

Teil II

Experimenteller Aufbau

Eine Apparatur zur laserspektroskopischen Untersuchung von molekularen Aggregaten kann man allgemein in vier Bereiche gliedern:

- Clusterquelle zur Erzeugung der Aggregate
- Lasersystem zur Selektion und Ionisierung der Aggregate
- Spektrometer zur Analyse der gebildeten Ionen oder Elektronen
- Datenerfassung und Steuerung des Experiments

Im experimentellen Teil dieser Arbeit werden diese vier Bereiche zusammen mit den theoretischen Grundlagen, die dem Aufbau zugrundeliegen, beschrieben. Die Abbildung 5.4 zeigt eine dreidimensionale Übersicht des Aufbaus des Experiments.

Die Clusterquelle und der mechanische Aufbau des Experiments werden im folgenden Kapitel 6 erläutert, gefolgt von der Beschreibung des Lasersystems im Kapitel 7.

Um bei der Untersuchung einen Aggregattyp aus der Vielzahl von unterschiedlichen Aggregaten, die bei der Erzeugung mit einem Überschallstrahl entstehen, auszuwählen, wird in dieser Arbeit ein aggregatspezifischer Zwischenzustand resonant angeregt. Dazu muß der Zwischenzustand des Aggregates, über den die Auswahl erfolgen soll, natürlich zuerst bestimmt werden. Die Bestimmung wurde mit der resonanten Multiphotonionisations-Massenspektroskopie (REMPI-MS) durchgeführt.

Zur Untersuchung der molekularen Aggregate mit der Photoelektronenspektroskopie nach resonanter Multiphotonenionisation (MPI-Photoelektronenspektroskopie), muß ebenfalls zuerst der Zwischenzustand des Aggregates bestimmt werden; anschließend kann das Photoelektronenspektrum aufgenommen werden. Das Experiment erfordert daher zwei Spektrometer: Ein Massenspektrometer und ein Photoelektronenspektrometer. Damit sich die Meßbedingungen (Lichtintensität des Lasers, Positionen des Düsenstrahls und des Lichtes, etc.) während der aufeinanderfolgenden Messungen nicht verändern, wurde das Experiment so aufgebaut, daß die Ionen und Elektronen ohne Veränderung in der Apparatur und ohne zeitliche Verzögerungen und größere Umbauten nacheinander gemessen werden können. Es wurde dazu ein Flugzeitspektrometer entwickelt, mit dem sowohl Ionen als auch Elektronen untersucht werden können. Die Teile des Spektrometers, die speziell für das Massenspektrometer konstruiert wurden, werden zusammen mit der zugrundeliegenden Theorie im Kapitel 8.1 beschrieben.

Eine grundsätzliche Schwierigkeit bei der Untersuchung von molekularen Aggregaten besteht in der geringen Konzentration der zu untersuchenden Cluster. Um bei der Messung der Photoelektronenspektren trotzdem zu akzeptablen Meßzeiten und einem befriedigenden Signal-Rauschverhältnis zu gelangen, muß ein Spektrometer gewählt werden, das möglichst alle bei der

