

Aufbau und Inbetriebnahme einer Versuchsanordnung zur Bestimmung von Ionisationspotentialen von Clustern im Molekularstrahl

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
Genehmigte Dissertation von Alexander Macion aus Rüsselsheim am Main
Tag der Einreichung: 06. November 2024, Tag der Prüfung: 18. Dezember 2024

1. Gutachten: Prof. Dr. Rolf Schäfer
2. Gutachten: Prof. Dr. Vera Krewald
Darmstadt, Technische Universität Darmstadt



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Chemie
Eduard-Zintl-Institut
Arbeitsgruppe Prof. Dr. R.
Schäfer

Aufbau und Inbetriebnahme einer Versuchsapparatur zur Bestimmung von Ionisationspotentialen von Clustern im Molekularstrahl

Genehmigte Dissertation von Alexander Macion

Tag der Einreichung: 06. November 2024

Tag der Prüfung: 18. Dezember 2024

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-289486

URL: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/28948>

Jahr der Veröffentlichung auf TUprints: 2025

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de

Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Für meine Eltern und Großeltern

Erklärungen laut Promotionsordnung

§ 8 Abs. 1 lit. c PromO

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt und für die Durchführung des Promotionsverfahrens vorliegt.

§ 8 Abs. 1 lit. d PromO

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherrigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde und zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

§ 9 Abs. 1 PromO

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

§ 9 Abs. 2 PromO

Diese Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Ort, Datum

Alexander Macion

Danksagung

So eine Arbeit schreibt sich natürlich nicht allein, deswegen möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während meiner Promotion und bei der Anfertigung dieser Arbeit sowohl fachlich als auch auf andere Weise unterstützt haben.

Insbesondere möchte ich mich herzlich bei Herrn Prof. Dr. Rolf Schäfer bedanken, der mir die Möglichkeit gegeben hat, meine Begeisterung für das Tüfteln mit einer Promotionsarbeit in seiner Arbeitsgruppe zu verbinden. Ich konnte während dieser Arbeit sehr viel lernen und sie hat auf jeden Fall viel Spaß gemacht und auch neue Interessen geweckt. Insbesondere durch den Umgang mit dem Lasersystem wurde ein kleiner Traum wahr. Außerdem hatte Herr Schäfer immer ein offenes Ohr und den ein oder anderen experimentellen oder auch theoretischen Rat, wenn es mal nicht mehr weiterging.

Auch möchte ich mich bei allen Kollegen und bei denen, die es einmal waren bedanken: Filip Rivic, David Büchner, Jannik Mehmel, Timo Schwab, Dr. Thomas Fuchs, Dr. Torben Schmidt, Dr. Florian Neuberger, Dr. Julian Baranyai, Dr. Oxana Sander, Dr. Marc Jäger, Dr. Martin Gleditzsch und Heike Hoffmann. Ohne euch wäre der AK Schäfer nicht dieser Ort der tollen Arbeitsatmosphäre, wo jeder immer versucht, die Probleme der Anderen zu verstehen und zu helfen. Diese Hilfsbereitschaft untereinander findet man denke ich nicht oft und auch außerhalb der Arbeit war stets gute Laune garantiert. "Hat hier jemand Bierminar gesagt?"

Natürlich möchte ich mich ebenfalls bei den Studenten bedanken, welche mit ihren Praktikums-, Bachelor- oder Masterarbeiten wesentlich zum Betrieb der Apparatur beigetragen haben: Jeannine Müller, Roman Kornievskii, Niklas Wolf, Jannik Mehmel, Timo Schwab und Daniel Dyck.

Selbstverständlich möchte ich mich auch bei Herrn Schwarz und Herrn Guse, stellvertretend für die Mechanik- und Elektronikwerkstatt des Fachbereichs Chemie, bedanken. Nur dank ihrer professionellen und präzisen Arbeit ist der Betrieb, oder gar der Aufbau einer Molekularstrahlapparatur überhaupt möglich. Ich weiß, dass ich teilweise sehr anspruchsvoll war, was die Zeiträume von Anfertigungen oder Reparaturen angeht, aber Sie beiden geben immer ihr Bestes, damit wir so schnell wie möglich weiterarbeiten können.

Ganz herzlich möchte ich mich auch bei meiner Familie für die Fürsorge und die Geduld bedanken, die mir während des gesamten Chemiestudiums entgegengebracht wurde. Es war ein sehr langer und anstrengender Weg, aber ich wurde Zuhause immer warmherzig empfangen.

