

## 6 Hochangeregte Neutralcluster langer Lebensdauer?

Bei der Untersuchung der Kohlenstoffcluster mit dem Quadrupolmassenspektrometer ist ein Ionensignal aufgefallen, das bislang nicht vollständig verstanden wurde. Die daraufhin erfolgte experimentelle Charakterisierung sowie mögliche Interpretationen des Signals sollen in diesem Kapitel behandelt werden.

Das Signal trat auf, als mit dem in Abb. 6.1 skizzierten Versuchsaufbau gearbeitet wurde. Dabei befand sich das Quadrupol auf der Strahlachse des Clusterstrahls. Neben dem TOF mit 90°-Ablenker und einem MSP-Detektor (auch ein MCP wurde zeitweilig verwendet) befanden sich nur eine Einzellinse und Ablenkplatten im Strahlengang. Der Abstand zwischen Quelle und Quadrupol betrug 1,1 m. Ziel der Untersuchung war es, die Kohlenstoffclusterionen mit dem Quadrupol nachzuweisen.

Das hier betrachtete Ionensignal konnte in den anschließenden Untersuchungen auch mit einem linearen TOF nachgewiesen werden. Dabei befand sich ein MSP- oder MCP-Detektor direkt im Strahlengang. Für beide verwendeten Detektoren konnte das Signal nachgewiesen werden. Dieser Aufbau ist in Abb. 6.2 zu sehen.

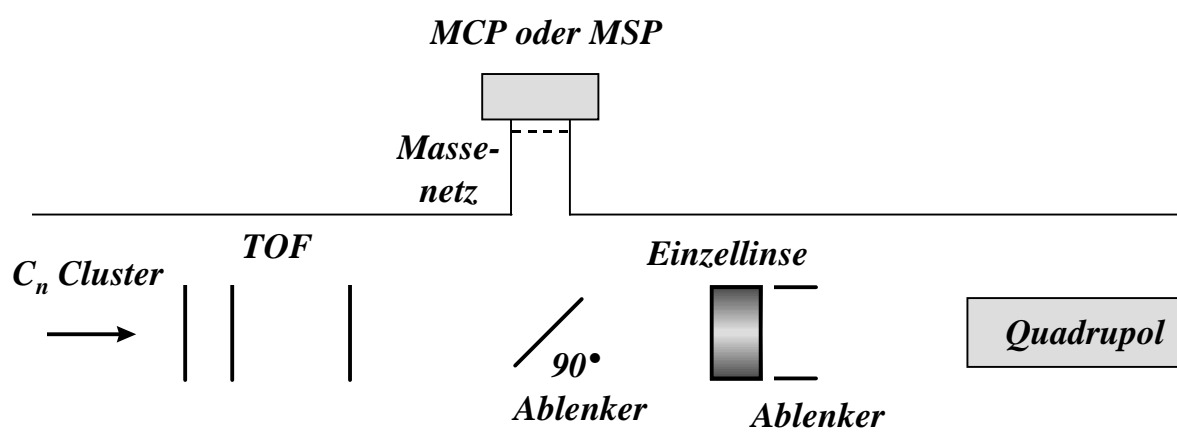


Abb. 6.1: Stark schematische Skizze des experimentellen Aufbaus, wie er bei den Messungen mit dem Quadrupol verwendet wurde. Die Länge der Flugstrecke vom TOF bis zum Detektor im Quadrupol beträgt 1,1 m.

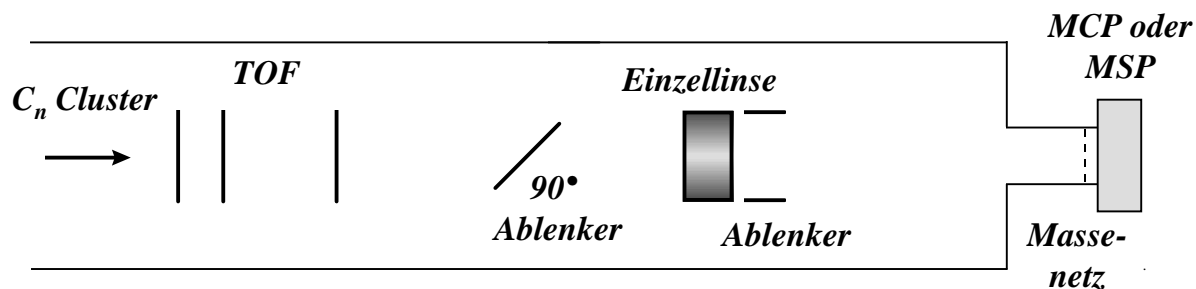


Abb. 6.2 Aufbau des linearen TOFs ohne Quadrupol und ohne Verwendung des  $90^\circ$ -Ablenkers. Die Länge der Flugstrecke betrug in diesem Fall 0,5 m.

### 6.1 Nachweis mit dem Quadrupol

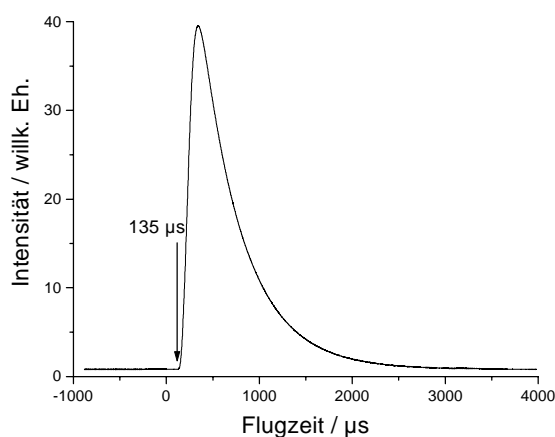
Zunächst werden die Ergebnisse mit dem Aufbau in Abb. 6.1 unter Verwendung des Quadrupols beschrieben. Indem das  $90^\circ$ -Ablenkelement auf Massepotential gelegt wurde, konnten die Ionen in Richtung des Quadrupols fliegen und dort nachgewiesen werden. Der Durchmesser der Eintrittsöffnung am Ionisator vor dem Quadrupol, die den eintretenden Strahl begrenzt, beträgt 5 mm. Der Ionisator wurde nicht eingesetzt. Die Clusterionen treten nur mit einer niedrigen kinetischen Energie von einigen eV aus der Quelle in die TOF-Kammer ein. Um die Ionen besser in das Quadrupol einzufokussieren, wurden sie von den TOF-Netzelektroden beschleunigt. In der Regel wurden die Ionen auf 100-200 eV beschleunigt, da das Quadrupolmassenspektrometer auf ein Potential von maximal 200 V hochlegbar ist, andererseits die optimale Massenauflösung erreicht wird, wenn die Ionen eine Energie von ca. 5 eV beim Passieren des Quadrupols haben. Es ist klar, daß das Quadrupol für die Aufnahme der Clusterverteilung ein schlechter geeignetes Nachweissystem darstellt als die Flugzeitmassenanalyse. Dies liegt insbesondere darin begründet, daß die Clusterquelle gepulst arbeitet, wie im Kapitel 2 bereits ausgeführt wurde.

Um die Ionen durch das elektrische Linsensystem in das Quadrupolmassenspektrometer einzufokussieren, erweist sich die integrale Betriebsart („DC off“) als günstig. In diesem Fall liegen nur die RF-Spannungen an den Stangen des Quadrupols, alle Massen oberhalb einer einstellbaren niedrigsten Masse passieren das Quadrupol ungehindert.

Betrachtet man nun das Ionensignal am Quadrupol und verwendet als Trigger das Pulsen der Beschleunigungsspannungen an den Netzen des Flugzeitmassenspektrometers, so sieht man den Ionenpuls zu einem Zeitpunkt, der der Flugzeit der Ionen gegebener Energie durch die

Kammer und das Quadrupol entspricht. Diese beträgt etwa  $135 \mu\text{s}$  für Ionen, die im Mittel auf  $95 \text{ eV}$  beschleunigt wurden.

In Abb. 6.3 ist ein solches Flugzeitspektrum zu sehen. Für die Datenaufnahme wurde das Speicheroszilloskop verwendet. Als Signal wurde das von der Quadrupolelektronik verarbeitete Signal aufgezeichnet. Dadurch erklärt sich die Linienform des Signals. Für die Bestimmung der Ionenflugzeit ist die Anstiegsflanke relevant, wie etwa ein Vergleich mit den am Diskriminatorausgang generierten TTL-Pulsen zeigt.



