

**Photofragmentation von mehrfach negativ
geladenen Zinnclustern in einer Penningfalle
am Beispiel Sn_{34}^{2-}**

Bachelorarbeit

im Fachgebiet Physik

vorgelegt von: Moritz Jonas Grunwald-Delitz

am: 28.10.2021

Studienbereich: Physik

Erstgutachter: Prof. Dr. Lutz Schweikhard

Zweitgutachter: Prof. Dr. Ralf Schneider

Institut für Physik
Universität Greifswald

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	II
Tabellenverzeichnis	II
Symbolverzeichnis	III
1 Motivation und Einführung	1
2 Grundlagen	2
2.1 Cluster - Liquid Drop Model (LDM)	2
2.2 Die Penningfalle	5
2.2.1 Bewegungsgleichungen	5
2.2.2 Kühlung und Anregung von Ionen	8
2.2.3 Die zylindrische Penningfalle	11
2.3 Flugzeitmassenspektrometrie	11
2.3.1 Einstufiges Flugzeitmassenspektrometer	12
2.3.2 Zweistufiges Flugzeitmassenspektrometer	13
2.3.3 Auflösungsvermögen	14
3 Versuchsaufbau und -durchführung	16
3.1 Aufbau und Funktionsweise von ClusterTrap	16
3.1.1 Ionenquelle	16
3.1.2 Paulfalle	17
3.1.3 Quadrupolumlenker und Ionentransport zur Falle	17
3.1.4 Penningfalle	18
3.1.5 Piezo-Ventil zum Gaseinlass	19
3.1.6 Elektronenkanone	19
3.1.7 Anregungslaser	19
3.1.8 Ionennachweis	20
3.2 Versuchsablauf	20
4 Ergebnisse und Diskussion	22
4.1 Vorbereitende Messungen	22
4.2 Photodissoziation von Sn_2^{34}	24
4.3 Analyse der einzelnen Fragmente	25
4.4 Zeitaufgelöste Messungen	29
5 Zusammenfassung und Ausblick	33
6 Anhang	34
Literaturverzeichnis	36

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung der Coulombbarriere	3
2.2	Schematischer Aufbau einer hyperbolischen Penningfalle	6
2.3	Schema der Ionenbewegung in der Penningfalle	7
2.4	Schema der Beschaltung der Ringelektrode zur radialen Anregung	9
2.5	Verlauf der Ionenbewegung während der Konversion	10
2.6	Ionenbewegung bei Zuführung eines Puffergases	11
2.7	Schema eines einstufigen ToF-MS	12
2.8	Schema eines zweistufigen ToF-MS	13
3.1	Schematischer Aufbau der ClusterTrap Apparatur	16
3.2	Schematischer Aufbau des RFQI	17
3.3	Schematischer Aufbau des Quadrupol-Umlenkens	18
3.5	Aufbau der zylindrischen Penningfalle	18
3.6	Zeitschema des Versuchsablauf	21
4.1	Flugzeitspektren der Präparationsschritte	22
4.2	Flugzeitspektrum des Zerfalls von Sn_{34}^{2-} unter Photoanregung	24
4.3	Flugzeitspektren des Zerfalls ausgewählter Fragmente	26
4.4	Zerfallsschema für Sn_{34}^- und Sn_{24}^-	27
4.5	Zerfallsschema der Fragmente des Sn_{34}^{2-} -Zerfalls	28
4.6	MLE-Anpassungen der zeitaufgelösten Messungen von Sn_{15}^- und Sn_{19}^-	29
4.7	MLE-Anpassungen der zeitaufgelösten Messungen von Sn_{10}^- und $Sn_{14}^- + Sn_{24}^-$	32
6.1	Flugzeitspektren aller Fragmente des Sn_{34}^{2-} -Zerfalls (1/2)	34
6.2	Flugzeitspektren aller Fragmente des Sn_{34}^{2-} -Zerfalls (2/2)	35

Tabellenverzeichnis

4.1	Parameter und deren Fehler der in Abb. 4.6 verwendeten Anpassungsfunktionen	30
4.2	Parameter und deren Fehler der in Abb. 4.7 verwendeten Anpassungsfunktionen	31

Symbolverzeichnis

EA	Elektronenaffinität
ToF	Time of Flight (Flugzeit)
IE	Ionisierungsenergie
LDM	Liquid Drop Model (Tröpfchenmodell)
MCP	microchannel plate (Mikrokanal Platte)
MLE	Maximum Likelihood Estimation (Methode der maximalen Mutmaßlichkeit)
OPO	Optisch Parametrischer Oszillator
PE	photoexcitation (Photoanregung)
MS	mass spectrometer (Massenspektrometer)
RFQ	radio frequency trap (Radiofrequenzfalle)

Δd_B	Ortsunschärfe
ω_c, f_c	Zyklotronfrequenz
ω_{DP}	Kreisfrequenz des Dipolfeldes
ω_{QP}	Kreisfrequenz des Quadrupolfeldes
ω_z	Kreisfrequenz der axialen Schwingung
ω_+, f_+	reduzierte Zyklotronfrequenz
ω_-, f_-	Magnetronfrequenz
Δt_f	Zeitunschärfe
ϵ_0	Elektrische Feldkonstante
ρ_0	Position des Maximums der Coulombbarriere
τ	Zeitkonstante/Anpassungsparameter
ϕ_z	Phase der axialen Bewegung
ϕ_+	Phase der reduzierten Zyklotronbewegung
ϕ_-	Phase der Magnetronbewegung
Φ	Potential
χ	Spaltungsparameter

a	Proportionalitätsfaktor
a_C	Coulombenergie
a_S	Oberflächenenergie
a_V	Durchschnittliche Bindungsenergie pro Atom
A, B	Anpassungsparameter
\vec{B}	Magnetische Flussdichte
d	Fallendimension
d_B	Beschleunigungsstrecke
$d_{B,2}$	zweite Beschleunigungsstrecke
d_D	Driftstrecke
d_0	Breite des unter Spannung gelegten Gebiets
D	Dissoziationsenergie
e	Elementarladung
$\vec{e}_{r/z}$	Einheitsvektor in radialer (r) und axialer (z) Richtung
$\vec{e}_{x/y}$	Einheitsvektoren in x - und y -Richtung
E	Bindungsenergie
E_B	elektrisches Feld der ersten Beschleunigungsstrecke
$E_{B,2}$	elektrisches Feld der zweiten Beschleunigungsstrecke
E_C	Coulombterm der Bindungsenergie
\vec{E}_{DP}	Feldstärke des Dipolfeldes

E_{DP}	Amplitude des Dipolfeldes
E_{fission}	Benötigte Energie zur Spaltung
E_{G}	Energie der Bandlücke
E_{ges}	Gesamtenergie
E_{Ion}	Ionisierungsterm der Bindungsenergie
E_{Photon}	Photonenenergie des Anregungslasers
E_{Puls}	Pulsenergie des Anregungslasers
\vec{E}_{QP}	Feldstärke des Quadrupolfeldes
E_{QP}	Amplitude des Quadrupolfeldes
E_{S}	Oberflächenanteil der Bindungsenergie
E_{V}	Volumenanteil der Bindungsenergie
F_{B}	Beschleunigungskraft
\vec{F}_{L}	Lorentzkraft
\hbar	reduziertes Plancksches Wirkungsquantum
m	Masse
n	Clustergröße (Anzahl der Atome)
n_i	Größe des Ausgangsclusters
$n_{f,1/2}$	Größen der Cluster nach der Spaltung
n_z	Energiezustand der axialen Bewegung
n_+	Energiezustand der reduzierten Zyklotronbewegung
n_-	Energiezustand der Magnetronbewegung
q	Ladung
Q	Energiedifferenz zwischen Zuständen vor und nach Spaltung
r	Abstand zum Clusterzentrum
r_0	minimaler Abstand vom Fallenzentrum zur Ringelektrode
R	Clusterradius
R_a	Atomradius
R_m	Massenauflösung
R_{ToF}	Flugzeitauflösung
R_z	Amplitude der axialen Bewegung
$R_{1,2}$	Radius des ersten und zweiten Spaltungsprodukts
R_+	Amplitude der reduzierten Zyklotronbewegung
R_-	Amplitude der Magnetronbewegung
t	Zeit
t_{B}	Flugzeit durch erste Beschleunigungsstrecke
$t_{\text{B},2}$	Flugzeit durch zweite Beschleunigungsstrecke
t_{D}	Flugzeit durch die Driftstrecke
t_{f}	Gesamtflugzeit
t_{Puls}	Pulslänge des Anregungslasers
U_{B}	erste Beschleunigungsspannung
$U_{\text{B},2}$	zweite Beschleunigungsspannung
U_{float}	Beschleunigungsspannung vom Rheniumfilament zur Falle
U_{Ring}	Potential auf dem die Ringelektrode der Penningfalle liegt
U_{therm}	thermische Spannung
U_0	Potentialdifferenz zwischen Ringelektrode und Endkappen
\vec{v}	Geschwindigkeit
V_{C}	Potential des Coulombwalls
$V_{\text{C,max}}$	Maximum des Coulombpotentials
W	Austrittsarbeit aus dem Festkörper
z	Ladungszustand des Clusters

z_f	Ladungszustand des Clusters nach Trennung eines Elektrons
z_i	Ladungszustand des Ausgangsclusters
$z_{f,1/2}$	Ladungszustände der Clusters nach der Spaltung
z_0	minimaler Abstand vom Fallenzentrum zur Endkappe

1 Motivation und Einführung

Wie die anderen Elemente der 14. Hauptgruppe (Kohlenstoff, Silizium, Germanium und Blei) zeichnet sich Zinn durch besondere Eigenschaften aus, die es von Elementen anderer Gruppen unterscheidet. Vor allem in der Struktur und den Bindungseigenschaften sind diese Elemente speziell, so zum Beispiel in den in dieser Gruppe auftretenden Halbleitereigenschaften. Während Silizium und Germanium aber klar als Halbleiter kategorisiert werden können, ist es im Falle von Zinn nicht ganz so eindeutig.

So hat zum Beispiel das Allotrop β -Zinn als Festkörper unter Normalbedingungen einen metallischen Charakter und bildet eine tetragonale Gitterstruktur aus. Im Gegensatz dazu ist α -Zinn unterhalb von 286 K das thermodynamisch stabilste. Dieses Allotrop kann, mit einer Bandlücke von $E_G = 0.1$ eV den Halbleitern zugeordnet werden und es bildet ein kubisches Diamantgitter aus, in welchem kovalente Bindungen vorherrschend sind [HWW85].

Diese großen Unterschiede von Struktur und Bindungscharakteristika werden nicht nur im Festkörper angetroffen, sondern setzen sich auch in Atomclustern fort. So haben zum Beispiel Zinncluster mit $10 \leq n \leq 20$ Atomen eine höhere Schmelztemperatur als Zinn im Festkörperverband. Dies hat mit der stark veränderten Geometrie dieser Cluster im Vergleich zum Festkörper zu tun [SJ00]. Es wurde aber auch festgestellt, dass große Zinncluster mit Radien von 5 – 50nm eine niedrigere Schmelztemperatur als Festkörper Zinn haben [MKMK01].

Die Besonderheit des Nichtmetall-Metall-Übergangs wurde bei Experimenten zum Fragmentationsverhalten von Monoanionen bestätigt [CWW07]. Man fand, dass für Cluster bis zu der Größe $n \simeq 45$ die Abtrennung von neutralen Sn_7 - und Sn_{10} - Clustern der primäre Zerfallsprozess ist, bei größeren Clustern aber Monomerevaporation die dominante Stellung einnimmt.

Bei Dianionen der Größen $n \leq 50$ wurden Spaltungen in Sn_{10}^- und Sn_{n-10}^- Cluster, sowie Sn_{15}^- und Sn_{n-15}^- beobachtet [WBJ⁺20].

Um die Zerfallswege von Zinn-Dianionen besser verstehen und aufschlüsseln zu können, werden in dieser Arbeit exemplarisch zeitaufgelöste Messungen zum Relaxationsverhalten von Sn_{34}^{2-} durchgeführt.

2 Grundlagen

In dieser Arbeit wird mit der Beschreibung von negativ geladenen Atomclustern gearbeitet. Um diese zu verstehen, muss zunächst mit Atomclustern begonnen werden. Danach werden die verwendeten experimentellen Techniken der Penningfalle und der Flugzeit-Massenspektrometrie eingeführt (Kapitel 2.2. bzw. 2.3).

2.1 Cluster - Liquid Drop Model (LDM)

Ein Cluster ist ein Zusammenschluss mehrerer Atome oder Moleküle einer Art, die durch Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Teilchen zusammengehalten werden. Ein einfaches Modell, um diese Kräfte und die daraus resultierenden Eigenschaften von Atomclustern zu verstehen, ist das Tröpfchenmodell, welches, auf dem Gebiet der Atomkerne, von Gamow erstmals vorgestellt wurde [Gam30] und für welches von Weizsäcker eine Formel herleitete, welche später von Bethe weiterentwickelt wurde [BB36] und heute als Bethe-Weizsäcker-Formel bekannt ist. Das in der Kernphysik etablierte Tröpfchenmodell wurde dann später für Atomcluster adaptiert.

In diesem Modell werden die Vereinfachungen angesetzt, dass sich Cluster wie Tröpfchen verhalten und jedes Atom nur mit seinen nächsten Nachbarn interagiert. Die Bindungsenergie in Clustern wird dann mit folgender Formel beschrieben [Per88, YL95] :

$$E(n, z) = E_V(n) + E_S(n) + E_C(n, z) + E_{\text{Ion}}(z). \quad (2.1)$$

Der erste Term wird Volumenterm genannt und beschreibt die gegenseitige Anziehung benachbarter Atome. Er wird definiert durch:

$$E_V(n) = -a_V n, \quad (2.2)$$

wobei a_V die durchschnittliche Bindungsenergie pro Atom im Festkörper beschreibt und n die Anzahl der Atome des Clusters. Teilchen an der Oberfläche des Clusters haben weniger angrenzende Cluster. Um diese Verringerung der Bindungsenergien der Oberflächenatome zu beschreiben, wird der Oberflächenterm

$$E_S(n) = -a_S n^{\frac{2}{3}} \quad (2.3)$$

eingeführt, mit a_S , einer Konstanten, die sich aus der Oberflächenspannung (s für surface) ergibt.

Nun wird in dieser Arbeit mit geladenen Clustern gearbeitet, weshalb ein dritter Term, der Coulombterm, eingeführt werden muss [NI90]:

$$E_C(n, z) = a_C z^2 n^{-\frac{1}{3}} = z^2 \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 R_a} n^{-\frac{1}{3}}. \quad (2.4)$$

R_a beschreibt hier den Atomradius, z den Ladungszustand des Clusters und a_C den Coulombparameter. Zuletzt wird noch der sogenannte Ionisierungsterm benötigt, welcher durch

$$E_{\text{Ion}}(z) = W \cdot z \quad (2.5)$$

gegeben ist [Per88, YL95], wobei W für die Austrittsarbeit aus dem Festkörper steht. Zwei weitere wichtige Größen von atomaren Clustern sind die Elektronenaffinität (EA) und die

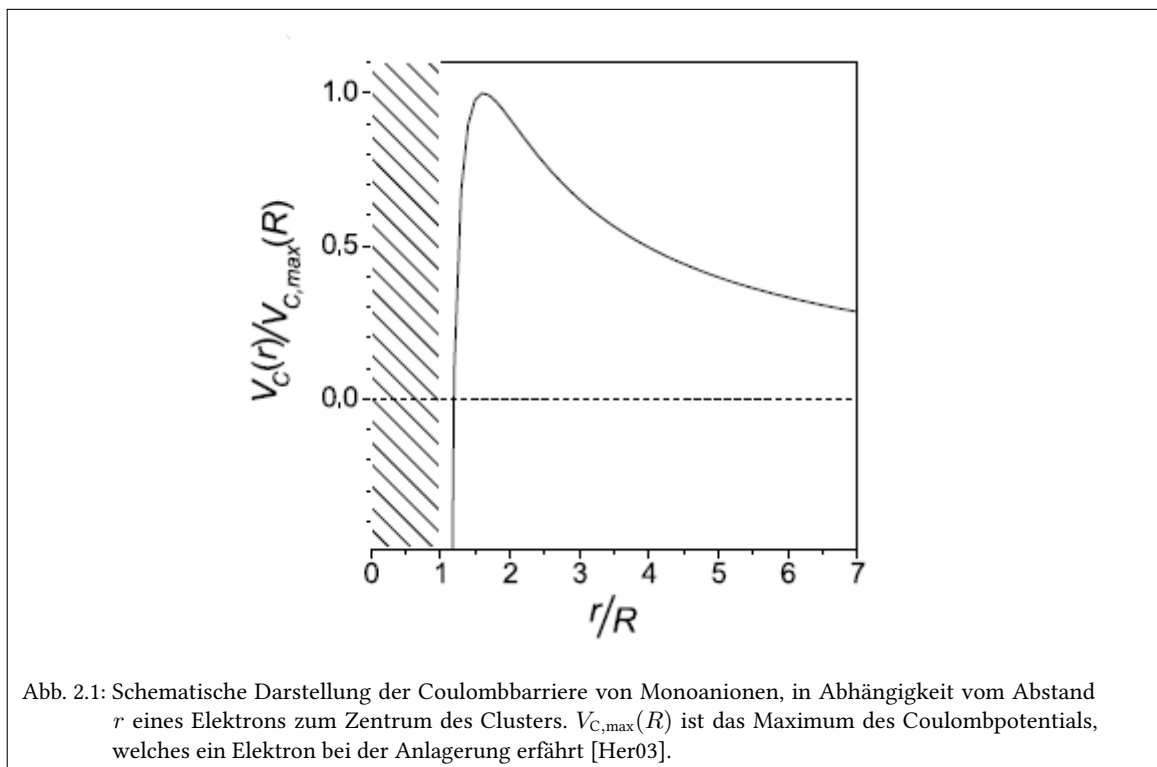
Ionisierungsenergie (IE). Sie geben an, wie viel Energie benötigt wird, um dem Cluster eine Ladung zu entziehen bzw. hinzuzufügen, IE beschreibt hierbei letzteres ($z \rightarrow z + 1$) und EA den ersten Fall ($z \rightarrow z - 1$). Um ein Elektron an ein Cluster anzulagern, welches bereits negativ geladen ist, muss es eine Energie besitzen, die der Differenz zwischen dem Zustand vor der Anlagerung und dem nach der Anlagerung entspricht (siehe 2.6). Genauso muss ein Elektron, welches von einem mehrfach geladenen Cluster abgelöst wird, diese Energie, die wieder der Differenz zwischen dem Zustand vor und nach der Abspaltung entspricht, besitzen (siehe 2.7):

$$IE(n, z) = E(n, z + 1) - E(n, z) = W + \left(z + \frac{1}{2} \right) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_a} n^{-\frac{1}{3}} \quad (2.6)$$

bzw.

$$EA(n, z) = E(n, z - 1) - E(n, z) = W - \left(z + \frac{1}{2} \right) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_a} n^{-\frac{1}{3}}. \quad (2.7)$$

EA kann sowohl negative als auch positive Werte annehmen. Hat EA ein positives Vorzeichen, so wird Energie benötigt, um ein Elektron vom Cluster zu lösen, hat sie aber ein negatives Vorzeichen, so könnten sich Elektronen spontan vom Cluster ablösen.



