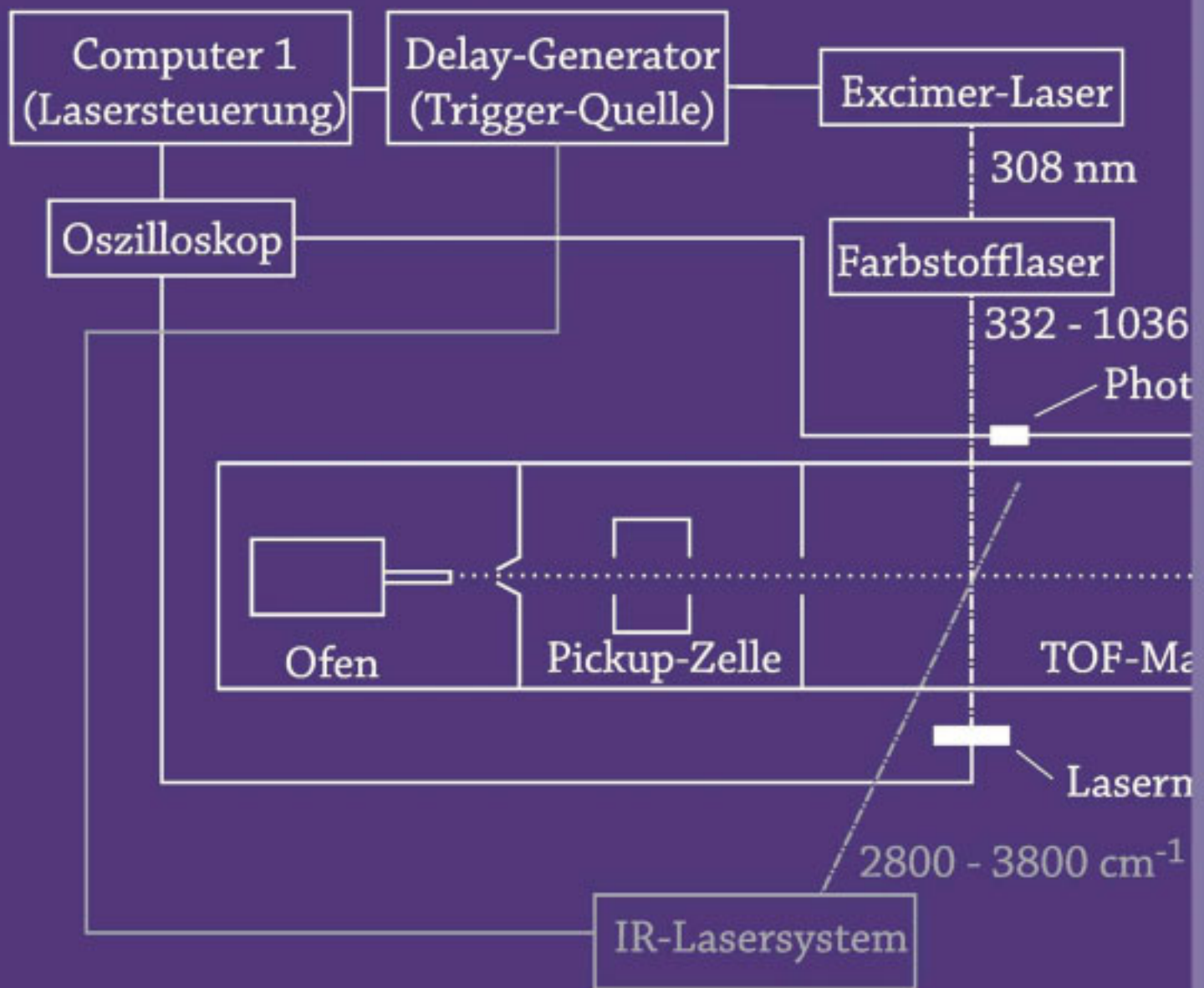


# Die Ionisationsdynamik in Natrium-Solvens-Clustern



---

# Die Ionisationsdynamik in Natrium-Solvens-Clustern

---

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten  
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von  
**Ingo Dauster**  
aus Kiel

Göttingen 2008

### **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2009  
Zugl.: Göttingen, Univ., Diss., 2008  
978-3-86955-106-7

D7

Referent: Prof. Dr. M. A. Suhm  
Korreferent: Prof. Dr. K. Hoyerermann

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Januar 2009

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2009  
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen  
Telefon: 0551-54724-0  
Telefax: 0551-54724-21  
[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2009  
Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86955-106-7

## Danksagung

Zum Gelingen dieser Arbeit haben viele beigetragen, bei denen ich mich hier bedanken möchte:

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Martin A. Suhm für die sehr gute Betreuung und das interessante Thema der Arbeit bedanken.

Herrn Prof. Dr. Karlheinz Hoyer mann danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Thomas Zeuch für die zahlreichen Diskussionen und Gespräche und die Unterstützung bei jeglicher Art von Problemen. Außerdem war sein Enthusiasmus häufig ansteckend.

Auch möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Udo Buck bedanken. Er hatte für Fragen immer ein offenes Ohr, und ohne die Apparatur aus seiner Abteilung hätte es die Doktorarbeit in dieser Form nicht geben können.

Im Rahmen des Experiments wurden in der Zeit dieser Arbeit auch noch eine Examensarbeit und eine Bachelorarbeit angefertigt. Für die damit verbundene experimentelle Unterstützung bedanke ich mich sehr bei Richard M. Forck und Christoph C. Pradzynski. Aber auch bei dem Forschungsstudent Václav Profant und den vielen Abteilungsstudenten im Laufe meiner Doktorarbeit möchte ich mich für die Hilfe bedanken.

Der gesamten Arbeitsgruppe Suhm danke ich für das schöne Arbeitsklima – auch wenn die Kicker-Pausen in letzter Zeit sehr selten geworden sind.

Für die Hilfe bei technischen Problemen und bei der Justage von IR- und Farbstoff-Laser danke ich Dr. Christof Steinbach. Und Herrn Reinhard Bürsing danke ich für die Wartungen des Excimer-Lasers.

Aber auch für die große Unterstützung seitens der Werkstätten möchte ich mich stellvertretend bei Herrn V. Meyer und Herrn A. Knorr bedanken.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit danke ich Dr. Thomas Zeuch und auch meinen Eltern.

Zum Gelingen dieser Arbeit hat natürlich auch die Unterstützung im privaten Umfeld wesentlich beigetragen. So möchte ich mich bei meiner Familie und speziell bei meinen Eltern bedanken, die mich während meines Studiums immer unterstützt haben.

Und ein besonders großes Dankeschön gilt Dir, liebe Lena!



# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>ix</b>
<b>1 Theoretische Grundlagen</b>	<b>1</b>
1.1 Clustererzeugung . . . . .	1
1.1.1 Überschallexpansion . . . . .	2
1.1.2 Clusterbildung . . . . .	5
1.1.3 Konische Düsen . . . . .	7
1.1.4 Vorteile von Überschallstrahlen . . . . .	8
1.2 Pickup-Technik . . . . .	9
1.3 Massenspektrometrie . . . . .	10
1.4 Flugzeitmassenspektrometrie . . . . .	12
1.4.1 Grundlagen der Flugzeitmassenspektrometrie . . . . .	13
1.4.2 Fehlerquellen im Flugzeitmassenspektrometer . . . . .	15
1.4.3 Aufbau von Flugzeitmassenspektrometern (TOF-MS) . . . . .	17
1.4.3.1 Wiley-McLaren Flugzeitmassenspektrometer (WM-TOF-MS) . . . . .	17
1.4.3.2 Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer (ReTOF-MS) . . . . .	19
1.4.4 Anforderungen für eine Maximierung des Auflösungsvermögens . . . . .	20
1.5 Photoionisation . . . . .	21
<b>2 Experimentelles</b>	<b>25</b>
2.1 Experimenteller Aufbau . . . . .	25
2.1.1 Molekularstrahlquelle . . . . .	26
2.1.2 Natrium-Pickup-Zelle . . . . .	30
2.1.3 Detektionssystem . . . . .	35
2.1.3.1 Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer . . . . .	35
2.1.3.2 Der Detektor . . . . .	37
2.1.4 Ionisationslasersystem . . . . .	40
2.1.4.1 Einfluss des Ionisationsquerschnitts . . . . .	44
2.1.5 Vakuumsystem . . . . .	44
2.2 Erweiterungen . . . . .	47
2.2.1 Doppel-Pickup-Zelle . . . . .	47

2.2.2	Infrarot-Lasersystem . . . . .	50
2.2.2.1	Das Doppelresonanzexperiment . . . . .	51
2.2.2.2	Prinzip und Aufbau des IR-Lasersystems . . . . .	52
2.2.2.3	Eichung des IR-Lasersystems . . . . .	55
2.3	Verwendete Chemikalien . . . . .	58
<b>3</b>	<b>Messverfahren und Datenverarbeitung</b>	<b>59</b>
3.1	Ablauf einer Messung . . . . .	59
3.2	Auswertung der Messdaten mittels LabVIEW . . . . .	62
3.2.1	LabVIEW . . . . .	62
3.2.2	LabVIEW-Programm zur Auswertung der Flugzeitmassenspektren . . . . .	64
3.2.2.1	Einlesen der Spektrendaten . . . . .	67
3.2.2.2	Normierung der Spektren . . . . .	68
3.2.2.3	Eichung und Umrechnung von der Flugzeit- in die Massendomäne . . . . .	68
3.2.2.4	Integration der Massenpeaks . . . . .	70
3.2.2.5	Ausgabe der Ergebnisse . . . . .	74
3.3	Experimentelle Bestimmungsmethoden der Ionisationspotentiale . . . . .	75
3.3.1	Methode nach Watanabe . . . . .	76
3.3.2	Methode des steilsten Gradienten (Steepest Gradient) . . . . .	76
<b>4</b>	<b>Quantenchemische Rechnungen</b>	<b>77</b>
4.1	Grundlagen . . . . .	77
4.1.1	Rechenmethoden . . . . .	78
4.1.2	Basissatz . . . . .	79
4.1.3	Frequenzrechnung . . . . .	80
4.2	Quantenchemische Berechnungen der Na(Solvens) <sub>n</sub> -Cluster . . . . .	81
4.2.1	Vertikale vs. adiabatische Ionisation . . . . .	83
4.2.2	Nomenklatur für die Clusterstrukturen . . . . .	86
4.2.3	Darstellung von Orbitalen . . . . .	87
<b>5</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse</b>	<b>91</b>
5.1	Einführung . . . . .	91
5.1.1	Reaktion des Natriums . . . . .	92
5.2	Methanol . . . . .	92
5.2.1	Expansionsbedingungen . . . . .	95
5.2.2	Bestimmung der Ionisationspotentiale . . . . .	99
5.3	Ethanol . . . . .	108
5.3.1	Expansionsbedingungen . . . . .	108
5.3.2	Bestimmung der Ionisationspotentiale . . . . .	109

5.4	<i>tert</i> -Butanol . . . . .	115
5.4.1	Expansionsbedingungen . . . . .	116
5.4.2	Bestimmung der Ionisationspotentiale . . . . .	117
5.5	Ethanolamin . . . . .	122
5.5.1	Expansionsbedingungen . . . . .	122
5.5.2	Bestimmung der Ionisationspotentiale . . . . .	123
5.6	Erste Versuche zur IR-Spektroskopie von Clustern . . . . .	128
<b>6</b>	<b>Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen</b>	<b>131</b>
6.1	Na(MeOH) <sub>n</sub> -System . . . . .	132
6.1.1	Vertikale Ionisation . . . . .	137
6.1.2	Adiabatische Ionisation . . . . .	138
6.1.3	Vergleich mit dem Experiment . . . . .	138
6.2	Na(EtOH) <sub>n</sub> -System . . . . .	142
6.2.1	Vertikale Ionisation . . . . .	146
6.2.2	Adiabatische Ionisation . . . . .	147
6.2.3	Vergleich mit dem Experiment . . . . .	147
6.3	Na( <i>t</i> -BuOH) <sub>n</sub> -System . . . . .	150
6.3.1	Vertikale Ionisation . . . . .	150
6.3.2	Adiabatische Ionisation . . . . .	153
6.3.3	Vergleich mit Experiment . . . . .	154
<b>7</b>	<b>Diskussion und Vergleich der Ergebnisse</b>	<b>157</b>
7.1	Na-dotierte Methanol-Cluster . . . . .	157
7.2	Na(EtOH) <sub>n</sub> - und Na( <i>t</i> -BuOH) <sub>n</sub> -Cluster . . . . .	163
7.3	Na-dotierte Ethanolamin-Cluster . . . . .	165
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>169</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>171</b>
A.1	Spektrenübersicht . . . . .	171
A.2	Eicheinstellungen für das Auswertungsprogramm . . . . .	173
A.3	Energie [eV] ↔ Wellenlängen [nm] – Umrechnungstabelle . . . . .	174
A.4	Schaltplan der Heizungregelung . . . . .	176
A.5	Grafische Übersicht über das Auswertungsprogramm . . . . .	177
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>185</b>





# Einleitung

Solvatation ist ein universeller Prozess, der eine wichtige Rolle in einem weiten Bereich von chemischen und biochemischen Prozessen spielt. Dabei ist die Solvatation eng mit der Energie, der Struktur und der Dynamik von schwach gebundenen Clustern verbunden [1]. Über eine größenselektive Detektion können die Eigenschaften von kleinen Clustern bis sehr großen Clustern, die sich immer mehr dem Verhalten von Flüssigkeiten bzw. Festkörpern annähern, untersucht werden, um so ein mikroskopisches Verständnis von makroskopischen Prozessen zu gewinnen.

Eine der ungewöhnlichsten ionischen Lösungen stellt dabei sicherlich das solvatisierte Elektron dar, dessen Eigenschaften über Jahrzehnte hinweg intensiv erforscht worden sind und auch heute noch Ziel vieler Untersuchungen sind. Eines der meist untersuchten Systeme stellen dabei die anionischen Wasser-Cluster  $(\text{H}_2\text{O})_n^-$  dar [2–6].

Das Dotieren von Solvens-Clustern mit Alkalimetallatomen wie z. B.  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$  und  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$  fügt der Solvationsumgebung eine wichtige Dimension hinzu: Bei diesen Metallen ist das Valenzelektron nur sehr schwach gebunden, so dass bei der Solvatation neben der Elektron-Solvens- auch die Kation-Solvens-Wechselwirkung eine Rolle spielt. Nachdem die Existenz derartiger Systeme theoretisch vorhergesagt wurde [7, 8], wurden sie bald Teil vieler experimenteller und theoretischer Untersuchungen [9–17].

Photoionisationsexperimente kombiniert mit Massenspektrometrie zur Detektion haben sich als Methode zur Untersuchung von Solvationsprozessen in Na-dotierten Wasserstoffbrückenbindungsclustern etabliert [12, 15]. Diese Experimente haben gezeigt, dass sich die größenabhängige Entwicklung der Ionisationspotentiale von Natrium-Wasser- und Natrium-Ammoniak-Systemen voneinander unterscheidet. Während das Ionisationspotential von  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern bis zu einer Clustergröße von  $n = 4$  abfällt und für  $n \geq 4$  konstant bleibt, zeigen  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster eine schrittweise Abnahme des Ionisationspotentials. Dazu wurden die Ionisationspotentiale für  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster bis zu einer Clustergröße  $n = 1500$  bestimmt [12]. Eine Extrapolation des Abfalls des Ionisationspotentials hin zu großen Clustern liefert den Bulk-Wert für die Ionisation von Natrium gelöst in kondensiertem Ammoniak.

Dieser qualitativ überraschende Unterschied wurde in einigen theoretischen Arbeiten diskutiert [18–22]. Die dabei verwendeten Modelle nehmen entweder

Einzentrensolvatation, bei der das Elektron in der Umgebung des Kations gehalten wird oder eine Zweizentrensolvatation, bei der Elektron und Kation getrennt sind und von Solvensmolekülen umschlossen werden, an. Beim Zweizentrenmodell kann sich das Elektron entweder im Clusterinneren oder auf der Oberfläche des Clusters befinden.

Es wurden auch Photoionisationsexperimente mit anderen Alkalimetallatomen (Caesium und Lithium) in Kombination mit Wasser-Clustern durchgeführt [23, 24]. Die dabei bestimmten Entwicklungen der Ionisationspotentiale stimmen qualitativ und quantitativ mit der Abnahme des Ionisationspotentiale im  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -System überein.

Neue Erkenntnisse über die Wechselwirkung von Natrium mit polaren Lösungsmittel werden durch eine Variation der Lösungsmittelsysteme erwartet. So sollte z. B. das Natrium-Methanol-System, aufgrund seiner im Vergleich zu Wasser vereinfachten Wasserstoffbrückenbindungstopologie neue Erkenntnisse für ein tiefer greifendes Verständnis der Solvatationsprozesse und ihrer Ionisationsdynamik liefern.

In der vorliegenden Arbeit werden verschiedene Natrium-Solvens-Cluster ( $\text{Na}(\text{Solvens})_n$ ) untersucht. Dazu werden Cluster unterschiedlicher Größe in einer adiabatischen Überschallexpansion erzeugt und anschließend über einen Pickup-Prozess mit einem Natrium-Atom dotiert. Die größenselektive Detektion der Cluster erfolgt mithilfe eines Flugzeitmassenspektrometers. Gegenstand der Untersuchung ist dabei die Größenabhängigkeit der Ionisationspotentiale. Als Solvenssysteme werden dabei Methanol, Ethanol, *tert*-Butanol und Ethanolamin eingesetzt.

In einer aktuellen DFT-Untersuchung von  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Systemen durch Gao und Liu [25] wurde gezeigt, dass sich die Entwicklung der Ionisationspotentiale in den Cluster-Experimenten durch einen adiabatischen Autoionisationsprozess erklären lässt. In früheren Untersuchungen wurde hingegen ein vertikaler Ionisationsmechanismus angenommen [21, 26]. So wurden auch in dieser Arbeit für eine Interpretation der experimentellen Daten quantenchemische Rechnungen mit der gleichen DFT-Methode wie bei Gao und Liu durchgeführt.

Das Kapitel 1 beschreibt die Grundlagen der in dieser Arbeit angewandten Methoden wie die Erzeugung von Clustern und die Techniken der Flugzeitmassenspektrometrie.

In Kapitel 2 wird der experimentelle Aufbau, bestehend aus der Molekularstrahlapparatur und den benutzten Lasersystemen dargestellt. Außerdem wird die Konstruktion der in dieser Arbeit aufgebauten Doppel-Pickup-Zelle vorgestellt.

Das Kapitel 3 beschreibt detailliert den Ablauf der Messungen und die computergestützte Auswertung der Messdaten mithilfe eines selbstprogrammierten LabVIEW-Programms.

---

Kapitel 4 führt in die Grundlagen der quantenchemischen Rechnungen ein. Diese dienen dem Vergleich mit den experimentell ermittelten Ergebnisse und auch der Interpretation der gefundenen Tendenzen.

In Kapitel 5 werden die experimentellen Ergebnisse für die unterschiedlichen Solvenssysteme vorgestellt und miteinander verglichen.

In Kapitel 6 werden die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen präsentiert.

Das Kapitel 7 beschäftigt sich mit der Interpretation der Ergebnisse und mit dem Vergleich der in dieser Arbeit gemessenen Systeme mit den Ergebnissen anderer Arbeiten.

In Kapitel 8 werden die gewonnenen Ergebnisse und Erkenntnisse nochmals kurz zusammengefasst und ein Ausblick über geplante Systeme und Erweiterungen des Experiments geben.



# 1 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten Methoden und Verfahren näher erläutert werden.

## 1.1 Clustererzeugung

Die Knudsen-Zelle stellt die einfachste Möglichkeit einer Clusterquelle dar. Sie ist ein heizbares Gefäß, in das eine flüssige oder feste Substanz gefüllt werden kann. Zusätzlich verfügt die Zelle über eine kleine Öffnung, über die der erzeugte Substanzdampf die Zelle in Vakuum verlassen kann.

Wegen der geringen Ausbeute an Clustern ist sie für viele Experimente jedoch nicht geeignet, so dass sich weitere Methoden zur Clusterpräparation etabliert haben, die grob in drei Kategorien eingeteilt werden können:

**Überschallexpansion:** Bei der Überschallexpansion, die auch als Düsenstrahl-expansion bezeichnet wird, wird ein Gas hohen Druckes durch eine kleine Öffnung (Düse) ins Vakuum expandiert. Dabei kommt es durch zahlreiche Stöße der Teilchen untereinander zu einer adiabatischen Abkühlung und anschließenden Clusterbildung, da die mittlere freie Weglänge im Vergleich zum Düsendurchmesser kleiner ist.

**Gasaggregationsquelle:** Bei der Gasaggregationsquelle werden die Atome bzw. Moleküle in eine stationäre oder strömende Edelgasatmosphäre verdampft. Durch Stöße mit diesem Gas werden die Teilchen abgebremst (abgekühlt) und es bilden sich Cluster. Dieses Phänomen ist auch bei der Bildung von Wolken und Nebeln zu beobachten.

**Oberflächenquelle:** Bei der Oberflächenquelle können Atome, Moleküle und Cluster durch die Einwirkungen von Photonen (stark fokussierter Laserstrahl) oder schweren Teilchen auf die Oberfläche eines Feststoffs oder einer Flüssigkeit herausgelöst werden.

In dieser Arbeit wird ausschließlich auf das Verfahren der Überschallexpansion zur Clustererzeugung zurückgegriffen, welches im Folgenden näher erläutert werden soll.

Für einen allgemeinen Überblick über die Physik der Clustererzeugung sei auf die Bücher [27–29] verwiesen.

### 1.1.1 Überschallexpansion

Die Überschallexpansion ist eine vielfach angewandte und die am besten untersuchte Methode für die Clustererzeugung.

Bei der Überschallexpansion wird ein Gas hohen Drucks durch eine Düse (kleine Öffnung, die jedoch sehr viel größer als die mittlere freie Weglänge ist) in einen Bereich niedrigen Drucks (Vakuum) expandiert [30]. Dieser Prozess wird schematisch in Abbildung 1.1 dargestellt.

Eine charakteristische Größe zur Beschreibung der Expansion ist die Knudsen-Zahl  $Kn$ , welche das Verhältnis aus der mittleren freien Weglänge  $\lambda_M$  vor der Expansion und dem Düsendurchmesser  $d$  ist (vgl. Gleichung 1.1).

$$Kn = \frac{\lambda_M}{d} \quad (1.1)$$

Die mittlere freie Weglänge  $\lambda_M$  beschreibt den durchschnittlichen Weg, den ein Teilchen zwischen zwei Stößen zurücklegen kann. So muss die mittlere freie Weglänge antiproportional zur Teilchenzahldichte  ${}^1N$  sein. Außerdem spielt auch noch der Stoßquerschnitt  $\sigma$  eine Rolle. Die Temperatur- und Druckabhängigkeit der mittleren freien Weglänge lässt sich in der Formel durch Ersetzen der Teilchenzahldichte  ${}^1N$  mit Hilfe des idealen Gasgesetzes ( $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ ) verdeutlichen:

$$\lambda_M = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot {}^1N \cdot \sigma} = \frac{k_B \cdot T}{\sqrt{2} \cdot p \cdot \sigma} \quad (1.2)$$

( $\lambda_M$ : mittlere freie Weglänge;  ${}^1N$ : Teilchenzahldichte;  $\sigma$ : Stoßquerschnitt;  $k_B$ : Boltzmann-Konstante;  $T$ : Temperatur;  $p$ : Druck)

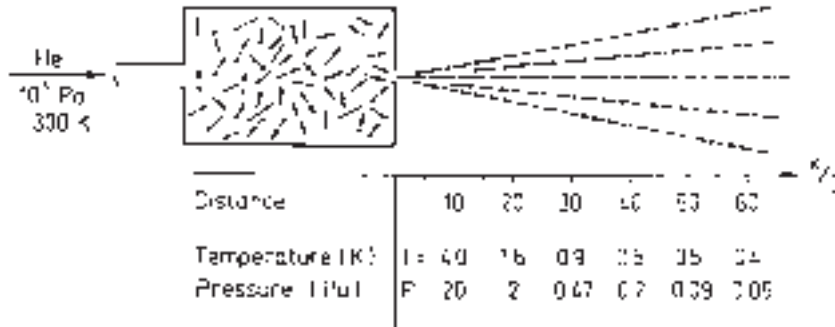
Man unterscheidet bei der Knudsen-Zahl zwei Grenzfälle:

$Kn > 1$ : Bei einer Knudsen-Zahl, die größer als eins ist, ist die mittlere freie Weglänge  $\lambda_M$  größer als die Düsenöffnung  $d$ . In dem Fall handelt es sich um einen effusiven Strahl. Die Moleküle sind hinter der Düse wechselwirkungsfrei. Die Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle entspricht der Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung vor der Expansion. Dies entspricht der Knudsen-Zelle.

$Kn \ll 1$ : Ist hingegen die Knudsen-Zahl deutlich kleiner als eins, entsteht durch die Expansion eine Überschallexpansion. Diese zeichnet sich durch eine starke Richtungsfokussierung und eine hohe Teilchenintensität aus. Die Moleküle werden durch die Expansion stark abgekühlt (typischerweise auf wenige Kelvin) und haben eine schmale Geschwindigkeitsverteilung.

Die Größe der Knudsen-Zahl und somit die Bedingungen der Expansion lassen sich durch die Wahl der Expansionsparameter (Temperatur  $T_0$ , Druck  $p_0$  und

Düsendurchmesser  $d$ )<sup>1</sup> beeinflussen.



**Abbildung 1.1:** Schematische Expansion eines Gases durch eine kleine Öffnung ins Vakuum (Überschall-expansion). Außerdem ist der Verlauf der Temperatur und des Druckes in Abhängigkeit des relativen Abstandes, bezogen auf den Düsendurchmesser  $D$ , für die zentrale Ausbreitungslinie angegeben. (Diese Abbildung ist der Quelle [27] entnommen.)

Bei der Überschall-expansion handelt es sich um einen adiabatischen Prozess, das heißt, dass während der Expansion kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet ( $\delta Q = 0$ ). Folglich muss die Volumenarbeit ( $p \cdot dV$ ) der inneren Energie  $U$  der Gasmoleküle entnommen werden.

Unter Annahme eines idealen Gases gelten die adiabatischen Zustandsgleichungen:

$$p \cdot V^\gamma = p_0 \cdot V_0^\gamma = \text{const.} \quad (1.3)$$

$$p^{1-\gamma} \cdot T^\gamma = p_0^{1-\gamma} \cdot T_0^\gamma = \text{const.} \quad (1.4)$$

Dabei ist  $\gamma$  der Quotient aus der Wärmekapazität bei konstantem Druck ( $c_p$ ) und der Wärmekapazität bei konstantem Volumen ( $c_V$ ).

$$\gamma = \frac{c_p}{c_V} \quad (1.5)$$

Daraus folgt unmittelbar, dass bei der Expansion, also bei der Vergrößerung des Volumens  $V$ , Druck  $p$  und Temperatur  $T$  des Gases abnehmen (vgl. Abbildung 1.1). Die Ursache für die Abkühlung der Moleküle in einem Überschallstrahl während der Expansion ist darauf zurückzuführen, dass während der Expansion zwischen den Molekülen viele Stöße stattfinden, da die mittlere freie Weglänge  $\lambda_M$  sehr viel kleiner ist als der Düsendurchmesser  $d$  (Voraussetzung für einen Überschallstrahl:  $Kn \ll 1 \Rightarrow \lambda_M \ll d$ ). Die vielen Stöße der Moleküle

<sup>1</sup>Der Index „0“ bezieht sich auf die Bedingungen vor der Expansion.



untereinander sind dafür verantwortlich, dass ein Teil der inneren Energie aus den Freiheitsgraden der Translation, Rotation und Vibration des Gases in eine gerichtete Molekularströmung übertragen wird.

Vor der Expansion haben die Moleküle im Vorratsgefäß eine ungerichtete, statistische Geschwindigkeitsverteilung (vgl. Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung). Im kalten Molekülstrahl gibt es hingegen eine sehr schmale Geschwindigkeitsverteilung um eine Strömungsgeschwindigkeit  $u$ . Die Breite der Geschwindigkeitsverteilung hängt von der Machzahl  $M$ , dem Verhältnis von Strömungsgeschwindigkeit  $u$  zur lokalen Schallgeschwindigkeit  $c$ , ab (s. Gleichung 1.7). In Abbildung 1.2 ist die Abhängigkeit der Breite der Geschwindigkeitsverteilung, die den Partikelfluss beschreibt, von der Machzahl  $M$  für einatomige Gase ( $\gamma = 5/3$ ) dargestellt. Dabei wird die mittlere Strömungsgeschwindigkeit  $u$  von einer Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung überlagert (vgl. Formel 1.6). Die Verteilung bei  $M = 0$  stellt die eines effusiven Strahls dar.

$$f(v) = \left(\frac{v}{\alpha}\right)^3 \cdot \exp\left[-\left(\frac{v-u}{\alpha}\right)^2\right] \quad \text{mit } \alpha = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (1.6)$$

Für die lokale Schallgeschwindigkeit  $c$  für ideale Gase am Ort  $x$  entlang der Strömungsrichtung gilt:

$$c(x) = \sqrt{\frac{\gamma \cdot k_B \cdot T(x)}{m}} \quad (1.7)$$

( $c$ : Schallgeschwindigkeit;  $\gamma$ : Adiabatenexponent;  $k_B$ : Boltzmann-Konstante;  $T$  Temperatur;  $m$ : Teilchenmasse)

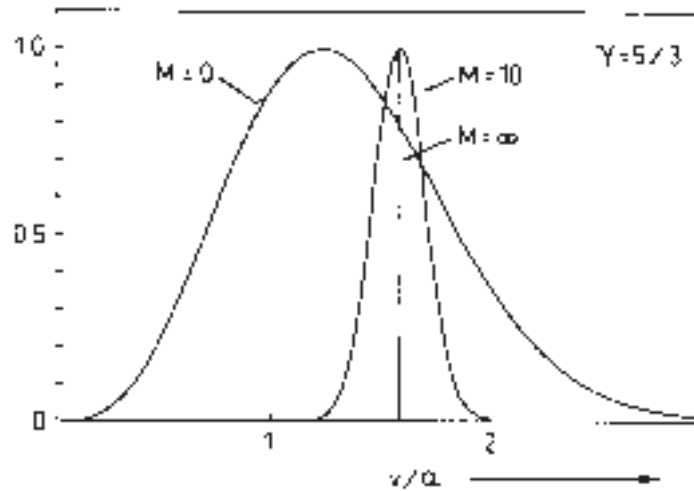
Die Expansion wird als abgeschlossen angesehen, wenn das Gas soweit verdünnt ist, dass keine Stöße zwischen den Molekülen mehr erfolgen. Somit findet auch keine Temperaturänderung mehr statt.

Als Grenzfall für die maximale Strömungsgeschwindigkeit ergibt sich für ein ideales Gas, das bei der Expansion auf 0 Kelvin abkühlt wird:

$$u_\infty = \sqrt{\frac{2 \cdot k_B \cdot T_0}{m} \cdot \frac{\gamma}{\gamma - 1}} \quad (1.8)$$

( $u_\infty$ : maximale Strömungsgeschwindigkeit;  $k_B$ : Boltzmann-Konstante;  $T_0$ : Temperatur vor der Expansion;  $m$ : Teilchenmasse;  $\gamma$ : Adiabatenexponent)

Bei der Expansion eines Gases wird jedoch nicht die gesamte Energie in Translationsenergie umgesetzt. Daher wird nicht die maximale Strömungsgeschwindigkeit



**Abbildung 1.2:** Geschwindigkeitsverteilung für verschiedene Machzahlen  $M$ . Für einatomige Gase gilt:  $\gamma = 5/3$ . (Diese Abbildung ist der Quelle [27] entnommen.)

$u_\infty$  erreicht. Die gerichtete Translationsbewegung wird von einer thermischen Restbewegung der Teilchen überlagert. Ein Teil der Energie ist auch noch in Rotations- und Schwingungsfreiheitsgraden gespeichert, so dass die Temperatur der Cluster größer als 0 Kelvin ist.

Von einem Molekularstrahl spricht man, wenn der Überschallstrahl mit Hilfe eines Skimmers kollimiert wird. Der Skimmer befindet sich etwas entfernt von der Düse in Richtung der Strömung. Es handelt sich dabei um einen hohlen Kegelstumpf, dessen kleines Loch in Richtung Düse zeigt. Nur der Teil der Expansionszone, der auf die Öffnung im Skimmer trifft, kann ungehindert passieren. Der übrige Teil wird abgelenkt, so dass aus der Expansionszone nur ein dünner Strahl „geschält“ wird - der Molekularstrahl.

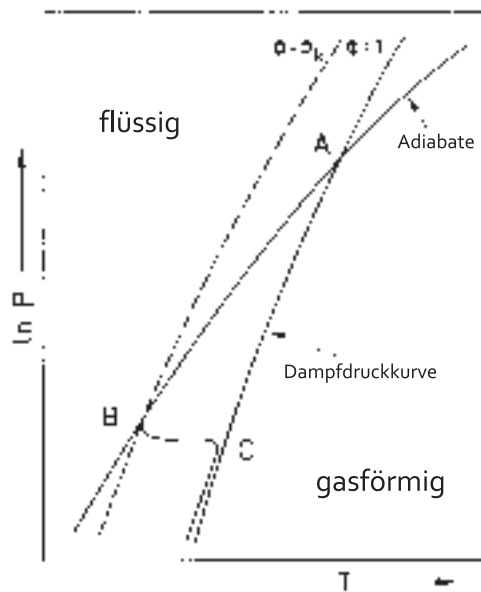
### 1.1.2 Clusterbildung

Unter Clustern versteht man eine Ansammlung von mehreren Atomen bzw. Molekülen, die aufgrund von bindenden Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Die kleinsten Cluster sind die Dimere, die aus zwei Atomen bzw. Molekülen bestehen. Die Art der bindenden Wechselwirkungen entscheidet wie stark die einzelnen Atome bzw. Moleküle eines Clusters zusammengehalten werden. Als bindende Wechselwirkungen kommen z.B. Coulomb-Wechselwirkungen, Van-

der-Waals-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen in Betracht<sup>2</sup>.

Die Bildung von Clustern in einer Überschallexpansion ist ein komplexer Prozess, der noch nicht vollständig verstanden ist.

Cluster entstehen durch die starke adiabatische Abkühlung während der Expansion. Durch die Temperaturabsenkung ist der lokale Druck größer als der Dampfdruck in der Gasphase, so dass ein Kondensationsprozess einsetzt. Der thermodynamische Verlauf der Expansion ist in Form eines  $p$ - $T$ -Phasendiagramms in Abbildung 1.3 dargestellt.



**Abbildung 1.3:**  $p$ - $T$ -Diagramm einer Überschallexpansion. (Diese Abbildung ist der Quelle [27] entnommen und adaptiert.)

Die Druck- und Temperaturänderung während der Expansion lassen sich im  $p$ - $T$ -Diagramm als Adiabate darstellen, deren Anfangspunkt durch den Druck  $p_0$  und die Temperatur  $T_0$  im Vorratsgefäß festgelegt ist. Am Punkt A schneidet die Adiabate die Dampfdruckkurve, die die Grenze zwischen der gasförmigen und der flüssigen Phase darstellt. Das Gas beginnt sich zu übersättigen. Erst am Punkt B setzt eine Kondensation in Form der Clusterbildung ein. Die Kondensation führt zu einer Erwärmung, so dass der weitere Verlauf der Expansion nicht länger der Adiabate folgt und in Richtung der Dampfdruckkurve zu Punkt C abknickt.

<sup>2</sup>Sowohl Van-der-Waals-Wechselwirkungen als auch Wasserstoffbrückenbindungen sind Bindungsformen, die auf verschiedenen elektrostatischen und dispersiven Wechselwirkungen beruhen.

Aus mikroskopischer Sicht betrachtet, ergibt sich folgendes Bild: Im Bereich direkt hinter der Düse ist die Dichte so hoch, dass die Gasteilchen zusammenstoßen können. So wird z. B. ein Dimer durch den gleichzeitigen Stoß von drei Molekülen gebildet, wobei das dritte Molekül überschüssige Energie in Form von Translationsenergie abführt. Ein derartiger Dreier-Stoß, am Beispiel von Argon, kann in Form folgender Reaktionsgleichung geschrieben werden:



Nur durch einen Dreier-Stoß kann die Dimerbildung unter der gleichzeitigen Erfüllung der Energie- und Impulserhaltung stattfinden.

Neben der Abführung von Energie durch einen dritten Stoßpartner kann gerade bei molekularen Clustern zusätzlich Energie in Rotations- und Vibrationsfreiheitsgraden verbleiben, was einen „warmen“ Cluster zur Folge hat. Liegt die innere Energie des angeregten Clusters unterhalb seiner Dissoziationsenergie, so kann der Cluster durch weitere Stöße in einen tieferen, stärker gebundenen Zustand relaxieren. Bei inneren Energien oberhalb der Dissoziationsgrenze zerfällt der angeregte Cluster in weniger hochangeregte Fragmente.

Bei kleinen Clustern erfolgt das weitere Wachstum hauptsächlich durch die Anlagerung von weiteren Monomeren (*Kondensation*). Erst bei größeren Clustern erfolgt der Nukleationsprozess zunehmend nach der Cluster-Cluster-Zusammenlagerung (*Koagulation*). Durch diesen Prozess können sehr große Cluster mit mehreren tausend Konstituenten entstehen [31–33].

Durch die Verwendung eines Trägergases, auch Seed-Gas<sup>3</sup> genannt, kann bei der Expansion die Abkühlrate durch die höhere Anzahl von Stößen verstärkt werden, was zu einer effizienteren Clusterbildung führt. Als Trägergase verwendet man vor allem Edelgase wie z. B. Helium und Argon. Diese kommen atomar vor und sorgen aufgrund der fehlenden Rotation- und Vibrationsfreiheitsgrade für eine besonders starke Abkühlung, da diese durch wenige Stöße relaxieren können.

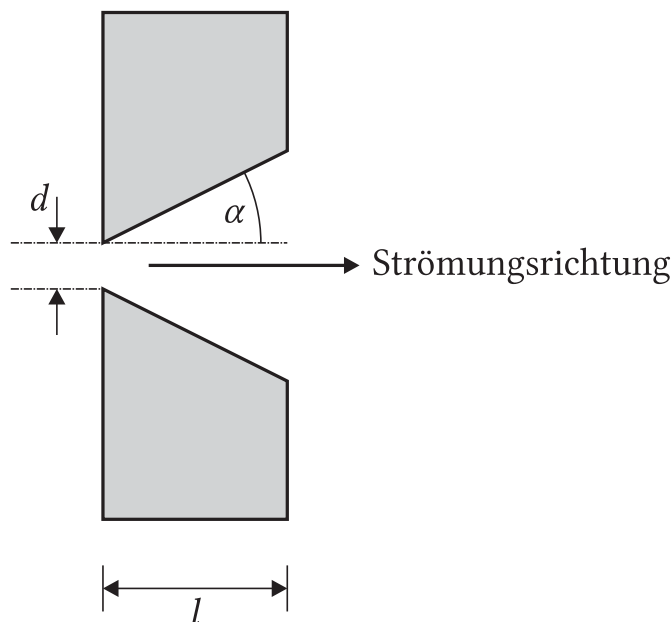
### 1.1.3 Konische Düsen

Um den Kondensationsprozess zu verstärken und die mittlere Clustergröße zu erhöhen, wurde im Molekularstrahlexperiment eine konische Düse verwendet. Durch die Richtungsbündelung im Konus nimmt die Zahl der Stöße gegenüber einer Lochdüse gleichen Durchmessers  $d$  deutlich zu. Dies führt zu einer schnelleren Abkühlung und somit zu einer verstärkten Clusterbildung. Außerdem werden die Gasteilchen durch konische Düsen stärker auf die Strahlachse fokussiert, wodurch

---

<sup>3</sup>[engl.] to seed – säen, aussäen

sich höhere Strahlintensitäten ergeben. Eine konische Düse ist in Abbildung 1.4 im Querschnitt dargestellt.



**Abbildung 1.4:** Darstellung einer konischen Düse mit dem Düsendurchmesser  $d$ , der Länge  $l$  und dem halben Öffnungswinkel  $\alpha$ .

### 1.1.4 Vorteile von Überschallstrahlen

Die vielfache Verwendung von Überschallstrahlen im Bereich der Molekülspektroskopie beruht vor allem auf folgenden Eigenschaften [34]:

**Clusterbildung** Wie bereits erläutert, können sich aufgrund der starken Abkühlung während einer adiabatischen Expansion Cluster bilden. Je nach Wahl der experimentellen Bedingungen können Cluster unterschiedlicher Größe erzeugt werden, wobei man eine mehr oder weniger breite Clustergrößenverteilung erhält, so dass für größenselektive Messungen immer ein Massenfiter nötig ist. Als Massenfiter können neben der Massenspektrometrie auch Kombinationen mit Streuverfahren [35,36] genutzt werden.

Die Erforschung der Clustereigenschaften ist deshalb so interessant, da die Cluster einen Übergangsbereich zwischen der molekularen Phase und der festen bzw. flüssigen Phase darstellen. Insbesondere bieten Cluster die Möglichkeit, Oberflächeneffekte zu untersuchen, weil mit zunehmender Clustergröße der Anteil an Molekülen bzw. Atomen, die sich an der Oberfläche befinden, abnimmt.

**Vereinfachung von Spektren** Durch die starke Abkühlung während der Expansion vereinfachen sich die Molekülspektren, da bei niedrigen Temperaturen die thermische Besetzungsverteilung auf wenige tiefliegende Schwingungs-Rotations-Niveaus komprimiert wird und somit in den Spektren weniger Banden auftauchen, da Absorptionsübergänge in angeregte Zustände nur von besetzten Niveaus aus stattfinden können.

**Verringerung der Dopplerverbreiterung** Die Dopplerverbreiterung eines Übergangs beruht auf der unterschiedlichen Relativbewegung der Teilchen in Bezug auf die Anregungsquelle bzw. den Detektor, so dass es durch die Zu- bzw. Wegbewegung der Teilchen zu einer Frequenzverschiebung kommt. Dieser Effekt tritt auch bei einem vorbeifahrenden Krankenwagen mit Sirene auf. Die Sirene hat bei der Zubewegung auf jemanden eine höhere Frequenz als bei der Wegbewegung. Bei einer Überschallexpansion kann dieser Effekt deutlich verkleinert werden, weil die Teilchen bedingt durch die Stöße während der Expansion eine gerichtete Bewegung ausführen. Da die Ausbreitungsrichtung aller Teilchen weitestgehend gleich ist, treten keine unterschiedlichen Relativbewegungen auf. Misst man das Spektrum senkrecht zur Ausbreitungsrichtung tritt auch keine Frequenzverschiebung aufgrund der Teilchenbewegung auf. Besonders stark wird die Dopplerverbreiterung bei einem kollimierten Molekularstrahl unterdrückt.

Bei niedrigem Druck stellt die Dopplerverbreiterung im sichtbaren Spektrum häufig den dominanten Beitrag zur Linienbreite dar.

## 1.2 Pickup-Technik

Das Pickup-Verfahren<sup>4</sup> ist eine Möglichkeit zur Präparation von Mischclustern. Dabei fangen die Teilchen eines Molekularstrahls Atome ein, indem sie ein Atom- bzw. Molekülgas geeigneter Dichte durchqueren.

Für die Erzeugung eines Atom- bzw. Molekül-gases geeigneter Teilchen gibt es prinzipiell zwei verwendete Möglichkeiten: Zum einen kann eine effusive Quelle verwendet werden, deren Austrittsstrahl senkrecht zum Molekularstrahl angeordnet ist. Effusive Strahlquellen haben im Gegensatz zu Überschallstrahlen eine schwache Richtungsfokussierung und eine breite Geschwindigkeitsverteilung (vgl. Abschnitt 1.1.1). Zum anderen kann der Molekularstrahl auch eine Gaszelle durchqueren, in der der Partialdruck des Atom- bzw. Molekül-gases über eine Temperatursteuerung realisiert wird. Hingegen ist die Gaszelle ungeeignet für Substanzen, die einen hohen Dampfdruck haben, da die Zelle gegebenenfalls stark abgekühlt werden müsste oder über eine Gasflussregulation [37] verfügen müsste, um den geeigneten Druckbereich für den Pickup-Prozess nicht zu überschreiten.

---

<sup>4</sup>[engl.] to pick up – aufheben, aufsammeln, aufnehmen

Für Substanzen mit hohem Dampfdruck sollte eher ein effusives Pickup-Verfahren verwendet werden.

Die Pickup-Technik wurde Mitte der 80er Jahre in Molekularstrahlexperimenten eingeführt [38].

Der Pickup-Prozess lässt sich durch folgendes einfache Modell beschreiben: Die Cluster durchqueren die Pickup-Zelle der Länge  $L$ . Dabei stoßen einige der Cluster mit den Atomen bzw. Molekülen der Pickup-Zelle zusammen und können diese anlagern. Die Wahrscheinlichkeit  $P$  für diesen Prozess ist dabei proportional zur Teilchendichte  ${}^1N$ , zum Stoßquerschnitt und zur Länge der Pickup-Zone  $L$ . Außerdem muss noch ein Korrekturfaktor  $F$  hinzugefügt werden, der die Wahrscheinlichkeit, dass bei einem Stoß das Teilchen auch tatsächlich angelagert wird, berücksichtigt, was von der Relativgeschwindigkeit beider Stoßpartner zueinander abhängt.

$$P = F \cdot {}^1N \cdot \sigma \cdot L \quad (1.10)$$

( $P$ : Einfangwahrscheinlichkeit;  $F$ : Korrekturfaktor;  ${}^1N$ : Teilchendichte;  $\sigma$ : Stoßquerschnitt;  $L$ : Länge)

Wählt man für die Konstruktion einer Pickup-Zelle eine lange Gaszelle, so lässt sich bei gleicher Einfangrate ein geringerer Druck verwenden.

In einigen Arbeitsgruppen wurde versucht, die Dynamik des Pickup-Prozesses mithilfe von Molekuldynamikrechnungen zu beschreiben [39, 40]. Dabei geht es vor allem auch um die Frage, ob das eingefangene Atom bzw. Molekül auf der Oberfläche des Clusters verbleibt oder ins Innere diffundiert.

### 1.3 Massenspektrometrie

Die Entwicklung der Massenspektrometrie geht auf Arbeiten von Sir Joseph John Thomson im Jahre 1913 zurück, in denen er zeigte, dass Neon aus einem Gemisch von zwei Isotopen der Massen 20 und 22 besteht [41].



**Abbildung 1.5:** Grundsätzlicher Aufbau eines Massenspektrometers als Blockbild.

Massenspektrometer dienen dazu, Substanzen nach ihrer Masse zu trennen. Dabei nutzen alle massenspektrometrischen Techniken für die Massentrennung aus, dass

geladene Teilchen sowohl durch magnetische als auch elektrische Felder beeinflusst werden können. Dabei lässt sich der technische Aufbau eines Massenspektrometers in drei Teile gliedern (vgl. Abbildung 1.5):

**Ionenquelle** Die Ionenquelle dient dazu, die zu analysierenden Teilchen bzw. deren Gemisch zu ionisieren und in die Gasphase zu überführen. Es findet eine Kategorisierung der Ionenquellen nach hart und weich statt. Bei einer harten Ionisationstechnik (z. B. Elektronenstoßionisation) werden die Teilchen mit einer Energie ionisiert, die weit oberhalb der Ionisationsschwelle liegt, so dass ein Teil der überschüssigen Energie auf das zu ionisierende Teilchen übertragen werden kann, was zur teilweisen Fragmentierung von Molekülen führen kann. Dieser Prozess ist mitunter gewollt, da das Fragmentierungsmuster Aufschluss auf die Struktur des zu analysierenden Moleküls liefert. So ist es durchaus vorstellbar, dass zwei verschiedene Moleküle dieselbe ganzzahlige Masse, vielleicht sogar dieselbe Summenformel haben, so dass sie im Massenspektrum aufgrund ihres Molekülmassepeaks nicht unterschieden werden können. Durch das Fragmentierungsmuster bei harten Ionisationsmethoden entsteht jedoch eine Art Fingerabdruck eines Moleküls. Weiche (sanfte) Ionisationsverfahren hingegen übertragen nur soviel Energie auf das zu analysierende Teilchen, dass die Ionisationsschwelle gerade überschritten wird, so dass dem System nicht genügend Energie für einen weiteren Zerfall zur Verfügung steht; im Massenspektrum sieht man idealerweise nur den Molekülmassepeak.

Schwer flüchtige Substanzen müssen mitunter für die Überführung in die Gasphase erhitzt werden, was speziell bei thermisch labilen Molekülen zu einer Zerstörung führen kann, so dass es neben der Erwärmung auch schonende Verfahren, wie die Elektronenspray-Ionisation oder Matrix-unterstützte Verfahren (z. B. MALDI) gibt. So können selbst große Biomoleküle in die Gasphase überführt und ionisiert werden, ohne dass starke Fragmentierungen auftreten. Auch hier ist die Fragmentierung teilweise erwünscht, um Rückschlüsse auf die Struktur zu gewinnen.

Die erzeugten Ionen werden anschließend in Richtung des Massenanalysators beschleunigt.

**Analysator** Der Massenanalysator ist für die Trennung der unterschiedlichen Massen verantwortlich. Die wichtigsten Vertreter der Massenanalysatoren sind neben der Flugzeittrennung, welche im nächsten Abschnitt näher erläutert werden soll, Sektorfeldanalysatoren und Quadrupolmassenfilter.

So werden z. B. bei einem Sektorfeldanalysator die Ionen in ein homogenes Magnetfeld beschleunigt, durch welches die Ionen auf eine Kreisbahn gelenkt werden. Der Durchmesser des Kreises hängt jedoch vom Masse-Ladungs-Verhältnis ab, so dass die Ionen entsprechend ihrer Kreisbahn massenaufgelöst detektiert werden können.



**Detektor** Als Detektor für die Massenspektrometrie werden Ionendetektoren verwendet. Der einfachste Detektor ist der *Faraday Auffänger*, bei dem die Ionen auf eine Art Metallbecher treffen. Durch die Ionen lädt sich der Becher elektrisch auf, und der Spannungsabfall kann über einen Widerstand gemessen und verstärkt werden.

Außerdem finden sogenannte *Sekundärelektronen-Vervielfacher* als Ionendetektoren Anwendung. Dabei treffen die Ionen auf eine Konversionsdynode, ein Halbleitermaterial, das Elektronen freisetzt. Diese treffen in einer Verstärkungskaskade immer wieder auf eine Dynode, bei der die Elektronen lawinenartig immer mehr Elektronen herausschlagen. Dafür ist es erforderlich, dass die Elektronen durch eine entsprechende Potentialdifferenz zwischen den Dynoden immer wieder nachbeschleunigt werden, damit sie beim Aufprall auf die Dynode die Austrittsarbeit für die weiteren Elektronen freisetzen können. Nach ca. 15 Stufen, mit einer Potentialdifferenz von 1 – 3 kV, wird ein Verstärkungsfaktor von  $10^6 - 10^8$  erreicht, so dass sich auch einzelne Ionen nachweisen lassen.

Verwendet man statt einer Kaskade aus einzelnen Dynoden eine gebogene Röhre, an die eine Potentialdifferenz von 1 – 3 kV angelegt wird, so erhält man ein *Channeltron*. Durch die Biegung der Röhre sorgt man dafür, dass die Elektronen immer wieder auf die Wand treffen und so weitere Elektronen aus dem Mantelmaterial herausgeschlagen werden.

Bündelt man viele kleine Röhren, die wie ein Channeltron wirken, zusammen, erhält man ein sogenanntes *Multichannel plate*<sup>5</sup> (MCP), auf das im Abschnitt 2.1.3.2 näher eingegangen wird.

Im Gegensatz zu spektroskopischen Verfahren wie IR-, UV/VIS- oder NMR-Spektroskopie ist die Massenspektrometrie keine zerstörungsfreie Methode. Die zu analysierende Substanz wird bei der Messung verbraucht. Jedoch ist die Massenspektrometrie eine recht empfindliche Methode, so dass schon geringe Mengen für eine Messung ausreichend sind.

Für eine umfassendere Einführung in das Gebiet der allgemeinen Massenspektrometrie sei auf einige Standardwerke verwiesen [42, 43].

## 1.4 Flugzeitmassenspektrometrie

Das Konzept der Flugzeitmassenspektrometrie (engl. time-of-flight mass spectrometry; TOF-MS) wurde erstmals durch William E. Stephens 1946 aufgegriffen [44]. Dabei nutzt man aus, dass geladene Teilchen, die in einem elektrischen Feld beschleunigt werden, dieselbe kinetische Energie haben, jedoch aufgrund

---

<sup>5</sup>teilweise auch als *Microchannel plate* bezeichnet

ihres unterschiedlichen Masse-Ladung-Verhältnisses  $(m/z)$ <sup>6</sup> unterschiedliche Geschwindigkeiten aufweisen, so dass sie nach einer feldfreien Driftstrecke den Detektor zu unterschiedlichen Zeiten erreichen.

Nach der Veröffentlichung der Grundidee durch Stephens wurden in den folgenden Jahren einige Flugzeitmassenspektrometer konstruiert. Mitte der 50er Jahre kam das erste kommerzielle Gerät von Bendix auf den Markt. Das Auflösungsvermögen der damaligen Flugzeitmassenspektrometer war verhältnismäßig gering, so dass „high end“-Applikationen Sektorfeldmassenspektrometer einsetzten. Jedoch wurden die Flugzeitmassenspektrometer auch im „low-end“-Bereich mehr und mehr durch die aufkommenden Quadrupolmassenspektrometer verdrängt.

Durch den Einsatz von gepulsten Ionisationsmethoden wie z. B. MALDI (**m**atrix-**a**ssisted **l**aser **d**esorption/**i**onization) [45] wurde das Auflösungsvermögen der Flugzeitmassenspektrometer in den 80er Jahren ganz wesentlich verbessert, so dass dieses Verfahren neue Aufmerksamkeit gewann. Der Einsatz eines zweistufigen Beschleunigungsfeldes durch Wiley und McLaren [46] und eines Ionenreflektors durch Mamyrin *et al.* [47] waren für diese Entwicklung besonders wichtig.

Das Konzept der Massenseparation mittels Flugzeitmassenanalysatoren hat gegenüber den sonst üblichen Massenanalysatoren (z. B. Sektorfeld) einige Vorteile:

- Der detektierbare Massenbereich ist prinzipiell unbegrenzt.
- Die Transmission ist groß und für alle Massen gleich.
- Bei jedem Ionisationsereignis wird binnen einiger Millisekunden ein komplettes Massenspektrum aufgenommen.
- Der Aufbau eines Flugzeitmassenspektrometers ist unkompliziert und finanziell verhältnismäßig günstig.

### 1.4.1 Grundlagen der Flugzeitmassenspektrometrie

Die Energieaufnahme  $E_{\text{el}}$  eines geladenen Teilchens durch ein elektrisches Feld mit der Potentialdifferenz  $U$  ist gegeben durch:

$$E_{\text{el}} = q \cdot U = e \cdot z \cdot U \quad (1.11)$$

( $E_{\text{el}}$ : elektrische Energie;  $q$ : Ladung;  $U$ : Spannung;  $e$ : Elementarladung;  $z$ : Ladungszahl)

---

<sup>6</sup>Eigentlich müsste das Masse-Ladung-Verhältnis richtigerweise als  $m/q$  angegeben werden – jedoch hat sich  $m/z$  durchgesetzt. Dabei ist  $m/z$  eigentlich der Quotient der Massenzahl  $m$  und der Ladungszahl  $z$  und ist somit dimensionslos.

Dabei wird die potentielle Energie eines geladenen Teilchens innerhalb eines elektrischen Feldes in kinetische Energie  $E_{\text{kin}}$  und somit in eine Translationsbewegung umgeformt.

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 \quad (1.12)$$

( $E_{\text{kin}}$ : kinetische Energie;  $m$ : Masse;  $v$ : Geschwindigkeit)

Durch Gleichsetzen der zwei Gleichungen 1.11 und 1.12 ergibt sich für die Geschwindigkeit  $v$ :

$$v = \sqrt{\frac{2 \cdot e \cdot z \cdot U}{m}} \quad (1.13)$$

Somit ist die resultierende Ionengeschwindigkeit  $v$  umgekehrt proportional zur Wurzel des Masse-Ladung-Verhältnisses  $m/z$ . Im weiteren wird vereinfachend davon ausgegangen, dass die Ladungszahl  $z$  aller erzeugten Ionen gleich ist. Für einige Ionisationstechniken ist diese Annahme gerechtfertigt, da keine Mehrfachionisationen auftreten.

Leichtere Teilchen haben nach der Beschleunigung eine höhere Geschwindigkeit als schwerere Teilchen und erreichen so nach der feldfreien Driftstrecke den Detektor früher. Die Geschwindigkeit  $v$  ergibt sich aus dem Quotienten aus Weg  $s$  und Zeit  $t$  ( $v = \frac{s}{t}$ ). Die Flugzeit  $t$  errechnet sich somit folgendermaßen:

$$t = \frac{s}{\sqrt{2 \cdot e \cdot U}} \cdot \sqrt{\frac{m}{z}} \quad (1.14)$$

( $t$ : Flugzeit;  $s$ : Flugstrecke)

Damit liegt die Idee zum Messen des Masse-Ladung-Verhältnisses mit Hilfe einer Zeitmessung nahe. Die Proportionalität der Flugzeit zur Wurzel des Masse-Ladung-Verhältnisses verursacht, dass der zeitliche Abstand  $\Delta t$  für ein gegebenes  $\Delta(m/z)$  mit steigendem  $m/z$  abnimmt. Somit ist es für die Realisierung eines Flugzeitmassenspektrometers essentiell, dass kurze Zeitintervalle mit hoher Genauigkeit gemessen werden können. Dies ist ein Grund, warum die ersten Massenspektrometer ein schlechtes Auflösungsvermögen hatten, da die zu dieser Zeit verfügbare Elektronik zur Zeitmessung recht langsam und ungenau war.

Weitere Gründe, die das Auflösungsvermögen eines Flugzeitmassenspektrometers beeinflussen, werden im folgenden Kapitel näher diskutiert.

### 1.4.2 Fehlerquellen im Flugzeitmassenspektrometer

Das Auflösungsvermögen  $R$  eines Flugzeitmassenspektrometers berechnet sich folgendermaßen:

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{m}{2 \cdot \Delta m_{FWHM}} \quad (1.15)$$

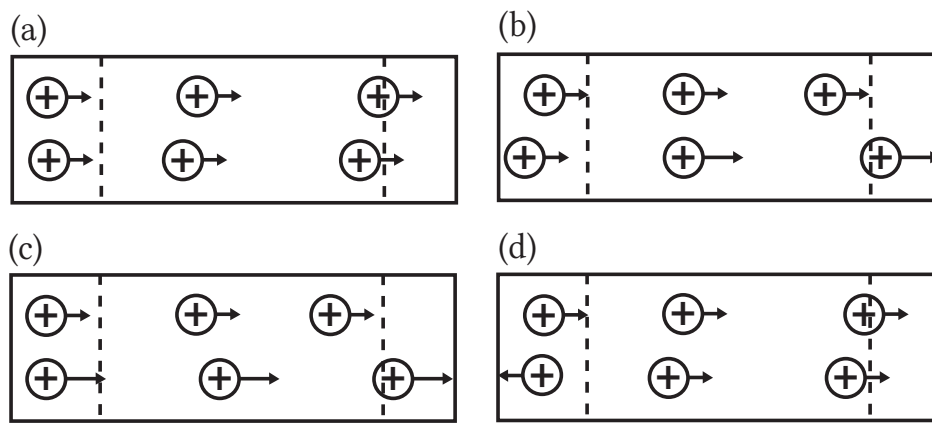
( $t$ : Gesamtflugzeit;  $m$ : Masse;  $\Delta m_{FWHM}$ : volle Halbwertsbreite des Peaks)

Das begrenzte Auflösungsvermögen  $R$  eines Flugzeitmassenspektrometers lässt sich vor allem auf drei Ursachen zurückführen:

1. **Endliches Ionisationsvolumen:** Durch das endliche Ionisationsvolumen durchlaufen nicht alle gebildeten Ionen dieselbe Beschleunigungsstrecke und deshalb haben nach der Beschleunigung auch nicht alle Ionen dieselbe kinetische Energie. Dies führt zu einer Energieunschärfe der Ionenpakete, die mit zunehmender Driftstrecke immer größer wird. Je kleiner das Ionisationsvolumen gewählt wird, desto geringer ist auch diese Energieunschärfe; jedoch ist auch dann die Teilchenanzahl innerhalb des Ionisationsvolumen kleiner.
2. **Endliche Ionisations- und Nachweiszeit:** Wie bereits erwähnt, erfordert die Flugzeitmassenspektrometrie eine gepulste Ionisationsquelle, damit alle Ionen möglichst zur gleichen Zeit erzeugt werden. Jedoch haben die gepulsten Ionisationsquellen immer eine gewisse endliche Pulsbreite, und auch die verwendeten Detektoren haben technisch bedingt eine gewisse Anstiegszeit. Diese Zeiten gehen additiv in die Peakbreite der Massensignale mit ein. Da diese Zeitfehler konstant sind, lässt sich der Einfluss dieser Fehler mit einer größeren Flugzeit reduzieren.
3. **Isotrope Geschwindigkeitsverteilung:** Zum Zeitpunkt der Ionisation haben die zu ionisierenden Teilchen eine gewisse Geschwindigkeitsverteilung. Einige Teilchen bewegen sich in Richtung des Abzugsfeldes und einige entgegengesetzt. Durch die Ionisation werden nun die Teilchen in Richtung des Abzugsfeldes beschleunigt, so dass die Teilchen, die sich anfänglich entgegengesetzt bewegt haben, erst abgebremst werden, um anschließend wieder in entgegengesetzter Richtung beschleunigt zu werden. Die dazu benötigte Zeit wird auch als „turn-around-Zeit“ bezeichnet und lässt sich durch die Verwendung eines starken Abzugsfeldes oder durch die Verwendung von Überschall-Molekularstrahlen (wie in diesem Experiment), die aufgrund der niedrigen Temperatur nur eine geringe thermische Restenergie besitzen, minimieren.

Aber nicht nur die anfängliche Geschwindigkeitsverteilung führt zu einer isotropen Geschwindigkeitsverteilung, sondern auch Coulombabstoßung innerhalb der gebildeten Ionenpakete oder auch der Verlust an kinetischer Energie durch Fragmentierung während der Beschleunigungsphase haben eine isotrope Geschwindigkeitsverteilung zur Folge. Jedoch lassen sich diese Effekte durch eine *weiche* Ionisationsmethode, bei der wenig Überschussenergie in den Teilchen deponiert wird, reduzieren.

In Abbildung 1.6 werden die Auswirkungen dieser Fehlerquellen nochmals verdeutlicht.



**Abbildung 1.6:** Effekte, die die Massenauflösung beeinflussen: (a) unterschiedliche Startzeiten, (b) unterschiedliche Anfangspositionen, (c) unterschiedliche Anfangsgeschwindigkeiten und (d) unterschiedliche Anfangsrichtungen (adaptiert aus Ref. [48])

Durch die in Punkt 1 angesprochene Energieunschärfe in Folge des Ionisationsvolumens ist der Startort der Teilchen nicht gleich, so dass einige Teilchen einen längeren Weg durch das Beschleunigungsfeld zurücklegen müssen und diese deshalb später verlassen, dadurch aber auch stärker beschleunigt werden und somit eine höhere Geschwindigkeit erhalten. Als Ortsfokus erster Ordnung bezeichnet man den Punkt in der feldfreien Driftstrecke, an dem die schnelleren Teilchen die langsameren einholen - die Energieunschärfe wird an diesem Punkt kompensiert. Da die Teilchen gleicher Masse jedoch nicht dieselbe Geschwindigkeit haben, laufen die Teilchen gleicher Masse nach dem Ortsfokus wieder auseinander. Würde man am Ortsfokus den Detektor platzieren, so würde der, durch das Ionisationsvolumen verursachte, Fehler nicht auftreten.

Für ein einstufiges Flugzeitmassenspektrometer, das nur ein Abzugsfeld für die ionisierten Teilchen hat, ist dieser Ortsfokus ortsfest und liegt bei  $2 \cdot z_{0-1}$ , wobei  $z_{0-1}$  die mittlere Beschleunigungsstrecke ist.

### 1.4.3 Aufbau von Flugzeitmassenspektrometern (TOF-MS)

Der allgemeine Aufbau eines linearen Flugzeitmassenspektrometers ist in Abbildung 1.7 gezeigt. Die z. B. durch einen Laserpuls erzeugten Ionen müssen mittels eines elektrischen Feldes beschleunigt werden. Danach durchfliegen die Ionen eine feldfreie Driftstrecke, in der die Ionen aufgrund ihrer unterschiedlichen Geschwindigkeit getrennt werden, um anschließend zeitaufgelöst vom Detektor erfasst zu werden.

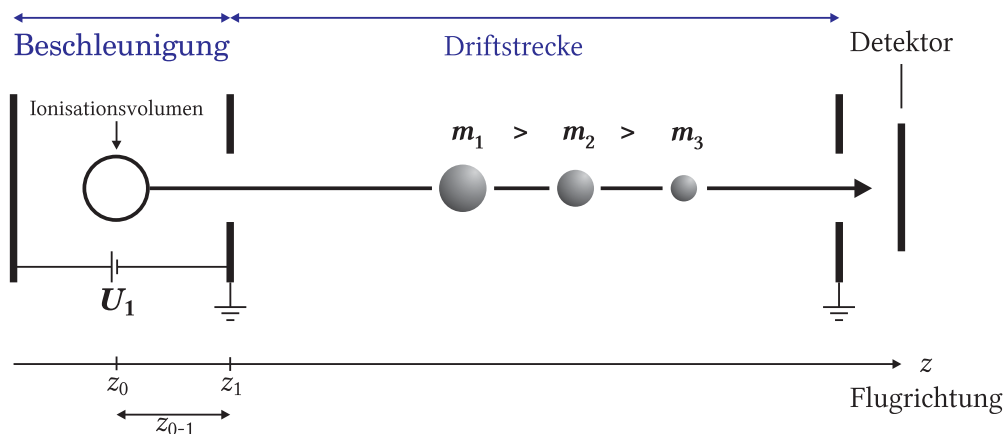


Abbildung 1.7: Schematischer Aufbau eines linearen Flugzeit-Massenspektrometers

Aufgrund einiger Fehlerquellen, die bereits im Abschnitt 1.4.2 näher erläutert wurden, gibt es das Problem des ersten Ortsfokusses (vgl. Gleichung 1.16), der bereits nach einer Driftstrecke von  $2 \cdot z_{0-1}$  erreicht wird, so dass das Auflösungsvermögen eines derartigen Flugzeitmassenspektrometers stark begrenzt ist.

$$\frac{\partial t}{\partial z_0} = 0 \quad (1.16)$$

( $t$ : Flugzeit;  $z_0$ : Ionisationsort (Startpunkt))

Zwei Erweiterungen, die den Durchbruch der Flugzeitmassenspektrometrie als empfindliche Methode begründen, werden in den nächsten zwei Abschnitten vorgestellt.

#### 1.4.3.1 Wiley-McLaren Flugzeitmassenspektrometer (WM-TOF-MS)

Bereits 1955 wurde von Wiley und McLaren [46] vorgeschlagen, das Auflösungsvermögen von Flugzeitmassenspektrometern durch Verwendung eines zweiten Beschleunigungsfelds zu verbessern. Wie bereits erwähnt, hat ein Flugzeitmassenspektrometer mit nur einem Abzugsfeld das Problem, dass der Ortsfokus erster Ordnung bereits nach einer verhältnismäßig kurzen Driftstrecke vom zweifachen

der mittleren Beschleunigungsstrecke auftritt, so dass die zeitliche Trennung der Ionenpakete mit unterschiedlicher Masse nicht ausreichend gewährleistet werden kann, was ein schlechtes Auflösungsvermögen zur Folge hat. Durch die Verwendung eines zweiten Beschleunigungsfeldes kann durch die Variation des Verhältnisses der zwei Beschleunigungsspannungen die Position des Ortsfokus entlang der Driftstrecke verändert werden. Durch eine Verlängerung der Driftstrecke bis zum Ortsfokus, wo auch der Detektor platziert werden sollte, kann eine bessere zeitliche Trennung der Ionen unterschiedlicher Masse durch die größere Flugzeit erreicht werden. Dadurch wird der Einfluss der Flugzeitfehler 2 und 3 (s. Abschnitt 1.4.2) reduziert. Der Verbesserung der Massenauflösung sind Grenzen gesetzt, da die zur Vergrößerung der Driftstrecke benötigte geringe Abzugsspannung  $U_1$  zu einer Vergrößerung der *turn-around-Zeit* führt (Zeitfehler 3).

Der schematische Aufbau eines zweistufigen Flugzeitmassenspektrometers ist in Abbildung 1.8 dargestellt.

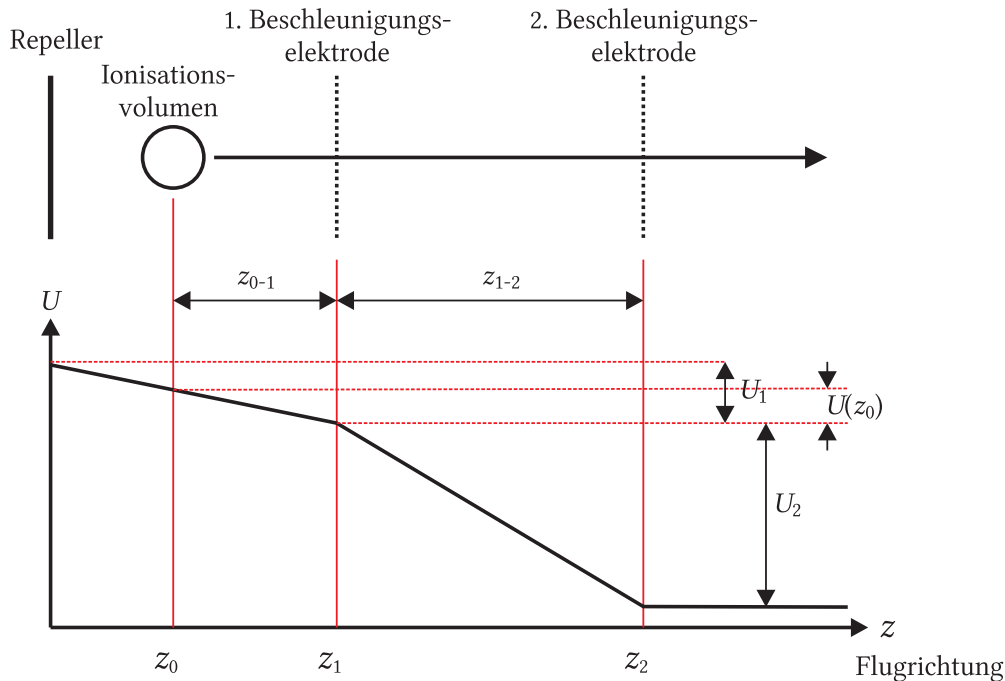


Abbildung 1.8: Ionenquelle mit zweistufigem Abzugsfeld nach Wiley und McLaren.

Die Gesamtflugzeit  $t_{ges}$  der Ionen setzt sich dabei als Summe der beiden Beschleunigungsflugzeiten  $t_1$ ,  $t_2$  und der Driftzeit  $t_d$  zusammen.

$$t_{ges} = t_1 + t_2 + t_d \quad (1.17)$$

Anstatt den freien Parameter ( $U_1$  bzw.  $U_2$ ) für eine Verschiebung des Ortsfokus erster Ordnung zu verwenden, kann dieser auch genutzt werden, um zum

Ortsfokus erster Ordnung einen zusätzlichen Ortsfokus zweiter Ordnung zu erzeugen. Dadurch werden die Ionenpakete noch stärker räumlich komprimiert und der Fehler durch das endliche Ionisationsvolumen (Fehler 1) wird optimal kompensiert. Jedoch bedingt der ortsfeste Ortsfokus zweiter Ordnung wieder eine recht kurze Flugstrecke und damit auch eine kurze Flugzeit, so dass die Fehler 2 und 3 für eine geringere Auflösung verantwortlich sind. Außerdem ist die Position des Ortsfokus zweiter Ordnung eine Funktion der Clustergröße. So erhält man die maximale Massenauflösung nur bei einer Masse und nicht für das komplette Spektrum.

Der Ortsfokus zweiter Ordnung erfüllt zusätzlich zur Gleichung 1.16 auch folgende Bedingung:

$$\frac{\partial^2 t}{\partial z_0^2} = 0 \quad (1.18)$$

Dieser zweite Ortsfokus ist massenabhängig, was dazu führt, dass das Auflösungsvermögen massenabhängig wird.

#### 1.4.3.2 Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer (ReTOF-MS)

Das offensichtlich größte Defizit eines einfachen linearen Flugzeitmassenspektrometers ist das geringe Auflösungsvermögen verursacht durch die drei im Abschnitt 1.4.2 besprochenen Fehler und die damit verbundenen Flugzeitunterschiede. Die im letzten Abschnitt besprochene Methode zur Fokussierung der Ionenpakete nach Wiley und McLaren kann zwar mit Hilfe des Ortsfokus zweiter Ordnung den Fehler wegen der Energieunschärfe bei der Ionisierung (Fehler 1) gut kompensieren, doch durch die kurze Flugstrecke und der Fehler 2 und 3 ist das Auflösungsvermögen dieser Anordnung immer noch stark begrenzt.

Eine Lösung für dieses Problem stellt das sogenannte Reflektron, auch Ionenreflektor genannt, dar. Dieses wurde von Mamyrin und Mitarbeitern in den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts entwickelt [47, 49]. Die Idee dieser Anordnung besteht darin, dass man mit Hilfe des zweistufigen Abzugsfeldes der Wiley-McLaren-Anordnung eine Ortsfokussierung zweiter Ordnung durchführt und diese mit einem elektrostatischen Ionenreflektionsfeld, dem Reflektron, kombiniert, um die Flugstrecke und damit auch die Flugzeit zu verlängern (s. Abbildung 1.9). Dadurch wird der Einfluss von Fehler 2 und 3 minimiert und das Auflösungsvermögen des Flugzeitmassenspektrometers deutlich verbessert.

