

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

3.1 Allgemeines

Zur Durchführung der in den nachfolgenden Kapiteln beschriebenen Experimente, wurde ein im Rahmen des SFB 546 speziell entworfenes Tandem-Massenspektrometer eingesetzt. In Abb. 3.1 ist das aus einer Quell- und Hauptkammer bestehende Gesamtsystem dargestellt. Das Vakuum in der Quellenkammer wird von einer Turbomolekularpumpe mit einem Saugvermögen von 1600 l/s erzeugt. Die Hauptkammer wird differentiell von vier Turbomolekularpumpen ($I - IV$ in Abb. 3.1) gepumpt. Das Saugvermögen dieser Pumpen beträgt jeweils 520 l/s und ermöglicht Drücke von bis zu $1 \cdot 10^{-8}\text{ mbar}$ ohne Ausheizen. Um bei Arbeiten im Quellenbereich das Hochvakuum in der Hauptkammer aufrecht zu erhalten, können Haupt- und Quellenkammer durch ein Schieberventil (SV) voneinander getrennt werden. Die in Kapitel 4-7 behandelten Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität kleiner Vanadiumoxid-Cluster beginnt im experimentellen Aufbau mit der Erzeugung der Ionen im Quellbereich mittels einer Laserverdampfungsquelle. Anschließend gelangen die Ionen durch einen Skimmer in die Hauptkammer (Abb. 3.1). Hier werden sie vom Führungsdekapol Q_0 aufgenommen. Im Q_0 werden die Ionen durch inelastische Stöße mit einem Edelgas (He oder Ar bei $6 \cdot 10^{-5}\text{ mbar} - 6 \cdot 10^{-4}\text{ mbar}$) thermalisiert. Nachdem die Ionen Q_0 verlassen haben, gelangen sie über den Quadrupol-Deflektor D_0 in den ersten massenselektiven Quadrupol Q_1 . Hier werden die zu untersuchenden Ionen selektiert und anschließend über Deflektor D_1 und den elektrostatischen Einzellinsen $E_{1,2}$ in die Hexadekapol-Ionenfalle (H) geleitet. Die Ionenfalle ist mit einem Heliumkryostaten und einem Temperaturregelsystem verbunden. Hierdurch kann ihre Temperatur zwischen ca. 15 K und 320 K eingestellt werden. Sie ist mit Helium gefüllt ($0.02\text{ mbar} - 0.05\text{ mbar}$), dessen Partialdruck

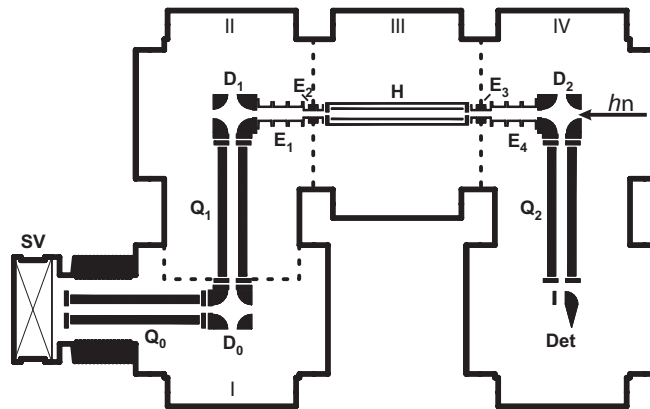


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Tandem Massenspektrometers. D_{0-2} : elektrostatische 90° Quadrupoldeflektoren; E_{1-4} : Einzellinsen; SV : Schieberventil; H : Hexadekapol Ionenfalle; Q_0 : Dekapol zur Ionenführung; $Q_{1,2}$: Quadrupol Massenfilter

von einem Massenflussregler (Firma MKS) eingestellt wird. In der Ionenfalle werden die in Q_1 selektierten Ionen akkumuliert, auf Umgebungstemperatur thermalisiert und gespeichert. Anschließend werden die Experimente an den gespeicherten Ionen durchgeführt. Durch Einlassen von Reaktivgasen durch einen zweiten Massenflussregler (Firma MKS) können dies auch reaktionskinetische Experimente sein. Weiterhin kann ein Laser eingekoppelt werden, um spektroskopische Untersuchungen an den Ionen durchzuführen. Nach Abschluss der Experimente werden die in der Falle befindlichen Ionen aus der Falle extrahiert und über die Einzellinsen $E_{3,4}$ und Deflektor D_2 zur Massenselektion an Quadrupol Q_2 geleitet. Abschließend werden diese massenselektierten Ionen am Channeltrondetektor (Det) nachgewiesen.

Besonders erwähnenswert ist der gewinkelte Aufbau des Massenspektrometers, mit den Achsen der beiden massenselektiven Quadrupole und die der Ionenfalle in rechtwinkliger Anordnung zueinander. Hierdurch ist die Ionenfalle das einzige RF -Element, das vom Laser durchstrahlt wird. Daraus ergeben sich zwei wesentliche Vorteile:

1. Der Laserstrahl verläuft entlang der longitudinalen Achse der Falle, wodurch das Wechselwirkungsvolumen maximiert wird, ohne andere Bereiche des Experimentes zu stören.
2. Durch Fenster an beiden Seiten des vom Laser durchstrahlten Bereiches, wird die Laserjustage im Vergleich zum linearen Aufbau stark vereinfacht.

Neben der Möglichkeit, reaktionskinetische Experimente durch Einlassen von Reaktivgasen und laserspektroskopische Untersuchungen in der Ionenfalle durchzuführen, besteht die Möglichkeit, diese beiden Methoden zu koppeln. Hierdurch sind spektroskopische Untersuchungen an Reaktionsprodukten und Adsorbatkomplexen möglich. In den nachfolgenden Unterkapiteln werden die für den Ablauf relevanten Prozesse der oben beschriebenen Methodik im Detail erläutert.

3.2 Clustererzeugung

Wie bereits im vorhergehenden Abschnitt erwähnt, wurde für die Experimente an Vanadiumoxid-Ionen eine Laserverdampfungsquelle verwendet. Bei dieser handelt es sich um eine neu konstruierte Quelle nach Smalley [53]. Ihr Aufbau ist in Abb. 3.2 schematisch dargestellt.

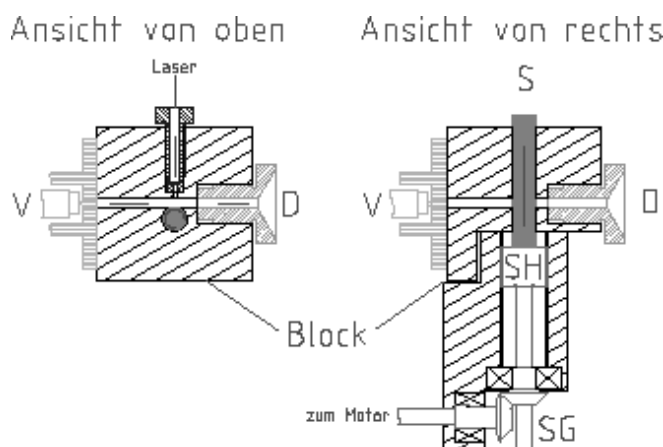


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Laserverdampfungsquelle. Es sind D die Düse, V das Pulsventil, S der Vanadiumstab, SG das Stirnradgetriebe und SH die Stabhalterung.

In der Mitte des Edelstahlblockes (*Block*) befindet sich eine $6,3\text{ mm}$ Bohrung. In dieser wird der Vanadiumstab S (Alfa Aesar, 99,5% Reinheit) geführt. Der Vanadiumstab ist an der Stabhalterung (SH) befestigt, welche über ein Stirnradgetriebe (SG) von einem Schrittmotor in Rotation versetzt wird. Durch das Gewinde in der Stabhalterung und dem umgebenden Stahlblock führt diese Rotation auch zu einer Translation des Stabes. Der rotierende Stab bewegt sich daher, entsprechend der Drehrichtung des Motors, nach oben oder nach unten. Die Drehrichtung wird durch die, mit einem Zähler verbundene, Schrittmotorelektronik in gleichmäßigen Abständen verändert. So kann Vanadium von einem maximalen Bereich der Staboberfläche durch

den Verdampfungslaser abgetragen werden. Bei diesem handelt es sich um einen gütegeschalteten, frequenzverdoppelten Nd:YAG Laser ($\lambda = 532\text{nm}$) vom Typ Quantel Brillant Ultra. Die emittierten Laserpulse haben eine Dauer von 8 ns bei einer maximalen Pulsenergie von 20 mJ . Pulsenergien um 10 mJ haben sich bei Vanadium jedoch als ausreichend erwiesen. Die Laserpulse werden durch eine plan-konvex Linse auf den rotierenden Stab fokussiert.

