

# Experimentelle Methoden

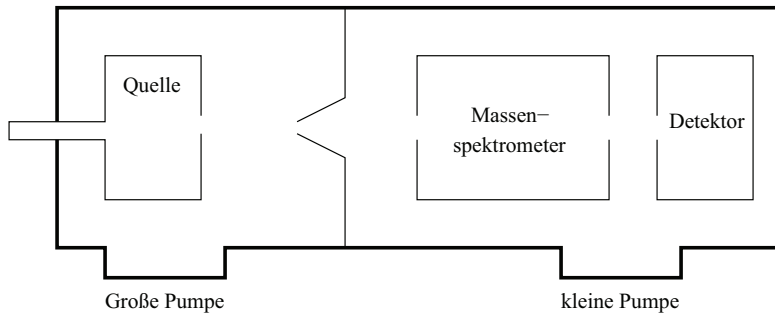
- Molekül- und Clusterquelle
- Massenspektroskopie
- Ionenfallen
- Detektoren
- Photoelektronenspektroskopie

## Molekül- und Clusterquellen

- Knudsenquellen
- Gasaggregationsquellen
- Düsenstrahlquellen
- Clusterbildung im Strahl
- Erosionsquellen

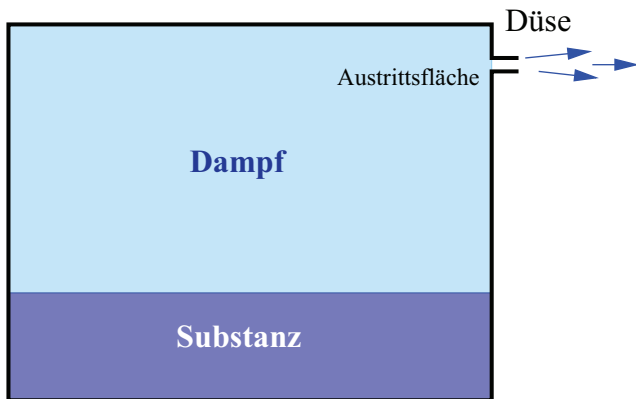
- Bevor Experimente an Molekülen oder Clustern möglich sind, müssen diese zunächst erzeugt werden
- Wie aus den Beispielen ersichtlich, ist es bei Clustern zudem wünschenswert massenselektierte Cluster herzustellen
- Cluster dürfen nach der Herstellung deshalb auch keine Wechselwirkung mehr mit der Umgebung zeigen, da sie sonst fragmentieren könnten
- D.h. die Experimente müssen i.A. im Vakuum durchgeführt werden
- Die Temperatur der Moleküle oder Cluster sollte zudem möglichst niedrig oder noch besser einstellbar sein
- Es existieren verschiedene Quellen um Cluster in den unterschiedlichen Größenbereichen herzustellen.

# Aufbauprinzip eines Clusterexperimentes





# Knudsenquelle



- Die einfachste Molekularstrahl- und Cluster-Quelle
- Isotherme Verdampfung
- Gleichgewichtsdampfdruck  $\approx 10^{-4}$  Pa

# Knudsenquelle

- Düsendurchmesser  $D$ , mittlere freie Weglänge  $\lambda$

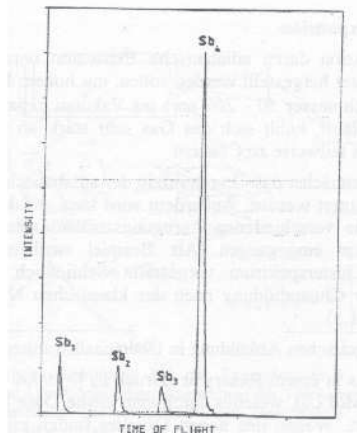
Definition:

$$\text{Knudsenzahl} \quad K = \frac{\lambda}{D} \quad (62)$$

- $K \ll 1$ : Adiabatische Expansion (später)
- $K \geq 1$ : Knudsenverdampfung
  - Ungerichteter Strahl und nur wenige Stöße der Gasteilchen untereinander oder mit den Wänden
- Cluster können bei den wenigen Stößen entstehen
- Aus Impuls und Energieerhaltungsgründen müssen an einem Stoß mindestens drei Teilchen beteiligt sein
 
$$A + A + A \longrightarrow A_2 + A$$
- Größere Cluster entstehen durch Monomieranlagerung
- Typisch sehr kleiner Anteil an Dimeren (0.1%-1%), Trimeren und größeren Clustern

# Knudsenquelle

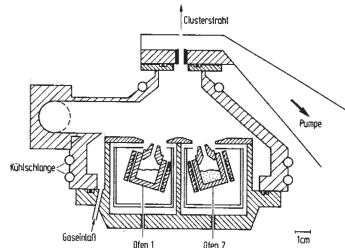
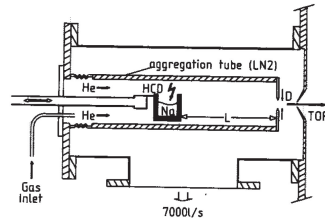
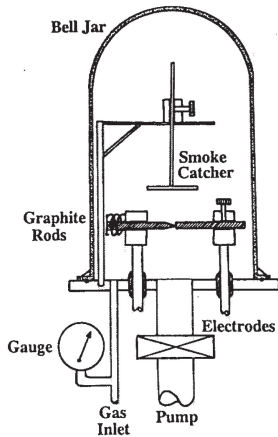
- Knudsenzelle wird kaum zur Clustererzeugung eingesetzt, da sie nur sehr wenige Cluster erzeugt
- i.A. exponentielle Abnahme der Clusterzahl mit der Clustergröße
- Ausnahme:  
Die Bindungsenergie ändert sich nicht monoton mit der Clustergröße
- Häufig bei Systemen mit einer kovalenten oder ionischen Bindung
- Beispiel: Antimon (Sb)
- weitere Systeme sind Selen, Schwefel, Arsen und Tellur



# Gasaggregationsquellen

- Gasaggregationsquellen werden häufig zur Herstellung von Kohlenstoffcluster, Natriumclustern oder bimetallic Clustern eingesetzt
- Das Material wird verdampft und es erfolgt eine Kondensation in einem zusätzlichen, kaltem Gas
- Die Temperatur des Gases sollte dazu unterhalb des Kondensationspunktes des Clustermaterials liegen

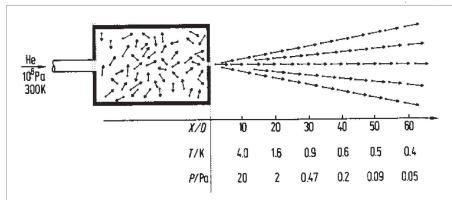
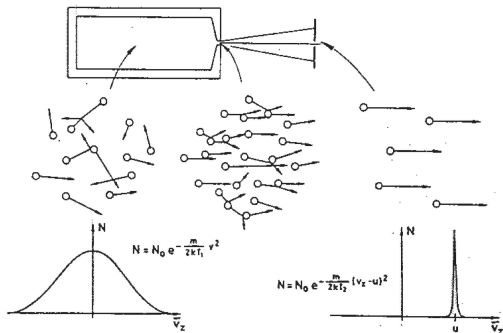
# Gasaggregationsquellen



# Düsenstrahlquellen

- Erzeugung von kalten Molekularstrahlen
- Zur Erzeugung von Clustern ist es wichtig möglichst viele Atome zu kondensieren
- Folgende Bedingungen sollten dazu erfüllt sein
  - Es muß viele Stöße zwischen den Teilchen geben
  - Das Gas, aus dem die Cluster kondensieren, sollte "kalt" sein
- Im Fall der Knudsenquelle war der Knudsenparameter  $K \geq 1$  und es gab nur wenige Stöße zwischen den Teilchen
- Für eine Düsenstrahlquelle gilt nun  $K = \lambda/D \ll 1$ , also  $\lambda \ll D$
- Damit gibt es sehr viele Stöße zwischen den Teilchen im Bereich der Düse
- Wie wird so ein System realisiert ?

