

Kapitel 8

Die Spektrometer

8.1 Das Flugzeitmassenspektrometer

Um die resonanten Zwischenzustände der molekularen Aggregate zu ermitteln, ist die Messung der Ionenintensitäten eines massenselektierten Aggregates in Abhängigkeit der Laserwellenlänge notwendig. Als Massenspektrometer für die Massenselektion bietet sich, bedingt durch die gepulste Lichtquelle zur Ionisation, ein Flugzeitmassenspektrometer an. Bei diesem Spektrometertyp werden Ionen in einer gegebenen Verteilung (siehe unten) in einem elektrischen Feld auf eine bestimmte Endenergie beschleunigt. Die Ionen erreichen damit abhängig von ihrem Masse–Ladungsverhältnis unterschiedliche Endgeschwindigkeiten und werden so nach dem Durchfliegen der Flugstrecke zu unterschiedlichen Zeiten detektiert. Man erhält ein Flugzeitpektrum, das der Massenverteilung entspricht. Flugzeitmassenspektrometer haben drei wesentliche Vorteile gegenüber anderen Spektrometern:

- Nach der Ionisation durch einen Laserpuls kann bereits ein vollständiges Massenspektrum gemessen werden. Dadurch können die relativen Signalintensitäten sehr genau bestimmt werden.
- Die Messung eines Massenspektrums verläuft sehr schnell, da keine Massenfilter kontinuierlich verstellt werden müssen.
- Die Auflösung und Qualität der Massenspektren hängt nicht wesentlich von der Genauigkeit der mechanischen Anordnung und der Güte der Oberfläche ab. Im Gegensatz zu beispielsweise eines Quadrupolmassenspektrometers ist daher ein Flugzeitmassenspektrometer wesentlich einfacher und preiswerter zu bauen.

8.1.1 Theoretische Grundlagen des Massenspektrometers

Die einfachste Bauform ist das zweistufige, lineare Flugzeitmassenspektrometer. Es wurde in dieser Arbeit verwendet, da es sich gut mit dem verwen-

deten Photoelektronenspektrometer (siehe Abschnitt 8.2) kombinieren läßt. Dieser Spektrometertyp wurde detailliert 1955 von Wiley und McLaren [58] beschrieben¹.

Das einfachste Flugzeitmassenspektrometer besteht aus einer Beschleunigungsstrecke s und einer Driftstrecke D (siehe Abbildung 8.1(a)). Die Flugzeit t_s für die Beschleunigungsstrecke s ist für ein Ion mit der Masse m , der Ladung q und der Anfangsenergie W_0 durch die folgende Gleichung gegeben:

$$t_s = \frac{\sqrt{2m}}{qE_s} \left(\sqrt{W_0 + qsE_s} \pm \sqrt{W_0} \right) \quad (8.1)$$

E_s ist die Feldstärke in der Beschleunigungsstrecke. Die Flugzeit t_D in der feldfreien Driftstrecke berechnet sich wie folgt:

$$t_D = \frac{\sqrt{m} D}{\sqrt{2W}} \quad (8.2)$$

W ist die Energie nach dem Durchfliegen der Beschleunigungsstrecke. Die Gesamtflugzeit $t_{ges} = t_s + t_D$ ist damit proportional zur Wurzel aus m .

Die wichtige Kenngröße eines Massenspektrometers ist sein Auflösungsvermögen R . Für ein Flugzeitmassenspektrometer ist der kleinste noch von einer gegebenen Masse m trennbare Massenunterschied Δm wie folgt mit der Flugzeitdifferenz Δt verknüpft:

$$\frac{1}{R} = \frac{\Delta m}{m} = \frac{2 \Delta t}{t_{ges}} \quad (8.3)$$

„Noch trennbar“ ist dabei für die Massendifferenz ein zu definierendes Kriterium. Eine gebräuchliche Definition [59] ist der $R_{50\%}$ -Wert. Er besagt, daß zwei Massen noch voneinander zu trennen sind, wenn die Signalintensität zwischen den Massensignalen auf 50 % des Maximums der Intensität abgesunken ist. Die Definition für den $R_{50\%}$ -Wert ist:

$$R_{50\%} = \frac{m \Delta t_{\Delta m-1}}{\Delta t_{FWHM}} \quad (8.4)$$

$\Delta t_{\Delta m-1}$ ist die Differenz der Flugzeiten zweier Ionen, deren Masse sich um Eins unterscheidet, Δt_{FWHM} ² bezeichnet die Breite des Flugzeitsignals

¹Es wurden seit dieser Zeit verschiedene weitere Flugzeitspektrometervarianten entwickelt. Eine Beschreibung der Eigenschaften der unterschiedlichen Flugzeitmassenspektrometer und eine Übersicht zu Meßtechniken bei der Massenspektroskopie nach Laserionisation findet man z. B. unter [59].

²FWHM bedeutet *full width at half maximum*, also die Breite des Signals, die bei der Hälfte der maximalen Intensität des Signals gemessen wird.

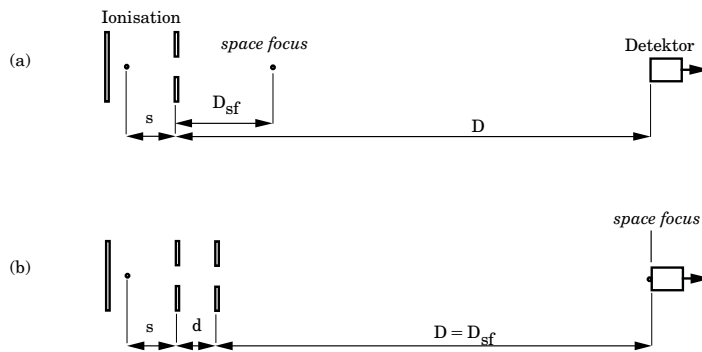


Abbildung 8.1: Schematischer Aufbau eines Flugzeitmassenspektrometers
 (a) Einstufiges Flugzeitmassenspektrometer
 (b) Zweistufiges Massenspektrometer

des Ions mit der Masse m (siehe auch Abbildung 8.3). Man erkennt, daß das Auflösungsvermögen des Spektrometers um so besser wird, je länger die Flugzeiten der Ionen und je kleiner die Halbwertsbreite der Signale ist. Die Flugzeit kann durch die Verlängerung der Flugstrecke oder durch die Veränderung des Beschleunigungsfeldes vergrößert werden. Zur Halbwertsbreite Δt_{FWHM} tragen verschiedene Faktoren bei:

