

Kapitel 3

Experimentelles

In diesem Kapitel wird die experimentelle Anordnung der Apparatur zur Untersuchung von Elektronen-Molekül-Reaktionen in van der Waals-Aggregaten bzw. in der Gasphase vorgestellt. Während der Arbeit wurde ein Umbau der Apparatur durch die Ausstattung mit einem neuen Massenspektrometer notwendig. Da mehr als die Hälfte der in dieser Arbeit erzielten Resultate mit Hilfe eines leicht modifizierten experimentellen Aufbaus hervorgebracht wurden, wird auch auf diese speziellen Veränderungen hingewiesen. Die Beschreibung der verfügbaren Messmethoden sowie -größen erfolgt im Anschluss.

3.1 Apparativer Aufbau

In Abb. 3.1 ist die experimentelle Anordnung zur Untersuchung von Elektronenanlagerungsreaktionen an van der Waals-Cluster schematisch dargestellt.

Die Apparatur besteht aus zwei Hochvakuum (HV)-Rezipienten, der Expansions- sowie der Reaktionskammer, welche jeweils mit einem eigenen Pumpsystem (1 bzw. 2) ausgestattet sind und durch einen Skimmer von 1 mm Durchmesser miteinander in Kontakt stehen.

In der kugelförmigen Expansionskammer, deren Durchmesser ca. 51 cm beträgt, kann ein Hintergrunddruck von 10^{-6} mbar mit Hilfe einer Öldiffusionspumpe DIF 320 der Firma Balzers gewährleistet werden. Zwischen dem

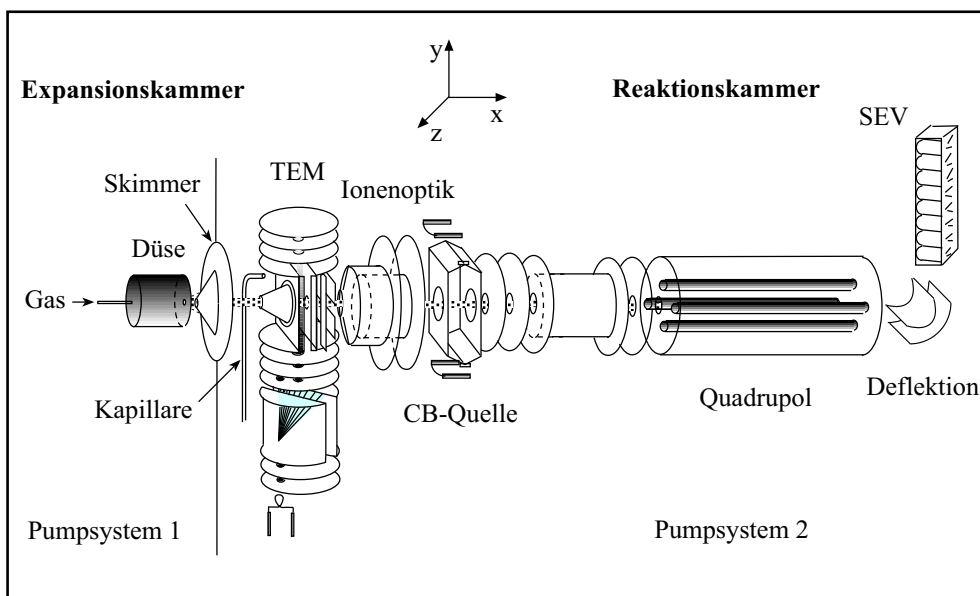


Abbildung 3.1: Schematischer Versuchsaufbau

Rezipienten und der Diffusionspumpe sorgt ein wassergekühltes Baffel (Balzers BFA 320 W) für eine Minimierung von Verunreinigungen in Form von Öldämpfen im Expansionsraum. Die Pumpleistung in diesem Aufbau beträgt etwa 3000 l/s. Als Vorpumpe wird eine DUO 030A Drehschieberpumpe der Firma Pfeiffer Balzers eingesetzt. Um während der Expansion den maximalen Arbeitsdruck von 10^{-3} mbar der Öldiffusionspumpe nicht zu überschreiten, kommt dann eine Wälzkolbenpumpe (Pfeiffer Balzers WKP 250 A), eingebaut zwischen Vor- und Diffusionspumpe, zum Einsatz. Die Druckmessung erfolgt mittels einer High Pressure-Röhre in Kombination mit einer Compact Pirani-Röhre.