Beim Auftreffen auf die Metalloberfläche bewirkt der Laserpuls zuerst eine Ablation des Materials. Das abgetragene Metall wird durch weitere Wechselwirkung mit dem Laserpuls ionisiert [54]. Das erzeugte Plasma wird von einem Gaspuls, bestehend aus Helium und Sauerstoff, gekreuzt. Dieser wird vom Magnetventil *V* (General Valve) bei einem Hintergrunddruck zwischen 6 und 10 bar erzeugt. Durch Stöße zwischen Vanadiumionen und Sauerstoff entstehen Oxid-Ionen verschiedener Stöchiometrie. Im weiteren Verlauf werden die entstandenen Cluster-Ionen durch inelastische Stöße mit dem Helium gekühlt und stabilisiert. Anschließend verlassen die Ionen den Clusterkanal über die Düse *D*.

Da innerhalb des Metallplasmas neutrale, positiv und negativ geladene Teilchen vorhanden sind, entstehen in der Laserverdampfungsquelle entsprechende neutrale, kationische und anionische Oxid-Ionen gleichzeitig. Untersuchungen an Anionen oder Kationen können dadurch ohne Änderungen an der Quelle vorgenommen werden. Ein typisches Massenspektrum wird in Abb. 3.3 am Beispiel von Vanadiumoxid-Anionen gezeigt.

Durch Variation des Sauerstoffgehaltes im Gasgemisch zwischen $0,5\%$ und 2% kann die Clusterverteilung zugunsten sauerstoffarmer bzw. sauerstoffreicher Oxide verschoben werden. Weiterhin hat die Zeitverzögerung zwischen Laser und Gaspuls Einfluss auf die Clusterverteilung. So können durch entsprechende Wahl der Verzögerung Oxidcluster mit einem, zwei oder mehreren ($n > 2$) Vanadiumatomen bevorzugt erzeugt werden.

Aufgrund von Instabilitäten des Magnetventils bei hohen Repititionsraten kann die Laserverdampfungsquelle nur bis zu einer Frequenz von 30 Hz betrieben werden. Um den hierdurch verursachten geringen Ionenstrom zu erhöhen, wurde die Quelle weiter verbessert. Dies wurde durch Ersetzen des Magnetventils mit einem Piezzoventil nach Gerlich [55] erreicht. Es zeichnet sich durch genau einstellbare Pulsbreiten und Zeitverzögerungen bei hoher Pulsstabilität, auch bei hohen Repititionsraten, aus. Das Ventil wurde für die vorhandene Quelle neu konstruiert und ersetzt das Magnetventil direkt. In Verbindung mit einem neuen Nd:YAG Laser (Big Sky, CFR 200) sind Repititionsraten bis zu 100 Hz und idealerweise ein um den Faktor fünf größerer Ionenstrom möglich.

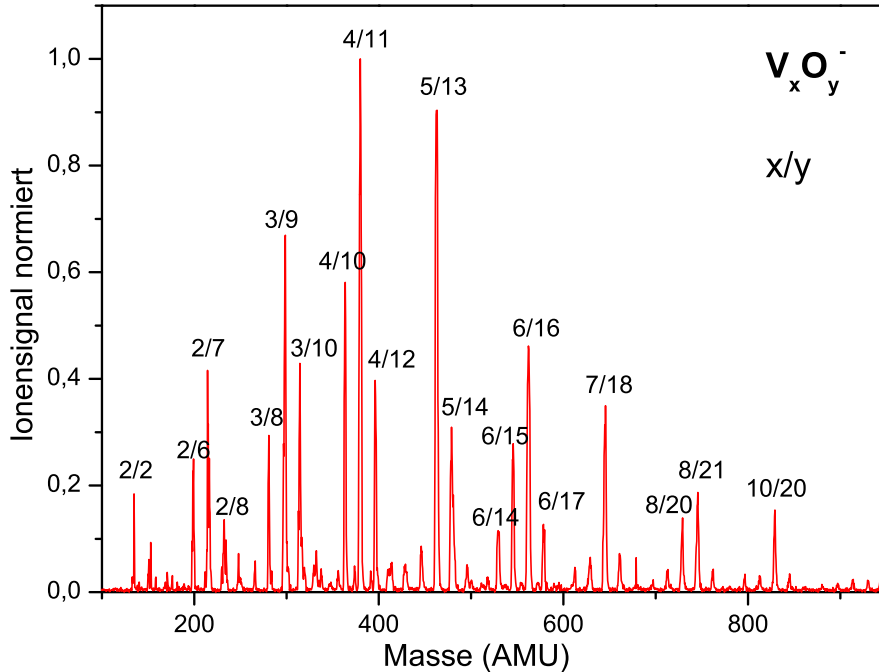


Abbildung 3.3: Massenspektrum von Vanadiumoxid–Anionen, erzeugt bei 10 mJ Pulsenergie und 2% Sauerstoff in Helium.

3.3 Radiofrequenz Multipole

Im Experiment wurden zur Massenselektion zwei kommerzielle Quadrupole (Q_1, Q_2 in Abb. 3.1) der Firma ABB Extrel verwendet. Der Dekapol Q_0 und die Ionenfalle wurden in der Arbeitsgruppe konstruiert. Im Folgenden wird auf die für die vorliegende Arbeit wichtigen Aspekte der Funktionsweise von Multipolen eingegangen.

Die Bewegung eines Ions durch das elektrische Feld wird durch Newtons Bewegungsgesetz beschrieben. Die auf das Ion mit der Ladung q wirkende Kraft ist die Lorentzkraft. Da die Ionen eine sehr geringe kinetische Energie besitzen ($v/c < 10^{-4}$ [56]) und nur elektrische Felder zur Anwendung kommen, können magnetische Effekte vernachlässigt werden. Die Bewegungsgleichung ergibt sich somit zu:

$$q\vec{E} = m\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} \quad (3.1)$$

Das im Multipol vorhandene \vec{E} -Feld wird durch die an die Stäbe angelegte Spannung hervorgerufen. Hierbei handelt es sich um eine Überlagerung einer Gleichspannung (U_0) und Wechselspannung (V_0). Die Frequenz f der

Wechselspannung beträgt für Q_0 und der Ionenfalle 1.2 MHz und für die massenselektiven Quadrupole $Q_{1,2}$ 880 kHz . Die diesen Frequenzen zugehörigen Wellenlängen ($\lambda = c/f$) sind viel größer als die Länge eines der Multipole (24 cm). Das System befindet sich somit im quasistationären Zustand und es gilt $\nabla \times \vec{E} = 0$. Das Feld \vec{E} kann daher als Gradient des elektrischen Potentials $\phi(x, y, z)$ betrachtet werden:

$$\vec{E} = -\nabla\phi(x, y, z). \quad (3.2)$$

Die Bewegungsgleichung (3.1) lautet dann:

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} + q \nabla \phi(x, y, z) = 0. \quad (3.3)$$

Das Potenzial $\phi(x, y, z)$ wird durch Lösen der Poisson-Gleichung $\Delta\phi(x, y, z) = -4\pi\rho(\vec{r})$ ermittelt. In der Regel ist im Multipol die Ladungsdichte $\rho(\vec{r})$ so gering, dass sie vernachlässigt werden kann [57]. In diesem raumladungsfreien Limit reduziert sich die Poisson-Gleichung zur Laplace-Gleichung.

