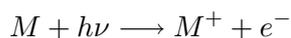


## Kapitel 4

# Resonante Mehrphotonenionisation

Die direkte Photoionisation eines Atoms, Moleküls oder Clusters  $M$  entspricht allgemein der folgenden Gleichung:



Die Mindestenergie  $h\nu$  der Photonen für diesen Prozeß wird *Ionisierungspotential* oder *Ionisierungsenergie* genannt. Während der Ionisierung können die Kerne in dem System nach der Born-Oppenheimer-Näherung als ruhend angesehen werden, so daß die elektronischen Übergänge vertikal bezüglich der Kernbewegung ablaufen. Die Intensität  $I$  der Übergänge wird durch die Franck-Condon-Faktoren beschrieben:

$$I \propto |\langle \Psi_{\nu''} | \Psi_{\nu'} \rangle|^2$$

Sie sind proportional zum Quadrat des Überlappungsintegrals der Schwingungsfunktionen  $\Psi_{\nu''}$  des Ausgangszustandes und der bei dem vertikalen Übergang erreichten Schwingungsfunktion  $\Psi_{\nu'}$  des ionischen Zustandes.

Man unterscheidet das vertikale und das adiabatische Ionisierungspotential. Das adiabatische Ionisierungspotential ist die Energiedifferenz zwischen dem Schwingungsgrundzustand des Ausgangszustandes und dem Schwingungsgrundzustand des Kations. Es ist nur dann gleich dem vertikalen Ionisierungspotential, wenn die Potentialflächen des Ausgangszustandes und des Ions sehr ähnlich sind. Bei Clustern sind die Potentialflächen der beteiligten Zustände im allgemeinen unterschiedlich. Die Franck-Condon-Faktoren sind daher für den 0-0-Übergang meist sehr klein, so daß die vertikale Ionisierung zu einem schwingungsangeregten Ion führt.

Die Veränderung der Potentialflächen ergibt sich durch die starke Änderung der intermolekularen Bindung bei der Ionisierung. In einem van der

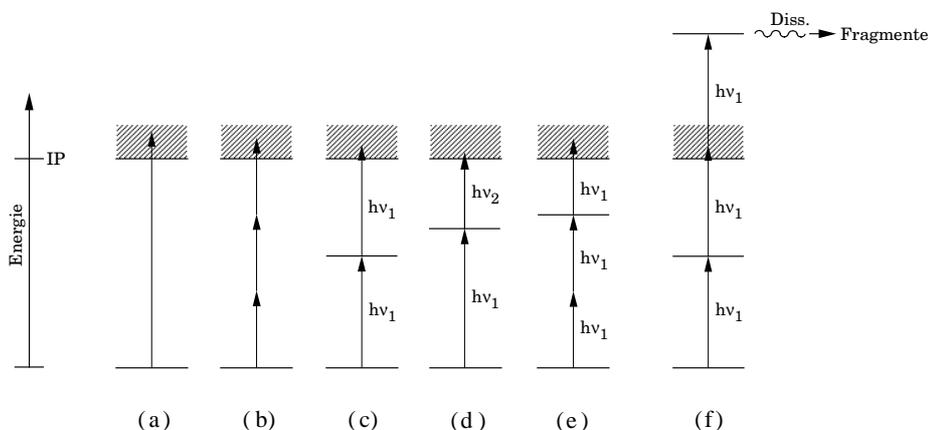
Waals-Cluster sind die intermolekularen Bindungen schwach (siehe vorhergehendes Kapitel). Im ionischen Zustand ist der Cluster stärker gebunden, da nun Monopol-Dipol- und Monopol-induzierte Dipol-Wechselwirkungen auftreten. Damit wird der intermolekulare Abstand geringer und die Potentialflächen liegen möglicherweise nicht mehr übereinander. Bei Clustern, die Wasserstoff-Brückenbindungen enthalten, kann die Strukturveränderung nach der Ionisation noch stärker sein, da hier nicht nur eine Veränderung der Bindungsstärke, sondern auch eine Umorientierung der Moleküle im Cluster stattfindet. Die Wasserstoff-Brückenbindung wird im neutralen Cluster oft von einem Akzeptormolekül mit einem „elektronenreichen“  $\pi$ -System gebildet. Nach der Ionisierung des Akzeptormoleküls ist es positiv und kann nicht mehr als Akzeptor fungieren. Dieses führt zur Umorientierung des Donatormoleküls. Die Strukturveränderungen bei der Ionisierung führen oft zur Bildung von Clusterionen in hohen Schwingungszuständen und zur Dissoziation solcher Cluster.