- Die Energieverteilung der Ionen durch die endliche Ausdehnung des Ionenentstehungsortes.
- Die unterschiedliche Richtung der Geschwindigkeitsvektoren der Ionen.
- Flugzeitfehler durch Feldinhomogenitäten im Spektrometer, die Laserpulsbreite und die Nachweiselektronik

Der Energieverteilung entsteht durch den endlichen Durchmesser des ionisierenden Laserstrahls. Die Ionen werden daher an unterschiedlichen Orten und damit auf unterschiedlichem elektrostatischen Potential gebildet. Sie unterscheiden sich somit in ihrer Endenergie. Da die Flugzeit von der Energie der Ionen abhängt (siehe Gleichung 8.2), führt dies zu einem Flugzeitfehler. Dieser Fehler läßt sich durch eine geeignete Anordnung des Detektors im Flugrohr beheben: Die Ionen, die auf höherem Potential starten, haben gleichzeitig einen längeren Weg zurückzulegen. An einer Position in der Driftstrecke werden sie daher die langsameren Teilchen einholen. An diesem Punkt ist dann der ursprüngliche Energiefehler, der durch die Ausdehnung der Ionenentstehungsortes entstanden ist, kompensiert. Der Detektor sollte an dieser Position im Flugrohr positioniert werden. Man nennt diesen Punkt auch den *space focus*.

Der Flugzeitfehler durch die unterschiedliche Richtung der Geschwindigkeitsvektoren der Ionen entsteht wie folgt: Die Ionen bewegen sich nach der Ionisierung zuerst statistisch verteilt in alle Richtungen. Dabei unterscheidet man Ionen, die in Richtung des Detektors fliegen und andere, die sich vom Detektor wegbewegen. Diese Ionen werden im Beschleunigungsfeld E_s abgebremst und drehen ihre Flugrichtung zum Detektor hin um. Die Zeit bis zum erneuten Durchfliegen des Ionisationspunktes wird als *turn-around-Zeit* Δt bezeichnet. Dieser Flugzeitfehler ist durch die folgende Gleichung gegeben:

$$\Delta t = 2 \frac{\sqrt{2mW}}{qE_s} \quad (8.5)$$

W ist die kinetische Energie der Ionen. Sie setzt sich aus der Energie der Teilchen vor der Ionisation und einem zusätzlich möglichen Energiebeitrag durch Fragmentation oder Reaktionen der Ionen zusammen. Dieser Fehler läßt sich nicht durch statische Felder korrigieren. Man kann ihn durch hohe Beschleunigungsfelder E_s minimieren; im Überschallstrahl ist die Anfangsenergieverteilung durch Kühlung der transversalen Freiheitsgrade jedoch so gering (vergl. auch Abbildung 2.1), daß der *turn-around-Zeitfehler* zu vernachlässigen ist.

Die Fehler durch Eigenschaften des Experiments (Feldinhomogenitäten, Laserpulsbreite oder die Nachweiselektronik) sind erst ab einer Auflösung von größer 2000 relevant [60].

8.1.2 Aufbau und Auflösungsvermögen

Der schematische Aufbau eines einfachen Flugzeitmassenspektrometers ist in der Abbildung 8.1(a) gezeigt. Der *space focus* (D_{sf}) ist durch die Geometrie der Ionenquelle festgelegt [58]. Die optimale Länge (D_{sf}) der Flugstrecke D ist daher:

$$D_{sf} = 2 s \quad (8.6)$$

In einer zweistufigen Anordnung, wie sie in diesem Experiment verwendet wird, kann dagegen der *space focus* frei positioniert werden. Im Vergleich zum bisher besprochenen einfachen Aufbau wird hier eine weitere Blende (siehe Abbildungen 8.1(b) und 8.2) verwendet. Diese ermöglicht es, den *space focus* innerhalb des Flugrohres frei zu wählen und damit die Länge des Flugrohres unabhängig von der Geometrie der Ionenquelle festzulegen. Die optimale Länge der Flugstrecke wird mit der folgende Gleichung [61] bestimmt:

$$D = 2 s B^{\frac{3}{2}} \left[1 - \frac{d}{s (B + B^{\frac{1}{2}})} \right] \quad (8.7)$$

Dabei ist B als $B = \frac{(s E_s + d E_d)}{s E_s}$ definiert. d ist der Abstand zwischen der zweiten und der dritten Blende, E_d das Feld zwischen diesen Blenden.

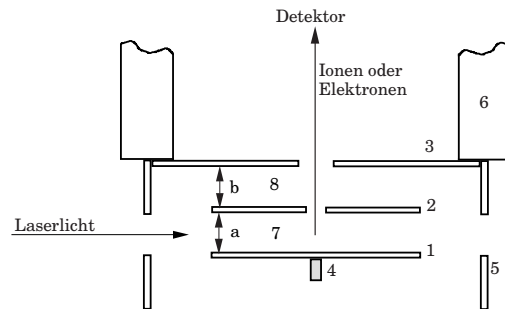


Abbildung 8.2: Schematische Darstellung der Ionenquelle

- (1) Blende, (2) Abzugsblende, (3) Eintrittsblende des Photoelektronenspektrometers, (4) Permanentmagnet (zur Umlenkung der Elektronen), (5) Blende zur Abschirmung von Streulicht, (6) Flugrohr
 (7) Abzugsfeld für die Ionen (25 kVm^{-1}), $a = 8 \text{ mm}$,
 (8) Ionenbeschleunigungsfeld E_d (255 kVm^{-1}), $b = 8 \text{ mm}$
 (entspricht d in der Abbildung 8.1(b))

Die gewählten Abstände und Felder für das verwendete Massenspektrometer kann man der Abbildung 8.2 entnehmen. Die maximale Auflösung $R_{50\%}$ des Spektrometers beträgt nach einer Simulation 366 [62]. Die Abbildung 8.3 zeigt den Ausschnitt eines Flugzeitmassenspektrums von Xenon mit dem das reale Auflösungsvermögen des Massenspektrometers bestimmt wurde. Entsprechend der Gleichung 8.4 ergibt sich aus den gemessenen Flugzeiten und der Signalbreite ein Auflösungsvermögen von $R_{50\%} = \frac{129 \cdot 72 \text{ ns}}{32 \text{ ns}} \approx 300$.