Die Wirkungsweise des Reflektrons besteht darin, dass schnellere Ionen (große kinetische Energie) tiefer in das Reflektorfeld eindringen und somit einen längeren Weg zu durchlaufen haben verglichen mit langsameren Ionen (kleine kinetische Energie). Durch die Verlängerung der Flugstrecke der schnellen Ionen wird



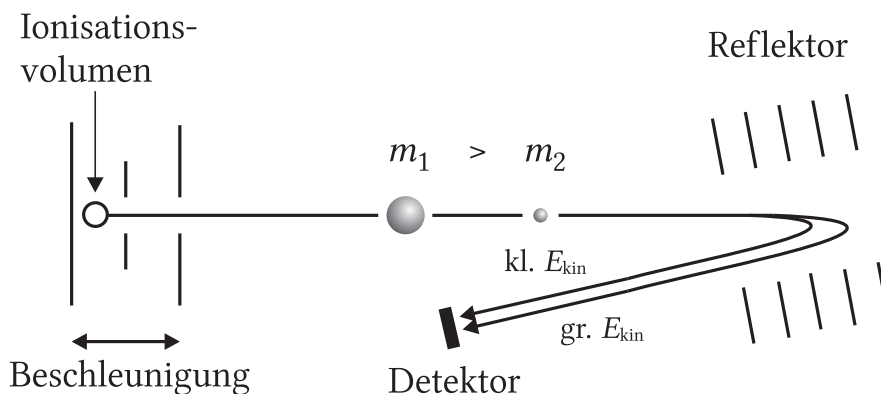


Abbildung 1.9: Schematischer Aufbau eines Reflektron-Flugzeitmassenspektrometers (ReTOF-MS).

wiederum eine Ortsfokussierung möglich und damit eine Kompensation der Energieunschärfe bei der Ionisierung. Realisiert wurde diese Idee durch ein zweistufiges elektrostatisches Reflektorfeld, das ebenfalls nach dem Wiley-McLaren Prinzip funktioniert. Durch den zweistufigen Aufbau ist es möglich, den Ortsfokus unter Erfüllung der Fokussierungsbedingungen erster und zweiter Ordnung in die Detektorebene zu legen.

#### 1.4.4 Anforderungen für eine Maximierung des Auflösungsvermögens

Die beste Massenauflösung bei Flugzeitmassenspektrometern erzielt man mit einer Kombination von elektrostatischem Reflektor und der Fokussierungsmethode nach Wiley und McLaren. Außerdem muss dafür gesorgt werden, dass die Ionisationszeit möglichst kurz ist, was sich zum Beispiel durch einen kurzen Laserpuls erreichen lässt, und auch die zu Beginn herrschende Geschwindigkeitsverteilung sollte möglichst eng und gerichtet sein, was durch die Verwendung von Molekularstrahlen, erzeugt durch eine Überschallexpansion, zu realisieren ist. Die beste Auflösung, die bisher mit einem optimierten Reflektron erreicht wurde, beträgt  $A = 35\,000$  [50]. Außerdem wird aus dem Funktionsprinzip eines Flugzeitmassenspektrometers klar, dass für eine Zeitmessung auch eine definierte Anfangszeit nötig ist. Dies kann zum Beispiel durch ein gepulstes Ionisationsverfahren realisiert werden, das nur zu einem definierten Zeitpunkt Ionen erzeugt oder durch den Einsatz eines Choppers, einer rotierenden Sektorscheibe, der die Ionen gepulst in das Flugrohr lässt.

## 1.5 Photoionisation

Die Ionisierungsenergie, die häufig auch als Ionisationspotential (IP) bezeichnet wird, ist die benötigte Energie, um ein Elektron vom Molekül oder Atom zu entfernen.



Dabei wird zwischen vertikaler und adiabatischer Ionisation unterschieden. Bei der adiabatischen Ionisation erfolgt der Übergang zwischen dem Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustandes und dem Schwingungsgrundzustand des Kations. Dagegen erfolgt bei der vertikalen Ionisation der wahrscheinlichste Übergang in einen schwingungsangeregten Zustand des Kations, wenn sich die Bindungslänge des Systems durch Ionisation ändert (s. Abbildung 1.10). Die Wahrscheinlichkeit eines vertikalen Übergangs kann durch den Franck-Condon-Faktor, das Überlappungsintegral der entsprechenden Wellenfunktionen, beschrieben werden.

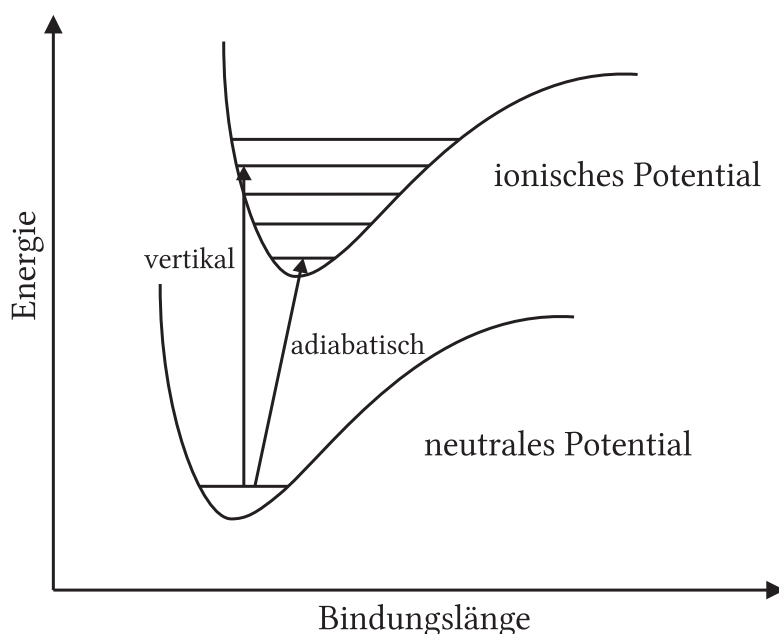


Abbildung 1.10: Unterscheidung zwischen vertikaler und adiabatischer Ionisation.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, wie dem System die für die Ionisation nötige Energie zugeführt werden kann. So kann ein Molekül z.B. durch ein Photon ionisiert werden – dieses Verfahren wird als *Photoionisation* bezeichnet.



Es wird zwischen Einphotonenionisation (SPI, **s**ingle **p**hoton **i**onization) und Mehrphotonenionisation (MPI, **m**ulti **p**hoton **i**onization) unterschieden.

$$E = h \cdot \nu \quad (1.21)$$

( $E$ : Energie;  $h$ : Plancksche Konstante;  $\nu$ : Frequenz)

Im Falle der Einphotonenionisation muss die Energie eines Photons mindestens dem Ionisationspotential entsprechen, damit das Elektron entfernt werden kann (vgl. Abbildung 1.11 (a)). Die Photonenenergie berechnet sich dabei nach Gleichung 1.21.

Für die meisten Ionisationspotentiale reichen übliche Lichtquellen (wie z.B. Laser), deren Wellenlängen im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums liegen, nicht aus. Da die Verfügbarkeit von Lichtquellen im VUV-Bereich schwierig ist, muss häufig auf Mehrphotonenionisationsmethoden zurückgegriffen werden.

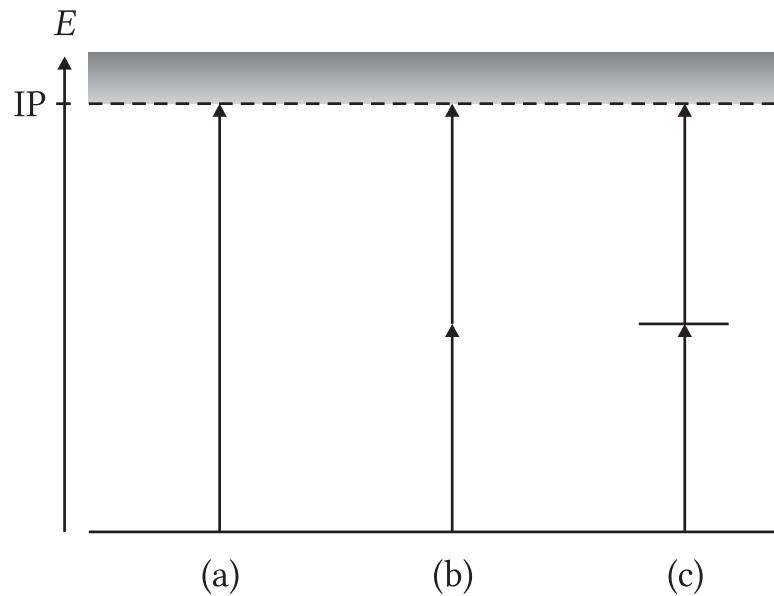
Ein weiteres Problem der Einphotonenionisation ist, dass die Methode unselektiv ist. Es können sämtliche Moleküle, deren Ionisationspotential unterhalb der Photonenenergie liegen, auch ionisiert werden. Das Problem der Unselektivität lässt sich auch durch die Verwendung von durchstimmbarer Ionisationsstrahlung teilweise beheben [51].

Bei der Mehrphotonenionisation wird das nötige Ionisationspotential durch den Energiebetrag mehrerer Photonen überwunden. Dabei wird zwischen nichtresonanter (Abb. 1.11(b)) und resonanter (Abb. 1.11(c)) Mehrphotonenionisation unterschieden.

Im Falle der nichtresonanten Mehrphotonenionisation erfolgt die Anregung über virtuelle Zwischenzustände, wodurch es zu einer unselektiven Ionisation, ähnlich der Einphotonenionisation, kommt. Die Wahrscheinlichkeit für einen derartigen Prozess ist gering, so dass man hohe Photonendichten benötigt.

Bei der resonanten Mehrphotonenionisation erfolgt die Anregung durch mehrere Photonen über reale Zustände, was diesen Prozess sehr viel effizienter macht – man spricht daher auch von der resonanzverstärkten Mehrphotonenionisation (REMPI, engl.: **r**esonance **e**nhanced **m**ultiphoton **i**onization). Außerdem hat dieses Ionisationsverfahren den entscheidenden Vorteil, dass die Ionisation selektiv stattfindet, da nur Photonen passender Energie, die den anzuregenden Atom- bzw. Molekülzuständen entsprechen, absorbiert werden.

Je nach Anzahl der Anregungszustände bis zum Überschreiten des Ionisations-



**Abbildung 1.11:** *Unterschiedliche Methoden der Photoionisation: (a) Einphotonenionisation, (b) nichtresonante Zweiphotonenionisation und (c) resonante Zweiphotonenionisation.*

potentials kann der experimentelle Aufwand relativ groß sein, da mehrere durchstimmbare Lasersysteme nötig werden. In der Verfügbarkeit von Lasersystemen passender Wellenlänge und in der Lage der Zwischenzustände ist begründet, dass sich nicht jedes System für einen REMPI-Prozess eignet. Auch sehr kurzlebige Zwischenzustände oder schlechte Absorptionsquerschnitte können den REMPI-Prozess erschweren.

Trotz der experimentellen Schwierigkeiten ist die resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation ein etabliertes Ionisationsverfahren [52, 53].



## 2 Experimentelles

In diesem Kapitel soll die Molekularstrahlapparatur vorgestellt werden, mit der die Messungen dieser Arbeit durchgeführt wurden. Die Apparatur wurde während der Doktorarbeit von Stefan Schütte [54] Mitte der 90er Jahre in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Udo Buck am Max-Planck-Institut für Strömungsforschung in Göttingen aufgebaut.

Aufgrund von früheren Kooperationen mit der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Martin A. Suhm am Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen ist die Apparatur, nachdem Herr Buck emeritierte, Anfang 2005 ins Institut für Physikalische Chemie umgezogen.

Im Folgenden wird nun der experimentelle Aufbau der Messapparatur näher erläutert und im Detail vorgestellt. Weitere und teilweise detailliertere Beschreibungen der Apparatur sind den Doktorarbeiten von Dr. Stefan Schütte [54] und Dr. Christoph Steinbach [55] zu entnehmen.

### 2.1 Experimenteller Aufbau

Eine Übersicht über die eigentliche Molekularstrahlapparatur ist in Abbildung 2.1 zu finden.

Die Apparatur gliedert sich in drei Vakuumkammern, die hintereinander angeordnet sind und mithilfe von zwei Ventilen voneinander getrennt werden können:

**Expansionskammer** In der Expansionskammer findet die adiabatische Überschallexpansion zur Erzeugung des zu untersuchenden Clusterstrahls statt. Der Aufbau der Molekularstrahlquelle wird im Abschnitt 2.1.1 näher erläutert. Der Molekularstrahl gelangt durch den Skimmer mit einem Durchmesser von  $600\ \mu\text{m}$  in die Zwischenkammer.

Die Zwischenkammer und die Expansionskammer sind durch ein Ventil voneinander trennbar, so dass für Arbeiten in der Expansionskammer nur diese belüftet werden muss. Die Expansionskammer ist über einen großen Flansch, bei dem sich die Abschlussplatte, an der auch die Molekularstrahlquelle befestigt ist, über eine Laufschiene nach hinten öffnen lässt, zugänglich, so dass ein bequemes Arbeiten an der Molekularstrahlquelle möglich ist, auch ohne

diese ausbauen zu müssen. So kann auch der Skimmer, der von Zeit zu Zeit gesäubert werden sollte, problemlos erreicht werden.

Zusätzlich verfügt die Expansionskammer über eine Kühlfalle, die von Außen mit flüssigem Stickstoff befüllt werden kann, um den Hintergrundsdruck zu verbessern. Zwei Fenster in der Expansionskammer ermöglichen von Außen einen seitlichen Blick auf die Molekularstrahlquelle, was z. B. für die Justage hilfreich ist.

**Zwischenkammer** Bei Planung der Apparatur diente die Konstruktion einer Zwischenkammer hauptsächlich als differentielle Pumpstufe, so dass ein zu starker Druckanstieg in der Detektionskammer vermieden werden kann. Außerdem wurde die Zwischenkammer so ausgelegt, dass spätere Erweiterungen des Experiments Platz finden würden. So waren z. B. Erweiterungen wie ein Pseudo-Random-Flugzeit-Chopper geplant. Mittlerweile ist die Pickup-Zelle, die dafür sorgt, dass die Cluster des Molekularstrahls mit einem Natrium-Atom dotiert werden können, in der Zwischenkammer untergebracht. Zuvor war die Na-Pickup-Quelle in der Expansionskammer zwischen Molekularstrahlquelle und Skimmer montiert.

Eine Seitenplatte der Zwischenkammer ist als dicke Plexiglasscheibe ausgeführt, so dass auch dort eine erste optische Fehlersuche erfolgen kann, ohne gleich die Kammer öffnen zu müssen. Für Arbeiten in der Kammer kann die Plexiglasscheibe abgenommen werden.

Der Molekularstrahl gelangt von der Zwischenkammer durch ein UHV-Ventil mit einem Innendurchmesser von 5 mm in die Detektionskammer, so dass auch die Zwischenkammer vom übrigen Teil der Apparatur abgetrennt werden kann.

**Detektionskammer** Die Detektionskammer beherbergt das Reflektrom-Flugzeitmassenspektrometer, das für die größenselektive Detektion der Cluster verantwortlich ist.

Die Apparatur ist modular aufgebaut, so dass sich das Experiment auch nachträglich leicht modifizieren bzw. erweitern ließe. Für die einfachere Handhabung sind die einzelnen Kammern auf einem Schienensystem montiert und so mit dem Untergestell, auf dem die Apparatur steht, verbunden.

### 2.1.1 Molekularstrahlquelle

Die kontinuierliche Molekularstrahlquelle, die auch Ofen genannt wird, dient der Erzeugung von Clustern. Die Grundlagen der Clustererzeugung wurden bereits im Abschnitt 1.1 beschrieben.

Die Ofenposition kann mithilfe einer xyz-Verstellung in den drei Raumrichtungen verändert werden. Die Stellräder für die Positionsveränderung befinden sich auf

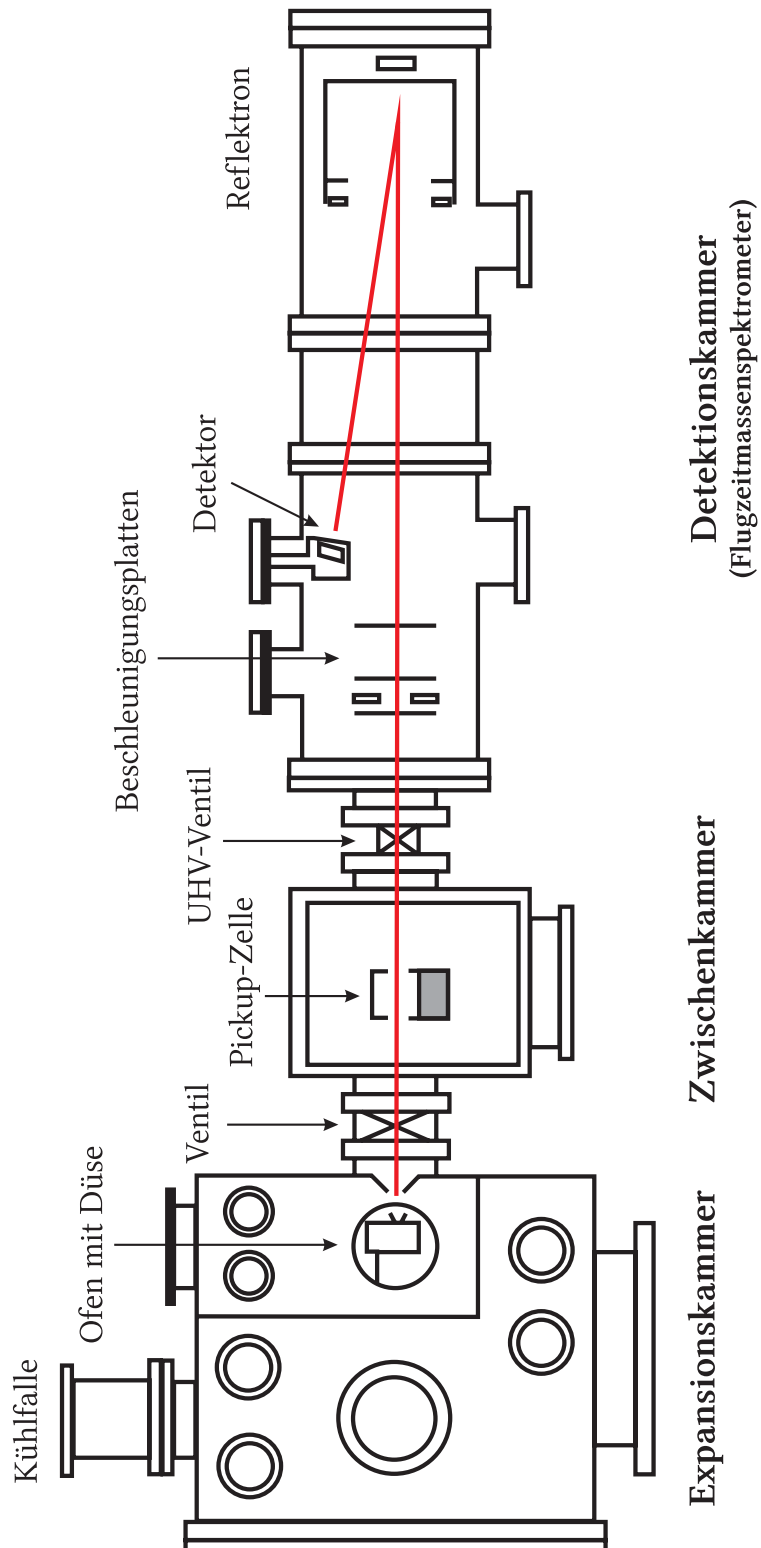
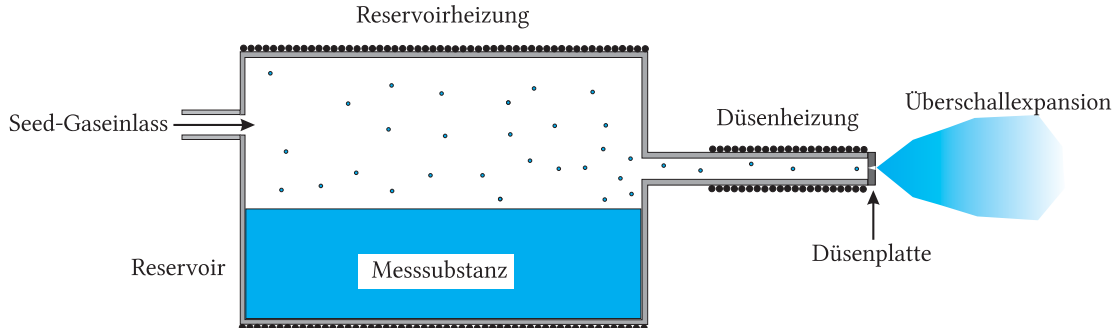


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau des Cluster-Spektrometers



der Rückplatte der Expansionskammer, so dass die Position während des Betriebs von Außen korrigiert werden kann. Für die Grobjustage der Ofenposition wird das Ventil zur Zwischenkammer geöffnet und die Ofenposition bei laufender Expansion solange variiert, bis der Druck in der Zwischenkammer maximal ist. Die Entfernung des Ofens zum Skimmer wird bei der Grobjustage nicht verändert. Für die Feinjustage ist der normale Messbetrieb nötig, da die Position dann mit Hilfe der Daten des Massenspektrums eingestellt wird.

Die Molekularstrahlquelle besteht aus einem Reservoir, das mit der zu messenden Substanz (Flüssigkeit) gefüllt werden kann und ein Fassungsvermögen von circa 150 ml besitzt. Dieses Reservoir ist über einen Heizdraht heizbar, so dass man über die Temperatur den Druck entsprechend der Dampfdruckkurve und somit die Konzentration der zu messenden Substanz variieren kann. Vom Reservoir führt ein dünnes Rohr zur Expansionsdüse. Der Düsenbereich ist über einen zweiten Heizdraht separat temperierbar und sollte immer etwas wärmer als die Reservoirtemperatur sein, da die Messsubstanz ansonsten an der Düse kondensieren und die Überschallexpansion zusammenbrechen würde. Zusätzlich führt ins Reservoir noch eine Zugangsleitung, die von Außen zugänglich ist und die sowohl zum Befüllen des Reservoirs mit Messsubstanz dient als auch als Gaseinlass für das Trägergas verwendet werden kann. Einen schematischen Querschnitt der Molekularstrahlquelle ist in Abbildung 2.2 zu sehen.



**Abbildung 2.2:** Schematischer Aufbau der Cluster-Quelle

Für gasförmige Messsubstanzen (z.B.  $\text{NH}_3$ ) benutzt man die Molekularstrahlquelle mit leerem Reservoir und lässt das Gas über den Gaseinlass durch den Ofen strömen.

Für die Temperatursteuerung des Reservoirs und der Düse sind außerdem noch zwei Thermoelemente am Ofen befestigt, die für die PID-Regelung<sup>1</sup> den Ist-Wert erfassen. Dabei sollte das Thermoelement nicht direkt am Heizdraht befestigt

---

<sup>1</sup>Ein PID-Regler ist die Steuerzentrale für einen Regelkreis, der die vorgegebene Soll-Temperatur mit der gerade vorherrschenden Ist-Temperatur vergleicht und aufgrund der Abweichung die Stellgröße vorgibt, was in diesem Fall dem Heizstrom für die elektrischen

werden, da die Temperatur des Heizdrahtes beim Heizen deutlich höher ist als die des Reservoirs. Lange Zeit gab es an der Düse keinen Befestigungspunkt für das Thermoelement, so dass dieses unter die Wicklungen des Heizdrahtes geschoben wurde, so dass bei der angezeigten Ist-Temperatur Schwankungen von 5 Grad üblich waren. Erst gegen Ende dieser Arbeit wurde dieser Missetand beseitigt, indem ein Loch in der Nähe der Düse gebohrt wurde, in das das Ende des Thermoelements gesteckt werden kann. Ein weiteres Problem der Temperatursteuerung ist, dass zu den verwendeten Thermoreglern keine Dokumentation auffindbar ist, so dass eine Anpassung der Regelparameter an den entsprechenden Temperaturbereich nicht durchgeführt werden kann. Dies sorgt für eine mehr oder weniger große Diskrepanz der vorgegebenen Soll-Temperatur und der sich einpendelnden Ist-Temperatur, so dass für die Reproduktion der Messbedingungen sowohl die tatsächlich herrschende Ist-Temperatur und die eingestellte Soll-Temperatur notiert werden sollte.

Die Düse ist in Form einer Platte an die Austrittsöffnung der Molekularstrahlquelle geschraubt, so dass die Düsenplatte gewechselt werden kann. So können Düsen mit unterschiedlichen Geometrien verwendet werden. Aber auch ein Säubern der Düse wird so möglich, ohne die gesamte Strahlquelle auszubauen, was eine neue Justage der Ofenposition nötig machen würde. Die Düsenplatte wird mit sechs Schrauben am Ofen befestigt. Damit die Düsenplatte nach der Montage plan aufliegt sollten die Schrauben über Kreuz festgezogen werden. Damit kein Gas seitlich zwischen Düsenplatte und Ofen austreten kann, befindet sich zwischen den zwei Teilen eine Kupferdichtung, die beim Auftreten von Undichtigkeiten von Zeit zu Zeit ausgewechselt werden muss.

Eine gute Möglichkeit die Funktionstüchtigkeit der Düse zu testen, ohne zuerst die Expansionskammer zu belüften und zu öffnen, ist der Druckabnahmetest. Dabei wird getestet wie schnell ein vorgegebener Druck durch die Düse ins Vakuum abgebaut wird. Dazu müssen Vergleichswerte bestimmt werden, die bei gleichen Bedingungen gemessen wurden. So macht es auch einen Unterschied, ob der Ofen mit einer Messsubstanz befüllt ist und um welche Substanz es sich bei welcher Temperatur handelt. Wird später eine langsamere Druckabnahme als bei der Vergleichsmessung bestimmt, so deutet das auf eine verschmutzte Düse hin. Die durch Verschmutzung veränderte Düsengeometrie ändert auch die Größenverteilung der erzeugten Cluster. Eine schnellere Druckabnahme ist ein Anzeichen für Undichtigkeiten – entweder ist die Düse nicht stark genug festgezogen worden oder der Kupferdichtring zwischen Ofen und Düsenplatte muss ausgewechselt werden.

Bei ausgebauter Düse kann man diese mithilfe eines Lichtmikroskops auf Ver-

---

Heizdrähte entspricht. Das Regelverhalten kann proportional (P), integral (I) oder differenziell (D) erfolgen. Die Kombination aus allen drei Regelverhalten wird als PID abgekürzt.

Eigenschaften	
∅ Düsenöffnung	≈ 65 μm*
∅ Düsenauslassöffnung	≈ 1.45 mm
Höhe der Düsenplatte	2 mm
Öffnungswinkel	40°

**Tabelle 2.1:** *Eigenschaften der verwendeten Düse. (\* Düsenöffnung ist etwas elliptisch: Hauptachse 70 μm, Nebenachse 60 μm)*

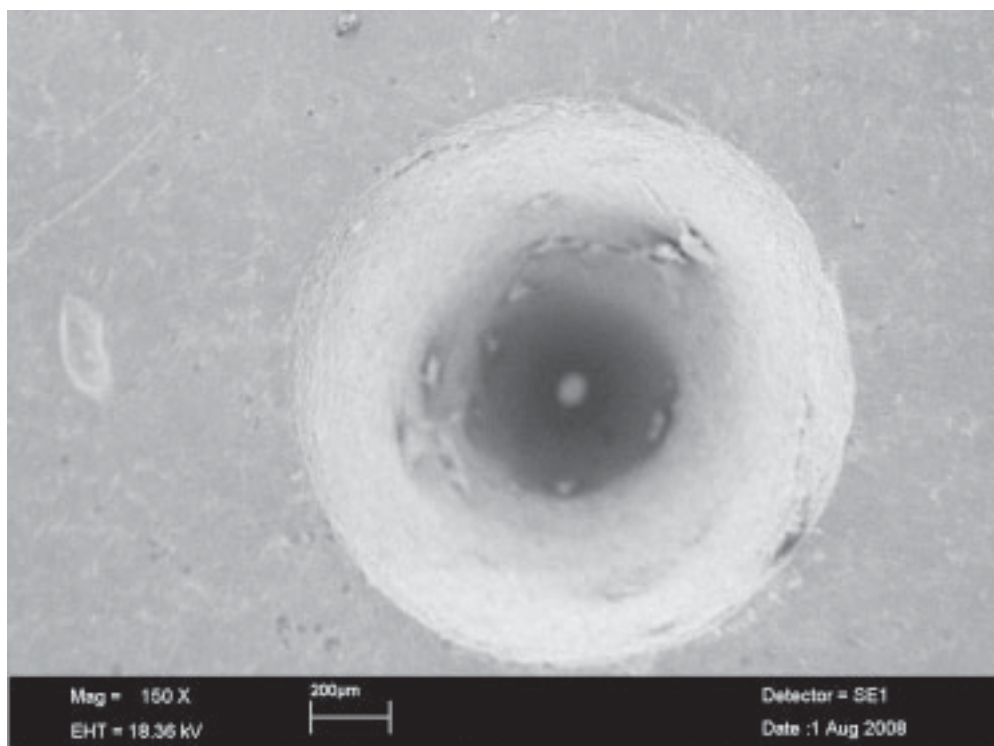
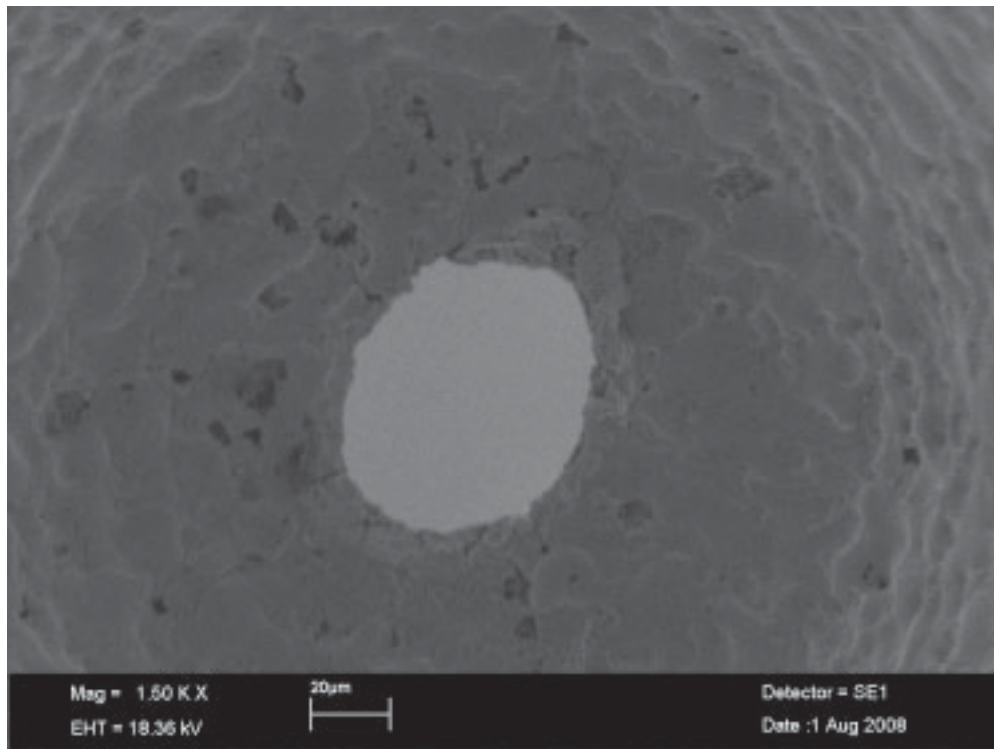
schmutzungen untersuchen und gegebenenfalls diese in einem Ultraschallbad entfernen.

Für alle Messungen dieser Arbeit wurde dieselbe konische Düsenplatte verwendet. Die Düsengeometrie der Düse wurde mithilfe eines Elektronenrastermikroskops bestimmt (s. Abbildungen 2.3). Die dabei gemessenen Düseneigenschaften sind in Tabelle 2.1 aufgeführt.

### 2.1.2 Natrium-Pickup-Zelle

Für die ersten Pickup-Experimente, die mit dieser Apparatur durchgeführt wurden, wurde eine effusive Natriumquelle verwendet, die im Bereich der Expansion zwischen Düse und Skimmer in der Expansionskammer angeordnet war. Diese wurde durch Christoph Steinbach während seiner Dissertation [55] durch eine Natrium-Gaszelle ersetzt, die in der Zwischenkammer untergebracht wurde.

Die Zelle wurde so konstruiert, dass sie aus zwei Teilen besteht. Der untere Teil dient als Natriumreservoir; in ihn wird das elementare Natrium gefüllt. Durch einen 1 mm starken Thermokoaxial-Heizdraht kann das Reservoir geheizt werden, um den gewünschten Natrium-Partialdruck einzustellen. Die Betriebstemperatur für das Reservoir liegt typischerweise bei ca. 490 K für die einfache Dotierung und für Natrium-Mehrfachdotierungen bei bis zu 620 K. Im oberen Teil der Pickup-Zelle befindet sich ein 5.4 cm langer Kanal, durch den der Molekularstrahl strömt. In diesem Teil finden die Stöße zwischen den Clustern und den in der Gasphase vorliegenden Natrium-Atomen statt. Die Wände diesen Teils werden über einen zweiten Heizdraht separat erhitzt. Die Temperatur liegt mit ca. 450 K etwas unterhalb der Temperatur des Reservoirs, damit der Natriumdampf an den Wänden kondensiert und zurück ins Reservoir fließt. Um dies zu erleichtern ist der Kanal zu beiden Seiten hin leicht geneigt. Die Ein- und Austrittsöffnung für den Molekularstrahl werden durch ein Blendenblech begrenzt. Durch diese Konstruktion wird gewährleistet, dass das Natrium nicht so stark in die gesamte Zwischenkammer diffundiert. Dadurch ist es möglich Standzeiten von mehreren Monaten zu erreichen, ohne dass die Zelle nachgefüllt werden muss. Der Aufbau der Zelle ist im Querschnitt in Abbildung 2.4 dargestellt.



**Abbildung 2.3:** Elektronenrastermikroskopieaufnahmen der konischen Düse: (oben) Düsenöffnung, (unten) gesamte konische Düse. Die angegebenen Vergrößerungen beziehen sich auf die Originalgröße der Abbildung.

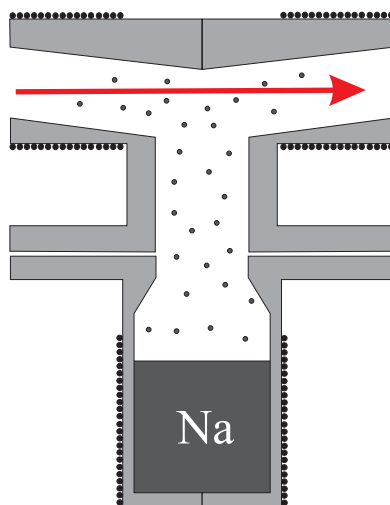


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau der Natrium-Pickup-Zelle

Die Halterung der Pickup-Zelle ist mit einer von Außen zugänglichen xy-Verstellung versehen, so dass die Position der Zelle auf den Molekularstrahl justiert werden kann. Um eine Wärmeleitung zur Zellenhalterung zu minimieren, werden Keramikhülsen zwischen Zelle und Grundplatte verwendet. Der Pickup-Prozess selbst wurde bereits im Abschnitt 1.2 behandelt.

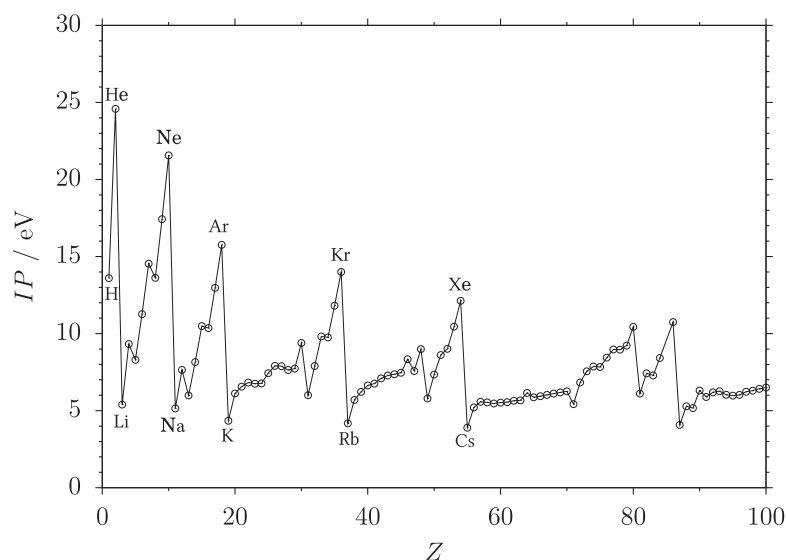
### Warum wird der Natrium-Pickup-Prozess verwendet?

Wie bereits im Kapitel 1.5 über Photoionisation erläutert wurde, ist es schwierig Systeme über Einphotonenionisation zu ionisieren, da die Ionisationspotentiale oberhalb der verfügbaren Lichtquellen liegen. Zusätzlich besteht das Problem, dass bei schwach gebundenen Clustern, die aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen oder van-der-Waals-Bindungen zusammengehalten werden, die Clusterumlagerungsenergie so hoch ist, dass die Anregung eine Fragmentierung der Cluster oder das Abdampfen von Monomereinheiten zur Folge hätte.

Die Methode der Natrium-Dotierung, die in dieser Arbeit angewandt wurde, macht eine fragmentierungsfreie Einphotonenionisation von schwach gebundenen Clustern möglich.

Natrium ist ein weiches, silberglänzendes Metall, das zur Gruppe der Alkalimetalle gehört. Alle Elemente dieser Gruppe besitzen ein einzelnes, ungepaartes Elektron in einem s-Orbital. Energetisch ist es immer besonders günstig, wenn eine Schale vollständig mit Elektronen gefüllt ist. Das einzelne, ungepaarte Elektron bedingt, dass das erste Ionisationspotential der Alkalimetalle verhältnismäßig niedrig ist. In Abbildung 2.5 ist der Verlauf der ersten Ionisationspotentiale für

die Elemente bis zur Ordnungszahl  $Z = 100$  dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass der Verlauf des ersten Ionisationspotentials innerhalb einer Periode von den Alkalimetallen bis zu den Edelgasen steigt, um anschließend beim Beginn der nächsten Periode wieder stark abzufallen. Die Alkalimetalle sind die Elemente mit den niedrigsten ersten Ionisationspotentialen<sup>2</sup>. Das hohe erste Ionisationspotential der Edelgase begründet sich damit, dass alle Schalen komplett mit Elektronen gefüllt sind, was energetisch besonders günstig ist ( $\Rightarrow$  Oktettregel). Nach der ersten Ionisation der Alkalimetalle weisen diese dieselbe Elektronenkonfiguration wie die Edelgase der vorhergehenden Periode auf.



**Abbildung 2.5:** Verlauf der ersten Ionisationspotentiale der Elemente (Werte der Ref. [56] entnommen)

Das erste Ionisationspotential von Natrium beträgt 5.139 eV [57]. Wie sich bei einigen Experimenten gezeigt hat, wird dieses Ionisationspotential durch Solvationsprozesse, z. B. bei der Anlagerung an  $\text{H}_2\text{O}$ - [15] und  $\text{NH}_3$ -Cluster [12, 15] nochmals abgesenkt. Somit sind die Na-dotierten Clustersysteme für eine schonende und damit fragmentierungsfreie Einphotonenionisation zugänglich. Aufgrund der sehr niedrigen Ionisationspotentiale stellt auch die Unselektivität der Einphotonenionisation kein Problem dar.

In Tabelle 2.2 sind kurz noch einige wichtige Eigenschaften zum Element Natrium zusammengefasst.

<sup>2</sup>Das Element Wasserstoff nimmt als leichtestes Element in der Gruppe der Alkalimetalle eine Sonderrolle ein.

Symbol	Na
Elektronenkonfiguration	[Ne]3s <sup>1</sup>
erstes Ionisationspotential	5.139 eV
Schmelzpunkt	370.87 K (97.72 °C)
Siedepunkt	1156 K (883 °C)

**Tabelle 2.2:** *Einige Eigenschaften von Natrium (Der hier angegebene Schmelz- bzw. Siedepunkt bezieht sich auf Standardbedingungen.)*

Zur Steuerung des Pickup-Prozesses ist die Kenntnis des Dampfdrucks von Natrium bei den eingestellten Temperaturen essentiell: Die Dampfdruckkurve von Natrium lässt sich nach folgender Formel berechnen, die der Quelle [58] entnommen wurde und für einen Temperaturbereich von 300 bis 2500 K gilt:

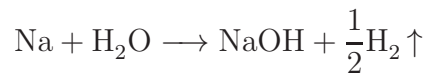
$$\log_{10} p_{\text{Na}} = 10.182516 - \left( \frac{5693.8776}{T} \right) - (1.948 \cdot \log_{10} T) + 8.5874949 \cdot 10^{-5} T \quad (2.1)$$

( $p_{\text{Na}}$ : Dampfdruck von Natrium in kPa;  $T$ : Temperatur in Kelvin)

Die Dampfdruckkurve von Natrium ist in Abbildung 2.6 linear aufgetragen. Aus der Dampfdruckkurve ist ersichtlich, dass schon geringe Temperaturänderungen deutliche Dampfdruckänderungen zur Folge haben können, was eine Temperaturkonstanthaltung des Ofens in Form einer Temperaturregelung nötig macht.

Da die Zwischenkammer durch die Vakuumpumpen ständig evakuiert wird, entspricht der in der Zelle vorherrschende Dampfdruck nicht ganz dem des thermodynamischen Gleichgewichts, welcher sich nach Gleichung 2.1 berechnet.

Als weitere Eigenschaften von Natrium sollen die mit 97.72 °C relativ niedrige Schmelztemperatur, eine hohe Wärmeleitfähigkeit und die hohe Reaktivität an Luft und besonders mit Wasser nicht unerwähnt bleiben. Aufgrund der hohen Reaktivität von Natrium ist ein vorsichtiger Umgang mit der Substanz wichtig. So ist die Reaktion mit Wasser stark exotherm und läuft teilweise explosionsartig ab. Dabei wird neben Natronlauge auch Wasserstoff gebildet.



Für eine ungefährliche Reinigung der Natrium-Pickup-Zelle sollten daher die Restmengen an Natrium kontrolliert mit 2-Propanol abreagieren. Da auch bei dieser Reaktion Wasserstoff freigesetzt wird, sollte das Abreagieren unter dem Abzug erfolgen. Aufgrund der niedrigeren Dichte von Wasserstoffgas im Vergleich zu Luft sollten beim Abzug die oberen Abzugsöffnungen verwendet werden.

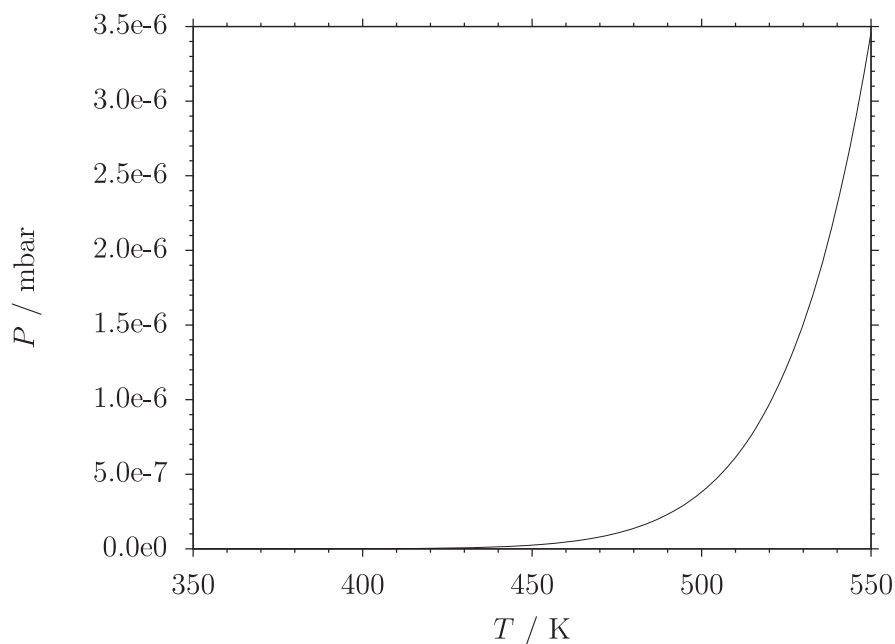


Abbildung 2.6: Dampfdruckkurve von Natrium (berechnet nach Gleichung 2.1)

## 2.1.3 Detektionssystem

### 2.1.3.1 Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer

Nachdem die Cluster mit einem Natriumatom dotiert wurden, müssen sie gröfenselektiv detektiert werden. Als Massenanalysator wird in diesem Experiment ein Flugzeitmassenspektrometer verwendet, das sowohl über ein zweistufiges Beschleunigungsfeld nach Wiley und McLaren [46] als auch über ein Reflektron nach Mamyrin *et al.* [47] verfügt. In die Grundlagen der Flugzeitmassenspektrometrie wurde bereits im Abschnitt 1.4 eingeführt.

Nach Eintritt des Molekularstrahls durch das UHV-Ventil in die Detektionskammer, werden die Na-dotierten Cluster in der Ionisationszone der Ionenquelle durch Photonen ionisiert. Danach werden die Ionen parallel zur Strahlrichtung über ein zweistufiges Abzugsfeld beschleunigt. Nach Durchlaufen der feldfreien Driftstrecke werden die Ionen durch den in zwei Richtungen verkippbaren Ionenreflektor in Richtung des Detektors umgelenkt und dort zeitaufgelöst detektiert.

Ein schematischer Längsschnitt in Abbildung 2.7 zeigt die Konstruktion des Massenspektrometers. Die wichtigsten Abmessungen sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst.



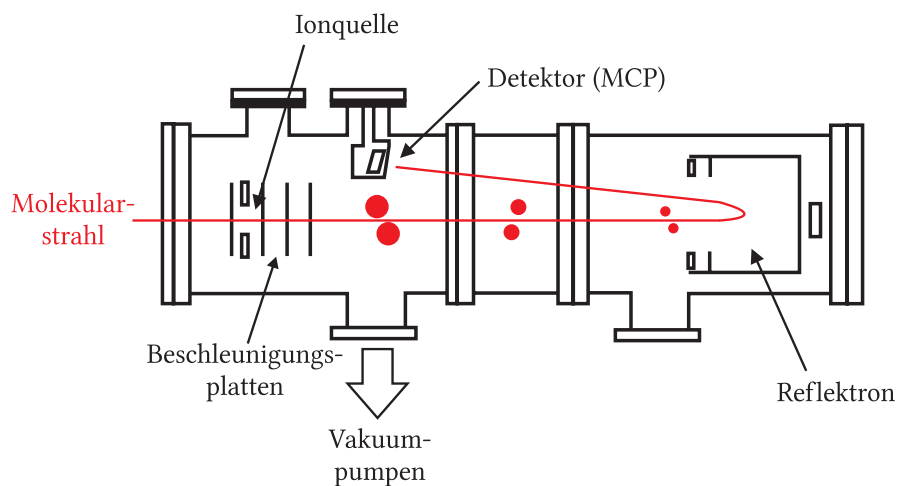


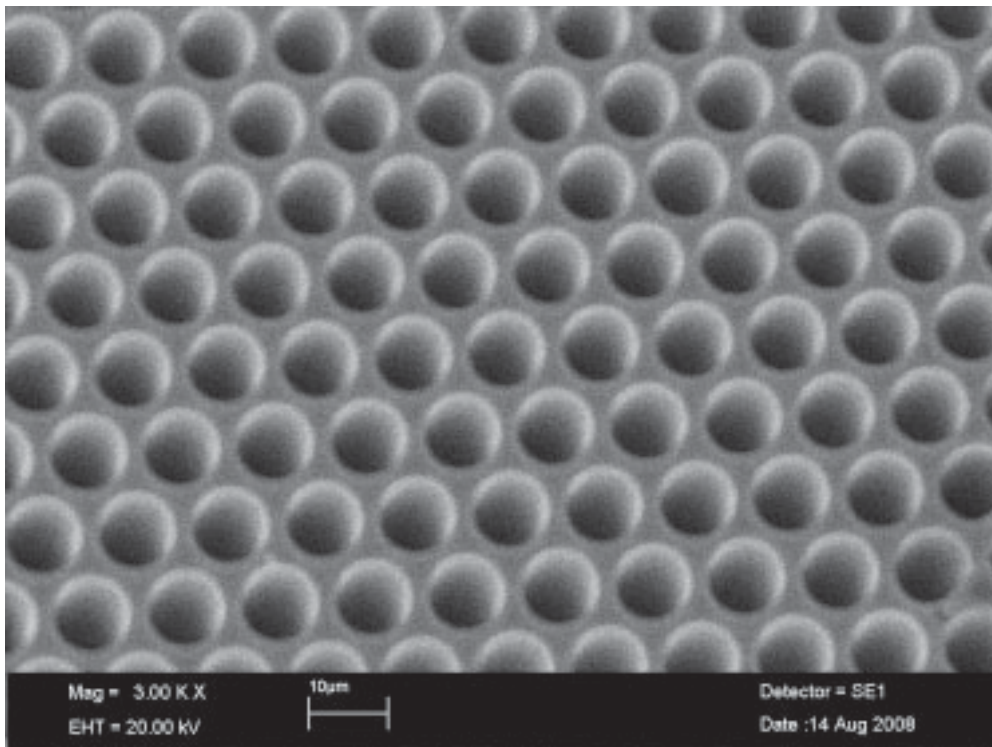
Abbildung 2.7: Vertikaler Schnitt durch das Reflektion.

Ionenquelle	Abzugsfeld	10 mm
	Beschleunigungsfeld	44 mm
Reflektion	Reflektionsfeld	216 mm
	Bremsfeld	6 mm
	Korrekturfeld	8 mm
Driftstrecke	linear (ohne Reflektion)	1330 mm
	mit Reflektion	1820 mm

Tabelle 2.3: Abmessungen des Reflektion-Flugzeitmassenspektrometers.

### 2.1.3.2 Der Detektor

Als Detektor kommt ein Multichannel-Plate (MCP)<sup>3</sup> [59] zum Einsatz. Bei einem MCP-Detektor sind viele kleine Röhren zusammengefasst, die als Elektronenvervielfacher fungieren. In Abbildung 2.8 ist eine Elektronenrastermikroskopaufnahme der Oberfläche einer MCP gezeigt. Die einzelnen Kanäle (Röhren) haben einen Durchmesser von ungefähr  $10\ \mu\text{m}$ .



**Abbildung 2.8:** Elektronenrastermikroskopische Aufnahme der Oberfläche der Multichannel-Plate. Die angegebene Auflösung bezieht sich auf die Originalgröße der Abbildung. Die Öffnungsgröße (Durchmesser) eines Channels beträgt ungefähr  $10\ \mu\text{m}$ .

Die Funktionsweise beruht auf der Beschleunigung von geladenen Teilchen, die durch Stöße mit der Oberfläche Sekundärelektronen herausschlagen. Die einzelnen Röhren sind dabei schräg angeordnet, so dass die beschleunigten Teilchen zwangsläufig auf die Oberfläche treffen müssen.

Es werden verschiedene Typen von MCP nach der Anzahl hintereinandergeschalteter Platten unterschieden. Die unterschiedlichen Typen sind in Abbildung 2.9 nebeneinander gestellt. Durch die Verwendung von mehreren Platten wird ein grö-

<sup>3</sup>Teilweise auch als Microchannel-Plate bezeichnet.

ößerer Verstärkungsfaktor erzielt. Für diese Arbeit wurde eine MCP des Chevron-Typs der Firma El-Mul (Typenbezeichnung: Double MCP 25; B025VA) verwendet, bei der zwei Platten hintereinandergeschaltet sind. Die Abbildung 2.10 zeigt die Bauart der installierten MCP.

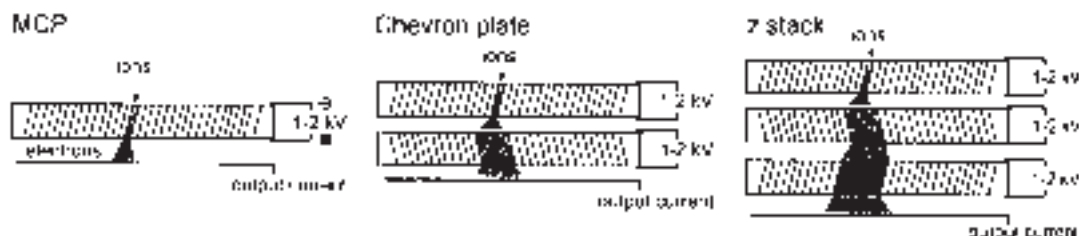


Abbildung 2.9: Unterschiedliche MCP-Detektortypen, die nach der Anzahl der MCP-Platten unterschieden werden. (Abbildung wurde der Quelle [42] entnommen.)

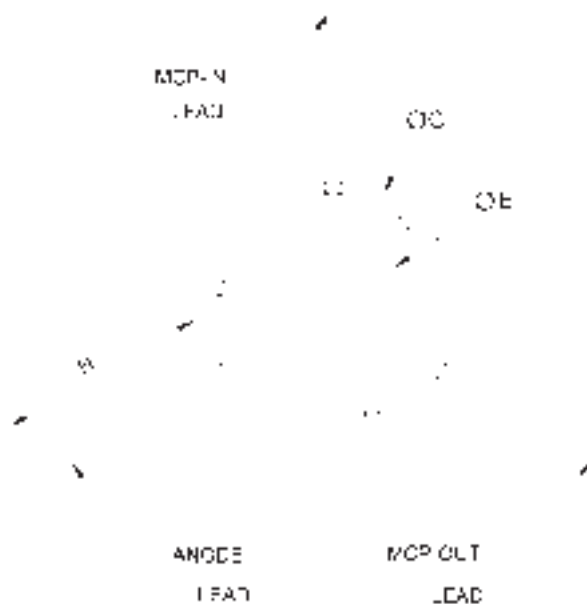


Abbildung 2.10: MCP-Detektor

Neben der Anzahl der Platten ist es vor allem die verwendete Hochspannung, die über den Verstärkungsfaktor des Detektors entscheidet. Der verwendete Chevron-MCP darf mit einer Spannung von maximal 2kV betrieben werden. Die Verstärkung hängt dabei auch nicht linear von der angelegten Spannung ab, was deutlich

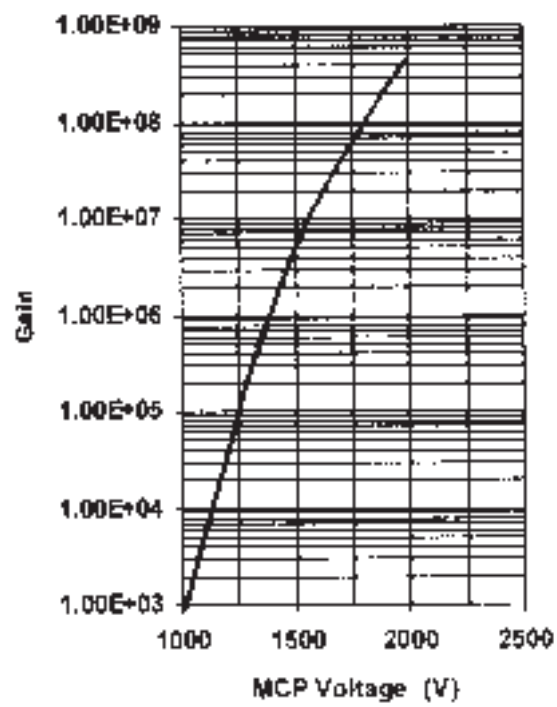


Abbildung 2.11: Die Verstärkung des MCP-Detektors (Typ: Chevron plate) als Funktion der Plattenspannung. Der Graph wurde dem Auslieferungsdatenblatt entnommen.

in der logarithmischen Auftragung des Verstärkungsfaktors in Abhängigkeit der Spannung zu sehen ist (s. Abbildung 2.11).

Das Auslösen von Sekundärelektronen aus der Oberfläche einer MCP ist geschwindigkeitsabhängig und nicht massenabhängig [60], so dass die großen Cluster, die mit einer geringeren Geschwindigkeit fliegen, mit einer geringeren Wahrscheinlichkeit detektiert werden. Damit aber auch große Cluster nachgewiesen werden können, befindet sich vor dem Detektor ein Fragmentierungsgitter, das dafür sorgt, dass größere Cluster durch Stöße mit dem Netz fragmentieren. Die dabei entstehenden Fragmentionen werden nochmals nachbeschleunigt und erreichen eine höhere Geschwindigkeit.

Ein einzelnes nachgewiesenes Ion sorgt nach dem Detektor für einen Spannungspeak von ca. 4 mV mit einer Dauer von 2–3 ns, der über einen Widerstand von 50  $\Omega$  abfällt. Erreichen mehrere Ionen gleichzeitig den Detektor ist der Spannungsabfall, entsprechend der Anzahl der auftreffenden Teilchen, größer.

Die Spannungspulse, die durch einzelne oder mehrere gleichzeitig auf den Detektor treffenden Teilchen erzeugt werden, werden durch einen Vielkanalzähler (MCS, **m**ultichannel **s**caler) des Typs T914 Turbo-MCS der Firma EG&G Ortec aufgenommen. Dieser Vielkanalzähler verfügt über insgesamt 16384 Kanäle und zählt nacheinander die für jeden Kanal eintreffenden Zählereignisse, die innerhalb eines vorgegebenen Zeitintervalls ausgelöst wurden. Die Zählereignisse entsprechen bei diesem Experiment der Anzahl der auf den Detektor treffenden Ionen. Durch die Vielzahl der Kanäle die nacheinander angesteuert werden, wird die für die Flugzeitmassenspektrometrie erforderliche Zeitauflösung erreicht, die anschließend in eine Massenauflösung umgerechnet werden kann. Je nach dem zu messenden Massenbereich kann das Zählintervall für die einzelnen Kanäle eingestellt werden. Die minimale Verweilzeit pro Kanal beträgt 5 ns – jedoch wurden die in dieser Arbeit gemessenen Spektren mit einer Verweilzeit von 20 ns pro Kanal aufgenommen. Daraus folgt unmittelbar, dass die Aufnahme eines kompletten Massenspektrums ca. 330  $\mu$ s (= 2 ns  $\cdot$  16384) dauert. Weitere Details zum Ablauf einer Messung sind im Abschnitt 3.1 zu finden.

### 2.1.4 Ionisationslasersystem

Das Ionisationslasersystem ist für die Einphotonenionisation der Na-dotierten Cluster verantwortlich. Da die Abhängigkeit der Ionisationspotentiale von der Clustergröße und auch die Ionisationspotentiale für verschiedene Clustersysteme in dieser Arbeit untersucht werden sollen, ist es erforderlich eine durchstimmbare Lichtquelle für die zur Ionisation nötigen Photonen zu haben.

Laser (engl.: **l**ight **a**mplification by **s**timulated **e**mission of **r**adiation)<sup>4</sup> als Lichtquelle haben den entscheidenden Vorteil, dass hohe Photonendichten (hohe

---

<sup>4</sup>übersetzt: Lichtverstärkung durch stimulierte Emission von Strahlung

Intensitäten) bei konstanten Wellenlängen und geringer Halbwertsbreite erzeugt werden können. Jedoch sind Laser aufgrund ihrer Funktionsweise monochromatisch und häufig nicht durchstimmbare. Als durchstimmbare Laser wird in diesem Experiment ein Farbstofflaser eingesetzt. Diese werden für den sichtbaren und nahen ultravioletten Spektralbereich häufig als durchstimmbare Laserlichtquelle verwendet. Durch die Verwendung von verschiedenen Farbstofflösungen wird der gesamte Spektralbereich zwischen etwa 300 und 1200 nm für die Laseremission abgedeckt.

Dabei werden die in einer Flüssigkeit gelösten Farbstoffmoleküle durch optisches Pumpen von thermisch besetzten Rotations-Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustand  $S_0$  in höhere Schwingungsniveaus des ersten angeregten Singulett-Zustands  $S_1$  überführt. Eine anschließende strahlungslose Relaxation durch inelastische Stöße mit den Lösungsmittelmolekülen sorgt für einen Übergang in das tiefste Schwingungsniveau des  $S_1$ -Zustands. Von hier können die angeregten Moleküle entweder durch spontane Emission in verschiedene Rotations-Schwingungsniveaus des  $S_0$ -Zustands übergehen (*Fluoreszenz*) oder durch einen strahlungslosen Übergang in einen tiefergelegenen und häufig langlebigen Triplett-Zustand  $T_1$  übergehen (ISC, **intersystem crossing**). Für den Laserübergang sind jedoch nur die Fluoreszenzübergänge verantwortlich; das ISC ist dabei ein ungewollter Prozess. Ist die Pumpintensität genügend groß und die Fluoreszenzlebensdauer groß genug, kann eine für das Laser-Prinzip notwendige Besetzungsinversion zwischen dem Schwingungsgrundzustand des  $S_1$ -Zustands und dem entsprechenden Rotations-Schwingungsniveau im  $S_0$ -Zustand aufgebaut werden, so dass innerhalb eines Resonators durch induzierte Emission eine hohe Photonendichte aufgebaut werden kann. Ausgelöst wird dieser Prozess durch ein Photon der spontanen Emission. Da es im elektronischen Grundzustand  $S_0$  viele mögliche Rotations-Schwingungsniveaus gibt, die als unteres Laserniveau dienen können, kann der Laser durch Änderung der Resonatoreigenschaften durchgestimmt werden.

Zur Ionisation der Na-dotierten Cluster kam in dieser Arbeit ein Lasersystem der Firma Lambda Physik<sup>5</sup> zum Einsatz. Dabei handelt es sich um einen Farbstofflaser (Typ: LPD3002), der durch einen Excimer-Laser<sup>6</sup> (Typ: LPX205i) mit einer Wellenlänge von 308 nm (XeCl) gepumpt wird.

Der schematische Aufbau des verwendeten Farbstofflasers ist in Abbildung 2.12 dargestellt.

---

<sup>5</sup>Lambda Physik wurde mittlerweile von der Firma Coherent übernommen.

<sup>6</sup>Dabei steht Excimer für „**excited dimer** - also angeregtes Dimer. Teilweise werden die Laser auch als Exciplex (engl.: excited complex – angeregter Komplex) bezeichnet. So ein angeregter Komplex bildet sich z. B. bei einem XeCl-Excimer-Laser, bei dem der XeCl-Komplex nur im angeregten Zustand stabil ist, der Grundzustand ist idealerweise dissoziativ, wodurch sich leicht eine Besetzungsinversion aufbauen lässt.

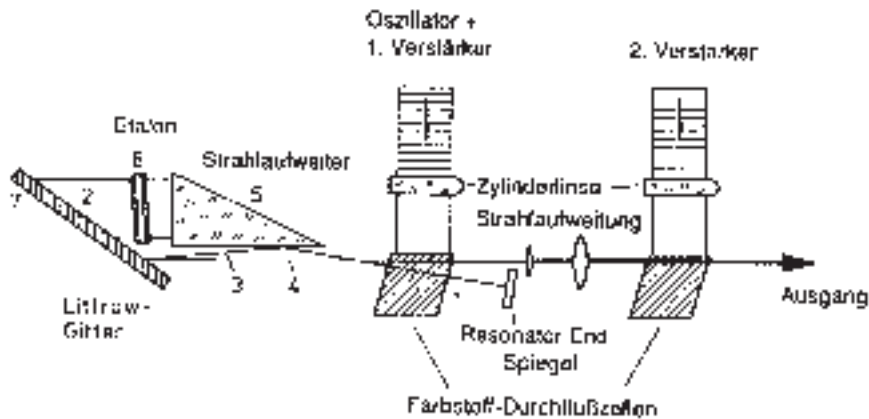


Abbildung 2.12: Aufbau eines Farbstofflasers (Lambda Physik FL 3002). Die Abbildung wurde der Quelle [61] entnommen.

Durch den Pumplaser werden zwei Farbstoffküvetten gepumpt, wobei die erste Küvette sowohl als Oszillatorküvette, als Teil des Resonators, als auch als Vorverstärkerküvette, zum Verstärken der aus dem Resonator kommenden Laserstrahlung, dient. Nach dem Vorverstärker passiert die Laserstrahlung die zweite Küvette, die als zweite Verstärkerstufe dient. Die Farbstofflösungen werden jeweils durch ein Pumpsystem ständig umgewälzt, so dass sich der Farbstoff nicht so schnell verbraucht. Außerdem ist es so einfacher, die Farbstofflösungen zu kühlen. Die durch den Farbstofflaser erzeugte Strahlung wird anschließend über ein justierbares Prisma zur Ionisationszone des Flugzeitmassenspektrums geleitet, wo die Einphotonenionisation stattfindet. Die Einkopplung der Laserstrahlung ins Massenspektrometer erfolgt über ein Suprasil-Fenster<sup>7</sup>, das vakuumdicht verklebt ist.

Die für die Ionisationsexperimente verwendeten Laserfarbstoffe sind in Tabelle 2.4 aufgeführt. Jeder Farbstoff hat einen gewissen Spektralbereich, in den die Fluoreszenzübergänge fallen. Jedoch ist die Effizienz, mit der der Farbstofflaser die Pumpenergie in die gewünschte Laserwellenlänge umwandelt nicht für jede Wellenlänge gleich gut. Das hängt einerseits vom Farbstoff selbst ab, jedoch auch vom Überlappungsintegral der Wellenfunktionen der am Laserprozess beteiligten Niveaus (Franck-Condon-Faktor). Je größer das Überlappungsintegral der Wellenfunktionen ist, desto wahrscheinlicher und somit effizienter ist ein entsprechender Übergang.

Zum Auslösen eines Laserprozesses ist ein spontan emittiertes Photon nötig, um anschließend den Lawineneffekt der induzierten Emission zu starten, wobei nur Photonen, die den Resonatoreigenschaften entsprechen, durch diesen auch verstärkt werden. Die spontane Emission ist ansonsten ein unerwünschter Prozess,

<sup>7</sup>Suprasil ist ein Quarzglas, welches eine gute Transmission für UV-Licht bietet.

Name	Peak (nm)	Wellenlängenbereich (nm)	Effizienz (%)	Lösungsmittel	Konzentration (g/l)
DMQ	360	346 – 377	9	DI	0.23
QUI	390	368 – 402	11	DI	0.20
PBBO	396	386 – 420	7	DI	0.40
Coumarin 120	441	423 – 462	15	ME	0.82
Coumarin 102	480	460 – 510	18	ME	2.30

**Tabelle 2.4:** Liste der verwendeten Laserfarbstoffe. Die angegebene Konzentration bezieht sich auf die Lösung für den Oszillator/Vorverstärker. (DI - 1,4-Dioxan, ME - Methanol)

dessen Wahrscheinlichkeit jedoch für kurze Wellenlängen stark zu nimmt ( $\propto \frac{1}{\lambda^3}$ ). Bei einem schlecht justierten Farbstofflaser kann, besonders bei kurzwelligem Laserfarbstoffen ein erheblicher Anteil der erzeugten Photonen auf spontane Emission entfallen. Diese werden anschließend auch durch das zweistufige Verstärkersystem entlang der Laserstrahlenachse verstärkt. Im Gegensatz zu den Photonen, die aus der induzierten Emission erzeugt wurden, sind die Photonen der spontanen Emission nicht monochromatisch, sondern entsprechen den gesamten Wellenlängen des Fluoreszenzspektrums des entsprechenden Farbstoffes. So sollte, gerade bei der Verwendung von Farbstoffen für kurzwellige Strahlung (z.B. DMQ), die Justage des Laser folgendermaßen kontrolliert werden: Für jeden Laserfarbstoff ist der zu verwendende Bereich des Fluoreszenzspektrums angegeben (vgl. Tabelle 2.4). Die Laserenergie sollte zum Rand des angegebenen Bereichs deutlich schwächer werden. Wird die Resonatorwellenlänge außerhalb des Bereiches eingestellt, sollte die Laserenergie nochmals deutlich abfallen – ansonsten muss der Farbstofflaser neu justiert werden.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Einkopplung der Laserstrahlung in das Flugzeitmassenspektrometer. Dabei kann die Richtung des Laserstrahls über das verstellbare Prisma, das sich direkt hinter dem Laser befindet, verändert werden. Die Justage erfolgt durch das Messen von Massenspektren, während die Position des Laserstrahl variiert wird. Das detektierte Ionensignal reagiert dabei sehr empfindlich auf die vertikale Einstellung des Strahls. Außerdem ist zu beachten, dass man mit dem Laser keine Elektrode des Abzugfeldes im Massenspektrometer trifft. Denn durch die auf die Elektrode treffenden Photonen können Elektronen herausgeschlagen werden, die in den elektrischen Feldern ebenfalls beschleunigt werden und durch Elektronenstoßionisation weitere Teilchen ionisieren können. Bei der Elektronenstoßionisation handelt es sich um eine verhältnismäßig harte Ionisationsmethode, so dass die schwach gebundenen Cluster fragmentieren können. Außerdem haben die beschleunigten Elektronen soviel Energie, dass sie Restgasteile ionisieren können. Im Massenspektrum macht sich dies durch eine starke



Zunahme von Peaks im niedrigen Massenbereich bemerkbar – so werden durch die freigesetzten Elektronen auch einzelne Natrium-Atome ionisiert.

### 2.1.4.1 Einfluss des Ionisationsquerschnitts

Soll die Größenverteilung genauer betrachtet werden, um z.B. die mittlere Clustergröße zu berechnen, muss der Einfluss des Ionisationsquerschnitts und somit die Ionisationswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit der Clustergröße  $n$  betrachtet werden. Je größer ein Cluster ist, desto wahrscheinlicher sollte auch die Ionisation durch ein Photon sein – entspricht einem großer Ionisationsquerschnitt. Die Wahrscheinlichkeit der Ionisation verhält sich dabei jedoch nicht linear mit der Clustergröße  $n$ .

### Einfaches Modell

Legt man ein kugelförmiges Clusterwachstum zu Grunde und geht man davon aus, dass durch jedes zusätzlich angelagerte Teilchen sich das Kugelvolumen um den gleichen Volumenanteil vergrößert, so verhält sich die Querschnittsfläche  $A$  der Kugel proportional zu  $n^{2/3}$ . Korrigiert man die Clusterintensitäten mit  $n^{2/3}$ , um die höhere Ionisationswahrscheinlichkeit mit steigender Clustergröße  $n$  zu berücksichtigen, nehmen die Intensitäten kleiner Cluster gegenüber der Intensität großer Cluster zu.

### 2.1.5 Vakuumsystem

Die Apparatur besteht aus drei Kammern, die durch Ventile verbunden sind und alle separat durch Vakuumpumpen evakuiert werden. Einen Überblick über das Vakuumsystem gibt die Abbildung 2.13.

Die Expansionskammer wird über ein dreistufiges Vakuumpumpensystem evakuiert. Dabei kommt es in dieser Kammer vor allem auf einen großen Durchsatz an, da hier durch die stattfindende kontinuierliche Überschallexpansion viele Teilchen ins Vakuum gelangen. Damit diese nicht zusammenbricht, darf der Hintergrundsdruck in der Kammer nicht zu hoch sein. Erreicht der Hintergrundsdruck  $4\text{--}6 \cdot 10^{-3}$  mbar, macht sich eine deutliche Abnahme der Clusterintensitäten im Massenspektrum bemerkbar. Das Pumpensystem besteht aus einer Kombination aus hintereinander geschalteter Drehschieber-, Wälzkolben- und Öldiffusionspumpe. Die Pumpen sind auf eine große Saugleistung ausgelegt. Um den Druck in der Expansionskammer zusätzlich zu verbessern, verfügt die Kammer über eine Kühlfalle, die von Außen mit flüssigen Stickstoff gekühlt werden kann, um Teilchen auszufrieren. Als Druckmessgerät in der Expansionskammer kommt ein Ionisationsvakuummeter (Typ: Leybold Ionivac IE 20 – 163 14) zum Einsatz. Zwischen den einzelnen Pumpstu-

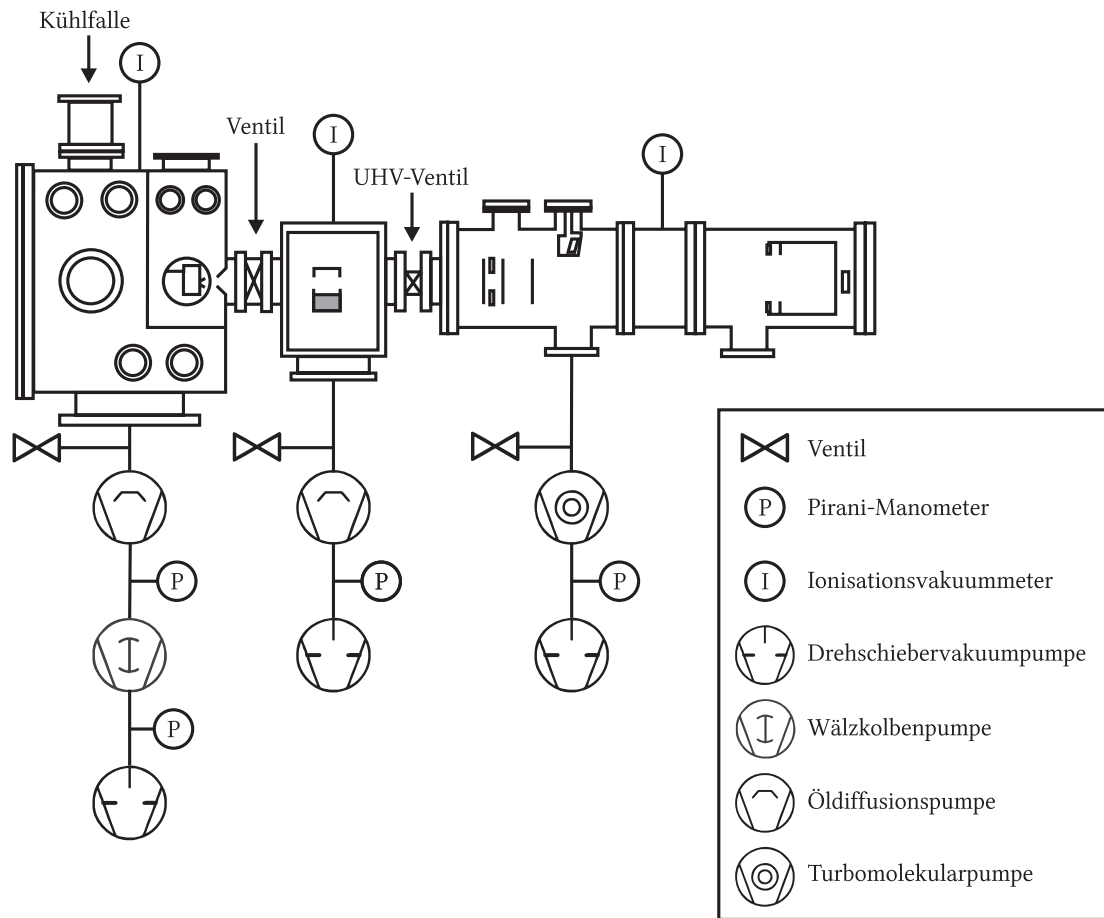


Abbildung 2.13: Übersicht über das Vakuumsystem

fen dienen 2 Pirani-Vakuummeter der Drucküberwachung.

