

## 4 Entwicklung der Oktopolfalle

Das Hauptziel dieser Dissertation, die Untersuchung von Metallclustern bei einer Temperatur unterhalb von 50 K, erforderte den Bau eines Gerätes, mit dem die Cluster von Raumtemperatur auf diese Endtemperatur abgekühlt werden können. Die vorhandenen guten Erfahrungen mit einem gasgefüllten Quadrupol an unserer Apparatur, der die gesputterten, heißen Cluster auf Raumtemperatur abkühlt<sup>65</sup>, legten den Aufbau eines kalten, gasgefüllten Speicherquadrupols zur weiteren Kühlung der Cluster nahe. Besondere Attraktivität besaß diese Lösung dadurch, daß sie kompatibel zum von S. Wolf eingeführten Meßaufbau<sup>66</sup> war und eine Variation der Clustertemperatur durch Änderung der Falltemperatur erlaubte.

Das Problem der Kühlung von Ionen bis zu tiefen Temperaturen liegt in der Aufheizung, die das Ion durch seine Bewegung im RF-Feld der Quadrupolstäbe erfährt<sup>67</sup>. Die ideale RF-Kühlfalle vereint eine hohe RF-Frequenz, eine große feldfreie Region mit steilen "Wänden" und ein verglichen mit der Masse der Ionen leichtes Puffergas<sup>68</sup>. Ein Vorteil der Kühlung von Ionen liegt wiederum darin, daß eine Dimerisierung oder Clusterbildung, wie sie bei Neutralteilchen bei tiefen Temperaturen auftritt, aufgrund der Coulomb-Abstoßung ausgeschlossen ist.

Das Einfangen von Ionen in der Falle wird durch eine geschickte Nutzung der Ein- und Austrittslinse erreicht<sup>69</sup>: Die Spannung, die an der Eintrittslinse anliegt, wird so gewählt, daß die eintretenden Ionen sie gerade passieren können. Die Spannung an der Austrittslinse dagegen wird so hoch gewählt, daß die Ionen am Potentialwall reflektiert werden (siehe Abb 4.1). Verlieren die Ionen jetzt durch Stöße mit dem Puffergas in der Falle kinetische Energie,

---

<sup>65</sup> (Krämer 1993)

<sup>66</sup> (Wolf 1997)

<sup>67</sup> (Gerlich 1992), (Gerlich 1993)

<sup>68</sup> (Ervin et al. 1985)

<sup>69</sup> (Dolnikowski et al. 1988)

können sie das Potential der Eintrittslinse nicht mehr überwinden und werden gefangen. Diese Technik ist ideal an das NeNePo-Experiment angepaßt, da die Anionen gefangen werden können und die Kationen aus der Falle durch die Linsenspannungen abgezogen und anschließend nachgewiesen werden können.

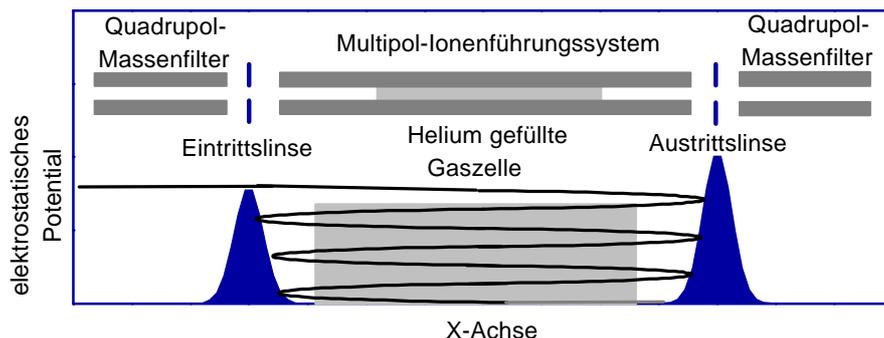


Abbildung 4.1: Prinzip einer Multipol-Ionenfalle: Die Potentiale der Eintritts- und Austrittslinse werden so gewählt, daß die Ionen das Potential der Eintrittslinse gerade passieren können, aber am Potential der Austrittslinse reflektiert werden. Durch Stöße mit einem Puffergas verlieren sie kinetische Energie und können nach der Reflektion an der Austrittslinse die Eintrittslinse nicht mehr passieren.