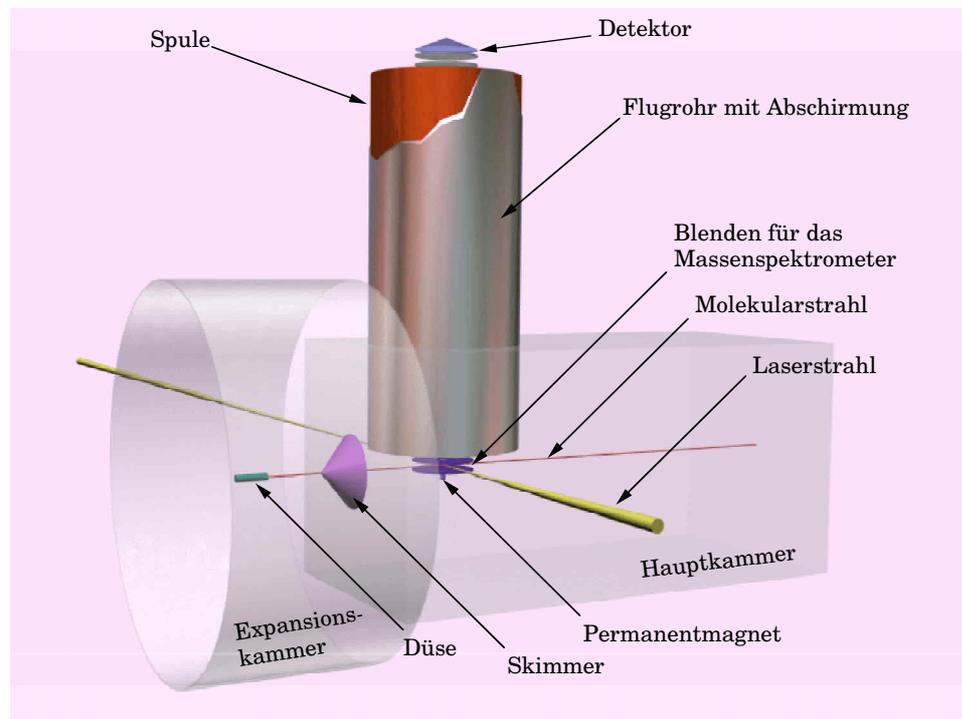


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus

Ionisation gebildeten Elektronen erfassen kann. Ein solcher Spektrometertyp („magnetic-bottle“) wird im Abschnitt 8.2 beschrieben.

Die Beschreibung der Datenerfassung und der Steuerung des Experiments im Kapitel 9 schließen den experimentellen Teil ab.

Kapitel 6

Der mechanische Aufbau des Experiments und die Clusterquelle

6.1 Mechanischer Aufbau

Die Konzeption des experimentellen Aufbaus wurde wesentlich durch die Anforderungen des Photoelektronenspektrometers (siehe auch Abschnitt 8.2) bestimmt. Aufgrund der Verwendung von Magnetfeldern bei der Führung der Elektronen durch das Spektrometer, durften bei der Apparatur keine paramagnetischen Materialien verwendet werden. Um die Bildung von Oberflächenpotentialen zu verhindern, dürfen sich die Oberflächen des Rezipienten nicht elektrisch aufladen. Daher können nur elektrisch leitenden Materialien verwendet werden. Für die Ausbildung der Oberflächenpotentiale ist auch die Güte des Vakuums entscheidend, welche aus diesem Grund hoch sein muß. Dies erfordert die Möglichkeit, die Apparatur beheizen zu können und setzt temperaturstabile Materialien voraus. Zur Erzeugung des Vakuums müssen in der Apparatur leistungsfähige Vakuumpumpen vorhanden sein. Da diese mitunter Vibrationen erzeugen, müssen sie von der Apparatur entkoppelt werden, damit sich die Positionen des Laserstrahls zur Ionisation und des Molekularstrahls nicht gegeneinander verschieben.

Der mechanische Aufbau der Apparatur besteht aus fünf Teilen:

- Expansionskammer (Erzeugung des Molekularstrahls)
- Hauptkammer (Ort der Ionisation)
- Flugrohr des Spektrometers
- Detektorkammer
- Justierbarer Experimentiertisch und Lasertisch

Die „T-förmige“ **Expansionskammer** wurde aus einem Edelstahlrohrstutzen (4.301) mit einem Innendurchmesser von 261 mm aufgebaut (siehe auch Abbildung 6.1). Eine Seite des „T-Stückes“ ist mit einem Flansch verschlossen, auf den das Düsensystem und eine Druckmeßstelle (s. unten) montiert sind, die andere Seite ist mit einem Reduzierflansch versehen, der den Übergang zur Hauptkammer bildet. Am unteren Flansch ist eine Vakuumpumpe über einen Dämpfungszwischenstück angeschlossen. Es vermindert die Übertragung von Vibrationen auf die Expansionskammer. Als Material für die Verbindungsteile (Pratzen und Schrauben) wurden Edelstahl (V4A) oder Aluminium verwendet.