*Abb. 6.3: Kohlenstoffclusterionen mit einer mittleren Energie von  $95 \text{ eV}$  wurden in das Quadrupol einfokussiert und nachgewiesen. Das Signal zeigt die integrale Ionenintensität, da im Quadrupol keine Massenselektion durchgeführt wurde („DC-off“-Modus). Als Trägergas wurde Helium mit  $1 \text{ bar}$  Druck verwendet, die Laserfluenz betrug  $1 \text{ J/cm}^2$ .*

Legt man nun eine Spannung von ca.  $100 \text{ eV}$  an den  $90^\circ$ -Ablenker, so verschwindet das Ionensignal am Quadrupol vollständig, am Detektor des Flugzeitmassenspektrometers zeichnet man dagegen ein TOF-Spektrum der Ionen auf. Im vorliegenden Fall werden nur kleine Kohlenstoffcluster bis etwa  $\text{C}_{50}^+$  gebildet.

Nur unter Quellbedingungen, unter denen auch große Fullerene gebildet werden, tritt ein Signal bei sehr viel größeren Flugzeiten auf. Dieses Ionensignal wird auch dann beobachtet, wenn am  $90^\circ$ -Ablenker eine Spannung anliegt und koinzident mit dem TOF Ionen nachgewiesen werden. Auf diese Weise konnte die Korrelation des Signals mit der sich bildenden Clusterverteilung untersucht werden. Es zeigte sich eine ganz klare Korrelation zwischen dem Auftreten von großen Kohlenstoffclusterkationen, also Fullerenen, und dem Ionensignal am Quadrupol. Es ist bereits ausgeführt worden, daß durch die Justage des Lasers und Veränderung der Fluenz bei ansonsten gleichen Bedingungen entweder beinahe ausschließlich große Fullerene oder kleine Kohlenstoffcluster erzeugt werden können. Es soll an dieser Stelle in Erinnerung gerufen werden, daß nur der ionische Anteil der Clusterverteilung nachgewiesen

wird, also nur die Kationen (bzw. Anionen bei Umpolarisierung der elektrischen Felder im TOF), die in der Quelle oder später entstehenden. Eine Nachionisation findet nicht statt. Es ist aber anzunehmen, daß der Trend in der mittleren Größe der neutralen Cluster derjenigen der ionischen Cluster entspricht.

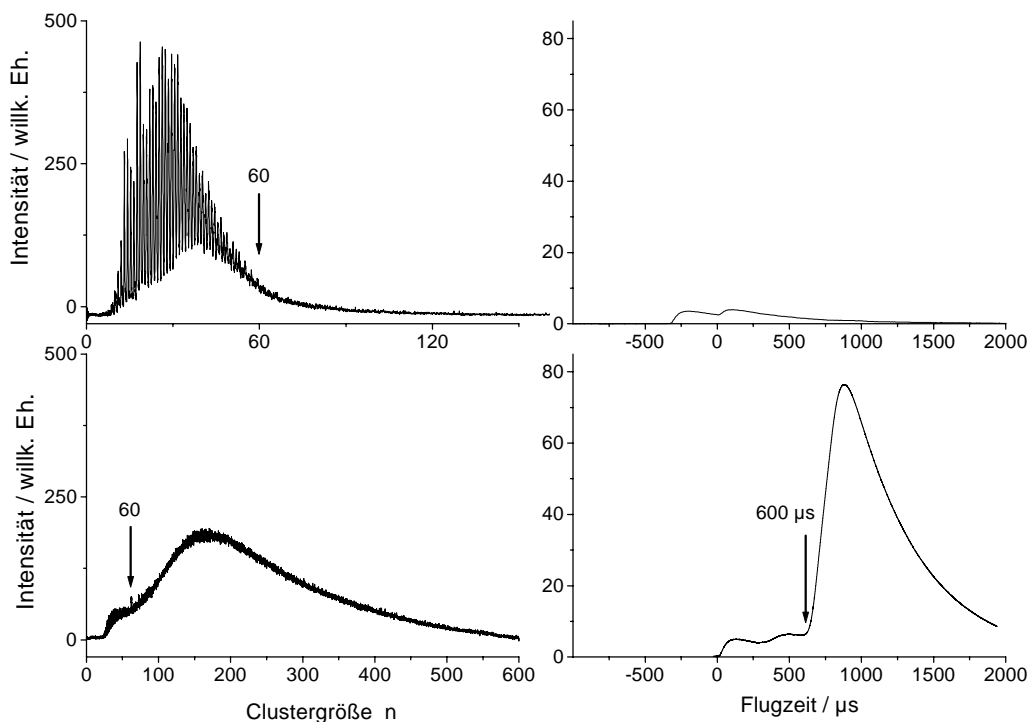


Abb. 6.4: Das Signal am Quadrupol ist klar mit dem Auftreten von großen Kohlenstoffclusterkationen korreliert. Werden praktisch keine Fullerene gebildet, so verschwindet das Signal (obere Reihe). Werden so gut wie ausschließlich Fullerene gebildet, so wird das Signal maximal (untere Reihe). Die Position von  $C_{60}^+$  wurde in den TOF-Spektren jeweils gekennzeichnet. Die Intensitätsskalen für das Signal am Quadrupol bzw. am TOF wurde in beiden Fällen gleich gewählt, um einen direkten Vergleich der Intensitäten zu ermöglichen. Die kleinen Signale am Quadrupol haben keinen ionischen Ursprung (siehe Text). Die Spektren in einer Reihe wurden jeweils simultan aufgenommen. Das Trägergas war Helium (1 bar), die Laserfluenz ca.  $1 \text{ J/cm}^2$  (obere Reihe), bzw. ca.  $0,7 \text{ J/cm}^2$  (untere Reihe).

In Abb. 6.4 wird diese Korrelation des Signals am Quadrupol mit dem Auftreten großer Fullerene demonstriert. Es werden jeweils simultan registrierte Spektren gezeigt. Nur die Fokussierungsbedingungen des Lasers wurden verändert, ansonsten wurden die Spektren unter densel-

ben Bedingungen aufgenommen. Neben der Position des ablatierenden Lasers auf dem Graphitstab wurde dabei die Fluenz etwas reduziert, um die Clusterverteilung zu größeren Clustern hin zu verschieben.

In dem einen Fall (Abb. 6.4 oben) werden nur Cluster gebildet, die deutlich kleiner als  $C_{60}^+$  sind. Am Quadrupol wird kein Ionensignal registriert. Der Ursprung der beiden kleinen Peaks wird im Anschluß erklärt. In dem anderen Fall (Abb. 6.4 unten) werden vornehmlich große Fullereine gebildet, die viel größer als  $C_{60}^+$  sind. Hier tritt am Quadrupol ein intensives Ionensignal bei einer Flugzeit von etwa  $600 \mu\text{s}$  auf (bezogen auf die Anstiegsflanke). Es soll noch einmal betont werden, daß das Signal auftrat, obwohl an dem  $90^\circ$ -Ablenker ein Potential von  $1000 \text{ V}$  anlag und somit keine primären Ionen im Clusterstrahl das Quadrupol erreichen konnten.

In dem gezeigten Fall wurden die Ionen im TOF im Mittel auf  $900 \text{ eV}$  beschleunigt. Dies erklärt das Auftreten des kleinen Signals am Quadrupol bei einer Flugzeit von  $0 \mu\text{s}$ . Es wird durch die Hochspannungsschalter (der Firma Behlke) verursacht. Dies läßt sich leicht zeigen: Das Signal ist nämlich auch zu sehen, wenn keine Betriebsspannung am Detektor anliegt. Ein weiterer Beweis ist, daß das Signal erst ab einer gewissen Höhe der gepulsten Spannung auftritt, nämlich etwa ab  $500 \text{ V}$ . Deshalb ist auch in Abb. 6.3 kein solcher Peak zu sehen.

Der in Abb. 6.4 oben auftretende Peak bei  $-325 \mu\text{s}$  erklärt sich durch das Licht des Plasmas bzw. durch Streulicht des ablatierenden Lasers, das unter bestimmten Einstellungen den Detektor erreichen konnte. Die zeitliche Verzögerung zwischen dem Trigger und dem Laser beträgt genau  $-325 \mu\text{s}$  (der Laserschuß erfolgt vor dem Abzugspuls am TOF). Ein weiteres Indiz, daß dieses Signal durch das Laser- bzw. Plasmalicht hervorgerufen wird, ist die Beobachtung, daß das Signal beim Ausschalten der Düse auch noch zu sehen war.