# Düsenstrahlquellen



## Prinzip

- Durch die Vielzahl der Stöße erfolgt eine Angleichung der Geschwindigkeiten der Teilchen

# Düsenstrahlquellen

- Wie kann man einen “kalten” Strahl herstellen ?
- Adiabatische Expansion
  - Expansion eines Gases aus einem Reservoir (Stagnationsvolumen) mit hohem Druck ( $p_0 > 1\text{bar}$ ) ins Vakuum
  - Reservoir:  $p_0, T_0, U_0$
  - Sehr schneller Gasfluß durch die Düse  $\Rightarrow$  Vernachlässigbarer Energieaustausch mit der Düsenwand
  - Adiabatisch: Energie des Gases pro Mol ist konstant
  - Energieerhaltung, Enthalpie im Stagnationsvolumen

$$H_0 = H + \frac{1}{2}mu^2 = c_p T_0 = \text{const} \quad (63)$$

Enthalpie: Wärmeinhalt  $H = U + pV$

- Im kalten Strahl können molekular Freiheitsgrade eingefroren werden



# Düsenstrahlquellen

- Die Enthalpie bleibt während der Expansion des Gases entlang einer Trajektorie konstant

$$c_p T_0 = c_p T + \frac{1}{2} m u^2 \quad (64)$$

- Maximale Geschwindigkeit ist

$$\frac{5}{2} k T_0 \text{ mit } c_p = \frac{5}{2} k \text{ für Atome}$$

- $T$  ist die lokale Temperatur im Strahl
- mit

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{f+2}{f} \text{ und } c_{\text{Schall}} = \left( \frac{\gamma k T}{m} \right)^{1/2} \quad (65)$$

erhält man für ein ideales Gas

$$T = T_0 \left( 1 + \frac{1}{2} (\gamma - 1) M^2 \right)^{-1} \quad (66)$$

# Düsenstrahlquellen

- $M = \frac{u}{c_{\text{Schall}}}$  ist die Machzahl
- Aufgrund der adiabatischen Expansion gelten die Adiabatengleichungen

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^\gamma = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\gamma/(\gamma-1)} \quad (67)$$

- Mit diesen Gleichungen lassen sich die wichtigen thermodynamische Größen für die Expansion des Jets in Abhängigkeit von der Machzahl  $M$  berechnen
- Wie berechnet sich die Machzahl ?  
Komplexes Problem der Aerodynamik

Literatur: G. Scoles, *Atomic and Molecular Beam Methods*, Oxford University Press (1988)

# Düsenstrahlquellen

- Lösung des Gleichungssystems

$$\text{Massenerhaltung: } 0 = \nabla \cdot (\rho \vec{u}) \quad (68)$$

$$\text{Impulserhaltung: } -\nabla p = \rho \vec{u} \cdot (\nabla \cdot \vec{u}) \quad (69)$$

$$\text{Energieerhaltung: } 0 = \vec{u} \cdot \nabla H \quad (70)$$

unter den Bedingungen

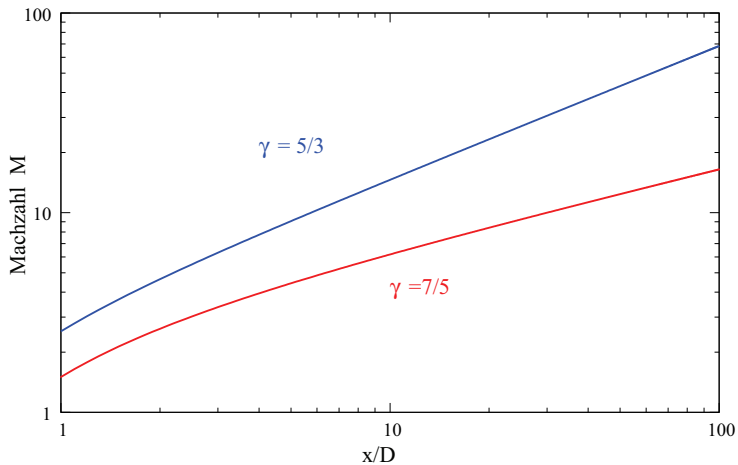
- keine Viskosität oder Wärmeleitung
- $c_p = \text{const}$
- Die Lösungen hängen stark u.a. von der Geometrie der Düse ab
- Eine Lösung für eine axialsymmetrische Strömung ist gegeben durch

$$M = A \left( \frac{x - x_0}{D} \right)^{\gamma-1} - \frac{1}{2A} \left( \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \right) \cdot \left( \frac{x - x_0}{D} \right)^{1-\gamma} \quad (71)$$

$A, x_0$  Konstanten, die sich aus den Randbedingungen für die DGL ergeben

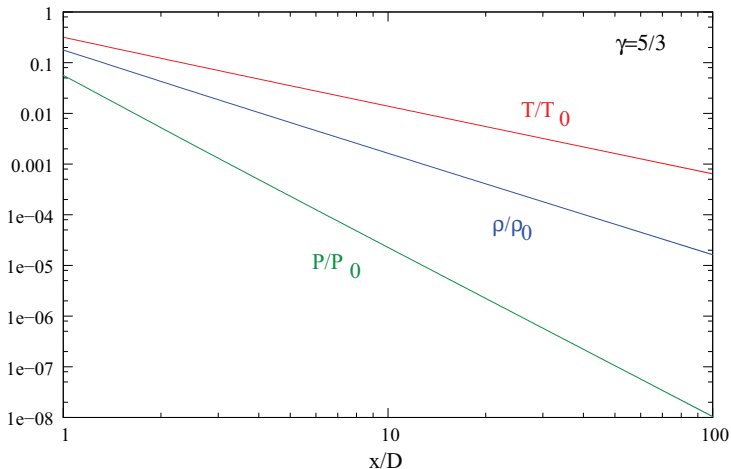
# Düsenstrahlquellen

## Machzahl hinter der Düse



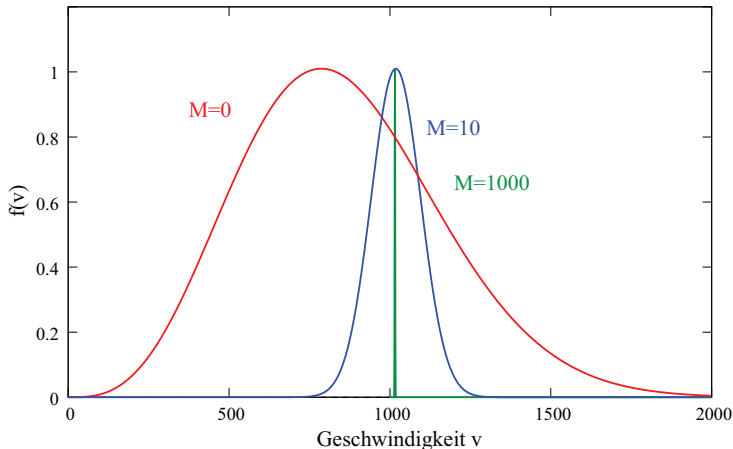
# Düsenstrahlquellen

## Thermodynamische Größen hinter der Düse



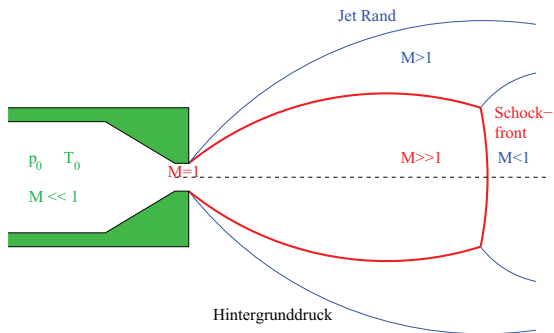
# Düsenstrahlquellen

- Aus der Lösung ergibt sich auch die Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen im Jet



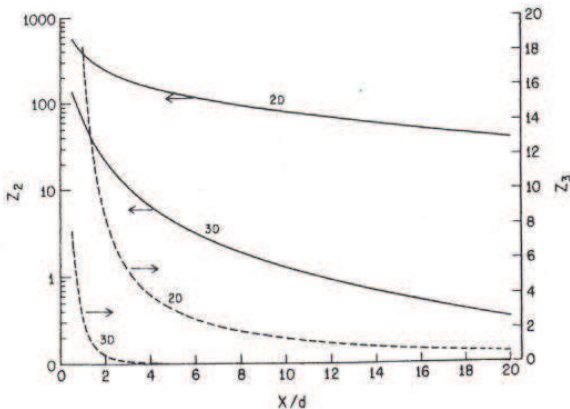
# Düsenstrahlquellen

- Insgesamt ergibt sich ein sehr komplexes Strömungsverhalten mit unterschiedlichen Geschwindigkeitsverteilungen (und somit Temperaturen) parallel und senkrecht zum Strahl
- Es entstehen Schockwellen
- Einsatz von Skimmern, um den zentralen Strahl zu isolieren



# Clusterbildung im Strahl

- Für eine Clusterbildung im Strahl sind nun Stöße zwischen den Teilchen erforderlich. Diese können gleichfalls berechnet werden

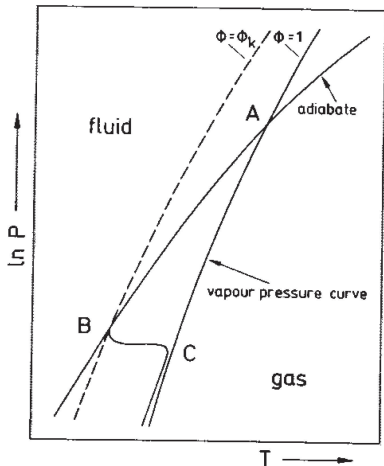




# Clusterbildung im Strahl

- Die Kollisionsrate für 2-Teilchen ( $Z_2$ ) und 3-Teilchenstöße ( $Z_3$ ) nimmt also schnell mit der Entfernung von der Düse ab.
- Die Clusterbildung kann somit nur in der Nähe der Düse erfolgen
- Die Clusterbildung kann mit Hilfe von Molekular Dynamik Rechnungen oder Monte Carlo Techniken simuliert werden  
Einen Jet vollständig zu simulieren ist allerdings ausordentlich kompliziert aufgrund der vielen Teilchen und der langen Zeiten, die zu berücksichtigen sind.
- Alternativ wird die *klassische Nukleations Theorie* eingesetzt