Die **Hauptkammer** wurde aus einem Aluminiumkubus gefräst. Da Aluminium diamagnetisch ist, können Streufelder ausgeschlossen werden. Aluminium hat allerdings sehr schlechte Vakuumeigenschaften. Die Kammer wurde daher verkupfert. Dazu wurde ein Elektrolyt verwendet, der keine paramagnetischen Bestandteile hat. Durch den Kupferüberzug können auch elektrische Aufladung und die Ausbildung von Oberflächenpotentialen vermindert werden. Selbst bei der Ausbildung einer Oxidschicht sollte die Kupferoberfläche weiter leitfähig bleiben [53]. Die Hauptkammer verfügt über sieben Flansche. Hier sind der Skimmer, das Flugrohr des Spektrometers, die Ionenquelle und die Vakuumpumpe montiert. Am letzten Flansch sind eine Druckmeßstelle und ein Dosierventil für die Messungen mit einem effusivem Gasstrahl montiert. Dieser Flansch ist aus Plexiglas gefertigt und erlaubt damit auch die Kontrolle der Justage des Düsenstrahls (siehe Abschnitt 6.3). Es besteht die Möglichkeit, alternativ hier eine selbstentwickelte Heizung auf Basis eines Infrarotstrahlers einzusetzen, die sehr einfach und effektiv das „Ausheizen“ der Apparatur ermöglicht. Alle Flansche an der Hauptkammer wurden mit Aluminiumpratzen, sowie mit Stehbolzen und Muttern aus Messing befestigt. Wegen der Verwendung des „weichen“ Aluminiums als Material für die Hauptkammer konnten die Flansche nur in der Bauform ISO-K gefertigt werden. Als Dichtungsmaterial werden bei dieser Flanschkonstruktion Viton-O-Ringe verwendet.

Das **Flugrohr** ist aus zwei Aluminiumrohren gefertigt, die miteinander verschweißt wurden. Dadurch kann die Spule bis an den Ort der Ionisation in den Rezipienten hineinragen und gleichzeitig außerhalb des Vakuums liegen (siehe Abbildung 8.8). Die Montage der Spule außerhalb des Vakuums hat verschiedene Vorteile (siehe auch Abschnitt 8.2.3). Zur Verbesserung der Vakuumeigenschaften ist auch das Flugrohr verkupfert. An der Unterseite des Flugrohr sind Teile der Ionenquelle befestigt.

Die **Detektorkammer** ist kubisch und ebenfalls aus Aluminium gefertigt. Sie wurde mit einem Spezialflansch am oberen Ende des Flugrohrs befestigt und dient zur Aufnahme des Detektors. Alle Flächen der Kammer sind mit Flanschen versehen. An diesen sind zwei Vakuumpumpen, eine Druckmeßstelle und der Detektor (siehe auch Abschnitt 8.3) befestigt.

