

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

In diesem Abschnitt sollen die eingesetzten experimentellen Techniken beschrieben werden. Diese beinhalten die Präparierung und Charakterisierung des Molekularstrahles, in dem sich die zu untersuchenden molekularen Aggregate befinden, die resonante Photoionisation als Anregungstechnik und die Flugzeitmassenspektroskopie als Detektionssystem.

3.1 Erzeugung von van der Waals-Clustern im Molekularstrahl

Zentraler Bestandteil des gesamten Experimentes ist die Bildung von Clustern in einer Düsenstrahlapparatur [39, 40, 41]. Durch die adiabatische Expansion eines Gasgemisches in eine Überschalldüsenstrahlapparatur werden die Moleküle bis auf die Schwingungsgrundzustände abgekühlt [42]. Dies hat zur Folge, daß zum einen die schwach gebundenen *van der Waals*-Aggregate in ausreichender Menge entstehen und zum anderen wird die Spektroskopie von Molekülen und Aggregaten im Molekularstrahl durch deren geringe interne Energie stark vereinfacht. Die elektronischen Spektren *großer* Moleküle können daher mit hoher Auflösung der Rotationen und Schwingungen studiert werden [43]. Der prinzipielle Aufbau der Apparatur wurde erstmals von Kantrowitz und Grey vorgeschlagen [44]. Hierbei wird ein unter Druck stehendes Gas durch eine Düse ins Vakuum expandiert. In Abgrenzung zur effusiven Expansion werden die Düsenparameter

so gewählt, daß die Teilchen überwiegend untereinander stoßen, weniger mit der Düsenwandung. Die Intensität eines Überschall-Molekularstrahls ist im Vergleich zum effusiven Molekularstrahl um mehrere Größenordnungen höher. Nachfolgend sollen die relevanten physikalischen Zusammenhänge beschrieben werden.

Zur Unterscheidung einer effusiven Expansion von einer „Überschall-Expansion“ (*supersonic jet*) wird zunächst die Knudsenzahl K als das Verhältnis aus Düsendurchmesser D und der mittleren freien Weglänge λ_0 der Moleküle definiert:

$$K_n = \frac{\lambda_0}{D} \quad (3.1)$$

Ist das Verhältnis von mittlerer freier Weglänge und Düsendurchmesser $K \geq 0$, so spricht man von einem effusiven Strahl. Dabei finden beim Austritt aus dem Reservoir nahezu keine Zusammenstöße der Moleküle statt, so daß die Verteilung der Energie auf die inneren Freiheitsgrade erhalten bleibt. Es erfolgt also keine Abkühlung der Moleküle. Diese nahezu isentrope Expansion führt zu einer geringen Teilchenzahldichte.

Bei einer Knudsenzahl von $K \ll 1$ finden beim Durchtritt durch die Düse viele Stöße der Moleküle untereinander statt. Der Düsendurchmesser ist sehr viel größer als die mittlere freie Weglänge, man spricht von einem *supersonic jet* [41, 42]. Es erfolgt eine Umwandlung der ungeordneten Bewegung der Gasteilchen in einen gerichteten Molekularstrahl. Die ursprüngliche breite thermische Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle wird auf eine enge Verteilung um die relativ niedrige Flußgeschwindigkeit abgesenkt. Nach dem Düsenaustritt expandiert das Gas weiter und verringert seine Temperatur, solange genügend hohe Stoßzahlen im Gas erreicht werden. Sobald der dynamische Druck ähnlich dem Hintergrunddruck des umgebenden Gases wird, bricht die Expansion in einer Schockwelle ab. Die während der Expansion stattfindenden Stöße, führen zur Bildung von Aggregaten. Die dabei frei werdende Energie muß sofort von weiteren Teilchen aufgenommen werden, damit der gebildete Cluster nicht sofort wieder zerfällt. Aus einigen Erhaltungsgrößen lassen sich Aussagen über die Endtemperatur machen. Unter der Annahme von adiabatischen isentropen Bedingungen ($\Delta S = 0$) gilt für die Energiebilanz der Expansion [45]:

