

2.1 Seeded-beam-Technik

2.1.1 Adiabatische Expansion

Die Bildung der gewünschten Cluster wird durch Anwendung der seeded-beam-Technik erreicht. Dabei wird durch eine Düse (typische Durchmesser liegen zwischen 50 und 100 μm) ein Gemisch, das ein Edelgas („seed gas“, z. B. He, Ar) im hohem Überschuss und die Bestandteile des gewünschten Aggregats enthält, von einem hohen Vordruck in ein gutes Vakuum expandiert. Da der Gasfluss durch die Düse schnell ist, wird nahezu keine Energie an die Düsenwand übertragen, wodurch die Expansion adiabatisch erfolgt. Dadurch bleibt auch die Energie des Gases konstant und der Energieerhaltungssatz lautet ⁴⁸ :

$$U_0 + p_0V_0 + \frac{m}{2}v_0^2 = U_1 + p_1V_1 + \frac{m}{2}v_1^2 \quad (2-1)$$

Dabei stellt U die Innere Energie, pV die Kompressionsenergie und $\frac{1}{2}mv^2$ die kinetische Energie der Strömung dar. Die Indizes 0 bzw. 1 beziehen sich auf die Größen vor der Expansion bzw. nach der Expansion. Da in der Staukammer die Ausbreitungsgeschwindigkeit Null ist ($v_0^2 = 0$) und der Druck nach der Expansion gegen Null geht ($p_1 \approx 0$) vereinfacht sich die Formel 2-1 zu:

$$U_0 + p_0V_0 = U_1 + \frac{m}{2}v_1^2 \quad (2-2)$$

Formel 2-2 zeigt, dass die Zunahme der kinetischen Energie des expandierenden Gasgemisches zur Abnahme der Inneren Energie des Gases führt. Aufgrund adiabatischer Abkühlung kann es bei zentralen Stößen nun zur Bildung schwach gebundener Aggregate (wie z. B. van-der-Waals-Aggregate) kommen. Aufgrund der Abkühlung befinden sich die meisten Aggregate im vibronischen Grundzustand. Dadurch erhält man relativ übersichtliche Spektren ^{26, 27, 29, 31, 34}.

Der prinzipielle Aufbau geht auf Untersuchungen von Kantrowitz und Grey²⁸ zurück und wird schematisch in Abbildung 2-1 gezeigt.

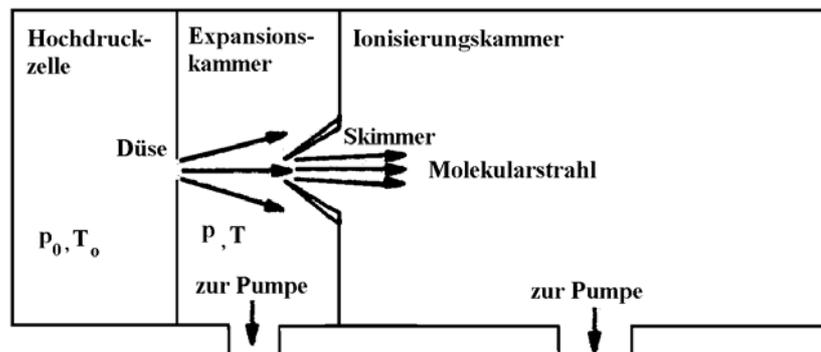


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung der Expansion eines Gases durch eine Düse und anschließender Abtrennung des kalten inneren Kernstrahls durch einen Skimmer.

Hierbei wird das unter Druck stehende Gas ($p_0 \sim 20 \text{ bar}$, $T_0 \sim 300\text{K}$) durch eine Düse ins Vakuum expandiert. Wenn der Düsendurchmesser d wesentlich größer ist als die mittlere freie Weglänge λ der Moleküle im Vorratsbehälter, finden im Gasstrahl in und unmittelbar hinter der Düse zahlreiche Zusammenstöße statt³⁰. Da im inneren Kernbereich des Molekularstrahls vermehrt Zusammenstöße stattfinden (das bedeutet, die relative Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle untereinander ist klein), kühlt sich der innere Bereich stärker ab als die Randbereiche.