$$\Delta\phi(x, y, z) = 0 \quad (3.4)$$

Die Randbedingungen zur Lösung der Laplace-Gleichung sind durch die Geometrie der Multipole gegeben. Die Stäbe des Multipols sind in ihrem Abstand r_0 vom Zentrum und ihrem Durchmesser so gewählt, dass ein hyperbolischer Feldverlauf angenähert wird. Unter Benutzung von Polarkoordinaten ergibt sich für einen Multipol mit $2n$ Stäben die Randbedingung zu Gleichung (3.5). Die z -Abhängigkeit des Potentials wird hierbei vernachlässigt, d.h. es werden unendlich lange Stäbe angenommen.

$$\phi(r = r_0, \varphi) = \phi_0 \cos n\varphi \quad \text{mit } \phi_0 = U_0 - V_0 \cos \omega t \quad (3.5)$$

Hierbei entspricht ϕ_0 dem durch die angelegte Spannung hervorgerufenem Potenzial an den Stäben. Das Minimum des Potentials befindet sich im Zentrum des Multipols. Daher gilt zusätzlich $\phi(r = 0, \varphi) = 0$. Verwendet man die reduzierte Variable $\hat{r} = r/r_0$ ergibt sich als Lösung für das Potenzial innerhalb eines Multipols:

$$\phi(r, \varphi) = \phi_0 \hat{r}^n \cos n\varphi. \quad (3.6)$$

Für den Fall des Quadrupols ($n = 2$) ergibt sich aus Gleichung (3.6) nach Wechsel zu kartesischen Koordinaten $\phi(x, y, z) = \phi_0(x^2 - y^2)/r_0^2$. Dieser Ausdruck ergibt zusammen mit Gleichung (3.3) die Mathieschen Differentialgleichungen. Ihre Lösungen führen direkt zur Verwendung von Quadrupolen als Massenfilter [58, 59].

Im Gegensatz zum Quadrupol sind die sich ergebenden Bewegungsgleichungen für $n > 2$ nicht mehr voneinander unabhängig und ihre analytische Lösung nicht möglich [57, 60]. Da Multipole mit $n > 2$ verstärkt zur Ionen-speicherung und Ionenführung eingesetzt werden, ist es notwendig auch hier Informationen über die zu erwartenden Eigenschaften zu erhalten. Neben der numerischen Lösung bieten sich Näherungslösungen an. Ein besonders hilfreicher Weg besteht darin, sich nur auf den Fall stabiler Ionentrajektorien zu beschränken. Dieser Ansatz führt zur sogenannten adiabatischen Näherung und dem von Gerlich verwendeten effektiven Potenzial [57]. Auf diese Näherung wird im Folgenden eingegangen. Hierbei wird auch Bezug auf die in diesem Experiment verwendeten Multipole genommen.

3.3.1 Das effektive Potenzial

Aufgrund des Superpositionsprinzips kann das quasistationäre elektrische Feld \vec{E} aus Gleichung (3.1) als Überlagerung eines statischen \vec{E}_s und eines zeitabhängigen Anteils $\vec{E}_0 \cos(\omega t)$ dargestellt werden. Für den Fall eines homogenen Feldes erhält man hieraus als Lösung von Gleichung (3.1) eine Überlagerung einer durch \vec{E}_s hervorgerufenen Driftbewegung und einer oszillatorischen Bewegung der Amplitude $\vec{a} = q\vec{E}_0/m\omega^2$. Im Fall des inhomogenen Multipolfeldes ist diese Lösung als Ansatz gerechtfertigt, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

1. Das elektrische Feld ist als Funktion von \vec{r} stetig.
2. Die Frequenz ω ist hoch genug, um die Amplitude \vec{a} klein zu halten.
3. Entlang der Driftbewegung ändern sich die Phase und Amplitude der oszillativen Bewegung nur geringfügig.

Dies sind Annahmen einer adiabatischen Bewegung, was bedeutet, dass die Ionen im Mittel keine Energie aus dem elektrischen Feld aufnehmen. Zur quantitativen Abschätzung der Gültigkeit dieser Voraussetzungen ist es angebracht, einen charakteristischen Parameter einzuführen. Nach Gerlich kann von einer adiabatischen Bewegung ausgegangen werden, solange über den Bereich einer vollen Oszillation, d.h. über $2\vec{a}$, die Änderung des Feldes kleiner ist als es selbst [57]:

$$|2(\vec{a}\nabla)\vec{E}_0| < |\vec{E}_0|.$$

Mit Hilfe dieser Relation wird dann der charakteristische Parameter η eingeführt:

$$\eta = \frac{2q|\nabla E_0|}{m\omega^2}. \quad (3.7)$$

Für eine bestimmte Masse, Frequenz und Ladung hängt dieser Parameter nur von der Inhomogenität des Feldes ab. Adiabaticität ist nach Gerlich für Werte $0 < \eta \leq 0.3$ gewährleistet.

Im Rahmen der adiabatischen Näherung erhält man für den zeitlichen gemittelten Effekt des elektrischen Feldes:

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = -\frac{q^2}{4m\omega^2} \nabla E_0^2 + q \vec{E}_s. \quad (3.8)$$

Aufgrund fehlender Zeitabhängigkeit lässt sich Gleichung (3.8) einfacher lösen als die Bewegungsgleichung (3.3). Durch Einführen des effektiven Potentials

$$V^*(\vec{r}) = \frac{q^2 E_0^2}{4m\omega^2} + q\phi_s. \quad (3.9)$$

kann Gleichung (3.8) vereinfacht als

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = -\nabla V^*(\vec{r}) \quad (3.10)$$

geschrieben werden. Zum Führen und Speichern von Ionen in Multipolen wird nur die RF-Spannung angelegt, da Massenfilterung nicht stattfinden soll. Damit vereinfacht sich der Ausdruck für das effektive Potenzial zu:

$$V^*(\vec{r}) = \frac{q^2 E_0^2}{4m\omega^2}. \quad (3.11)$$

Aus dieser Gleichung lassen sich unter Berücksichtigung von Gleichung (3.10) folgende Eigenschaften für die auf ein Ion wirkende Kraft ablesen:

1. Sie wird nur durch die Inhomogenität des elektrischen Feldes verursacht.
2. Ihre Richtung und Stärke ist durch den Gradienten von E_0^2 bestimmt. Geladene Teilchen werden daher immer in Richtung geringerer Feldstärken beschleunigt.
3. Sie ist unabhängig vom Vorzeichen der Ladung q .
4. Sie ist massenabhängig und umgekehrt proportional zum Quadrat der Frequenz ω .

Das effektive Potenzial für Multipole erhält man aus Gleichung (3.11) und (3.6):

$$V^* = \frac{n^2 q^2 V_0^2}{4m\omega^2 r_0^2} \hat{r}^{(2n-2)}. \quad (3.12)$$

Der zugehörige Parameter η hat nur eine radiale Komponente und lautet:

$$\eta = 2n(n-1) \frac{qV_0}{m\omega^2 r_0^2} \hat{r}^{(n-2)}. \quad (3.13)$$

Gleichung (3.13) verdeutlicht, dass es mit zunehmender Stabanzahl einfacher wird, die adiabatische Bedingung für η zu erfüllen. So sind zum sicheren Führen eines Ions mit der Masse 500 AMU (Atomic Mass Units), bei der im Experiment verwendeten Frequenz von 1.2 MHz , $\hat{r} = 0.8$ und $r_0 = 1 \text{ cm}$, beim Quadrupol 1173 V , beim Dekapol jedoch nur 229 V notwendig, um $\eta = 0.3$ zu erreichen.