Im folgenden soll nur noch das Ionensignal, das bei einer Flugzeit von etwa  $600 \mu\text{s}$  auftritt, untersucht werden. Im Gegensatz zu dem von den Hochspannungspulsen verursachten Störsignal, welches auch registriert wird, wenn an dem Channeltrondetektor des Quadrupols keine Spannung anliegt, handelt es sich bei diesem Signal um ein „echtes“ Ionensignal. Ohne Betriebsspannung am Detektor wird es nicht nachgewiesen.

Das Signal ist mit dem Ablationslaser korreliert. Wird der Laser abgeblockt, so verschwindet es. Dasselbe gilt für den Trägergasfluß: wird die Düse ausgestellt, so verschwindet das Signal. Wird dagegen der Schrittmotor angehalten, der den Graphitstab dreht, so verschwindet das Signal allmählich, in derselben Art und Weise, wie auch das Signal der Kohlenstoffcluster

unter diesen Bedingungen verschwindet. Wie gezeigt wurde, ist das Signal mit dem Auftreten der großen Fullereene korreliert.

Werden die Netze des TOFs nicht gepulst, sondern auf Massepotential gelegt, so ändert sich nichts an dem Signal. Das Signal zeigt im wesentlichen keine Masseabhängigkeit (es wird allerdings eine gewisse Abnahme der Signalintensität beim Übergang vom integralen zum massenselektiven Nachweis des Quadrupols beobachtet, also beim Wechsel vom „DC-off“ in den „DC-on“ Modus). Beim massenselektiven Nachweis ist die Signalintensität jedoch im Rahmen der Schwankungen unabhängig von der eingestellten Masse. Aus diesen Beobachtungen und der zuvor erwähnten Tatsache, daß das Anlegen einer Spannung an dem 90°-Ablenker keinen Einfluß auf das Signal hat, läßt sich schließen, daß der Ursprung des Signals *neutrale* Cluster sein müssen.

Die Nachweiseffizienz positiver Ionen im Quadrupolmassenspektrometer wird durch eine Konversionsdynode, die auf negativem Potential liegt, gesteigert. Die Konversionsdynode liegt dem Channeltron gegenüber und ist halbrund geformt. Details können der Abb. 6.5 entnommen werden.

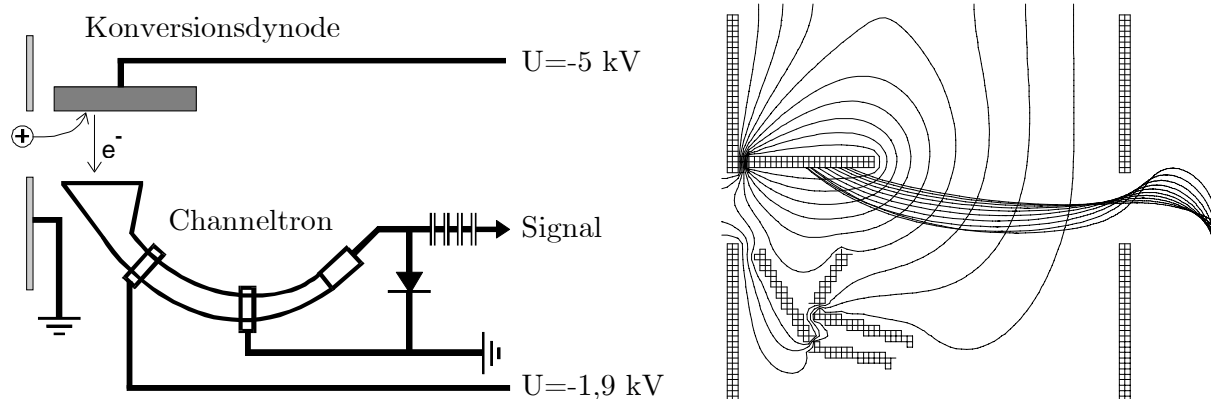


Abb. 6.5: **Links:** Aufbau der Detektorregion des Quadrupolmassenspektrometers. Die Ionen treten vorne durch die Faradayplatte ein und können von dem Channeltron nachgewiesen werden, das sich nicht auf der Strahlachse befindet. Dem Channeltron gegenüber befindet sich in einem Abstand von 13 mm eine Konversionsdynode. Die Potentiale zum Nachweis von Kationen sind eingezeichnet. Dabei lösen die Kationen beim Aufprall auf die Konversionsdynode Sekundärelektronen aus, die im Channeltron weiter vervielfacht werden. **Rechts:** Die SIMION-Simulation zeigt den Potentialverlauf für die links angegebenen Werte und das Verhalten niederenergetischer Kationen, unter der Annahme, daß sie hinten im Quadrupol entstehen.

Das Potential am Channeltron betrug bei den Messungen immer  $-1,9$  kV. Die Abb. 6.6 zeigt, wie die Intensität des Signals von dem Potential an der Konversionsdynode abhängt. Als Maß dient dazu die Peakhöhe. Wie man sieht, unterlagen die Messungen großen Schwankungen. Trotz der großen Schwankungen und unterschiedlicher absoluter Signalthöhe an verschiedenen Meßtagen zeichnet sich ein deutlicher Trend ab: Mit zunehmendem Potential an der Konversionsdynode nimmt die Signalintensität zu. Für Potentiale kleiner  $-3$  kV wird das Signal vernachlässigbar klein.

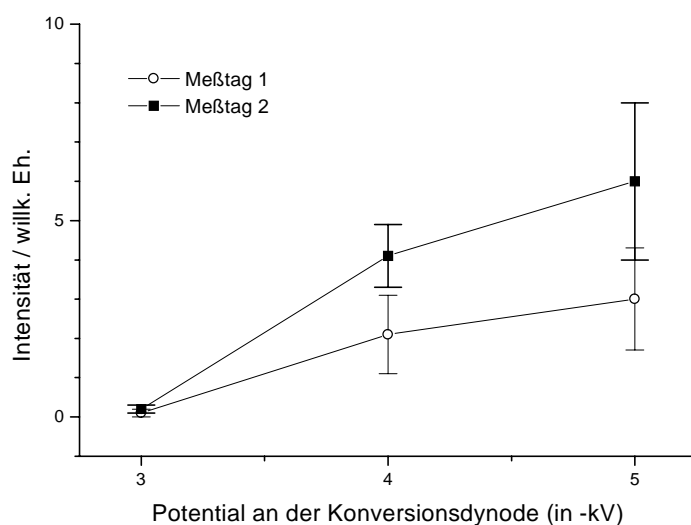


Abb. 6.6: Die Signalintensität nimmt mit steigendem Potential an der Konversionsdynode zu. Die Linien sollen nur das Auge führen.

Aus dieser Beobachtung und aufgrund der Tatsache, daß die neutralen Cluster aus geometrischen Gründen nicht direkt auf das Channeltron treffen können, muß man schließen, daß *Kationen* an dem Prozeß beteiligt sind, zumindest im Bereich des Nachweises. Eine SIMION-Simulation der Potentialverhältnisse im Detektorbereich des Quadrupols bestätigt, daß nur positive Ionen nachgewiesen werden können (unabhängig davon, ob sie am Eingang in den Detektorbereich gelangen oder am anderen Ende – wie in der Simulation in Abb. 6.5 rechts – entstehen), nicht aber Anionen oder Elektronen, die an anderen Orten als der Konversionsdynode erzeugt werden.

