

Kapitel 3

Das Experiment

Durch Anlagerung von Elektronen definierter Energie an Moleküle eines effusiven Strahls werden negative Ionen erzeugt und anschließend in einem Quadrupol-Massenspektrometer selektiert. Die am Ende vom Rechner dargestellte Ionenausbeutekurve zeigt die Intensität eines Anions bestimmter Masse in Abhängigkeit von der Elektronenenergie. Im folgenden sind die apparativen Voraussetzungen dazu beschrieben.

3.1 Apparativer Aufbau

Die Untersuchungen von Elektronenanlagerungsreaktionen in der Gasphase wurden an der in Abbildung 3.1 schematisch dargestellten Apparatur vorgenommen. Bis auf die Steuer- und Meßelektronik befinden sich sämt-

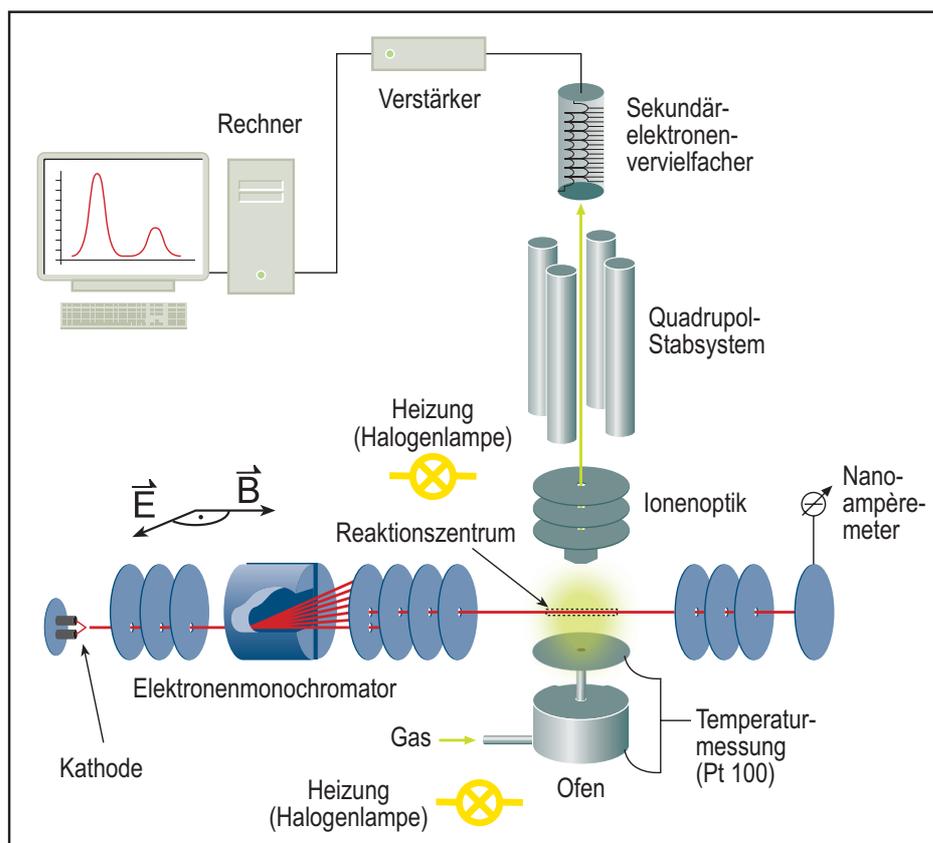


Abbildung 3.1. Schematische Darstellung des apparativen Aufbaus.