Im Folgenden soll näher auf die Konstruktion der kühlbaren Ionenfalle eingegangen werden.

## 4.1 Die Abhängigkeit der Thermalisierung vom Gasdruck und der Gasart

Der Thermalisierung von Clustern in einem Wärmebad aus Gasatomen wurde in den letzten zwei Jahren zunehmendes Interesse entgegengebracht, da sich auf diese Weise eine definierte Clustertemperatur einstellen läßt. Unter Benutzung dieser Methode ließ sich zum Beispiel die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität von Clustern messen und damit die Schmelztemperatur

von Natriumclustern bestimmen<sup>70</sup>. Theoretisch beschrieben wurde der Kühlprozeß durch Jan Westergren et al.<sup>71</sup>. Interessant für die Konstruktion der Falle sind im Wesentlichen die dort gemachten Aussagen zur Abhängigkeit des Kühlprozesses von der Gasart und zur Anzahl der Stöße, die zur vollständigen Thermalisierung notwendig sind.

Prinzipiell führt die Verwendung eines schweren Stoßgases zu einem größeren Energieübertrag pro Stoß und damit zu einer effektiveren Kühlung. Aufgrund der von uns angestrebten Temperaturen im Bereich von 10 K bis 50 K erscheint aber die Verwendung von Helium als Stoßgas optimal, um das Gefrieren von Gas an den Oberflächen der Falle oder gar ein Kondensieren auf den Clustern zu vermeiden.

Westergren gibt eine Abschätzung für die Clustertemperatur als Funktion der Stoßzahl:

$$T_c(m) = (T_c(0) - T_g) \cdot \left(1 - \frac{k}{3nk_b}\right)^m + T_g$$

mit  $T_g$  – Gastemperatur,  $T_c$  – Clustertemperatur,  $m$  – Stoßzahl und  $n$  – Clustergröße,

wobei die Konstante  $k$  eine Funktion von Gasmasse, Clustermasse und Wechselwirkungsstärke ist. In (Westergren et al. 1997) findet man  $k$  für Pd<sub>13</sub> und die Edelgase He ( $k=3.5$  meV/800 K), Ne ( $k=10.5$  meV/800 K) und Ar ( $k=14$  meV/800 K).

Angewandt auf den Fall des Ag<sub>3</sub> mit  $n=3$  erhalten wir folgendes Bild (Abb. 4.2): Unabhängig davon, ob die Anfangstemperatur 300 K oder 500 K beträgt wird nach etwa 1000 Stößen die Gastemperatur erreicht. Die Absenkung der Gastemperatur von 100 K auf 20 K führt unter den gemachten Annahmen zu einer nur unwesentlichen Verlängerung der Zeit bis zur Thermalisierung.

---

<sup>70</sup> (Schmidt et al. 1997)

<sup>71</sup> (Westergren et al. 1997), (Westergren et al. 1998)