## 4.1 Vergleich der Ionisierungsprozesse

Da im Clusterstrahl immer eine Mischung aus unterschiedlichen neutralen Clustern entsteht (siehe Kapitel 2.2), muß zur gezielten Untersuchung eines Clustertyps (beispielsweise mit der Photoelektronenspektroskopie) zuerst ein Clustertyp selektiv angeregt (und damit ausgewählt) werden, bevor er ionisiert werden darf. Das bedeutet, daß bei der Messung der Photoelektronen- und Massenspektren keine klassischen Ionisierungstechniken, wie die Einphotonenionisierung, angewendet werden dürfen, da so unselektiv alle Cluster im Strahl ionisiert werden würden. Aus diesem Grund wird bei dieser Arbeit die resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation (im Englischen: *Resonance Enhanced Multiphoton Ionisation*, abgekürzt: REMPI) verwendet. Sie vereint die Selektion einzelner Cluster mit deren Ionisation. In der Abbildung 4.1 werden verschiedenen Photoionisationstechniken schematisch dargestellt, um die Unterschiede zu verdeutlichen:

Die Abbildung 4.1(a) zeigt die Einphotonenionisation: Mit einem Photon wird das Ionisierungspotential (IP) überschritten. Das Ionisierungspotential der hier untersuchten aromatischen Moleküle liegt im Bereich zwischen 8.2 eV und 8.9 eV. Als Lichtquellen für die Einphotonenionisierung kommen in diesem Energiebereich (Vakuum-UV-Strahlung) beispielsweise die He(I)-Lampe oder die Synchrotronstrahlung in Frage. Da die Ionisationswahrscheinlichkeit für die direkte Ionisierung von Molekülen und deren Clustern sehr ähnlich ist, ist die Ionisierung jedoch unselektiv: Alle im Strahl enthaltenen Moleküle und Cluster, deren Ionisierungsenergie überschritten ist, werden ionisiert.

Man kann die Ionisierungsenergie des Moleküls auch durch die Absorption von mehreren Photonen mit geringerer Energie überschreiten. Die Ab-



**Abbildung 4.1:** Schematische Darstellung verschiedener Photoionisationstechniken

- (a) Einphotonenionisation
- (b) nichtresonante Dreiphotonenionisation
- (c) resonante Einfarben-Zweiphotonenionisation
- (d) resonante Zweifarben-Zweiphotonenionisation
- (e) resonante (2 + 1) Einfarben-Dreiphotonenionisation
- (f) Fragmentation nach einem Multiphotonenprozeß mit zu hoher Lichtintensität

bildung 4.1(b) zeigt als Beispiel eine nichtresonante Dreiphotonenionisierung. Das Molekül wird durch die ersten zwei Photonen in virtuelle Zwischenzustände angeregt und mit dem dritten Photon ionisiert. Hier können als Lichtquellen Farbstofflaser mit Frequenzverdoppelung verwendet werden. Die Multiphotonenionisation ist jedoch ein Prozeß mit sehr kleiner Wahrscheinlichkeit. Daher werden große Photonendichten benötigt. Die Ionisierung verläuft ebenfalls unselektiv. Allgemein sind Mehrphotonenprozesse jedoch sehr interessant, da sich ihre Auswahlregeln von der elektrischen Dipolauswahlregel für die Absorption eines einzelnen Photons unterscheiden; es können Zustände besetzt werden, die sonst nicht zugänglich sind.

Die Effizienz des Mehrphotonenprozesses steigt rapide an, wenn er über reale Zwischenzustände der Moleküle verläuft. Ein solcher resonanter Mehrphotonenprozeß ist in der Abbildung 4.1(c) dargestellt. Die Photonenenergie wird so gewählt, daß sie in Resonanz mit der Übergangsenergie zwischen dem Grundzustand und einem angeregten Zustand ist. Da die Ionisation aus dem resonanten Zwischenzustand wiederum unselektiv ist, spiegelt der Gesamtabsorptionsquerschnitt zweier Photonen die Resonanz des Zwischenschrittes wieder. Die Energie des Zwischenzustandes ist dabei für jedes Molekül und jeden (kleinen) Cluster unterschiedlich. Aus diesem Grund kann mit der resonanten Mehrphotonenionisation selektiv<sup>1</sup> eine Spezies im Mo-

<sup>1</sup>Die Selektivität der resonanten Mehrphotonenionisation ist so groß, daß beispielsweise Toluol und sein  $^{13}\text{C}_1$ -Isotopomer getrennt ionisiert werden können [40].

lekularstrahl ionisiert werden. Die resonante Zweiphotonenionisation wurde 1978 erstmals von Boesl, Neusser und Schlag zur selektiven Ionisierung bei der Massenspektroskopie angewendet [11]. Sie kann theoretisch durch einen Ratengleichungsansatz beschrieben werden. Die wesentlichen Parameter sind dabei die Lebensdauer des angeregten Zustandes und die Absorptionskoeffizienten der beiden Absorptionsschritte. Eine genaue Beschreibung dazu findet man in [41].