Mit fortschreitendem Abstand von der Düse bricht die Expansion in Form einer Schockwelle ab, wenn der dynamische Druck dem Hintergrunddruck in der Expansionskammer entspricht. Die äußeren Bereiche des Überschallstrahls können dabei die geordnete und gerichtete Bewegung des inneren Strahls beeinträchtigen, was die Erhöhung der Translationstemperatur bewirken würde. Aus diesem Grunde wird der ausgerichtete und kalte innere Bereich des Strahls durch einen so genannten Skimmer (speziell konstruierter Kollimator) abgetrennt

(siehe Abbildung 2-1). Nachdem der Molekularstrahl den Skimmer passiert hat, ist er streng ausgerichtet und weist eine enge Geschwindigkeitsverteilung auf, wie Abbildung 2-1 und Abbildung 2-2 verdeutlichen ^{27, 30, 37}.

Für die Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Temperaturerniedrigung und konstruktivem Aufbau (freie Weglänge $\lambda \ll$ Düsendurchmesser d und Staudruck p_0) wird der Knudsen-Koeffizient eingeführt. Er ergibt sich aus dem Verhältnis von mittlerer freier Weglänge λ und dem Düsendurchmesser d ⁴⁹:

$$K_n = \frac{\lambda}{d} \tag{2-3}$$

mit:

$$\lambda \approx \frac{E_{kin}}{\sigma * p_0} \tag{2-4}$$

Hierbei ist p_0 der Druck und σ der Stoßquerschnitt. Die kinetische Energie E_{kin} ist dabei gegeben durch die Beziehung:

$$E_{kin} = \frac{3}{2} kT \tag{2-5}$$

Die Temperatur des Molekularstrahls errechnet sich bei adiabatischer (also ohne Schockwellen und Wärmeleitung), isentropischer ($\Delta S=0$) Strömung^{28,50} wie folgt:

$$\frac{T_0}{T} = \left(\frac{p_0}{p}\right)^{(\gamma-1/\gamma)} = \left(\frac{\rho_0}{\rho}\right)^{(1-\gamma)} = 1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \quad (2-6)$$

Hierbei sind T, p und ρ Temperatur, Druck und Dichte nach der Expansion. Der Index 0 bezieht sich auf die Größen vor der Expansion. γ bezeichnet das Verhältnis der Wärmekapazitäten (c_p/c_v) und M die Machzahl (siehe auch weiter unten).

Das Ausmaß des Abkühlungseffektes hängt vom Verhältnis der Strömungsgeschwindigkeit u (entspricht v_1 in Gleichung 2-1 und 2-2) zur lokalen Schallgeschwindigkeit a ab. Dieses Verhältnis wird durch die Machzahl M ausgedrückt^{34,51}:

$$M = \frac{u}{a} \quad (2-7)$$

Die lokale Schallgeschwindigkeit a ergibt sich aus:

$$a = \sqrt{\frac{\gamma k T_{trans}}{m}} \quad (2-8)$$

γ bezeichnet das Verhältnis der Wärmekapazitäten (c_p/c_v), k ist die Gaskonstante, T_{trans} die Translationstemperatur und m die Masse der Teilchen. Mit der lokalen Schallgeschwindigkeit sinkt also auch die Temperatur.

Durch die Zunahme der Geschwindigkeit nach der Expansion nimmt die Zahl der Stöße der Gasteilchen untereinander und mit dem Trägergas zu. Dies führt zur Angleichung der relativen Geschwindigkeiten. Die Geschwindigkeitsverteilung kann durch die Maxwell-Verteilung mit der Strömungsgeschwindigkeit (u) beschrieben werden, wie Abbildung 2-2 graphisch darstellt.