$$\frac{u^2}{2} + h = \text{const.} \quad (3.2)$$

wobei h die spezifische Enthalpie pro Masseneinheit und u die Strömungsgeschwindigkeit ist. Für ideale Gase gilt außerdem:

$$h = c_P T + \text{const.}, \quad (3.3)$$

aus 3.2 und 3.3 folgt:

$$\frac{u^2}{2} + c_P T = \frac{u_0^2}{2} + c_P T_0 \quad (3.4)$$

der Index 0 beschreibt die Werte des Hochdruckraums vor der Expansion, die Größen ohne Index beschreiben entsprechend die Situation nach der Expansion. Die Umwandlung ungerichteter Bewegung in einen gerichteten Massenfluß nach der Expansion bewirkt eine Temperaturabnahme. Mit

$$C_p = 5/2kT \quad (3.5)$$

für ideale Gase und $u_0 \ll u$ ergibt sich für die Temperatur nach der adiabatischen Expansion [46]:

$$T = T_0 \left(1 + \frac{1}{2}(\kappa - 1)M^2\right)^{-1} \quad (3.6)$$

mit $\kappa = c_P/c_V$ und der Machzahl M :

$$M = \frac{u}{\sqrt{\frac{\kappa RT}{m}}} \quad (3.7)$$

Bei einem Wert für die $M \geq 1$ spricht man von einer Überschall-expansion. Die für eine gute Abkühlung nötigen großen Machzahlen lassen sich durch große Düsenöffnungen oder hohe Stagnationsdrücke erreichen. In der experimentellen

Praxis ist daher die Pumpleistung der Molekularstrahl-Apparatur die limitierende Größe.

Zur Abkühlung mehratomiger Moleküle wird ein Edelgas als Trägergas („*seeded beam*“) dem Expansionsgemisch hinzugefügt. Bei der Expansion dienen die Edelgasatome, die sehr geringe Translationstemperaturen erreichen, als Kältebad für die Atome [42, 47, 48, 49, 50, 51, 52]. Durch Zweier- und Dreierstöße nimmt das Trägergas Translations-, Rotations- und Schwingungsenergie als Translationsenergie auf. Die Energieübertragung zeigt hierbei stark unterschiedliche Wirkungsquerschnitte, die in der folgenden Reihenfolge abnehmen [50]:

$$\sigma_{trans} > \sigma_{rot} \gg \sigma_{vib} \quad (3.8)$$

Für das Abkühlungsverhalten eines mehratomigen Moleküls gilt damit:

$$T_{vib} \gg T_{rot} \gg T_{trans} \quad (3.9)$$

Abb. 3.1 zeigt die Expansion eines kondensierenden Gases in einem schematischen p,T-Phasendiagramm [53].

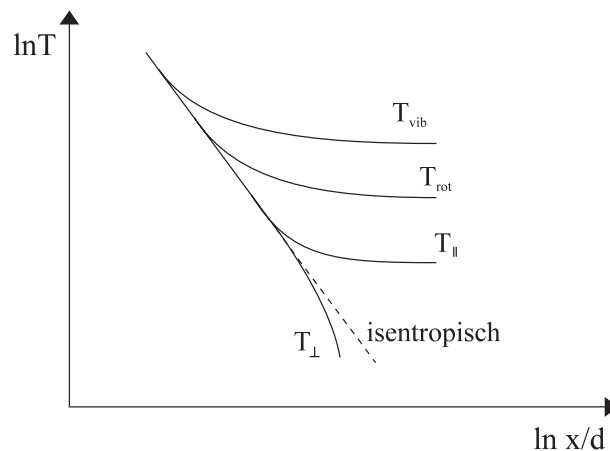


Abbildung 3.1: Abkühlungsverhalten der einzelnen Freiheitsgrade eines mehratomigen Gases. In der doppeltlogarithmischen Auftragung ist die Temperatur als Funktion des reduzierten Abstandes x/d von der Düse dargestellt.