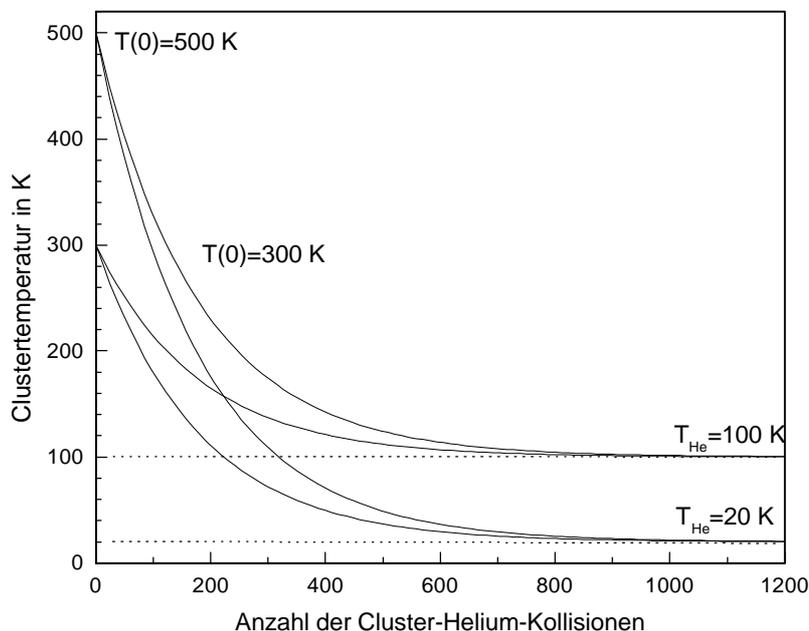


Abbildung 4.2: Temperatur der  $Ag_3$ -Anionen als Funktion der Stoßzahl für verschiedene Anfangs- und Gastemperaturen.

In (Westergren et al. 1997) wird jedoch darauf hingewiesen, daß  $k$  lediglich für Helium schwach von der Temperatur abhängt und somit die Abschätzung nur für Helium eine gute Beschreibung liefert.

Zusammenfassend läßt sich also sagen: Die Zahl der benötigten Stöße liegt für Helium als Stoßgas bei etwa 1000 und ist nur schwach von der Anfangstemperatur der Cluster oder der Temperatur des Gases abhängig. Bei einem Druck von  $10^{-2}$  torr ist diese Stoßzahl bereits nach 2 ms erreicht.

## 4.2 Das elektrische Design der Falle

Die grundlegenden Entscheidungen bei der Konstruktion der Falle betrafen die Parameter äußere Abmessungen, Anzahl der Stäbe (4, 6, 8, ...) und die Frequenz der RF-Spannung.

Die äußeren Abmessungen der Falle wurden dadurch festgelegt, daß die Falle in einer bestehenden Vakuumkammer plaziert werden sollte, die mit CF100-Flanschen versehen war. Dies begrenzt die Fallenlänge auf 80 mm.

Die Anzahl der Stäbe ist eng mit der Form des effektiven Potentials im Falleninnern verknüpft. Generell gilt<sup>72</sup>, je größer die Stabanzahl, desto flacher das Potential im Innern und desto steiler die Wände (Abb. 4.3).

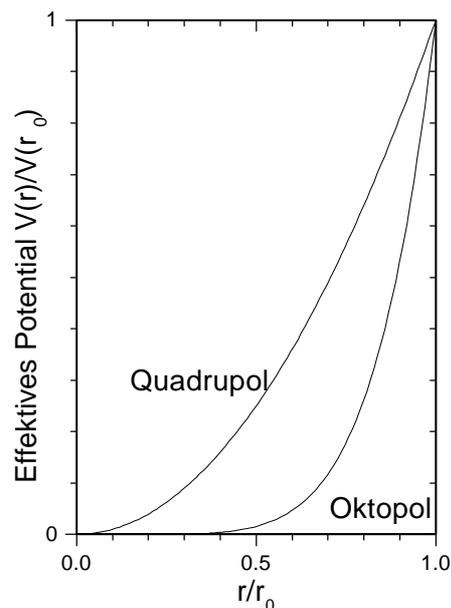


Abbildung 4.3: Die effektiven Potentiale von Quadrupol und Oktopol als Funktion des Abstands von der Mittelachse.

Da jedoch mit zunehmender Stabanzahl die fertigungstechnischen Probleme ansteigen, wurde eine Oktopolkonfiguration gewählt. Dies hatte den zusätzlichen Vorteil, daß der Öffnungswinkel zwischen den Stäben exakt der

<sup>72</sup> (Gerlich 1992)

Akzeptanz eines 0.25 m Monochromators angepaßt ist und somit optimale Voraussetzungen für eine Detektion von Fluoreszenzlicht geschaffen wurden. Abbildung 4.4 zeigt die technische Zeichnung der Oktopolfalle mit allen Einzelteilen und der Angabe der verwendeten Materialien. Das Gehäuse wurde vergoldet.