Die Bildung der van der Waals Cluster im Düsenstrahl erfolgt durch den Eintritt der Gasmischung (d. h. das Seedgas in einem Überschuss eines geeigneten Trägergases) ins Vakuum über eine Düse. Im Allgemeinen richtet sich die Wahl der Größe der Düsenöffnung nach den Kondensationseigenschaften der Substanzen. Bei den hier untersuchten Molekülen wurde hauptsächlich mit einer Durchmesser von $80 \mu\text{m}$ Düse gearbeitet. Sie sitzt auf einer von

außen in alle drei Raumrichtungen beweglichen, fest im Rezipienten verankerten mechanischen Anordnung, welche eine optimale Positionierung vor dem Skimmer ermöglicht, durch dessen Öffnung auf der konusförmigen Spitze schließlich der geschälte Clusterstrahl in die Reaktionskammer fliegt.

Die Geometrie der Reaktionskammer lässt sich anschaulich als Doppel-T-Stück beschreiben, dessen Enden ein Oktaeder aufspannen. Der in $-x$ -Richtung ragende Arm wurde auf ein Minimum gestutzt und ist so mit der Expansionskammer verbunden, dass die Skimmeröffnung und das "Oktaederzentrum" in einer Achse liegen. Genau in diesem Mittelpunkt befindet sich die Stoßkammer mit dem in der y -Achse liegenden Trochoidalelektronenmonochromator (TEM). In der entsprechenden $+x$ -Richtung liegt das Quadrupolmassenspektrometer zum Ionennachweis (QMA 400, QMG 422) mit zweilinsiger Ionenoptik, Crossbeam-Ionenquelle von Balzers. Mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe von Pfeiffer, der TPU 270 (in z -Richtung montiert), sowie einer Drag-Turbomolekularpumpe, der TMU 071 P (direkt hinter dem Massenfilter angebracht), kann ein Restgasdruck von ca. 10^{-7} mbar erreicht werden. Als Vorpumpe dient die Drehschieberpumpe DUO 016 B wiederum von Pfeiffer Balzers. Zur Druckmessung wird hier eine Ionivac-Messröhre von Leybold genutzt.

Das Prinzip des Elektronenanlagerungsexperiments besteht im Grunde genommen darin, den Clusterstrahl mit dem im rechten Winkel stehenden Elektronenstrahl in der Stoßkammer wechselwirken zu lassen und anschließend die entstehenden negativen Ionen zu analysieren. Zusätzlich erlaubt das Vorhandensein der Crossbeam-Ionenquelle am Analysator, praktisch unabhängig von der Konfiguration des Elektronenmonochromators, den Molekularstrahl hinsichtlich seiner Zusammensetzung massenspektrometrisch zu untersuchen oder aber auch aus dem Restgas stammende Neutralteilchen in Form positiver Ionen nachzuweisen.

Eine direkt am Stoßraum endende Kapillare ermöglicht es, Elektroneneinfangreaktionen an Moleküle unter effusiven Bedingungen zu untersuchen. Mittels einem direkt hinter dem Skimmer positionierten sog. *Beamshutter*

kann der Molekularstrahl gesperrt werden, so dass sich Untersuchungen des Hintergrundes unter Expansionsbedingungen durchführen lassen.