liche Komponenten in einer Hochvakuumkammer aus Edelstahl. Metallische Bauteile innerhalb der Kammer bestehen aus unmagnetischem Edelstahl, um den Einfluß magnetischer Störfelder auszuschließen. Unerwünschte Substanzablagerungen auf dem Monochromator und damit einhergehende Oberflächeneffekte (Potentialänderungen) werden außerdem durch Verwen-

derung von Molybdän für das Blendensystem minimiert. Die Reaktionskammer wird durch eine Turbomolekularpumpe der Firma PFEIFFER VACUUM, Modell TMU 262P, mit einer Pumpleistung von 210 l/s auf einen Restgasdruck von etwa 10^{-8} mbar evakuiert. Das Vorvakuum der Hauptkammer erzeugt eine Drehschieberpumpe von PFEIFFER VACUUM (Modell DUO 5) mit einer Pumpleistung von $5\text{ m}^3/\text{s}$. Als Pumpe für das Gaseinlaßsystem kommt ein Modell DUO 2.5 (ebenfalls von PFEIFFER VACUUM) mit $2.5\text{ m}^3/\text{s}$ Saugleistung zum Einsatz. Innerhalb der Apparatur erfolgt die Druckmessung mit einer Bayard-Alpert-Ionisationsmeßröhre der Firma LEYBOLD (Modell Ionivac IM 210 D). Da diese aufgrund des Experimentaufbaus ungefähr 15 cm vom Reaktionsort entfernt ist, liegt der angezeigte Druck etwa zwei bis drei Größenordnungen unter dem Wert des eigentlichen Reaktionszentrums.

Die Hochvakuumkammer wird mit zwei darin angebrachten Halogenglühlampen geheizt, um eine Kondensation der untersuchten Substanzen vor allem auf dem Linsensystem weitestgehend zu vermeiden, da dies zu Potentialänderungen führen kann. Die elektromagnetische Strahlung dieser Halogenlampen hat keinen Einfluß auf die vorgenommenen Messungen. Eine der beiden Lampen befindet sich in unmittelbarer Nähe zum Ofen, in dem sich die zu untersuchende Probe befindet, und regelt deren Sublimation. Die Folge ist ein nur geringer Temperaturgradient zwischen dem Ofen und angeschlossenen Segmenten, wodurch unerwünschter Kondensation der in die Gasphase überführten Moleküle vorgebeugt wird. In den Ofen führt eine mit dem externen Einlaßsystem verbundene Gaszuleitung. Auf diesem Wege wird das Referenzgas Schwefelhexafluorid (siehe Kapitel 3.4) effusiv in den Reaktionsraum eingelassen, die Messungen der Proben finden jedoch in Abwesenheit des Gases statt (näheres Kapitel 4.4). Das Befüllen des Ofens mit Feststoffen ist über eine seitliche Flanschöffnung nach Belüften der Apparatur unkompliziert möglich. Die Füllmenge beträgt meist etwa 100 mg (abhängig von der Dichte des Probenmaterials). Die Temperatur wird am Ofen und wenige Zentimeter vom Reaktionszentrum entfernt mit zwei Pt100 Platin-

Widerstandsthermometern gemessen (Genauigkeit von Fühler und Meßgerät $\approx \pm 3^\circ\text{C}$).

Außerhalb des Rezipienten befinden sich zwei Helmholtzspulen, die das für die Energieselektion der thermisch emittierten Elektronen notwendige homogene Magnetfeld mit einer Stärke von bis zu 180 G erzeugen. Die Fokussierung und Energieselektion dieser Elektronen erfolgt im Trochoidal-Elektronenmonochromator (TEM), auf ihn wird im folgenden Kapitel 3.2 näher eingegangen. Aus dem Reaktionsraum werden die durch Kreuzung von Elektronen- und effusivem Molekularstrahl gebildeten Anionen mittels eines schwachen elektrischen Feldes in Richtung der Ionenoptik abgezogen. Diese bewirkt eine Fokussierung der Anionen, bevor sie im Quadrupolstab-system (Fa. BALZERS QMG 311) der Masse nach selektiert werden. Der sich anschließende Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) wird mit einer Verstärkerspannung von $\approx 3.5\text{ kV}$ betrieben und erzeugt den notwendigen Spannungspuls für die Zähl Elektronik. Der Rechner erstellt dann die Ionenausbeute in Abhängigkeit von der Elektronenenergie.