Öldiffusionspumpen haben den Vorteil, dass sie sehr wartungsarm sind, da es keine beweglichen Teile in den Pumpen gibt. Als Treibmittel wird „Diffelen normal“ verwendet.

Die Zwischenkammer, in der die Pickup-Zelle untergebracht ist, hat zusätzlich die Funktion einer differentiellen Pumpstufe. Ein zweistufiges Pumpsystem bestehend aus einer Drehschieber- und einer Öldiffusionspumpe sorgt dafür, dass die Kammer evakuiert wird. Als Druckmessgerät kommt wiederum ein Ionisationsvakuummeter gleichen Typs zum Einsatz. Als Treibmittel für die Öldiffusionspumpe wird „Sanovac 5“ verwendet.

Die Detektionskammer, in der sich das Flugzeitmassenspektrometer befindet, stellt besonders große Ansprüche an ein gutes Vakuum, damit die Cluster, ohne mit weiteren Teilchen zu stoßen, den Detektor erreichen. Diese Kammer wird mit einer Kombination aus Drehschieber- und Turbomolekularpumpe evakuiert. Turbomolekularpumpen sind trockenlaufende (ölfreie) Vakuumpumpen, so dass nicht die Gefahr besteht, dass Treibmittelmoleküle bzw. Fragmente davon zum Restgas beitragen. Auch hier sorgt wieder ein Ionisationsvakuummeter für die Druckmessung. Die Tabelle 2.5 enthält eine Auflistung der zum Einsatz kommenden Vakuumpumpen.

Kammer	Pumpentyp	Fabrikat	Saugleistung
Expansionskammer	Drehschieber	Leybold 65BCS	65 m <sup>3</sup> /h
	Wälzkolben	Balzers WKP500	500 m <sup>3</sup> /h
	Öldiffusion	Leybold DI6000	6000 l/s
Zwischenkammer	Drehschieber	Leybold D16B	16 m <sup>3</sup> /h
	Öldiffusion	Diffstak 100/300	300 l/s
Detektionskammer	Drehschieber	Leybold D16B	16 m <sup>3</sup> /h
	Turbo	Balzers TPU520	500 l/s

**Tabelle 2.5:** Liste der verwendeten Vakuumpumpen

In Tabelle 2.6 sind die typischen Drücke der drei Kammern im Leerlauf und im Betrieb angegeben. Zusätzlich zeigt der Druck in der Detektionskammer eine Temperaturabhängigkeit, so dass mit steigender Umgebungstemperatur der Druck in der Kammer steigt.

Zu Beginn der Arbeit war außerdem der Druck der Detektionskammer deutlich höher und verschlechterte sich zunehmend; eine Helium-Lecksuche zeigte, dass die Verklebung der Suprasil-Fenster für die Ionisationslasereinkopplung undicht waren, so dass diese neu verklebt wurden. Seitdem ist das Vakuum deutlich besser, zeigt jedoch wieder Verschlechterungstendenz.

Kammer	Leerlauf	Betrieb
Expansionskammer	$2 \cdot 10^{-5}$ mbar	$< 5 \cdot 10^{-3}$ mbar
Zwischenkammer	$1 \cdot 10^{-7}$ mbar	$< 1 \cdot 10^{-5}$ mbar
Detektionskammer	$3 \cdot 10^{-7}$ mbar	$< 2 \cdot 10^{-6}$ mbar

**Tabelle 2.6:** *Typische Drücke der drei Kammern mit und ohne Molekularstrahl*

## 2.2 Erweiterungen

### 2.2.1 Doppel-Pickup-Zelle

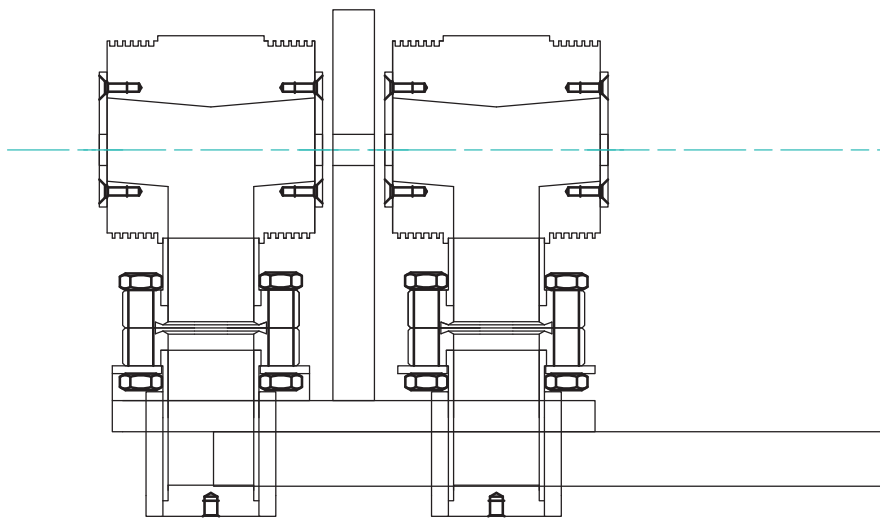
Im Rahmen dieser Arbeit wurde die einfache Na-Pickup-Zelle durch zwei getrennte Pickup-Zellen ersetzt. Die Konstruktion der neuen Pickup-Zellen orientierte sich dabei an der alten. So sind die neuen Pickup-Zellen wieder aus zwei Teilen gefertigt, die getrennt voneinander geheizt werden können. Die Grundlage für die neuen Zellen stellt ein CF-Vakuumflansch der Nennweite DN16 dar, über den der Reservoirteil mit dem Kopfteil, durch das der Molekularstrahl strömt, verbunden wird. Aufgrund des geringen Platzangebots in der Zwischenkammer mussten die Zellen der Doppel-Pickup-Zelle kleiner gebaut werden als die alte. Um die Schrauben des CF-Flansches erreichen zu können, war es außerdem nötig, das Hezelement des Reservoirs durch eine abnehmbare Messingheizschale zu realisieren.

Da von der alten Pickup-Zelle nur zwei Heizregelungen vorhanden waren, war es außerdem erforderlich, zwei neue Heizregelungen zu beschaffen. Der Schaltplan der neuen Heizungsregelungen befindet sich im Anhang im Abschnitt A.4. Die Regelungen basieren auf zwei PID-Temperaturreglern der Firma Eurotherm (Typ: 2132). Die Heizdrähte werden dabei über einen doppelten Trafo mit Strom versorgt, wobei ein durch den PID-Regler angesteuertes Solid-State-Relay (Typ: Sharp S216S02) den Stromfluss reguliert. Im Gegensatz zu den sonst bei dieser Apparatur verwendeten Heizregelungen werden die Heizdrähte mit Wechselstrom und nicht mit Gleichstrom betrieben, wodurch die Anschaffungskosten einer derartigen Heizregelung deutlich niedriger sind.

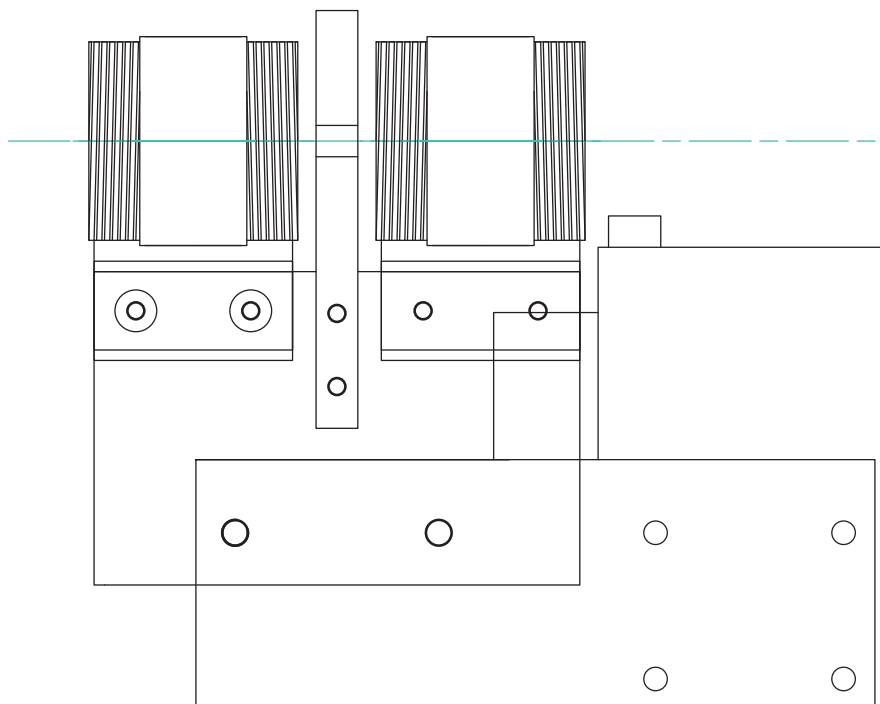
Um einen diffusiven Austausch zwischen den Zellen zu minimieren, wurden diese zusätzlich durch eine Kupferplatte getrennt, die über eine Bohrung für den Molekularstrahl verfügt. Diese Kupferplatte ist auch für eine Kühlung auf Wasserbasis vorbereitet, für die allerdings noch die Durchführungen aus der Zwischenkammer fehlt.

In den Abbildungen 2.14 und 2.15 sind einige Konstruktionszeichnungen der Doppel-Pickup-Zelle zu sehen. Die fertig montierte Doppel-Pickup-Zelle ohne Heizschalen und Trennplatte ist zusätzlich als Foto in Abbildung 2.16 zu sehen.

Über eine derartige Doppel-Pickup-Zelle ist es möglich, die durch eine adiabatische



(a)



(b)

**Abbildung 2.14:** Konstruktionszeichnungen der Doppel-Pickup-Zelle: (a) Seitenansicht, (b) Draufsicht.

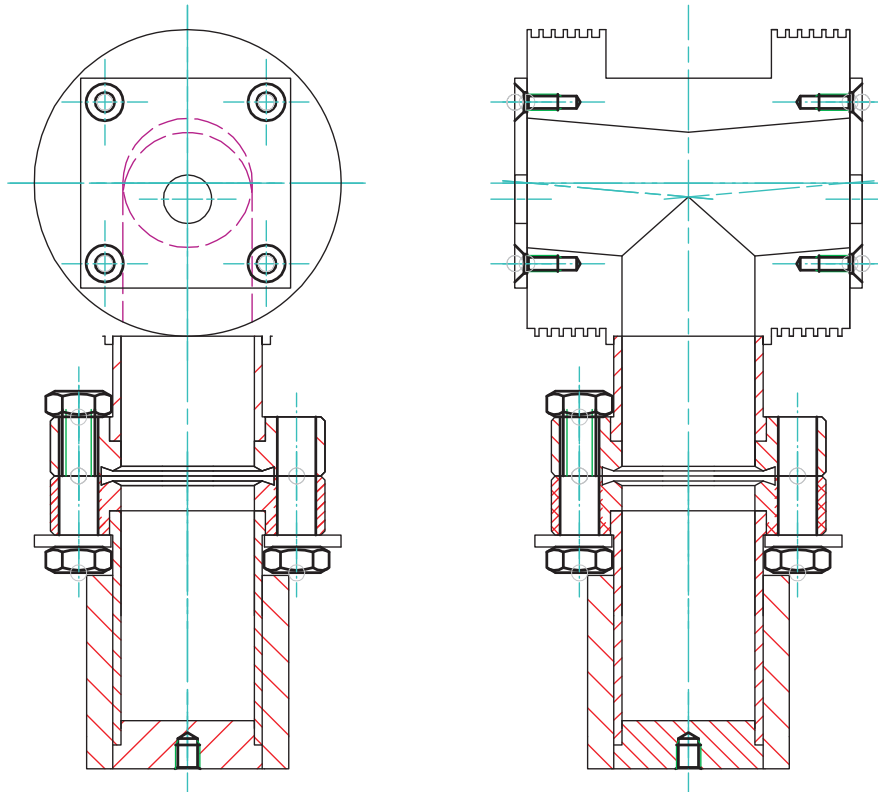


Abbildung 2.15: Konstruktionszeichnungen einer einzelnen Pickup-Zelle



Abbildung 2.16: Foto der Doppel-Pickup-Zelle (ohne Heizschalen und ohne Trennplatte).

Überschallexpansion erzeugten Cluster mit zwei unterschiedlichen Atomen bzw. Molekülen zu dotieren. Experimentell bleibt es auch weiterhin erforderlich, für die fragmentierungsfreie Einphotonenionisation eine Dotierung der Cluster durch ein Alkalimetallatom vorzunehmen. Zusätzlich könnte nun jedoch ein weiteres Atom bzw. Molekül an die Cluster angelagert werden.

Für eine erste Erprobung der Doppel-Pickup-Zelle ist ein Doppel-Pickup-Experiment geplant, bei dem die Cluster sowohl mit einem Natrium- als auch einem Kalium-Atom dotiert werden. Durch ein derartiges Experiment kann der Pickup-Prozess näher untersucht werden und womöglich aus den Verhältnissen der jeweils einfachdotierten und doppeltdotierten Clustergrößenverteilungen im Massenspektrum Informationen über den Anteil an dotierten Clustern im Molekularstrahl gewonnen werden.

Ein weiteres Ziel ist es, mithilfe der zweiten Pickup-Zelle ein ganzes Molekül zusätzlich an die Cluster anzulagern, um die Interaktionen zwischen dem Molekül und den Clusterteilchen zu untersuchen. So ist es zum Beispiel möglich biologisch relevante Moleküle wie z.B. Aminosäuren an Wassercluster anzulagern, um in einem kleinen isolierten System Wechselwirkungen zu untersuchen [62]. Jedoch müssen die zu dotierenden Moleküle thermisch so stabil sein, dass sie beim Erhitzen den für den Pickup-Prozess erforderlichen Dampfdruck erreichen, ohne sich dabei zu zersetzen. Für sehr flüchtige Substanzen hingegen müsste eine alternative Pickup-Zelle konstruiert werden, da der Druck in der Zwischenkammer und auch für den Pickup-Prozess nicht zu hoch werden darf. Für derartige Substanzen würde sich entweder eine effusive Knudsen-Zelle oder eine Gaszelle mit geregelter Gasfluss [37] anbieten.

Für weitere Verbesserungen könnten die Pickup-Zellen nach dem Vorschlag von Moro *et al.* [63] modifiziert werden. Durch die Modifikation wird dafür gesorgt, dass die Flugrichtungen zwischen den Clustern im Molekularstrahl und den anzulagernden Atomen bzw. Molekülen möglichst ähnlich sind, um so die Anlagerung zu begünstigen. Jedoch muss dafür auch der Dampfdruck in der Pickup-Zelle erhöht werden.

Die Messungen mit der Doppel-Pickup-Zelle und somit der Test der Doppel-Pickup-Zellenkonstruktion stehen noch aus. Bis jetzt wurde von der Doppel-Pickup-Zelle nur eine Zelle mit Natrium befüllt und hat bei den meisten Experimenten die alte Pickup-Zelle ersetzt.

### 2.2.2 Infrarot-Lasersystem

Zusätzlich kann das Experiment auch noch durch ein IR-Lasersystem ergänzt werden. Dadurch wird es über einen Doppelresonanzeffekt bei der Ionisation möglich, größen selektive Infrarot-Spektroskopie der Na-dotierten Cluster durchzuführen. Alle untersuchten Clustersysteme bilden Wasserstoffbrückenbindungen aus und verfügen als Wasserstoffbrückenbindungsdonor entweder über eine OH- oder ei-

ne NH-Gruppe. Die Streckschwingungen dieser OH- und NH-Gruppen liegen typischerweise im Bereich zwischen  $2800\text{ cm}^{-1}$  und  $3800\text{ cm}^{-1}$ . Wobei die genaue Frequenz einer Streckschwingung neben dem Molekül selbst auch von der Bindungstopologie abhängt; so wird z.B. die NH-Bindung bei der Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung als Donor typischerweise geschwächt, so dass sich die Kraftkonstante und damit die Schwingungsfrequenz der NH-Bindung verringert. Der Betrag der so entstehenden Rotverschiebung der Streckschwingungsbande im Spektrum ist ein Maß für die Stärke der ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindung. Die auftretenden Verschiebungen sind dabei groß und reagieren auf Änderungen der Bindungsverhältnisse merklich, so dass sowohl OH-Streckschwingungen als auch NH-Streckschwingungen als empfindliche Sonden für Wasserstoffbrückenbindungscluster in der IR-Spektroskopie untersucht werden.

Als durchstimmbares IR-Lasersystem in diesem Bereich wird ein Optischer Parametrischer Oszillator (OPO) verwendet, der durch den Fundamentalübergang eines Nd:YAG-Laser bei  $1064\text{ nm}$  gepumpt wird.

Im Folgenden wird zuerst die Grundidee des Doppelresonanzexperiments vorgestellt, um dann das Prinzip und den Aufbau des durchstimmbaren IR-Lasersystems näher zu erläutern.

### 2.2.2.1 Das Doppelresonanzexperiment

Bei den Messungen ohne IR-Lasersystem erfolgt die Ionisation der Na-dotierten Cluster über einen Einphotonenprozess, das heißt, dass ein Photon sowohl Energie auf das Clustersystem überträgt, dass genügend Energie zum Überschreiten des Ionisationspotentials vorhanden ist. Dieser Prozess ist vereinfacht in Abbildung 2.17 (a) dargestellt.

Bei Kenntnis des Ionisationspotentials kann der Ionisationslaser nun so eingestellt werden, dass die Photonenenergie etwas niedriger als das Ionisationspotential ist, so dass idealerweise keine Ionisation der Cluster erfolgt (s. Abbildung 2.17 (b)) und somit auch keine Ionensignale im Massenspektrum detektieren kann.

Werden die Cluster jedoch vorher durch ein IR-Photon passender Wellenlänge schwingungsangeregt, so reicht die Energie des zweiten Photons wieder aus, um die Ionisationsschwelle zu überschreiten – sofern die Summe der IR-Photonenenergie und der Photonenenergie des Ionisationslasers größer als das Ionisationspotential sind. Dabei handelt es sich um eine Art resonanter Zwei-Photonenionisation (s. Abbildung 2.17 (c)).

Wichtig dabei ist, dass die Schwingungsanregung durch ein IR-Photon vor der zweiten Anregung durch den Ionisationslaser stattfindet. Ein großer Vorteil der massenspektrometrischen Detektion ist, dass die IR-Spektroskopie der Cluster größenselektiv untersucht werden kann.

Bei diesem Doppelresonanzexperiment bleibt die Wellenlänge des Ionisationslasers konstant, während der IR-Laser durchgestimmt wird. Dabei werden nacheinander



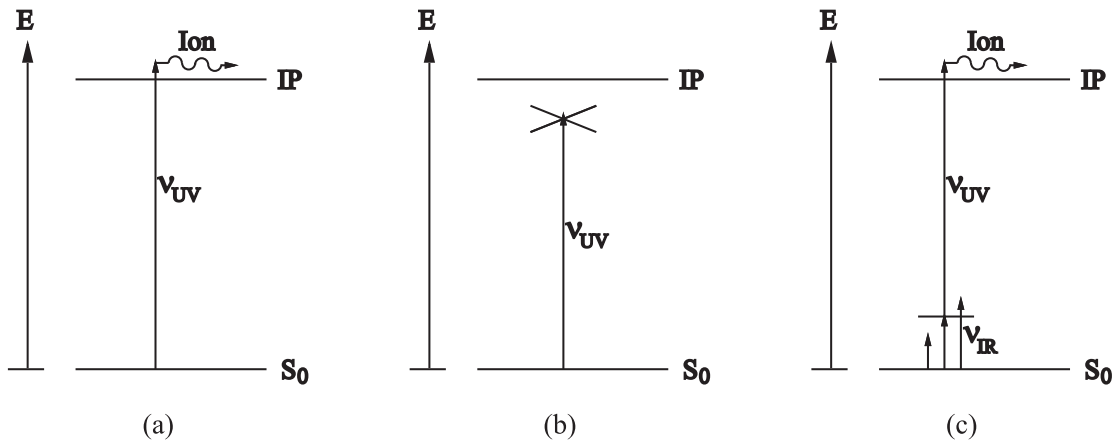


Abbildung 2.17: Doppelresonanzexperiment

Massenspektren ohne IR-Laser und mit IR-Laser gemessen. Entspricht die IR-Photonenenergie einem Schwingungsübergang, so wird das Photon absorbiert und macht sich im Massenspektrum durch eine Zunahme des entsprechenden Massepeaks bemerkbar. Die Signalzunahme einer Clustergröße in Abhängigkeit der IR-Photonenfrequenz ergibt das IR-Spektrum. Jeder Punkt des Spektrums muss dabei separat gemessen werden. Jedoch werden durch die Massenspektren die Signale zu den verschiedenen Clustergrößen für jeden Messpunkt simultan erfasst. Notwendig für diese Methode ist, dass die intramolekulare Schwingungsanregung mit dem Prozess der Ionisation koppelt und dem Konkurrenzprozess der Dissoziation nicht unterlegen ist.

Aus den erhaltenen Schwingungsspektren kann durch Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen auf die Struktur der Cluster geschlossen werden, wodurch sich auch Fragen beantworten ließen, ob sich das Natrium-Atom auf der Oberfläche oder im Inneren der Cluster befindet. Dies setzt allerdings voraus, dass die Qualität sowohl der Messungen als auch der Rechnungen hoch genug sind [64].

### 2.2.2.2 Prinzip und Aufbau des IR-Lasersystems

Die Erzeugung der durchstimmbaren IR-Laserstrahlung erfolgt durch einen Optisch Parametrischen Oszillator (OPO), einen doppelbrechenden Lithiumniobat-Kristall ( $\text{LiNbO}_3$ ), unter Ausnutzung seiner nichtlinearen optischen Eigenschaften. Dieser Kristall wird durch die Fundamentale eines Nd:YAG-Lasers bei 1064 nm gepumpt, wobei im Kristall ein Photon mit 1064 nm in zwei Photonen mit ca. 2600 und 3500 nm zerfällt. Es handelt sich dabei um einen nichtlinearen optischen Dreiwellenprozess, bei dem ein vorhandenes Photon der Frequenz  $\nu_0$  in zwei Photonen der Frequenzen  $\nu_s$  (engl.: signal) und  $\nu_i$  (engl.: idler) zerfällt. Per Definition gilt  $\nu_s > \nu_i$ . Es handelt sich bei diesem Dreiwellenprozess um eine Umkehrung der Summenfrequenzmischung, denn für die beteiligten Photonen gilt:

$$\nu_0 = \nu_s + \nu_i \quad (2.2)$$

Die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozess lässt sich dadurch steigern, dass Licht der Frequenz  $\nu_s$  oder  $\nu_i$  vorgegeben wird; man spricht davon, dass der Kristall mit der passenden Frequenz geseedet<sup>8</sup> wird. Da es auch so betrachtet werden kann, dass die Seed-Frequenz durch diesen Prozess verstärkt wird, spricht man auch von einem Optischen Parametrischen Verstärker (OPA, engl.: **optical parametric amplifier**). Findet der ganze nichtlineare Prozess innerhalb eines Resonators für die Frequenz  $\nu_s$  oder  $\nu_i$  statt, so spricht man von einem OPO (Optisch Parametrischer Oszillator).

Damit dieser nichtlineare Dreiwellenprozess auch stattfinden kann, muss eine Phasenanpassung stattfinden, denn nur durch eine geschickte Kombination der Ausrichtung des Kristalls und der Polarisierung der eingestrahlteten Photonen kann die gleichzeitige Erfüllung der Energie- und Impulserhaltung erreicht werden. Die Feinabstimmung der Phasenanpassung kann durch leichtes Verkippen des Kristalls oder durch Änderung der Kristalltemperatur erfolgen. Da die Phasenanpassung frequenzabhängig ist erfolgt auch die Durchstimmung des IR-Lasers entweder über die Verkippung des Kristalls oder durch Änderung der Kristalltemperatur. Bei den Experimenten in dieser Arbeit wurde die Kristalltemperatur über eine Temperatursteuerung auf 37 °C konstant gehalten und die Frequenzanpassung (Phasenanpassung) erfolgte über eine Verkippung des Kristalls, da sich der Kippwinkel des Kristalls besser und schneller ändern lässt.

Die für das Seeden nötige Strahlung passender Frequenz wurde über einen zweiten nichtlinearen optischen Kristall über Differenzfrequenzmischung (DFM) erzeugt. Es handelt sich wieder um einen Dreiwellenprozess, bei dem aus zwei eingestrahlteten Photonen der Frequenzen  $\nu_1$  und  $\nu_2$  ein drittes Photon erzeugt wird, dessen Frequenz der Differenzfrequenz entspricht:  $\nu_3 = \nu_1 - \nu_2$ . Ein hierfür geeigneter Kristall ist Lithiumiodat ( $\text{LiIO}_3$ ).

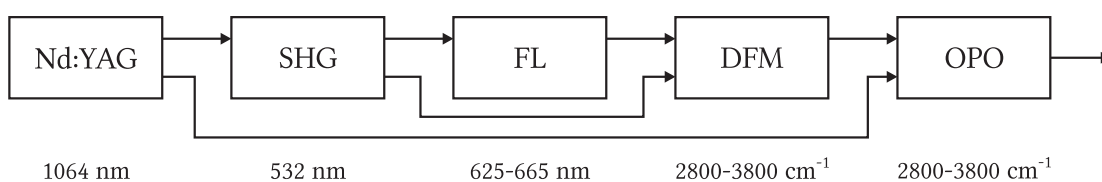
Die für die Differenzfrequenzmischung nötigen Photonen passender Frequenz werden einerseits durch eine Frequenzverdopplung (SHG, engl.: **second harmonic generation**) der Fundamentalen eines Nd:YAG-Laser erzeugt, so dass das resultierende Photon eine Wellenlänge von 532 nm hat und andererseits durch einen Farbstofflaser, welcher Laserlicht der Wellenlänge von ca. 640 nm erzeugt. Die Differenz der beiden Frequenzen entspricht gerade einer IR-Frequenz passender Wellenlänge. Da der Farbstofflaser durchgestimmt werden kann, können über den DFM-Prozess auch IR-Photonen unterschiedlicher Wellenlänge erzeugt werden. Jedoch ist der Prozess der Differenzfrequenzmischung sehr ineffizient, so dass aus ca. 5 mJ je Puls bei 640 nm und ca. 10 mJ je Puls bei 532 nm nur einige  $\mu\text{J}$  infra-

---

<sup>8</sup>Ähnlich wie bei der adiabatischen Expansion, die durch die Zugabe eines zusätzlichen Gases wie z. B. He geseedet wird, beruht der Ursprung auf dem englischen Wort *to seed*, was übersetzt so viel bedeutet wie *impfen*.

rotes Licht entsteht, was aber für das Seeden des OPOs ausreichend ist. Gepumpt wird der Farbstofflaser wieder durch einen frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser (532 nm). Als Farbstoff wird in Methanol gelöstes DCM verwendet, welches den nötigen Frequenzbereich zwischen 625 bis 665 nm abdeckt.

So sind insgesamt fünf Komponenten an der frequenzveränderlichen IR-Lasererzeugung beteiligt, deren Zusammenspiel durch das Pumpschema in Abbildung 2.18 veranschaulicht wird. Die durch die entsprechende Komponente erzeugten Wellenlängen bzw. Wellenzahlen sind unterhalb jeder Komponente angegeben. Die Pfeile zwischen den Komponenten zeigen an, welche Komponente welche pumpt.



**Abbildung 2.18:** Pumpschema für die Laserkomponenten: SHG – second harmonic generation, FL – Farbstofflaser, DFM – Differenzfrequenzmischung, OPO – optischer parametrischer Oszillator. Die erzeugte Wellenlänge ist unter den einzelnen Komponenten angegeben.

Mithilfe dieses Lasersystems kann IR-Laserstrahlung zwischen 2800 und 3800 cm<sup>-1</sup> erzeugt werden. Jedoch weist der LiNbO<sub>3</sub>-Kristall Wasserverunreinigungen auf, die im Bereich zwischen 3480 bis 3510 cm<sup>-1</sup> absorbieren, so dass in diesem Bereich nicht gemessen werden kann. Außerdem treten besonders im Bereich zwischen 3600 bis 3800 cm<sup>-1</sup> Absorptionen von Wasserdampf in der Luft auf. Da der Laserstrahl vor der Einkopplung ins TOF-Massenspektrometer eine gewisse Strecke durch die Luft zurücklegen muss, empfiehlt es sich in dem Bereich, Frequenzen zu messen, die in den Lücken zwischen den Wasserabsorptionslinien liegen.

Eine Übersicht über den Gesamtaufbau des Lasersystems gibt die Abbildung 2.19. Als Pumplaser für den OPO kommt ein kommerzielles Nd:YAG-Lasersystem der Firma Spectra-Physics (GCR 190-20) zum Einsatz. Dieses wird sowohl für die Erzeugung der Fundamentalen bei 1064 nm als auch der frequenzverdoppelten Strahlung bei 532 nm verwendet. Die Frequenzverdopplung geschieht mittels einen Kaliumdihydrogenphosphat-Kristall (KDP). Dieses Lasersystem ist auf den Betrieb bei einer Repetitionsrate von 20 Hz ausgelegt, so dass auch der für das Doppelresonanzexperiment verwendete Ionisationslaser mit 20 Hz betrieben werden muss. Die frequenzverdoppelte Strahlung des Nd:YAG-Lasers wird sowohl zum Pumpen des Farbstofflasers als auch zur direkten Einkopplung in den DFM-Kristall genutzt. Als Farbstofflaser wird dabei ein Laser des Typs FL 3002 der

Firma Lambda Physik verwendet.

Eine notwendige Voraussetzung für die nichtlinearen Prozesse bei DFM und OPO ist, dass die an einem Prozess beteiligten Photonen zeitgleich eintreffen müssen. Insbesondere muss dabei die optische Wegstrecke des Farbstofflasers durch entsprechende Verzögerungsstrecken der 532 nm und der 1064 nm Strahlung ausgeglichen werden. Die Verkippung der Kristalle (DFM- und OPO-Kristall) zur Phasenanpassung erfolgt mithilfe eines Mike Controllers.

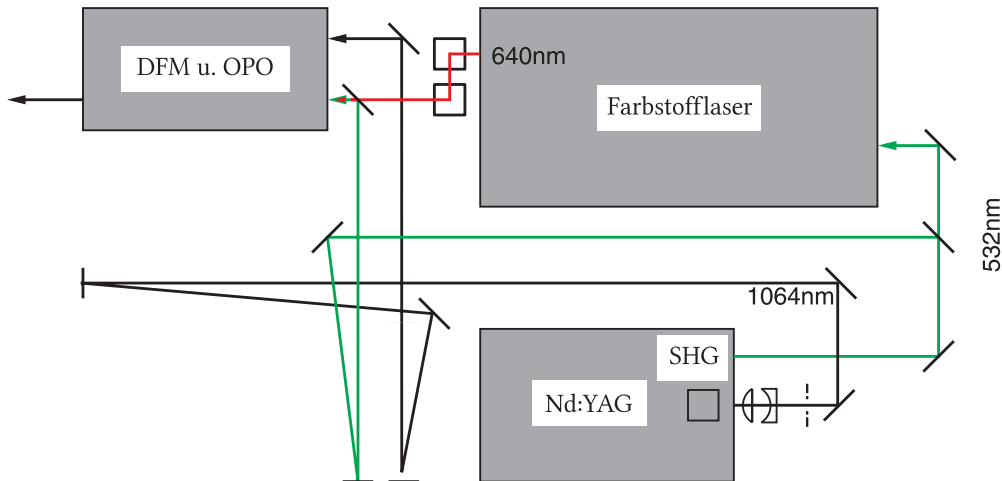


Abbildung 2.19: Schematischer Aufbau des Infrarot-Lasersystems.

Für eine ausreichend große IR-Laserleistung von ca. 4 mJ pro Puls ist es erforderlich, dass der OPO-Kristall nahe seiner Zerstörungsgrenze durch die Nd:YAG-Laser gepumpt wird. Früher wurde das Lasersystem mit zwei Nd:YAG-Lasern betrieben, wobei ein Laser ausschließlich für die frequenzverdoppelte Strahlung eingesetzt wurde, so dass für das Pumpen des OPO-Kristalls deutlich größere Leistungsreserven vorhanden waren, was auch häufiger dazu führte, dass der OPO-Kristall zerstört wurde.

Nun wird das Lasersystem nur noch mit einem Nd:YAG-Laser betrieben was das Triggern des Lasers vereinfacht, jedoch auch die Leistungsreserven deutlich schmälert.

Eine detaillierte Beschreibung des Laseraufbaus und der Justage der einzelnen Komponenten ist in folgender Arbeit [12] beschrieben. Eine Einführung in nicht-lineare Optik findet sich in [65].

### 2.2.2.3 Eichung des IR-Lasersystems

Die emittierte IR-Laserfrequenz wird durch den DFM-Prozess und die daraus resultierende IR-Frequenz, mit der der OPO-Kristall geseedet wird, bestimmt.

Für die Erzeugung eines IR-Photons aus dem DFM-Prozess wird die frequenzverdoppelte Nd:YAG-Laserfrequenz mit einer Wellenlänge von 532 nm und eine Laserfrequenz vom Farbstofflaser im Bereich benutzt. Die daraus resultierende IR-Frequenz errechnet sich nach Gleichung 2.3. Dadurch, dass die genaue frequenzverdoppelte Laserwellenlänge nicht bekannt ist und auch der Farbstofflaser nicht exakt auf die eingestellte Frequenz geeicht sein muss, lässt sich auch nicht die exakte, im DFM-Prozess erzeugte, IR-Frequenz errechnen.

$$\frac{1}{\lambda_{DFM}} = \frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \quad (2.3)$$

In der Vergangenheit, als das IR-Lasersystem noch im Labor der Arbeitsgruppe von Herrn Buck stand, ergab sich bei Kooperationsarbeiten [66, 67] zwischen der Buck und der Suhm Gruppe, bei denen FTIR-Spektren mit Depletion-Massenspektren der Buckschen Kreuzstrahlapparatur verglichen wurden, dass sich die gemessenen Frequenzen leicht unterschieden. Die gemessenen Übergänge, die mithilfe des IR-Lasersystems gemessen wurden, waren gegenüber den FTIR-Frequenzen leicht verschoben.

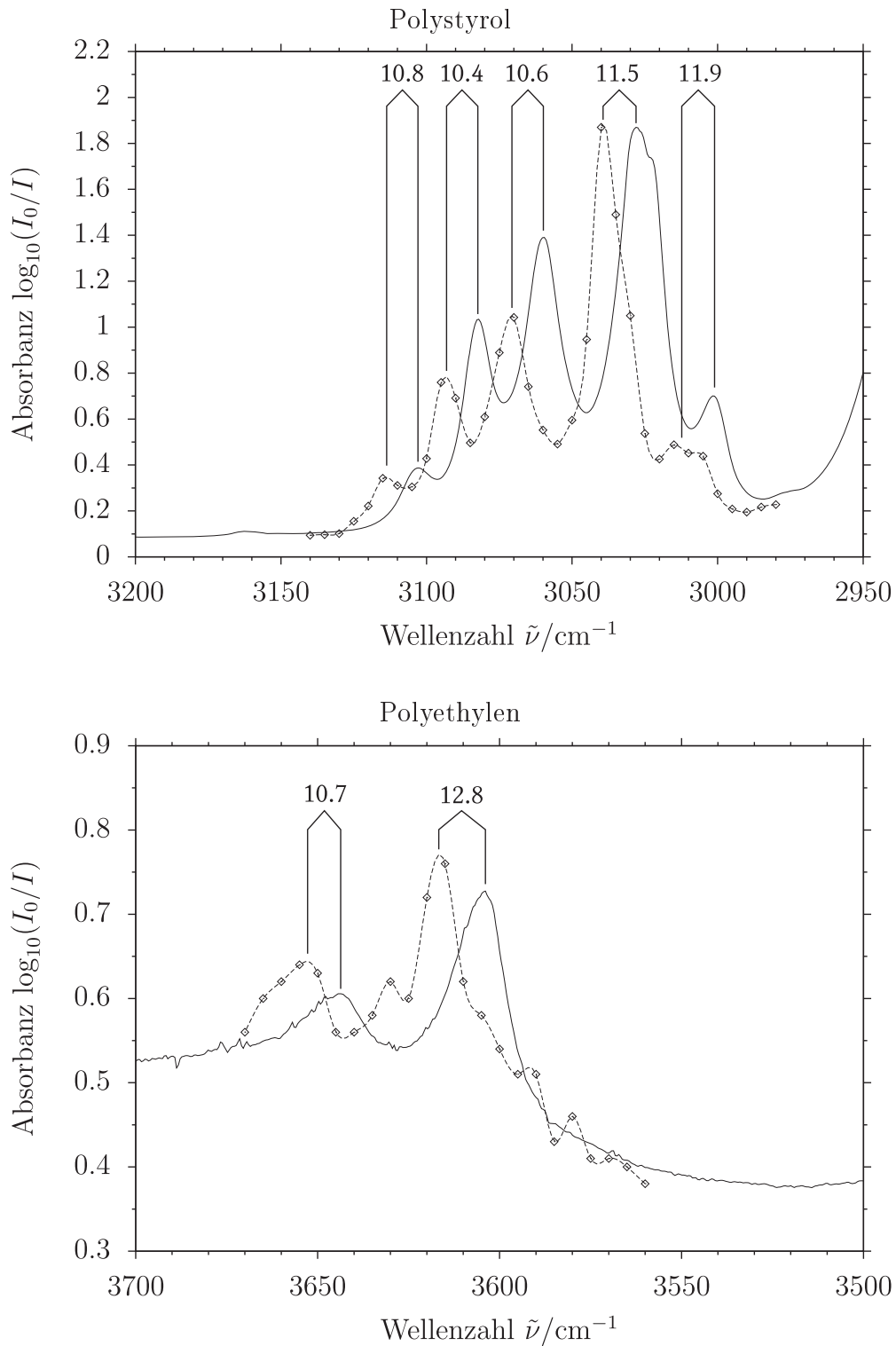
Zur Eichung des IR-Lasersystems wurden, da keine Messgeräte zur Frequenzmessung zur Verfügung standen, auf Vergleichsmessungen von Polymerfolien zurückgegriffen, die einerseits in einem FTIR-Spektrometer (Typ: Vector 22 der Firma Bruker) und mit Hilfe des IR-Lasersystems gemessen wurden. Für die Messreihe mit dem IR-Lasersystem wurden Messpunkte in Abständen von  $5 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen, zu denen jeweils die IR-Intensität mit und ohne Folie gemessen wurden. Die dekadische Absorbanz  $A$  errechnet sich nach folgender Formel:

$$A = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I} \right) \quad (2.4)$$

( $A$ : dekadische Absorbanz;  $I_0$ : IR-Intensität ohne Folie;  $I$ : IR-Intensität mit Folie)

Es wurden Vergleichsmessungen mit einer Polystyrol- und einer Polyethylenfolie durchgeführt. Die gemessenen Spektren sind in Abbildung 2.20 dargestellt. Bei den IR-Schwingungsbanden handelt es sich um C–H-Streckschwingungen. Als Polystyrolfolie wurde eine  $50 \mu\text{m}$  dicke Standardfolie von Bruker verwendet. Da keine Standardfolie für Polyethylen zur Verfügung stand, wurde dafür eine transparente Tüte zerschnitten. Da die C–H-Streckschwingungsbanden von Polyethylen bei ca.  $3600 \text{ cm}^{-1}$  recht schwach sind, wurden für die Messung mehrere Folienschichten übereinander gelegt.

Um sicherzustellen, dass eine vorhandene Frequenzabweichung über den gesamten Emissionsbereich des IR-Lasersystems ( $2800 - 3800 \text{ cm}^{-1}$ ) konstant ist, wurden durch die zwei Vergleichsmessungen zwei verschiedene Bereiche abgedeckt.



**Abbildung 2.20:** Vergleich von IR-Messungen einer Polystyrolfolie (oben) und einer Polyethylenfolie (unten) gemessen mit einem FTIR-Spektrometer (—) und mit Hilfe des IR-Lasersystem ( $\diamond$ , in  $5 \text{ cm}^{-1}$  Abständen). Die Messpunkte des IR-Lasersystems wurden zusätzlich mit Hilfe eines kubischen Splines (---) gefittet.

Die einzelnen Messwerte, die mit Hilfe des IR-Lasersystems gemessen wurden, sind in Abbildung 2.20 mit einem kubischen Spline<sup>9</sup> zur besseren Visualisierung verbunden.

Die Datenpunkte der IR-Systemmessung weisen jeweils einen Abstand von  $5\text{ cm}^{-1}$  auf, was eine genaue Bestimmung der Frequenzverschiebung erschwert. Da vor allem Polystyrol über mehr als eine C–H-Streckschwingungsbande verfügt, kann die Frequenzverschiebung für jede Bande einzeln bestimmt werden. Aus den verschiedenen Vergleichspunkten ergibt sich eine mittlere Frequenzabweichung von ungefähr  $11\text{ cm}^{-1}$ .

## 2.3 Verwendete Chemikalien

In Tabelle 2.7 sind alle Chemikalien aufgelistet, die für die Messungen verwendet wurden. Alle Chemikalien sind kommerziell erhältlich und wurden für die Messungen nicht weiter aufbereitet. Das aufgelistete Helium wurde als Trägergas verwendet.

Um eine Beeinträchtigung der Messung durch Verunreinigungen auszuschließen, wurde absolutes Ethanol verwendet. Dieses enthält kein Vergällungsmittel, welches das Ethanol für die Verwendung als Genussmittel unbrauchbar macht, so dass bei der Anschaffung auch die Branntweinsteuer entrichtet werden musste.

Chemikalien, die für den Messbetrieb notwendig sind, aber nicht direkt mit der zu messenden Substanz in Verbindung stehen, wurden nicht aufgeführt. Dazu zählen die Laserfarbstoffe, sowie deren Lösungsmittel, aber auch die Gase, die für die Lasermischung des Excimer-Lasers verwendet werden.

Substanz	Hersteller	CAS No.	Reinheit	Lot. Nr.
Methanol	Riedel-de Haën	67-56-1	$\geq 99.5\%$	52240
Ethanol (absolut)	Riedel-de Haën	64-17-5	$\geq 99.8\%$	60380
<i>tert</i> -Butanol	Fluka	75-65-0	$\geq 99.7\%$	1338070
2-Aminoethanol	Sigma-Aldrich	141-43-5	$\geq 99\%$	S40242-087
Helium	Air Liquide		4.6	

**Tabelle 2.7:** *Eine Liste der zum Einsatz gekommenen Chemikalien. Bei Ethanol bezieht sich das „absolut“ darauf, dass es kein Vergällungsmittel beinhaltet.*

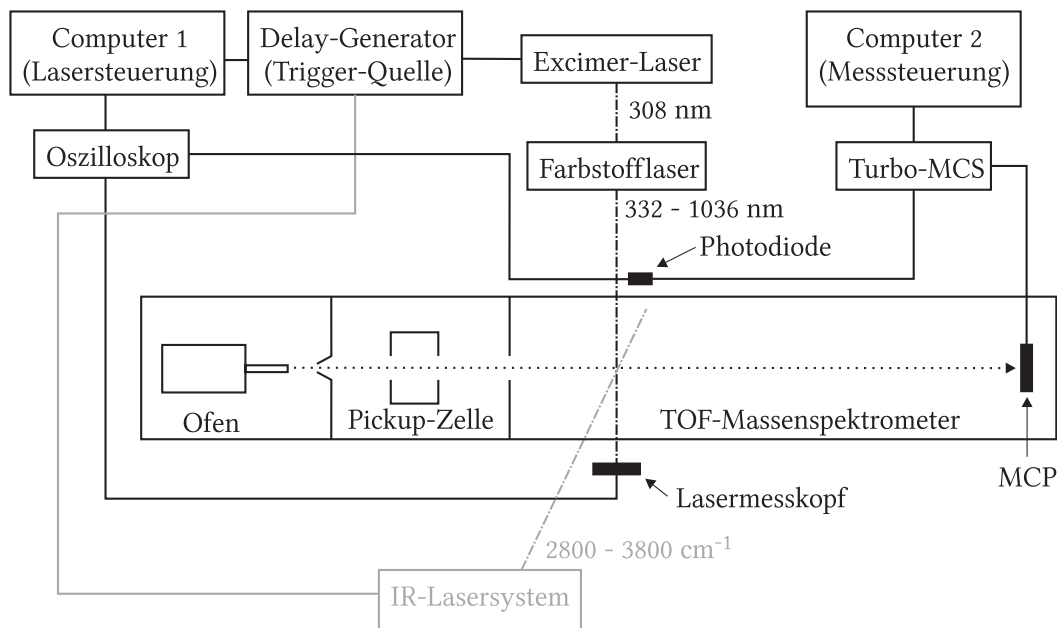
---

<sup>9</sup>Ein kubischer Spline ist ein Satz von Polynomfunktionen dritten Grades, deren Graphen zwischen den Datenpunkten verlaufen. In einem Datenpunkt schließen zwei benachbarte Polynome derart aneinander, dass ihre ersten und zweiten Ableitungen den gleichen Wert haben.

# 3 Messverfahren und Datenverarbeitung

## 3.1 Ablauf einer Messung

In diesem Abschnitt soll der experimentelle Ablauf zur Aufnahme der Massenspektren erläutert werden. Eine Übersicht über die für den Messablauf nötigen Komponenten ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Das für das optionale Doppelresonanzexperiment zusätzlich benötigte IR-Lasersystem ist in grau dargestellt.



**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung zur Steuerung des Experiments. Verbindungen: (-) elektrische Leitungen, (- -) Laserstrahlen, (· · ·) Molekularstrahl. (Zur Vereinfachung wurde auf die Darstellung des Reflektors verzichtet.)

Zuerst muss die Apparatur „hochgefahren“ werden, um sie in einen messbereiten Zustand zu versetzen. Dazu zählt, dass das Vakuumpumpensystem läuft und die drei Kammern der Apparatur evakuiert. Außerdem muss die zu messende Substanz in den Clusterofen gefüllt werden und die Expansion gegebenenfalls



mit der Zufuhr von Helium geseedet werden. Die Temperatursteuerungen für den Clusterofen und für die Na-Pickup-Zelle müssen arbeiten. Die Netzteile des Flugzeitmassenspektrometers, die die Beschleunigungs-, Ablenk- und Abbremsfelder bereitstellen, aber auch die Spannung des Detektors liefern, müssen eingeschaltet sein. Die Ventile zwischen den Kammern müssen geöffnet sein. Auch die übrigen Gerätschaften wie z.B. Laser, Computer, Oszilloskop müssen eingeschaltet werden.

Ist der betriebsbereite Zustand des Experiments hergestellt, wird die gewünschte Wellenlänge für den Ionisationsprozess am Farbstofflaser eingestellt und der Laser kann gestartet werden. Dazu wird der Excimer-Laser typischerweise bei 20 Hz<sup>1</sup> von einem Delay-Generator (Typ: DG-535 der Firma Stanford Research) getriggert, der über ein GPIB-Interface<sup>2</sup> von einem Computer gesteuert wird. Der Excimer-Laser dient als Pumpquelle für den Farbstofflaser, dessen Strahlung dann zur Ionisation der Na-dotierten Cluster dient. Direkt vor dem Einkoppelfenster für das Flugzeitmassenspektrometer befindet sich etwas seitlich versetzt eine schnelle Photodiode, auf die etwas Streustrahlung von dem Ionisationslaser trifft. Diese Photodiode dient der Triggerrung des Vielkanalzählers (Turbo-MCS), der für die Aufnahme der Massenspektren verantwortlich ist. So definiert der Spannungsimpuls, der durch Auslösen der Photodiode erzeugt wird, den zeitlichen Nullpunkt für ein Flugzeitspektrum. Da der Vielkanalzähler nur TTL-Signale und negative Spannungsimpulse als Startsignal akzeptiert wird der Spannungsimpuls vor Erreichen des Vielkanalzählers durch einen Spannungswandler in ein negatives Spannungssignal umgewandelt. Außerdem kann das Spannungssignal auch noch auf einem Oszilloskop betrachtet werden, dies dient vor allem bei dem Doppelresonanzexperiment der Justierung der zeitlichen Verzögerung zwischen IR- und Ionisationslaser. Zu diesem Zwecke muss die Photodiode so platziert werden, dass Streustrahlung beider Laser die Photodiode erreicht. Die zeitliche Trigger-Verzögerung zwischen den beiden Lasern wird durch den Delay-Generator vorgegeben und verändert. Damit das Doppelresonanzexperiment funktioniert, ist es erforderlich, dass die Anregung der Cluster durch den IR-Laser vor dem Ionisationslaser erfolgt - und zwar sowohl zeitlich vorher als auch räumlich vorher, da nur die Cluster ionisiert werden sollen, die bereits eine Schwingungsanregung durch den IR-Laser erfahren haben.

Für die Aufnahme eines Massenspektrums ist es außerdem erforderlich, dass die für die Ionisation verwendete Laserenergie bekannt ist. Zwar ist die Photonenenergie durch die Frequenz festgelegt, jedoch können aufgrund unterschiedlicher Photonenflussdichten mehr oder weniger Cluster pro Laserpuls ionisiert werden. Für die Laserenergiemessung befindet sich ein Messkopf hinter dem Austrittsfens-

---

<sup>1</sup>Bei dem Doppelresonanzexperiment wird die Trigger-Frequenz von 20 Hz fest vom Nd:YAG-Laser, der auf einen Betrieb von 20 Hz ausgelegt ist, vorgegeben.

<sup>2</sup>Es handelt sich um ein Bus-System, das sehr häufig für die Kommunikation zwischen Messgeräten eingesetzt wird. (GPIB – engl. **g**eneral **p**urpose **i**nterface **b**us, IE-488)

ter des Ionisationslasers nach Durchqueren des Flugrohrs, auf den der Laserstrahl nach der Ionisation trifft. Dieser Laserenergiemesskopf ist an ein Oszilloskop angeschlossen, auf dem man den erzeugten Spannungsimpuls pro Laserpuls ablesen kann, wobei die Spannung linear von der Laserenergie abhängt. Dieser Spannungswert wird für jede gemessene Wellenlänge notiert, so dass später die im Massenspektrum dargestellten Zählraten auf einen gewissen Laserenergiewert normiert werden können.

Da das Massenspektrum nach einem einzelnen Laserpuls nur sehr wenige Messsignale bei schlechter Statistik erzeugt, werden für ein Massenspektrum je nach vorhandener Laserenergie typischerweise die Messsignale über 5000 bis 40000 Laserpulse addiert.

Zur experimentellen Bestimmung der Ionisationspotentiale der dotierten Cluster ist es nun erforderlich die Messsignale bei verschiedenen Wellenlängen in Form von Massenspektren aufzunehmen, um aus dem wellenlängenabhängigen Signalverlauf für eine Clustergröße später die Ionisationsschwelle zu bestimmen.

Da das Messen der Massenspektren für einen großen Wellenlängenbereich sehr lange dauern kann und auch gegebenenfalls die Farbstofflösungen für den Ionisationsfarbstofflaser gewechselt werden müssen, ist es eine große Herausforderung dafür zu sorgen, dass die Messbedingungen möglichst konstant sind. Dies lässt sich häufig jedoch nicht realisieren, so dass die Massenspektren, die bei gleicher Ionisationswellenlänge, jedoch zu unterschiedlichen Zeiten aufgenommen wurden, nicht dieselben Signalintensitäten aufweisen. Die Ursachen für mögliche Messbedingungsänderungen sind dabei sehr vielfältig und reichen von leichten Temperaturschwankungen beim Clusterofen über Verschmutzungen der Düse bis zu Änderungen der Laserstrahlung z.B. aufgrund der Erwärmung der Farbstofflösung. Eine gute Voraussetzung für möglichst konstante Messbedingungen ist jedoch eine warmgelaufene Apparatur, so dass nicht gleich nach dem Einschalten der Apparatur Messungen durchgeführt werden sollten, damit sich möglichst ein Gleichgewichtszustand einstellt. Ganz verhindern lassen sich derartige Schwankungen jedoch nicht. Um den Einschluss von schwankenden Messbedingungen auf die Ergebnisse möglichst gering zu halten, wurden die zu messenden Ionisationswellenlängen bei einem Laserfarbstoff nicht der Reihenfolge nach, sondern möglichst in zufälliger Folge gemessen, so dass sich langsame Veränderungen der Messbedingungen in stärker schwankenden Signalfolgen bemerkbar machen, was zusätzlich das anzugebende Fehlerintervall für bestimmte Messwerte vergrößert. Außerdem sollten Messreihen wiederholt werden, um die bestimmten Messergebnisse zu validieren.

Da der zur Bestimmung der Ionisationspotentiale zu untersuchende Wellenlängenbereich sich häufig über mehrere Laserfarbstoffe erstreckt, sich jedoch das Laserstrahlprofil aufgrund des Farbstoffwechsels und der damit verbundenen Nachjustierung des Farbstofflasers ändern kann, ist es von Vorteil eine Mess-

überlappung zu haben. Das heißt, das die zu messenden Wellenlängen an den Farbstoffgrenzen möglichst durch beide Farbstoffe gemessen werden sollten, um später in der Lage zu sein, Signalintensitätssprünge in den Zählraten, die durch den Farbstoffwechsel bedingt sind, zu korrigieren.

Ein weiteres Problem für einen erfolgreichen Messbetrieb stellt die Komplexität der Apparatur dar. So können und müssen nicht nur viele Sachen getestet, optimiert und justiert werden, sondern es treten auch viele Defekte auf. So sorgen einige Messsubstanzen dafür, dass die Düse stark verschmutzt, wodurch sich, aufgrund der veränderten Düsengeometrie, auch die Clustergrößenverteilung ändert. Das Säubern der Düse dauert jedoch aufgrund des Herunter- und wieder Hochfahrens der großen Öldiffusionspumpe ungefähr einen Arbeitstag. Häufig sind auch die auftretenden Symptome so unspezifisch (z. B. schlechte Messsignale), dass viele Fehlerquellen dafür in Betracht kommen, so können maximal zwanzig Prozent der Laborarbeitszeit dafür genutzt, Messergebnisse zu sammeln.

## 3.2 Auswertung der Messdaten mittels LabVIEW

Zur größenabhängigen Bestimmung des Ionisationspotentials von natriumdotierten Solvensclustern fallen recht viele Messdaten in Form von Flugzeitmassenspektren an. Bei zahlreichen Messreihen wurde die Wellenlänge des Ionisationslasers in 2 nm oder 5 nm Schritten verändert und für jede Wellenlänge ein Massenspektrum aufgenommen.

### 3.2.1 LabVIEW

LabVIEW [68] ist eine grafische Programmiersprache von National Instruments und wurde erstmals 1986 für Macintosh-Computer veröffentlicht. Die Abkürzung LabVIEW leitet sich von **L**aboratory **V**irtual **I**nstrument **E**ngineering **W**orkbench ab.

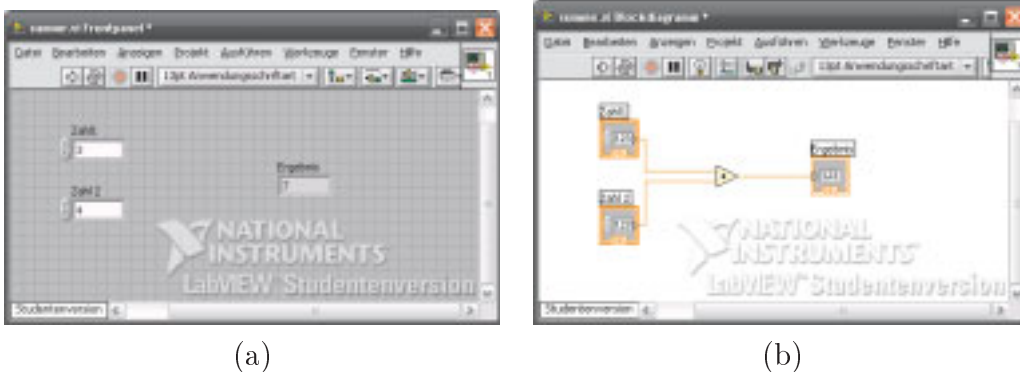
Der Hauptunterschied zu Programmiersprachen wie z. B. C, Fortran, Basic, etc. besteht in der grafischen Programmierung. Während bei anderen Programmiersprachen die Programme mittels eines Texteditors erstellt werden, bietet LabVIEW eine grafische Oberfläche, mit deren Hilfe die einzelnen Programmelemente zusammengefügt werden. Eine Benennung und vorherige Festlegung der benötigten Variablen ist nicht nötig, da der Datenaustausch zwischen den Programmteilen durch drahtähnliche Verknüpfungen festgelegt wird. Die grafische Programmiersprache auf der LabVIEW basiert, nennt sich „G“.

Im Gegensatz zu anderen Programmiersprachen, bei denen die Befehlsfolgen durch die zeilenorientierte, sequenzielle Natur des Programmcodes der Reihenfolge nach abgearbeitet werden, verwendet LabVIEW für die Abfolge der Befehle das Daten-

flussprinzip. Dabei können verschiedene Aktivitäten quasi parallel ablaufen. Die Abfolge der einzelnen Befehle wird durch den Datenfluss geregelt – sobald ein Programmelement alle Eingangsdaten erhalten hat, werden die Daten verarbeitet und über die Datenausgabe an die nächsten Programmelemente weitergeleitet. Durch eine geschickte Programmierweise kann man so den zeitlichen Ablauf eines Programms steuern.

Die grafische Programmierweise mit LabVIEW basiert auf zwei Ebenen: Man hat einerseits die Ein- und Ausgabebene, die unter LabVIEW auch „Frontpanel“ genannt wird und in der Ein- und Ausgabe stattfinden, andererseits gibt es noch die Verarbeitungsebene, die die eigentlichen Programmabläufe enthält und unter LabVIEW als „Blockdiagramm“ bezeichnet wird.










Für ein einfaches Programm, das zwei Zahlen summiert, sind diese zwei Ebenen in Abbildung 3.2 dargestellt. Unter LabVIEW werden Programme als VI (virtual instrument) abgekürzt, so dass man sich die zwei Programmebenen auch als elektrisches Gerät vorstellen kann, wobei vom Benutzer alle Ein- und Ausgaben an der Frontplatte eingestellt bzw. abgelesen werden. Die eigentliche Verarbeitungsebene entspricht den Schaltkreisen im Inneren des Gerätes.



**Abbildung 3.2:** Die zwei Ebenen eines LabVIEW-Programms: (a) Frontpanel, (b) Blockdiagramm.

Wie bereits erwähnt, steuert man den Datenaustausch zwischen den Programmelementen durch die entsprechende Verdrahtung. Dabei kann man an Farbe und Form der Verdrahtung erkennen, um was für einen Typ von Daten es sich dabei handelt, wobei die Farbe der Verdrahtung die Art der Daten anzeigt. So sind Fließkommazahlen orange, Integerzahlen blau, Boolesche Variablen grün und Zeichenketten (Strings) violett. Die Dicke bzw. die Gestaltung der Drähte gibt darüber hinaus noch Auskunft darüber, ob es sich um einen skalaren Wert, eine eindimensionale Abfolge von Werten (1D-Array) oder um eine zweidimensionale Abfolge von Werten (2D-Array) handelt (vgl. Abbildung 3.3).

Durch die grafische Darstellung der Programmstrukturen ist bei einfachen Programmen die Lesbarkeit des Quellcodes verglichen mit textbasierten Hochsprachen

	Skalar	1D-Array	2D-Array	
Nummer				orange
Boolean				grün
String				violett

**Abbildung 3.3:** Kurze Übersicht über die gängigsten Drahttypen von LabVIEW.

häufig einfacher. Bei umfangreicheren Programmen sollte man durch die Verwendung von Unterprogrammen (Sub-VI) das Hauptprogramm übersichtlich halten, wobei ein Unterprogramm immer ein eigenständig lauffähiges Programm darstellt. Durch das Konzept von LabVIEW ergeben sich Vor- aber auch Nachteile, die teilweise bereits angesprochen wurden.

Vorteile:

- kurze Einarbeitungszeit – Erstellen von Programmen auch ohne tief greifende Programmierkenntnisse möglich
- Da alle gängigen I/O-Protokolle<sup>3</sup> in LabVIEW direkt integriert sind, ist die Kommunikation mit externen Geräten via RS232, GPIB, Ethernet, etc. ohne größeren Programmieraufwand möglich, so dass sich LabVIEW auch als Prozessautomatisierungsumgebung im Labor anbietet, mit der z. B. Laser gesteuert werden können.

Nachteile:

- Die Programme sind nicht ohne die LabVIEW-Laufzeitumgebung lauffähig. So gibt es keinen Compiler, der den Programmcode in ein ausführbares Programm umwandelt.
- Durch den datenflussorientierten Programmablauf lassen sich rekursive Strukturen nur schwer umsetzen.

Eine umfassende Einführung in das Thema LabVIEW bietet z. B. das Buch „Einführung in LabVIEW“ von W. Georgi und E. Metin [69].

### 3.2.2 LabVIEW-Programm zur Auswertung der Flugzeitmassenspektren

Um eine schnelle und effiziente Auswertung der Messdaten zu gewährleisten, war es im Rahmen dieser Doktorarbeit nötig, Teile der Auswertungsroutine in Form eines Programms zu automatisieren bzw. zu vereinfachen.

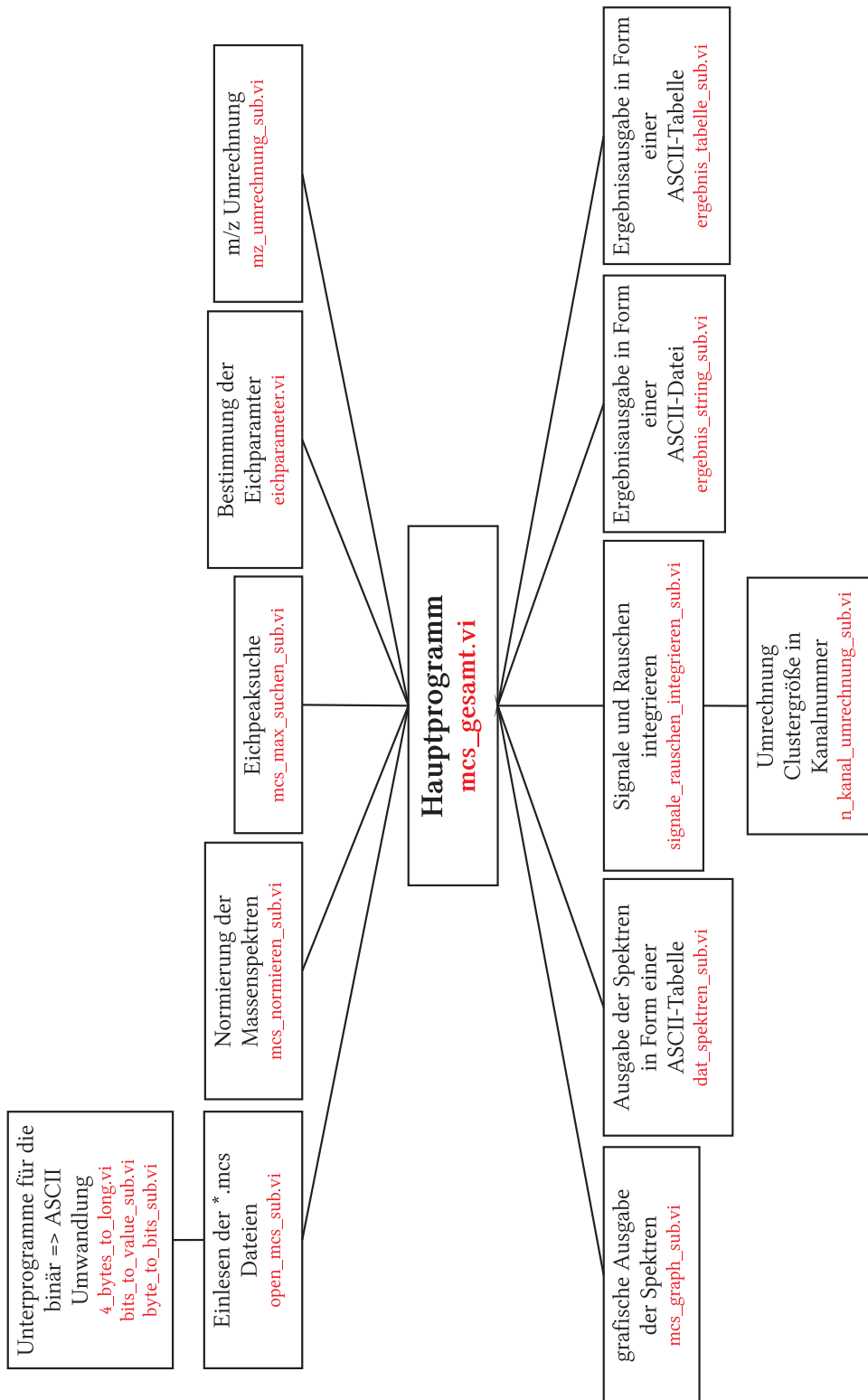


Abbildung 3.4: Übersicht des Programms.

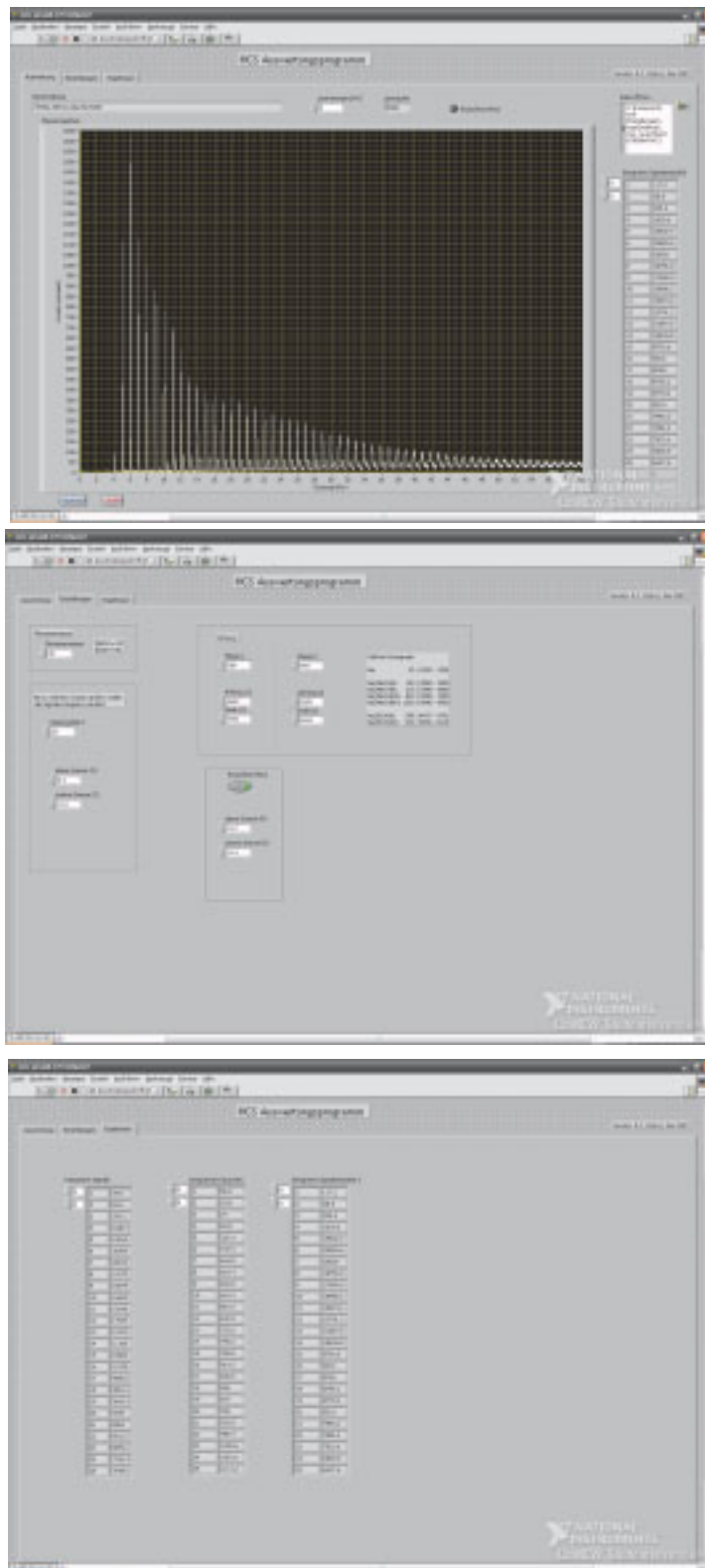


Abbildung 3.5: Frontpanel des Hauptprogramms mit den drei Registrierkarten: Auswertung – Einstellungen – Ergebnisse

In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Teile, des im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Programms, in ihrer Aufgabe und Funktionsweise näher erläutert. Zu jedem Unterprogramm befindet sich das Blockdiagramm als Bild im Anhang A.5.

### 3.2.2.1 Einlesen der Spektrendaten

Ein Hauptproblem beim Einlesen der Spektren ist, dass das Programm Turbo-MCS (Version 1.10), mit dem die Massenspektren aufgenommen werden, diese nur als eigenes Binärdateiformat speichert. Es gibt bei der verwendeten Programmversion von Turbo-MCS (Version 1.10) keine Möglichkeit, die Daten in Form einer ASCII-Datei zu speichern. So ist es die Aufgabe des Unterprogramms `open_mcs_sub.vi`, die wesentlichen Informationen aus der Binärdatei auszulesen und diese an die weiteren Programminstanzen weiterzuleiten. Bei der Lösung dieses Problems half ein Beispielpogramm des Herstellers, das einige Informationen aus den Binärdateien ausliest, um diese in der Shell<sup>4</sup> auszugeben. Dieses Programm ist in C geschrieben und ist dem Programmpaket auch als Quellcode beigelegt.

Das Unterprogramm `open_mcs_sub.vi` öffnet die Datei und liest den Inhalt als Binärstring ein. Aus diesem Binärstring werden nun die Passagen mit den wichtigen Informationen ausgeschnitten. Dabei ist es wichtig zu wissen, dass Zahlen bei diesem Binärformat in Form von 4 Byte gespeichert werden<sup>5</sup>. Am Anfang der Binärdatei werden einige eingestellte Parameter und weitere Informationen gespeichert. So wird z.B. vom 12. bis zum 15. Byte gespeichert, über wieviele Laserpulse die Zählraten aufsummiert wurden; eine Information, die für die Normierung der Zählraten wichtig ist.

Neben der Anzahl der Laserpulse werden noch die Spektrenbeschreibung, die beim Speichern der Spektren in Turbo-MCS mit angegeben werden kann und die Zählraten für die 16384 ( $= 2^{14}$ ) Kanäle des Vielkanalzählers (das eigentliche Massenspektrum) aus der Datei eingelesen. Die Zählraten beginnen in der Binärdatei ab dem 256. Byte in Blöcken von jeweils 4 Byte und werden, nachdem die Binärzahlen in eine Zahlenvariable umgeformt wurden, in Form eines 16384-zeiligen Zahlenarrays an das Hauptprogramm übergeben. Ein Array erweist sich für die anschließende Weiterverarbeitung der Daten als sehr hilfreich. Zusätzlich erstellt das Unterprogramm ein weiteres Array, das auch aus 16384

---

<sup>3</sup>I/O: Input/Output

<sup>4</sup>[engl. Muschelschale] – Als Shell bezeichnet man in der Informatik die Ein- und Ausgabeoberfläche, die zwischen dem Inneren des Betriebssystem und dem Äußeren, dem Benutzer, steht.

<sup>5</sup>Da jedes Byte aus einer Folge von 8 Bit besteht und jedes Bit den Wert 0 oder 1 annehmen kann, können über 4 Byte Zahlen bis zu einer Größe von  $2^{8 \cdot 4} = 2^{32} = 4\,294\,967\,296$  dargestellt werden.



Elementen besteht und die einzelnen Kanalnummern (entspricht der Zeitachse) enthält. So beinhaltet das Array nur die Zahlen 0 bis 16383 in aufsteigender Abfolge. Dieses Array wird später benötigt, da die Zeitdomäne in die Massendomäne umgerechnet werden muss.

Für die Binärumwandlung greift das Unterprogramm auf weitere drei Unterprogramme zu: `4_bytes_to_long.vi`, `byte_to_bits_sub.vi` und `bits_to_value_sub.vi`. Durch das Unterprogramm `4_bytes_to_long.vi` werden die 4 Bytes, die einen Zahlenwert ergeben, in einzelne Bytes zerlegt. Die einzelnen Bytes werden durch das Unterprogramm `byte_to_bits_sub.vi` in ihre 8-stellige Bitfolge aus Nullen und Einsen zerlegt, und die Bitfolgen aller 4 Bytes werden anschließend zu einer 32-bit Folge zusammengefügt, welche dann durch das Unterprogramm `bits_to_value_sub.vi` in einen Zahlenwert umgeformt wird.