8.2 Das „magnetic-bottle“-Photoelektronenspektrometer

Die Photoelektronenspektroskopie an molekularen Aggregaten erfordert aufgrund deren geringen Konzentration im Strahl ein spezielles Spektrometer. Die klassischen Spektrometer registrieren nur die Elektronen, die in Richtung des Detektors fliegen, um die winkelabhängige Energieauflösung nicht zu verschlechtern. Damit wird die Mehrheit der emittierten Elektronen nicht registriert. Um die Anzahl der registrierten Elektronen zu vergrößern und

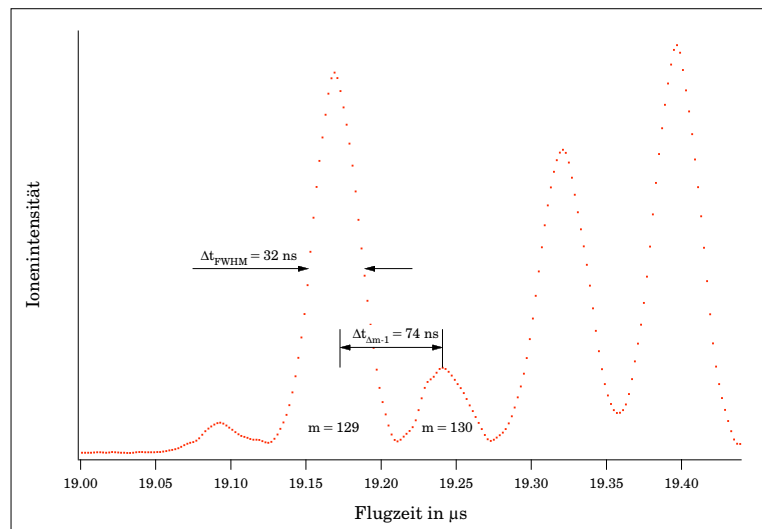


Abbildung 8.3: Ausschnitt aus einem Flugzeitmassenspektrum des Xenons zur Bestimmung des Auflösungsvermögens des Massenspektrometers.

$\Delta t_{\Delta m-1}$ ist die Differenz der Flugzeiten zweier Ionen mit der Massedifferenz Eins, Δt_{FWHM} ist die Breite des Flugzeitsignals des Ions mit der Masse m .

Meßbedingungen: Effusiver Gaseinlaß ($3.5 \cdot 10^{-5}$ mbar), Mittelung über 200 Laserpulse, (2+1)-Ionisierung bei 40048 cm^{-1} .

dabei nicht gleichzeitig die Auflösung des Spektrometers zu verschlechtern, entwickelten Kruit und Read 1982 [63] eine neue Art von Spektrometer³, das später nach der Form der magnetischen Feldlinien im Gerät so genannte „magnetic-bottle“-Spektrometer. Es basiert auf Vorarbeiten von Hirshfield et. al. [65] und Turner et. al. [66].

8.2.1 Theoretische Grundlagen des „magnetic-bottle“-Spektrometers

Die grundsätzliche Idee bei diesem Spektrometer ist es, auch die Elektronen, die nach der Ionisierung nicht in Richtung des Detektors fliegen, nachzuweisen. Dies gelingt im elektrostatisch feldfreien Raum durch die Verwendung eines *magnetischen Spiegels*. Er entsteht durch die Überlagerung von zwei

³Einen weiteren Spektromertyp mit großer Nachweiseffizienz für Photoelektronen wurde 1989 von Trevor, Van Woerkom und Freeman entwickelten [64]. Das Spektrometer enthält einen elektrostatischen „Parabolspiegel“ und ermöglicht dadurch auch eine Bestimmung der Emissionswinkelverteilung der Photoelektronen. Der Spektromertyp wurde aber in dieser Arbeit nicht verwendet, da die Energieauflösung dieses Spektrometers schlechter ist, als die des „magnetic-bottle“-Spektrometer-Typs.

Feldern. Diese ergeben ein stark inhomogenes Feld, wie es in Abbildung 8.4 dargestellt ist.

Zum Verständnis des Funktionsprinzips des magnetischen Spiegels kann man zwei Fälle für die Anfangsflugrichtung der bei der Photoionisation entstehenden Elektronen herausgreifen:

1. Die Elektronen werden mit einem Winkel θ_z zur Spektrometerachse (z -Achse) emittiert, der kleiner als 90° ist. Sie starten also in Richtung des Detektors.
2. Die Elektronen werden mit einem Winkel θ_z größer als 90° emittiert und starten entgegengesetzt zum Detektor.

Im ersten Fall werden die Elektronen durch das Magnetfeld auf eine Zyklotronbahn mit dem Radius r_c gezwungen:

$$r_c = v \frac{\sin \theta_z}{\omega_z} \quad (8.8)$$

Dabei ist v die Geschwindigkeit des Elektrons, θ_z der Winkel des Geschwindigkeitsvektors zur Spektrometerachse (z -Achse) und ω_z die Zyklotronfrequenz, die durch Gleichung 8.9 gegeben ist.

$$\omega_z = B_z \frac{e}{m_e} \quad (8.9)$$

B_z bezeichnet das hohe Feld, in dem das Elektron gebildet wird. Das Elektron führt also eine Spiralbewegung um die z -Achse aus. Dabei ist der Drehimpuls l_z des Elektrons durch die folgende Gleichung gegeben:

$$l_z = \frac{m_e^2 v^2 \sin^2 \theta_z}{e B_z} \quad (8.10)$$

Der Drehimpuls kann als konstant betrachtet werden, wenn die Änderung des Magnetfeldes sehr klein ist [63, 68]. „Klein“ bedeutet in diesem Zusammenhang, daß sich das Feld, welches auf das Elektron während einer helicalen Drehung wirkt, sich im Vergleich zum absoluten Feld nur vernachlässigbar ändert⁴. Betrachtet man nun den Drehimpuls l_z an zwei Punkten 1 und 2, kann man mit der Gleichung 8.10 unter der Voraussetzung der Drehimpulserhaltung folgende Gleichung formulieren:

$$\frac{\sin^2 \theta_1}{\sin^2 \theta_2} = \frac{B_1}{B_2} \quad (8.11)$$

Dieser Zusammenhang kann auch wie in der folgenden Gleichung formuliert werden:

⁴Kruit und Read bezeichnen diese Änderung des Magnetfeldes in ihrer Arbeit [63] als „adiabatisch“.

