

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 λ_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 λ_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 σ 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:

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

(λ_M : mittlere freie Weglänge; 1N : Teilchenzahldichte; σ : 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 λ_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)¹ beeinflussen.

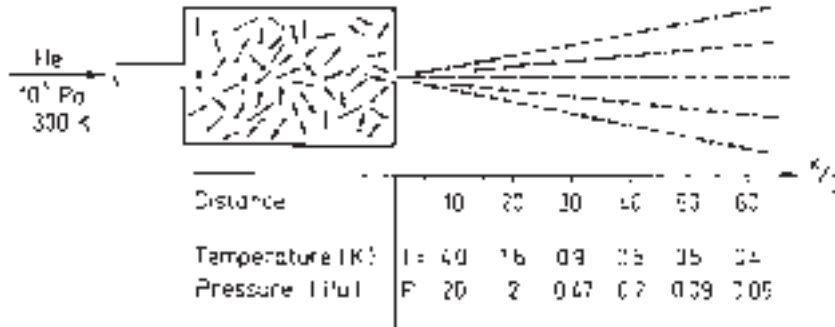


Abbildung 1.1: Schematische Expansion eines Gases durch eine kleine Öffnung ins Vakuum (Überschallexpansion). Außerdem ist der Verlauf der Temperatur und des Druckes in Abhängigkeit des relativen Abstandes, bezogen auf den Düsendurchmesser D , für die zentrale Ausbreitungslinie angegeben. (Diese Abbildung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

Bei der Überschallexpansion 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 γ 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 λ_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

¹Der 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; γ : 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_∞ : maximale Strömungsgeschwindigkeit; k_B : Boltzmann-Konstante; T_0 : Temperatur vor der Expansion; m : Teilchenmasse; γ : Adiabatenexponent)

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

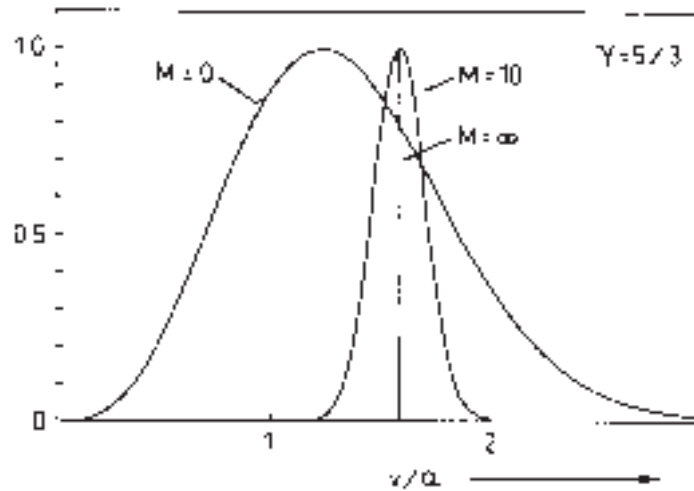


Abbildung 1.2: Geschwindigkeitsverteilung für verschiedene Machzahlen M . Für einatomige Gase gilt: $\gamma = 5/3$. (Diese Abbildung ist der Quelle [27] entnommen.)

u_∞ 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 Betracht².

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.

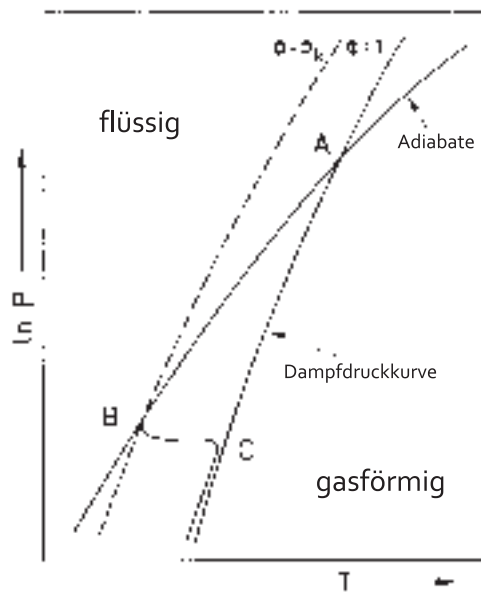


Abbildung 1.3: p - T -Diagramm einer Überschallexpansion. (Diese Abbildung ist der Quelle [27] entnommen und adaptiert.)

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.

²Sowohl 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-Gas³ 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

³[engl.] to seed – säen, aussäen

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

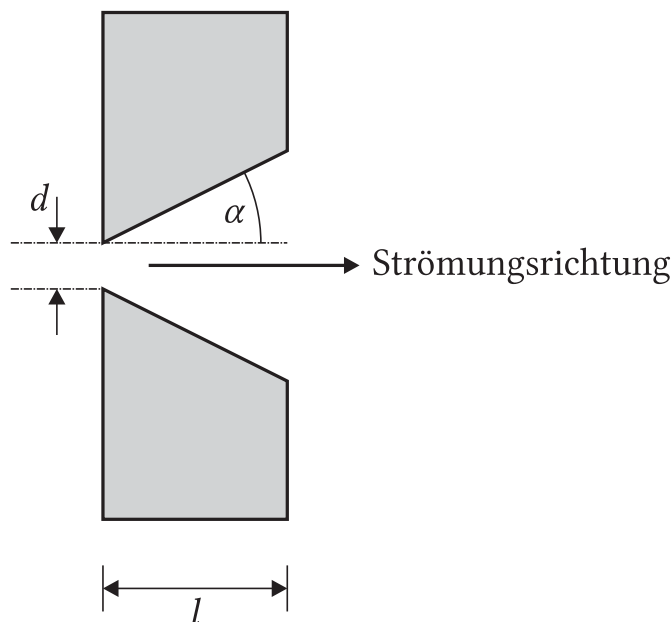


Abbildung 1.4: Darstellung einer konischen Düse mit dem Düsendurchmesser d , der Länge l und dem halben Öffnungswinkel α .

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 Massenfilter nötig ist. Als Massenfilter 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.