Um den Cluster verlassen zu können, muss ein Elektron aber zunächst genügend Energie zur Überwindung der Coulombbarriere des zurückbleibenden Clusters haben ¹⁾ [Jac75, Her03]:

$$V_C(z-1 \rightarrow z, R, r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{z}{r} - \frac{R^3}{r^2(r^2 - R^2)} \right). \quad (2.8)$$

r gibt den Abstand vom Clusterzentrum und R den Clusterradius an. Ein ähnlicher Ansatz, wie der soeben für Elektronenemission erläuterte, kann für die Trennung neutraler Atome vom Cluster gemacht werden, dabei wird die Dissoziationsenergie für Monomerevaporation wie folgt berechnet:

$$D(n, z) = E(n-1, z) - E(n, z) = a_V + a_S \left(n^{\frac{2}{3}} - (n-1)^{\frac{2}{3}} \right) + a_C z^2 \left((n-1)^{-\frac{1}{3}} - n^{-\frac{1}{3}} \right). \quad (2.9)$$

Bei einfach geladenen Metallclustern sind Monomerevaporation und Elektronenemission die beiden Hauptprozesse, die bei Photoanregung auftreten. Im Fall von mehrfach geladenen Metallclustern kann es zur Spaltung in zwei geladene Produktcluster kommen. Der Spaltungsparameter ([NBF⁺97], Seite 248)²⁾

$$\chi = \frac{E_C}{2E_S} = \frac{a_C z^2}{2a_S n} \quad (2.10)$$

beschreibt dabei das Spaltungsverhalten von Metallclustern. Für $\chi \geq 1$ spaltet sich der Ausgangscluster spontan, wohingegen er für den Fall $\chi < 1$ stabil ist und zusätzliche Energie benötigt, um sich zu spalten, d.h. es gibt eine Spaltbarriere.

Die Energie, die man benötigt, um ein Cluster zu spalten, errechnet sich aus der maximalen Höhe dieser Coulombbarriere ([NBF⁺97], Seite 262):

$$V_{C, \max} = \frac{3z_1 z_2}{4\rho_C} \frac{1}{4\pi\epsilon_0}, \quad (2.11)$$

die sich an der Position ρ_C befindet. z_1 und z_2 geben jeweils die Ladung einer der beiden Spaltungsprodukte an. ρ_C berechnet sich durch ([NBF⁺97], Seite 262):

$$\rho_C = (2(R_1^3 + R_2^3))^{\frac{1}{3}} \quad (2.12)$$

im Falle von ladungssymmetrischer Spaltung. R_1 und R_2 geben die Radien beider Spaltungsprodukte an. Zudem braucht man auch die Energiedifferenz zwischen den Zuständen vor und nach der Spaltung:

$$Q = E(n_i, z_i) - [E(n_{f,1}, z_{f,1}) + E(n_{f,2}, z_{f,2})]. \quad (2.13)$$

n_i und z_i („i“ für initial) sind die Anzahl der Atome des Ursprungsclusters bzw. dessen Ladung und $n_{f,1/2}$ und $z_{f,1/2}$ („f“ für final) die für die Zustände der beiden Spaltungsprodukte. Es wird bei dieser Berechnung die Annahme gemacht, dass es sich im Ausgangszustand um zwei sich

¹⁾Zur Vereinfachung, und da die Elektronenemission in dieser Arbeit nicht im Detail betrachtet wird, ist diese Beschreibung rein klassisch, d.h. ohne Berücksichtigung des quantenmechanischen Tunneleffekts.

²⁾In dieser schon älteren Publikation wurden kationische Cluster behandelt

berührende, metallische Sphären handelt. Die benötigte Energie E_{fission} ist die Differenz aus diesen beiden Werten ([NBF⁺97], Seite 252):

$$E_{\text{fission}} = V_{C,\text{max}} - Q. \quad (2.14)$$

Fügt man einem Cluster diese Energie hinzu, spaltet es sich in zwei separate Cluster.

2.2 Die Penningfalle

Um Ionen untersuchen zu können, muss deren Bewegung räumlich begrenzt werden. Dies wird bei Ionenfallen durch eine Kombination von elektrischen und magnetischen Feldern erreicht. Im ClusterTrap-Aufbau werden insbesondere eine Paulfalle und eine Penningfalle verwendet. In dieser Arbeit wird vor allem auf die Penningfalle eingegangen, da sie der Speicherung der Clusterionen, der Präparation und Separation dieser für die Messungen und der Herstellung von zweifach negativ geladenen Clustern dient. Weiterhin wird die Penningfalle als Speicherort für die Laserinteraktion verwendet und dient als Startpunkt für die Flugzeitanalyse.

2.2.1 Bewegungsgleichungen

Die Penningfalle wurde benannt nach dem holländischen Physiker Franz Michel Penning. Eine frühe, detaillierte Beschreibung wurde verfasst von Hans Georg Dehmelt [Deh68], welcher 1989 „für die Entwicklung der Ionenkäfigtechnik“ einen Nobelpreis für Physik erhielt [Nob]. Diese Fallenart verwendet zur Speicherung von Ionen eine Überlagerung aus einem statischen homogenen Magnetfeld

$$\vec{B} = (0,0,B) \quad (2.15)$$

und einem statischen elektrischen Feld, welches bei hyperbolischen Penningfallen zwischen einer Ringelektrode und zwei hyperbolischen Endkappen angelegt wird. Das Potential wird durch

$$\Phi = \frac{U_0}{4d^2}(2z^2 - x^2 - y^2) \quad (2.16)$$

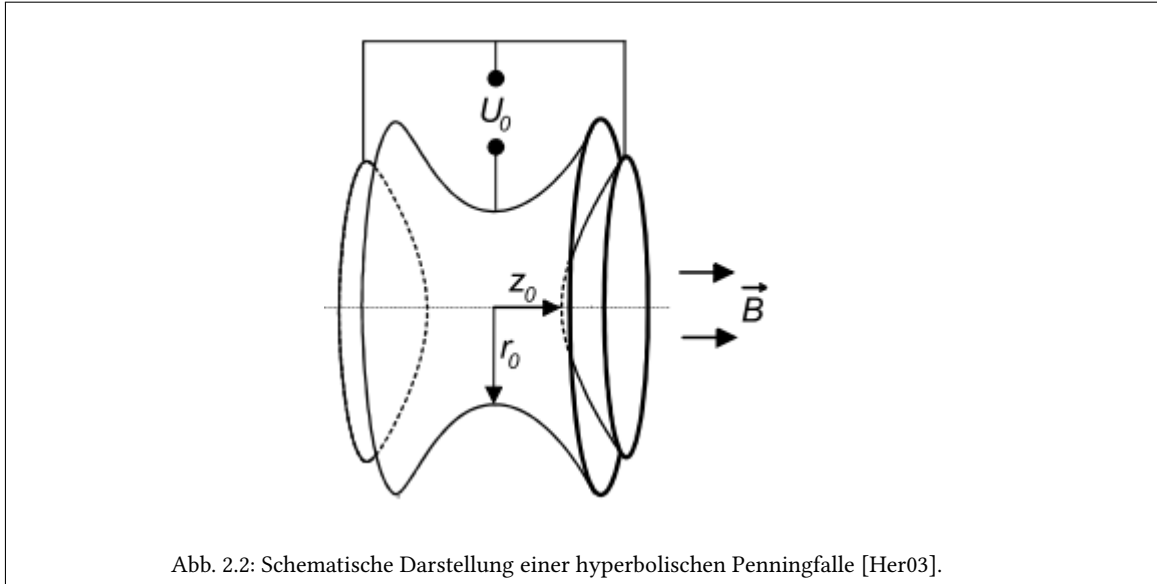
beschrieben [BG86], wobei U_0 die Potentialdifferenz zwischen Ringelektrode und Endkappen ist und d die charakteristische Fallendimension, welche durch

$$d = \sqrt{\frac{r_0^2}{4} + \frac{z_0^2}{2}} \quad (2.17)$$

definiert wird [BG86]. Hierbei sind r_0 und z_0 der minimale Abstand vom Fallenzentrum zur Ringelektrode sowie zur Endkappe.

Durch die Überlagerung von elektrischem und magnetischem Feld wirkt auf ein Ion mit der Masse m , Ladung q und Geschwindigkeit \vec{v} die Lorentzkraft

$$\vec{F}_L = -\vec{\nabla}\Phi + q(\vec{v} \times \vec{B}), \quad (2.18)$$



woraus sich dann die folgenden, gekoppelten Bewegungsgleichungen ergeben [WGM09]:

$$\begin{aligned} 0 &= \ddot{x} \pm \omega_c \dot{y} - \frac{1}{2} \omega_z^2 x \\ 0 &= \ddot{y} \mp \omega_c \dot{x} - \frac{1}{2} \omega_z^2 y \\ 0 &= \ddot{z} + \omega_z^2 z. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Hierbei ist ω_c die sogenannte Zyklotronfrequenz

$$\omega_c = \frac{|q|B}{m} \quad (2.20)$$

und ω_z ist die Kreisfrequenz

$$\omega_z = \sqrt{\frac{qU_0}{md^2}} \quad (2.21)$$

einer harmonischen Schwingung in der axialen Richtung. Um die Bewegungsgleichungen für x- und y-Richtung zu lösen, führt man die Substitution $u = x + iy$ ein. Damit wandelt sich (2.19) in eine Gleichung der Form

$$0 = \ddot{u} \pm i\omega_c \dot{u} - \frac{1}{2} \omega_z^2 u \quad (2.22)$$

um. Aus einem einfachen Exponentialansatz $u = u_0 e^{-i\omega t}$ mit der allgemeinen Lösung [WGM09]

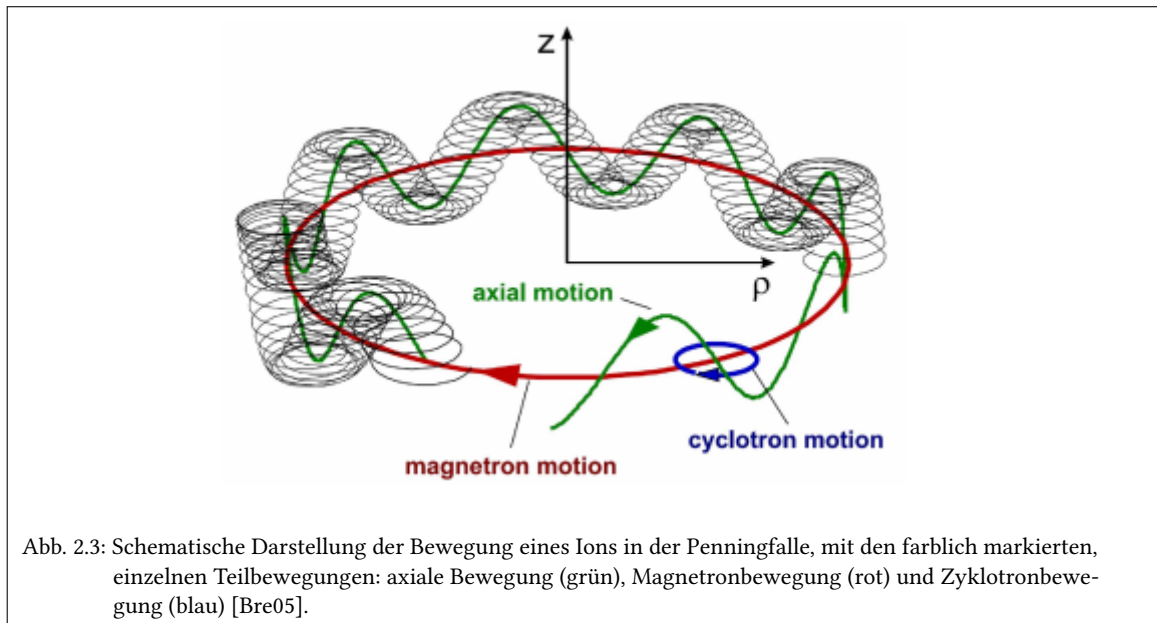
$$u(t) = R_+ \exp[-i(\omega_+ t + \phi_+)] + R_- \exp[i(\omega_- t + \phi_-)] \quad (2.23)$$

erhält man den folgenden Ausdruck für die Bewegungsfrequenzen in xy-Ebene [Gos95]

$$\omega_{\pm} = \frac{1}{2} \left(\omega_c \pm \sqrt{\omega_c^2 - 2\omega_z^2} \right). \quad (2.24)$$

Man bezeichnet ω_- als Magnetronfrequenz und ω_+ als reduzierte Zyklotronfrequenz. R_- , R_+ , ϕ_- und ϕ_+ sind die Amplituden und Phasen der beiden Bewegungen, die man durch die Anfangsbedingungen erhält. In radialer Richtung führen die Teilchen also zwei gekoppelte Kreisbewegungen aus und in axialer Richtung eine einfache Schwingung. Die Ionenbahn, die daraus entsteht, wird beschrieben durch das folgende Gleichungssystem [SZBL95]:

$$\begin{aligned} x(t) &= R_+ \cos(\omega_+ t + \phi_+) + R_- \cos(\omega_- t + \phi_-) \\ y(t) &= -\frac{q}{|q|} R_+ \sin(\omega_+ t + \phi_+) - \frac{q}{|q|} R_- \sin(\omega_- t + \phi_-) \\ z(t) &= R_z \cos(\omega_z t + \phi_z). \end{aligned} \quad (2.25)$$



Hierbei ist R_z noch zusätzlich die Amplitude der axialen Bewegung und ϕ_z ihre Phase. Der Vorfaktor $\frac{q}{|q|}$ ist beschreibend für die unterschiedlichen Ladungsvorzeichen der Ionen ([MGW05], Seite53).

Aus Gleichung (2.24) lassen sich auch einige wichtige Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Kreisfrequenzen folgern:

$$\begin{aligned}
 \omega_c &= \omega_- + \omega_+ \\
 \omega_c^2 &= \omega_+^2 + \omega_-^2 + \omega_z^2 \\
 \omega_z^2 &= 2\omega_+\omega_-.
 \end{aligned}
 \tag{2.26}$$

Die Gesamtenergie des Systems setzt sich aus den drei Eigenbewegungen zusammen und kann als Summe dreier entkoppelter harmonischer Oszillatoren beschrieben werden [Kre99]:

$$E_{\text{ges}} = \hbar\omega_+ \left(n_+ + \frac{1}{2} \right) + \hbar\omega_z \left(n_z + \frac{1}{2} \right) - \hbar\omega_- \left(n_- + \frac{1}{2} \right).
 \tag{2.27}$$

Die Gesamtenergie des Systems verringert sich, wenn sich n_- erhöht, was wiederum einer Vergrößerung des Magnetronradius entspricht. Damit ist die Magnetronbewegung keine stabile Bewegung. Diese Eigenschaft findet bei der Anregung der Ionenbewegungen in der Falle Verwendung (siehe Kap. 2.2.2).

2.2.2 Kühlung und Anregung von Ionen

Um die Ionen besser untersuchen zu können, ist es gewünscht, deren Eigenbewegungen manipulieren zu können. Möchte man eine bestimmte Eigenbewegung anregen, verwendet man eine Dipolanregung. Hierbei wird ein elektrisches Wechselfeld in die Falle eingestrahlt, welches die Form

$$\vec{E}_{\text{DP}} = E_{\text{DP}} \cos(\omega_{\text{DP}}t) \vec{e}_{r/z}
 \tag{2.28}$$

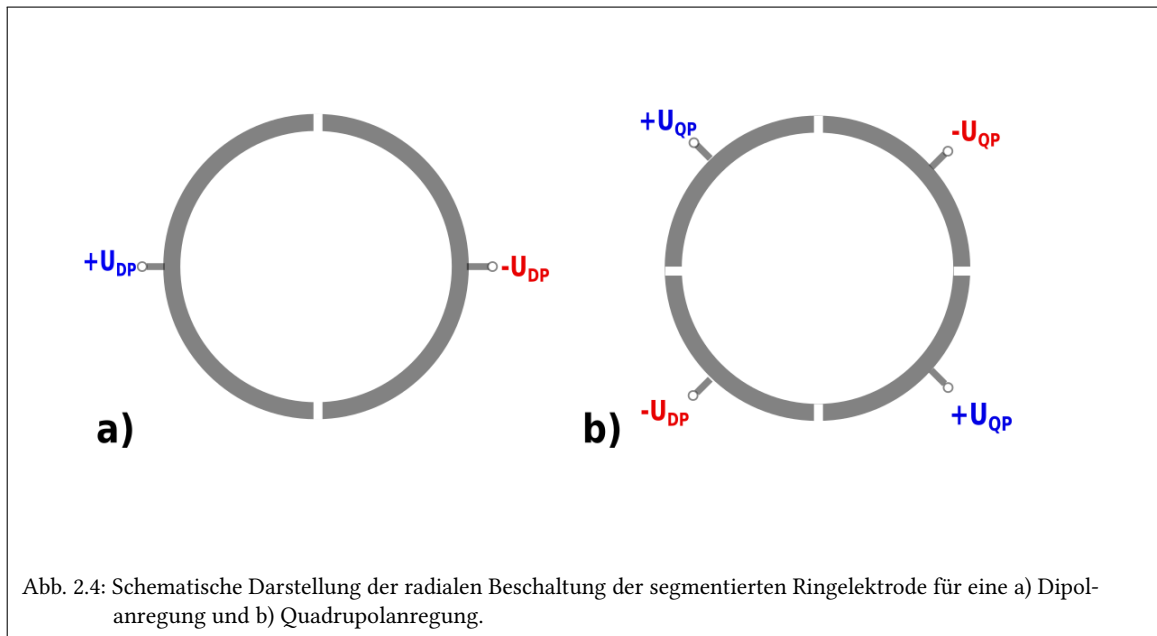
hat. E_{DP} ist die Amplitude des eingestrahlenen Feldes und ω_{DP} dessen Kreisfrequenz und r/z beschreibt, ob in radialer oder axialer Richtung angeregt werden soll. Regt man in radialer Richtung an, wird die Ringelektrode in zwei Segmente unterteilt, an welche eine um π phasenverschobene Wechselspannung $E_{\text{DP}} \cos(\omega_{\text{DP}}t)$ angelegt wird. Regt man mit der Kreisfrequenz $\omega_{\text{DP}} = \omega_{\pm}$ an, also regt man in Resonanz an, führt man der entsprechenden Bewegung Energie zu [GM90].

Dasselbe wird bei axialer Anregung gemacht, hier legt man die Wechselspannung zwischen den beiden Endkappen an und die Resonanzkreisfrequenz liegt bei $\omega_{\text{DP}} = \omega_z$.

Die wichtigste Verwendung dieser Methode, im Rahmen der vorliegenden Arbeit, ist die Anregung mit der Magnetronfrequenz ω_- . Diese ist bei kleinen Fallenspannungen in erster Näherung (einer Taylorentwicklung) massenunabhängig [Eit07]

$$\omega_- \approx \frac{U_0}{2d^2B},
 \tag{2.29}$$

wodurch bei einer Anregung mit dieser Frequenz der Magnetronradius aller sich in der Falle befindlichen Ionen aufgeweitet wird.