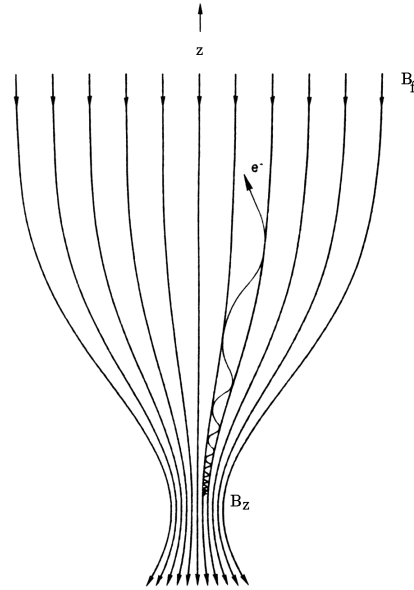


Abbildung 8.4: Schematische Darstellung des Magnetfeldverlaufes. Die Abbildung zeigt einen Schnitt durch das zylindersymmetrische, inhomogene Feld und die Projektion der helicale Bewegung eines Elektrons im Feld. B_z bezeichnet das hohe Feld, in dem das Elektron gebildet wird, B_f bezeichnet das schwache Feld der Flugstrecke. Die Abbildung wurde aus [67] entnommen.

$$\sin \theta_2 = \sqrt{\frac{B_2}{B_1}} \sin \theta_1 \quad (8.12)$$

Mit $\sqrt{\frac{B_2}{B_1}}$ kleiner Eins ist diese Gleichung gleichbedeutend mit einer Abnahme des Winkels zur z -Achse. Die Elektronen werden auf Flugbahnen parallel zur z -Achse gelenkt.

Im zweiten Fall, also bei einer anfänglichen Flugrichtung der Elektronen in Richtung des ansteigenden Magnetfeldes und weg vom Detektor, ist das Verhältnis der Magnetfelder $\sqrt{\frac{B_2}{B_1}}$ größer als Eins. Damit wird, wie oben gezeigt, der Winkel θ_2 immer größer, bis der Winkel von 90° erreicht wird und das Elektron seine Richtung ändert. Dann geht der zweite in den ersten Fall über und die Elektronenbahnen werden parallelisiert, als wären die Elektronen mit einem Startwinkel von $\theta_z + 180^\circ$ emittiert worden.

An dieser Betrachtung erkennt man, daß die Flugstrecke der Elektronen in den beiden betrachteten Situation unterschiedlich lang ist. Daraus resultiert eine Flugzeitdifferenz und damit eine Energieunschärfe. Diese Energieunschärfe ist gleichbedeutend mit dem kleinsten theoretischen Auflösungs-

vermögen des Spektrometers. Das Auflösungsvermögen des Spektrometers wird im folgenden Abschnitt 8.2.2 diskutiert.

8.2.2 Das Auflösungsvermögen des Spektrometers

Das Auflösungsvermögen wird durch verschiedene physikalische und technische Faktoren begrenzt. Die Energieauflösung (ΔE) ist in einem Flugzeit-spektrometer naturgemäß mit der Flugzeitdifferenz (Δt) verknüpft:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{2\Delta t}{t} \quad (8.13)$$

Die Flugzeitdifferenz Δt entspricht der Differenz der Flugzeiten der Elektronen, die in Richtung des Detektors starten (Fall Eins im Abschnitt 8.2.1) und jener, die in entgegengesetzter Richtung starten (Fall Zwei im Abschnitt 8.2.1). Durch weitere Faktoren kann die Auflösung noch zusätzlich verschlechtert werden (s. unten).

Die Elektronenflugzeit ergibt sich als Summe aus der Flugzeit im Bereich des Spektrometers, in dem die Flugbahnen parallelisiert werden, und der Flugzeit im Flugrohr. Die Flugzeit im Bereich der Parallelisierung ist vom Startwinkel θ der Elektronen abhängig. Die Flugzeit t_{drift} im Flugrohr ist durch die folgende Gleichung 8.14 gegeben und nahezu unabhängig von dem Startwinkel θ_i der Elektronen:

$$t_{drift} = \frac{l_{drift}}{v} \left(1 + \frac{B_f \sin^2 \theta_i}{2B_i} \right) \quad (8.14)$$

In der Gleichung 8.14 bezeichnet l_{drift} die Länge der Flugstrecke im Bereich des konstanten Feldes. B_i beschreibt das Magnetfeld am Ort der Ionisation. Die Feldstärke⁵ ist bei dem hier verwendeten experimentellen Aufbau (siehe auch Abschnitt 8.2.3) etwa 0.05 T groß. B_f ist das einheitliche Magnetfeld im Inneren des Flugrohres. Seine Größe beträgt $2.5 \cdot 10^{-5}$ T. Wenn nun die Flugstrecke unendlich lang ist, das Ionisationsvolumen unendlich klein ist und sich das Magnetfeld nur adiabatisch verändert, kann die Energieauflösung durch die Gleichung 8.15 angenähert [69] werden.

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{B_f}{B_i} \quad (8.15)$$

Die theoretische Auflösung im idealisierten Fall wäre somit 0.05 %. Da aber die Parallelisierung der Elektronenbahnen endliche Zeit in Anspruch nimmt, kann dieser Wert nicht erreicht werden.

Um die reale Auflösung zu erhalten, muß die Zeit für die Parallelisierung der Elektronenflugbahnen bestimmt werden. Dieses ist nicht analytisch möglich. Es wurden daher verschiedene Versuche [63, 69, 70] gemacht, die Umkehrzeit zu simulieren. In dieser Arbeit wurde dazu ein einfaches Programm

⁵Physikalisch korrekt betrachtet, wird hier die magnetische Induktion \mathbf{B} mit der Einheit Tesla (T) angegeben ($1 T = 1 Vs/m^2$). Die magnetische Induktion ist im Vakuum über die magnetische Feldkonstante μ_0 mit der Feldstärke \mathbf{H} verknüpft ($B = \mu_0 H$).

von B. K. Kaiser [71] verwendet und die Parameter des Programmes an die des verwendeten Spektrometers angepaßt.

Um die Flugzeit numerisch zu berechnen, werden jeweils die Zeit und der Weg berechnet, die ein Elektron für eine volle Umdrehung um eine Magnetfeldlinie benötigt. Das Magnetfeld wird während dieser Bewegung konstant gehalten. Anschließend wird das Magnetfeld an der neuen Position berechnet und erneut die Elektronenflugzeit für die nächste Umdrehung um die Feldlinie bestimmt. Das Magnetfeld wird in dieser Simulation als Magnetfeld einer stromdurchflossenen Spule mit einer Windung plus dem homogenen Feld der Driftstrecke angenähert. Die Abbildung 8.5 zeigt den Vergleich der Magnetfeldstärken in Abhängigkeit vom Abstand zur Magnetoberfläche bei der Simulation und der Messung im Spektrometer. Die Übereinstimmung der Verläufe ist nicht

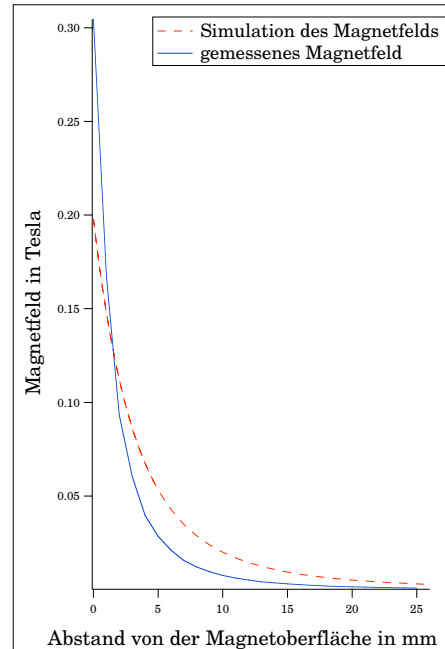


Abbildung 8.5: Verlauf der Magnetfelder in der Simulation und in dem Spektrometer

perfekt, für die Simulation erscheint sie jedoch ausreichend [71].