Aus den gewonnenen Gleichungen lassen sich weitere Aussagen über die Bewegung geladener Teilchen in Multipolfeldern formulieren. Zur Veranschaulichung sind in Abb. 3.4 Ionentrajektorien für $\eta = 0.3$ am Beispiel des Hexadekapols dargestellt. Diese wurden mit Hilfe eines selbstgeschriebenen Programms durch numerische Integration von Gleichung (3.3) gewonnen. Der eingezeichnete Kreis verdeutlicht, dass die Ionen immer beim gleichem

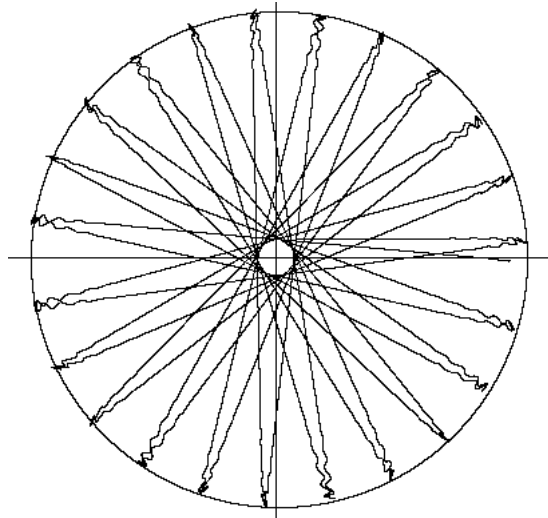


Abbildung 3.4: Simulation von Ionentrajektorien im Hexadekapol bei $\eta = 0.3$ und $\hat{r} = 0.8$. Die Dimension ($r_0 = 8 \text{ mm}$) und die Frequenz (1.2 MHz) entsprach den experimentellen Werten. Der eingezeichnete Kreis kennzeichnet den konstanten Umkehrpunkt bei $E_m = V^*$ als Kennzeichen adiabatischer Bewegung.

Abstand r umkehren. Dies bedeutet, dass die Ionen, wie vorausgesetzt, keine Energie aus dem elektrischen Feld aufnehmen. Im Umkehrpunkt liegt die gesamte kinetische Energie des Ions als potenzielle Energie vor. Deshalb gilt für die maximale kinetische Energie E_m , welche die Ionen haben dürfen, um

sicher geführt oder gespeichert werden zu können: $E_m = V^*$. Mit dieser Relation erhält man aus Gleichung (3.12) und (3.13) einen Ausdruck für die minimale Amplitude V_0 , um Ionen mit der maximalen Energie E_m sicher zu führen :

$$V_0 = 8 \frac{n-1}{n} \frac{E_m}{q \eta_m \hat{r}_m^n} \quad 0 < \eta_m \leq 0.3 \quad 0 < \hat{r}_m < 1 \quad (3.14)$$

Der maximal erlaubte Wert für η_m darf zur Gewährleistung der Adiabaticität 0.3 nicht überschreiten. Der reduzierte Parameter \hat{r}_m kennzeichnet den maximalen Umkehrradius. Dieser muss kleiner als 1 sein, da die Ionen sonst gegen die Stäbe fliegen.

Die notwendige RF-Amplitude ist nach Gleichung (3.14) unabhängig von der Masse und wird nur durch E_m bestimmt. Informationen über die Ionenmasse erhält man bei gegebenem ω und r_0 durch Umstellen von Gleichung (3.13):

$$m \geq 2n(n-1) \frac{qV_0}{\eta_m \omega^2 r_0^2} \hat{r}_m^{n-2}. \quad (3.15)$$

Beim vorliegenden Experiment verlassen die Ionen die Laserverdampfungsquelle mit einer Energie von bis zu $2 eV$. Für diesen Fall ist beim Quadrupol nach Gleichung (3.14) eine Mindestspannung von $32 V$ notwendig ($\hat{r}_m = 0.8$, $\eta = 0.3$). Nach Gleichung (3.15) entspricht diese Spannung stabilen Trajektorien ab einer Masse von $75 AMU$ (bei $f = 1.2 MHz$). Beim Dekapol werden bei gleicher Rechnung bereits Massen ab $24 AMU$ sicher geführt. Dadurch wird ersichtlich, dass mit zunehmender Stabanzahl n bei gleicher Frequenz und Dimensionierung ein größerer Massenbereich geführt werden kann. Außerdem führt die insgesamt niedrige Spannung zu einer geringen Wechselwirkung zwischen Ion und Feld. Diese Eigenschaften sind der Grund, warum für die vorliegenden Experimente ein Dekapol zur Aufnahme der in der Quelle erzeugten Ionen gewählt wurde. Weiterhin ist V^* rotationssymmetrisch, was zu der wichtigen Konsequenz führt, dass sich die Wechselwirkung zwischen Ion und RF-Feld als Zentralkraft manifestiert.

Ein zusätzliches Ergebnis der adiabatischen Näherung wird durch Abb. 3.5 verdeutlicht. Je größer die Anzahl der Stäbe ($2n$) ist, desto größer ist der Bereich in dem sich die Ionen im feldfreien Raum bewegen. Dieses Ergebnis führt zu der Schlussfolgerung, für die Ionenfalle möglichst viele Stäbe zu verwenden. Der verwendete Hexadekapol stellt hierbei den größten mit vertretbarem Aufwand herzustellenden Multipol dar. Beim Hexadekapol kann davon ausgegangen werden, dass die gefangenen Ionen während des Experimentes nicht vom Feld der Falle beeinflusst werden. Weiterhin kann bei dieser Stabanzahl bei geringer Spannung ein noch breiterer Massenbereich als beim Dekapol aufgenommen werden. Hierdurch kann in Hinblick

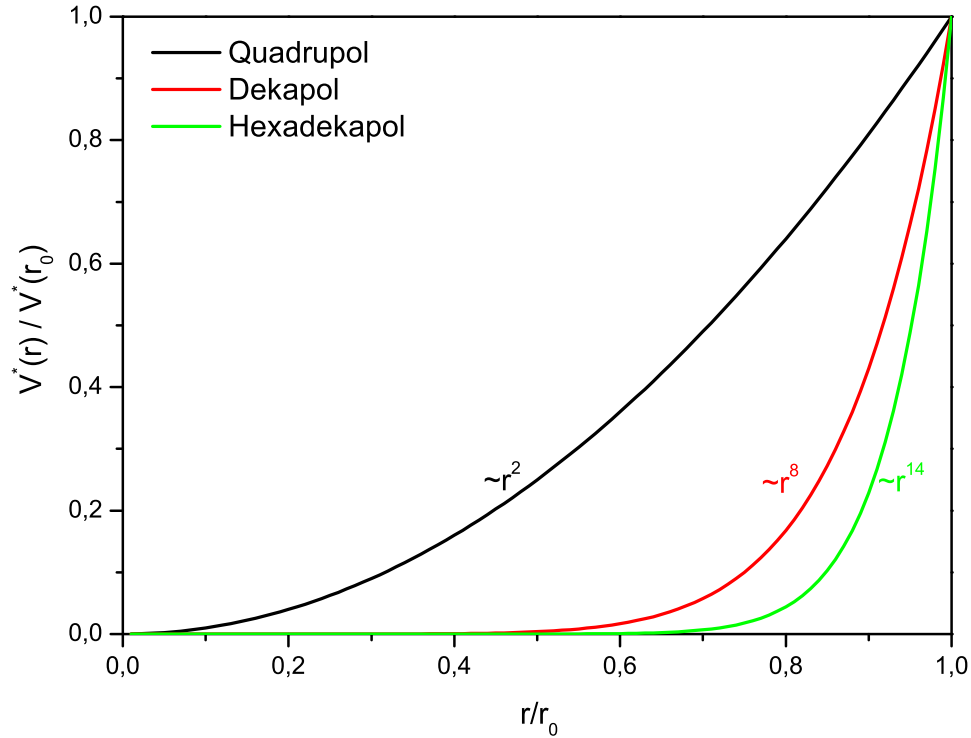


Abbildung 3.5: Radialabhängigkeit des effektiven Potentials V^* für Quadrupol, Dekapol und Hexadekapol.

auf *IRMPD*-Experimente sichergestellt werden, dass auch Fragment-Ionen mit viel geringerer Masse als das Mutter-Ion gespeichert und nachgewiesen werden können.

3.3.2 Thermalisieren, Kollimieren und Speichern von Ionen in Multipolen

Die in der Laserverdampfungsquelle erzeugten Ionen verlassen diese mit hoher kinetischer Energie. Zusätzlich sind sie vibrationell hoch angeregt. Weiterhin ist der Ionenstrahl divergent. Im Dekapol werden diese Ionen nicht nur aufgenommen, sondern auch thermalisiert und kollimiert. Dies geschieht durch Stöße mit dem sich im Dekapol befindlichen Edelgas (He oder Ar).