#### 3.2.2.2 Normierung der Spektren

Die aus der Spektrendatei eingelesenen Zählraten liegen nun als Array vor und müssen auf die Anzahl der Laserpulse, über die das Spektrum summiert wurde, gemittelt werden. Die Normierung findet derart statt, dass die Zählrate anschließend die Anzahl der Zählimpulse pro 10 000 Laserpulsen angibt. Die für die Normierung nötige tatsächliche Anzahl der Laserpulse, mit denen das Spektrum aufgenommen wurde, kann direkt aus der Spektrendatei ausgelesen werden.

Außerdem muss die Zählrate auf die Laserenergie normiert werden, da der Laser bei verschiedenen Laserfrequenzen unterschiedliche Energien liefert. Wie bereits im Kapitel über den experimentellen Aufbau erwähnt, wird die Laserenergie des Ionisationslasers mit Hilfe eines Lasermesskopfes hinter dem Austrittsfenster des Ionisationslasers nach Durchqueren des Flugrohrs gemessen. Das Messsignal dieses Detektors ist eine Spannung, die üblicherweise einige Millivolt beträgt. Das Zählraten-Array wird nun zusätzlich auf eine Zählrate pro mV-Laserenergie normiert. Da die während der Messung aufgenommene Laserenergie nicht in der Spektrendatei gespeichert ist, muss die Laserenergie für jedes Massenspektrum von Hand eingegeben werden.

Nach der Normierung beinhaltet das Zählraten-Array die Anzahl der Zählimpulse pro 10 000 Laserpulsen und pro mV-Laserenergie. Die Normierung der Zählraten ist erforderlich, um die Spektren anschließend vergleichen zu können.

#### 3.2.2.3 Eichung und Umrechnung von der Flugzeit- in die Massendomäne

Bis jetzt liegt das Massenspektrum nur in der Zeitdomäne vor, welche im Folgenden in die Massendomäne umgerechnet werden soll. Wie bereits im Abschnitt 1.4.1 gezeigt, ist die Flugzeit proportional zur Wurzel der Masse ( $t \propto \sqrt{m}$ ). So liegt es nahe, für die Umrechnung der Flugzeit in eine Massenskala auf eine quadratische Funktion zurückzugreifen. Die Umrechnung erfolgt nach der Formel 3.1.

$$\frac{m}{z} = \frac{(t - t_0)^2}{c} \quad (3.1)$$

( $m$ : Masse;  $z$ : Ladungszahl;  $t$ : Flugzeit;  $t_0$ ,  $c$ : Eichparameter)

Da durch die verwendete Ionisationsmethode nur einfach positiv geladene Ionen erzeugt werden, kann die Ladungszahl  $z$  gleich eins gesetzt werden. Die Flugzeit  $t$  kann entweder als Zeit in Sekunden oder als Kanalnummer angegeben werden, denn die Zeitauflösung des Vielkanalzählers beruht darauf, dass für jeden Kanal die Zählimpulse für ein vorgegebenes Zeitintervall gezählt werden. Durch die Vielzahl der Kanäle (16384) ergibt sich das zeitaufgelöste Massenspektrum. Programmiertechnisch ist es besonders einfach, wenn die Kanalnummer als Zeitvariable betrachtet wird, denn die Kanalnummern, die von 0 bis 16383 durchgezählt werden, entsprechen gerade dem Laufindex des Zählraten-Arrays. Somit entfällt die Notwendigkeit eines Umrechnens der Kanalnummer in die Zeit und umgekehrt. Für die Umrechnung ist es jedoch erforderlich, die Eichparameter  $t_0$  und  $c$  zu bestimmen. Diese lassen sich berechnen, wenn zwei Peaks bekannter Masse im Spektrum vorhanden sind. Diese Zuordnung der Massenpeaks lässt sich z. B. durch den Vergleich mit einem schon geeichten und zugeordneten Spektrum realisieren. Da die Peakpositionen bei einer Messreihe nicht exakt konstant bleiben, müssen für jedes Massenspektrum die genauen Peakpositionen der Eichmassen bestimmt werden. So können anschließend für jedes Spektrum die Eichparameter berechnet werden.

Für das Auffinden der genauen Peakpositionen wird das Unterprogramm `mcs_max_suchen_sub.vi` verwendet. Dieses sucht in einem vorher festgelegten Kanalintervall im Zählraten-Array den Wert mit der höchsten Zählrate und gibt als Programmausgabe den Laufindex dieser Position weiter, der gerade auch der Kanalnummer entspricht. Wichtig dabei ist nur, dass das vorgegebene Kanalintervall so groß gewählt wird, dass die typischen Schwankungen der Peakpositionen nicht dafür sorgen, dass das Maximum außerhalb des Intervalls wandern kann. Andererseits sollte der Kanalintervall so klein gewählt werden, dass nur der gewünschte Massenpeak bekannter Masse sich im Intervall befindet, da ein weiterer Peak höherer Zählrate ansonsten die Eichung verfälscht. Bei den in dieser Arbeit gemessenen Massenspektren von Clustern unterscheiden sich die Massenpeaks gerade um die Masse des verwendeten Monomers, so dass das Einhalten dieser Kriterien für die Wahl des Suchintervalls nicht zu schwierig sein sollte.

Kennt man nun zwei Punkte bekannter Masse mit der zugehörigen Flugzeit (Kanalnummer), lassen sich die zwei Eichparameter mit folgenden Gleichungen berechnen:

$$t_0 = \frac{-2m_2t_1 + 2m_1t_2 + 2\sqrt{2m_2t_1m_1 + m_1t_1^2 + m_2m_1t_1^2}}{2(m_1 - m_2)} \quad (3.2)$$

$$c = \frac{(t_1 - t_0)^2}{m_1} \quad (3.3)$$

Die Berechnung der Eichparameter erfolgt durch das Unterprogramm `mcs_eichparameter_sub.vi`. Für eine genauere Bestimmung der Eichparameter ist es ratsam, die zwei vorzugebenden bekannten Massen so zu wählen, dass die eine möglichst am Anfang und die andere möglichst am Ende des zu untersuchenden Massenbereiches liegen.

In einem weiteren Unterprogramm (`mz_umrechnung_sub.vi`) wird das Array, das die Kanalnummern enthält und bereits beim Einlesen der Spektrendaten erstellt wurde, mit Hilfe der Gleichung 3.1 in ein Massen-Array umgerechnet, welches den einzelnen Kanälen des Vielkanalzählers eine Masse zuordnet. Da vor allem die Größe der Cluster für die weitere Auswertung von Bedeutung ist, hat es sich als praktisch erwiesen, dieses Massen-Array in ein Clustergrößen-Array umzuwandeln. Dies erfolgt nach folgender Gleichung:

$$n = \frac{m - m_{Na}}{m_{Monomer}} \quad (3.4)$$

( $n$ : Clustergröße;  $m$ : Masse;  $m_{Na} = 23$  Masse von Natrium;  $m_{Monomer}$ : Masse eines Monomers)

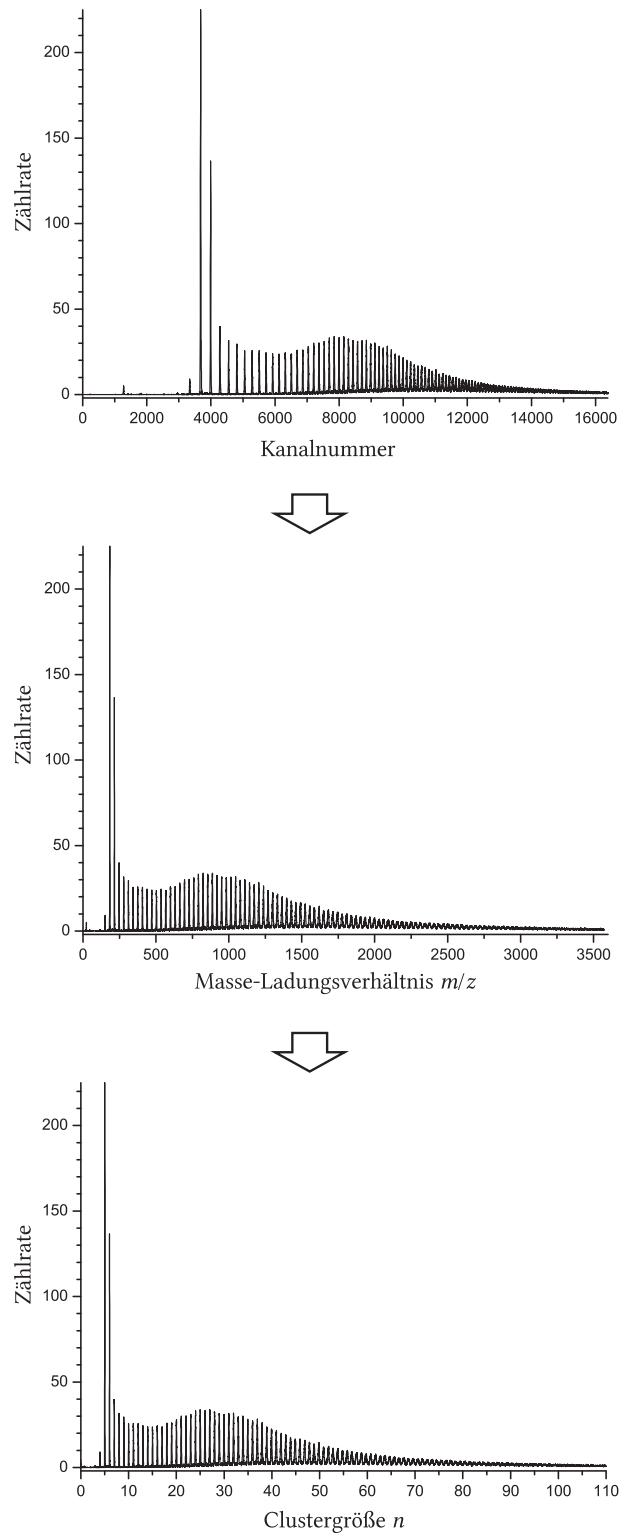
Für diese Umrechnung ist jedoch nötig, dem Programm neben den zwei bekannten Massen auch die Masse eines Monomers mitzuteilen.

Um schon während der Auswertung mit dem LabVIEW-Programm eine Rückmeldung zu bekommen, ob die Eichung und damit auch die Umrechnung der Flugzeiten in die entsprechenden Clustergrößen ohne Fehler erfolgte, sorgt ein weiteres Unterprogramm (`mcs_graph_sub.vi`), welches das normierte Zählraten-Array mit dem Clustergrößen-Array verbindet und die Datenpunkte in Form eines xy-Plots für eine grafische Ausgabe des Spektrums darstellt, dafür, dass eine fehlerhafte Eichung direkt erkennbar ist. Eine solche erkennt man deutlich daran, dass die Massenpeaks der Clusterverteilung bei einer nicht ganzzahligen Clustergröße dargestellt werden. Zusätzlich werden die beiden zusammengeführten Arrays in einer Datenpunkttabelle im ASCII-Format ausgegeben; so ist gewährleistet, dass sich die einzelnen Massenspektren später mit anderen Programmen leicht darstellen lassen.

#### 3.2.2.4 Integration der Massenpeaks

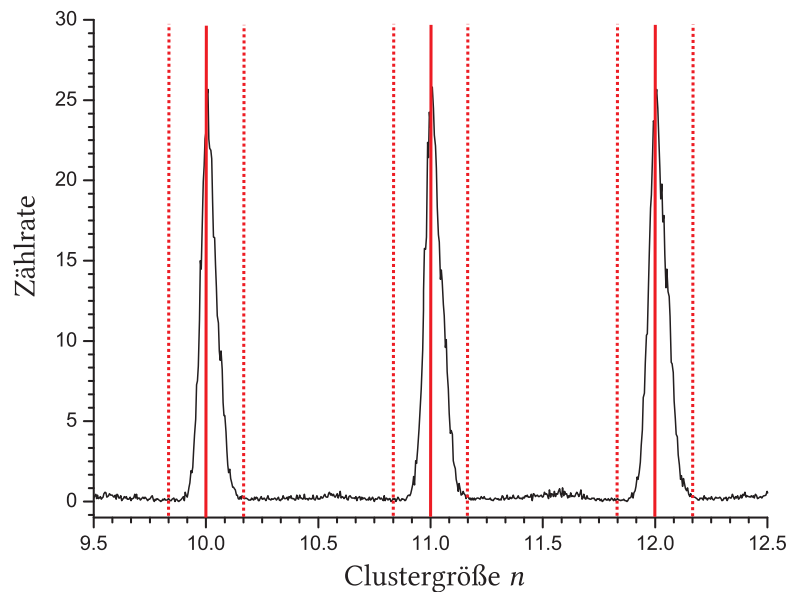
Für die weitere Auswertung der Spektren ist es nötig, die Signalintensitäten der einzelnen Clustergrößen zu bestimmen. Dabei entspricht die Signalintensität weniger dem Signalmaximum als vielmehr der integrierten Zählrate. Da sich das Spektrum aus den Zählraten der einzelnen Kanäle aufbaut, müssen für die

### 3.2 Auswertung der Messdaten mittels LabVIEW



**Abbildung 3.6:** Die Eichung und Umrechnung eines Rohspektrums (Zählrate als Funktion der Kanalnummer) in die Masse-Ladungs-Verhältnis- bzw. Clustergrößendomäne – hier am Beispiel von Na-dotierten Methanol-Clustern.

Integration einfach die Zählraten der Kanäle aufsummiert werden, über die sich die Clusterbande erstreckt. In dem Programm ist jedoch keine Programmroutine integriert, die selbstständig den Bereich der Kanäle erkennt, über den aufsummiert werden müsste, um die Signalintensität zu bestimmen. Bei einem gut geeichten Massenspektrum sollten die einzelnen Clusterpeaks bei ganzzahligen Werten der Clustergröße auftauchen. Nun muss dem Programm der Bereich vorgegeben werden, über den die Kanäle aufsummiert werden sollen. Die Eingabe für diesen Bereich erfolgt in Werten der Clustergröße (vgl. Abbildung 3.7). Es muss sowohl ein unterer als auch ein oberer Grenzwert angegeben werden. Je größer dieser Bereich gewählt wird, desto eher befindet sich der gesamte Peak in diesem Bereich. Jedoch erhöht sich mit einer Vergrößerung des Bereichs auch der Rauschanteil<sup>6</sup> der Signalintensität.



**Abbildung 3.7:** Ausschnitt eines Massenspektrums mit eingezeichneten Integrationsgrenzen von  $\pm 0.2n$ .

Um den Einfluss des Rauschens zu minimieren, wurde eine Rauschkorrektur in das Programm integriert, die sich je nach Wunsch bei den Einstellungen ein- und ausschalten lässt. Ähnlich der Bestimmung der Peakintensität muss dem Programm auch für die Bestimmung des Rauschens ein Bereich manuell in Werten der Clustergröße vorgegeben werden, in dem das Programm die Kanäle aufsummiert. Dieser Bereich sollte in einem Abschnitt des Spektrums gelegen sein, in dem kein Signal vorliegt, so dass nur das Rauschen betrachtet wird. Für die sinnvolle

---

<sup>6</sup>Da im Massenspektrum nur positives Rauschen auftritt, könnte dieses auch als Hintergrundsignal bezeichnet werden.

Nutzung der Rauschkorrektur gibt es vor allem zwei Problemfälle:

- Zwei benachbarte Massenpeaks beginnen sich zu überlagern, das heißt die Peaks sind aufgrund des Auflösungsvermögens nicht mehr sauber voneinander getrennt. Dieses Problem tritt vor allem bei großen Clustergrößen auf, da mit steigender Clustergröße die Massenpeaks breiter werden, also eine größerer Geschwindigkeitsverteilung aufweisen. Andererseits nimmt die Kanaldichte im Massenspektrum hin zu großen Flugzeiten und damit hin zu großen Clustergrößen aufgrund der Proportionalität  $t \propto \sqrt{m}$  ab.
- Ein weiteres Problem sind Verunreinigungen im Massenspektrum. So kam es bei den in dieser Arbeit gemessenen Massenspektren häufiger vor, dass neben den reinen Clustern, die nur aus den Monomer-Einheiten und einem Natriumatom zusammengesetzt sind auch Mischcluster im Spektrum auftauchen. Am häufigsten beobachtete man Verunreinigungen mit Wasser. Da dieses in nicht so großen Konzentrationen wie die zu messende Substanz vorliegt, kann man neben den reinen Clustern meist nur Mischcluster mit einem zusätzlichen Wassermolekül beobachten, so dass im Spektrum eine zweite Clusterverteilung, die um die Masse von einem Wasser versetzt ist, zu beobachten ist. Fällt dieser Mischclusterpeak in den Bereich, den man für die Rauschkorrektur ausgewählt hat, so wird das Rauschen überschätzt und man erhält zu kleine Peakintensitäten.

Sowohl für das Integrieren der Signale als auch für das Integrieren des Rauschens wird das Zählraten-Array mit Hilfe der Bereichsangaben in kleine Teilarrays zerlegt. Die einzelnen Elemente jedes Teilarrays werden aufsummiert und anschließend wieder in ein Array abgespeichert. Dabei wird ein Array für die Signalintensitäten und ein Array für die Rauschintensitäten angelegt, die anschließend subtrahiert werden. Ist die Rauschkorrektur ausgeschaltet, wird das Rausch-Array nur mit Nullen gefüllt. Durch die Differenzbildung können auch negative Werte bei Clustergrößen entstehen, für die im Spektrum kein Massenpeak auftaucht.

Sowohl die Integration der Signale als auch die Rauschkorrektur sind in einem Unterprogramm (`signale_rauschen_integrieren_sub.vi`) zusammengefasst. Für die Zerlegung des Zählraten-Arrays in Teilarrays müssen die Grenzen, die in Werten der Clustergröße angegeben werden, in Kanal-Werte umgerechnet werden. Diese Umrechnung erfolgt in dem Unterprogramm `n_kanal_umrechnung_sub.vi`, das dafür auf die Eichparameter zurückgreift. Durch diese Prozedur wird auch sichergestellt, dass bei gleicher Bereichsgröße die Teilarrays bei großen Clustergrößen weniger Elemente als bei kleinen Clustergrößen enthalten. Dies hängt wieder mit der Abnahme der Kanaldichte zusammen. Als zusätzlicher Parameter muss dem Programm vorgegeben werden, bis zu welcher maximalen Clustergröße integriert werden soll.

```
auswertung.log - Editor
Datei Bearbeiten Format Ansicht ?
C:\dokumente und Einstellungen\Ingo\Desktop\mcs_070809\070809A.MCS
EA, CL20, 440nm
Laserpulse: 5000
Laserenergie: 22.800000
Eichparameter: t0= -15.448742 / c= 74877.930188
Rauschkorrektur: off

1.000000      2.631579
2.000000     31.315789
3.000000     1739.561404
4.000000     3850.350877
5.000000     5284.473684
6.000000     8783.596491
7.000000     3912.543860
8.000000     3456.140351
9.000000     3756.578947
10.000000    3330.526316
11.000000    2633.508772
12.000000    2269.122807
13.000000    2044.298246
14.000000    1899.473684
15.000000    1578.947368
16.000000    1268.596491
17.000000    949.122807
18.000000    691.754386
19.000000    585.624035
20.000000    591.929825

C:\dokumente und Einstellungen\Ingo\Desktop\mcs_070809\070809B.MCS
440nm, EA, CL20
Laserpulse: 5000
Laserenergie: 22.600000
```

**Abbildung 3.8:** *Ausgabedatei „auswertung.log“: In dieser Dokumentationsdatei sind die Ergebnisse und Einstellungen zu jedem eingelesenen Spektrum untereinander aufgelistet.*

In der derzeitigen Version des Programms sind die Bereichsgrenzen für die Signalintegration für alle Clustergrößen konstant. Da die Massenpeaks mit zunehmender Clustergröße breiter werden, wäre es möglicherweise von Vorteil, die Bereichsgröße als Funktion der Clustergröße festzulegen.

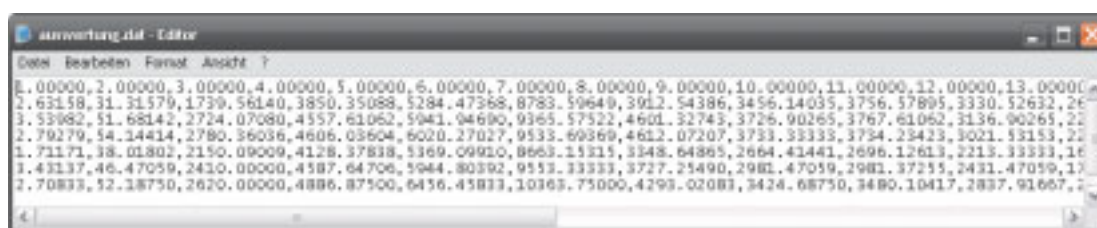
#### 3.2.2.5 Ausgabe der Ergebnisse

Der letzte Abschnitt des Programms beschäftigt sich mit der Ergebnisausgabe. Für die Dokumentation und für die Weiterverarbeitung der durch dieses Programm gelieferten Ergebnisse werden zwei verschiedene Ausgabedateien angelegt. Beide Dateien werden im ASCII-Format gespeichert, so dass die Dateien mit jedem Editor lesbar sein sollten.

Es wird eine Ergebnisdatei mit dem Namen „auswertung.log“ angelegt, in der die Ergebnisse und einige weiteren Informationen zu jedem eingelesenen Spektrum abgespeichert werden. Neben den berechneten Signalintensitäten werden noch der Dateiname des Spektrums, der Beschreibungsstring des Spektrums, in dem der verwendete Laserfarbstoff und die Ionisationswellenlänge angegeben sind, die Anzahl der Laserpulse, die Laserenergie (in mV), die Eichparameter und

ob die Rauschkorrektur verwendet wurde, gespeichert. Diese Datei dient der Ergebnisdokumentation, eignet sich jedoch nicht für die Weiterverarbeitung der Ergebnisse. In der Abbildung 3.8 ist ein Auszug aus einer auswertung.log Datei als Beispiel abgebildet.

Außerdem wird noch die Datei „auswertung.dat“ gespeichert. In dieser Datei sind die Peakintensitäten geordnet nach der Clustergröße in Tabellenform aufgelistet (vgl. Abbildung 3.9). Diese Datei dient der Weiterverarbeitung der Daten durch Tabellenkalkulationsprogramme oder Datenauswertungsprogramme wie z.B. Origin. Über die ASCII-Importfunktion können so die Daten direkt in eine Tabelle eingefügt werden.



**Abbildung 3.9:** Ausgabedatei „auswertung.dat“: Die erste Zeile beinhaltet die Clustergröße. Die weiteren Zeilen beinhalten die integrierten Peakintensitäten für jeweils ein Spektrum. Die einzelnen Werte sind mit einem Komma voneinander getrennt.

In beiden Ausgabedateien werden die Ergebnisse zu den einzelnen Spektren in der Reihenfolge aufgelistet, in der die Spektren eingelesen wurden. Dabei weiß das Programm nicht, welches Spektrum zu welcher Ionisationswellenlänge gehört. Da die Wellenlängen eines Laserfarbstoffes während einer Messreihe nicht nacheinander, sondern in einer ungeordneten Abfolge durchgestimmt werden, um Variationen, die nicht mit dem Ionisationspotential im Zusammenhang stehen, zu erkennen, sollten die Spektren beim Einlesen nach der Wellenlänge sortiert werden, um die weitere Auswertung zu vereinfachen.

Für die Ergebnisausgabe sind die Unterprogramme `ergebnis_string_sub.vi` und `ergebnis_tabelle_sub.vi` zuständig. Finden mehrere Auswertungsreihen mit dem Programm im selben Ordner statt, müssen die Ausgabedateien umbenannt werden, da diese ansonsten ungefragt überschrieben werden.

## 3.3 Experimentelle Bestimmungsmethoden der Ionisationspotentiale

Bei den hier untersuchten Na-dotierten Solvens-Clustersystemen ist keine scharfe Ionisationsschwelle zu erwarten, wie sie bei Atomen und Molekülen auftritt.



Obwohl die Cluster durch die adiabatische Expansion stark abgekühlt werden, heißt das nicht, dass nur Clustergeometrien auftreten, die dem globalen Minimum der Potentialhyperfläche entsprechen. So nimmt mit steigender Clustergröße die Anzahl nahezu isoenergetischer Strukturen stark zu und auch die Natrium-Anlagerung und die damit verbundene Solvatation führt zu einer Erwärmung der Cluster, was die zugänglichen Strukturen erhöhen dürfte. Die unterschiedlichen Strukturen haben leicht unterschiedliche Ionisationspotentiale. Aber auch Ionisationsprozesse wie die bei diesen Clustern vermutlich auftretende Autoionisation führen dazu, dass keine scharfe Ionisationsschwelle gefunden wird. Vielmehr ist bei Photonenenergien nahe der Ionisationsschwelle mit einem allmählichen Anstieg der Ionenzählraten zu rechnen.

Im Folgenden werden zwei in dieser Arbeit angewandte Methoden vorgestellt, mit deren Hilfe aus den experimentell gewonnenen Daten die Ionisationspotential extrapoliert werden können.

#### 3.3.1 Methode nach Watanabe

Watanabe hat eine Methode zur Bestimmung von Ionisationspotentialen entwickelt [70]. Bei dieser Methode werden die experimentell bestimmten Ionenausbeuten (Zählraten) logarithmisch als Funktion der Photonenenergie aufgetragen. Der erste Punkt an dem die Steigung abfällt (Knick) entspricht dabei dem Ionisationspotential. Diese Methode hat sich schon bei anderen Arbeiten [12] für derartige Clustersysteme bewährt.

#### 3.3.2 Methode des steilsten Gradienten (Steepest Gradient)

Eine andere Methode zur Bestimmung von Ionisationspotentialen stellt die des steilsten Gradienten dar, die von Salter und Ellis [71] bei Photoionisationsmessungen von Lithium-dotierten Ammoniak-Clustern  $\text{Li}(\text{NH}_3)_n$  angewendet wurde. Dazu wird die gemessene Ionenausbeute (Zählrate) als Funktion der Photonenenergie aufgetragen und der Bereich des steilsten Anstiegs (größte Steigung) wird linear auf die Basislinie des Signals extrapoliert. Der Schnittpunkt entspricht dem Ionisationspotential.

In dieser Arbeit wurde diese Methode vor allem bei den Na-dotierten *tert*-Butanolclustern angewandt, da mit der Bestimmungsmethode nach Watanabe keine eindeutigen Resultate erzielt werden konnten.

Um eine Vergleichbarkeit zwischen den zwei Methoden zu gewährleisten, wurden bei andere Systeme beide Bestimmungsmethoden angewandt und die so gewonnenen Ergebnisse miteinander verglichen.

# 4 Quantenchemische Rechnungen

## 4.1 Grundlagen

Die quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian 03 [72] durchgeführt. Die quantenchemischen Rechnungen dienen dazu, eine gegebene Anordnung von Atomen von der Lage so zu optimieren, dass die Gesamtenergie minimiert wird. Die Gesamtenergie eines Systems kann durch die vieldimensionale Potentialhyperfläche beschrieben werden. Dabei stellt jeder unabhängige Parameter, der die Struktur des Systems beschreibt (wie z. B. Bindungslängen und Bindungswinkel) eine Dimension der Potentialhyperfläche dar, so dass schon für sehr einfache Systeme eine grafisch umfassende Darstellung der Potentialhyperfläche aufgrund der Komplexität nicht mehr möglich ist.

Bei einer Geometrieoptimierung ist es die Aufgabe von Gaussian, eine energetisch günstige Anordnung des Systems zu finden, was einem Minimum auf der Potentialhyperfläche entspricht. Dabei kann Gaussian bei einem gefundenen Minimum nicht zwischen *lokalem* und *globalem* Minimum unterscheiden, so dass eine optimierte Anordnung nicht bedeutet, dass es sich um die energetisch günstigste handelt. Das Auffinden eines globalen Minimums kann besonders bei komplexeren Systemen mit vielen Atomen sehr aufwendig sein. Es kann jedoch auch vorkommen, dass sich die gefundene Struktur nicht in einem Minimum, sondern an einem Sattelpunkt befindet, was man mit Hilfe einer Frequenzrechnung überprüfen kann (siehe Abschnitt 4.1.3).

Gibt man eine symmetrische Startstruktur vor, so wird auch die Endstruktur mindestens dieses Symmetrieelement aufweisen, da der Optimierungsalgorithmus vorhandene Symmetrien nicht bricht. Sofern nicht separat abgestellt, nutzt Gaussian gefundene Symmetrien aus, um die Berechnung der Gesamtenergie zu vereinfachen. Die Vorgabe von Symmetrie hilft folglich zur schnelleren Berechnung der Struktur, hat aber, sofern die Minimumstruktur nicht auch mindestens diese Symmetrie besitzt, zur Folge, dass Gaussian das Minimum nicht finden kann. Für die Geometrieoptimierung mit Hilfe von Gaussian muss dem Programm ein Input-File übergeben werden, in dem die Rechenmethode, der Basissatz, die Art der Berechnung und die Anfangsgeometrie z. B. in Form von *xyz*-Koordinaten angegeben sein müssen. Für eine quantenchemische Rechnung sind vor allem zwei

Angaben essentiell – Rechenmethode und Basissatz.

### 4.1.1 Rechenmethoden

Bei den Rechenmethoden wird zwischen *ab initio* Rechnungen und Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (DFT-Rechnungen) unterschieden. Die Hauptaufgabe für die Berechnung der Gesamtenergie eines Systems ist das Lösen der zeitunabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung (s. Gleichung 4.1), einer Differentialgleichung zweiter Ordnung.

$$\hat{H} \Psi = E \cdot \Psi \quad (4.1)$$

( $\hat{H}$ : Hamilton-Operator;  $\Psi$ : Wellenfunktion;  $E$ : Energie)

Der Hamilton-Operator  $\hat{H}$  setzt sich additiv aus den Operatoren der kinetischen Energie  $\hat{T}$  und der potentiellen Energie  $\hat{V}$  zusammen. Die Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung ist in der Regel nur numerisch möglich, wobei bei Systemen mit vielen Elektronen besonders die Berücksichtigung der Elektronenkorrelation schwierig und aufwendig ist.

Bei den DFT-Rechnungen wird der Beitrag der Elektronenkorrelation näherungsweise durch ein Funktional erfasst, welches auf empirischen Parametern beruht. Dabei nutzt die Dichtefunktionaltheorie aus, dass die Gesamtenergie des Grundzustands ein Funktional der Elektronendichte ist. Somit benötigt man deutlich weniger Rechenzeit, um die Systeme zu berechnen, verglichen mit den *ab initio* Methoden. Die Qualität der DFT-Rechnungen hängt von der Qualität des Funktionals und damit von empirischen Größen ab. Hier nun einige wenige Beispiele von Rechenmethoden, die für diese Arbeit verwendet wurden.

*Ab initio* Methoden:

**HF:** Eine einfache *ab initio* Methode stellt die Hartree-Fock-Rechnung (HF) dar. Sie betrachtet die Wechselwirkung eines Elektrons mit der mittleren Elektronendichte der anderen Elektronen, was zu erheblichen Fehlern gerade bei zwischenmolekularen Wechselwirkungen führt. Der Vorteil ist, dass diese Rechnungen sehr wenig Zeit benötigen.

**MP2:** Hier nutzt man einen störungstheoretischen Ansatz 2. Ordnung nach Möller und Plesset. Bei dieser Methode wird die Elektronenkorrelation näherungsweise berücksichtigt.

DFT-Methoden:

**B3LYP:** Das Hybridfunktional B3LYP basiert auf der HF-Methode und erweitert diese um ein empirisches Funktional zur Beschreibung der Elektronenkorrelation und der Austauschwechselwirkung. Der Name des Hybridfunktionals

setzt sich aus der Dichtefunktionaltheorie nach Becke mit 3 Parametern (B3) und dem Austauschfunktional nach Lee, Yang und Parr (LYP) zusammen.

Im Vergleich zu HF- und B3LYP-Rechnungen sind die MP2-Rechnungen deutlich rechenintensiver. Da die Rechenzeit nicht linear mit der Anzahl der Atome im System skaliert sondern polynomisch, ist es vor allem für große Systeme sehr viel schwieriger bzw. langwieriger MP2-Rechnungen durchzuführen. Daher wurden sämtliche Geometrieoptimierungsrechnungen auf B3LYP-Niveau durchgeführt, und nur für ausgewählte Strukturen wurde eine Punktrechnung<sup>1</sup> auf MP2-Niveau hinzugefügt.

### 4.1.2 Basissatz

Der Basissatz, der einer Methode zur Verfügung gestellt wird, ist ein Satz von mathematischen Funktionen, die die Orbitale eines Atoms beschreiben – den sogenannten Basisfunktionen. Bei einem Molekül hat jedes Atom seinen eigenen Satz an Basisfunktionen. In der Praxis werden für Basissätze zwei Arten von Funktionen verwendet:

- Slater Type Orbital (STO)
- Gaussian Type Orbital (GTO)

Die Slater Type Orbitale haben zwar den Vorteil, dass die Funktion zu den Seiten langsam abfällt, jedoch ist die Integralberechnung schwierig. Hingegen lassen sich die Gaussian Type Orbitale, die auf Gauß-Funktionen beruhen, leicht integrieren, jedoch sind diese Funktionen am Kern flach und fallen zu schnell am Rand gegen null ab, so dass für eine gute Näherung der Wellenfunktion eine Linearkombination mehrerer Funktionen nötig wird.

Für die quantenchemischen Rechnungen dieser Arbeit wurden nur Standard-Pople-Basissätze verwendet. Aus der Notation der Pople-Basissätzen lässt sich ableiten, welche Funktionen im Basissatz vorhanden sind. Betrachtet man zum Beispiel den Basissatz 6-31+G(d,p), so besagt die erste „6“, dass die Rumpforbitale durch 6 Gauß-Funktionen beschrieben werden. Die „31“ bedeutet, dass die Valenzorbitale mit insgesamt 4 Gauß-Funktionen modelliert werden, wobei 3 Parameter fest verkettet und 1 Parameter unabhängig variabel ist. Das „+“ bedeutet, dass zusätzliche diffuse (sehr breite) Gauß-Funktionen an Schweratomen der Basis hinzugefügt werden, wodurch z.B. berücksichtigt wird, dass die Orbitale von elektronegativen Atomen durch Erhöhung der Elektronendichte aufgeweitet werden. Bei einem doppelten Plus („++“) wird auch eine diffuse

---

<sup>1</sup>Eine Punktrechnung ist die Berechnung der Gesamtenergie des Systems bei gegebener Struktur ohne Geometrieoptimierung.

Funktion für H-Atome verwendet. Das „(d,p)<sup>2</sup>“ besagt, dass dem Basissatz auch noch Polarisationsfunktionen hinzugefügt werden, so dass für Schweratome zusätzlich noch ein d-Orbital und für Wasserstoffatome ein zusätzliches p-Orbital zugelassen werden.

Es ist z.B. für eine möglichst gute Berechnung von Wasserstoffbrückenbindungen erforderlich, dass der Basissatz um zusätzliche diffuse - und Polarisationsfunktionen ergänzt wird.

Im Allgemeinen gilt: Je mehr Funktionen der Basissatz zur Verfügung stellt, um so besser können die einzelnen Orbitale beschrieben werden – jedoch werden auch die quantenchemischen Rechnungen mit steigender Anzahl an Basissätzen immer rechenintensiver. Zu kleine Basissätze begünstigen das Auftreten des Basissatzüberlappungsfehlers (BSSE: **b**asis **s**et **s**uperposition **e**rror). Dieser Fehler kommt dadurch zustande, dass in einem Komplex A...B das Fragment A teilweise auch die an B befindlichen Basisfunktionen nutzt und umgekehrt. Dies führt zu einer künstlichen Energieabsenkung von A, die stärker wird, je dichter sich die Fragmente A und B kommen. Dieser BSSE-Fehler ist für störungstheoretische Korrelationsmethoden (z.B. MP2) wesentlich stärker als für HF- und DFT-Rechnungen. Die damit verbundenen Fehler ließen sich durch eine Counterpoise-Korrektur (counterpoise [*engl.*]: Gegengewicht) oder durch den rechenzeitintensiven Einsatz von großen Basissätzen verhindern.

Die im Rahmen dieser Arbeit gemachten quantenchemischen Rechnungen wurden ohne Counterpoise-Korrektur durchgeführt.

### 4.1.3 Frequenzrechnung

Zu den geometrieoptimierten Minimumstrukturen wurden außerdem harmonische Frequenzrechnungen durchgeführt.

Mit Hilfe von Frequenzrechnungen kann einerseits kontrolliert werden, ob es sich bei der optimierten Struktur wirklich um eine Minimumstruktur handelt. Denn die Auslenkung der Atome aus der Ruhelage bei einer Normalschwingung muss, sofern sich die Struktur in einem Minimum der Potentialhyperfläche befindet, zu einem Energieanstieg führen – unabhängig davon welche Koordinate sich ändert. Führt eine derartige Auslenkung aus der Ruhelage widererwarten zu einer Energieabsenkung, so kann es sich bei der Ruhelagenstruktur nicht um eine Minimumstruktur handeln, was sich bei der Frequenzrechnung durch Normalschwingungsmoden mit imaginären Frequenzen äußert.

Andererseits werden die Frequenzrechnungen benötigt, um bei den berechneten Energieminima eine Nullpunktsenergiekorrektur durchführen zu können, denn die Minimumsenergie, die durch Gaussian berechnet wird, bezieht sich auf ein

---

<sup>2</sup>alternative Notation: „\*\*“

Minimum der Potentialhyperfläche, jedoch schon aufgrund der zu erfüllenden Bedingung der Heisenbergschen Unbestimmtheitsrelation, die besagt, dass es nicht möglich ist, den Ort und den Impuls eines Teilchens gleichzeitig beliebig genau bestimmen zu können, muss auch beim absoluten Nullpunkt ein gewisser Energiebetrag – die sogenannte Nullpunktsenergie vorhanden sein. Um den Energiebetrag zu berechnen, muss die Lage der Normalschwingungsniveaus bekannt sein.

Reale Frequenzen können aufgrund von Anharmonizitäten mehr oder weniger stark von den berechneten harmonischen Frequenzen abweichen.

Allgemein lässt sich zu den quantenchemischen Rechnungen sagen, dass die systematische Qualität der Rechnungen mit besserer Methode und größeren Basissätzen zunimmt. Jedoch kann es vorkommen, dass Rechnungen mit einer einfacheren Methode und kleineren Basissätzen zu Ergebnissen mit einer kleineren Abweichung, verglichen zu den experimentell gemessenen Systemen, kommen. Grund dafür ist keine bessere Beschreibung des Systems durch die kleinere Basis, sondern dies beruht vielmehr auf einer günstigen Fehlerkompensation.

Eine detailliertere Beschreibung und Einführung in die Grundlagen der Quantenchemie sind den Referenzen [73, 74] zu entnehmen.

## 4.2 Quantenchemische Berechnungen der $\text{Na}(\text{Solvens})_n$ -Cluster

In dieser Arbeit wird das Verhalten des Ionisationspotentials von Na-dotierten Solvens-Clustern ( $\text{Na}(\text{Solvens})_n$ ) in Abhängigkeit der Clustergröße  $n$  untersucht. Begleitend zu den experimentellen Messungen wurden zu den gemessenen Systemen auch quantenchemische Rechnungen durchgeführt, um die experimentell beobachteten Effekte besser zu verstehen und zu deuten. Bei dieser Art von Systemen treten viele unterschiedliche Wechselwirkungen auf, wobei die verwendete quantenchemische Methode und Basis in der Lage sein müssen, sie zu berücksichtigen. So spielen für die Clusterbildung, für die in dieser Arbeit untersuchten Solvens-Moleküle (z. B. Methanol, Ethanol, etc.), vor allem Wasserstoffbrückenbindungen, aber auch Van-der-Waals-Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle. Bei der Anlagerung von Natrium kommen Effekte wie die Solvatation des Natriums und damit auch solvatisierte Elektronen ( $e$ ) hinzu, so dass neben den Solvens-Solvens-Wechselwirkungen auch Na-Solvens-, Na- $e$ - und  $e$ -Solvens-Wechselwirkungen betrachtet werden müssen. Das solvatisierte Elektron kann dabei als Wasserstoffbrückenbindungsakzeptor fungieren. So wurde bei quantenchemischen Strukturanalysen von  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n^-$  und  $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n^-$ -Clustern durch Tsurusawa und Iwata auch die Struktureinheit  $\text{OH}\{e\}\text{HO}$  beobachtet [75, 76] - ähnlich wie in anionischen Was-

serclustern ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sup>-</sup> [77].

Da das Natrium über ein ungepaartes Elektron im 3s Orbital verfügt, im sogenannten SOMO (single occupied molecular orbital), wurden alle Gaussian-Rechnungen mit „unrestricted“ Methoden durchgeführt – unabhängig davon, ob das System tatsächlich über ein ungepaartes Elektron verfügt.

Bei anderen quantenchemischen Rechnungen zu ähnlichen Systemen wie  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$  [25, 78, 79],  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$  [25, 79] und  $\text{Na}(\text{MeOH})_n$  [79, 80] hat sich die Verwendung von DFT-Methoden als guter Kompromiss zwischen Qualität der Rechnungen und Rechenaufwand herausgestellt, so dass sich die in dieser Arbeit verwendeten quantenchemischen Methoden an diesen Ergebnissen orientieren. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Methoden handelt es sich vor allem um UB3LYP/6-31+G(d,p)<sup>3</sup>, mit der sowohl Geometrieoptimierungen als auch Frequenzrechnungen durchgeführt wurden.

Ergänzt wurden die Methoden durch Punktrechnungen auf MP2-Niveau: UMP2/6-311++G(d,p). Für einige sehr kleine Systeme wurden auch Geometrieoptimierungen auf MP2-Niveau durchgeführt. Bei den MP2-Punktrechnungen handelt es sich um keine Minimastrukturen, da keine Geometrieoptimierung gemacht wird, so dass Frequenzrechnungen für diese Systeme keinen Sinn ergeben. Um bei einigen Systemen trotzdem eine Nullpunktsenergiekorrektur durchzuführen, wurden die auf B3LYP-Niveau berechneten Nullpunktsenergien zur Korrektur verwendet, da diese recht ähnlich sein sollten.

Neben den vielfältigen Wechselwirkungen, die bei diesen Solvatationsclustern auftreten, gibt es einige weitere Hürden für derartige Rechnungen. So sind die Strukturen dieser Cluster oft verhältnismäßig flexibel (bzw. weich), was soviel bedeutet, dass die Potentialtöpfe auf der Potentialhyperfläche oft sehr flach sind, was die Konvergenz zu einer Minimumstruktur erschweren kann. Außerdem gibt es bereits für recht kleine Clustergrößen eine große Anzahl unterschiedlicher Isomere, die oft fast isoenergetisch sind, was es schwierig macht, das globale Minimum auf der Potentialhyperfläche zu finden. Die Anzahl dieser nahezu isoenergetischen Isomere nimmt mit steigender Clustergröße zu. Die globale Minimumstruktur muss bei endlicher Temperatur und kinetischer Kontrolle auch nicht die Struktur widerspiegeln, die am häufigsten anzutreffen ist. Auf der Suche nach energetisch besonders günstigen Strukturen wurden zu jeder Clustergröße Rechnungen mit unterschiedlichen Startstrukturen durchgeführt. Um effizient einen möglichst repräsentativen Satz von Anfangsstrukturen zu generieren, wurden teilweise einfache Molekulardynamikrechnungen (MM2) mit Chem3D Ultra [81] durchgeführt. Jedoch wurden z. B. bei den Methanol-Clustern, die aufgrund des nur einfach vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungsdonors bevorzugt Ringstrukturen ausbilden, teilweise gezielt

---

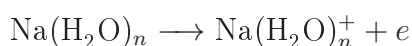
<sup>3</sup>Das vorangestellte „U“ bezieht sich darauf, dass die Methode „unrestricted“ verwendet wird.

diese Ringstrukturen bzw. Lassostrukturen<sup>4</sup> vorgegeben.

Die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen sollten vor allem mit den Ergebnissen der gröÙenselektiv bestimmten Ionisationspotentiale verglichen werden, um die auftretenden Tendenzen zu erklären. Dabei werden zwei Grenzwerte betrachtet, die im folgenden Abschnitt näher erläutert werden sollen.

### 4.2.1 Vertikale vs. adiabatische Ionisation

Bei der Ionisation der Na-dotierten Solvens-Cluster wird folgender Prozess betrachtet (am Beispiel von Na-dotierten Wasser-Clustern):



Bei der Berechnung dieses Prozesses der Ionisation kann zwischen zwei Grenzfällen unterschieden werden - *vertikale Ionisation* und *adiabatische Ionisation*.

**Vertikale Ionisationspotentiale (VIP)** Bei der vertikalen Ionisation handelt es sich um einen schnellen Prozess, bei dem dem System soviel Energie hinzugefügt wird, dass die Ionisationsschwelle direkt überwunden werden kann, wobei das System ein Elektron verliert. Aufgrund der Born-Oppenheimer-Näherung geht man davon aus, dass der Prozess so schnell ist, dass die schnelle Elektronenbewegung unabhängig von der langsamen Kernbewegung betrachtet werden kann, so dass die Clustergeometrie sich während der Ionisation nicht ändert und eine Relaxation des Systems und damit auch eine Umstrukturierung erst nach Abschluss der eigentlichen Ionisation stattfindet. Die bei der Umstrukturierung freiwerdende Energie bleibt entweder im System gespeichert oder kann, wenn die Energie ausreichend hoch ist, dazu führen, dass Moleküle vom Cluster abdampfen und die Clustergröße somit abnimmt.

**Adiabatische Ionisationspotentiale (AIP)** Im Gegensatz zur vertikalen Ionisation reicht bei der adiabatischen Ionisation die Energie nicht aus, um zu einer sofortigen Abspaltung des Elektrons zu führen. Vielmehr wird das System angeregt und beginnt in diesem energetisch angeregten Zustand zu relaxieren, wobei sich die Moleküle neu anordnen, um eine energetisch günstigere Struktur einzunehmen. Dabei wird Energie frei, die nun gerade reicht, um ein Elektron aus dem System zu entfernen.

Jedoch darf nicht vergessen werden, dass diese zwei Ionisationsprozesse Grenzfälle darstellen, die Realität wird irgendwo dazwischen liegen. Aufgrund der oben beschriebenen Mechanismen der unterschiedlichen Grenzfälle wird ersichtlich, dass

<sup>4</sup>Da z. B. Methanol über zwei Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren verfügt, können sich weitere Moleküle an den Ring binden, wodurch Strukturen entstehen, die einem Lasso ähneln.



die für eine vertikale Ionisation nötige Anregungsenergie und damit auch das vertikale Ionisationspotential immer größer sein muss als im adiabatischen Fall.

Für den Ablauf der quantenchemischen Berechnungen bedeutet das, dass für die zwei Ionisationspotentiale insgesamt drei Rechnungen für jede Struktur durchgeführt werden müssen:

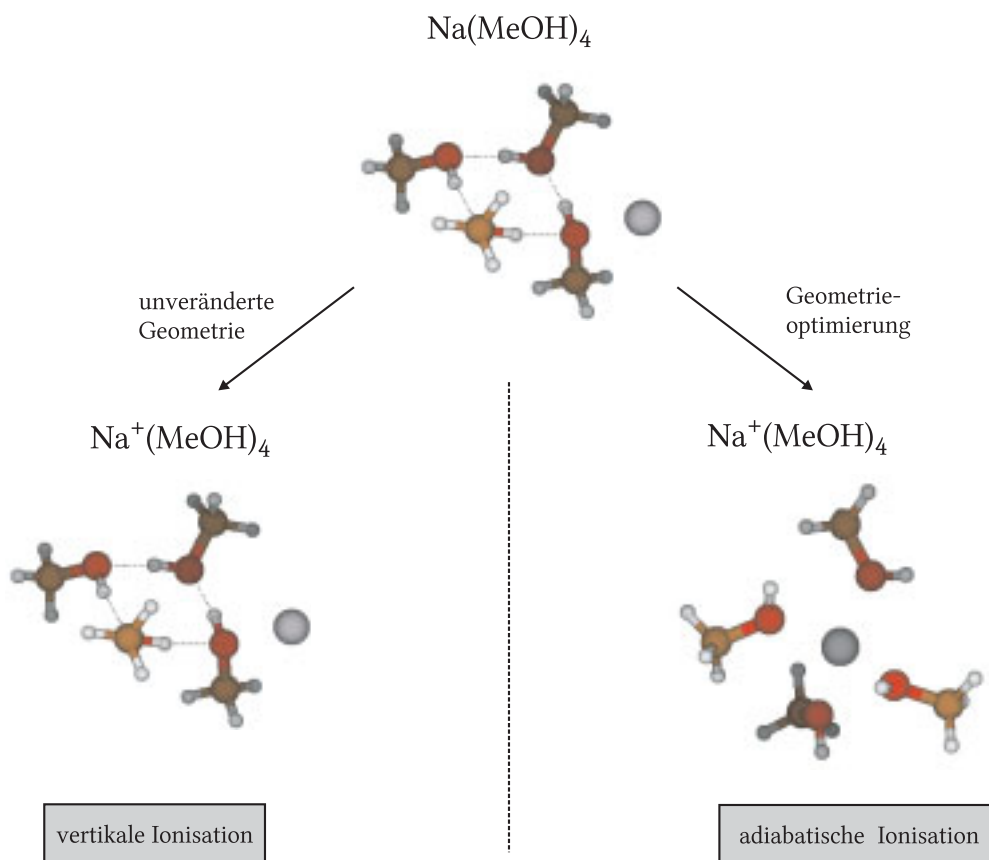
- (1) neutrale Clusterstruktur (geometrieoptimiert)
- (2) einfach positiv geladene Clusterstruktur (mit derselben Geometrie wie (1) – nicht geometrieoptimiert)
- (3) einfach positiv geladene Clusterstruktur (geometrieoptimiert)

Dabei wird die gewählte Anfangsstruktur für die ionische Struktur, bei der eine Geometrieoptimierung durchgeführt wird (3) unabhängig von der geometrieoptimierten neutralen Struktur gewählt. Für die neutrale Clusterstruktur wird nach einer Anordnung auf der Potentialhyperfläche gesucht, die nach Möglichkeit dem globalen Minimum, aber auf jeden Fall einem Minimum entspricht. Für die ionisierte Struktur ändert sich die Potentialhyperfläche, und auch auf dieser wird das globale Minimum gesucht. Theoretisch müssten auch die Pfade von der einen Struktur (Minimum auf der neutralen Potentialhyperfläche) zur anderen Struktur (Minimum der ionisierten Potentialhyperfläche) und die Barrieren entlang der Pfade untersucht werden, was allerdings sehr aufwendig und schwierig wäre und in dieser Arbeit außer Acht gelassen wurde.

Werden die quantenchemischen Rechnungen für alle Strukturen (1-3) durchgeführt, lassen sich die Ionisationspotentiale aus den Gesamtenergien berechnen: Für die Berechnung der vertikalen Ionisationspotentiale wird die Differenz der berechneten Gesamtenergien der Strukturen (1) und (2) bestimmt und für die adiabatischen Ionisationspotentiale analog die Differenz der Gesamtenergien der Strukturen (1) und (3). Die Strukturen, die bei der Berechnung für die adiabatischen Ionisationspotentiale verwendet werden, sind in beiden Fällen Minimumstrukturen, so dass durch Frequenzrechnungen der beiden Strukturen jeweils eine Nullpunktsenergiekorrektur durchgeführt werden kann. Hingegen ist dies im Falle der vertikalen Ionisationspotentiale nicht möglich, da die ionisierte Struktur keine Minimumstruktur darstellt.

In Abbildung 4.1 wird der Unterschied zwischen der vertikalen und der adiabatischen Ionisation nochmals anhand eines Beispiels verdeutlicht.

Fehler der quantenchemischen Rechnungen, die aufgrund von Näherungen und Vereinfachung gemacht werden, können sich bei der Berechnung der Ionisationspotentiale aufgrund der Differenzbildung teilweise wieder aufheben, da womöglich



**Abbildung 4.1:** Unterscheidung zwischen vertikaler und adiabatischer Ionisation anhand eines Beispiels.

beide Rechnungen den Fehler gleichermaßen enthalten, was die Qualität der Rechnung zur Bestimmung der Ionisationspotentiale erhöhen könnte. Allerdings sind die Bindungsverhältnisse in neutralen und ionischen Clustern grundlegend anders, so dass eine günstige Fehlerkompensation eher unwahrscheinlich ist.

### 4.2.2 Nomenklatur für die Clusterstrukturen

Für jede Clustergröße wurden ausgehend von verschiedenen Anfangsstrukturen mehrere geometrieoptimierte Strukturen berechnet. Für eine Diskussion der verschiedenen Clusterstrukturen bietet es sich an, diese mit Hilfe einer Kurznotation zu beschreiben, in der einige wichtige Eigenschaften der Struktur in möglichst kurzer Form zusammengefasst sind. Das folgende allgemein gehaltene Beispiel soll die in dieser Arbeit verwendete Kurznotation erläutern:

$$N_l^m +$$

( $N$ : Anzahl der Solvens-Moleküle im Cluster (entspricht der Clustergröße);  $m$ : Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen;  $l$ : Anzahl der Na $\cdots$ O Wechselwirkungen; das „+“ kennzeichnet die kationischen Cluster)

Diese Kurznotation beinhaltet neben der Clustergröße auch die Anzahl der vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen und der Na $\cdots$ O Wechselwirkungen. Außerdem ist durch das Hinzufügen eines „+“ gekennzeichnet, dass es sich um eine kationische Clusterstruktur handelt. Ist kein „+“ in der Kurznotation vorhanden, bezieht sich diese auf eine neutrale Struktur.

Zu beachten ist jedoch, dass durch eine derartige Kurznotation keine eindeutige Clusterstrukturzuordnung möglich ist, da es verschiedene Clusterstrukturen mit derselben Kurznotation geben kann.

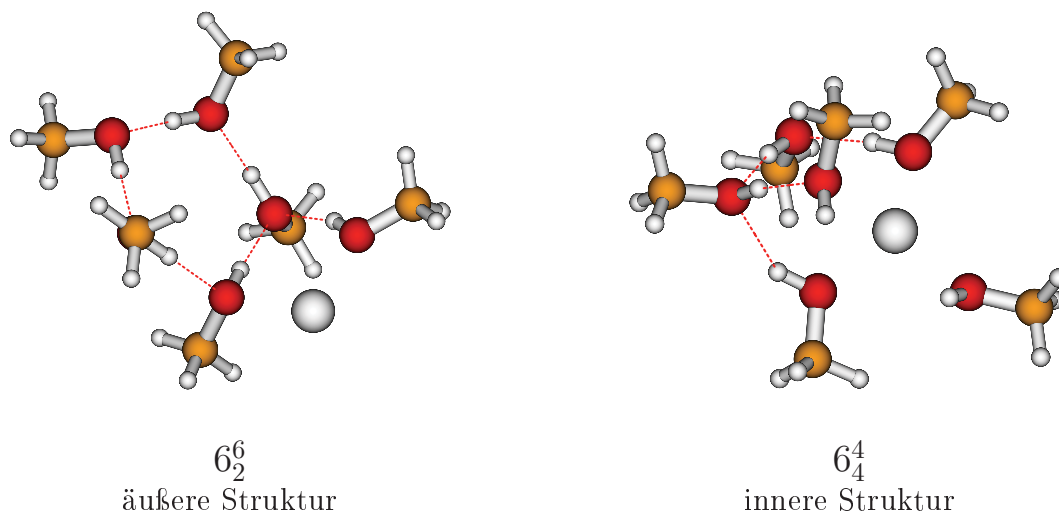
Bei den neutralen Na-dotierten Solvens-Clusterstrukturen wird grob zwischen *inneren* und *äußeren* Strukturen unterschieden. Diese Unterscheidung ergibt sich aus der Konkurrenz zwischen der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen (z. B. OH $\cdots$ O) und der Na $\cdots$ O Wechselwirkungen.

**Innere Strukturen** Bei den inneren Clusterstrukturen dominieren die Na $\cdots$ O Wechselwirkungen gegenüber den Wasserstoffbrückenbindungen, was zur Folge hat, dass das Natriumatom eher im Inneren des Clusters zu finden ist.

**Äußere Strukturen** Bei den äußeren Clusterstrukturen hingegen dominieren die Wasserstoffbrückenbindungen, so dass durch die Präsenz des Natriumatoms die Wasserstoffbrückentopologie nicht so stark geändert wird. Na $\cdots$ O Wechselwirkungen sind nicht in allen Raumrichtungen vorhanden. Das Natriumatom befindet sich eher an der Oberfläche der Cluster.

Bei kleinen Clustergrößen ist oftmals eine direkte Unterscheidung, ob sich das Natriumatom im oder auf dem Solvens-Cluster befindet, nicht möglich, aber aufgrund der Anzahl der entsprechenden Wechselwirkungen kann trotzdem zwischen

inneren und äußeren Strukturen unterschieden werden. Abbildung 4.2 zeigt die Unterscheidung zwischen inneren und äußeren Clusterstrukturen anhand eines Beispiels.



**Abbildung 4.2:** Unterscheidung zwischen äußerer und innerer Struktur am Beispiel von  $\text{Na}(\text{MeOH})_6$ . Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet, während die  $\text{Na}\cdots\text{O}$  Wechselwirkungen nicht dargestellt werden.

Bei den anionischen Strukturen dominiert die starke  $\text{Na}^+\cdots\text{O}$  Wechselwirkung die relaxierten Strukturen.

### 4.2.3 Darstellung von Orbitalen

Zur Interpretation einiger Ergebnisse wurde auf die Darstellung von Molekülorbitalen der Na-dotierten Cluster zurückgegriffen. Es gibt verschiedene Möglichkeiten wie sich Molekülorbitale von quantenchemischen Rechnungen des Gaussian-Programmpakets darstellen lassen. So bieten einige Visualisierungsprogramme für die Ergebnisse von quantenchemischen Rechnungen wie z.B. GaussView, gOpenMol und Molekel die Möglichkeit zur Orbitaldarstellung. Häufig wird für die Darstellung von diesen Programme ein sogenanntes *formatiertes Checkpoint-File* benötigt, dass sich mit Hilfe eines Programms aus einem normalen Checkpoint-File<sup>5</sup> erstellen lässt.

Die für diese Arbeit erzeugten Molekülorbitaldarstellungen wurden mithilfe von Molekel (Version 4.3) erzeugt. Dabei handelt es sich um ein Opensource-

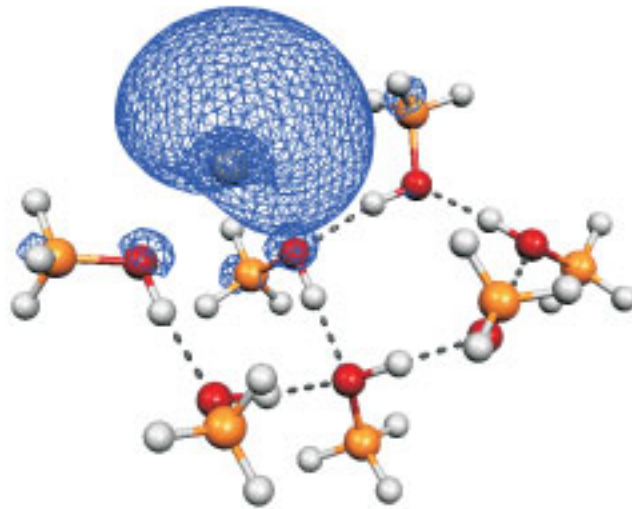
<sup>5</sup>Checkpoint-Files sind Dateien, in denen Gaussian Zwischenergebnisse speichert. So ist Gaussian z. B. in der Lage abgebrochene Geometrieoptimierungsrechnungen wieder aufzunehmen.

Programm, das von der Visualization and Data Analysis group des Swiss National Supercomputing Centre erstellt wurde. Zur Darstellung der Orbitale benötigt Molekel kein formatiertes Checkpoint-File. Es reicht in den Input-Bereich der Gaussian-Rechnung folgende Keywords zu ergänzen, um sicherzustellen, dass alle benötigten Informationen für die Darstellung von Orbitalen vorhanden sind:

- **GFoldPrint**
- **POP=FULL**

Da die Version 4.3 von Molekel auch nur die Ausgabedateien bis Gaussian 98 unterstützt und die entsprechende Version beim Einlesen überprüft, ist es außerdem erforderlich, bei den Gaussian-Ausgabedateien neuerer Versionen, diese manuell auf Gaussian 98 zu editieren. Die Ausgabedatei von Gaussian muss über die systemüblichen Zeilenumbruchsformatierungen verfügen, je nachdem, ob die Windows oder Linux Version von Molekel verwendet wird.

Die darzustellenden Orbitale sind ein mathematisches Konstrukt, das ein gewisses Volumen definiert, in dem ein bzw. zwei gepaarte Elektronen mit einer gewissen, vorher definierten, Wahrscheinlichkeit anzutreffen sind, so dass die dargestellte Größe eines Orbitals von der Wahrscheinlichkeit abhängt. Folglich sind Orbitale keine physikalisch messbaren Observablen. Anders sieht es bei der Betrachtung der absoluten Spindichte aus, denn bei dieser handelt es sich um eine Observabel. Aus diesem Grund wurde mit dem Programm Molekel nicht die Orbitaldarstellungsfunktion sondern die Darstellung der absoluten Spindichte verwendet. Dabei hebt sich die Spindichte von zwei gepaarten Elektronen, deren Spins antiparallel ausgerichtet sind, auf, so dass, bei den in dieser Arbeit untersuchten Systemen, nur die Spindichte des einzelnen ungepaarten Elektrons, das dem 3s-Orbital des Natrium entstammt, dargestellt wird. Befindet sich das ungepaarte Elektron ausschließlich im SOMO (engl.: **s**ingle **o**ccupied **m**olecular **o**rbital), so sollten die Darstellungen des Orbitals und der absoluten Spindichte zu äquivalenten Ergebnissen führen. In Abbildung 4.3 ist die totale Spindichte für ein  $\text{Na}(\text{MeOH})_7$ -Cluster beispielhaft dargestellt.



**Abbildung 4.3:** *Abbildung der totalen Spindichte für  $\text{Na}(\text{MeOH})_7$  bei einem Cutoff-Wert von 0.001 für die dargestellte Isofläche. Es handelt sich dabei um eine äußere Struktur, die auf B3LYP-Niveau optimiert wurde.*



# 5 Experimentelle Ergebnisse

## 5.1 Einführung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Größenabhängigkeit der Ionisationspotentiale einiger Na-dotierter Solvens-Cluster untersucht. Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit mit den gemessenen Massenspektren und der Bestimmung der Ionisationspotentiale werden in diesem Kapitel aufgeführt. Als Solvens-Systeme kamen dafür Methanol-, Ethanol-, *tert*-Butanol- und Ethanolamin-Cluster zum Einsatz.

Um die Massenspektren, die bei verschiedenen Ionisationswellenlängen aufgenommen wurden, miteinander vergleichen zu können, wurden die Zählraten der Spektren auf 10000 Laserpulse und 1 mV detektierte Laserleistung<sup>1</sup> normiert.

Aus dem wellenlängenabhängigen Verlauf der integrierten Bandenstärken für die unterschiedlichen Clustergrößen können mithilfe der im Abschnitt 3.3 vorgestellten Methoden die Ionisationspotentiale bestimmt werden.

Häufig tritt beim Wechsel eines Farbstoffbereichs eine Verschiebung der Messpunkte (Stufe) auf. Da es an den Farbstoffgrenzen jeweils Massenspektren gibt, die bei gleicher Wellenlänge jedoch mit unterschiedlichen Farbstofflösungen aufgenommen wurden, können so die Messpunkte einer Farbstoffmessreihe mit einem, durch den Vergleich der Massenspektren bestimmten, Faktor korrigiert werden.

Für alle Messungen in dieser Arbeit wurden identische Bedingungen der Natrium-Pickup-Zelle verwendet. Dazu wurde das Natrium-Reservoir auf 493 K und der Pickup-Zellenkopf auf 456 K geheizt, so dass vorwiegend eine Natrium-Einfachdotierung der Cluster stattfindet.

Eine Korrektur der Massenspektren, um die größenabhängige Wahrscheinlichkeit für den Pickup-Prozess oder die Ionisierung zu berücksichtigen, wurde nicht durchgeführt. Dies ist nicht erforderlich, da für die Bestimmung der Ionisationspotentiale nur Cluster gleicher Größe miteinander verglichen werden.

Jedes abgebildete Massenspektrum ist mit einem Namen versehen, der sich aus

---

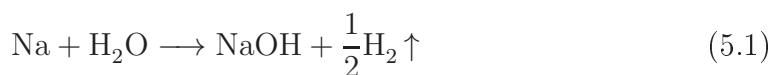
<sup>1</sup>Die Spektren wurden also auf die durch den Laserenergiemesskopf abgegebene Spannung normiert, die linear von der auftreffenden Laserleistung abhängt.



einem Datum<sup>2</sup> und einem bzw. zwei fortlaufenden Buchstaben zusammensetzt. So lassen sich die Spektren schnell einer Messreihe zuordnen. Außerdem befindet sich im Anhang im Abschnitt A.1 eine Tabelle, in der die Messbedingungen der einzelnen Messungen zusammengefasst sind.

### 5.1.1 Reaktion des Natriums

Vielleicht stellt man sich die Frage, warum das angelagerte Natrium-Atom nicht mit den Solvensmolekülen wie z. B. Wasser, Methanol, etc. reagiert. Denn unter makroskopischen Bedingungen ist die Natrium-Wasser-Reaktion (vgl. Reaktion 5.1) eine stark exotherme Reaktion.



Und auch mit den Alkoholen reagiert Natrium unter Bildung von elementarem Wasserstoff. Dabei hängt die Heftigkeit der Reaktion von der Größe des Alkylrestes ab. Während die Reaktion mit Methanol noch sehr heftig ist, verläuft sie mit Propanol deutlich langsamer.

Um den Ablauf der elementaren Reaktionen auf mikroskopischer Ebene zu verstehen, wurden verschiedene Clusterexperimente [26, 82–84] durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass Mehrfachstöße mit Natrium-Atomen und eine Zeitskala im Bereich von Mikrosekunden nötig sind, damit die Reaktion stattfindet.

In der Arbeit von Steinbach und Buck [84], bei der die Experimente mit demselben experimentellen Aufbau wie in dieser Arbeit durchgeführt wurden, konnte gezeigt werden, dass mindestens 3 Natrium-Atome und 6 Wasser-Moleküle für die Reaktion nötig sind. Diese These wurde durch molekulardynamische Methoden nach Car-Parrinello bestätigt [85].

## 5.2 Methanol

Das einfachste Molekül der homologen Reihe der Alkohole ist Methanol (MeOH, CH<sub>3</sub>–OH). Die Struktur des Moleküls ist in Abbildung 5.1 zu sehen.

Im Gegensatz zu Wasser (H<sub>2</sub>O) ist bei Methanol ein Wasserstoffatom durch eine Methylgruppe ersetzt. Deswegen hat Methanol im Vergleich zu Wasser, das über

---

<sup>2</sup>Die Datumsangabe in den Spektrennamen beinhaltet Tag, Monat und Jahr mit jeweils zwei Ziffern. Diese werden in umgekehrter Reihenfolge angegeben, was eine Sortierung nach Aufnahmezeit deutlich vereinfacht.

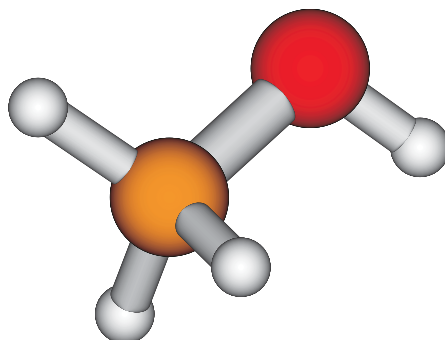


Abbildung 5.1: *Struktur von Methanol.*

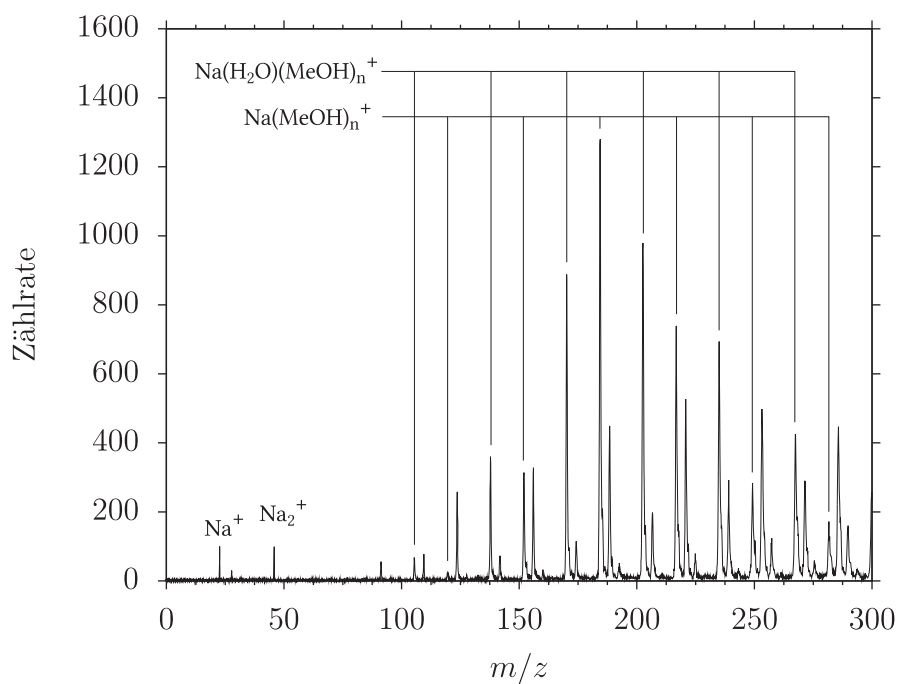
zwei Wasserstoffbrückenbindungsdonoren und zwei Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren (die freien Elektronenpaare am Sauerstoffatom) verfügt, einen Wasserstoffbrückenbindungsdonor weniger. Dies vereinfacht bei Methanol die sich ausbildenden Wasserstoffbrückenbindungstopologien, da Methanol aufgrund der nur einfach vorhandenen Donorgruppe bevorzugt lineare, Ring- und Lassostrukturen ausbildet. Wasser hingegen bildet komplizierte dreidimensionale Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerke aus, in denen die Wasser-Moleküle in unterschiedlicher Art und Weise eingebunden sein können (D, A, DA, DDA, DAA, DDAA)<sup>3</sup>.

Zur Interpretation der auftretenden Tendenzen bei den größenabhängigen Ionisationspotentialen sind vergleichende quantenchemische Rechnungen erforderlich. Durch die Vereinfachung der Wasserstoffbrückenbindungstopologie der Methanol-Cluster ist auch die Generierung von repräsentativen Clusterstrukturen einfacher, so dass man sich durch die Messungen von Methanol erhoffte, die für die Ionisation wichtigen Prozesse besser zu verstehen. Gleichzeitig konnte so der Einfluss der Struktur auf die Ionisationspotentiale untersucht werden: Zeigen die Methanol-Cluster ähnliche Tendenzen wie die Wasser-Cluster?

Zuerst wurden nach dem Umzug Testmessungen mit Wasser-Clustern durchgeführt. Da zuvor noch nie Methanol-Cluster mit diesem experimentellen Aufbau erzeugt wurden, wurde nach Abschluss einiger Wasser-Testmessungen zu der verbliebenen Menge an Wasser im Clusterofen noch zusätzlich etwas Methanol gegeben. Die Untersuchung der Mischcluster wurde durchgeführt, um zu testen, ob Methanol oder Wasser-Methanol-Cluster bei den erreichbaren Energien zur Photoionisation ionisierbar sind. Das dabei resultierende Massenspektrum ist in Abbildung 5.2 dargestellt.

Neben den reinen  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern bildeten sich so vor allem  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})_n$ -Mischcluster aber auch reine  $\text{Na}(\text{MeOH})_n$ -Cluster, so

<sup>3</sup>„D“ steht für Donor und „A“ für Akzeptor



**Abbildung 5.2:** *Mischcluster-Massenspektrum aus der Koexpansion von Wasser und Methanol. Auf die Kennzeichnung der reinen  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ -Cluster wurde übersichtshalber verzichtet.*

dass der nächste Schritt die reine Methanol-Expansion zur Erzeugung von reinen  $\text{Na}(\text{MeOH})_n$ -Clustern war.

### 5.2.1 Expansionsbedingungen

Zuerst mussten für die Na-dotierten Methanol-Cluster geeignete Expansionsbedingungen gefunden werden. Dafür ist die Kenntnis des Methanol-Dampfdrucks wichtig, um die Menge an Methanol, die im Clusterofen in die Gasphase überführt wird, zu steuern. So sollte der Dampfdruck, der über die Ofentemperatur gesteuert wird, nicht höher als der Trägergasdruck sein.

Der Dampfdruck lässt sich mithilfe der Antoine-Gleichung berechnen:

$$\log_{10}(p/\text{bar}) = A - \left( \frac{B}{T/\text{K} + C} \right) \quad (5.2)$$

( $p$ : Dampfdruck in Bar;  $T$ : Temperatur in Kelvin;  $A, B, C$ : Anpassungsparameter)

Die Anpassungsparameter der Antoine-Gleichung ergeben sich durch die Anpassung der Funktion an experimentelle Dampfdruckmessungen. Im Falle von Methanol ergibt sich folgende Antoine-Gleichung (Quelle: NIST-Datenbank [86]):

$$\log_{10}(p_{\text{MeOH}}/\text{bar}) = 5.20409 - \left( \frac{1581.341}{T/\text{K} - 33.50} \right) \quad (5.3)$$

Der Verlauf der Dampfdruckkurve von Methanol als Funktion der Temperatur ist in Abbildung 5.3 dargestellt.

Je höher die Ofentemperatur desto größer ist die Menge an Methanol in der Expansionsgasmischung, die sich aus Helium und Methanol zusammensetzt. Da die große Öldiffusionspumpe den Ofen etwas aufheizt, ist die kleinstmögliche Ofentemperatur ca.  $35^\circ\text{C}$ .

