 10 kV + 760 V ($5 \mu s$ nach der Laserablation mit ca. 30 mJ/cm^2), Extraktorspannung 10 kV, Detektorspannung 1700 V.

2.4 Detektoren

Die Ionen werden anhand ihres Eintreffens am Detektor zeitaufgelöst nachgewiesen. Als massenbehaftete Meßgrößen kommen verschiedene physikalische Grundgrößen in Betracht, da die Ionen Teilchen sind, die eine Ladung besitzen und beim Einschlag am Detektor eine bestimmte Energie freisetzen. Dementsprechend gibt es unterschiedliche Detektortypen, die im folgenden kurz diskutiert werden sollen.

2.4.1 Sekundärelektronenvervielfacher (SEV)

Die gebräuchlichsten Detektoren arbeiten nach dem Sekundärelektronenvervielfacher-Prinzip, um das schwache Ionensignal zu verstärken. Beim Auftreffen auf eine metallische Oberfläche

(Konversionsdynode) schlagen schnelle Ionen Elektronen heraus^{14,15}, die in einem Sekundärelektronenvervielfacher verstärkt werden. Bei niedriger erforderlicher Zeitauflösung kann die Verstärkung in einem konventionellen Vervielfacher vom Channeltron-Typ erfolgen, bei hohen Anforderungen an die Zeitauflösung (≤ 15 ns) sind MCP- (Microchannel plate-) Detektoren¹⁶ mit impedanzangepaßter Anode überlegen. Die eigentliche Anode ist dazu auf einem kegelförmigen Übergang montiert, der den Anodendurchmesser (gleiche Größenordnung wie der MCP-Durchmesser, ≈ 25 mm) bei konstantem Wellenwiderstand an die Impedanz der Meßelektronik anpaßt¹⁷. Eine MCP ist eine Anordnung vieler kleiner paralleler SEV mit einem typischen Durchmesser von 10-100 μm und einer Länge von etwa 0,4 mm. Die Kanäle wirken gleichzeitig als Konversionsdynode. MCP-Detektoren erlauben die Abbildung des Ionenstrahls auf einen Leuchtschirm und den optische Nachweis der Teilchen. In Flugzeitmassenspektrometern sind MCP-Detektoren sehr gebräuchlich, weil sie eine gute Zeitauflösung und hohe Empfindlichkeit ermöglichen. Die Konversion von Ionen oder neutralen Teilchen in Elektronen ist stark geschwindigkeitsabhängig, so daß speziell bei schweren Clustern hohe Beschleunigungsspannungen nötig sind. Ein Nachteil der MCP-Detektoren besteht in ihrem Sättigungsverhalten: Die einzelnen Kanäle bestehen aus einem halbleitenden Material, und die Potentialverhältnisse entlang des Kanals verändern sich bei der Verstärkung eines Signals. Anschließend benötigt dieser Kanal wieder einige ms, bis er die volle Empfindlichkeit erreicht hat. Der Nachweis schwerer Ionen in Gegenwart eines großen Überschusses leichter Teilchen, die einige Mikrosekunden früher am Detektor eintreffen, ist so nicht ohne weiteres möglich.

2.4.2 Ladungssensitive Detektoren

Die Ionen werden anhand ihrer Ladung detektiert. Es gibt zwei verschiedene Bauformen: (i) Die Ionen werden mit einer Kollektorelektrode aufgefangen und die Ladung mit Hilfe der Spannungsänderung an der Elektrode registriert¹⁸. Ein solcher Detektor wird in Kapitel 3.6.3 genauer beschrieben. Eine andere Bauform besteht aus einem Netz, das in den Ionenstrahl gebracht wird. Hindurchfliegende Ionen induzieren in dem Netz eine Influenzladung, die zum Nachweis der Ionen dient¹⁹.

2.4.3 Energiesensitive Detektoren

Diese Detektoren messen die thermische Energie, die beim Einschlag der Ionen oder neutralen Teilchen frei wird^{20,21}. Mit Hilfe von kryogenen Mikrokalorimetern kann man die Energie der eingefallenen Ionen bestimmen und so Aussagen über den Ladungszustand der

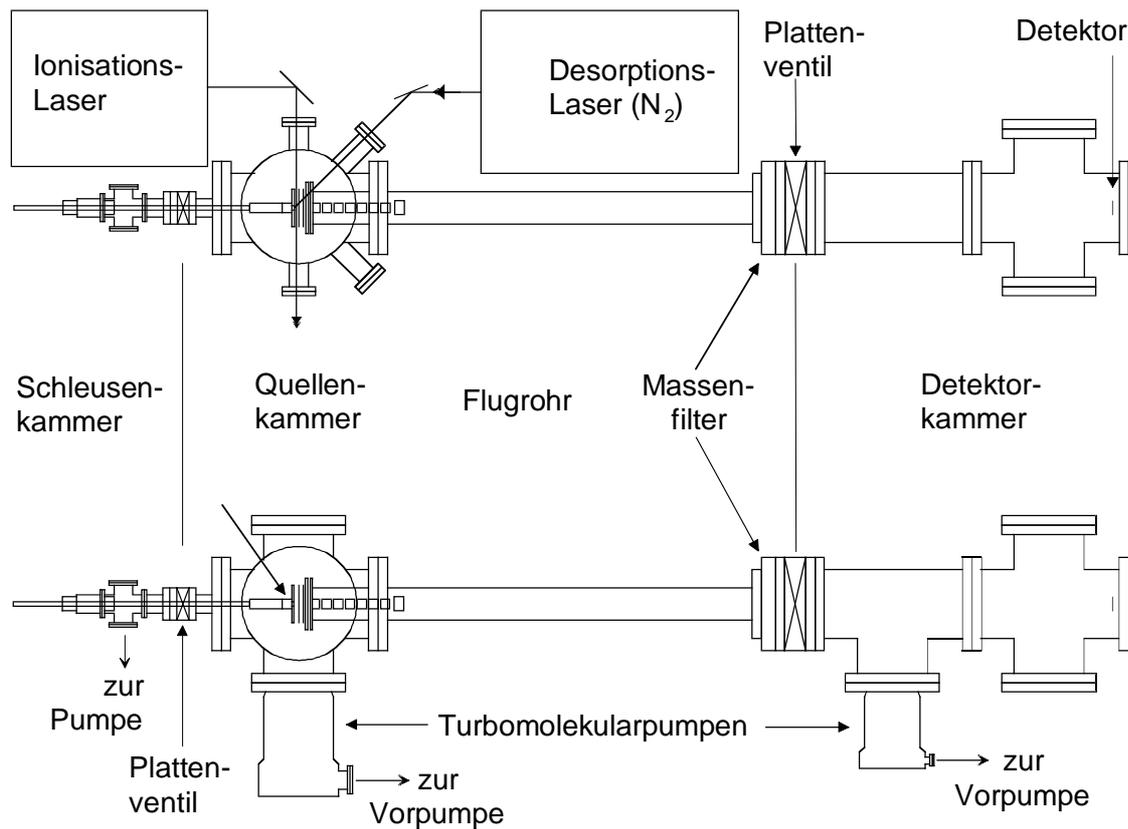
Ionen (einfach oder doppelt geladen) bei der Beschleunigung machen. Der Nachweis ist nur von der Energie, aber nicht von der Masse der Ionen abhängig. Wegen des hohen Aufwands (Temperaturen $< 1\text{K}$) und der mäßigen Zeitauflösung werden diese Detektoren nur selten eingesetzt.

3 Aufbau der Apparatur

3.1 Vakuumsystem

Das Flugzeitmassenspektrometer besteht aus drei Kammern, die über zwei Plattenventile miteinander verbunden sind: der Schleusenkammer, die nach dem Einbringen einer Probe mit einer Drehschieberölpumpe (Leybold Trivac D16B) auf $10^{-4} - 10^{-3}$ mbar evakuiert wird, der Quellenkammer mit Flugrohr, die mit einer Turbomolekularpumpe (Edwards EXT 250 H, Vorpumpe Edwards E2M18) auf einem Druck von $5 \cdot 10^{-7}$ mbar gehalten wird und der Detektorkammer, die mit einer Turbomolekularpumpe (Leybold Turbovac 50, Vorpumpe gemeinsam mit EXT 250 H) auf einen Druck von $2 \cdot 10^{-7}$ mbar evakuiert wird.

Aufsicht



Seitenansicht

1,8 m

Abbildung 3.1 Aufbau der Apparatur. Die Trennung in verschiedene Kammern ist durch die gestrichelten Linien angedeutet. Die gesamte Flugstrecke beträgt 1800 mm, die Massenfilter befinden sich am Ende des Flugrohrs 1027 mm und 1042 mm hinter der Ionenquelle.

Zur Aufnahme von Massenspektren wird die Schleusenkammer von der Vorpumpe getrennt und über das Plattenventil mit der Quellenkammer verbunden. Die eingeschleuste Probe, die elektrisch isoliert auf einem Stab befestigt ist, wird durch das Plattenventil in eine Bohrung der Repellerplatte eingesetzt.

Der Druck in der Quellenkammer und in der Detektorkammer werden mit Bayard-Alpert-Ionisationsmeßröhren gemessen, während der Vorpumpendruck mit einem Thermoelement kontrolliert wird. Die Druckmessung dient nur zur Kontrolle der Betriebsbedingungen, da Hochspannungsüberschläge im Bereich der Ionenquelle und des Detektors zu Beschädigung der Apparatur führen können.

3.2 Ionenquelle

Die Ionenquelle besteht aus drei parallelen, quadratischen Platten (Kantenlänge 80 mm). Die Repellerplatte ist aus Kupfer (6 mm dick) und erlaubt die Kühlung der Probe auf 180 K über keramische Isolatoren und kupferne Kühllitzen mit einem Dewar-Gefäß, das mit flüssigem

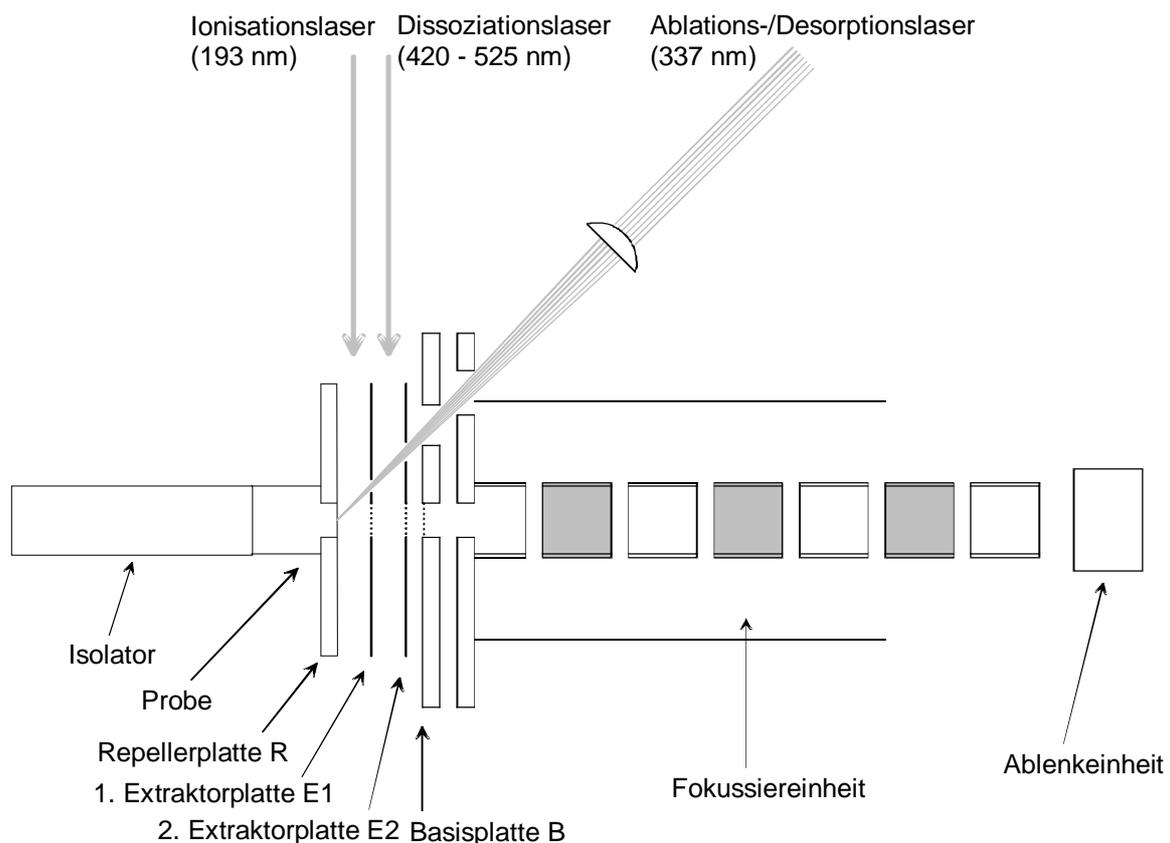


Abbildung 3.2 Aufbau der Ionenquelle. Der Abstand zwischen der Repellerplatte und beiden Extraktorplatten beträgt jeweils 9 mm, der Abstand zur Basisplatte 6 mm. Die Probe wird durch Beschuß mit dem Desorptionslaser verdampft. Die resultierenden Ionen werden mit maximal 20 kV beschleunigt. Die Ionenoptik (rechts von der Basisplatte) ist in Kapitel 3.4 beschrieben.

Stickstoff gefüllt werden kann. Die Probe befindet sich in der zentralen Bohrung der Repellerplatte und schließt mit ihrer Oberfläche ab (Abweichung maximal 0,1 mm). Die anderen Platten bestehen aus Edelstahlblech und haben eine zentrale Bohrung für den Ionenstrahl und zusätzlich ein exzentrisches Loch für den Desorptionslaser. Die Basisplatte ist geerdet, die Anschlüsse zu den drei anderen Platten sind getrennt herausgeführt, um die Betriebsspannungen der Ionenquelle von außen optimal für das jeweilige Ionisationsverfahren und die Desorptionsbedingungen einstellen zu können. Die Ionenquelle gestattet außerdem die Bestrahlung des desorbierten Materials mit einem zweiten Laser zwischen der Repellerplatte, der ersten und der zweiten Extraktorplatte. Im Bereich zwischen Extraktor- und Repellerplatte können dadurch zunächst neutrale Teilchen nachionisiert und dann nachgewiesen werden. Im Bereich zwischen der ersten und der zweiten Extraktorplatte können bereits beschleunigte Molekülionen bestrahlt werden, um durch die Anregung Elektronenverlust oder Dissoziation auf der Flugstrecke auszulösen.

3.3 Erzeugung und Extraktion der Ionen

Die Probe wird mit dem fokussierten Stickstofflaser (MSG 405 TD, 337 nm, 200 μ J Pulsenergie, 0,5 ns Pulsdauer, 50 Hz maximale Wiederholrate; LTB, Berlin) beschossen und lokal stark erhitzt. Der Laserstrahl wird durch einen Abschwächer, einen Spiegel und ein MgF₂-Fenster in die Apparatur geführt, mit einer Linse (Quarzglas, Brennweite 100 mm) auf ca. 100-200 μ m² fokussiert und fällt unter einem Winkel von 45° auf die Probe.

Dabei werden Ionen und neutrale Teilchen freigesetzt. Die Ionen entstehen in unmittelbarer Nähe der Repellerplatte durch Elektronenverlust oder -anlagerung oder – bei matrixvermittelter Laserdesorptions-Flugzeitmassenspektrometrie (MALDI-TOFMS) – durch Adduktbildung mit Protonen oder Metallkationen. Das elektrische Feld in der Ionenquelle beschleunigt je nach Polarität positiv oder negativ geladene Ionen zum Detektor. Neutrale Teilchen müssen vor dem Nachweis mit einem weiteren Laserpuls ionisiert werden. Wegen der Vielfalt der untersuchten Proben wurden verschiedene Methoden zur Desorption, Ionisation und Extraktion erarbeitet, die im wesentlichen in der Beschaltung der Ionenquelle unterscheiden:

3.3.1 Statische Extraktion (LDI, LA, MALDI)

Die Extraktorplatte liegt auf einer statischen Hochspannung von bis zu 20 kV. Der Desorptionslaser trifft das Substrat und überführt Material in die Gasphase. Dabei erzeugte

Ionen werden vom statischen elektrischen Feld beschleunigt. Hierdurch ergibt sich eine geringe Ortsunschärfe, so daß ein einstufiges elektrisches Feld zur Beschleunigung der Ionen ausreicht. Eine möglichst hohe Feldstärke (in der vorliegenden bis zu 2 kV/mm) zwischen der Repellerplatte und dem Netz in der geerdeten Extraktorplatte führt zu einer raschen Beschleunigung der Ionen und minimiert den Einfluß der kinetischen Anfangsenergie aus dem Desorptionsprozeß auf die Flugzeit. Je nach Orientierung des Feldes können mit diesem Aufbau Anionen oder Kationen nachgewiesen werden.

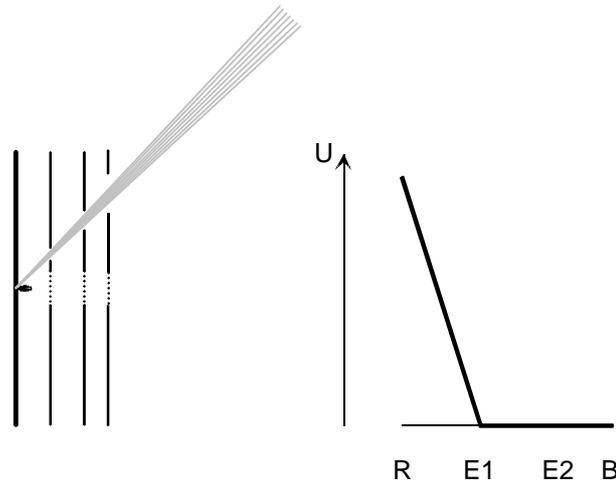


Abbildung 3.3 Statische Extraktion: Durch den Laserbeschuß entstehen Ionen, die sofort beschleunigt werden. Die Probe und die Repellerplatte liegen auf einer statischen Spannung, die übrigen Elektroden sind geerdet. Wegen der geringen Ortsunschärfe genügt ein einstufiges elektrisches Feld zur Beschleunigung.

3.3.2 Gepulste Extraktion (Delayed Extraction; DE-LDI, DE-LA, DE-MALDI)

Bei hohen Teilchendichten in der Desorbatwolke stoßen die vom elektrischen Feld beschleunigten Ionen mit neutralen Teilchen zusammen, deren Geschwindigkeitsverteilung nur durch den Desorptionsprozeß bestimmt ist. Dadurch wird die kinetische Energie der Ionen teilweise an die neutralen Moleküle abgegeben, teilweise in innere (Schwingungs-)Anregung umgewandelt. Die Stöße mit den neutralen Teilchen bremsen die Ionen ab und bewirken eine Verbreiterung der Signale (Tailing), während die innere Anregung zu verstärkter Fragmentation der Ionen führt und u.U. eine Beobachtung des Mutterions völlig unmöglich macht.

Um diesen Effekt zu vermeiden, wird der Bereich zwischen Repeller- und Extraktorplatte während der Erzeugung der Ionen feldfrei gehalten. Die Desorbatwolke kann sich ungestört ausbreiten, es gibt keine Stöße zwischen schnellen, vom elektrischen Feld beschleunigten Ionen und langsamen neutralen Teilchen. Erst wenn die Teilchendichte soweit reduziert ist,

daß kaum noch Stöße zu erwarten sind, wird die Beschleunigungsspannung eingeschaltet. Die verzögerte Extraktion ist gegenüber der statischen apparativ aufwendiger, weil sie gepulste Hochspannung zur Beschleunigung erfordert und die Ionen aus einem endlichen Volumen extrahiert werden müssen. Die durch die räumliche Ausdehnung der Ionenwolke bedingten Flugzeitunterschiede bei gleich schweren Ionen können durch einen zweistufigen Aufbau der Ionenquelle nach Wiley und McLaren kompensiert werden. Für die Durchführung des Experiments ist es dabei unerheblich, ob die Ionen durch Laserdesorption/Ionisation, Laserablation oder MALDI entstanden sind.

Apparativ bieten sich zwei Möglichkeiten an, die Ionen gepulst in einem zweistufigen elektrischen Feld zu extrahieren:

(i) Extraktion der Ionen durch Einschalten der vollen Beschleunigungsspannung:

Während der Desorption ist die gesamte Ionenquelle spannungslos. Nachdem sich die Desorptionswolke entwickelt hat, werden die Repeller- und die Extraktorspannung synchron mit zwei Hochspannungspulsen (Behlke GHTS 100 A, max. 10 kV) eingeschaltet (Zeitverzögerung 0,5 – 5 μ s; Pulsdauer 10-100 μ s), um die Ionen in Richtung Detektor zu beschleunigen. Die Spannungen werden so gewählt, daß sich eine optimale Ortsfokussierung (minimale Peakbreite) ergibt.

(ii) Extraktion der Ionen durch einen Spannungspuls am Repeller:

Repellerplatte und Extraktorplatte sind gleichspannungsmäßig über einen Widerstand

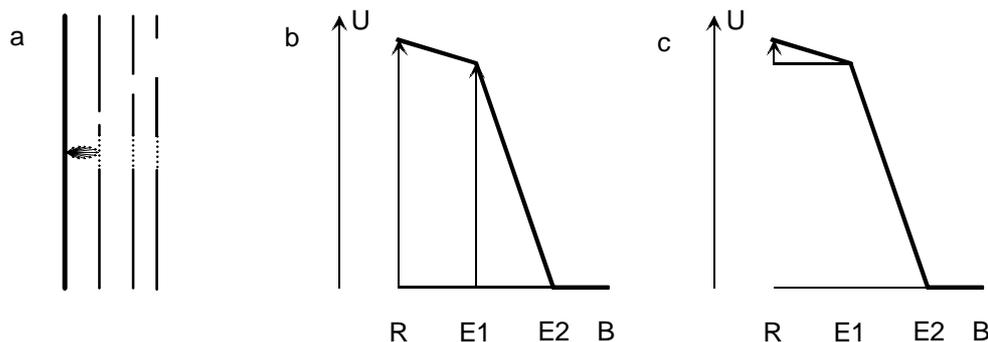


Abbildung 3.4 Verzügerte Extraktion: (a) Die Probe wird mit dem Laser desorbiert und ionisiert. Die Teilchenwolke kann sich für wenige μ s im feldfreien Raum ausdehnen. (b) Einschalten der vollen Beschleunigungsspannung. Beide Platten sind jeweils über einen Hochspannungsschalter mit einer Hochspannungsquelle verbunden. Die Spannung wird, wie mit den Pfeilen angedeutet, von 0 V auf U_R bzw. U_{E1} erhöht. (c) Extraktion durch Spannungspuls: Repeller- und Extraktorplatte liegen auf der Extraktorspannung. Der Raum zwischen beiden Platten ist feldfrei. Zur Extraktion wird die Repellerspannung von U_{E1} auf U_R erhöht. Optimale Ortsfokussierung wird durch geeignete Wahl des Spannungsverhältnisses $\alpha=U_R/U_{E1}$ erreicht.

miteinander verbunden und liegen auf Hochspannung (etwa 10 kV). Die Ionen werden durch Anlegen eines Extraktionspulses (etwa 1-1,5 kV, 10 –100 μ s) über einen Koppelkondensator mit einem Hochspannungsschalter (Behlke HTS 31-06) auf die Repellerplatte extrahiert und beschleunigt (Schaltung siehe Anhang C). Dieser Aufbau ist in der Handhabung einfacher (nur ein Extraktionspuls, daher keine Synchronisation erforderlich) und spannungsfester (12 kV, begrenzt durch den Koppelkondensator). Allerdings werden schnelle Ionen, die die zweite Stufe des elektrischen Feldes vor dem Extraktionspuls erreichen, ebenfalls stark beschleunigt. In der Praxis erwiesen sich beide Methoden als gleichwertig.

Die Laserablation mit verzögerter Extraktion ermöglicht bei Anionen höhere Laserleistungen, weil hierbei die Ionenquelle feldfrei ist und durch den Laserbeschuß emittierte Photoelektronen dementsprechend keine Entladung in der Quelle auslösen können. Bei hohen Laserleistungen ist u.U. eine geringe Bremsspannung von weniger als 50 V zwischen Repeller- und Extraktorplatte sinnvoll, um schnelle leichte Ionen bis zur Extraktion in diesem Bereich der Ionenquelle zu halten.

3.3.3 Statische Extraktion mit Nachionisation (LD+I; LA+I):

Bei geringer Desorptionlaserleistung entstehen im wesentlichen neutrale Teilchen, weil die Energiedichte im Rahmen der Nachweisgenauigkeit nicht zur Bildung von Ionen ausreicht. Die neutralen Teilchen breiten sich aus und können mit einem zweiten Laserpuls ionisiert werden. Als Ionisationslaser wird ein Excimerlaser (Atlex SP 50, 3 ns Pulsdauer, ATL,

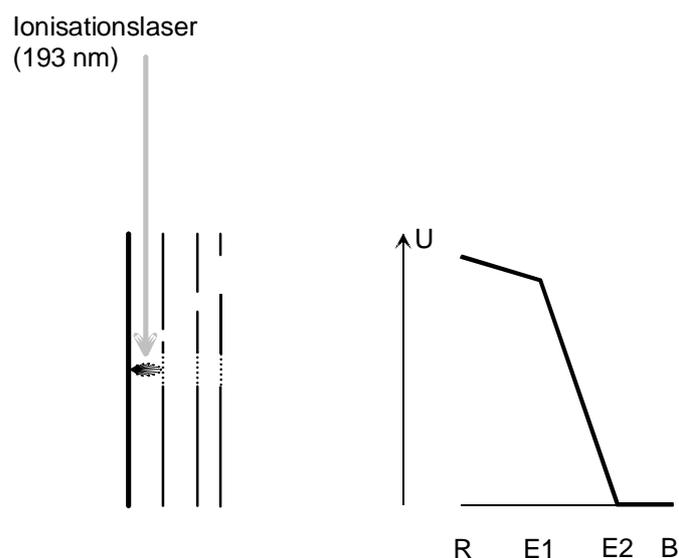


Abbildung 3.5 Laserdesorption mit Nachionisation: Die Teilchenwolke wird mit einem zweiten Laserpuls bestrahlt. Die entstandenen Ionen werden vom statischen elektrischen Feld beschleunigt. Das Spannungsverhältnis $\alpha=U_R/U_{E1}$ wird für optimale Ortsfokussierung der Ionen auf den Detektor eingestellt.

Berlin) verwendet, der alternativ mit ArF (193 nm, 6 mJ Pulsenergie) oder F₂ (157 nm, 0,5 mJ) als Lasermedium betrieben wird. Mit Hilfe der Nachionisationstechniken erhält man Informationen über die Zusammensetzung der neutralen Teilchen und ihre Geschwindigkeitsverteilung. Der Ionisationslaser wird kurze Zeit (1-10 μ s) nach dem Desorptionslaser eingestrahlt, sein Strahlprofil definiert das Ionisationsvolumen. Die entstandenen Ionen werden unmittelbar vom statischen elektrischen Feld beschleunigt. Wegen der geringen Teilchendichte ereignen sich nur wenige Stöße zwischen Ionen und gleichzeitig vorhandenen neutralen Teilchen.

3.4 Aufbauten zur Photodissoziationsspektroskopie

Zur weiteren Charakterisierung der erzeugten (und bereits beschleunigten) Ionen hinsichtlich ihrer Energie wurde die Ionenquelle um eine Möglichkeit erweitert, die Ionen mit Licht mit variabler Wellenlänge zu bestrahlen. Dieses Licht wird über eine lichtleitende Faser direkt in die Ionenquelle geführt.

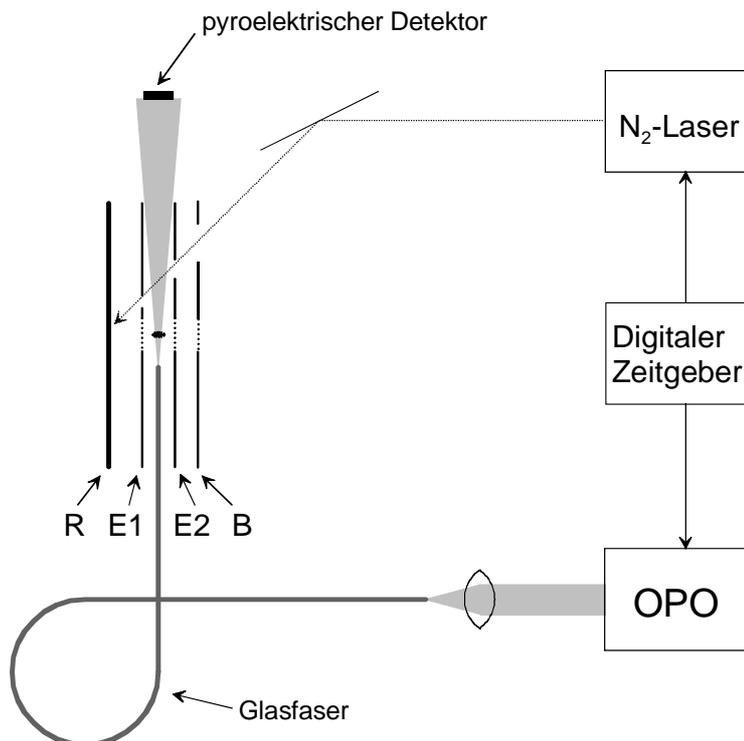


Abbildung 3.6 Schematische Darstellung des Aufbaus zur Photodissoziationsspektroskopie: Das Licht wird mit einem Nd-YAG-Laser gepumpten OPO-Laser erzeugt und in eine Glasfaser eingekoppelt. Diese Glasfaser wird durch eine Hochvakuumdurchführung direkt in die Ionenquelle der Apparatur geführt. Der austretende divergente Strahl kreuzt die Flugbahn der Ionen und tritt durch ein Fenster wieder aus der Apparatur aus. Der pyroelektrische Detektor dient zur Leistungsmessung.

3.4.1 Dissoziationslaser

Als Dissoziationslaser dient ein von einem Nd:YAG-Laser (NY61-39, Continuum) gepumpter, breitbandiger optischer parametrischer Oszillator (Surelite OPO, Continuum). Der OPO wird mit der verdreifachten Fundamentalen (355 nm) des Nd:YAG-Lasers mit etwa 150 mJ/Puls gepumpt. Der OPO kann im Wellenlängenbereich von 415-710 nm (im sogenannten Signalbereich) mit einem Schrittmotor durchgestimmt werden. Die Wellenlänge wird aus der Schrittmotorposition des OPO bestimmt, die mithilfe des optogalvanischen Effekts kalibriert wurde²². Die Pulsenergie des OPO liegt je nach Wellenlänge bei 5-20 mJ/Puls. Die Pulsbreite im Signal-Bereich beträgt 2-4 ns, die zeitliche Stabilität ist besser als eine Nanosekunde. Die aus optogalvanischen Spektren ermittelte Bandbreite beträgt 0,06 nm (4 cm^{-1}) bei 415 nm, 0,3 nm (12 cm^{-1}) bei 500 nm und 0,6 nm (20 cm^{-1}) bei 600 nm.

Ein Teil des Lichts wird mit Hilfe einer Blende ausgeblendet und mit Hilfe von Spiegeln und einer Linse ($f=12,7 \text{ mm}$) in eine 30 m lange Glasfaser (UV 600/720 A, CeramOptec) eingekoppelt. Die Faser wird durch eine Hochvakuumdurchführung (Cajon Ultratorr, 1/16“) in die Quellenkammer des Massenspektrometers geführt und mit einer Klemmvorrichtung an der Basisplatte der Ionenquelle fixiert. Das Ende der Glasfaser liegt in der Mitte zwischen den beiden Extraktorplatten und ist etwa 7 mm von der Ionenstrahlachse entfernt. Mit der numerischen Apertur der Glasfaser von 0,22 ergibt sich ein Stahldurchmesser auf der Apparaturachse von ca. 3 mm. Je nach Wellenlänge beträgt die Pulsenergie am Ende der Glasfaser 0,1-0,5 mJ/Puls. Das Licht tritt auf der gegenüberliegenden Seite der Apparatur durch ein Fenster aus. Aus dem austretenden Strahl wird ein Strahlenbündel von 8 mm Durchmesser ausgeblendet, das auf einem pyroelektrischen Detektor (PEM 100, LTB, Berlin) trifft. Aus der gemessenen Energiedichte am Ort dieses Detektors wird unter der Annahme des Faserendes als punktförmiger Lichtquelle und unter der Voraussetzung, daß die numerische Apertur des Strahlenbündel unabhängig von der Wellenlänge ist, die Photonendichte des Strahls auf der Apparaturachse berechnet.

Eine konstante Zeitverzögerung zwischen dem Desorptions-/ Ablationslaser und dem Dissoziationslaser ist nötig, um eine reproduzierbare Überlappung des Ionenpakets mit dem Dissoziationslaser zu gewährleisten. Dies wird mit einem digitalen Pulsgenerator (DG 535, Stanford Research Systems, USA) realisiert, der den Stickstofflaser und den Pumplaser des OPO steuert. Die Wiederholrate des Spektroskopieexperiments beträgt wegen der festen Wiederholrate des Pumplasers 30 Hz.

3.4.2 Action-Spektroskopie ungeladener Produkte

Die Ionen werden zwischen der Repeller- und der ersten Extraktorplatte beschleunigt, im Raum zwischen den Extraktorplatten bestrahlt und können daraufhin unter Bildung geladener und ungeladener Produkte zerfallen. Die geladenen Fragmente und Mutterionen werden durch ein elektrisches Feld in der Flugstrecke abgelenkt (s. 3.5), so daß nur die Zunahme der neutralen Produkte nachgewiesen wird (Action). Prinzipiell kann sowohl die Ionenoptik zur Defokussierung oder Ablenkung als auch das Massenfilter (s. Kapitel 3.6.5) zur Ablenkung der geladenen Teilchen verwendet werden.

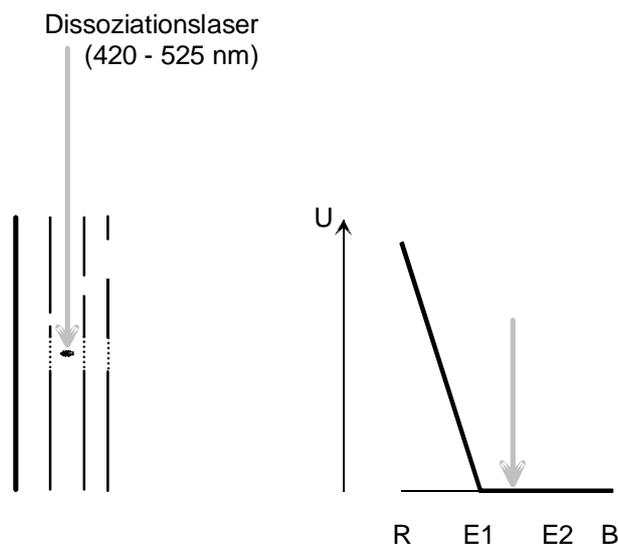


Abbildung 3.7 Betrieb der Ionenquelle zur Action-Spektroskopie an neutralen Produkten: Die Ionen werden beschleunigt und zwischen den beiden Extraktorplatten bestrahlt. Die geladenen Fragmente und Mutterionen werden noch vor dem Detektor elektrostatisch abgelenkt (nicht gezeigt), die neutralen Produkte nachgewiesen.

In Abbildung 3.8 ist diese Form der Action-Spektroskopie am Beispiel des Photodetachments von Au^- demonstriert ($\text{Au}^- + h \cdot \nu \rightarrow \text{Au}^0 + e^-$). Nach Aufnahme eines ungestörten Massenspektrums (nur Laserablation) werden die interessierenden Ionen mit dem Massenfilter (s. Abb. 3.2) vom Detektor weggelenkt. Daraufhin wird der OPO-Laser durch geeignete Zeitverzögerung gegenüber dem Ablationslaser mit dem Au^- -Ionenpaket zur Deckung gebracht. Bei genügender Photonenenergie beobachtet man mit dem MCP-Detektor ein Signal, das dem durch Photodetachment erzeugten Au^0 entspricht. Mit Hilfe einer wellenlängenabhängigen Messung der Photodetachment-Ausbeute kann nun die Elektronenaffinität der Goldatome bestimmt werden. Dies ist in Abb. 3.8 dargestellt.

Die größte Wellenlänge, bei der Photodetachment beobachtet wird, beträgt 538 nm. Hieraus kann die Elektronenaffinität zu $2,31 \pm 0,01$ eV bestimmt werden. Eine exaktere Bestimmung würde eine bessere Laserauflösung sowie mehr Meßpunkte in der näheren Umgebung der

Schwelle erfordern. Im Rahmen der Meßgenauigkeit stimmt unser Wert mit bekannten Daten aus der Laser- Photodetachmentspektroskopie für den elektronischen Grundzustand von Au^- ($2,3086640 \pm 0,000044 \text{ eV}$)²³ überein, womit die Brauchbarkeit des Aufbaus bestätigt wird.