Die Stoßfrequenz der Moleküle nimmt mit zunehmender Entfernung von der Düse ab. Die Freiheitsgrade erreichen bestimmte Endwerte. Lediglich die ortho-

gonale Temperatur T_{\perp} sinkt weiter, da die Teilchen mit einer Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Stahlachse den Molekularstrahl verlassen können.

Das Abkühlungsverhalten bei der Cluster ist in der Praxis jedoch, insbesondere bei der Verwendung von Ar, Kr und Xe als Trägergas, begrenzt. Die freiwerdende Bindungsenergie heizt den Düsenstrahl auf. In dieser Arbeit wird daher ausschließlich Helium als Trägergas eingesetzt, da homogene und heterogene He-Cluster erst unter extremen Expansionsbedingungen entstehen [54, 55, 56].

3.2 Resonante 2-Photonen Ionisation

Die Photoionisationsprozesse lassen sich in Ein-Photonen-, Zwei-Photonen- und Mehrphotonen-Ionisation unterteilen. Die Ein-Photonen-Ionisation läßt sich für die meisten chemischen Substanzen nur mit VUV-Photonen, die z.B. mit Synchrotronstrahlung realisiert werden kann, durchführen. Erfolgt die Ionisation durch Absorption mehrerer Photonen im sichtbaren Bereich oder im UV, spricht man von Multiphotonen-Ionisation. Hierbei besteht einerseits die Möglichkeit der nicht-resonanten Ionisation über virtuelle Zwischenzustände; andererseits kann der Mehrphotonenprozeß über einen realen elektronischen Zwischenzustand des Moleküls und damit besonders effektiv erfolgen. Bei der resonanten Photoionisation mit zwei Photonen wird weiterhin unterschieden zwischen einer resonanten Ein-Farben-Zweiphotonenionisation (*one-color resonant two-photon ionization*, 1C-R2PI) und einer resonanten Zwei-Farben-Zweiphotonenionisation (*two-color resonant two-photon ionization*, 2C-R2PI).

In der vorliegenden Arbeit werden die zuvor erzeugten *van der Waals*-Cluster mittels der resonanzverstärkte Multiphotonenionisation (*resonance enhanced multiphoton ionization*, REMPI) untersucht. Diese Methode der Photoionisation ermöglicht die optische Selektion einzelner Aggregate innerhalb des Molekularstrahls. Alternative Ionisationsverfahren wie z.B. die Elektronenstoßionisation oder die VUV-Ionisation arbeiten weniger massenselektiv und erzeugen aufgrund der höheren Überschußenergien mehr Fragmentationsprodukte. Dies erschwert erheblich die zum Ziel gesetzte Edukt-Produkt-Zuordnung. Dagegen werden durch die Kombination resonanter Anregung des Chromophors mit anschließender Massenanalyse bei der REMPI-Methode eine hohe Selektivität erzielt.

Aromatische Moleküle haben typische Ionisationspotentiale zwischen 8.5 eV und 9.5 eV und lassen sich damit mit handelsüblichen frequenzverdoppelten Farbstofflasern resonant ionisieren. Außerdem liegen bei den meisten Aromaten die Energien der angeregten Zustände oberhalb der halben Ionisationsenergie. Damit besteht die Möglichkeit sie durch Absorption eines zweiten Photons zu ionisieren. Bei den hier interessierenden aromatischen Systemen basiert der $S_1 \leftarrow S_0$ auf einer π, π^* -Anregung im Bereich von etwa 250-280 nm. Die Absorption eines zweiten Photons zur Anhebung eines Elektrons vom S_1 -Zustands ins Ionisationskontinuum verläuft nicht resonant; das Absorptionsspektrum des ersten Übergangs wird detektiert. Die bei der Zweiphotonen-Ionisation vorhandene Überschussenergie beträgt:

$$E_{excess} = (h\nu_1 + h\nu_2) - IP \quad (3.10)$$

und kann als innere Energie des Ions oder als kinetische Energie des Photoelektrons abgeführt werden.