3.1.1 Der Elektronenmonochromator und Reaktionsraum

Zur Erzeugung der Elektronen hinreichend niedriger Energie wird der schon vorab erwähnte TEM, entwickelt von Stamatovic und Schulz [74, 75], genutzt. Er arbeitet mit einer Kombination aus einem elektrischen Feld \vec{E} und einem dazu senkrecht angelegten magnetischen Feld \vec{B} . Sie eignen sich daher besonders zur Erzeugung von Elektronen im niederenergetischen Bereich. Derartige aufgebaute Monochromatoren erzielen Energieverteilungen des Elektronenstrahls bis zu einigen 10 meV, so z.B. bei einem Elektronenanlagerungsexperiment in Bratislava/Slowakei mit bis zu ca. 17 meV.

Der Aufbau des hier verwendeten Blendensystems wird in Abb. 3.2 detailliert wiedergegeben. Die Gesamtlänge beträgt ca. 13 cm. Als Blendenmaterial wird hier Molybdän verwendet. Die Blendensysteme B_{1-2} , S_{1-3} , D_{1-2} und A bestehen aus kreisförmigen Scheiben ($\varnothing = 40$ mm, Dicke 1.5 mm), welche durch Rubinkugeln ($\varnothing = 1$ mm) gegeneinander elektrisch isoliert werden. Zwischen B_2 und S_1 befindet sich der sog. Selektionsraum, bestehend aus zwei halbkreisförmigen, 30 mm dicken, parallel zueinander stehenden Kondensatorplatten C_1 und C_2 .

Das Prinzip des TEMs basiert auf der Bewegung von Elektronen unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes \vec{E} und eines dazu senkrecht angelegten magnetischen Feldes \vec{B} . An dieser Stelle soll nur ein kurzer Abriss wie in [76] gegeben werden. Die aus einer Rhenium-Glühkathode emittierten Elektronen werden durch die nicht-axialen Bohrungen der Blenden B_1 und B_2 gesammelt, zu einem Strahl gebündelt und treten schließlich in den Selektionsraum ein. Dort sind sie gleichzeitig \vec{E} zwischen den den Kondensatorplatten C_1 und C_2 und dem senkrecht dazu stehenden \vec{B} (ca. 82 G) ausgesetzt. Bewegt sich das Elektron ($v_x=0$, $v_y=0$, v_z) in Richtung \vec{B} und gerät in ein elektrisches Feld \vec{E} (hier y-Achse), erfährt es in y-Richtung eine Beschleunigung und

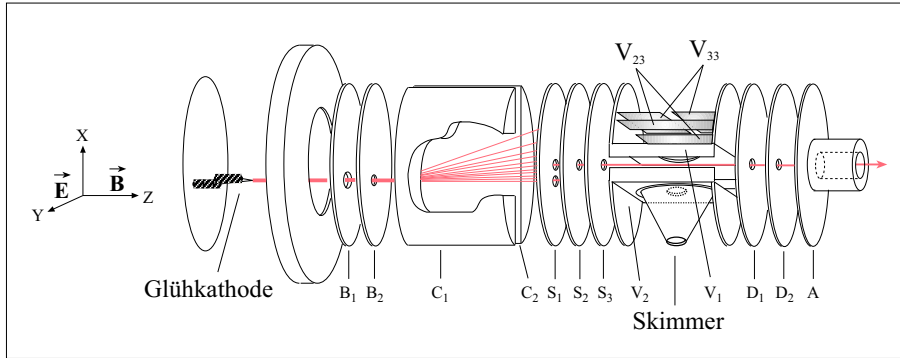


Abbildung 3.2: Aufbau des Monochromators und des Reaktionsraumes

wird durch die in x-Richtung wirkende Lorenzkraft auf eine zyloide Bahn gezwungen. Elektronen, die bereits beim Eintreten in den Selektionsraum eine Geschwindigkeitskomponente v_x oder v_y besitzen, bewegen sich unter \vec{E} auf trochidalen Bahnen. Die Aufenthaltsdauer t des Elektrons in \vec{E} mit einer Länge L kann angegeben werden als:

$$t = \frac{L}{v_z} \quad (3.1)$$

worin v_z die Geschwindigkeitskomponente darstellt, die das Elektron parallel zu den magnetischen Feldlinien \vec{B} (hier in z-Richtung) besitzt. Die Driftstrecke in x-Richtung Δx , die das Elektron in dieser Zeit zurücklegen muss, ist:

$$\Delta x = \vec{v}_x t \quad (3.2)$$

mit

$$v_x = \frac{\vec{E} \times \vec{B}}{|\vec{B}|^2} \quad (3.3)$$

Aus den Gleichungen 3.1–3.3 ergibt sich für Auslenkung Δx in Abhängigkeit von v_z :

$$\Delta x = \frac{EL}{Bv_z} \quad (3.4)$$

Wird nun in Gl. 3.4 v_z durch die kinetische Energie $E_{kin,z}$, d. h. die Energie, die das Elektron nach der Durchquerung der Region $\vec{E} \perp \vec{B}$ besitzt, substitu-

iert, erhalten wir folgende Beziehung:

$$E_{kin,z} = \frac{1}{2} m_e \left(\frac{EL}{B\Delta x} \right)^2 \quad (3.5)$$

mit m_e der Elektronenmasse. Die Driftstrecke Δx wird festgelegt durch den Abstand der axialen und nicht-axialen Bohrung in der Blende B_1 und beträgt ca. 2 mm. Gl. 3.5 gewährleistet, dass nur Elektronen mit einer definierten kinetischen Energie die *axiale* Bohrung der Austrittsblende S_1 passieren können. Diese monoenergetischen Elektronen werden mittels geeigneter Potentiale an den sich anschließenden *S*-Blenden auf die benötigte Energie beschleunigt bzw. gebremst, bis sie in den Reaktionsraum gelangen.

Als Reaktions- bzw. Stoßraum wird der Teil bezeichnet, in welchem der Cluster- oder der effusive Molekularstrahl mit den monoenergetischen Elektronen wechselwirkt. Die Blenden S_3 und D_1 sowie V_1 und V_2 in Abb. 3.2 stellen die Begrenzung des Stoßraumes dar. Durch Anlegen eines schwachen elektrischen Feldes zwischen V_1 und V_2 werden die gebildeten Ionen aus dem Reaktionsraum befördert.

Das komplette *V*-Blendensystem wurde in dieser Arbeit neu konzipiert und im Zuge dessen aus unmagnetischen Edelstahl gefertigt. Im Vergleich zum älteren Modell hat er beträchtlich an Höhe verloren (früher 60 mm), der Abstand der Blenden V_1 und V_2 hat sich von 8 auf 3 mm verringert, und der bleibende Spalt wurde so weit wie möglich geschlossen, um den Reaktionsraum von Feldinhomogenitäten abzuschirmen. Diese Änderungen sollten insgesamt helfen, die unbefriedigende Energieauflösung der Elektronen zu verbessern. Die Eintrittsöffnung des Clusterstrahls ist von außen mit einem Skimmer $\varnothing = 3$ mm (vorher ohne Skimmer und $\varnothing = 6$ mm) versehen, um Moleküle mit einer Geschwindigkeitskomponente in x-Richtung im dispergierenden Molekularstrahl zu eliminieren. Als Konsequenz der Einrichtung eines neuen Massenspektrometers musste ebenfalls die bestehende Ionenoptik neu gestaltet werden. In der alten Anordnung war der QMA mit den Ionenlinsen paßgenau auf der Ionenaustrittsblende montiert. Jetzt besteht sie aus zwei Paar rechteckigen Blenden ($V_{23,o}$ und $V_{23,u}$ sowie $V_{33,r}$ und $V_{33,l}$), wobei jeweils

der erste Satz horizontal und der andere vertikal um die Austrittsöffnung für die Ionen angeordnet sind. Sie haben die Aufgabe die aus dem Reaktionsraum kommenden Ionen zu fokussieren und möglichst präzise in die erste, 1 mm weit entfernte Ionenlinse am Massenspektrometer zu lenken.