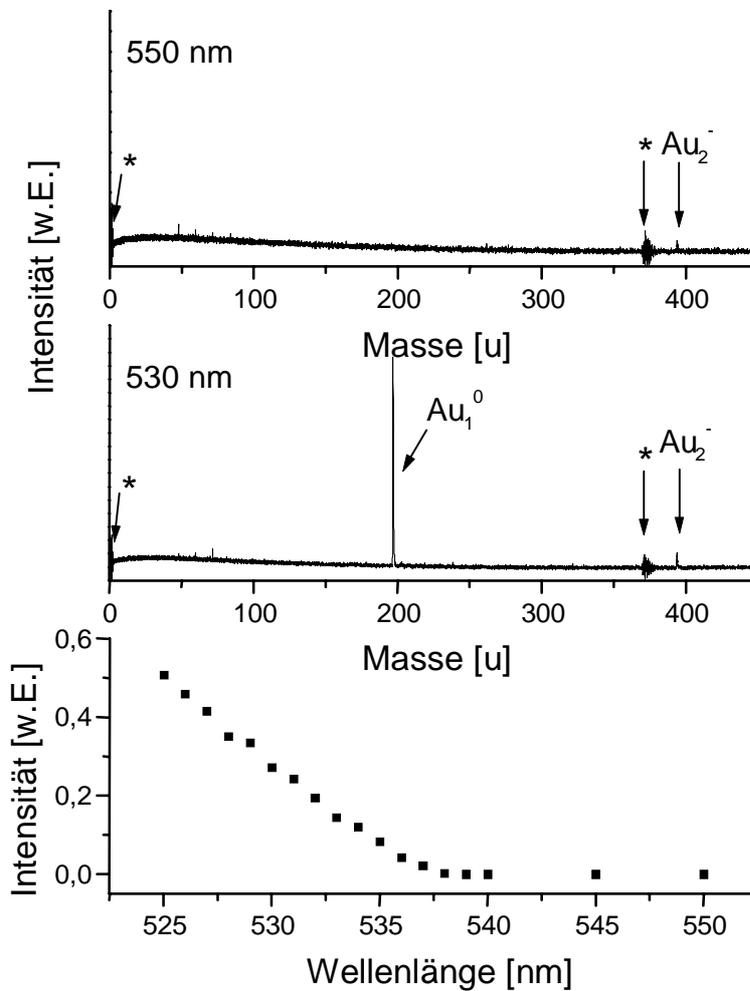


Abbildung 3.8 Photodetachment-Spektroskopie (Action) an Au^- wie im Text beschrieben: (a), (b) zeigen Auszüge aus den Massenspektren von Au_x^- unter Anwendung eines Massenfilters zur selektiven Eliminierung von Au^- sowie mit OPO-Bestrahlung bei verschiedenen Wellenlängen. Au_2^- erreicht ungehindert den Detektor. * bedeutet Pulsbreite der Ablenkspannung. (a) Bestrahlung mit 550 nm: Das Au^- -Ion behält den Ladungszustand bei und wird abgelenkt. (b) Bestrahlung mit 530 nm: Ein Teil der Au^- -Ionen wird neutralisiert und erreicht ohne Ablenkung als (schnelles) Au_1^0 den Detektor. (c) Wellenlängenabhängigkeit des Photodetachments.

3.4.3 Depletion-Spektroskopie / Action-Spektroskopie geladener Produkte

Dieses Experiment wird ähnlich wie die Action-Spektroskopie durchgeführt. Auch hier werden die Ionen nach der Beschleunigung in einem feldfreien Bereich der Ionenquelle mit einem weiteren Laser bestrahlt. Der wesentliche Unterschied besteht in einem zusätzlichen elektrischen Feld in der Ionenquelle zwischen der zweiten Extraktor- und der Basisplatte, das die geladenen Fragmente und Mutterionen noch in der Ionenquelle abbremst (oder beschleunigt). Diese erreichen den Detektor daher zu anderen Zeiten wie die neutralen Fragmente. Unter der Voraussetzung, daß die kinetische Energie aus dem Zerfallsprozeß vernachlässigbar ist, behalten alle Teilchen ihre Flugrichtung bei. Dadurch ist die Messung der Signalabnahme des Mutterions (Depletion) möglich. Zusätzlich erlaubt dieser Aufbau gleichzeitig die getrennte massenaufgelöste Registrierung aller geladenen Fragmente sowie den nicht massenaufgelösten Nachweis aller neutralen Fragmente (Action).

Das Konzept wird in Abbildung 3.10 wieder am Beispiel von Goldanionen gezeigt: Die Ionen werden beschleunigt und erreichen - je nach Masse - zu leicht unterschiedlichen Zeiten die Bestrahlungszone zwischen den beiden Extraktorplatten. Gegenüber einer herkömmlichen Messung wird nun eine Abbremsstrecke hinzugeschaltet (hinter der Bestrahlungszone), womit ohne Bestrahlung am Detektor ein typisches Massenspektrum leichter Goldcluster registriert wird. Nun wird der Photodetachmentlaser angeschaltet. Durch geeignete Zeitverzögerung zwischen den beiden Lasern wird nur das Ionenpaket der atomaren Anionen Au^- vom

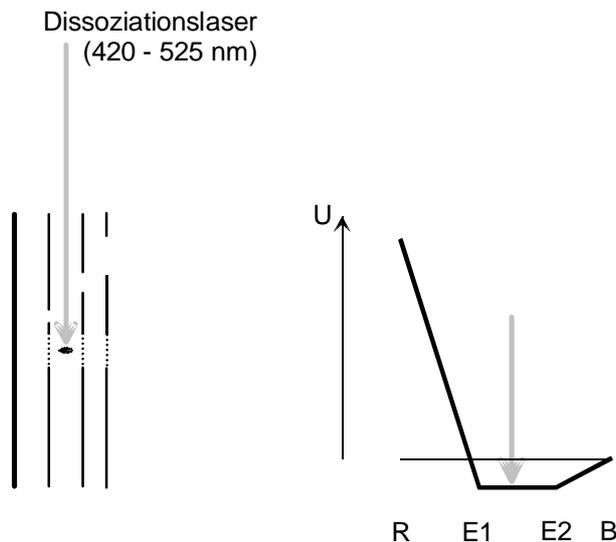


Abbildung 3.9 Depletion-Spektroskopie: Im wesentlichen entspricht der Aufbau für die Depletion-Spektroskopie dem für die Action-Spektroskopie. Durch Hinzufügen einer Abbremsstrecke zwischen der 2. Extraktorplatte und der Basisplatte wird bereits in der Ionenquelle die Fragmentanalyse vorgenommen.

Detachmentlaser getroffen. Ein Teil dieser Anionen verliert infolge der Lichtabsorption ein Elektron und wird (nun als neutrales Atom) vom anschließenden Bremsfeld nicht mehr abgebremst und erreicht den Detektor vor dem Anion. Aus dem resultierenden Photodetachment-Massenspektrum können nun die Signalabnahme (Depletion) des Au^- und die Zunahme (Action) des Au^0 bestimmt werden (s. Abb. 3.10 und Kapitel 6). Das gleiche Verfahren läßt sich auch für Molekülanionen anwenden. Das Bremsfeld erlaubt dabei die Auftrennung von Mutter- und Fragmentionen.

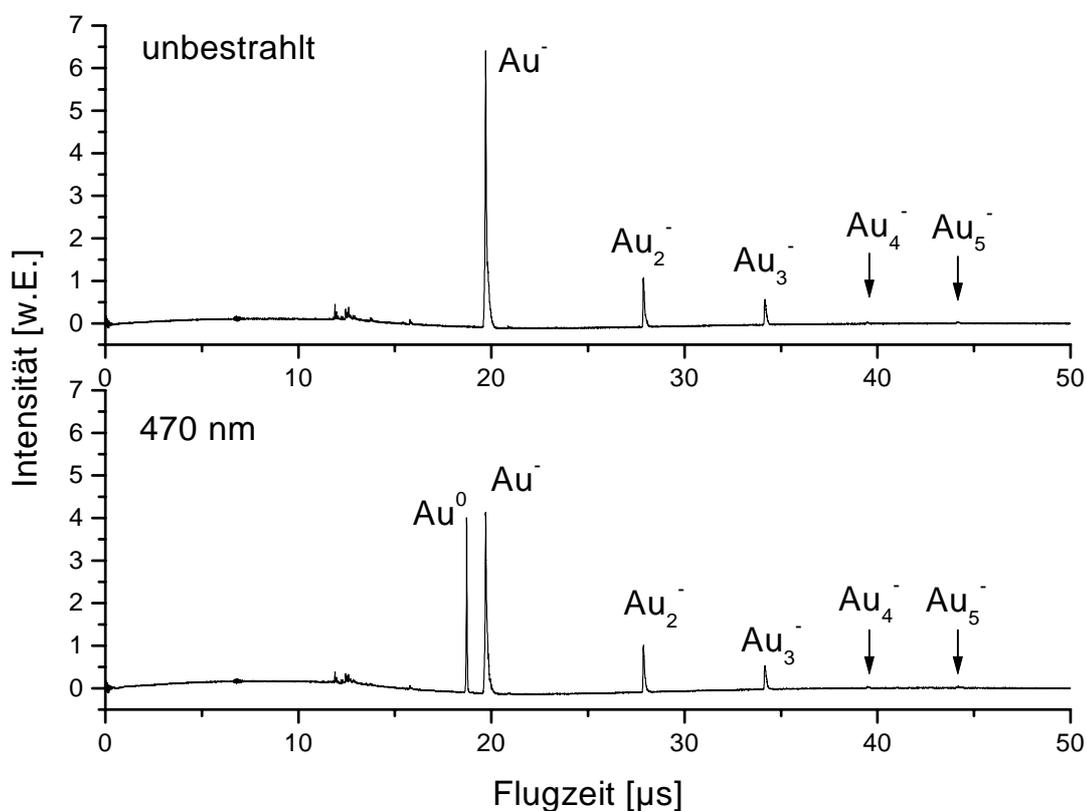


Abbildung 3.10 Massenspektrum und Photodetachmentmassenspektrum von Goldanionen (Action und Depletion). Oben: Unbestrahlt. Unten: Die Absorption von Photonen führt zu Photodetachment. Das Au^- -Signal spaltet auf (Au^0 und verbleibendes Au^-).

3.5 Ionenoptik

Die Ionenoptik (s. Abb. 3.2) dient der Führung des Ionenstrahls. Die Ionen werden nach Verlassen der Ionenquelle in der Fokussiereinheit gebündelt und mit der Ablenkeinheit auf den Detektor gerichtet. Die Ionen werden in der Laserdesorptions-/Laserablations-Ionenquelle mit einer breiten Verteilung an kinetischer Energie gebildet und beschleunigt. Ferner können in der Desorptionszone durch Schmelzen der Probenoberfläche und Plasmabildung in der Nähe der Oberfläche Feldinhomogenitäten entstehen. Die hieraus resultierende Divergenz des Ionenstrahls kann durch die Fokussiereinheit weitgehend kompensiert werden. Mit einer konventionellen dreiteiligen Einzellinse wären hierzu Spannungen nötig gewesen, die um mehr als 50 % über der negativen Beschleunigungsspannung liegen. Wegen der durch diese



Abbildung 3.11 Simulation der Ionentrajektorien in Abhängigkeit von der Fokussierung (Beschleunigungsspannung +10 kV, Startenergie der Ionen 5 eV in einem Winkelbereich von 0° bis 90° zu Feldrichtung): Oben: unfokussiert, Mitte: Fokussierung mit einer konventionellen (dreiteiligen) Einzel-Linse (Linsenspannung -17,0 kV), Unten: Fokussierung mit der siebenteiligen Linse (Linsenspannung -7,0 kV).

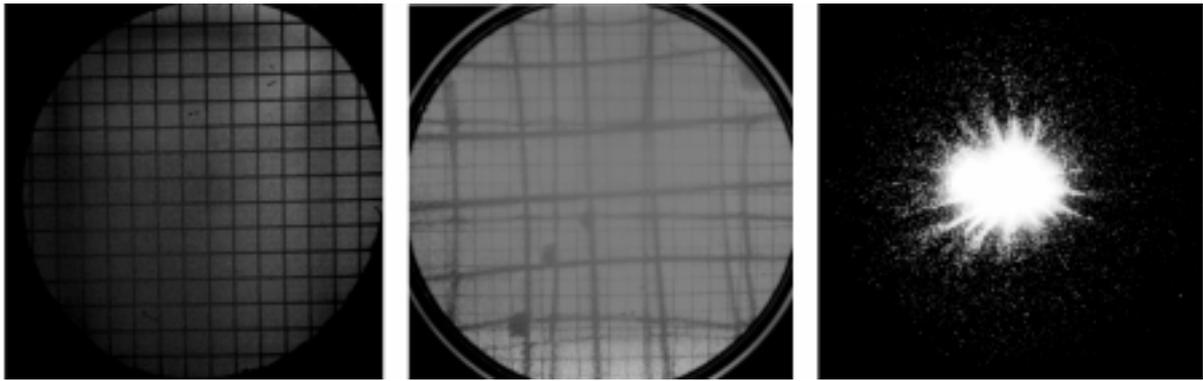


Abbildung 3. 12 Ionenstrahl am ortsauflösenden Detektor (Goldkationen): links: unfokussiert. Das Gittermuster ist der Schatten der Drähte des Massenfilters. Beschleunigungsspannung: +3850 V. Mitte: bei zu hoher Linsenspannung werden zusätzlich Netze aus der Ionenquelle abgebildet ($U_B=+10$ kV, $U_{Linse} -7,0$ kV). Rechts: optimale Fokussierung ($U_B=+10$ kV, $U_{Linse}=6,4$ kV). Der Leuchtschirmdurchmesser (entsprechend der Seitenlänge der Photographien) beträgt 40 mm.

hohen Spannungen verursachten Probleme mit Überschlägen, Entladungen und Störfeldern hätte in diesem Fall die technisch maximal mögliche Linsenspannung den mit der Ionenquelle zugänglichen Energiebereich des Ionenstrahls begrenzt.

Deshalb wurde für diese Apparatur eine siebenteilige elektrostatische Linse entworfen, die bereits mit 60-70% der negativen Beschleunigungsspannung den Ionenstrahl auf 3 bis 5 mm Durchmesser am Detektor bündelt. Die entsprechenden Simulationen der Ionentrajektorien wurden mit SIMION²⁴ durchgeführt. Mit Hilfe dieser Linse läßt sich die auf den Detektor projizierte Ionenstrahldichte bei Beschleunigungsspannungen bis 20 kV signifikant erhöhen, teilweise bis zu zwei Größenordnungen im Vergleich zum unfokussierten Ionenstrahl erhöhen, die für eine effektive Nanostrukturierung von Oberflächen durch Ionenbeschuß nötig ist. Dies war sowohl für analytische Anwendungen als auch für die Clusterionenimplantation/Nanostrukturierung²⁵ von Oberflächen von entscheidender Bedeutung.

3.6 Massenfiter

Sowohl bei der matrixvermittelten Laserdesorption (s. Anhang E) als auch bei der Laserablation (s. Kap. 4.1) entstehen große Mengen leichter Ionen, die den Detektor sättigen (indem die Kanäle der MCP die leichten Ionen verstärken und die schweren Ionen in der Totzeit der Kanäle eintreffen und nicht mehr registriert werden können, s. Kapitel 2.4.1). Daher ist die Nachweisempfindlichkeit für alle nachfolgenden Ionen drastisch reduziert. Dies

ist umso gravierender, als daß die schwereren Ionen schon allein aufgrund ihrer niedrigeren Geschwindigkeit weniger effizient als die leichteren nachgewiesen werden.

Die Bedeutung des Massenfilters für den empfindlichen Nachweis schwerer (Cluster-) Ionen geht aus Abbildung 3.13 hervor: Allein durch Ausblendung des Anions Au^- steigt die Nachweisempfindlichkeit der folgenden Ionen auf mehr als das fünffache. Erst durch die Ablenkung der leichten Ionen wird es sinnvoll, die Strahlintensität der Ionenquelle zu steigern und die Detektorspannung zu erhöhen, um mehr schwere Clusterionen zu erzeugen und effizienter nachzuweisen.

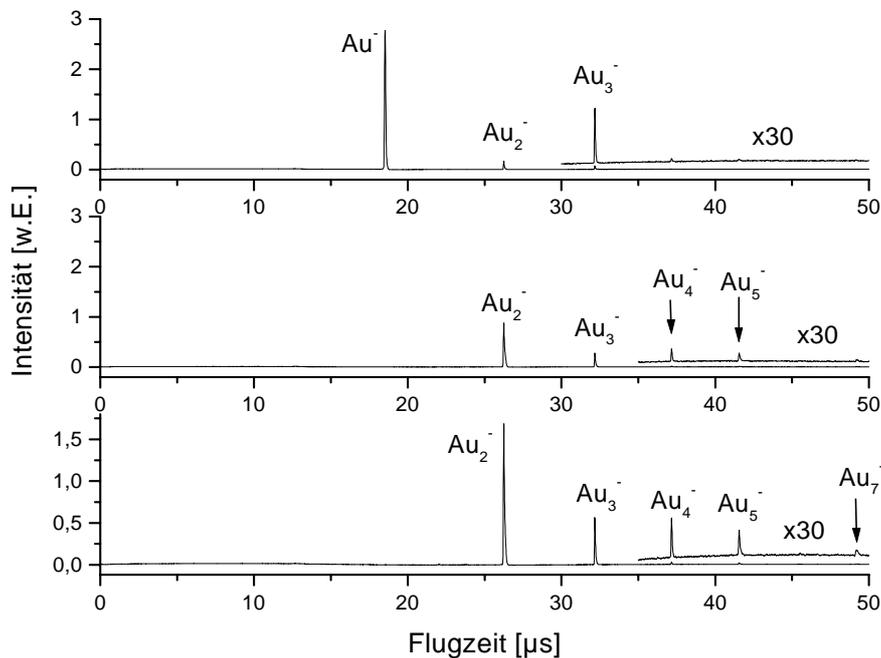


Abbildung 3.13 Wirkung des Massenfilters am Beispiel der Laserablation von Gold. Oben: ohne Massenfilter. Mitte und unten: Au^- wird ausgeblendet. Unten: Bei Spreizung der Intensitätsskala werden auch schwerere Cluster (Au_7^-) sichtbar. Beschleunigungsspannung 10 kV, Detektorspannung 2 kV.

Ferner erlaubt die Selektion eines engen Massenbereichs die Verwendung der Laserablations-Ionenquelle zum Beschuß von Oberflächen mit massenselektierten Clusterstrahlen. Daran ist besonders vorteilhaft, daß mit wenig Aufwand ein großer Bereich an kinetischer Energie zugänglich gemacht werden kann.

In Flugzeitmassenspektrometern gelingt die Massenselektion, indem man an einer Stelle in der Flugstrecke die vorüberfliegenden Ionen senkrecht zur Flugrichtung ablenkt. Wenn die Ionen, mit denen man weitere Experimente durchführen will, diese Stelle erreichen, schaltet man das Ablenkkfeld aus. Zur Selektion eignen sich einfache Ablenkplatten, die allerdings eine

schlechte Zeitauflösung bieten, oder ein Gitter aus äquidistanten dünnen Drähten, die jeweils alternierend auf einem symmetrischen Potential liegen. Wegen der geringen Ausdehnung des elektrischen Feldes in Flugrichtung erfordert ein solches Massenfilter keine Abschirmung und bietet eine hohe Transmission und eine gute Auflösung²⁶. In dieser Arbeit wurde letztere Variante gewählt und zweifach implementiert. Die beiden senkrecht zueinander angeordnete Massenfilter²⁷ befinden sich 1027 bzw. 1042 mm hinter der Ionenquelle, um Experimente an massenselektierten Clusterionenstrahlen zu ermöglichen.

3.6.1 Funktionsweise (statisch)

Die Ionen werden daran gehindert, den Detektor oder ein Substrat zu erreichen, indem sie in der Driftstrecke quer zu ihrer Flugrichtung abgelenkt werden. Dies geschieht durch zwei in einer Ebene angeordneten Gitter parallel zueinander gespannter Drähte, die voneinander isoliert sind. Die Drahtlagen werden über Metallgewindestangen im Kunststoffgerüst mit je

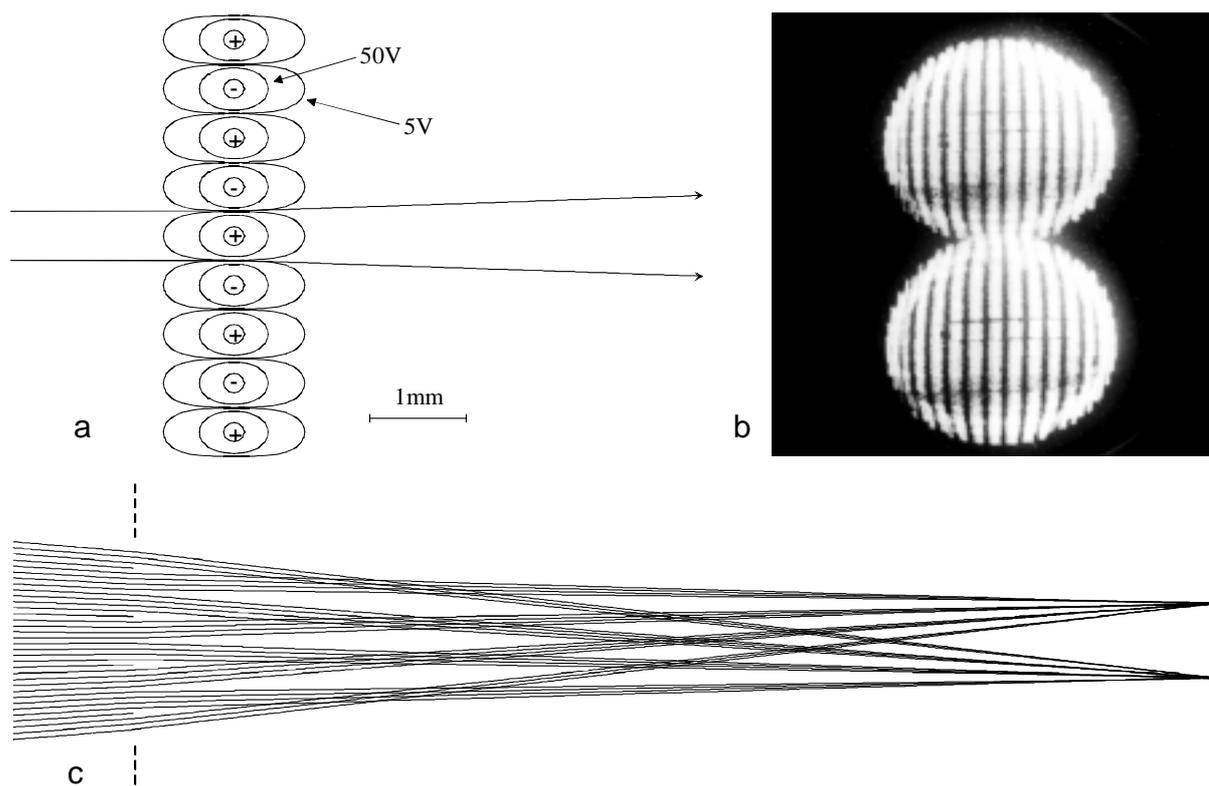


Abbildung 3.14 Funktionsweise des Massenfilters: (a) Die Ionen werden durch das elektrische Feld quer zu ihrer Flugrichtung abgelenkt. (b) Auf einem bildgebenden Detektor 800 mm hinter dem Massenfilter kann diese Aufspaltung des Ionenstrahls dargestellt werden. Die senkrechten Linien resultieren aus einem weiteren Gitter mit senkrechten Drähten (Die Seitenlänge der Abbildung entspricht 40 mm). (c) Die Trajektorien-Simulation mit SIMION zeigt, daß die mit der Ionenoptik eingestellte Fokussierung (bei mäßigen Spannungen) nicht wesentlich durch die Strahlaufspaltung beeinträchtigt wird.

einer Spannungsquelle verbunden. Die Drähte erzeugen dann ein elektrisches Feld senkrecht zur Flugrichtung der Ionen. Beim Abschalten der Spannungen mit Hilfe elektronischer Schalter ist die ganze Anordnung elektrisch neutral, und Ionen können das Gitter ohne Ablenkung passieren. Durch erneutes Einschalten der Spannung können die langsameren schweren Ionen wieder abgelenkt werden. Die Auflösung des Massenfilters wird dabei durch die Geometrie des Filters, die Schaltzeiten der elektronischen Schalter sowie die räumliche Ausdehnung des Ionenpakets begrenzt.

3.6.2 Mechanische Konstruktion

Das Massenfiter wird von einem Kunststoffgerüst (Hart-PVC) getragen. Der Drahtabstand ist durch die Ganghöhe der beiden Kunststoff-Gewindestangen (Nylon, M3) definiert, durch deren Kerndurchmesser auch die gemeinsame Ebene der beiden Halbgitter bestimmt wird. Jede der beiden Drahtlagen wird über je zwei Metallgewindestangen geführt, die mit dem Gerüst verschraubt sind und über die auch der elektrische Kontakt hergestellt wird. Die beiden Kunststoff-Gewindestangen liegen auf einem Absatz des Gerüsts und werden nur durch die Drahtlagen gehalten. Die Transmission beträgt 90%, die Verluste sind rein geometrisch durch den Schatten der Drähte (Durchmesser 50 μm , Abstand 0,5mm) bedingt.

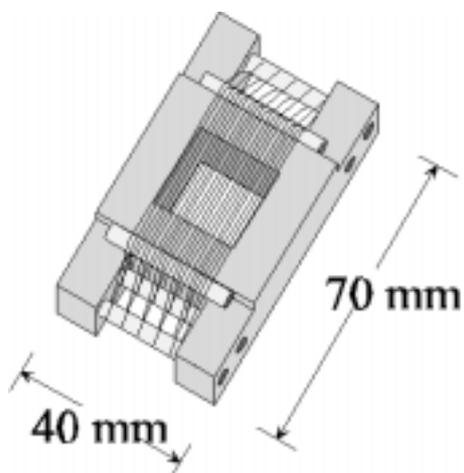


Abbildung 3.15 Mechanische Realisierung eines Massenfilters: Zwei Kunststoffgewindestangen liegen auf einem Absatz des Gerüsts. Die beiden Wicklungen werden über je zwei mit dem Gerüst verschraubte Metallgewindestangen geführt und kontaktiert. Als Massenfiter wird der Teil des Gitters über dem zentralen Loch von 20x20 mm² genutzt.

3.6.3 Prinzipielle Grenzen der Massenselektion

Die Trennung zweier Ionenpakete mit Hilfe eines Massenfilters wird einerseits durch die räumliche Entfernung zweier aufeinander folgender Pakete relativ zum Felddurchgriff des Massenfilters beschränkt, andererseits durch den zeitlichen Abstand der Pakete relativ zu den Schaltzeiten der Elektronik, die das Filter mit Hochspannung versorgt.

Räumliches Limit:

Die räumliche Auflösung des Massenfilters wird durch die Ausdehnung des elektrischen Feldes in Flugrichtung relativ zum Abstand zweier aufeinanderfolgender Ionenpakete beschränkt. Eine einfache Abschätzung ergibt für den minimalen separierbaren Abstand Δs (s. Anhang B):

$$\Delta s = s_m - s_{m+\Delta m} ; \quad s = t \cdot \sqrt{\frac{q \cdot U}{2 \cdot m}} \quad (3.1)$$

$$\Delta s = \left(1 - \sqrt{\frac{m}{m + \Delta m}} \right) \cdot s \quad (3.2)$$

Der räumliche Abstand zweier Ionenpakete ist also nur durch die zurückgelegte Flugstrecke s und das Verhältnis der Massen $m+\Delta m$ und m abhängig, aber nicht von der Energie oder der Geschwindigkeit der Ionen. Elementare Umformungen ergeben für den Grenzfall $\Delta s \ll s$ die aus geometrischen Gründen bestmögliche Auflösung des Massenfilters zu:

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{s}{2 \cdot \Delta s} \quad (3.3)$$

mit der Flugstrecke s bis zum Massenfilter. Die bestmögliche Auflösung kann nun abgeschätzt werden, wenn man für Δs den Felddurchgriff (1mm) des Gitters einsetzt:

$$R = \frac{m}{\Delta m} = 500 \quad (3.4)$$

Die örtliche Auflösung des Filters ist also nur abhängig vom Verhältnis der Flugstrecke s der Ionen und vom Felddurchgriff des Gitters, der einen Mindestabstand zwischen zwei zu trennenden Ionenpaketen erfordert.

Zeitliches Limit:

Eine analoge Betrachtung läßt sich für die zeitliche Auflösung durchführen. Die Flugzeitdifferenz zweier verschieden schwerer Ionen beträgt:

$$\Delta t = t_{m+\Delta m} - t_m ; \quad t = \sqrt{\frac{2}{q \cdot U}} \cdot s \cdot \sqrt{m} \quad (3.5)$$

$$\Delta t = \left(\sqrt{1 + \frac{\Delta m}{m}} - 1 \right) \cdot t \quad (3.6)$$

Der zeitliche Abstand ist also durch die Massen m und $m + \Delta m$ sowie durch die Flugzeit $t = t(U, s)$ gegeben und somit von der Beschleunigungsspannung abhängig. Für den Grenzfall $\Delta t \ll t$ erhält man:

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2 \cdot \Delta t} \quad (3.7)$$

Die unter optimalen Bedingungen zu erwartende Auflösung kann nun für Ionen bekannter Flugzeit (typisch $20 \mu\text{s}$) und bekannter Masse abgeschätzt werden, wenn man für die minimale Flugzeitdifferenz Δt , die zur Trennung zweier Ionenpakete nötig ist, die Schaltzeit der Elektronik (minimale Öffnungszeit 200 ns (a), Anstiegszeit 20 ns (b)) einsetzt. Typische Werte für die Flugzeit der (leichten) Ionen bis zum Massenfilter im beschriebenen Massenspektrometer liegen in der Größenordnung von $20 \mu\text{s}$, so daß sich für diese beiden Fälle ergibt:

$$(a) \quad R = \frac{m}{\Delta m} = 50 \quad (3.8)$$

$$(b) \quad R = \frac{m}{\Delta m} = 500 \quad (3.9)$$

Die Auflösung von $50 \mu\text{s}$ gilt für ein einfaches Massenfilter, bei dem die Öffnungszeit des Filters mit dem des Hochspannungsschalters übereinstimmt. Die Anstiegszeit der Schalter wird für die Auflösung relevant, wenn man ein Doppelmassenfilter verwendet.

3.6.4 Doppelmassenfilter

Im Fall des einfachen Massenfilters wird die Auflösung von der minimalen Öffnungszeit der Schalter auf $R = 50$ begrenzt, die bei der beschriebenen Apparatur eine Größenordnung über der räumlich bedingten Grenze liegt. Dies läßt sich umgehen, indem man das Öffnen und das Schließen des Filters auf zwei verschiedene Filtereinheiten verteilt, weil dann nur noch die Anstiegszeiten der Schalter die Auflösung beschränken, die in der Größenordnung der räumlich bedingten Schranke liegt. Bei den kleinen erreichbaren Ablenkwinkeln ($\sim 3^\circ$) durchfliegen im allgemeinen auch die abgelenkten Ionen beide Filter. Eine Hinlenkung in die alte Flugrichtung im zweiten Gitter kann daher nur vermieden werden, indem man beide Gitter senkrecht zueinander anordnet. Aus dieser Anordnung ergibt sich das in Abb. 3.19 gezeigte charakteristische Muster.

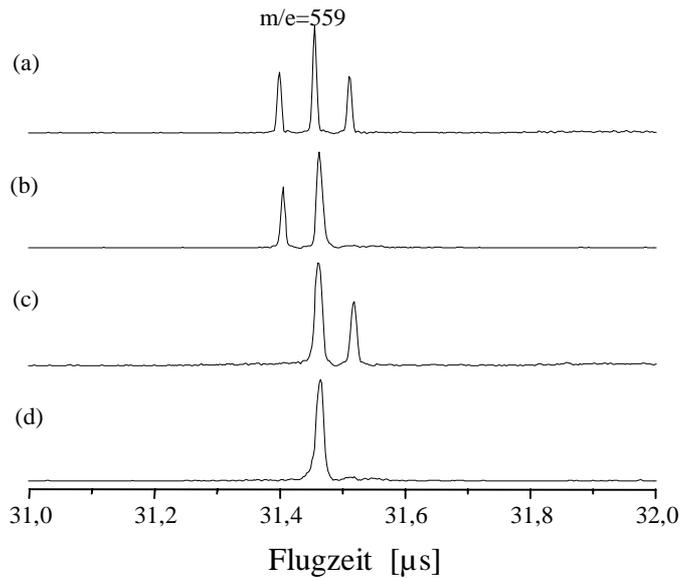


Abbildung 3.16 Auflösung des Doppelmassenfilters am Beispiel von Cs_3Br_2^+ (557, 559 und 561 u). Beschleunigungsspannung 10 kV. (a) alle drei Isotopomere von Cs_3Br_2^+ , (b) das schwerste Isotopomer wurde mit dem einen Massenfilter von den beiden leichteren getrennt, (c) das leichteste Isotopomer abgelenkt, (d) das leichteste und das schwerste Isotopomer abgelenkt. Die resultierende Massenauflösung beträgt 280 infolge der Breite der Ionenpakete von 10 ns am Massenfilter. (Analoges Experiment mit örtlicher Abbildung des Ionenstrahls s. Anhang B).

Die theoretisch mögliche Auflösung wird wegen der Peakbreite von 15 ns am Detektor bzw. 10 ns am Massenfilter nicht erreicht. Die Peakbreite kann in einer einfachen Abschätzung für das zeitliche Limit zur Anstiegszeit der Schalter von 20 ns addiert werden. Die Synchronisationsfehler zwischen den Hochspannungsschaltern wurden auf weniger als 1 ns reduziert und beeinflussen die Auflösung praktisch nicht. Unter Berücksichtigung der Peakbreite ergibt sich für die maximal zu erwartende Auflösung in Übereinstimmung mit dem Experiment:

$$R = \frac{m}{\Delta m} = 300 \quad (3.10)$$

Bei geringeren Anforderungen an die Auflösung des Massenfilters genügt ein einzelnes Massenfilter. Bei der gegebenen Geometrie des Massenspektrometers treffen Ionen, die um $2,5^\circ$ oder mehr abgelenkt werden, den Detektor nicht mehr. Das zweite Filter kann parallel zum ersten betrieben werden, um den Ionenstrahl weiter aufzuspalten. Der effektive Ablenkwinkel, der bei 10 keV Ionenenergie und 500V Ablenkspannung etwa 2° beträgt vergrößert sich dabei um 41 %. Dies ist nötig, um bei 20 kV Beschleunigungsspannung die

leichten Ionen noch effektiv abzulenken, da das Massenfiter aus technischen Gründen mit maximal +/- 800V betrieben werden kann.

Bei Spannungen bis 10 kV kann das zweite Massenfiter auch zur Fragmentanalyse benutzt werden. Dies ist z.B. von Interesse bei verzögerten Zerfallsprozessen in der feldfreien Driftstrecke.

3.6.5 Fragmentanalyse mit Massenfiter

Die einfachste Form einer Fragmentanalyse, die Unterscheidung neutraler Fragmente vom geladenen Mutterion, gelingt bereits mit einem einfachen, gesperrten Massenfiter. Diese Methode erlaubt jedoch nur den Nachweis neutraler Fragmente. Das Verfahren ist demnach genau analog zu der in Kapitel 3.3.4 vorgestellten Photodetachment-Action-Spektroskopie an atomaren Anionen.