Bei kleiner Laserleistung ($I_{laser} < 10^6$ W/cm²) ist die Abhängigkeit der Ionenausbeute I_{ion} von der eingestrahelten Laserleistung quadratisch:

$$I_{ion} \approx \alpha_1 \alpha_2 I_{laser}^2 \quad (3.11)$$

mit α_1 als Absorptionskoeffizient des Übergangs $S_1 \leftarrow S_0$ und α_2 als Absorptionskoeffizient des Übergangs $I \leftarrow S_1$.

3.3 Die Apparatur

Im folgenden wird die in dieser Arbeit verwendete Molekularstrahl-Photoionisations-Apparatur kurz beschrieben. Der Aufbau läßt sich in die drei Blöcke Lichtquelle, vakuumtechnischer Aufbau und Flugzeit-Massenspektrometer unterteilen. In Abbildung 3.2 ist eine schematische Skizze der Apparatur gezeigt. Die komplette Versuchsanordnung wurde von S. Ring im Rahmen einer Dissertation aufgebaut und wird in [33] näher erläutert.

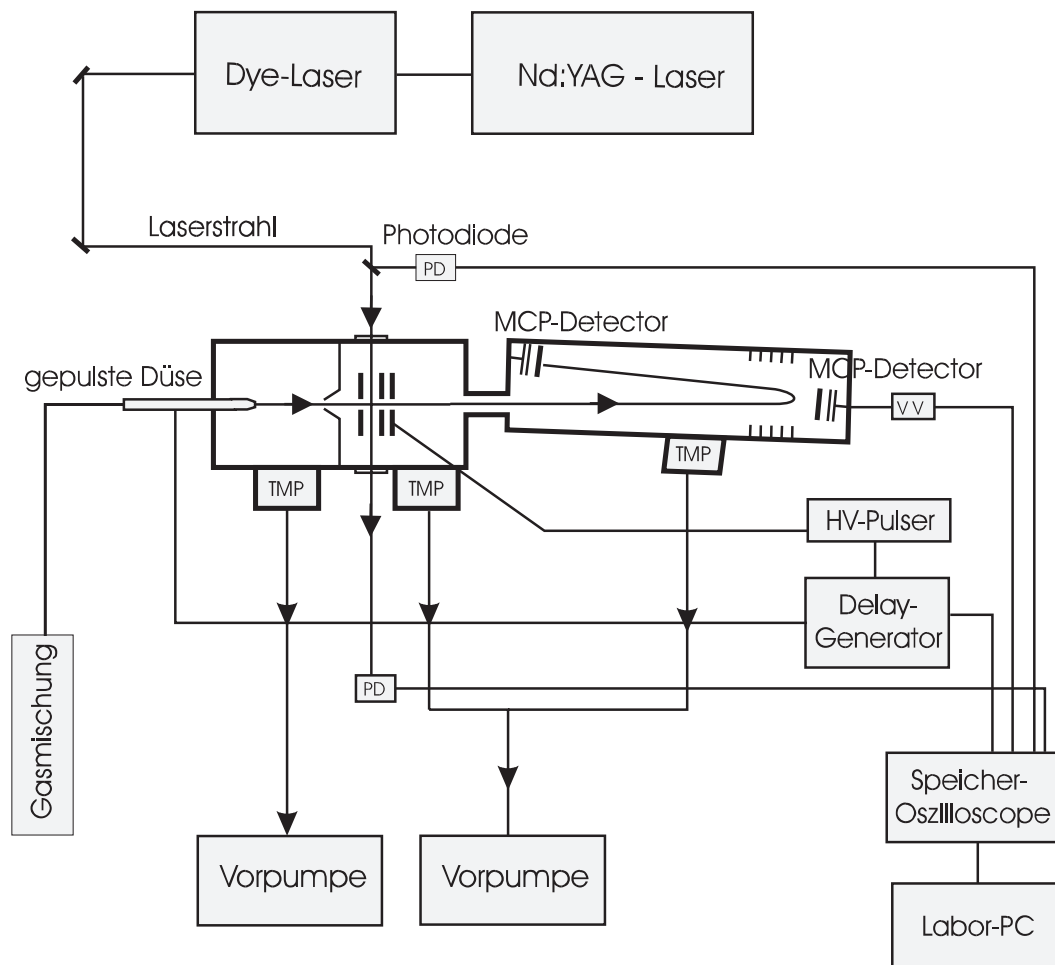


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus.

3.3.1 Die Lichtquelle

Das Lasersystem besteht aus einem Nd:YAG-Laser SL800B des Herstellers *Spectron* sowie einem midi-Farbstofflaser (*Radiant Dyes*). Der Nd:YAG-Laser emittiert Licht der Grundwellenlänge 1064 nm mit einer Pulsenergie von ca. 800 mJ. Durch Verdopplung der Frequenz des langwelligen Lichts in einem KDP-Kristall wird Licht der Wellenlänge 532 nm erzeugt. Dieses Licht wird wiederum mit der Fundamentalen in einem zweiten Kristall gemischt. Nach Abtrennen der Fundamentalen und der zweiten Harmonischen stehen Lichtpulse von 355 nm mit einer Energie von etwa 50 mJ und einer Pulsbreite von 8 ns zur Verfügung. Je nach gewünschtem Wellenlängenbereich werden Coumarine oder Rhodamine im Farbstofflaser eingesetzt. Damit lassen sich Lichtpulse im Energiebereich von