Die bei der Wechselwirkung von Ionen mit einem Puffergas auftretenden Effekte wurden am Beispiel des Oktopols von Kraemer eingehend untersucht [61]. Durch inelastische Stöße mit den Edelgasatomen verlieren die Ionen kinetische Energie. Nach den vorhergehenden Ausführungen werden

hierdurch die Ionen im Dekapol immer weniger ausgelenkt und in der Mitte des Dekapols konzentriert. Diesem Prozess wirken Raumladungseffekte entgegen, so dass nach einiger Zeit ein Gleichgewichtszustand erreicht wird.

In Kombination mit zwei elektrostatischen Linsen kann der beschriebene Vorgang zum Akkumulieren und Speichern von Ionen genutzt werden. Die Vorgehensweise ist in Abb. 3.6 dargestellt. Das Potenzial an der Eingangslin-

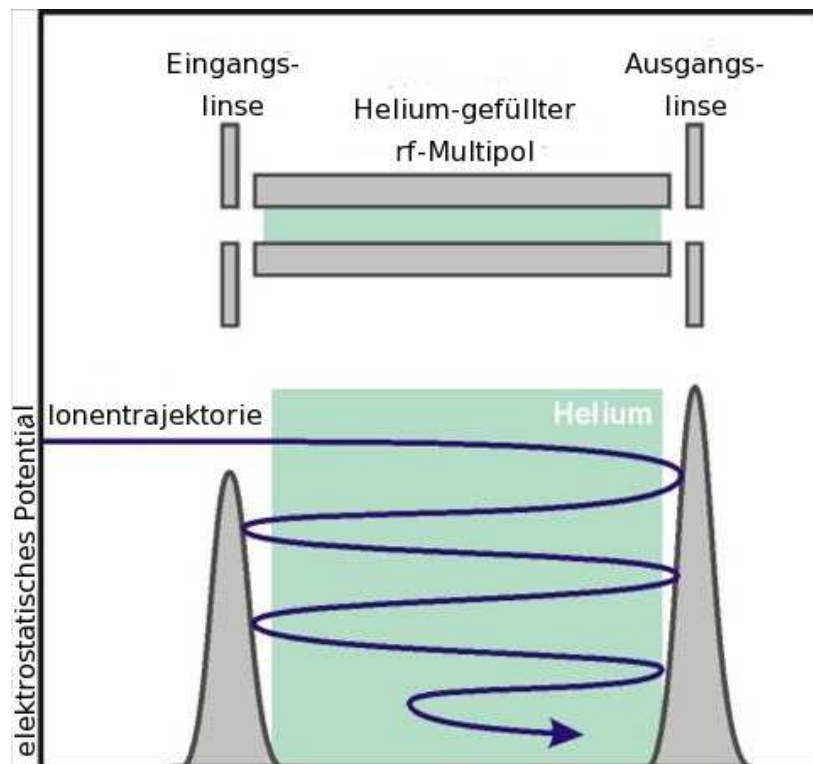


Abbildung 3.6: Elektrostatische Potentiale an Eingangslinse und Ausgangslinse zum Füllen der Ionenfalle. Das Füllen wird beendet indem das Potenzial an der Eingangslinse weiter angehoben wird. Zum entleeren der Falle wird das Potenzial der Ausgangslinse soweit abgesenkt, dass die gespeicherten Ionen dieses überwinden können.

se des edelgasgefüllten Multipols wird so gewählt, dass die kinetische Energie der eintreffenden Ionen gerade noch ausreicht dieses zu überwinden. Sobald die Ionen sich im Multipol befinden, verlieren sie durch Stöße mit dem Edelgas kinetische Energie. Wenn sie nach Reflektion an der Ausgangslinse die Eingangslinse wieder erreichen, reicht ihre Energie nicht mehr aus, die Falle zu verlassen. Werden die Potentiale an den Linsen beibehalten, wird die Falle kontinuierlich gefüllt.

Dem Füllprozess wirken wiederum Raumladungseffekte entgegen. Diese

führen zu einer zusätzlichen Barriere für in die Falle eintretende Ionen und verzerren das Multipolfeld. Letzteres führt dazu, dass die gespeicherten Ionen sich nicht mehr auf stabilen Bahnen bewegen. Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass die Füllgrenze bei einer Teilchendichte von $10^6 - 10^7 \text{ cm}^{-3}$ erreicht ist. Das Füllen der Falle wird durch Setzen des Eingangslinsenpotenzials auf Werte überhalb der Ionenenergie abgeschlossen. Die sich in der Falle befindlichen Ionen sind gefangen. Im vorliegenden Experiment können die Ionen so bis zu 15 Sekunden bei einem Verlust von 10% in der Hexadekapolfalle gespeichert werden. Durch verringern des Ausgangslinsenpotenzials wird die Falle anschließend wieder entleert. Weiterhin werden die Ionen durch die Stöße auf Umgebungstemperatur gebracht. Beim Dekapol ist dies Raumtemperatur, beim Hexadekapol kann durch Kühlen eine Temperatur von 15 K erreicht werden.

Hierzu zeigen Simulationen von Westergren *et al.*, dass bereits nach ca. 1000 Kollisionen die Cluster die Temperatur des Stoßgases T_g annehmen [62]. Sie geben für die Abhängigkeit der Clustertemperatur T_c von der Anzahl der Kollisionen m folgende Gleichung an:

$$T_c(m) = (T_c(0) - T_g) \left(1 - \frac{k}{3nk_B} \right)^m + T_g \quad (3.16)$$

Hierbei ist k die von der Stoßgas- und Clustermasse sowie dem Wechselwirkungspotenzial abhängige Energieaustauschkonstante. Die Variable n ist die Clustergröße.

Gerlich *et al.* zeigten durch numerische Berechnung am Beispiel der Thermalisierung von H^+ in der Gegenwart von H_2 , dass der Anteil der Ionen, die eine höhere Energie besitzen als bei einer durch die Temperatur des H_2 gegebenen Maxwell-Boltzmann-Verteilung zu erwarten wäre, sehr klein ($< 10^{-6}$) ist [57]. Weiterhin führt eine hohe Ordnung n des Multipols und die Verwendung eines im Vergleich zum Ion leichten Puffergases zu einem geringen Einfluss des Feldes.

3.4 Der Freie Elektronenlaser

Zur Durchführung der Infrarot-Photodissoziationsexperimente an Vanadiumoxid-Ionen, wurde ein durchstimmbarer Laser mit hoher Pulsenergie benötigt. Diese Anforderung konnte nur ein Freier Elektronenlaser erfüllen. Im Gegensatz zu herkömmlichen Lasern wird im Freien Elektronen Laser (FEL) die Strahlung mit Hilfe ungebundener Elektronen erzeugt. Die Arbeitsweise ist in Abb. 3.7 skizziert. Nach der Erzeugung werden Elektronen auf relativistische Energien beschleunigt und in eine periodische magnetische Struktur,

dem Undulator geleitet. [63] Das Magnetfeld innerhalb des Undulators ist gegeben durch:¹

$$\vec{H}_u = \vec{e}_y H_u \sin k_u z \quad (3.17)$$

mit der Undulatorwellenzahl $k_u = 2\pi/\lambda_u$ und \vec{e}_y als Einheitsvektor in y -Richtung. Auf die in den Undulator eintretenden Elektronen mit der Ladung $-e$ wirkt die Lorentzkraft:

$$\vec{F} = -\frac{e}{c} \vec{v} \times \vec{H}_u, \quad (3.18)$$

welche zu folgender Bewegungsgleichung führt:

$$m_e \gamma \frac{dv_x}{dt} = \frac{e}{c} v_z H_y = -\frac{e}{c} v_z H_u \sin k_u z. \quad (3.19)$$