Zu guter Letzt bedanke ich mich noch bei meinen Freunden, die zwar nicht immer viel Verständnis, aber dafür oft genug den richtigen Humor parat hatten, wenn ich mal wieder den Kopf in den Sand stecken wollte. Jungs und Mädels, ich habe es dann auch endlich mal geschafft - jetzt ist der Spitzname offiziell. Ein großes Dankeschön geht dabei speziell an Philipp und Werner für das aufmerksame Korrekturlesen und an Katharina, die dafür gesorgt hat, dass ich das Licht am Ende der Arbeit wiedergefunden habe.

Zusammenfassung

Die hier vorgelegte Arbeit beschreibt den Aufbau einer Versuchsapparatur und die ersten daraus resultierenden, experimentellen Ergebnisse zur Bestimmung der Ionisationspotentiale von Clustern im Molekularstrahl. Der Fokus der Arbeit liegt auf der Konstruktion der Apparatur und hierbei vor allem auf der Erzeugung von vakuum-ultraviolett (engl. *vacuum-ultraviolet*) (VUV)-Licht, welches für die Ionisation von Metallclustern notwendig ist. Der Versuchsaufbau wird anschließend anhand von mehreren, unterschiedlichen Experimenten validiert und überprüft. Ebenso werden verschiedene Möglichkeiten präsentiert, wie der apparative Aufbau in Zukunft verbessert oder erweitert werden kann, um ein tieferes Verständnis der elektronischen Struktur der Cluster anhand ihres Ionisationsverhaltens zu bekommen.

Der Aufbau der Apparatur erfolgte in zwei Stufen, welche nacheinander durchgeführt wurden: Zum einen der Aufbau eines möglichst kompakten Molekularstrahlexperiments bestehend aus einer Clusterquelle, dem Massenspektrometer zur Detektion und einer Xenon-Blitzlampe mit dazugehörigem Monochromator als Ionisationsquelle. Zum anderen aus die Vereinigung dieser Einheit mit einer bestehenden Anlage zum laserspektroskopischen Studium von Dissoziationsprozessen. Zusätzlich wurde bei dem finalen Aufbau die Blitzlampe durch ein Lasersystem ersetzt, das die hoch genaue Bestimmung von Ionisationspotentialen ermöglicht. Auch wenn die energetische Auflösung des monochromatisierten Lichts der Blitzlampe nur ausreicht, um Ionisierungspotentiale mit einer Genauigkeit von typischerweise 0,1 eV zu bestimmen, hat dieser Aufbau den großen Vorteil, dass Energien von 5,0 bis 8,5 eV angefahren werden können ohne Veränderungen an der Photoionisationsquelle vornehmen zu müssen. Um diesen Energiebereich mit dem Lasersystem abzudecken, sind verschiedene nichtlineare optische Prozesse, wie die Summenfrequenz- oder die Vierwellenmischung, notwendig und es muss eine ganze Palette an Laserfarbstoffen verwendet werden. Allerdings wird dadurch die energetische Auflösung stark verbessert, sodass Ionisierungspotentiale mit einer Genauigkeit besser 0,01 eV bestimmt werden können. Damit ist es auch möglich, Auswirkungen thermisch angeregter Schwingungszustände auf das Ionisierungsverhalten zu verfolgen.

Die Untersuchung von verschiedenen Metall-Atomen im Energiebereich von 5,5 bis 7,5 eV zeigt, dass mit Hilfe der Blitzlampe in Kombination mit dem Monochromator bereits genaue Werte bei der Bestimmung von Ionisationspotentialen erzielt werden können. Außerdem beweisen diese Messungen, dass die durchgeführte Kalibrierung des Monochromators sinnvoll und ausreichend präzise ist. Mit dem Versuchsaufbau wurden die Ionisierungspotentiale von Zinn-Clustern mit acht bis zwölf Atomen bestimmt. Die gemessene Photoionenausbeute wurde dazu mit Hilfe von quantenchemischen Simulationen analysiert. Zusätzlich war es möglich, Strukturisomere einer einzelnen Clustergröße anhand des Ionisierungsverhaltens voneinander zu unterscheiden, sofern der Unterschied im Wert der Ionisationspotentiale größer ist als die experimentelle erreichte Bandbreite der Lichtquelle. Neben reinen Zinnclustern wurde auch die Photoionenausbeute von mit einem Eisenatom dotierten Zinncluster erstmals untersucht. Hierbei zeigt sich, dass die Dotierung mit Eisen zu einer deutlichen Erhöhung des Ionisierungspotentials führt.