Die Wahl der Frequenz der RF-Spannung war ein Kompromiß zwischen dem Wunsch nach hoher Frequenz zur Vermeidung der Aufheizung und dem Wunsch nach einem großen effektiven Potential, um die Speichereigenschaften zu verbessern. Gleichzeitig mußten die hochfrequenztechnischen Probleme berücksichtigt werden. Zur Erzeugung der RF-Spannung stand ein RF-Generator (HAMEG Instruments, HM 8032) und ein RF-Verstärker (ENI Inc., Model 350L) zur Verfügung. Die RF-Spannung konnte dann über einen von der Elektronikwerkstatt konstruierten High-Q-Head (Hochfrequenztransformator hoher Güte) induktiv eingekoppelt werden.

Unter Berücksichtigung all dessen wurde eine Frequenz von 1.06 MHz gewählt. Nach ((Gerlich 1992), Gl.45) erhält man damit ein effektives Potential bei einer Fallenspannung  $V_0$  von 60 Volt von:

$$V_{\text{eff}} = n^2 q^2 V_0^2 r^{2n-2} / 4m\Omega^2 r_0^2$$

$$V_{\text{eff}} = 1.1 \text{ eV}$$

wobei

$n=4$  (Stabanzahl durch 2),

$q$  - Ladung der Teilchen,

$r=0.8$  reduzierter zulässiger Radius,

$m$  - Masse der Teilchen,

$\Omega$  - Kreisfrequenz,

$r_0=5$  mm -Innenradius der Falle.