Die durch die Überschallexpansion ausgebildete Größenverteilung lässt sich über die Expansionsbedingungen regeln. Drei Einstellmöglichkeiten bietet dazu die Apparatur:

- Druck des Trägergases
- Düsentemperatur
- Düsengeometrie

Mit zunehmendem Trägergasdruck, bedingt durch das begrenzte Saugvolumen der Vakuumpumpen, steigt der Hintergrundsdruck in der Expansionskammer. Der maximale verwendbare Trägergasdruck ist durch das Zusammenbrechen der Saugleistung der Öldiffusionspumpe ab ca.  $10 \mu\text{bar}$  bedingt. Ansonsten gilt, je

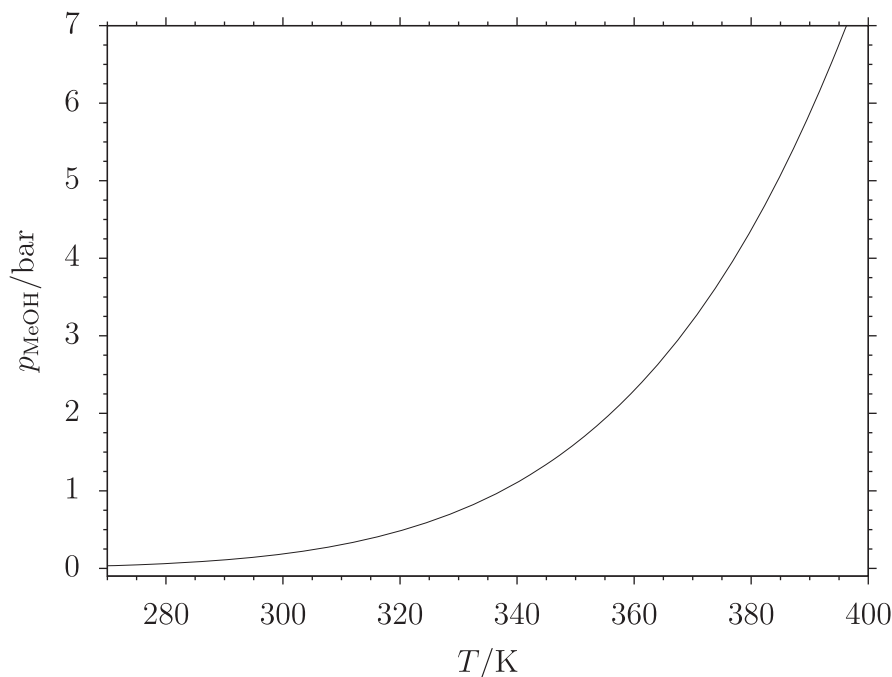


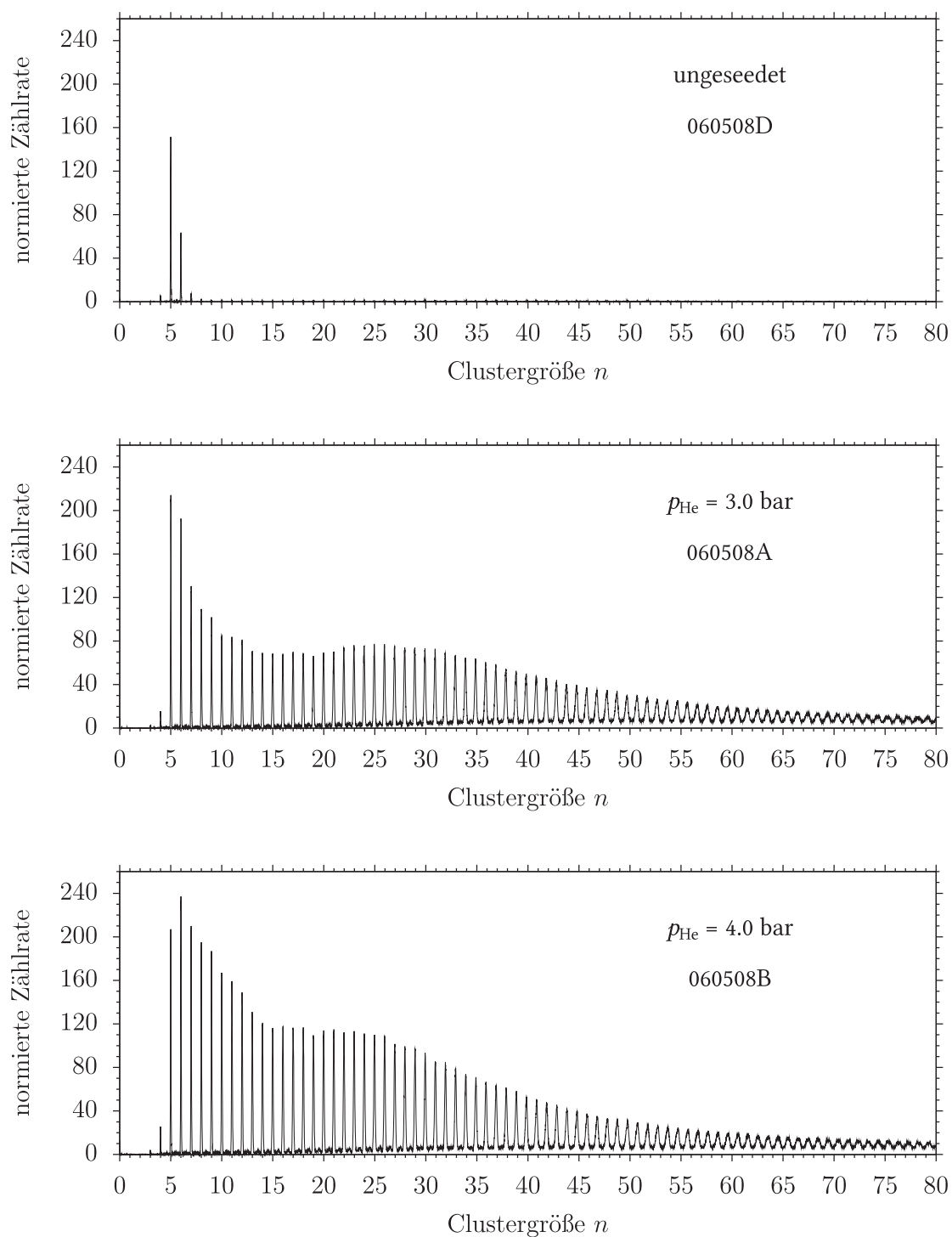
Abbildung 5.3: Dampfdruckkurve von Methanol.

höher der gewählte Trägergasdruck, desto breiter ist die Größenverteilung der Cluster und desto mehr größere Cluster werden gebildet. Für die Suche nach geeigneten Bedingungen für die  $\text{Na}(\text{MeOH})_n$ -Clustermessung wurden in einer Messreihe Massenspektren mit unterschiedlichen Trägergasdrücken gemessen. In Abbildung 5.4 sind drei Massenspektren, bei denen der Helium-Gasdruck variiert wurde, dargestellt. Bei dem obersten Spektrum handelt es sich um eine reine MeOH-Gasexpansion ohne Trägergas. Dabei werden nur verhältnismäßig kleine Cluster gebildet. Bei Zugabe von Helium (Trägergas) werden die Größenverteilungen deutlich breiter.

Hin zu kleinen Clustergrößen ( $n = 1 - 3$ ) werden die Massenspektren dadurch begrenzt, dass die Photonenenergie nicht ausreicht, um die Ionisationsschwelle zu überschreiten.

Damit die Messsubstanz nicht in der Düse kondensiert, sollte die Düsentemperatur immer einige Grad Celsius wärmer eingestellt werden als die Ofentemperatur. Wie in Abbildung 5.5 zu sehen ist, werden mit steigender Düsentemperatur weniger große Cluster gebildet, was zu einer schmalen Größenverteilung führt.

Für die experimentelle Bestimmung der größenabhängigen Ionisationspotentiale wurden Messreihen bei zwei unterschiedlichen Expansionsbedingungen durchgeführt. Dabei handelt es sich einerseits um eine schmale und andererseits um eine



**Abbildung 5.4:** Variation des Trägergasdrucks und der Einfluss auf die Clusterverteilung. Alle Spektren wurden mit einer Ionisationswellenlänge von  $360\text{ nm}$  ( $3.44\text{ eV}$ ) gemessen.

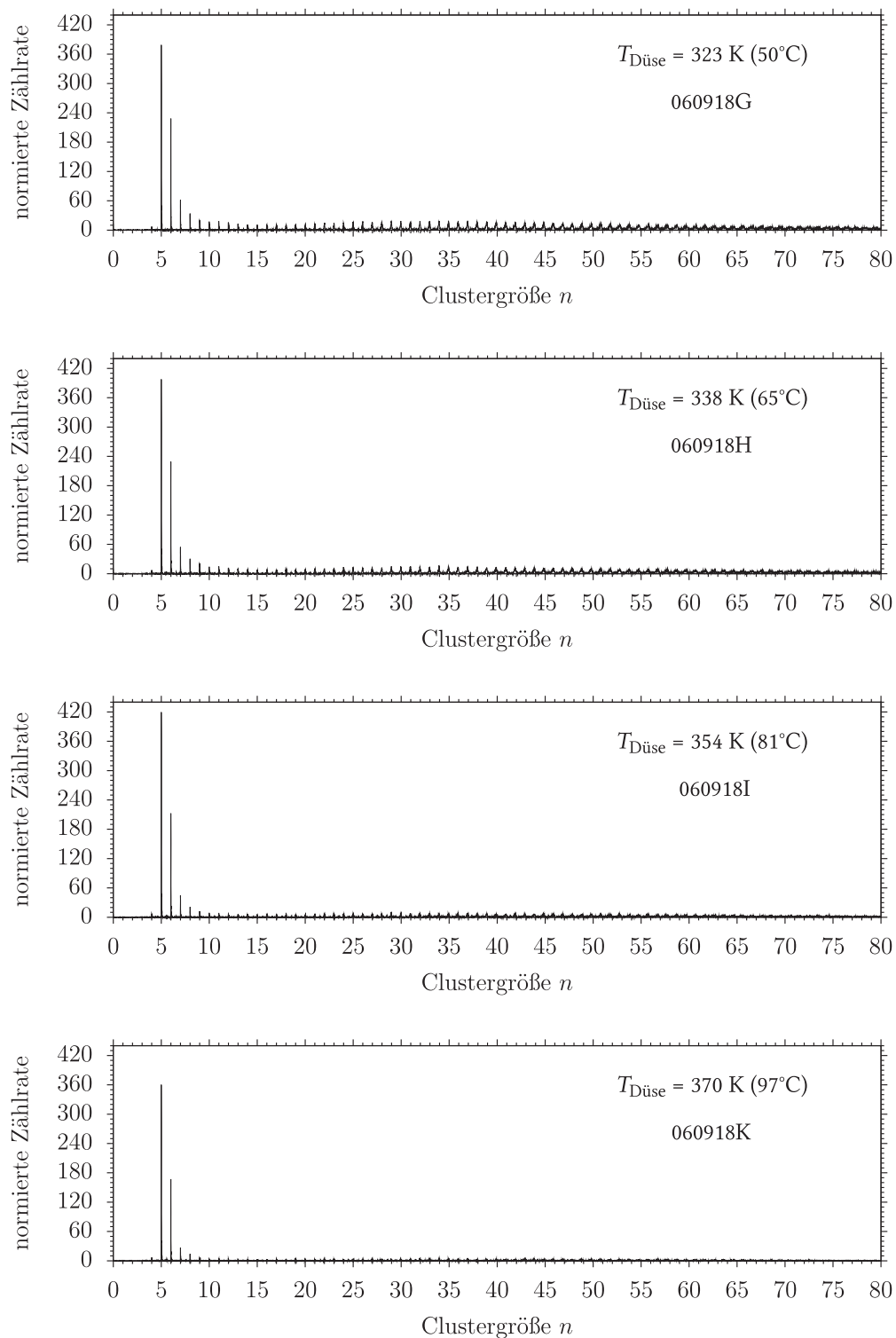


Abbildung 5.5: Variation der Düsentemperatur.

breite Größenverteilung von Methanol-Clustern, welche in Abbildung 5.6 einander gegenübergestellt sind. Die verwendeten Expansionsbedingungen sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

	$T_{\text{Düse}} / \text{K}$	$T_{\text{Ofen}} / \text{K}$	$p_{\text{He}} / \text{bar}$
breite Verteilung	318	313	3.0
schmale Verteilung	346	331	3.0

**Tabelle 5.1:** *Verwendete Expansionsbedingungen für die  $\text{Na}(\text{MeOH})_n$ -Messreihen.*

Da die Massenspektrometrie nur die ionischen Teilchen detektiert, können auftretende Fragmentierungsprozesse nur indirekt nachgewiesen werden. So könnten größere Cluster durch das Abdampfen von einzelnen Monomeren fragmentieren, ohne dass dies direkt im Massenspektrum nachzuweisen wäre. Dies wurde, wie im nächsten Abschnitt beschrieben, untersucht.

### 5.2.2 Bestimmung der Ionisationspotentiale

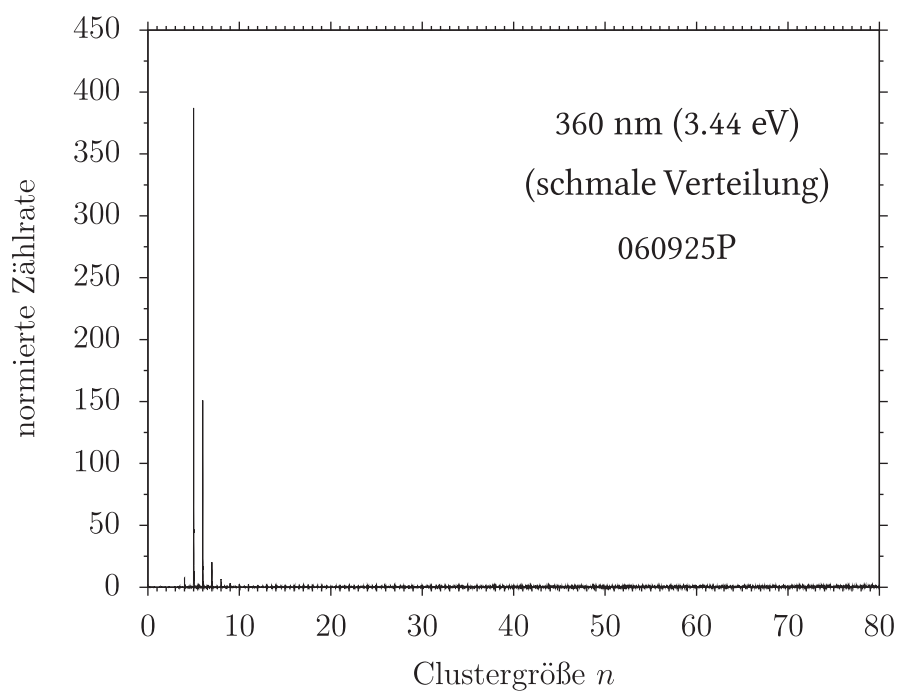
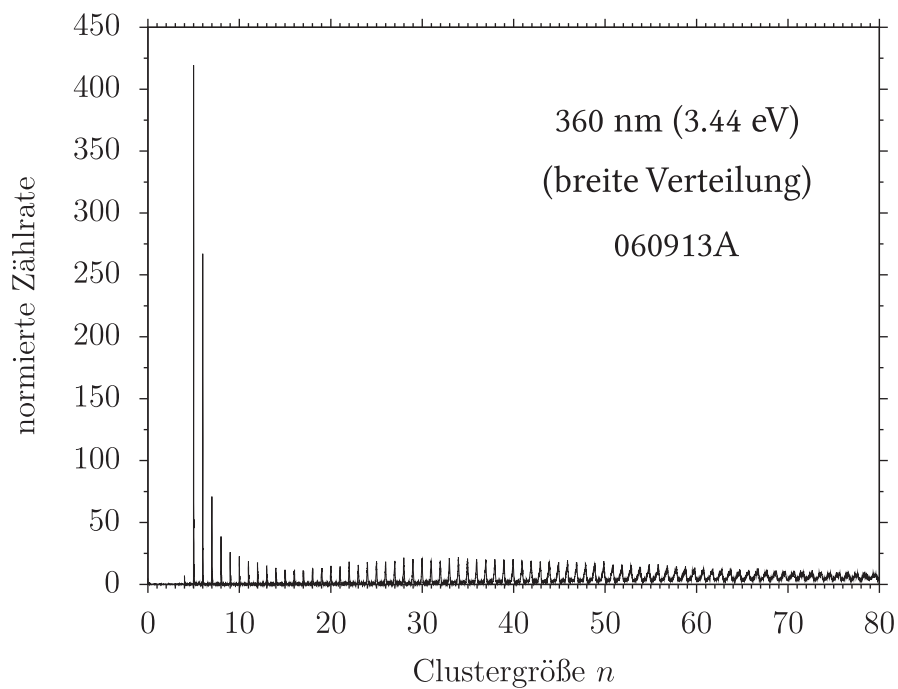
Für die beiden im letzten Abschnitt vorgestellten Expansionsbedingungen wurden Messreihen zur Bestimmung der Ionisationspotentiale durchgeführt. Dazu wurde der Ionisationslaser im Bereich von 346 bis 410 nm in 2 nm-Schritten durchgestimmt und für jede Wellenlänge ein Massenspektrum aufgenommen. Dabei kamen die Laserfarbstoffe DMQ, QUI und PBBO (vgl. Tabelle 2.4 auf Seite 43) zum Einsatz.

Die Messungen bei beiden Messbedingungen wurden durchgeführt, um den Einfluss von Fragmentierungsprozessen systematisch zu untersuchen. Bei der schmalen Verteilung wird die Bildung von großen Clustern durch eine erhöhte Düsentemperatur unterdrückt. Der Verlauf der wellenlängenabhängigen Zählraten für die nachzuweisenden kleinen Cluster ( $n = 3$  bis 10) zeigt bei beiden Verteilungen keine Veränderungen. Dies deutet darauf hin, dass die Signale nicht nennenswert durch Fragmente von größeren Clustern überlagert werden. Dieser Befund deckt sich mit den Messungen an ähnlichen Systemen [12, 15, 17, 26].

Zur Veranschaulichung der Wellenlängenabhängigkeit der Zählraten sind für die breite Verteilung einige Massenspektren bei unterschiedlichen Ionisationswellenlängen in Abbildung 5.7 dargestellt. Durch die Art der Verteilung wird der mögliche Einfluss von Fragmentierungen bei den kleinen Clustern nochmals vermindert, weil die Abnahme der Clusterausbeute für  $n = 5$  bis 10 steiler verläuft, als das Massenspektrum dies verdeutlicht, da die Korrektur für die Ionisationswahrscheinlichkeit und die Wahrscheinlichkeit ein Na-Atom einzufangen, welche bei großen Clustern größer sind, nicht auf die Spektren angewendet wurde.

Betrachtet man die Ionenausbeute (Zählraten) der kleinen Cluster in den Massenspektren bei den unterschiedlichen Wellenlängen etwas genauer (s. Abbildung





**Abbildung 5.6:** Vergleich zwischen breiter und schmaler Clusterverteilung. Die genauen Expansionsbedingungen sind in Tabelle 5.1 angegeben.

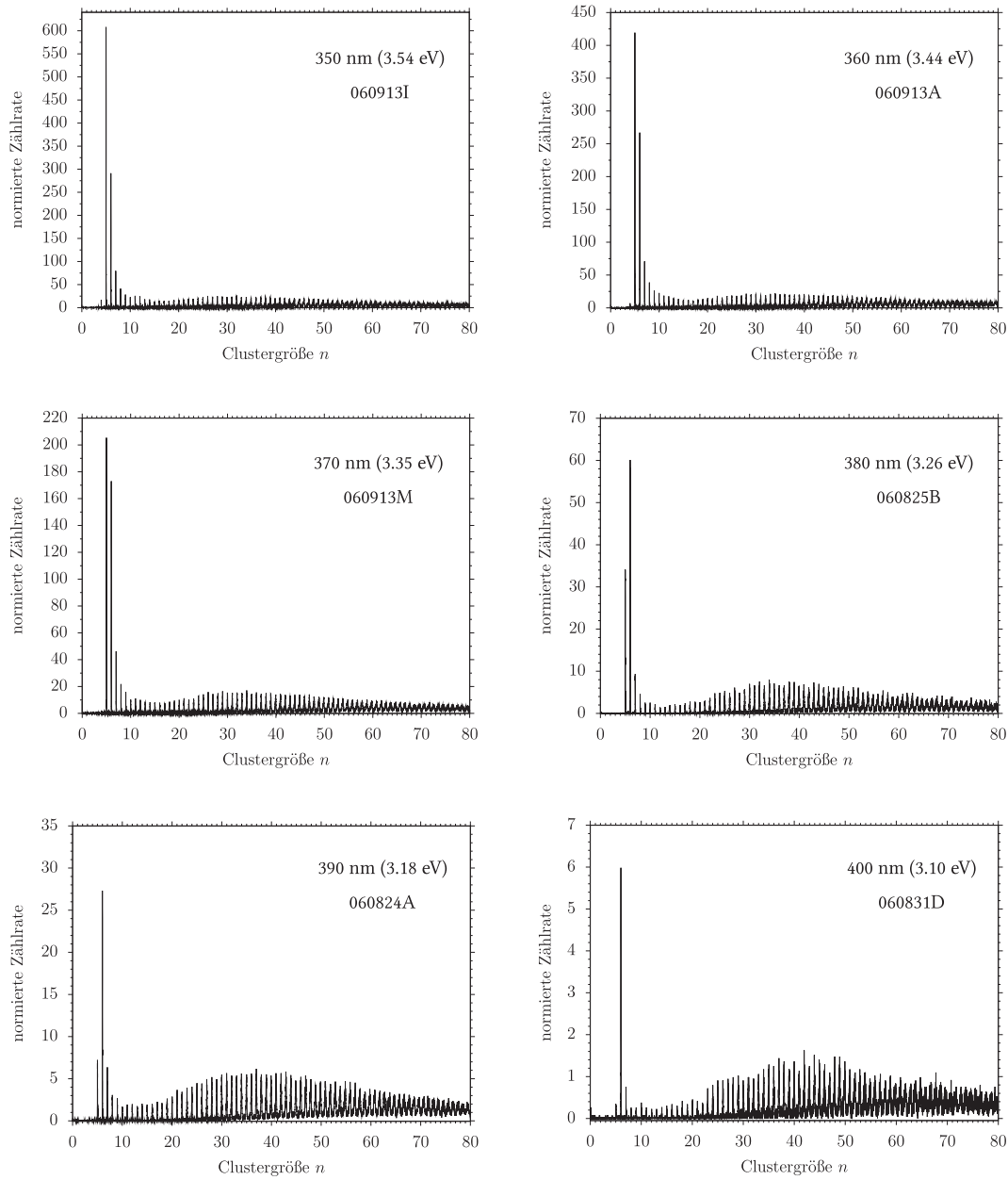
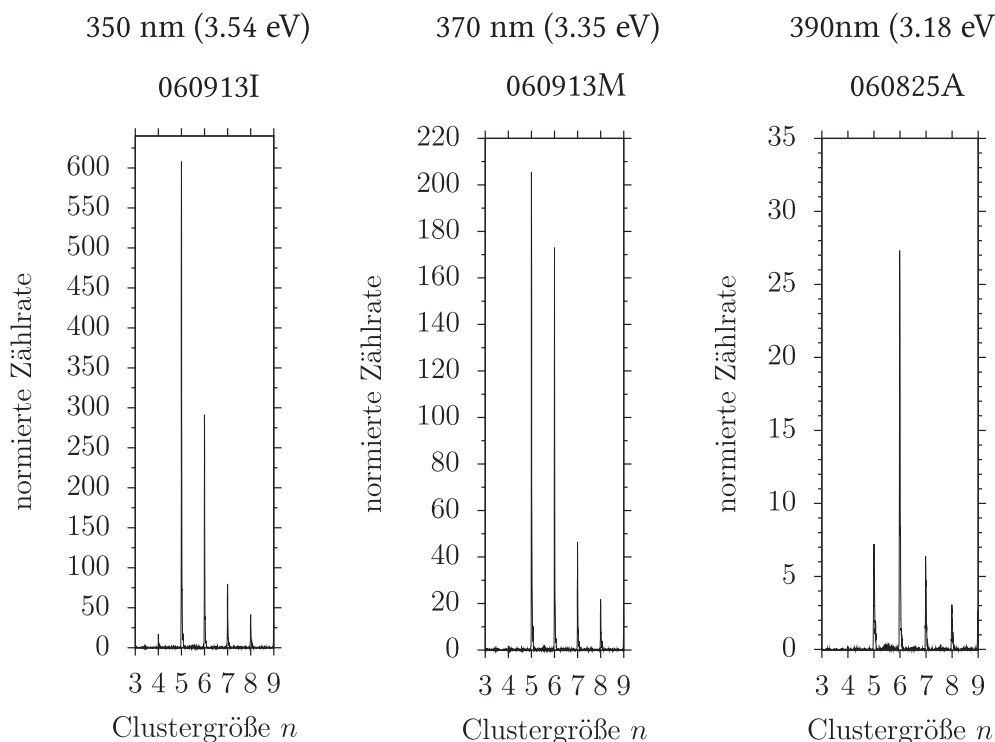


Abbildung 5.7: Massenspektren von Na-dotierten Methanol-Clustern bei unterschiedlichen Wellenlängen aber gleichen Expansionsbedingungen.

5.8), so ist speziell beim direkten der Signale für  $n = 5$  und  $6$  deutlich zu erkennen, dass sich das Verhältnis der Intensitäten zueinander ändert. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass sich die Ionisationspotentiale dieser beiden Clustergrößen unterscheiden.



**Abbildung 5.8:** Vergleich der Zählratenverhältnisse von kleinen Clustergrößen bei 350 nm, 370 nm und 390 nm.

Betrachtet man eine Vergrößerung des Massenspektrums für kleine Cluster vor allem bei kurzen Wellenlängen, wie es in Abbildung 5.9 dargestellt ist, so zu sehen, dass auch bei einer Clustergröße von  $n = 3$  noch ein signifikantes Signal vorhanden ist und somit auch ausgewertet werden kann.

Zusätzlich zu dem oben angegebenen Wellenlängenbereich, in dem die Messreihen durchgeführt wurde, wurde ein Spektrum auch bei 308 nm<sup>4</sup> aufgenommen. Besonders interessant bei dem Spektrum ist einerseits die starke Zunahme der Zählrate für die Cluster der Größe  $n = 4$  und andererseits sieht man auch ein Massensignal für die Na-dotierten Methanol-Dimere.

<sup>4</sup>308 nm ist die fundamentale Laserwellenlänge des Excimer-Lasers, mit dem der Farbstofflaser gepumpt wird. Für die Messung eines Massenspektrums mit dieser Wellenlänge wurde der Strahl vom Excimer-Laser so umgelenkt, dass dieser direkt zum Ionisieren des Clusterstrahls verwendet wird. Ohne Frequenzverdopplung ist es die kurzweiligste Strahlung, die mit diesem Lasersystem erzeugt werden kann.

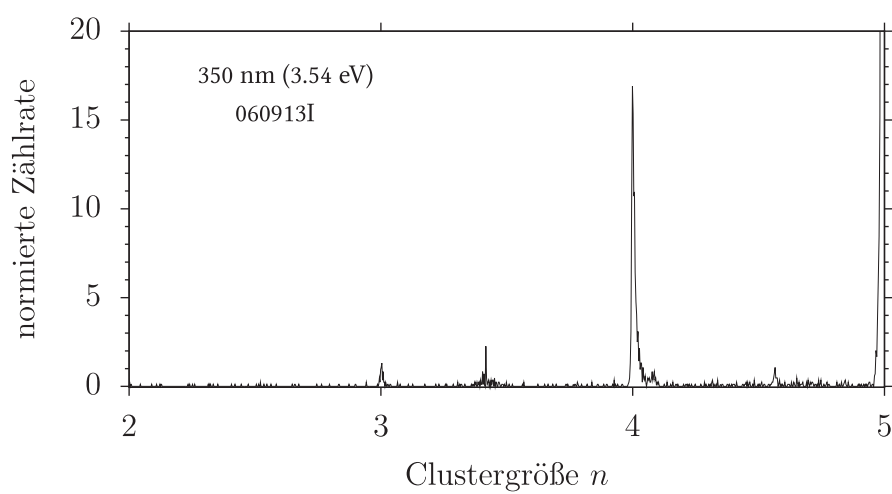
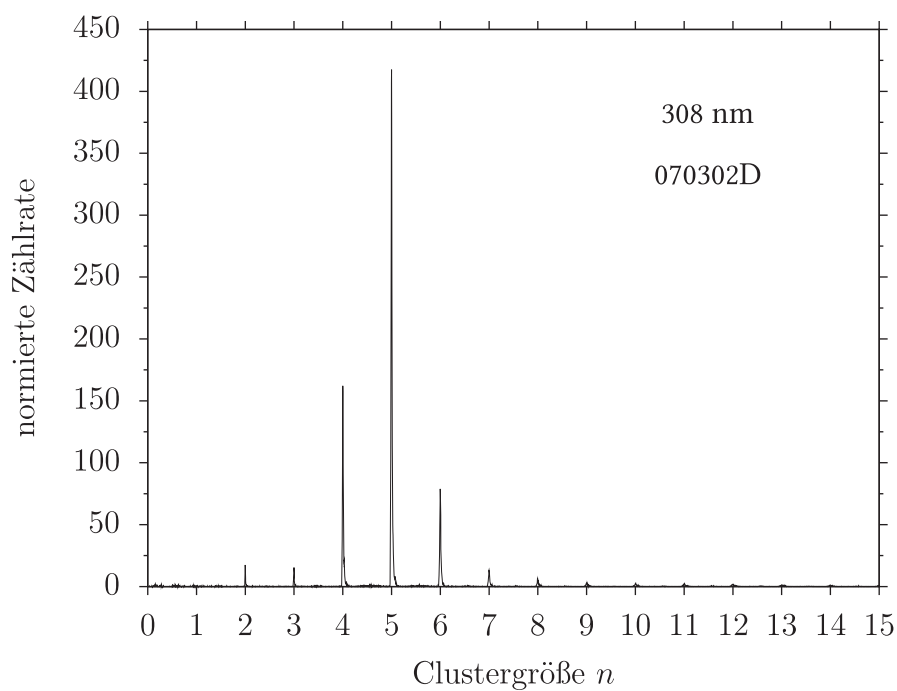
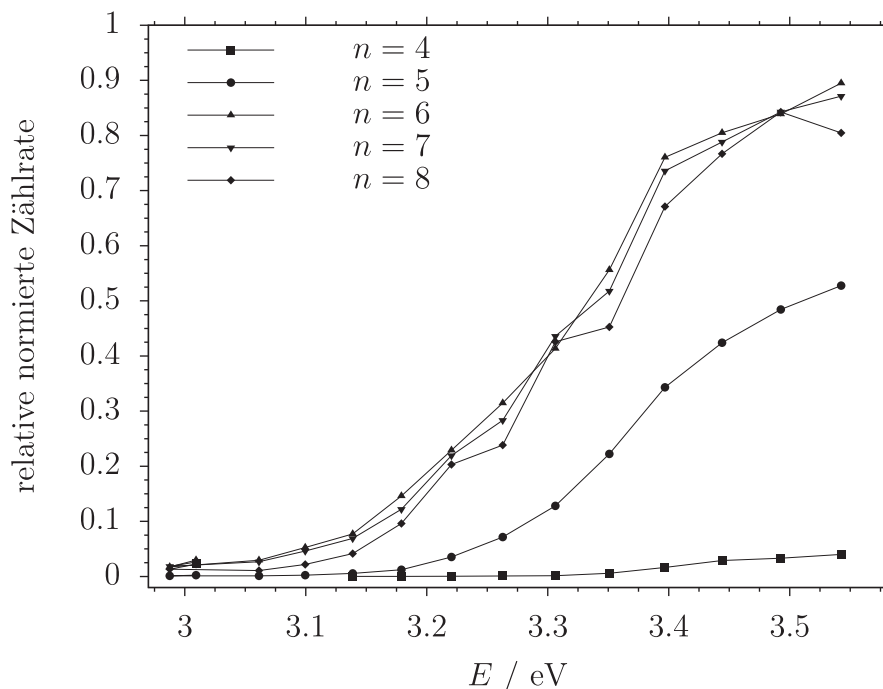


Abbildung 5.9: Kleine Cluster

Abbildung 5.10: Massenspektrum von  $\text{Na}(\text{MeOH})_n$ -Clustern bei 308 nm (schmale Verteilung).

In Abbildung 5.11 werden nun die relativen Zählraten als Funktion der Ionisationsenergie (in Elektronenvolt) für die unterschiedlichen Clustergrößen ( $n = 4$  bis 8) dargestellt. Die relativen Zählraten beziehen sich dabei auf die Zählrate bei der gegebenen Ionisationsenergie bezogen auf die Signalintensität bei 308 nm.

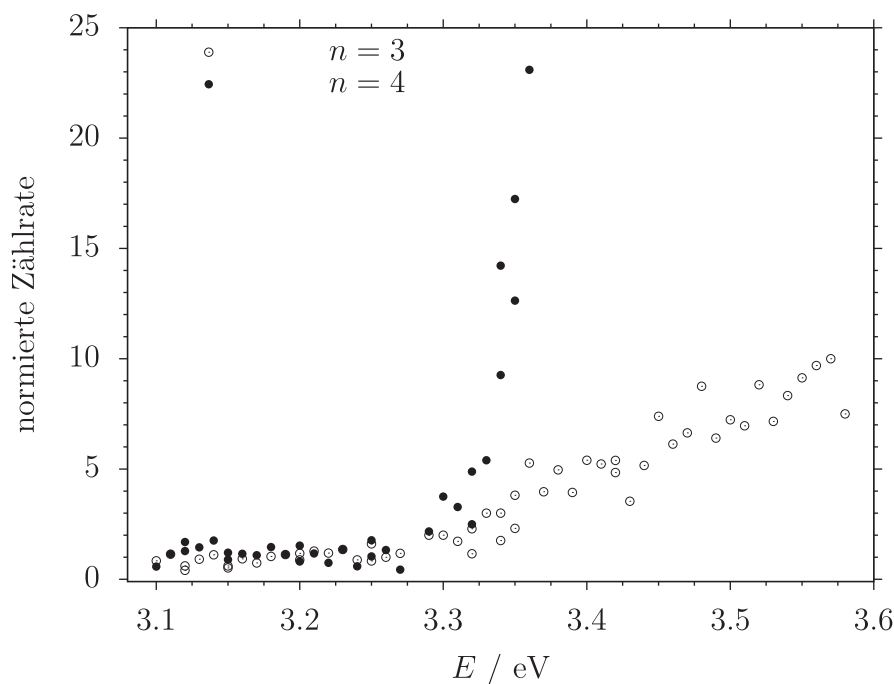


**Abbildung 5.11:** Relative normierte Zählraten als Funktion der Photonenenergie des Ionisationslasers für  $\text{Na}(\text{MeOH})_n$ -Cluster

Wie der Verlauf der relativen Zählraten zeigt, verhalten sich die Cluster der Größe  $n \geq 6$  gleich. Gleichzeitig lässt sich aus dem Diagramm ablesen, dass die Ionisationsschwelle von  $n = 4$  bis  $n = 6$  abfällt.

Der Verlauf der Zählrate für  $n = 3$  ließ sich aufgrund der sehr schwachen relativen Zählraten nicht sinnvoll mit ins Diagramm integrieren. Werden allerdings die absoluten Zählraten von  $n = 3$  und  $n = 4$  miteinander verglichen, wie es in Abbildung 5.12 der Fall ist, so sieht man auch für Cluster der Größe  $n = 3$  einen signifikanten Anstieg ab einer Photonenenergie von 3.35 eV.

Der graduelle Anstieg der Ionenzählraten bei steigender Photonenenergie ist typisch für Cluster und steht damit im Gegensatz zu den viel steileren Anstiegen wie sie bei Atomen und Molekülen zu finden sind. Der allmähliche Anstieg bei Clustern ist durch die strukturellen Veränderungen unterschiedlicher aber nahezu isoenergetischer Isomere bedingt und auch eine Verbreiterung der Ionisationssignale aufgrund von Autoionisationsprozessen muss berücksichtigt werden. Dieses Verhalten macht es schwierig für Clustersysteme eine eindeutige Ionisati-



**Abbildung 5.12:** Vergleich der absoluten normierten Zählraten für  $\text{Na}(\text{MeOH})_n$ -Cluster der Größe  $n = 3$  und  $4$ .

onsschwelle zu bestimmen. In einer Arbeit von Steinbach und Buck [12] wurde erfolgreich eine Methode nach Watanabe [70] benutzt, um die Photoionisationswellen von Na-dotierten Ammoniak-Clustern in einem breiten Clustergrößenbereich ( $n = 10$  bis  $1500$ ) zu bestimmen. Diese Bestimmungsmethode wurde bereits im Abschnitt 3.3.1 vorgestellt und erklärt. Die grafische Bestimmung der Ionisationspotentiale nach Watanabe ist für einige ausgewählte Clustergrößen in Abbildung 5.13 abgebildet. Dabei ist es nicht immer leicht zu erkennen, wo der Knick im Anstieg lokalisiert ist. Erschwert wird dies vor allem dadurch, dass im Bereich von ca.  $3.2$  bis  $3.35$  eV (ca.  $390$  bis  $370$  nm) in den meisten logarithmischen Auftragsungen die Zählrate leicht einbricht. In diesem Bereich wird der Farbstofflaser mit QUI als Farbstofflösung betrieben und dort wo der Farbstoff den effizientesten Laserübergang bietet, bricht die Laserleistung stark ein. Das Littrow-Gitter, das im Resonator für die Frequenzeinstellung verkippt wird, hat dort einen Bereichswechsel.

Die resultierenden Ionisationspotentiale sind nochmals in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Die gefundene Entwicklung der Ionisationspotentiale sollte dabei genauer sein als die exakten Werte. Der größere angegebene Fehler des Ionisationspotentials für  $n = 4$  und vor allem für  $n = 3$  ist damit begründet, dass die momentane Energiegrenze, bedingt durch den Farbstofflaser, bei  $3.57$  eV liegt, was sich nicht durch eine einzelne Messung bei  $4.03$  eV ( $308$  nm) kompensieren lässt. Für Cluster

## 5 Experimentelle Ergebnisse

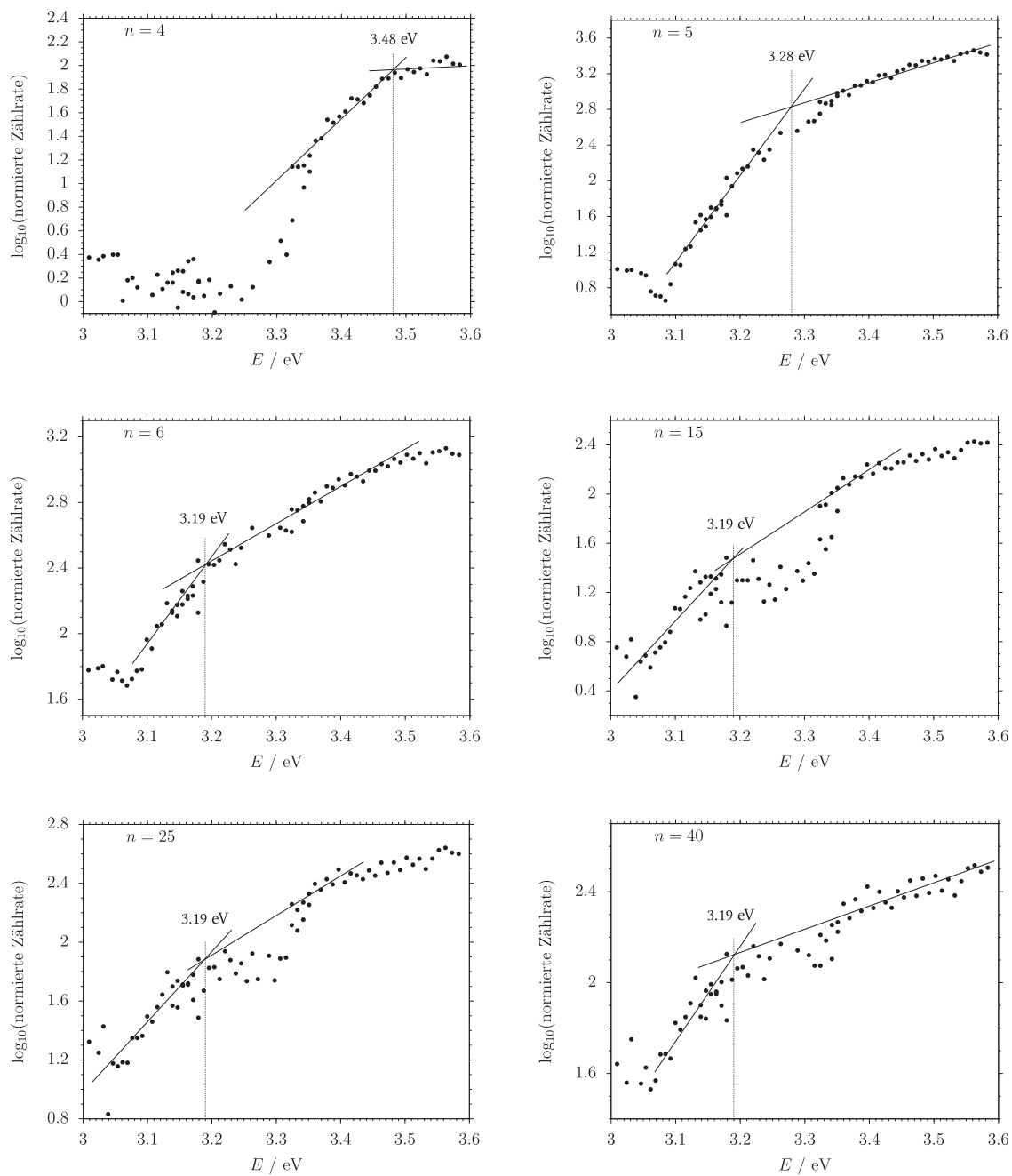


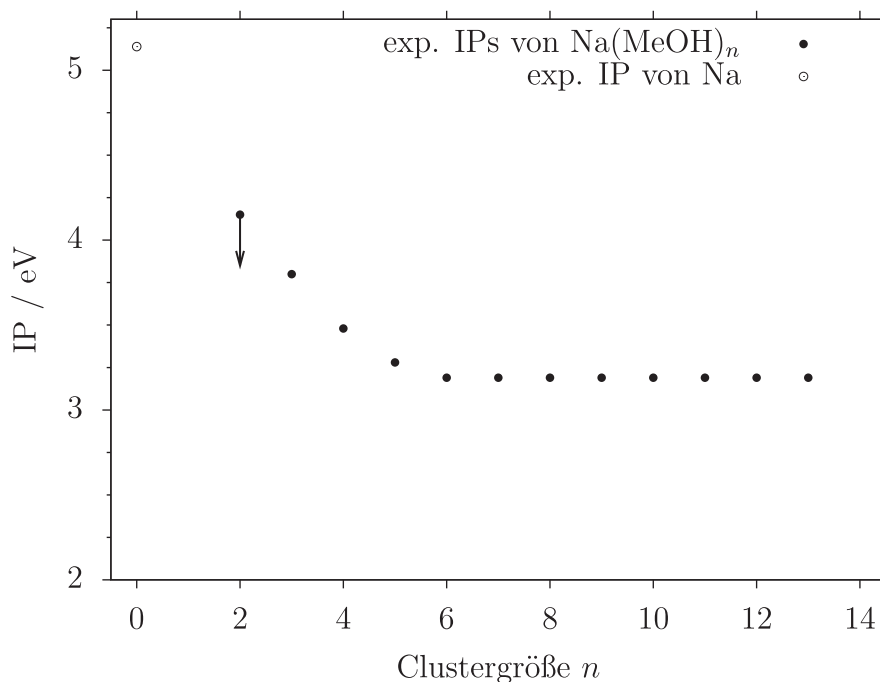
Abbildung 5.13: Bestimmung der Ionisationspotentiale für  $\text{Na}(\text{MeOH})_n$ -Cluster nach Watanabe.

der Größe  $n = 2$  wurde das Ionisationspotential grob abgeschätzt. Als Grundlage für diese Abschätzung diente die deutliche Ionenausbeute im Spektrum, bei dem mit 308 nm ionisiert wurde. Für größere Cluster bis  $n = 40$  wurden konstante Ionisationspotentiale bestimmt.

$n$	$IP / \text{eV}$	$n$	$IP / \text{eV}$
0	5.139 <sup>a</sup>	6	$3.19 \pm 0.05$
1	–	7	$3.19 \pm 0.05$
2	$4.15 > IP > 3.85$	8	$3.19 \pm 0.05$
3	$3.8 \pm 0.15$	10	$3.19 \pm 0.05$
4	$3.48 \pm 0.07$	20	$3.19 \pm 0.06$
5	$3.28 \pm 0.05$	40	$3.19 \pm 0.07$

**Tabelle 5.2:** Ionisationspotentiale für  $\text{Na}(\text{MeOH})_n$ -Cluster in eV. (<sup>a</sup> Ref. [57] entnommen)

Der Verlauf der experimentell bestimmten Ionisationspotentiale ist noch in Abbildung 5.14 als Funktion der Clustergröße dargestellt. Der Pfeil bei  $n = 2$  kennzeichnet den Bereich des abgeschätzten Ionisationspotentials.



**Abbildung 5.14:** Verlauf der experimentell bestimmten Ionisationspotentiale.

Die Ergebnisse der Methanolfmessungen, sowie deren Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen wurden bereits im Januar 2008 in einem Artikel [87] veröffentlicht.



## 5.3 Ethanol

Als weiteres Solvens-System für die Clusterbildung wurde Ethanol (EtOH,  $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--OH}$ ) verwendet. So kann der Einfluss der Kettenlänge und der Molekülgröße auf den Ionisationsprozess untersucht werden. Die Struktur von Ethanol ist in Abbildung 5.15 dargestellt.

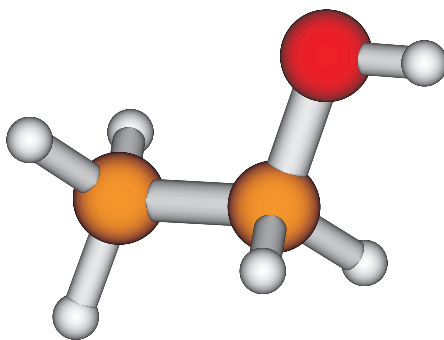


Abbildung 5.15: Struktur von Ethanol.

Der Dampfdruck von Ethanol ist verglichen zu Methanol etwas niedriger und lässt sich mit folgender Antoine-Gleichung im Temperaturbereich zwischen 273 und 350 K berechnen:

$$\log_{10}(p_{\text{EtOH}}/\text{bar}) = 5.37229 - \left( \frac{1670.409}{T/\text{K} - 40.191} \right) \quad (5.4)$$

( $p_{\text{EtOH}}$ : Dampfdruck von Ethanol in Bar;  $T$ : Temperatur in Kelvin)

### 5.3.1 Expansionsbedingungen

Auch im Falle der Na-dotierten Ethanol-Cluster wurden die Ionisationspotentiale bei zwei unterschiedlichen Expansionsbedingungen durchgeführt, so dass einerseits eine breite Clustergrößenverteilung und andererseits eine schmale Verteilung erzeugt wird. Durch die Messung der breiten Verteilung ist gewährleistet, dass die Ionisationspotentiale bis hin zur Clustergröße  $n = 40$  ausgewertet werden können. Durch den Vergleich mit den Ionisationspotentialen für die kleinen Cluster aus der schmalen Verteilung kann wiederum ein nennenswerter Einfluss von Fragmentierungsprozessen nach der Ionisation ausgeschlossen werden. Zwei exemplarische Massenspektren der verwendeten Expansionsbedingungen, aufgenommen bei 360 nm, sind in Abbildung 5.16 gezeigt.

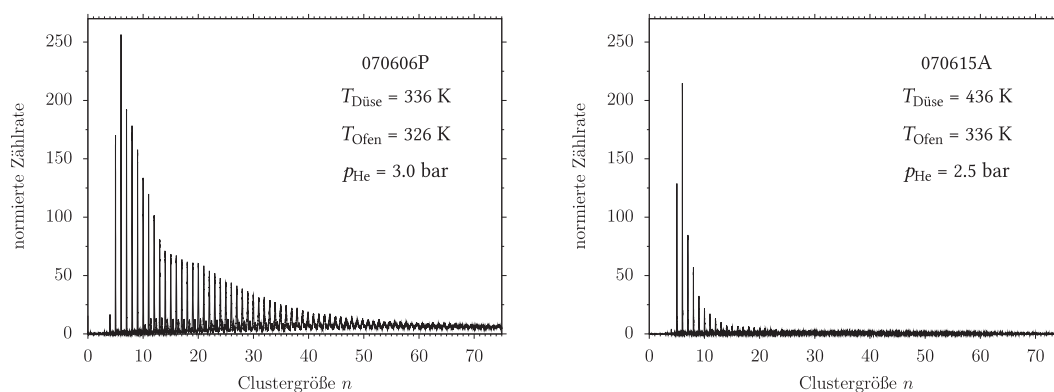


Abbildung 5.16: Vergleich der Clustergrößenverteilungen.

### 5.3.2 Bestimmung der Ionisationspotentiale

Zur Bestimmung der Ionisationspotentiale der  $\text{Na}(\text{EtOH})_n$ -Cluster wurde der Ionisationslaser im Bereich zwischen 346 und 420 nm in 2 nm-Schritten durchgestimmt. Dazu wurden die Laserfarbstoffe DMQ, QUI und PBBO verwendet. Einige Massenspektren, die bei unterschiedlicher Ionisationswellenlänge aber ansonsten identischer Expansionsbedingungen aufgenommen wurden, sind in Abbildung 5.17 zu sehen.

Betrachtet man die Spektren genau, so sieht man neben der  $\text{Na}(\text{EtOH})_n$ -Verteilung zusätzlich noch eine schwache Verteilung, deren Peaks jeweils etwas versetzt zu denen der  $\text{Na}(\text{EtOH})_n$ -Verteilung im Massenspektrum auftauchen. Dabei handelt es sich um eine Verunreinigung durch Wasser, so dass im Massenspektrum zusätzlich zu den reinen  $\text{Na}(\text{EtOH})_n$ -Clustern auch Mischcluster  $(\text{Na}(\text{H}_2\text{O}))(\text{EtOH})_n$  auftauchen. Da das für die Messungen verwendete Ethanol (vgl. Tabelle 2.3, S. 58) kaum Wasserverunreinigungen beinhaltet, muss die Verunreinigung mit Wasser auf anderem Wege passiert sein. Wird das Messsystem gewechselt, so muss der Ofen entweder ausgebaut und gereinigt werden, was jedoch mit viel Aufwand verbunden ist, da die Ofenposition anschließend neu justiert werden muss, oder der Ofen wird solange (ggf. bei erhöhter Ofentemperatur) betrieben, bis die eingefüllte Substanz aufgebraucht ist, was sich mithilfe von Massenspektren kontrollieren lässt, so dass auch aus vorangehenden Messungen keine Wasser-Reste im Ofen verbleiben sollten. Während einer gewissen Messphase trat das Problem der Wasser-Verunreinigungen sehr häufig und meist sehr viel gravierender auf, als dies in den in Abbildung dargestellten Massenspektren der Fall ist. Das Problem war wohl eine undichte Zuleitung zum Ofen, über die, sofern kein Überdruck an Helium in der Leitung war, Luft angesaugt wurde. Seitdem die Leitung neu abgedichtet wurde und der letzte Absperrhahn vor dem Ofen in Messpausen geschlossen wird, gab es keine größeren Probleme mehr mit ungewollten Wasser-Mischclustern.

Wie die Ausschnittsvergrößerung (s. Abbildung 5.18) der kleinen Cluster zeigt, gibt es neben dem allgemeinen Trend, dass die Zählraten mit steigender Wellenlänge abfallen, teilweise wieder unterschiedliche Verhältnisse zwischen Peaks verschiedener Clustergröße. Besonders auffällig ist diese Tendenz beim Vergleich der Clustergrößen  $n = 5$  und  $6$ . Hingegen bleibt das Intensitätsverhältnis zwischen den Clustergrößen  $n = 6, 7$  und  $8$  konstant.

Wieder wurde auch ein Spektrum bei  $308\text{ nm}$  durch die direkte Einkopplung des Excimer-Lasers gemessen (s. Abbildung 5.19). In diesem ist deutlich ein Peak für  $\text{Na}(\text{EtOH})_2$  zu sehen.

Die Bestimmung der Ionisationspotentiale wird, wie auch bei den Methanol-Clustern, mithilfe der Watanabe-Methode durchgeführt. Einige der logarithmischen Auftragungen zur Bestimmung der Schwelle sind in Abbildung 5.20 zu sehen. Dabei wurden die Ionisationspotentiale bis Clustergröße  $n = 40$  bestimmt.

Für die Bestimmung des Ionisationspotentials für  $n = 4$  wurden nur die Massenspektren des DMQ-Bereiches herangezogen, da die Signalintensität im längerwelligen Bereich zu schwach ist. Für die Clustergröße  $n = 3$  konnte aufgrund der zu schwachen Signalintensitäten keine Ionisationsschwelle mithilfe der Watanabe-Methode durchgeführt werden. Die Abbildung 5.21, in der die Zählraten der Clustergrößen  $n = 3$  und  $4$  miteinander verglichen werden, zeigt jedoch auch für  $n = 3$  einen signifikanten Signalanstieg. Im Spektrum, das mit einer Ionisationswellenlänge von  $308\text{ nm}$  ( $4.03\text{ eV}$ ) aufgenommen wurde, zeigt die Zunahme der Signalintensität einen deutlichen Anstieg, was die Vermutung nahe legt, dass die Ionisationsschwelle unterhalb von  $4.03\text{ eV}$  liegt. So wurde die Ionisationsschwelle auf einen Wert von  $3.9\text{ eV}$  mit einem Fehler von  $0.2\text{ eV}$  abgeschätzt.

Ähnlich wie beim Methanol-System kann für das Ionisationspotential für die Clustergröße  $n = 2$  nur ein großes Intervall angegeben werden. Diese Abschätzung für  $\text{Na}(\text{EtOH})_2$  basiert dabei auf einem Vergleich der Massenspektren aufgenommen bei  $346$  und  $308\text{ nm}$ . Während bis  $346\text{ nm}$  kaum ein Signal für  $n = 2$  detektierbar ist, weist das Massenspektrum bei  $308\text{ nm}$  ein deutliches Signal auf. Für eine genauere Bestimmung der Ionisationsschwelle ist eine wellenlängenabhängige Messreihe im Bereich um  $308\text{ nm}$  nötig, was sich mit dem verwendeten Lasersystem nur mittels Frequenzverdopplung realisieren ließe.

Für die übrigen Messungen wurde durch Anlegen von Grenzgeraden ein Fehlerintervall von  $\pm 0.03\text{ eV}$  abgeschätzt. Die bestimmten Ionisationsschwellen sind nochmals in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Ab einer Clustergröße von  $n = 5$  sind die bestimmten Ionisationsschwellen innerhalb des angegebenen Fehlerintervalls konstant. Für  $n = 4$  wurde ein signifikant höherer Wert für die Ionisationsschwelle bestimmt. Dies wird nochmals durch die grafische Auftragung der Messergebnisse in Abbildung 5.22 verdeutlicht.

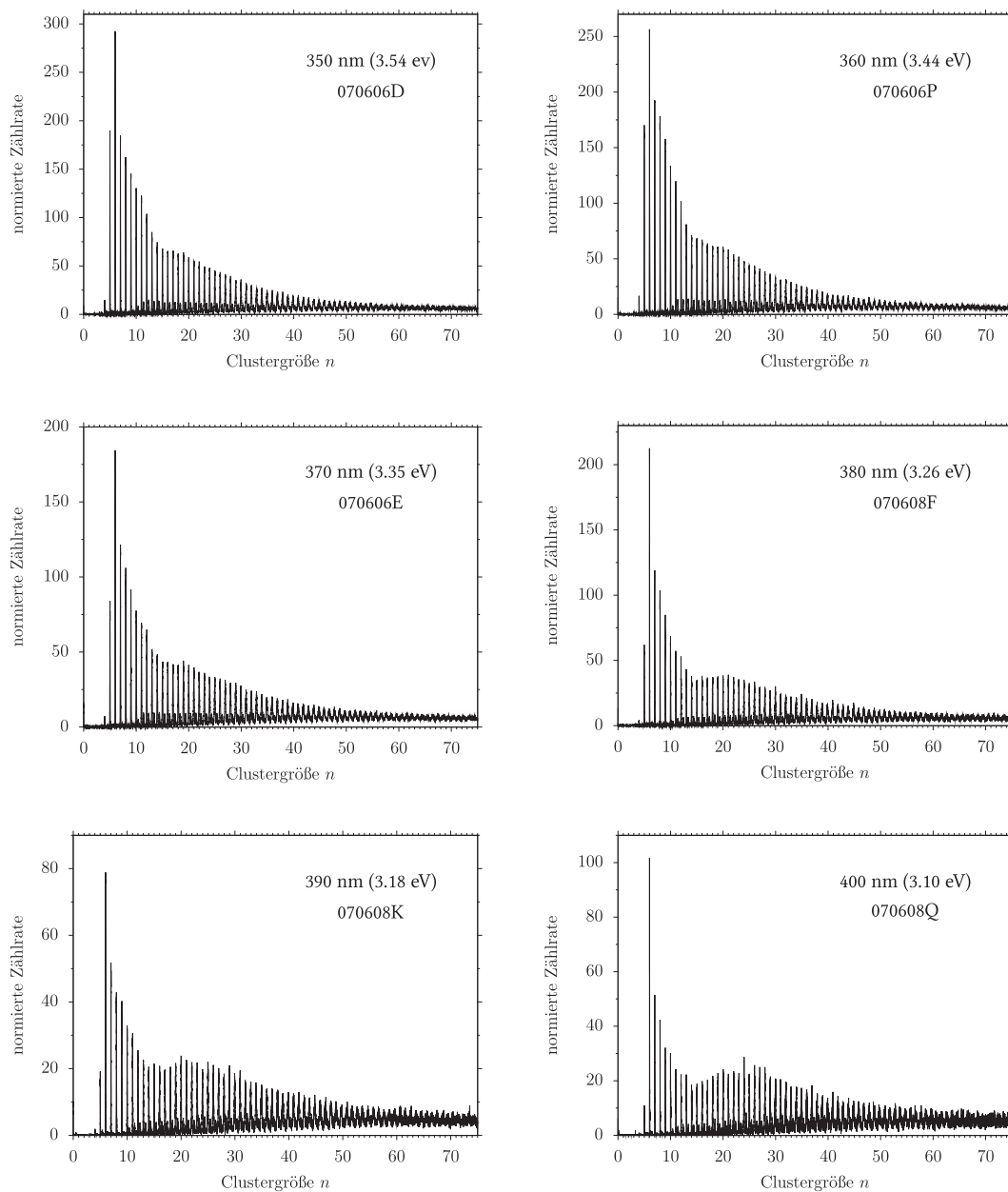


Abbildung 5.17: Massenspektren von Na-dotierten Ethanol-Clustern bei unterschiedlichen Wellenlängen aber gleichen Expansionsbedingungen.

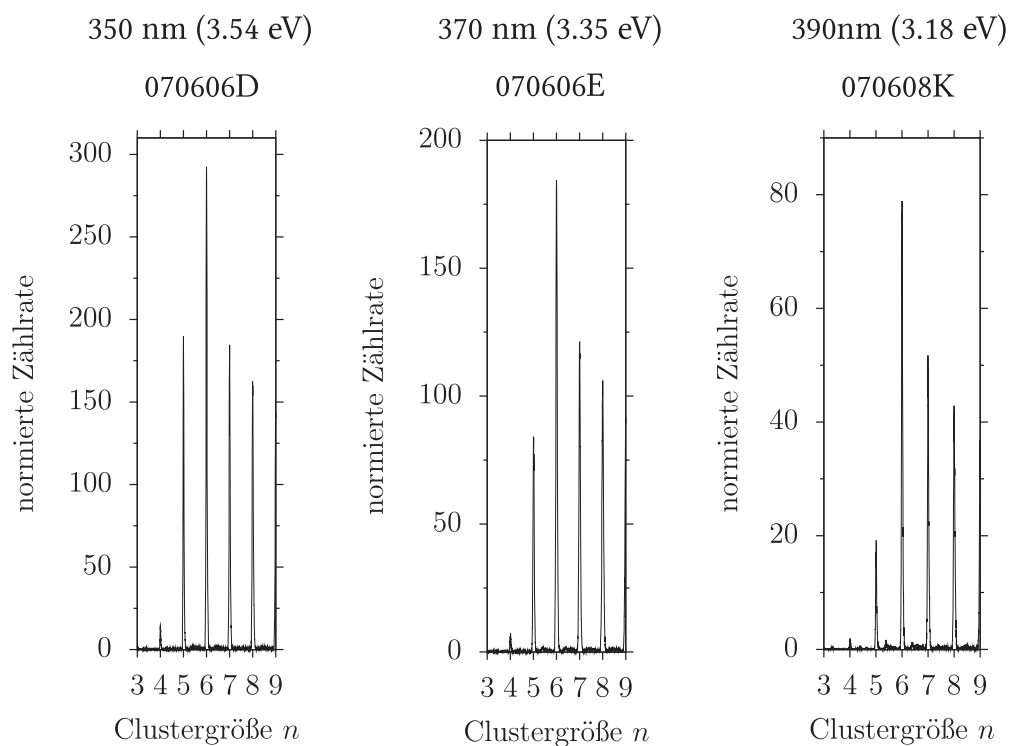


Abbildung 5.18: Vergleich der Zählratenverhältnisse von kleinen Clustergrößen bei 350 nm, 370 nm und 390 nm.

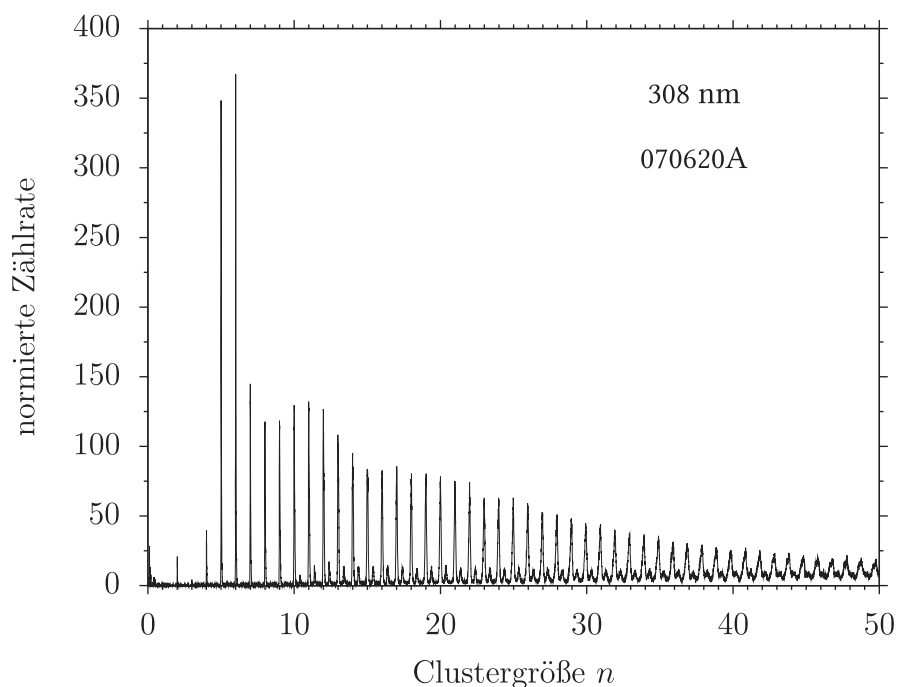


Abbildung 5.19: Massenspektrum von  $\text{Na}(\text{EtOH})_n$  bei 308 nm.

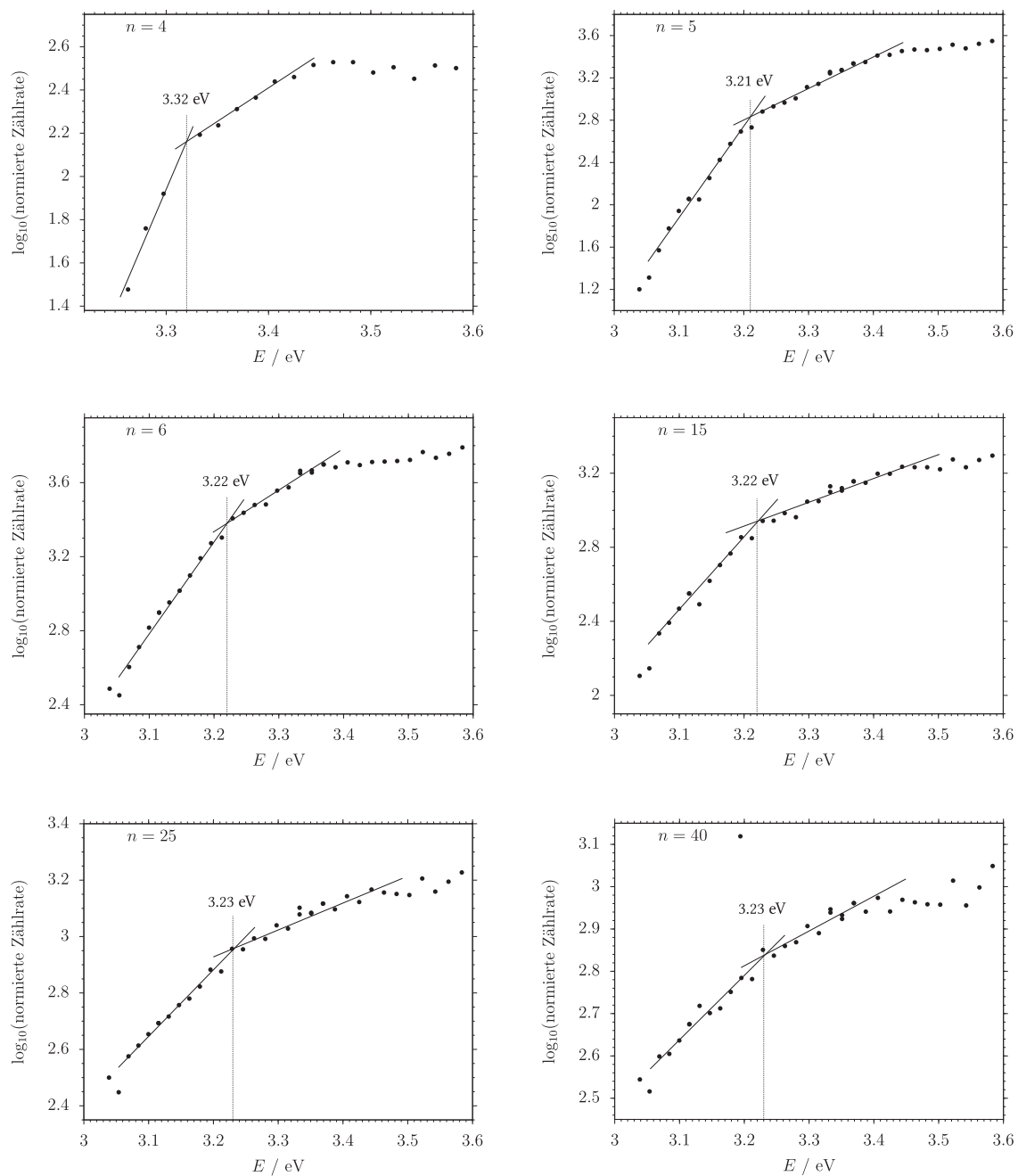


Abbildung 5.20: Bestimmung der Ionisationspotentiale für  $\text{Na}(\text{EtOH})_n$ -Cluster nach Watanabe.

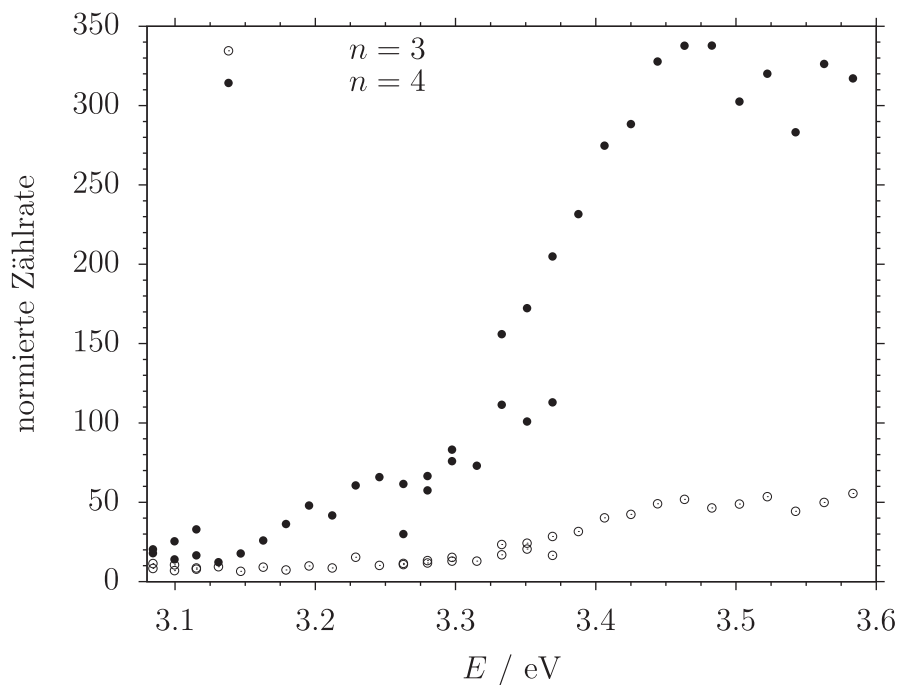


Abbildung 5.21: Vergleich der absoluten normierten Zählraten für  $\text{Na}(\text{EtOH})_n$ -Cluster der Größe  $n = 3$  und  $4$ .

$n$	$IP / \text{eV}$	$n$	$IP / \text{eV}$
0	5.139	8	$3.21 \pm 0.03$
1	–	9	$3.21 \pm 0.03$
2	$4.15 > IP > 3.85$	15	$3.22 \pm 0.03$
3	$3.9 \pm 0.2$	20	$3.23 \pm 0.03$
4	$3.32 \pm 0.03$	25	$3.23 \pm 0.03$
5	$3.21 \pm 0.03$	30	$3.23 \pm 0.03$
6	$3.22 \pm 0.03$	35	$3.23 \pm 0.03$
7	$3.21 \pm 0.03$	40	$3.23 \pm 0.03$

Tabelle 5.3: Ionisationspotentiale von *Ethanol*.

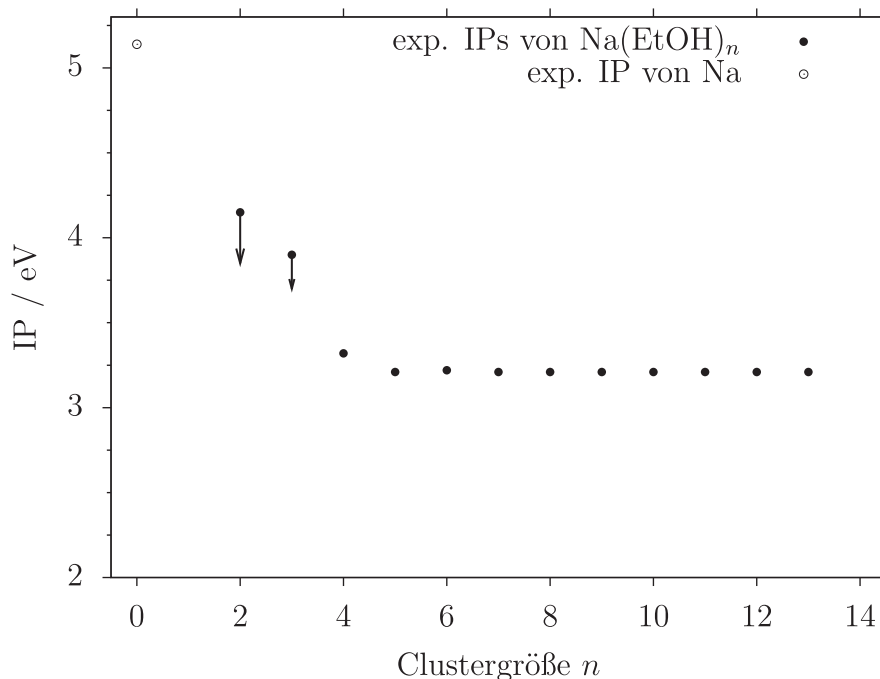


Abbildung 5.22: Verlauf der experimentell bestimmten Ionisationspotentiale.

## 5.4 *tert*-Butanol

Bei *tert*-Butanol<sup>5</sup> ( $t\text{-BuOH}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}$ ) handelt es sich um einen tertiären Alkohol, bei dem am zentralen Kohlenstoff-Atom drei Methyl-Gruppen und die Hydroxy-Gruppe gebunden sind. Die Struktur von *tert*-Butanol ist in Abbildung 5.23 dargestellt.

Der Dampfdruck lässt sich mithilfe folgender Antoine-Gleichung für den Temperaturbereich zwischen 310 und 355 K berechnen:

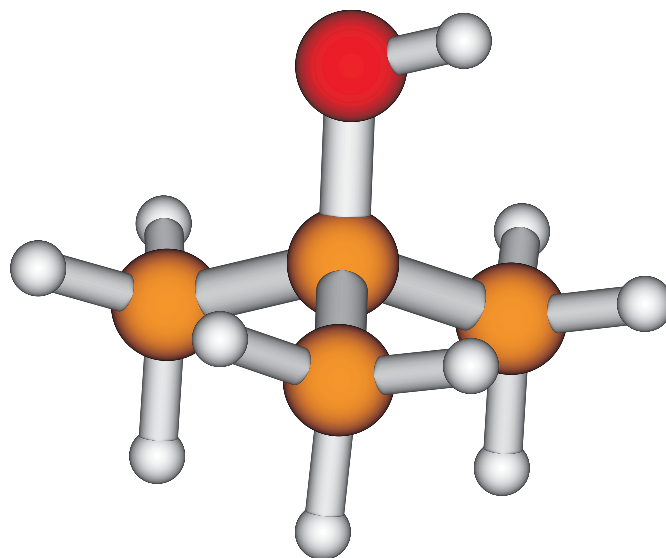
$$\log_{10}(p_{t\text{-BuOH}}/\text{bar}) = 4.49774 - \left( \frac{1174.869}{T/\text{K} - 93.92} \right) \quad (5.5)$$

( $p_{t\text{-BuOH}}$ : Dampfdruck von *tert*-Butanol in Bar;  $T$ : Temperatur in Kelvin)

Der Dampfdruck von *tert*-Butanol ist für die Größe des Moleküls und im Vergleich zu anderen Alkoholen verhältnismäßig groß. Aufgrund der sterisch anspruchsvollen und unpolaren *tert*-Butylgruppen wird die Ausbildung eines Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerks, das den Dampfdruck absenkt, erschwert.