Das Ergebnis der Simulation zeigt die Abbildung 8.6. Es werden die Elektronenflugzeiten für Elektronen mit kinetischen Energien von 0.44 eV und 2.20 eV in Abhängigkeit vom Startwinkel θ_z dargestellt. Aus der Abbildung erkennt man, daß die Elektronenflugzeiten mit dem Startwinkel ansteigen. Der maximale Startwinkel ist in der Simulation 150° . Er wird durch die Magnetfeldverhältnisse und den Abstand der Ionisation zur Oberfläche des Magneten bestimmt. Mit zunehmendem Startwinkel wird der Radius der Elektronenflugbahn größer. In der Simulation treffen die Elektronen mit einer kinetischen Energie von 0.44 eV bei einem Startwinkel der größer als 150° ist während des Umkehrens auf die Oberfläche des Magneten und können damit nicht mehr nachgewiesen werden.

Aus der Flugzeitdifferenz der Elektronen mit unterschiedlichen Startwinkeln ergibt sich die Auflösung des Spektrometers. Die Flugzeitdifferenz für die Elektronen mit einer Energie von 0.44 eV beträgt $5 \cdot 10^{-8}$ s. Das ist ein relativer Fehler von 2.1 %. Die Flugzeitdifferenz für die Elektronen mit einer Energie von 2.20 eV beträgt $2.34 \cdot 10^{-8}$ s (2.1 %). Man erkennt, daß die

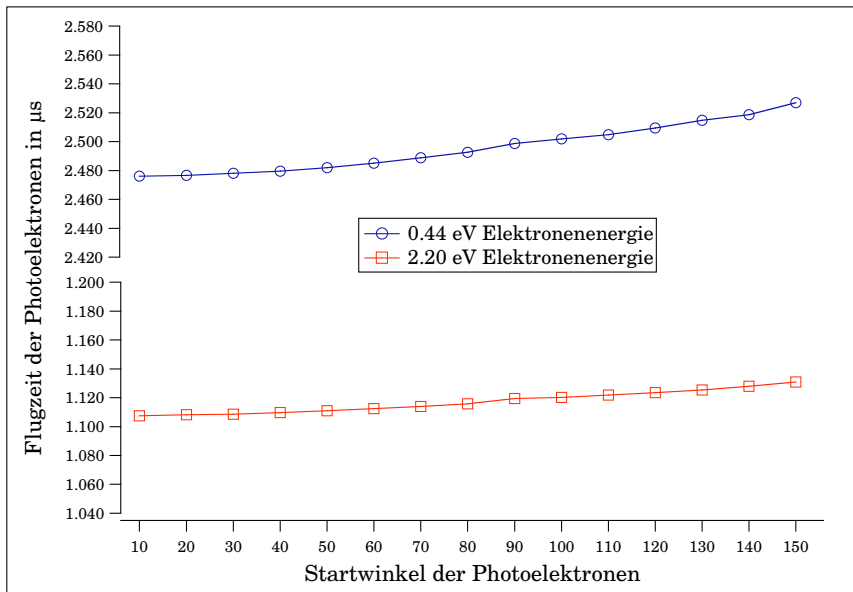


Abbildung 8.6: Simulation der Elektronenflugzeiten bei unterschiedlichen Elektronenenergien und Startwinkeln der Elektronen

relativen Flugzeitfehler und damit die relative Auflösung des Spektrometers nahe zu energieunabhängig sind. Die absolute Auflösung des Spektrometers errechnet sich aus den Flugzeitdifferenzen mit Gleichung 8.13 als:

$$\Delta E_{0,44 \text{ eV}} = 18 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$$

$$\Delta E_{2,20 \text{ eV}} = 93 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$$

Die Zeit- und damit die Energieauflösung kann jedoch noch durch weitere Effekte beeinflusst werden:

- Das Ionisationsvolumen ist nicht unendlich klein.
- Die Pulsbreite des Pumpasers (8 ns).
- Die Detektorantwort auf ein Elektron ist einige ns lang.
- Die Signalverarbeitung hat eine endliche Geschwindigkeit (siehe auch Kapitel 9).
- Elektrische Störsignale auf den Blenden im Spektrometer führen zu Schwankungen der Flugzeiten im Vergleich zwischen zwei Laserpulsen.
- Raumladungen der gebildeten Ionen können die Elektronen abbremesen.

Das Ionisationsvolumen kann zu etwa 5 mm^3 abgeschätzt werden. Dieses Ionisationsvolumen sollte nach den Rechnungen in [70] die Auflösungen kaum beeinflussen. Der Anteil an der Signalverbreiterung der nächsten drei Effekte

in der Liste ist konstant und mit etwa 10 ns abzuschätzen. Der Effekt der elektrischen Störungen wird in der Literatur [63] mit $5 \cdot 10^{-5} \{E\}^{-3/2}$ abgeschätzt. Dabei ist E die Energie des Elektrons bei Start. Der Effekt der Raumladungen läßt sich durch eine geringe Intensitäten des Ionisationslasers vermeiden, da so die Anzahl der gebildeten Ionen klein bleibt. Nach diesen Abschätzungen tragen bei einer Elektronenenergie von 0.44 eV die Flugzeitdifferenzen durch die Umlenkungen der Elektronen zu etwa 80 % zur *Gesamtauflösung* des Spektrometers bei und die nicht spektrometerbedingten Effekte zu etwa 20 %.

8.2.3 Der mechanische Aufbau

In Abbildung 8.8 ist schematisch der Aufbau des Spektrometers dargestellt. Die Elektronen werden im hohen Feld des Permanentmagneten (1) (Vakuumschmelze) parallelisiert und dann vom Magnetfeld der Spule (3) durch das Flugrohr (4) zum Detektor geführt. Die Größe und die Abmessungen des Permanentmagneten wurden so gewählt, daß ein möglichst großes Feld am Ort der Ionisation zur Verfügung steht, welches sich gleichzeitig mit dem Abstand schnell verringert. Die Abbildung 8.7 zeigt den Feldverlauf einiger Magnete, die während der Entwicklungsphase getestet wurden.