Zur Unterscheidung verschiedener geladener Fragmente müssen die Fragmente beschleunigt oder abgebremst werden. Hierzu werden beide Halbgitter eines Massenfilters kurzgeschlossen und über einen Hochspannungsschalter mit einer Hochspannungsquelle verbunden. Beim Einschalten werden Ionen, die sich im Feld des Filters befinden, vom elektrischen Feld

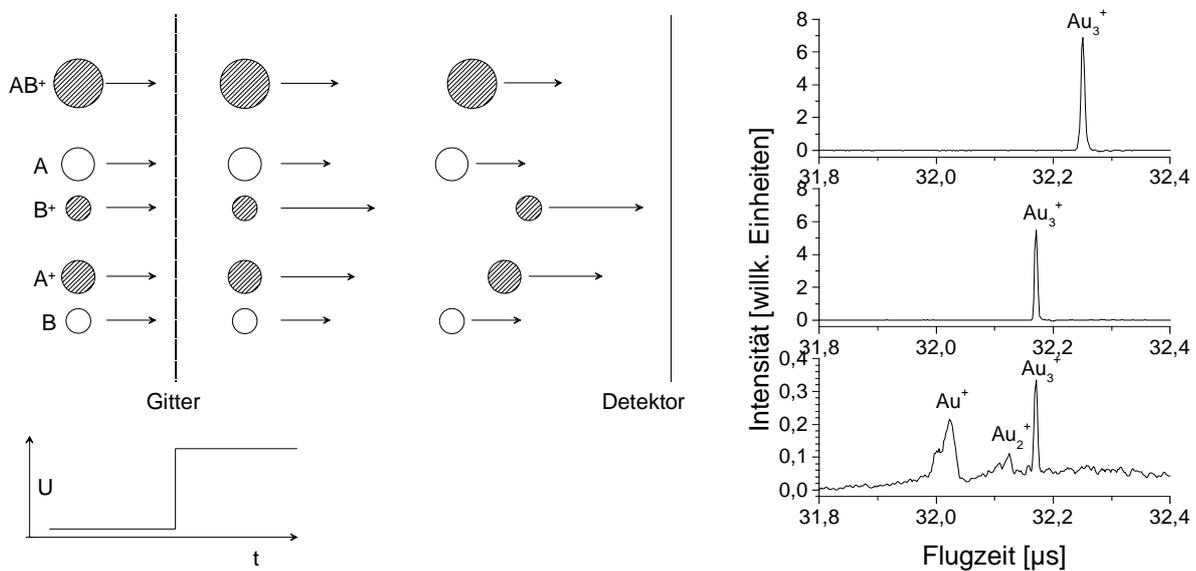


Abbildung 3.17 Fragmentanalyse: Die Gitterspannung U wird eingeschaltet, wenn die Teilchen das Gitter erreicht haben. Weil die Teilchen erst nach der Beschleunigung dissoziiert werden, haben das Mutterion AB^+ und die Fragmente A , B , A^+ und B^+ die gleiche Geschwindigkeit. Durch den Spannungssprung werden die Ionen mit der gleichen Kraft beschleunigt, während die neutralen Fragmente mit der anfänglichen Geschwindigkeit weiterfliegen. Die Ionen werden je nach ihrer Masse auf unterschiedliche Geschwindigkeiten beschleunigt und erreichen zu verschiedenen Zeitpunkten den Detektor. Die Massenselektion des Mutterions (hier Au_3^+) wird mit Hilfe des zweiten Massenfilters erreicht.

beschleunigt. Die Energie, welche die Teilchen dabei aufnehmen, hängt nur von ihrem Ort im Augenblick des Einschaltens ab und führt daher zu einer masseabhängigen Geschwindigkeits- und Flugzeitveränderung, aus der sich dann die Fragmentmasse bestimmen läßt. Zwar ist diese Art der Fragmentanalyse weniger genau als andere Verfahren wie Reflektron oder Bremsfeldanalyse, läßt sich dafür aber ohne apparative Probleme auch bei Ionen mit über 10 keV kinetischer Energie einsetzen. Das erste Massenfilter kann weiterhin zur Massenselektion verwendet werden.

3.6.6 Strahlteiler für Ionenstrahlen

Bei moderaten Ablenkspannungen und -winkeln werden die Ionenpakete sehr gleichmäßig aufgespalten und das Strahlprofil nur unwesentlich verändert (siehe Abb. 3.14, 3.19). Das Massenfilter kann daher als Strahlteiler für Ionenstrahlen benutzt werden. Man kann mit einem Teilstrahl experimentieren, z.B. ein Target beschießen, um die Oberfläche zu strukturieren oder spektroskopische Untersuchungen am Clusterstrahl durchführen und den anderen Teilstrahl als sehr genaue Referenz verwenden oder verschiedene Detektoren bei gleichen Strahleigenschaften miteinander vergleichen.

3.7 Detektoren

Der Ionenstrom in der Apparatur ist zu gering, um direkt gemessen werden zu können. Daher wurden drei verschiedene Detektoren mit integriertem Verstärker eingesetzt, um das Signal noch in der Apparatur zu verstärken:

3.7.1 MCP-Detektor

Im MCP-Detektor (Jordan Time Of Flight, Grass Valley, CA, USA) wird das Ionensignal mit Hilfe von MCP („Micro Channel Plate“, Galileo, USA) verstärkt. Eine MCP besteht aus Bleiglas mit einer hohen Dichte von feinen Kanälen ($\varnothing 10 \mu\text{m}$, 7000 Kanäle/ mm^2), die als diskrete Sekundärelektronenvervielfacher wirken. Nach der Verstärkung in der ersten MCP erreichen die Elektronen die zweite, wo sie noch weiter verstärkt werden. Die austretenden Elektronen werden zur Anode beschleunigt, wo sie als Stromstoß registriert werden. Der Anodendurchmesser ist genauso groß wie der MCP-Durchmesser. Durch den konischen Übergang wird der Durchmesser bei konstantem Wellenwiderstand auf den Durchmesser des Meßkabels reduziert. Dies verhindert Reflexionen und Signalartefakte und ermöglicht eine

Zeitauflösung von weniger als 1 ns. Der Verstärkungsfaktor ist abhängig von der Betriebsspannung und vom Alter der MCP und liegt im Bereich von 10^2 bis 10^4 pro MCP. Bei der Verstärkung eines Ions ändern sich die Spannungsverhältnisse innerhalb eines Kanals. Die Wiederherstellung des Spannungsprofils dauert einige ms²⁸, wodurch sich für die einzelnen Kanäle eine Totzeit ergibt. Für die ganze MCP bedeutet dies bei hohen Ionenintensitäten einen Rückgang der Nachweisempfindlichkeit für die schweren Ionen, weil für diese eine endliche Wahrscheinlichkeit besteht, einen Kanal zu treffen, der sich in der Totzeit befindet. Dieser Effekt kann durch Verwendung eines Massenfilters umgangen werden. In einigen Experimenten mit Metallkationen wurde darüber hinaus der Detektor bei niedrigen Flugzeiten mit verminderter Spannung betrieben und diese dann über einen elektronischen Schalter zum empfindlichen Nachweis der schweren Ionen erhöht²⁹. Diese Methode ermöglichte den Nachweis von Clustern mit bis zu 150 Goldatomen. Die zugehörige Schaltung zur Spannungsversorgung und Signalauskopplung am Detektor ist in Anhang D2 beschrieben. Die MCP benötigen eine Betriebsspannung von etwa 1000 V pro MCP, außerdem muß die Anode gegenüber der MCP-Rückseite positive Spannung führen. Zum Kationennachweis wird üblicherweise die Anode auf erdnahem Potential gehalten. Die Detektorfrontseite liegt dann auf negativem Potential, und die Kationen werden mit etwa 2 kV nachbeschleunigt. Dies

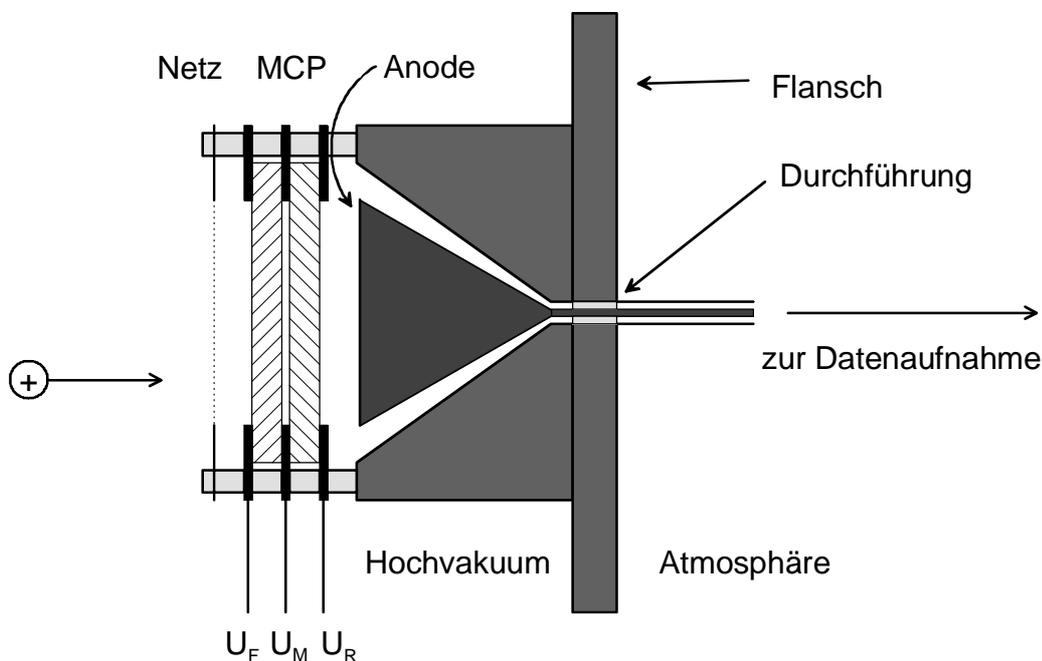


Abbildung 3.6 Schematischer Aufbau des MCP-Detektors. Einfallende Ionen lösen in der ersten MCP Sekundärelektronen aus, die in den Kanälen vervielfacht und zur Anode hin beschleunigt werden und dort einen Spannungsstoß verursachen. Die kegelförmige Anodenanordnung dient zur Anpassung der großen Anodenfläche an das angeschlossene Koaxialkabel bei konstantem Wellenwiderstand, um Signalreflexionen zu vermeiden.

ergibt eine erhöhte Nachweisempfindlichkeit. Die Signalableitung und die Spannungsversorgung sind in Anhang D1 beschrieben.

Zum Anionennachweis wird die Detektorfrontseite geerdet und die Anode auf positives Potential gelegt. Die Anionen werden weder beschleunigt noch abgebremst, bevor sie den Detektor erreichen. Das Signal muß an der Anode über einen Kondensator ausgekoppelt werden. Die verwendete Schaltung wird in Anhang D2 vorgestellt.

3.7.2 Bildgebender MCP-Detektor mit Leuchtschirm

Der bildgebende Detektor (Zusammenarbeit mit Fa. Proxitronik Funk GmbH, Bensheim, Deutschland) erreicht die erforderliche Signalverstärkung mit drei MCP, in denen Sekundärelektronen erzeugt und vervielfacht werden. Auch hier lösen die einfallenden Ionen Sekundärelektronen aus, die in den MCP vervielfacht werden. Die Elektronen werden nach Verlassen der dritten MCP beschleunigt und auf einen Leuchtschirm geschossen, der auf einem mit Indium-Zinn-Oxid-Schicht leitfähig gemachten Quarzglassubstrat aufgebracht ist.

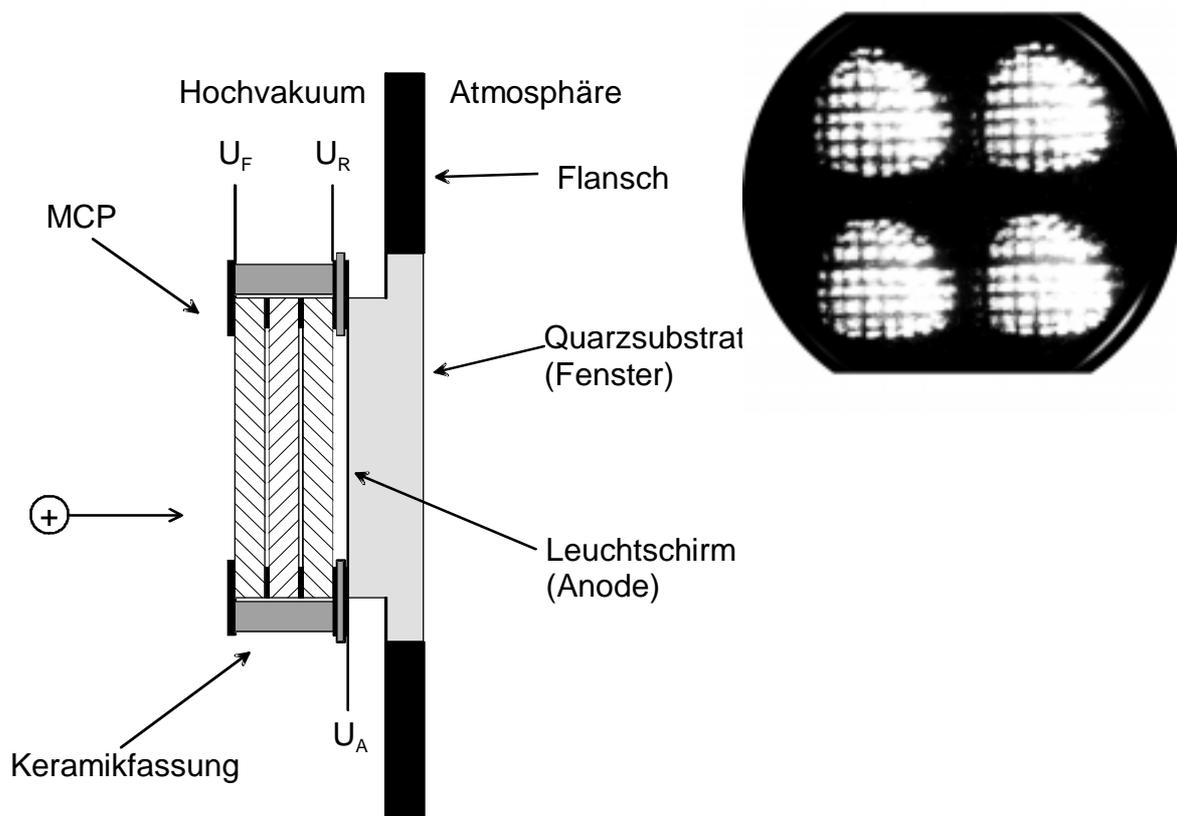


Abbildung 3.7 (a) Schematischer Aufbau des bildgebenden Detektors. Der Ionenstrahl löst in den MCP Sekundärelektronenkaskaden aus, die auf den Leuchtschirm beschleunigt werden und so das Strahlprofil abbilden. (b) Abbildung des Strahlprofils mit einem Gold-Clusterionenstrahl (Au_n^+ , $1 \leq n \leq 20$), der im Doppel-Massenfilter in vier Teilstrahlen aufgespalten wurde.

Die Elektronen verursachen dabei Spannungsänderungen am Leuchtschirm, die über einen Kondensator hochohmig ausgekoppelt werden können. Die genaue Schaltung der Signalauskopplung ist in Anhang D3 beschrieben.

Der Detektor ermöglicht über einen Spannungsabgriff am Leuchtschirm gut zeitaufgelöste Messungen der Signalintensität, während gleichzeitig das (örtliche) Strahlprofil des Ionenstrahls beobachtet werden kann.

3.7.3 Ladungsdetektor

Der Ladungsdetektor³⁰ besteht aus einer leitenden Kollektorfläche, auf die die Ionen auftreffen und einem noch in der Apparatur befindlichen Ladungsverstärker. Die Ladung q der eintreffenden Ionen wird unmittelbar registriert und führt zur Aufladung der Kollektorplatte um eine Spannung $U=q/C$, die in einer Differenzierstufe in ein Flugzeitspektrum konvertiert wird. Vorzeichen und Betrag der Ausgangsspannung sind abhängig von der Ionenladung und von Sekundärelektronenemission aus der Kollektorplatte durch den Ionenbeschuß. Der Ladungsdetektor arbeitet nach dem Prinzip eines Faraday-Cup und ist erheblich weniger anfällig für Sättigungseffekte bei hohen Strahldichten als ein MCP-Detektor.

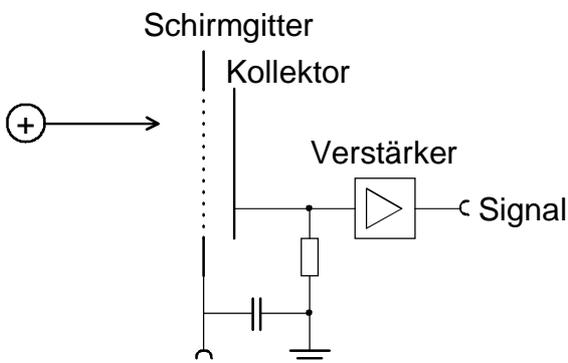


Abbildung 3.20 Schematischer Aufbau des Ladungsdetektors. Die Ionen treffen die Kollektorplatte; ihre Ladung wird direkt registriert. Je nach Gitterspannung können auch Sekundärelektronen detektiert werden.

Die Detektoren unterscheiden sich hinsichtlich Ihrer Nachweisempfindlichkeit und ihrer Zeitauflösung. Die MCP-Detektoren erlauben in Verbindung mit einem Digitaloszilloskop (Lecroy 9350 D) Zeitauflösungen im Bereich von wenigen Nanosekunden. Der ortsauflösende Detektor ist dabei geringfügig schlechter als der impedanzangepaßte mit Kegelanode. Der Ladungsdetektor ermöglicht hingegen nur eine Zeitauflösung von 25 ns, zeigt dafür aber kein ausgeprägtes Sättigungsverhalten.

3.8 Datenerfassung und -verarbeitung

3.8.1 Datenerfassung

Das Detektorsignal wird über eine Koaxialdurchführung aus der Apparatur geführt, gegebenenfalls von Gleichspannungsanteilen entkoppelt und mit einem Digitaloszilloskop (LeCroy 9350 D, 500 MHz Analogbandbreite, 1 GS/s Analog-Digital-Wandlung, 8 Bit Speichertiefe) oder einem Vielkanalzähler (Fast 7886, Fast ComTec, Oberhaching) registriert. In einigen Experimenten wurde außerdem noch ein Vorverstärker (EG&G VT 120 A, Bandbreite 350 MHz, Verstärkungsfaktor 200) verwendet.

Ein Digitaloszilloskop (das gleiche gilt auch für einen Transientenrecorder) digitalisiert die Eingangsspannung und ordnet sie als Funktion der Zeit einzelnen Kanälen zu. Auf diese Weise wird das Eingangssignal weitgehend unverfälscht (abgesehen vom Digitalisierungsrauschen) konvertiert und gespeichert. Allerdings wird damit auch ein eventuell vorhandenes Eingangsrauschen ungedämpft aufgenommen.

Ein Vielkanalzähler akzeptiert ein Eingangssignal nur, wenn es eine wählbare Schwelle übersteigt und zählt dieses Signal im entsprechenden Kanal. Dieses Verfahren erlaubt eine sehr wirksame Rauschunterdrückung, insbesondere, wenn das Signal nur aus wenigen, relativ starken Spannungsspitzen besteht, die deutlich über dem Rauschpegel liegen. Allerdings kann man pro Kanal und Schuß nur ein Ion registrieren.

Damit sind Oszilloskope bei relativ starken Signalen wie MALDI-Spektren, Laserablations-Massenspektren von kleinen Metallclustern und Laserdesorptionsmassenspektren von Fullerenen die Methode der Wahl, während sich der Vielkanalzähler bei schwachen Signalintensitäten eignet, wie sie bei großen Metallcluster beobachtet wurden.

3.8.2 Datenverarbeitung

Die Daten werden mit einem im Haus geschriebenen Programm³¹ ausgewertet. Es erlaubt die visuelle Darstellung der Daten, Integration der Massenspektren, Basislinienkorrektur, Transformation des Flugzeitspektrums (Intensität gegen Flugzeit) in ein Massenspektrum (Intensität gegen Masse) und Konversion der Daten in andere Formate, z.B. ASCII.

Die Transformation der Flugzeit in Masse ist nichtlinear und folgt einem Wurzelgesetz (s. Kapitel 2):

$$t \propto \sqrt{m} \quad (3.11)$$

Dieses Wurzelgesetz kann noch zur Anpassung an Zeitdifferenzen, die sich beispielsweise beim Triggern der Laser oder der Hochspannungsschalter ergeben, um einen linearen Term in der Zeit erweitert werden:

$$t = a \cdot \sqrt{m} + b \quad (3.12)$$

Die Bestimmung der Koeffizienten a und b erfolgt durch Kalibrierung an den Flugzeiten von Ionen bekannter Masse (Anpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate). In der Regel erlaubt diese Transformation eine sehr genaue Massenzuordnung (im Bereich 0,1%). Damit bei der Variablentransformation die Integrale über die Intensitäten gleich bleiben, müssen die Intensitäten mit der jeweiligen Funktionaldeterminante (dm/dt) multipliziert werden.

3.9 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein lineares Flugzeitmassenspektrometer aufgebaut, das folgende typische Daten aufweist.

Beschleunigungsspannung	-20 kV ≤ U ≤ +20 kV
Maximaler Massenbereich	50 000 u
Ionenstrahldurchmesser	≥ 3 mm
Massenauflösung	≤ 3000 (bei 840 u)
Massenfilter mit Auflösung	280 (bei 560 u)

4 Metallcluster

Die massenspektrometrische Untersuchung von Metallclustern bietet einen Zugang zum Verständnis der elektronischen Struktur und zur Stabilität dieser Systeme. Im Gegensatz zu bisherigen Arbeiten, in denen sich die Cluster in einer Trägergasexpansion^{32,33,34} bilden, werden die Cluster in dieser Arbeit durch direkte Laserablation im Hochvakuum dargestellt. Im folgenden Kapitel werden zunächst einige relevante Aspekte der Laserablation vorgestellt und dann die Ergebnisse präsentiert und diskutiert.

Weitere Informationen über die elektronische Struktur und Schwingungsanregung sind durch elektronische Spektroskopie an diesen Clustern (s. Kapitel 5) zugänglich.

4.1 Laserablation

4.1.1 Prinzip

Beim Beschuß eines Substrats mit Laserstrahlung wird die Oberfläche lokal stark erhitzt und emittiert geladene und ungeladene Teilchen. Die genauen Vorgänge sind komplex und stark abhängig von den jeweiligen experimentellen Parametern. Bisherige Untersuchungen befassen sich einerseits mit der Materialbearbeitung der Probe und betrachten infolge dessen deren Veränderungen^{35,36,37} (thermische Schäden, Schmelzen), andererseits mit der Laserablation als Quelle kleiner Teilchen zur Beschichtung von Oberflächen³⁸ (Pulsed Laser Deposition, PLD) und untersuchen die emittierten Teilchen hinsichtlich ihrer Größe und Zusammensetzung. In der Literatur werden verschiedenen Abläufe des Ablationsprozesses in Abhängigkeit von der Pulsdauer des Lasers diskutiert.

4.1.2 Laser-Metall-Wechselwirkung

Die Pulsdauer des Lasers beeinflusst stark die Laser-Metall-Wechselwirkung und das Auftreten der beteiligten Phasen. Im folgenden werden die für die Laserablation an Metallen im Rahmen dieser Arbeit relevanten Vorgänge und Zusammenhänge im Hinblick auf die Veränderungen der Probe während des Laserbeschusses anhand des Zweitemperaturmodells³⁹ für die Fälle „langer“ (ns-) und kurzer (ps-) Laserpulse diskutiert.

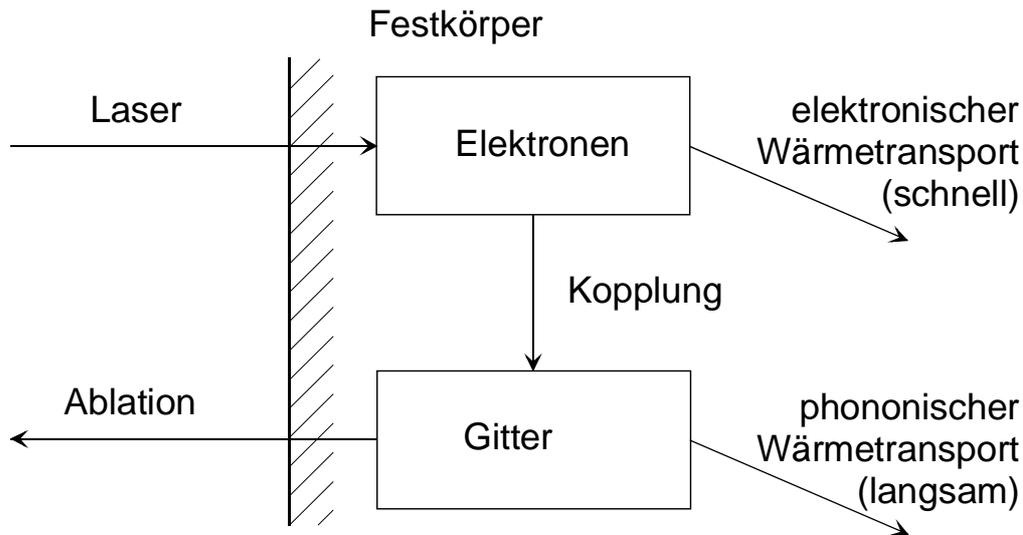


Abbildung 4.1 Schematische Darstellung des Wechselwirkungsprozesses von Laserpulsen mit Metallen. Eine qualitative mechanistische Beschreibung basiert auf dem Zweitemperaturmodell.

Bei der Wechselwirkung kurzer Laserpulse geringer Intensität mit Metalloberflächen wird die Laserenergie von den freien Elektronen absorbiert. Diese Energie wird im Sinne einer Thermalisierung innerhalb des elektronischen Subsystems verteilt und über die Kopplung des Gittersystems an das elektronische System auf das Gitter übertragen. Zudem kann Energie mittels schneller Elektronen in die Umgebung abgeführt werden (elektronischer Wärmetransport). Unter der Annahme, daß das elektronische Subsystem sehr schnell thermalisiert und daß das elektronische und das Gittersubsystem durch ihre charakteristische Temperaturen T_e und T_g beschrieben werden können, kann der Wärmetransport in das Metall mit dem folgenden eindimensionalen Zweitemperaturmodell beschrieben werden. Die zeitliche Entwicklung des Elektronensystems am Interaktionsort wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = -\frac{\partial Q_e(z)}{\partial z} - \gamma(T_e - T_g) + S(t) \quad (4.1)$$

Dabei ist C_e die Wärmekapazität des Elektronensystems, z die Richtung senkrecht zur Probenoberfläche, $Q_e(z)$ der Wärmefluß, γ der Parameter, der die Kopplung des elektronischen an das Gittersubsystem beschreibt und S der Quellterm der laserinduzierten Erhitzung.

Die zeitliche Entwicklung des Gittersubsystems ist durch die Kopplung an das Elektronensystem und die Wärmekapazität des Gittersubsystems C_g bestimmt und wird durch folgende Beziehung beschrieben:

$$C_g \frac{\partial T_g}{\partial t} = \gamma(T_e - T_g) \quad (4.2)$$

Der elektronische Wärmetransport und der Quellterm der durch die Laserbestrahlung verursachten Erhitzung werden durch die folgenden Gleichungen beschrieben:

$$\begin{aligned} Q_e(z) &= -k_e \partial T_e / \partial z \\ S(t) &= I(t) A \alpha \exp(-\alpha z) \end{aligned} \quad (4.3)$$

Dabei sind $I(t)$ die Laserintensität, $A=1-R$ und α die Oberflächendurchlässigkeit und der Absorptionskoeffizient (R ist das Reflexionsvermögen) und k_e die elektronische Wärmeleitfähigkeit. Die oben genannten Gleichungen vernachlässigen die Wärmeleitfähigkeit des Gittersubsystems. Die elektronische Wärmekapazität ist sehr viel kleiner als die des Gitters, so daß das Elektronensystem vorübergehend sehr hohe Temperaturen erreichen kann. Wenn die elektronische Energie kleiner als die Fermi-Energie bleibt, sind die elektronische Wärmekapazität und die elektronische Wärmeleitfähigkeit im Ungleichgewicht gegeben als $C_e=C_e' T_e$ (mit C_e' als Konstante) und $k_e=k_0(T_g) \cdot T_e/T_g$ (mit $k_0(T_g)$ als konventioneller Wärmeleitfähigkeit im Gleichgewicht für Metalle).

Die Laser-Metall-Wechselwirkung wird durch drei typische Zeitkonstanten charakterisiert: die Aufheizzeit des elektronischen Systems $\tau_e=C_e/\gamma$ (typischer Werte im Bereich ~ 1 ps), die Aufheizzeit des Gittersystems $\tau_g=C_g/\gamma$ (typische Werte im Bereich ~ 100 ps) und die Pulsdauer des Lasers τ_L . Die Dauer des Laserpulses relativ zur Aufheizzeit des elektronischen Systems τ_e bzw. des Gittersystems τ_g ermöglicht die Einteilung in drei verschiedene Bereiche, die als Femtosekunden- ($\tau_L \ll \tau_e$), Pikosekunden- ($\tau_e \ll \tau_L < \tau_g$) und Nanosekunden-Bereich ($\tau_L \gg \tau_g$) bezeichnet werden.

Eine Betrachtung der Laserablation mit Femtosekundenpulsen ($\tau_L \ll \tau_e$) ist für diese Arbeit wegen der verwendeten Pulsdauer ($\tau_L=500$ ps) nicht relevant. Ein typisches Merkmal dieses Bereichs ist die geringe thermische Schädigung in der Umgebung des Beschußorts und das fast vollständige Fehlen aufgeschmolzener Bereiche.

Im Pikosekundenbereich ($\tau_e \ll \tau_L \ll \tau_g$) gibt es einen Zeitpunkt $t \gg \tau_e$, an dem die Gleichung für die elektronische Temperatur quasistationär wird, d.h. ab dem der Wärmeabtransport gleich groß wie der Wärmeeintrag durch den Laserbeschuß ist. Wenn die Bedingung $t \ll \tau_g$ erfüllt ist, vereinfacht sich der Ausdruck für die Gittertemperatur infolge der Quasistationarität der elektronischen Temperatur. Infolge dessen bleibt bei Pikosekundenpulsen die Gittertemperatur weit unterhalb der elektronischen Temperatur.

Bei dieser Betrachtung wurde die elektronische Wärmeleitung vernachlässigt. Dies ist eine grobe Näherung für die Laserablation mit Pikosekundenpulsen. Die elektronische

Wärmeleitung führt zur Bildung einer geschmolzenen Zone innerhalb der Probe. An der Oberfläche ist dagegen wie bei der Femtosekunden-Laserablation ein direkter fest-gasförmig-Phasenübergang anzunehmen.

Die Laserablation mit Nanosekundenpulsen ist durch die Bedingung $\tau_L \gg \tau_g$ charakterisiert. In diesem Fall sind die elektronische und die Gittertemperatur gleich ($T_e = T_g = T$).

Während der Wechselwirkung erfolgt ein signifikanter Energieverlust durch Wärmeleitung in den Festkörper, so daß es unvermeidlich zu einer großen thermisch beeinflussten Zone mit einer Länge von näherungsweise $l \approx (t \cdot k_0 / C_g)^{1/2}$ kommt. Die starke Aufheizung des Gitters führt zum Schmelzen der Probe in der Umgebung des Laserfokus.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente sind wegen der Pulsdauer des Lasers von 500 ns demnach weder eindeutig dem oben beschriebenen Nanosekundenbereich ($\tau_L \gg 100$ ps) noch dem Pikosekundenbereich ($\tau_L \ll 100$ ps) zuzuordnen, wenngleich die Bedingungen eher auf der Seite des ns-Bereichs liegen. Charakteristisch für beide Bereiche ist jedoch das Auftreten geschmolzener Bereiche, d.h. einer flüssigen Phase. Daher ist für die Betrachtung der Clusterbildung die Existenz einer flüssigen Phase zu berücksichtigen.

Die Vorgänge bei der Laserablation sind ferner auch noch vom umgebenden Medium (Gasdruck und -zusammensetzung)⁴⁰, der Laserwellenlänge und den optischen (optische Eindringtiefe der Strahlung) und thermischen Eigenschaften (Wärmeleitfähigkeit)⁴¹ der Probe abhängig. In dieser Arbeit wurden sämtliche Experimente im Hochvakuum ausgeführt, so daß sich eine detaillierte Diskussion der Umgebungseinflüsse erübrigt. Die übrigen Parameter wurden nicht variiert (mit Ausnahme der Verwendung verschiedener Metalle als Probe), so daß eine vertiefte Diskussion nicht zum Verständnis der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente beiträgt.

4.1.3 Partikelemission

Die Partikelemission beim Laserbeschuß einer Probe ist ein Spezialfall der Sputterprozesse. Untersuchungen zur Oberflächendeposition laserverdampfter Materialien haben ergeben, daß neben sehr vielen Atomen auch kleine Partikel abgeschieden werden. Aufgrund der Betrachtungen zum Mechanismus der Laserablation ist die Beteiligung einer flüssigen Phase an der Clusterbildung in dieser Arbeit als wahrscheinlich anzusehen. Im wesentlichen kommen für die Partikelemission bei Laserbeschuß drei Mechanismen in Frage:

(1) Explosives Verdampfen der überhitzten Schmelze (Subsurface Boiling)

Die Probe wird einerseits durch Lichtabsorption innerhalb der Probe im Bereich der optischen Eindringtiefe der Strahlung erhitzt, andererseits durch oberflächliche Verdampfung gekühlt. Unter diesen Bedingungen bildet sich eine überhitzte Schicht unterhalb der Oberfläche, bevor die Oberfläche selbst in die Gasphase übergegangen ist. Dies kann zur Bildung und zum Platzen von Siedblasen und, daraus resultierend, zur Tröpfchenemission führen. Dieser Mechanismus tritt bevorzugt bei Stoffen mit niedrigem Schmelzpunkt und hohem Siedepunkt auf. Das Ausmaß, in dem dieser Prozeß geschieht, hängt stark von der Laserleistung ab.

(2) Hydrodynamisches Sputtern

Durch den Laserbeschuß wird das Metall oberflächlich erhitzt. Die Probe schmilzt, und infolge der mit dem Schmelzen und der Wärmeausdehnung verbundenen Volumenänderung entstehen Turbulenzen in der flüssigen Phase und Ausstülpungen an der Oberfläche. Diese Erhebungen wachsen bei weiterem Laserbeschuß, da die Probe immer aus der Richtung des Laserbeschusses erhitzt wird, aber durch die Wärmeabfuhr in das Substrat in der entgegengesetzten Richtung erstarrt. Bei fortgesetztem Beschuß bildet sich an der Spitze dieser Strukturen Tröpfchen, die dann abreißen und emittiert werden.

Auch dieser Prozeß, an dem ebenfalls eine flüssige Phase maßgeblich beteiligt ist, wird durch einen niedrigen Schmelzpunkt und einen hohen Siedepunkt begünstigt. In der Literatur⁴² findet sich aufgrund hydrodynamischer Betrachtungen dieses Prozesses eine Abschätzung für die minimale Tröpfchengröße für Gold von 600 nm, welche mit dem in dieser Quelle zitierten experimentellem Wert von 500 nm gut übereinstimmt⁸.

Diese beiden Mechanismen werden also durch rein thermische Effekte bewirkt. Ein elektrisches Feld in der Nähe der Oberfläche ist nicht erforderlich. Die Existenz zweier verschiedener Prozesse mit Beteiligung einer flüssigen Phase steht im Einklang mit Untersuchungen über die Abhängigkeit der Tröpfchengröße von der Energiedichte und dem Winkel, unter dem diese Tröpfchen emittiert werden.

(3) Emission fester Partikel (Exfoliation)

Durch die intensive thermische Beanspruchung der Oberfläche bei wiederholtem Laserbeschuß können feste Partikel emittiert werden. Dieser Mechanismus ist zu erwarten, wenn das System eine hohe lineare Wärmeausdehnung, ein hohes Dehnungsmodul und einen hohen Siedepunkt besitzt und die lokale Temperatur unter dem Einfluß der Laserstrahlung

sich der Schmelztemperatur annähert, diese aber nicht erreicht. Durch wiederholten Laserbeschuß entstehen mechanische Spannungen, die zu Rissen in der Probe führen. Hierbei entstehen in der Probenoberfläche zerklüftete, scharfkantige Strukturen. Fortgesetzter Laserbeschuß führt zum Abreißen und Absprengen von Flocken aus diesen Strukturen. An diesem Prozeß ist keine flüssige Phase in nennenswertem Umfang beteiligt. Dieser Mechanismus wird bevorzugt bei hochschmelzenden Materialien (z.B. Wolfram) beobachtet.

Ferner können auch durch Aggregation in der Gasphase über der Probe Cluster gebildet werden. Dies wird in der einschlägigen Literatur als unwahrscheinlich angesehen, weil unter Hochvakuumbedingungen keine Stöße mit einem Inertgas stattfinden können, die zur Kühlung und zu Clusterwachstum führen. Allerdings kennt man auch Clusterbildung in reinem Metaldampfexpansionen, wobei der Stagnationsdruck durchweg größer als 10^{-4} Pa liegt. Diesbezügliche Untersuchungen legen nahe, daß bei der Laserablation auch lokal solche Drücke nicht erreicht werden können⁴³.

