

Teil I

**Theoretische Grundlagen
und Methoden**

Kapitel 2

Adiabatische Expansion und Clusterbildung

In der Literatur werden die unterschiedlichsten Techniken zur Bildung von Clustern beschrieben¹. Als Clusterquelle werden meist ein Überschallmolekularstrahl (*supersonic beam*) oder die *gas aggregation source* verwendet [8]. Für die spektroskopische Untersuchung der Cluster ist der *supersonic beam* die geeignetste Clusterquelle. Sie wird auch in dieser Arbeit verwendet, da die Spektroskopie an Clustern durch die enge Verteilung der inneren Energie der Cluster im Strahl vereinfacht wird. Der Molekularstrahl wird durch die adiabatische Expansion eines Gases erzeugt. In den folgenden Abschnitten werden die relevanten physikalischen Größen der adiabatischen Expansion und der Clusterbildung erläutert.

2.1 Adiabatische Expansion

Die Methode der Erzeugung eines intensiven Molekularstrahls durch die adiabatische Expansion wird meist auf ein Experiment von Kantrowitz und Grey [17] zurückgeführt: Ein unter hohem Druck stehendes Gas strömt durch eine Düse in einen Raum, in dem ein sehr viel geringerer Druck herrscht. Ist der Düsendurchmesser D wesentlich größer als die freie Weglänge λ der Gasteilchen, finden zahlreichen Stößen der Teilchen untereinander in und unmittelbar hinter der Düse statt. Dies führt zur Umwandlung der zufälligen Bewegungen der Gasteilchen in einen hydrodynamischen Massenfluß in Richtung des erzeugten Strahls. Er ist streng ausgerichtet und man findet eine sehr schmale Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen im Strahl, wie in der Abbildung 2.1 dargestellt ist. Die Verringerung der Relativgeschwindigkeit der Teilchen im Bezug auf die Strömungsgeschwindigkeit führt zu

¹Eine Übersicht zu den verschiedenen Clusterquellen findet sich beispielsweise in [8].

einer Abkühlung der Gasteilchen. Die Translationstemperatur T_{trans} kann in einem solchen Strahl kleiner als 1 K sein.

Da sich die Teilchen mit einer großen Machzahl bewegen, nennt man die Strahlen auch Überschallstrahlen (*supersonic beams*). Die Machzahl M ist wie folgt definiert:

$$M = \frac{v}{\alpha} \quad (2.1)$$

v ist die Geschwindigkeit des Massenflusses und α die lokale Schallgeschwindigkeit. α ergibt sich als

$$\alpha = \sqrt{\frac{\gamma k T_{trans}}{m}} \quad (2.2)$$

γ bezeichnet das Verhältnis der Wärmekapazitäten (c_p/c_v), k die Gas-konstante, T_{trans} die Translationstemperatur und m die Masse der Teilchen.

Die großen Machzahlen im Strahl werden nicht aufgrund einer hohen Flußgeschwindigkeit v erreicht, sondern durch die kleine Translationstemperatur T_{trans} . Ist die Machzahl M größer als Eins, spricht man von einem Überschallstrahl. Ist die Geschwindigkeit v des Massenflusses klein ($M \leq 0$), spricht man von einem effusiven Strahl.

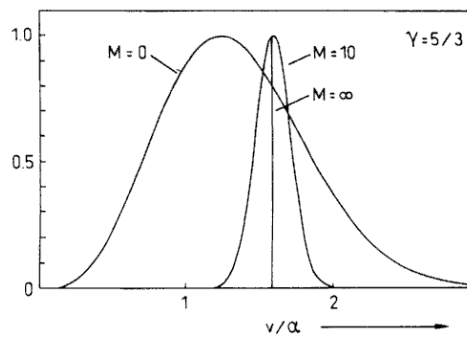
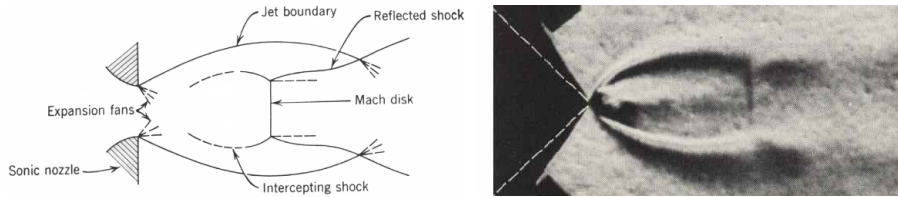


Abbildung 2.1: Theoretische Geschwindigkeitsverteilung in Molekularstrahlen mit unterschiedlichen Machzahlen. Die Abbildung zeigt die Expansion eines Edelgases ($\gamma = 5/3$). Bei $M = 0$ entspricht die Geschwindigkeitsverteilung einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung. Die Abbildung wurde aus [8] entnommen.