In verschiedenen Arbeiten [67,72] wurde auch über die Verwendung von Weicheisenspitzen zur Formung des Feldes berichtet. Eigene Versuche (siehe Abbildung 8.7) zeigen, daß damit der Feldverlauf für die Verwendung im Spektrometer verbessert werden kann. Die besten Ergebnisse ergaben sich jedoch mit Magneten, die kleine Abmessungen haben und aus einem Material mit hoher Remanenz bestehen. In dem Spektrometer werden daher die Magnet der Typen VACOMAX 225 HR (\varnothing 4.4 mm \times 5 mm) und VACODYM 355 HR (\varnothing 4.4 mm \times 6 mm) verwendet⁶.

Die Leitspule (3) wurde aus einem Messingrohr (Durchmesser 120 mm) gefertigt, auf das 2000 Windungen eines Kupferdrahtes (1 mm Durchmesser) aufgeklebt wurden. Die Spule wurde außerhalb des Vakuums angeordnet, um die Vakuumeigenschaften des Experiments durch die große Oberfläche der Spule nicht zu verschlechtern. Damit die Änderung des Feldes möglichst stetig verläuft, muß die Spule etwa 15 mm von dem gewählten Permanentmagneten entfernt sein. Dieses erfordert eine aufwendigere Konstruktion des Flugrohres, die in Abbildung 8.8 gezeigt wird. Das Flugrohr (4) wurde in den Flansch (2) eingeschweißt, so daß insgesamt eine „U-förmige“ Anordnung entsteht. Der Flansch wird mit Dichtung und Prätzen an der Hauptkammer (5) befestigt. Die gesamte Konstruktion ist aus Aluminium aufgebaut und

⁶Die Materialien unterscheiden sich in ihrer Remanenz und der maximalen Dauertemperatur. VACODYM (Nd-Fe-B) hat eine Remanenz von 1.16 T, VACOMAX ($\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$) eine Remanenz von 1.1 T. Die maximale Dauertemperatur beträgt bei VACODYM 100 °C, bei VACOMAX 300 °C. Die Temperaturbeständigkeit ist wichtig, da die Apparatur bis 100 °C ausgeheizt wird. Die Magneten wurden von der Firma Vakuumschmelze bezogen.

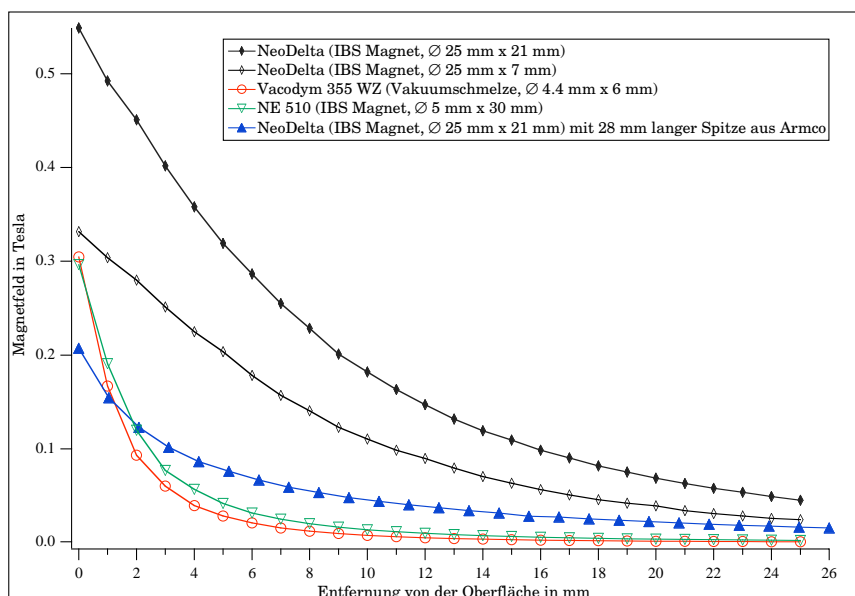


Abbildung 8.7: Magnetfeldstärke verschiedener Magnete. Für die Verwendung im Spektrometer sind eine große Feldstärke an der Oberfläche und ein rascher Abfall des Feldes mit dem Abstand entscheidend.

elektrochemisch verkupfert. Das Flugrohr hat eine Länge von 1000 mm und einen Innendurchmesser von 100 mm. Die Spule und das Flugrohr sind durch eine Lage „mu“-Metall (Vakuumschmelze) gegen magnetischen Streufelder abgeschirmt. Am Eintritt des Flugrohres ist eine Blende (6) mit einer Öffnung von 20 mm angebracht. Sie begrenzt den Grenzwinkel der Elektronen, die noch in das Flugrohr eintreten können und verbessert so die Auflösung. Sie ist aus vergoldetem Kupfer gefertigt.

8.2.4 Funktionstest der Apparatur, das reale Auflösungsvermögen des Spektrometers und die Bestimmung des Meßfehlers

Nach dem Aufbau des Spektrometers (siehe Abschnitt 8.2.3) wurden das Spektrometers zuerst mit einige bekannte Substanzen getestet. Zur Messung der R2PI-Photoelektronenspektren sind drei Schritte erforderlich:

1. Bestimmung der resonanten Zwischenzustände des Moleküls oder des Clusters mit der REMPI-MS.
2. Messung der Photoelektronen-Flugzeitspektren nach Anregung der im ersten Schritt bestimmten Zwischenzustände.
3. Umrechnung der gemessenen Flugzeiten in die kinetischen Energien der Elektronen und die Eichung der Spektren.