3.2 Trochoidaler Elektronenmonochromator

Die für die Elektronenanlagerungsmessung notwendigen freien Elektronen werden aus einem stromdurchflossenen Wolframfilament (Firma AGAR SCIENTIFIC LTD., Modell A054, Drahtstärke 0.125 mm) emittiert und besitzen daher eine breite Energieverteilung. Zur Erzeugung eines monochromatischen Strahles dient im Experiment ein erstmals 1968 von Stamatovic und Schulz entwickelter Trochoidal-Elektronenmonochromator, der in Abbildung 3.2 schematisiert dargestellt ist [45, 46].

Die Elektronen bewegen sich hier nach Austritt aus der Kathode entlang eines magnetischen Feldes \vec{B} , das diese auf ihrer Bahn entlang z-Richtung zusammenhält. Elektronen, die sich nicht ausschließlich auf der z-Achse parallel zu \vec{B} bewegen, d. h. Bewegungskomponenten in x- oder y-Richtung besitzen, erfahren eine Lorentz-Kraft, die sie auf eine zyklische Bahn zwingt. Das Blen-

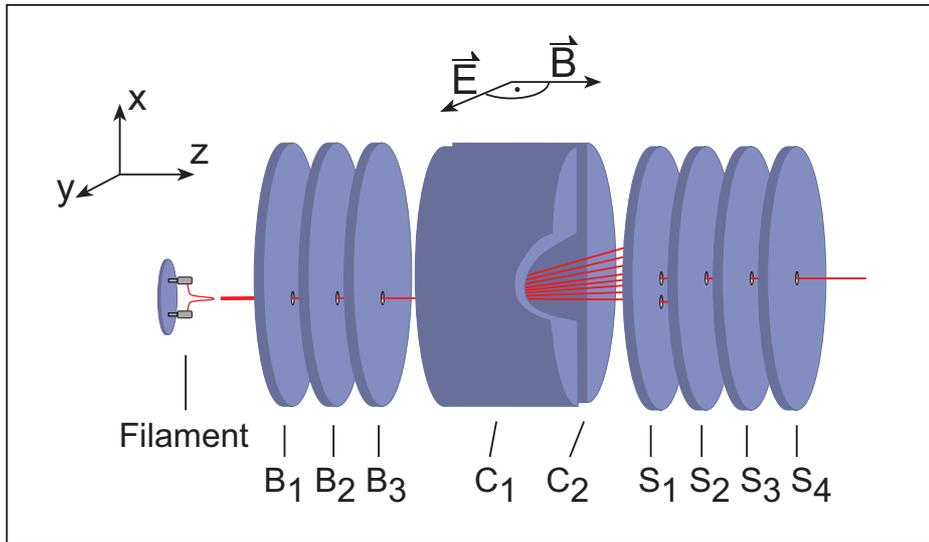


Abbildung 3.2. Trochoidaler Elektronenmonochromator. Die skizzierte Öffnung in der C₁-Blende ist im realen Fall nicht vorhanden, sondern dient nur der Verdeutlichung der Elektronenstrahlselektion.

densystem besteht aus 1.5 mm dicken Molybdänscheiben, die durch elektrisch isolierende Rubinkugeln auf Abstand gehalten werden. Das Anlegen von elektrischen Potentialen fokussiert den Elektronenstrahl. Die ersten drei Blenden (B₁, B₂, B₃) sind mit 1 mm Bohrungen versehen, die 3 mm zur Hauptachse versetzt sind. Durch diese nichtaxialen Öffnungen gelangt der Strahl in den Selektionsraum, wo ein elektrisches Feld \vec{E} zwischen den Kondensatorplatten C₁ und C₂ in y-Richtung anliegt. Der Hauptgeschwindigkeitsvektor \vec{v}_z der Elektronen und das Magnetfeld \vec{B} stehen dazu senkrecht. Im Bereich dieser gekreuzten Felder bewegen sich die Elektronen auf Trochoiden, deren räumliche Dispersion von der Größe der ursprünglichen (vor Eintritt in das C-Linsensystem) Geschwindigkeitskomponente \vec{v}_z abhängt. Die Geschwindigkeitsverteilung in z-Richtung wird also in eine räumliche Verteilung transformiert. Für die Rollkreismittelpunkte der Elektronentrajektorien ergibt sich