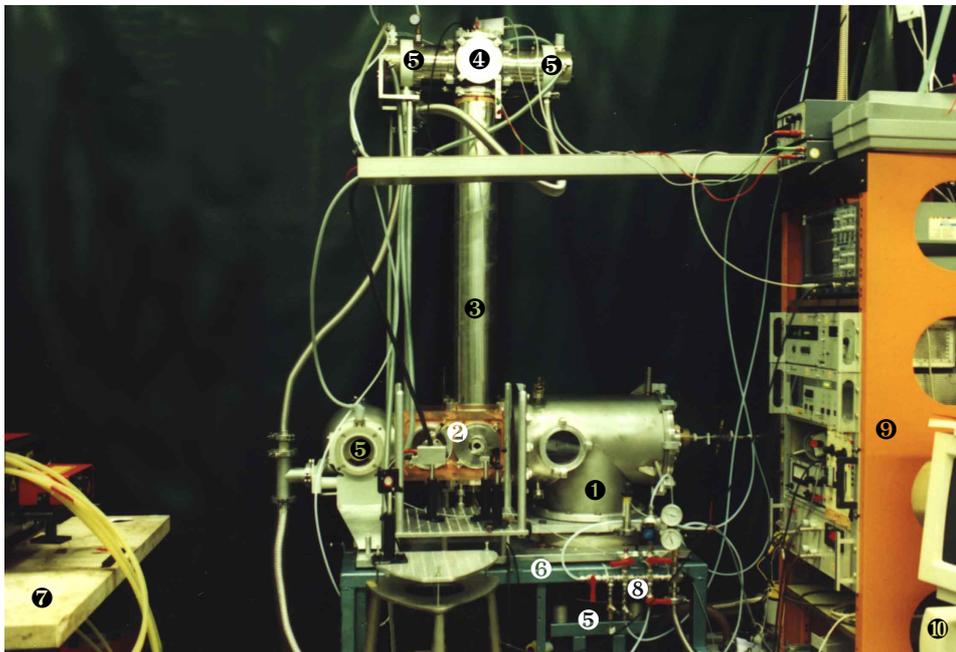


Abbildung 6.1: Photographie des experimentellen Aufbaus

(1) Expansionskammer, (2) Hauptkammer, (3) Flugrohr mit Abschirmung, (4) Detektorkammer, (5) Turbomolekularpumpen, (6) Experimentiertisch, (7) Lasertisch, (8) Gasmischanlage, (9) Steuerelektronik, (10) Steuercomputer

Der **Experimentiertisch** besteht aus einer Aluminiumplatte (500 mm × 900 mm) auf der die Vakuumkammern befestigt sind und einem Untergestell. Das Gestell ist in der Höhe justierbar. Die Aluminiumplatte kann in Höhe und Neigung verstellt werden. Dieses ist wichtig, um das Experiment in Bezug auf das Laserlicht justieren zu können.

Das Lasersystem ist auf einem separaten **Lasertisch** aufgestellt. Zur Vermeidung von Schwingungen wurde eine 50 mm starke Steinplatte als Tischplatte verwendet. Den gesamten Aufbau zeigt die Photographie in der Abbildung 6.1.

6.2 Vakuumerzeugung

Um Cluster zu erzeugen und gleichzeitig die Messung der Photoelektronen- und Massenspektren zu ermöglichen, muß die Apparatur mit leistungsfähigen Vakuumpumpen ausgestattet sein.

Die Anforderungen an die Güte des Vakuums ist in den beiden Kammern der Apparatur unterschiedlich:

In der Hauptkammer muß die freie Weglänge der Teilchen groß gegenüber den Abmessungen der Apparatur sein. In der Hauptkammer ist daher ein Druck von etwa 10^{-6} mbar anzustreben.

In der Expansionskammer ist das Saugvermögen der verwendeten Pumpen entscheidend, um große Staudrücke vor der Düse und damit eine starke Abkühlung der Moleküle realisieren zu können.

An der Expansionskammer wird eine Turbomolekulpumpe (siehe Abbildung 6.2) mit einem Saugvermögen von 1500 ls^{-1} (Pfeiffer TPH 1500) verwendet, an die eine Drehschiebervakuumpumpe mit $60 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ Saugvermögen (Pfeiffer DUO 060 A) als Vorpumpe angeschlossen ist. Das effektive Saugvermögen (S_{eff}) an der Düse ist jedoch geringer, da die Expansionskammer gekrümmt ist und nur einen endlichen Leitwert hat. Das effektive Saugvermögen in der Expansionskammer an der Position der Düse ist 1054 ls^{-1} ¹.

Der Druck in der Expansionskammer wird mit einer Glühkathoden-Ionisations-Meßröhre (Balzers IMR 310) kontrolliert. Der typische Druck in der Expansionskammer ist während der Messung $5 \cdot 10^{-4}$ mbar, wenn ein Staudruck von einem bar und eine Düse mit $50 \mu\text{m}$ Durchmesser verwendet werden. Mit einer Pirani-Meßröhre (Balzers TPR 010) kann der Druck an der Vorkampumpumpe kontrolliert werden.

Die Hauptkammer der Apparatur wird mit einer Turbomolekularpumpe mit 500 ls^{-1} Saugvermögen (Pfeiffer TPH 510) evakuiert. Das Flugrohr und die Detektorkammer werden mit zwei Turbomolekularpumpen (Pfeiffer TMH 260) evakuiert. Diese haben zusammen ebenfalls ein Saugvermögen von 500 ls^{-1} .