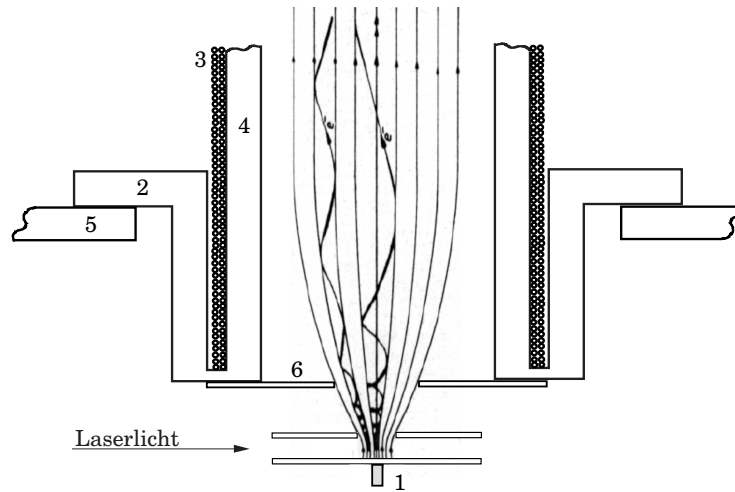


Abbildung 8.8: Schematischer Aufbau des Spektrometers

(1) Permanentmagnet, (2) Flansch, (3) Spule, (4) Flugrohr, (5) Hauptkammer, (6) Eintrittsblende

Die Bestimmung der resonanten Zwischenzustände wurde bereits im Kapitel 4.2 beschrieben. Bei der Messung der Photoelektronenspektren ist darauf zu achten, daß die Laserintensität möglichst klein ist, da sonst Effekte, wie die Veränderung des Ionisierungspotentials (ponderomotive effect), der Stark-Effekt oder „above-threshold ionization“ die Spektren beeinflussen⁷. Die resultierenden Flugzeitspektren wurden entsprechend der Gleichung

$$E = \frac{m_e}{2} \left(\frac{s}{t_{ges}} \right)^2$$

mit einem Computerprogramm in ein Energiespektrum umgerechnet. In der Gleichung ist m_e die Elektronenmasse, s die Flugstrecke der Elektronen zum Detektor und t_{ges} die Elektronengesamtflugzeit.

Zuerst wurde Stickstoffmonoxid (NO), das eine bekannte Testsubstanz für Photoelektronenspektrometer ist, untersucht. Die Abbildung 8.9(a) zeigt das Photoelektronenspektrum von Stickstoffmonoxid (NO). Das Gas wurde effusiv in die Hauptkammer eingelassen (Druck: $1.3 \cdot 10^{-5}$ mbar) und mit einem (2+2)-Mehrphotonenprozeß ionisiert. Der Laser wurde dabei auf die Wellenlänge 429.82 nm eingestellt. Das Spektrum ist über 500 Laserpulse gemittelt. Man erkennt sieben Signale, die den Schwingungsmoden des Moleküls entsprechen. Das Spektrum ist mit Spektren in der Literatur zu vergleichen (z. B. in [73]). Die Auflösung beträgt rund 85 meV. Der Fehler ist 3.8 %.

⁷Eine Beschreibung der Einflüsse von Laserstrahlung mit hoher Intensität auf die Photoelektronenspektren findet man in [48].

Das Spektrometer wurde weiterhin mit Toluol getestet, da dessen Cluster im Verlauf dieser Arbeit untersucht werden sollten und nach der Ionisation von Toluol mit einem (1+1)-Prozeß Elektronen mit einer kinetischen Energie von etwa 0.45 eV erzeugt werden können. Dadurch kann das Spektrometer auch in diesem Energiebereich überprüft werden. Das in der Abbildung 8.9(b) gezeigte Spektrum wurde über 1000 Laserpulse gemittelt. Zur Messung wurde die Molekularstrahlapparatur verwendet und Toluol mit Argon und Krypton im Düsenstrahl expandiert. Man erkennt eine Vielzahl von Signalen, die im Kapitel 10.1 erläutert werden. Die Auflösung der Signale beträgt 10 meV, was einem Fehler von 2.3 % entspricht. Das Spektrometer hat somit die nach den theoretischen Überlegungen aus dem Abschnitt 8.2.2 zu erwartende Auflösung. Die Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment liegt im Bereich der Fehlergrenzen für die Simulation [71].

Zur Bestimmung des absoluten Meßfehlers der Elektronenenergie ΔE_{kin} bei der Verwendung der Apparatur wurden zwölf 1C-R2PI-Photoelektronenspektren des Toluols an verschiedenen Tagen und mit unterschiedlichen Meßbedingungen aufgenommen. Nach der Kalibrierung wurden die Photoelektronenenergien der Signale S_1 und S_2 (siehe auch Abbildung 8.9(b)) in den zwölf Spektren bestimmt. Von diesen Werten wurden der Mittelwert und die Standardabweichung⁸ bestimmt. Die Standardabweichung ($SDEV$) betrug für die Signale $S_{SDEV_1} = 2.48 \text{ meV}$ und $S_{SDEV_2} = 2.63 \text{ meV}$. Da die Auswertung der Photoelektronenspektren der Cluster zwei Messungen erfordert (Messung des Monomers zur Kalibrierung (siehe nächsten Abschnitt) und die Messung des eigentlichen Clusterspektrums), ist der Meßfehler der Clusterspektren entsprechend den Regeln der Fehlerfortpflanzung doppelt so groß: $\Delta E_{kin,Cluster} = 0.005 \text{ eV}$.

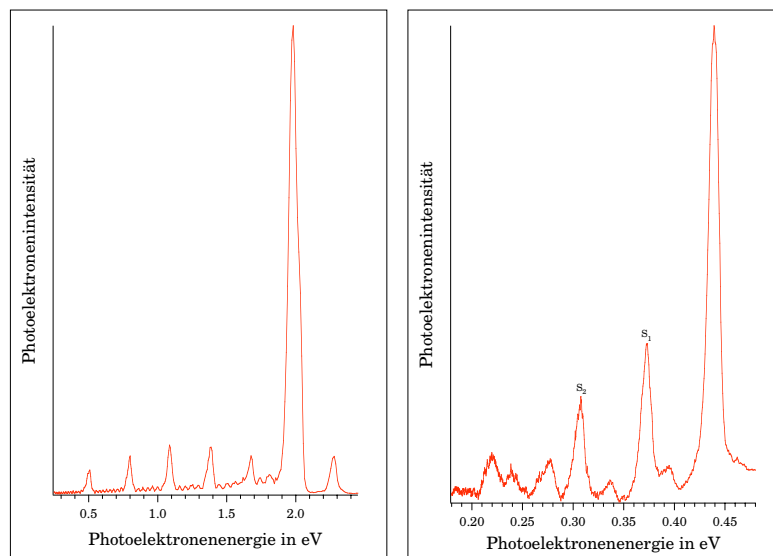
8.2.5 Kalibrierung der Photoelektronenspektren

Nach der Messung der Photoelektronenspektren ist es erforderlich, die Spektren zu kalibrieren, da Oberflächenpotentiale in der Apparatur die Flugzeit verändern können. Das ist insbesondere für Elektronen mit großer Energie problematisch, da diese kleine Gesamtflugzeiten haben. Die Eichung von Photoelektronenspektrometern erfolgt im allgemeinen durch den Vergleich mit Spektren von Eichsubstanzen mit bekannten Ionisierungsenergien. Meist wird als Eichsubstanz Xenon, Stickstoffmonoxid oder Eisen verwendet. Die Veröffentlichungen von K. Kimura [16] und R. N. Compton und J. C. Mil-

⁸Die Standardabweichung einer Stichprobe ergibt sich aus der folgenden Gleichung:

$$SDEV = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_n^{i=1} (x_i - \bar{x})^2}$$

x_i bezeichnet dabei den i-ten Meßwert, \bar{x} den Mittelwert aller Meßwerte und n die Anzahl der Meßwerte.