<sup>5</sup>Eigentlich müsste es korrekter als *tert*-Butylalkohol bezeichnet werden, da es kein *tert*-Butan gibt.



Abbildung 5.23: Struktur von *tert*-Butanol.

### 5.4.1 Expansionsbedingungen

Auch für *tert*-Butanol wurden einige Testmessungen bei unterschiedlichen Expansionsbedingungen durchgeführt. Hier zeigte sich jedoch, dass dieses System sehr empfindlich auf die Düsentemperatur des Clusterofens reagiert. So gibt es eine deutliche Abnahme der Signalintensitäten im Massenspektrum bei Steigerung der Düsentemperatur. Da diese immer einige Kelvin höher als die Ofentemperatur eingestellt sein sollte, um Kondensation der Messsubstanz in der Düse zu vermeiden, beschränkte dies gleichzeitig die maximale Ofentemperatur. Die beste Clustergrößenverteilung ergab sich mit folgenden Expansionsbedingungen:

- Ofentemperatur:  $T_{\text{Ofen}} = 320 \text{ K}$
- Düsentemperatur:  $T_{\text{Düse}} = 314 \text{ K}$
- Helium Trägergasdruck:  $p_{\text{He}} = 3.0 \text{ bar}$

Die so erhaltene Verteilung hat verglichen mit dem Methanol- und Ethanol-System eine deutlich niedrigere Signalintensität. Außerdem handelt es sich um eine sehr schmale Verteilung, so dass nur Cluster bis zu einer Clustergröße von etwa  $n = 12$  detektiert werden konnten. Durch eine Steigerung des Trägergasdrucks konnte die Verteilung auch nicht hin zu größeren Clustern verbreitert werden, da es zu diesem Zeitpunkt Probleme mit dem Hintergrundsdruck in der Expansionskammer gab. So war der Hintergrundsdruck sehr hoch und über einen längeren Zeitraum nicht stabil, was das Einhalten von konstanten Messbedingungen zusätzlich erschwerte. Eine Steigerung des Trägergasdrucks führte auch zu einer Abnahme der

Signalintensitäten, da ab einem Hintergrundsdruck von ca.  $3 - 5 \cdot 10^{-3}$  mbar die Pumpleistung der Öldiffusionspumpe zusammenzubrechen beginnt. Auch das Befüllen der Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff brachte keine Verbesserung. Etwas später stellte sich heraus, dass Gas an der Düsenbefestigung seitlich entwich und der Dichtring zwischen Düse und Ofen erneuert werden musste. Außerdem war eine Lötstelle der Ofenzuleitung in der Expansionskammer undicht, so dass in Zukunft auch Messungen mit höherem Trägergasdruck möglich sein sollten.

### 5.4.2 Bestimmung der Ionisationspotentiale

Für die Messungen zur Bestimmung der Ionisationspotentiale wurde der Ionisationslaser im Bereich zwischen 346 und 416 nm in 2 nm-Schritten durchgestimmt. Einige Massenspektren, die bei unterschiedlichen Ionisationswellenlängen aufgenommen wurden, sind in Abbildung 5.24 dargestellt. Zusätzlich wurde auch ein Spektrum bei 308 nm aufgenommen (s. Abbildung 5.25).

Aufgrund der sehr schwachen Signale und der schmalen Verteilung konnten so nur die Ionisationspotentiale für die Clustergrößen  $n = 5 - 8$  bestimmt werden. Bei diesem System wird für die Bestimmung der Ionisationspotentiale sowohl die Methode nach Watanabe, als auch die Methode des steilsten Gradienten (vgl. Abschnitte 3.3.1 und 3.3.2) angewendet.

Mithilfe der Watanabe-Methode können die Ionisationspotentiale der Clustergrößen  $n = 6 - 8$  aufgrund von starken Schwankungen nur sehr ungenau bestimmt werden. Vielmehr wurde über eine Betrachtung von Grenzfällen das Ionisationspotential auf einen gewissen Bereich eingeschränkt. Auf die Auswertung von  $n = 5$  wurde wegen der schlechten Signale verzichtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

Die Bestimmungsmethode der Ionisationspotentiale mithilfe des steilsten Gradienten wird für die Clustergrößen  $n = 5 - 8$  durchgeführt. Die Auftragung der normierten Zählraten als Funktion der Photonenenergie zur Bestimmung der Ionisationsschwelle sind in Abbildung 5.26 zu sehen. Die Extrapolationsgeraden werden von Hand durch die Messpunkte des steilsten Anstiegs gelegt. Durch die Verwendung von Grenzgeraden wird auch das Fehlerintervall der so bestimmten Ionisationspotentiale ermittelt. Im Falle von  $n = 8$  ist eine etwas stärkere Streuung der Messwerte zu beobachten, so dass auch das Fehlerintervall größer abgeschätzt wird. Die ermittelten Ionisationspotentiale der  $\text{Na}(t\text{-BuOH})_n$ -Cluster sind in Tabelle zusammengefasst.

Der Vergleich der beiden Bestimmungsmethoden zeigt, dass mit beiden Methoden ähnliche Ionisationspotentiale bestimmt werden können. Jedoch ist aufgrund der in Abbildung 5.26 gezeigten Signalanstiege zu vermuten, dass die tatsächlichen Ionisationspotentiale bei höherer Energie liegen, da kein Abfall des Signalanstieges zu beobachten ist. Für eine genauere Bestimmung der Ionisationspotentiale für  $\text{Na}(t\text{-BuOH})_n$ -Clustern ist es erforderlich, weitere Massenspektren bei höheren

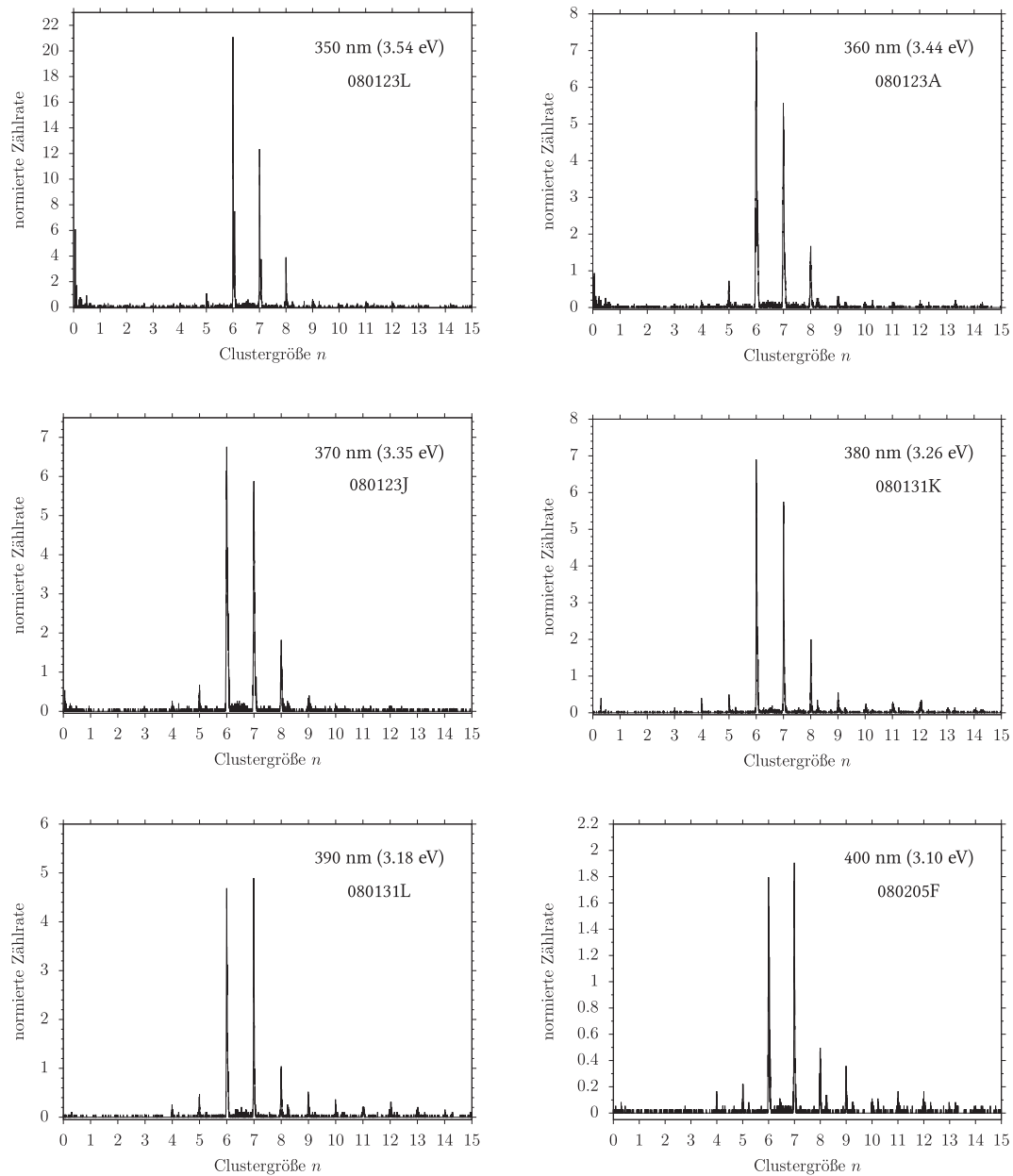


Abbildung 5.24: Massenspektren von Na-dotierten Butanol-Clustern bei unterschiedlichen Wellenlängen aber gleichen Expansionsbedingungen.

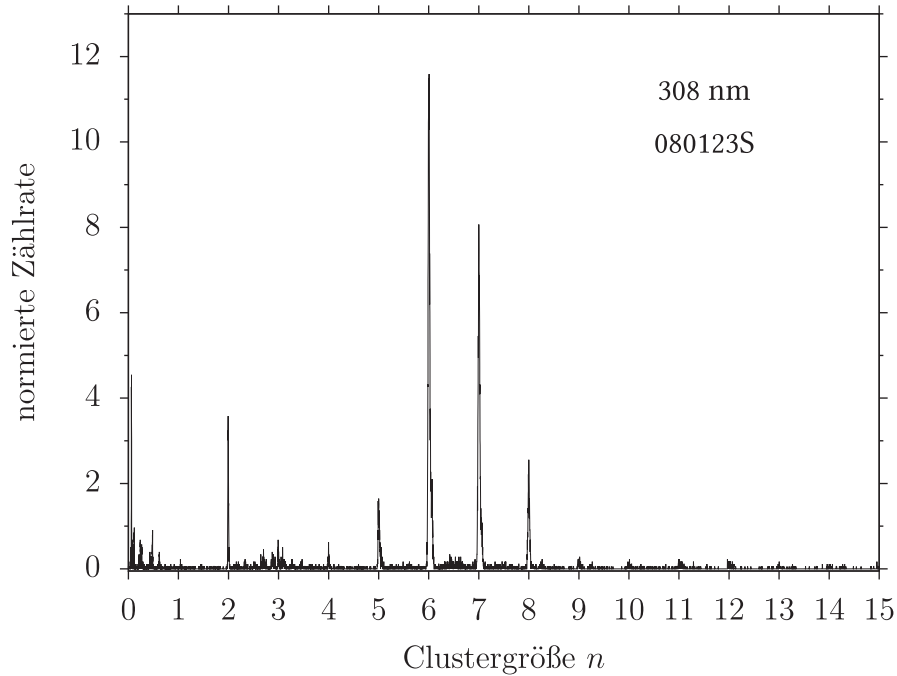


Abbildung 5.25: Massenspektrum von  $\text{Na}(t\text{-BuOH})_n$ -Clustern bei 308 nm.

$n$	Ionisationspotentiale / eV	
	Watanabe-Methode	steilster Gradient
5	–	$3.17 \pm 0.04$
6	3.11 – 3.16	$3.15 \pm 0.04$
7	3.10 – 3.16	$3.16 \pm 0.04$
8	3.10 – 3.15	$3.15 \pm 0.06$

Tabelle 5.4: Bestimmte Ionisationspotentiale von  $\text{Na}(t\text{-BuOH})_n$ -Clustern nach der Watanabe-Methode und der Methode des steilsten Gradienten.

## 5 Experimentelle Ergebnisse

---

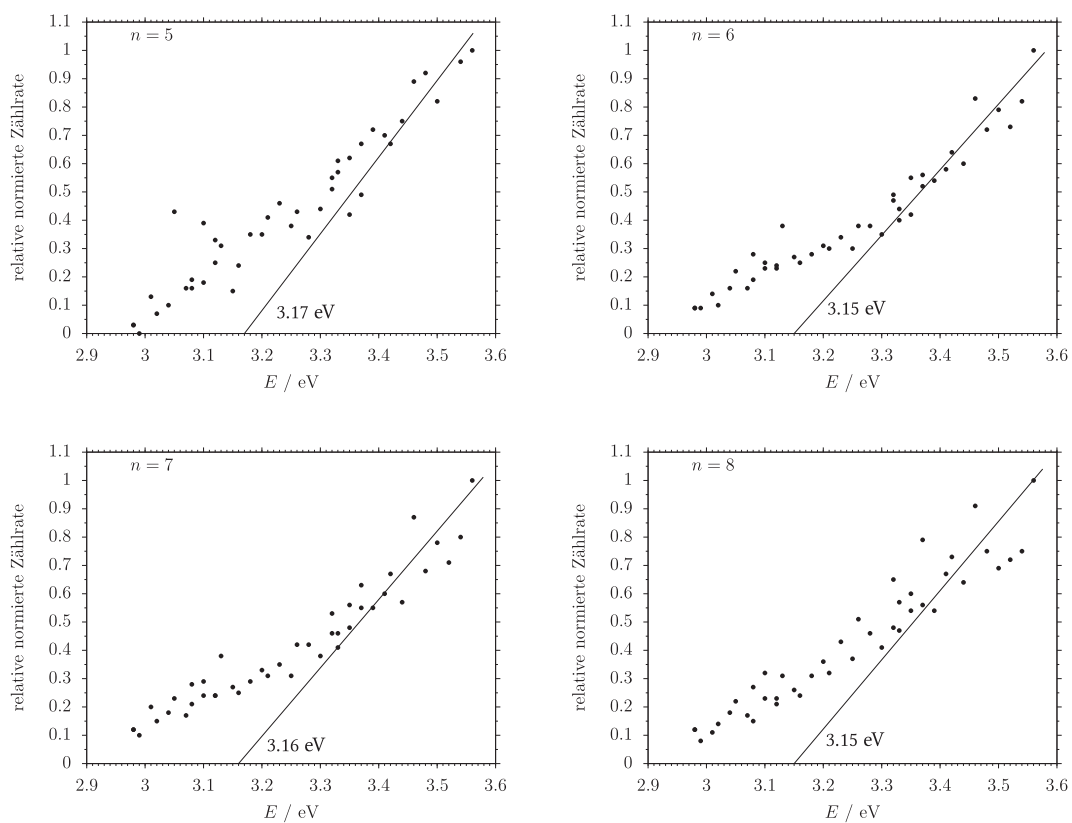


Abbildung 5.26: Bestimmung der Ionisationspotential von  $\text{Na}(t\text{-BuOH})_n$ -Clustern mithilfe der Methode des steilsten Gradienten für  $n = 5 - 8$ .

Ionisationsenergien zu messen. Dieses war aufgrund der experimentellen Beschränkungen des Lasersystems im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

Eine Frequenzverdopplung des Farbstofflasers würde diese Beschränkung aufheben. Da der Prozess der Frequenzverdopplung jedoch nur eine Effizienz von etwa 10 % für die erzeugte Laserleistung hat, wären für das *tert*-Butanol-System weitere Verbesserungen für stärkere Signale erforderlich.

Eine mögliche Erklärung für die sehr schwachen Signale der Na-dotierten *tert*-Butanol-Cluster ist, dass das Natrium-Atom nach der Anlagerung an den Cluster teilweise durch die großen, unpolaren *tert*-Butylgruppen so abgeschirmt wird, dass das 3s-Elektron nicht solvatisiert wird und somit auch die Ionisationsschwelle des Natriums nicht die nötige Absenkung erfährt.

## 5.5 Ethanolamin

Ethanolamin (EA,  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ )<sup>6</sup> wurde als Solvens für die Na-dotierten Cluster gewählt, da es neben der Hydroxy-Gruppe auch noch über eine Amin-Funktionalität verfügt. So hat dieses Molekül sowohl Ähnlichkeit zu den bisher untersuchten Alkoholsystemen als auch zum Ammoniaksystem. Die Struktur von Ethanolamin ist in Abbildung 5.27 dargestellt.

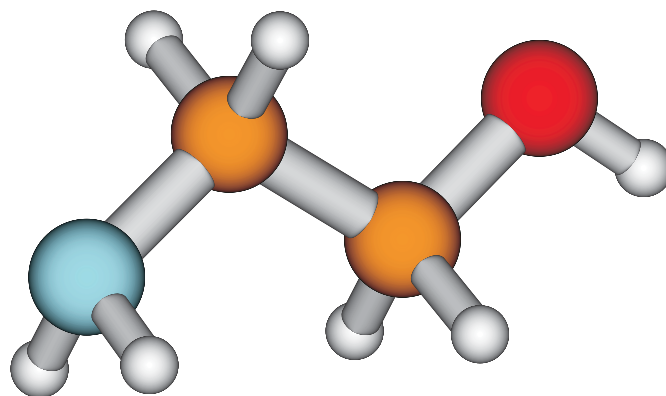


Abbildung 5.27: Struktur von Ethanolamin.

Als Messsystem hat sich Ethanolamin als schwierig herausgestellt, da es bei der Expansion recht schnell zu Ablagerungen in der Düse kommt, welche die Düsengeometrie und so auch die Größenverteilung verändern. Um für die Messungen möglichst konstante Bedingungen zu garantieren ist es bei diesem System nötig, vor jedem Messtag die Düse im Ultraschallbad zu säubern. Dies ist eine sehr zeitraubende Arbeit, da für den Düsenausbau die große Öldiffusionspumpe erst heruntergefahren und danach auch wieder hochgefahren werden muss. Für einen Umstieg auf ein anderes Messsystem ist eine gründliche Reinigung des gesamten Clusterofens nötig. Hierfür muss dieser aus der Halterung in der Expansionskammer ausgebaut werden, was nach einem Wiedereinbau eine Justage der Ofenposition unumgänglich macht.

### 5.5.1 Expansionsbedingungen

Auch im Falle vom Ethanolamin wurden auf der Suche nach guten Expansionsbedingungen verschiedene Testreihen durchgeführt. In Abbildung 5.28 sind einige Massenspektren von Ethanolamin zu sehen, bei denen der Helium-Trägergasdruck variiert wurde. Die übrigen Expansionsbedingungen wurden nicht verändert: Ionisationswellenlänge 440 nm, Ofentemperatur 423 K und Düsentemperatur 444 K. Es ist deutlich zu erkennen, wie bei steigendem Trägergasdruck der Anteil an großen

<sup>6</sup>wird auch als 2-Aminoethanol bezeichnet

Clustern zunimmt, während die Intensität der kleinen Cluster deutlich abnimmt. Besonders beim Massenspektrum mit 5.0 bar Trägergasdruck macht sich auch der Einfluss des gestiegenen Hintergrundsdrucks bemerkbar, was die Gesamtzahl an erzeugten Clustern deutlich senkt.

Für die Messreihen zur Bestimmung der Ionisationspotentiale wurden im Vergleich zu den Trägergasdruckvariationsmessungen sowohl Ofen- als auch Düsentemperatur etwas gesenkt, denn mit steigender Düsentemperatur nimmt die Geschwindigkeit der Düsenverschmutzung zu.

### 5.5.2 Bestimmung der Ionisationspotentiale

Die für die Bestimmung der Ionisationspotentiale verwendeten Massenspektren wurden bei einer Ofentemperatur von 367 K, einer Düsentemperatur von 379 K und 3.5 bar Trägergasdruck aufgenommen. Dazu wurde die Ionisationswellenlänge im Bereich von 370 nm (3.35 eV) bis 500 nm (2.48 eV) durchgestimmt. Im Bereich von 370–462 nm wurde die Ionisationswellenlänge in 2 nm-Schritten und ab 465 nm in 5 nm-Schritten verändert. In Abbildung 5.29 sind einige Massenspektren bei unterschiedlichen Ionisationswellenlängen dargestellt.

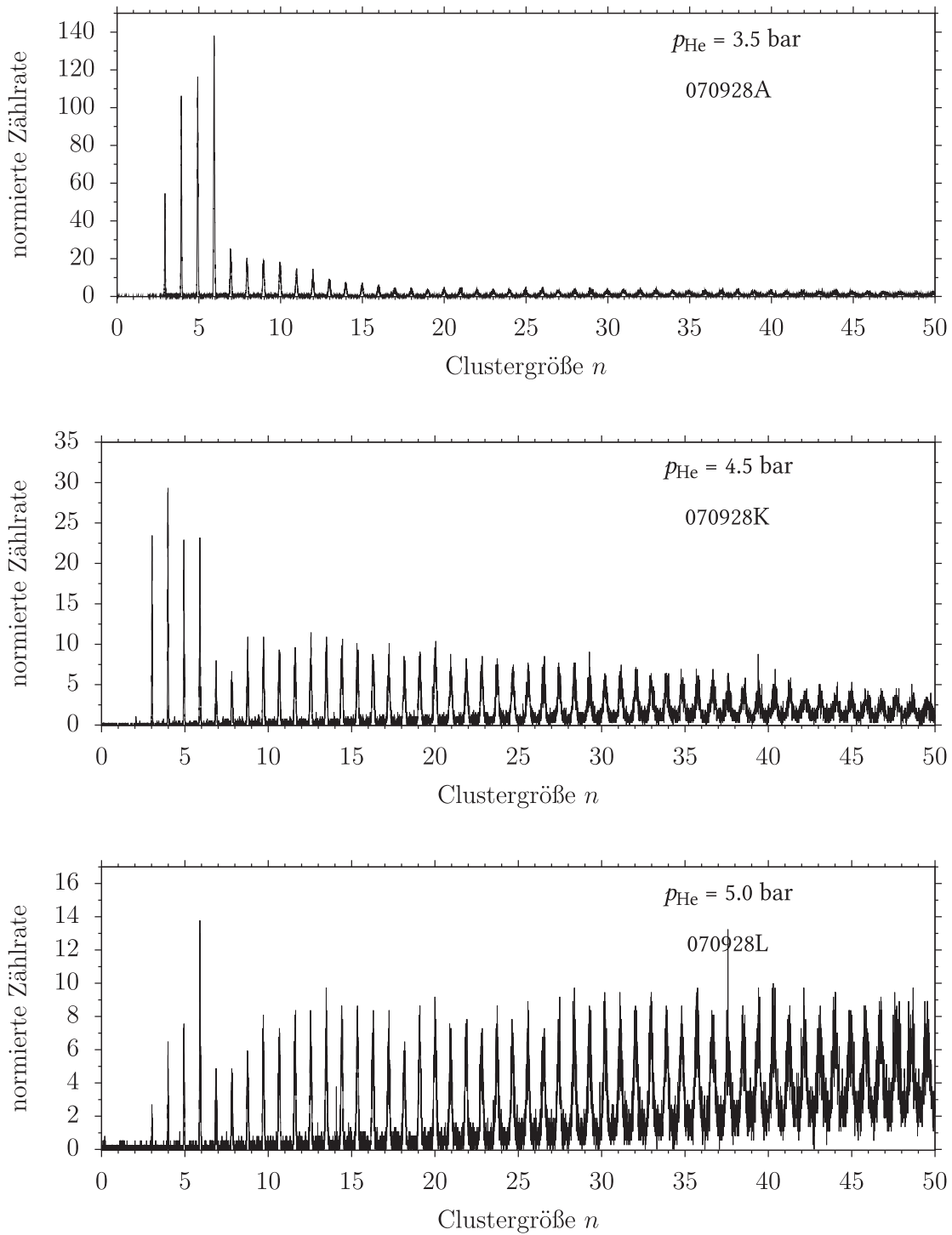
Für die Clustergröße  $n = 2$  konnte mit der Bestimmungsmethode nach Watanabe keine eindeutige Ionisationsschwelle bestimmt werden, so dass für dieses System die in Abschnitt 3.3.2 vorgestellte Methode des steilsten Gradienten angewendet wird (s. Abbildung 5.30 erster Graph). Die Extrapolation auf die Basislinie ergibt dabei ein Ionisationspotential von ca. 3.1 eV. Zusätzlich wird ein Fehlerbereich von  $\pm 0.1$  eV abgeschätzt.

Für die größeren Cluster  $n \leq 15$  wird die Watanabe-Methode zur Bestimmung der Ionisationspotentiale verwendet. Die entsprechenden Graphen für die grafische Bestimmung der Schwellen sind in den Abbildungen 5.30 und 5.31 abgebildet.

Für die Clustergröße  $n = 3$  wird so eine Ionisationsschwelle von 2.84 eV und für  $n = 4$  von 2.77 eV gefunden. Die entsprechenden Fehlerintervalle werden mithilfe von Grenzgeraden auf  $\pm 0.03$  eV abgeschätzt.

Für die größeren Cluster wird die Bestimmung der Ionisationsschwelle etwas ungenauer, da im Bereich des „Knicks“ in der logarithmischen Auftragung die Messpunktdichte hin zu geringerer Photonenenergie abnimmt und nur recht wenige Messungen existieren. Bei Betrachtung des Signalverlaufs wird ein großer Signalabfall deutlich, der für den Bereich des Ionisationspotentials charakteristisch ist. Jedoch nimmt die abgeschätzte Unsicherheit der Ionisationsschwelle ab Clustergröße  $n = 5$  zu. So wurde für  $n = 5$  ein Ionisationspotential von ungefähr  $(2.70 \pm 0.05)$  eV bestimmt, welches für  $n = 6$  leicht auf  $(2.68 \pm 0.07)$  eV abfällt. Dieser leichte Abfall lässt sich aus der Watanabe-Auftragung schon aufgrund der großen Ungenauigkeit nicht genau ablesen, sondern ergibt sich vielmehr aus dem Verlauf der Signalintensitäten für  $n = 5$  und  $n = 6$  beim direkten Vergleich der





**Abbildung 5.28:** Variation des Trägergasdrucks und der Einfluss auf die Clusterverteilung. Alle Spektren wurden mit einer Ionisationswellenlänge von 440 nm (2.82 eV) gemessen.

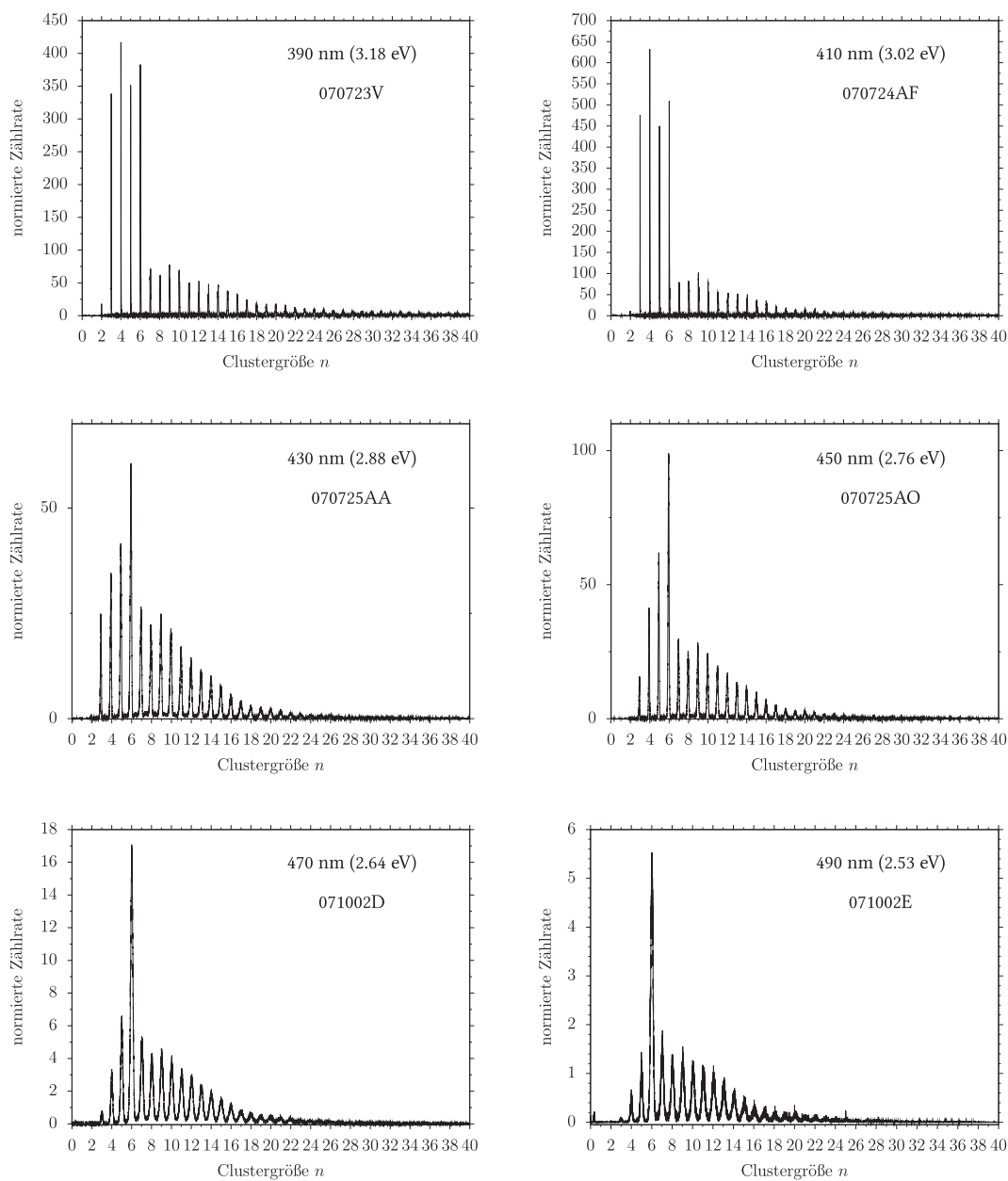
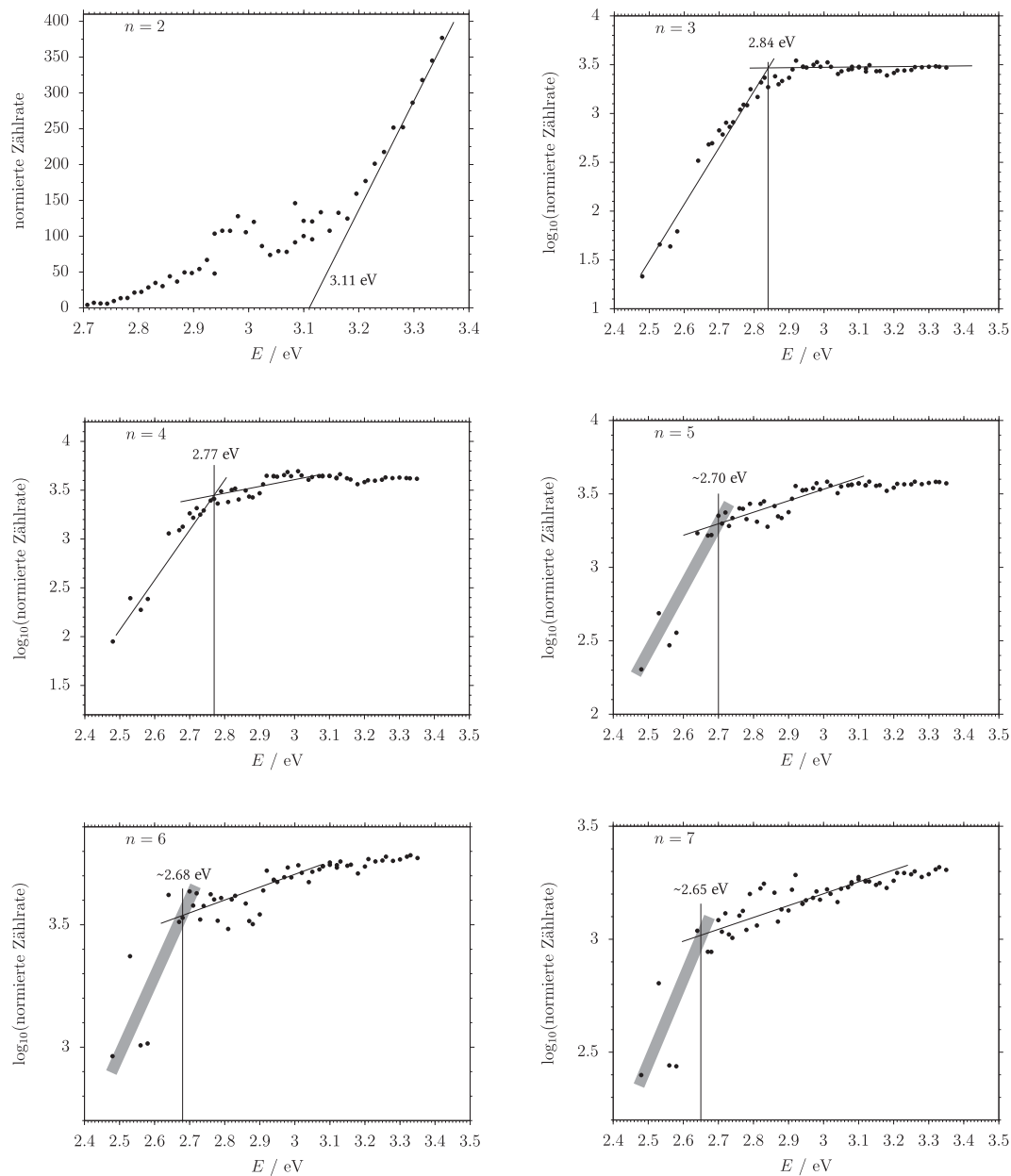
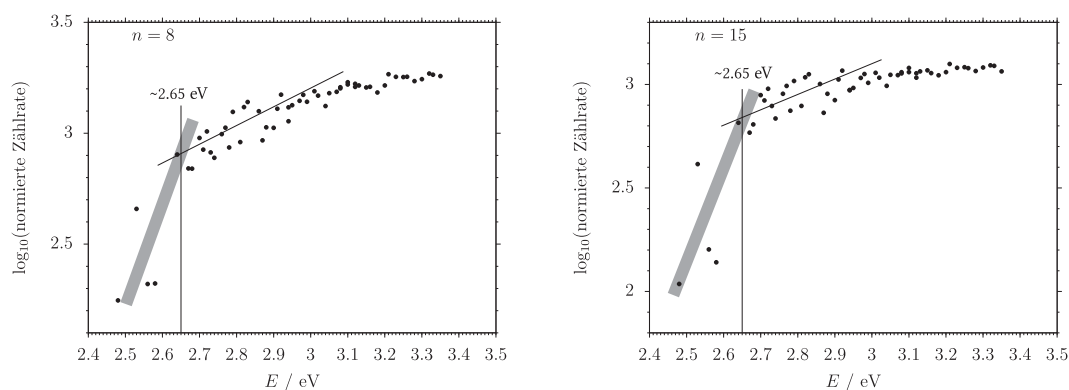


Abbildung 5.29: Massenspektren von Na-dotierten Ethanolamin-Clustern bei unterschiedlichen Wellenlängen aber gleichen Expansionsbedingungen.

## 5 Experimentelle Ergebnisse



**Abbildung 5.30:** Bestimmung der Ionisationspotentiale für Ethanolamin-Cluster der Größe  $n = 2 - 7$ . Dabei wird  $n = 2$  nach der Methode des steilsten Gradienten und  $n = 3 - 7$  werden nach der Watanabe-Methode ausgewertet.



**Abbildung 5.31:** Bestimmung der Ionisationspotentiale nach Watanabe für Ethanolamin-Cluster der Größe  $n = 8$  und  $15$ .

einzelnen Massenspektren. In Abbildung 5.29 erkennt man, dass sich die relative Intensität bei niedrigen Photoionisationsenergien zugunsten von  $n = 6$  entwickelt, was auf ein etwas niedrigeres Ionisationspotential hindeutet. Für die Clustergrößen  $n = 7 - 15$  wird ein konstantes Ionisationspotential von  $2.65 \text{ eV}$  bei einem abgeschätzten Fehler von  $\pm 0.07 \text{ eV}$  bestimmt.

Betrachtet man für noch größere Cluster den Signalverlauf im Vergleich zu benachbarten Peaks im Massenspektrum, so lassen sich für die Na-dotierten Ethanolamin-Cluster von  $n = 7$  bis  $25$  keine relativen Änderungen der Signalintensitäten feststellen, so dass alle Cluster sehr ähnliche bzw. gleiche Ionisationspotentiale im Bereich von  $2.65 \text{ eV}$  besitzen müssen. Für den Verlauf der Ionisationspotentiale für Cluster größer als  $n = 25$  ist eine breitere Clustergrößenverteilung im Massenspektrum nötig.

Die Ergebnisse der Ionisationspotentialbestimmung für das  $\text{Na}(\text{EA})_n$ -System bis zur Clustergröße  $n = 25$  ist in Tabelle 5.5 nochmals zusammengefasst.

$n$	$IP / \text{eV}$	$n$	$IP / \text{eV}$
1	–	6	$2.68 \pm 0.07$
2	$3.1 \pm 0.1$	7	$2.65 \pm 0.07$
3	$2.84 \pm 0.03$	8	$2.65 \pm 0.07$
4	$2.77 \pm 0.03$	15	$2.65 \pm 0.07$
5	$2.70 \pm 0.05$	bis 25	$2.65 \pm 0.1$

**Tabelle 5.5:** Ionisationspotentiale für  $\text{Na}(\text{EA})_n$ -Cluster.

## 5.6 Erste Versuche zur IR-Spektroskopie von Clustern

Die Idee und das Prinzip wurde bereits im Kapitel 2.2.2.1 auf Seite 51 vorgestellt. Dabei erfolgt die für die Ionisation nötige Anregung der Na-dotierten Cluster durch die Verwendung von zwei Lasersystemen. Zuerst werden die Cluster durch einen durchstimmbaren IR-Laser schwingungsangeregt, um anschließend durch die Photonen des zweiten Lasersystems ionisiert zu werden. Hierbei wird die Wellenlänge des zweiten Lasers so eingestellt, dass die Photonenenergie ohne vorherige Schwingungsanregung nicht ausreicht, um die Cluster zu ionisieren.

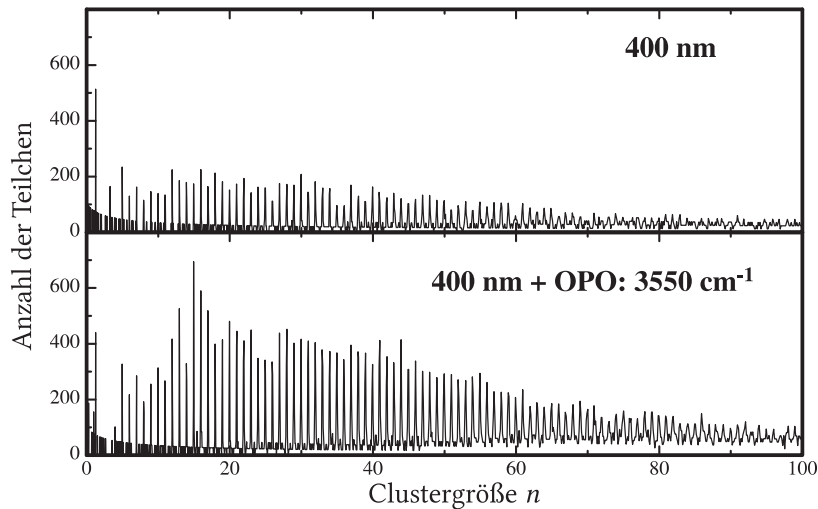
Wie bereits bei der Bestimmung der Ionisationspotentiale gesehen, sind die Ionisationsübergänge von Clustern nicht so scharf wie bei Molekülen oder Atomen, so dass auch unterhalb der bestimmten Ionisationspotentiale ein gewisser Teil der Cluster ionisiert wird. Jedoch sollte der Anteil der ionisierten Cluster merklich ansteigen, wenn vorher eine Schwingungsanregung erfolgte.

Ein derartiges Doppelresonanzexperiment wurde im Rahmen der Promotion von Christof Steinbach [55] mit Na-dotierten Wasser-Clustern durchgeführt und später im Artikel [88] veröffentlicht. Dabei wurde dieselbe Apparatur und derselbe IR-Laser wie in dieser Arbeit verwendet. Mit dieser Messreihe hat Christof Steinbach die gröÑenselektiven IR-Spektren von  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern im O–H Streckschwingungsbereich gemessen. Dabei wurden folgende Expansionsbedingungen verwendet:

- Ofentemperatur:  $T_{\text{Ofen}} = 356 \text{ K}$
- Düsentemperatur:  $T_{\text{Düse}} = 394 \text{ K}$
- Helium Trägergasdruck:  $p_{\text{He}} = 4.0 \text{ bar}$
- Düse: dieselbe wie in allen Experimenten dieser Arbeit (vgl. Tabelle 2.1, S. 30)

In Abbildung 5.32 ist der Vergleich zweier Massenspektren aus der IR-Messreihe von Christof Steinbach gezeigt, bei dem die Signalzunahme durch die IR-Anregung besonders gut zu sehen ist. So liegt die Signalverstärkung durch das Einstrahlen von IR-Photonen ( $3550 \text{ cm}^{-1}$ ) bei einem Faktor zwischen 2 und 3.

Nach dem Umzug der Apparatur ins Institut der Physikalischen Chemie der Universität Göttingen war die Hoffnung groß, derartige gröÑenselektiven IR-Spektren von anderen Systemen zu messen. Dadurch, dass der IR-Laser viel dichter an das Experiment platziert wurde, als es vor dem Umzug der Fall war, erhoffte man sich bessere Signale, da die IR-Strahlung durch Absorptionen von Molekülen in der Luft deutlich abgeschwächt wird.

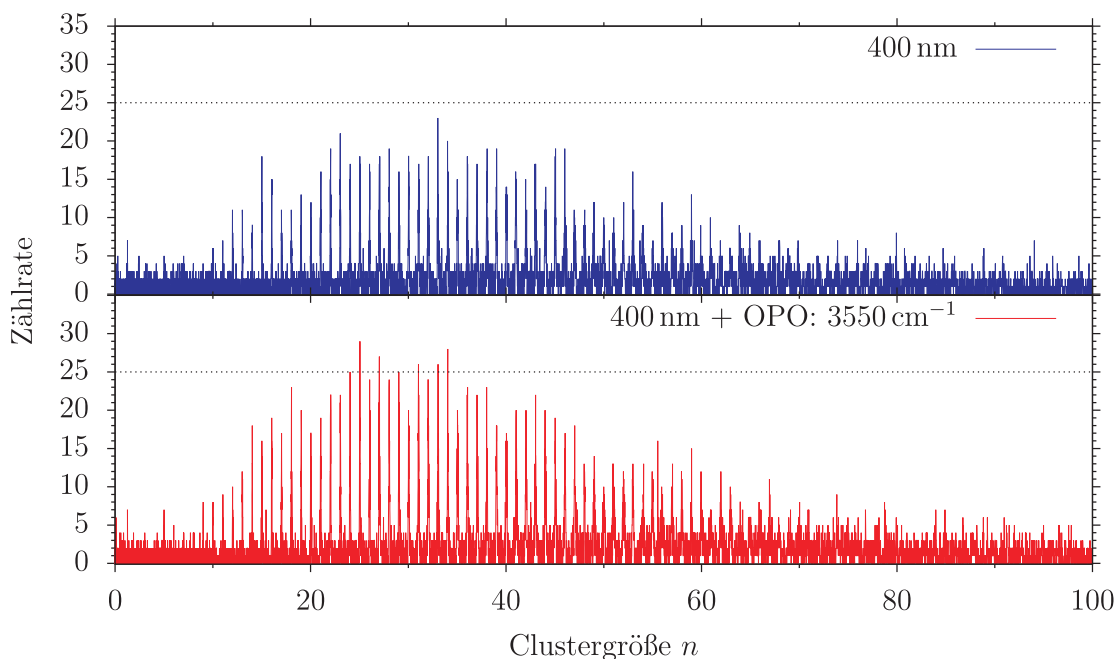


**Abbildung 5.32:** Massenspektren von  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern mit und ohne IR-Laser. Oben: Ionisation mit 400 nm, unten: Ionisation mit 400 nm und  $3550\text{ cm}^{-1}$  (Ref. [55] entnommen).

Als Testsystem für die IR-Messungen wurden wieder Na-dotierte Wasser-Cluster unter identischen Expansionsbedingungen gemessen, damit die Ergebnisse direkt vergleichbar sind. Es stellte sich jedoch als sehr schwierig heraus, diesen resonanzverstärkten Effekt zu reproduzieren. Einmalig ist es gelungen eine deutlich Verstärkung der Peaks im Spektrum zu erzielen. Diese entsprechenden Spektren sind in Abbildung 5.33 gegenübergestellt. Im Vergleich zum Verstärkungsfaktor von 2 bis 3, den Herr Steinbach in seiner Arbeit erzielen konnte, konnte hier nur eine mittlere Verstärkung von um die 20 % erzielt werden.

Ein wesentlicher Grund für diesen Unterschied könnte eine Modifikation des Lasersystems sein, die bereits im Abschnitt 2.2.2.2 auf Seite 52 angesprochen wurde. Bei der Messreihe, die seinerzeit von Herrn Steinbach während seiner Promotion durchgeführt wurde, wurde das IR-Lasersystem noch mit zwei Nd:YAG-Lasern betrieben. Der IR-Laser in seiner jetzigen Form verfügt nur noch über einen Nd:YAG-Laser, was die Leistungsreserven für das OPO-Pumpen beschränkt, wobei die Leistung des erzeugten IR-Strahl keineswegs linear mit der Pumpleistung des  $\text{LiNbO}_3$ -Kristalls (OPO) zusammenhängt. So wurden die obigen Spektren von Christof Steinbach bei ca. 4 mJ IR-Laserleistung gemessen. Reproduzieren ließen sich maximal jedoch lediglich ca. 3 mJ.

Mittlerweile gibt es auch kommerziell sehr viel leistungsfähigere durchstimmbare IR-Lasersysteme mit mehr als 10 mJ Laserleistung, die teilweise zusätzlich noch den Vorteil haben, dass es keine Bandlücke im O-H bzw. N-H Streckschwingungsbereich gibt. Ein DFG-Antrag für die Finanzierung eines solchen Lasersystems ist zur Zeit in der Vorbereitung.



**Abbildung 5.33:** Vergleich der Massenspektren von  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern mit und ohne IR-Strahlung ( $3550\text{ cm}^{-1}$ ). Aufgenommen wurden die Spektren bei einer Ionisationswellenlänge von  $400\text{ nm}$  und mit  $10000$  Laserpulsen.

Diese IR-Experimente sind deshalb so interessant, da es über die gröÙenselektiven Schwingungsspektren möglich ist, durch den Vergleich mit entsprechenden quantenchemischen Rechnungen, die wesentlichen Isomere der Na-dotierten Solvens-Cluster zu identifizieren, um so gezieltere Aussagen über Solvationsprozesse zu gewinnen. So konnten in einer Arbeit von Buck *et. al.* [64] die experimentell gefundenen  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Schwingungsspektren mit denen von quantenchemischen Rechnungen aus der Arbeit [25] verglichen werden, um so die wesentlichen Isomere zu identifizieren. Dies ist wichtig, um die Solvationsprozesse und die Wechselwirkungen mit dem solvatisierten Elektron zu verstehen.

## 6 Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen

Neben den experimentellen Untersuchungen der Na-dotierten Solvens-Clustersysteme wurden diese auch quantenchemisch modelliert. Die Grundlagen zu den quantenchemischen Rechnungen wurden bereits in Kapitel 4 behandelt.

Die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen dienen der Interpretation der experimentell gefundenen Tendenzen. Dazu werden mit den quantenchemischen Rechnungen adiabatische und vertikale Ionisationspotentiale bestimmt. Dafür müssen neben den Energien für die neutralen Clustersysteme auch die Energien der kationischen Clustersysteme berechnet werden. Alle Strukturoptimierungen finden dabei mit der Methode UB3LYP/6-31+G(d,p) statt. Ergänzt werden diese Rechnungen durch Punktrechnungen auf dem UMP2/6-311++G(d,p) Niveau.

Die adiabatischen Ionisationspotentiale ergeben sich dann aus der Differenz zwischen geometrieoptimierter neutraler Struktur und geometrieoptimierter ionischer Struktur. Bei den beiden geometrieoptimierten Strukturen handelt es sich dabei idealerweise um die Struktur des jeweiligen globalen Minimums. Da jedoch die Anzahl nahezu isoenergetischer Strukturen mit der Clustergröße schnell ansteigt, ist das Finden des globalen Minimums besonders bei größeren Systemen entsprechend schwierig. In dieser Arbeit ging es darum einige repräsentative Strukturen für jede Clustergröße zu finden, was durch die Wahl mehrerer verschiedener Startstrukturen und deren Strukturoptimierung versucht wurde zu gewährleisten. Da es sich im Fall der adiabatischen Ionisation sowohl bei der neutralen Startstruktur als auch der ionischen Endstruktur um Minimumstrukturen handelt, können die berechneten Gesamtenergien der Systeme nullpunktskorrigiert werden. Die dazu nötige Nullpunktsenergie wird über eine harmonische Frequenzrechnung berechnet, mit der gleichzeitig bestimmt werden kann, ob es sich bei der optimierten Geometrie tatsächlich um eine Minimumstruktur handelt.

Die vertikalen Ionisationspotentiale berechnen sich als Energiedifferenz zwischen der geometrieoptimierten neutralen Struktur und der ionischen Struktur bei unveränderter Geometrie. Da es sich bei der kationischen Struktur um keine Minimumstruktur handelt, werden dafür die nicht nullpunktskorrigierten Gesamtenergien verwendet.



tennergien verwendet.

Die so erhaltenen adiabatischen und vertikalen Ionisationspotentiale werden dann mit den experimentell bestimmten verglichen. Es wurden die Strukturen für die Na-dotierten Methanol-, Ethanol- und *tert*-Butanol-Cluster berechnet. Rechnungen für das Ethanolamin-System stehen noch aus und sind für die Zukunft geplant. Um den Aufwand der Rechnungen in einem vertretbaren Rahmen zu halten, wurden Strukturen bis zu einer Clustergröße von  $n = 7$  berechnet.

Für die Klassifizierung der Strukturen wird die im Abschnitt 4.2.2 vorgestellte Kurznotation verwendet, über die nicht nur die Clustergröße, sondern auch die Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen und die Anzahl der vorhandenen Na $\cdots$ O Wechselwirkungen ersichtlich werden, die in Konkurrenz zueinander stehen. Zusätzlich zeigt ein vorhandenes „+“ an, dass es sich um eine kationische Struktur handelt. Es sei nur nochmals darauf hingewiesen, dass die Kurznotation keine eindeutige Beschreibung der Struktur zulässt, da es mitunter verschiedene Strukturen mit derselben Kurznotation geben kann. Jedoch ist aufgrund der Anzahl der jeweiligen Wechselwirkungen eine Unterscheidung zwischen inneren und äußeren Strukturen über die Kurznotation (vgl. Abbildung 4.2) möglich.

### 6.1 Na(MeOH) $_n$ -System

In den Tabellen 6.1 und 6.2 sind repräsentative neutrale und kationische Strukturen der Na(MeOH) $_n$ -Cluster dargestellt.

Bei den neutralen Strukturen muss man zwischen den äußeren und inneren Strukturen unterscheiden. Bei den äußeren Strukturen ist das Natrium-Atom eher an der Clusteroberfläche zu finden. Es dominieren die Wasserstoffbrückenbindungen gegenüber den Na $\cdots$ O Wechselwirkungen.

Für die Suche nach repräsentativen Strukturen wurden zu jeder Clustergröße verschiedene Startstrukturen generiert und mithilfe von quantenchemischen Rechnungen optimiert. Viele der äußeren Clusterstrukturen wurden auf dem Wege gefunden, dass zuerst reine Methanol-Clusterstrukturen generiert wurden, die ab einer Clustergröße von  $n = 3$  bevorzugt Ringstrukturen ausbilden. In einer zweiten quantenchemischen Rechnung wurde dann den reinen Methanol-Clusterstrukturen ein einzelnes Natrium-Atom hinzugefügt – wie es auch im Experiment durch den Pickup-Prozess geschieht.

Innere Clusterstrukturen hingegen ließen z. B. dadurch generieren, dass aus einer optimierten kationischen Clusterstruktur, deren Geometrie durch die Ausbildung von Na $\cdots$ O Wechselwirkungen aufgrund der starken Ion-Dipol-Wechselwirkung dominiert wird, eine Startstruktur für eine neutrale quantenchemische Rechnung erzeugt wird.

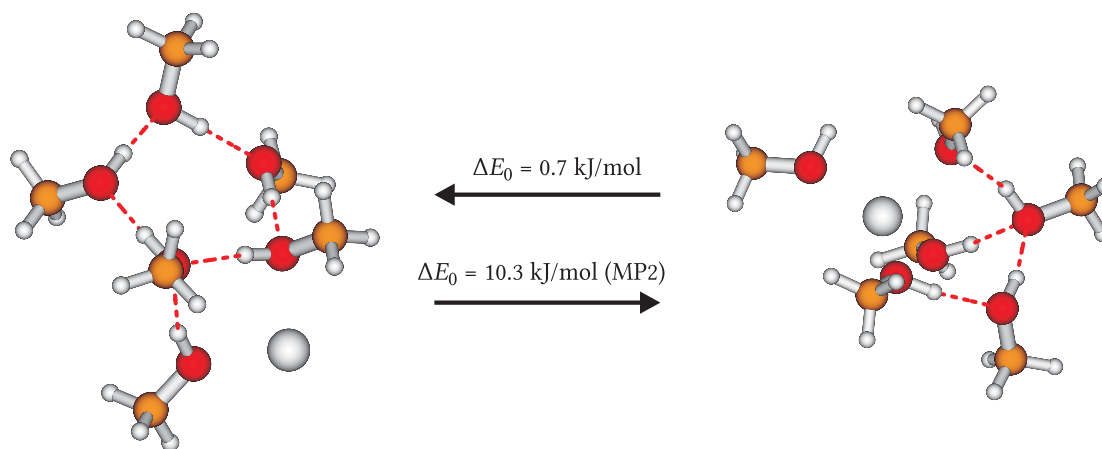


Abbildung 6.1: Vergleich von innerer und äußerer Struktur von  $\text{Na}(\text{MeOH})_6$ .

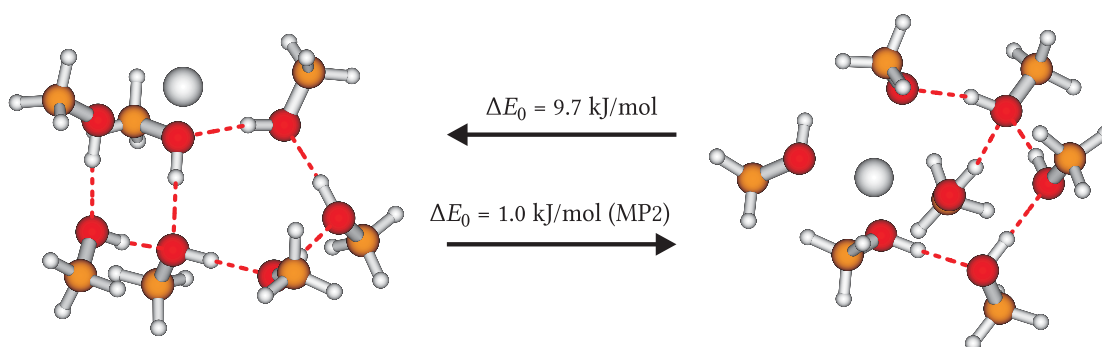
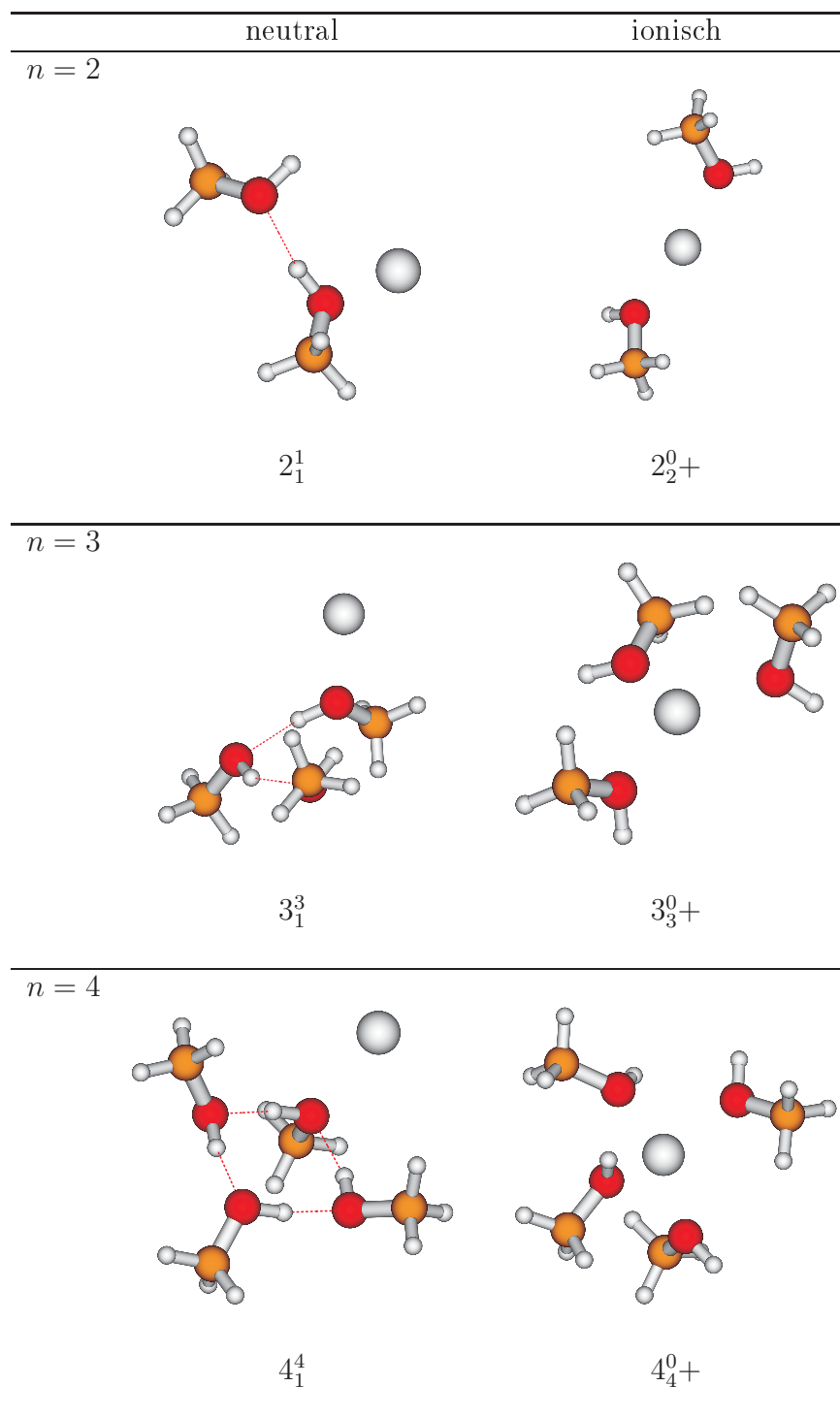


Abbildung 6.2: Vergleich von innerer und äußerer Struktur von  $\text{Na}(\text{MeOH})_7$ .

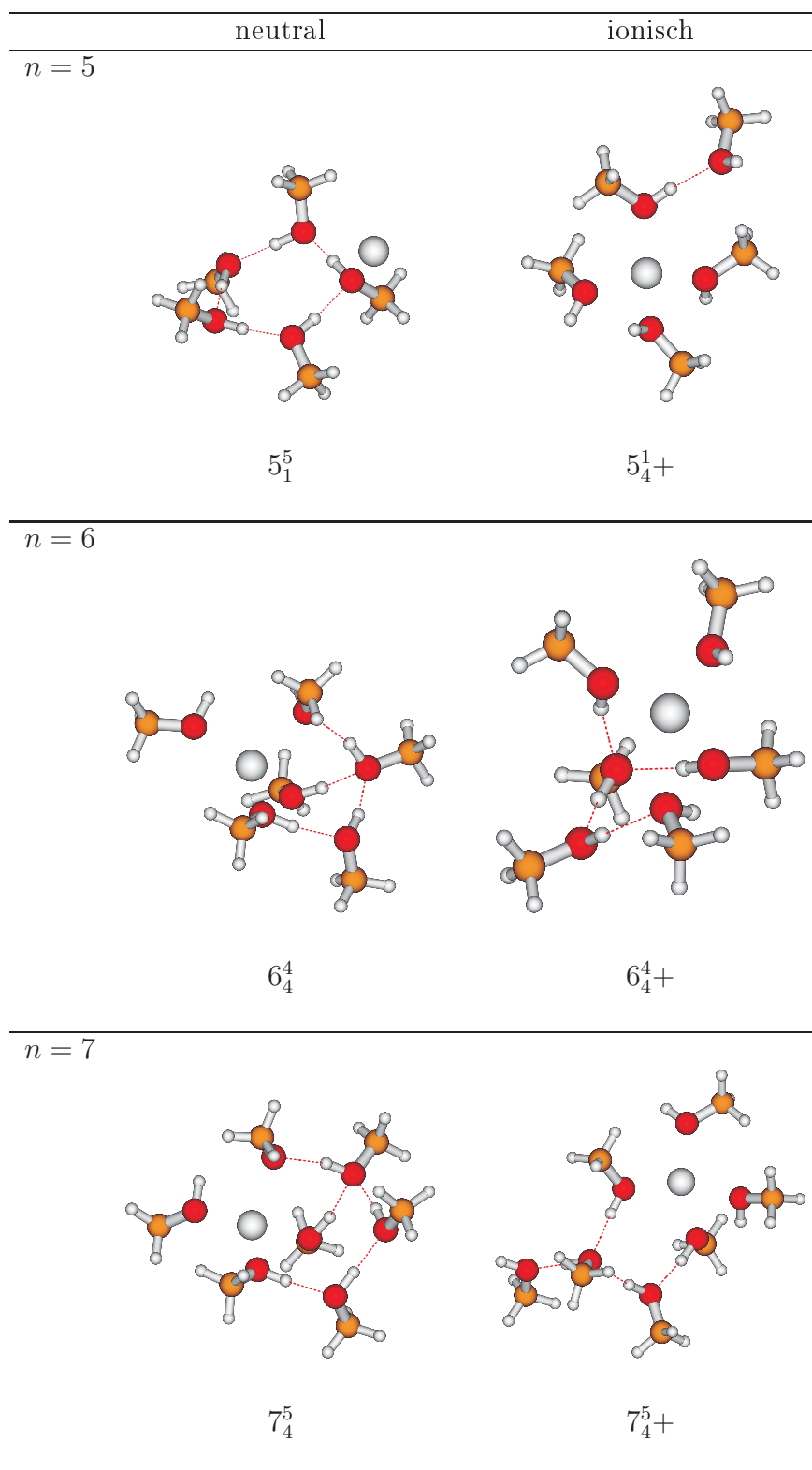
Außerdem wurden die berechneten Gesamtenergien mit der aus harmonischen Frequenzrechnungen erhaltenen Nullpunktsenergie korrigiert.

Bei Vernachlässigung der Nullpunktsenergiekorrektur wurden für alle Cluster mit  $n \geq 3$  Ringstrukturen gefunden. Bei den größeren Clusterstrukturen auch in Form von Lasso-Strukturen, bei denen ein ( $n = 6$ ) bzw. zwei ( $n = 7$ ) Methanol-Moleküle als Seitenkette an den Ring über Wasserstoffbrückenbindungen gebunden sind.

Bei Betrachtung der nullpunktsenergiekorrigierten Werte ändert sich dieses Bild teilweise, so wurden auf der B3LYP-Potentialhyperfläche für die Clustergröße  $n > 5$  innere Clusterstrukturen gefunden, die energetisch günstiger sind. Betrachtet man die MP2-Energien aus den Punktrechnungen, so sind alle inneren Strukturen weniger stabil als die äußeren, unabhängig davon, ob die Nullpunktskorrektur betrachtet wird. In den Abbildungen 6.1 und 6.2 sind die äußeren und inneren Strukturen mit den berechneten Energiedifferenzen für  $n = 6$  und 7 jeweils einander gegenübergestellt.



**Tabelle 6.1:** Optimierte Strukturen der  $\text{Na}(\text{MeOH})_n$ -Cluster der Größe  $n = 2, 3, 4$  (UB3LYP/6-31+G(d,p)).



**Tabelle 6.2:** Optimierte Strukturen der  $\text{Na}(\text{MeOH})_n$ -Cluster der Größe  $n = 5, 6, 7$  (UB3LYP/6-31+G(d,p)).

Um den Einfluss der Rechenmethode und der Nullpunktskorrektur etwas systematischer zu untersuchen wurden weitere Rechnungen mit anderen Methoden durchgeführt, die exemplarisch für  $n = 4$  in Tabelle 6.3 aufgeführt sind. Dazu werden die berechneten Energien einer äußeren ( $4_1^4$ ), einer inneren ( $4_4^0$ ) und einer gemischten ( $4_3^2$ ) Struktur miteinander verglichen. Die verwendeten quantenchemischen Methoden sind in der Tabelle angegeben. Bei berücksichtigter Nullpunktskorrektur ist dies durch ZPC gekennzeichnet.

Methode	$4_4^0$ / (kJ/mol)	$4_3^2$ / (kJ/mol)
B3LYP/6-31+G(d,p)	22.1	12.9
B3LYP/6-31+G(d,p) (ZPC)	9.7	6.9
B3LYP/6-311++G(d,p)	18.5	10.7
B3LYP/6-311++G(d,p) (ZPC)	6.0	4.7
MP2/6-311++G(d,p)	32.6	22.5
MP2/6-311++G(d,p) (ZPC)	20.2	16.5

**Tabelle 6.3:** Energie von  $\text{Na}(\text{MeOH})_4$ -Clustern von einer inneren ( $4_4^0$ ) und einer gemischten ( $4_3^2$ ) Struktur relativ zur äußeren Struktur ( $4_1^4$ ).

Bei dem Vergleich der Ergebnisse fällt folgendes auf:

- Bei allen verwendeten Methoden ist die äußere Struktur die günstigste.
- MP2-Rechnungen favorisieren signifikant äußere Strukturen.
- Die Nullpunktskorrektur stabilisiert systematisch innere Strukturen.

Diese Erkenntnisse gelten auch für die größeren Cluster ( $n = 5 - 7$ ).

Die Energiedifferenzen der günstigsten äußeren Strukturen zu den günstigsten inneren Strukturen sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst.

Für die Clustergröße  $n = 6$  wurde auf eine optimierte Struktur, die von Ferro *et al.* [79] beschrieben wurde, zurückgegriffen. Diese innere Struktur hat sich auf B3LYP-Level um  $0.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  günstiger als die beste Lasso-Struktur herausgestellt.

Bei der Konkurrenz zwischen Solvens-Solvens-Wechselwirkungen und Solvens-Natrium-Wechselwirkung wird folgendes beobachtet: Für Cluster der Größe  $n \geq 3$  wird die Ausbildung von Solvens-Solvens-Wechselwirkungen bei äußeren Strukturen durch den kooperativen Effekt der Wasserstoffbrückenbindungen [89] begünstigt. Jedoch verliert diese Stabilisierung bei größer werdenden Ringstrukturen durch das Nachlassen der Bindungsstärke und der damit verbundenen Flexibilität zunehmend an Bedeutung.

Strukturen	$\Delta E$ / (kJ/mol)	
	UB3LYP/6-31+G(d,p)	UMP2/6-311++G(d,p)
$2_1^1 \rightarrow 2_2^0$	2.6	7.0
$3_1^3 \rightarrow 3_3^0$	0.9	11.0
$4_1^4 \rightarrow 4_4^0$	9.7	22.3
$5_1^5 \rightarrow 5_2^4$	4.0	5.3
$6_2^6 \rightarrow 6_4^4$	-0.7	10.3
$7_2^7 \rightarrow 7_4^5$	-9.7	1.0

**Tabelle 6.4:** Mit B3LYP/6-31+G(d,p) und MP2/6-311++G(d,p) (Punktrechnung) berechnete, nullpunktskorrigierte Isomerisierungsenergien von der jeweils energetisch günstigsten äußeren Struktur zur günstigsten inneren Struktur für Na(MeOH)<sub>n</sub>-Clustern. Im Falle von 5<sub>2</sub><sup>4</sup> handelt es sich eher um eine gemischte Struktur.

Die so erhaltenen optimierten neutralen und kationischen Clusterstrukturen werden nun dazu verwendet Ionisationspotentiale, betrachtet als vertikalen und adiabatischen Prozess, zu berechnen.

### 6.1.1 Vertikale Ionisation

Die vertikalen Ionisationspotentiale (VIP) sind stark strukturabhängig, besonders wenn Solvens-Solvens-Wechselwirkungen und Natrium-Solvens-Wechselwirkungen in Konkurrenz zueinander stehen. So sind die berechneten vertikalen Ionisationspotentiale der äußeren Strukturen höher als die der inneren Strukturen, da die innere Struktur der günstigsten ionischen Struktur, in der die Na...O Wechselwirkungen dominant sind, strukturell am meisten ähnelt.

Die berechneten vertikalen Ionisationspotentiale sind für die äußeren Strukturen in Tabelle 6.5 und für die inneren Strukturen in Tabelle 6.6 zusammengefasst.

Struktur	$IP_{\text{B3LYP}}$ / eV	$IP_{\text{MP2}}$ / eV	$\Delta E_{\text{B3LYP-MP2}}$ / eV
$1_1^0$	4.53	4.08	0.45
$2_1^1$	4.75	4.29	0.46
$3_1^3$	4.42	3.99	0.43
$4_1^4$	4.47	4.05	0.42
$5_1^5$	4.48	3.99	0.49
$6_2^6$	4.11	3.30	0.81
$7_2^7$	4.44	3.26	1.18

**Tabelle 6.5:** Vertikale Ionisationspotentiale für Na(MeOH)<sub>n</sub>-Cluster (äußere Strukturen).

Struktur	$IP_{\text{B3LYP}} / \text{eV}$	$IP_{\text{MP2}} / \text{eV}$	$\Delta E_{\text{B3LYP-MP2}} / \text{eV}$
$2_2^0$	3.91	3.46	0.45
$3_3^0$	3.51	3.07	0.44
$4_4^0$	3.68	3.23	0.47
$5_2^4$	3.68	3.21	0.47
$6_4^4$	3.34	2.95	0.39
$7_4^5$	3.35	3.01	0.34

**Tabelle 6.6:** Vertikale Ionisationspotentiale für  $\text{Na}(\text{MeOH})_n$ -Cluster (innere Strukturen).

Bei der für die vertikale Ionisation benötigten ionischen Clusterstruktur zum Berechnen der Ionisationsschwelle, handelt es sich um die gleiche Struktur wie die neutrale, so dass für die ionische Rechnung nur eine Punktrechnung mit der ionischen Struktur durchgeführt wird. Bei dieser ionischen Struktur handelt es sich um keine Minimumstruktur, so dass im Falle der vertikalen Ionisationspotentiale keine Nullpunktskorrektur durchgeführt werden kann.

Der Vergleich der B3LYP- und der MP2-Ergebnisse zeigt, dass beide Rechnungen einen recht ähnlichen Verlauf der Ionisationsschwellen wiedergeben. Vergleicht man die absoluten Werte für die Ionisationspotentiale, so liegen die Werte der MP2-Rechnungen im Mittel um ca. 0.4–0.45 eV tiefer als die Werte der B3LYP-Rechnungen.