500 bis 560 nm erzeugen, die nochmals in einem BBO-Mischkristall frequenzverdoppelt werden. In optisch anisotropen Kristallen müssen diese unter dem wellenlängenabhängigen *phase matching*-Winkel durchlaufen werden. Vor einem Wellenlängenscan muß daher jeweils die Nachführung des Kristalls entsprechend des verwendeten Wellenlängenbereich einprogrammiert werden. Die für das Experiment verfügbaren Pulsenergien betragen etwa 20-40 μJ im nahen UV zwischen 250 und 280 nm. Über Prismen (*Suprasil*) wird der Lichtstrahl in die Ionisationskammer eingefädelt und mit einer Quarzlinse fokussiert.

3.3.2 Aufbau

Um Untersuchungen mit Molekularstrahlexperimenten durchführen zu können ist es wichtig, daß der Druck in den Experimentierkammern niedrig ist, um Stöße der Cluster untereinander ausschließen zu können. Die mittlere freie Weglänge eines N_2 -Moleküls beträgt bei einem Druck von 10^{-5} mbar ca. 6,5 m [57]. Bei unserer Apparatur beträgt der von den Clustern und Fragmenten zurückzulegende Weg ca. 1 m. Um Stöße ausschließen zu können, sollte der Druck während der Messung folglich unter 10^{-5} mbar liegen. Mit einem Druck von 10^{-6} mbar in der Expansionskammer und 10^{-7} mbar in der Reaktionskammer wird diese Bedingung von unserer Apparatur erfüllt.