Nach dem Aufbau des Lasersystems wird zunächst die Summenfrequenzmischung in nichtlinearen optischen Kristallen verwendet, um Energien zwischen 5,0 und 6,5 eV zu erzeugen. Damit wurde beispielhaft das Ionisationsverhaltens des Eisen-Dimers genauer studiert. Hierbei gelang es nicht nur den Wert des adiabatischen Ionisierungspotentials mit einer Genauigkeit von 2,5 meV zu bestimmen, sondern auch den Einfluss der thermisch angeregten Schwingung auf das Ionisationsverhalten mit Hilfe eines Isotopeneffekts eindeutig nachzuweisen und die Schwingungswellenzahl des neutralen $^{56}\text{Fe}_2$ zu $(294 \pm 3) \text{ cm}^{-1}$ zu ermitteln. Schließlich können durch die Verwendung der Vierwellenmischung in einer Xe-Gaszelle auch Energien zwischen 5,5 und 8,0 eV erzeugt werden. Damit erfolgte die erneute Messung des Ionisierungspotentials des Zinn-Atoms, nun allerdings mit einer um den Faktor 15 verbesserten Genauigkeit.

Außerdem wurde auch das Ionisierungsverhalten von Sn_{10} erstmalig mit hoher Auflösung untersucht. Abschließend werden sowohl apparative als auch quantenchemische Probleme diskutiert und Verbesserungsvorschläge entwickelt, welche die Durchführung und Analyse der Experimente in Zukunft noch leistungsfähiger und aussagekräftiger machen werden.

Abstract

The work presented here describes the construction of an experimental apparatus and the resulting first experimental results for determining the ionization potentials of clusters in the molecular beam. The focus of the work is on the construction of the apparatus and in particular on the generation of VUV light, which is necessary for the ionization of metal clusters. The experimental setup is then validated and tested using several different experiments. Various possibilities are also presented as to how the apparatus can be improved or expanded in the future in order to gain a deeper understanding of the electronic structure of the clusters based on their ionization behaviour.

The apparatus was set up in two stages, which were carried out one after the other: Firstly, the construction of the most compact molecular beam experiment possible, consisting of a cluster source, the mass spectrometer for detection and a xenon flash lamp with an associated monochromator as an ionization source. Secondly, this unit was combined with an existing system for the laser spectroscopic study of dissociation processes. In addition, the flash lamp was replaced by a laser system in the final setup, which enables the highly accurate determination of ionization potentials. Even if the energetic resolution of the monochromatized light of the flash lamp is only sufficient to determine ionization potentials with an accuracy of typically 0.1 eV, this setup has the great advantage that energies from 5.0 to 8.5 eV can be approached without having to make changes to the photoionization source. In order to cover this energy range with the laser system, various non-linear optical processes, such as sum frequency or four-wave mixing, are necessary and a whole range of laser dyes must be used. However, this greatly improves the energetic resolution so that ionization potentials can be determined with an accuracy better than 0.01 eV. It is therefore also possible to track the effects of thermally excited vibrational states on ionization behaviour.

The investigation of various metal atoms in the energy range from 5.5 to 7.5 eV shows that the flash lamp in combination with the monochromator can already achieve accurate values in the determination of ionization potentials. These measurements also prove that the calibration of the monochromator is useful and sufficiently precise. The experimental setup was used to determine the ionization potentials of tin clusters with eight to twelve atoms. The measured photoion yield was analyzed with the help of quantum chemical simulations. In addition, it was possible to differentiate between structural isomers of a single cluster size on the basis of their ionization behaviour, provided that the difference in the value of the ionization potentials is greater than the experimental bandwidth of the light source. In addition to pure tin clusters, the photoion yield of tin clusters doped with an iron atom was also investigated for the first time. This shows that doping with iron leads to a significant increase in the ionization potential.