### 6.1.2 Adiabatische Ionisation

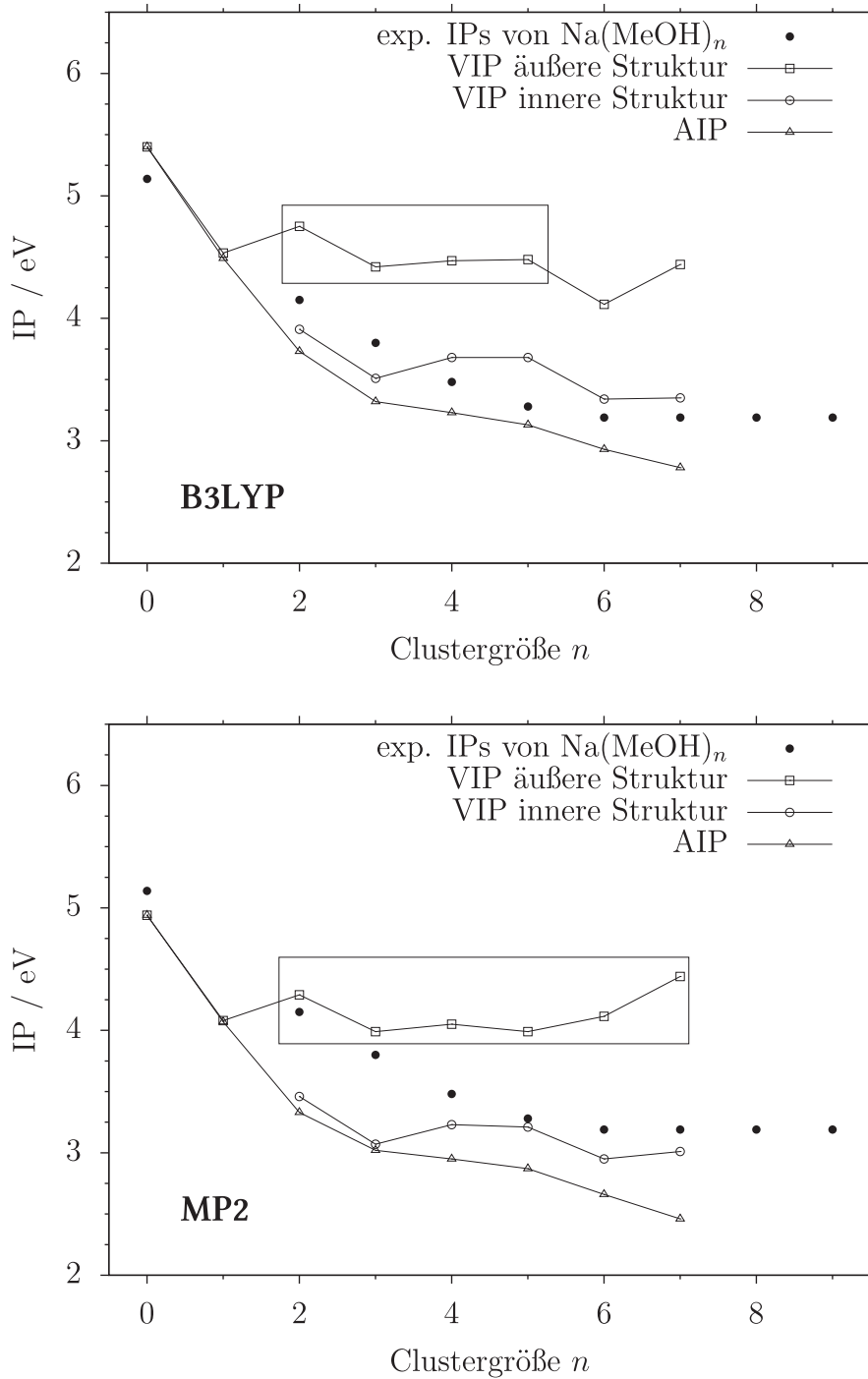
Bei der adiabatischen Ionisation (AIP) wird der energetische Übergang zwischen der günstigsten neutralen Clusterstruktur zur günstigsten kationischen Clusterstruktur berechnet. Da es sich sowohl bei der Anfangsstruktur als auch der Endstruktur um Minimastrukturen handelt, werden in diesem Abschnitt nur die nullpunktskorrigierten Energien betrachtet.

Die berechneten Werte für die adiabatischen Ionisationspotentiale sind in Tabelle 6.7 zusammengefasst. Die Werte für die adiabatischen Ionisationspotentiale müssen schon aufgrund der Definition niedriger sein als die der vertikalen Ionisation. Der Verlauf der adiabatischen Ionisationspotentiale zeigt mit steigender Clustergröße eine abnehmende Tendenz.

### 6.1.3 Vergleich mit dem Experiment

In Abbildung 6.3 werden die berechneten Ionisationspotentiale mit den experimentell bestimmten Werten verglichen.

Basierend auf den B3LYP-Rechnungen (oberer Graph) zeigen sowohl die vertikalen Ionisationspotentiale der inneren Strukturen als auch die adiabatischen Ionisati-



**Abbildung 6.3:** Vergleich der berechneten Ionisationspotentiale mit den experimentell bestimmten Werten. Das Rechteck kennzeichnet dabei, die vertikalen Ionisationspotentiale der Clustergrößen, bei denen die äußere Struktur die günstigste ist.



Struktur	$IP_{\text{B3LYP}} / \text{eV}$	$IP_{\text{MP2}} / \text{eV}$	$\Delta E_{\text{B3LYP-MP2}} / \text{eV}$
$1_1^0 \rightarrow 1_1^0+$	4.49	4.07	0.42
$2_1^1 \rightarrow 2_2^0+$	3.73	3.33	0.40
$3_1^3 \rightarrow 3_3^0+$	3.32	3.02	0.30
$4_1^4 \rightarrow 4_4^0+$	3.23	2.95	0.28
$5_1^5 \rightarrow 5_4^1+$	3.13	2.87	0.26
$6_4^4 \rightarrow 6_4^4+$	2.93	2.66	0.27
$7_4^5 \rightarrow 7_4^5+$	2.78	2.46	0.32

**Tabelle 6.7:** *Adiabatische Ionisationspotentiale für  $\text{Na}(\text{MeOH})_n$ -Cluster.*

onspotentiale der jeweils günstigsten Struktur einen recht ähnlichen Verlauf, der im Vergleich zu den experimentellen Werten den anfänglichen Abfall der Ionisationspotentiale bis Clustergröße  $n = 6$  recht gut beschreibt. Hingegen werden bei den MP2-Rechnungen die experimentellen Daten besser von den vertikalen Ionisationspotentiale der inneren Strukturen vorhergesagt verglichen mit den adiabatischen Ionisationspotentialen.

Jedoch zeigen sowohl die B3LYP- also auch die MP2-Rechnungen, dass für  $n = 2 - 5$  die äußeren Strukturen stabiler sind. Die vertikalen Ionisationspotentiale der äußeren Strukturen liegen signifikant oberhalb der experimentellen Ergebnisse, so dass diese nicht über einen vertikalen Prozess der stabilsten Strukturen beschrieben werden können.

Wird das  $\text{Na}(\text{MeOH})_4$ -System etwas genauer betrachtet, so wurde durch Rechnungen gezeigt, dass die äußere Struktur mit einem Methanol-Vierring deutlich stabiler ist als dies bei einer gemischten oder inneren Struktur der Fall ist (vgl. Tabelle 6.3 auf Seite 136). Jedoch wäre eine innere Clusterstruktur für die Beschreibung eines rein vertikalen Prozesses nötig. Dieses Bild ändert sich auch bei einer Clustertemperatur von ungefähr 120 K nicht signifikant, wie es für das Methanol-Hexamere gezeigt wurde [90]. Basierend auf diesen Ergebnissen des Methanol-Hexamers wird erwartet, dass unterschiedliche Konfigurationen mit einem Energieunterschied von  $4 \text{ kJ mol}^{-1}$  erst bei diesen Temperaturen beginnen, populiert zu werden.

Werden die experimentellen Ergebnisse mit den berechneten adiabatischen Ionisationspotentialen verglichen, so liegen diese sowohl im Fall der B3LYP- als auch der MP2-Rechnungen unter den experimentellen Werten. Jedoch sind die berechneten Clusterstrukturen im mittleren Größenbereich eindeutig äußere Strukturen, deren vertikalen Ionisationspotentiale deutlich zu hoch sind und somit nicht im Einklang mit dem Experiment stehen. Dies spricht für einen teilweise adiabatischen Ionisationsprozess, so dass sich die Clusterstruktur während der Ionisation umordnet. Ein weiteres Indiz für einen nicht strikt vertikalen Verlauf des Ionisationsprozesses ist, dass die Signale im Massenspektrum schon signifikant unterhalb der experimentell bestimmten Schelle ansteigen. Doch der Verlauf der adiabati-

sehen Ionisationspotentiale, der für größere Cluster eine weiter abfallende Tendenz zeigt, kann die konstanten Ionisationspotentiale für Cluster  $n \geq 6$  nicht erklären, so dass man von einem Ionisationsmechanismus ausgehen muss, der weder rein vertikal noch voll adiabatisch ist.

## 6.2 Na(EtOH)<sub>n</sub>-System

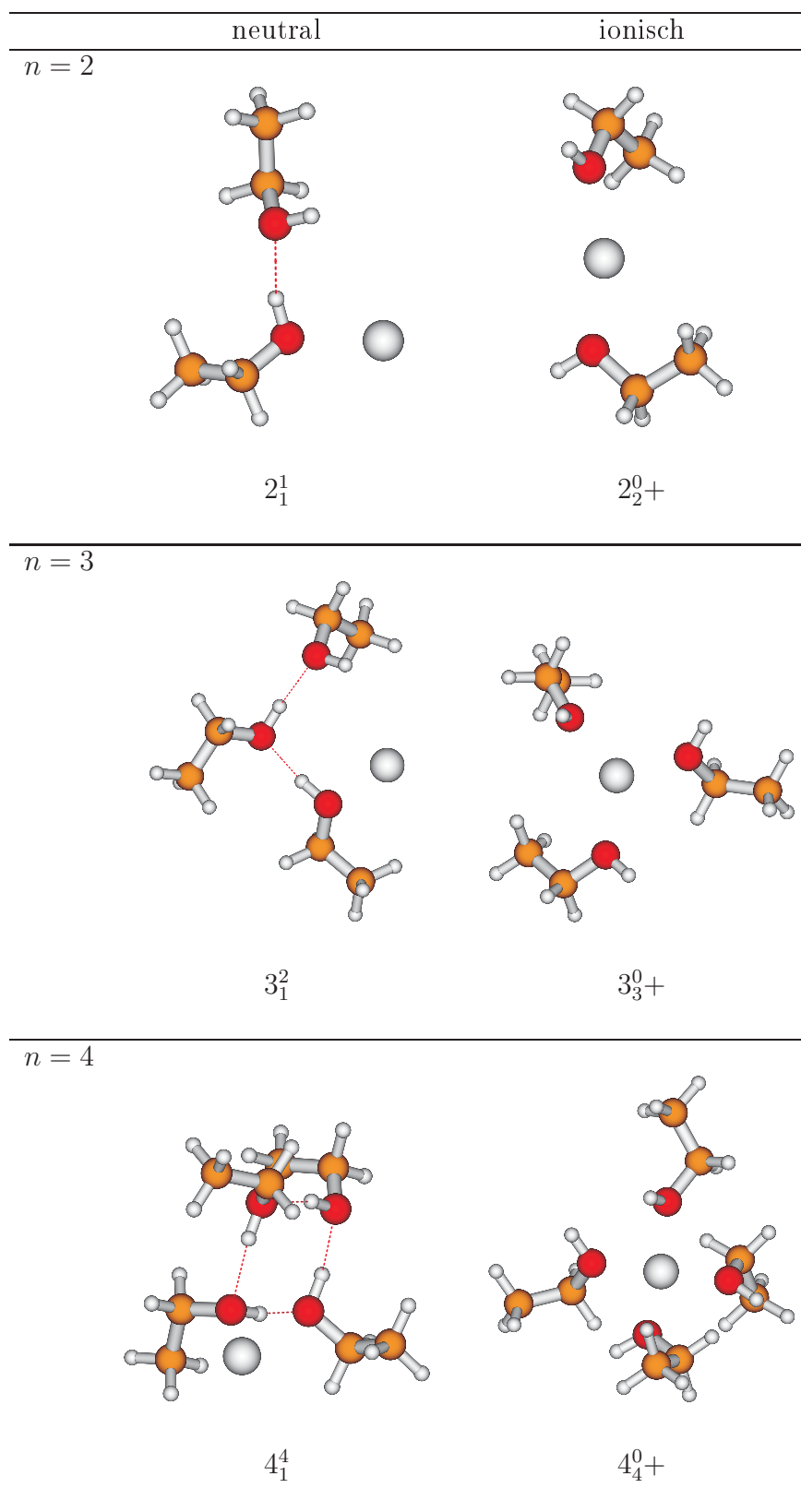
In Abbildungen 6.8 und 6.9 werden die energetisch günstigsten neutralen und kationischen Strukturen des Na(EtOH)<sub>n</sub>-Systems bis Clustergröße  $n = 7$  dargestellt, die mithilfe einer Optimierung auf B3LYP-Basis berechnet wurden. Viele dieser quantenchemischen Rechnungen wurden von Richard M. Forck für seine Examensarbeit [91] durchgeführt.

Für die Generierung der nötigen Startstrukturen wurde unter anderem auf die bereits berechneten Na(MeOH)<sub>n</sub>-Clusterstrukturen zurückgegriffen. So muss nur ein Wasserstoff-Atom der Methyl-Gruppe durch eine weitere Methyl-Gruppe substituiert werden. Zusätzlich kommen im Falle von Ethanol noch unterschiedliche Konformationen des Moleküls vor, die durch die sterisch gehinderte Rotation der OH-Gruppe um die C–O Bindung entsteht. Man unterscheidet *gauche* und *trans* Konformationen.

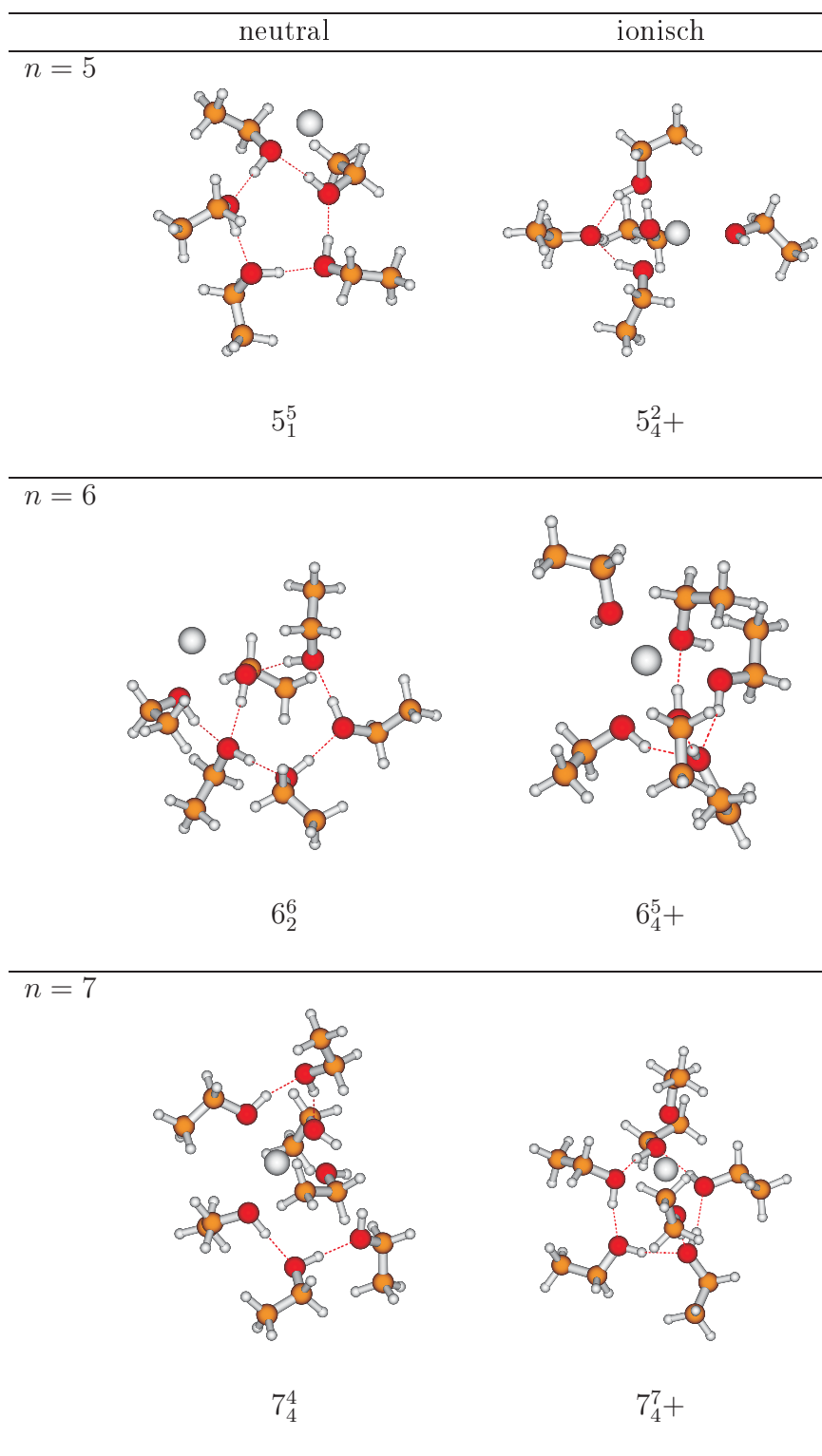
Bei den energetisch günstigsten neutralen Na(EtOH)<sub>n</sub>-Strukturen handelt es sich, bis auf eine Ausnahme bei  $n = 7$ , um äußere Strukturen. Bei den äußeren Strukturen sind verhältnismäßig viele Wasserstoffbrückenbindungen, jedoch nur wenige Na⋯O Wechselwirkungen vorhanden. So findet man bis zur Clustergröße  $n = 5$  jeweils nur eine Na⋯O Wechselwirkung und für  $n = 6$  zwei.

Bis zur Clustergröße  $n = 3$  wird eine kettenförmige Wasserstoffbrückenbindungstopologie ausgebildet, bei der die eine Na⋯O Wechselwirkung bevorzugt mit dem Sauerstoff-Atom des Wasserstoffbrückenbindungsdonors stattfindet. Bei den neutralen Ethanol-Clustern ist für  $n = 3$  eine Ringstruktur die energetisch günstigste Anordnung, welche durch die Zugabe von Natrium durch Bruch einer Wasserstoffbrückenbindung aufgeht. Ringstrukturen sind aufgrund von kooperativen Effekten, durch die die Bindungsenergie jeder Wasserstoffbrückenbindung vergrößert wird, häufig bei der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerken bevorzugt. Erst ab einer Größe von  $n = 4$  ist die wasserstoffbrückengebundene Ringstruktur so stabil, dass auch bei den Na-dotierten Strukturen der Ring erhalten bleibt. Und auch bei der günstigsten Struktur von  $n = 5$  bleibt der 5-Ring, der sich auch bei den reinen Ethanol-Clustern bevorzugt bildet, erhalten. Bei der Clustergröße  $n = 6$  kommt es zur Ausbildung einer sogenannten Lasso-Struktur, bei der an den Fünf-Ring noch ein weiteres Ethanol über eine Wasserstoffbrückenbindung bindet. Diese Struktur ist gegenüber einer Sechs-Ringstruktur deshalb begünstigt, da so nun zwei Na⋯O Wechselwirkungen ausgebildet werden können. Für  $n = 7$  wurde als günstigste Struktur eine innere Struktur gefunden. Bei den inneren Strukturen dominieren die Na⋯O Wechselwirkungen gegenüber den Wasserstoffbrückenbindungen, wobei das solvatisierte Natrium meist durch vier Na⋯O Wechselwirkungen gebunden ist, sofern eine ausreichende Anzahl an Molekülen vorhanden ist.

In Tabelle 6.10 werden für die Clustergrößen  $n = 2–7$  die berechneten Energiedifferenzen zwischen der günstigsten inneren und der günstigsten äußeren Struktur



**Tabelle 6.8:** Optimierte Strukturen der  $\text{Na}(\text{EtOH})_n$ -Cluster der Größe  $n = 2, 3, 4$  (UB3LYP/6-31+G(d,p)).



**Tabelle 6.9:** Optimierte Strukturen der  $\text{Na}(\text{EtOH})_n$ -Cluster der Größe  $n = 5, 6, 7$  ( $\text{UB3LYP}/6\text{-}31+\text{G}(\text{d},\text{p})$ ).

aufgeführt. Dazu wurden die berechneten Gesamtenergien nullpunktskorrigiert. Besonders auffällig ist dabei die große Isomerisierungsenergie, die für  $n = 4$  gefunden wird. Dies spricht für eine hohe Stabilität des Ethanol-Vierrings. Nicht so stark ausgeprägt, jedoch trotzdem signifikant ist dies auch für den Fünfring. Vergleicht man die sich ergebenden Isomerisierungsenergien der B3LYP-Rechnungen und der MP2-Rechnungen, so zeigt sich zwar derselbe Trend, jedoch schwanken die absoluten Werte teilweise erheblich. Außer bei  $n = 3$  und 7 sind die mit B3LYP berechneten Isomerisierungsenergien kleiner als die mit MP2.

Strukturen	$\Delta E$ / kJ/mol	
	UB3LYP/6-31+G(d,p)	UMP2/6-311++G(d,p)
$2_1^1 \rightarrow 2_2^0$	6.7	9.3
$3_1^2 \rightarrow 3_2^2$	9.3	6.7
$4_1^4 \rightarrow 4_4^0$	18.9	36.2
$5_1^5 \rightarrow 5_3^3$	11.3	16.0
$6_2^6 \rightarrow 6_4^4$	2.9	13.9
$7_2^7 \rightarrow 7_4^4$	-33.8	-15.7

**Tabelle 6.10:** Mit B3LYP/6-31+G(d,p) und MP2/6-311++G(d,p) (Punktrechnung) berechnete, nullpunktskorrigierte Isomerisierungsenergien von der jeweils energetisch günstigsten äußeren Struktur zur günstigsten inneren Struktur für Na(EtOH)<sub>n</sub>-Clustern.

Bei den ionischen Clusterstrukturen dominieren ganz deutlich die Na...O Wechselwirkungen. Die Ethanol-Moleküle richten sich dabei so aus, dass das Sauerstoff-Atom als Bereich mit höchster Elektronen dichte im Molekül zum positiv geladenen Natriumatom zeigt. Die sich so ergebene Ion-Dipol-Wechselwirkung ist im Vergleich zu Wasserstoffbrückenbindungen nicht nur stärker, sondern hat auch eine größere Reichweite.

Bis zur Clustergröße  $n = 4$  ordnen sich die Ethanol-Moleküle der ionischen Cluster so um das Natrium-Atom an, dass sie einen möglichst großen Abstand zueinander haben. Dabei werden keine Wasserstoffbrückenbindungen gebildet. Erst ab der Clustergröße  $n = 5$  hat auch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen wieder einen stärkeren Einfluss, so bleibt zwar weiterhin das Natrium-Atom durch vier Ethanol-Molekülen umgeben, aber das zusätzliche Ethanol-Molekül bildet zwei Wasserstoffbrücken aus. Es lassen sich zwar Strukturen optimieren, die mehr als vier Na...O Wechselwirkungen haben, jedoch sind dies nicht die energetisch günstigsten Anordnungen. Es scheint für Cluster bis  $n = 7$  energetisch günstiger zu sein, nach der Koordination des Natrium-Atoms durch vier Na...O Wechselwirkungen eine möglichst große Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen aufzubauen.

### 6.2.1 Vertikale Ionisation

Die vertikalen Ionisationspotentiale sind stark von der Struktur der neutralen Cluster abhängig, so dass zwischen den vertikalen Ionisationspotentialen der inneren und der äußeren Strukturen unterschieden werden muss. Dabei liegen die berechneten vertikalen Ionisationspotentiale, für die bis Clustergröße  $n = 6$  bevorzugten äußeren Strukturen oberhalb der experimentell bestimmten Werte. Die inneren Strukturen haben durch die größere Anzahl der Na...O Wechselwirkungen eine größere strukturelle Ähnlichkeit zu den ionischen Clusterstrukturen, so dass auch die vertikalen Ionisationspotentiale der inneren Strukturen deutlich niedriger sind.

Für die Berechnung der vertikalen Ionisationspotentiale wurden die energetisch günstigsten inneren bzw. äußeren Strukturen verwendet. Die Tabellen 6.11 und 6.12 fassen die aus den äußeren und inneren Strukturen berechneten Ionisationsschwellen für die B3LYP- und MP2-Rechnungen zusammen.

Struktur	$IP_{\text{B3LYP}} / \text{eV}$	$IP_{\text{MP2}} / \text{eV}$	$\Delta E_{\text{B3LYP-MP2}} / \text{eV}$
$2_1^1$	4.37	3.97	0.40
$3_1^2$	4.43	4.04	0.39
$4_1^4$	4.38	3.98	0.40
$5_1^5$	4.33	3.97	0.36
$6_2^6$	3.59	3.24	0.35
$7_2^7$	3.74	3.38	0.36

**Tabelle 6.11:** Vertikale Ionisationspotentiale für  $\text{Na}(\text{EtOH})_n$ -Cluster (äußere Strukturen).

Struktur	$IP_{\text{B3LYP}} / \text{eV}$	$IP_{\text{MP2}} / \text{eV}$	$\Delta E_{\text{B3LYP-MP2}} / \text{eV}$
$2_2^0$	3.90	3.36	0.54
$3_2^2$	3.92	3.54	0.38
$4_4^0$	3.33	2.99	0.34
$5_3^3$	3.59	3.15	0.44
$6_4^4$	3.16	2.86	0.30
$7_4^4$	3.58	3.28	0.30

**Tabelle 6.12:** Vertikale Ionisationspotentiale für  $\text{Na}(\text{EtOH})_n$ -Cluster (innere Strukturen).

Der Verlauf des vertikalen Ionisationspotentials ist für die äußeren Strukturen für  $n = 2 - 5$  recht konstant und zeigt beim Übergang zu  $n = 6$  einen Sprung um ca. 0.7 eV nach unten. Dieser Abfall lässt sich strukturell damit erklären, dass ab  $n = 6$  zwei Na...O Wechselwirkungen vorhanden sind und sich somit eine

größere Ähnlichkeit zur kationischen Struktur ergibt, was zu einer Absenkung des Ionisationspotentials führt.

Für die Punktrechnungen auf MP2-Niveau ergibt sich ein recht ähnlicher Verlauf der Ionisationspotentiale, nur die absoluten Werte liegen um etwa 0.4 eV tiefer.

### 6.2.2 Adiabatische Ionisation

Für die Bestimmung der adiabatischen Ionisationspotentiale wurde die nullpunkts-korrigierte Differenz der energetisch niedrigsten neutralen und kationischen Strukturen gebildet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.13 zusammengefasst. Die adiabatischen Ionisationspotentiale liegen niedriger als die vertikalen und zeigen einen anderen Verlauf. Das Ionisationspotential fällt mit steigender Clustergröße ab.

Wieder weisen die Rechnungen auf B3LYP- und die MP2-Niveau einen ähnlichen Verlauf auf, doch die Differenz der absoluten Werte ist etwas geringer.

Struktur	$IP_{\text{B3LYP}} / \text{eV}$	$IP_{\text{MP2}} / \text{eV}$	$\Delta E_{\text{B3LYP-MP2}} / \text{eV}$
$2_1^1 \rightarrow 2_2^0+$	3.67	3.36	0.31
$3_1^2 \rightarrow 3_3^0+$	3.25	2.97	0.28
$4_1^4 \rightarrow 4_4^0+$	3.00	2.82	0.18
$5_1^5 \rightarrow 5_4^2+$	2.95	2.74	0.21
$6_2^6 \rightarrow 6_4^5+$	2.80	2.62	0.18
$7_4^4 \rightarrow 7_4^7+$	2.67	2.26	0.41

Tabelle 6.13: Adiabatische Ionisationspotentiale für  $\text{Na}(\text{EtOH})_n$ -Cluster.

### 6.2.3 Vergleich mit dem Experiment

In den Graphen der Abbildungen 6.4 werden die Verläufe der experimentell bestimmten und der quantenchemisch berechneten Ionisationspotentiale einander gegenübergestellt. Der obere Graph zeigt dabei die Verläufe der B3LYP-Rechnungen und der untere die Verläufe der MP2-Punktrechnungen.

Bei den experimentell bestimmten Ionisationspotentialen wurde ein Abfall des Ionisationspotentials bis zur Clustergröße  $n = 5$  gefunden; für größere Cluster ( $n \geq 5$ ) bleibt das Ionisationspotential konstant. Die vertikalen Ionisationspotentiale für die äußeren Strukturen zeigen ein Plateau für  $n = 2 - 5$ , so dass sich der Verlauf der experimentellen Werte nicht rein vertikal erklären lässt. Außerdem liegen die vertikalen Ionisationspotentiale zu hoch. Der anfängliche Abfall der experimentellen Ionisationspotentiale wird hingegen durch den Verlauf der adiabatischen Ionisationspotentiale wiedergegeben. Jedoch weist der Verlauf der adiabatischen Ionisationspotentiale für größere Cluster ab  $n = 5$  keine Konstanz auf, sondern die Ionisationspotentiale fallen weiter ab. Auch sind die adiabatischen



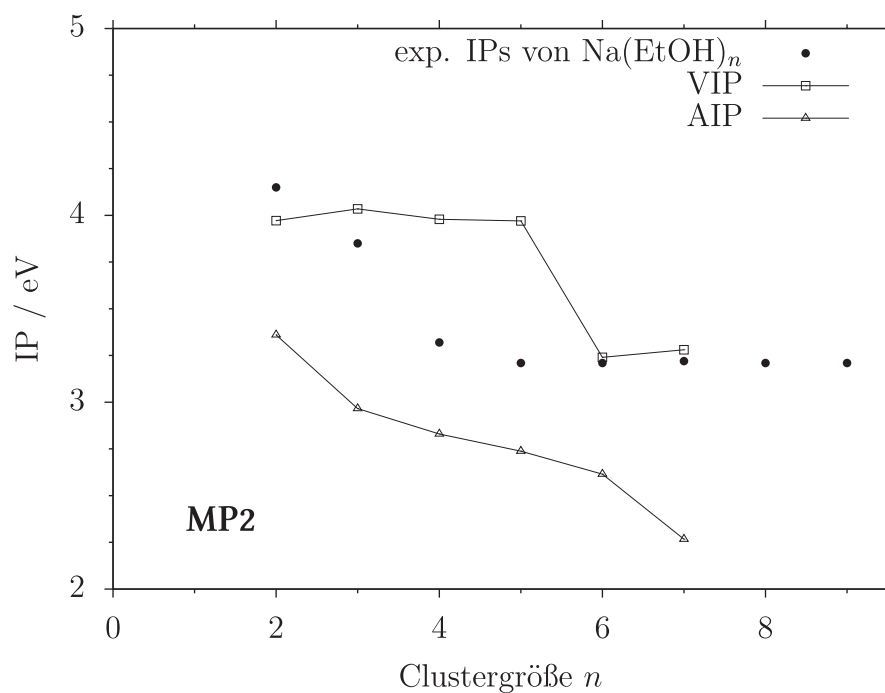
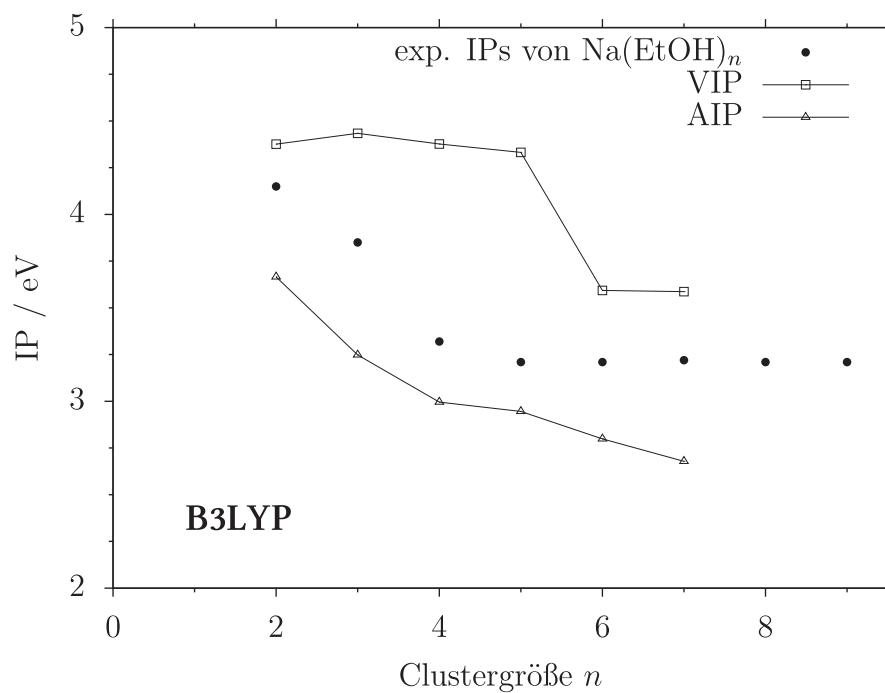


Abbildung 6.4: Vergleich der berechneten Ionisationspotentiale mit den experimentell bestimmten Werten.

Ionisationspotentiale im Vergleich zu den experimentellen zu klein, jedoch zeigen die experimentellen Massenspektren, dass auch unterhalb der bestimmten Ionisationsschwellen Cluster ionisiert werden. Folglich erklären die adiabatische Werte den experimentellen Verlauf besser.

Der experimentelle Verlauf der Ionisationspotentiale lässt sich auch im Fall von Ethanol weder rein vertikal noch rein adiabatisch erklären. Ein Modell, das die experimentellen Ergebnisse erklären kann, wird im Abschnitt 7 vorgestellt.

## 6.3 Na(*t*-BuOH)<sub>*n*</sub>-System

Auch für die Na-dotierten *tert*-Butanol-Cluster wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Dazu wurden für Cluster bis  $n = 7$  Optimierungsrechnungen auf B3LYP-Niveau (UB3LYP/6-31+G(d,p)) durchgeführt und durch Punktrechnungen für  $n \leq 5$  auf MP2-Niveau (UMP2/6-311++G(d,p)) ergänzt. Viele diese quantenchemischen Rechnungen wurden von Christoph C. Pradzynski im Rahmen seiner Bachelorarbeit [92] durchgeführt.

Da das *tert*-Butanol-Molekül im Vergleich zu Methanol und Ethanol über deutlich mehr Atome verfügt, sind die Rechnungen für dieses System aufwendiger und nehmen deutlich mehr Zeit in Anspruch.

Die neutralen und kationischen Clusterstrukturen mit der niedrigsten Energie sind für die Clustergrößen  $n = 2 - 7$  in den Abbildungen 6.14 und 6.15 dargestellt.

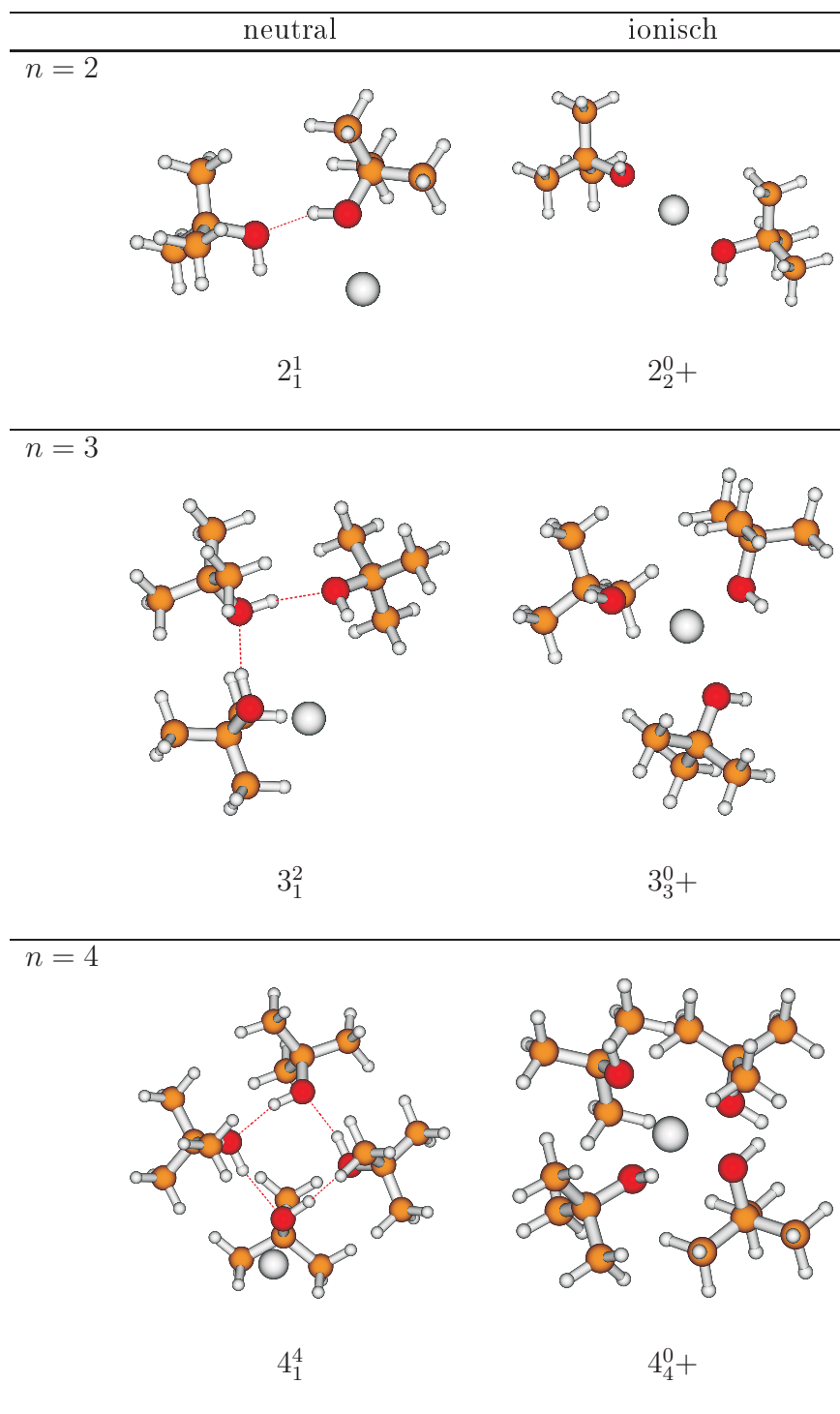
Bei den neutralen Strukturen werden bevorzugt äußere Strukturen gebildet, die bis  $n = 4$  über eine und bis  $n = 6$  über zwei Na...O Wechselwirkungen verfügen. Das Natrium bindet dabei bevorzugt an den Sauerstoff eines Wasserstoffbrückenbindungsdonors. Für  $n = 7$  wurde ähnlich zum Ethanol-System als günstigste Struktur eine innere gefunden. Ab  $n = 4$  kommt es zur Ausbildung von Ringstrukturen. Bei  $n = 5$  handelt es sich um eine Lasso-Struktur basierend auf einem Vierring, dadurch sind zwei Na...O Wechselwirkungen zum Natrium möglich. Und auch bei  $n = 6$  bildet sich eine Lasso-Struktur aus, die jedoch auf einem Fünfring basiert.

In Tabelle 6.16 werden einige Isomerisierungsenergien für Na(*t*-BuOH)<sub>*n*</sub>-Cluster aufgeführt. Dabei erfolgte eine Nullpunktskorrektur der Energien bis zur Clustergröße  $n = 5$ .

Bei den Clusterstrukturen dominieren wieder die starken Na...O Wechselwirkungen, so dass innere Strukturen bevorzugt gebildet werden. Bei den günstigsten kationischen Strukturen bilden sich maximal vier Na...O Wechselwirkungen aus. Nachdem das Natrium-Ion durch vier Sauerstoff-Wechselwirkungen abgesättigt ist, werden zusätzliche Moleküle so in die Clusterstruktur eingebaut, dass möglichst viele stabilisierende Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden können.

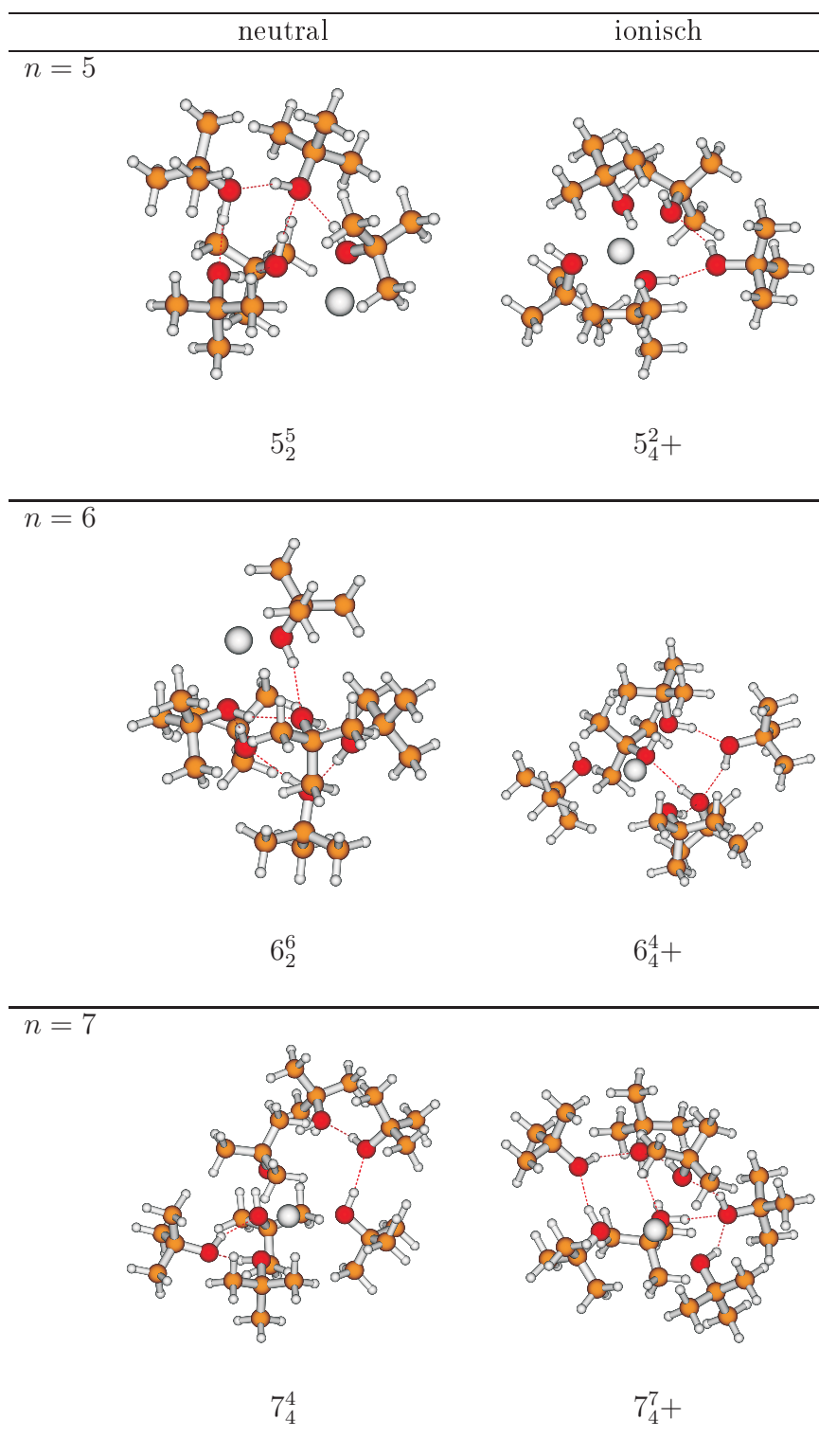
### 6.3.1 Vertikale Ionisation

Die vertikalen Ionisationspotentiale für die günstigsten Clusterstrukturen sind in Tabelle 6.17 angeben. Dabei ist im Verlauf zwischen der Clustergröße  $n = 4$  und  $n = 5$  eine deutliche Energieabnahme zu sehen. Diese begründet sich damit, dass zwischen  $n = 4$  und  $n = 5$  ein Wechsel von einer zu zwei Na...O Wechselwirkungen stattfindet und somit die Struktur  $n = 5$  eine größere Ähnlichkeit zur kationischen



**Tabelle 6.14:** Optimierte Strukturen der  $\text{Na}(t\text{-BuOH})_n$ -Cluster der Größe  $n = 2, 3, 4$  ( $\text{UB3LYP}/6\text{-31}+\text{G}(\text{d},\text{p})$ ).

6 Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen



**Tabelle 6.15:** Optimierte Strukturen der  $\text{Na}(t\text{-BuOH})_n$ -Cluster der Größe  $n = 5, 6, 7$  (UB3LYP/6-31+G(d,p)).

Strukturen	$\Delta E$ / kJ/mol	
	UB3LYP/6-31+G(d,p)	UMP2/6-311++G(d,p)
$2_2^0 \rightarrow 2_1^1$	-2.6	-5.9
$3_3^0 \rightarrow 3_1^2$	-7.0	-19.0
$4_2^4 \rightarrow 4_1^4$	-2.6	-4.3
$5_1^5 \rightarrow 5_2^5$	-7.3	-12.6
$6_4^4 \rightarrow 6_2^6$	-0.9	–
$7_4^4 \rightarrow 7_4^5$	-12.6	–

**Tabelle 6.16:** Mit B3LYP/6-31+G(d,p) und MP2/6-311++G(d,p) (Punktrechnung) berechnete Isomerisierungsenergien von verschiedenen Strukturen zur günstigsten Struktur für Na(*t*-BuOH)<sub>*n*</sub>-Clustern. Bis *n* = 5 wurde eine Nullpunktskorrektur durchgeführt.

Minimumstruktur aufweist.

Struktur	$IP_{\text{B3LYP}}$ / eV	$IP_{\text{MP2}}$ / eV	$\Delta E_{\text{B3LYP-MP2}}$ / eV
$2_1^1$	4.59	4.20	0.39
$3_1^2$	4.27	3.90	0.37
$4_1^4$	4.18	3.80	0.38
$5_2^5$	3.38	3.06	0.32
$6_2^6$	3.34	–	–
$7_4^4$	3.04	–	–

**Tabelle 6.17:** Vertikale Ionisationspotentiale für Na(*t*-BuOH)<sub>*n*</sub>-Cluster.

### 6.3.2 Adiabatische Ionisation

Die berechneten adiabatischen Ionisationspotentiale für die Na(*t*-BuOH)<sub>*n*</sub>-Cluster sind in Tabelle 6.18 zusammengefasst. Da eine Nullpunktskorrektur nur bis zur Clustergröße *n* = 5 durchgeführt wurde, werden für *n* = 6, 7 die Energiedifferenz der unkorrigierten Energiewerte betrachtet. Die für die Berechnung der Nullpunktsenergie nötige harmonische Frequenzrechnung wurde aufgrund des hohen Rechenaufwandes, der sich mit der großen Anzahl an Atomen in der Clusterstruktur begründet, nicht durchgeführt. Dies trifft analog auch auf die MP2-Punktrechnungen zu.

Der Verlauf der adiabatischen Ionisationspotentiale zeigt mit zunehmender Clustergröße eine Abnahme der Ionisationspotentiale.

Struktur	$IP_{\text{B3LYP}} / \text{eV}$	$IP_{\text{MP2}} / \text{eV}$	$\Delta E_{\text{B3LYP-MP2}} / \text{eV}$
$2_1^1 \rightarrow 2_2^0+$	3.48	3.26	0.22
$3_1^2 \rightarrow 3_3^0+$	3.03	2.88	0.15
$4_1^4 \rightarrow 4_4^0+$	2.75	2.72	0.03
$5_2^5 \rightarrow 5_4^2+$	2.60	2.60	0
$6_2^6 \rightarrow 6_4^4+$	2.43	–	–
$7_4^4 \rightarrow 7_4^7+$	2.28	–	–

Tabelle 6.18: Adiabatische Ionisationspotentiale für  $\text{Na}(t\text{-BuOH})_n$ -Cluster.

### 6.3.3 Vergleich mit Experiment

Experimentell konnten nur die Ionisationspotentiale für die Clustergrößen  $n = 5 - 8$  bestimmt werden. Dabei deuten die experimentellen Ergebnisse darauf hin, dass die Ionisationspotentiale für alle bestimmten Clustergrößen ähnlich sind. Ein Vergleich der experimentellen Werte mit den mit B3LYP und MP2 berechneten ist in Abbildung 6.5 dargestellt.

Wie die Graphen zeigen, ist ein Vergleich der Daten aufgrund der wenigen experimentell bestimmten Ionisationspotentiale schwierig. So sind bei dem *tert*-Butanol-System noch mehr experimentelle Daten im Bereich kurzwelligerer Ionisationsstrahlung nötig, um so die Clustergrößen  $n < 5$  in den Vergleich mit einbeziehen zu können.

Außerdem hat sich bei diesem System gezeigt, dass speziell bei den größeren Clustergrößen die quantenchemischen Rechnung aufgrund der großen Anzahl an Atomen deutlich aufwendiger und zeitintensiver werden.

Wie auch schon bei den beiden anderen Systemen zeigt sich bei einem Vergleich der B3LYP- und der MP2-Rechnungen, dass der Verlauf sehr ähnlich ist, die Ionisationspotentiale der MP2-Rechnungen jedoch etwas tiefer liegen, wobei der Energieunterschied bei den adiabatischen Ionisationspotentialen mit zunehmender Clustergröße immer geringer wird.

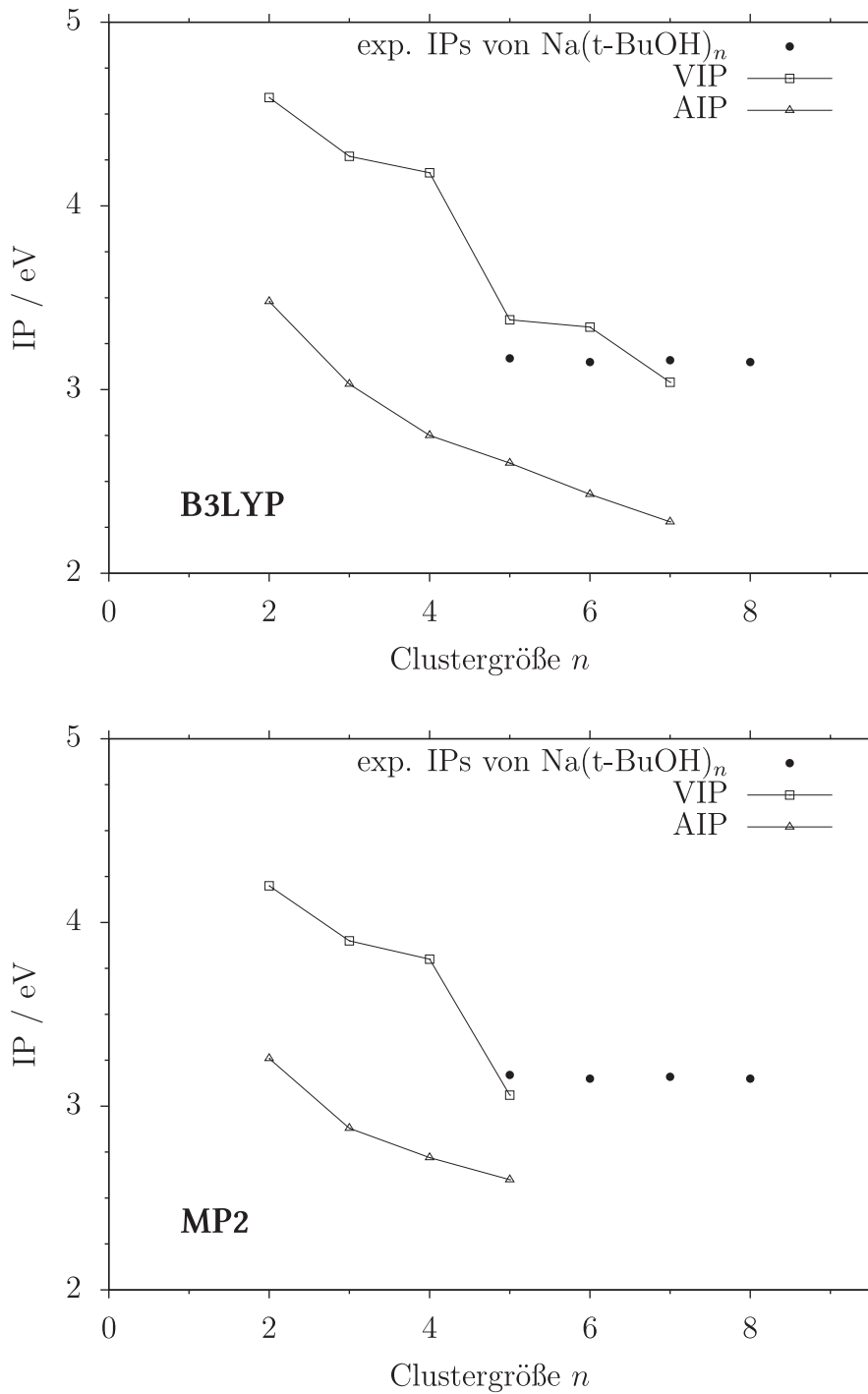


Abbildung 6.5: Vergleich der berechneten Ionisationspotentiale mit den experimentell bestimmten Werten.





# 7 Diskussion und Vergleich der Ergebnisse

In den zwei vorhergehenden Kapiteln wurden die experimentellen und die quantenchemischen Ergebnisse vorgestellt, die nun zusammenfassend diskutiert werden sollen. Dafür werden die unterschiedlichen Systeme auch mit den Arbeiten anderer Arbeitsgruppen verglichen, um Unterschiede und Ähnlichkeiten im Verhalten aufzuzeigen.

Eine der Motivationen für die Durchführung dieser experimentellen Arbeit war es, das unterschiedliche Verhalten der gröÑenselektiven Ionisationspotentiale von  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ - und  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Systemen durch Variation des verwendeten Solvens näher zu untersuchen und nach Möglichkeit zu verstehen. So wurden in dieser Arbeit hauptsächlich Alkoholsysteme wie Methanol und Ethanol untersucht, die man sich als Wasser-Derivat vorstellen kann – methyliertes bzw. ethyliertes Wasser.

Bei der Diskussion werde ich nun mit einer genaueren Betrachtung der Na-dotierten Methanol-Cluster beginnen. Aufbauend auf den für dieses System gewonnenen Erkenntnissen werden anschließend die Systeme Natrium-Ethanol und Natrium-*tert*-Butanol diskutiert, um so den Einfluss des Alkylrestes des Alkohols näher zu untersuchen. Zum Schluss werden dann auch die Ergebnisse zum Ethanolamin genauer betrachtet, das durch die Verbindung von Hydroxy- und Amino-Funktionalität ein System darstellt, das sowohl Strukturmerkmale von Wasser als auch von Ammoniak enthält.

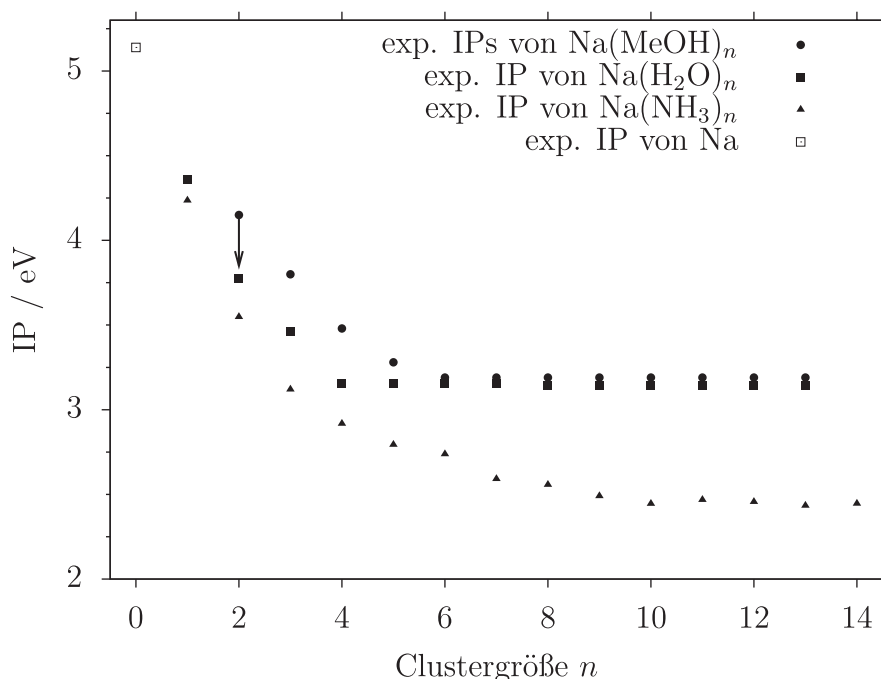
## 7.1 Na-dotierte Methanol-Cluster

Die experimentellen Ergebnisse von  $\text{Na}(\text{MeOH})_n$ -Clustern zeigen, dass der Verlauf des Ionisationspotentials für Cluster bis zu einer Größe von  $n = 6$  abfällt. Für größere Cluster ( $n \geq 6$ ) bleibt das Ionisationspotential konstant bei 3.19 eV. Damit ähnelt dieses System dem Wasser-System, das bereits ab einer Clustergröße von  $n = 4$  auf ein konstantes Ionisationspotential von 3.17 eV abgefallen ist [15].

Die quantenchemischen Rechnungen zum Methanol-System zeigen deutlich, dass sich der Verlauf der gröÑenabhängigen Ionisationspotentiale nicht durch den Mechanismus einer vertikalen Ionisation erklären lassen. So liegen die Ionisationspotentiale der äußeren Clusterstrukturen, die sich auf B3LYP-Niveau bis Clustergröße  $n = 5$  und auf MP2-Niveau bis Clustergröße  $n = 7$  als günstigste Strukturen

herausgestellt haben, deutlich zu hoch. Durch einen vertikalen Ionisationsmechanismus ließen sich auch die signifikanten Zählraten bei einer Ionisationsenergie unterhalb der Ionisationsschwelle nicht erklären. Gegen einen vollständig adiabatischen Prozess hingegen spricht, dass die quantenchemischen Rechnungen einen Abfall des adiabatischen Ionisationspotentials mit zunehmender Clustergröße zeigen, so dass sich die Konstanz der experimentellen Ionisationspotentiale nicht erklären ließe.

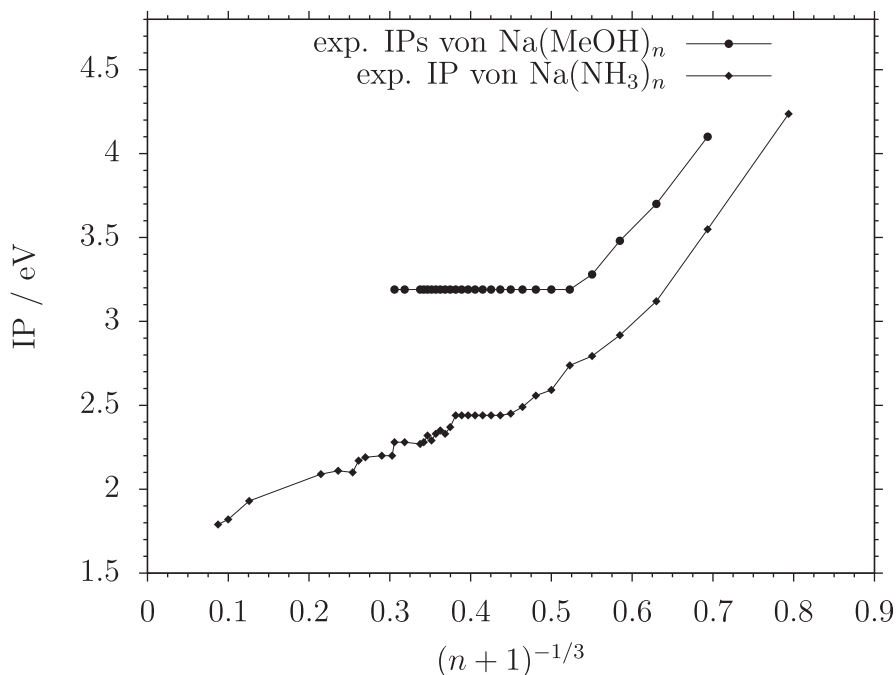
In Abbildung 7.1 wird der Verlauf der Ionisationspotentiale der  $\text{Na}(\text{MeOH})_n$ -Cluster mit denen des Wasser- bzw. Ammoniak-Systems verglichen. Ersichtlich ist die Ähnlichkeit zwischen den Ergebnissen der Methanol- und der Wasser-Cluster, so dass die Vermutung eines ähnlichen Ionisationsprozesses nahe liegt.



**Abbildung 7.1:** Vergleich der experimentellen Ionisationspotentiale von  $\text{Na}(\text{MeOH})_n$ ,  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$  und  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ . Die experimentellen Werte für  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$  und  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$  entstammen den Ref. [12, 15] und für Natrium der Ref. [57].

Der Unterschied zwischen den Systemen wird vor allem dann ersichtlich, wenn man den Verlauf bis zu höheren Clustergrößen vergleicht, wie er in Abbildung 7.2 gezeigt wird, wo die experimentellen Ionisationspotentiale von  $\text{Na}(\text{MeOH})_n$  und  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$  gegen  $(n+1)^{-1/3}$  aufgetragen sind.

Die vorliegende Arbeit zeigt ganz deutlich die Ähnlichkeiten des  $\text{Na}(\text{MeOH})_n$ - und des  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -System, während sich die Systeme  $\text{Na}(\text{MeOH})_n$  und  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$  beim Verlauf der Ionisationspotentiale qualitativ unterscheiden. Dabei hat die



**Abbildung 7.2:** Vergleich der experimentellen Ionisationspotentiale von  $\text{Na}(\text{MeOH})_n$  und  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ . Die experimentellen Werte für  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$  entstammen den Ref. [12, 15].

Diskussion der quantenchemischen Rechnungen gezeigt, dass die Interpretation des Experiments aufgrund von quantenchemischen Rechnungen schwierig ist, da sich der Ionisationsprozess und somit die bestimmten Ionisationspotentiale durch keinen der Extremfälle – vertikale bzw. adiabatische Ionisation – erklären lassen. Diese Schwierigkeiten der Interpretation machen sich teilweise auch in der theoretischen Arbeit von Gao und Liu [25] bemerkbar, die das unterschiedliche Verhalten von  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$  und  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$  durch einen unterschiedlichen Ionisationsprozess erklären. So wird das konstante Ionisationspotential von  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern  $n \geq 4$  damit erklärt, dass ein adiabatischer Ionisationsprozess über eine vertikale Anregung in einen hohen Rydberg-Zustand, gefolgt von einer Umstrukturierung der Clusterstruktur und einem Autoionisationsprozess stattfindet. Dabei wird argumentiert, dass die Anregung in einen Rydberg-Zustand nicht mehr größenabhängig ist, sobald die erste kationische Solvathülle gefüllt ist. Dieser Vorschlag wird von einer Arbeit unterstützt, bei der die elektronische Anregung vom einfachbesetzten Molekülorbital (SOMO) in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) bei  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern untersucht wurde [93]. Dabei wurde gezeigt, dass die Anregungsenergie nur solange rotverschoben ist, bis sich vier Wasser-Moleküle angelagert haben. Eine weitere Anlagerung von Wasser-Molekülen produziert danach nur noch sehr kleine Verschiebungen.

Dabei ist allerdings unklar in wie weit sich dieser Trend von kleinen Clustern und Anregungen in niedrige Zustände auf große Cluster und die Anregung in hochangeregte Rydberg-Zustände übertragen lässt.

Das mit Na-dotierten Wasser-Clustern vergleichbare  $\text{Na}(\text{MeOH})_n$ -System zeigt auch eine schrittweise Abnahme der Ionisationsschwelle beim Hinzufügen von Methanol-Molekülen bis zu einer bestimmten Clustergröße, von der an das Ionisationspotential bis hin zu großen Clustern konstant bleibt. Dieser Punkt ist bei  $\text{Na}(\text{MeOH})_n$  bei einer Clustergröße von  $n = 6$  und bei  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$  bei  $n = 4$  erreicht. Schon frühere theoretische und experimentelle Arbeiten haben gezeigt, dass die erste Solvathülle von Natrium-Kationen mit sechs Methanol-Molekülen gefüllt ist [80, 94, 95]. Hingegen ist die erste Solvathülle bei Wasser bereits mit vier Molekülen vollständig [25, 96]. Der Vorschlag von Gao und Liu, dass der Übergang in hochangeregte Rydberg-Zustände den Verlauf der experimentell beobachteten Ionisationspotentiale beschreibt, kann die Ähnlichkeit des  $\text{Na}(\text{MeOH})_n$  zum  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$  erklären. Jedoch basiert die Interpretation auf Vermutungen und bedarf weiterer Beweise. So ist zum Beispiel unklar, ob die Elektronendichteverteilung des angeregten Elektrons einen Rydberg-ähnlichen oder eher einen lokalen Charakter hat. Bei Arbeiten zur Untersuchung der Dynamik von solvatisierten Elektronen in  $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ -Systemen wurde gezeigt, dass sich das angeregte hydratisierte Elektron durch ein lokalisiertes Orbital des p-Typs beschreiben lässt [97]. Hier stellt sich die Frage, was den Unterschied zum  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -System ausmacht. Warum zeigt  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$  eine schrittweise Abnahme des Ionisationspotentials zum Bulk-Wert in Übereinstimmung mit der  $(n + 1)^{-1/3}$ -Regel für den Übergang vom Cluster zur Flüssigkeit (vgl. Abbildung 7.2)? In der Arbeit von Gao und Liu wird der Unterschied zwischen Wasser und Ammoniak mit unterschiedlichen Relaxationsenergien beschrieben, was zu einem unterschiedlichen Ionisationsmechanismus führt.

Die Ammoniak-Clusterstruktur wird durch viel schwächere und nicht so stark gerichtete Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Ammoniak-Molekülen im Vergleich zu den OH...O Wasserstoffbrückenbindungen der Alkohole und von Wasser bestimmt. Dadurch hat die Maximierung der Na...NH<sub>3</sub> Wechselwirkungen eine größere Bedeutung. Bei zunehmender Clustergröße nimmt bei gefüllter erster Solvathülle der Einfluss der Solvens-Solvens-Wechselwirkungen mehr und mehr zu [25]. Dies führt zu einfachen Clusterstrukturen, bei denen das Natrium in Ammoniak-Moleküle eingebettet wird und welche viel Ähnlichkeit mit den kationischen Clusterstrukturen haben. Folglich sind die Schwankungen der stark strukturabhängigen vertikalen Ionisationspotentiale in diesem System deutlich kleiner und auch die Relaxationsenergien sind kleiner verglichen mit den  $\text{Na}(\text{MeOH})_n$ - und  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Systemen. Aber auch Vergleiche mit quantenchemischen Rechnungen zeigen, dass die vertikalen Ionisationspotentiale signifikant höher als die experimentellen Werte liegen und auch im Fall von  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -System sieht man einen

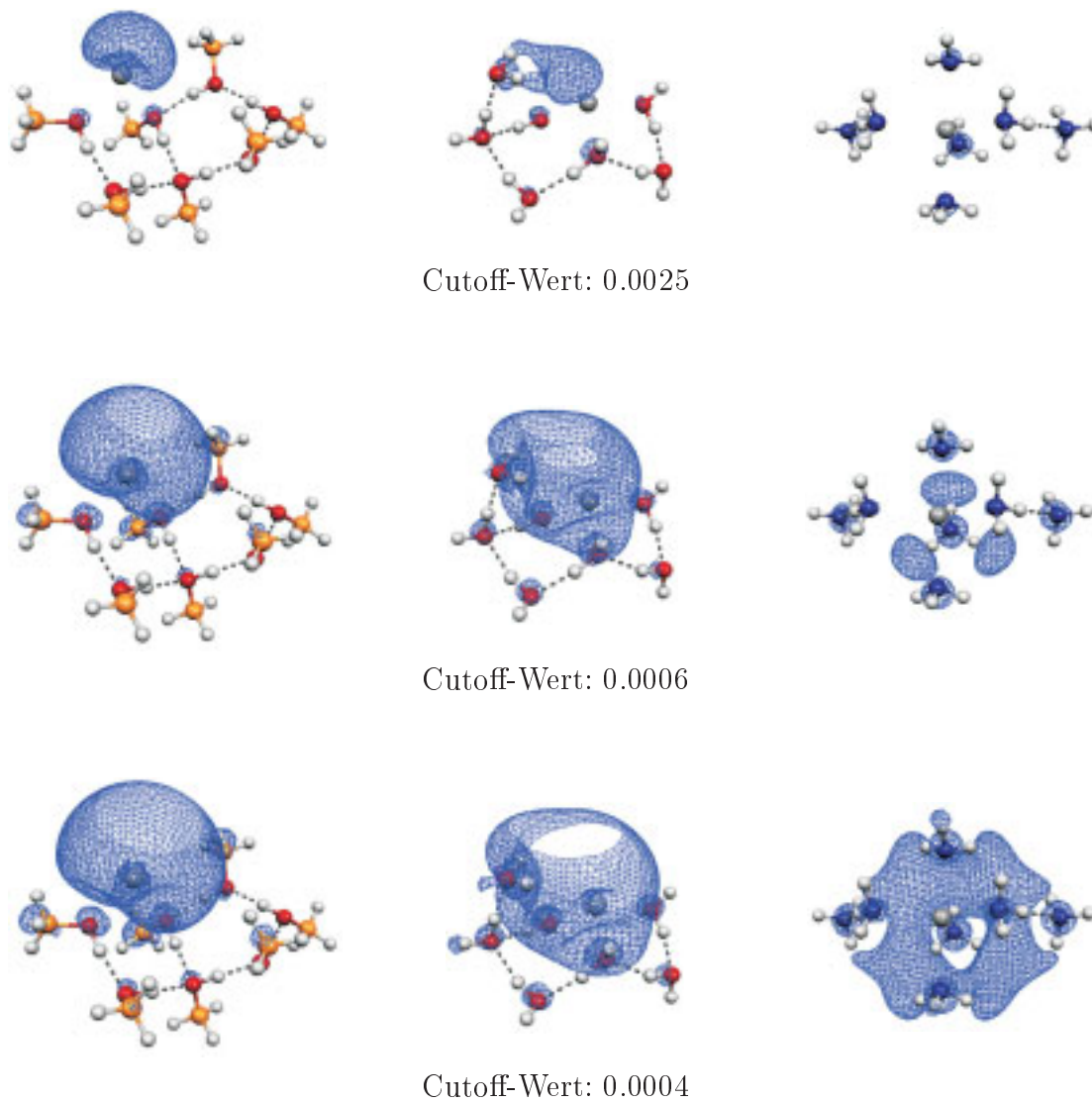
langsamen Signalanstieg, bei dem die ersten Ionensignale im Massenspektrum unterhalb des Ionisationspotentials auftauchen.

Es bleibt die Frage, warum die Systeme ein so unterschiedliches Ionisationsverhalten zeigen. Ein wesentlicher Unterschied zeigt sich auch bei der Reaktivität mit Natrium. Während die Reaktion von Natrium mit Wasser bzw. Methanol sehr exotherm und heftig verläuft (vgl. Abschnitt 5.1.1), löst es sich in flüssigem Ammoniak und bildet eine stabile Lösung, die eine typische tiefe Blaufärbung zeigt, die schon 1864 durch Weyl beobachtet wurde [98]. Diese unterschiedliche Reaktivität erklären Ferro *et al.* mit einer verschieden starken Ausprägung der Elektronen-Delokalisierung [79]. Während das 3s-Elektron des Natriums bei Methanol und Wasser entweder auf der Oberfläche oder örtlich lokalisiert ist, findet bei der Lösung in Ammoniak eine weite Delokalisierung statt. Zum Vergleich ist in Abbildung 7.3 die totale Spindichte für  $\text{Na}(\text{MeOH})_7$ ,  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_7$  und  $\text{Na}(\text{NH}_3)_7$  für verschiedene Cutoff-Werte dargestellt. Da sich der Spin von zwei gepaarten Elektronen aufhebt, wird durch die Spindichte nur das ungepaarte 3s-Elektron des Natriums dargestellt. Die Darstellung der totalen Spindichte sollte dabei einer Darstellung des SOMO-Orbitals weitestgehend entsprechen, sofern sich das Elektron nur in einem Orbital aufhält.

Vergleicht man die Darstellungen der totalen Spindichte miteinander, so stellt man fest, dass sich das Methanol- und das Wasser-System sehr ähnlich verhalten. Hier taucht die Spindichte in beiden Fällen bei einem sehr ähnlichen Cutoff-Wert auf und ist dabei recht stark lokalisiert an der Clusteroberfläche. Anders stellt sich das Bild im Falle des Ammoniak-Clusters dar. So taucht die Spindichte in der Abbildung erst bei einem sehr viel kleineren Cutoff-Wert auf, was bedeutet, dass es keinen Bereich im Cluster gibt, wo eine so hohe Spindichte wie im Fall von Methanol und Wasser vorliegt. Im Fall von Ammoniak ist die Spindichte viel gleichmäßiger und vor allem über weite Bereiche des Clusters delokalisiert.

Aus diesen Erkenntnissen lässt sich eine mögliche Erklärung für den Ionisationsprozess ableiten: In Photoionisationsexperimenten wird das relativ stark lokalisierte Elektron in einen hochangeregten Zustand unterhalb der vertikalen Ionisationsschwelle angehoben. Bei diesem Zustand kann es sich um einen Rydberg oder mehr lokalisierten Zustand handeln. Der Anregung folgt eine lokale Relaxation, die mit einem Autoionisationsprozess koppelt. Für Methanol ergibt sich folgendes Bild:

- Für kleine Cluster  $n < 6$  führt das Hinzufügen weiterer Moleküle zu einer größeren Relaxationsenergie, was sich durch eine niedrigere Ionisationsschwelle bemerkbar macht.
- Für  $n = 6$  kommt dieser Prozess zum Erliegen, da die erste kationische Solvathülle vollständig gefüllt ist, was auch die mögliche Relaxationsenergie, die mit dem Autoionisationsprozess koppelt, begrenzt.



**Abbildung 7.3:** Vergleich der totalen Spindichteverteilung für  $\text{Na}(\text{MeOH})_7$  (äußere Struktur),  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_7$  und  $\text{Na}(\text{NH}_3)_7$ . Von oben nach unten nimmt der Cutoff-Wert ab, so dass die dargestellte Isofläche ein größeres Volumen einschließt. Die Abbildungen wurden mit Molekel 4.3 erstellt und basieren auf den B3LYP-Rechnungen.

- Für  $n > 6$  nimmt die gesamte Relaxationsenergie weiter zu. Daraus folgt, dass die berechnete adiabatischen Ionisationsschwelle immer kleiner wird. Aber wie sich zeigt hat der größere Energieunterschied zwischen der stabilsten neutralen und stabilsten kationischen Struktur keinen Einfluss auf die beobachteten Ionisationspotentiale. Dies begründet sich damit, dass der zusätzliche Energiegewinn durch die globale Strukturänderung nicht mit dem Autoionisationsprozess koppelt. Folglich muss die Energie der größeren Cluster nach der Ionisation zunehmen, was dazu führen kann, dass nach der Ionisation ein oder zwei Methanol-Moleküle abdampfen, was sich mit einem derartigen Experiment nicht zeigen lässt, da man für neutrale Fragmente blind ist.

