

### 3.4 Spektrometer und Detektor

Die gesamte Apparatur wurde so konstruiert <sup>68</sup>, dass sie ohne apparativen Umbau in der Lage ist, entweder Kationen (Kapitel 3.4.1) für die REMPI-Spektren zu erfassen oder Elektronen für die Photoelektronenspektroskopie.

Mit Hilfe der REMPI-Spektroskopie ist es möglich, gezielt einzelne Clustergrößen zu untersuchen und deren resonante Zwischenzustände zu bestimmen. Dabei werden die Cluster an einem definierten Ort durch einen durchstimmbaren Laser ionisiert. Die dabei entstandenen Kationen werden daraufhin im Flugzeitmassenspektrometer in einem elektrischen Feld beschleunigt, passieren eine feldfreie Wegstrecke bekannter Länge und werden dann detektiert. Aufgrund der unterschiedlichen Massen der einzelnen Cluster gelangen die spezifischen Cluster zu unterschiedlichen Zeiten zum Detektor.

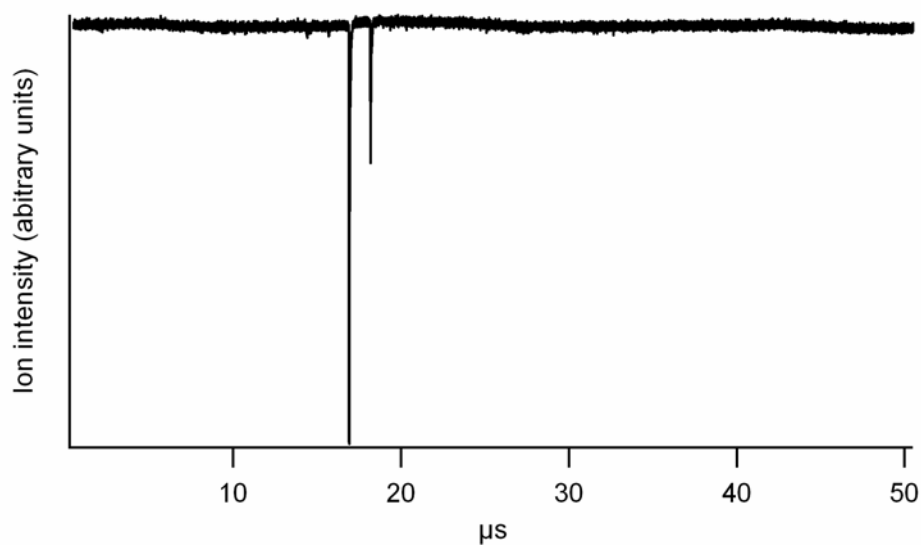
Der Vorteil dieser Methode ist die direkte Detektierung der Massen aller entstandenen Kationen und die hohe Nachweisempfindlichkeit, da die Ionenintensität nahezu ohne Verlust gemessen werden kann.

Eine genaue Beschreibung des Flugzeitmassenspektrometers erfolgt im anschließenden Kapitel 3.4.1.

### 3.4.1 Flugzeitmassenspektrometer

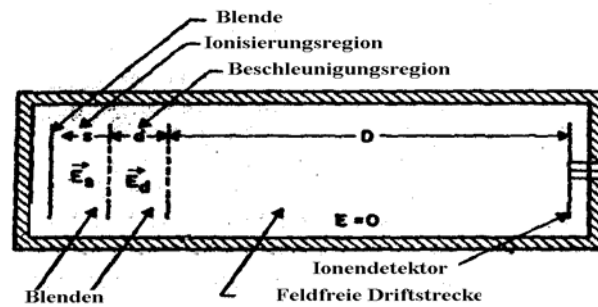
Der massenselektive Nachweis der durch Laserionisation erzeugten Clusterkationen erfolgt mit Hilfe eines Time-of-flight-Massenspektrometers<sup>40, 72-75</sup> (TOF-MS ist ein Eigenbau unserer Arbeitsgruppe). Es erlaubt, mit einem Laserschuss ein vollständiges Massenspektrum der im Molekularstrahl vorhandenen Spezies aufzunehmen. Im Allgemeinen werden bei einer Messung einer Wellenlänge die Massenspektren von ca. 100 Lasershots summiert. Abbildung 3-5 zeigt ein typisches Time-of-flight-Spektrum; hier am Beispiel von Anisol/NH<sub>3</sub>. Man erkennt bei 16,9 und 18,2  $\mu$ s Peaks für das reine Anisol und den Anisol/NH<sub>3</sub>-(1:1)-Cluster.