Das Flugrohr und die Detektorkammer müssen separat gepumpt werden, da sie mit der Vakuumpumpe der Hauptkammer nur über die Öffnung der Flugrohrabschlußblende verbunden sind. Diese wirkt wie eine Druckstufe. Die Detektorkammer wird zusätzlich aus Sicherheitsgründen evakuiert, um die Zerstörung des Detektors durch Spannungsüberschläge bei höherem Druck zu verhindern.

¹Das Saugvermögen läßt sich wie folgt berechnen:

$$S_{eff} = \frac{S_{Pumpe}}{1 + \frac{S_{Pumpe}}{L}}$$

Dabei ist S_{Pumpe} das Saugvermögen der Pumpe und L der Leitwert der Apparatur. Dieser setzt sich additiv aus den Kehrwerten der Leitwerte der einzelnen Teile der Apparatur zusammen.

$$\frac{1}{L} = \frac{1}{L_{Bogen}} + \frac{1}{L_{Dämpf}}$$

Der Leitwert des Bogens L_{Bogen} berechnet sich nach [54] als 5247 ls^{-1} für Luft, der Leitwert des Schwingungsdämpfers $L_{Dämpf}$ zwischen Turbomolekularpumpe und Expansionskammer als 11032 ls^{-1} . Somit ist das effektive Saugvermögen in der Expansionskammer 1054 ls^{-1} .