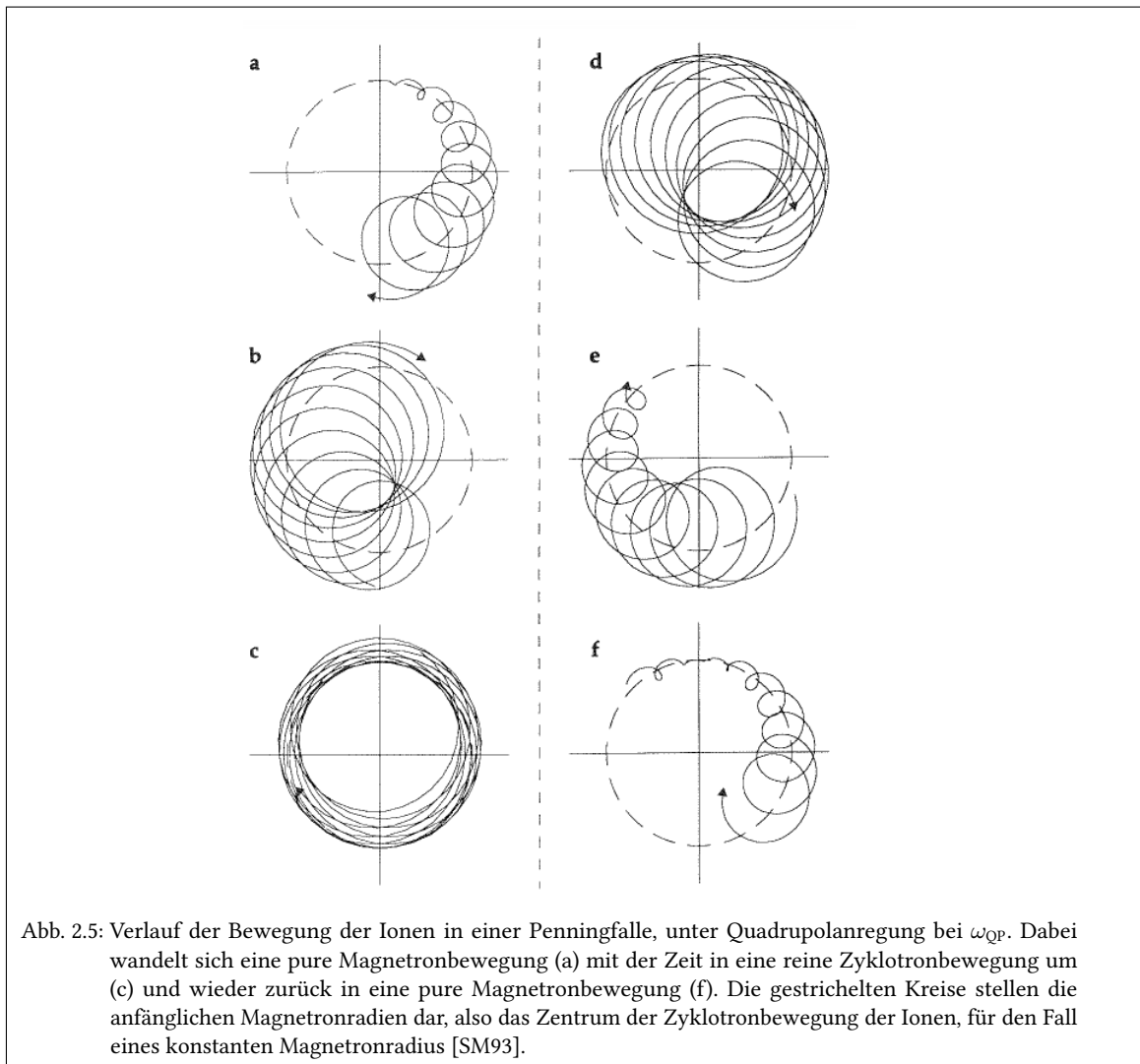
Weiterhin gibt es die Möglichkeit der Quadrupolanregung. Dabei wird ein Feld der Form

$$\vec{E}_{QP} = E_{QP}(x\vec{e}_x - y\vec{e}_y) \cos(\omega_{QP}t) \quad (2.30)$$

eingestrahlt. Um dies zu bewerkstelligen, muss die Ringelektrode in vier Segmente geteilt werden, an die eine um jeweils π phasenverschobene Wechselspannung $E_{QP} \cos(\omega_{QP}t)$ angelegt wird, was darin resultiert, dass gegenüberliegende Segmente jeweils die gleiche Phase aufweisen. Als Anregungsfrequenz wird typischerweise

$$\omega_{QP} = \omega_- + \omega_+ = \omega_c \quad (2.31)$$

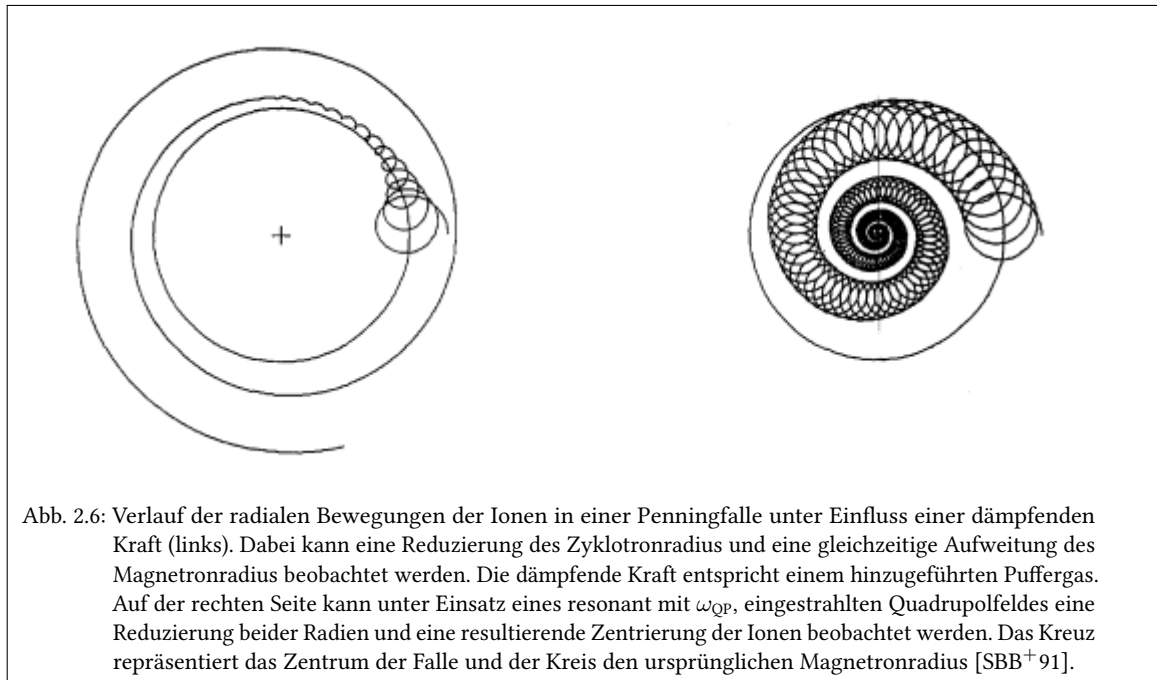
gewählt. Dies koppelt die beiden radialen Bewegungen, eine Umwandlung von Magnetronbewegung in reduzierte Zyklotronbewegung und zurück erfolgt, die sogenannte Konversion [BMSS90].



Eine weitere Methode zur Beeinflussung der Bewegungsamplituden der Ionen ist das sogenannte Puffergaskühlen. Bei dieser Methode wird in die Falle ein neutrales Gas eingespült, wodurch die Ionen in der Falle durch stochastische Stöße mit den Gasatomen kinetische Energie verlieren. Dies wird verwendet, um die Bewegungsamplituden der axialen Bewegung und der reduzierten Zyklotronbewegung zu verringern, gleichzeitig wird aber die Bewegungsamplitude der Magnetronbewegung vergrößert, da diese metastabil ist und einen negativen Beitrag zur Gesamtenergie liefert. Es wird sowohl die Ortsverteilung als auch die Energieverteilung der gespeicherten Ionen reduziert, was Fehler durch Feldinhomogenitäten reduziert und die Auflösung verbessert. Diese Methode wurde das erste Mal vorgestellt in [SBB⁺91].

Eine Zentrierung der Ionen wird durch gleichzeitige Anwendung von Konversion und Puffergaskühlung erzielt, da durch die Puffergaskühlung eine Verringerung des reduzierten Zyklotronradius und eine Aufweitung des Magnetronradius erreicht wird. Da nun aber durch die Konversion die Magnetronbewegung in die reduzierte Zyklotronbewegung umgewandelt wird, verringert sich

auch dessen Radius, solange die Konversion schneller vonstatten geht als die Aufweitung des Radius, was hier auch der Fall ist.



2.2.3 Die zylindrische Penningfalle

Als Alternative zur hyperbolischen Penningfalle gibt es die zylindrische Penningfalle [GM84]. Diese Form der Falle hat mehrere entscheidende Vorteile, weshalb sie sowohl im ClusterTrap als auch in vielen anderen Experimenten verwendet wird.

Zum einen ist die Herstellung der Ringelektroden und Endkappen viel einfacher, da sie eine einfachere Geometrie besitzen, zum anderen ermöglicht diese Form der Falle, offene Endkappen zu verwenden, was es erleichtert, die Ionen in die Falle einzubringen und auch sie anschließend in der Falle von Außen zu manipulieren, zum Beispiel mit einem Laser.

Die zusätzlichen Korrektorelektroden in dieser Fallenform dienen dazu, ein möglichst homogenes elektrisches Feld im Inneren der Falle zu erhalten. Diese Elektroden korrigieren Inhomogenitäten des Feldes, die durch Abweichungen von der hyperbolischen Idealform der Penningfalle zustande kommen.

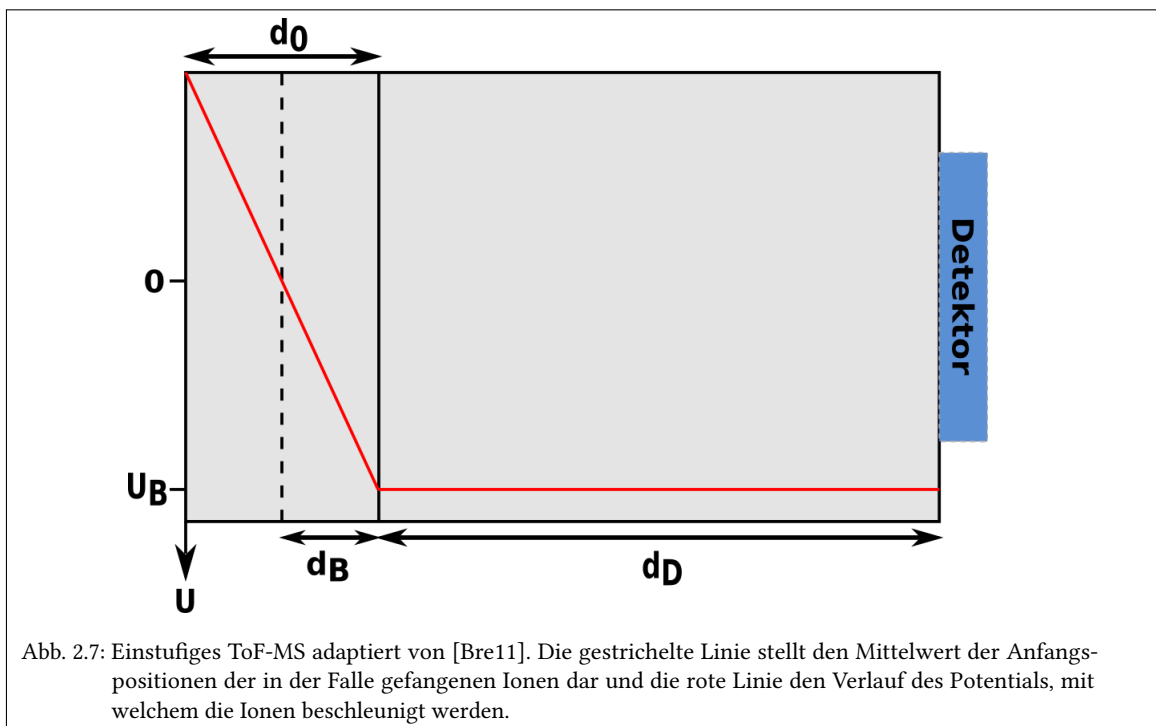
2.3 Flugzeitmassenspektrometrie

Die Masse bzw. das Masse-Ladungs-Verhältnis der Ionen wird im Folgenden mittels Flugzeitmassenspektrometrie bestimmt. Dazu beschleunigt man Ionen in einem bekannten elektrischen Feld und lässt sie dann ohne Beschleunigung eine Driftstrecke entlangfliegen und anschließend auf einen Detektor treffen. Man misst nun die Zeit, die die Teilchen benötigt haben, um die Drift- und

Beschleunigungsstrecke zu überqueren und kann daraus das gesuchte Masse-Ladungs-Verhältnis bestimmen.

2.3.1 Einstufiges Flugzeitmassenspektrometer

Bei einem einstufigen ToF-MS (*Time of Flight Mass Spectrometer*) [WM55] werden, wie oben beschrieben, die Ionen über eine Strecke d_B durch den Potentialunterschied U_B beschleunigt, siehe Abb. 2.7. In dem hier vorliegenden Fall werden negativ geladene Cluster betrachtet, weshalb ein positives Potential an der Beschleunigungsstrecke anliegt.



Es wirkt dann auf dieser Strecke das elektrische Feld

$$E_B = \frac{U_B}{d_B} \quad (2.32)$$

und somit die Kraft

$$F_B = qE_B = \frac{qU_B}{d_0}, \quad (2.33)$$

wobei d_0 die Breite des Gebietes ist, an welchem der Spannungsunterschied U_B wirkt. Aus dieser Kraft lässt sich nun die Beschleunigung der Ionen berechnen und daraus die Geschwindigkeiten an verschiedenen Punkten des Fluges, woraus sich wiederum die Flugzeit berechnen lässt. Es ergibt sich die Gesamtflugzeit

$$t_f = t_B + t_D = \sqrt{\frac{2d_B m}{qE_B}} + d_D \sqrt{\frac{m}{2d_B qE_B}} = (2d_B + d_D) \sqrt{\frac{1}{2d_B E_B}} \sqrt{\frac{m}{q}}. \quad (2.34)$$

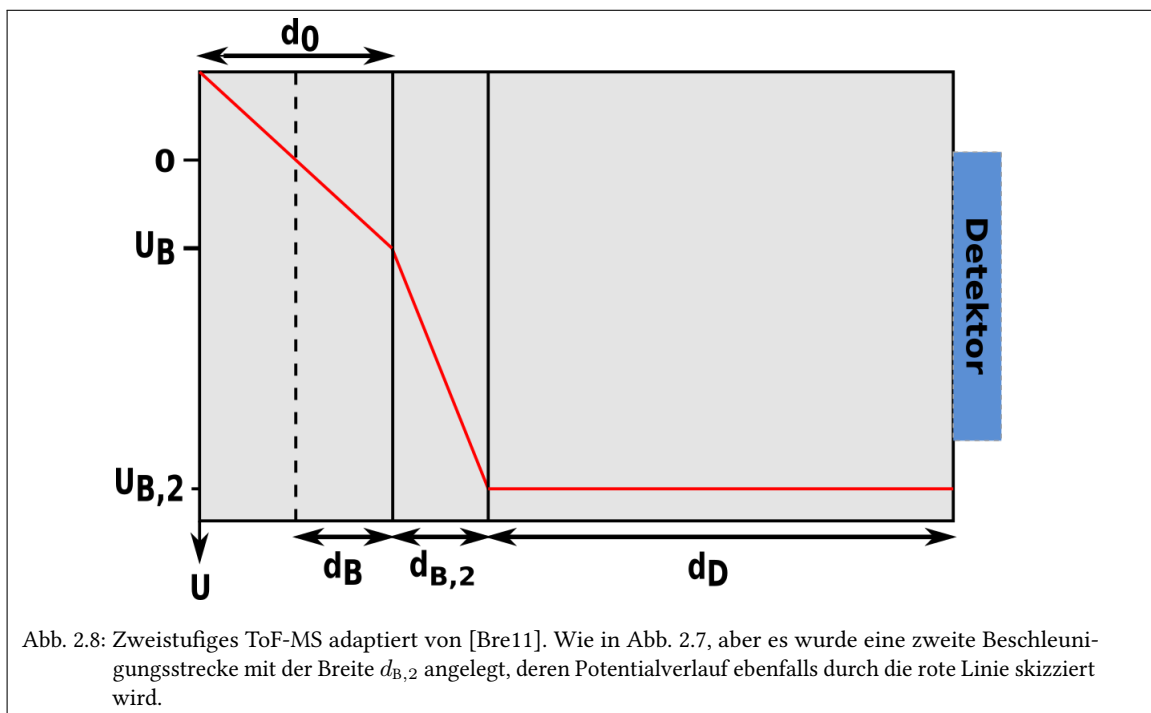
Hierbei ist t_B die Flugzeit durch die Beschleunigungsstrecke, t_D die Flugzeit durch die Driftstrecke und d_D ist die Länge der Driftstrecke. Es ist zu erkennen, dass die Flugzeit der Ionen von der Wurzel ihres Masse-zu-Ladungs-Verhältnis abhängt.

Ionen, welche im Massenspektrometer an verschiedenen Orten $d_B = d_B \pm \Delta d_B$ starten, erreichen die Detektorebene zu unterschiedlichen Zeiten ($t_f = t_f \pm \Delta t_f$). Dies kann durch eine geeignete Wahl der Beschleunigungs- und Flugzeitstrecke in erster Näherung (Taylorentwicklung) kompensiert werden:

$$d_D = 2d_B. \quad (2.35)$$

Dabei legt man aber gleichzeitig auch die Geometrie des Flugzeitmassenspektrometers fest, was nicht erwünscht ist, da die Beschleunigungsstrecke relativ lang werden muss. Weiterhin kommt es durch unterschiedliche Startenergien durch die thermische Spannung U_{therm} zu zusätzlichen Flugzeitunsicherheiten, welche nicht behoben werden können.

2.3.2 Zweistufiges Flugzeitmassenspektrometer



Um die Geometrie des Massenspektrometers frei wählen zu können, kann das zweistufige ToF-MS verwendet werden [WM55]. Dabei wird eine zweite Beschleunigungsstrecke eingebaut (siehe Abb. 2.8), für die gilt:

$$E_{B,2} = \frac{U_B - U_{B,2}}{d_{B,2}}, \quad (2.36)$$

wobei $E_{B,2}$ das elektrische Feld in der zweiten Beschleunigungsstrecke ist, $d_{B,2}$, die Breite dieser und $U_{B,2}$ der Spannungsabfall über diese Breite. Für die erste Beschleunigungsstrecke gilt weiterhin

$$E_B = \frac{U_B}{d_B}, \quad (2.37)$$

mit dem Spannungsabfall U_B und der Breite d_B .

Daraus ist es nun wieder möglich, die Flugzeit zu berechnen, sie ergibt sich im idealen Fall zu [Bre11]

$$t_f = t_B + t_{B,2} + t_D = \sqrt{\frac{2m}{q}} \left[\sqrt{\frac{d_{B,1}}{E_{B,1}}} - \sqrt{\frac{d_{B,1}E_{B,1}}{E_{B,2}^2}} \right] \quad (2.38)$$

$$+ \sqrt{\frac{d_{B,1}E_{B,1}}{E_{B,2}^2} + \frac{d_{B,2}}{E_{B,2}}} + \frac{d_D}{\sqrt{4d_{B,1}E_{B,1} + 4d_{B,2}E_{B,2}}}, \quad (2.39)$$

wobei t_B und $t_{B,2}$ die Zeiten sind, die die Cluster zum Durchqueren der ersten bzw. zweiten Beschleunigungsstrecke benötigen. Zudem kann erneut eine Bedingung abgeleitet werden [WM55], für die eine Ortsfokussierung erreicht wird:

$$d_D = 2d_B\alpha^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{1}{\alpha + \sqrt{\alpha}} \frac{d_{B,2}}{d_B} \right) \quad (2.40)$$

mit

$$\alpha = \frac{E_B d_B + E_{B,2} d_{B,2}}{E_B d_B}. \quad (2.41)$$

Da α frei gewählt werden kann, lässt sich nun eine Ortsfokussierung für beliebige Verhältnisse der beiden Beschleunigungsstrecken erreichen. Zudem ermöglicht es die Wahl von langen Driftstrecken, was mit der festgelegten Geometrie des einstufigen ToF-MS nur bedingt möglich ist.