Das Signal stammt von Teilchen, die sich mit dem Gaspuls fortbewegen. Diese Behauptung wird durch die Beobachtung gestützt, daß die Flugzeit, zu der das Ionensignal nachgewiesen wird, dem Zeitpunkt entspricht, zu dem der Gaspuls den Detektor erreicht. Dieser Zeitpunkt läßt sich wie folgt berechnen: Geht man von idealen thermodynamischen Bedingungen aus, so ist die Endgeschwindigkeit, die bei der Düsenstrahlexpansion erreicht wird [Sco88]:

$$v_{\infty} = \sqrt{\frac{2R}{M} \left( \frac{\kappa}{\kappa-1} \right) T_0}, \quad T \ll T_0. \quad (6.1)$$

$M$  steht dabei für die molare Masse des Gases,  $R$  ist die Gaskonstante,  $\kappa$  ist der Adiabatenkoeffizient und  $T_0$  die Temperatur des Gases vor der Expansion. Der genannte Zusammenhang gilt, wenn sich das Gas bei der Expansion stark abkühlt, so daß die erreichte Temperatur  $T$  sehr klein gegen die Temperatur vor der Expansion ist. Diese Bedingung ist im Experiment sicher erfüllt. Für ein Gasgemisch aus Kohlenstoff und Trägergas, wie es im Experiment vorliegt, muß die mittlere molare Masse angesetzt werden. Andererseits ist eine höhere Temperatur als die Raumtemperatur anzusetzen, da das bei der Laserablation entstehende Plasma das Gasgemisch aufheizt.

Geht man von einem reinen Heliumstrahl bei Raumtemperatur aus, so berechnet man mit Gleichung ( 6.1 ) eine Endgeschwindigkeit von etwa  $v_{\infty} = 1800$  m/s. In dem in Abb. 6.4 vorgestellten Fall betrug die Entfernung von der Düse bis zum Detektor etwa 1,1 m. Damit würde man eine Flugzeit von 610  $\mu$ s erwarten, in überraschend guter Übereinstimmung zu dem experimentell gefundenen Wert von 600  $\mu$ s. Der experimentelle Wert, der sich ja auf die Anstiegsflanke bezieht, stellt die Flugzeit der schnellsten Teilchen dar. Die mittlere Geschwindigkeit ist kleiner, wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird. Außerdem ist die Bestimmung des Zeitnullpunktes (des Abzugszeitpunktes des TOFs) fehlerbehaftet, da sie auch vom Öffnungszeitpunkt der Düse abhängt. Die folgende Untersuchung zeigt jedoch, daß die Behauptung, daß das Signal von Teilchen verursacht wird, die gleichzeitig mit dem Gaspuls am Detektor ankommen, tatsächlich zutrifft.

## 6.2 Nachweis mit dem MSP

Um das Ergebnis zu verifizieren und gleichzeitig einen möglichen Einfluß des Trägergases zu bestimmen, wurde folgendes Experiment durchgeführt: Statt Helium wurden Argon, Wasserstoff und Stickstoff als Trägergas verwendet. Diese Untersuchungen wurden mit dem linearen Flugzeitmassenspektrometer und einem MSP-Detektor durchgeführt (vgl. Abb. 6.2). Mit dem Quadrupol wurden nur Helium und Argon eingesetzt, das Ergebnis stimmte in beiden Fällen mit dem Ergebnis überein, das mit dem linearen TOF bestimmt wurde.

Die Charakteristika des in den TOF-Spektren bei entsprechend langen Flugzeiten beobachteten Ionensignals stimmen mit den zuvor diskutierten überein. Im Unterschied zu den Untersu-



chungen mit dem Quadrupol treffen jedoch in diesem Fall die neutralen Cluster direkt auf den Detektor. In Abb. 6.7 wird gezeigt, daß die Cluster den 90°-Ablenker tatsächlich neutral passieren.

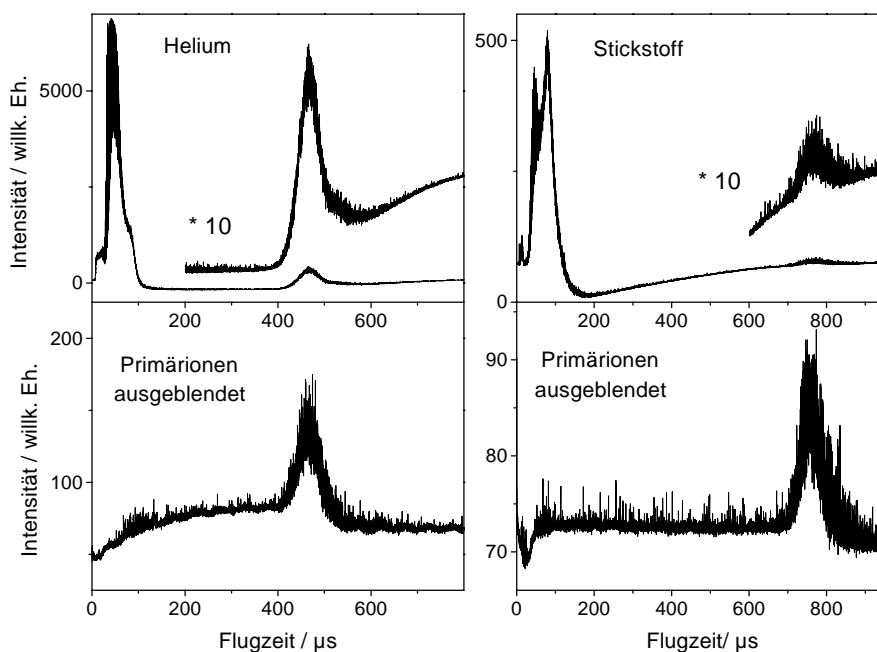


Abb. 6.7: Werden die Primärionen mit Hilfe des 90°-Ablenkers aus dem Strahl ausgeblendet, wird am MSP nur noch das Ionensignal bei großen Flugzeiten nachgewiesen. Dies wird für Helium (links) und Stickstoff (rechts) als Trägergas gezeigt. Die Ionen werden im TOF im Mittel auf 1900 eV beschleunigt, am 90°-Ablenker liegen 2,4 kV an (untere Reihe). Das kleine Ionensignal bei 100 μs, das bei Helium im unteren Bild auftaucht, ist auf negative Ionen zurückzuführen, die auf das 90°-Ablenknetz beschleunigt werden und dort Kationen auslösen bzw. Elektronen verlieren. Für Stickstoff wurden die Anionen vorher ausgeblendet, indem an Netz 0 (vor dem TOF) -35 V angelegt wurden. Das Signal bei 100 μs verschwindet.

Das betrachtete Ionensignal wurde für alle vier untersuchten Trägergase beobachtet. Das Ionensignal ist also nicht auf die Eigenschaft eines speziellen Trägergases zurückzuführen. Die Intensität des Signals hängt jedoch von der Trägergasart ab. Auch die Flugzeit, zu der das Maximum des Signals nachgewiesen wird, verändert sich mit der Art des Trägergases. Die entsprechenden Spektren werden in Abb. 6.8 gezeigt.

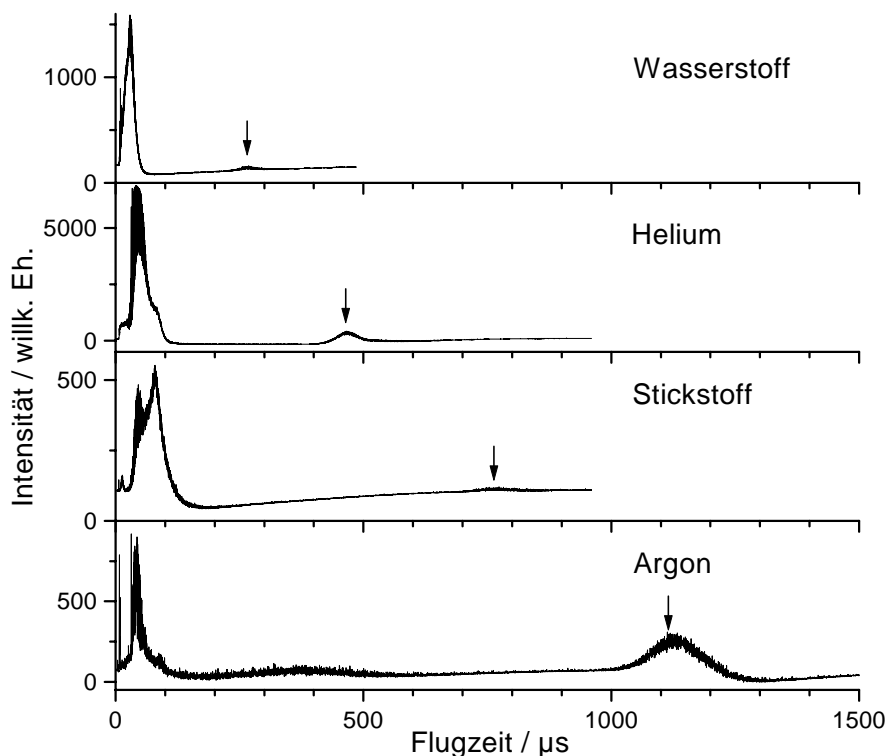


Abb. 6.8: Das betrachtete Signal wird unabhängig von der Trägergasart beobachtet. Lediglich der Zeitpunkt, zu dem das Signal nachgewiesen wird, hängt von der Trägergasart ab. Einer Flugzeit von  $28 \mu\text{s}$  entspricht die Clustergröße  $n = 60$ , und  $100 \mu\text{s}$  entsprechen  $n = 600$ . Die Intensitätsskalen stimmen (mit Ausnahme von Helium: ca. ein Faktor 10 größere Vorverstärkung) miteinander überein. Die Spektren für Helium und Stickstoff wurden in Abb. 6.7 bereits vorgestellt.