After setting up the laser system, the sum frequency mixing is first used in non-linear optical crystals to generate energies between 5.0 and 6.5 eV. This was used as an example to study the ionization behaviour of the iron dimer in more detail. Here it was not only possible to determine the value of the adiabatic ionization potential with an accuracy of 2.5 meV, but also to clearly demonstrate the influence of the thermally excited oscillation on the ionization behaviour with the help of an isotope effect and to determine the oscillation wavenumber of the neutral $^{56}\text{Fe}_2$ to $(294 \pm 3) \text{ cm}^{-1}$. Finally, by using the four-wave mixture in a Xe gas cell, energies between 5.5 and 8.0 eV can also be generated. Thus, the ionization potential of the tin atom was measured again, but now with an accuracy improved by a factor of 15. In addition, the ionization behaviour of Sn_{10} was also investigated for the first time with high resolution.

Finally, both instrumental and quantum chemical problems are discussed and suggestions for improvement are developed, which will make the performance and analysis of the experiments even more efficient and meaningful in the future.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	III
Abkürzungsverzeichnis	XI
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Photoionisationsspektroskopie an Clustern	3
2.1.1 Experimentelle Bestimmung des Ionisationspotentials	3
2.1.2 Interpretation von Photoionisationsspektren	6
2.2 Quantenchemische Hilfsmittel zur Deutung des Ionisationsverhaltens	9
2.2.1 Strukturoptimierung mittels genetischem Algorithmus	9
2.2.2 Simulation von Photoionisationsspektren	10
2.3 Erzeugung von monochromatischem VUV-Licht im Laboratorium	14
2.3.1 Gasentladungslampen	14
2.3.2 Lasersysteme	15
2.3.3 Laserproduziertes Plasma	15
2.4 Hochauflösende Ionisationsspektroskopie mit Hilfe von Wellenmischung	17
2.4.1 Summenfrequenzmischung (190-250nm)	18
2.4.2 Vierwellenmischung (120-190nm)	20
3 Experimenteller Aufbau	23
3.1 Molekularstrahlapparatur zur Erzeugung von Clustern	23
3.1.1 Grundlegender Aufbau der Apparatur	24
3.1.2 Kontrolle der internen Temperatur der Cluster	25
3.2 Xe-Blitzlampe mit Monochromator als Photoionisationsquelle	27
3.2.1 Einkoppeln des Lichts in die Vakuumapparatur	27
3.2.2 Kalibrierung des Monochromators	29
3.3 VUV-Lasersystem als Photoionisationsquelle	31
3.3.1 Aufbau zur Summenfrequenzmischung mit Hilfe von BBO-Kristallen	32
3.3.2 Aufbau der Gaszelle zur Differenzfrequenzmischung in Xenon	34
4 Ergebnisse	37
4.1 Photoionisationsspektroskopie mit Monochromator und Xe-Blitzlampe	37
4.1.1 Kalibrierung des Systems mit Hilfe verschiedener Metallatome	37
4.1.2 Ionisationspotentiale von Zinnclustern mit einer Größe von 8-12 Atomen	39
4.1.3 Ionisationsverhalten von Eisen-Zinnclustern	42
4.2 Hochaufgelöste Photoionisationsspektroskopie mit Hilfe des Lasersystems	44
4.2.1 Vergleich der Auflösung des Lasersystems zum Monochromatoraufbau	44
4.2.2 Validierung des Versuchsaufbaus anhand des Eisen-Dimers	46
4.2.3 Spektroskopie im VUV-Bereich mit Hilfe der Xe-Zelle	50
4.2.4 Hochauflösende Untersuchung des Ionisierungsverhaltens von Sn ₁₀	53

5 Ausblick	55
5.1 Bessere Thermalisierung der erzeugten Cluster	55
5.2 Effektivere Vierwellenmischung	56
5.3 Photoelektronen-Photoionen-Koinzidenz-Spektroskopie	56
Literaturverzeichnis	58

Abkürzungsverzeichnis

Allgemeine Abkürzungen

arb. U.	willkürliche Einheiten (engl. <i>arbitrary units</i>)
Abb.	Abbildung
bzw.	beziehungsweise
d.h.	das heißt
engl.	englisch
Tab.	Tabelle
z.B.	zum Beispiel