Hierbei ist γ der Lorentzfaktor $(1 - v^2/c^2)^{-1/2}$. Integration von Gleichung (3.19) mit $dz = v_z dt$ ergibt eine oszillierende Elektronenbahn entlang der z -Achse:

$$\frac{v_x}{c} = \frac{K}{\gamma} \cos k_u z \quad (3.20)$$

Der Undulatorparameter K ist durch Gleichung (3.21) gegeben. Er ist proportional zur Magnetfeldstärke und abhängig von der Periodenlänge λ_u des Undulators.

$$K = \frac{\lambda_u e H_u}{2\pi m_e c^2} \quad (3.21)$$

Aufgrund der oszillierenden Bewegung wird Dipolstrahlung emittiert. Diese ist nur von der Beschleunigung des Elektrons abhängig. Die Dipolstrahlung wird im Oszillator gespeichert. Nachfolgende Elektronen wechselwirken auf ihrer Bahn mit der im Resonator gespeicherten Strahlung. Hierbei kann die im Resonator gespeicherte Strahlung mit den Elektronen Energie austauschen, wobei sich die Elektronenenergie \mathcal{E} ändert. Es gilt:

$$\frac{d\mathcal{E}}{dt} = m_e c^2 \frac{d\gamma}{dt} = -e \vec{v}_\perp \cdot \vec{E}_\perp. \quad (3.22)$$

Hier steht \vec{E}_\perp für den elektrischen Feldstärkenvektor der mit dem Elektron wechselwirkenden elektromagnetischen (EM) Welle. Entlang der z -Achse tauschen die Elektronen daher kontinuierlich Energie mit der EM-Welle aus:

$$\frac{d\mathcal{E}}{dz} = -\frac{eKE}{\gamma} \cos(k_u z + \frac{\omega z}{c} - \omega t) = -\frac{eKE}{\gamma} \cos \phi. \quad (3.23)$$

¹Da der verwendete FEL einen planaren Undulator besitzt, wird nur auf diesen Fall eingegangen.

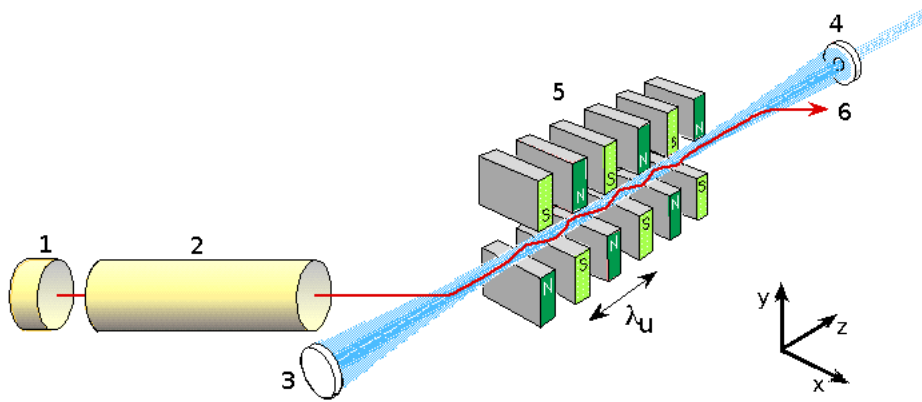


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der wesentlichen Bestandteile eines FEL; 1: Elektronenkanone; 2: Beschleuniger; 3,4: Resonatorspiegel; 5: Undulator; 6: Elektronen-dump (*Grafik: FOM-Institut*)

Damit die Energie effektiv transferiert wird, ist es wichtig, dass die Phase ϕ entlang der Undulatorlänge konstant gehalten wird. Demnach muss Gleichung (3.24) gelten.

$$d\phi = k_u dz + \frac{\omega}{c} dz - \omega dt = 0 \quad (3.24)$$

Mit der Relation $dz = v_z dt$ vereinfacht sich diese Gleichung weiter zu:

$$d\phi = k_u + \frac{\omega}{c} - \frac{\omega}{v_z} = 0. \quad (3.25)$$

Mit $\lambda_0 = 2\pi c/\omega$ lässt sich Gleichung (3.25) auch als $\lambda_u/v_z = \lambda_0/(c - v_z)$ schreiben. Hieraus ist ersichtlich, dass bei Erfüllung der Phasen-Bedingung, die gespeicherte Welle dem Elektronenstrahl innerhalb einer Undulatorperiode um eine Wellenlänge voraus ist. In der Regel wird diese Resonanzbedingung als Funktion von λ_u und K geschrieben:

$$\lambda_0 \simeq \frac{\lambda_u}{2\gamma_z^2} = \frac{\lambda_u(1 + K^2)}{2\gamma^2}. \quad (3.26)$$

Ist Gleichung (3.26) erfüllt, hängt die Höhe des Energieaustausches von der anfänglichen Phase ab. Elektronen mit unterschiedlicher relativer Phase werden verschiedene transversale Geschwindigkeitsänderungen erfahren, was zur Dichtemodulation des Elektronenstrahls innerhalb des Undulators führt.

Unter günstigen Umständen treffen die Elektronen auf den bremsenden Teil der EM-Welle, mit der Folge, dass sich die Energie der Elektronen verringert und die EM-Welle verstärkt wird. Die Parameter zur quantitativen

Beschreibung dieses Vorganges sind die Phase ϕ und die Elektronenenergie \mathcal{E} . Der interessierende Wert für die Phase ist der an der Position des jeweiligen Elektrons. Daher ist die Totale Ableitung von ϕ durch folgende Gleichung gegeben.

$$\frac{d\phi}{dz} = k_u + \frac{\omega}{c} - \frac{\omega}{v_z(\mathcal{E})} \quad (3.27)$$

Die Phase ist nicht konstant, wenn die Resonanzbedingung (3.26) nicht genau erfüllt ist.

Unter der Annahme die Energie \mathcal{E} des Elektrons unterscheidet sich nur gering von einer nominalen Energie \mathcal{E}_0 , kann die Totale Ableitung der Phase auch als

$$\frac{d\phi}{dz} = C + \frac{\omega}{v_z^2(\mathcal{E}_0)} \frac{dv_z}{d\mathcal{E}} (\mathcal{E} - \mathcal{E}_0) \quad (3.28)$$

$$\text{mit} \quad C = k_u + \frac{\omega}{c} - \frac{\omega}{v_z(\mathcal{E}_0)}$$

geschrieben werden. Der Parameter C ist ein Maß für das Detuning von der Resonanz eines Elektrons mit der Energie \mathcal{E}_0 . Aus Gleichung (3.28) lässt sich unter Verwendung von Gleichung (3.22) die Phasengleichung als Funktion der Elektronenenergie und der Stärke des EM-Feldes E ermitteln. Diese führt zu einem Ausdruck für die Verstärkung der EM-Welle als Funktion des Detuningparameters C . Das Ergebnis ist in Abb. 3.8 unter Verwendung des reduzierten Detuningparameters $\hat{C} = C \cdot l$ dargestellt. Hierbei ist l die Undulatorlänge. Aus der Kurve ist ersichtlich, dass die Verstärkung bei Resonanz ($\hat{C} = 0$) verschwindet. Zur Lichtverstärkung im FEL ist es vielmehr notwendig, dass die Elektronenenergie etwas über der Resonanzenergie liegt. Dies entspricht nach Abb. 3.8 positiven Werten von \hat{C} . Die Bandbreite der verstärkten kohärenten Strahlung ist abhängig von der Bandbreite der Elektronenenergie: $\Delta\mathcal{E}/\mathcal{E}_0 \simeq 1/(4N)$, wobei N für die Anzahl der Undulatorperioden steht.