2.3.3 Auflösungsvermögen

Das Auflösungsvermögen einer physikalischen Größe wird durch das Verhältnis des Mittelpunktes der gemessenen Verteilung und deren Halbwertsbreite bestimmt. Für das Massen- bzw. Flugzeitauflösung ergibt sich somit:

$$R_m = \frac{m}{\Delta m} \quad (2.42)$$

bzw.

$$R_{\text{ToF}} = \frac{t_f}{\Delta t_f}. \quad (2.43)$$

In der ToF-MS ist allerdings nur die Flugzeitauflösung experimentell zugänglich, weshalb ein Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen gesucht wird. Dieser ergibt sich, indem man Gl. 2.38 nach der Masse ableitet und den Ausdruck für R_{ToF} aus Gl. 2.43 einsetzt:

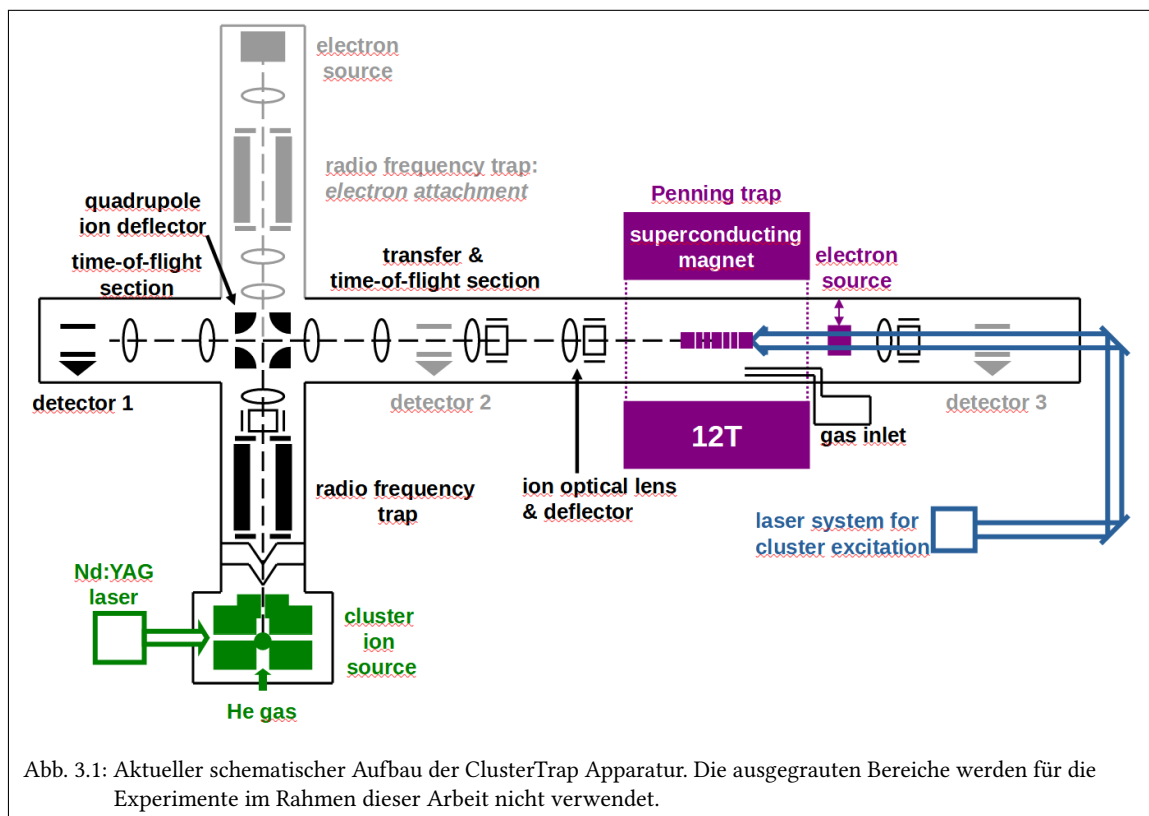
$$R_m = \frac{1}{2} R_{\text{ToF}}. \quad (2.44)$$

Das Massenaufklärungsvermögen bei der ToF-MS ist also halb so groß, wie das erreichte Flugzeitaufklärungsvermögen.

3 Versuchsaufbau und -durchführung

3.1 Aufbau und Funktionsweise von ClusterTrap

Im Folgenden wird auf die wesentlichen Bestandteile des verwendeten Aufbaus eingegangen und deren Funktionsweise erläutert, in Abb. 3.1 ist schematisch dieser Aufbau dargestellt.



Ionen werden in einer Laserablations-Quelle (Abb. 3.1 „cluster ion source“) erzeugt, in einer linearen Paulfalle („radio frequency trap“) zwischengespeichert und anschließend über einen Quadrupolumlenker („quadrupole ion deflector“) zur Penningfalle („Penning trap“) transferiert. Dort werden sie für bis zu einige Sekunden gespeichert und interagieren mit Elektronen („electron source“), Gas („gas inlet“) oder Laserstrahlen („laser system for cluster excitation“). Die Produkt-Ionen werden dann aus der Falle in Richtung eines Detektors extrahiert und nachgewiesen. Durch Anwendung von Flugzeitmassenspektrometrie können die unterschiedlichen Produkt-Ionen identifiziert werden.

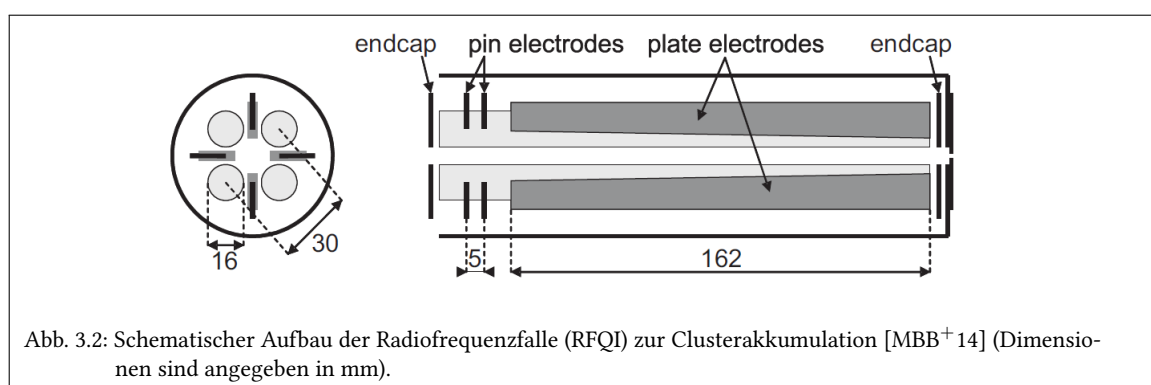
3.1.1 Ionenquelle

Die Ionen in diesem Aufbau werden produziert, indem ein Metalldraht (in dieser Arbeit ein Zinndraht) mit einem Nd:YAG-Laser beschossen wird. Durch die eingetragene Energie lösen sich Atome und Ionen vom Draht und bilden ein Plasma vor dem Draht. Dieses Plasma wird nun durch Einlassen von Heliumgas aus der Quelle transportiert.

Das dadurch entstehende Clusterensemble erstreckt sich über einen weiten Größenbereich und beinhaltet neutrale und sowohl einfach positiv- und negativ-geladene Cluster. Durch das Anlegen einer Beschleunigungsspannung an die Ausgangsdüse der Quelle werden Cluster des gewünschten Ladungsvorzeichens in den weiteren Teil der Apparatur transportiert.

3.1.2 Paulfalle

Die Radiofrequenzfalle bzw. lineare Paulfalle ist eine Ionenfalle, die Ionen durch ein elektrisches Wechselfeld speichert. Auf die genaue Funktionsweise dieser Fallenart wird hier nicht weiter eingegangen. Details findet man z.B. in [MBB⁺14] und [Vas09] (Seiten 61-63).



Dieser Abschnitt des Aufbaus, der schematisch in Abb. 3.2 dargestellt ist, ist für die Akkumulation der Ionen aus der Quelle zuständig. Dazu bleibt die Seite der Falle, die zum Rest des Aufbaus führt, geschlossen und es werden mehrere Laserschüsse abgewartet, damit sich die Ionen in der Falle sammeln. Zusätzlich wird Argongas als Puffergas über ein Nadelventil eingelassen, was die Cluster in der Falle kühlt. Aufgabe dieses Bauteils ist auch die Reduzierung der zeitlichen Verteilung der Cluster, dafür wird eine weitere Spannung an der Falle angelegt, die die Ionen in dieser zu der Endkappe bewegt, die von der Quelle abgewandt ist. Nach der Akkumulationszeit wird die Falle geöffnet und die Ionen verlassen sie in Richtung des Quadrupolumlenkers.

3.1.3 Quadrupolumlenker und Ionentransport zur Falle

Der Quadrupolumlenker besteht aus vier Elektroden, welche die Form eines Viertels eines Metallzylinders haben, wobei an gegenüberliegenden Elektroden dasselbe Potential angelegt ist, wodurch sich ein Quadrupolpotential aufbaut. Dieses Bauteil (Abb. 3.3) ermöglicht es, die Ionen, abhängig von ihrer Ladung, umzulenken und die Quelle und den Detektor auf der selben Seite der Penningfalle zu haben, wodurch eine lange Driftstrecke für die ToF-MS bereitsteht. Dadurch kann die andere Seite der Penningfalle ungehindert für die Einstrahlung von Laserpulsen oder Elektronen verwendet werden.

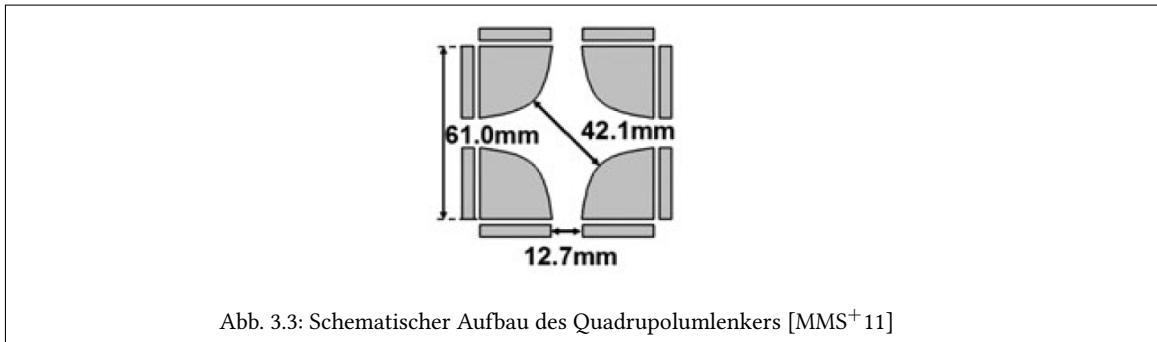


Abb. 3.3: Schematischer Aufbau des Quadrupolumlenkers [MMS⁺11]

Zum Transport der Ionen zwischen Umlenker und Penningfalle werden mehrere elektrostatische Linsen benutzt, die dazu dienen, die Effizienz des Transportes zu erhöhen, da sie den Ionenstrahl fokussieren, also die Aufweitung dessen über die Driftstrecke und somit eine Erhöhung der Ortsunschärfe verhindern. Genauere Informationen zu diesem Bauteil sind in [Vas09] (Seiten 58-60) zu finden.

3.1.4 Penningfalle

Die hier verwendete Penningfalle hat eine zylindrische Bauweise. Sie besteht aus einer in acht Teile segmentierten Ringelektrode, zwei Paar Korrektorelektroden und auf jeder Seite vier Endkappen. Schematisch und als Fotografie ist sie in Abb. 3.5 zu sehen.

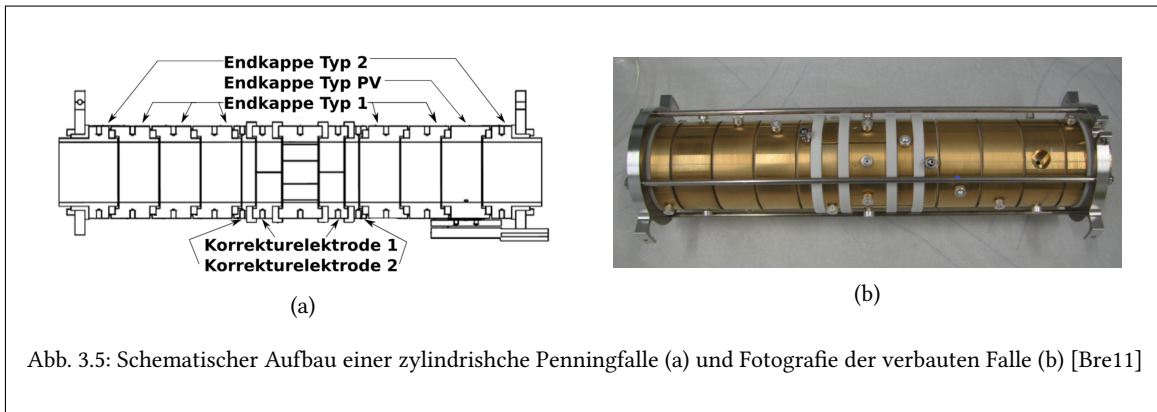


Abb. 3.5: Schematischer Aufbau einer zylindrischen Penningfalle (a) und Fotografie der verbauten Falle (b) [Bre11]

Die Ringelektrode ist die Komponente, die den Großteil der Anregungen der Ionenbewegungen im Inneren der Falle übernimmt. Sie ist achtgeteilt, um verschiedenste Anregungen zu ermöglichen, wie Dipol- und Quadrupolanregungen. Die Korrektorelektroden dienen dazu, ein möglichst homogenes Potential über einen möglichst breiten Bereich aufzubauen.

In diesem Aufbau gibt es drei unterschiedliche Typen von Endkappen, es wurden getrennte Endkappen gewählt, um mit ihnen ein zweistufiges ToF-MS zur Untersuchung zu ermöglichen. Unter den Endkappen ist zwischen drei Typen zu unterscheiden: Typ 2, der an den Enden der Falle sitzt und so gebaut ist, dass er eine spezielle Verbindung zur Driftstrecke der Ionen hat, um einen möglichst störfreien Übergang zu gewährleisten. Typ 1 und Typ PV unterscheiden sich nur

dadurch, dass der Typ PV eine kleine Öffnung besitzt, durch die der Gaseinlass in die Falle über ein Piezo-Ventil ermöglicht wird. In diesem Versuch wurde Argongas verwendet.

3.1.5 Piezo-Ventil zum Gaseinlass

Wie bereits ausgeführt, wird der Gaseinlass in die Falle nicht über ein herkömmliches Ventil durchgeführt, da diese innerhalb eines Magnetfeldes dieser Stärke nicht funktionieren würden. Stattdessen wird ein Piezo-Ventil verwendet [GJMP90], bei welchem man sich den piezoelektrischen Effekt zu Nutze macht, um den Gaszulauf zu regulieren.

3.1.6 Elektronenkanone

In dieser Arbeit werden innerhalb der Falle Argonatome durch Elektronenstoßionisation ionisiert. Die dabei verwendeten Elektronen werden von einem Rheniumfilament ausgesendet (thermische Emission bei Erhitzung des Plättchens mit einem elektrischen Strom), welches außerhalb des Magnetfeldes liegt. Die Elektronen werden dann durch eine anliegende Spannung ($U_{\text{float}} = -140 \text{ V}$) zu einer Elektrode beschleunigt und bei Bedarf in die Falle eingelassen, welche auf einem Potential von $U_{\text{Ring}} = -77 \text{ V}$ liegt.

Die Elektronenkanone wird im Zuge dieser Arbeit zur Anwendung der Elektronenbadmethode [HKS⁺99] verwendet. Bei dieser Technik wird ein Elektronenstrahl axial in die Falle geleitet. Die hochenergetischen Elektronen ($\approx 63 \text{ eV}$) stoßen dann in der Falle mit Atomen des Argongases zusammen und lösen aus diesen durch Elektronenstoßionisation Sekundärelektronen aus, welche eine niedrigere Energie haben. Diese Sekundärelektronen bleiben nun zusammen mit den negativ geladenen Zinnclustern in der Falle für eine Weile eingeschlossen. Dabei ist es ihnen möglich, die Coulombbarriere der einfach negativ geladenen Cluster zu überwinden und sich an das Cluster anzulagern. Durch die Anlagerung entstehen mehrfach negativ geladene Cluster. Für das Elektronenbad werden die Sekundärelektronen aus den Argonatomen verwendet, da sie eine niedrigere Energie als die Elektronen aus der Elektronenquelle haben und länger mit den Clustern zusammen in der Falle gefangen sind.

3.1.7 Anregungslaser

Der für die Photoanregung der in der Falle gespeicherten Cluster genutzte Laser ist ein gepumpter OPO-Laser (optisch parametrischer Oszillator). Angepumpt auf dessen dritter harmonischen Wellenlänge ($\lambda = 355 \text{ nm}$) wird er von einem Nd:YAG-Laser, wie er auch in der Ionenquelle (Kap. 3.1.1) verbaut ist. Aus dem OPO-Modul wird dann ein Laserpuls mit einer Wellenlänge von $\lambda = 532 \text{ nm}$ ausgegeben und in die Falle geleitet. Dabei wurde pro Experimentzyklus genau ein solcher Laserpuls in die Falle geleitet. Das OPO-Modul kann Wellenlängen von $\sim 200 \text{ nm}$ bis $\sim 1000 \text{ nm}$ ausgeben, aber in dieser Arbeit wurde sich auf eine Wellenlänge beschränkt. 532 nm wurde gewählt, um die Messungen mit vorhergehenden Messungen mit einem Nd:YAG Laser zu vergleichen, welcher mit seiner zweiten harmonischen Wellenlänge (532 nm) betrieben wurde. Für die im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurden Laserpulse mit einer Pulsenergie von $E_{\text{Puls}} = 15 \text{ mJ}$ und einer Pulslänge von $t_{\text{Puls}} = 4 \text{ ns}$ eingesetzt. Auf die genaue Funktionsweise des Lasers wird hier nicht weiter eingegangen.