3.3.3 Probenezuführung

Prinzipiell können die zu untersuchenden Spezies entweder effusiv oder im Molekularstrahl in den Ionisationsraum gebracht werden. Die Energieverteilung der Moleküle entspricht beim effusiven Gaseinlaß der thermischen Verteilung bei Raumtemperatur. In dieser Arbeit wurden ausschließlich Experimente mit Molekularstrahlen durchgeführt. Hierfür wurde die Reaktionsmischung, bestehend aus Aromat, Solvatmoleküle und Trägergas, zunächst in einer Mischbombe hergestellt. Die Einstellung der genauen Zusammensetzung wurde über einen selbstgebauten Mischzweig (siehe Abb. 3.3) ermöglicht. Über zwei Nadelventile und einem getrennten Zugang für das Trägergas können die einzelnen Komponenten der Expansionsmischung einzeln eingestellt werden. Die exakte Konzentrationseinstellung der Chromophoren und der Solvatmolekülen erfolgt mit einem

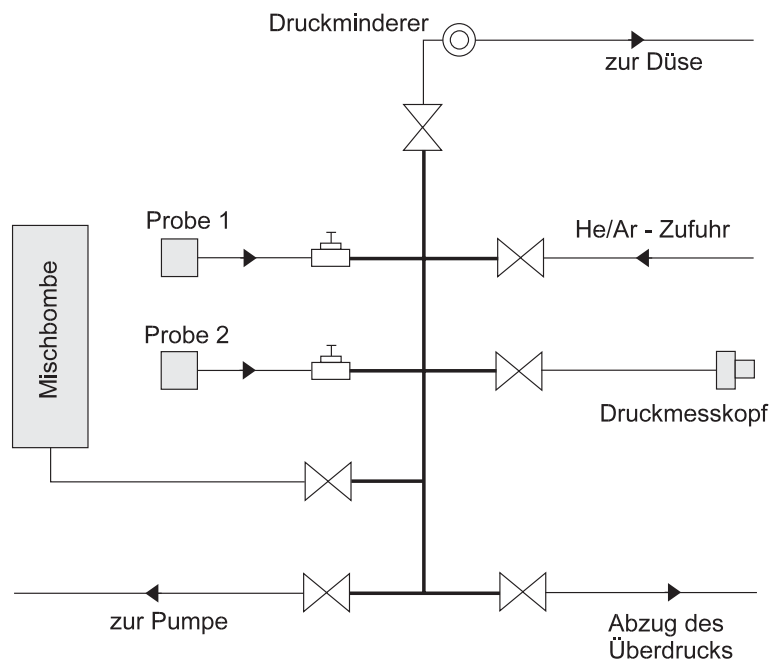


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Mischzweigs.

Absolutdruckmeßgerät (*Balzers APG 010*). Anschließend wird die Mischkammer mit dem Trägergas aufgefüllt (4–5 bar). Die Clusterverteilung im Molekularstrahl kann damit in einem weiten Bereich variiert und entsprechend der verschiedenen Fragestellungen reproduzierbar optimiert werden. Diese Reaktionsmischung wurde mit einem Staudruck von 1.5-2.5 bar über eine gepulste Düse (*General Valve*) mit einem Durchmesser von 200 μm in die Apparatur eingeleitet. Durch die Expansion werden die Moleküle soweit abgekühlt, daß es zur Bildung von van der Waals-Clustern kommt.

3.3.4 Das Massenspektrometer

Ein wichtiges Merkmal eines Massenspektrometers ist die Nachweisempfindlichkeit, d.h. die minimale Anzahl der generierten Ionen, die im Massenspektrum als Peak identifiziert werden können. Werden Teilchen in einer Reaktion langsam in Bezug auf den Nachweis, also während des Aufenthaltes im Spektrometer gebildet, spricht man von metastabilen Ionen. Die Bestimmung des Auftretspotentials metastabiler Ionen ist von der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion und von der Nachweiswahrscheinlichkeit des Spektrometers abhängig. Die Nachweiswah-

scheinlichkeit ist abhängig von der Verweildauer des Ions im Spektrometer und somit von Spektrometer zu Spektrometer verschieden. Zur Detektion der Molekül- und Fragmentionen wurden *microchannelplates* (MCP'S) in Tandemanordnung verwendet, die mit einer Spannung von 1.9 kV betrieben wurden.