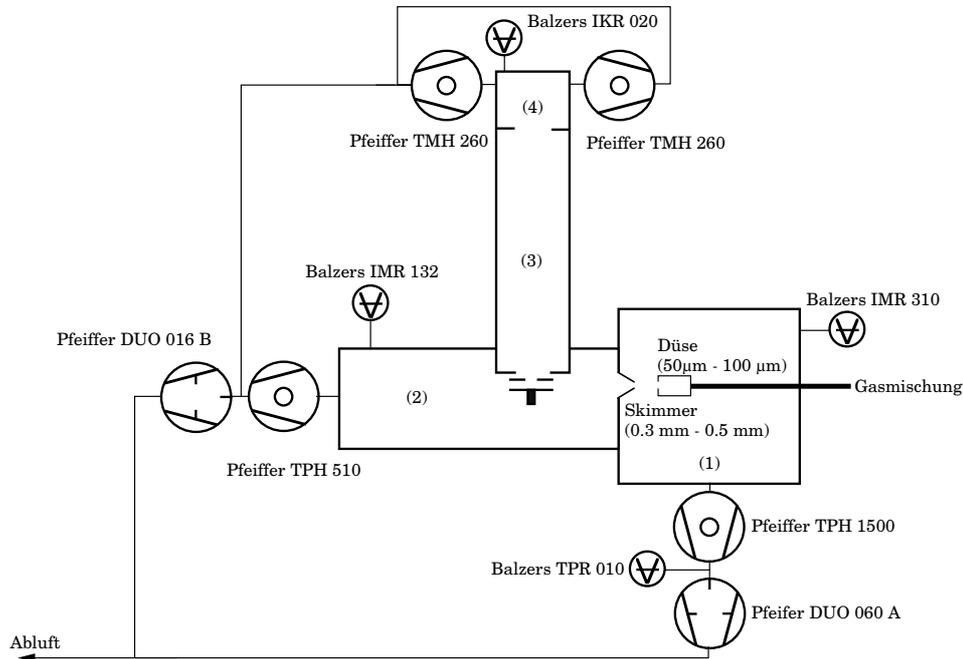


Abbildung 6.2: Schema der verwendeten Vakuumkomponenten

- (1) Expansionskammer
- (2) Hauptkammer
- (3) Flugrohr
- (4) Detektorkammer

Alle drei Turbomolekularpumpen werden mit einer Drehschieber-
vakuumpumpe (Pfeiffer DUO 016B) be-
pumpt, die ein Saugvermögen von
 $16 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ hat. Der Druck in der Hauptkammer wird mit einer Glühkathoden-
Ionisations-Meßröhre (Balzers IMR 132) bestimmt, der Druck in der De-
tektorkammer mit einer Kaltkathoden-Meßröhre (Balzers IKR 020). Zur
Messung von Photoelektronenspektren wird der Magnet dieser Meßröhre
entfernt, um Störungen des Magnetfeldes des Spektrometers auszuschließen
(Die weiteren Meßröhren habe aufgrund ihrer anderen Funktionsweisen
keinen Magneten). Bei einer Messung mit einem Staudruck der Gasmi-
schung von einem bar, einer Düse mit $50 \mu\text{m}$ Durchmesser und einem
Skimmer mit $300 \mu\text{m}$ Durchmesser, liegt der Druck in der Hauptkammer
bei $1.6 \cdot 10^{-6}$ mbar. Der Enddruck ohne Gasanfall in der Expansionskammer
ist $2 \cdot 10^{-7}$ mbar groß.

6.3 Die Clusterquelle

Die molekularen Aggregate werden in diesem Experiment durch Kondensa-
tion in einer adiabatische Expansion erzeugt. Dabei strömt ein Gasgemisch

(vergl. Abschnitt 6.4) unter hohem Druck (z. B. 1 bar) kontinuierlich durch eine Düse in die evakuierte Expansionskammer hinein.

Die Düse ist aus einer Blende aufgebaut, die in ein Kupferrohr mit sechs Millimeter Durchmesser eingebördelt ist. Die Blende wird industriell aus Platin-Iridium (95/5) gefertigt (Frey-Blenden) und wird normalerweise als Aperturblende in Elektronenmikroskopen verwendet. Die Länge des Düsenkanals ist halb so groß wie der Düsendurchmesser. Es wurden Düsen mit 50 μm , 70 μm und 100 μm Durchmesser verwendet². Ein Skimmer aus Hartaluminium trennt die Expansionskammer von der Hauptkammer und dem Spektrometer und bildet damit eine Druckstufe. Durch die Öffnung des Skimmers mit 300 μm Durchmesser wird der kalte Kern des Düsenstrahls abgetrennt und in die Hauptkammer geführt.

Der Abstand und die Orientierung zwischen Düse und Skimmer sind wesentliche Parameter bei der Bildung der Aggregate. Die Düse wurde daher an einem in alle Raumrichtungen und Winkel verstellbaren Manipulator in der Expansionskammer aufgehängt. Sie ist durch Flüssigkeiten temperierbar und kann außerdem elektrisch geheizt werden. Die Temperatur der Düse ist durch einen temperaturabhängigen Widerstand kontrollierbar. Um die Düse im Bezug auf den Skimmer justieren zu können, wurde am Ende der Gaszuleitung eine Laserdiode montiert, die durch ein Fenster die Düse anleuchtet. Die Düse wird nun so justiert, daß das aus der Düse austretende Licht durch den Skimmer auf eine Metallfläche in der Hauptkammer trifft (Siehe auch Abbildung 6.3.). Die Düse ist optimal justiert, wenn auf der Metallfläche in der Hauptkammer die Beugungsringe der Düse zu erkennen sind. Der optimale horizontale Abstand zwischen der Düse und dem Skimmer kann nur experimentell ermittelt werden³. Der gewählte Abstand spiegelt dabei immer einen Kompromiß zwischen der Strahlqualität und der Strahlintensität wider. Typische Werte liegen zwischen 6 mm und 15 mm. Bei zu kleinen Abständen treten störende Interferenzen des Strahls mit dem Skimmer auf, bei zu großen Abständen werden die Cluster im Strahl durch Stöße mit dem Hintergrundgas in der Expansionskammer zerstört.

6.4 Probenvorbereitung und Gasmischung

Die Bildung und Größenverteilung der Cluster wird nicht nur durch den Staudruck und die Geometrie der Düse, sondern auch durch die Zusammensetzung des expandierenden Gasgemisches beeinflusst [24]. Die Probenvorbereitung wurde aus diesem Grund in einer Gasmischanlage vorgenommen,

²Es wurden zylindrische und „sharp-edged sonic“ Düsenformen verwendet.

³Die Größenordnung für den optimale horizontale Abstand X_{DS} läßt sich nach [24] als $X_{DS} < 0.5 X_M$ abschätzen. Die Größe X_M berechnet sich für Argon als Gas als $X_M = 0.17 (S \text{ s/l})^{(0.5)} \text{ cm}$. Dabei ist S das Saugvermögen der Pumpe und wird in der Einheit l/s angegeben. (In dieser Arbeit wird jedoch He als Gas verwendet.)