Die Mechanismus lässt sich gleichermaßen auch auf das  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -System anwenden. Im Fall von  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$  ist die Wechselwirkung des 3s-Elektrons des Natriums mit der wasserstoffbrückengebundenen Ammoniak-Struktur von einer anderen Natur. Bei diesen Systemen wird ein inneres, stark delokalisiertes Elektron angeregt. Folglich ändert sich mit der Anregung auch die Elektronendichte in einem relativ großen Bereich des Clusters, so dass auch der Autoionisationsprozess an die Energiefreisetzung durch die Reorganisation des Clusters über die erste Solvathülle hinaus koppeln kann, was die Größenabhängigkeit des Ionisationspotentials bis hin zu sehr großen Clustergröße erklären könnte.

Bei größeren Clustergrößen könnte aber auch der Beitrag der Autoionisation abnehmen und noch andere Effekte eine Rolle spielen, so ist für große Natrium-Ammoniak-Cluster auch ein Zwei-Zentren-Zustand denkbar, so dass mit zunehmender Clustergröße der Abstand der Ladungsschwerpunkte immer größer wird.

## 7.2 $\text{Na}(\text{EtOH})_n$ - und $\text{Na}(t\text{-BuOH})_n$ -Cluster

Um den Einfluss des Solvens-Moleküls besser zu verstehen, wurden auch weitere Alkohol-Systeme untersucht. Auf der Suche nach geeigneten Systemen fiel die Wahl auf Ethanol und *tert*-Butanol. Durch die immer größer werdende Seitenkette wurde beabsichtigt, die Anzahl der Moleküle in der ersten Solvathülle durch den sterischen Einfluss der Seitenkette zu reduzieren.

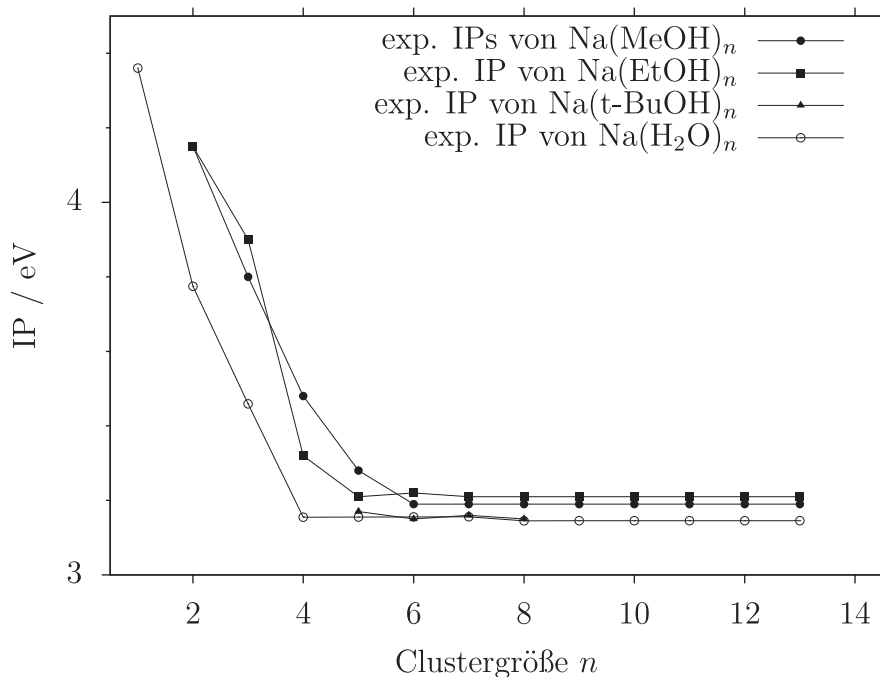
Außerdem sollte sich auch für andere Alkohol-Systeme zeigen, dass sie sich ähnlich in Bezug auf die größenabhängigen Ionisationspotentiale verhalten, wie die  $\text{Na}(\text{MeOH})_n$ - bzw.  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Systeme.

Wie sich bereits bei der Vorstellung der experimentellen und quantenchemischen Ergebnissen gezeigt hat, weist das Verhalten des  $\text{Na}(\text{EtOH})_n$ -Systems viele Parallelen zum  $\text{Na}(\text{MeOH})_n$ -System auf. Wieder zeigt der Verlauf der Ionisationspotentiale für kleine Cluster einen Abfall ( $n \leq 5$ ). Ab einer Clustergröße von  $n = 5$  zeigt sich wieder ein konstantes Ionisationspotential.



Die Messungen der  $\text{Na}(t\text{-BuOH})_n$ -Systeme gestalteten sich etwas schwieriger. So bestand einerseits das Problem, dass die Signalintensitäten deutlich schlechter waren als für die anderen Alkohol-Systeme und andererseits war die Clustergrößenverteilung sehr schmal, so dass die Ionisationspotentiale nur für sehr wenige Clustergrößen bestimmt werden konnten. So wurden nur die Ionisationspotentiale für die Clustergrößen  $n = 5 - 8$  ermittelt. Auch die Genauigkeit der bestimmten Werte ist nicht besonders gut, da mit den maximal erreichbaren Photonenenergien noch keine Sättigung des Intensitätsverlauf beobachtbar war.

Für einen Vergleich der in dieser Arbeit gemessenen Alkohol-Systeme und des Wasser-Systems wurden die experimentell bestimmten Verläufe der Ionisationspotentiale in Abbildung 7.4 zusammengefasst.



**Abbildung 7.4:** Verlauf der experimentell bestimmten Ionisationspotentiale  $\text{Na}(\text{MeOH})_n$ ,  $\text{Na}(\text{EtOH})_n$ ,  $\text{Na}(t\text{-BuOH})_n$  und  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ .

Vergleicht man zunächst die Clustergrößen, ab denen ein konstantes Ionisationspotential auftritt, so erkennt man deutlich dass bei  $\text{Na}(\text{EtOH})_n$  dies bereits für  $n = 5$  und für  $\text{Na}(\text{MeOH})_n$  bei  $n = 6$  auftritt. Dies lässt sich mit einer Verkleinerung der ersten Solvathülle aufgrund des größeren Ethanol-Moleküls erklären. Das  $\text{Na}(t\text{-BuOH})_n$  kann für diesen Vergleich nicht herangezogen werden, da die Ionisationspotentiale aufgrund der beschränkten Photonenenergie nicht für Cluster  $n < 5$  bestimmt werden konnten.

Ein Vergleich der Ionisationspotentiale dieser Systeme zeigt auch, dass die kon-

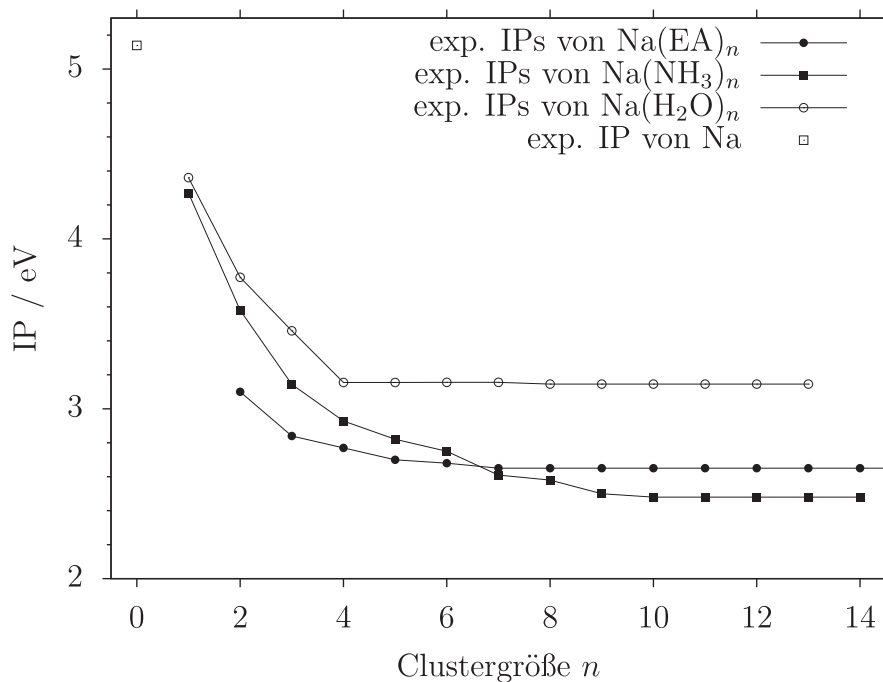
stante Ionisationsschwelle der größeren Cluster für alle dargestellten Systeme sehr ähnlich ist ( $\approx 3.2$  eV). Eine derartige Schwelle scheint für Wasser- und Alkohol-Systeme charakteristisch zu sein. Dies lässt darauf schließen, dass neben einem vergleichbaren Ionisationsmechanismus auch die Art und Weise, wie stark das Elektron gebunden ist, unabhängig von der Seitenkette des Alkohols zu sein scheint. Somit spricht viel dafür, dass eine von der Cluster-Topologie relativ unabhängige Eigenschaft des solvatisierten Elektrons für dieses Verhalten verantwortlich ist. So zeigte sich in den Rechnungen, dass die totale Spindichte für  $\text{Na}(\text{MeOH})_n$  für innere und äußere Strukturen vergleichbare Maximalwerte annimmt, die zudem der in  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$  ähnelt [87]. Demnach führen die Ergebnisse dieser Arbeit zu der Hypothese, dass für OH-gebundene Natrium-dotierte Mikrolösungen ähnliche totale Spindichten des solvatisierten Elektrons sehr ähnliche Verläufe und absolute Werte der Ionisationspotentiale bewirken.

### 7.3 Na-dotierte Ethanolamin-Cluster

Neben den Alkohol-Systemen wurden auch Na-dotierte Ethanolamin-Cluster untersucht, diese weisen neben einer Hydroxy-Gruppe auch eine Amino-Gruppe auf, so dass diese Systeme sowohl Strukturelemente der Alkohol-Systeme als auch des Ammoniak-Systems besitzen. Vergleicht man den Verlauf der experimentellen Ionisationspotentiale mit denen von  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$  und  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$  (s. Abbildung 7.5), so stellt man fest, dass die Ionisationspotentiale deutlich tiefer als für das Wasser-System liegen. Das System scheint sich eher wie Ammoniak zu verhalten.

Der Verlauf der Ionisationspotentiale des  $\text{Na}(\text{EA})_n$ -Systems zeigt bis zur Clustergröße  $n = 7$  einen Abfall des Ionisationspotentials auf ca. 2.65 eV. Für größere Cluster  $n \geq 7$  bleibt das Ionisationspotential konstant. Dieses konstante Verhalten konnte aufgrund der Größenverteilung im Experiment bis etwa  $n = 25$  bestimmt werden. Ob es sich bei diesem konstanten Bereich um ein Zwischenplateau, wie es auch für das Ammoniak-System gefunden wurde [12, 15], handelt, oder ob die Ionisationspotentiale wie im Fall des Wasser-Systems bis zu sehr großen Clustern konstant bleiben, kann aufgrund der fehlenden größeren Cluster in der Größenverteilung nicht bestimmt werden. Dafür sind Messungen bei anderen Expansionsbedingungen nötig.

Betrachtet man den Übergangsbereich des Abfalls des Ionisationspotentials in den konstanten Bereich, so sieht man, dass die Ionisationspotentiale durch immer kleiner werdende Differenzen einen recht sanften Übergang zum Bereich der konstanten Ionisationspotentiale aufweisen. Dieses Verhalten ähnelt ebenfalls dem des Ammoniak-Systems. Für die  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster wurde durch Salter *et al.* gezeigt, dass die erste Solvathülle mit sechs Ammoniak-Molekülen besetzt ist [99]. Ab der Clustergröße  $n = 10$  beginnt im Fall des Ammoniaks das Zwischenplateau. Ist das Verhalten des  $\text{Na}(\text{EA})_n$ -Systems wirklich Ammoniak-ähnlich, so



**Abbildung 7.5:** Verlauf der experimentellen Ionisationspotentiale für  $\text{Na}(\text{EA})_n$ ,  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$  und  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ . Die experimentellen Werte für  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$  und  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$  entstammen der Ref. [12, 15] und für Natrium der Ref. [57].

würde sich hier ein ähnlicher Verschiebungseffekt wie zwischen Methanol- und Ethanol-System ergeben, denn im Falle von Ethanolamin fängt der konstante Bereich bereits bei  $n = 7$  an. Durch die größere sterische Hinderung des Systems, ähnlich wie bei Ethanol, könnte ein frühes Erreichen der ersten Solvathülle dies verursachen.

Geplante quantenchemische Rechnungen für das Ethanolamin-System werden zeigen müssen, wie sich die totale Spindichte in diesem System verhält. Aufgrund der experimentell gewonnenen Daten lässt sich eine Ähnlichkeit mit dem Ammoniak-System vermuten. Derartige Rechnungen können klären, ob die im vorigen Abschnitt aufgestellte Hypothese über den Einfluss der totalen Spindichte des solvatisierten Elektrons auf die beobachteten Ionisationspotentiale von Na-dotierten Mikrolösungen sich auf Ammoniak-ähnliche Systeme übertragen lässt.

Außerdem sollten durch eine breitere Größenverteilung auch die Ionisationspotentiale von noch größeren Clustern bestimmt werden, um so zu überprüfen, ob das Ionisationspotential noch weiter abfällt.



## 8 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die gröÙenselektiven Ionisationspotentiale von Natrium-dotierten Alkohol-Clustern und von Ethanolamin-Clustern experimentell bestimmt und im Falle der Alkohol-Systeme durch quantenchemische Rechnungen ergänzt. Dabei hat sich bei den Alkohol-Clustersystemen gezeigt, dass diese einen sehr ähnlichen Verlauf der Ionisationspotentiale aufweisen, der dem von  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$  gleicht. Dabei ist nicht nur der anfängliche Abfall und der für groÙe Cluster konstante Verlauf des Ionisationspotentials für diese Systeme charakteristisch, sondern auch der konstante Schwellenwert von ca. 3.2 eV scheint charakteristisch zu sein. Vergleichende Rechnungen zu den totalen Spindichten von Na-Methanol- und Na-Wasser-Clustern führen zu der Hypothese, dass die totalen Spindichten des solvatisierten Elektrons in wasserstoffbrckengebundenen Clustern wesentlich den Mikrosolvatations- und Ionisationsprozess beeinflussen; stärker zumindest als charakteristische Bindungsmotive des solvatisierten Elektrons, wie sie in verschiedenen Arbeiten postuliert wurden [21, 25, 75].

Für das Ethanolamin-System hingegen wurde ein Ionisationsverhalten gefunden, dass eher dem Ammoniak-System gleicht. Jedoch müssen weitere Experimente zeigen, wie der Verlauf der Ionisationspotentiale sich bei sehr groÙen Clustern verhält. Zusätzlich können auch quantenchemische Rechnungen die Ionisationsdynamik dieses Systems helfen aufzuklären.

Durch diese unterschiedlichen Systeme konnte der Einfluss der Dynamik des solvatisierten Elektrons auf den Ionisationsprozess näher untersucht werden. Dadurch wurde ein neuer Ionisationsmechanismus vorgeschlagen, der das unterschiedliche Ionisationsverhalten von Wasser- bzw. Alkohol-Systemen im Vergleich zu Ammoniak-ähnlichen Systemen erklären kann.

Dabei zeigt sich, dass die Prozesse, die bei der Photoionisation von Na-dotierten wasserstoffbrckengebundenen Clustersystemen involviert sind, vielfältig sind.

Um die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse weiter zu untermauern und mehr über den Einfluss des solvatisierten Elektrons auf den Ionisationsprozess zu lernen, sind weitere Experimente erforderlich. Die nächsten Punkte geben einen kurzen Ausblick auf geplante Experimente:

- Durch Doppelresonanz-Photoionisationsexperimente, bei denen durch eine zusätzliche Schwingungsanregung mittels eines durchstimmbaren IR-Lasersystems indirekt Schwingungsspektren der Cluster im OH- und NH-Schwingungsbereich aufgenommen werden, kann die Dynamik des Solvationsprozesses besser untersucht werden. Über derartige Experimente lassen sich durch Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen die wesentlichen Strukturen der Cluster bestimmen, die am Prozess beteiligt sind, wie es auch schon für  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster gezeigt wurde [64].
- Interessant wären auch Ionisationsexperimente, bei denen durch Frequenzverdopplung des Ionisations-Lasersystems, höhere Photonenenergien erzeugt werden. So ließen sich über die Einphotonenionisation auch für die kleineren Clustergrößen die Ionisationspotentiale bestimmen. Ein großer Vorteil wäre, dass sich gerade die kleinen Cluster-Systeme durch den Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen besser untersuchen lassen. So bieten vor allem kleine Systeme die Möglichkeit der besseren systematischen Betrachtung und erlauben die Beurteilung der Qualität quantenchemischer Methoden.
- Auch sollen in Zukunft noch weitere Solvens-Systeme untersucht werden. So sind z. B. Messungen mit Methylamin geplant, um den Einfluss der Seitenkettensubstitution im Fall von Ammoniak genauer zu untersuchen. Aber auch Systeme wie die fluorierten Alkohole bieten einen interessanten Ansatz, um den Einfluss der stark elektronegativen Fluor-Atome auf den Solvationsprozess des Elektrons zu betrachten.
- Auch die bereits fertiggestellte Doppel-Pickup-Zelle bietet viele neue und interessante Ansatzpunkte um die Dynamik in Solvens-Clustern zu studieren. So sind z. B. Doppel-Pickup-Experimente mit zwei unterschiedlichen Alkalimetallen geplant, um so den Pickup-Prozess genauer zu untersuchen. Ein Fernziel ist es auch, durch das Dotieren der Solvens-Cluster mit Molekülen, die biologisch interessante Strukturen aufweisen, die Wechselwirkungen zwischen Molekül und Solvens-Molekülen isoliert untersuchen zu können.

# A Anhang

## A.1 Spektrenübersicht

Für alle in dieser Arbeit dargestellten Massenspektren sind hier die Messbedingungen aufgeführt.

( $\lambda$ : Ionisationswellenlängen in nm; LP: Anzahl der Laserpulse; LE: Laserenergie in Form der Messspannung in mV; FS: verwendeter Laser-Farbstoff;  $\vartheta_D$ : Düsentemperatur in Grad Celsius – die Werte in Klammern beziehen sich auf die eingestellte Soll-Temperatur der Regelung;  $\vartheta_O$ : Ofentemperatur in Grad Celsius – die Werte in Klammern beziehen sich auf die eingestellte Soll-Temperatur der Regelung;  $p_{\text{He}}$ : Trägergasdruck in Bar – es ist der Absolutdruck angegeben)

Name	Sub.	$\lambda$	LP	LE	FS	$\vartheta_D$	$\vartheta_O$	$p_{\text{He}}$
060508A	MeOH	360	10000	26.0	DMQ	49	37	3.0
060508B	MeOH	360	10000	26.0	DMQ	49	37	4.0
060508D	MeOH	360	10000	26.0	DMQ	49	37	–
060825A	MeOH	390	20000	10.6	QUI	45 (32)	40 (26)	3.0
060825B	MeOH	380	20000	4.5	QUI	45 (32)	40 (26)	3.0
060831D	MeOH	400	40000	6.6	PBBO	45 (32)	40 (26)	3.0
060913A	MeOH	360	10000	12.6	DMQ	45 (36)	40 (26)	3.0
060913I	MeOH	350	10000	8.4	DMQ	45 (36)	40 (26)	3.0
060913M	MeOH	370	10000	10.5	DMQ	45 (36)	40 (26)	3.0
060918G	MeOH	360	10000	11.6	DMQ	50 (43)	40 (26)	3.0
060918H	MeOH	360	10000	11.6	DMQ	65 (53)	40 (26)	3.0
060918I	MeOH	360	10000	11.6	DMQ	81 (70)	40 (26)	3.0
060918K	MeOH	360	10000	11.6	DMQ	105 (100)	40 (26)	3.0
060925P	MeOH	360	10000	11.2	DMQ	73 (62)	58 (48)	3.0
070302D	MeOH	308	20000	7.0	–	105 (100)	40 (26)	3.0
070606D	EtOH	350	5000	25.6	DMQ	63 (50)	53 (40)	3.0
070606E	EtOH	370	5000	24.6	DMQ	63 (50)	53 (40)	3.0
070606P	EtOH	360	5000	30.2	DMQ	63 (50)	53 (40)	3.0
070608F	EtOH	380	5000	14.0	QUI	63 (50)	53 (40)	3.0
070608K	EtOH	390	5000	14.5	QUI	63 (50)	53 (40)	3.0
070608Q	EtOH	400	10000	4.08	QUI	63 (50)	53 (40)	3.0
070615A	EtOH	360	5000	23.0	DMQ	63 (50)	163 (160)	2.5



Name	Sub.	$\lambda$	LP	LE	FS	$\vartheta_D$	$\vartheta_O$	$p_{\text{He}}$
070620A	EtOH	308	10000	6.6	–	61 (50)	52 (40)	3.0
070723V	EA	390	5000	21.7	QUI	108 (100)	94 (90)	3.5
070724AF	EA	410	10000	2.84	PBBO	105 (100)	94 (90)	3.5
070725AA	EA	430	5000	50.8	C120	106 (100)	94 (90)	3.5
070725AO	EA	450	5000	34.8	C120	106 (100)	94 (90)	3.5
070928A	EA	440	5000	9.6	C 120	171 (160)	150 (150)	3.5
070928K	EA	440	5000	7.5	C 120	171 (160)	150 (150)	4.5
070928L	EA	440	5000	7.4	C 120	171 (160)	150 (150)	5.0
071002D	EA	470	20000	39.6	C 102	108 (98)	90 (83)	3.5
071002E	EA	490	20000	35.8	C 102	108 (98)	90 (83)	3.5
080123A	<i>t</i> -BuOH	360	10000	19.2	DMQ	47 (32)	42 (26)	3.0
080123J	<i>t</i> -BuOH	370	10000	14.8	DMQ	47 (32)	42 (26)	3.0
080123L	<i>t</i> -BuOH	350	10000	6.4	DMQ	47 (32)	42 (26)	3.0
080123S	<i>t</i> -BuOH	308	40000	8.8	–	47 (32)	42 (26)	3.0
080131K	<i>t</i> -BuOH	380	10000	20.0	QUI	46 (32)	40 (26)	3.0
080131L	<i>t</i> -BuOH	390	10000	19.2	QUI	46 (32)	40 (26)	3.0
080205F	<i>t</i> -BuOH	400	20000	18.1	PBBO	47 (32)	41 (26)	3.0

Tabelle A.1

## A.2 Eicheinstellungen für das Auswertungsprogramm

Damit das Auswertungsprogramm die gemessenen Massenspektren so eichen kann, dass den einzelnen Massepeaks eine Masse bzw. eine Clustergröße zugewiesen werden kann, müssen dem Programm zwei Peaks bekannter Masse übergeben werden. Dafür muss neben der Masse ein Suchintervall in Größen der Kanalnummern vorgegeben werden, in dem der Peak zu suchen ist. Dabei muss der entsprechende Peak innerhalb des angegebenen Suchintervalls die höchste Zählrate haben.

In der folgenden Tabelle sind einige Eicheinstellungen für die in dieser Arbeit gemessenen Substanzen aufgeführt.

Substanz	Monomermasse	Clustergröße	Clustermasse	Startkanal	Endkanal
Natrium	23	0	23	1250	1350
MeOH	32	5	183	3550	3900
		6	215	3980	4080
		25	823	7800	7950
		40	1303	9840	9960
EtOH	46	6	299	4497	4791
		20	943	8250	8418
<i>t</i> -BuOH	74	5	393	5140	5540
		6	467	5600	6070
		8	615	6540	6890
EA	61	4	267	4260	4700
		20	1243	9570	9760

**Tabelle A.2:** Eichparameter

### A.3 Energie [eV] $\leftrightarrow$ Wellenlängen [nm] – Umrechnungstabelle

Die Umrechnung der Energie in die entsprechende Wellenlänge bzw. umgekehrt erfolgt nach folgenden Formeln:

$$E/\text{eV} = \frac{h/\text{Js} \cdot c/\text{ms}^{-1}}{e/\text{C} \cdot \lambda/\text{m}} \quad (\text{A.1})$$

( $E$ : Energie in Elektronenvolt;  $\lambda$ : Wellenlänge in Meter;  $h = 6.62606896 \cdot 10^{-34}$  Js Plancksche Konstante;  $c = 299792458$  m/s Lichtgeschwindigkeit;  $e = 1.602176487 \cdot 10^{-19}$  C Elementarladung)<sup>1</sup>

$\lambda/\text{nm}$	$E/\text{eV}$	$E/\text{eV}$	$\lambda/\text{nm}$
230	5.39	2.50	495.9
235	5.28	2.55	486.2
240	5.17	2.60	476.9
245	5.06	2.65	467.9
250	4.96	2.70	459.2
255	4.86	2.75	450.9
260	4.77	2.80	442.8
265	4.68	2.85	435.0
270	4.59	2.90	427.5
275	4.51	2.95	420.3
280	4.43	3.00	413.3
285	4.35	3.05	406.5
290	4.28	3.10	399.9
295	4.20	3.15	393.6
300	4.13	3.20	387.5
305	4.07	3.25	381.5
310	4.00	3.30	375.7
315	3.94	3.35	370.1
320	3.87	3.40	364.7
325	3.81	3.45	359.4
330	3.76	3.50	354.2
335	3.70	3.55	349.3
340	3.65	3.60	344.4
345	3.59	3.65	339.7
350	3.54	3.70	335.1

<sup>1</sup>Naturkonstanten der Quelle [100] entnommen.

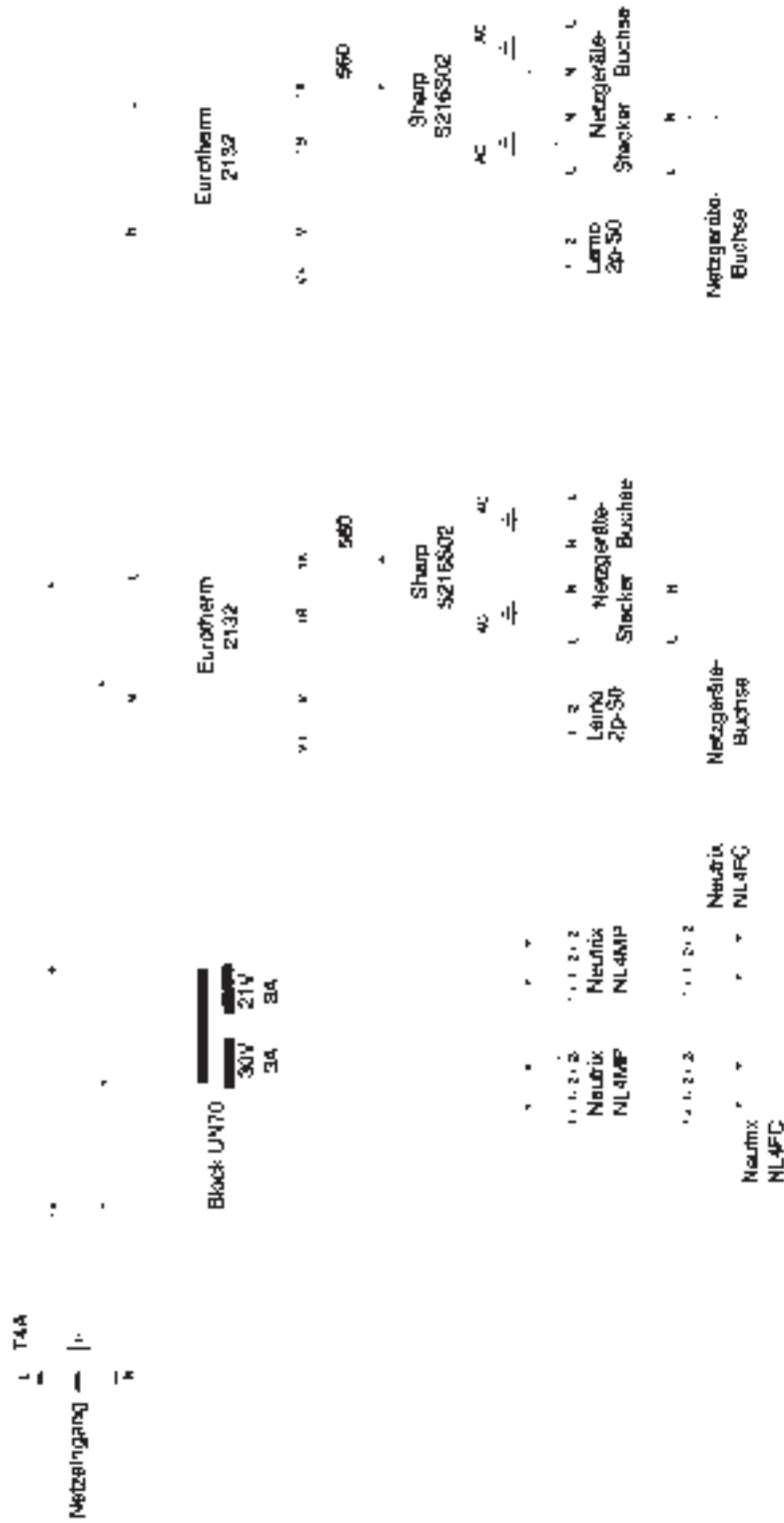
A.3 Energie [eV]  $\leftrightarrow$  Wellenlängen [nm] – Umrechnungstabelle

---

$\lambda/\text{nm}$	$E/\text{eV}$	$E/\text{eV}$	$\lambda/\text{nm}$
355	3.49	3.75	330.6
360	3.44	3.80	326.3
365	3.40	3.85	322.0
370	3.35	3.90	317.9
375	3.31	3.95	313.9
380	3.26	4.00	310.0
385	3.22	4.05	306.1
390	3.18	4.10	302.4
395	3.14	4.15	298.8
400	3.10	4.20	295.2
405	3.06	4.25	291.7
410	3.02	4.30	288.3
415	2.99	4.35	285.0
420	2.95	4.40	281.8
425	2.92	4.45	278.6
430	2.88	4.50	275.5
435	2.85	4.55	272.5
440	2.82	4.60	269.5
445	2.79	4.65	266.6
450	2.76	4.70	263.8
455	2.72	4.75	261.0
460	2.70	4.80	258.3
465	2.67	4.85	255.6
470	2.64	4.90	253.0
475	2.61	4.95	250.5
480	2.58	5.00	248.0
485	2.56	5.05	245.5
490	2.53	5.10	243.1
495	2.50	5.15	240.7
500	2.48	5.20	238.4

**Tabelle A.3:** Umrechnungstabelle für die Umrechnung von Energien  $E$  in Elektronenvolt in die entsprechende Wellenlänge  $\lambda$  in Nanometern und umgekehrt.

## A.4 Schaltplan der Heizungsregelung



## A.5 Grafische Übersicht über das Auswertungsprogramm

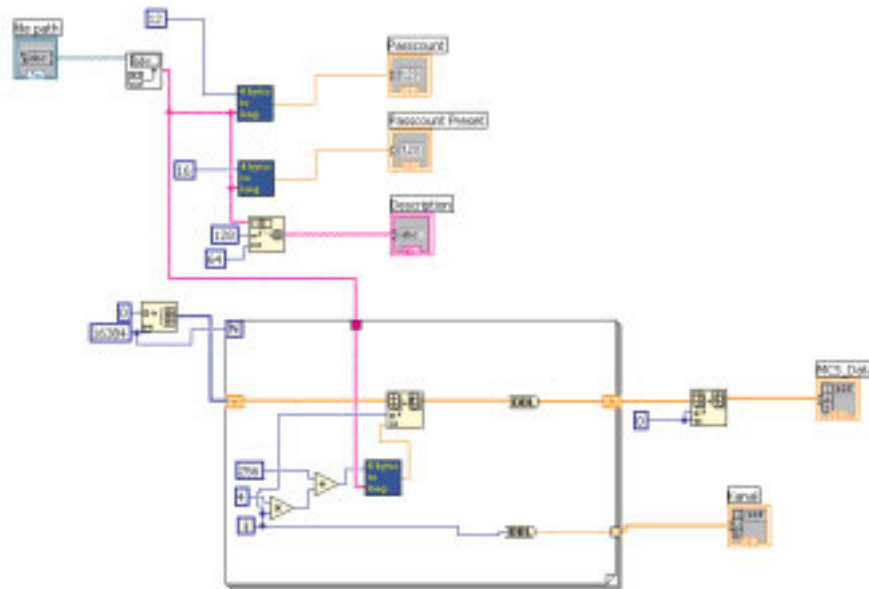


Abbildung A.1: *open\_mcs\_sub*

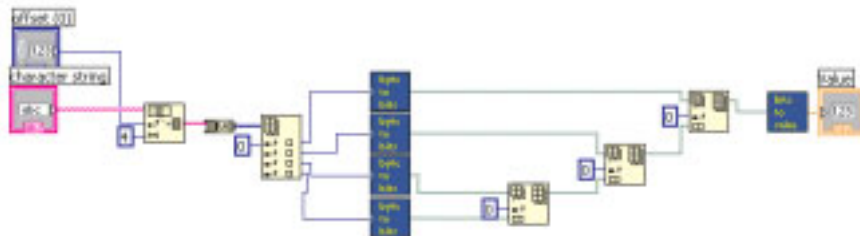


Abbildung A.2: *4\_bytes\_to\_long*

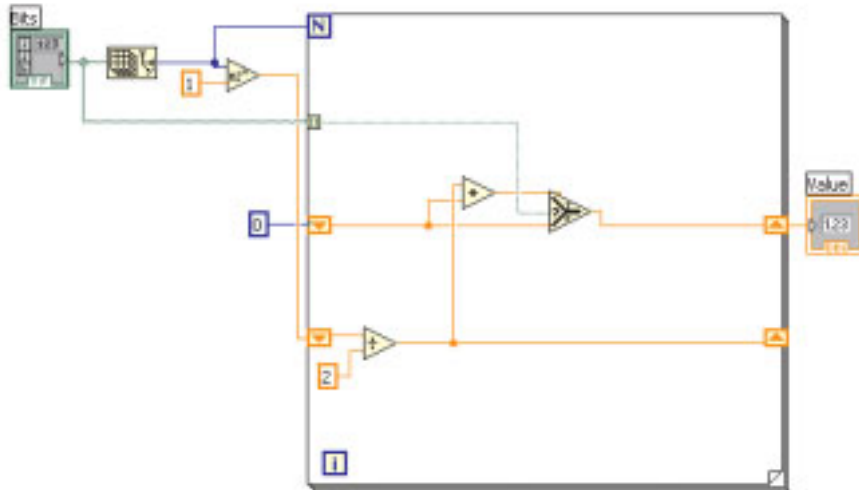


Abbildung A.3: *bits\_to\_value*

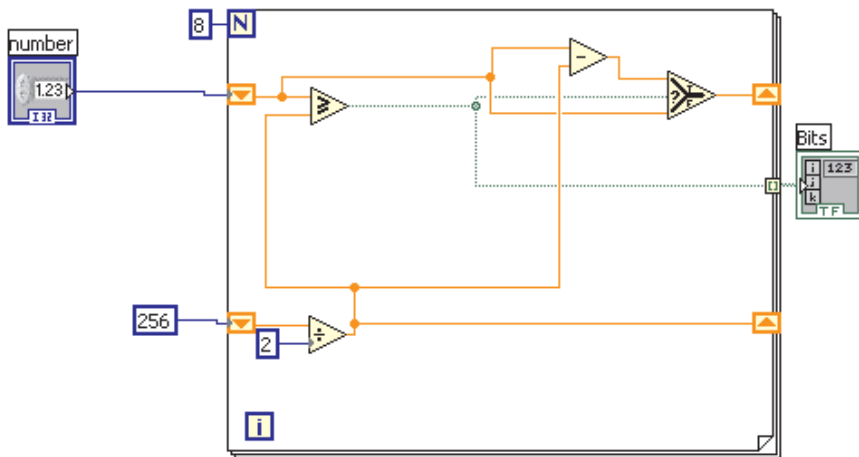


Abbildung A.4: *byte\_to\_bits\_sub*

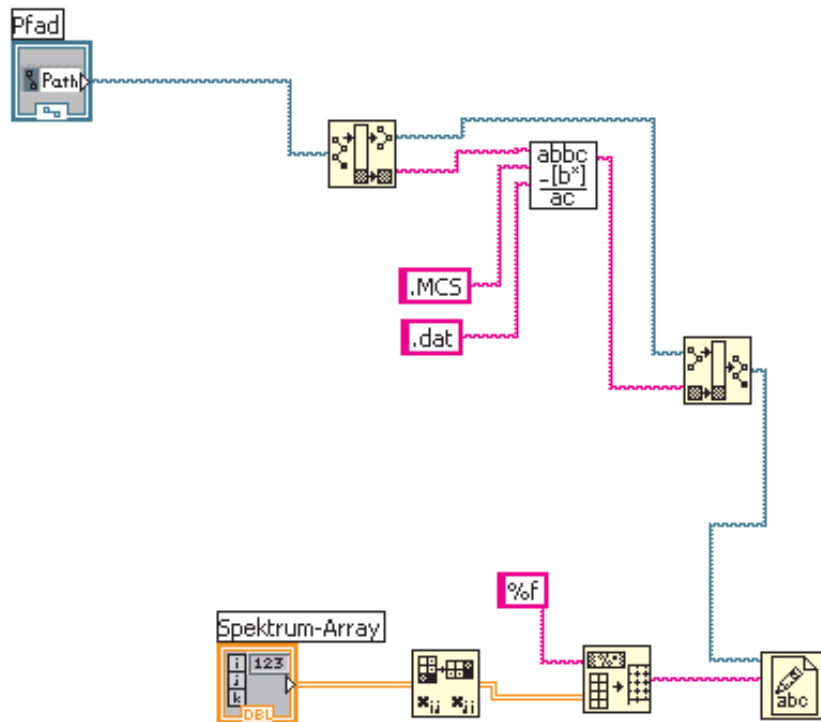


Abbildung A.5: *dat\_spektren\_sub*

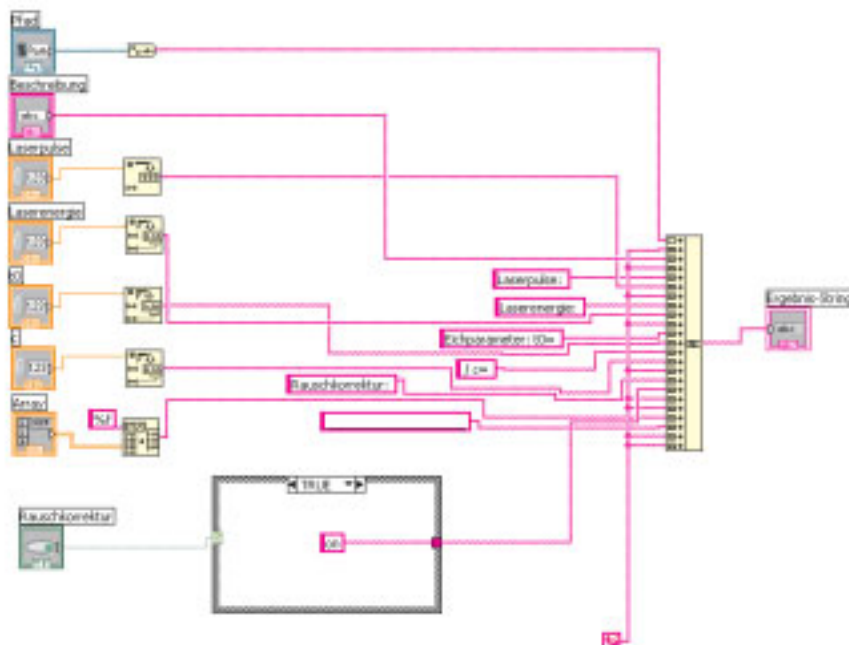


Abbildung A.6: *ergebnis\_string\_sub*



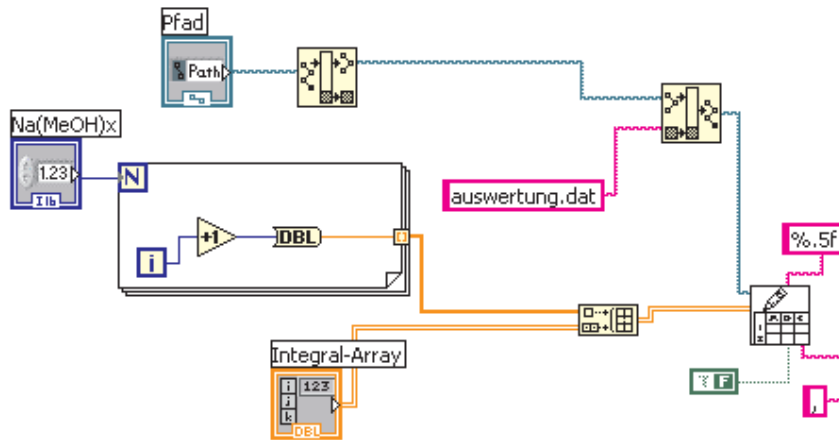


Abbildung A.7: *ergebnis\_tabelle\_sub*

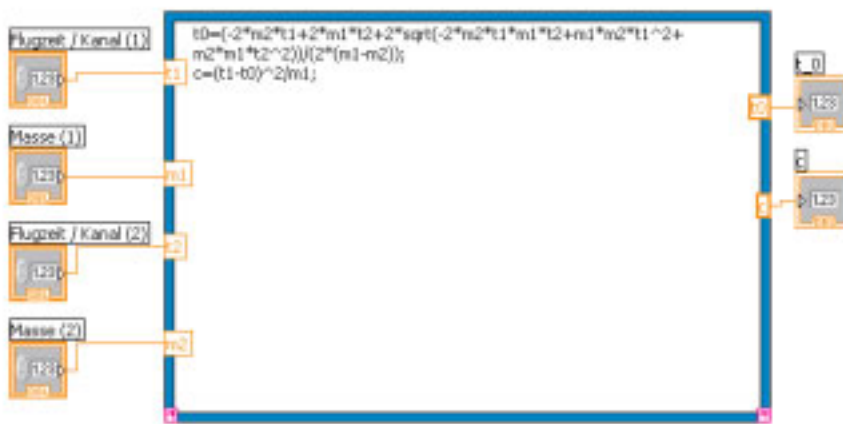


Abbildung A.8: *mcs\_eichparameter\_sub*

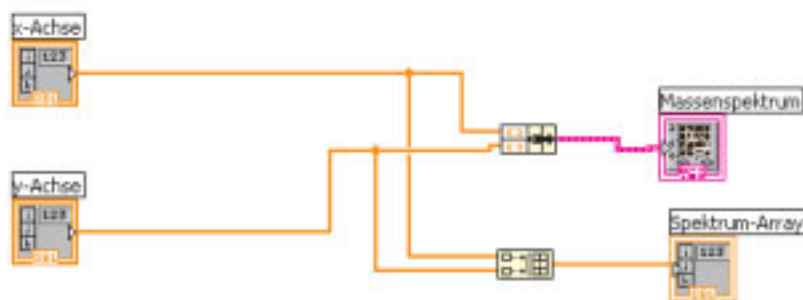


Abbildung A.9: *mcs\_graph\_sub*

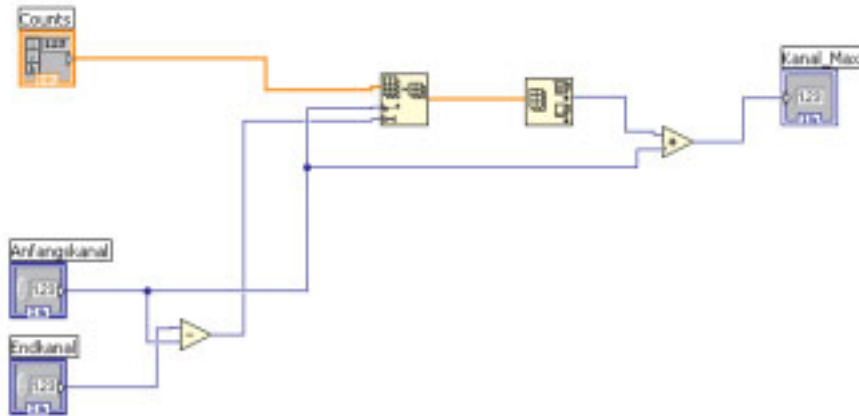


Abbildung A.10: *mcs\_max\_suchen\_sub*

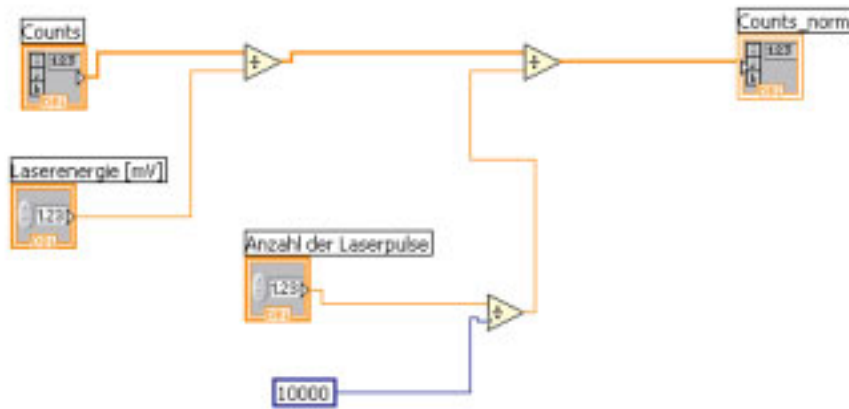


Abbildung A.11: *mcs\_normieren\_sub*

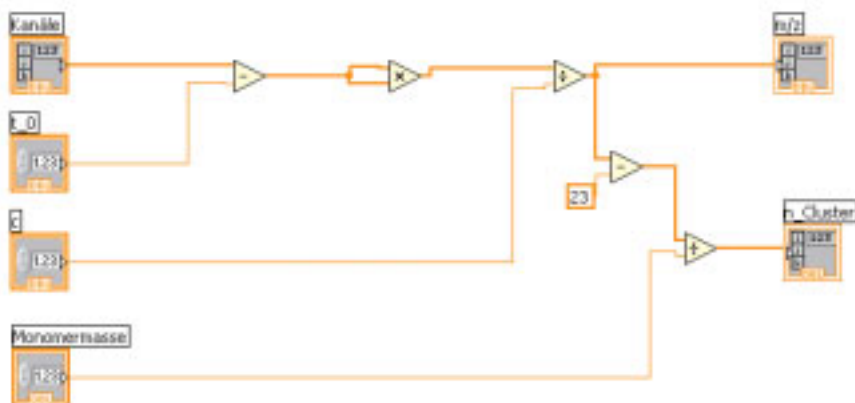


Abbildung A.12: *mz\_umrechnung\_sub*



Abbildung A.13: *n\_kanal\_umrechnung\_sub*

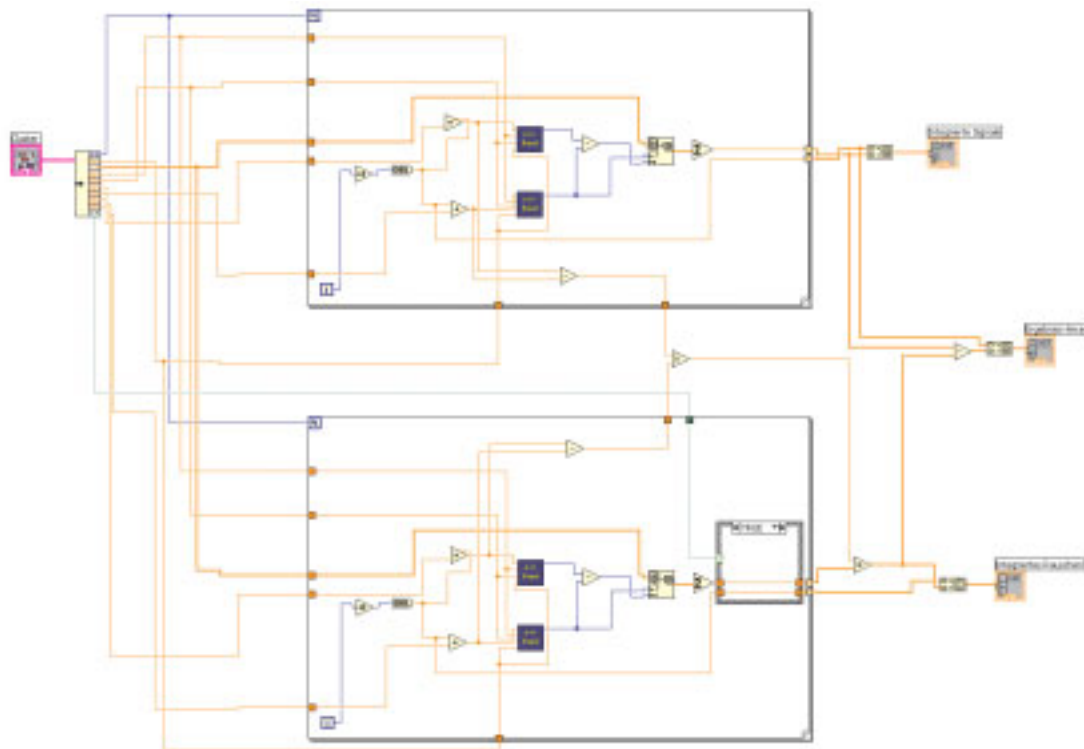


Abbildung A.14: *signale\_rauschen\_integrieren\_sub*

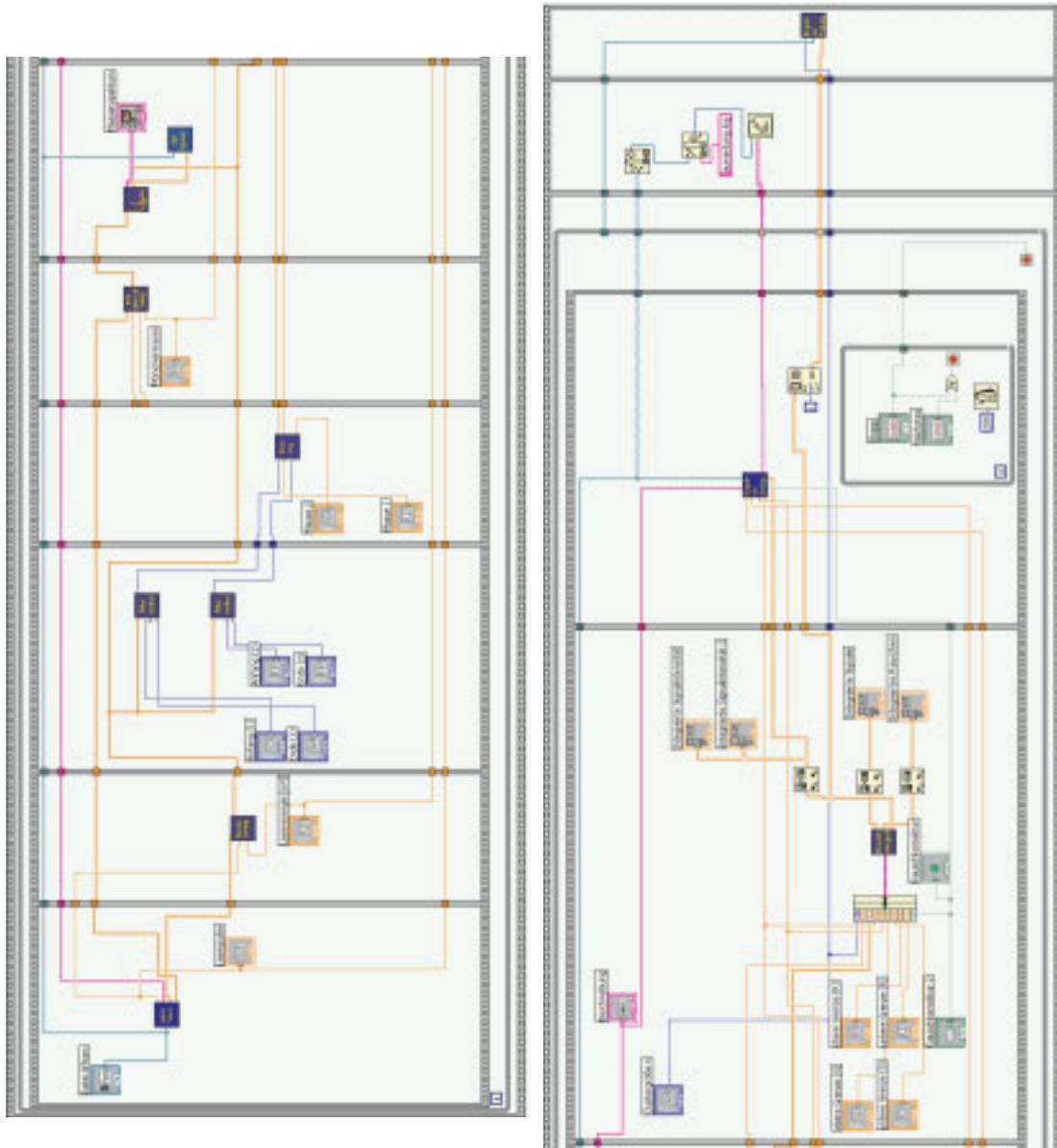


Abbildung A.15: *mcs\_gesamt*



# Literaturverzeichnis

- [1] U. Buck und F. Huisken. Infrared spectroscopy of size-selected water and methanol clusters. *Chem. Rev.*, 100(11):3863–3890, 2000.
- [2] J. V. Coe, G. H. Lee, J. G. Eaton, S. T. Arnold, H. W. Sarkas, K. H. Bowen, C. Ludewigt, H. Haberland und D. R. Worsnop. Photoelectron-spectroscopy of hydrated electron cluster anions,  $(\text{H}_2\text{O})_{n=2-69}^-$ . *J. Chem. Phys.*, 92(6):3980–3982, 1990.
- [3] L. A. Posey und M. A. Johnsen. Photochemistry of hydrated electron clusters  $(\text{H}_2\text{O})_n^-$  ( $15 \leq n \leq 40$ ) at 1064 nm: Size dependent competition between photofragmentation and photodetachment. *J. Chem. Phys.*, 89(8):4807–4814, 1988.
- [4] L. A. Posey, P. J. Campagnola, M. A. Johnsen, G. H. Lee, J. G. Eaton und K. H. Bowen. On the origin of the competition between photofragmentation and photodetachment in hydrated electron clusters,  $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ . *J. Chem. Phys.*, 91(10):6536–6538, 1989.
- [5] J. R. R. Verlet, A. E. Bragg, A. Kammrath, O. Cheshnovsky und D. M. Neumark. Observation of large water-cluster anions with surface-bound excess electrons. *Science*, 307(5706):93–96, 2005.
- [6] N. I. Hammer, J. W. Shin, J. M. Headrick, E. G. Diken, J. R. Roscioli, G. H. Weddle und M. A. Johnson. How do small water clusters bind an excess electron? *Science*, 306(5696):675–679, 2004.
- [7] M. Trenary, H. F. Schaefer III und P. Kollman. Novel class of molecular complexes -  $\text{Li-NH}_3$ ,  $\text{Li-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li-HF}$ ,  $\text{Li-H}_2\text{S}$ ,  $\text{Na-H}_2\text{O}$ , and  $\text{Na-HF}$ . *J. Am. Chem. Soc.*, 99(11):3885–3886, 1977.
- [8] M. Trenary, H. F. Schaefer III und P. A. Kollman. Electronic-structure of  $\text{Li-H}_2\text{O}$  and related neutral molecular complexes, including  $\text{Al-H}_2\text{O}$ . *J. Chem. Phys.*, 68(9):4047–4050, 1978.
- [9] C. P. Schulz, R. Haugstatter, H. U. Tittes und I. V. Hertel. Free sodium-water clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 57(14):1703–1706, 1986.

- [10] J. Bentley. Ab initio studies of donor-acceptor complexes between water and various atoms. *J. Am. Chem. Soc.*, 104(10):2754–2759, 1982.
- [11] K. Fuke, K. Hashimoto und S. Iwata. Structures, spectroscopies, and reactions of atomic ions with water clusters. *Adv. Chem. Phys.*, 110:431–523, 1999.
- [12] C. Steinbach und U. Buck. Ionization potentials of large sodium doped ammonia clusters. *J. Chem. Phys.*, 122(13):134301, 2005.
- [13] R. K. Quinn und J. J. Lagowski. Metal-ammonia solutions. IV. Spectra of dilute metal-ammonia solutions. *J. Phys. Chem.*, 73(7):2326–2329, 1969.
- [14] D. A. Copeland, N. R. Kestner und J. Jortner. Excess electrons in polar solvents. *J. Chem. Phys.*, 53(3):1189–1216, 1970.
- [15] I. V. Hertel, C. Huglin, C. Nitsch und C. P. Schulz. Photoionization of  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$  and  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$  clusters: A step towards the liquid phase? *Phys. Rev. Lett.*, 67(13):1767–1770, 1991.
- [16] A. Borodin, O. Hofft, U. Kahnert, V. Kempter, Y. Ferro und A. Allouche. Electron solvation by polar molecules: The interaction of Na atoms with solid methanol films studied with MIES and density functional theory calculations. *J. Chem. Phys.*, 120(18):8692–8697, 2004.
- [17] C. Bobbert, S. Schutte, C. Steinbach und U. Buck. Fragmentation and reliable size distributions of large ammonia and water clusters. *Eur. Phys. J. D*, 19(2):183–192, 2002.
- [18] J. Jortner. Cluster size effects. *Z. Phys. D – Atoms, Molecules and Clusters*, 24(3):247–275, 1992.
- [19] K. Hashimoto, S. He und K. Morokuma. Structures, stabilities and ionization-potentials of  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$  and  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$  ( $n=1-6$ ) clusters. An ab initio MO study. *Chem. Phys. Lett.*, 206(1-4):297–304, 1993.
- [20] R. N. Barnett und U. Landman. Hydration of sodium in water clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 70(12):1775–1778, 1993.
- [21] K. Hashimoto und K. Morokuma. Ab initio molecular orbital study of  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=1-6$ ) clusters and their ions. Comparison of electronic structure of the surface and interior complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 116(25):11436–11443, 1994.

- 
- [22] K. Hashimoto und K. Morokuma. Ab initio MO study of  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$  ( $n=1-6$ ) clusters and their ions: A systematic comparison with hydrated Na clusters. *J. Am. Chem. Soc.*, 117(14):4151–4159, 1995.
- [23] F. Misaizu, K. Tsukamoto, M. Sanekata und K. Fuke. Photoionization of clusters of Cs atoms solvated with  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  and  $\text{CH}_3\text{CN}$ . *Chem. Phys. Lett.*, 188(3-4):241–246, 1992.
- [24] R. Takasu, F. Misaizu, K. Hashimoto und K. Fuke. Microscopic solvation process of alkali atoms in finite clusters: Photoelectron and photoionization studies of  $\text{M}(\text{NH}_3)_n$  and  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Li}^-, \text{Na}^-$ ). *J. Phys. Chem. A*, 101(17):3078–3087, 1997.
- [25] B. Gao und Z. F. Liu. Ionization induced relaxation in solvation structure: A comparison between  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$  and  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ . *J. Chem. Phys.*, 126(8):084501, 2007.
- [26] C. P. Schulz, R. Haugstatter, H. U. Tittes und I. V. Hertel. Free sodium-water clusters: Photoionisation studies in a pulsed molecular beam source. *Z. Phys. D – Atoms, Molecules and Clusters*, 10(2-3):279–290, 1988.
- [27] H. Haberland. *Clusters of Atoms and Molecules I – Theory, Experiment, and Clusters of Atoms*. Springer-Verlag, 1994.
- [28] H. Haberland. *Clusters of Atoms and Molecules II – Solvation and Chemistry of Free Clusters, and Embedded, Supported and Compressed Clusters*. Springer-Verlag, 1994.
- [29] G. Scoles. *Atomic and Molecular Beam Methods*, Vol. Volume I. Oxford University Press, 1988.
- [30] J. B. Anderson und J. B. Fenn. Velocity distributions in molecular beams from nozzle sources. *The Physics of Fluids*, 8(5):780–787, 1965.
- [31] J. M. Soler, N. García, O. Echt, S. K. und E. Recknagel. Microcluster growth: Transition from successive monomer addition to coagulation. *Phys. Rev. Lett.*, 49(25):1857–1860, 1982.
- [32] O. Knospe, R. Schmidt und G. Seifert. Percolation approach for atomic and molecular cluster formation. *Phys. Lett. A*, 129(4):236–240, 1988.
- [33] O. Knospe, R. Schmidt und J. Knoll. First stages of matter growth in a dynamical percolation model. *Phys. Lett. A*, 147(1):23–27, 1990.
- [34] W. Demtröder und H.-J. Foth. Molekülspektroskopie in kalten Düsenstrahlen. *Phys. Bl.*, 43(1):7–13, 1987.



- [35] U. Buck. Properties of neutral clusters from scattering experiments. *J. Phys. Chem.*, 92:1023–1031, 1988.
- [36] U. Buck und H. Meyer. Electron bombardment fragmentation of Ar van der Waals clusters by scattering analysis. *J. Chem. Phys.*, 84(9):4854–4861, 1986.
- [37] R. Moro, R. Rabinovitch und V. V. Kresin. Loss of chlorine in mass spectra of DCl picked up by water clusters in a beam. *J. Chem. Phys.*, 124(14):146102, 2006.
- [38] T. E. Gough, M. Mengel, P. A. Rowntree und G. Scoles. Infrared spectroscopy at the surface of clusters: SF<sub>6</sub> on Ar. *J. Chem. Phys.*, 83(10):4958–4961, 1985.
- [39] L. Perera und F. G. Amar. Spectral shifts and structural classes in microsolutions of rare gas clusters containing a molecular chromophore. *J. Chem. Phys.*, 93(7):4884–4897, 1990.
- [40] H. Vach. Impurity dynamics in binary van der Waals clusters created by pick-up. *J. Chem. Phys.*, 111(8):3536–3547, 1999.
- [41] J. J. Thomson. Rays of positive electricity. *Proceedings of the Royal Society A*, 89:1–20, 1913.
- [42] J. H. Gross. *Mass Spectrometry*. Springer-Verlag, 2004.
- [43] Budzikiewicz. *Massenspektrometrie - Eine Einführung*. VCH, Weinheim, 4. Auflage, 1998.
- [44] W. E. Stephens. A pulsed mass spectrometer with time dispersion. *Phys. Rev.*, 69:691, 1946.
- [45] M. Karas, D. Bachmann, U. Bahr und F. Hillenkamp. Matrix-assisted ultraviolet laser desorption of non-volatile compounds. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, 78:53–68, 1987.
- [46] W. C. Wiley und I. H. McLaren. Time-of-flight mass spectrometer with improved resolution. *Rev. Sci. Instrum.*, 26(12):1150–1157, 1955.
- [47] B. A. Mamyryn, V. I. Karataev, D. V. Shmikk und V. A. Zagulin. The mass-reflectron, a new nonmagnetic time-of-flight mass spectrometer with high resolution. *Sov. Phys. JETP*, 37:45–48, 1973.
- [48] R. J. Cotter. Time-of-flight mass spectrometry for the structural analysis of biological molecules. *Anal. Chem.*, 64(21):1027A–1039A, 1992.

- 
- [49] B. A. Mamyrin, V. I. Karataev und D. V. Shmikk. New method for focusing ion bunches in time-of-flight mass spectrometer with high resolution. *Sov. Phys. Tech. Phys.*, 16:1177, 1972.
- [50] T. Bergmann, T. P. Martin und H. Schaber. High-resolution time-of-flight mass spectrometer. *Rev. Sci. Instrum.*, 60:792–793, 1989.
- [51] C. A. Taatjes, N. Hansen, D. L. Osborn, K. Kohse-Höinghaus, T. A. Cool und P. R. Westmoreland. Imaging combustion chemistry via multiplexed synchrotron-photoionization mass spectrometry. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10:20–34, 2008.
- [52] U. Boesl, H. J. Neusser und E. W. Schlag. Multi-photon ionization in the mass spectrometry of polyatomic molecules: cross sections. *Chem. Phys.*, 55:193–204, 1981.
- [53] C. E. H. Dessent und K. Müller-Dethlefs. Hydrogen-bonding and van der Waals complexes studied by ZEKE and REMPI spectroscopy. *Chem. Rev.*, 100:3999–4021, 2000.
- [54] S. Schütte. *Mehrphotonen- und Elektronenstoßprozesse in Clustern*. Dissertation, Georg-August-Universität, Göttingen, 1996.
- [55] C. Steinbach. *Streuung und Spektroskopie von Wasserstoffbrückensystemen*. Dissertation, Georg-August-Universität, Göttingen, 2000.
- [56] D. R. Lide (Hrsg.). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 78. Auflage, 1997.
- [57] A. A. Radzig und B. M. Smirnov. *Reference Data on Atoms, Molecules, and Ions (Springer Series in Chemical Physics)*, Vol. 31. Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- [58] H. U. Borgstedt und C. K. Mathews. *Applied chemistry of the alkali metals*. Plenum Press, New York, 1987.
- [59] J. L. Wiza. Microchannel plate detectors. *Nuclear Instruments and Methods*, 162:587–601, 1979.
- [60] F. Thum und W. O. Hofer. No enhanced electron emission from high-density atomic collision cascades in metals. *Surf. Sci.*, 90:331–338, 1979.
- [61] W. Demtröder. *Laserspektroskopie – Grundlagen und Techniken*. Springer-Verlag, Berlin, 4. Auflage, 2000.

- [62] R. Moro, R. Rabinovitch und V. V. Kersin. Amino-acid and water molecules adsorbed on water clusters in a beam. *J. Chem. Phys.*, 123:074301, 2005.
- [63] R. Moro, R. Rabinovitch und V. V. Kersin. Pick-up cell for cluster beam experiments. *Rev. Sci. Instrum.*, 76:056104, 2005.
- [64] U. Buck, I. Dauster, B. Gao und Z. Liu. Infrared spectroscopy of small sodium-doped water clusters: Interaction with the solvated electron. *J. Phys. Chem. A*, 111(49):12355–12362, 2007.
- [65] V. Dmitriev, G. G. Gurzadyan und D. N. Nikogosyan. *Handbook of Nonlinear Optical Crystals*. Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- [66] M. Fárník, C. Steinbach, M. Weimann, U. Buck, N. Borho und M. A. Suhm. Size-selectiv vibrational spectroscopy of methyl glycolate clusters: Comparison with ragout-jet FTIR spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6:4614–4620, 2004.
- [67] M. Fárník, M. Weimann, C. Steinbach, U. Buck, N. Borho, T. A. Adler und M. A. Suhm. Size-selected methyl lactate clusters: Fragmentation and spectroscopic fingerprints of chiral recognition. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8:1148–1158, 2006.
- [68] Labview 8.0. National Instruments, 2005.
- [69] W. Georgi und M. E. *Einführung in LabVIEW*. Carl Hanser Verlag, 2006.
- [70] K. Watanabe. Photoionization and total absorption cross section of gases . I. Ionization potentials of several molecules. Cross sections of  $\text{NH}_3$  and  $\text{NO}$ . *J. Chem. Phys.*, 22(9):1564–1570, 1954.
- [71] T. E. Salter und A. M. Ellis. Structures of small  $\text{Li}(\text{NH}_3)_n$  and  $\text{Li}(\text{NH}_3)_n^+$  clusters ( $n=1-5$ ): Evidence from combined photoionization efficiency measurements and ab initio calculations. *J. Phys. Chem. A*, 111(23):4922–4926, 2007.
- [72] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski,

- S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez und J. A. Pople. Gaussian 03, Revision C.02. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [73] J. B. Foresman und A. Frisch. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Gaussian, Inc., 2. Auflage, 1996.
- [74] F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, 1999.
- [75] T. Tsurusawa und S. Iwata. Theoretical studies of structures and ionization threshold energies of water cluster complexes with a group 1 metal,  $M(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $M = \text{Li}$  and  $\text{Na}$ ). *J. Phys. Chem. A*, 103(31):6134–6141, 1999.
- [76] T. Tsurusawa und S. Iwata. Electron-hydrogen bonds and OH harmonic frequency shifts in water cluster complexes with a group 1 metal atom,  $M(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $M = \text{Li}$  and  $\text{Na}$ ). *J. Chem. Phys.*, 112(13):5705 – 5710, 2000.
- [77] T. Tsurusawa und S. Iwata. Theoretical studies of the water-cluster anions containing the  $\text{OH}\{e\}\text{HO}$  structure: energies and harmonic frequencies. *Chem. Phys. Lett.*, 315(5-6):433–440, 1999.
- [78] Y. Ferro und A. Allouche. Sodium hydroxide formation in water clusters: The role of hydrated electrons and the influence of electric field. *J. Chem. Phys.*, 118(23):10461–10469, 2003.
- [79] Y. Ferro, A. Allouche und V. Kempter. Electron solvation by highly polar molecules: Density functional theory study of atomic sodium interaction with water, ammonia, and methanol. *J. Chem. Phys.*, 120(18):8683–8691, 2004.
- [80] A. García-Muruais, E. M. Cabaleiro-Lago, J. M. Hermida-Ramon und M. A. Rios. The study of  $A(\text{CH}_3\text{OH})_{1-6}$  ( $A = \text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) in the gas phase based on ab initio calculations, analysis of the solvation process. *Chem. Phys.*, 254(2-3):109–123, 2000.
- [81] CambridgeSoft. Chem3D Ultra (Version 7.0.0), 2001.
- [82] R. Düren, U. Lackschewitz, S. Milosevic und H.-J. Waldapfel. Scattering on anisotropic potential energy surfaces:  $\text{Na}(3^2\text{S})$  and  $\text{Na}(3^2\text{P})$  with  $\text{H}_2\text{O}$ . *Chem. Phys.*, 140:199–206, 1990.

- [83] C. Bobbert und C. P. Schulz. Solvation and chemical reaction of sodium in water clusters. *Eur. Phys. J. D*, 16:95–97, 2001.
- [84] C. Steinbach und U. Buck. Reaction and solvation of sodium in hydrogen bonded solvent clusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7:986–990, 2005.
- [85] C. J. Mundy, J. Hutter und M. Parrinello. Microsolvation and chemical reactivity of sodium and water clusters. *J. Am. Chem. Soc.*, 122:4837–4838, 2000.
- [86] NIST – National Institute of Standards and Technology. *NIST Chemistry WebBook*. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. (zuletzt abgerufen am 01.12.2008).
- [87] I. Dauster, M. A. Suhm, U. Buck und T. Zeuch. Experimental and theoretical study of the microsolvation of sodium atoms in methanol clusters: Differences and similarities to sodium-water and sodium-ammonia. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10(1):83–95, 2008.
- [88] C. Steinbach und U. Buck. Vibrational spectroscopy of size-selected sodium-doped water clusters. *J. Phys. Chem. A*, 110(9):3128–3131, 2006.
- [89] R. W. Larsen, P. Zielke und M. A. Suhm. Hydrogen-bonded OH stretching modes of methanol clusters: A combined IR and Raman isotopomer study. *J. Chem. Phys.*, 126(19):194307, 2007.
- [90] C. Steinbach, M. Fárník, I. Ettischer, J. Siebers und U. Buck. Isomeric transition in size-selected methanol hexamers probed by OH-stretch spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8:2752–2758, 2006.
- [91] R. M. Forck. *Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Mikrosolvation von Natrium durch polare Lösungsmittel*. Examensarbeit, Georg-August-Universität, Göttingen, 2008.
- [92] C. C. Pradzynski. *Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Mikrosolvation von Natrium in tert-Butanol*. Bachelorarbeit, Georg-August-Universität, Göttingen, 2008.
- [93] C. P. Schulz, C. Bobbert, T. Shimosato, K. Daigoku, N. Miura und K. Hashimoto. Electronically excited states of sodium-water clusters. *J. Chem. Phys.*, 119(22):11620–11629, 2003.
- [94] T. J. Selegue, N. Moe, J. A. Draves und J. M. Lisy. Gas-phase solvation of  $\text{Na}^+$  with methanol. *J. Chem. Phys.*, 96(10):7268–7278, 1992.

- [95] C. J. Weinheimer und J. M. Lisy. Gas-phase cluster ion vibrational spectroscopy of  $\text{Na}^+(\text{CH}_3\text{OH})_{2-7}$ . *J. Phys. Chem.*, 100(38):15305–15308, 1996.
- [96] D. Feller, E. D. Glendening, D. E. Woon und M. W. Feyereisen. An extended basis set ab initio study of alkali-metal cation–water clusters. *J. Chem. Phys.*, 103(9):3526–3542, 1995.
- [97] A. E. Bragg, J. R. R. Verlet, A. Kammrath, O. Cheshnovsky und D. M. Neumark. Hydrated electron dynamics: From clusters to bulk. *Science*, 306(5696):669–671, 2004.
- [98] W. Weyl. Über Metallammonium-Verbindungen. *Ann. Physik*, 197:601–612, 1864.
- [99] T. E. Salter, V. Mikhailov und A. M. Ellis. Infrared photodissociation spectroscopy of  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$  clusters: Probing the solvent coordination. *J. Phys. Chem. A*, 111:8344–8351, 2007.
- [100] P. J. Mohr, B. N. Taylor und D. B. Newell. CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2006. *Rev. Mod. Phys.*, 80(2):633–730, 2008.



# Lebenslauf

Am 14. Oktober 1979 wurde ich, Ingo Dauster, als drittes Kind der Eheleute Margot Dauster, geb. Lautenschlager, und Heiko Dauster in Kiel geboren. Ich bin deutscher Staatsbürger.

1986 wurde ich in der Astrid-Lindgren-Schule in Klausdorf eingeschult. 1990 wechselte ich auf das Gymnasium in Kiel-Wellingdorf, 1997 auf das Gymnasium in Kiel-Elmschenhagen, wo ich im Juni 1999 die Allgemeine Hochschulreife erlangte.

Vom Juli 1999 bis April 2000 leistete ich meinen Wehrdienst in Lütjenburg. Im Wintersemester 2000/2001 immatrikulierte ich mich im Diplomstudiengang Chemie an der Georg-August-Universität Göttingen. Im Oktober 2002 bestand ich die Diplomvorprüfung. Den Hauptstudiengang beendete ich nach Fertigstellung der Diplomarbeit „N–H Schwingungsdynamik von Pyrrolclustern“ unter Anleitung von Prof. Dr. Martin Suhm im Mai 2005.

Seit Juli 2005 befasste ich mich in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. A. Suhm und als assoziiertes Mitglied des Graduiertenkollegs GRK 782 mit dem Thema „Die Ionisationsdynamik in Natrium-Solvens-Clustern“. Die vorliegende Arbeit ist das Ergebnis dieser wissenschaftlichen Tätigkeit.