Die Abbildung 2.2(a) stellt schematisch die verschiedenen Bereiche des Überschallstrahls dar, die Abbildung 2.2(b) zeigt die Photographie der Gasexpansion durch eine Düse: Mit zunehmendem Abstand von der Düse nehmen Druck und die Anzahl der Stöße ab. Sobald der Druck ähnlich wie der Hintergrunddruck in der Kammer wird, bricht die Expansion in einer

Schockwelle ab (siehe Abbildung 2.2). Um zu verhindern, daß die Schockwelle die geordnete Bewegung im Strahl stört und die Translationstemperatur erhöht, wird die kalte Strahlmitte durch einen Kollimator (*Skimmer*) abgetrennt. Im Experiment (siehe Kapitel 6) dient dieser Skimmer auch gleichzeitig als Druckstufe, die die Expansionskammer von der Hauptkammer trennt.



(a) Schematische Struktur eines Überschallstrahls. Die Abbildung wurde aus [18] entnommen.

(b) Schlierenphotographie der Wechselwirkung des Molekularstrahls mit dem Hintergrund. Die Abbildung wurde aus [19] entnommen.

Abbildung 2.2: Die adiabatische Expansion

Für die Auswertung der Spektren ist es wichtig zu wissen, welche Temperatur die Moleküle nach der Expansion besitzen. Die Berechnung der Temperatur ist jedoch nur für Edelgase mit der Näherung des idealen Gases möglich. Betrachtet man eine adiabatische, isentropische Expansion ($\Delta S = 0$) so berechnet sich die Temperatur T im Strahl wie folgt [20]:

$$T = T_0 \left(1 + \frac{1}{2}(\gamma - 1)M^2 \right)^{-1} \quad (2.3)$$

In der Gleichung bezeichnet der Index 0 die Größe vor der Expansion, die Größen im Strahl haben keine Indizes. Da mit der Entfernung von der Düse die Anzahl der Stöße der Gasteilchen untereinander abnimmt, erreicht die Machzahl und damit die Temperatur einen Endwert. Der Endwert der Machzahl M_{End} läßt sich, wie in [21, 22] gezeigt wurde, berechnen. Für die Expansion von Argon als Beispiel gilt mit D als Düsendurchmesser:

$$M_{End} = 133(p_0 D)^{0.4} \quad (2.4)$$

Bei Molekülen müssen neben den bisher besprochenen Translationsfreiheitsgraden auch noch die inneren Freiheitsgrade gekühlt werden. Die Abbildung 2.3 zeigt den Temperaturverlauf für die verschiedenen Freiheitsgrade in einem Molekularstrahl. Da die Energieübertragung durch Stöße nur für kleine Energiebeträge effizient² ist, erfordert die Kühlung der Schwingungen und

²Die Schwingungs- und die Rotationsenergie müssen „gequantelt“ übertragen werden. Die Übertragung eines Schwingungsquants ist dabei sehr viel unwahrscheinlicher, als die

der Rotation viele Stöße. Die Übertragung der quantisierten Schwingungs- und Rotationsenergie ist somit viel unwahrscheinlicher, als die Übertragung der Translationsenergie der Moleküle. Die inneren Freiheitsgrade werden daher durch Stoßprozesse weniger stark abgekühlt.

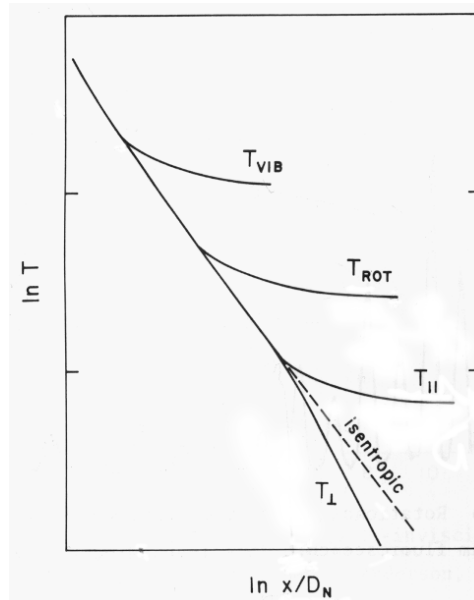


Abbildung 2.3: Verlauf der Schwingungs- (T_{VIB}), Rotations- (T_{ROT}) und Translationstemperatur ($T_{||,\perp}$) gegen den Abstand x von der Düse in Düsendurchmessern D_N . Die Translationstemperatur wird parallel ($||$) und senkrecht (\perp) zur Flußrichtung dargestellt. Die Abbildung wurde aus [22] entnommen.