# Clusterbildung im Strahl



$\sigma$  Oberflächenspannung

- klassische Nukleationstheorie
- Clusterbildung durch Kondensation aus einem übersättigten Dampf
- $P_\infty$  Dampfdruck einer ebenen Oberfläche
- $P_k$  Dampfdruck eines kleinen Teilchens/Clusters
- $\phi_k = \frac{P_k}{P_\infty}$
- Für einen kleinen Cluster mit Radius  $r$  ergibt sich

$$\ln \frac{P_r}{P_\infty} = \frac{2\sigma m}{kT\rho} \cdot \frac{1}{r} \quad (72)$$

# Clusterbildung im Strahl

- Damit ergibt sich eine kritische Clustergröße  $r^*$

$$r^* = \frac{2\sigma m}{kT\rho} \cdot \frac{1}{\ln \phi_k} \quad (73)$$

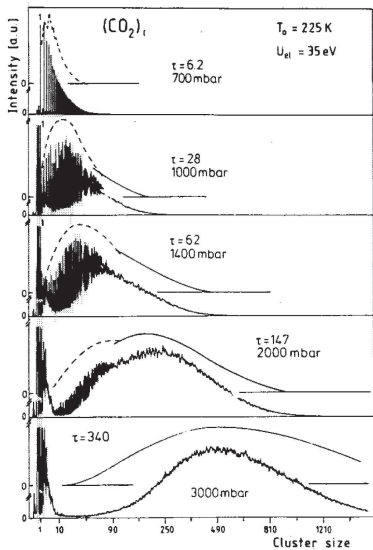
- Aufgrund der Komplexität der Clusterbildung beschreibt man den Prozess häufig durch empirische Relationen: Relation von **Hagena** für Lochdüsen

$$\Gamma^* = \frac{K \cdot p_0 \cdot d^{0.85}}{T_0^{2.2875}} \quad (74)$$

- $d$  Düsendurchmesser in  $\mu\text{m}$
- $p_0$  Stagnationsdruck in mbar
- $T_0$  Temperatur in Kelvin
- $K$  Kondensationsfähigkeit (z.B. für Argon = 1646)
- Die mittlere Größe eines Clusters ist dann

$$\bar{N} = 1.74 \cdot 10^{-4} (\Gamma^*)^2 \quad (75)$$

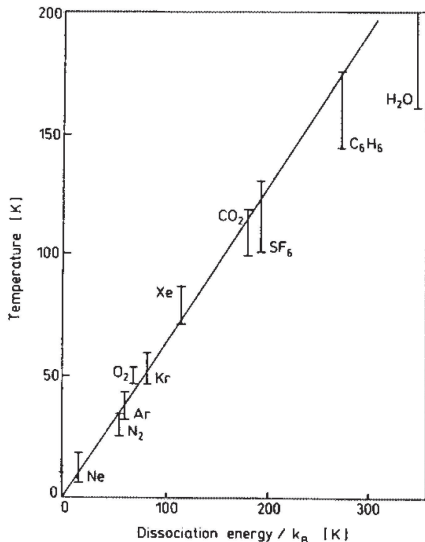
# Clusterbildung im Strahl



## Problem

- Hoher Druck (1-10 bar) im Stagnationsvolumen
- Experimente in den Clustern werden i.A. im Vakuum durchgeführt
- Sehr große Pumpen und differentielle Pumpstufen müssen eingesetzt werden
- Um die Gaslast zu reduzieren werden heute sehr häufig gepulste Quellen verwendet, bei denen das Gas durch ein gepulstes Ventil kurz (einige  $10 \mu\text{s}$ ) eingelassen wird

# Clusterbildung im Strahl



## Temperatur der Cluster

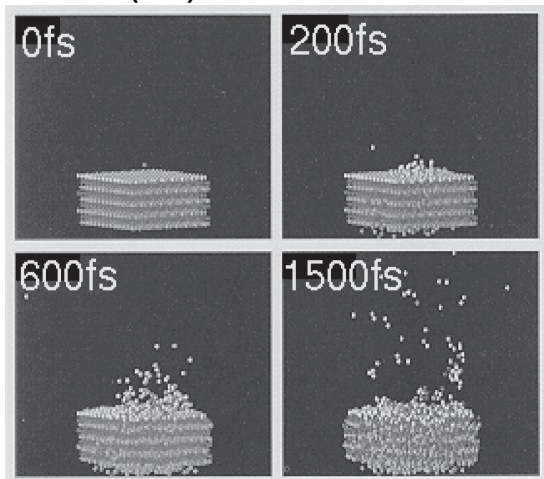
- Die Bindungsenergie, die beim Anlagern von Monomeren oder Clustern entsteht heizt den Cluster auf
- Dies kann dann zum Abdampfen von Monomeren führen
- Dadurch ergibt sich eine Korrelation zwischen der Temperatur der Cluster und der Bindungsenergie

# Erosionsquellen

- Eine Alternative zu Düsenstrahlquellen stellen die sogenannten Erosionsquellen dar
- Bei diesen Quellen wird Material direkt aus einem Target abgetragen
  - Funkenerosion
  - Sputtern – Beschuß des Targets mit schnellen Ionen
    - Der Entstehungsprozeß der Cluster ist im einzelnen noch nicht verstanden
    - Es ist i.A. wie bei einer Knudsenquelle ein exponentieller Abfall der Intensität mit zunehmender Clustergröße zu beobachten
    - Sehr gut geeignet, um hochintensive Clusterionenstrahlen kleiner Cluster ( $n=2 \dots 20$ ) zu erzeugen
  - Laserverdampfen – Ablation von Material durch eine hohe Laserleistung
- Kombination von Laserverdampfung und Düsenstrahl

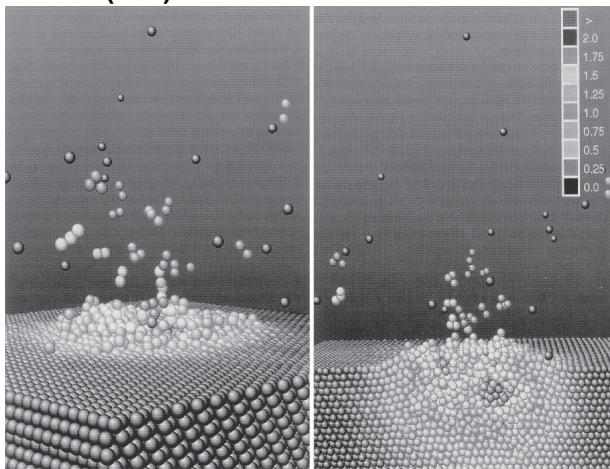
# Sputtern mit Ionen

## Beschuß eines Cu(111) Kristalls mit einem 5 keV Cu-Atom



# Sputtern mit Ionen

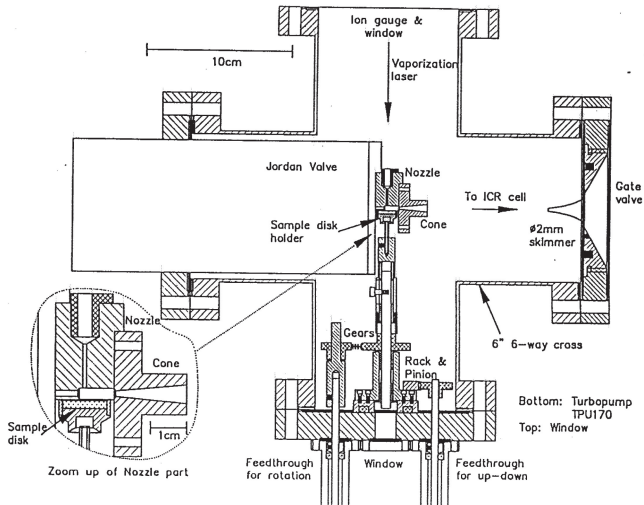
## Cu(111) Kristall nach dem Beschuß





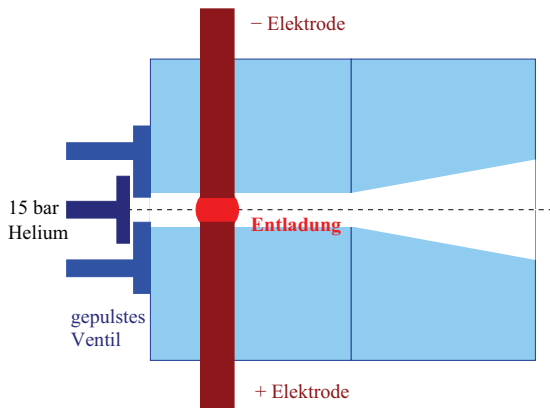
# Laserverdampfung

## Kombination aus Laserablation und Düsenstrahl



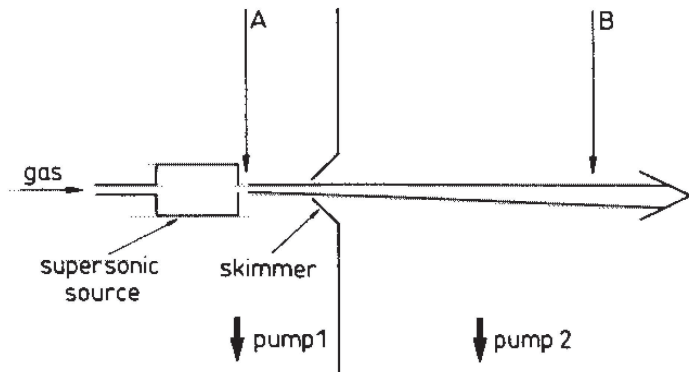
# PACIS Quellen

- PACIS: Pulsed Arc Cluster Ion Source
- Der Laser wird durch eine gepulste Entladung ersetzt