4.2 Ergebnisse

Die Experimente in dieser Arbeit wurden mit Goldclustern begonnen und auf verschiedene andere Elemente (u.a. Silber, Bismut, Blei, Platin, Antimon, Magnesium und Cadmium) ausgeweitet. Gold ist in vielerlei Hinsicht ein besonders geeignetes System für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente: (i) Gold ist ein Reinelement, d.h. es gibt keine Isotopie, die zur Verbreiterung der Signale führt. Hierdurch ergeben sich eine gute Massenauflösung und eine hohe Empfindlichkeit, da die Intensität der einzelnen Clustersignale nicht über einen Massenbereich verteilt ist. (ii) Gold ist sehr reaktionsträge. Dies ermöglicht eine einfache Bereitung und Handhabung der Proben. Die Probe ist - auch bei der Aufbewahrung an Luft - hinsichtlich Oberflächenverunreinigung über lange Zeit stabil. (iii) Aufgrund der hohen Bindungsenergie von Gold ist zu erwarten, daß große Cluster nach ihrer Entstehung auf der Zeitskala des massenspektrometrischen Experiments nicht Atome und sehr kleine Cluster zerfallen, sondern wenigstens große Fragmente nachgewiesen werden können.

Alle Metallproben wurden so angefertigt, daß sie gemäß Abbildung 3.2 mit einer Höhenabweichung von weniger als 0,1 mm in die Repellerplatte eingesetzt werden konnten. Die Anfertigung der Proben (teilweise aus Folien, teilweise aus Stäben) ist bei den einzelnen Elementen beschrieben.

Die Clusterionen wurden in den folgenden Massenspektren mit dem MCP-Detektor nachgewiesen. Die Signalintensität ist eine Funktion der Häufigkeit der Ionen, die durch die thermodynamische Stabilität der Cluster und kinetische Effekte gegeben ist, und von der Nachweisempfindlichkeit des Detektors, die von der Teilchengeschwindigkeit und evtl. von Sättigungseffekten abhängig ist. Mithilfe dieser Information ist detektorbedingt (und unabhängig vom untersuchten System) ein Abfall der Signalintensität bei hohen Massen (d.h. bei großen m/z) zu erwarten. Diesem allgemeinen Trend sind lokale Intensitätsmaxima und -minima überlagert, die sich aus den Eigenschaften der untersuchten Elemente ergeben.

4.2.1 Kationische Cluster

Gold

Die Goldprobe besteht aus einem dünnen Goldblech (0,5 mm dick), das auf einen kupfernen Probenhalter aufgelötet ist. Die Probe wurde plangedreht und poliert. Die leichten Cluster wurden mithilfe des Massenfilters abgelenkt, um die Nachweisempfindlichkeit des Detektors nicht durch Sättigung mit leichten Clusterkationen zu reduzieren. Zusätzlich wurde die Detektorspannung durch Addition eines Spannungspulses (s. Anhang D) erhöht. Im Massenspektrum ist daher nur derjenige Bereich dargestellt, in dem die Detektorspannung nicht verändert wurde und die Ionen nicht abgelenkt wurden (Au_n^+ ; $n \geq 10$). Das Massenspektrum der Goldclusterkationen zeigt den erwarteten Intensitätsabfall bei hohen Massen. Charakteristisch für dieses Massenspektrum ist die höhere Intensität ungeradzahliger Cluster bis etwa Au_{25}^+ . Die erhöhte Häufigkeit dieser Cluster läßt sich im Rahmen des Jellium-Modells⁴⁴ mit der höheren Stabilität von Teilchen mit gerader Elektronenzahl erklären. Auch werden im Massenspektrum schwach ausgeprägte Stufen bei Au_{19}^+ , Au_{21}^+ und Au_{35}^+ beobachtet. Dies ist in Übereinstimmung mit dem Jellium-Modell, das Schalenabschlüsse für 18, 20, 34 Elektronen im Cluster voraussagt unter der Voraussetzung, daß jedes Goldatom mit einem Elektron zur Zahl der freien Elektronen im Cluster beiträgt. Die Schalenabschlüsse mit 2 (Au_3^+) und 8 (Au_9^+) Elektronen werden nicht beobachtet, weil diese Ionen vor Erreichen des Detektors abgelenkt werden. Höhere Schalenabschlüsse mit 40 oder mehr Elektronen werden nicht beobachtet.

Damit gelang erstmals der Nachweis von Goldclustern mit bis zu 90 Atomen, die nicht in Gegenwart eines Trägergases dargestellt wurden. Bisherige Untersuchungen der Laserablation an Gold ergaben unter ähnlichen bzw. deutlich verschiedenen Bedingungen nur Clustergrößen

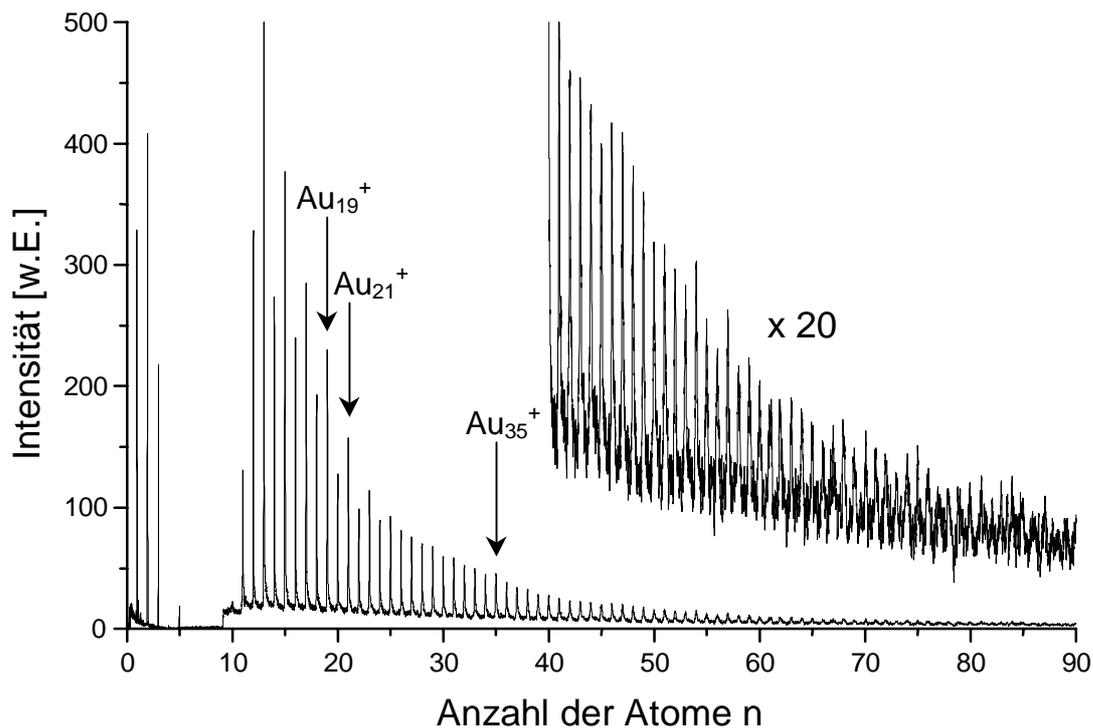


Abbildung 4.2 Gold-Kationenspektrum (direkt erzeugte Kationen). Beschleunigungsspannung 20 kV, Detektorspannung 2,2 kV, Energiedichte des Lasers ca. 500 mJ/cm². Detektorspannung erhöht nach 45 µs (Stufe) bei Au₉⁺, Massenfilter geöffnet nach 20 µs (entsprechend Au₁₁⁺).

von 7 Atomen⁴⁵ bzw. 46 Atomen⁴⁶ für Gold und 50 Atomen für Aluminium⁴⁷. Größere (kalte) Cluster konnten bisher nur mithilfe eines Trägergases z.B. durch Laserverdampfung dargestellt werden⁴⁸.

Entsprechende Experimente wurden unter anderem mit Silber, Kupfer, Cadmium, Bismut, Blei, Magnesium und Natrium durchgeführt. Dabei ergaben sich keine Hinweise auf Clusterkationen mit mehr als 5 Atomen.

4.2.2 Neutrale Cluster

Gold

Neutrale Cluster können nicht mit unserem Massenspektrometer direkt nachgewiesen werden. In dieser Arbeit wurden die durch Laserablation gebildeten neutralen Cluster daher mit einem kurzwelligen Excimer-Laser (193 nm, ArF) bestrahlt und die resultierenden Clusterionen auf genügend hohe Geschwindigkeiten beschleunigt, um mit einem MCP-Detektor nachgewiesen

zu werden. Auch in dieser Messung kamen das Massensfilter und die Schaltung zur gepulsten Erhöhung der Detektorspannung zum Einsatz, um den Einfluß der Detektorsättigung zu minimieren. Daher zeigt das Massenspektrum erst Cluster ab einer Größe von 10 Atomen. Das Massenspektrum der nachionisierten (ehemals neutralen) Cluster zeigt eine breite Clusterverteilung mit bis zu 150 Atomen. Dies sind die größten (positiv geladenen) Cluster, die bisher durch Laserablation dargestellt und nachgewiesen wurden!

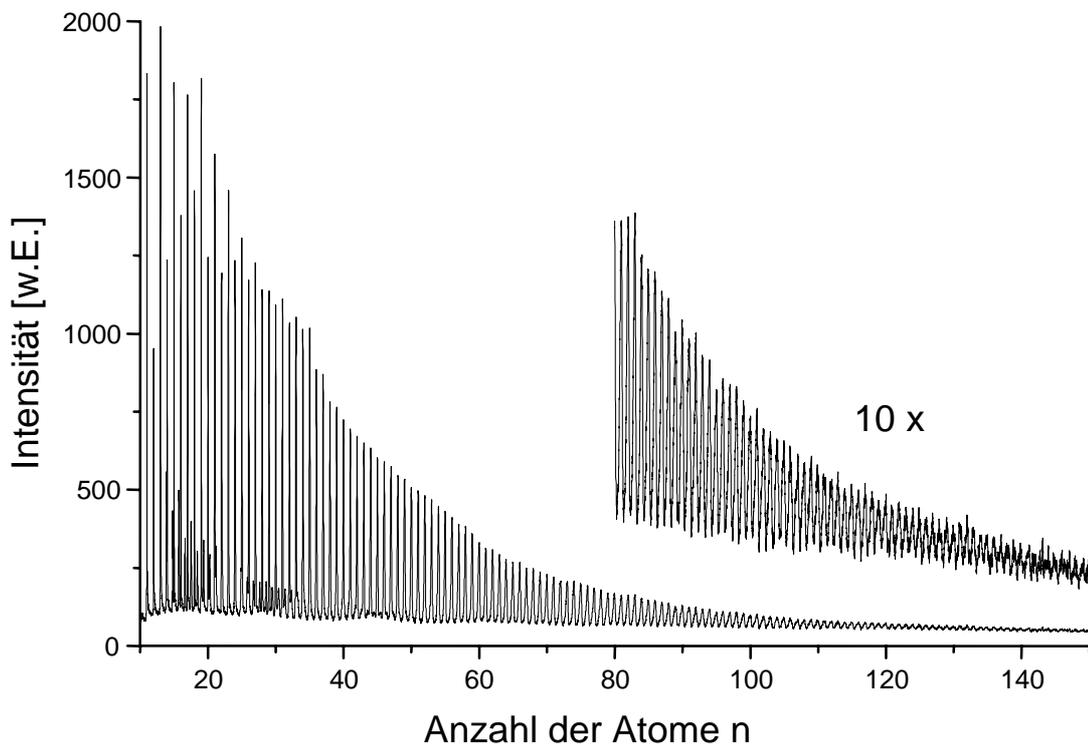


Abbildung 4.3 Massenspektrum der nachionisierten Goldcluster. Repellerspannung 20 kV, Extraktorspannung 18,84 kV, Detektorspannung 2150 V (ab 40 μ s nach der Ionisation), Massensfilter nach 26 μ s geöffnet, Energiedichte des Ablationslasers ca. 100 mJ/cm², Ionisationslaser ca. 10 μ J/cm².

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß die Verteilung der nachionisierten Cluster nicht die Struktur wiedergibt, die man nach dem Jellium-Modell für neutrale Cluster erwarten würde, sondern die der einfach positiv geladenen. Charakteristisch ist die Prominenz der ungeradzahligen Cluster. Ebenso werden die Schalenabschlüsse bei 19, 21 und 35 Goldatomen beobachtet. Da die Ionen die Quelle auf einer Zeitskala von Mikrosekunden verlassen (Au_{10}^+ benötigt 800 ns), kann dies so interpretiert werden, daß sich die

nachionisierten Teilchen innerhalb dieses Zeitraums durch Abdampfung von Atomen zu den beobachteten Kationen stabilisieren oder daß die Cluster mit einer ungeraden Elektronenzahl effizienter ionisiert werden. Letzteres ist aufgrund von vielen Molekularstrahlungsmessungen als unwahrscheinlich anzusehen.

In diesem Experiment entstehen zusätzlich zu den nachionisierten Clustern bereits durch die Laserablation allein geringe Mengen Clusterkationen. Während erstere erst nach dem Ionisationslaserpuls starten, starten letztere bereits nach dem Ablationslaserpuls. Aus den verschiedenen Startzeiten resultieren unterschiedliche Ankunftszeiten. Da die Ankunftszeiten in eine Massenskala transformiert werden, ergeben sich für die Ionen abhängig von ihrem Startzeitpunkt verschiedene Kalibrationen. Das Signal zeigt zwei überlagerte Massenspektren, von denen das der nachionisierten Teilchen deutlich mehr Intensität besitzt. Dies ist in Abb. 4.4 dargestellt.

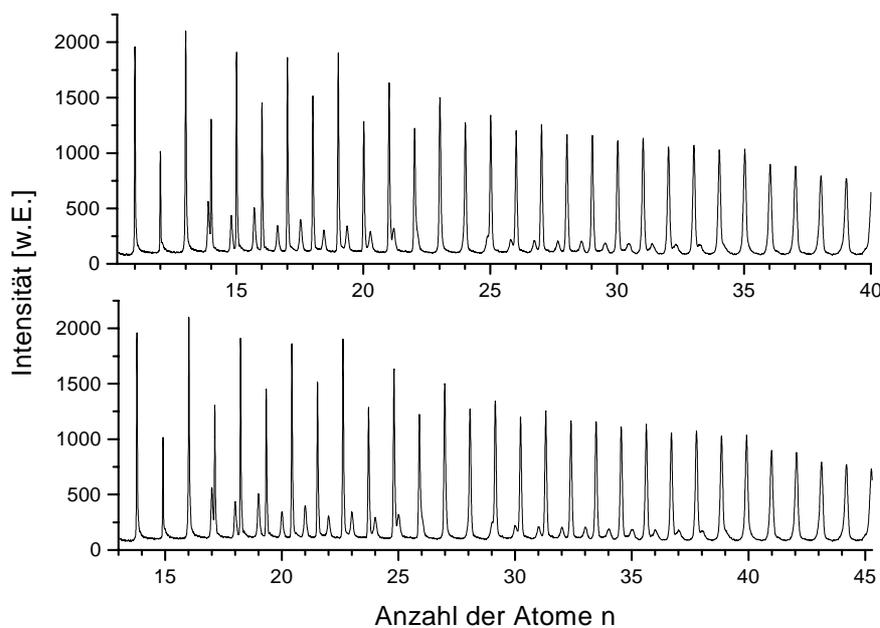


Abbildung 4.4 Auszug aus dem Massenspektrum in Abb. 4.3. Dargestellt ist derselbe Ausschnitt. Oben: Der Massenskala liegt der Ionisationslaserpuls zugrunde (nachionisierte Teilchen). Unten: Die Massenskala basiert auf dem Ablationslaserpuls (direkt entstandene Ionen, schwache Signale).

Bei hohen Energiedichten des Ionisationslasers (Fokussierung mit einer Zylinderlinse) werden auch doppelt positiv geladene Goldkationen ab Au_{15}^{2+} durch Mehrphotonenionisation beobachtet.

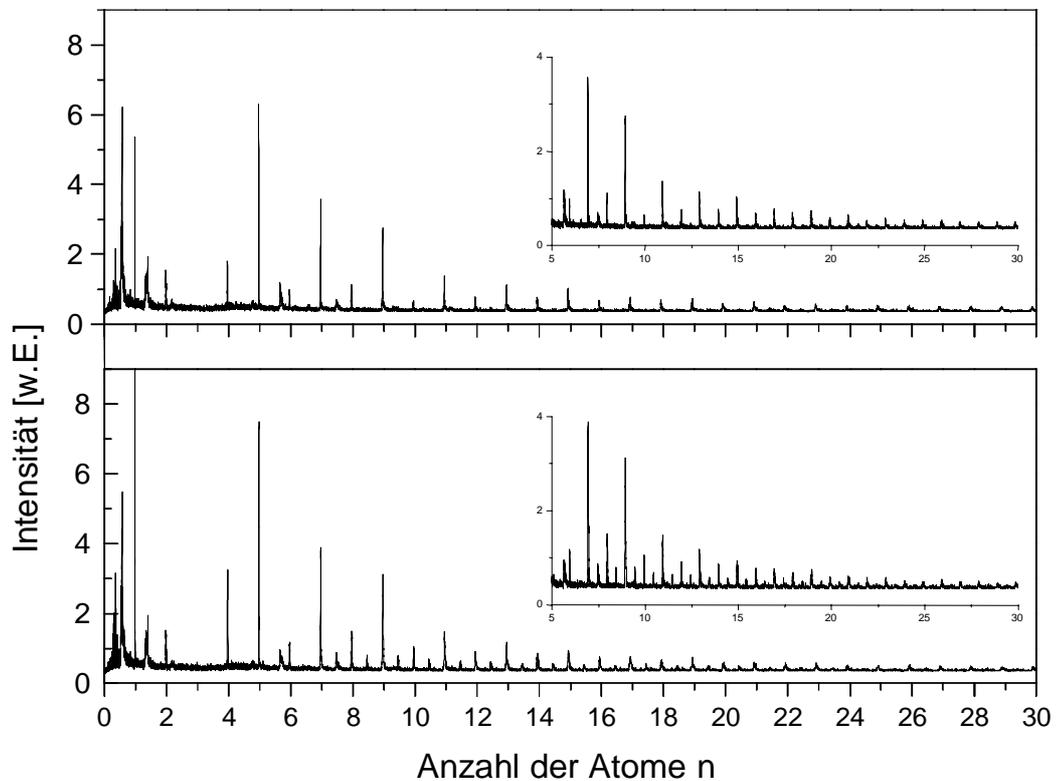


Abbildung 4.5 Nachionisierte kleine Goldcluster bei verschiedenen Energiedichten des Ionisationslasers: oben: 4 mJ/cm^2 , unten: $75 \mu\text{J/cm}^2$; Beschleunigungsspannungen wie in Abb 4.3.

Auch diese Experimente wurden auf andere Metalle ausgeweitet, doch ebenso wie bei den direkt dargestellten Clusterkationen ergaben sich unter anderem bei Silber, Kupfer, Cadmium, Bismut, Blei, Magnesium und Natrium keine Hinweise auf bei 193 nm nachionisierbare Clusterkationen mit mehr als fünf Atomen.

4.2.3 Clusteranionen

(1) Gold

Die negativ geladenen Goldcluster wurden unter Anwendung der verzögerten Extraktion dargestellt. Die Auflösung und der Massenbereich konnten dadurch gegenüber der Extraktion bei einer konstanten Gleichspannung verbessert werden.

Das Massenspektrum ist besser aufgelöst und zeigt mehr Struktur als die Kationenspektren der direkt entstandenen oder der nachionisierten Cluster. Die Jellium-Schalenabschlüsse für 18, 20 und 34 Elektronen werden bei Au_{17}^- , Au_{19}^- und Au_{33}^- erwartet. Diese Stufen sind deutlicher ausgeprägt als in den Kationenspektren.

Ab einer Clustergröße von 15 Atomen treten formal halbzahlige Clusteranionen auf. Dies kann nur durch die Bildung doppelt geladener Anionen erklärt werden!

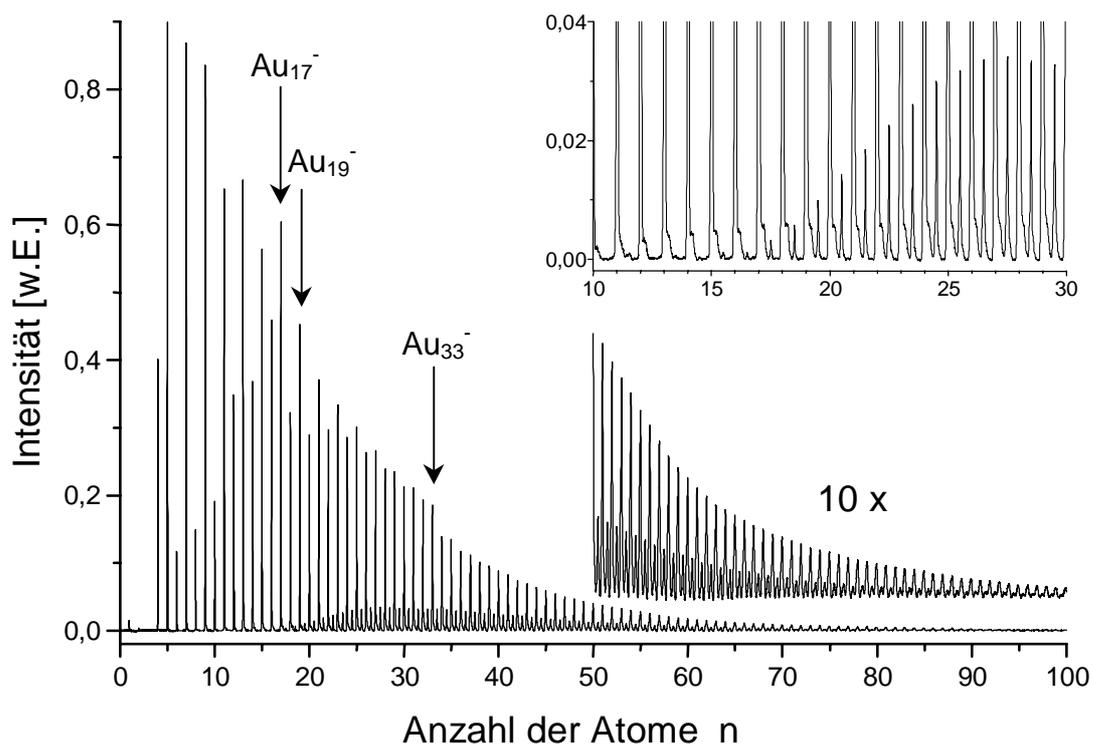


Abbildung 4.6 Massenspektrum der Gold-Clusteranionen. Repellerspannung -10 kV, Extraktorspannung -10,09 kV, Beschleunigungspuls am Repeller zusätzlich -920 V, 6 μs nach der Laserablation mit 300 mJ/cm^2 . Linsenspannung + 2,8 kV, Detektorspannung +2,2 kV (Frontseite geerdet für Anionennachweis, s. Anhang D), Massenfilter geöffnet nach 26 μs (entsprechend Au_3^-). Unten rechts: Der Bereich ab Au_{50}^- ist zusätzlich um den Faktor 10 vergrößert dargestellt. Oben rechts: Massenbereich von 10 –30 Atome mit doppelt geladenen Anionen ab Au_{31}^{2-} (vgl. Abb. 5.12).

Die Existenz doppelt negativ geladener Metallclusteranionen wurde von Herlert et al.⁴⁹ im selben Zeitraum beobachtet und erstmals 1998 publiziert. Diese doppelt geladenen Goldcluster wurden in einer Ionenfalle durch Beschuß einfach geladener Anionen mit einem Elektronenstrahl dargestellt.

Die in dieser Arbeit entdeckte einfache Darstellung mehrfach negativ geladener Clusteranionen durch Laserablation ohne Trägergas ist überraschend. Charakteristisch für die Dianionen ist die relativ geringe Intensität im Vergleich zu den einfach geladenen Clustern. Da die geradzahigen doppelt geladenen Cluster im Massenspektrum nicht von den halb so großen einfach geladenen unterschieden werden können, können nur die ungeradzahigen eindeutig beobachtet werden. Im Rahmen des Jellium-Modells ist dabei zu erwarten, daß die verborgenen geradzahigen Cluster Au_{2n}^{2-} wegen ihrer geraden Elektronenzahl stabiler sind als die ungeradzahigen Au_{2n+1}^{2-} .⁵⁰

(2) Bleicluster

Die Bleiprobe besteht aus massivem Bleistab (Reinheit 99,999%). Die Probe wurde plangedreht und in die Repellerplatte eingesetzt. Wegen der Oxidationsempfindlichkeit von Blei an Luft wurden die Proben vor jeder Messung abgedreht, um eine definierte Beschaffenheit der Probe zu erreichen.

Das Massenspektrum der Bleianionen Pb_n^- zeigt eine bimodale Häufigkeitsverteilung mit einem ausgeprägten lokalen Minimum für $n = 17$. Ab $n = 17$ werden Cluster für formal halbzahlige n beobachtet. Dies kann nur durch die Existenz doppelt geladener Bleicluster (Pb_n^{2-} mit $n > 34$) erklärt werden. Dies ist die erstmalige Beobachtung von doppelt geladenen Hauptgruppenmetall-Clusteranionen in der Gasphase!

Wie schon bei Gold erwähnt, können die geradzahigen Clusteranionen Pb_{2n}^{2-} nicht von den halb so schweren einfach geladenen Clustern unterschieden werden, so daß nur die ungeradzahigen eindeutig beobachtet werden können.

Bemerkenswert sind bei den einfachen Anionen die prominenten Signale für $n = 15, 20, 24$ und 28 . Dies läßt sich nicht vollständig im Rahmen des Jellium-Modells verstehen. Insbesondere das Signal für $n=20$ ist sehr intensiv. Der neutrale Cluster hätte 40 Elektronen (je 2 6p-Elektronen für jedes Bleiatom gezählt) und könnte eine hochsymmetrische Struktur annehmen. Nach Aufnahme eines Elektrons besitzt der Cluster aber 41 Elektronen und liegt

damit oberhalb des Schalenabschlusses für 40 Elektronen. Eine geometrische Interpretation der hohen Stabilität dieses Clusters ist ebenfalls nicht möglich: Zwar könnte sich Pb_{20} dodekaedrisch anordnen, aber durch Aufnahme eines zusätzlichen Elektrons unterliegt das Dodekaeder einer Jahn-Teller-Verzerrung⁵¹.

Interessant ist auch das intensive Auftreten doppelt geladener Clusteranionen. Im Gegensatz zu Gold, wo die Intensität der doppelt geladenen Anionen etwa eine halbe bis eine Größenordnung unterhalb der der halb so schweren einfach geladenen liegt, sind bei Blei die Intensitäten – mit Ausnahme prominenter Signale wie Pb_{20} – sehr ähnlich. Im Rahmen des Jellium-Modells gibt es ein Argument für die relativ hohe Stabilität der Blei-Clusterdianionen: Da die Ordnungszahl von Blei gerade ist, haben alle einfach geladenen Cluster eine ungerade Elektronenzahl. Demzufolge können bei einfach geladenen Clustern keine Jellium-Schalenabschlüsse erreicht werden. Die besonders intensiven Signale bei $n = 5$,

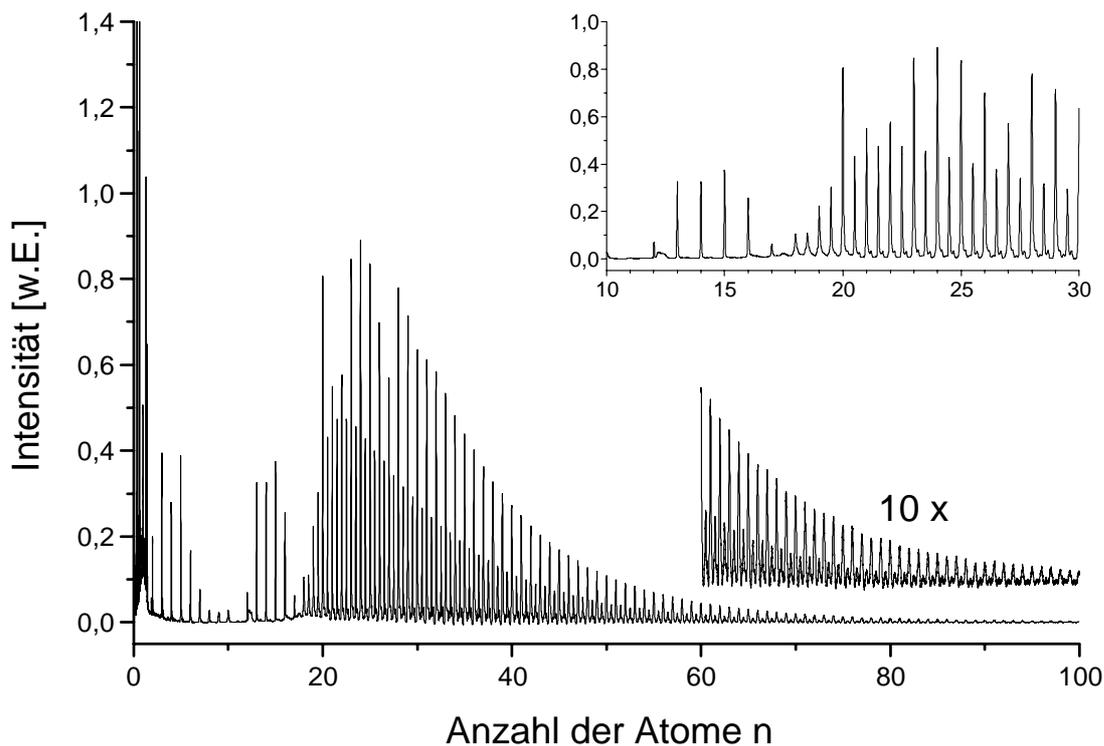


Abbildung 4.7 Massenspektrum der Blei-Clusteranionen. Repellerspannung -10 kV sowie -820 V 5 μs nach Laserablation mit 70 mJ/cm^2 , Extraktorspannung -10,04 kV, Linsenspannung +5,3 kV, Detektorspannung +2 kV (Frontseite geerdet), Massenfilter geöffnet nach 44 μs (entsprechend Pb_{12}), 10 000 Einzelspektren.

10, 12, 15, 20, 24 und 28 können daher nicht einfach mithilfe des Jellium-Modells erklärt werden. Dagegen haben die doppelt geladenen Cluster in jedem Fall eine gerade Elektronenzahl und können – prinzipiell – Jellium-Schalenabschlüsse erreichen.

Ein weiteres Indiz für die relativ hohe Stabilität der zweifach geladenen Anionen ergibt sich aus der Bestimmung der Zerfallsrate unter Anwendung des Massenfilters: Ionen, die auf der Flugstrecke bis zum Massenfilter ihre Ladung verlieren, werden nicht mehr abgelenkt und erreichen den Detektor. Dianionen, die ein Elektron verloren haben, werden nur noch schwach abgelenkt und sollten daher bei verminderter Ablenkspannung den Detektor noch erreichen und im Massenspektrum im Vergleich mit den halb so schweren benachbarten einfach geladenen Ionen weniger abgeschwächt werden. Genau dies wird nicht beobachtet. Dies kann nur dadurch erklärt werden, daß für die doppelt geladenen Bleicluster ab Pb_{37}^{2-} auf der Zeitskala des massenspektrometrischen Experiments im Rahmen der Meßgenauigkeit kein Elektronenverlust nachweisbar ist. Aus der Meßgenauigkeit von <5% und der Flugzeit von >67 μs läßt sich unter der Annahme eines monomolekularen Zerfalls eine untere Grenze der Halbwertszeit von 1 ms ermitteln.

Ab einem Verhältnis der Masse zur Ladung von $m/z = 26$ werden sogar dreifach negativ geladene Bleicluster Pb_n^{3-} mit $n > 80$ beobachtet. Dies ist der erstmalige Nachweis von dreifach geladener Metallclustern in der Gasphase! Erst in jüngster Zeit gelang Schweikhard et al. die Darstellung von Ti_{180}^{3-} in einer Ionenfalle durch Elektronenbeschuß⁵².

(3) Bismutcluster

Die Bismutprobe wurde analog wie die Bleiprobe bereitete und vor dem Experiment frisch abgedreht und in die Repellerplatte eingesetzt. Auch hier wurden die Ionen verzögert extrahiert.

Das Massenspektrum zeigt – wie alle anderen Metallcluster-Massenspektren – eine deutliche Intensitätsabnahme hin zu schweren Clusterionen. Charakteristisch sind die intensiven Signale für Bi_n^- mit $n = 2; 7; 10; 13; 16; 18$ und 23 . Diese prominenten Signale stehen im Einklang mit bisherigen Untersuchungen⁵³.

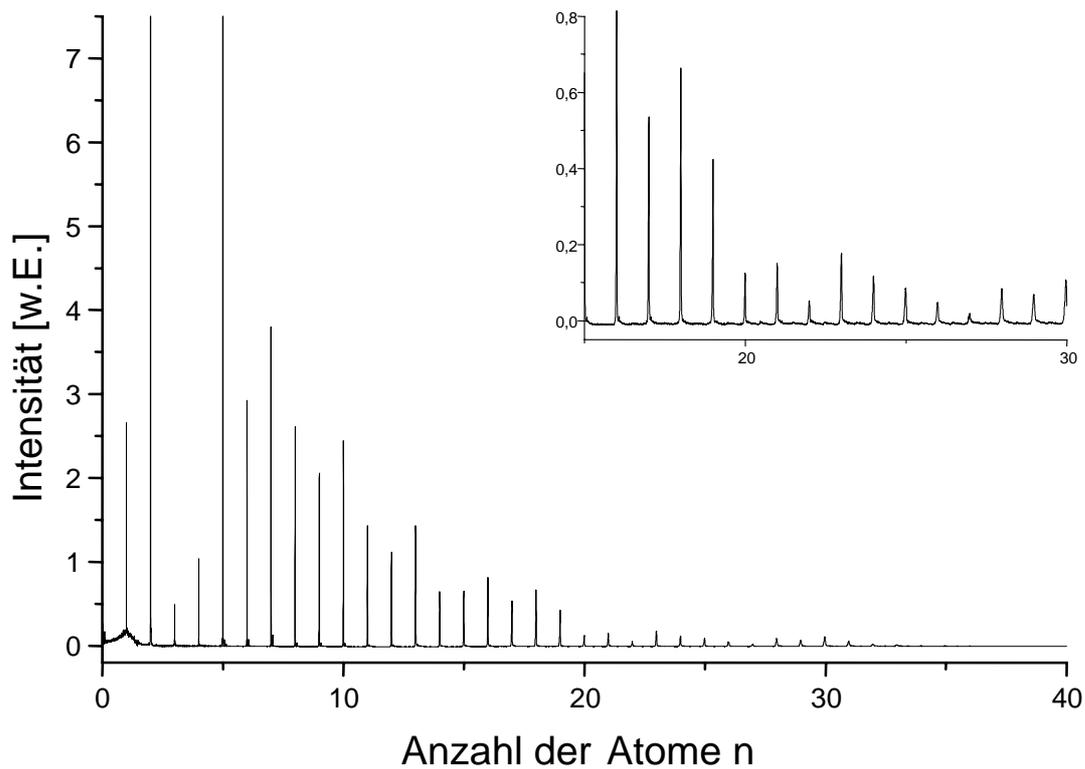


Abbildung 4.8 Massenspektrum von Bismutclusteranionen. Repellerspannung -10 kV sowie -770 V ($3 \mu\text{s}$ nach der Laserablation mit 50 mJ/cm^2), Repellerspannung $-10,04$ kV, Linsenspannung $+4,8$ kV, Detektorspannung $+2,2$ kV, Massenfilter geöffnet nach $29 \mu\text{s}$ entsprechend Bi_4^- .

(4) Platincluster

Die Platinprobe besteht aus einem dünnen Platinblech, welches mit einem leitfähigen Kleber auf ein Edelstahlsubstrat aufgeklebt wurde. Auch bei dieser Probe wich die Probenunterkante um weniger als $0,1$ mm von der Repellerplattenoberfläche ab.

Charakteristisch für dieses Massenspektrum ist die streng monoton abfallende Intensität für Platin mit zunehmender Clustergröße (bis Pt_{60}^-).