Wie in der Abbildung 2.3 zu erkennen ist, ändert sich die Translationstemperatur ($||$) parallel zur Flußrichtung auch noch mit wenigen Stößen und bleibt erst in der stoßfreien Zone des Strahls konstant. Die Translationstemperatur (\perp) senkrecht zur Flußrichtung nimmt ständig ab, da Moleküle, die eine Geschwindigkeitskomponente senkrecht zum Fluß besitzen, den Strahl verlassen. Zusammenfassend gilt für die Endtemperatur der Freiheitsgrade:

$$T_{Translation_{||}} < T_{Rotation} \ll T_{Vibration}$$

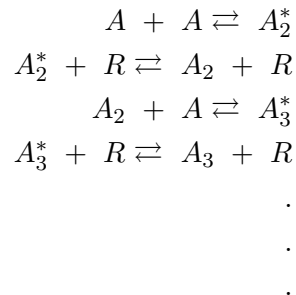
Die Temperaturen der Freiheitsgrade sind jedoch nur für diese Freiheitsgrade definiert. Sie dürfen nicht als Temperatur im klassischen, makroskopischen Sinn betrachtet werden, da sich die Freiheitsgrade, wie die Abbildung 2.3 zeigt, nicht im thermischen Gleichgewicht befinden.

Übertragung der Translationsenergie auf das *seed* Gas, die in beliebig kleinen Teilen erfolgen kann.

2.2 Clusterbildung

Die Kondensation der expandierten Substanzen in Molekularstrahlen wurde erstmals 1956 von Becker und Henkes beobachtet [23]. Nach ihren Beschreibungen bezeichnet man Molekularstrahlen, in denen Kondensation auftritt, als *cluster beams* [24]. Cluster bilden sich immer dann, wenn die Abkühlung im Molekularstrahl ausreichend ist, um schwach gebundene Cluster mit van der Waals- oder Wasserstoff-Brücken-Bindungen zu stabilisieren. Die bei der Kondensation freiwerdende Bindungsenergie der Cluster heizt den Strahl auf und begrenzt so die minimal erreichbare Temperatur. Man arbeitet daher meist mit der *seeded beam*-Technik. Dabei wird die zu untersuchende Substanz in einem minimalen Prozentsatz dem *seed gas* bei der Expansion beigemischt. Das *seed gas* kühlt bei der Expansion stark ab und dient so als Kältebad für die entstehenden Cluster. Als *seed gas* wird vorzugsweise Helium verwendet, da es aufgrund seiner sehr kleinen Dimer-Bindungsenergie³ selbst keine Cluster bildet.

Die Bildung eines Cluster aus einer Substanz A in Anwesenheit des *seed* Gases R kann mikroskopisch durch die folgenden Reaktionen beschrieben werden:



Durch Stöße zwischen zwei Molekülen A bildet sich ein Cluster in einem angeregten Zustand (A_2^*). Dieser kann durch einen Stoß mit einem Stoßpartner R (*seed gas*) stabilisiert werden oder erneut zerfallen. Bei einer Stabilisierung wird die Energie des angeregten Clusters als Translationsenergie auf den Stoßpartner R übertragen. Durch weitere Anlagerungs- und Stabilisierungsreaktion können dann größere Aggregate entstehen. Dieser stufenweise Bildungsprozeß führt immer zur Bildung von Clustern mit unterschiedlicher Größe im Strahl. Die Größenverteilung der Cluster im Molekularstrahl läßt sich dabei durch die Wahl der Expansionsbedingungen nur bedingt beeinflussen. Die Cluster einer definierten Größe und Zusammensetzung können weiterhin auch in unterschiedlichen Strukturen vorliegen. Man ist also zusätzlich

³Neueste Berechnungen [25] für die Potentialkurve des Heliumdimers ergeben eine Dissoziationsenergie von $k \cdot 10.68 \text{ K}$ (entspricht etwa 0.92 meV).

mit einem „Isomeren-Problem“⁴ konfrontiert. Bei der Verwendung eines *cluster beams* tritt daher immer eine Mischung von unterschiedlichen Clustern auf. Dies ist eine grundsätzliche Schwierigkeit bei der Arbeit mit *cluster beams*.

Die Clusterbildung kann alternativ auch durch die klassische Nukleationstheorie beschrieben werden. Diese behandelt die Clusterbildung in einem isothermen Gas, das unendlich ausgedehnt ist. Dieser Ansatz weist einige grundlegenden Probleme auf [24], beispielsweise ist ein Molekularstrahl weder unbegrenzt, noch stellt er eine isotherme Umgebung dar. Die Clusterbildung wird bei diesem Ansatz als ein Übergang von der gasförmigen in die flüssige Phase angenommen. Solange ein Temperaturgleichgewicht zwischen den Clustermoden und dem Monomer angenommen werden kann, was für den *seeded beam* zutrifft, und die Translationstemperatur noch nicht konstant ist, läßt sich diese Theorie qualitativ auf die Clusterbildung anwenden. Die Abbildung 2.4 zeigt die Clusterbildung in einem Phasendiagramm:

Die gasförmige und die flüssige Phase werden in der Abbildung durch eine Linie ($\Phi = 1$) getrennt, die den Sättigungsdampfdruck beschreibt. Der Expansionsprozeß verläuft entlang der Adiabate (*adiabate*) (siehe Abschnitt 2.1). Die Kondensation setzt nun nicht sofort am Schnittpunkt A der beiden Kurven ein, sondern erst verzögert am Punkt B. An diesem Punkt ist die Übersättigung Φ so groß, daß die Clusterbildung beginnt. Dabei wird die Bindungsenergie des Clusters frei und der Strahl wird aufgeheizt. Das System verläßt die Adiabate und bewegt sich durch den Kondensationsprozeß wieder auf die Dampfdruckkurve zu, die es am Punkt C erreicht. Am Punkt B findet man eine kritische Clustergröße. Ist der Cluster kleiner als diese Größe, so verdampft er, ist er größer wächst er weiter [8].

Die Größe und Art der gebildeten Cluster werden durch die Expansionsbedingungen, die Bindungsenergie der Teilchen, ihre Stoßquerschnitte und die Temperatur der einzelnen Freiheitsgrade bestimmt. Wesentliche experimentelle Parameter für die Clusterbildung sind die Düsendgröße, der Skimmer, der Staudruck und das Mischungsverhältnis der Komponenten. Diese Parameter können nur empirisch anhand einfacher Faustregeln optimiert werden: Allgemein gilt, daß eine Erhöhung des Staudrucks zu größeren Clustern führt, da bei höherem Druck mehr Stöße stattfinden (siehe die Reaktionen oben). Bei der Herstellung von Clustern aus mehreren Komponenten (heterogene Cluster) müssen zusätzlich die Dipolmomente und die Polarisierbarkeiten der Komponenten beachtet werden. Wird eine Komponente mit großem Dipolmoment oder großer Polarisierbarkeit verwendet, so muß deren Anteil an der expandierten Gasmischung reduziert werden, da sonst bevorzugt homogene Cluster gebildet werden.

⁴Hobza et al. [9] beschreiben beispielsweise vier verschiedene Isomere des Benzol-Dimeren.

Es ist weiterhin zu beachten, daß die Bedingungen für eine gute Clusterbildung nicht gleichzeitig günstig für die Bildung von *kalten* Clustern sind. Diese sind jedoch für die spektroskopische Untersuchung unbedingt anzustreben. Die Kontrolle der Clustertemperatur ist experimentell sehr schwierig. Meist ist die Temperatur sogar unbekannt. Für kleine Cluster, wie sie in dieser Arbeit untersucht werden, kann die Clustertemperatur durch einen großen Überschuß an *seed* Gas niedrig gehalten werden und als Clustertemperatur ist dann die Temperatur des *seed* Gases anzunehmen. Diese kann nach Gleichung 2.3 berechnet werden. Es ist jedoch nicht möglich, größere Cluster (mehr als fünf Molekülen) *kalt* (ohne Schwingungsanregung) zu erzeugen [8], da die Cluster im Bereich der stoßfreien Zone nach der Düse nicht mehr durch Stöße abgekühlt werden können. Eine Kühlung ist in der stoßfreien Zone nur noch durch „Abdampfen“ von einzelnen Bestandteilen des Clusters möglich, welches die Clustergröße begrenzt. Eine ausführliche Diskussion der einzelnen Größen, die bei der Clusterbildung eine Rolle spielen, findet sich beispielsweise in [8, 24, 26].

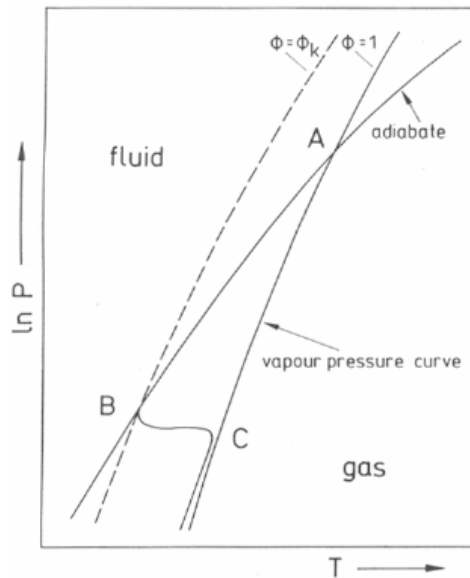


Abbildung 2.4: Druck–Temperatur-Phasendiagramm für die Expansion durch eine Düse mit einsetzender Expansion. Φ ist das Verhältnis aus dem Druck der Substanz und ihrem Dampfdruck. Die Abbildung wurde aus [8] entnommen.