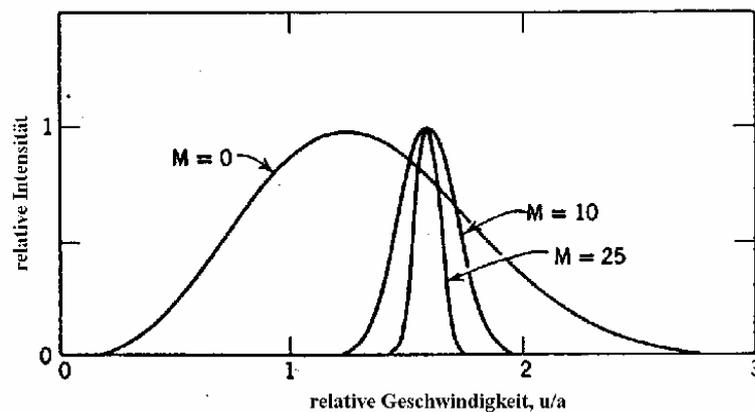


Abbildung 2-2: Geschwindigkeitsverteilung im Molekularstrahl für verschiedene Machzahlen für monoatomare Gase. Mach=0 entspricht einem effusiven Strahl mit Boltzmann-Verteilung. Die Halbwertsbreite entspricht dabei der Translationstemperatur T_{trans} ^{27,30}.

Unter der Translationstemperatur kann man sich die Temperatur parallel zur Strömungsrichtung vorstellen. Sie ist ein Maß für die Breite der Geschwindigkeitsverteilung um die mittlere Strömungsgeschwindigkeit.

Da die Gasteilchen sich mit sehr großen Machzahlen bewegen, werden sie auch als Überschallstrahlen (supersonic beam) bezeichnet^{30, 32, 36}. Mit wachsendem Abstand von der Düse bewirken die Gasteilchenzusammenstöße, dass sowohl die Temperatur als auch die Schallgeschwindigkeit sinken. Die Stöße finden mit der Entfernung von der Düse immer seltener statt, weil sowohl die Gasdichte abnimmt, als auch eine wachsende Ausrichtung der Gasteilchen stattfindet, was Abbildung 2-3 schematisch zeigt.

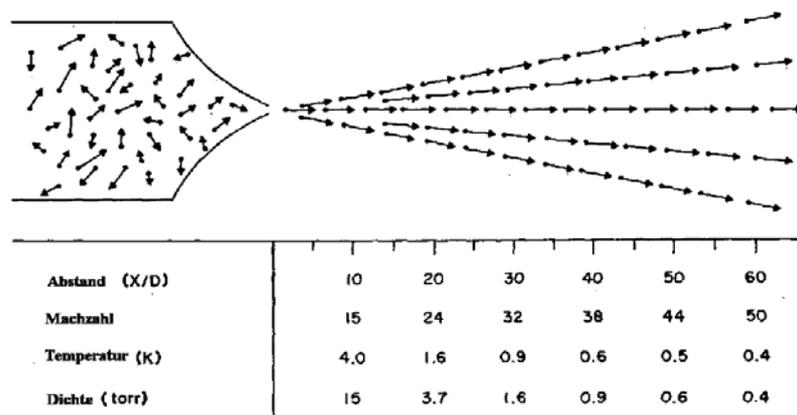


Abbildung 2-3: Schematisches Diagramm einer Gasentspannung durch eine Düse. X ist der Abstand von der Düse, D der Düsendurchmesser. An verschiedenen Punkten sind die Machzahl, die Temperatur und die Gasdichte angegeben. Die Geschwindigkeiten der Moleküle sind als Pfeile dargestellt. Durch die Expansion werden die Geschwindigkeiten in Größe und Richtung angeglichen³⁷.

Dadurch erreichen schließlich Temperatur, Schallgeschwindigkeit und Machzahl einen Endwert. Wenn das expandierende Gas als ein kontinuierliches Medium angesehen wird, ergibt sich nach Anderson et. al.³⁶ für die maximale Machzahl:

$$M_{\max} = c(p_0 d)^{0,4} \quad (2-9)$$

Hier hat c für Argon den Wert 133, wenn der Anfangsdruck p_0 in bar und der Düsendurchmesser d in cm angegeben wird. In der Praxis ist also, wie die Gleichungen 2-6 und 2-9 zeigen, die Pumpleistung der Expansionskammer die limitierende Größe.