3.1.8 Ionennachweis

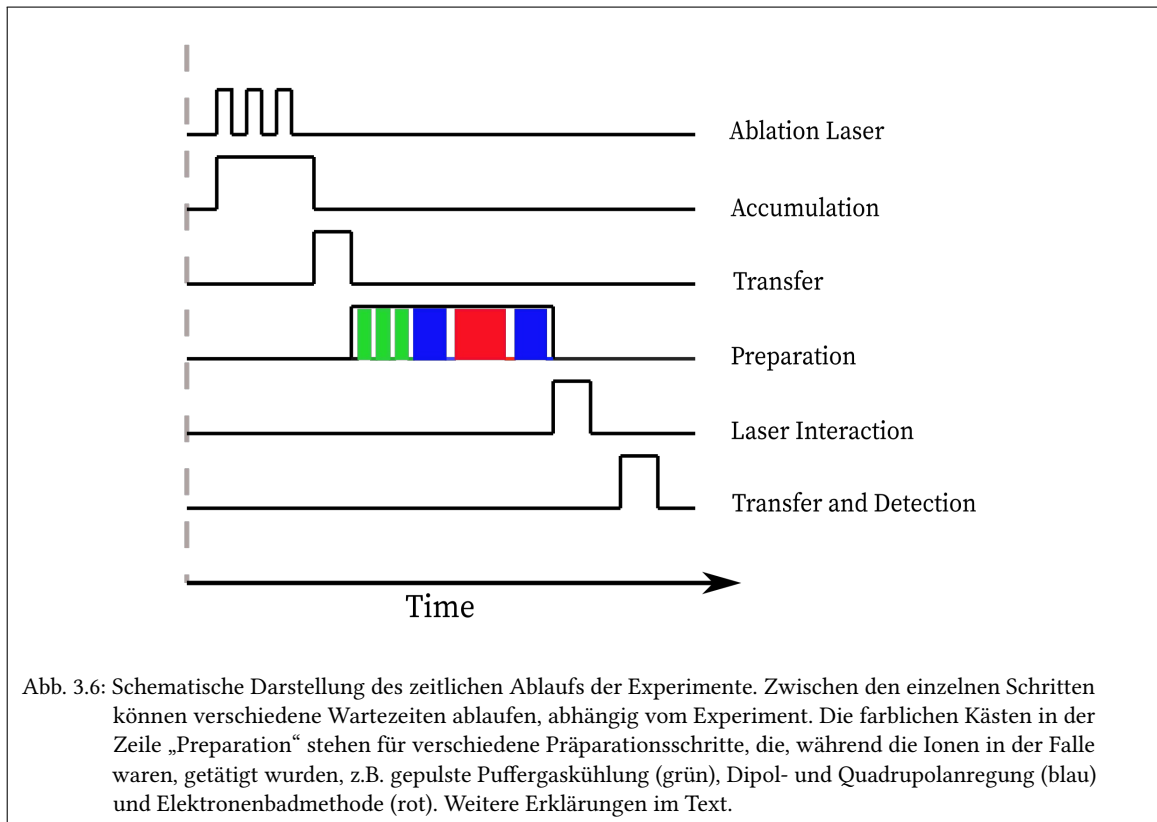
Nachdem in der Penningfalle alle Anregungen durchgeführt wurden, werden die Ionen in die Richtung des „*detector 1*“ beschleunigt. Hierbei wird das axiale Potential der Penningfalle so umgeschaltet, dass sich eine zweistufige Beschleunigungssektion ausbildet. Die an der Ringelektrode (-77.0 V) startenden Clusterionen werden bis zur äußersten Endkappe ($+405,2\text{ V}$) beschleunigt (siehe Abb. 3.1). Anschließend an die Penningfalle befindet sich ein ca. 1 m langer Tubus aus einem Drahtgeflecht, der sogenannte Potentiallift. Dieser liegt initial auf dem gleichen Potential wie die äußerste Endkappe. Wenn sich die Ionen nach der Beschleunigung innerhalb des Liftes befinden, wird dieser auf ein Massepotential geschaltet. Dadurch können die Ionen die Driftstrecke auf einem Massepotential durchfliegen, ohne die Potentiale der Falle auf dieses anpassen zu müssen. Am Detektor angelangt, werden sie über eine Hochspannung auf eine Konversionsdynode aus Aluminium gelenkt. Treffen die Teilchen auf diese Dynode, schlagen sie aus deren Oberfläche Aluminiumionen heraus, welche dann auf den gegenüberliegenden Detektor fliegen. Dabei treffen sie zunächst auf eine Anordnung aus Microchannel-Plates (MCPs) [Wiz79], wo durch das Aluminiumion eine Elektronenlawine ausgelöst wird, die zu einem elektrischen Signal führt [Dal60].

3.2 Versuchsablauf

Die Abläufe des Experimentes, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden, sind in ihrer Grundstruktur alle gleich, die Spezifikationen und inneren Abläufe der einzelnen Schritte unterscheiden sich allerdings je nach Messung. Dargestellt sind sie schematisch in Abb. 3.6. Der erste Schritt ist die Erzeugung und Akkumulation der zu untersuchenden Cluster und die Reduzierung ihrer zeitlichen Verteilung. Dies geschieht in der Ionenquelle (Kap.3.1.1) und der dahinter liegenden Paulfalle, im Versuchsaufbau „*radio frequency trap*“ (RFQI) genannt (Kap.3.1.2). Diese beiden Teilschritte sind in der Abbildung in den ersten beiden Zeilen ablesbar.

Daraufhin werden die gesammelten Cluster über den Quadrupolumlenker sowie mehrere ionenoptische Linsen zur Penningfalle transportiert (Kap.3.1.3). Hier angekommen, wird das Clusterensemble durch Anwendung verschiedener Methoden für die Flugzeitmessung präpariert. Die in dieser Arbeit verwendeten Techniken sind die Puffergaskühlung und die Dipol- und Quadrupolanregung der Ionen in der Falle zur Separierung einer gesuchten Clustergröße und die Elektronenbadmethode zur Herstellung von Ionen mit höheren Ladungszuständen. Diese Techniken (Kap. 2.2.2 und Kap. 3.1.6) müssen teils mehrmals und in unterschiedlicher Abfolge durchgeführt werden, um Ionen mit höheren Ladungszuständen zu separieren.

Nachdem die Cluster vorbereitet worden sind, kommt es in den meisten Versuchen zur Laserinteraktion, wobei ein Laserstrahl des Anregungslasers auf die in der Falle befindlichen Cluster gerichtet wird, welche durch die Energiezufuhr zum Zerfall angeregt werden. Die so entstandenen Cluster werden nun aus der Falle ausgeworfen und bewegen sich zum Detektor (Kap.3.1.8).

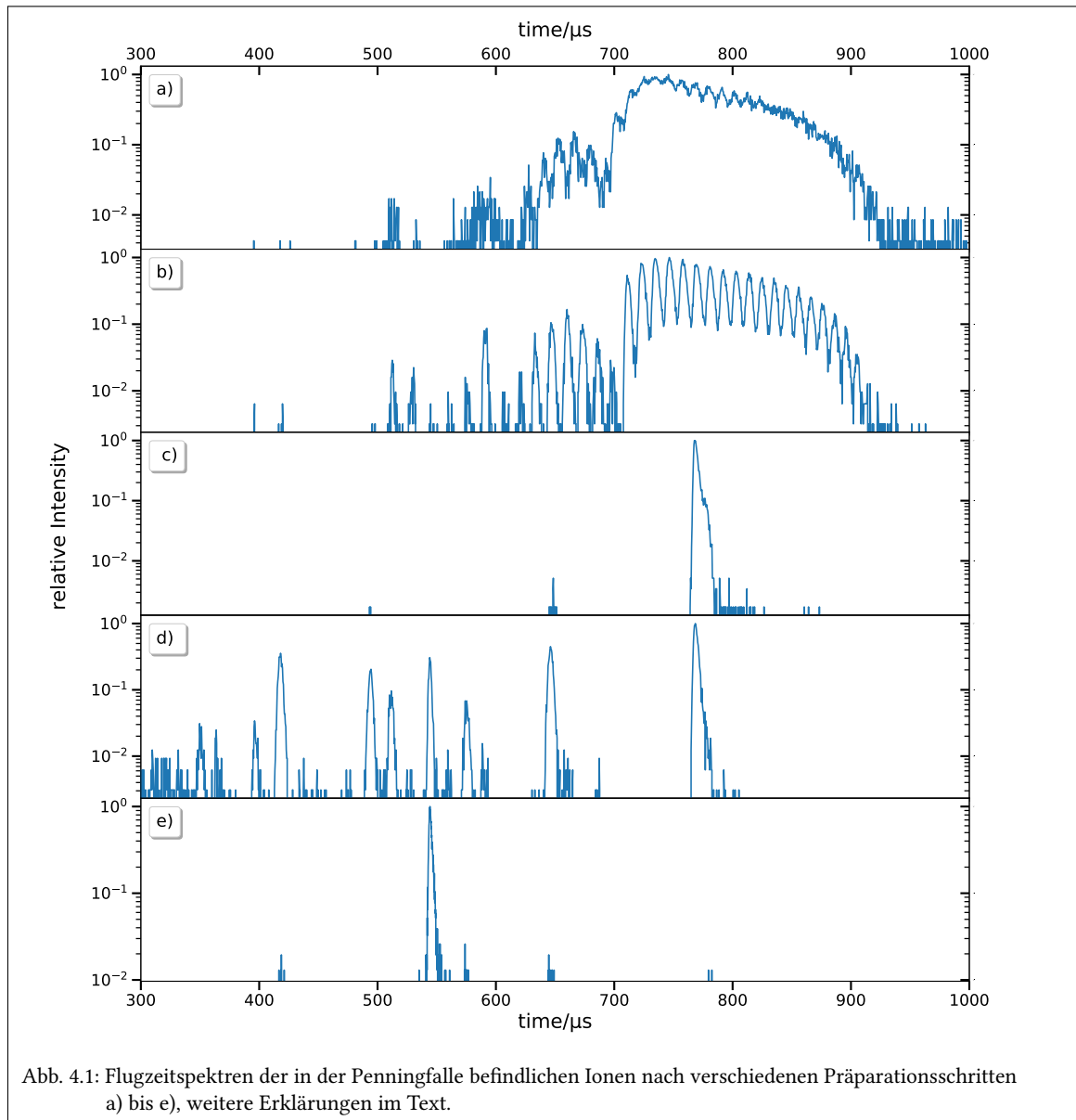


Die Zeit, die die einzelnen Cluster brauchen, um die Strecke zum Detektor zu überwinden, ist die sogenannte Flugzeit (Kap. 2.3.1), die sich je nach Masse-zu-Ladungs-Verhältnis unterscheidet. Die Flugzeit ändert sich nicht, wenn Cluster erst nach dem Ausschuss zerfallen, also auf der Driftstrecke, da sie ihre Geschwindigkeit, die sie durch die Beschleunigungsstrecke erhalten haben, beibehalten. Das heißt, das Flugzeitspektrum gibt die Flugzeiten gemäß der Clustergrößen vor dem Ausschuss wieder. Die Ausschusszeit ist also das untere Limit für die zeitaufgelösten Reaktionsuntersuchungen.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Vorbereitende Messungen

Bei allen Messungen, die im Zuge dieser Arbeit vorgenommen werden, ist es zunächst nötig, ein Clusterensemble bestehend aus Ionen eines einzelnen Clustergrößen-zu-Ladungs-Verhältnisses $\frac{n}{z}$, in der Penningfalle zu separieren. Dabei wird stets nach demselben Schema an Präparations-schritten vorgegangen.



Flugzeitspektren für die einzelnen Schritte sind in Abb. 4.1 dargestellt. Bei jedem der aufgeführten Spektren wird ein Clusterensemble aus einfach negativ geladenen Zinnclustern in der Falle eingefangen und mit einer von (a) nach (e) steigenden Anzahl von Präparationsschritten mittels

des zweistufigen Flugzeitmassenspektrometer auf dem Ionendetektor nachgewiesen. Dabei hängt die Größenverteilung der Cluster in der Falle von den Einstellungen an der Clusterquelle und denen beim Ionen-transport zur Falle ab. Die einzelnen Spektren setzen sich jeweils aus mehreren Wiederholungen des Experimentzyklus zusammen, um eine höhere statistische Signifikanz zu erlangen.

Abbildung 4.1 (a) zeigt das Flugzeitspektrum eines Clusterensembles, welches ohne weitere Präparationsschritte in der Penningfalle auf dem Detektor nachgewiesen wird. Sichtbar ist, dass die Auflösung des Spektrums hier noch zu gering ist, um einzelne Clustergrößen voneinander unterscheiden zu können.

Um die Auflösung zu erhöhen, wird im ersten Schritt, wie in Kap. 2.2.2 erklärt, ein Puffergas (Argon) in die Falle eingeleitet. Dadurch wird unter anderem die Amplitude der axialen Bewegung der Cluster reduziert. Dies führt zu einer kleineren örtlichen Verteilung der Cluster für den Start der ToF-MS, was wiederum eine Verbesserung des Auflösungsvermögens mit sich bringt. Das aus diesem Schritt resultierende Spektrum ist in Abb. 4.1 (b) dargestellt.

Das Ziel des nächsten Schrittes ist es, ein Clusterensemble mit einem festen Clustergrößen-zu-Ladungsverhältnis zu separieren. Um dies zu erreichen, werden radial, elektrische Dipol- und Quadrupolwechselfelder eingestrahlt, wobei die Dipolanregung mit der (massenunabhängigen) Magnetronfrequenz f_- und die Quadrupolanregung mit der Zyklotronfrequenz f_c der zu separierenden Clusterspezies erfolgt (siehe Kap. 2.2.2).

Es kommt durch gleichzeitige Dipol- und Quadrupolanregung im Zusammenspiel mit eingelassenem Puffergas zu einer Reduzierung der Bewegungsradien von Magnetronbewegung R_- , als auch reduzierter Zyklotronbewegung R_+ . Durch die Dipolanregung werden zunächst die Bewegungsradien aller Cluster in der Falle erhöht und anschließend wird die gewünschte Clustergröße in der Falle zentriert, indem man Puffergaskühlung zusammen mit einer Quadrupolanregung durchführt. Die Clusterspezies, die nicht von der Quadrupolanregung betroffen werden, treffen nach einiger Zeit auf die Innenwand der Falle auf, da sich ihr Magnetronradius stetig erhöht, wo sie neutralisiert werden.

Das Spektrum für diesen Schritt ist in Abb. 4.1 (c) für Sn_{34}^- dargestellt. Dies ist der Ausgangspunkt, um weitere Messungen an einfach negativ geladenen Clustern durchzuführen. Um Messungen mit mehrfach negativ geladenen Clustern durchführen zu können, wird im nächsten Präparationsschritt die sogenannte Elektronenbadtechnik zur Erzeugung dieser Polyanionen verwendet (siehe Kap. 3.1.6).

Im Spektrum (d) der Abb. 4.1 sieht man die Resultate aus der Anwendung dieser Technik. Zu bemerken ist, dass neben den erwarteten Signalen von $\text{Sn}_{34}^{1-,2-}$ auch noch weitere Signale im Flugzeitspektrum auftreten. Diese sind entweder Zinnclustern zuzuordnen, welche durch den Elektronenstrahl zur Fragmentation angeregt wurden, oder zunächst neutralen Verunreinigungen, die durch das Elektronenbad ebenfalls Elektronen aufnehmen konnten und nun in der Falle gespeichert sind.

Zum Schluss werden noch ein zweites Mal die Schritte der Puffergaskühlung und der Dipol- und Quadrupolanregung durchgeführt. Diesmal werden damit aber die dianionischen Cluster separiert, das Resultat dessen ist in Abb. 4.1 (e) zu sehen. Mit diesen separierten, zweifach negativ geladenen Zinnclustern werden nun die weiteren Messungen dieser Arbeit durchgeführt.

4.2 Photodissoziation von Sn_{34}^{2-}

Das Zerfallsverhalten von einfach negativ geladenen Blei- [KOW⁺11, SFK01, KJM⁺17] und Zinnclustern [OKW⁺09, WDR⁺12, KWB⁺18] unter Photoanregung ist bereits ausführlich untersucht und verstanden worden. Es wurden dabei hauptsächlich Zerfälle durch Evaporation neutraler Cluster verschiedener Größen festgestellt. Als nächster Schritt werden nun Cluster mit zweifach negativer Ladung betrachtet. Dabei wurde beim Zerfall dianionischer Bleicluster der Zerfall in zwei einfach geladene Cluster bemerkt [KJM⁺18].

In dieser Arbeit soll nun, wie in [WBJ⁺20], das Zerfallsverhalten von dianionischen Zinnclustern untersucht werden, um festzustellen, ob dasselbe Phänomen auch bei diesem Element auftritt. Darüber hinausgehend werden nun aber auch zeitaufgelöste Messungen durchgeführt.

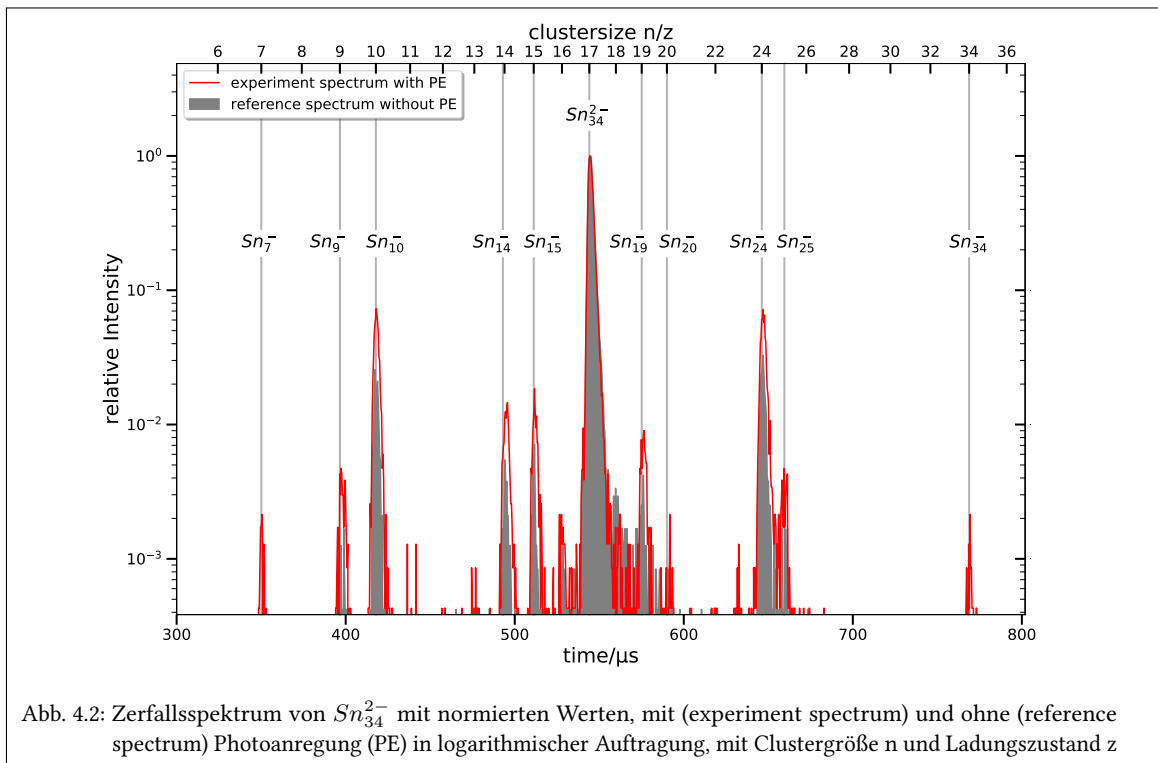


Abb. 4.2: Zerfallsspektrum von Sn_{34}^{2-} mit normierten Werten, mit (experiment spectrum) und ohne (reference spectrum) Photoanregung (PE) in logarithmischer Auftragung, mit Clustergröße n und Ladungszustand z

Um den verzögerten Zerfällen nachzugehen, werden Photofragmentationsversuche am Beispielcluster Sn_{34}^{2-} angestellt. Es wird dabei ein besonderes Augenmerk auf die Fragmente gelegt, die erst nach der Photoanregung entstehen und nicht die, die bereits in den Referenzspektren enthalten sind. In Abb. 4.2 ist ein Flugzeitspektrum bei einer Ionenausschusszeit von einer Sekunde nach Photoanregung gezeigt. Das dargestellte Spektrum enthält noch keine zeitaufgelösten Informationen. Der Ausgangscluster ist bei einem Clustergröße-zu-Ladungsverhältnis von 17 zu finden, da er zweifach negativ geladen ist. Weitere Ionensignale stammen vom Fragmentieren des Ausgangsclusters. Es ist bereits bekannt [WBJ⁺20], dass alle diese Fragmente einfach geladen sind, weshalb im Weiteren die Möglichkeit von mehrfach negativ geladenen

Clustern vernachlässigt wird. Die zusätzlich auftretenden Fragmente Sn_n^- sind den Clustergrößen $n = 7, 9, 10, 14, 15, 17, 19, 20, 24, 25$ und 34 zuzuordnen, wobei das Fragment der Größe $n = 17$ ebenso wie der Ausgangscluster bei einem Masse-zu-Ladungsverhältnis von 17 liegt und die beiden sich somit überlagern. Auffällig ist das Fragment Sn_{34}^- , es tritt im Experimentspektrum nicht mit relevanter Intensität auf. Diese Tatsache ist der ersten Vermutung zum Zerfallsverhalten von dianionischen Clustern widersprüchlich, man sollte eine hohe Intensität dieser Clustergröße beobachten können, da sie das erste Zerfallsprodukt eines jeden Zerfallsweges wäre.