3.4.1 FELIX

Der Freie Elektronen Laser für Infrarot Experimente (FELIX) am *FOM-Institut voor Plasmafysica Rijnhuizen* in Nieuwegein wurde als durchstimmbare Strahlungsquelle für Infrarot (IR) und fernem Infrarot (FIR) konzipiert [64]. Zur Zeit ist es möglich, Strahlung mit Wellenlängen zwischen 5 und 250 μm zu erzeugen. Um diesen Wellenlängenbereich abzudecken, besteht FELIX aus zwei Laserkavitäten, welche bei unterschiedlichen Elektronenenergien betrieben werden. Der Aufbau des Lasers FELIX ist schematisch

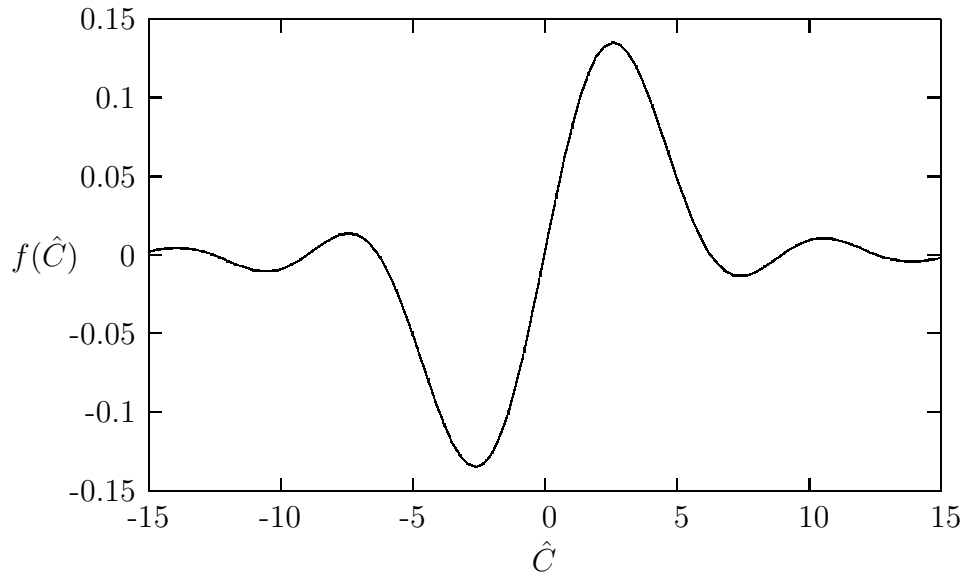


Abbildung 3.8: Verstärkungskurve eines FEL als Funktion des reduzierten Detuningparameters \hat{C} , entnommen aus [63].

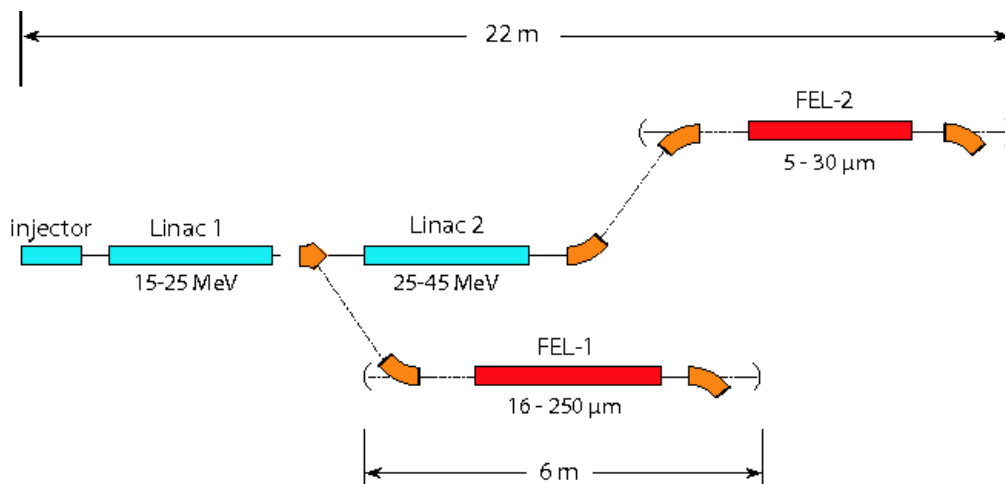


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung des Lasers FELIX. Der Injektor produziert die Elektronen, welche von den beiden RF-Linearbeschleunigern LINAC 1 und LINAC 2 auf relativistische Energien beschleunigt werden. Jedem Beschleuniger folgt ein FEL für den jeweiligen Wellenlängenbereich. (Grafik: FOM-Institut)

in Abb. 3.9 dargestellt. Die Elektronenquelle (Injektor) arbeitet bei einer Repetitionsrate von 5 Hz . Nachdem sie die Quelle verlassen haben werden die Elektronen mit Hilfe zweier Buncher gebündelt. Anschließend verlassen die Elektronen den Injektor mit einer Energie von 3.8 MeV und werden dann in den 3-GHz Linearbeschleunigern (LINAC 1, LINAC 2) auf Energien von $15 - 25\text{ MeV}$ bzw. $25 - 45\text{ MeV}$ beschleunigt. Nach jedem Linearbeschleuniger kann der Elektronenstrahl in einen FEL geleitet werden. Beide FEL haben identische Undulatoren, bestehend aus 2 Reihen Samarium-Kobalt Permanentmagneten. Diese erzeugen 38 Feldperioden mit einer Länge von jeweils 65 mm . Der Abstand zwischen den beiden Magnetreihen kann zur Anpassung des Faktors K aus Gleichung (3.21) verändert werden. Hierdurch wird die Wellenlänge der zu verstärkenden Strahlung eingestellt (vgl. Gleichung (3.26)). Zur Zeit ist es möglich die emittierte Wellenlänge im Bereich einer Oktave ohne nachjustieren einzustellen. Soll die Wellenlänge über einen größeren Bereich geändert werden, ist es notwendig, die Elektronenenergie anzupassen. Außerdem wird dann eine Feinjustage des durch zwei Goldspiegel gebildeten Resonators notwendig. Dazu ist einer der Spiegel beweglich angebracht. Zum Auskoppeln des Laserstrahls dient ein Loch in einem der Resonatorspiegel. Über ein Vakuumsystem wird die Strahlung abschließend in die einzelnen Benutzerstationen geleitet.

Durch das Verwenden von RF-Linearbeschleunigern (LINAC) besteht der Elektronenstrahl aus einer Reihe von Mikropulsen. Die Mikropulse haben einen Abstand von 1 ns und eine Breite von $0.3 - 6\text{ ps}$. Aus Gründen der Beschleunigerleistung treten diese Mikropulse in Serien mit einer maximalen Länge vom $20\text{ }\mu\text{s}$ auf. Daher erreichen den Undulator bei einer Wiederholungsrate von 5 Hz , Makropulse mit einer Mikropulsstruktur, welche sich auch im Laserstrahl wiederfindet. Dies ist in Abb. 3.10 dargestellt. Diese Pulsstruktur erweist sich als sehr hilfreich bei der Durchführung der Multiphoton Dissoziation.

3.5 Der Ablauf der IR-Experimente

Der Ablauf eines IR-Experimentes ist in Abb. 3.11 dargestellt. Zu Beginn sind die Ein- und Ausgangslinse der leeren Ionenfalle geschlossen. Die Eingangslinse wird dann durch einen einige μs nach einem FELIX Makropuls ausgesendetem TTL-Signal geöffnet. Die Ionenfalle wird gefüllt. Dieser Prozess dauert an, bis die Eingangslinse nach Ablauf einer in der Steuersoftware voreingestellten Zeit wieder geschlossen wird. Für die hier vorliegenden Experimente betrug die Füllzeit in der Regel 150 ms . Wird die Eingangslinse nach 150 ms geschlossen, so erreicht der nächste FELIX Makropuls das Experiment

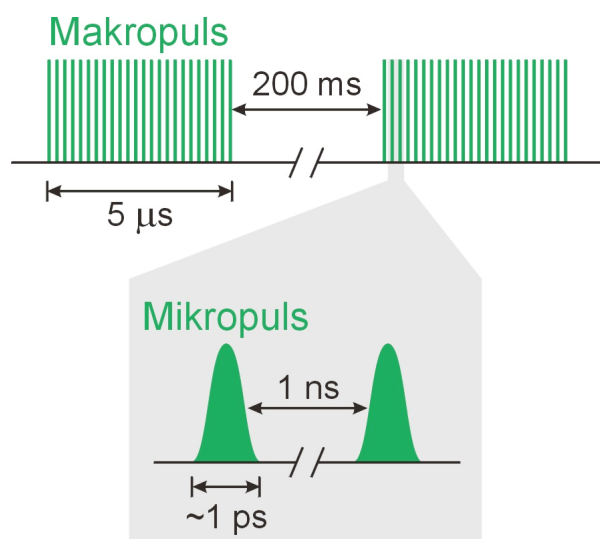
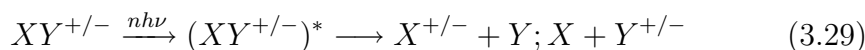