Formel ( 6.1 ) läßt sich wie folgt umschreiben (wobei  $v_\infty = s/t$  gesetzt wurde,  $s$  ist dabei die Flugstrecke):

$$t = s \sqrt{\frac{1}{2 R T_0} M \left( \frac{\kappa - 1}{\kappa} \right)}. \quad (6.2)$$

Von der Gasart ist nur die molare Masse  $M$  und der Adiabatenkoeffizient  $\kappa$  abhängig. Der Rest kann also als eine Konstante zusammengefaßt werden:

$$t = B \sqrt{M \left( \frac{\kappa - 1}{\kappa} \right)}. \quad (6.3)$$

In Abb. 6.9 sind die experimentell bestimmten Flugzeiten des Signalmaximums gegen  $\sqrt{M\left(\frac{\kappa-1}{\kappa}\right)}$  aufgetragen. Die lineare Abhängigkeit ist deutlich, der aus dem Fit bestimmte Wert von  $B = 250$  s stimmt gut mit dem theoretischen Wert von  $B = 224$  s (für  $T_0 = 300$  K) überein.<sup>2</sup>

Die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen, die man aus der Position des Peakmaximums berechnet, liegt für Helium bei etwa 1100 m/s und ist damit deutlich niedriger als die maximale Geschwindigkeit, die ein reiner Heliumstrahl in der Düsenexpansion theoretisch erreicht, wie im vorigen Abschnitt diskutiert. Die gute Übereinstimmung für die Steigung  $B$  erklärt sich darin, daß nur die relativen Zeitunterschiede eingehen.

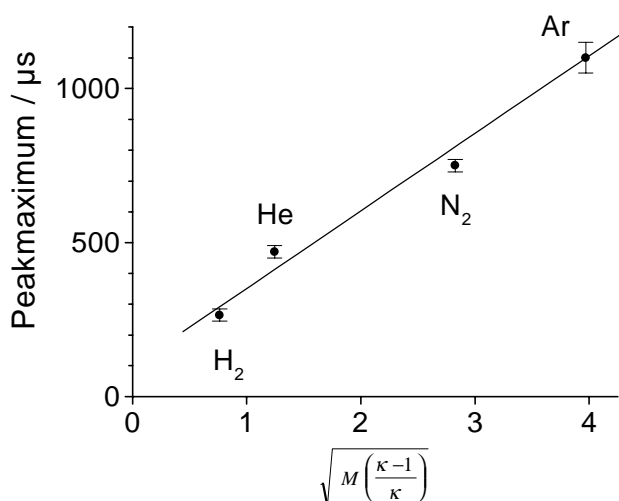


Abb. 6.9: Aufgetragen ist die mittlere Flugzeit des Maximums des untersuchten Ionensignals für unterschiedliche Trägergase gegen  $\sqrt{M\left(\frac{\kappa-1}{\kappa}\right)}$ . Dabei ist  $M$  die Masse des Trägergases in u. Die Gerade ist ein Fit an die Datenpunkte und hat die Steigung  $(250 \pm 25)$  s.

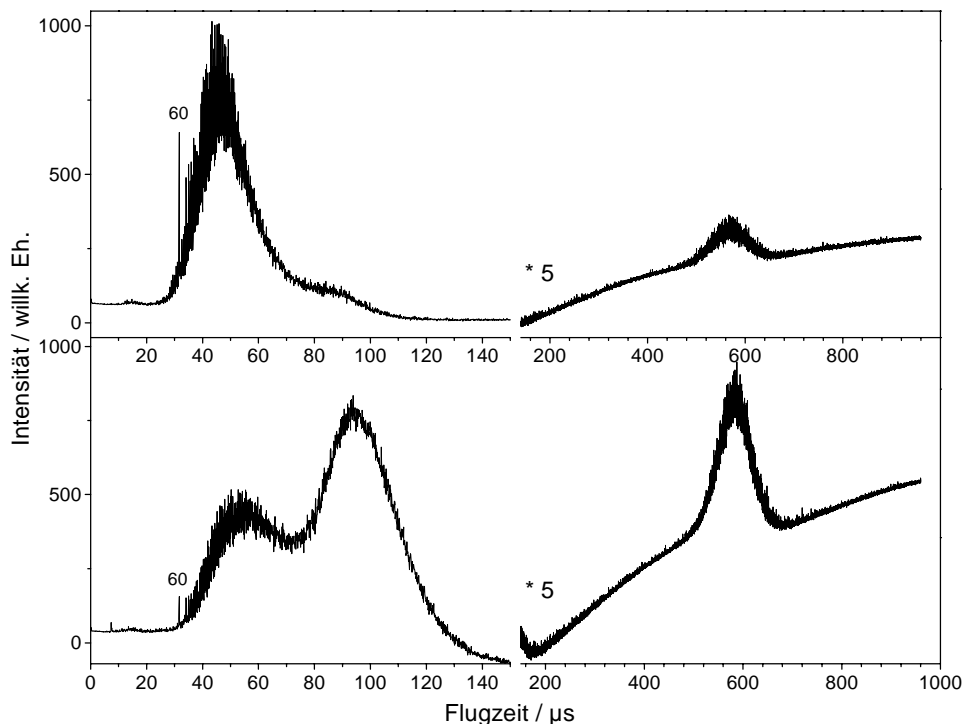
Als gesichertes Ergebnis kann festgehalten werden, daß das Ionensignal zu dem Zeitpunkt registriert wird, zu dem der neutrale Strahlpuls den Detektor erreicht.

Die Signalintensität ist – wie man Abb. 6.8 entnehmen kann – abhängig von der Trägergasart und für Argon am größten. Es zeigt sich, daß die Signalintensität mit der Bildung von besonders großen Fullerenen ( $n = 400-800$  bei Flugzeiten von 80-120  $\mu\text{s}$ ) skaliert<sup>3</sup>. Die beiden in Abb. 6.10 gezeigten Spektren wurden unter äußerlich gleichen Bedingungen in kurzer Folge

<sup>2</sup> Wie auch in Abb. 6.9 ist die Einheit  $\sqrt{u}$  in die Konstante  $B$  gezogen worden. Damit wird die Abszisse dimensionslos,  $M$  ist somit die Masse in u.

<sup>3</sup> Bei der Masseneichung wurde berücksichtigt, daß die Länge des Abzugspulses am TOF von 20  $\mu\text{s}$  zu kurz war, um die Cluster mit  $n > 600$  vollständig zu beschleunigen. Diese Cluster erhalten also nicht die vollständige Energie aus dem TOF-Feld und erreichen den Detektor entsprechend später.

aufgenommen. Es ist deutlich, daß die Intensität der kleineren Fullerene (Flugzeiten 30-50  $\mu\text{s}$ , also  $n = 60-150$ ) abnimmt, während das Signal bei größeren Fullerenen (der dritten Mode) bei Flugzeiten zwischen 80 und 120  $\mu\text{s}$  mit dem hier untersuchten Signal zunimmt. Die beiden Spektren zeigen auch deutlich das konkurrierende Verhalten der zweiten und dritten Mode. Dieses Verhalten ist noch einmal ein deutlicher Hinweis darauf, daß die dritte Mode durch die Koaleszenz kleinerer Fullerene entsteht, wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt wurde.