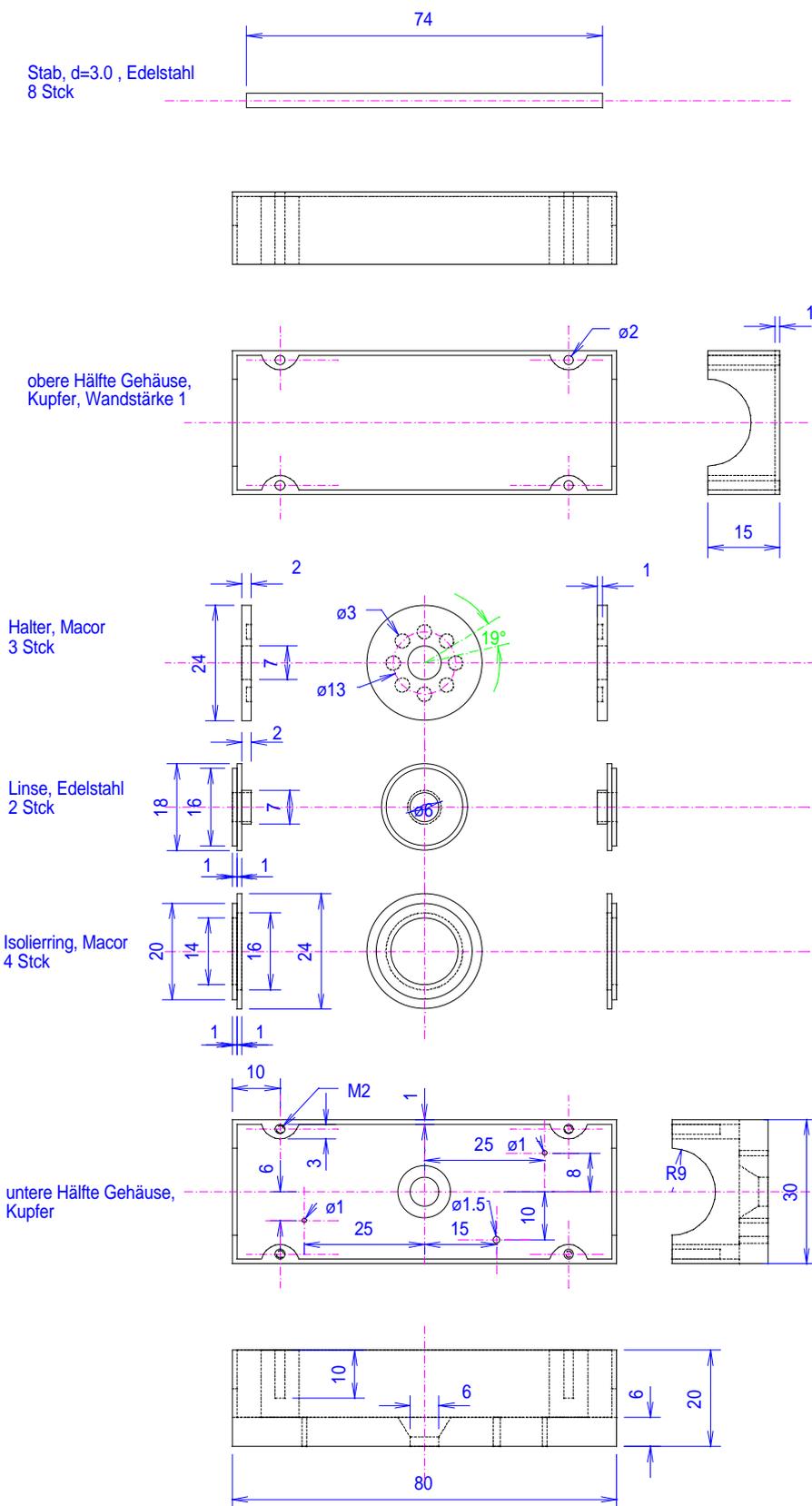


Abbildung 4.4: Die Einzelteile der Oktopolfalle (Maße in mm).

Die Frequenz von 1.06 Mhz ist hoch genug, um ein  $\text{Ag}_3$ -Molekül dieser maximalen kinetischen Energie auf einer stabilen Bahn zu halten (siehe (Gerlich 1992), S.56). Die maximal erreichbare Spannung von 100 V ermöglicht den  $\text{Ag}_9$ -Cluster noch mit einem effektiven Potential von 1 eV zu speichern.

Dieses effektive Potential ist ausreichend um die Cluster bei den erwarteten Translationsenergien zuverlässig einzufangen. Wie sich im Betrieb der Falle herausstellte, sind die Transmissions- und Speichereigenschaften nicht empfindlich von der Fallenspannung abhängig, was ein weiterer Hinweis auf ein ausreichendes effektives Potential ist.

### **4.3 Das kryotechnische Design der Falle**

Zur Kühlung der Falle wurde ein Kryostat mit geschlossenem He-Kreislauf der Firma APD angeschafft, der über eine Kühlleistung von 1 W bei einer Temperatur von 10 K verfügte. Eine befriedigende Fallentemperatur und Abkühlzeit konnte erst erreicht werden, nachdem alle Möglichkeiten der Gewichtsminimierung und Reduzierung der thermischen Verluste ausgeschöpft wurden. Dazu zählen insbesondere die direkte Verbindung der Falle mit dem Kühlkopf ohne Verwendung eines Zwischenstücks und die Vergoldung des Fallenkörpers. Die direkte Ankopplung der Falle erforderte die Neukonstruktion eines z-Manipulators mit besonders geringer Bauhöhe, der die Kontraktion des Kühlfingers bei Abkühlung ausgleicht. Die Vergoldung der Falle reduzierte durch eine erhöhte Reflektivität im IR-Bereich entscheidend die Erwärmung durch Wärmestrahlung. Dies ermöglichte den Verzicht auf einen Wärmeschild, der mit der 1.Stufe (70 K) verbunden ist. Problematisch an der Verwendung dieses Wärmeschildes wäre gewesen, daß durch das schlecht gepumpte Volumen zwischen Falle und Schild die Konvektionsverluste wieder angestiegen wären. Die durch die RF-Ströme hervorgerufene Erwärmung der Falle stellte sich als vernachlässigbar heraus, da eine Abhängigkeit der erreichbaren Endtemperatur vom Anliegen der RF-Spannung nicht beobachtet wurde.