eine konstante Geschwindigkeit in x-Richtung (\vec{v}_x) nach Gleichung (3.1):

$$\vec{v}_x = \frac{[\vec{E} \times \vec{B}]}{|\vec{B}|^2} \quad (3.1)$$

Nur Elektronen mit einer Ablenkung Δx , die dem Abstand der Mittelpunkte von axialer (S₁–S₄) und nichtaxialer (B₁–B₃) Bohrung entspricht, können die folgenden Blenden S₁ bis S₄ passieren und in den Reaktionsraum gelangen. Entsprechend muß die Zeit T_z , die die Elektronen für das Passieren des Selektionsraums (Länge L) in z-Richtung brauchen, der Zeit T_x gleichen, welche sie zum Überwinden der Strecke Δx benötigen:

$$T_z = \frac{L}{v_z} = \frac{\Delta x}{v_x} = T_x \quad (3.2)$$

In z-Richtung ist die kinetische Energie $E_{kin,z}$ der die C-Blenden verlassenden Elektronen (mit der Elektronenmasse m_e) dann wie folgt gegeben:

$$E_{kin,z} = \frac{1}{2} m_e \left(\frac{EL}{B\Delta x} \right)^2 \quad (3.3)$$

Mittels der folgenden Blenden S₁ bis S₄ erfolgt eine weitere Fokussierung, bevor der Reaktionsraum erreicht wird. Die Energie bzw. Geschwindigkeit der Elektronen bezüglich der sich im Reaktionszentrum befindenden Probe wird durch Änderung des elektrischen Potentials des Monochromators bis einschließlich S₃ geregelt.

Bei sehr geringen Elektronenenergien führen repulsive Coulombkräfte zwischen den Elektronen verstärkt zu einer Aufweitung des Elektronenstrahls. Durch die parallele Ausrichtung des Magnetfeldes \vec{B} zum Elektronenstrahl wird dem entgegengewirkt, so daß mit diesem Monochromatoraufbau auch Messungen mit Energien $\ll 1$ eV ohne weiteres möglich sind.

3.3 Reaktionskammer und Ionennachweis

Im Reaktionsraum trifft der monochromatisierte Elektronenstrahl auf den effusiven Molekularstrahl, in welchem die Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen durch eine modifizierte Maxwell-Boltzmann-Verteilung beschrieben werden kann. Die Experimente finden bei einem gemessenen Druck von

$\leq 10^{-6}$ mbar statt, um so möglichst Ladungstransfer und Mehrfachstöße auszuschließen. Der Elektronenstrahl wird bei dieser Gasdichte kaum geschwächt, seine durchschnittliche Stromstärke liegt bei 10–20 nA. Die am Kollisionspunkt gebildeten Anionen werden durch ein schwaches elektrisches Feld von < 1 V/cm aus dem Reaktionsraum in Richtung des Quadrupol-Massenspektrometers (QMS) abgezogen. Weitere Blenden sorgen für eine Fokussierung der Ionen vor Eintritt in das QMS.