Experimentelle Abkürzungen

2ω	zweite Harmonische, 532 nm
3ω	dritte Harmonische, 355 nm
AIP	adiabatisches Ionisationspotential
at.%	Atom-Prozent
BBO	β -Bariumborat
CBRST	CobraStretch Farbstofflaser
CF	Metallgedichteter Vakuumflansch
DCM	4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran
DMSO	Dimethylsulfoxid
EtOH	Ethanol
EUV	extrem-ultraviolett (engl. <i>extreme-ultraviolet</i>)
FKM	Fluorkautschuk
IP	Ionisationspotential
LPP	laserproduziertes Plasma (engl. <i>laser-produced plasma</i>)
M_n	Metallcluster mit n-Atomen
MATI	massenanalytierte Schwellenwert-Ionisation (engl. <i>mass analyzed threshold ionization</i>)
MCP	Multikanalplatten-Detektor (engl. <i>multi channel plate</i>)
Nd:YAG	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser
OPO	optisch parametrischer Oszillator
PDS	Photodissoziationsspektroskopie
PE	Photoelektronen
PES	Photoelektronenspektroskopie
PEPICO	Photoelektronen-Photoionen-Koinzidenz-Spektroskopie (engl. <i>photoelectron photoion coincidence spectroscopy</i>)
PI	Photoionisation
PIS	Photoionisationsspektroskopie
PIY	Photoionenausbeute (engl. <i>photo ion yield</i>)
PMT	Photomultiplier
PSCAN	PrecisionScan Farbstofflaser
SFM	Summenfrequenzmischung (engl. <i>sum frequency mixing</i>)

SHG	Frequenzverdopplung (engl. <i>second harmonic generation</i>)
THG	Frequenzverdreifachung (engl. <i>third harmonic generation</i>)
ToF-MS	Flugzeitmassenspektrometer (engl. <i>time-of-flight mass spectrometry</i>)
UV	ultraviolett (engl. <i>ultraviolet</i>)
VIS	sichtbar (engl. <i>visible</i>)
VUV	vakuum-ultraviolett (engl. <i>vacuum-ultraviolet</i>)
ZEKE	Verschwindende kinetische Energie der Photoelektronen (engl. <i>zero-electron kinetic energy</i>)

Theoretische Abkürzungen

B3LYP	Hybridfunktional mit lokaler und nicht lokaler Korrelation
B3P86	Hybridfunktional mit nicht lokaler Korrelation
CASSCF	<i>complete active space self-consistent field</i>
cc-pVTZ-PP	Korrelations-konsistent polarisierter Quadruple-Zeta Basissatz
CCSD(T)	<i>coupled cluster (with single, double and perturbative triple excitations)</i>
DEF2-SVP	genereller Hilfsbasissatz mit gespaltener Valenzpolarisation
DFT	Dichtefunktionaltheorie (engl. <i>density functional theory</i>)
DLPNO	<i>domain-based local pair natural orbital</i>
FCF	Franck-Condon-Faktor
FCHT	Franck-Condon-Herzberg-Teller
G16	<i>Gaussian16</i>
GA	genetischer Algorithmus
GIGA	<i>german improved genetic algorithm</i>
GM	globale Minimum
GO	Geometrieoptimierung
HT	Herzberg-Teller
Iso	Strukturisomere
PBE	Funktional auf Basis der GGA
PBE0	Hybridfunktional auf Basis des Funktionals PBE
pw-DFT	Ebene-Wellen-Dichtefunktionaltheorie (engl. <i>plane-wave density functional theory</i>)
QC	Quantenchemie
QZVPP	Valenz-Quadrupel-Zeta Basissatz mit zwei Sätzen von Polarisationsfunktionen

Physikalische Konstanten

c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
e	Elementarladung
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante im Vakuum
h	Plancksches Wirkungsquantum
\hbar	reduziertes Plancksches Wirkungsquantum
k_B	Boltzmannkonstante
m_e	Elektronenmasse