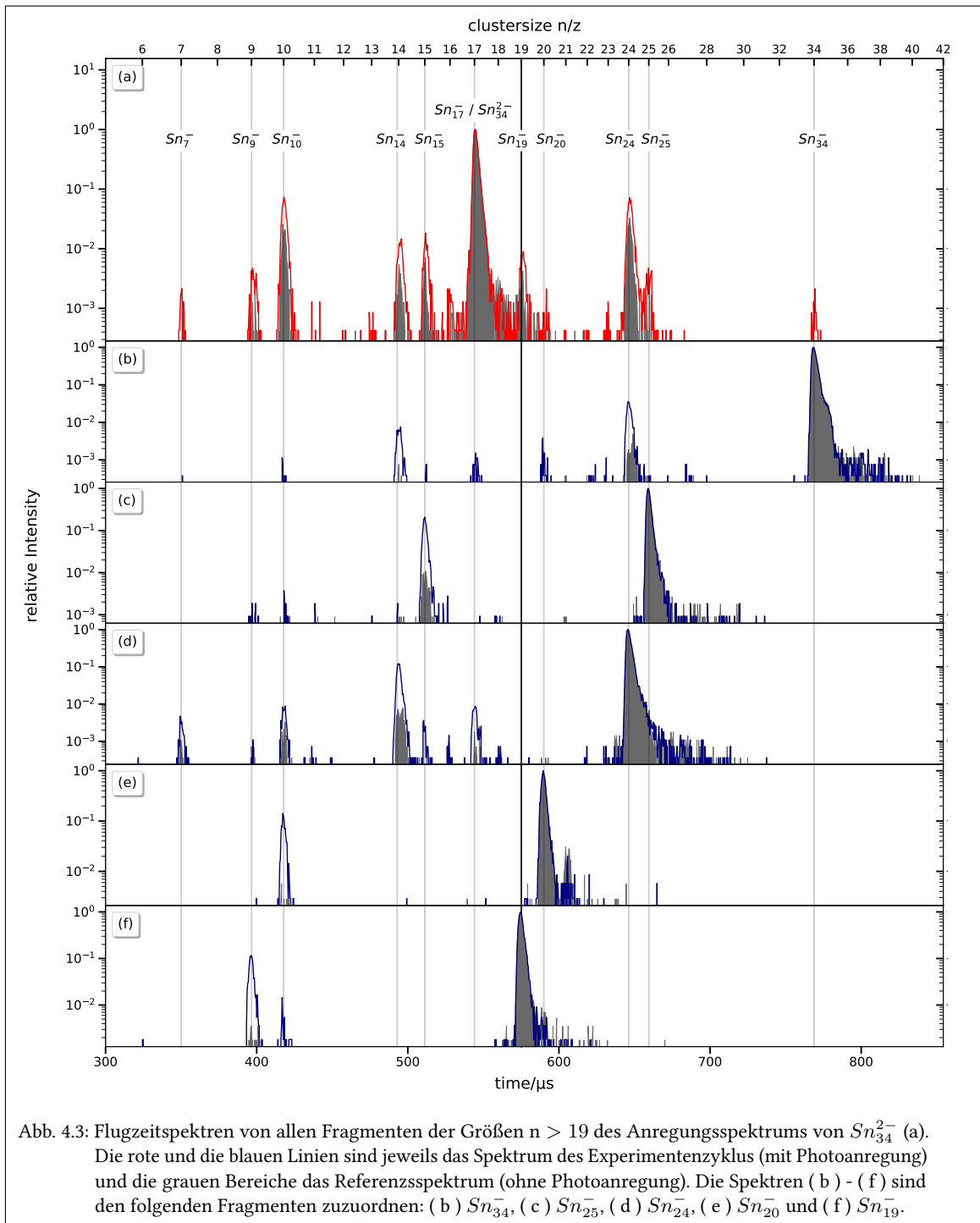
Da dieses Spektrum nicht zeitaufgelöst ist, ist es möglich, dass die Sn_{34}^- Cluster alle bereits weiter zerfallen sind und deshalb hier nicht auftreten. Aus diesem Grund werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit die Zerfallsvorgänge der einzelnen Fragmente genauer untersucht, z.B. anhand von zeitaufgelösten Messungen. Geht man nun davon aus, dass auch hier die zweifach negativ geladenen Cluster in zwei einfach negativ geladene Cluster zerfallen, so kann man anhand von Abb. 4.2 erste Vermutungen zu möglichen Zerfallspaaren anstellen. Da das Ausgangscluster die Größe $n = 34$ hat, scheinen die Zerfallswege in $n = 25 + 9, 24 + 10$ und $19 + 15$ die prominentesten Kandidaten für diese Vermutung zu sein. Zur Untersuchung dieses Sachverhaltes, werden nun Flugzeitspektren für die einzelnen Fragmente aus Abb. 4.2 erstellt und analysiert.

4.3 Analyse der einzelnen Fragmente

Im Folgenden wurden die einzelnen Fragmente, die in Abb. 4.2 zu sehen sind, separiert, wie in Kap. 4.1 erklärt, und dann mit einem Laser angeregt, um ihr Zerfallsverhalten beobachten und das Spektrum in Abb. 4.2 genauer analysieren zu können. Abb. 4.3 zeigt die Zerfallsspektren einiger ausgewählter Fragmente aus Abb. 4.2, deren Untersuchung besonders relevant ist. Eine vollständige Abbildung aller Zerfallsspektren ist im Anhang zu finden (Abb. 6.1 und 6.2).

Wie in [WBJ⁺20, KWB⁺18, LDA⁺10, OKW⁺09] beschrieben, sind prominente Fragmentationsprodukte von Zinnclustern Sn_{10}^- , Sn_{15}^- , sowie Sn_{n-7}^- und Sn_{n-10}^- . Diese Produkte sind auch in den in Abb. 4.3 dargestellten Spektren zu finden, so ist das Fragment Sn_{10}^- in jedem einzelnen Spektrum anzufinden und Sn_{15}^- taucht in (a) bis (d) auf, wenn auch mit stark schwankender Intensität. An vielen Stellen der Spektren sind zudem Zerfälle unter Abgabe der neutralen Clustergrößen $n = 7$ und 10 zu finden. Eine exemplarische Aufschlüsselung der Zerfallswege der Spektren von Sn_{34}^- (b) und Sn_{24}^- (d) ist in Abb. 4.4 zu sehen. Im Fragmentationsspektrum von Sn_{34}^- treten neben dem Ausgangscluster selbst die Clustergrößen $n = 14, 17, 20, 24$ mit den höchsten Intensitäten auf. Das Zustandekommen jener ist in Schema (a) der Abb. 4.4 gezeigt. Zunächst kann der Ausgangscluster unter Abgabe eines neutralen Dekamers zu Sn_{24}^- zerfallen, gleichzeitig ist es aber auch möglich, dass er unter Abgabe eines Neutralclusters der Größe $n = 14$ zu Sn_{20}^- zerfällt. Als Produkt des Sekundärzerfalls von Sn_{24}^- können Sn_{17}^- und Sn_{14}^- unter Abgabe eines neutralen Heptamers bzw. Dekamers entstehen.

Nun können die Produkte des soeben beschriebenen Sekundärzerfalls ebenfalls zerfallen, aber da die Intensitäten der Zerfallsprodukte nach jeder Stufe geringer werden, sind sie in Spektrum (b) der Abb. 4.3 nicht mehr gut erkennbar und die Beschreibung dieser Tertiärzerfälle findet am Beispiel des Spektrums (d) (Ausgangsfragment Sn_{24}^-) statt und entspricht dem in Abb. 4.4 aufgeführten Schema b). Die Produkte des Sekundärzerfalls von Sn_{24}^- , Fragmente der Größen $n = 14$ und 17 , zerfallen nun unter Abgabe neutraler Hepta- und Dekamere weiter in die Cluster Sn_{10}^- und Sn_7^- .



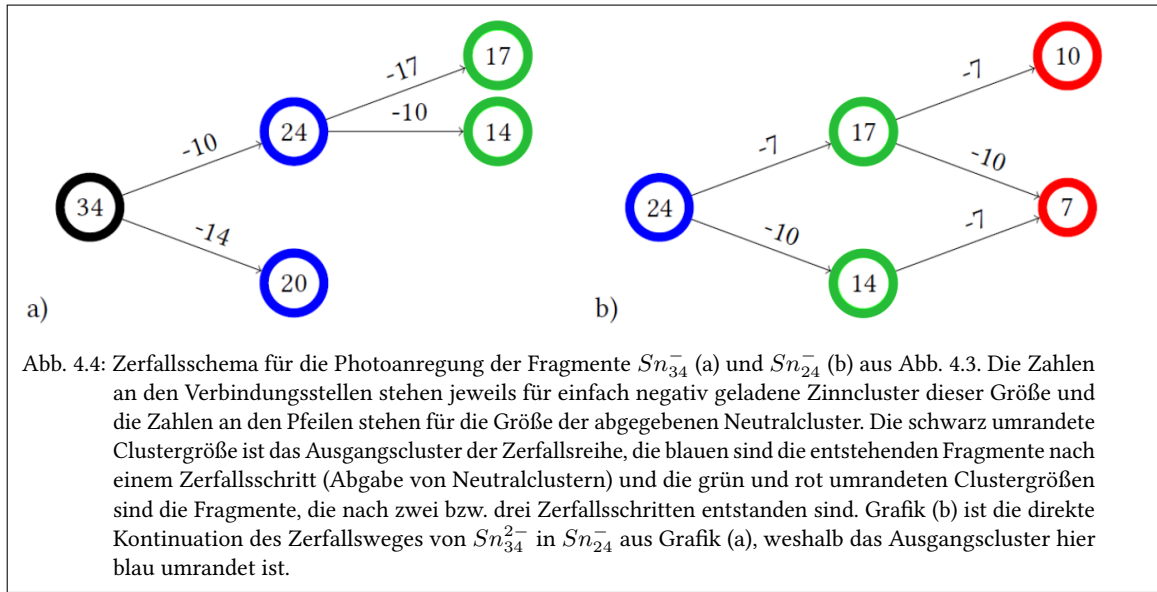


Abb. 4.4: Zerfallsschema für die Photoanregung der Fragmente Sn_{34}^- (a) und Sn_{24}^- (b) aus Abb. 4.3. Die Zahlen an den Verbindungsstellen stehen jeweils für einfach negativ geladene Zinncluster dieser Größe und die Zahlen an den Pfeilen stehen für die Größe der abgegebenen Neutralcluster. Die schwarz umrandete Clustergröße ist das Ausgangsknoten der Zerfallsreihe, die blauen sind die entstehenden Fragmente nach einem Zerfallsschritt (Abgabe von Neutralclustern) und die grün und rot umrandeten Clustergrößen sind die Fragmente, die nach zwei bzw. drei Zerfallsschritten entstanden sind. Grafik (b) ist die direkte Kontinuation des Zerfallsweges von Sn_{34}^{2-} in Sn_{24}^- aus Grafik (a), weshalb das Ausgangsknoten hier blau umrandet ist.

Es gibt noch weitere Fragmente im Spektrum (a) der Abb. 4.3; viele der Zerfallswege dieser, können über das soeben beschriebene Schema des Zerfalls von Sn_{34}^- bzw. Sn_{24}^- beschrieben werden. Da es aber Fragmente gibt, für die das nicht möglich ist, dient Abb. 4.5. Dort sind die Zerfallswege aller einzelnen Fragmente aufgeführt und eine vollständige Grafik aller Zerfallsspektren ist im Anhang in den Abbildungen 6.1 und 6.2 zu finden.

Ohne die Zerfallswege aller Spektren zu kennen, fällt aber bereits auf, dass das Fragment für Sn_{19}^- , welches in (a) in relevantem Maße auftritt, in keinem der Spektren (b) bis (e) zu finden ist, obwohl die dort gezeigten Spektren zu den Fragmenten gehören, die größer als $n = 19$ sind (breite Linie). Es ist also auszuschließen, dass Sn_{19}^- in (a) durch den Weiterzerfall eines monoanionischen Clusters entsteht. Der verbleibende Zerfallsweg ist die Spaltung von Sn_{34}^{2-} in zwei einfach negativ geladene Cluster.



Wie bereits erklärt, lassen sich viele der Zerfallswege der einzelnen Ausgangsfragmente durch den von Sn_{34}^- darstellen, was auch in Abb. 4.5 in der Größe des linken Zerfallsweges widerspiegelt wird. Es zeichnet sich aber auch ab, dass das Fragment Sn_{19}^- nicht durch diesen Zerfallsweg dargestellt werden kann, da es seinen eigenen, unabhängigen Zerfall (Abb. 4.5 rechts) hat und somit offenbar nicht aus den größeren Clustern $n = 34, 24$ und 20 entsteht und ebenso nicht aus dem Ausgangsknoten Sn_{25}^- (Abb. 4.5 mittig). Jenes Fragment bildet eine weitere Auffälligkeit in den Spektren der Abb. 4.3 und diesem Schema, da es sich auch nicht aus einem der größeren Cluster formt. Da es aber eine noch geringere Intensität hat als Sn_{19}^- , wie in Spektrum (a) der Abb. 4.3 erkennbar, wird es in den weiteren Betrachtungen vernachlässigt, da keine statistisch zuverlässigen Aussagen getroffen werden können.

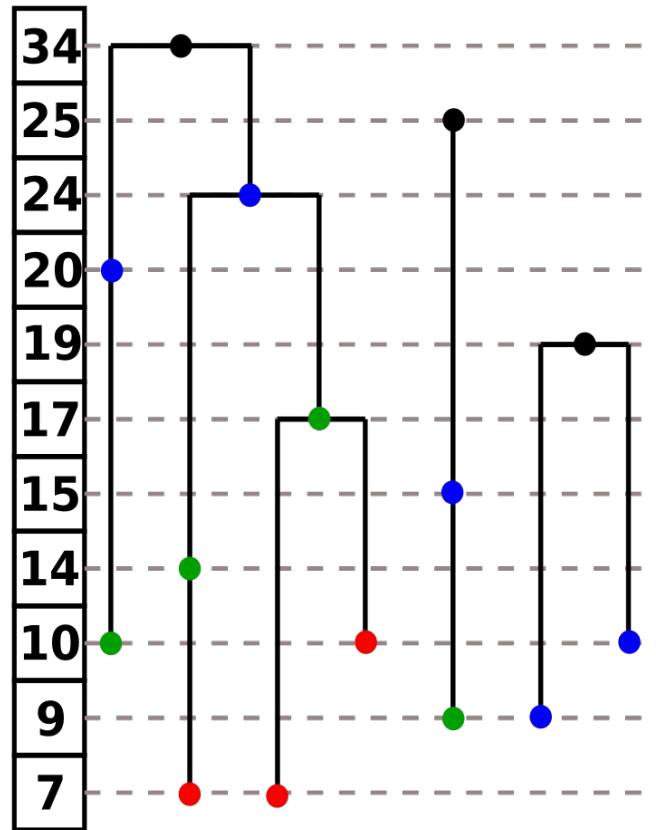
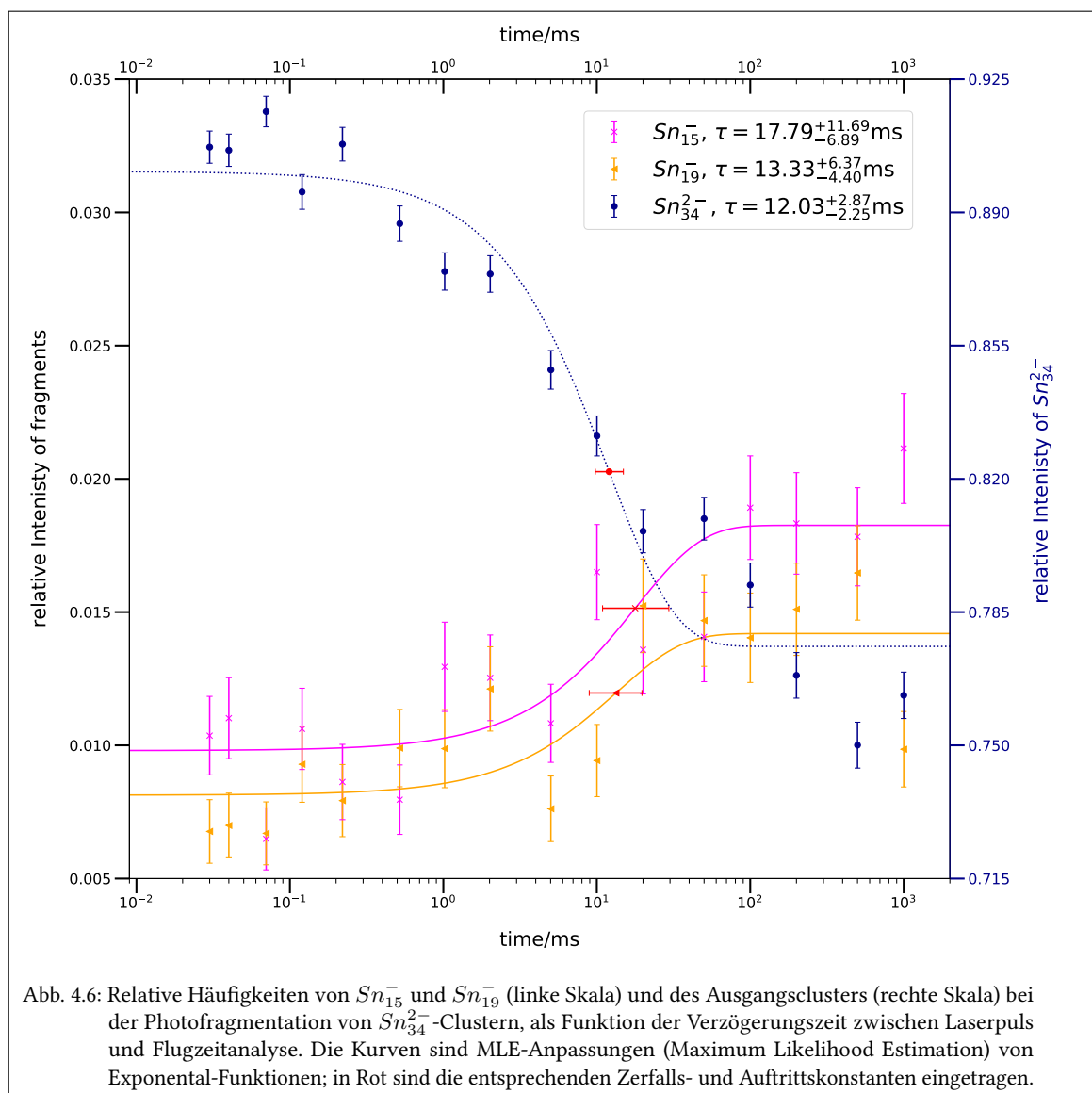


Abb. 4.5: Zerfallsschema von Sn_{34}^- und anderer wichtiger Fragmente aus Abb. 4.3 unter Photoanregung. Die Zahlen am linken Rand stellen Zinnmonoanionen dieser Clustergröße dar. Sie zerfallen unter Abgabe eines neutralen Clusters zu kleineren Monoanionen, die Größe des abgegebenen Neutralclusters entspricht der Differenz zwischen zwei verbundenen Punkten. Die farblichen Punkte stehen für Ausgangscluster der einzelnen Zerfallswege (schwarz) und die resultierenden Cluster nach einfachem (blau), zweifachen (grün) und dreifachem Zerfall (rot) des Ausgangsclusters. Zusätzlich kann jede Clustergröße, die mit einem blauen oder grünen Punkt markiert ist, ebenfalls vor der Photoanregung vorliegen und anschließend als Ausgangspunkt für eine Zerfallsreihe dienen, die Zerfallsprodukte sind weiterhin die in der Abbildung markierten. Bei horizontalen Verbindungen gibt es zwei Zerfallswege, über die die entsprechenden Clustergrößen Neutralcluster abgeben.

4.4 Zeitaufgelöste Messungen

Um die These der Spaltung weiter zu untersuchen, wird nun eine Messreihe mit zeitaufgelösten Messungen vorgenommen, wobei die Dauer der Speicherzeit nach der Photoanregung in der Penningfalle variiert wurde. Damit soll festgestellt werden, ob das Auftreten von „Partner“-Clustergrößen wie z.B. $n = 10$ und 24 oder $n = 15$ und 19 zeitlich korreliert sind, da dies ein starkes Argument dafür liefern würde, dass es sich um einen Spaltungsprozess handelt. Ist dies aber nicht der Fall, so liefert es gleichzeitig ein starkes Argument gegen die Spaltung als Zerfallsprozess dieser Cluster.



Die Cluster in der Falle wurden bei den zeitaufgelösten Messungen mit dem in Kap. 3.1.7 beschriebenen Laser mit einer Photonenenergie von $E_{\text{photon}} = 2.33 \text{ eV}$ und einer Pulsenergie von $E_{\text{Puls}} = 15 \text{ mJ}$ angeregt. In Abb. 4.6 sind die relativen Intensitäten der Vorkommen der Cluster Sn_{15}^- und Sn_{19}^- , als auch Sn_{34}^{2-} aufgetragen. Dieses Paar ist besonders interessant wegen des fehlenden Auftretens des Sn_{19}^- Fragments in den Flugzeitspektren der restlichen Fragmente von Sn_{34}^{2-} , obwohl es im Spektrum des Ausgangsclusters auftritt, wie bereits in Kap. 4.3 erklärt. Zur besseren Analyse dieses Zustandes wird es hier in einer zeitaufgelösten Messung untersucht. Für den betrachteten Prozesse wurde allgemein ein einfacher exponentieller Zerfall angesetzt, für diesen wurde dann mittels der Maximum Likelihood Methode unter Annahme einer Poisson-Statistik eine Anpassung der Form

$$f(x) = A + B \left(1 - \exp \left(\frac{-t}{\tau} \right) \right) \quad (4.2)$$

für die Fragmente und

$$f(x) = A + B \exp \left(\frac{-t}{\tau} \right) \quad (4.3)$$

für den Ausgangscluster Sn_{34}^{2-} durchgeführt. Dabei sind die Parameter A, B und τ der Offset, die Amplitude und die Zeitkonstante der Funktion und t ist die Zeit. Diese Anpassungen sind dann als Graphen in der Abbildung zu sehen. In Tab. 4.1 sind die Parameter der Anpassungsfunktionen aus Abb. 4.6 aufgetragen.

Tab. 4.1: Parameter und deren Fehler der in Abb. 4.6 verwendeten Anpassungsfunktionen

Cluster	Offset A /a.u.	Amplitude B /a.u.	Zeitkonstante $\tau / \mu\text{s}$
Sn_{15}^-	$9.80^{+0.40}_{-0.39} \cdot 10^{-3}$	$8.45^{+0.81}_{-0.78} \cdot 10^{-3}$	$1.78^{+1.17}_{-0.69} \cdot 10^4$
Sn_{19}^-	$8.13^{+0.36}_{-0.35} \cdot 10^{-3}$	$6.06^{+0.69}_{-0.66} \cdot 10^{-3}$	$1.33^{+0.64}_{-0.44} \cdot 10^4$
Sn_{34}^{2-}	$7.76^{+0.03}_{-0.03} \cdot 10^{-1}$	$1.25^{+0.05}_{-0.05} \cdot 10^{-1}$	$1.20^{+0.29}_{-0.22} \cdot 10^4$

Weiterhin wurden die Zeitkonstanten τ der Zerfallsprozesse der verschiedenen Clustergrößen (rote Datenpunkte und Fehlerbalken) in der Grafik aufgetragen, die sich für einen exponentiellen Zerfall einfach berechnen lassen und es ist ersichtlich, dass sie sich im Rahmen ihrer statistischen Unsicherheiten überschneiden. Das ist ein starkes Indiz dafür, dass es sich bei den Prozessen der Entstehung von Sn_{15}^- und Sn_{19}^- um eine Spaltung des Ausgangsclusters Sn_{34}^{2-} handelt, da sowohl das Auftreten der beiden „Partner“, als auch die Verminderung des Vorkommens des Ausgangsclusters gleichzeitig ablaufen. Auch die ähnlichen Anstiege der Graphen sprechen für einen Spaltungsprozess. Da die relativen Intensitäten beider Fragmente nicht sehr hoch sind, sind die Fehlerbalken der Datenpunkte und Zeitkonstanten länger und die Statistik des Versuches weniger zuverlässig.

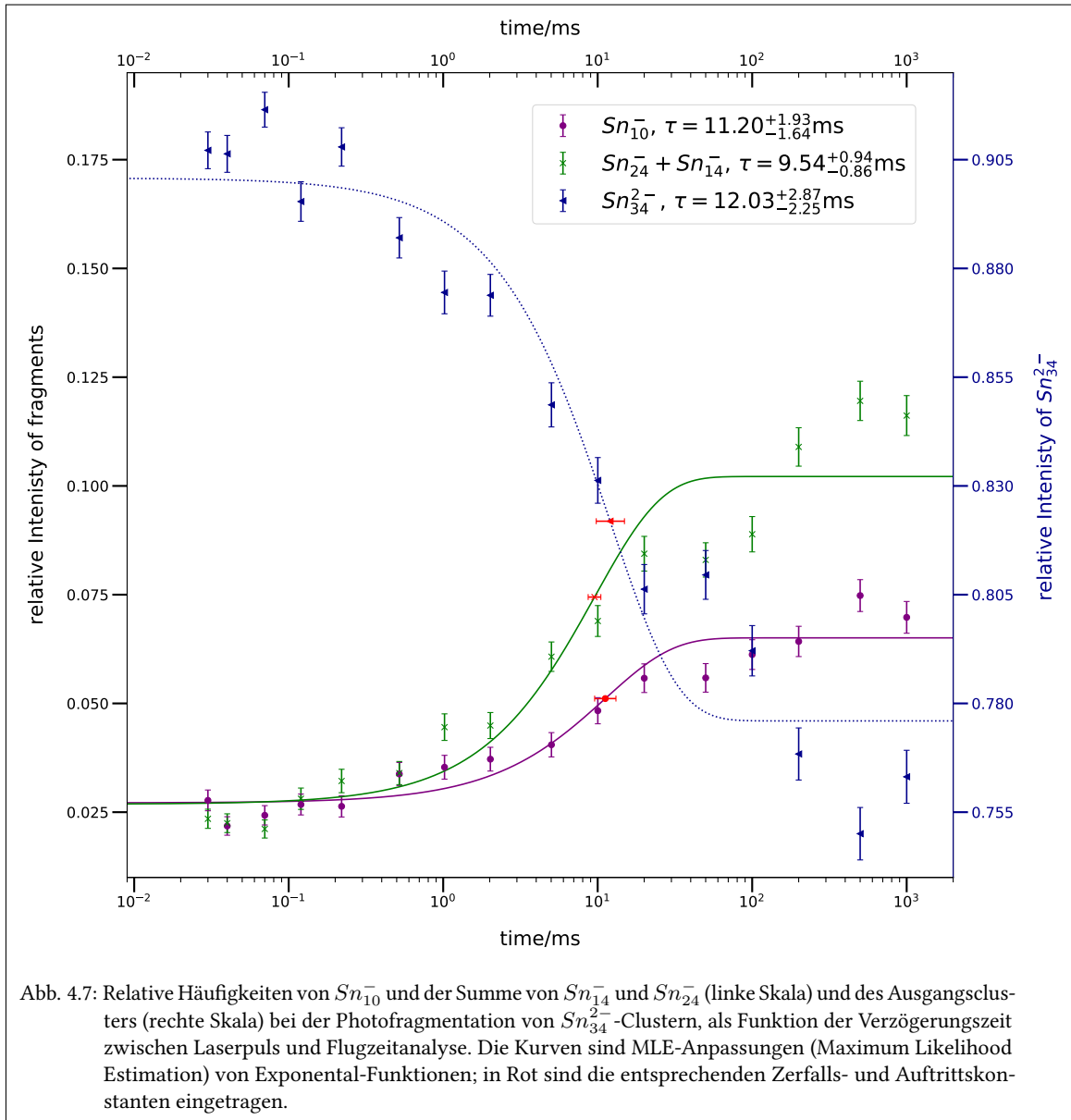
Dieselbe Auftragung wie in Abb. 4.6 wurde auch für ein weiteres Paar interessanter Fragmente gewählt, nämlich für die „Partner“ Sn_{10}^- und Sn_{24}^- . Sie wurden wegen ihres erheblichen Vorkommens im Flugzeitspektrum der Photoanregung von Sn_{34}^{2-} in Abb. 4.2 gewählt, damit eine zuverlässige Statistik gewährleistet werden kann. Weiterhin lässt sich dort bereits erkennen, dass beide Fragmente ein vergleichbar hohes Vorkommen im Spektrum haben, was die Vermutung eines Spaltungsprozesses nahelegt. Es ist möglich, da in Abb. 4.2 keine zeitaufgelöste Messung vollzogen wurde, dass die ähnlich hohen Vorkommen allein dem Zufall verschuldet sind oder dass sie nur durch den Weiterzerfall aus anderen Fragmenten diese ähnlichen Intensitäten haben. Durch die in Abb. 4.7 durchgeführte zeitaufgelöste Messung kann diesen Vermutungen nachgegangen werden.

Es wurde in der Abbildung die Summe der Fragmente Sn_{24}^- und Sn_{14}^- gewählt, anstelle des reinen Vorkommens von Sn_{24}^- , dem eigentlichen „Partner“ von Sn_{10}^- , da aus Abb. 4.3 bekannt ist, dass Sn_{24}^- hauptsächlich in Sn_{14}^- zerfällt und sich durch die Addition der beiden somit ein genaueres Vorkommen des Fragments Sn_{24}^- bestimmen lässt. Bei Sn_{10}^- war so ein Vorgehen nicht nötig, da dieser Cluster nicht in kleinere Cluster zerfällt. Die Parameter der in Abb. 4.7 verwendeten Anpassungsfunktionen sind in Tab. 4.2 aufgetragen.

Tab. 4.2: Parameter und deren Fehler der in Abb. 4.7 verwendeten Anpassungsfunktionen

Cluster	Offset A /a.u.	Amplitude B /a.u.	Zeitkonstante τ / μ s
Sn_{10}^-	$2.71^{+0.07}_{-0.07} \cdot 10^{-2}$	$3.79^{+0.14}_{-0.14} \cdot 10^{-2}$	$1.12^{+0.19}_{-0.16} \cdot 10^4$
$Sn_{24}^- + Sn_{14}^-$	$2.68^{+0.08}_{-0.08} \cdot 10^{-2}$	$7.53^{+0.18}_{-0.17} \cdot 10^{-2}$	$0.95^{+0.09}_{-0.09} \cdot 10^4$
Sn_{34}^{2-}	$7.76^{+0.03}_{-0.03} \cdot 10^{-1}$	$1.25^{+0.05}_{-0.05} \cdot 10^{-1}$	$1.20^{+0.29}_{-0.22} \cdot 10^4$

Auch in dieser Abbildung lässt sich deutlich ein Zusammenhang zwischen den ablaufenden Prozessen erkennen. Wie schon in Abb. 4.6, überschneiden sich die Zeitkonstanten der drei Graphen im Rahmen ihrer statistischen Unsicherheiten, was auf gleichzeitig ablaufende Vorgänge schließen lässt. Zudem haben die Graphen der beiden Fragmente ähnliche Ansteige, wie es schon oben der Fall war und auch hier ist das wieder ein Indiz dafür, dass es sich bei dem Vorgang um eine Spaltung handeln könnte. Damit widersprechen die Ergebnisse in dieser Abbildung der Idee, dass die ähnlichen Intensitäten der beiden Fragmente Sn_{10}^- und Sn_{24}^- dem Zufall oder Weiterzerfall aus anderen Fragmenten geschuldet sind.



Es wurde in den gesamten zeitaufgelösten Messungen auch kein Vorkommen des Fragments Sn_{34}^- entdeckt, dessen Fehlen bereits in Abb. 4.2 in Kap.4.2 angemerkt wurde. In dem Kapitel ist die Überlegung angestellt worden, dass es in der Abb. 4.2 nur nicht auftaucht, da es keine zeitaufgelöste Messung ist und der Zeitpunkt, zu dem dieses Fragment mit einem hohen Vorkommen auftrat, verpasst wurde.

Diese Überlegung wurde mit den Befunden der hier angestellten Messungen widerlegt, was ein weiteres Indiz dafür liefert, dass es sich bei den Fragmentationsvorgängen des Ausgangsclusters um Spaltungen handelt.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit beschreibt die Untersuchung anionischer Zinncluster bei Speicherung in einer Penningfalle mittels Flugzeitmassenspektrometrie. Der Fokus liegt dabei auf dem Zerfallsverhalten von zweifach negativ geladenen Zinnclustern am Beispiel des Clusters Sn_{34}^{2-} unter Photoanregung durch einen Laser.

Bei allen Messungen konnten Beobachtungen zu besonders stabilen Fragmentationsprodukten wie Sn_{10}^- , Sn_{15}^- , sowie Sn_{n-7}^- und Sn_{n-10}^- , als auch prominent auftretenden Zerfallswegen über Abgabe von neutralen Hepta- und Dekameren aus vergangenen Messungen [WB]⁺20, [KWB]⁺18] und theoretischen Betrachtungen [LDA]⁺10, [OKW]⁺09] bestätigt werden.

Bei der Aufnahme von Flugzeitspektren nach der Photoanregung zweifach negativ geladener Zinncluster der hier untersuchten Größe gab es eine erste Auffälligkeit, die der Arbeitshypothese entspricht, dass zweifach negativ geladene Zinncluster bei Photoanregung durch Spaltung in zwei einfach negativ geladene Cluster geringerer Größe zerfallen: Es wurde beobachtet, dass im Flugzeitspektrum die Ausgangscluster Sn_{34}^{2-} häufig vorkamen, ihre Monoanionen jedoch fast nicht auftreten. Dies widerspricht der Idee, dass Dianionen durch Abgabe von Elektronen ihre Energie unter Photoanregung verringern.

Ein weiterer Hinweis darauf, dass es sich bei dem Zerfallsprozess um eine Spaltung handeln könnte, liefern die Zerfallsspektren der einzelnen Fragmente, die im ToF-Spektrum des Ausgangsclusters auftraten. Das Fragment Sn_{19}^- ist im Spektrum von Sn_{34}^{2-} anzufinden, aber taucht in keinem der Spektren von Fragmenten mit Clustergrößen $n > 19$ auf. Diese Tatsache kann nicht durch Abgabe von neutralen Clustern erklärt werden, wie es bei alternativen Theorien zum Zerfallsvorgang der Fall ist, dafür aber sehr wohl durch eine Spaltung von Sn_{34}^{2-} in Sn_{19}^- und Sn_{15}^- .

Zuletzt werden zeitaufgelöste Messungen der Flugzeitspektren des Ausgangsclusters durchgeführt, um weitere Indizien für die Spaltungs-Hypothese zu sammeln. Dafür wurde die Zeit zwischen der Anregung der Cluster innerhalb der Penningfalle und der Analyse der Fragmente mit der Flugzeit-Massenspektrometrie variiert und die Intensitäten des Ausgangsclusters und der verschiedenen Fragmente unter dieser Variation beobachtet. Die Datenpunkte wurden mittels einer MLE-Anpassung (Maximum Likelihood Estimation) aufgetragen. Dabei wurden Korrelationen zwischen den Zeitkonstanten des Ausgangsclusters und den Fragmenten Sn_{10}^- und der Summe der Fragmente $Sn_{24}^- + Sn_{14}^-$ als auch Sn_{15}^- und Sn_{19}^- gefunden. Diese Korrelation ist ein starker Indikator dafür, dass die ablaufenden Prozesse gleichzeitig stattfinden, was wiederum für eine Spaltung als Zerfallsprozess spricht.

Es kann also abschließend gesagt werden, dass die Hypothese, dass sich der zweifach negativ geladene Zinncluster Sn_{34}^{2-} unter Photoanregung in zwei einfach negativ geladene Zinncluster spaltet, konsistent mit den im Zuge dieser Arbeit ermittelten Befunden ist.

Einige Ungereimtheiten in den Ergebnissen der Versuche und offene Fragen zu den ablaufenden Vorgängen konnten in dieser Arbeit nicht erklärt bzw. beantwortet werden, so zum Beispiel die höheren Intensitäten von $Sn_{24}^- + Sn_{14}^-$ und Sn_{15}^- in den Abbildungen 4.6 und 4.7 und die vergleichbaren Intensitäten von Sn_{10}^- und Sn_{24}^- . Letzteres ist unverständlich, da viele Clustergrößen unter Photoanregung in Sn_{10}^- zerfallen und dessen Intensität somit größer sein sollte als die seines Spaltungspartners. In zukünftigen Messungen sollte diesen Beobachtungen auf den Grund gegangen werden. So können zum Beispiel experimentelle Parameter variiert werden, insbesondere die Photonenenergie, denn bei höherer (niedrigerer) Photonenenergie sollten die Zerfälle schneller (langsamer) erfolgen. Dabei könnte sich auch das Intensitäts-Verhältnis der konkurrierenden Zerfallswegen verändern, was schon die jetzigen Messergebnisse nahelegen.

6 Anhang

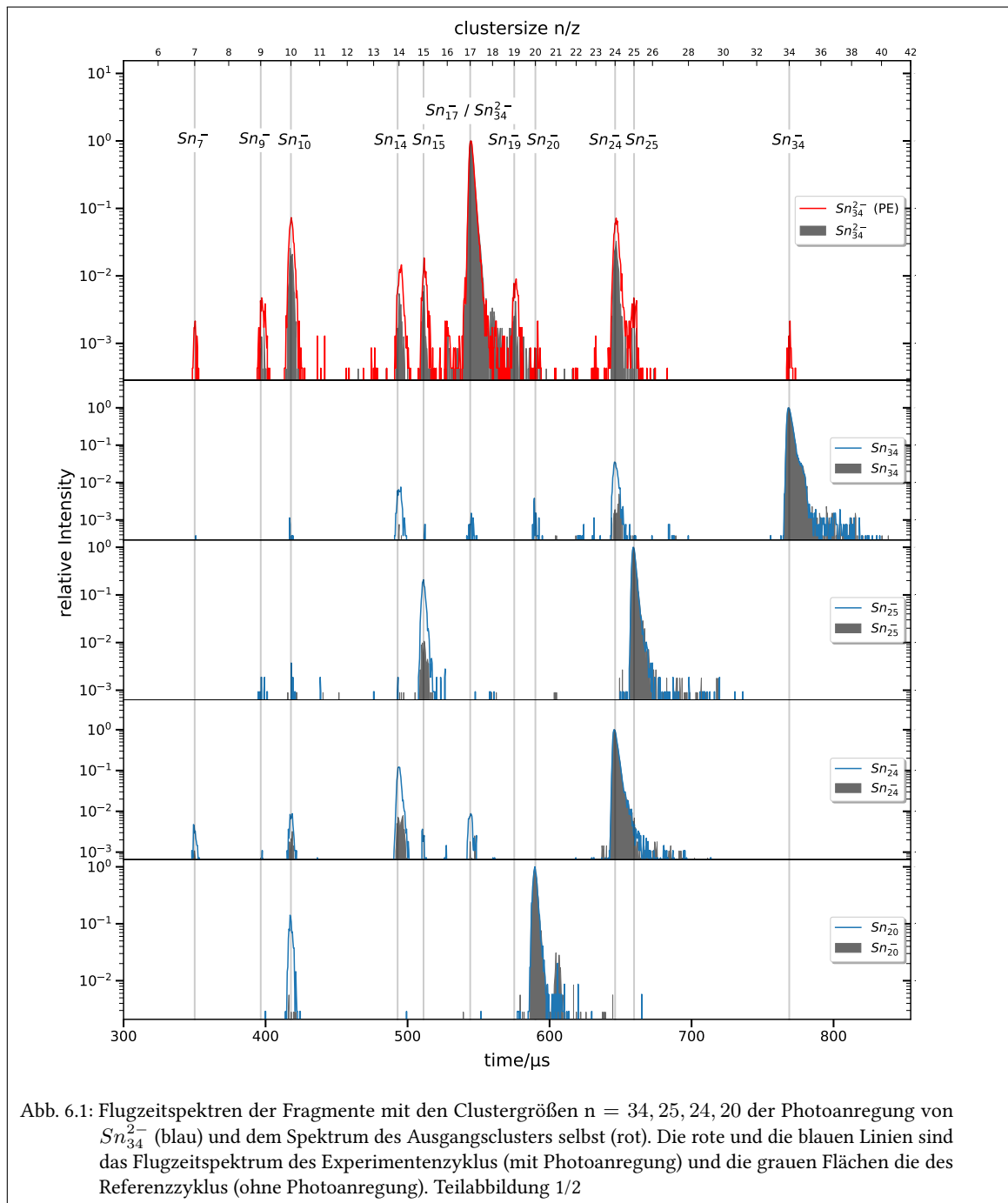
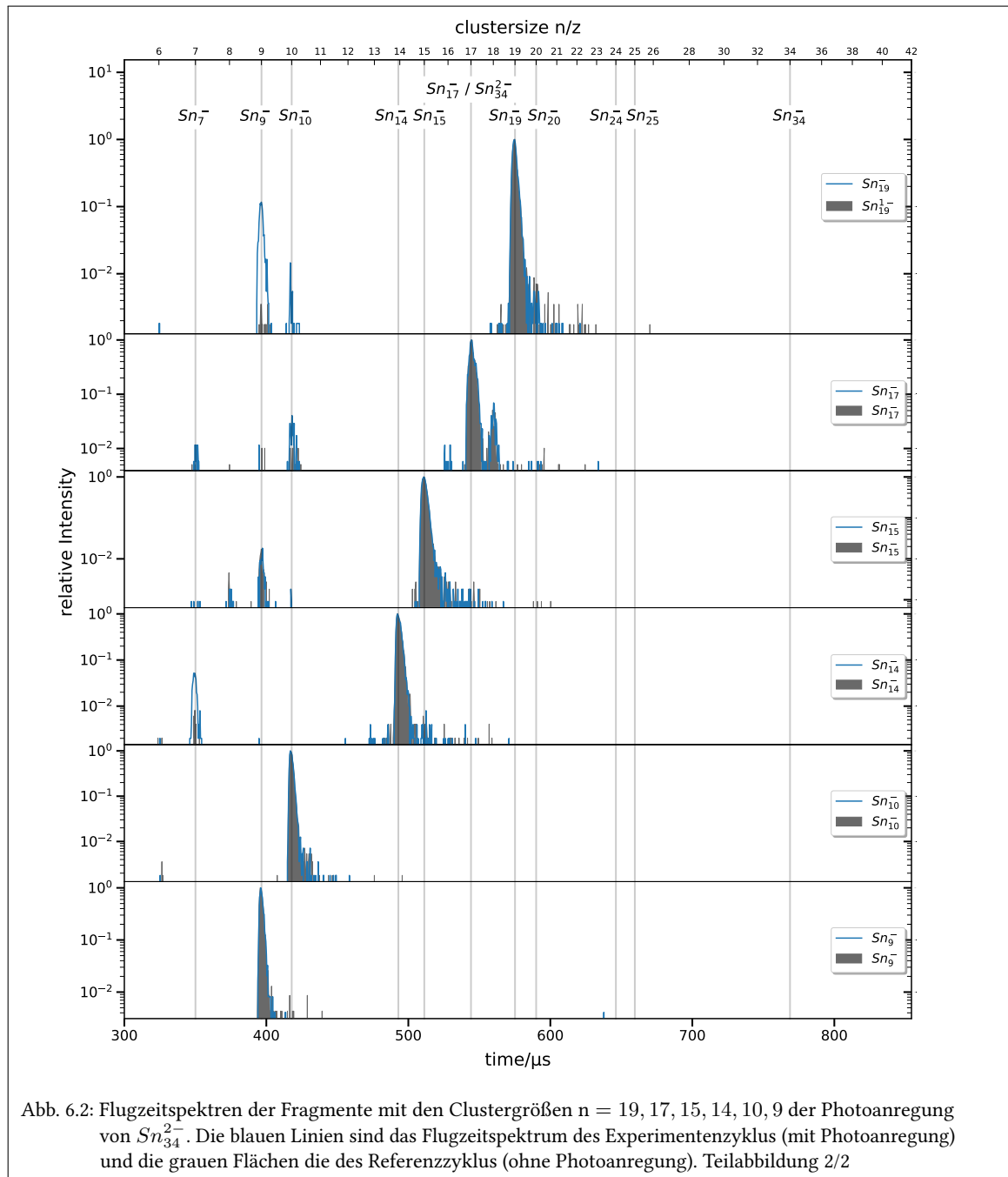


Abb. 6.1: Flugzeitspektren der Fragmente mit den Clustergrößen $n = 34, 25, 24, 20$ der Photoanregung von Sn_{34}^- (blau) und dem Spektrum des Ausgangsclusters selbst (rot). Die rote und die blauen Linien sind das Flugzeitspektrum des Experimentenzyklus (mit Photoanregung) und die grauen Flächen die des Referenzzyklus (ohne Photoanregung). Teilabbildung 1/2



In den Abbildungen 6.1 und 6.2 sind, wie bereits in Kap. 4.3 erwähnt, die Flugzeitspektren aller Fragmente, die bei der Photoanregung von Sn_{34}^{2-} entstehen, aufgeführt, sowie das Spektrum für diese Anregung selbst. Die Ausgangscluster der einzelnen Spektren sind die einfach negativ geladenen Clustergrößen $n = 34, 25, 24, 20, 19, 17, 15, 14, 10$ und 9 . Die rote bzw. die blauen Linien sind die Flugzeitspektren im Experimentenzyklus (mit PE) und die grauen Flächen die der Referenzyklen (ohne PE).

Literaturverzeichnis

- [BB36] H.A. Bethe and R.F. Bacher. Nuclear physics A. Stationary states of nuclei. *Reviews of Modern Physics*, 8.2:82, 1936. doi : 10 . 1103/RevModPhys . 8 . 82.
- [BG86] L.S. Brown and G. Gabrielse. Geonium theory: Physics of a single electron or ion in a Penning trap. *Reviews of Modern Physics*, 58:233–311, 1986. doi : 10 . 1103/RevModPhys . 58 . 233.
- [BMSS90] G. Bollen, R.B. Moore, G. Savard, and H. Stolzenberg. The accuracy of heavy-ion mass measurements using time of flight-ion cyclotron resonance in a Penning trap. *Journal of Applied Physics*, 68:4355, 1990. doi : 10 . 1063/1 . 346185.
- [Bre05] M. Breitenfeldt. *Anregungs- und Nachweismethoden von Ionenbewegungen in Penningfallen*. dissertation, Universität Greifswald, 2005.
- [Bre11] C. Breitenfeldt. Inbetriebnahme der Clusterapparatur mit dem 12-Tesla-Magneten. Master's thesis, Universität Greifswald, Greifswald, Germany, 2011.
- [CWW07] L.-F. Cui, L.-M. Wang, and L.-S. Wang. Evolution of the electronic properties of Sn_n^- clusters ($n = 4 - 45$) and the semiconductor-to-metal transition. *The Journal of Chemical Physics*, 126:064505, 2007. doi : 10 . 1063/1 . 2435347.
- [Dal60] N.R. Daly. Scintillation type mass spectrometer ion detector. *Review of Scientific Instruments*, 31(3):264–267, 1960. doi : 10 . 1063/1 . 1716953.
- [Deh68] H.G. Dehmelt. Radiofrequency spectroscopy of stored ions I: Storage. *Advances in atomic and molecular physics*, 3:53–72, 1968. doi : 10 . 1016/S0065 - 2199 (08) 60170 - 0.
- [Eit07] G. Eitel. *Aufbau eines ortsauflösenden Ionennachweisdetektors für die Penningfallen-Massenspektrometrie*. dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2007.
- [Gam30] G. Gamow. Mass defect curve and nuclear constitution. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 803:632–644, 1930. doi : 10 . 1098/rspa . 1930 . 0032.
- [GJMP90] D. Gerlich, G. Jerke, U. Muck, and U. Person. Schnelles ventil zur erzeugung sehr kurzer gasimpulse. *Internal Document Physics Department, Freiburg University, Germany*, <http://www.tu-chemnitz.de/physik/ION/Technology>, 1990. Accessed: 2021-08-20.
- [GM84] G. Gabrielse and F.C. Mackintosh. Cylindrical Penning Traps with orthogonalized anharmonicity compensation. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 57:1–17, 1984. doi : 10 . 1016/0168 - 1176 (84) 85061 - 2.
- [GM90] P.B. Grosshans and A.G. Marshall. Theory of ion cyclotron resonance mass spectrometry: resonant excitation and radial ejection in orthorhombic and cylindrical ion traps. *International Journal of mass spectrometry and ion processes*, 100:347–379, 1990. doi : 10 . 1016/0168 - 1176 (90) 85083 - E.

- [Gos95] P.K. Gosh. *Ion traps*. Clarendon Press, Oxford, 1995.
- [Her03] A. Herlert. *Erzeugung und erste Untersuchung mehrfach negativ geladener Metallcluster*. dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2003.
- [HKS⁺99] A. Herlert, S. Krückeberg, L. Schweikhard, M. Vogel, and C. Walther. First Observation of Doubly Charged Negative Gold Cluster Ions. *Physica Scripta*, T80:200–202, 1999. doi:10.1238/physica.topical.080a00200.
- [HWW85] A.F. Holleman, E. Wiberg, and N. Wiberg. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Lehrbuch der Chemie. de Gruyter, 1985.
- [Jac75] J.D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. Second Edition, John Wiley & Sons, New York, 1975.
- [KJM⁺17] S. König, A. Jankowski, G. Marx, L. Schweikhard, and M. Wolfram. Photodecay pathways of stored, size selected lead clusters Pb_n^+ , $n = 6-41$ and Pb_n^- , $n = 9-56$. *The Journal of Physical Chemistry*, 121:10858–10864, 2017. doi:10.1021/asc.jpcc.6b12074.
- [KJM⁺18] S. König, A. Jankowski, G. Marx, L. Schweikhard, and M. Wolfram. Fission of polyanionic metal clusters. *Physical Review Letters*, 120:163001, 2018. doi:10.1103/PhysRevLett.120.163001.
- [KOW⁺11] R. Kelting, R. Otterstätter, P. Weis, N. Drebov, R. Ahlrichs, and M.M. Kappes. Structures and energetics of small lead cluster ions. *The Journal of Chemical Physics*, 134:024311, 2011. doi:10.1063/1.3518040.
- [Kre99] M. Kretschmar. A Quantum Mechanical Model of Rabi Oscillations Between Two Interacting Harmonic Oscillator Modes and the Interconversion of Modes in a Penning Trap. *AIP Conference Proceedings*, 457:242–251, 1999. doi:10.1063/1.57446.
- [KWB⁺18] S. König, M. Wolfram, S. Bandelow, G. Marx, and L. Schweikhard. Interaction of anionic tin clusters Sn_n^- , $n = 7\sim 75$ with electrons – polyanion production and cluster decay. *The European Physical Journal D*, 72:153, 2018. doi:10.1140/epjd/e2018-90158-y.
- [LDA⁺10] A. Lechtken, N. Drebov, R. Ahlrichs, M. M. Kappes, and D. Schooss. Communications: Tin cluster anions (Sn_n^- , $n=18,20,23$ and 25) comprise dimers of stable subunits. *The Journal of Chemical Physics*, 132:211102, 2010. doi:10.1063/1.3442411.
- [MBB⁺14] F. Martinez, S. Bandelow, C. Breitenfeldt, G. Marx, L. Schweikhard, A. Vass, and F. Wienholtz. Upgrades at ClusterTrap and latest results. *International Journal of Mass Spectrometry*, 365-366:266–274, 2014. doi:10.1016/j.ijms.2013.12.018.
- [MGW05] F.G. Major, V.N. Gheorghie, and G. Werth. *Charged particle traps: physics and techniques of charged particle field confinement*, volume 37. Springer Science & Business Media, 2005.

- [MKMK01] C. Majumder, V. Kumar, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe. Small clusters of tin: Atomic structures, energetics, and fragmentation behaviour. *Physical Review B*, 64:233405, 2001. doi : 10 . 1103/PhysRevB . 64 . 233405.
- [MMS⁺11] F. Martinez, G. Marx, L. Schweikhard, A. Vass, and F. Ziegler. The new ClusterTrap setup. *The European Physical Journal D*, 63:255–262, 2011. doi : 10 . 1140/epjd/e2011-10528-3.
- [NBF⁺97] U. Näher, S. Bjørnholm, S. Frauendorf, F. Garcias, and C. Guet. Fission of metal clusters. *Physics Reports*, 285.6:245–320, 1997. doi : 10 . 1016/S0370-1573(96)00040-3.
- [NI90] M. Nakamura and Y. Ishii. Shell effects on symmetric fragmentations of alkali-metal clusters. *Physical Review A*, 42:2267–2278, 1990. doi : 10 . 1103/PhysRevA . 42 . 2267.
- [Nob] Nobel Prize in Physics for Hans Georg Dehmelt in 1989. <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1989/dehmelt/facts/>. Accessed: 2021-09-29.
- [OKW⁺09] E. Oger, R. Kelting, P. Weis, A. Lechtken, D. Schooss, N. R. M. Crawford, R. Ahlrichs, and M. M. Kappes. Small tin cluster anions: Transition from quasispherical to prolate structures. *The Journal of Chemical Physics*, 130:124305, 2009. doi : 10 . 1063/1 . 3094320.
- [Per88] J.P. Perdew. Energetics of charged metallic particles: From atom to bulk solid. *Physical Review B*, 37:6175–6180, 1988. doi : 10 . 1103/PhysRevB . 37 . 6175.
- [SBB⁺91] G. Savard, St. Becker, G. Bollen, H.-J. Kluge, R.B. Moore, Th. Otto, L. Schweikhard, H. Stolzenberg, and U. Wiess. A new cooling technique for heavy ions in a Penning trap. *Physics Letters A*, 158:247–252, 1991. doi : 10 . 1016/0375-9601(91)91008-2.
- [SFK01] C. Stoermer, J. Friedrich, and M.M. Kappes. Observation of multiply charged cluster anions upon pulsed UV laser ablation of metal surfaces under high vacuum. *International Journal of Mass Spectrometry*, 206:63–78, 2001. doi : 10 . 1016/S1387-3806(00)00390-0.
- [SJ00] A.A. Shvartsburg and M.F. Jarrold. Solid Clusters above the Bulk Melting Point. *Physical Review Letters*, 85:2530–2532, 2000. doi : 10 . 1103/PhysRevLett . 85 . 2530.
- [SM93] L. Schweikhard and A.G. Marshall. Excitation Modes for Fourier Transform-Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 4:433–452, 1993. doi : 10 . 1016/1044-0305(93)80001-F.
- [SZBL95] L. Schweikhard, J. Ziegler, H. Bopp, and K. Lützenkirchen. The trapping condition and a new instability of the ion motion in the ion cyclotron resonance trap. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 141:77–90, 1995. doi : 10 . 1016/0168-1176(94)04092-L.

-
- [Vas09] A. Vass. Wiederaufbau der ClusterTrap-Apparatur. Master's thesis, Universität Greifswald, Greifswald, Germany, 2009.
- [WBJ⁺20] M. Wolfram, S. Bandelow, A. Jankowski, S. König, G. Marx, and L. Schweikhard. Photodissociation of mono- and di-anionic tin clusters. *The European Physical Journal D*, 74:135, 2020. doi : 10 . 1140/epjd/e2020-100614-2.
- [WDR⁺12] A. Wiesel, N. Drebov, T. Rapps, R. Ahlrichs, U. Schwarz, R. Kelting, P. Weis, M. M. Kappes, and D. Schooss. Structures of medium sized tin cluster anions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14:234–245, 2012. doi : 10 . 1039/c1cp22874a.
- [WGM09] G. Werth, V.N. Gheorghe, and F.G. Major. *Charged Particle Traps II*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Heidelberg, 2009. doi : 10 . 1007/978-3-540-92261-2.
- [Wiz79] J. L. Wiza. Microchannel plate detectors. *Nucl. Instrum. Methods*, 162(1-3):587–601, 1979. doi : 10 . 1016/0029-554X(79)90734-1.
- [WM55] W.C. Wiley and I.H. McLaren. Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution. *Review of Scientific Instruments*, 26(12):1150, 1955. doi : 10 . 1063/1.1715212.
- [YL95] C. Yannouleas and U. Landman. Electronic shell effects in triaxially deformed metal clusters: A systematic interpretation of experimental observations. *Physical Review B*, 51:1902–1917, 1995. doi : 10 . 1103/PhysRevB.51.1902.