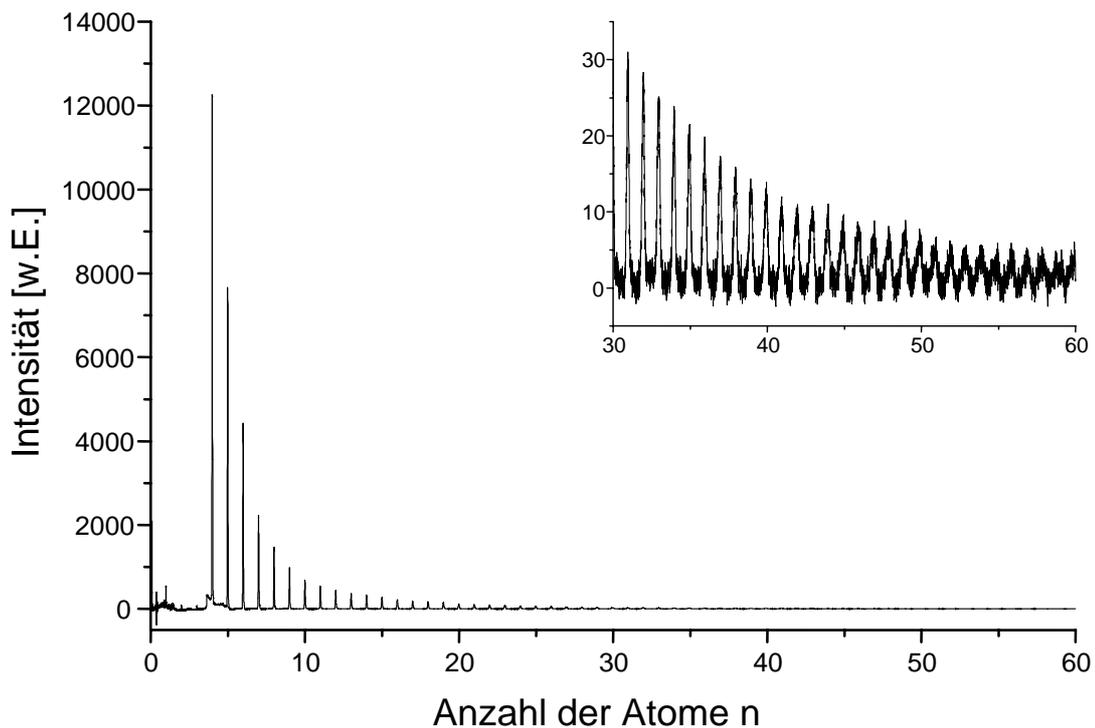


Abbildung 4.9 Massenspektrum von Platinclusteranionen. Repellerspannung -9 kV, Extraktorspannung -8,84 kV, beide Spannungen 3,1 μ s nach Laserablation mit 300 mJ/cm^2 eingeschaltet, Massenfilter geöffnet nach 27 μ s (entsprechend Pt_3), Detektorspannung + 1,9 kV.

4.2.4 Charakterisierung der Bedingungen der Laserablation

(1) Geschwindigkeitsverteilung kleiner neutraler Metallteilchen M_n^+ , $n = 1, 2, 3$

Zur Charakterisierung der Ablation wurden die Geschwindigkeitsverteilungen von atomarem und dimerem (neutralen) Gold bestimmt. Hierzu wurde die Ionenquelle wie in Abb. 3.5 betrieben. Die Goldprobe wurde mit dem Ablationslaser beschossen. Die Wolke des verdampften Materials breitet sich aus, die direkt gebildeten Ionen werden vom elektrischen Feld extrahiert. Die Geschwindigkeitsverteilung der neutralen Teilchen kann bestimmt werden, indem man mit einer bestimmten Zeitverzögerung die Gaswolke mit einem zweiten Laser bestrahlt und die Teilchen ionisiert werden. Die so gebildeten Ionen werden in einem zweistufigen elektrischen Feld beschleunigt und nachgewiesen (s. Kap. 3.3.3). Die Ionisationszone befindet sich 1,3 mm hinter der Repellerplatte und ist durch Schlitzblenden auf ca. 0,2 mm Breite kollimiert. Durch die Flugstrecke bis zur Ionisationszone und die Zeitverzögerung zwischen dem Ablations- und dem Ionisationslaser ist eine Geschwindigkeit definiert. Aus den Flugzeitverteilungen lassen sich Translationstemperaturen ermitteln unter

der Voraussetzung, daß die kinetische Gastheorie unter den gegebenen Bedingungen für das System gültig ist.

Die Auswertung der so gewonnenen Daten erfolgt durch Anpassung einer modifizierten Maxwell-Boltzmann-Flugzeitverteilung⁵⁴ an die Meßdaten in der Form

$$n(t) = \left(\frac{a}{t^3} \right) \exp \left[-m \cdot \left(\frac{x}{t} - u \right) / (2kT) \right]^2 \quad (4.4)$$

Dabei bezeichnet n die Verteilungsfunktion, t ist die Flugzeit und x die Flugstrecke der

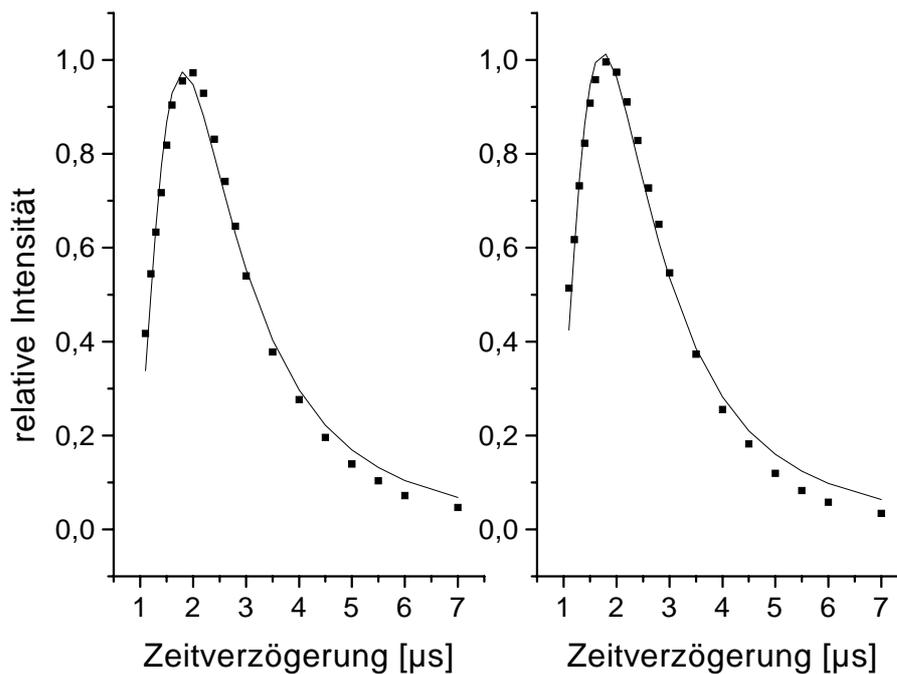


Abbildung 4.10 Flugzeitverteilungen von Au und Au₂ bei ca 150 mJ/cm² Energiedichte des Ablationslasers. Repellerspannung +20 kV, Extraktorspannung 18,6 kV, Detektorspannung 1,6 kV. Die Quadrate bezeichnen die Meßwerte, die durchgezogene Linie stellt die bestmögliche Anpassung der Maxwell-Boltzmann-Verteilung an die Meßwerte dar.

Teilchen bis zum Ionisationsort und a/t^3 beschreibt die Signalintensität. Die Fitparameter u und T entsprechen einer überlagerten gerichteten Strömungsgeschwindigkeit resp. der Breite der Flugzeitverteilung. Die Strömungsgeschwindigkeit kann aus Stößen in einer Knudenschicht resultieren.

Die Flugzeitverteilung wurde für Gold mit einer Energiedichte von 150 mJ/cm² bestimmt. Aus den Daten lassen sich für Au und für Au₂ die Translationstemperaturen von ca. 4500 K bzw. 9000 K anpassen. Wegen der sehr kurzen Flugstrecke ist der Fehler im Bereich von etwa 50% für die absoluten Werte. Es besteht also kein thermisches Gleichgewicht zwischen

verschiedenen Spezies bei der Laserablation. Die überlagerte Strömungsgeschwindigkeit der Teilchen ist im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht nachweisbar.

(2) Veränderungen der Probe infolge des Laserbeschusses

Zur Charakterisierung der Laserablation wurden die Goldproben nach Messung der Kationenspektren elektronenmikroskopisch untersucht. Die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen zeigen nach einigen 10 000 Laserpulsen, die auf dieselbe Stelle abgegeben wurden, eine schwach elliptische Vertiefung von etwa 80 μm Durchmesser, in dem der größte Teil der Laserleistung deponiert wurde. Dieser Bereich ist deutlich kleiner als der Laserfokus, der im Rahmen der analytischen Massenspektrometrie mit einer farbstoffbeschichteten Edelstahlprobe bestimmt wurde ($100 \times 200 \mu\text{m}^2$). Dies ist möglicherweise auf eine inhomogene Leistungsverteilung innerhalb des Laserfokus zurückzuführen. Von dieser Vertiefung ausgehend erstreckt sich eine thermisch beeinflusste

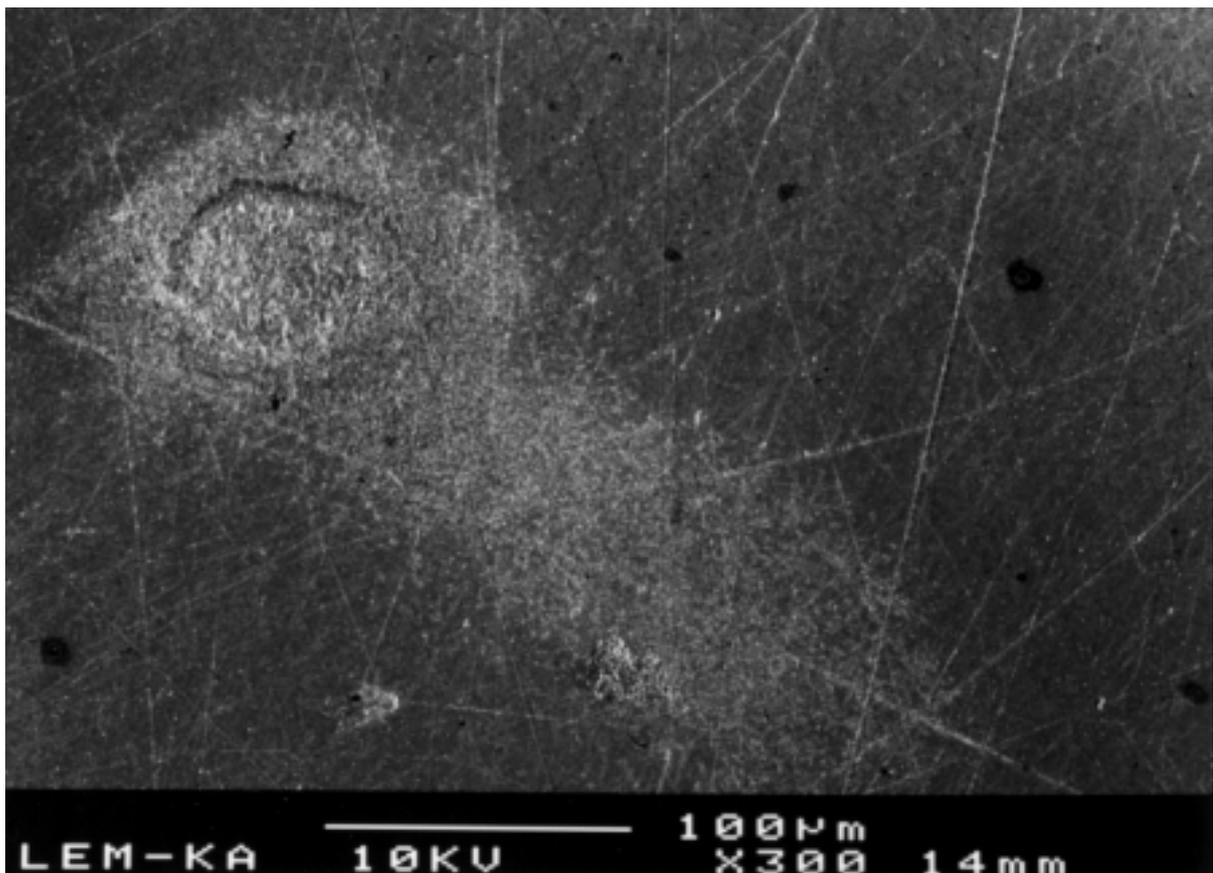


Abbildung 4.11 REM-Aufnahme der bestrahlten Goldprobe (Elektronenenergie 10 kV). Es lassen sich drei Bereiche unterscheiden: Eine massiv geschädigte Zone oben links (1), rund, etwa 80 μm Durchmesser, eine schwach geschädigte Zone, die Zone (1) umgibt und sich nach rechts unten fortsetzt (2) und die unbestrahlte Goldoberfläche mit Kratzspuren vom Polieren (3).

Zone, die zusammen mit dieser etwa 200 μm Länge erreicht. Die Grundfläche dieser Vertiefung und auch die Ränder erscheinen bei 300-facher Vergrößerung sehr rau. Die umgebende polierte Oberfläche ist dagegen glatt und weist nur wenige Spuren vom Polieren auf.

Auch bei 50 000-facher Vergrößerung erscheint die Grundfläche der Vertiefung sehr rau. Auf dieser Fläche werden Kügelchen oder Tröpfchen mit einer breiten Größenverteilung von etwa 10 bis 100 nm beobachtet. Unten links und in der Mitte sind zwei Vertiefungen mit erhabenen Rändern zu erkennen. Diese können als geplatzte Siedbläschen interpretiert werden.

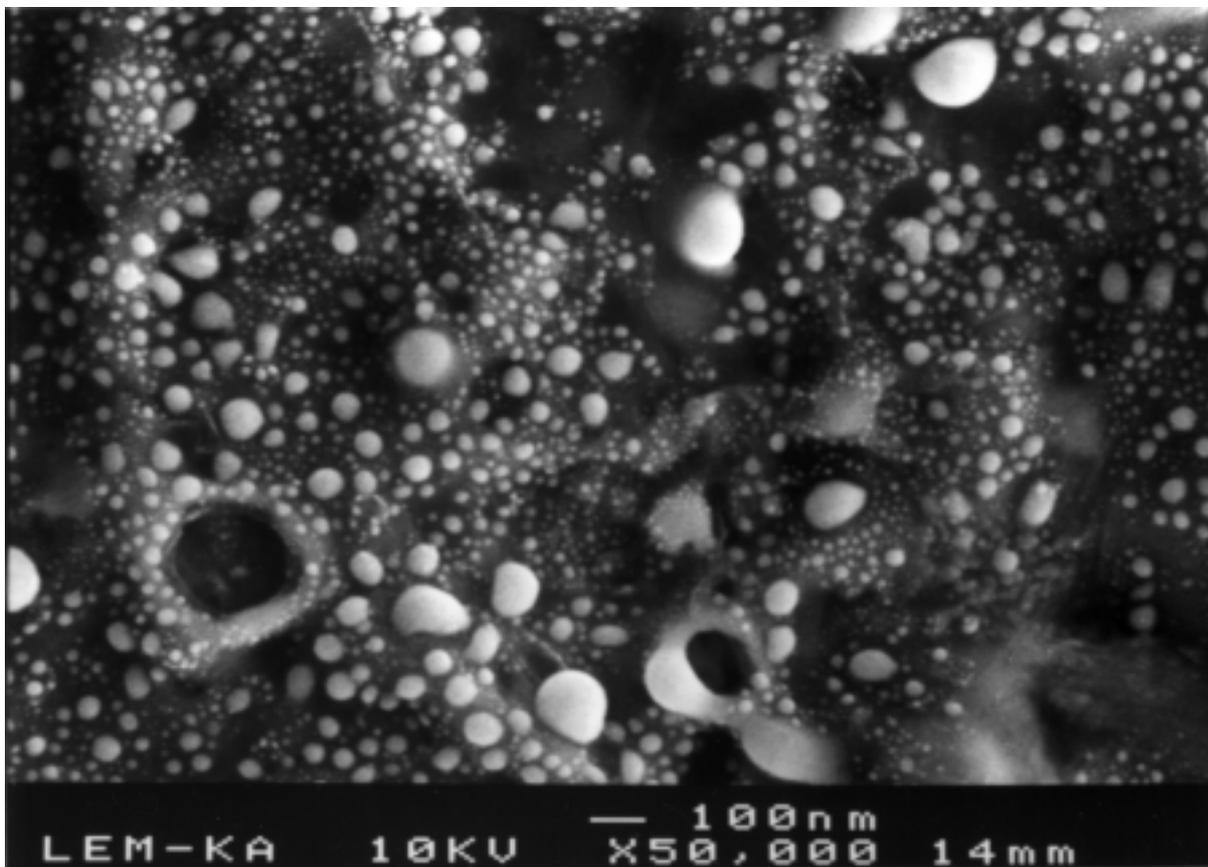


Abbildung 4.12 REM-Aufnahme der bestrahlten Probe (Ausschnitt aus 4.10) (Elektronenenergie 10 kV). Die Goldprobe zeigt geplatze Bläschen und kleine kugelförmige Strukturen mit Durchmessern von ca. 10 nm bis etwa 100 nm.

4.3 Diskussion

4.3.1 Zusammenfassung der Meßergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zusätzlich zu den gezeigten Massenspektren auch noch einige andere Elemente untersucht. Die folgende Tabelle faßt die Ergebnisse aller untersuchten Systeme hinsichtlich des erreichten Größenbereichs und der nachgewiesenen Ladungszustände zusammen.

Tabelle 4.1 **Übersicht über die untersuchten Metallclustersysteme**

	2+*	+	neutral*	-	2-
Au	15 - 50	1 - 90	1 - 150	1 - 100	31 - 200
Pb		1 - 6	1 - 12	1 - 100	35 - 200
Bi		1 - 4	1 - 3	1 - 33	
Sb				1 - 45	35 - 80
Pt		1 - 3	1 - 3	1 - 60	
Cd		1 - 5		1 - 5	
Na		1 - 3		1 - 5	
Ag				1 - 3	
Mg		1 - 2	1 - 2	1 - 2	

* mit ArF-Laser nachionisierte Clusterionen

4.3.2 Große Cluster

Die Darstellung großer Metallcluster mit einigen 100 Atomen durch Aggregation von Atomen in der Gasphase ist seit einigen Jahren bekannt. Hierbei kondensieren Atome und sehr kleine Aggregate in der Regel in einer Trägergasexpansion, so daß sich größere Cluster bis zu mehr als 100 Atomen bilden. In dieser Arbeit konnten große Metallcluster direkt durch Laserablation im Hochvakuum dargestellt und nachgewiesen werden. Ein Clusterwachstum in der Gasphase kann unter diesen Bedingungen ausgeschlossen werden. Hingegen ist bekannt, daß bei Laserbeschuß von Metalloberflächen mit Nanosekundenlasern in der Probe kurzfristig aufgeschmolzene Bereiche entstehen. Dies wurde auch bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten exemplarisch an Gold nachgewiesen. Die Bildung einer flüssigen Phase führt zur Bildung rauher Strukturen auf der Oberfläche, aus denen Tröpfchen

emittiert werden können. In bisher veröffentlichten Arbeiten gelang nur der Nachweis solcher Tröpfchen mit Durchmessern von mehr als $0,5\ \mu\text{m}$ für Gold. Die Strukturen, die sich in der vorliegenden Arbeit auf der Probenoberfläche bildeten, wurden im Fall von Gold elektronenmikroskopisch untersucht. Dabei gelang der Nachweis von Tröpfchen mit einem Radius von $5\ \text{nm}$. Dies entspricht (bei kugelförmiger Gestalt) Clustern mit etwa 40000 Atomen. Der Nachweis noch kleinerer Tröpfchen war durch die Auflösung des Rasterelektronenmikroskops nicht möglich. Eine Verschiebung dieser Grenze ist nur durch die Anwendung der Transmissionselektronenmikroskopie möglich, die aber ein Auffangen der Cluster auf einer hierfür geeigneten Folie erfordert. Die Beobachtung von Strukturen, die als geplatze Bläschen interpretiert werden müssen, ist ein deutliches Indiz für eine explosive Verdampfung des Materials (subsurface boiling) unter Laserbeschuß.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte also die Lücke zwischen den bisher nachgewiesenen kleinen und mittelgroßen Clustern, die unmittelbar durch Laserablation dargestellt und massenspektrometrisch nachgewiesen werden, und den ebenfalls bekannten Tröpfchen, die elektronenmikroskopisch beobachtet werden, auf weniger als drei Größenordnungen (bezüglich der Anzahl der Atome) reduziert werden. Bei konsequenter Weiterentwicklung der Detektoren (Nachbeschleunigung, Konversionsdynode) ist zu erwarten, daß bestimmte Clustergrößen sowohl mithilfe von Massenspektrometrie als auch Elektronenmikroskopie nachgewiesen werden können.

Der exponentielle Abfall der Intensität folgt aus der Abnahme der Nachweisempfindlichkeit des Detektors mit abnehmender Ionengeschwindigkeit. Dieser wird zusätzlich durch Sättigungseffekte des Detektors und die Verbreiterung der Signale bei höheren Massen infolge der größeren kinetischen Anfangsenergie der Ionen verstärkt. Dieser Geschwindigkeitseffekt führt dazu, daß bei den Kationenspektren bei $20\ \text{kV}$ Ionenenergie Cluster mit bis zu 150 Atomen nachgewiesen werden konnten, während bei den Anionenspektren bei maximal $11\ \text{kV}$ mit verzögerter Extraktion nur (einfach geladene) Cluster bis zu 100 Atomen beobachtet wurden. Bei den doppelt geladenen Goldanionen, deren Geschwindigkeit bei $10\ \text{kV}$ Beschleunigungsspannung gleich groß wie die der Kationen mit $20\ \text{keV}$ ist, wurden dagegen ebenfalls Cluster mit über 150 Atomen beobachtet. Entsprechend große Clusterdianionen wurden auch bei Blei nachgewiesen. Bei diesen Clustergrößen und Atommassen scheint eine technische Grenze der Nachweisempfindlichkeit unter den gegebenen Versuchsbedingungen erreicht.

4.3.3 Doppelt geladene Clusteranionen, Form der Spektren

Die Form der Massenspektren wurde bereits kurz zu Beginn des Kapitels 4.2 erwähnt. Besonders deutlich ist die Form der Massenspektren bei den doppelt geladenen Anionen ausgeprägt:

- (i) Es gibt eine scharfe Schwelle, ab der doppelt geladene Clusteranionen beobachtet werden.
- (ii) Ab dieser Schwelle nimmt die Signalintensität deutlich zu und erreicht ein Maximum.
- (iii) Jenseits des Maximums nimmt die Signalintensität allmählich ab.

Die scharfe Schwelle für das Auftreten doppelt geladener Clusteranionen ergibt sich aus der zweiten Elektronenaffinität, die mithilfe des klassischen Modells der Aufladung eines Kugelkondensators bei Kenntnis der Austrittsarbeit des Metalls und des Atomradius abgeschätzt werden kann. Die Elektronenaffinität (EA) ergibt sich im Rahmen dieses Modells aus der Differenz aus der Austrittsarbeit (WF) und der elektrischen Arbeit, die zur Aufladung der Kugel aufgebracht werden muß:

$$EA = WF - W_{el}$$

Die elektrische Arbeit ergibt sich aus folgender Energiebilanz.

$$W_{el} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0 \cdot R} [q_f^2 - q_i^2]$$

Da sich der Anfangszustand (*i*) und der Endzustand (*f*) um eine Elementarladung unterscheiden, ergibt sich mit $q_f = n \cdot e$ und $q_i = (n - 1) \cdot e$:

$$W_{el} = \frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot R} \cdot (2n - 1)$$

Die elektrische Arbeit ist von der Anzahl der bereits aufgenommenen Elektronen abhängig und nimmt für jedes zusätzliche Elektron um $e^2/(4\pi\epsilon_0 \cdot R)$ zu. Diese Beziehung kann noch für gängige Einheiten der Elektronenaffinität (eV) und des Kugelradius (pm) umgeformt und in den Ausdruck für die Elektronenaffinität eingesetzt werden:

$$WF - \frac{720eV}{R[pm]} \cdot (2n - 1) > 0$$

Aus dieser Beziehung ergibt sich eine definierte Schwelle für die zweite, dritte und jede weitere Elektronenaffinität der Kugel, die durch die Austrittsarbeit des Metalls und die Tröpfchengröße definiert ist. Dieses klassische Modell hat folgende Schwächen: (i) Die klassische Betrachtung vernachlässigt quantenmechanische Effekte. (ii) Die Struktur des Clusters ist nicht bekannt. Sowohl für den Atomradius wie für die Austrittsarbeit muß diese

Abschätzung auf Festkörperdaten zurückgreifen. Die geringsten Fehler sind zu erwarten, wenn die Austrittsarbeit für polykristallines Metall bei dieser Abschätzung zugrunde gelegt wird. Die Zahl n der Atome in diesen Clustern kann aus dem Wigner-Seitz-Radius r des Metalls im Festkörper und dem Clusterradius R abgeschätzt werden:

$$R = \sqrt[3]{n} \cdot r$$

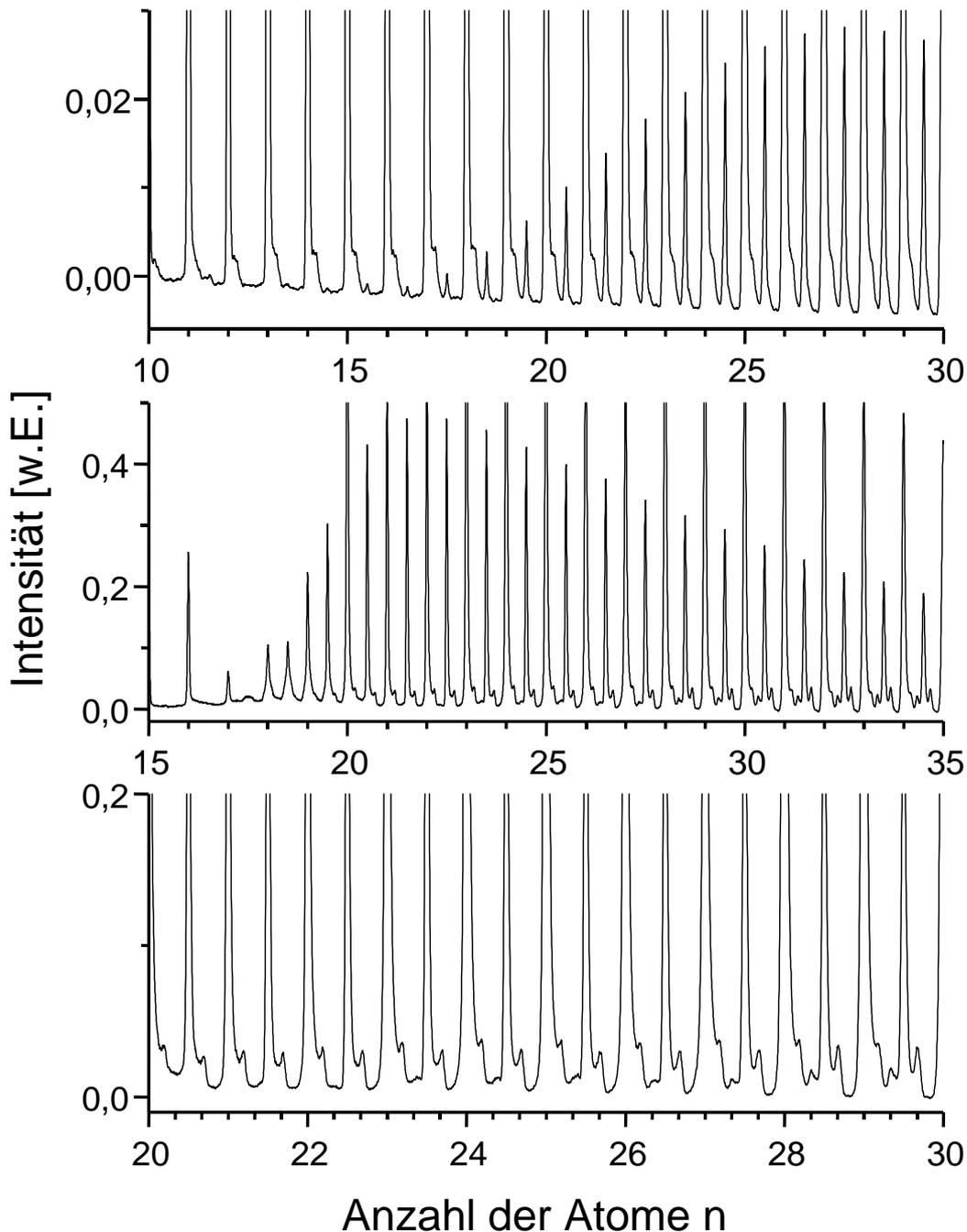


Abbildung 4.13 Übersicht über die Schwellen für die Bildung mehrfach geladener Metallclusteranionen: Oben: Gold. Au_n^{2-} ab $n \geq 31$, Mitte und unten: Bleiclusteranionen, Mitte: Pb_n^{2-} mit $n \geq 35$, Unten Pb_n^{3-} mit $n \geq 79$. Alle Massenspektren mit ca. 10 kV (Auszüge aus den Spektren 4.5 und 4.6).

Die aus dieser Abschätzung ermittelten Größenschwellen für mehrfach geladene Anionen werden in der folgenden Tabelle vorgestellt und mit den gemessenen Daten verglichen.

Tabelle 4.2 Übersicht über die gemessenen mehrfach geladenen Anionen und die nach dem klassischen Modell berechneten Stabilitätsschwellen. (WF. Austrittsarbeit, r: Atomradien⁵⁵, R: Clusterradien aus Abschätzung, n: Anzahl der Atome; Der Index bezeichnet den Ladungszustand.

Metall	WF [eV]	r [pm]	R ₂ [pm]	n ₂ (th.)	n ₂ (exp.)	R ₃ [pm]	n ₃ (th.)	n ₃ (exp.)
Au	5,3	144,2	407	22,5	29	679	104,2	
Pb	4,25	175,0	508	24,4	35	846,3	113,1	80
Bi	4,22	154,5	511	36,3		852,3	167,8	
Sb	4,55	145,0	473	35,0		790,5	162,0	
Pt	5,65	137,7	382	21,3		636,6	98,8	

Die gemessenen Werte stimmen mit den Abschätzungen im Rahmen der Genauigkeit des Modells mit seinen vereinfachenden Annahmen überein. Genauere theoretische Werte sind auf Basis quantenchemischer Rechnungen zu erwarten, die aber wegen der Größe dieser Cluster mit heutigen Mitteln nicht mit vertretbarem Aufwand im Rahmen dieser Arbeit möglich waren.

Ferner berücksichtigt diese Energiebilanz keine kinetischen Effekte. Dies ist sicher eine grobe Vereinfachung, da die Elektronenaffinität die Differenz zwischen der Energie des doppelt (bzw. dreifach) geladenen Metallanions M_n^{2-} (M_n^{3-}) und der Energie des getrennten Systems aus dem einfach (bzw. doppelt) geladenen Anion M_n^- (M_n^{2-}) und dem Elektron darstellt. Dabei vernachlässigt dieses einfache Modell die Coulomb-Barriere, die ein Elektron überwinden (oder durchtunneln) muß, wenn es abgespalten oder angelagert wird⁵⁶.

5 Photodissoziationsspektroskopie an Au_3^-

Trotz zahlreicher Untersuchungen über Goldcluster ist über nur wenig über die negativ geladenen Cluster bekannt. Bisherige Untersuchungen beschäftigen sich hauptsächlich mit Photoelektronenspektroskopie an kleinen einfach geladenen Clusteranionen⁵⁷. Aus dem Blickwinkel der theoretischen Chemie ist Gold interessant, weil die relativistische Absenkung der Energie der 6s-Elektronen deutlichen Einfluß auf die Chemie dieses Elements hat. Wegen der großen Zahl von Elektronen lassen sich derzeit nur kleine Systeme mit quantenchemischen Methoden behandeln.

Kleine Goldcluster sind relativ einfach herzustellen und bieten einen Zugang zu experimentellen Daten, mit denen die Ergebnisse der Berechnungen verglichen werden können. Im allgemeinen werden diese Cluster durch Laserverdampfung von Gold verbunden mit Überschallexpansion in einem Trägergas hergestellt, so daß die Cluster keine allzu große innere Anregung besitzen. Typisch für kleine Goldcluster ist ihre relativ große Elektronenaffinität und ihr hohes Ionisationspotential.

Trimere sind hinsichtlich ihrer Struktur vergleichsweise einfache Teilchen, die sowohl experimentell gut zugänglich als auch theoretisch gut faßbar sind. Bei Gold mit 79 Elektronen pro Atom findet man für positive und negative Ionen geschlossenschalige Elektronenkonfigurationen, während der neutrale Cluster mit seiner ungeraden Elektronenzahl eine offenschalige elektronische Struktur besitzt. Typisch sind daher für das Trimer die hohe Elektronenaffinität von 3,84 eV sowie das hohe Ionisierungspotential von 7,7 eV⁵⁸. Im Gegensatz zu den Dimeren, bei denen die geometrische Struktur durch eine einzige Koordinate, den Abstand definiert ist, ist bei dreiatomigen Teilchen die Struktur bereits durch drei innere Koordinaten gegeben. Je nach Ladungszustand und elektronischer Anregung variieren die Bindungslängen und -winkel.

Im Gegensatz zu den bekannten Experimenten mit einer Trägergasexpansion ist die innere Anregung der untersuchten Cluster nicht von vornherein bekannt, da diese Cluster durch ihre Entstehung im Hochvakuum nicht mit einem Medium in Kontakt stehen, zu dem sich ein thermisches Gleichgewicht einstellen könnte. In der Folge wird von spektroskopischen Untersuchungen berichtet, die dazu dienen sollten, (a) Information zu optisch erlaubten

angeregten Zuständen des Au_3^- zu gewinnen um daraus (b) ein Maß für die innere Anregung des mit unserer Laserablationsmethode erzeugten Au_3^- zu erhalten.

5.1 Methode

Die optische Spektroskopie an Clustern in der Gasphase bietet einen experimentellen Zugang zu ihrer elektronischen und geometrischen Struktur. Die Spektroskopie an Clusteranionen kann die Bestimmung der Elektronenaffinität und der Bindungsenergien des Clusters ermöglichen. Liegt die eingestrahlte Energie oberhalb der Elektronenaffinität, so kann ein Elektron aus dem Clusteranion emittiert werden. Die Bestimmung der Elektronenaffinität erfolgt entweder durch Variation der eingestrahlten Photonenenergie (Photodetachment) oder durch Messung der Energie der emittierten Elektronen (Photoelektronenspektroskopie). Gegenüber atomaren Anionen kommt bei Clusteranionen als weitere mögliche Reaktion der Zerfall des elektronisch angeregten Clusters in geladene und ungeladene Fragmente hinzu.

Bei der Photodepletion-Spektroskopie wird die Photonenabsorption anhand der Abnahme (Depletion) der intakten Clusterionen im Ionenstrahl nachgewiesen. Da in einem Experiment immer die gleichen Ionen nachgewiesen werden, ist auch die Nachweisempfindlichkeit des Detektors gleich. Dies ermöglicht die Bestimmung eines absoluten Querschnitts für die Wechselwirkung der Cluster mit dem eingestrahlten Licht. Hingegen erfährt man nichts über die Natur der Reaktionsprodukte hinsichtlich ihrer Größe und ihres Ladungszustands.

Die Action-Spektroskopie betrachtet dagegen die Bildung neuer Teilchen, die sich aufgrund ihrer Masse, ihres Ladungszustands und ggf. ihrer Geschwindigkeit vom Primärion unterscheiden. Da die Nachweisempfindlichkeit von Sekundärelektronenvervielfacher- (also auch von Mikrokanalplatten-) Detektoren zwar monoton, aber recht komplex von ebendiesen Größen abhängt, ist eine rechnerische Korrektur der Nachweisempfindlichkeit für verschiedenartige Fragmente nicht möglich, sobald mehrere parallele Zerfallsreaktionen bedeutsam sind. Hingegen erlaubt die Action-Spektroskopie eine direkte Analyse der Zerfallsprodukte und – bei mehreren möglichen Reaktionen – eine Aussage, welche der Reaktionen vom System bevorzugt wird und welchen Einfluß die Wellenlänge auf die Produktverteilung hat.

5.2 Reaktionen von Au_3^-

Für die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Au_3^- -Anionen sind grundsätzlich folgende Reaktionen möglich:

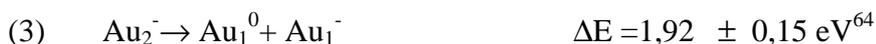


Eine sichere Zuordnung der beteiligten Prozesse ist nur über die Action-Spektroskopie der geladenen Fragmente möglich, da die ungeladenen Fragmente nicht mehr gezielt beschleunigt oder abgebremst werden können (und damit nicht zwischen Au^0 und Au_2^0 unterschieden werden kann). Auf die Anwesenheit verschiedener neutraler Fragmente kann allenfalls indirekt aus dem Auftreten der komplementären geladenen Fragmente geschlossen werden.