REMPI-Spektren ergeben sich, indem man gezielt einige Cluster aussucht, die bei bestimmten Flugzeiten erscheinen, und bei jeder Wellenlänge die Ionenintensität für jedes spezifische Clusterion misst. Durch Auftragen der Ionenausbeute gegen die eingestrahlte Energie erhält man ein komplettes REMPI-Spektrum mit den vibronischen Übergängen im angeregten Zustand. Die Intensität ergibt sich dabei aus der Integration über ein wählbares Zeitintervall für ein bestimmtes Clusterion. So können bei unserem Steuerprogramm bis zu 5 REMPI-Spektren gleichzeitig aufgenommen werden (siehe auch Kapitel 3.5).



**Abbildung 3-5:** TOF-Spektrum vom Anisol/ $\text{NH}_3$ -Cluster bei 276,23 nm. Der stärkste Peak bei 16,9  $\mu\text{s}$  entspricht dem reinen Anisol und der zweistärkste Peak bei 18,2  $\mu\text{s}$  entspricht dem Anisol/ $\text{NH}_3(1:1)$ -Cluster.

In dieser Arbeit wird mit einem zweistufigen Flugzeitmassenspektrometer nach Wiley und McLaren<sup>73</sup> gearbeitet.



**Abbildung 3-6:** Schematischer Aufbau eines zweistufigen Flugzeitmassenspektrometers. Die Größe  $s$  stellt die Ionisierungsregion dar ( $25 \text{ kVm}^{-1}$ ) und ist 8 mm lang,  $d$  stellt die Beschleunigungsregion dar ( $255 \text{ kVm}^{-1}$ ), welche 8 mm lang ist. Die feldfreie Driftstrecke  $D$  ist 1,000 m lang. Die vom Verfasser modifizierte Abbildung wurde aus <sup>73</sup> entnommen.

Der Aufbau ist Abbildung 3-6 zu entnehmen. Hier wird mit zwei Beschleunigungsfeldern ( $s$  und  $d$ ) gearbeitet, was den Vorteil hat, dass die Konstruktion des Flugrohrs unabhängig von dem Verhältnis von Beschleunigungsstrecke und Driftstrecke ist. Dadurch besitzt man eine höhere konstruktive Freiheit bei der Gestaltung des Flugrohres. Die beiden Beschleunigungsstrecken sind jeweils 8 mm lang, wobei bei der ersten eine Spannung von  $25 \text{ kVm}^{-1}$  anliegt, bei der zweiten eine von  $255 \text{ kVm}^{-1}$ . Die Driftstrecke entspricht 1,000 m.

Wie man sieht, beruht die Untersuchung der Ionen auf den unterschiedlichen Massen der Spezies und den damit verbundenen unterschiedlichen Flugzeiten. Die Kationen gelangen nach aufsteigenden Massen zeitlich nacheinander am Detektor an. Dabei werden Spezies mit gleichen Massen zum gleichen Zeitpunkt am Detektor erfasst. Man erhält eine Massenverteilung in Abhängigkeit von der Flugzeit. Im Beschleunigungsfeld erhalten die Kationen mit der Ladung  $q$  beim Durchlaufen der Spannung  $U$  die kinetische Energie  $q \cdot U$ . Wegen der

unterschiedlichen Massen besitzen die einzelnen Kationen nach Passieren der Beschleunigungsstrecke unterschiedliche Geschwindigkeiten  $v$ :

$$v = \sqrt{2 \frac{q}{m} U} \quad (3-1)$$

In der folgenden feldfreien Strecke trennen sich dann die Kationen aufgrund ihrer unterschiedlichen Geschwindigkeiten und erreichen den Detektor zu unterschiedlichen Zeiten.