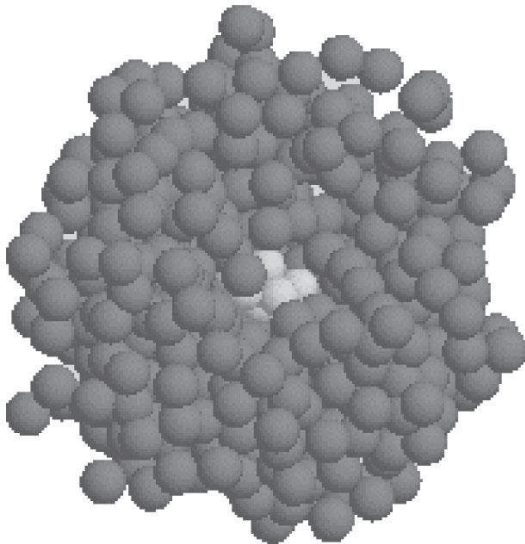


# Pick-Up Quellen

- Pick-Up Quellen sind dazu geeignet um sehr kalte Cluster herzustellen
- Kalter Edelgas Strahl wird mit einem Gasstrahl des gewünschten Targets gekreuzt

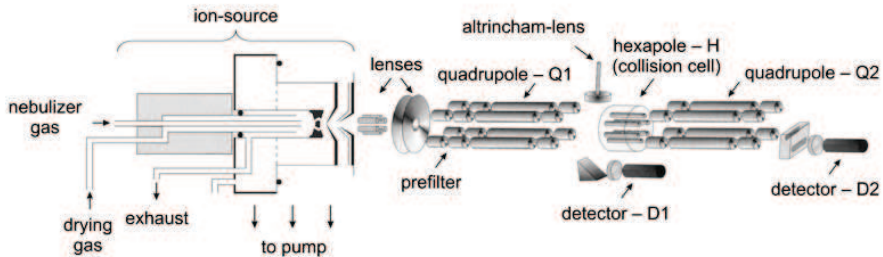


# Pick-Up Quellen



- Beispiel  
 $Ag_n$  Cluster in  
einem  
Helium-Cluster

# Chemische Cluster



# Massenspektrometer

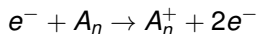
- Wie in den Beispielen gezeigt wurde, ist eine genaue Massenselektion der Cluster wichtig (Every Atom Counts)
- Die beschriebenen Quellen erzeugen nie nur eine einzige Masse, sondern immer eine zumeist einstellbare Massenverteilung
- Aus dieser wird dann die gewünscht Clustergröße mittels eines Spektrometers selektiert

## Typische, eingesetzte Massenspektrometer sind

- magnetische Massenfilter
- Dynamische Massenspektrometer
- Flugzeitmassenspektrometer
- Ionenzyklotronresonanzzelle

# Ionisation neutraler Cluster

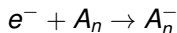
- Neutrale Cluster können nur sehr schwer massenselektiert werden
- Typischerweise werden die Cluster vorher ionisiert, wofür die folgenden Techniken eingesetzt werden können
  - Elektronenstoßionisation



Maximaler Wirkungsquerschnitt ist typisch der dreifache Schwellenwert (Ionisationspotential)

Elektronenenergie ist typisch 30-100 eV

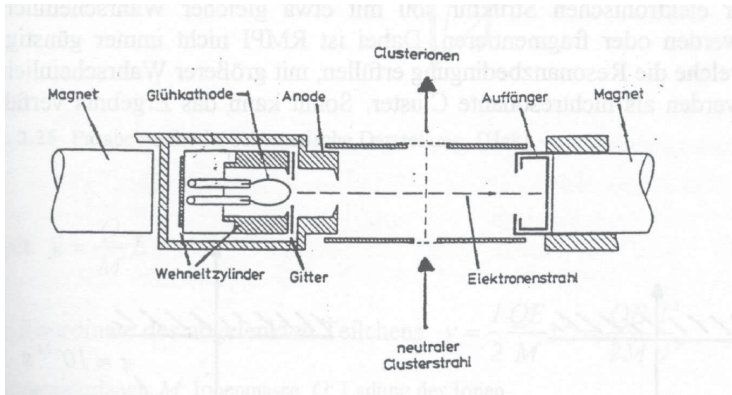
- Elektronenattachment



Erzeugung negativer Clusterionen

Attachment ist i.A. nur für sehr niedrige Elektronenenergien möglich

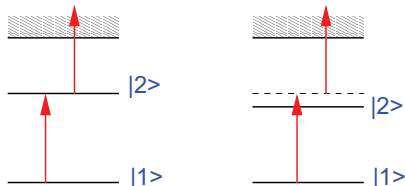
# Ionisation neutraler Cluster





# Ionisation neutraler Cluster

- Photoionisation  $\hbar\omega + A_n \rightarrow A_n^+ + e^-$   
Hoher Wirkungsquerschnitt meist an der Ionisationsschwelle
- Problem:
  - Es sind hohe Intensitäten und damit Laser zur Ionisation erforderlich
  - Durch die begrenzten Photonenenergien ( $\hbar\omega < 8\text{eV}$ ) von Lasern sind zumeist Mehrphotonenprozesse zur Ionisation erforderlich

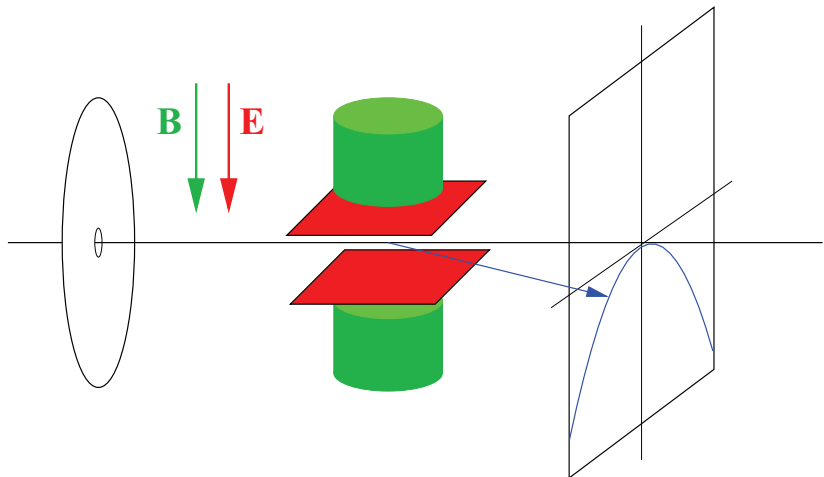


- Resonante Multi-Photon Ionisation (RMPI)  
Lebensdauer des Zwischenzustandes  
 $\tau \approx 10^{-9}\text{s}$
- Nichtresonante MPI (NRMPI)  
Lebensdauer des Zwischenzustandes  
 $\tau \approx 10^{-14}\text{s}$

# Magnetische Massenfilter

- Parabelspektrograph nach Thomson
- Wien Filter
- Aston'scher Massenspektrograph
- Doppelt-fokussierendes Sektorfeld
- Das Prinzip der magnetischen Massenfilter besteht in einer Kombination aus Magnetfeld und elektrischem Feld

# Parabelspektrograph nach Thomson (1913)



- Kombination eines Kondensatorfeldes und eines Magnetfeldes

# Parabelspektrograph nach Thomson (1913)

- Ablenkung im Kondensatorfeld  $E$



$$\frac{d^2y}{dt^2} = \frac{Q}{M}E \quad (76)$$

$$\Rightarrow y = \frac{QE}{2M} \cdot \frac{l^2}{v^2} \quad (77)$$

- Die Ablenkung ist umgekehrt proportional zur kinetischen Energie  
Kondensator ist ein Energiefilter
- Ablenkung im Magnetfeld  $B$ 
  - Lorentz- und Zentrifugalkraft

$$F = Q(\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad F_z = Mv^2/r \quad (78)$$

- Krümmungsradius und Kreisbeschleunigung

$$r = \frac{Mv}{QB} \quad a_r = \frac{QBv}{M} \quad (79)$$

# Parabelspektrograph nach Thomson (1913)

- Das Teilchen fliegt nur eine kurze Strecke im Magneten
  - Beschleunigung  $a_x \approx a_r$

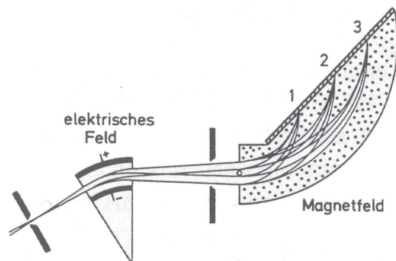
$$\Rightarrow x = \frac{1}{2} a_x t^2 = \frac{QB l^2}{2Mv} \quad (80)$$