Abbildung 3.10: Die FELIX-Pulsstruktur bei 5 Hz. Die Makropulse haben eine Länge von maximal $20\mu\text{s}$. Sie bestehen aus Mikropulsen, welche eine Breite von 3-6 ps und einen Abstand von 1 ns haben.

nach weiteren 50 ms (bei 5 Hz Repititionsrate). Dieser Puls wechselwirkt mit den gespeicherten Ionen und Photodissoziation kann stattfinden. Die Ausgangslinse wird anschließend durch den wiederum dem Felixpuls nachfolgendem TTL-Signal geöffnet. Durch eine Fokus-Elektrode befinden sich die Ionen nahezu ausschließlich in einem kleinen Bereich nahe der Ausgangslinse. Dadurch werden die Ionen innerhalb von 40 ms aus der Falle extrahiert und anschließend massenselektiv nachgewiesen. Abhängig von der Signalstärke wird der beschriebene Vorgang 5-20 mal für jedes Fragment wiederholt. Das Signal des Mutter-Ions wird immer einmal zu Beginn und einmal zum Ende eines Messschrittes gemessen. Anschließend wird FELIX auf die nächste Wellenlänge gesetzt und die Falle komplett entleert.

Ein typisches Übersichtsspektrum wird mit einer Schrittweite von $0.1\ \mu\text{m}$ gemessen. Detaillierte Spektren werden dann mit einer Schrittweite von $0.01 - 0.04\ \mu\text{m}$ über Bereiche gemessen in denen IR-Aktivität festgestellt wurde. Absorbieren die Ionen bei einer Wellenlänge die Infrarotstrahlung, so kann Photodissoziation stattfinden und in der Falle werden Fragmente gebildet:



Hierdurch ergeben sich zwei Möglichkeiten ein IR-Spektrum aufzunehmen.

1. Das Fragmentationensignal wird als Funktion der Wellenlänge aufgezeichnet.

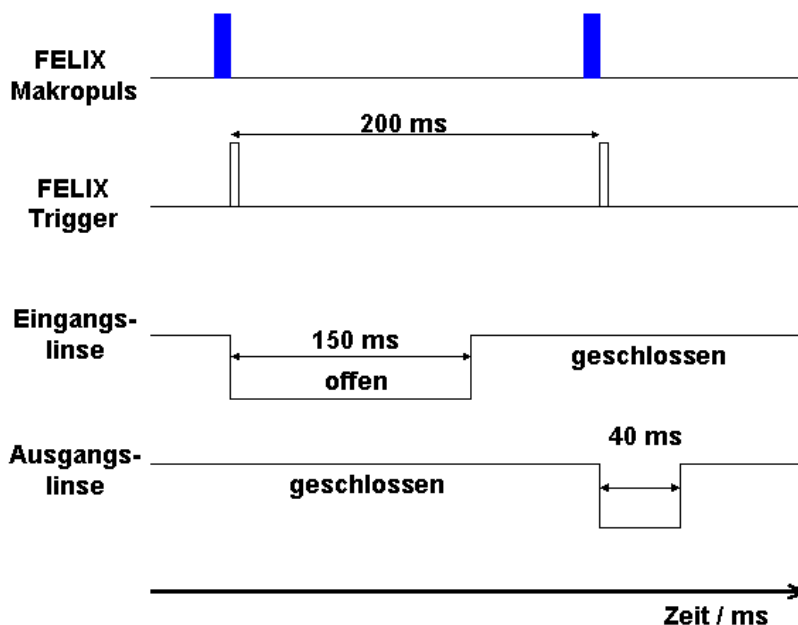


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung der IRMPD/IRPD Messung. Dargestellt sind die FELIX Makropulse, das jedem Puls folgende Trigger-signal sowie die Potenziale an Eingangslinse und Ausgangslinse der Falle.

2. Das Mutterionensignal wird als Funktion der Wellenlänge detektiert.

Aufgrund von Instabilitäten der Ionenquelle schwankt das Mutterionensignal um bis zu 10%. Dies hat ein schlechtes Signal zu Rauschverhältnis bei der zweiten Methode zur Folge. Die erste Methode hingegen ist vom Prinzip her rauschfrei. In der Praxis gibt es jedoch ein konstantes Hintergrundsignal, welches durch stoßinduzierte Dissoziation entsteht. Daher hängt das Hintergrundsignal neben der Stoßenergie von der Bindungsstärke ab. Das Hintergrundsignal ist daher bei der Botenatom-Methode größer als bei den IRMPD Messungen.

3.6 Quantenchemische Rechnungen

Die Auswertung der Photodissoziationsspektren wurden durch quantenchemische Berechnungen in der Arbeitsgruppe von Prof. Joachim Sauer unterstützt. Es wurde hierzu die *TURBOMOLE* Programmbibliothek [65–67] mit

dem B3LYP Funktional [68] verwendet. Die verwendeten TZVP Basissätze sind die um Polarisationsfunktionen, einem d-Satz für Sauerstoff und einem p-Satz für Vanadium erweiterten [69] von Ahlrichs *et al.* entwickelten trippel-zeta Valenzbasisätze [70]. Die harmonischen Frequenzen wurden durch die zweite analytische Ableitung ermittelt [71].

Die Strukturen wurden optimiert bis die kartesischen Gradienten kleiner als $1 \cdot 10^{-4}$ Hartree/Bor und die Energieänderung kleiner als $1 \cdot 10^{-6}$ Hartree waren. Das Konvergenzkriterium für das selbstkonsistente Feld lag bei $1 \cdot 10^{-7}$ Hartree für die Energie und $1 \cdot 10^{-6}$ *a.u.* für das quadratische Mittel der Dichte. Da das B3LYP Funktional Schwingungsfrequenzen systematisch zu hoch abschätzt [72, 73], wurden die theoretischen Ergebnisse skaliert. Die Skalierung berücksichtigt Anharmonizitäten und systematische Fehler der berechneten Kraftkonstanten. Aufgrund der experimentell verwendeten Botenatom-Methode sind die durch Anharmonizitäten zu erwartenden Abweichungen jedoch klein (vgl. Kapitel 2.3). Zur Ermittlung der Skalierungsfaktoren wurden 24 experimentelle Schwingungsfrequenzen genutzt. Diese sind die experimentellen Frequenzen der im Kapitel 4 behandelten VO_n^+ ($n = 1 - 3$) Systeme und die im Kapitel 5 präsentierten Ergebnisse zu $V_2O_n^+$ ($n = 2 - 6$).

Nach der Vorgehensweise von Scott und Radom [72, 73] wurden zwei verschiedene Typen der Skalierung durchgeführt: (1) Individuelle Skalierung für zwei Frequenzgruppen, (a) Vanadyl Streckschwingungen und (b) $V - O - V$ Streckschwingungen und alle anderen Vibrationen unter 900 cm^{-1} , (2) globale Skalierung unter Benutzung aller Frequenzen. Tabelle 3.1 zeigt die Ergebnisse zusammen mit den von Scott und Radom angegebenen Faktoren.

	Datenanzahl	Skalierungsfaktor	rms(cm^{-1})
(1a) Vanadylmoden	10	0,9167	13
(1b) $V - O - V$ Moden	14	0,9832	26
(2) Alle Moden	24	0,9429	35
Scott <i>et al.</i>	1066	0,9614	34
Halls <i>et al.</i>	900	0,9726	42

Tabelle 3.1: Die Frequenz-Skalierungsfaktoren für die fundamentalen Vibrationen und die quadratischen Mittel (rms). Diese werden in den folgenden Kapiteln zum Skalieren der mit DFT ermittelten Vibrationsfrequenzen verwendet.