In dieser Arbeit wurden Messungen im Energiebereich von 2,36 eV bis 2,95 eV (525 nm bis 420 nm) durchgeführt. Im ganzen Bereich liegt die Energie der eingestrahlten Photonen unterhalb der Elektronenaffinität des Au_3 und unterhalb der Dissoziationsenergien des Au_3^- . Generell (d.h. über den gesamten eingestrahlten Energiebereich) werden die Produkte Au_2^- und Au_x^0 beobachtet (s.u.). Zusätzlich wird bei bestimmten Photonenenergien auch noch ein sehr schwaches Signal von Au^- beobachtet. Wie anhand von Leistungsabhängigkeiten (s.u.) gezeigt werden konnte, sind die Depletion-Messungen konsistent mit Einphotonenabsorption, was auf einen hohen Grad an Schwingungsanregung im Ausgangs- Au_3^- hindeutet.

Die Interpretation der Action-Spektren der geladenen Fragmente kann nur unter der Annahme erfolgen, daß diese Fragmente auf der Zeitskala des Laserbeschusses kein weiteres Photon absorbieren und unter Elektronenverlust oder Anionenspaltung zu neutralen Atomen bzw. Dimeren weiterreagieren (Ein-Photonen-Regime). Da die Produkte dieser Folgereaktionen nicht ohne weiteres von den Primärfragmenten unterschieden werden könnten, wird die Zuordnung zu den beteiligten Reaktionen unsicher oder ganz unmöglich.

Prinzipiell kommen für das untersuchte System drei Folgereaktionen in Betracht:



Eine Ionisation neutraler Fragmente kann aufgrund der hohen Ionisationspotentiale (Au: 9,23 eV ; Au_2 : 9,5 eV; Au_3 : >7 eV) der beteiligten Spezies vernachlässigt werden.

5.3 Photodissoziationsspektrum von Au_3^-

5.3.1 Photodissoziationsmassenspektrum

Die Ionenquelle und ihre Anwendung für die Spektroskopie an Clusterionen ist in Kapitel 3. 4 zusammen mit den Photodetachment-Spektren von Au^- beschrieben. Die Ionen werden in der Quelle durch Laserablation an einem Goldtarget erzeugt, beschleunigt und in einem feldfreien Bereich der Ionenquelle mit dem Dissoziationslaser bestrahlt. Als Dissoziationslaser wurde ein Nd-YAG-gepumpter optischer parametrischer Oszillator (OPO) im Wellenlängenbereich von 420 bis 525 nm verwendet, der über eine Glasfaser unmittelbar ohne weitere optische Elemente in die Ionenquelle eingekoppelt wurde (Leistung von 0,08 bis 0,5 mJ beim Austritt aus der Faser).

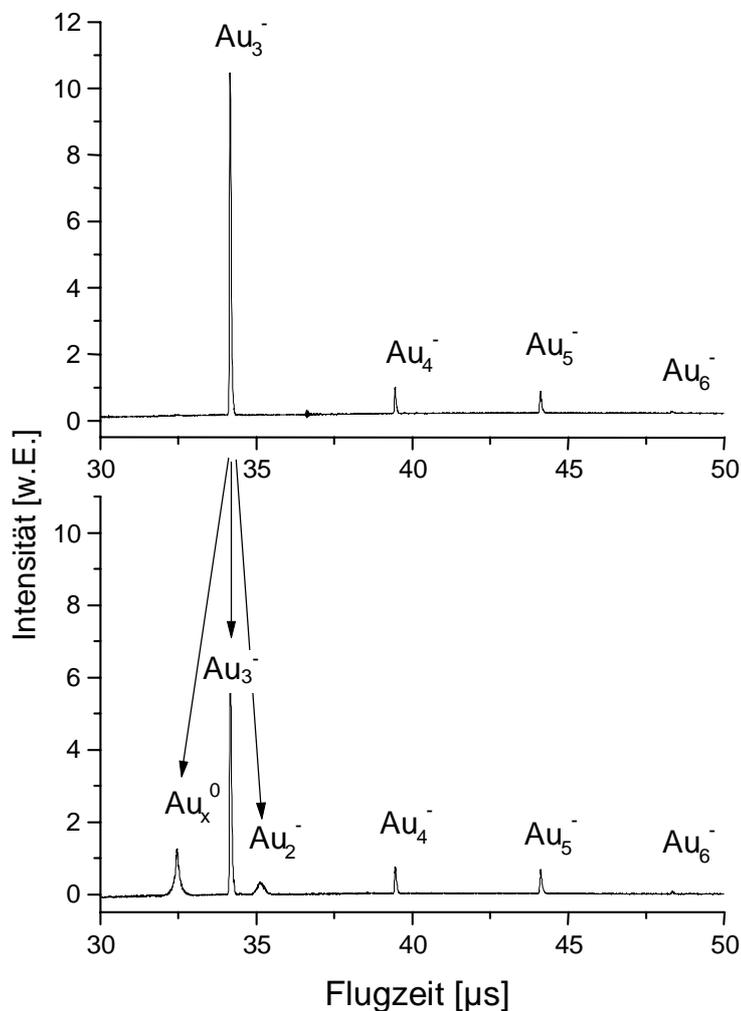


Abbildung 5.1 Photodissoziationsmassenspektrum von Au_3^- . Au_3^- zerfällt unter Laserbeschuss (420 nm - 525 nm) in Au_2^- und nicht weiter unterscheidbare neutrale Fragmente Au_x^0 . Bei 490 nm wurden äußerst schwache Signale von Au^- nachgewiesen (<10% der Signalintensität von Au_2^-). Schwerere Clusteranionen (Au_4^- , Au_5^- und größere) werden nicht mehr vom Dissoziationslaser getroffen. Ihre Signale bleiben daher unverändert.

Bereits 200 ns nach der Laserbestrahlung erreichen die Teilchen ein Bremsfeld, unter dessen Einfluß die geladenen Fragmente, die neutralen Fragmente und das Mutterion voneinander getrennt werden. Das Massenspektrum zeigt neben dem unfragmentierten Mutterion (Au_3^-) auch noch die Action-Signale der neutralen (Au_x^0) und der geladenen Fragmente (Au_2^-). Die Verbreiterung der Signale ergibt sich aus der bei der Dissoziation freigesetzten kinetischen Energie (kinetic energy release, KER).

Das Mutterion und die resultierenden Fragmente wurden mit dem MCP-Detektor nachgewiesen und die Signale mit einem digitalen Speicheroszilloskop aufgezeichnet. Jedes Photodissoziationsmassenspektrum ist gemittelt über 1000 Einzelmessungen. Der Clusterstrahl wurde nicht fokussiert, um die Intensitätsverhältnisse der Cluster am Detektor nicht zu verfälschen, da Teilchen mit verschiedener spezifischer Ladung unterschiedlich stark fokussiert werden. Zur Auswertung wurden die Integrale der Signale verwendet, die – für jede einzelne Spezies – proportional zur Anzahl der Teilchen sind.

5.3.2 Bestimmung der Primärstrahlintensität

Zur Bestimmung des Photodepletion-Querschnitts σ des Mutterions und der relativen Action-Intensitäten (I_{action}/I_0) der Fragmente benötigt man die Primärstrahlintensität I_0 des unbestrahlten Clusters. Die Strahlintensität von Clusterquellen ist im allgemeinen nicht stabil genug, um eine einmal gemessene Primärstrahlintensität I_0 als Referenz für eine ganze Meßreihe verwenden zu können.

Üblicherweise bestrahlt man das Ionenpaket nur bei jedem zweiten Ionenpuls mit dem Dissoziationslaser, und aus den übrigen Schüssen bestimmt man eine mittlere Primärstrahlintensität. In dieser Arbeit wurde aus zwei Gründen von diesem Verfahren der Schuß-zu-Schuß-Referenz abgewichen: (i) Die Primärstrahlintensität unterlag Schwankungen mit einer Standardabweichung von etwa 7 % beim Vergleich von Massenspektren mit jeweils 1000 Einzelmessungen und wäre damit zu groß für eine sinnvolle Auswertung gewesen. (ii) Das Photodissoziations-Massenspektrum enthält sowohl das Depletion-Signal (der verbleibenden unfragmentierten Au_3^-) und die Action-Signale der Fragmente als auch die Signale der schwereren Clusterionen wie Au_4^- und Au_5^- , deren Intensität ein relatives Maß für die Intensität der Clusterquelle darstellt. Dies wurde durch wiederholte Kontrollmessungen überprüft.

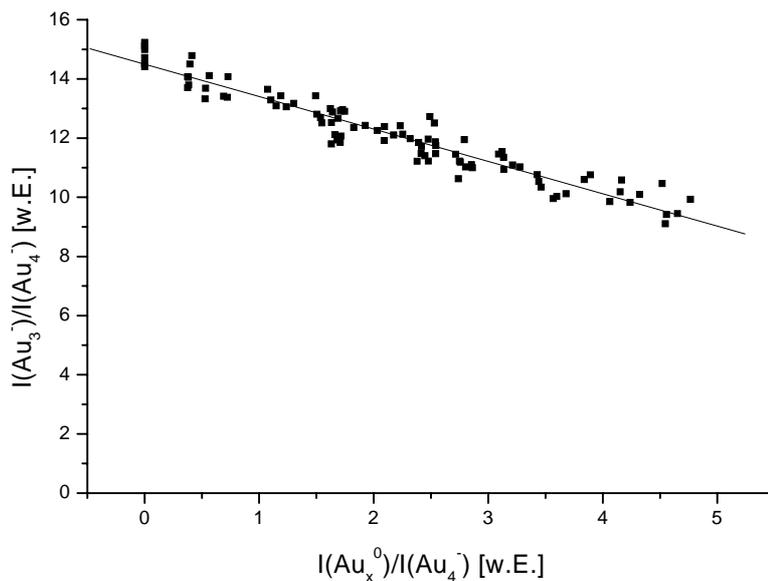


Abbildung 5.2 Intensität des verbleibenden Mutterions als Funktion der Fragmentintensität. Die Zunahme im Signal der neutralen Fragmente ist linear mit der Abnahme im Mutterionensignal korreliert. Die Einheiten der beiden Achsen sind gleich und entsprechen dem auf Au_4^- normierten Detektorsignal. Die Steigung der Ausgleichsgeraden ($b=1,1$) gibt die relative Nachweisempfindlichkeit der Ionen wieder.

Ausgehend von der Überlegung, daß die untersuchten Cluster ein Photon absorbieren und fragmentieren oder kein Photon absorbieren und nicht reagieren, wurde die Primärstrahlintensität des Au_3^- rechnerisch als Linearkombination des verbleibenden Signals des Mutterions und des Action-Signals der neutralen Fragmente dargestellt. Die Brauchbarkeit dieser Näherung wird dadurch bestätigt, daß das Verhältnis aus der berechneten Primärintensität des Au_3^- ($I(\text{Au}_3^-) + b \cdot I(\text{Au}_x^0)$) und der tatsächlich gemessenen Intensität des Au_4^- (das nicht vom Dissoziationslaser getroffen wird) über alle Messungen minimale Standardabweichung von $< 3,5 \%$ erreicht. Aus der linearen Regression der Signalintensitäten ($I(\text{Au}_3^-)/I(\text{Au}_4^-)$ vs. $I(\text{Au}_x^0)/I(\text{Au}_4^-)$) ergibt sich ein effektiver Korrekturfaktor von $b=1,1$ für die Nachweiseffizienz der neutralen Fragmente. Dies ist in Abbildung 5.2 gezeigt.

Diese empirische Korrektur berücksichtigt zum einen die unterschiedliche Nachweiseffizienz des Detektors für Teilchen, die sich in Masse, Ladungszustand und Geschwindigkeit unterscheiden. Zum anderen berücksichtigt diese Korrektur die Tatsache, daß nicht mehr alle

Fragmente den Detektor erreichen, weil sie infolge der Dissoziation eine zusätzliche Impulskomponente erhalten, die senkrecht zur Flugrichtung liegt.

Sowohl in der Intensität des gemessenen Au_4^- ($I(\text{Au}_4^-)$) als auch in der Summe des verbleibenden Au_3^- plus des korrigierten Au_x^0 ($I(\text{Au}_3^-) + b \cdot I(\text{Au}_x^0)$) zeigt sich, daß die Strahlintensität der Ionenquelle deutlichen Fluktuationen (ca. 7 %) unterliegt und mit der Zeit schwach abnimmt (s. Abb. 5.3).

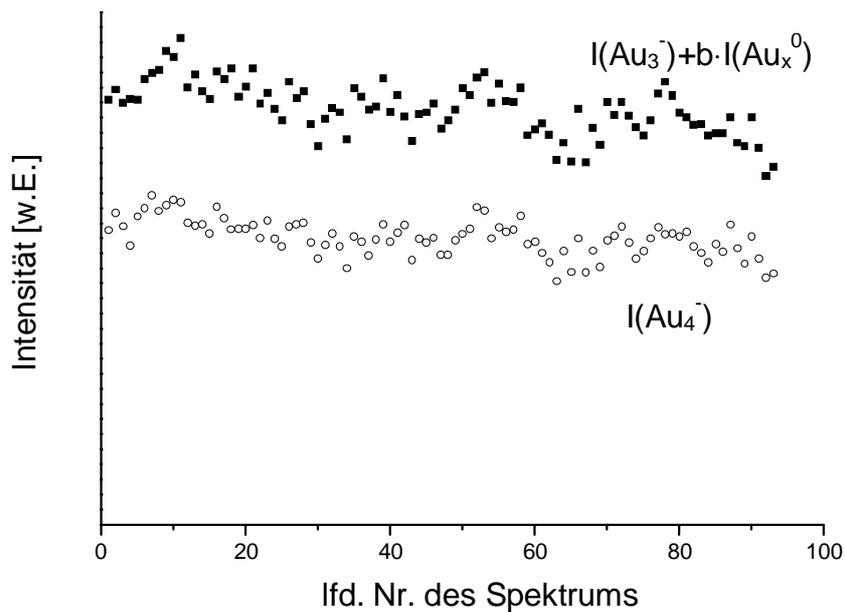


Abbildung 5.3 Entwicklung der Primärintensitäten als Funktion der zeitlichen Reihenfolge der Messung. oben: korrigierte Intensität von Au_3^- ($I(\text{Au}_3^-) + b \cdot I(\text{Au}_x^0)$), unten Intensität von Au_4^- ($I(\text{Au}_4^-)$). (Meßzeit für ein Photodissoziationsspektrum ca. 60 s).

Dagegen bleibt das Verhältnis aus der berechneten Primärstrahlintensität des Au_3^- ($I(\text{Au}_3^-)$) und der gemessenen des Au_4^- ($I(\text{Au}_4^-)$) zeitinvariant und zeigt lediglich geringe statistische Schwankungen von $\pm 3,5 \%$.

Die Wellenlänge und die Photonendichte des Dissoziationslasers haben auf dieses Verhältnis ebenfalls keinen signifikanten Einfluß. Damit ist die rechnerische Bestimmung der Primärstrahlintensität des Au_3^- -Anions aus den gemessenen Intensitäten des verbleibenden Mutterions und der neutralen Fragmente im Rahmen eines Fehlers von 3,5 % im untersuchten Wellenlängenbereich gerechtfertigt (s. Abb. 5.4).

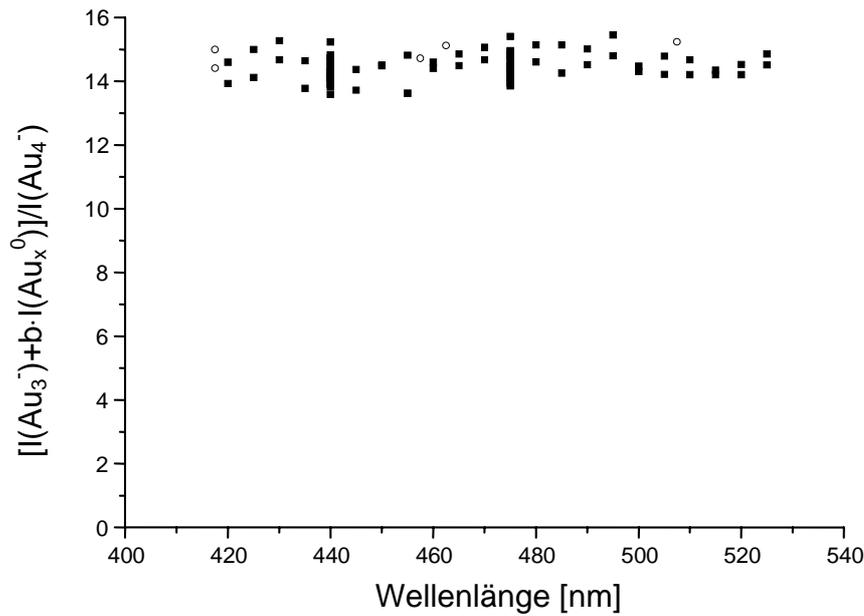


Abbildung 5.4 Verlauf der normierten Primärintensität als Funktion der Wellenlänge des jeweiligen Photodissoziationsmassenspektrums. Die ausgefüllten Quadrate stellen die berechnete auf Au_4^- normierte Primärstrahlintensität dar, die leeren Kreise repräsentieren Kontrollmessungen ohne Dissoziationslaser.

5.4 Ergebnisse

5.4.1 Photodepletion-Spektrum von Au_3^-

Die Auswertung der Daten erfolgt durch Bestimmung des Verhältnisses der verbleibenden Mutterionenintensität bei Laserbestrahlung zur Primärstrahlintensität. Dieses Verhältnis ist ein Maß für den Reaktionsquerschnitt des Clusters und ist unter der Annahme eines Ein-Photonen-Prozesses über ein inverses Lambert-Beer-Gesetz mit der Photonendichte Φ verknüpft:

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\sigma \cdot \Phi \Leftrightarrow \frac{I}{I_0} = e^{-\sigma \cdot \Phi}$$

- mit
- I : Intensität des verbleibenden Au_3^- ($I(\text{Au}_3^-)$)
 - I_0 : Intensität des unbestrahlten Au_3^- ($I(\text{Au}_3^-) + b \cdot I(\text{Au}_x^0)$)
 - σ : Photodepletionquerschnitt des Au_3^-
 - Φ : Photonendichte (Photonenanzahl pro Fläche je Laserpuls)

Der Photodepletion-Querschnitt σ beschreibt hierbei die Abnahme des Mutterionensignals und erlaubt keine Aussage, welche Reaktion (Elektronenverlust, Atomverlust oder Anionenspaltung) die Ionen nach der Photonenabsorption durchlaufen. Bei bekannter Photonendichte erlaubt die Depletion-Messung also die Bestimmung eines absoluten Wirkungsquerschnitts. Dies gilt jedoch nur, wenn alle Ionen vom Dissoziationslaser getroffen werden. In der vorliegenden Messung wurde der Dissoziationslaser direkt aus einer Glasfaser ohne weitere optische Elemente in die Ionenquelle eingekoppelt. Wegen des resultierenden divergenten Lichtstrahls kann daher die Photonendichte am Wechselwirkungsort nicht mit einer genügend guten Genauigkeit angegeben werden, die zur Bestimmung des absoluten Photodepletion-Querschnitts nötig ist. Solange allerdings die relativen Laserintensitäten bei unterschiedlichen Wellenlängen bestimmbar sind, was hier durch Leistungsmessung möglich war (s. Abb. 3.6), kann der relative Verlauf des Photodepletionspektrums unter gewissen Voraussetzungen dennoch gemessen werden:

Eine solche Voraussetzung ist, daß die Überlappung des Ionenpakets mit dem Licht bekannt ist. Der Lichtkegel erreicht in der Ionenstrahlachse einen Durchmesser von etwa 3 mm. Aufgrund der Ausdehnung des Ionenpakets in Flugrichtung (ca. 0,2 mm) und quer dazu (ca. 2,1 mm) ist eine vollständige Überlappung des Lichts mit dem Ionenpaket möglich. Da eine genaue Bestimmung der Überlappung wegen der kritischen Justage nicht möglich ist, wurde der Auswertung eine vollständige Überlappung zugrunde gelegt. Eine rechnerische Bestimmung der Überlappung aus den Meßwerten mithilfe einer Anpassung gelingt wegen der maximal erreichten Depletion von 35 % nicht.

Außerdem ist zu berücksichtigen, daß die Fragmentanalyse bereits 200 ns nach dem Laserbeschuß erfolgt. Damit werden nur Prozesse nachgewiesen, die innerhalb dieser Zeit zur Dissoziation oder zum Photodetachment führen.

Das Photodepletion-Spektrum von Au_3^- zeigt im untersuchten Wellenlängenbereich nur wenig Struktur: Es enthält eine breite Bande bei 485 nm, ein lokales Minimum bei 475 nm und einen deutlichen Anstieg des Photodepletion-Querschnitts unterhalb von 475 nm. Die maximale Depletion von 35 % wurde bei 475 nm und einer nominellen Photonendichte von $3,0 \text{ \AA}^{-2}$ beobachtet.

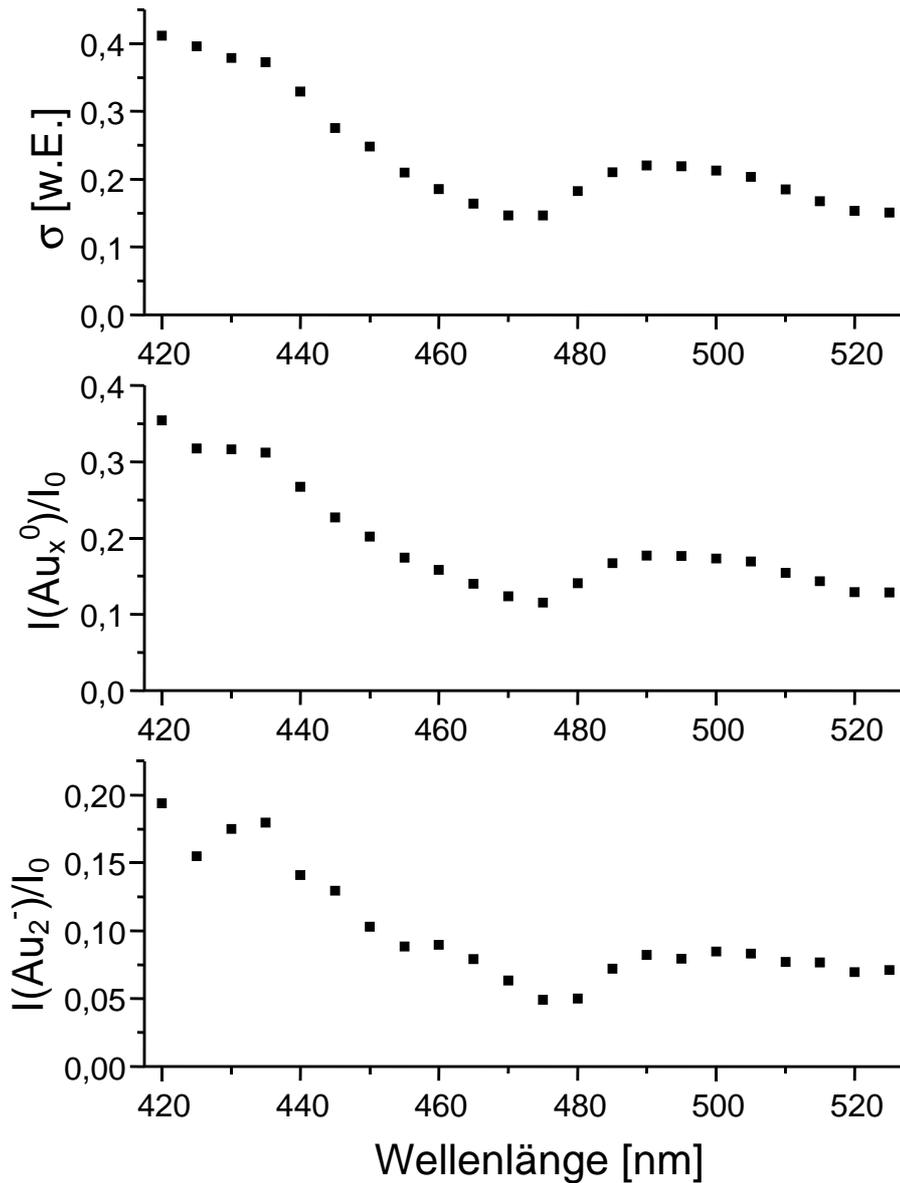


Abbildung 5.5 Oben: Photodepletion-Spektrum von Au_3^- . Mitte: Action-Spektrum der neutralen Fragmente (Au_x^0), Unten: Action-Spektrum von Au_2^- .

5.4.2 Action-Spektroskopie der Photofragmente von Au_3^-

Die relative Action-Intensität lässt sich im Fall einer einzigen möglichen Zerfallsreaktion in zwei getrennt nachgewiesene Produkte aus einer einfachen Bilanz mit Hilfe des Depletion-Querschnitts bestimmen,

$$b_i \cdot I_{\text{action}} + I_{\text{depletion}} = I_0$$

wobei I_{action} die Intensität eines der beiden Produkte darstellt und b_i dessen relative Nachweisempfindlichkeit. Unter der Annahme, daß alle Prozesse mit Ausnahme des Zerfalls in Au_2^- und Au^0 vernachlässigt werden können, heißt das für das betrachtete System:

$$b_i \cdot I_{action} + I(Au_3^-) = I_0$$

$$\frac{I_{action}}{I_0} = \frac{1}{b} \cdot \left[1 - \frac{I(Au_3^-)}{I_0} \right] = \frac{1}{b} \cdot [1 - e^{-\sigma \cdot \Phi}] = \frac{1}{b} \cdot \left[1 - 1 + \sigma \cdot \Phi - \frac{1}{2}(\sigma \cdot \Phi)^2 + \dots \right]$$

$$\frac{I_{action}}{I_0} \approx \frac{1}{b} \cdot \sigma \cdot \Phi \quad \text{für kleine } \sigma \cdot \Phi$$

I_{action} bezeichnet dabei die Intensität eines Fragments (Au_2^- oder Au_x^0). Der Korrekturfaktor b berücksichtigt dabei die unterschiedliche effektive Nachweisempfindlichkeit des Fragments gegenüber dem Mutterion. Im Fall mehrerer Reaktionen gibt es mehrere Action-Signale, die alle mit einem eigenen Korrekturfaktor in eine entsprechende Bilanz eingehen. Die Produktverteilung und damit die relativen Action-Intensitäten können dabei mit der Wellenlänge des eingestrahlen Lichts variieren.

Die relative Fragmentintensität kann nur korrekt gemessen werden, wenn das untersuchte Fragment nicht unter Absorption eines weiteren Photons reagiert. Die resultierenden Sekundärfragmente würden im Photodissoziationsmassenspektrum mit einer anderen Flugzeit nachgewiesen und könnten nicht mehr der primären Zerfallsreaktion zugeordnet werden. Im untersuchten Fall kann Au_2^- nur aus dem Zerfall von Au_3^- gebildet werden, so daß die gemessene Intensität eine untere Schranke für diesen Zerfall darstellt. Der Nachweis von Au^- gelingt nur in einigen wenigen Photodissoziationsmassenspektren bei Wellenlängen um 490 nm und liegt hier nur knapp oberhalb der Nachweisgrenze. Ferner kann nicht völlig ausgeschlossen werden, daß diese geringen Mengen Au^- aus einer Folgereaktion des Au_2^- stammen. Die gemessene Intensität des Au_2^- ist mehr als zehnmal so hoch, eine direkte Aussage über das exakte Verhältnis der beiden ionischen Produkte ist jedoch wegen der unterschiedlichen Nachweiseffizienz schwierig. Wegen der geringen Strahlintensität ist auch kein Vergleich mit Hilfe des ladungsempfindlichen Detektors (vgl. Kap. 3.7.3) möglich. Aus diesen Gründen ist eine genauere Untersuchung des Zerfalls in Au^- und Au_2^0 nicht möglich. Ebenso wie das Depletion-Spektrum zeigen sowohl das Action-Spektrum der neutralen Fragmente als auch das des Au_2^- -Anions ein breites Maximum bei 490 nm, ein lokales Minimum bei 475 nm und einen erneuten Anstieg der Signalintensität bei kürzeren Wellenlängen (s. Abb. 5.5).

5.4.3 Leistungsabhängigkeit

Die Photodepletion-Signale und die relativen Signalintensitäten der Fragmente wurden bei zwei verschiedenen Wellenlängen über jeweils eine Größenordnung als Funktion der Photonendichte bestimmt. Sowohl bei 475 nm als auch bei 440 nm ist dieser Zusammenhang linear (s. Abb. 5.7), die doppelt logarithmische Auftragung ergibt eine Gerade mit der Steigung eins, entsprechend einem Einphotonenprozeß. Es wird angenommen, daß dies im gesamten gemessenen Spektralbereich der Fall ist.

In den Action-Spektren ist bei hohen Photonendichten und hohen Action-Intensitäten ein Abweichen von der Regressionsgeraden für die Depletion festzustellen. Dies resultiert aus dem Abbruch der Taylor-Entwicklung für die Action-Intensität, der nur für kleine $\sigma \cdot \Phi$ gerechtfertigt ist (s. Abb. 5.6).

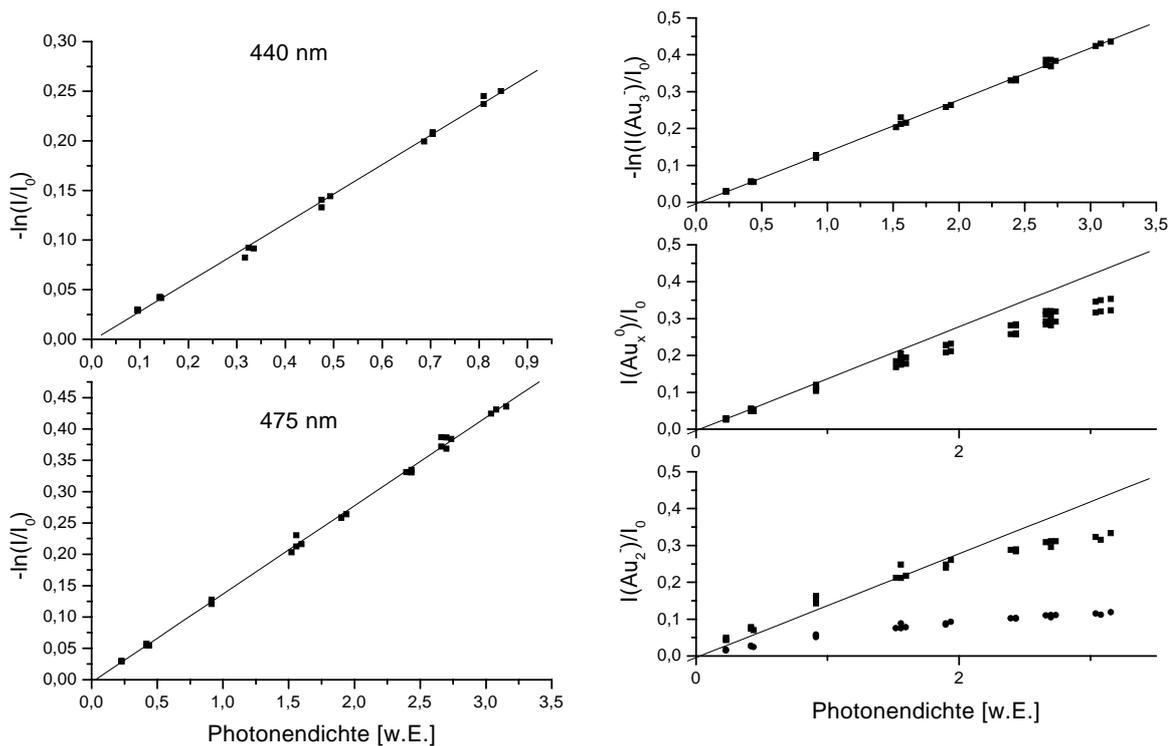


Abbildung 5.6 Links: Leistungsabhängigkeit der Photodepletion von Au₃⁻. oben: 440 nm, unten: 475 nm. Rechts: Leistungsabhängigkeit von Depletion (oben) und Action (mitte: Au_x⁰, unten: Au₂⁻) bei 475 nm. In allen Diagrammen rechts ist die Regressionsgerade für die Depletion eingezeichnet ($\sigma \cdot \Phi$). Ferner sind in den Action-Spektren sowohl die unkorrigierten Daten (die unteren Punkte) und die für die effektive Nachweiseffizienz korrigierten Werte (entsprechend $1/b \cdot [1 - e^{-\sigma \cdot \Phi}]$) (obere Meßpunkte) eingetragen.

5.5 Diskussion

Bei der Bestrahlung von Au_3^- -Clusteranionen mit sichtbarem Laserlicht im Energiebereich von 2,36 eV (525 nm) bis 2,95 eV (420 nm) und mit einer nominalen Photonendichte Φ von 0,1 bis 3,1 \AA^{-2} wird eine deutliche Abnahme der Signalintensität für Au_3^- beobachtet. Gleichzeitig werden neutrale und geladene Fragmente (Au_2^- und in geringer Menge auch Au^-) im Photodissoziationsmassenspektrum nachgewiesen.

Das Depletion-Spektrum des Trigold-Anions und die Action-Spektren der neutralen Fragmente und des Digold-Anions zeigen qualitativ den gleichen Verlauf. Aufgrund der unterschiedlichen effektiven Nachweisempfindlichkeiten des Detektors für diese Teilchen können die jeweiligen Signalintensitäten nicht direkt miteinander verglichen werden. Die Ähnlichkeit dieser Spektren ist jedoch ein starkes Argument dafür, daß es **eine** bevorzugte Zerfallsreaktion des Au_3^- gibt und daß diese zu den beobachteten Produkten Au_2^- und Au_x^0 führt. Diese bevorzugte Reaktion ist offensichtlich der Atomverlust (s. Gl. 5.3).

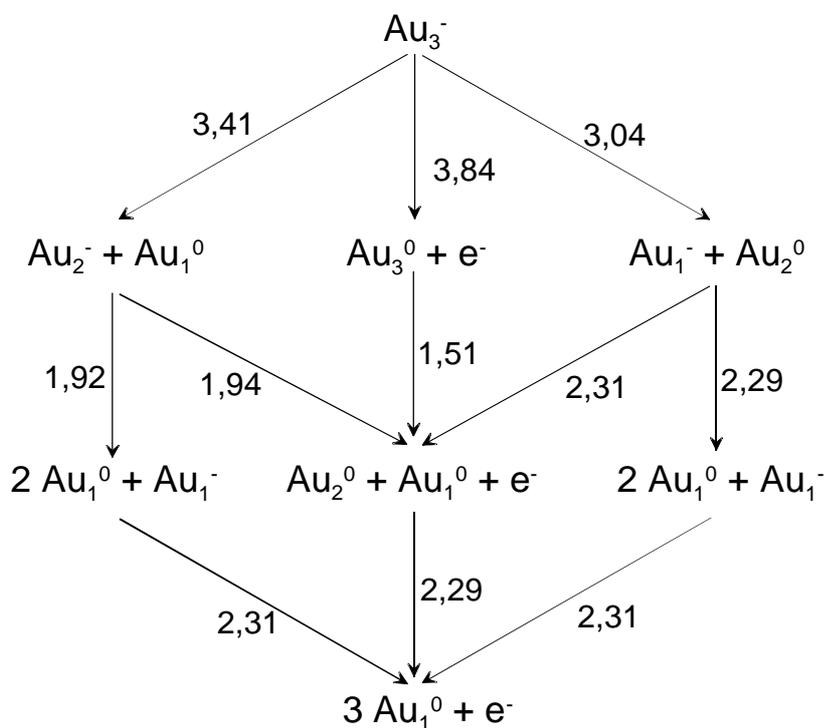


Abbildung 5.7 Mögliche Zerfallkanäle von Au_3^- mit den zugehörigen adiabatischen Energien. Wegen des hohen Ionisationspotentials der beteiligten Spezies bleiben Reaktionen mit kationischen Produkten unberücksichtigt. Alle Energien in eV (Fehlergrenzen s. Kap. 5.2).

Die in Frage kommenden Prozesse – Elektronenverlust (Detachment), Atomverlust und Abspaltung des atomaren Anions – sind in Abb. 5.7 zusammen mit den jeweiligen Reaktionsenergien (aus experimentellen, spektroskopisch oder thermochemisch bestimmten Daten) dargestellt. In der Reihenfolge abnehmender Reaktionsenergie sind dies:

(1) Photodetachment (3,84 eV): Die Energie der Photonen lag mit 2,35 eV bis 2,95 eV um 0,9 eV bis 1,5 eV unterhalb der Elektronenaffinität von Au_3 , so daß der Elektronenverlust aus diesen Gründen für kalte, d.h. schwingungsmäßig nicht hochangeregte Au_3^- nicht möglich ist. Ferner ist mit Hilfe der Meßmethode der Photodissoziations-Massenspektrometrie kein sicherer Nachweis der zugehörigen Reaktionsprodukte möglich: die Photoelektronen können den Detektor wegen der Schaltung der Ionenquelle nicht erreichen, und die möglicherweise gebildeten neutralen Au_3^0 -Cluster können nicht von den neutralen Produkten der Konkurrenzreaktionen unterschieden werden. Im Rahmen der Meßgenauigkeit kann man keine Aussage über diese Reaktion machen.