Das Massenspektrometer (Firma BALZERS, Modell QMG 311) enthält vier konzentrisch parallel angeordnete runde Stabelektroden. An jedes Paar gegenüberliegender Stäbe ist eine hochfrequenten Wechselspannung angelegt, die von einer Gleichspannung überlagert wird. Dem Ionenstrahl im Zentrum des Stabsystems wird durch das Hochfrequenzfeld eine massenabhängige Oszillation aufgezwungen. Nur für Ionen einer bestimmten Masse bleibt die Schwingungsamplitude klein genug, um das Stabsystem zu passieren. Die anderen Ionen treffen auf die Stäbe und werden eliminiert. Durch Ändern der Spannungen kann das Massenspektrum aufgenommen werden.

Die durchgelassenen Ionen treffen zur Detektion nach dem Stabsystem auf einen Sekundärelektronenvervielfacher (SEV), Firma PFEIFFER VACUUM, Modell SEV 217. Dieser ist aus siebzehn zunehmend positiv geladenen Kupfer/Beryllium-Dynoden aufgebaut. Durch das auftreffende Ion wird eine Elektronenkaskade ausgelöst. Der Ladungspuls wird von der am SEV anliegenden Hochspannung als Spannungspuls induktiv ausgekoppelt und über einen Signalverstärker an die Zähl Elektronik weitergegeben.

Die Ionenpulse werden von einem Computer mit Hilfe einer MCS-Karte (PCI-MIO-E1) und des Programms LABVIEW Version 4.1 (beides Firma NATIONAL INSTRUMENTS) eingelesen. Neben der Simulation eines Vielkanalanalysators übernimmt der Rechner auch den Spannungsvorschub zur Steuerung der Elektronenenergie am Monochromator. Dies geschieht durch einen D/A-Wandler und einen nachgeschalteten Operationsverstärker der MCS-Karte. Das erhaltene Ionensignal kann so im Computer als von der

Elektronenenergie abhängige Ionenintensität dargestellt werden (Ionenausbeutekurve, IAK).

Abschließend muß erwähnt werden, daß auch ohne Einlaß gasförmiger Substanzen die Apparatur ein permanentes Signal bei 1 amu und einer Energie von etwa 6 bis 10 eV zeigt. Dieses ist leider nicht konstant genug, um die Möglichkeit von Differenzspektren zu bieten, sondern variiert insbesondere mit der Temperatur, welche natürlich zum Sublimieren der Probe erhöht werden muß. Die Quelle des Wasserstoffanions ist unklar, es stammt vermutlich aus elektronenstimulierten Desorptionsprozessen von Molekülen an den Oberflächen des Reaktionsraums (z. B. H_2O). Gründliches Ausheizen konnte das Problem jedoch nicht beheben. Obwohl daher in dieser Arbeit keine eindeutigen Aussagen über die Entstehung von H^- -Ionen aus den beobachteten DEA-Prozessen gemacht werden kann, wurde bei deuterierten Substanzen die mögliche Entstehung von D^- -Ionen untersucht.

3.4 Kalibrierung

3.4.1 Energieskala

Zur Eichung der Energieskala wird die Resonanz des SF_6 -Muttermolekülanions aus Schwefelhexafluorid herangezogen. Dieses besitzt einen sehr hohen Querschnitt für den Einfang thermischer Elektronen [35]. Das Resonanzprofil der SF_6 -Ionenausbeutekurve zeigt ein Maximum bei 0 eV, das in Laser-Photoelektronen-Anlagerungsspektren (LPA) Halbwertsbreiten (*full width at half maximum*, FWHM) im sub-meV Bereich aufweist [43]. Die hier experimentell gemessene minimale Halbwertsbreite dieses Signals liegt bei 90 meV, die durchschnittliche bei 150 meV, und damit erheblich höher als beim SF_6 theoretisch zu erwarten wäre. Die Ursache hierfür ist in der sehr viel schlechteren Energieauflösung des Elektronenstrahls zu suchen. Sie ist durch die Apparatur bedingt und kann durch Aufladung der Blenden (infolge adsorbierter Moleküle) deutlich verschlechtert werden. Die hier gemessene Halbwertsbreite

von SF₆ ist dementsprechend der Auflösung des Elektronenstrahls gleichzusetzen.