Helium als Trägergas wird aus zwei Gründen verwendet: Zum einen bilden sich homonukleare und heteronukleare He-Cluster erst unter extremen Bedingungen^{30, 52, 53}. Zum anderen dient Helium nicht nur als Trägergas, sondern gleichzeitig als Kältebad (seed gas), da es sehr hohe Stoßzahlen erreichen kann^{28, 30, 49, 54}. In Zweier- und Dreierstößen unter Beteiligung von Helium wird innere Energie (Translations-, Rotations- und Schwingungsenergie) der Moleküle und Cluster in Translationsenergie von Helium umgewandelt. Die Effizienz der Übertragung ist für die einzelnen Energien unterschiedlich und hängt vom Wirkungsquerschnitt ab:

$$\sigma_{\text{vib}} \ll \sigma_{\text{rot}} < \sigma_{\text{trans}} \quad (2-10)$$

Daraus ergibt sich für das Abkühlen der einzelnen Freiheitsgrade folgende Reihenfolge:

$$T_{\text{trans}} < T_{\text{rot}} \ll T_{\text{vib}} \quad (2-11)$$

Um eine gute Abkühlung der Rotationstemperatur und vor allem der Schwingungstemperatur zu erhalten, bedarf es daher vieler Zusammenstöße der Aromaten. Daher wird Helium in großem Überschuss zugegeben. Außerdem findet beim Zusammenstoß vom recht großen Aromatenmolekül mit dem kleinen Heliumatom eine größere Impulsübergabe statt, als wenn zwei Aromaten zusammenstoßen würden. Dadurch erhält das Heliumatom große kinetische Energie und kühlt sich dabei stark ab.

Im zentralen Bereich hinter der Düse liegt also eine nahezu eindimensionale enge relative Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle vor (was gleichbedeutend mit einer niedrigen Temperatur ist ^{30, 33}), wobei die relative Geschwindigkeit der Moleküle untereinander sehr klein ist. Dadurch kommt es bei zentralen Stößen zur Aggregatbildung, was im Folgenden näher beschrieben wird.

2.1.2 Bildung der molekularen Aggregate

Durch die adiabatische Expansion sinkt die Temperatur so weit, dass die Bindungsenergie von schwach gebundenen Clustern (z. B. van-der-Waals-Aggregaten) unterschritten wird. Wenn es zu solchen Kondensationsprozessen kommt, bezeichnet man den Molekularstrahl als cluster beam ⁵⁵. Die Cluster können neben van-der-Waals-Wechselwirkungen auch durch andere intermolekulare Wechselwirkungen stabilisiert werden, wie z. B. Wasserstoffbrückenbindungen. Eine Beschreibung der einzelnen intermolekularen Wechselwirkungen erfolgt im Kapitel 2.2.

Molekular kann man sich die Bildung von Clustern durch Dreierstöße vorstellen, wobei die frei werdende Bindungsenergie in Translationsenergie umgewandelt und damit die maximale Translationstemperatur beschränkt wird. Um diese Translationstemperaturerhöhung zu minimieren, wird Helium als Kältebad (seed gas) beigemischt, da es sich bei der Expansion stark abkühlt. Zusätzlich hat Helium den Vorteil, dass es nicht zur Bildung von Clustern neigt, weil es zur Bildung von Helium-Clustern nach Smalley et. al.³⁰ Viererstöße bedarf und Helium nur sehr schwache intermolekulare Wechselwirkungen eingeht.

Die gezielte Synthese von Aggregaten definierter Größe und Zusammensetzung ist nicht möglich. Man erhält stets ein Gemisch von Clustern verschiedener Größe und Zusammensetzung. Durch empirische Variation der Parameter Druck, Temperatur, Düsendurchmesser und Mischungsverhältnis der Proben wird der Anteil der gewünschten Aggregate in der Clusterverteilung optimiert. Allgemein gilt, dass die Clustergröße mit zunehmendem Staudruck und sinkender Temperatur steigt⁵⁶.

Bei heterogenen Clustern spielt das Mischungsverhältnis der Komponenten und deren Dipolmomente eine zusätzliche Rolle. Hat die eine Komponente ein hohes Dipolmoment, so muss dessen Anteil im Vergleich zu einer unpolaren Komponente reduziert werden, da sonst verstärkt homogene Cluster gebildet werden. Somit hat man es insgesamt immer mit einer Mischung von Clustern unterschiedlicher Größe, Zusammensetzung und Struktur zu tun. Zur Untersuchung von speziellen Aggregaten ist deswegen eine Methode erforderlich, die sowohl größen- als auch struktureselektiv ist. Dies wird durch die resonante Zweiphotonenionisation in Verbindung mit der Massenspektroskopie erreicht und im Kapitel 2.3.1 näher beschrieben.