Die Temperaturmessung wurde mit Hilfe von zwei Thermoelementen realisiert (Nr.1: Au/Fe-Chromel, Nr.2: Chromel-Alumel), die unterhalb und oberhalb der

Falle angebracht waren (siehe auch Abb. 4.5). Die von beiden Thermoelementen angezeigten Temperaturen differierten im gesamten Meßbereich um maximal 1 K, vorausgesetzt nach einem Heiz- oder Kühlvorgang konnte sich ein thermisches Gleichgewicht einstellen. Die Temperatur des Fallenkörpers kann damit auf 2 Kelvin genau gemessen werden. Die Einleitung des Gases erfolgt über einen Teflonschlauch mit einem Durchmesser von 1 mm. Da die Wandfläche etwa 200 mal größer als die Fläche der Linsenöffnungen ist, ist die Annahme gerechtfertigt, daß das Puffergas die Temperatur des Fallenkörpers angenommen hat.

Die Falle erreicht eine Endtemperatur von 20 K nach einer Abkühlzeit von 3 Stunden.

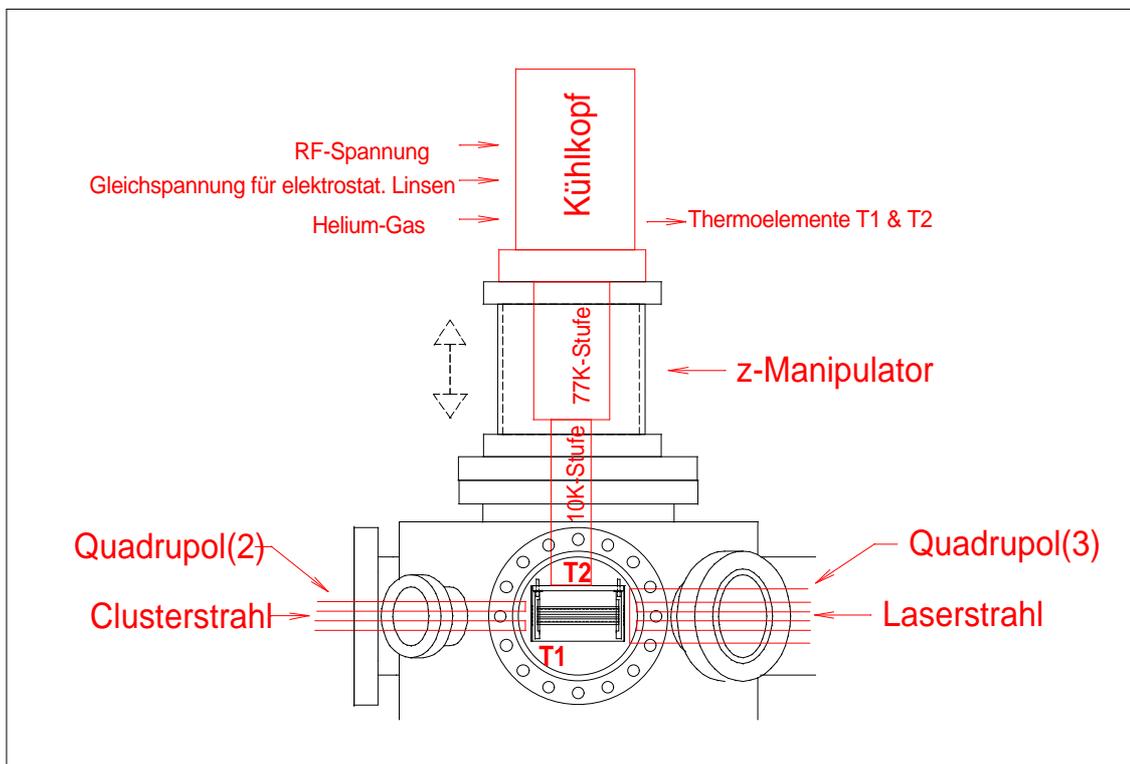


Abbildung 4.5: Der Einbau der Oktopolfalle in die Vakuumanlage. Zwei Thermoelemente messen die Temperatur an der kältesten und der wärmsten Stelle der Falle.