- Ablenkung ist umgekehrt proportional zum Impuls  $Mv$   
Magnetfeld ist Impulsfilter
- Die Bahn des Ions ist damit gegeben durch

$$y = \frac{2E}{l^2 B^2} \cdot \frac{M}{Q} \cdot x^2 \quad (81)$$

# Aston'scher Massenspektrograph

- Der Aston'sche Massenspektrograph (1919) verwendet nun gekreuzte magnetische und elektrische Felder
- Nur eine geschickte Wahl der elektrischen und magnetischen Felder erreicht man eine Geschwindigkeitsfokussierung



- Das magnetische Feld ist wiederum ein Impulsfilter und das elektrische Feld ein Energiefilter

# Aston'scher Massenspektrograph

- Die Masse der transmittierten Cluster ergibt sich dann zu

$$\frac{M}{Q} = \frac{rB^2}{2E} \quad (82)$$

- Auflösungsvermögen ist typisch

$$\frac{M}{\Delta M} \approx 100$$

# Wien Filter

- Der Wien Filter verwendet gleichfalls gekreuzte Felder



- Teilchen besitzen eine Energie  $E_{kin} = QU$
- Teilchen passiert den Wien Filter, wenn die Lorentzkraft  $Q \cdot v \cdot B$  und die Coulombkraft  $Q \cdot E$  gleich sind
- In diesem Fall gilt

$$\frac{M}{Q} = \frac{2UB^2}{E^2} \quad (83)$$

- Auflösungsvermögen ist typisch

$$\frac{M}{\Delta M} \approx 100$$



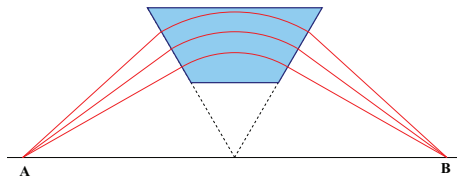
# Doppelt-fokussiertes Sektorfeld

- Zusätzlich zu der Geschwindigkeitsfokussierung kann man auch noch eine Richtungsfokussierung erreichen
- Damit lassen sich Auflösungen von

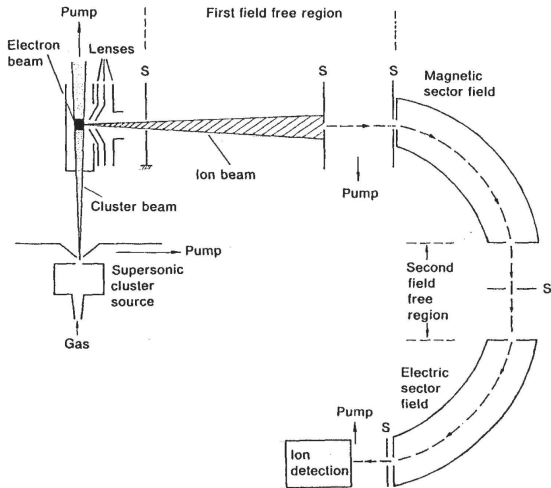
$$\frac{M}{\Delta M} \approx 100 - 10000$$

erreichen

- Bei einem Spektrographen dieses Typs wird ein Punkt am Eingang des Magneten auf einen Punkt am Austrittsspalt abgebildet

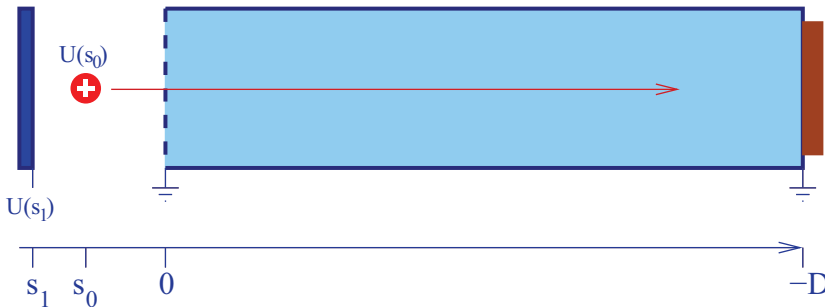


# Doppelt-fokussiertes Sektorfeld



# Flugzeitmassenspektrometer

- Eine andere Form von Massenspektroskopie kann durch die Messung von Flugzeiten erfolgen – Time of Flight (TOF) Spektroskopie



# Flugzeitmassenspektrometer

- Wird ein Clusterion  $M$ ,  $Q$  in einem elektrischen Feld  $U_0$  beschleunigt, so erfährt es eine Beschleunigung

$$a = \frac{Q \cdot U(s_0)}{s_0 \cdot M} \quad (84)$$

- Nach dem Durchlaufen des Feldes hat das Ion dann eine Energie

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} M v^2 = q U(s_0) \quad (85)$$

- Die Flugzeit bis zu einem Detektor beträgt dann

$$t_{\text{total}} = t_{s_0} + t_D = \sqrt{\frac{2s_0^2}{U(s_0)} \frac{M}{Q}} + \sqrt{\frac{D^2}{2 \cdot U(s_0)} \frac{M}{Q}} = \sqrt{\frac{M}{Q}} \left( \frac{2s_0 + D}{\sqrt{2U(s_0)}} \right) \quad (86)$$

# Flugzeitmassenspektrometer

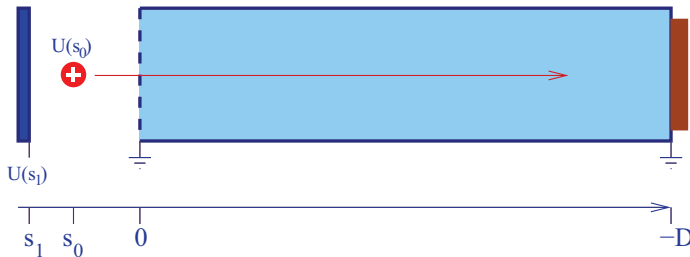
- Ein Problem bei der Massenbestimmung besteht darin, daß die Ionen von Unterschiedlichen Positionen

$$s = s_0 + \delta s$$

starten

- Relativ schlechtes Auflösungsvermögen

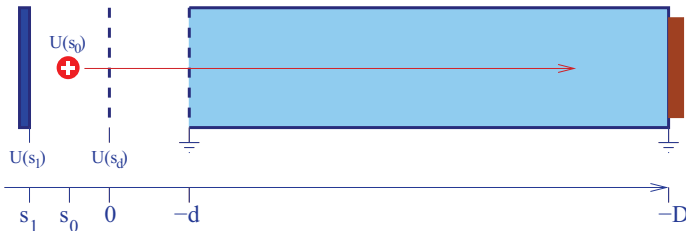
$$\frac{M}{\Delta M} \approx 100 - 200$$



# Wiley-McLaren TOF

- Ein verbessertes Auflösungsvermögen wird mit einer zweistufigen Beschleunigung erreicht
- Damit wird eine Fokussierung von Ionen mit unterschiedlichen Startposition erreicht
- Dazu muß man erreichen, daß

$$\left( \frac{d_{\text{total}}}{ds} \right)_{s=s_0} = 0 \quad (87)$$



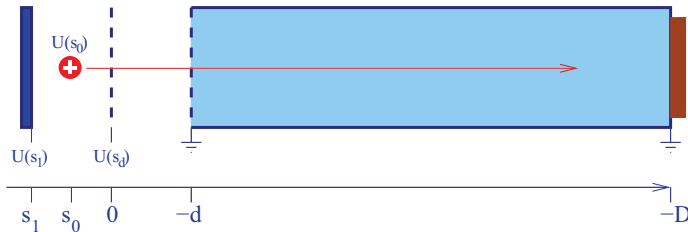
# Wiley-McLaren TOF

- Dies wird erreicht für

$$D = 2 \cdot s_0 \cdot k_0^{2/3} \left( 1 - \frac{1}{k_0 + k_0^{1/2}} \cdot \frac{d}{s_0} \right) \quad \text{mit } k_0 = 1 + \frac{E_2 \cdot d}{E_1 \cdot s_0} \quad (88)$$

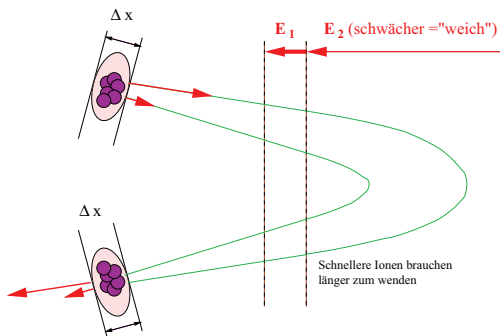
- Das Auflösungsvermögen kann deutlich gesteigert werden

$$\frac{M}{\Delta M} \approx 100 - 4000$$



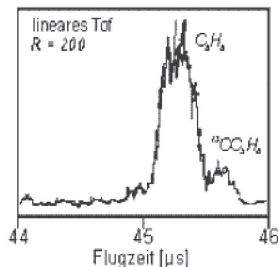
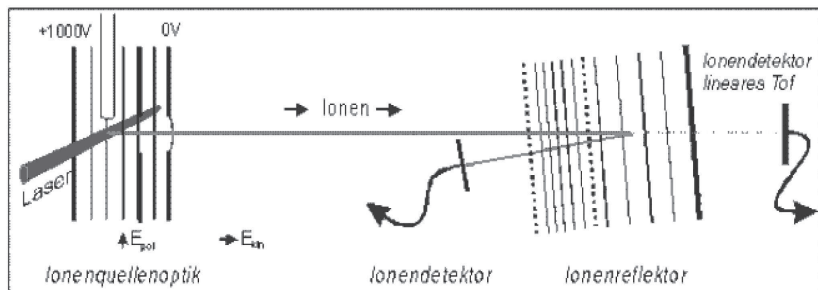
# TOF – Reflektron