(2) Atomverlust (3,41 eV). Der Atomverlust wurde über den Nachweis des Reaktionsprodukts Au_2^- beobachtet. Dieser Nachweis ist ein zwingender Beweis für diese Reaktion, weil keine andere Reaktion, auch keine Folgereaktion, Au_2^- als Produkt ergibt. Auch hier liegt die erforderliche Dissoziationsenergie deutlich oberhalb der Energie der eingestrahnten Photonen. Daß dieser Prozeß dennoch beobachtet wird, deutet auf eine erhebliche innere Anregung des Mutterions hin.

(3) Anionverlust (3,04 eV). Der Nachweis des Gold-Anions bei Wellenlängen um 490 nm ist ein Hinweis für diese Reaktion. Die nötige Energie kann von den kurzwelligsten Photonen bei 420 nm direkt übertragen werden, nicht aber bei 490 nm. Es wäre also noch Schwingungsanregung vonnöten. Bei 420 nm wäre dies der einzige energetisch mögliche Prozeß, wenn die Cluster keine innere Anregung besitzen. Die Bildung von Au^- als Folgeprodukt von Au_2^- nach der Absorption eines weiteren Photons ist energetisch zwar möglich, aber bei den eingesetzten Photonendichten unwahrscheinlich.

Damit ist gezeigt, daß die Au_3^- -Cluster Licht absorbieren und innerhalb von 200 ns zerfallen können, obwohl sie durch die Absorption eines Photons nicht genügend Energie zur Dissoziation erhalten. Mehrphotonenprozesse können jedoch aus oben beschriebenen Gründen ausgeschlossen werden. Die Cluster können daher nur dissoziieren, wenn sie bereits

vor der Bestrahlung über genügend innere Energie verfügen, die dann zusammen mit der absorbierten Energie ausreicht, die Dissoziationsenergie zu überwinden. Diese Energie müssen die Cluster bereits seit ihrer Entstehung in der Laserablationsquelle besitzen. Im beschriebenen Experiment wurde eine maximale Signalabnahme des Au_3^- von 35 % bei 475 nm und einer nominalen Photonendichte von $3,0 \text{ \AA}^{-2}$ erreicht. Unter der Annahme von 100 % Überlappung zwischen Laser und Ionenpaket müssen also wenigstens 35 % der Au_3^- -Anionen eine innere Anregung $E \geq 0,43 \text{ eV}$ haben.

Bemerkenswert ist, daß das System zu einem großen Anteil unter Atomverlust zerfällt und damit einen Weg einschlägt, der nicht der energetisch günstigste ist. Dies ist konsistent mit Daten aus der Photoelektronenspektroskopie⁶⁵ an (relativ kaltem) Au_3^- bei 3,531 eV, wonach der Atomverlust 3 bis 4 mal häufiger ist als der Verlust eines Au^- -Anions. In Übereinstimmung mit der hohen Elektronenaffinität von 3,84 eV für Au_3 wird in der zitierten Arbeit kein Photodetachment an Au_3^- beobachtet. Im Rahmen dieser Arbeit kann zunächst wegen der unterschiedlichen Nachweiseffizienzen eine untere Schranke für diesen Prozeß angegeben werden: Die Au_3^- -Anionen sind schwerer und schneller als die aus ihnen entstandenen Au_2^- -Fragmentationen. Da die Nachweisempfindlichkeit sowohl mit der Geschwindigkeit als auch mit der Clustergröße monoton zunimmt, werden also die Au_3^- -Anionen effizienter nachgewiesen als die resultierenden Au_2^- -Anionen.

Nimmt man für die Fragmentationen die gleiche Nachweisempfindlichkeit wie für die Mutterionen an, erhält man als untere Schranke entsprechend der Bestrahlung bei 2.36 eV, daß 12 % der Primärionen zu Au_2^- reagieren. Dies bedeutet, daß mindestens 12% der primären Au_3^- -Ionen eine innere Anregung von mehr als 0,7 eV verfügen.

Bestimmt man dagegen die effektive Nachweisempfindlichkeit für Au_2^- aus einer Auftragung der Fragmentintensität $I(\text{Au}_2^-)$ gegen die Intensität des verbliebenen Mutterions analog zu Abb. 6.2, so erhält man einen Korrekturfaktor $b=2,806 \pm 3,2\%$. Führt man die entsprechende Betrachtung basierend auf dieser korrigierten Nachweisempfindlichkeit durch, so ergibt sich bei einer Wellenlänge von 475 nm und einer nominalen Photonendichte von $3,0 \text{ \AA}^{-2}$ unter den oben genannten Annahmen, daß sogar 30 % der primären Au_3^- -Ionen eine innere Anregung von mehr als 0,7 eV besitzen. Dies ist konsistent mit einer Signalabnahme des Au_3^- auf 65 % bei denselben Bedingungen (s. Abb. 5.7).

Bestimmung der Schwingungstemperatur der Au_3^- -Cluster

Sowohl die Energetik als auch die breiten Banden in den Spektren sprechen für eine starke innere Anregung der Au_3^- -Ionen. Bei Kenntnis der Schwingungszustandsdichte eines Teilchens kann man die innere Energieverteilung des Ensembles bei einer vorgegebenen Temperatur bestimmen. Dies gelingt mithilfe der Haarhoff-Näherung⁶⁶. Umgekehrt kann man unter der Annahme, daß ein thermisches Gleichgewicht vorliegt, aus einer experimentellen Bestimmung des Anteils der Moleküle, die eine Schwingungsanregung oberhalb über einer vorgegebenen Schwelle besitzen, eine Temperatur abschätzen. Die Molekülstruktur und die Schwingungsfrequenzen des Au_3^- wurde mit dem Programmpaket Turbomole berechnet. Der Rechnung liegt ein TZVP-Basissatz mit effektiven Rumpfpotentialen (ECP) mit 60 Elektronen für jedes Goldatom zugrunde. Die Rechnung wurden auf DFT-Niveau durchgeführt⁶⁷. Der elektronische Grundzustand von Au_3^- ist linear mit einer Dissoziationsenergie von 3,41 eV bezüglich des Zerfalls in Au_2^- und Au. Die zweifach entartete Biegeschwingung liegt bei $33,4 \text{ cm}^{-1}$. Die Wellenzahlen für die symmetrische und die asymmetrische Streckschwingung betragen $173,2 \text{ cm}^{-1}$ und $106,2 \text{ cm}^{-1}$. Bei genügend hoher innerer Anregung ($\geq 3,04 \text{ eV}$) zerfällt das Clusteranion entlang der antisymmetrischen Streckschwingung in Au_2^- und Au^0 .

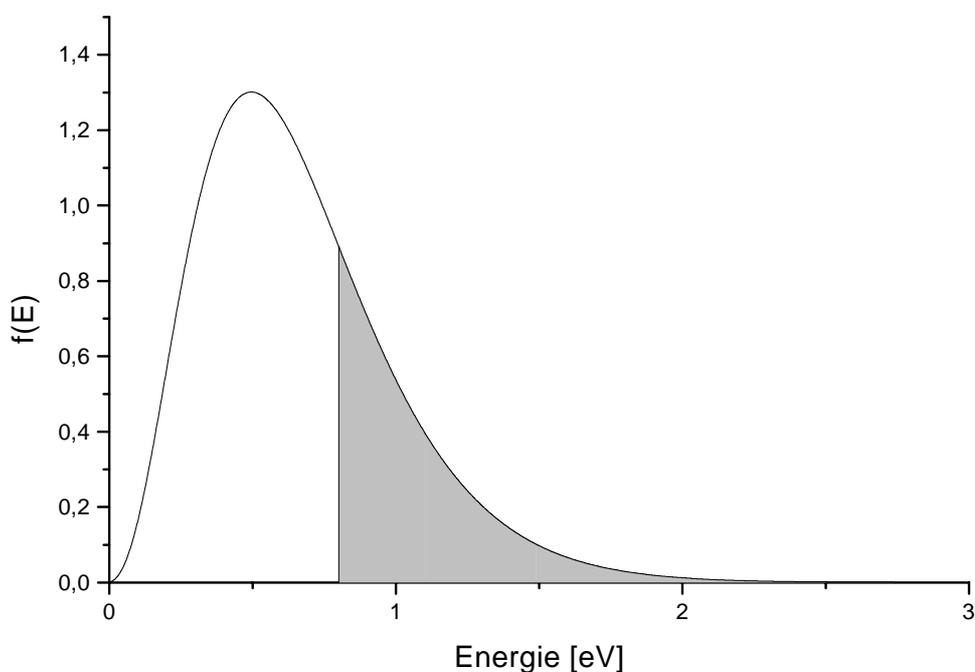


Abbildung 5.8 Verteilungsfunktion der inneren Energie von Au_3^- bei einer Schwingungstemperatur von 2000 K. Der Anteil der Clusteranionen mit einer inneren Anregung von 0,8 eV oder mehr ist grau unterlegt und beträgt 30 %.

Auf Grundlage der berechneten Zustandsdichte wird die innere Temperatur so variiert, daß der Anteil der Clusterionen mit einer innerer Anregung von 0,8 eV oder mehr 30 % beträgt. Durch dieses Verfahren wird die Schwingungstemperatur zu 2000 K bestimmt. Bei dieser inneren Temperatur besitzen bereits 4 % der Cluster genügend Energie, um nach der Photonenabsorption sogar ein Elektron zu verlieren. Dieser Prozeß ist bedingt durch den experimentellen Aufbau nicht von anderen Prozessen zu unterscheiden, bei denen neutrale Fragmente entstehen. Andererseits müßte hierfür die Schwingungsenergie weitestgehend in elektronische Anregung transferiert werden. Da alle experimentellen Daten im Rahmen dieser Auswertung stets untere Schranken für die innere Energie ergeben, stellt dieser Wert für die Schwingungstemperatur ebenfalls einen Mindestwert dar.

Eine weitere Information über die Temperatur der mit Laserablationsquellen erzeugten Cluster ergibt sich aus den Geschwindigkeitsverteilungen der neutralen kleinen Gold- und Bismutcluster. Diese wurden ebenfalls im Zuge dieser Arbeit vorgenommen. In Gegensatz zu den spektroskopischen Daten erhält man aus der Geschwindigkeitsverteilung die translatorische Energie, aber keinerlei Information über die innere Energie der Cluster. Ein Vergleich mit der hier ermittelten Schwingungsanregung von Au_3^- ist schwierig, da bei beiden Experimenten andere Systeme (Au_0 und Au_2^0 bzw. Bi_n^0 ($n=1; 2; 3$)) bei anderen Desorptionslaserleistungen untersucht wurden. Dennoch können globale Aussagen gemacht werden. Bei den Messungen der Geschwindigkeitsverteilungen ergaben sich Translationstemperaturen von etwa 6000 bis 13000 K. Dies legt die Vermutung nahe, daß zwischen der Translation und der inneren Anregung kein Gleichgewicht besteht.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein lineares Flugzeitmassenspektrometer mit hoher Massenauflösung mit einer Laserablationsquelle für Untersuchungen an Metallclustern aufgebaut. Das Massenspektrometer zeichnet sich durch die Anwendung einer neuartigen Ionenquelle (mit fünf Elektroden) aus, welche in Verbindung mit der Einkopplung eines abstimmbaren Lasers über eine Glasfaser auch die Photodissoziationsspektrometrie an Clustern ermöglicht.

Die Ionenquelle ist hinsichtlich der Proben sehr vielseitig: Auf dem Gebiet der analytischen Massenspektrometrie konnten sowohl durch Laserdesorption als auch durch matrixvermittelte Laserdesorption wichtige Beiträge zur Strukturaufklärung an Fullerenderivaten und Metallclusterkomplexen geleistet werden. Die Probe kann mit einer Kühlvorrichtung während der Messung auf Temperaturen unter 100 K gehalten werden. Damit waren auch normalerweise flüchtige Verbindungen sowie gefrorene Proben der Massenspektrometrie zugänglich. Die Verwendung von zwei Lasern – einer zur Ablation/Desorption, der andere zur Ionisation – ermöglicht die Reduktion der Energiedichte auf der Probe und eine schonendere Desorption. Die Fragmentation der untersuchten Clusteranionen konnte durch die Anwendung der verzögerten Extraktion in Verbindung mit der Laserablation deutlich reduziert werden.

Im Zuge des Aufbaus wurde ein hochauflösendes Massenfilter mit hoher Transmission konzipiert und zur weiteren Steigerung der Auflösung als zweifache Einheit implementiert. Dieses Massenfilter ermöglicht den empfindlichen Nachweis schwerer Ionen in Gegenwart eines großen Überschusses leichter Ionen. Fürderhin gestattet die Massenselektion den Einsatz der Apparatur zur Nanostrukturierung von Oberflächen mit massenselektierten Clusterstrahlen.

Durch die Entwicklung und den Einsatz der dargestellten Methoden konnten erstmals sehr große Clusterkationen von Gold ohne Verwendung eines Trägergases nachgewiesen werden. Die Laserablation ohne Trägergas führte bei Gold und einigen anderen Elementen zur Bildung großer Clusteranionen.

Des Weiteren wurden im Rahmen dieser Arbeit mit den Blei-Multianionen Pb_n^{2-} und Pb_n^{3-} erstmals mehrfach negativ geladene Hauptgruppenmetallcluster in der Gasphase beobachtet.

Auch im Fall von Gold gelang der Nachweis doppelt negativ geladener Cluster, die unmittelbar durch Laserablation ohne die Verwendung eines Trägergases entstanden sind. Die Stabilität der Multianionen ist in Übereinstimmung mit dem klassischen elektrostatischen Modell einer geladenen Kugel.

Die Bildung der großen Cluster ist bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten im Fall von Gold erwiesenermaßen mit dem Auftreten einer flüssigen Phase und der Entstehung von Siedeböhlen in der Probenoberfläche verbunden. Die größten gebildeten Cluster sind daher möglicherweise als Nanotröpfchen zu betrachten.

Unklar bleibt jedoch, warum diese Teilchen bei verschiedenen Metallen als zum Teil sogar mehrfach geladene Anionen nachgewiesen werden konnten, der Nachweis größerer kationischer Cluster aber einzig bei Gold möglich war.

Im Experiment mit Au_3^- wurde die Photodissoziationsspektrometrie als indirektes Verfahren zur Temperaturmessung eingesetzt, um ein Maß für die innere Anregung der durch Laserablation gebildeten Teilchen zu erhalten. Sowohl die Breite der beobachteten Banden als auch rein energetische Betrachtungen zeigen, daß diese Cluster über eine beträchtliche innere Energie verfügen. Im Fall von Au_3^- kann man den Clustern eine Schwingungstemperatur von wenigstens 2000 K zuordnen.

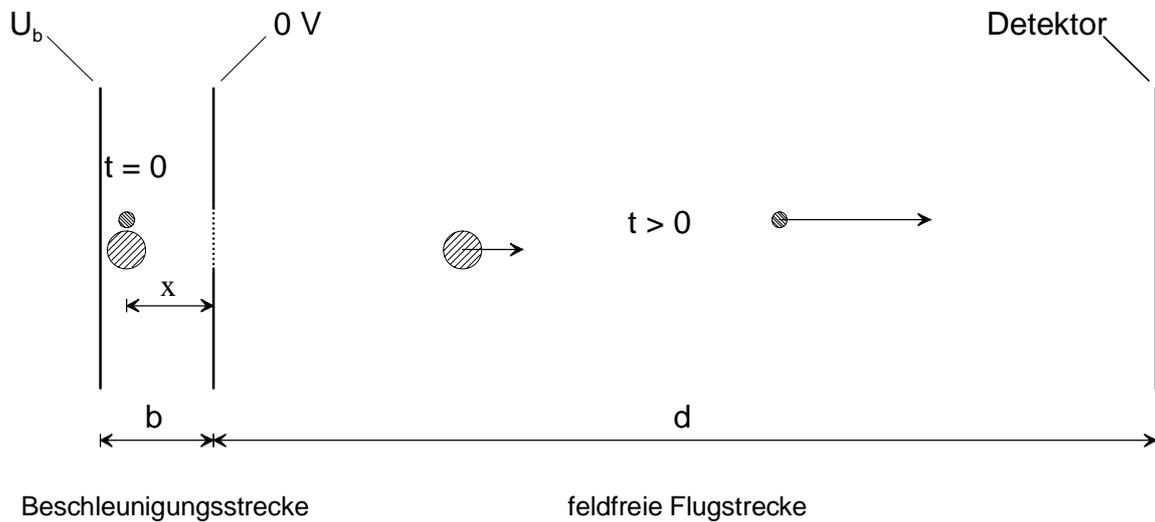
Für ein besseres Verständnis der Häufigkeitsverteilung der Bleiclusteranionen wäre es wichtig, die stabilsten Strukturen dieser Cluster durch quantenchemische Rechnungen zu ermitteln. Dies gilt auch für die anderen Metalle mit einer ausgeprägten elementspezifischen Häufigkeitsverteilung im Massenspektrum, z.B. Bismut und Antimon.

Die Darstellung der Multianionen unter vergleichsweise einfach zu realisierenden Bedingungen ermöglicht Experimente mit diesen höchst interessanten, neuartigen Teilchen. Ausgehend von den beobachteten Häufigkeitsverteilungen bei den untersuchten Elementen erscheinen weitere Experimente mit Blei und Gold besonders aussichtsreich. Dem Speichern und Abkühlen der heißen Cluster in einer Ionenfalle könnte hier besondere Bedeutung zukommen.

Damit lassen sich dann auch Einfluß und Bedeutung der Coulomb-Barriere auf die jeweiligen Reaktionskanäle untersuchen.

7 Anhang

A Flugzeitmassenspektrometrie (theoretische Betrachtungen)



In der Beschleunigungsstrecke b werden die Ionen gleichmäßig beschleunigt mit der Beschleunigung a und benötigen für die Strecke x die Zeit t_x . Mit Hilfe weniger elementarer Umformungen kann man t_x ausdrücken durch die elektrische Feldstärke E , die Ionenmasse m , die Ladung q und den Startort des Ions im Feld x .

$$t_x = \sqrt{\frac{2 \cdot x}{a}}$$

$$a = \frac{F}{m} = \frac{q \cdot E}{m} = \frac{q}{m} \cdot \frac{U}{b}$$

$$t_x = \sqrt{\frac{2 \cdot x \cdot m}{q \cdot E}}$$

In der Driftstrecke bewegen sich die Ionen mit konstanter Geschwindigkeit v_d und benötigen hierfür die Flugzeit t_d , die sich mit Hilfe elementarer Umformungen ebenfalls durch m , q , E und x sowie durch d darstellen läßt:

$$v_d = 2 \cdot \sqrt{\frac{q \cdot E \cdot x}{2 \cdot m}}$$

$$t_d = \sqrt{\frac{2 \cdot m}{q \cdot E \cdot x}} \cdot \frac{d}{2}$$

Die gesamte Flugzeit ist die Summe beider Beiträge.

$$t = \sqrt{\frac{2}{q \cdot E \cdot x}} \cdot \left(x + \frac{d}{2}\right) \cdot \sqrt{m}$$

Ortsfokus der Ionenquelle

Durch Differentiation erhält man die Stelle d , an der das Ionenpaket minimale Breite erreicht:

$$\frac{dt}{dx} = \sqrt{\frac{m}{2 \cdot q \cdot E}} \cdot \left[-\frac{1}{2} \cdot x^{-3/2} \cdot (2 \cdot x + d) + 2 \sqrt{\frac{1}{x}}\right] = 0$$

$$\Rightarrow 0 = -x - \frac{1}{2} \cdot d + 2 \cdot x$$

$$\Rightarrow d = 2 \cdot x$$

B Betrachtungen zum Massenfiter

Im folgenden werden die durch den Drahtabstand in Relation zur Flugstrecke gegebene räumliche Grenze und die durch die Schaltzeiten der Gitterspannungen in Relation zur Flugzeitdifferenz der Ionen bedingte zeitliche Grenze für das Auflösungsvermögen des Massenfilters hergeleitet.

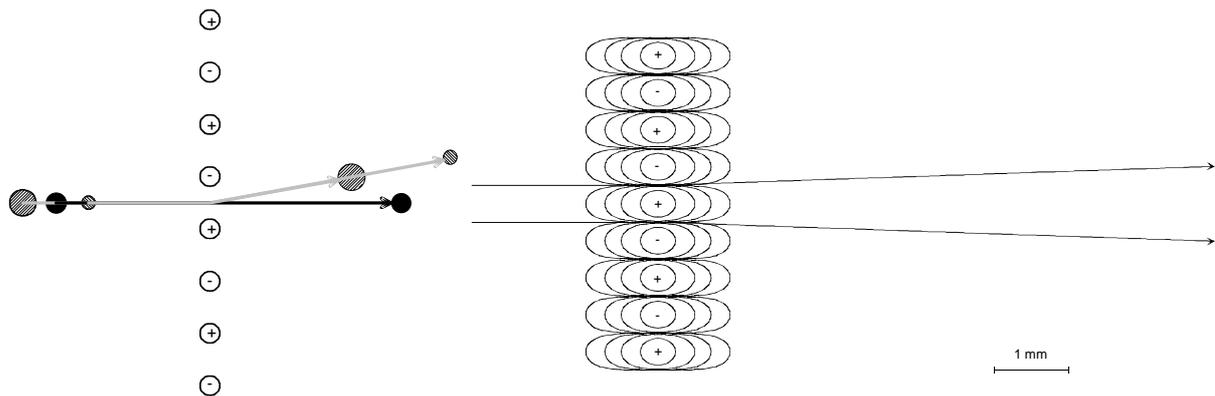


Abbildung B1 Funktionsweise und physikalische Grenzen des Massenfilters: Die Ionen werden durch ein elektrisches Feld quer zur Flugrichtung abgelenkt. Links: Die unerwünschten Ionen (schraffiert), werden durch das elektrische Feld abgelenkt. Zur Transmission des gewünschten Ionenpakets (schwarz) werden die Gitterspannungen abgeschaltet. Rechts: Simulation des Massenfilters mit dem Programm SIMION. Die Drähte (wegen des geringen Durchmessers nicht dargestellt) werden mit +/- 500 V versorgt. Dargestellt sind die Äquipotentiallinien von +/- 100 V, +/- 20 V, +/- 5 V und +/- 1V (von innen nach außen). Die beiden dargestellten Ionen besitzen eine kinetische Energie von + 10 keV. Bereits 1,0 mm links und rechts des Gitters ist das maximale Potential auf 1,0 V abgesunken, ein Wert, bei dem Ionen mit einer kinetischen Energie von 10 keV nicht mehr nennenswert abgelenkt werden.

Räumlich bedingte Grenze der Auflösung

Ausgehend von der Energieerhaltung bei der Beschleunigung der Ionen (s. Anhang A)

$$\frac{1}{2} m \left(\frac{s}{t} \right)^2 = q \cdot U$$

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

ergibt sich der Abstand Δs zweier Ionenpakete unterschiedlicher Massen m und $m + \Delta m$ bei einer Beschleunigungsspannung U , der Ionenladung q und gegebener Flugstrecke s zu:

$$\Delta s = t \cdot \sqrt{\frac{2q \cdot U}{m}} - t \cdot \sqrt{\frac{2q \cdot U}{m + \Delta m}}$$

$$\frac{\Delta s}{s} = \frac{\frac{1}{\sqrt{m}} - \frac{1}{\sqrt{m + \Delta m}}}{\frac{1}{\sqrt{m}}} = 1 - \frac{\sqrt{m}}{\sqrt{m + \Delta m}}$$

Mit Hilfe einiger elementarer Umformungen findet man, daß der räumliche Abstand bei gegebener Flugstrecke nur von der relativen Massendifferenz $m/\Delta m$ abhängt, oder, anders ausgedrückt, daß die erreichbare Auflösung $m/\Delta m$ abhängig vom räumlichen Abstand der zu trennenden Ionenpakete ist:

$$\sqrt{\frac{m}{m + \Delta m}} = 1 - \frac{\Delta s}{s} = \frac{s - \Delta s}{s}$$

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{s^2 - 2s\Delta s + \Delta s^2}{2s\Delta s - \Delta s^2} = \frac{s^2}{2s\Delta s - \Delta s^2} - 1; \quad \Delta s \ll s \Rightarrow$$

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{s}{2\Delta s}$$

Von den zu trennenden Ionenpaketen muß sich eines vor und das andere hinter dem Massenfilter befinden. Der Felddurchgriff ist abhängig vom Drahtabstand. Aus räumlichen Gründen ist die Auflösung also durch den Abstand s des Massenfilters von der Ionenquelle und die Ausdehnung des elektrischen Feldes Δs als typischer Kenngröße des Filters begrenzt, die durch den doppelten Gitterabstand angenähert werden kann. In dieser Entfernung vom Gitter ist das Potential bereits auf 0,2 % der Gitterspannung abgesunken. Für die vorgestellte Apparatur mit $s = 1000 \text{ mm}$ und $\Delta s = 1 \text{ mm}$ beträgt die maximal erreichbare Auflösung:

$$\frac{m}{\Delta m} = 500$$

Zeitlich bedingte Grenze der Auflösung

Der Flugzeitunterschied Δt verschieden schwerer Ionen kann mit Hilfe der Ionenladung q , der Beschleunigungsspannung U , der Flugstrecke s und den Ionenmassen m und $m + \Delta m$ bestimmt werden:

$$\Delta t = t_{m+\Delta m} - t_m \quad \text{mit} \quad t = \sqrt{\frac{2}{q \cdot U}} \cdot s \cdot \sqrt{m}$$

$$\Delta t = \sqrt{\frac{2}{q \cdot U}} \cdot s \cdot (\sqrt{m + \Delta m} + \sqrt{m})$$

$$\frac{\Delta t}{t} = \frac{\sqrt{m + \Delta m} + \sqrt{m}}{\sqrt{m}} = \sqrt{\frac{m + \Delta m}{m}} + 1 = \sqrt{1 + \frac{\Delta m}{m}} + 1$$

$$\frac{\Delta t}{t} - 1 = \sqrt{1 + \frac{\Delta m}{m}}$$

Mit Hilfe elementarer Umformungen lässt sich der Flugzeitunterschied bei gegebener Flugstrecke und Beschleunigungsspannung ebenfalls auf die relative Massendifferenz $\Delta m/m$ zurückführen:

$$\frac{\Delta m}{m} = \left(\frac{\Delta t}{t} - 1 \right)^2 - 1$$

$$\frac{m}{\Delta m} = \left(\left(\frac{\Delta t}{t} - 1 \right)^2 - 1 \right)^{-1}; \Delta t \ll t \Rightarrow$$

$$\frac{m}{\Delta m} = \left(\frac{2\Delta t}{t} \right)^{-1} = \frac{t}{2\Delta t} = \frac{1}{2\Delta t} \cdot \sqrt{\frac{2}{q \cdot U}} \cdot s \cdot \sqrt{m}$$

Die typische Flugzeit für die leichteren Ionen (ca. 400 u bei 10 kV) beträgt $t=20\mu\text{s}$. Die Hochspannungsschalter sind durch die minimale Öffnungszeit von $\tau_{\text{ö}}=200\text{ns}$ und die Anstiegszeit von $\tau_{\text{A}}=20\mu\text{s}$ charakterisiert. Mithilfe der minimalen Öffnungszeit kann die zeitlich bedingte Schranke für die Auflösung abgeschätzt werden:

$$\frac{m}{\Delta m} = 50$$

Maximal erreichbare Auflösung

Mit Hilfe dieser Betrachtungen kann die maximal erreichbare Auflösung abgeschätzt und der die Auflösung begrenzende Teilbeitrag bestimmt werden:

$$\frac{m}{\Delta m} = 500 \quad (\text{räumliche Schranke})$$

$$\frac{m}{\Delta m} = 50 \quad (\text{zeitliche Schranke})$$

Die erreichbare Auflösung wird durch den zeitlichen Beitrag begrenzt.

Doppel-Massenfilter

Durch den Einbau eines weiteren Massenfilter kann die Massenauflösung um eine Größenordnung gesteigert. Die zeitlich bedingte Beschränkung der Auflösung eines solchen Doppelmassenfilters wird dann durch die Anstiegszeit bzw. Abfallzeit der Schalter ($\tau=20\text{ns}$) bestimmt:

$$\frac{m}{\Delta m} = 500$$

Ferner reduziert auch die räumliche Ausdehnung der einzelnen Ionenpakete am Massenfilter die maximal erreichbare Auflösung. Dies wurde aber in dieser Betrachtung vernachlässigt. Mit einem ortsauflösenden Detektor kann die charakteristische Aufspaltung der Ionenpakete des Doppelmassenfilters in die beiden abgelenkten und den transmittierten Strahl visuell dargestellt werden (s. Abb. B2). Die schattierten Bereiche markieren die abgelenkten Ionen, das Au_2^- -Anion passiert das Gitter geradlinig. Zur Verdeutlichung der Schaltvorgänge wurden in Abb. B2 die Ankunftszeiten am Detektor auf die Durchflugzeiten am Massenfilter umgerechnet.

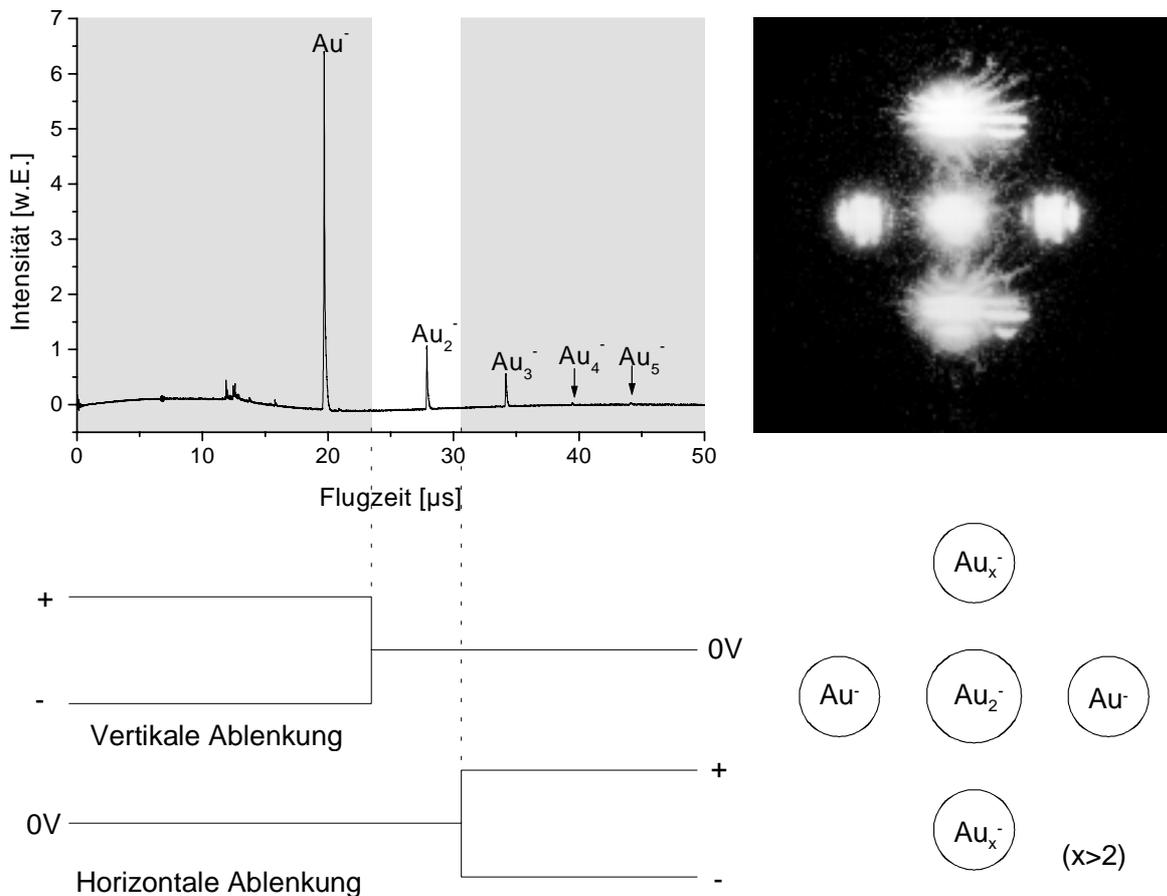


Abbildung B.2 Funktionsweise des Doppelmassenfilters am Beispiel von Gold-Anionen: Im ersten Massenfilter werden die schnellen, leichten Au^- -Anionen vertikal abgelenkt. Die Filterspannung im ersten Filter wird abgeschaltet, um Au_2^- ohne Ablenkung passieren zu lassen. Danach wird das zweite Massenfilter eingeschaltet, um die schwereren Au_n^- -Ionen ($n \geq 3$) horizontal abzulenken. Der Verlauf der Gitterspannungen ist unten dargestellt. Ionenenergie 10 keV, Linsenspannung + 6,3 keV, Ablenkspannung +/- 125 V (gegenüber Normalbetrieb (800 V) vermindert, um alle Ionen auf dem Detektor abzubilden).

C Verzögerte Extraktion

Kollisionen zwischen beschleunigten Ionen und langsamen neutralen Teilchen können zu verstärkter Fragmentation führen.

Dies läßt sich verhindern, indem die Ionen erst extrahiert werden, wenn die Teilchendichte in der Ionenquelle abgenommen hat. Die Teilchenwolke dehnt sich zunächst ungestört im feldfreien Raum aus, bis die Teilchendichte stark abgenommen hat. Dann wird etwa $1 - 10 \mu\text{s}$ nach der Desorption in der Ionenquelle die Extraktionsspannung mit einem elektronischen Schalter eingeschaltet und die Ionen aus der Quelle extrahiert. Dadurch gibt es wesentlich weniger Kollisionen der Teilchen, und die innere Energie der Ionen ist deutlich niedriger.

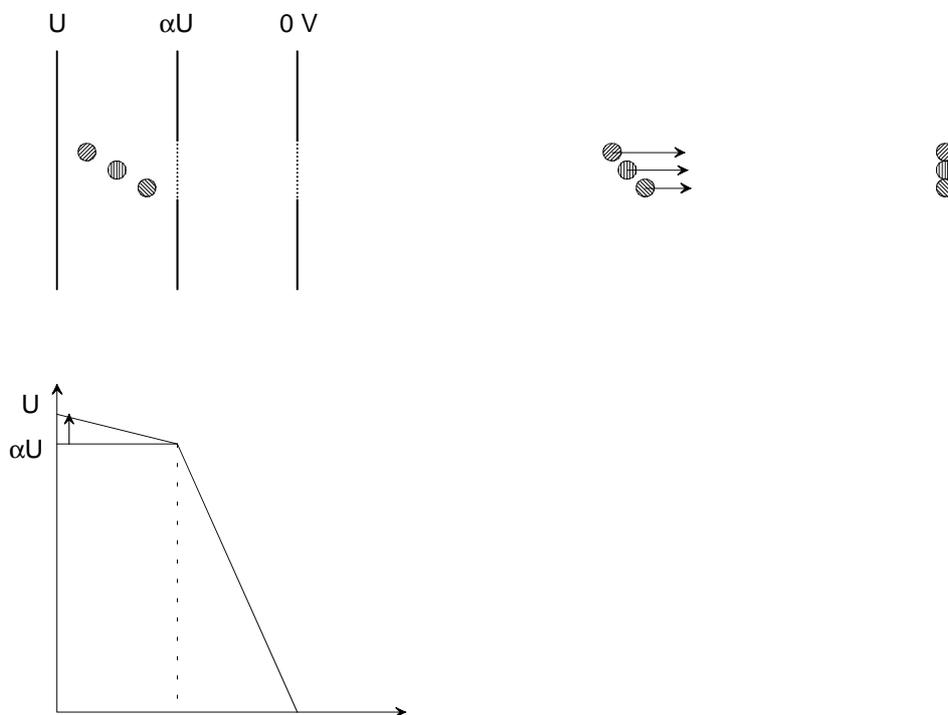


Abbildung C1 Schematische Darstellung der verzögerten Extraktion.

Die Ionen sind bei der Extraktion über einen Bereich der Extraktionsstrecke verteilt. Die daraus resultierenden Flugzeitunterschiede müssen mit einer Ionenquelle nach Wiley und McLaren kompensiert werden. Mit Hilfe des geeigneten Verhältnisses der Spannungen U_R und U_E kann der Ortsfokus der Ionenquelle in die Detektorebene gelegt werden, um optimal aufgelöste Massenspektren zu erhalten.

Die folgende Schaltung ermöglicht die Addition eines Spannungsstoßes von bis zu 3 kV (U_{ein}) auf eine Vorspannung HV_{ein} (gleichzeitig Extraktorspannung U_{ext}) zur Gesamtspannung U_{Rep} .