*Abb. 6.10: Die Intensität des untersuchten Signals (hier für ein Helium-Argon-Gemisch bei 580  $\mu\text{s}$ ) skaliert mit der Intensität der großen Fullerene im Bereich zwischen 80 und 120  $\mu\text{s}$ . Man beachte den Sprung in der Zeitachsenkalierung. Die Auflösung im Bereich kleiner Flugzeiten ist aufgrund der großen Kanallänge gering.*

Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, daß das Ionensignal von besonders großen, zunächst neutralen Kohlenstoffclustern verursacht wird. Kationen spielen im Detektionsbereich eine Rolle.

### 6.3 Erklärungsversuche

#### *Rydbergzustände*

Eine mögliche Hypothese, um das Signal zu erklären, besagt, daß bei der Laserablation und anschließenden Düsenstrahlexpansion hochangeregte Rydbergzustände in den Fullerenen besetzt werden, die langlebig genug sind (einige 100  $\mu\text{s}$  bis  $\text{ms}$ !), daß die Rydbergfullerene den Detektor erreichen und dort feldionisiert werden.

Rydbergzustände in Atomen werden schon seit einigen Jahrzehnten untersucht, z. B. [STF79]. Bei den zahlreichen vorliegenden Beobachtungen scheint es, daß jedes Atom in Rydbergzustände mit Hauptquantenzahlen  $n$  größer 20 angeregt werden kann [TSF81]. Über hochangeregte Rydbergzustände langer Lebensdauer von Molekülen wird dagegen seltener berichtet. Die Antwort, warum langlebige Rydbergzustände in Molekülen (und demzufolge auch in Clustern) seltener beobachtet werden, hat Kupriyanov gegeben [Kup68]. Hochangeregte Rydbergzustände langer Lebensdauer können nur dann beobachtet werden, wenn die Dissoziation und die Autoionisation dieser Zustände langsamer oder höchstens genauso schnell wie der Strahlungszерfall ist.

Autoionisation findet dann statt, wenn das Rydbergelektron Energie von dem ionischen Kernatom bzw. -molekül aufnimmt. Im Unterschied zu Atomen kann die Autoionisation auch durch die Schwingungs- und Rotationsenergie eines Moleküls in seinem elektronischen Grundzustand verursacht werden. Eine besonders langsame Autoionisationsrate kommt dann vor, wenn sich das Rydbergelektron in einem Zustand mit einem hohen Bahndrehimpuls  $l$  befindet. In diesem Fall ist auch die Dissoziationsrate langsam [TSF81].

Hochangeregte Rydbergzustände können sehr lange Lebensdauern haben. Lebensdauern von einigen 100  $\mu\text{s}$  bis  $\text{ms}$  sind keine Seltenheit [TSF81], [FTS83]. Die Strahlungslebensdauer eines Zustandes mit der Hauptquantenzahl  $n$  skaliert mit einem Faktor  $n^3$ . Die Lebensdauer von Rydbergzuständen mit hohen Bahndrehimpulsen  $l$  ist noch länger. Experimentell werden Rydbergzustände unter anderem durch die sogenannte ZEKE Spektroskopie (*zero electron kinetic energy*) untersucht [MeS93]. Dabei werden Moleküle mit einem Laser bis knapp unter oder sogar über die Ionisationsschwelle angeregt. Die prompt ionisierenden Moleküle werden entweder entfernt (z. B. durch ein sehr schwaches elektrisches Feld), oder aber man wartet lange genug, bis die prompten Ionisationsprodukte nicht mehr detektiert werden können. Die Rydbergzustände werden dann durch ein gepulstes elektrisches Feld feldionisiert.

Insbesondere Elektronen in Rydbergzuständen mit einem Bahndrehimpuls  $l > 4$ , die sich dem Kern bzw. Molekül auf ihrer Bahn nicht mehr stark nähern, bewegen sich mit einer annähernd konstanten, kleinen Geschwindigkeit auf ihrer Bahn [SSS94]. Solche Zustände werden auch als ZEKE-Zustände bezeichnet. Für sehr hoch angeregte Rydbergzustände skaliert die Bahngeschwindigkeit mit  $l^{-1}$  [SSS94]. Das Elektron ist also sehr langsam.

Die Lebensdauer hochangeregter Rydbergzustände ist – neben dem zuvor erwähnten Faktor  $n^3$  – unter den üblichen Bedingungen der ZEKE-Spektroskopie um einen zusätzlichen Faktor  $n$  bis  $n^2$  größer [Chu93].

Rydbergzustände von  $C_{60}$  sind bereits von [GBH94] beobachtet worden. In dem dort beschriebenen Experiment wurde ein gekühlter  $C_{60}$ -Strahl durch Elektronenstoß ionisiert und mit einem Quadrupol nachgewiesen. Neben dem Ionensignal von  $C_{60}^+$  wurde ein „langsamer“ Peak gefunden, der ebenso wie das hier beobachtete Signal keine ausgeprägte Massenabhängigkeit aufwies und auf einen Rydbergzustand von  $C_{60}$  zurückgeführt wurde. Das Signal trat jedoch nur auf, wenn das  $C_{60}$  stoßionisiert wurde. Die Autoren gehen davon aus, daß Rydbergzustände bei der Elektronenstoßionisation angeregt wurden.

Auch [VDA95] konnten durch Elektronenstoß angeregte Rydbergzustände von  $C_{60}$  mit einer Lebensdauer von mehr als 150  $\mu$ s nachweisen.

Wenn es sich in dem vorliegenden Fall um Rydbergzustände handelt, muß es möglich sein, die Rydbergfullerene feldzuionisieren. Dazu wurde folgendes Experiment durchgeführt: in den Strahlengang wurden Netzelektroden eingebracht. So wurden Felder von bis zu 4 kV/cm erzeugt, aber weder eine signifikante Abnahme des Signals am Quadrupol noch ein feldionisiertes Ion beobachtet.

In Abb. 6.5 wurden die Potentialverhältnisse im Detektorbereich des Quadrupols vorgestellt. Die Messungen wurden (bis auf die Messung zur Abhängigkeit der Signalintensität vom Potential der Konversionsdynode) bei einem Potential von -5,0 kV an der Konversionsdynode und -1,9 kV am Channeltron durchgeführt. Die Feldstärke zwischen Konversionsdynode und Channeltron, die 13 mm voneinander entfernt sind, beträgt somit maximal 2,4 kV/cm. Vor dem MSP-Detektor befindet sich in einem Abstand von 9 mm ein Massenetz, vgl. Abb. 6.2. Das Potential an der Vorderseite des MSPs betrug -3,15 kV. Die Feldstärke liegt also bei 3,5 kV/cm.

Für beide Detektoren sind also die maximalen Feldstärken, die im Detektorbereich auftreten und in denen Rydbergzustände von Clustern feldionisiert werden könnten, deutlich kleiner als die 4 kV/cm, für die die Messung durchgeführt wurde.

Da sich in hochangeregten Rydbergfullerenen das schwach gebundene Elektron weit von dem Cluster entfernt befindet, handelt es sich um ein wasserstoffähnliches System. Für Wasserstoff (und damit auch für Rydbergfullerene) läßt sich abschätzen, welches die kritische Hauptquantenzahl  $n_c$  ist, oberhalb der alle Zustände feldionisiert werden bei gegebener Feldstärke  $E_c$ , z. B. [Dem93]. Es ergibt sich

$$n_c^4 = \frac{\pi \epsilon_0 R^2}{e^3 E_c}, \quad (6.4)$$

wobei  $R$  die Rydbergkonstante ist (=13,6 eV). Für das Feld von 4 kV/cm berechnet man damit  $n_c = 16$ .

Da im Detektorbereich keine höheren Felder vorkommen, kann somit ausgeschlossen werden, daß das beobachtete Signal durch die Feldionisation von Rydbergzuständen zustande kommt. Rydbergzustände mit einer Hauptquantenzahl  $n$  kleiner als 16 werden jedoch nicht feldionisiert.

Es ist also möglich, daß hochangeregte Cluster (mit Hauptquantenzahl  $n < 16$ ) z. B. durch einen Oberflächenstoß ionisiert werden können. Das Rydbergelektron ist schwach gebunden, die Bindungsenergie skaliert mit  $1/n^2$  und liegt demzufolge im meV-Bereich. Überraschend ist dagegen die lange Lebensdauer bei den verhältnismäßig niedrigen Hauptquantenzahlen  $n$ , die nach dem experimentellen Befund möglich sind.