- Ein Problem besteht weiterhin darin, daß Ionen gleicher Masse aber unterschiedlicher Startgeschwindigkeiten noch unterschiedliche Flugzeiten haben
- Dieses Problem kann beim sogenannten Reflektron durch eine Reflektion der Ionen erreicht werden





## TOF – Reflektron

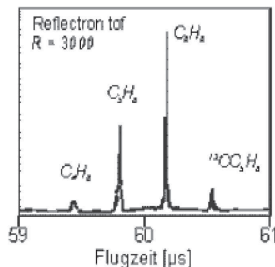
**Massenauflösung**

lineares ToF-MS

R(50%): 200 bis 1000

Reflectron ToF-MS

R(50%): 1500 bis 20000



# TOF – Reflektron

- Typische Flugzeiten in Spektrometern sind einige  $\mu\text{s}$
- Ein Problem bei allen Massenspektrometern besteht darin, wenn die Teilchen während des Fluges fragmentieren.
  - Kinetische Energie des Clusters ändert sich
  - Verwendung eines zweiten Reflektrons
- Auflösungsvermögen von Reflektrons erreicht bis zu

$$\frac{E}{\Delta E} \approx 35000$$

- Der Vorteil aller TOF Spektrometer besteht darin, daß im Prinzip alle Massen gleichzeitig nachgewiesen werden können. Es ist kein Scannen des Spektrometers erforderlich. Allerdings benötigen die TOF Spektrometer zwangsläufig eine gepulste Quelle.

# Dynamische Massenspektrometer

- Es gibt eine weitere Klasse von Massenspektrometern, die mit dynamischen Feldern arbeitet

## Earnshaw Theorem

Ein stabiler Einfang von Teilchen in einem elektrostatischen Potential ist nicht möglich

- Beispiel: Potential

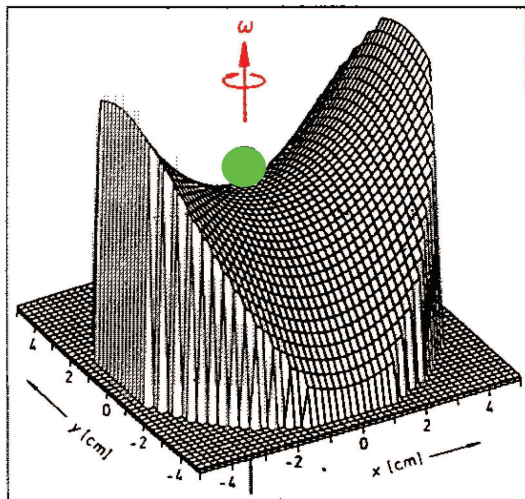
$$\phi = ax^2 + by^2 + cz^2 \quad \text{und} \quad \nabla^2\phi = 0 \quad (89)$$

$$\Rightarrow 0 = a + b + c \quad (90)$$

Es gibt also nur einen Sattelpunkt

- Trotzdem ist es möglich ein Teilchen in diesem Potential einzufangen, wenn sich das Potential dynamisch ändert

# Dynamische Massenspektrometer



# Quadrupolmassenfilter

- Das am weitestens verbreitete Spektrometer dieses Typs ist das Quadrupolspektrometer
- Es wird auch sehr häufig zur Analyse eines Restgases in einem Vakuumsystems genutzt (RGA = Rest-Gas-Analysator)
- Ein Quadrupolfilter besteht aus vier Stäben zwischen denen ein Potential der Form

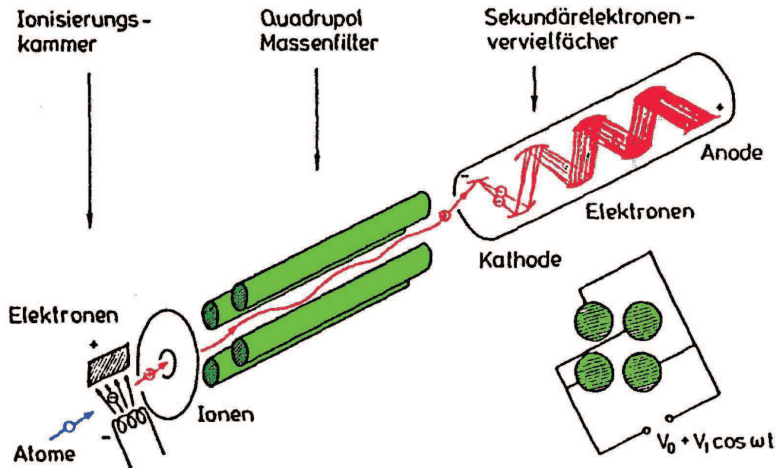
$$\phi = \frac{V(x^2 + y^2)}{2r_0^2} \quad (91)$$

angelegt wird

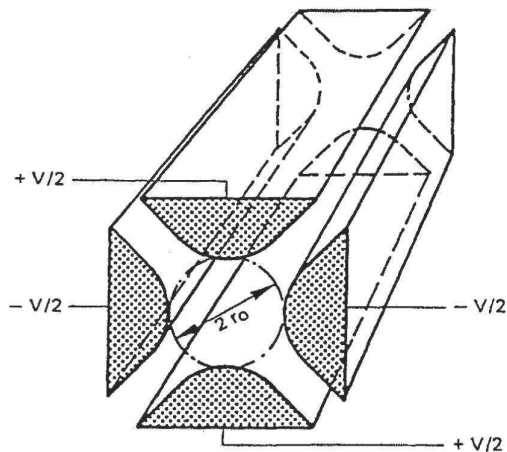
- Das erreichbare Auflösungsvermögen liegt bei

$$\frac{M}{\Delta M} \approx 500 - 15000$$

# Quadrupolmassenfilter



# Quadrupolmassenfilter



# Quadrupolmassenfilter

- Stabilitätsbedingung: **Mathieu'sche Differenzialgleichung**  
Die Potentialdifferenz zwischen den Stäben wird mit einer Wechselspannung

$$V = U_1 + U_2 \cdot \cos \omega t \quad (92)$$

moduliert ( $\omega$  liegt typisch im MHz Bereich)

- Bewegungsgleichung

$$0 = M \frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{x}{r_0^2} e(U_1 + U_2 \cdot \cos \omega t) \quad (93)$$

$$0 = M \frac{d^2 y}{dt^2} + \frac{y}{r_0^2} e(U_1 + U_2 \cdot \cos \omega t) \quad 0 = M \frac{d^2 z}{dt^2} \quad (94)$$

- Substitution  $2\xi = \omega t$       $a = \frac{4eU_1}{Mr_0^2\omega^2}$       $q = \frac{2eU_2}{Mr_0^2\omega^2}$



# Quadrupolmassenfilter

- Damit ergibt sich eine Differentialgleichung vom Mathieu'schen Typ

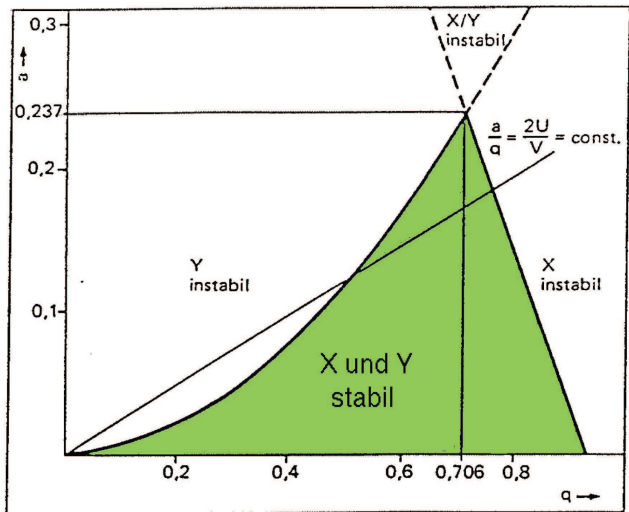
$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} + (a_u + 2q_u \cos 2\xi)u = 0 \quad (95)$$

- Die allgemeinen Lösungen sind von der Form

$$u = \alpha' e^{\mu\xi} \sum_{-\infty}^{\infty} c_{2n} e^{2in\xi} + \alpha'' e^{-\mu\xi} \sum_{-\infty}^{\infty} c_{2n} e^{-2in\xi} \quad (96)$$

- Hier gibt es stabile und instabile Bereiche
  - stabil: für  $\xi \rightarrow \infty$  bleibt  $x$  immer beschränkt
  - instabil:  $x$  wächst über alle Grenzen
- Nur im stabilen Bereich kann ein Ion auf einer stabilen Bahn durch den Filter laufen