Durch die hohe Effizienz der resonanten Mehrphotonenionisation, kann man mit sehr geringen Laserintensitäten arbeiten. Dadurch kann beispielsweise in der resonanten Zweiphotonenionisation die Absorption eines dritten Photons verhindert und so die Fragmentation der gebildeten Ionen vermieden werden. Diese Art der Ionisierung wird daher auch als *soft ionization* bezeichnet. Die Ionenintensität ist proportional zum Quadrat der Laserintensität, solange keine Sättigungseffekte auftreten. Für die untersuchten kleinen Aromaten ist das der Fall, solange die Laserintensität kleiner als  $10^7 \text{ Wcm}^{-2}$  ist [42]. Die Anzahl der gebildeten Ionen  $N_i$  kann man bei diesen kleinen Laserintensitäten nach der folgenden Gleichung berechnen:

$$N_i = \frac{\tilde{n}}{n_0} N_0 \frac{1}{2} \langle \alpha_1 \rangle \langle \alpha_2 \rangle I^2 \tau^2 \quad (4.1)$$

Das Verhältnis  $\frac{\tilde{n}}{n_0}$  gibt an, wie viele Moleküle, die im Grundzustand vorliegen, am Absorptionsprozeß teilnehmen können,  $N_0$  ist die Gesamtzahl der Moleküle,  $\tau$  ist die Pulsdauer des Lasers mit der Intensität  $I$ . Der Absorptionskoeffizient  $\langle \alpha_1 \rangle$  für den ersten Absorptionsschritt ist meist eine Zehnerpotenz größer als der Koeffizient  $\langle \alpha_2 \rangle$  für den zweiten Schritt<sup>2</sup>. Tritt in einem Absorptionsschritt Sättigung auf, so ist die Anzahl der gebildeten Ionen nur noch linear proportional zur Laserintensität und dem Absorptionskoeffizient des nicht gesättigten Schrittes. Ist die Laserintensität größer als etwa  $10^8 \text{ Wcm}^{-2}$  so setzt Dissoziation in die Fragmente ein [12], wie in Abbildung 4.1(f) dargestellt ist. Man nennt diesen Prozeß auch *hard fragmentation*. Eine sehr ausführliche Behandlung der resonanten Mehrphotonenionisation findet man in [43] und [44].

Die in dieser Arbeit untersuchten kleinen, aromatischen Moleküle haben einen angeregten elektronischen Zustand ( $S_1$ ) dessen Energie größer ist, als die halbe Ionisierungsenergie. Daher können diese Moleküle mit zwei Photonen gleicher Energie ionisiert werden. Dieser Fall der resonanten Mehrphotonenionisierung wird als 1C-R2PI<sup>3</sup> bezeichnet. Die aromatischen Moleküle werden dabei oft in dem Schwingungszustand ionisiert, der bereits mit dem ersten Photon angeregt wurde. Dies besagt die sogenannte *propensity rule* ( $\Delta\nu = 0$  für den Ionisationsschritt). Diese Regel kann jedoch nicht ohne

<sup>2</sup>Eine Ausnahme ist Toluol [42]. Offensichtlich ist hier der Franck-Condon-Faktor für den Übergang in den ionischen Zustand günstiger.

<sup>3</sup>„1C-R2PI“ bedeutet resonante Einfarben-Zwei-Photonenionisation (1Color-Resonant 2Photon Ionization).

weiteres auf Cluster übertragen werden, da hier die Potentialflächen der beteiligten Zustände möglicherweise sehr unterschiedlich sind. Es muß daher bei Clustern mit einem anderen Verhalten gerechnet werden. Die Überschußenergie nach der Ionisierung beträgt:

$$E_{\text{Überschußenergie}} = 2 h\nu_1 - IP \quad (4.2)$$

Sie wird auf die innere Energie des Kations und die kinetische Energie des freigesetzten Elektrons verteilt. Über die Energieverteilung nach der Ionisierung ist insbesondere bei Clustern wenig bekannt. Sie kann nur durch die Messung der Photoelektronenspektren der Cluster ermittelt werden, wie in dieser Arbeit gezeigt werden soll.