Physikalische Variablen

A, k und PIY_0	Angleichungsparameter der Fehlerfunktion
A_i	Amplitude
$\chi^{(i)}$	Suszeptibilität der i-ten Ordnung
Δ	Spaltbreiten des Monochromators
ΔE	Energiedifferenz zwischen zwei elektronischen Zuständen
Δk	Phasenunterschied des Betrags der Wellenvektoren
e	außerordentlich polarisierte Lichtwelle
E	Energie
\mathbf{E}	elektrischer Feldstärkenvektor
E_i	Betrag der elektrischen Feldstärke einer Lichtwelle
E_0	Energie des elektronischen Grundzustands
f	Brennweite
FWHM	Halbwertsbreite (engl. <i>full width half maximum</i>)
$I_{v'',v'}$	Intensität eines vibronischen Übergangs
\mathbf{k}	Wellenvektor
k_f	Kraftkonstante
λ	Wellenlänge
$m_{red.}$	reduzierte Masse
$\mu_{v'',v'}$	Betrag des Übergangsdipolmoments einer Elektronen-Schwingungsanregung
μ_e	Betrag des elektronischen Übergangsdipolmoments
n	Brechungsindex
n_{eff}	effektive Hauptquantenzahl
n_e	Brechungsindex der außerordentlichen Welle
n_o	Brechungsindex der ordentlichen Welle
$N_{v''}$	Besetzungszahl des Ausgangszustands
$N_{v'}$	Besetzungszahl des Zielzustands
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
ν	Schwingungsfrequenz
o	ordentlich polarisierte Lichtwelle
ω	Kreisfrequenz
\mathbf{P}	elektrische Polarisierung
ψ	Schwingungswellenfunktion
$q_{v'',v'}$	Franck-Condon-Faktor
t	Zeit
θ	Phasenanpassungswinkel
v	Schwingungsquantenzahl
v'	Schwingungsquantenzahl des Zielzustandes
v''	Schwingungsquantenzahl des Ausgangszustands
Z	optische Achse

1 Einleitung

In den nächsten Jahren wird die Mikroelektronik die physikalischen Grenzen der Miniaturisierung erreichen, weshalb kleine - aus wenigen Atomen bestehende - Nanocluster immer mehr Aufmerksamkeit in Forschung und Entwicklung erhalten.^[1-7] Als Cluster wird die Ansammlung mehrerer Atome oder Moleküle bezeichnet, die von einigen wenigen bis hin zu Tausend Atomen reicht.^[8] Somit stellen sie das Bindeglied zwischen Atomen und Festkörpern dar und sind im nanoskaligen Größenbereich einzuordnen.^[9] Die besonderen Merkmale von Nanoclustern, die aufgrund ihres größenabhängigen Verhaltens das Maßschneidern ihrer elektronischen und damit physikalisch-chemischen Eigenschaften ermöglichen, machen sie zu interessanten Kandidaten für die Zukunft der Nanoelektronik^[10, 11] und auch vielversprechend als Modellsysteme für die Katalyse.^[12] Aufgrund dieses Potentials und der bereits großflächigen Verwendung von Nanoclustern als *quantum dots* in Bildschirmen, wurde die Cluster- bzw. Nanopartikelforschung 2023 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.^[13]

Die Erzeugung von isolierten Clustern in der Gasphase stellt eine hervorragende Möglichkeit dar, die physikalisch-chemischen Eigenschaften ohne Einfluss von Lösungsmitteln, einer Matrix oder ungewollten Liganden zu untersuchen. Dies erlaubt die Veränderung des Verhaltens von zwei verschiedenen Clustern ausschließlich auf ihre unterschiedliche Größe und chemische Zusammensetzung zurückzuführen. Ein weiterer Grund für die isolierte Untersuchung der Cluster im Hochvakuum, ist ihre hohe Reaktivität aufgrund ihrer extrem vergrößerten Oberfläche.^[14] Da theoretische Vorhersagen von Clustern, als Folge ihrer komplexen Elektronenstruktur entweder mit großer Unsicherheit versehen oder eventuell erst gar nicht möglich sind^[15, 16], kommt der experimentellen Untersuchung massenselektierter Cluster weiterhin große Bedeutung zu. Die Kenntnis der exakten Struktur eines Clusters ist dabei von besonderer Bedeutung, um das physikalisch-chemische Verhalten mit der geometrischen Struktur korrelieren zu können.^[15] Etablierte Messprinzipien, um die geometrische und elektronische Struktur zu analysieren, basieren beispielweise auf magnetischen und elektrischen Ablenkexperimenten^[17], der Photodissoziationsspektroskopie (PDS)^[18] und der Photoionisationsspektroskopie (PIS)^[19].