# Quadrupolmassenfilter

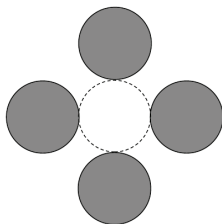


# Dynamische Strahlführung

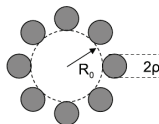
- Mittels eines dynamischen Quadrupolfeldes läßt sich eine Massenseparation realisieren
- Zur Strahlführung von Clusterionen kommen häufig höhere dynamische Multipol-Felder zum Einsatz
  - Hexapole, Oktupole, ... bis hin zu
  - 22-Polen auch als dynamische Fallen

# Ionenfallen

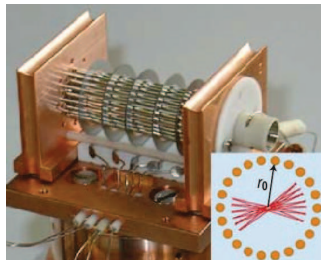
Quadrupole (n=2)



Octupole (n=4)



Hexadecapole (n=8)



# Ionenfallen

- Zum Speichern und Abkühlen von Clustern und Molekülen werden seit einigen Jahren häufig Radiofrequenzionenfallen eingesetzt  
R. Wester, J.Phys.B **42**, 154001 (2009)  
S. Schlemmer et al., Physik Journal **8**, 27 (2009)
- Das dynamische n-Multipol Potential ist gegeben durch

$$V(r, \phi, t) = V_0 \cos(n\phi) \left( \frac{r}{R_0} \right)^2 \sin(\omega t) \quad (97)$$

mit

$V_0$  Amplitude Radiofrequenz

$R_0$  Durchmesser der Falle

$\omega$  Radiofrequenz

- Der Durchmesser  $\rho$  der Elektroden ist gegeben durch

$$\rho = \frac{R_0}{n-1} \quad (98)$$

# Ionenfallen

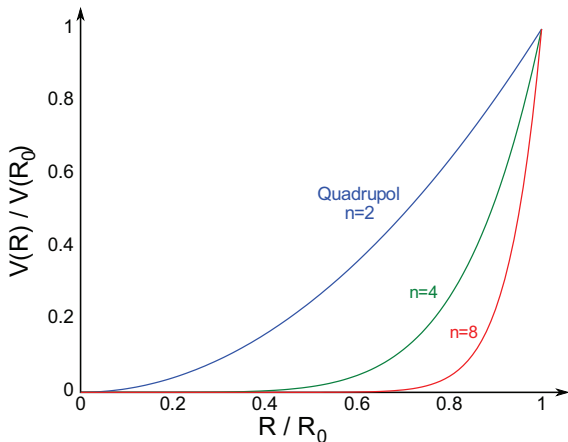
- Für eine Multipolfalle mit  $n > 2$  ist keine exakte Lösung möglich
- In einer einfachen Näherung kann die Bewegung eines Ions in der Falle durch ein effektives Potential beschrieben werden

$$V_{\text{eff}} = \frac{q^2 n^2 V_0^2}{4m\omega^2 R_0^2} \left( \frac{R}{R_0} \right)^{(2n-2)} \quad (99)$$

mit  $q$  Ladung,  $m$  Ionenmasse,  $n$  Multipolordnung

- Durch das Kühlen der Falle auf kryogene Temperaturen können die Moleküle oder Cluster entsprechend kalt gemacht werden
- Die Quadrupolfalle ( $n = 2$ ) wird auch als lineare Paul Falle bezeichnet
- $\omega$  ist typisch um 10 MHz

# Ionenfallen



- Effektives Potential  $V_{\text{eff}}(R)$  für verschiedene Multipolordnungen

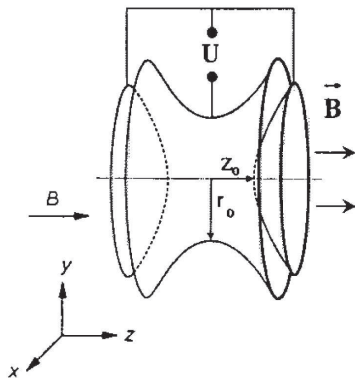
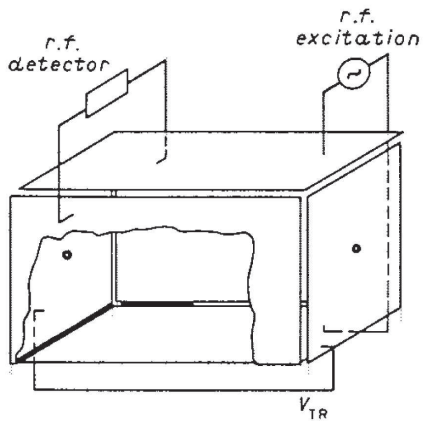
# Ionenzyklotronresonanz (ICR)-Spektrometer

- Eine Besondere Form einer Falle ist die Ionenzyklotronresonanz-Falle (ICR)
- Mit diesen läßt sich eine extrem hohe Massenauflösung erreichen
- Dazu realisiert man ein Potential der Form (Paul Falle)

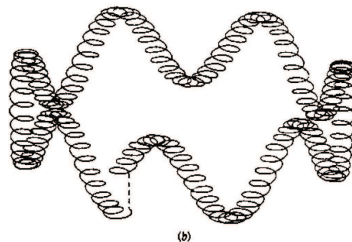
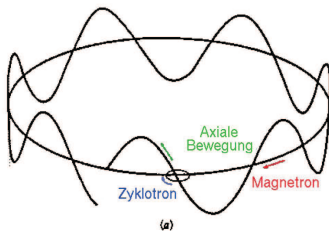
$$\phi = \frac{U}{2} \cdot \frac{-r^2 + 2z^2}{r_0^2 + 2z_0^2}, \quad (100)$$

welches noch mit einem statischen Magnetfeld  $B$  von einem supraleitenden Magneten mit einigen Tesla überlagert wird (Penning Falle)





- Elektrostatisches Feld: harmonische Schwingungen in z-Richtung
- Magnetfeld
  - Zyklotronbewegung
  - Magnetronbewegung



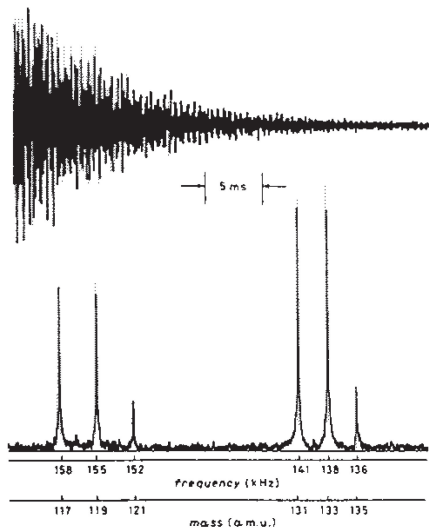
# ICR – Meßprinzip

- Teilung der Elektroden in der x-y Ebene
- Zyklotronfrequenz

$$\omega_c = \frac{qB}{m} \quad (101)$$

- Resonante Anregung durch Einstrahlung einer Hochfrequenz **oder**
  - Messung des induzierten HF-Signals auf den Elektroden
- Durch Einstrahlen eines passenden HF-Signals werden die Ionen zu kohärenten Zyklotronbewegungen angeregt
- Nach Abschalten des HF-Signals, wird ein induziertes HF-Signal detektiert
  - Fällt exponentiell mit der Zeit ab z.B. durch Stöße mit dem Restgas oder oder durch Ionenverlust
- Durch eine Fouriertransformation läßt sich aus dem Signal die Massenverteilung bestimmen

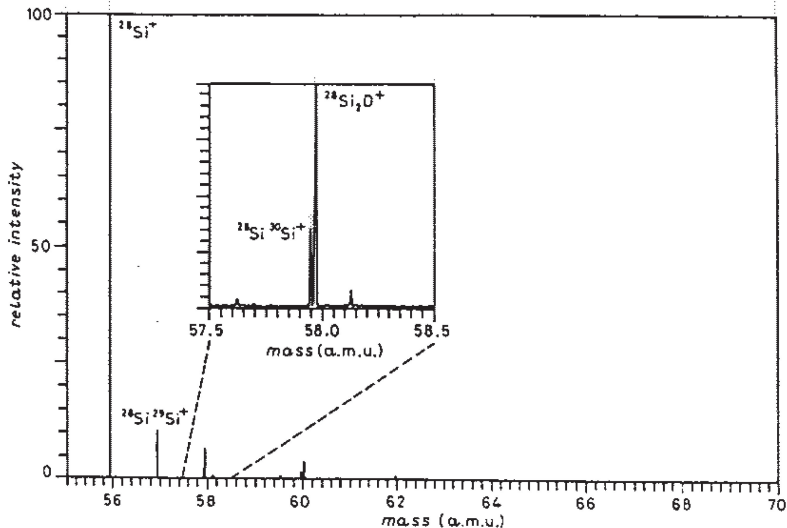
# ICR – Massenspektrum



- Frequenzen lassen sich sehr gut messen
- ⇒ extrem hohe Massenauflösung

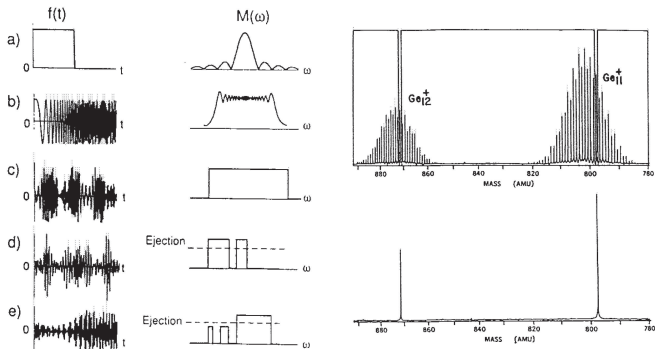
$$\frac{M}{\Delta M} \approx 10^8$$

## ICR – Massenspektrum



## ICR – SWIFT

- Gezielte HF Pulse: Gezielte Anregung von Ionen zu starken Schwingungen  $\Rightarrow$  Stöße mit den Elektroden  $\Rightarrow$  Elimination aus der Falle
- Erzeugung von definierten Größen/Cluster-Verteilung ist damit möglich
- SWIFT – Stored Waveform Inverse Fourier Transform Technik