Im Anschluss an den Stoßraum folgen noch die Blenden D_1 , D_2 sowie ein Faraday-Käfig A , um den durchtretenden Elektronenstrom messen zu können. In unmittelbarer Nähe des Monochromators befinden sich zwei Halogenlampen samt einem Temperaturfühler Pt 100, die dafür Sorge tragen, dass das Blendensystem von Verschmutzungen in Form von adsorbierenden Substanzen freigehalten wird.

3.1.2 Der Nachweis der Ionen

Zum Ionennachweis wird mittlerweile das kommerziell erhältliche QMG 422 der Firma Balzers genutzt. Es enthält einen Quadrupolmassenfilter QMA 400 (Massenbereich 0–1000 m/q) mit integrierten Faraday-Käfig, eine zweilinsige Ionenoptik, eine Crossbeam-Ionenquelle (W,V2) sowie einen 90° off-axis Sekundärelektronenvervielfacher SEM 217, wie in Abb. 3.3 schematisch dargestellt.

Die aus dem Stoßraum stammenden Ionen werden von den zylindrisch geformte Blenden der Ionenoptik gesammelt und über verschiedene weitere Blenden fokussiert, extrahiert und zum Stabsystem hin beschleunigt (V1–V5). Die Spannungsversorgung dieser Bauteile, einschließlich der Ionenquelle bei deren Betrieb, übernimmt die Einheit IS 420. An den Stäben des Massenfilters liegt eine vom Hochfrequenzgenerator QMH 410-1 gelieferte Wechselspannung an, die von einer Gleichspannung überlagert wird und somit die Ionen gemäß ihrem Masse-Ladungsverhältnis auf unterschiedliche Bahnen lenkt. Bei einer gegebenen Hochfrequenz ist jeweils nur eine Bahn mit einem ganz bestimmten m/q-Verhältnis hinreichend stabil, die die Transmission durch den Massenfilter erlaubt. Die auf diese Weise getrennten Ionen werden mit Hilfe zweier Deflektionsplatten um 90° aus ihrer Achse gelenkt (ebenfalls gespeist durch IS 420) und durch eine angelegte Hochspannung auf