(a) Photoelektronenspektrum von NO (effusiver Einlaß)

(b) Photoelektronenspektrum von Toluol (im Düsenstrahl)

Abbildung 8.9: Erste Versuche mit dem Photoelektronenspektrometer. Man beachte die extrem unterschiedlich Skalierung der horizontalen Achsen der beiden Spektren. Im Spektrum des Toluols (b) bezeichnen S_1 und S_2 die Signale mit denen der Meßfehler bestimmt wurde.

ler [48] enthalten eine Vielzahl von Verweisen auf die entsprechenden Photoelektronenspektren der Eichsubstanzen. In dieser Arbeit ist diese Art der Eichung wenig praktikabel, da zur Ionisierung von Xenon oder Eisen ein anderer Farbstoff im Laser verwendet werden muß und so die Eichung nicht direkt vor oder nach der Messung durchgeführt werden kann. Durch die Verwendung von aromatischen Substanzen in den Clustern, die leicht an der Oberfläche der Apparatur „kleben“ ist eine Eichung direkt nach der Messung jedoch sehr wichtig. Die Eichung mit Stickstoffmonoxid wäre aufgrund seiner Reaktivität mit den Bestandteilen der Apparatur unpraktisch. Die Energiebereiche der Photoelektronen von Xenon und Stickstoffmonoxid überschneiden sich zudem nicht mit dem Bereich der untersuchten Systeme.

Zur Eichung der Photoelektronenspektren der Cluster wurde in dieser Arbeit daher das Signal des Ionengrundzustandes des jeweiligen Monomers verwendet. Das Photoelektronenspektrum des Monomers kann schnell vor und/oder nach der Untersuchung des Clusters gemessen werden, da es im Molekularstrahl enthalten ist. Die vertikalen Ionisierungsenergien der verwendeten Substanzen sind vielfach in der Literatur zu finden.

8.3 Detektor

Der Detektor ist als zweistufiger Multikanalplatten-Detektor aufgebaut. Der Aufbau ist in der Abbildung 8.10 dargestellt. Die verwendeten Multikanalplatten (Galileo) haben einen Durchmesser von 50 mm und eine typische Verstärkung von $5 \cdot 10^4$ bei einer Spannungsdifferenz von 1200 V. Damit ist die maximale Verstärkung des Detektors $2.5 \cdot 10^9$. Der Detektor wurde in einer „Sandwich-Bauweise“ aufgebaut. Die Multikanalplatten werden durch den Teflondeckel (2) so mit den Kontakten und Bronzenfederscheiben in einen Teflonzylinder (1) gepreßt, daß ein optimaler elektrischer Kontakt gewährleistet ist. Zwischen der zweiten Multikanalplatte und dem Auffänger wurde ein 10 mm starkes Abstandsstück eingefügt. Dieses ist notwendig, um die Bildung von störenden Kapazitäten zu verhindern [74]. Die weiteren Isolierungen zwischen den Kontakten werden mit 0.3 mm starker Teflonfolie realisiert. Das erste Kupfernetz an der Detektoröffnung (6) ist geerdet und verhindert einen Felddurchgriff in das Flugrohr. Das zweite Kupfernetz (5) verhindert die Entstehung von Sekundärelektronen, die nach dem Auftreffen von Ionen auf die Multikanalplatte entstehen können und dann zum ersten Kupfernetz zurückgestreut würden. Die Kupfernetze (Buckbee-Mears, St. Paul) haben 88 % Transmission. Die entstehenden Sekundärelektronen werden am Auffänger (3) gesammelt und über die Vakuumdurchführungen (7) zur Auskoppelung gegeben.

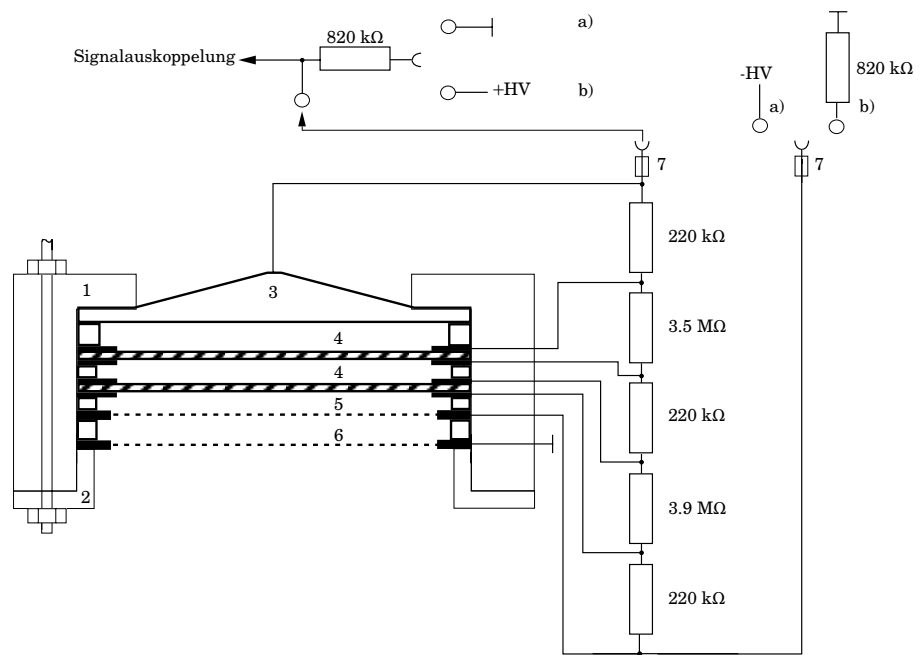


Abbildung 8.10: Schematischer Aufbau des Detektors

- a) Beschaltung zur Detektion von Ionen
- b) Beschaltung zur Detektion von Elektronen
- (1) Teflonzylinder, (2) Teflondeckel, (3) Auffänger, (4) Multikanalplatten, (5) Kupfernetz, (6) Kupfernetz (geerdet), (7) Hochspannungsvakuumdurchführung