## 4.4 Die Messung der Falleneigenschaften

Als erstes soll gezeigt werden, daß die erreichte Endtemperatur von 20 K ausreichend ist. Dazu kann man die Besetzung der Vibrationszustände des  $\text{Ag}_3^-$  Anions ausrechnen und findet, daß bei 20 K etwa 80 % der Anionen im Vibrationsgrundzustand sind. Die angeregten Vibrationszustände der Biegeschwingung sind mit 16% ( $\nu=1$ , 31  $\text{cm}^{-1}$ ), 3 % ( $\nu=2$ , 62  $\text{cm}^{-1}$ ) und 1 % ( $\nu=3$ , 92  $\text{cm}^{-1}$ ) besetzt. Die Anionen befinden sich also hauptsächlich im Vibrationsgrundzustand. Diese Verhältnisse gelten ebenfalls für größere Cluster, da die Schwingungsfrequenzen sehr ähnlich sind.

Weiterhin interessant für den Betrieb der Falle ist der Puffergasdruck, die maximal speicherbare Ladung, die Leckrate und die mittlere Lebensdauer eines Anions während eines NeNePo-Experiments. Aus der Lebensdauer kann dann wiederum die mittlere Stoßzahl mit dem Puffergas bestimmt werden.

Der Gasdruck in der Falle wurde über den Kammerdruck der umgebenden Vakuumkammer bestimmt. Dieser von einer Ionisationsmeßröhre angezeigte Druck wurde gegen den Fallendruck kalibriert, indem ein 1 mm dicker Schlauch in die Falle eingeführt wurde und der Druck am Ende des Schlauchs über eine Pirani-Meßröhre bestimmt wurde. Da bei allen Experimenten die Pumpleistung an der Kammer gleich war, ließ sich der Fallendruck bestimmen, ohne eine zusätzliche Schlauchverbindung zur Falle anzubringen, die weitere thermische Verluste verursacht hätte. Die Kalibration wurde bei Raumtemperatur durchgeführt und die Fallendrucke für andere Temperaturen mit der Zustandsgleichung des idealen Gases berechnet. Die Falle konnte in einem Druckbereich von 0.3 Pa bis 1 Pa bei 20 K betrieben werden. Bei kleineren Drücken genügte die Zahl der Kollisionen mit dem Puffergas nicht, um die Anionen zu fangen. Bei größeren Drücken stießen die Anionen bereits vor der Falle so häufig mit dem Restgas zusammen, daß sie das Potential der Eintrittslinse nicht mehr überwinden konnten.

Die maximale Ladungsmenge ist durch das Raumladungslimit gegeben und kann folgendermaßen abgeschätzt werden:

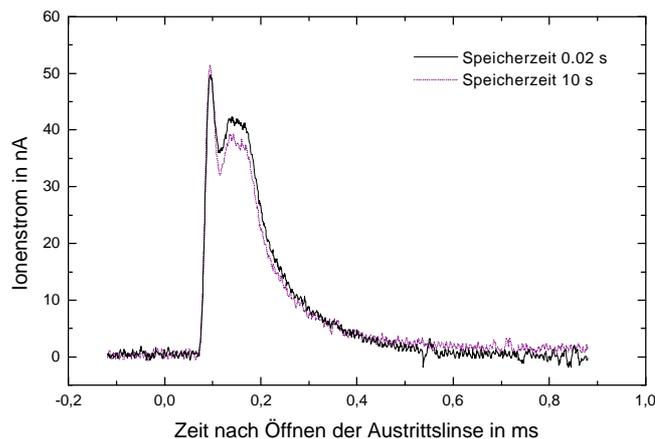
Das elektrostatische Potential eines sich am Rand einer kugelförmigen Ionenwolke befindenden Ions soll die Höhe des effektiven Potentials der Falle