Letztere erlaubt die Bestimmung des adiabatischen Ionisationspotentials (AIP), welches eng mit der geometrischen und elektronischen Struktur von Nanopartikeln und isolierten Clustern verknüpft ist.^[20-22] Das AIP ist eine Schlüsseleigenschaft, um das Redoxverhalten von Photo- und Elektrokatalysatoren zu verstehen.^[23-25] Um den Wert des AIP möglichst genau zu bestimmen, sind komplexe und kostspielige Lasersysteme^[26-30] oder Synchrotronlichtquellen^[31] notwendig, damit die hohen Energieschwellen erreicht werden können, die üblicherweise zur Ionisation von Metallatomen in Clustern benötigt werden.^[31, 32] Diese VUV-Lichtquellen haben den Vorteil, dass sie einen hohen Photonenfluss besitzen, der den Photoionisationsprozess sehr effizient macht. Insbesondere für die Untersuchung isolierter Cluster ist dies aufgrund der geringen Teilchendichte in Molekularstrahlexperimenten notwendig. Dabei wird das AIP der Cluster durch Aktionsspektroskopie bestimmt, d.h. die Ausbeute an erzeugten Kationen nach erfolgter Photoabsorption wird in Abhängigkeit von der Wellenlänge der Strahlung gemessen.

Da das AIP den Energieunterschied zwischen den elektronischen Grundzuständen des neutralen und kationischen Clusters angibt, ist es ebenfalls eine wichtige Größe, um quantenchemische Methoden wie beispielsweise die Dichtefunktionaltheorie (engl. *density functional theory*) (DFT) auf ihre Genauigkeit zu überprüfen. So können exakt bestimmte Werte des Ionisationspotentials zur Validierung der eingesetzten Theorie verwendet werden.^[19] Umgekehrt können aber auch mit Hilfe quantenchemischer Methoden die experimentellen Befunde analysiert werden, um ein tiefergehendes Verständnis der elektronischen Struktur der Cluster zu erhalten. Letztendlich hat sich eine Kombination aus experimentellen und theore-

tischen Ansätzen als sehr effektive Methode zur Untersuchung des physikalisch-chemischen Verhaltens von Clustern erwiesen.^[18]

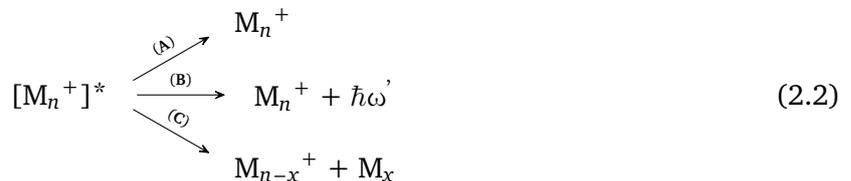
Im Rahmen der Doktorarbeit wurde ein Experiment zur PIS an Clustern aufgebaut, an Testsystemen validiert und anschließend an Clustern erprobt. Der Aufbau des Experiments wurde in zwei Stufen vollzogen: Zunächst wurde eine Xenon-Blitzlampe mit Monochromator verwendet, um das AIP von reinen und mit Fe-dotierten Zinnclustern zu bestimmen. Danach wurde der Versuchsaufbau um ein Lasersystem erweitert, das die Untersuchung des Ionisierungsverhaltens mit hoher Genauigkeit ermöglicht. Dazu wurde das Fe-Dimer detaillierter untersucht sowie der bereits bestimmte Wert des Ionisierungspotentials eines Zinn-Clusters bestätigt. Sowohl das Studium der (dotierten) Zinn-Cluster als auch des Fe₂ erfolgten in Kombination mit quantenchemischen Methoden. Die aufgebaute Versuchsanordnung wird es zukünftig ermöglichen, das Ionisierungsverhalten von (dotierten) Clustern im Energiebereich zwischen 5,0 – 8,5 eV mit einer relativen Energieauflösung von 10⁻³ eV zu studieren.

2 Theoretische Grundlagen

Im Rahmen dieser Dissertation wurde ein Experiment zur Bestimmung des Ionisationspotentials von Clustern im Molekularstrahl aufgebaut. In diesem Kapitel werden die physikalisch-chemischen Grundlagen des Experimentes beschrieben. Der detaillierte Aufbau der Apparatur und die dazugehörigen Lichtquellen werden in Kapitel 3 genauer erläutert.