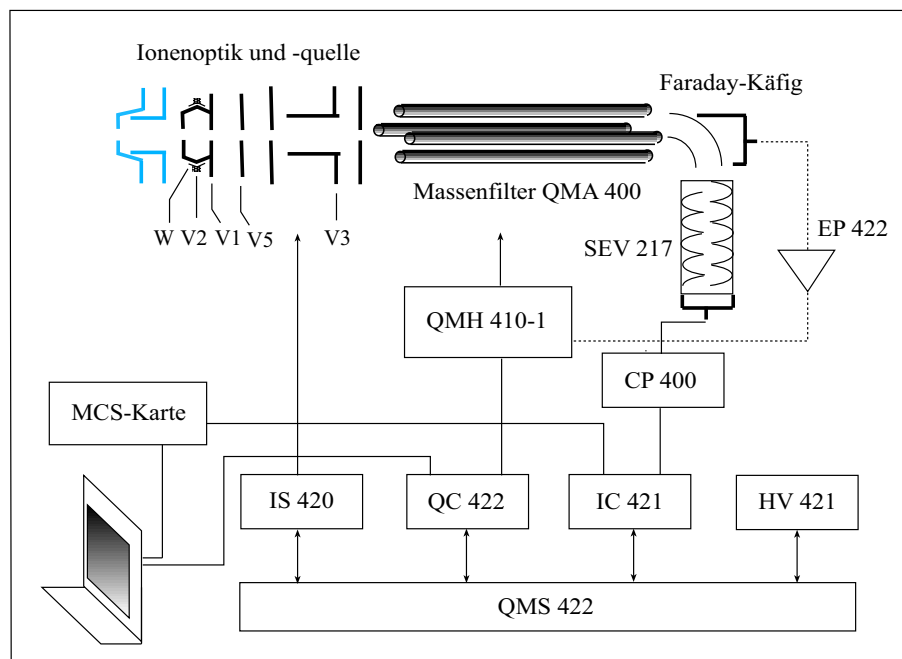


Abbildung 3.3: Komponenten des QMS 422 im Überblick

die erste der 17 aus einer Kupfer-Beryllium-Legierung bestehenden Dynode des SEMs beschleunigt. Dort wird eine Elektronenkaskade ausgelöst, welche sich über die folgenden Dynoden weiter vervielfacht. Die hierfür erforderliche Hochspannung wird vom HV 421 bereitgestellt. Vom direkt auf den SEM aufgesetzten Vorverstärker mit Pulsdiskriminator (CP 400) wird das Signal ausgekoppelt und verstärkt, vom Ionenzähler (IC 421) aufgenommen und in eine MCS-Karte (PCI-MIO-E1 von National Instruments) einlesen, wo es auch weiterverarbeitet werden kann (Software Labview Version 4.1).

Von der Quadrupol-Kontrolleinheit QC 422 aus, über eine Schnittstelle mit dem Rechner verbunden, erfolgt die Bedienung bzw. die Programmierung aller notwendigen Messparameter und gewünschten -moden des Systems mittels der von Balzers entwickelten Software Quadstar Version 6.0. Für den Nachweis negativer Teilchen wird im Ionenquellenmodus Spec- gearbeitet. Im Falle der Messungen von Kationen wird einfach der Ionenoptikbetrieb auf Modus Spec+ umgeschaltet.

Im ersten Teil der Arbeit wurde ein modifiziertes Nachweissystem eingesetzt. Hierfür stand ein QMA 130/QMG 511 (Massenbereich 0–1000 m/q) mit einer direkt auf den Stoßraum aufgesetzten dreilinsigen Ionenoptik und einem in der Achse des Molekularstrahls liegenden Sekundärelektronenvervielfacher SEV 217 zur Verfügung. Das elektrische Signal wurde ausgekoppelt, von einem Preamplifier TC 148 verstärkt, durch einen Single Channel Analyzer im TC 450 (beide von Tennelec) normiert und der Untergrund diskriminiert. Im Anschluss wurde das Signal in die MCS-Karte eingelesen und als Zählrate pro Kanal dargestellt.

3.1.3 Flugzeitmessungen

Das im ersten Teil der Arbeit eingesetzte Spektrometer QMG 511 konnte ebenfalls als sog. Flugzeit-Spektrometer betrieben werden. Bei dieser Methode wird die Zeit t gemessen, die ein Teilchen benötigt, um von seinem Entstehungsort zum Detektionsort zu fliegen. Die Anordnung des Experiments ist schematisch in Abb. 3.4 wiedergegeben, die sich als 2-Feld-Flugzeitspektrometer mit den Ionenabziehfeldern $E_1 = \Delta E_{V_1, V_2}$ bzw. $E_2 = \Delta E_{V_2, V_4}$ und dem Quadrupol als feldfreie Driftzone verstehen lässt. Die Länge der Flugstrecke der Ionen summiert sich aus den Strecken X_1 , X_2 und X_3 in Abb. 3.4.

Findet der DEA-Prozess entlang einer stark repulsiven Potentialkurve statt, werden die Produkte die Überschussenergie zum überwiegenden Teil in Form von Translationsenergie aufnehmen. Aufgrund der statistischen Bewegung der Moleküle in der Gasphase fliegen auch deren Fragmente nach dem Elektronenstoß mit einer der kinetischen Energie entsprechenden Geschwindigkeit ohne bestimmte Bevorzugung in alle Richtungen. Fragmente, welche sich direkt in Richtung des Quadrupols bewegen (*Hinflieger*), erfahren durch die elektrischen Felder E_1 und E_2 eine Beschleunigung, Fragmente hingegen mit entgegengesetztem Flugrichtungssinn müssen zunächst abgebremst und schließlich wieder beschleunigt werden (*Rückflieger*). Dies hat zur Folge, dass sich die *Rückflieger* um die Zeitspanne Δt bezüglich der *Hinflieger*