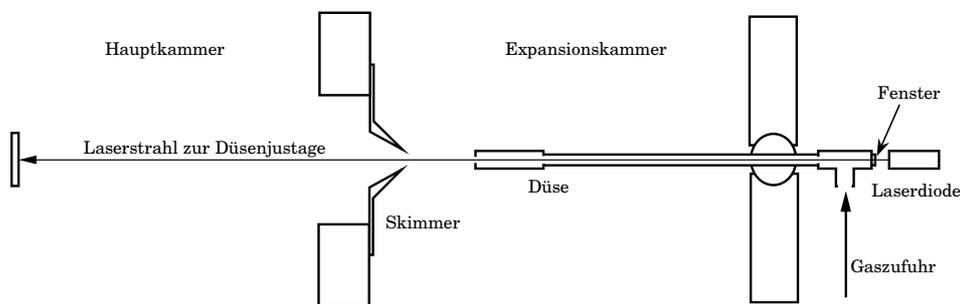


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung der Düsenjustierhilfe.

Das Licht der Laserdiode muß durch die Düse und den Skimmer auf die Metallplatte fallen, wenn die Düse optimal justiert ist.

mit der die Zusammensetzung des expandierten Gemisches kontrolliert werden kann. Der Aufbau der Anlage ist in der Abbildung 6.4 dargestellt: Sie besteht aus einem Mischzylinder, Dosierventilen, einer Druckanzeige, einer Vakuumpumpe und einem Druckminderer. Die Probenvorbereitung erfolgt durch sukzessives Mischen der gasförmigen Proben in einem Edelstahlzylinder.

Der Zylinder wird dazu mit einer zweistufigen Drehschiebervakuumpumpe (Pfeiffer Duo 2.5 A) evakuiert. Die Substanzen werden dann sukzessive in aufsteigender Reihenfolge ihrer Dampfdrücke über die Dosierventile zugegeben. Anschließend wird das *seed* Gas⁴ über ein Absperrventil zugegeben. Der Anteil der einzelnen Stoffe an der Mischung wird durch ein Totaldruckmeßgerät (Balzers APR 260) kontrolliert. Der absolute Fehler des verwendeten Totaldruckmeßgerätes beträgt 11 mbar. Die in dieser Arbeit angegebenen Mischungsverhältnisse entsprechen den an dem Meßgerät abgelesenen Partialdrücken. Die tatsächlichen Konzentrationen können etwas kleiner sein, da die Substanzen teilweise an der Oberfläche des Zylinders adsorbiert werden. Dieses betrifft insbesondere die Komponente, die zuerst eingelassen wird. Bei der kommerziellen Herstellungen von Gasmischungen [55] werden daher die Stahlzylinder, die eine Gasmischung enthalten, nach der Zugabe der Gase zwei Wochen lang gerollt. Anschließend wird die Mischung massenspektroskopisch analysiert und gegebenenfalls korrigiert. Dieser Zeitaufwand ist bei der vorliegenden Arbeit nicht nötig. Der Inhalt des Mischzylinders kann über den Dreiwegehahn und das Rückschlagventil

⁴Man spricht hier von *seed* Gas in der Bedeutung von „Verdünnungsgas“. Die Bezeichnung leitet sich aus dem Wort *seeded beams* ab. Dieses ist ein Molekularstrahl, in dem einem Edelgas die Probesubstanz in einem Anteil von wenigen Prozent zugegeben wird. Die Edelgasatome dienen dabei als Kältebad und prägen den Probemolekülen ihre Endgeschwindigkeit auf. Vergleiche hierzu Kapitel 2.1.

entsorgt werden, ohne die Drehschieberpumpe zu beeinträchtigen.