Für Moleküle wie  $H_2$ ,  $N_2$  oder CO findet man bei langlebigen Rydbergzuständen, die durch Elektronenstoß erzeugt wurden, Verteilungen der Hauptquantenzahl  $n$ , die in Abhängigkeit des Moleküls um  $n = 30-35$  ihr Maximum haben. Es ist nicht von vornherein klar, wie die Verteilung bei den Fullerenen in diesem Experiment aussieht, zumal auch bei den ganz anderen Bedingungen der hier vorliegenden Düsenstrahlexpansion.

Es ist auch nicht klar, wie sich solche Rydbergzustände im vorgestellten Experiment bilden können. In der Quelle finden im Düsenkanal viele Stöße statt, so daß anzunehmen ist, daß hochangeregte Zustände vor allem in der Endphase der Düsenstrahlexpansion eine Chance haben, gebildet zu werden und auch zu überleben. Bei der Bildung könnten Ladungstransferreaktionen eine wichtige Rolle spielen. Große, negativ geladene Fullerene sind jedoch nicht

beobachtet worden. Das Entstehen negativer Cluster ist insbesondere auf die Anlagerung von Elektronen an neutrale Cluster zurückzuführen.

### *Penningionisation*

Eine weitere Hypothese ist, daß die Ionen aufgrund von Penningionisation entstehen. Penningionisation von  $C_{60}$  ist von verschiedenen Gruppen untersucht worden, z. B. [BCF98]. Die Zustände von metastabilem  $He^*(2^3S)$  und  $Ar^*(^3P_2)$  liegen energetisch oberhalb des Ionisationspotentials von  $C_{60}$ , so daß eine Ionisation induziert werden kann. Aufgrund dessen, daß das Signal auch bei Trägergasen wie Stickstoff oder Wasserstoff beobachtet werden kann, muß diese Möglichkeit jedoch ausgeschlossen werden. Außerdem finden im Detektorbereich nur wenige Stöße zwischen Clustern und Trägergasatomen statt. Penningionisation sollte also nur in der Quelle eine Rolle spielen.

### *Thermische Ionisation*

Es ist denkbar, daß es Cluster gibt, die verzögert ionisieren. Im Falle von  $C_{60}$  wird bei Multiphotonenionisation auf einer  $\mu s$ -Zeitskala eine verzögerte Ionisation beobachtet [CUH91]. Bei IR-Anregung wurden auch auf einer längeren Zeitskala von weit über 100  $\mu s$  Fullerenionen nachgewiesen [HHR98]. In Messungen von Stoßprozessen von  $C_{60}^+$  mit Graphitoberflächen wurde eine verzögerte Ionisation von neutralisiertem  $C_{60}$  beobachtet [YeW92], [BWR96].

Die Kohlenstoffcluster, die im Experiment gebildet werden, entstehen durch Kondensation, Fragmentation und andere Prozesse im Düsenkanal und bei der Expansion. Sie sind also relativ heiß und können thermisch ionisieren. Dies wird im folgenden noch genauer quantifiziert.

Durch das Anbringen einer Netzelektrode direkt vor dem Ionisatoreingang des Quadrupols und auch direkt vor dem MSP im Falle des linearen Nachweises konnte gezeigt werden, daß die Signalintensität im Rahmen des Fehlers unabhängig davon ist, ob ein Potential, das alle während des Fluges entstehenden Ionen ausblendet, angelegt wurde oder nicht. Damit konnte ausgeschlossen werden, daß bereits während des Durchquerens der Kammer eine signifikante Anzahl von Ionen entstanden.



Die zuvor geschilderte Beobachtung, daß die Signalintensität davon abhängt, ob das Quadrupol massenselektiv arbeitet oder im integralen Modus, weist jedoch darauf hin, daß es doch einen gewissen Anteil an Ionen gibt, die bereits im Quadrupol entstehen.

Als weitere Erklärungshypothese bleibt, daß die großen Cluster, die ja bei der Düsenstrahlexpansion eine nicht vernachlässigbare kinetische Energie aufnehmen, beim Aufprall auf eine Oberfläche ionisieren. Bei dem linearen TOF ist es der Detektor selbst, mit dem der Gaspuls und die neutralen Cluster zusammenstoßen, im Falle des Quadrupols ist die Oberfläche nicht so klar definiert, da sich jenseits des Detektors auf der Strahlachse einige elektronische Komponenten befinden, bevor der Stahlflansch den Strahl endgültig abblockt.

In [YeW92], [BWR96] konnte gezeigt werden, daß beim Stoß mit einer Oberfläche etwa 25-30% der kinetischen Energie in innere Energie umgewandelt werden. Nach Formel ( 3.30 ) kann die zugehörige Temperatur abgeschätzt werden. Geht man davon aus, daß die verzögerte Ionisation als thermionische Emission von Elektronen interpretiert werden kann, so kann man die Ratenkonstante  $k$  der Ionisation mit statistischen Methoden abschätzen [Klo91]. Unter thermionischer Emission wird ein völlig statistisches Verhalten verstanden, bei dem die innere Energie auf alle Moden gleichverteilt ist. Die Ratenkonstante  $k$  ist dann [Klo91]:

$$k = \frac{2 k_B T}{h} \frac{g_{ion}}{g_{neutral}} \frac{Q_{vib}}{Q_{vib}^0} \left( 2 \frac{b}{a_0} + Q_s + \sqrt{\pi Q_s} \right) \exp \left( - \frac{\Phi}{k_B T} \right). \quad ( 6.5 )$$

Hier steht  $k_B$  für die Boltzmannkonstante,  $T$  für die Temperatur des „Wärmebades“, die etwas kleiner ist als die Temperatur des Clusters,  $h$  ist das Plancksche Wirkungsquantum,  $g_{ion}$  und  $g_{neutral}$  sind die Entartungsfaktoren des ionischen und des neutralen Fullerens,  $Q_{vib}$  und  $Q_{vib}^0$  sind die vibronischen Partitionsfunktionen des ionischen und des neutralen Fullerens (die in erster Näherung in der folgenden Betrachtung als gleich angenommen werden),  $b$  ist der geometrische Radius des Fullerens,  $\Phi$  sein Ionisationspotential und  $a_0$  der Bohrsche Radius. Für  $C_{60}$ , dessen HOMO  $h_u$  Symmetrie hat, ist zum Beispiel  $g_{ion} = 10$  und  $g_{neutral} = 1$ . Werte für die höheren Fullerene wurden [DDE96] entnommen.

Die dimensionslose Größe  $Q_s$  wird gegeben durch

$$Q_s = \frac{8\pi^2 m_e b^2 k_B T}{h^2}. \quad ( 6.6 )$$

Dabei ist  $m_e$  die Masse des Elektrons. Die maximale Ratenkonstante  $k$  der Ionisation soll nun zunächst für  $C_{60}$  abgeschätzt werden. Die maximale kinetische Energie, die  $C_{60}$  in der Düsen-

strahlexpansion erhält, läßt sich mit Hilfe von Formel ( 6.1 ) berechnen. Für Helium ergibt sich eine Geschwindigkeit von  $v_{\infty} = 1800 \text{ ms}^{-1}$ . Daraus berechnet man eine maximale kinetische Energie von 12 eV.

Die innere Energie des Clusters im Molekularstrahl ist eine schlecht bekannte Größe. Es ist jedoch davon auszugehen, daß die Cluster unter den gegebenen experimentellen Bedingungen relativ heiß sind. [MSA96] haben aus dem Vergleich mit laserdesorbiertem  $\text{C}_{60}^-$  für ihr Experiment einen oberen Wert von etwa 1200 K abgeschätzt. In dem vorliegenden Experiment sollten vergleichbare Bedingungen vorliegen. Geht man davon aus, daß beim Auftreffen auf die Oberfläche 30% der kinetischen Energie in innere Energie umgewandelt werden, so berechnet man mit Hilfe der Formeln ( 3.30 ) und ( 6.5 ) unter Berücksichtigung des Ionisationspotentials des  $\text{C}_{60}$  von 7,6 eV und der Annahme, daß  $b/a_0 = 10$  ist [YeW92] für die Ratenkonstante einen Wert von  $k = 3 \cdot 10^{-11}/\text{s}$  (nach dem Stoß). Diese Rate ist offensichtlich zu klein, um das beobachtete Ionensignal zu erklären.