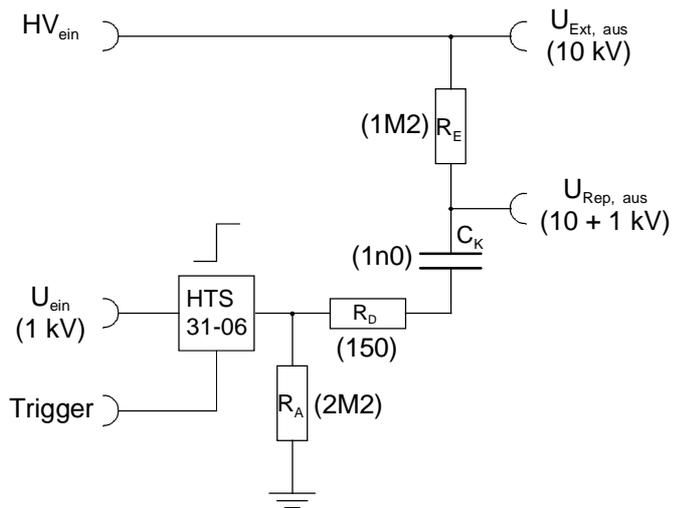


Abbildung C2 Schaltung zur verzögerten Extraktion der Ionen.

Repeller und Extraktor sind über den Entkopplungswiderstand miteinander verbunden, der für Gleichspannungen einen Potentialausgleich erlaubt. In der Ionenquelle fließen keine ständigen Ströme. Beim Einschalten des Spannungspulses mit dem Hochspannungsschalter (Behlke HTS 31-06) liegt am Ausgang des Schalters die Spannung U_{ein} , die über den Dämpfungswiderstand und den Koppelkondensator den Repeller von der Spannung U_{Ext} auf $U_{\text{Ext}} + U_{\text{ein}} = U_{\text{Rep}}$ erhöht. Dieser Spannungsstoß führt zur Extraktion der Ionen aus der Quelle.

D Signalauskopplung an MCP-Detektoren

MCP-Detektoren arbeiten nach dem Sekundärelektronenvervielfacher-Prinzip: Ionen, die den Detektor mit einer gewissen Geschwindigkeit erreichen, lösen in den Kanälen Sekundärelektronen aus, die entlang dieser Kanäle vervielfacht werden. Über jeder MCP liegt die Betriebsspannung von etwa 1000 V (die absoluten elektrischen Potentiale sind für die Funktion des Detektors unerheblich und können dem Einsatzzweck angepaßt werden), um die Elektronen zu beschleunigen. Aus der Rückseite der MCP austretende Elektronen werden mit einer weiteren Spannung zur Anode beschleunigt und dort als Detektorsignal registriert. Die Nachweiseffizienz eines MCP-Detektors ist geschwindigkeitsabhängig. Daher ist eine Nachbeschleunigung der Ionen vor dem Detektor – wann immer möglich – sinnvoll.

Im folgenden werden die verwendeten Auskoppelschaltungen vorgestellt und diskutiert, die an die jeweilige analytische Aufgabenstellung optimal angepaßt sind.

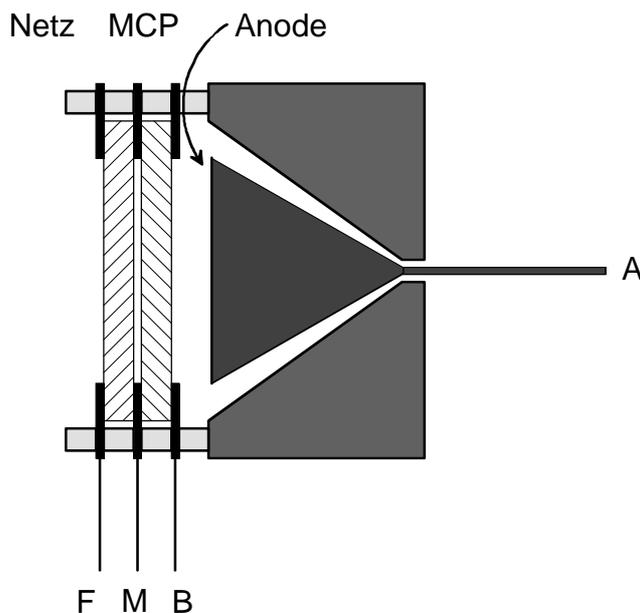


Abbildung D1 Aufbau des MCP-Detektors: Die Betriebsspannung der MCP wird über die Kontakte F, M und B zugeführt. An der Anode wird das Signal abgegriffen. Der kegelförmige Übergang reduziert den großen Anodendurchmesser auf den Meßkabeldurchmesser bei konstantem Wellenwiderstand.

D1 Kationennachweis, statischer Betrieb, Anode erdnah

Diese Schaltung findet allgemein breite Anwendung zur Kationenanalytik. Die Anode wird über den Eingangswiderstand der folgenden Verstärkerstufe auf erdnahem Potential gehalten. Diese Schaltung bietet eine sehr einfache und störungsfreie Signalableitung von der Anode direkt zur Datenerfassung. Kationen werden durch die negative Betriebsspannung der MCP mit 2 kV nachbeschleunigt, wodurch die Nachweiseffizienz erhöht wird. Mit Hilfe des Spannungsteilers ($2\text{M}\Omega$, $2\text{M}\Omega$, $400\text{k}\Omega$) werden die Potentiale über den MCP eingestellt, so daß die austretenden Elektronen mit etwa 200 V auf die Anode beschleunigt werden. Die Nachweiseffizienz ist nur von der Geschwindigkeit abhängig und kann während der Messung nicht verändert werden. Anionen werden mit 2 kV abgebremst und weniger effizient nachgewiesen.

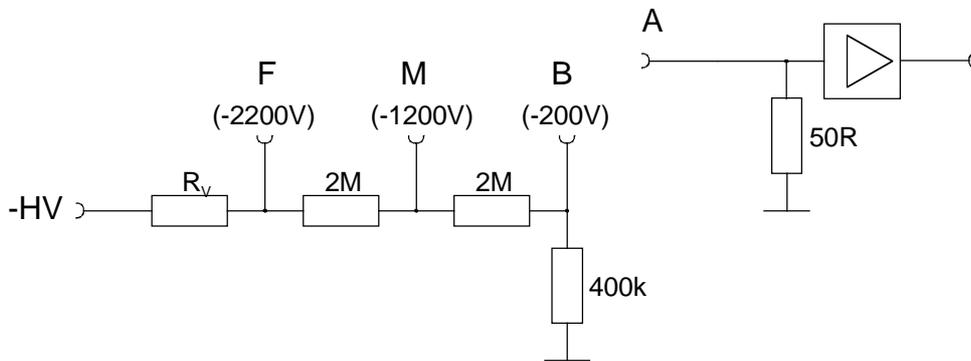


Abbildung D2 Spannungsversorgung und Signalableitung für statischen Kationennachweis. In Klammern: Typische Spannungswerte.

D2 Kationennachweis, dynamischer Betrieb, Anode erdnah

Für die Untersuchung schwerer Ionen haben MCP-Detektoren eine physikalisch bedingte ungünstige Eigenschaft: Die Sekundärelektronenvervielfachung entlang eines Kanals erfordert wohldefinierte Spannungsverhältnisse innerhalb des Kanals. Der Nachweis eines Teilchens verändert aber die Spannungsverhältnisse, und erst nach einigen Millisekunden Totzeit ist durch den Ladungstransport in der MCP die volle Nachweiseffizienz wiederhergestellt. Diesem Sättigungsphänomen wurde mit zwei verschiedenen Methoden begegnet: Massenfilter und gezielte Veränderung der Nachweiseffizienz während einzelner Massenspektren mit Hilfe der Betriebsspannung des Detektors. Die vorgestellte Schaltung

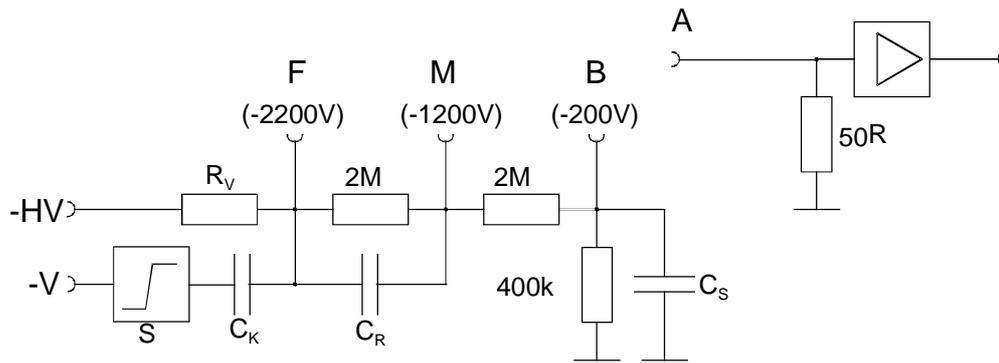


Abbildung D3 Spannungsversorgung und Signalauskopplung für dynamischen Kationennachweis. In Klammern: typische Spannungswerte.

erlaubt die gezielte Änderung der Nachweiseffizienz während der Messung, um schwere Ionen auch in Gegenwart eines großen Überschusses leichter Ionen nachweisen zu können:

Der Detektor wird permanent mit einer negativen Hochspannung $-HV$ von $-1600 - -1800$ V über den Entkopplungswiderstand R_E versorgt. Bei dieser Spannung ist die Nachweisempfindlichkeit gering. Zum empfindlichen Nachweis schwerer Ionen wird die Detektorspannung über einen elektronischen Schalter S und den Koppelkondensator C_K um die Spannung V auf $-2000 - -2200$ V verändert. Der Koppelkondensator C_K trennt gleichzeitig die permanente Hochspannung vom Schalter, der nur Spannungen von einigen 100 V ausgesetzt ist. Der Entkopplungswiderstand verhindert, daß die Änderung der Detektorspannung von der Spannungsquelle HV kompensiert⁶⁸ wird. Der Spannungsteiler ($2M\Omega$, $2M\Omega$, $400k\Omega$) ist mit C_R kompensiert, um den Spannungspuls gleichmäßig auf beide MCP zu verteilen. Der Kondensator C_S stabilisiert die Spannung der MCP-Rückseite, um die Rückwirkung des Spannungstoßes auf das Detektorsignal zu verringern. Die Signableitung ist genauso einfach und problemlos wie in D1.

D3 Anionennachweis, statischer Betrieb, Detektoreingang geerdet

Um die Anionen nicht abzubremsen, wird die Frontseite des Detektors geerdet. Die Betriebsspannung des MCP-Detektors wird über eine positive Hochspannung an der Detektorrückseite bereitgestellt. Die Anode muß noch stärker positives Potential haben, um die Elektronen anzuziehen, die die MCP verlassen haben. Diese Schaltung ist auch gut für Kationen geeignet, die dann aber nicht nachbeschleunigt werden.

Die Dimensionierung der Bauteile erfolgt nach folgenden Gesichtspunkten:

Das Signal wird über den Hochpaß C_K , R_{in} ausgekoppelt. Zu beachten sind die Zeitkonstante des Hochpasses $\tau_H = C_K \cdot R_{in}$, die groß im Vergleich zur Breite der einzelnen Signale sein soll und die Spannungsfestigkeit des Kondensators C_K .

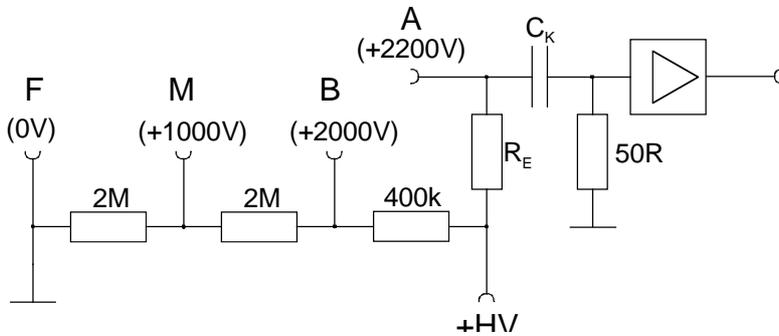


Abbildung D4 Spannungsversorgung und Signalauskopplung für statischen Anionennachweis mit geerdetem Detektoreingang. In Klammern: typische Spannungswerte.

Die Anodenspannung wird über den Entkopplungswiderstand R_E zugeführt. R_E soll verhindern daß das Detektorsignal über die Kapazität der Zuleitungen und der Spannungsquelle kurzgeschlossen wird und Fehlanpassungen im Signalausgang vermeiden.

In der Praxis wurden folgende Werte verwendet:

Eingangswiderstand des Verstärkers, Wellenwiderstand der Meßkabel: $R = 50\Omega$,
Koppelkondensator $C_K = 20 \text{ nF}$

$$\Rightarrow \tau = 50 \Omega \cdot 20 \text{ nF} = 1 \mu\text{s} \text{ (Peakbreiten typisch } 20 - 50 \text{ ns)}$$

$$R_E = 10 \text{ k}\Omega = 200 \cdot R_{in}$$

Mit diesen Werten wurden scharfe, gut aufgelöste Massenspektren erhalten. Es ergaben sich keine Probleme infolge von Fehlanpassungen.

D4 Ortsauflösender Detektor, Abgriff des Detektorsignals bei simultaner visueller
Abbildung des Ionenstrahls auf dem Leuchtschirm

Ersetzt man die Metallanode durch einen Leuchtschirm, so erhält man einen Detektor, der die Abbildung des Strahlprofils des Ionenstrahls ermöglicht. Der Leuchtschirm besteht aus einem Quarzsubstrat, auf dem als leitfähige Schicht Indium-Zinn-Oxid (ITO) aufgebracht ist, worauf sich der Phosphor befindet. Der Phosphor wird durch schnelle Elektronen zum Leuchten angeregt. Hierfür müssen die Elektronen auf eine Energie von einigen Kilovolt beschleunigt werden.

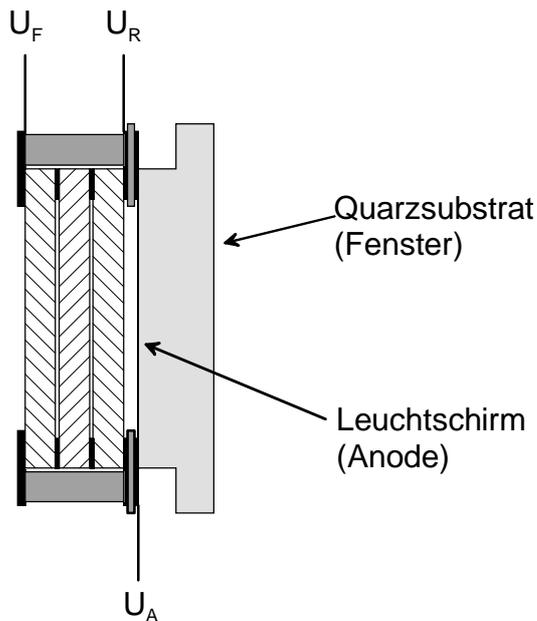


Abbildung D8 Aufbau des ortsauflösenden Detektors (schematisch). Dieser Detektor ist mit drei MCP bestückt.

Die Betriebsspannung für die MCP wird an Front- oder Rückseite zugeführt, die andere Seite ist geerdet. Die Auskoppelschaltung entspricht im wesentlichen der in C3 vorgestellten, es gibt nur zwei geringfügige Unterschiede:

Die Schaltung erfordert erhöhte Spannungsfestigkeit, um die Elektronen mit der für Lumineszenz nötigen Energie auf den Leuchtschirm zu schießen.

Die Anode besteht nicht aus Metall, sondern aus halbleitendem Indium-Zinn-Oxid. Infolge dessen wurde ein hinter den Kondensator ein Vorwiderstand $R_V = 330 \Omega$ eingefügt, um die Signalauskopplung an die hochohmige Anode anzupassen.

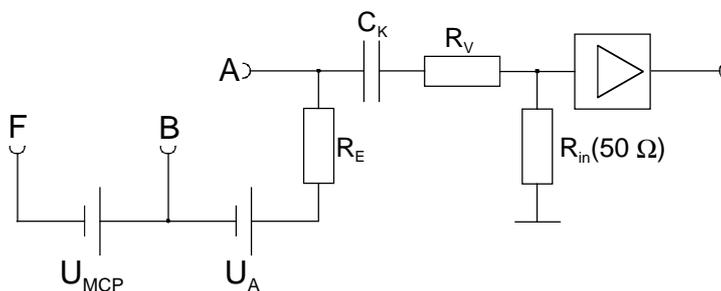


Abbildung D9 Spannungsversorgung und Signalauskopplung am ortsauflösenden Detektor. F führt 2 – 2,5 kV negative Spannung gegenüber B, Anode wird über R_E mit positiver Spannung (max 7 kV) gegenüber B versorgt. Für Anionennachweis wird F geerdet, für Kationennachweis auf positives Potential gelegt. Daher sind keine typischen Spannungen angegeben.

E Analytische Flugzeitmassenspektrometrie

E1 Laserdesorptionsmassenspektrometrie an Fullerenen

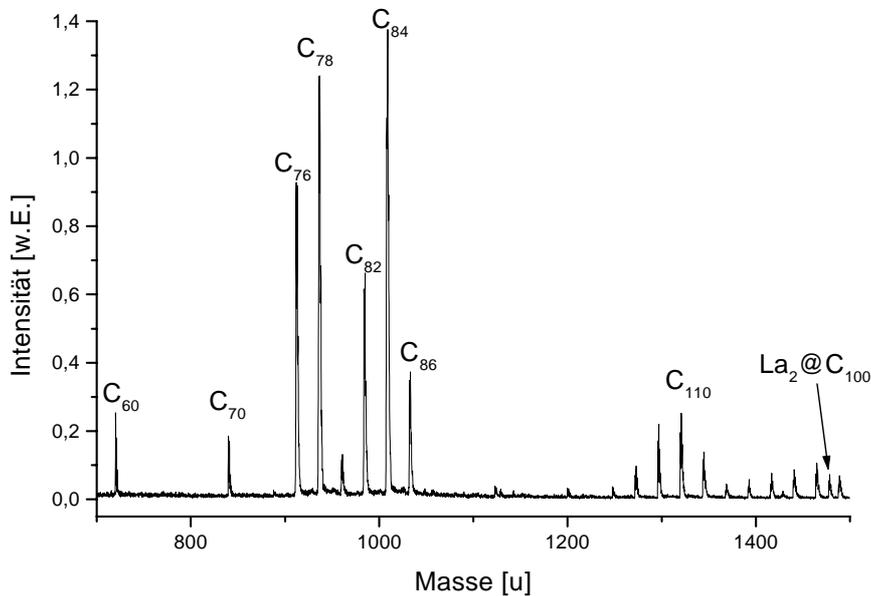


Abbildung E1 Laserdesorptionsmassenspektrum einer Fullerenprobe (mit lanthanhaltigen Endofullerenen). Laserdesorption/ionisation (Kationenspektrum), Beschleunigungsspannung + 20 kV (einstufiges Feld), Energiedichte des Desorptionslasers ca. 75 mJ/cm², Detektorspannung -1,8 kV.

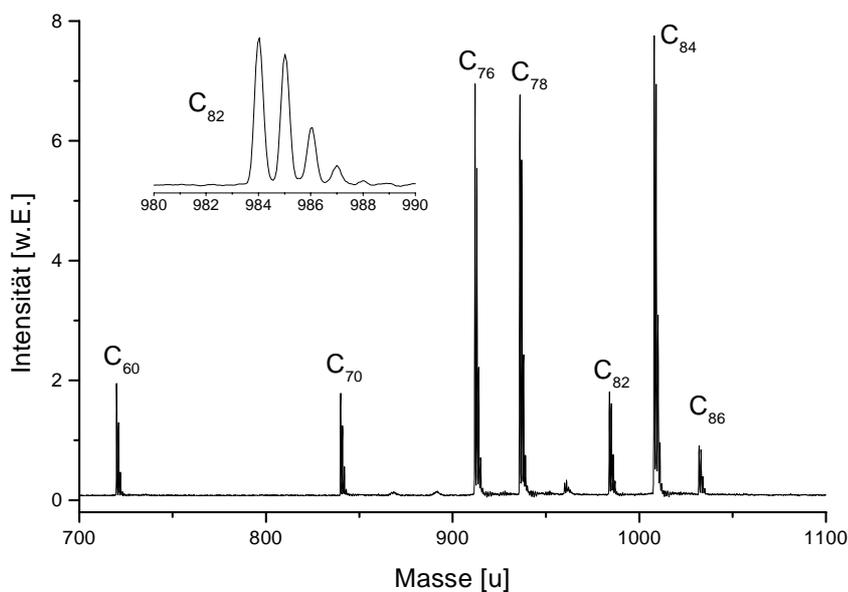


Abbildung E2 Laserdesorptionsmassenspektrum einer Fullerenprobe mit Nachionisation (Kationenspektrum). Repellerspannung +5 kV, Extraktorspannung +4,58 kV, Ionisationslaserpuls (F₂, 157 nm) 1,4 μs nach Desorptionslaserpuls, Detektorspannung 1,9 kV.

E2 MALDI an Fullerenen

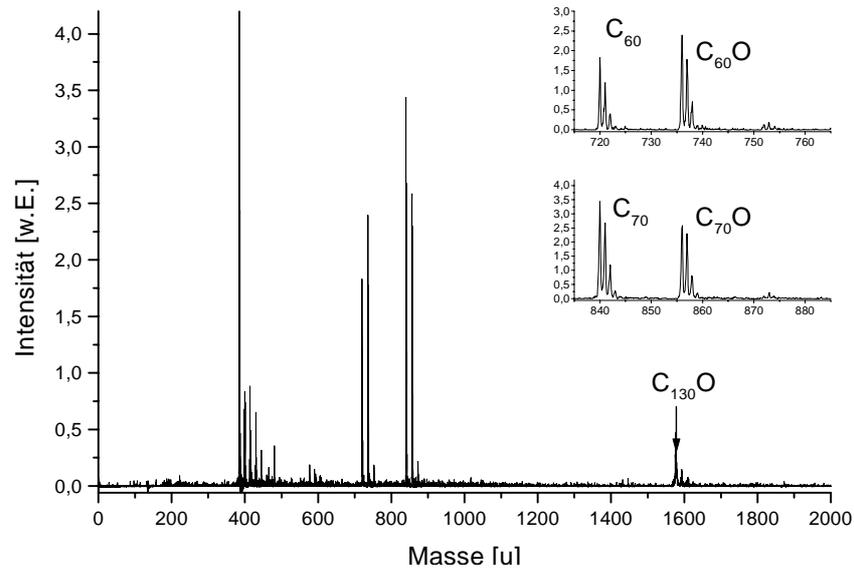


Abbildung E3 MALDI-Flugzeitmassenspektrum von $C_{130}O$. (Anionenspektrum mit gepulster Extraktion). Beschleunigungsspannung -10 kV, Extraktionspuls -840 V, 4 μ s nach Laserdesorption mit 30 mJ/cm^2 , Detektorspannung 1,7 kV. Matrix: 9-Nitroanthracen. Die Signalgruppe bei 400 u resultiert aus Reaktionsprodukten der Matrix.

E3 MALDI an Biomolekülen

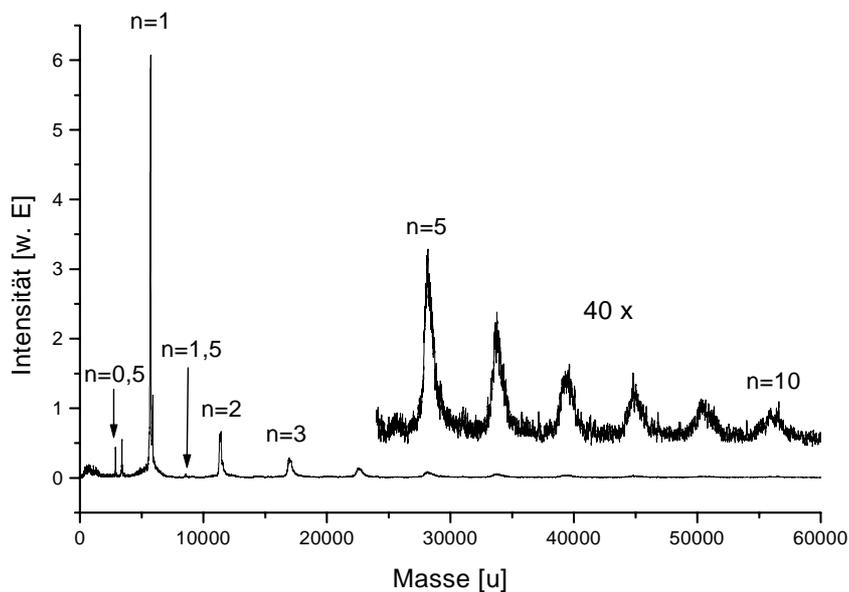


Abbildung E4 MALDI-Flugzeitmassenspektrum von Insulin: Insulinoligomere $(\text{Insulin})_n^+$; halbzahlige n entsprechen doppelt geladenen Teilchen. (Kationenspektrum mit gepulster Extraktion). Beschleunigungsspannung +10 kV, Extraktionspuls +738 V 4 μ s nach Laserdesorption mit 30 mJ/cm^2 , Detektorspannung 1,7 kV. Matrix: Coffeinsäure. Leichte Matrixionen wurden mit dem Massenfilter abgelenkt.

E4 Laserablation an anorganischen Verbindungen

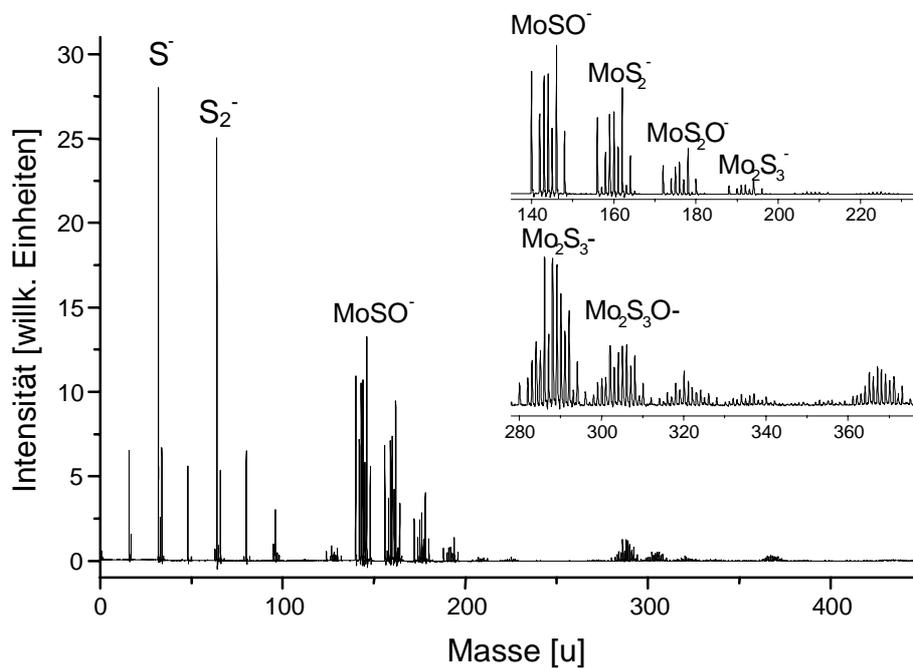


Abbildung E5 Laserablationsmassenspektrum von $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ (Anionenspektrum). Beschleunigungsspannung -20 kV (statisch), Detektorspannung 1850 V, Energiedichte des Ablationslasers ca. 75 mJ/cm^2 .

Wegen der ausgeprägten Massenkoinzidenzen ($M(\text{O}) = 15,9994 \text{ u}$; $M(\text{S}) = 32,06 \text{ u}$ und $M(\text{Mo}) = 95,94$ und der ausgeprägten Isotopie von Molybdän (7 stabile Isotope) ist eine vollständige Zuordnung nicht möglich.

8 Literaturverzeichnis

- ¹ „Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie“, 4. Auflage, Band 21, S. 311 ff, Verlag Chemie, Weinheim, (1976)
- ² s. z.B. E. Moisar, *Chemie in unserer Zeit* 17, 739 (1983)
- ³ R.L. Garrell, *Anal. Chem.* 61, 401A (1989)
- ⁴ A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.-D. Schneider, H. Häkkinen, R.N. Barnett, U. Landman, *J. Phys. Chem*, zur Veröffentlichung angenommen
- ⁵ M. Herrmann, U. Kreibitz, G. Schmid, *Z Phys. D* 26, 1 (1993)
- ⁶ A. Ecker, E. Weckert, H.G. Schnöckel, *Nature* 387, 379 (1997)
- ⁷ s. z.B. M.M. Kappes in „Atomic and Molecular Beam Methods“, Kap. 15, G. Scoles (Ed.), Oxford University Press, New York (1998)
- ⁸ M.M. Kappes, R. Kunz, E. Schumacher, *Chem. Phys. Lett* 91, 413 (1982)
- ⁹ K. Rademann, B. Kaiser, U. Eve, F. Hensel, *Phys. Rev. Lett.* 59, 2319 (1987)
- ¹⁰ s. z.B. „Pulsed Laser Deposition of thin Films“, D. B. Chrisey, G.K. Hubler (Eds.), John Wiley & Sons, New York (1994)
- ¹¹ R.E. Muenchhausen, X.D. Wu, in „Pulsed Laser Deposition of thin Films“, D. B. Chrisey, G.K. Hubler (Eds.), John Wiley & Sons, New York (1994)
- ¹² O. Hampe, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1997
- ¹³ W.C. Wiley, I.H. McLaren, *Rev. Sci. Instr.*, **26**, 1150 (1955)
- ¹⁴ F. Thum, W. Hofer, *Surface Sci.*, **90**, 331, (1979)
- ¹⁵ R.J. Beuhler, L. Friedman, *Nucl. Instrum. Methods* **170**, 309 (1980)
- ¹⁶ J.L. Wiza, *Nucl. Instrum. Methods* **162**, 587 (1979)
- ¹⁷ Beck, G. *Rev. Sci. Inst.* 47, 849 (1976) oder Lehrbücher der Hochfrequenztechnik
- ¹⁸ U.Bahr, U. Röhling, C. Lautz, K. Strupat, M. Schürenberg, F. Hillenkamp, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **153**, 9 (1996)
- ¹⁹ M.A. Park, J.H. Callahan, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **8**, 317 (1994)
- ²⁰ D. Twerenbold, J.-L. Vuilleumier, D. Gerber, A. Tadsen, B. van der Brandt, P.M. Gillevet, *Appl. Phys. Lett.*, **68** (24), 3503 (1996)
- ²¹ G.C. Hilton, J.M. Martinis, D.A. Wollman, K.D. Irwin, L.L. Dulcie, D. Gerber, P.M. Gillevet, D. Twerenbold, *Nature*, **391**, 672 (1998)
- ²² D. Schooß, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1999

-
- ²³ Hotop, H.; Lineberger, W.C., *Binding energies in atomic negative ions. II*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **14**, 731. (1985)
- ²⁴ SIMION 3D, Version 6.0, David a: Dahl, Idaho National Engineering Laboratory, 1995
- ²⁵ R. Wellmann, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe,
- ²⁶ R. Weinkauff, K. Walter, C. Weickhardt, U. Boesl, E.W. Schlag, *Z. Naturforschung* **44a**, 1219 (1989)
- ²⁷ C.W. Stoermer, S. Gilb, J. Friedrich, D. Schooß, M.M. Kappes, *Rev. Sci. Instrum.*, **69**, 1661 (1998)
- ²⁸ J.L. Wiza, *Nucl. Instrum. Methods* **162**, 587 (1979)
- ²⁹ M.Gostein, G.O. Sitz, *Rev. Sci. Instrum.* **66** (5), 3389 (1995)
- ³⁰ U.Bahr, U. Röhling, C. Lautz, K. Strupat, M. Schürenberg, F. Hillenkamp, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **153**, 9 (1996)
- ³¹ mcsview, verschiedene Versionen, 1995-1999, D. Schooß
- ³² J. Mühlbach, P. Pfau, K. Sattler, E. Recknagel, *Z. Phys. B* **47**, 233 (1982)
- ³³ H.R. Siekmann, Ch. Lüder, J. Faehrmann, H.O. Lutz, K.H. Meiwes-Broer, *Z. Phys. D* **20**, 417 (1991)
- ³⁴ H. Weidele, U. Frenzel, T. Leisner, D. Kreisle, *Z. Phys. D* **20**, 411 (1991)
- ³⁵ R. Russo, *Appl. Spectrosc.* **49** (9) 14A (1995)
- ³⁶ C. Momma, S. Nolte, B.N. Chichov, F. von Alvensleben, A. Tünnermann, *Laser und Optoelektronik* **29** (3), 82 (1997)
- ³⁷ T.-H. Her, R.J. Finlay, C. Wu, S. Deliwala, E. Mazur, *Appl. Phys. Lett.* **73** (12), 1673 (1998)
- ³⁸ D. B. Chrisey, G.K. Hubler (Eds.), John Wiley & Sons, 1994
- ³⁹ B.N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, A. Tünnermann, *Appl. Phys. A* **63**, 109, (1996)
- ⁴⁰ R.F. Wood, K.R. Chen, J.N. leboeuf, A.A. Puretzky, D.B. Geohegan, *Phys. Rev. Lett.* **79** (8), 1571 (1997)
- ⁴¹ J.J Klossika, U. Gratzke, M. Vicaneck, G. Simon, *Phys. Rev. B* **54** (15), 10277 (1996)
- ⁴² R. Kelley, A. Miotello, in: Pulsed Laser Deposition of thin films, D. B. Chrisey, G.K. Hubler (Eds.), John Wiley & Sons, 1994
- ⁴³ S. Fähler, M. Störmer, H.U. Krebs, *Appl. Surf. Sci.* **109/110**, 433, (1997)
- ⁴⁴ W.D. Knight, K. Clemenger, W.A. de Heer, W.A. Saunders, M.Y. Chou, M.L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **52** (24), 2141 (1984)
- ⁴⁵ J.K. Gibson, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** (2), 653 (1998)

-
- ⁴⁶ H. S. Kim, T.D. Wood, A.G. Marshall, J.Y. Lee, *Chem. Phys. Letters* **224**, 589 (1994)
- ⁴⁷ R.L. Hettich, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 8582 (1989)
- ⁴⁸ B.A.S. Collings, K. Athenassenas, D. Lacombe, D.M. Rayner, P.A. Hackett, *J. Chem. Phys.* **101** (5), 3506 (1994)
- ⁴⁹ A. Herlert, S. Krückeberg, L. Schweikhard, M. Vogel, C. Walter, *Physica Scripta* **T80**, 200, (1999)
- ⁵⁰ W. Ekardt, Z. Penzar, *Phys. Rev. B* **38**, 4273 (1988)
- ⁵¹ Persönliche Mitteilung Prof. R. Ahlrichs
- ⁵² A. Herlert et al., *Hyperfine Interactions*, zur Veröffentlichung eingereicht
- ⁵³ M. Gausa, R. Kaschner, G. Seifert, J.H. Faehrmann, H.O. Lutz, K.-H. Meiwes-Broer, *J. Chem. Phys.* **104** (24), 9719 (1996)
- ⁵⁴ G.W. Martin, I. Weaver, T.P. Williamson, A.H. El-Astal, D. Riley, m.J. Lamb, T. Morrow, C.L.S. Lewis, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 23, 3465 (1999)
- ⁵⁵ Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, W. de Gruyter Verlag, Berlin, 1985
- ⁵⁶ I. Schweikhard, A. Herlert, S. Krückeberg, M. Vogel, *Philosoph. Magazine* **00**, 0, 1 (1999)
- ⁵⁷ J. Hoe, K.M. Ervin, W.C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **93**(10), 1990, 6987
- ⁵⁸ J.M. Seminario, J.M. Tour, *Int. J. Quantum Chem.* **65**, 749 (1997)
- ⁵⁹ K.J. Taylor, C.L. Pettiette-Hall, O. Cheshnovsky, R.E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **96**, (4), 1992,
- ⁶⁰ G. Ganteför, S. Kraus, W. Eberhardt, *J. Electron Spectr. Rel. Phen.* **88-91**, 35 (1998).
- ⁶¹ bestimmt aus Born-Haber-Zyklus mithilfe von spektroskopischen Daten aus Ref [3], in Übereinstimmung mit Daten aus thermochemischen Daten aus K. Hilpert, K.A. Gingerich, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **84**, 739 (1980),
- ⁶² G.F. Ganteför, D.M. Cox, A. Kaldor, *J. Chem. Phys.* **93**, 8395 (1990)
- ⁶³ H. Hotop, W.C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **58**, 6, 2379 (1973)
- ⁶⁴ bestimmt aus Born-Haber-Zyklus mithilfe von spektroskopischen und thermodynamischen Daten gemäß Ref. 5
- ⁶⁵ J. Hoe, K.M. Ervin, W.C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **93**(10), 1990, 6987
- ⁶⁶ P.C. Haarhoff, *Mol. Phys.* **7**, 101 (1963)
- ⁶⁷ pers. Mitteilung S. Gilb
- ⁶⁸ H. Meinke, F.W. Gundlach, Taschenbuch der Hochfrequenztechnik, Springer-Verlag, 1962