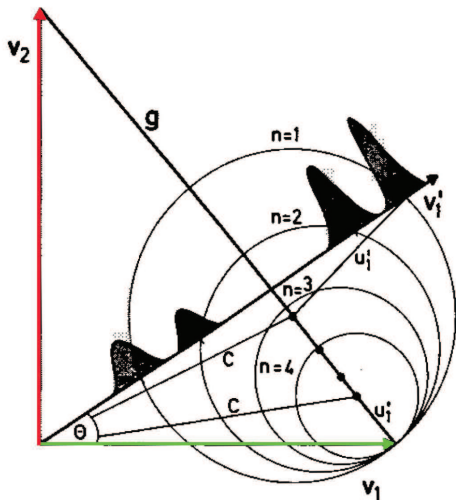
# Massenspektroskopie an neutralen Clustern

- Alle bisher beschriebenen Methoden funktionieren nur mit geladenen Ionen
- Eine Methode, neutrale Cluster nach der Masse zu filtern, ist der elastische Stoß mit Atomen
- Kreuzen eines Cluster und eines Atomstrahls unter einem Winkel von  $90^\circ$
- Clusterstrahl: Geschwindigkeit  $v_1$ , Masse  $n \cdot M_1$
- Atomstrahl: Geschwindigkeit  $v_2$ , Masse  $M_2$
- Die Endgeschwindigkeit der Cluster liegt im Schwerpunktsystem auf Kreisen um den Schwerpunkt mit dem Radius

$$u_1^n = \frac{M_2 \cdot g}{n \cdot M_1 + M_2} \quad (102)$$

- Im Laborsystem werden dann unter einem Winkel nur bestimmte Cluster detektiert

# Massenspektroskopie an neutralen Clustern



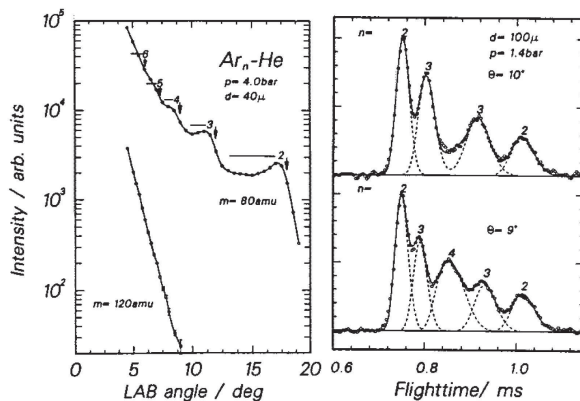
**Newton Diagramm**



# Massenspektroskopie an neutralen Clustern

- Durch eine zusätzliche Messung der Flugzeit kann man eine noch bessere Trennung erreichen

## Kollision von $Ar_n$ Clustern mit Helium Atomen



# Detektoren

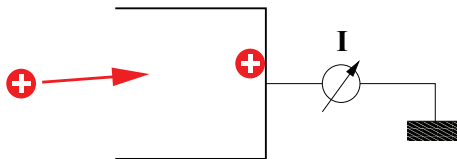
- Zum Nachweis, der bei den Experimenten entstehenden Cluster, Moleküle oder deren Fragmente müssen entsprechende Detektoren genutzt werden
- Im folgenden soll kurz auf einige Detektoren, die zum Nachweis geladener Teilchen eingesetzt werden, eingegangen werden

## Typische Teilchendetektoren

- Auffängerdetektor
- Sekundärelektronenvervielfacher
- Channeltron
- Mikrokanalplatte (Micro channel plate MCP)
- Konversionselektrode

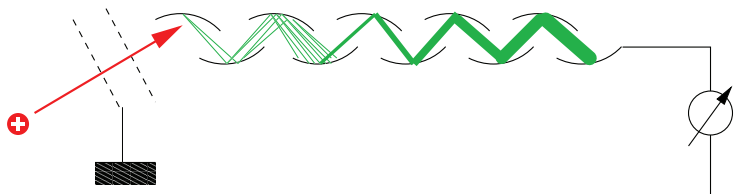
# Auffängerdetektor

- Einfachste Form des Nachweises
- Häufig wird eine Ausführung als *Faraday Becher* verwendet



- Ein Nachweis ist bis etwa  $10^{-13}$  bis  $10^{-14}$  A möglich, was einem Clusterionenstrom von etwa  $10^5 \text{ s}^{-1}$  entspricht

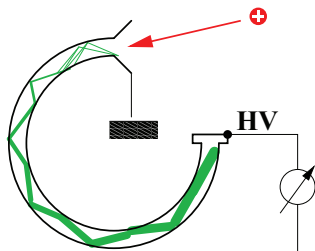
# Sekundärelektronenvervielfacher



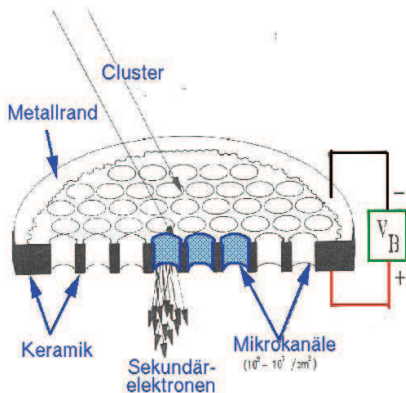
- Das einfallende Clusterion löst aus einer ersten Dynode Elektronen aus
- Diese werden in einem elektrischen Feld zur nächsten Dynode beschleunigt und lösen dort weitere Elektronen aus ...
- Ein typischer Emissionskoeffizient für die Sekundärelektronen ist etwa drei
- Bei  $n$  Dynoden ergibt sich somit eine Verstärkung von  $3^n$
- Typische Verstärkungen sind  $10^6 - 10^9$
- Es ist der Nachweis von einzelnen Teilchen möglich

# Channeltron

- Ein Channeltron ist eine spezielle Version eines Sekundärelektronenvervielfacher
- Dieses besteht nicht aus diskreten Dynoden, sondern aus einem Rohr, das mit einer hochohmigen Beschichtung versehen ist, aus der Sekundärelektronen emittiert werden können.
- Widerstand eines Channeltron liegt typisch bei  $10^9 \Omega$ , Typische Hochspannungen sind 3 kV
- Die Verstärkung liegt bei etwa  $10^8$
- Channeltrons sind i.A. recht robust und "preiswert"

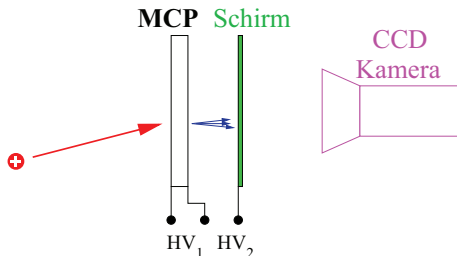


# Micro channel plate – MCP



- Ein MCP kann als eine parallele Anordnung vieler Channeltron angesehen werden. Dadurch wird eine große, empfindliche Oberfläche erreicht

# Konversionselektrode



- Der von einem MCP erzeugte Elektronenschauer kann mittels einer weiteren Hochspannung  $HV_2$  auf einen schnellen Phosphorschirm beschleunigt werden.
- Ein nachgewiesenes Teilchen erzeugt einen Leuchtpunkt auf dem Schirm, der mit einer CCD Kamera nachgewiesen werden kann
- Es ist somit ein ortsempfindlicher Nachweis der Ionen möglich
- Prinzip des Nachtsichtgerätes

# Photoelektronenspektroskopie

- Zur Untersuchung der elektronischen Struktur von Molekülen wird häufig die Photoelektronenspektroskopie eingesetzt.
- Photoeffekt

$$E_{kin} = \hbar\omega - E_{bind} - \Phi \quad (103)$$

- Durch Messung der kinetischen Energie  $E_{kin}$  kann die Bindungsenergie der Elektronen  $E_{bind}$  bestimmt werden.
- Bei Clustern werden zumeist Flugzeitelektronenspektrometer für Elektronen eTOF eingesetzt.
- Funktion wie bei einem TOF für Massenspektroskopie, jedoch wird bei fester Masse  $m_e$  aus der Flugzeit die kinetische Energie der Elektronen ermittelt.