Bei der Flugzeit eines Cluster mit definierter Masse handelt es sich um den Zeitraum, den das Clusterkation benötigt, um vom Zeitpunkt der Ionisierung aus zum Detektor zu gelangen. Diese Gesamtzeit ergibt sich dabei aus der Summe der Zeiten, die die Masse benötigt, um die Ionisierungsregion  $s$ , die Beschleunigungsregion  $d$  und die feldfreie Driftstrecke  $D$  (siehe Abbildung 3-6) zu durchlaufen:

$$t_{gesamt} = t_s + t_d + t_D \quad (3-2)$$

Im Einzelnen errechnen sich die jeweiligen Flugzeiten für ein Kation der Masse  $m$  mit der Ladung  $q$  und der Anfangsenergie  $U_0$  wie folgt <sup>73</sup>:

$$t_s = 1,02 \frac{\sqrt{2m}}{q * E_s} \left( \sqrt{U_0 + q * s * E_s} \pm \sqrt{U_0} \right) \quad (3-3)$$

$$t_d = 1,02 \frac{\sqrt{2m}}{q * E_d} \left( \sqrt{U} - \sqrt{U_0 + q * s * E_s} \right) \quad (3-4)$$

$$t_D = 1,02 \frac{\sqrt{2m} * D}{2\sqrt{U}} \quad (3-5)$$

$E_s$  und  $E_d$  sind die Feldstärken der Ionisierungsregion und der Beschleunigungsregion.  $U$  ist die Energie nach dem Durchfliegen der Beschleunigungsstrecke. Somit ist die Gesamtzeit  $t_{ges}$  proportional zur Wurzel der Masse  $m$  des Kations.

Ein wichtiges Gütekriterium eines TOF-MS ist das Auflösungsvermögen  $R$ . Darunter versteht man die kleinste messbare Differenz ( $\Delta m$ ) zwischen zwei dicht beieinander liegenden Massen, die beide noch eindeutig voneinander separiert werden können<sup>73</sup>:

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad (3-6)$$

Eine weitere Definition für das Auflösungsvermögen eines Spektrometers bei Messung eines Ions der Masse  $m$  ist nach Boesl, Weinkauff und Schlag<sup>75</sup> gegeben durch:

$$R_{50\%} = \frac{m \Delta t_{\Delta m=1}}{\Delta t_{FWHM}} \quad (3-7)$$

Hier stellt  $\Delta t_{\Delta m=1}$  die Zeitdifferenz zweier Ionensignale dar, die sich um eine Masseneinheit unterscheiden und  $\Delta t_{FWHM}$  die Breite des Massensignals auf halber Höhe. Für die verwendete Apparatur (zweistufiges Flugzeitmassenspektrometer) ergibt sich ein Auflösungsvermögen von  $R_{50\%} = 366$ <sup>68</sup>.

### 3.4.2 Detektor

Bei dem Detektor handelt es sich um einen zweistufigen Multikanalplatten-Detektor, der in einer Sandwichbauweise konstruiert wurde <sup>68, 76</sup>. Seine maximale Verstärkung beträgt  $2,5 \cdot 10^9$ . Bei einer kapazitiven Auskopplung der Signale besteht die Gefahr einer Übersättigung des Widerstandes durch einen Überschuss an Elektronen. Aus diesem Grunde erfolgt die Auskopplung über einen Kondensator, bei dem man nun die Kapazität misst.