nicht übersteigen. Mit der Annahme, daß die Dichte der Wolke konstant und das Volumen der Wolke gleich dem Fallenvolumen ist, ergibt sich die Zahl der speicherbaren Ionen bei einer Höhe des effektiven Potentials  $V$  von 1 eV (wie in obiger Abschätzung bestimmt), der Länge der Falle  $L = 80$  mm und dem Durchmesser der Ionenwolke  $D = 8$  mm (entspricht 80% des Falleninnendurchmessers) zu :

$$N = \frac{4pR}{Ve^2} \quad \text{mit} \quad R = \left( \frac{3}{4p} \cdot \frac{pD^2L}{4} \right)^{\frac{1}{3}} = \left( \frac{3D^2L}{16} \right)^{\frac{1}{3}}$$

d.h.:  $N = 7 \times 10^6$  ,

was einer Ladung von etwa 1 pC entspricht.



*Abbildung 4.6: Der Nachweis der in der Falle gespeicherten Ionen erfolgt über das Öffnen der Austrittslinse und die Detektion des Ionenschwells mit Hilfe des Faraday-Detektors. Bei einem Füllstrom von 0.4 nA und einer Füllzeit von 200 ms ist die Falle bis zum Raumladungslimit (7 pC) gefüllt. Nach 10 s Speicherzeit ist die Ionenzahl auf 90 % gefallen.*

Experimentell kann die Fallenladung gemessen werden, indem die Austrittslinse nach einer bestimmten Füllzeit geöffnet wird und der austretende Ionenschwall mit dem Faraday-Detektor nachgewiesen wird. Die Ladung im Ionenschwall nimmt dabei mit der Füllzeit zu, bis bei einer maximalen Ladung von 7 pC das Raumladungslimit in der Falle erreicht ist, wie der Vergleich mit der Abschätzung zeigt (siehe Abb. 4.6).

Die Leckrate wird bestimmt, indem die Falle für eine bestimmte Zeit gefüllt wird und danach die Eintrittslinse auf ein Potential gelegt wird, das von den eintretenden Ionen nicht überwunden werden kann. Der aus der Falle nach 10 s extrahierte Ionenschwall ist um 10 % abgeschwächt. Für die Leckrate kann daher eine Zeitkonstante von 100 s angegeben werden.

Die mittlere Lebensdauer der Anionen während des NeNePo-Experiments zu bestimmen, gelingt mit Hilfe eines Ratenmodells. Hierzu wird die Zahl der gespeicherten Ionen für verschiedene Füllzeiten mit und ohne Anwesenheit der Laserpulse gemessen. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, daß der Füllstrom nicht absolut bekannt sein muß.

Mit Hilfe dieses Modells wurde ermittelt, daß die Lebensdauer eines  $\text{Ag}_3^-$ -Anions bei einer Wellenlänge des Lasers von 410 nm ( $3.9 \pm 0.2$ ) s·mW beträgt. Bei einer typischen Gesamtleistung beider Pulse von 20 mW hält sich ein Anion also rund 200 ms in der Falle auf. Unter der Annahme eines Stoßquerschnitts von  $60 \text{ \AA}^2$  erhält man bei einem Helium-Druck von 0.8 Pa eine Stoßanzahl zwischen Anion und Puffergas von 60 000. Wie in Kapitel 4.1 beschrieben, genügen jedoch bereits wenige Tausend Stöße um auch größere Cluster vollständig zu thermalisieren. Eine vollständige Thermalisierung ist also bei den vorgestellten Experimenten garantiert und wird im folgenden auch nachgewiesen.