Wenn man die Überschußenergie im Ion gezielt kontrollieren möchte, kann nicht mehr mit dem 1C-R2PI-Prozeß gearbeitet werden, sondern man muß zusätzlich die Energie des zweiten Photons verändern. Dazu sind zwei Laser notwendig, die Photonen unterschiedlicher Energie emittieren. Die sogenannte resonante Zweifarben-Zweiphotonenionisierung ist in Abbildung 4.1(d) dargestellt. Durch Variation der Energie des zweiten Photons lassen sich verschiedene Ionen- und Elektronenenergien realisieren. Man kann mit dieser Technik auch die Auftrittspotentiale von Ionen und die Schwellen für reaktive Prozesse bestimmen oder auch Moleküle ionisieren, bei denen die Energie des Zwischenzustandes größer ist, als die halbe Ionisierungsenergie.

Um Zwischenzustände mit größerer Energie durch einen Laser zu besetzen, kann mit geringerer Effizienz der Zwischenzustand über einen nichtresonanten Zweiphotonenprozeß angeregt werden. Dieses ist in der Abbildung 4.1(e) am Beispiel einer resonanten 2+1-Ionisation gezeigt. Mit einem solchen Prozeß wurde in dieser Arbeit Xenon zur Eichung des Spektrometers ionisiert.

## 4.2 REMPI-Massenspektroskopie

Wie oben erläutert wurde, läßt sich mit der resonanten Mehrphotonenionisation ein Molekülzustand selektiv anregen und ionisieren. Ist die Photonenenergie<sup>4</sup> dagegen nicht resonant mit einem Zwischenzustand, so findet praktisch keine Ionisierung statt. Durch die große Selektivität bei der Ionisierung läßt sich die resonante Mehrphotonenionisation zur Untersuchung der Zwischenzustände verwenden: Die Energie des ersten Photons wird verändert und man registriert massenselektiert die resultierende Ionenintensität. Man

<sup>4</sup>In dieser Arbeit werden die Photonenenergien und Schwingungsenergien in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) und die Ionisierungsenergien in Elektronenvolt (eV) angegeben. Der Autor ist sich bewußt, daß dieses keine SI-Einheiten sind. Da diese Einheiten aber in vielen Veröffentlichungen verwendet werden, soll hier keine Verwirrung durch den Gebrauch anderer Einheiten geschaffen werden.  $1 \text{ kJ} = 5.03411 \cdot 10^{25} \text{ cm}^{-1} = 6.24151 \cdot 10^{21} \text{ eV}$  [45].

erhält ein Absorptionsspektrum für den Übergang zwischen dem elektronischen Grundzustand (in dieser Arbeit der  $S_0$ -Zustand des Aromaten) und dem elektronisch angeregten Zustand (hier der  $S_1$ -Zustand des Aromaten). Die Auflösung ist dabei oft nur durch die spektrale Auflösung des Lasers begrenzt. Diese Spektroskopieart wird REMPI-MS oder optische, bzw. zweidimensionale Massenspektroskopie genannt.

Die Interpretation der REMPI-MS-Spektren von Clustern ist komplizierter als die der isolierten Moleküle, da hier die Banden oft verbreitert sind und zusätzliche Banden auftreten können. Zusätzliche Banden entstehen durch die dissoziative Anregung von größeren Clustern. Die größeren Cluster besitzen oft ein geringeres Ionisierungspotential als die untersuchten kleinen Cluster. Werden die größeren Cluster zufällig elektronisch angeregt und ionisiert, enthalten deren Ionen so viel Überschussenergie, daß sie fragmentieren. Die entstehenden Fragmente können die gleiche Masse, wie der untersuchte Cluster haben und werden dann als zusätzliche Signale für diesen Cluster registriert. Die Absorptionsbanden können bei den Clustern auch noch durch die folgenden Faktoren verbreitert sein:

- Die Absorptionsbanden mehrerer Isomere eines Cluster, deren Absorptionsschwingungsfrequenzen sich nur wenig voneinander unterscheiden, können als eine breite Banden erscheinen.
- Die hohe Zustandsdichte der Cluster führt dazu, daß bei der Anregung oft mehrere Zustände gleichzeitig absorbieren.
- Unzureichende Kühlung der Cluster führt zu zusätzlichen Banden, den sogenannten „hot bands“. Sind die Cluster so warm, daß sie keine feste Struktur mehr haben, findet man ein nahezu konturloses Spektrum.

Die Zuordnung der Signale in den REMPI-MS-Spektren von Clustern gelingt daher oft nur durch den Vergleich mit berechneten Strukturen und Schwingungsfrequenzen.