Die innere Energie von  $\text{C}_{60}$  bei der Laserdesorption ohne Trägergas ist zu etwa 2500 K abgeschätzt worden [KSF93], [MiC95]. Es ist davon auszugehen, daß die Temperatur der Kohlenstoffcluster in der Düsenstrahlexpansion mit Sicherheit nicht größer ist. Geht man, um eine obere Grenze abzuschätzen, von einer Temperatur der Cluster vor dem Stoß von 2200 K aus, so errechnet man für  $\text{C}_{60}$  eine Ratenkonstante von  $k = 800/\text{s}$  (nach dem Stoß). Auch diese Rate führt nicht zu einem beobachtbaren Ionensignal.

Die experimentellen Beobachtungen haben jedoch gezeigt, daß das Signal mit der Bildung von größeren Fullerenen korrelierte. Das Ionisationspotential von Fullerenen wird mit zunehmender Clustergröße kleiner. Die Abhängigkeit des Ionisationspotentials kann wie folgt abgeschätzt werden [SVS96]:

$$\Phi(n) = \Phi_{\infty} + \frac{a}{\sqrt{n}}. \quad (6.7)$$

Dabei ist  $\Phi_{\infty} = 5,6 \text{ eV}$  und  $a = 13,8 \text{ eV}$ . Für  $\text{C}_{100}$  und  $\text{C}_{1000}$  ergeben sich damit 7,0 eV bzw. 6,0 eV als Ionisationspotential.

Für die größeren Fullerene wird die kinetische Energie größer, die die Cluster in der Düsenstrahlexpansion erhalten. Allerdings nimmt die Zahl der Freiheitsgrade zu. Dadurch ist die Temperatur der Cluster nach dem Stoß in guter Näherung von der Größe unabhängig. Dabei wird davon ausgegangen, daß die mittlere Vibrationsfrequenz in Gleichung ( 3.30 ) nicht von der Clustergröße abhängt. Das Verhalten der Ratenkonstanten  $k$  bei zunehmender Cluster-

größe wird also vornehmlich durch das abnehmende Ionisationspotential bestimmt. Außerdem spielt der Entartungsgrad eine (allerdings eher untergeordnete) Rolle. Verwendet man für den Clusterradius die Näherungsformel ( 5.1 ) des mittleren Radius und addiert  $1,8 \text{ \AA}$ , um den äußeren Radius abzuschätzen, so erhält man die in Abb. 6.11 gezeigte Abhängigkeit der Ratenkonstanten  $k$  von der Clustergröße. Die Ratenkonstante  $k$  nimmt mit der Clustergröße zu. Für die recht hoch abgeschätzten Werte (innere Energie 2200 K, Endgeschwindigkeit der Düsenstrahlexpansion 1800 m/s) liegen die Raten vor dem Stoß so niedrig, daß wenig Ionisation zu erwarten ist (in Übereinstimmung mit dem Experiment). Nach dem Stoß dagegen liegen die Ratenkonstanten für Cluster, die größer als  $n = 200$  sind, bei über  $10^5$ . Dies kann zu beobachtbaren Ionen führen.

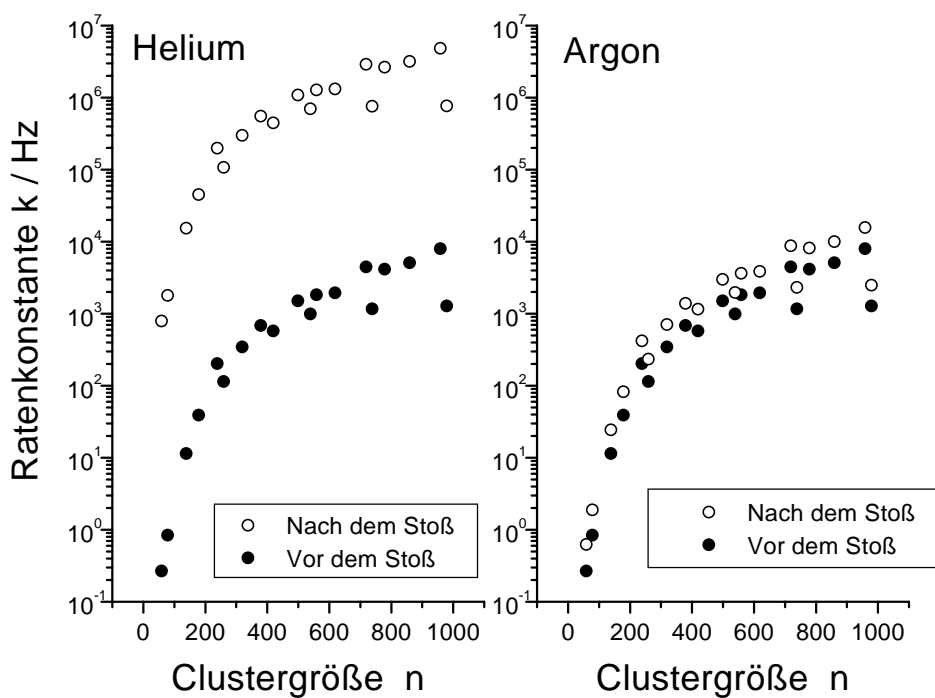


Abb. 6.11: Unter der Annahme einer Clustertemperatur von 2200 K vor dem Stoß (als oberer Abschätzung) läßt sich die (maximale) Ratenkonstante in Abhängigkeit der Clustergröße abschätzen. **Links:** für Helium als Trägergas. **Rechts:** für Argon als Trägergas.

Es wurde angenommen, daß 30% der kinetischen Energie in innere Energie umgewandelt wurden. Findet kein Energieübertrag an die Oberfläche statt, mit der die Cluster stoßen, so beträgt die Geschwindigkeit der gestoßenen Cluster etwa 80% der Geschwindigkeit vor dem

Stoß, für Helium also 1500 m/s. Ein  $C_{240}$ -Cluster würde sich also im Mittel 8 mm von der Oberfläche entfernen, bevor er ionisiert. Sowohl im Falle des Quadrupols als auch des MSPs ist dann ein Nachweis noch möglich. Für größere Cluster, die höhere Ionisationsraten haben, nimmt die mittlere Entfernung ab, so daß auch für sie ein Nachweis möglich ist.

Wie man Abb. 6.11 entnimmt, sind die Ratenkonstanten für Argon nach dem Stoß unter ansonsten gleichen Annahmen jedoch um Größenordnungen kleiner und können somit nicht das für dieses Trägergas beobachtete besonders intensive Signal erklären.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, daß eine verzögerte Ionisation nach einem Stoß großer Cluster mit einer Oberfläche das auftretende Signal nicht erklären kann. Zwar haben die Abschätzungen der Ionisationsrate für Helium nach dem Stoß zu Raten geführt, die das Ionen-signal erklären könnten. Für Argon waren die Raten dagegen zu gering.

Bei den Abschätzungen wurde von sehr hoch angesetzten Werten für die innere Energie und die Geschwindigkeit, die bei der Düsenstrahlexpansion erreicht wird, ausgegangen. Hinzu kommt, daß die Abschätzungen mit Hilfe der Formel ( 6.5 ) im Vergleich zu Messungen der Oberflächenstoßanregung um Größenordnungen zu hoch liegen [CaL99], [YeW92].

Es ist also zu vermuten, daß das Signal von hochangeregten Rydbergclustern verursacht wird, die bei dem Stoß aufgrund der geringen Bindungsenergie des äußeren Elektrons ionisieren. Diese neutralen Cluster müssen hohe Bahndrehimpulse haben, da sie sonst den Flug bis zum Detektor nicht überleben können. Vermutlich bilden sie sich in der Endphase der Düsenstrahl-expansion.

Die Beobachtung solch hochangeregter Rydbergcluster wäre ein Indiz dafür, daß die Annahme einer vollkommen statistischen Verteilung der Anregungsenergie in (großen) Clustern nicht immer gerechtfertigt ist. Daß die Verteilung der inneren Energie von den Anregungsmechanismen abhängen kann, wurde von [CaL99] diskutiert. Die langen Zeitskalen in dem Experiment sind – wie bereits mehrfach betont wurde – überraschend. Es zeigt sich, daß die Kopplungsmechanismen in hochangeregten Clustern und die damit verbundenen Zeitskalen noch nicht verstanden sind.