Alle in dieser Arbeit dargestellten Ionenausbeutekurven sind *ohne* gleichzeitig im Reaktionsraum anwesendes SF₆ aufgenommen, sofern nicht anders vermerkt. Dies dient der Vermeidung begleitender Reaktionen des SF₆ mit dem untersuchten Molekül (näheres dazu im Abschnitt 4.4).

3.4.2 Wirkungsquerschnitte

Die in den folgenden Kapiteln beschriebenen Messungen konnten nicht immer unter vollständig identischen Bedingungen durchgeführt werden. Variationen im Partialdruck der untersuchten Substanzen sowie Intensitätsunterschiede der verschiedenen negativen Fragmente sind in den dargestellten Spektren berücksichtigt, alle Spektren innerhalb einer Abbildung sind daher miteinander vergleichbar.

Der Wirkungsquerschnitt σ_A der Elektronenanlagerung eines anionischen Fragments A (mit der Zählrate S_A) kann durch Vergleich mit SF₆ abgeschätzt werden (Gleichung (3.4)). Eine gleiche Detektionseffizienz für SF₆ und die Probe wird dabei vorausgesetzt.

$$\left(\frac{\sigma_A}{\sigma_{\text{SF}_6}}\right)_{0\text{eV}} = \left(\frac{S_A}{S_{\text{SF}_6}}\right)_{0\text{eV}} \cdot \left(\frac{\rho_{\text{SF}_6}}{\rho_A}\right) \quad (3.4)$$

Das Verhältnis ρ_{SF_6} zu ρ_A wird durch das entsprechende Druckverhältnis von SF₆ zur untersuchten Substanz angenähert. Der Wirkungsquerschnitt für SF₆ kann aus dem Quotienten der temperaturabhängigen Ratenkonstante k der Elektronenanlagerung und der mittleren Elektronengeschwindigkeit $\langle v \rangle$ aus

$$k = \sigma \cdot \langle v \rangle \quad (3.5)$$

berechnet werden. Für $\langle v \rangle \approx 1.3 \cdot 10^5 \text{ m/s}$ (entspricht einer Elektronenenergie von 0.05 eV) und $k \approx 2.7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s}$ (bei 450 K und $\ell = 1$, Rechnung von Orient *et al.* [47]) beträgt der Wirkungsquerschnitt nach Gleichung (3.5) etwa $2.1 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$.

Die in dieser Arbeit bestimmten Querschnitte sind mit einem Fehler von ein bis zwei Größenordnungen behaftet, da bereits der zur Kalibrierung herangezogene Wirkungsquerschnitt von SF_6 äußerst energieabhängig ist. So variiert dieser beispielsweise zwischen 0.1 und 0.01 eV etwa um eine Größenordnung [48].

3.5 Apparative Änderungen

Im Zeitraum der Anfertigung dieser Arbeit wurden verschiedene Verbesserungen an der Apparatur vorgenommen. Als wichtigste sind zu nennen:

1. Ersatz der Turbopumpe (Fa. BALZERS, Modell TPU 500) durch das Modell TMU 262 P von PFEIFFER VACUUM.
2. Austausch einer selbstentworfenen Kathode (gedrillter Wolframdraht) mit käuflichem Wolframfilament (Firma AGAR SCIENTIFIC LTD., Modell A054, Drahtstärke 0.125 mm).
3. Neustrukturierung der Ionenoptik.
4. Modifikation des Ofens, so daß zur Beschickung keine zeitaufwendige Deinstallation der Apparatur mehr erforderlich ist, sondern lediglich ein seitlicher Flansch der Apparatur geöffnet werden muß.
5. Einbau zweier wassergekühlter Segmente im Rezipienten, die als Kondensationsflächen fungieren (Verringerung der Probensublimation am Monochromator und der Turbomolekularpumpe).