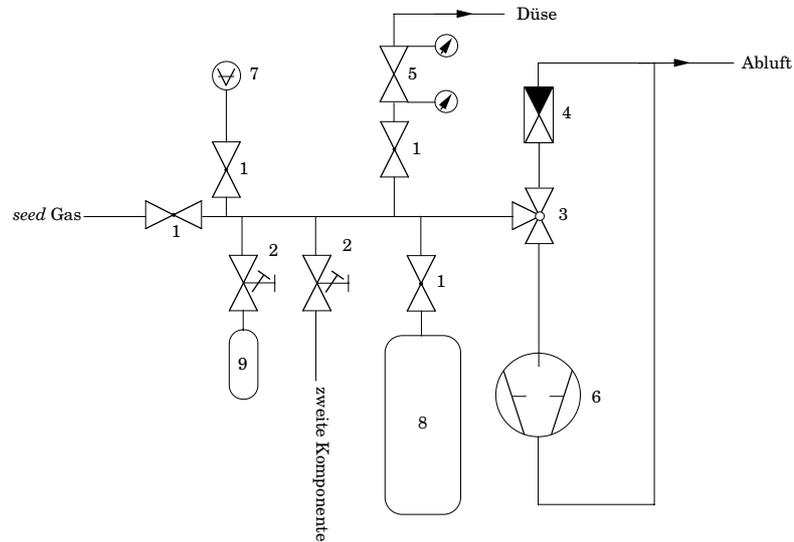


Abbildung 6.4: Schematischer Aufbau der Gasmischanlage

- (1) Absperrventil, (2) Dosierventil, (3) Dreiwegehahn, (4) Rückschlagventil, (5) Druckminderer, (6) Drehschieberpumpe, (7) Druckmeßstelle, (8) Mischzylinder, (9) Vorratsbehälter

Ist bei der Untersuchung von Aggregaten der Dampfdruck einer flüssigen Komponente kleiner als etwa 20 mbar, kann das oben beschriebene diskontinuierliche Mischverfahren nicht mehr angewendet werden. Es wird dann durch eine kontinuierliche Gasmischung ersetzt: An die Dosierventile werden sogenannte *bubble-Töpfe* angeschlossen. In diesen werden die flüssigen Komponenten vom *seed Gas* durchströmt. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß die Mischungsverhältnisse nur durch die Dosierventile eingestellt werden können und das System recht träge auf Veränderungen reagiert. Die Einstellbarkeit der Mischungsverhältnisse ist wesentlich ungenauer als bei dem diskontinuierlichen Verfahren, so daß mit dieser Technik nur in Ausnahmefällen gearbeitet wurde.

Zur Messung der Spektren wird die Gasmischung über einen Druckminderer zur Düse geleitet. Diese Anordnung hat den Vorteil, daß der Staudruck unabhängig von der Gaszusammensetzung geregelt werden kann. Typische Staudrücke liegen zwischen 0.2 bar und 2 bar. Die Angabe der Staudrücke in dieser Arbeit bezieht sich auf den Luftdruck. Zum Vergleich mit anderen Arbeiten, in denen manchmal der absolute Druck (im Vergleich zur Expansionskammer) angegeben wird, ist ein bar hinzuzurechnen.

Verwendete Chemikalien

Die Tabelle 6.1 gibt eine Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien und Gase. Sie sind zusammen mit den Reinheiten und den Herstellern aufgeführt.

Methanol und Dioxan wurden als Lösungsmittel bei der Herstellung der Farbstofflösungen für die Farbstofflaser verwendet.

Tabelle 6.1: Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien

Substanz	Reinheit	Hersteller
Helium	4.6	Messer Griesheim GmbH, Krefeld
Argon	4.8	Messer Griesheim GmbH, Krefeld
Krypton	4.0	Linde AG, Höllriegelskreuth
Xenon	4.0	Messer Griesheim GmbH, Krefeld
Kohlendioxid	4.5	Messer Griesheim GmbH, Krefeld
Stickstoffmonoxid	2.8	Messer Griesheim GmbH, Krefeld
Ammoniak	2.8	Messer Griesheim GmbH, Krefeld
Toluol	99+ %	Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee
Anisol	99.79 % (GC)	Merck Schuchardt, Hohenbrunn
Diethylether	reinst	E. Merck, Darmstadt
Methanol	99.9 %	Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee
1.4 Dioxan	99.9 %	Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee