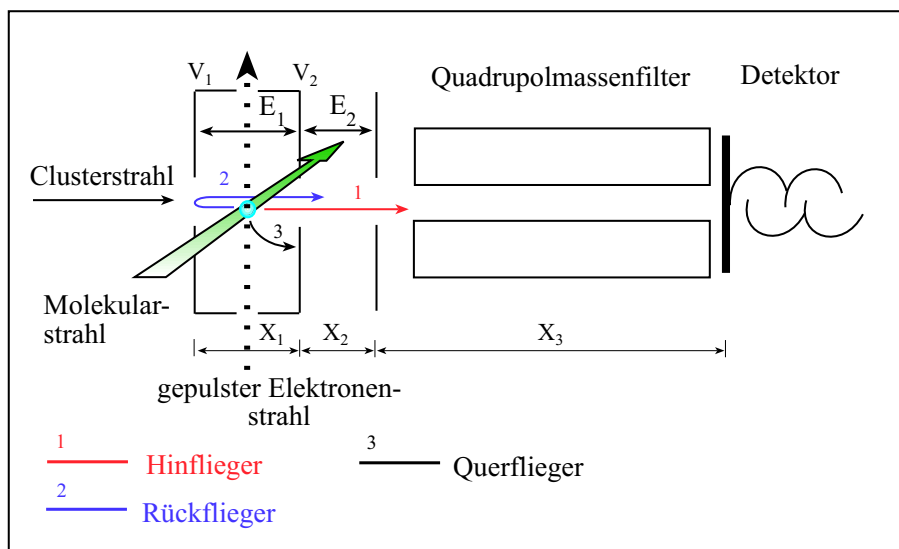


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des TOF-Experiments

verspäten [38, 28]:

$$\Delta t = \frac{\sqrt{8m_i E_T^i}}{q\epsilon_1} \quad (3.6)$$

worin für E_T^i die kinetische Energie, m_i die Masse und q die Ladung des Fragments i stehen.

Da die Austrittsöffnung des Reaktionsraumes (Bohrung in V_2) einen Durchmesser von nur 3 mm aufweist, kann der große Teil der *Querflieger*, d. h. Fragmente mit einer Geschwindigkeitskomponente senkrecht zum Quadrupol, diskriminiert werden.

3.2 Messgrößen

Mit dem vorab beschriebenen experimentellen Aufbau lassen sich einerseits Anionen, erzeugt durch Elektronenanlagerung, als auch Kationen, gebildet durch Stoßionisation, beobachten. Die Probesubstanzen werden in Form von Clustern im Überschallmolekularstrahl sowie durch effusiven Einlaß in der Gasphase untersucht. Drei verschiedene Methoden stehen hierbei prinzipiell

zur Verfügung:

1. Aufnahme von Massenspektren:

- (a) Messung von negativen Ionen: hierbei wird die gewünschte Elektronenenergie am Monochromator eingestellt und der Massendurchlauf am QMS 422 gestartet, welches mit einer eigenen Routine auch die Messdaten erfasst. Beim Vorgänger QMG 511 mussten der Massenvorschub und die MCS-Karte zur Datenerfassung synchron gestartet werden.
- (b) Messung von positiven Ionen: zur deren Erzeugung wird die Cross-beam-Quelle genutzt. Die Parameter Elektronenemissionsstrom (wichtig für die Ionenintensität) und die Beschleunigungsspannung (Auftreten mehrfachgeladener Spezies) können je nach Bedarf angepasst werden.

Gemessen wird in beiden Fällen jeweils die Intensität der Ionen in Abhängigkeit ihres m/q -Verhältnisses.

2. Aufnahme von Ionenausbeutekurven: Die MCS-Karte in Verbindung mit einem Digital/Analog-Wandler erzeugt eine lineare Spannungsrampe, mit welcher der Elektronenmonochromator kontinuierlich durchgeführt wird. Die Ionenintensität lässt sich nun als Funktion des Rampenpotentials bei konstantem m/q messen.

Die Kalibrierung der Rampe in eine Elektronenenergieskala erfolgt mittels Eichsubstanzen, deren Energieabhängigkeit des Elektroneneinfangquerschnittes bekannt ist. Hierfür werden die nahe 0 eV gelegenen Resonanzen von SF_6^- , gebildet durch Elektronenanlagerung an SF_6 , oder von Cl^- , das DEA-Produkt von CCl_4 , ausgenutzt. Als Maß für die Energieauflösung des Elektronenstrahls dient die Halbwertsbreite (*Full Width at Half Maximum*=FWHM) des Signals. Im Laufe dieser Arbeit sind die Mehrzahl der Ionenausbeutekurven im Bereich 0 – 15 eV mit einer

Elektronenenergieauflösung zwischen 120 und 250 meV aufgenommen worden.

3. Aufnahme von *Time of Flight*-Spektren (TOF): Realisiert wird dies durch die in Abb. 3.5 vorgestellten Verhältnisse.

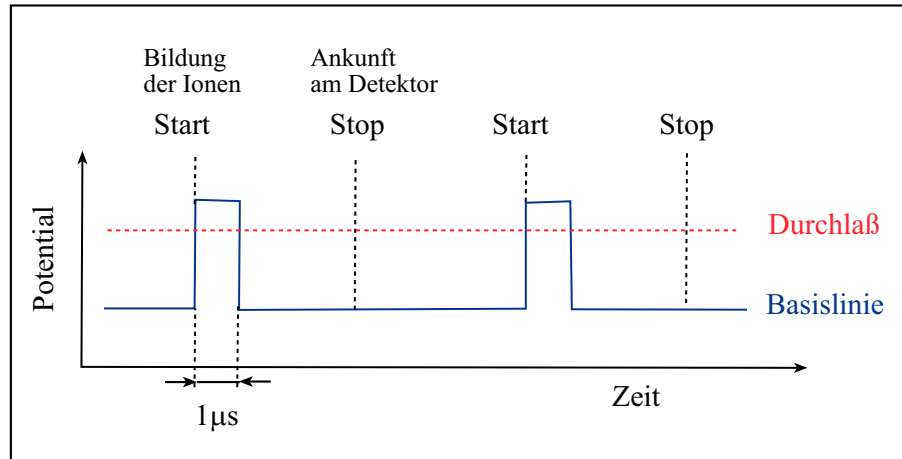


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Potentialverhältnisse an S_2

Hierzu wird die Blende S_2 des TEMs auf ein hinreichend negatives Potential gelegt, um den Durchtritt von Elektronen in den Stoßraum zu blockieren (*Basislinie*). Ein Pulsgenerator gibt zu einem bestimmten Zeitpunkt einen positiven Spannungspuls auf die Blende S_2 , die Elektronen gelangen so in die Reaktionszone, und es entstehen Ionen. Dies ist gleichbedeutend mit dem *Start*-Signal bzw. dem Nullpunkt der Messung. Die Ankunft der Ionen am Detektor bzw. Übermittlung des Pulses über die Zähl Elektronik gemäß Abschnitt 3.1.2 stellt das *Stop*-Signal der Messung dar. Ein *Time to Pulse Height Converter* (TPHC) wandelt die Zeitdifferenz zwischen *Start*- und *Stop*-Signal in einen entsprechenden Spannungspuls um, welcher an die PCI-Karte (jetzt in Funktion als Pulshöhenanalysator) weitergeleitet und schließlich jedes Ereignis als Funktion der Pulshöhe (und damit der Zeit) aufgezeichnet wird. Mit Hilfe eines *Delay*-Generators kann das zu beobachtende Zeitfenster verschoben werden.