2.1 Photoionisationsspektroskopie an Clustern

Aufgrund der geringen Teilchenzahldichte in einem Molekularstrahl werden zur Untersuchung von isolierten Clustern spezielle Methoden, wie die Aktionspektroskopie benötigt. Dazu gehört unter anderem die Photoionisationsspektroskopie (PIS). Grundlage dieser Methode ist, dass in einem Atom oder Molekül beim Eintrag von genügend Energie (E) - in diesem Fall durch die Absorption eines Photons ($\hbar\omega$) - ein Elektron abgelöst wird, also dadurch ionisiert wird. Gleichung 2.1 verdeutlicht den Übergang von einem Metallcluster mit n -Atomen (M_n) in einen angeregten, elektronischen Zustand des Clusterkations $[M_n^+]^*$ unter Verlust eines Elektrons. Dieser angeregte Zustand relaxiert anschließend in den kationischen Grundzustand. Dies geschieht entweder durch interne Energiekonversion (A), Lichtemission (B) oder durch Abspaltung eines kleineren Clusters M_x (C) (Gleichung 2.2).^[33, 34] Die Ladung kann dabei an einem der beiden Fragmente lokalisiert sein und muss nicht zwingend am größeren Cluster-Fragment lokalisiert bleiben.



Die Energieschwelle, welche überschritten werden muss, um das Elektron vom Cluster abzulösen, wird als Ionisationspotential (IP) bezeichnet. Die IPs von Clustern sind nicht nur elementspezifisch, sondern auch abhängig von der Anzahl an Atomen im Cluster, bzw. für dotierte Cluster von der Elementkombination. Typischerweise liegen sie bei Energien von 5,5 - 8,5 eV^[19, 31, 35, 36], sodass die Wellenlänge (λ) der benötigten Photonen in Bereichen von 225 - 145 nm liegt. Wie Strahlung mit solchen Wellenlängen und ausreichend Intensität erzeugt werden kann, wird in den Kapiteln 2.3 und 2.4 genauer beschrieben. Im Folgenden wird das Prinzip der Messung von Ionisationspotentialen und die Deutung der Messergebnisse genauer erläutert.

2.1.1 Experimentelle Bestimmung des Ionisationspotentials

Wie bereits erwähnt beruht die Grundlage der Messung darauf, dass ein Cluster bei der Absorption von Licht einer bestimmten Wellenlänge ein Elektron verliert. Wird nun in Flugrichtung der Cluster ein Massenspektrometer nach dem Lichteintritt eingebracht, können die erzeugten Kationen direkt damit detektiert werden. Dieses Prinzip ist in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt. Wenn der Molekularstrahl vorerst nur aus neutralen Clustern besteht, können somit nur dann Kationen im Massenspektrum detektiert werden, wenn die Ionisationsschwelle überschritten wurde.

Während einer Messung wird zu jeder eingestrahlten Wellenlänge ein Massenspektrum aufgenommen und

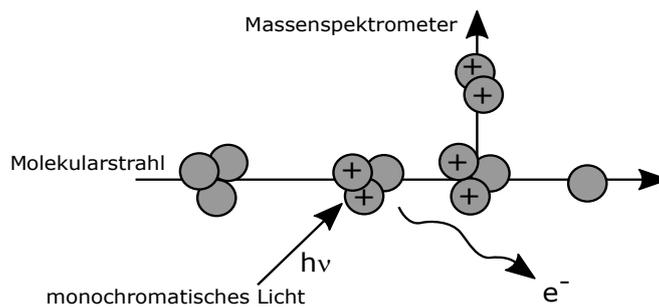


Abb. 2.1: Schematische Darstellung des Messprinzips der PIS. Mit Hilfe von monochromatischem Licht genügend hoher Energie wird aus dem Cluster ein Elektron herausgelöst. Die Photoionen werden über die Detektion der erzeugten Kationen nachgewiesen.

die Signale der Photokationen den einzelnen Clustern zugeordnet. Anschließend kann diese Intensität jedes Signals - die sogenannte Photoionenausbeute (engl. *photo ion yield*) (PIY) - gegen die Photonenergie aufgetragen werden. Damit ergibt sich die sogenannte PIY-Kurve. Im Idealfall ist die normierte PIY-Kurve eine Sprungfunktion, die entweder den Wert 0 annimmt, wenn das IP nicht erreicht ist oder den Wert 1 annimmt, wenn das IP erreicht ist bzw. überschritten wird. Der Sprungpunkt dieser Funktion entspricht dann dem IP (Abbildung 2.2 (A)). Allerdings ist das eingestrahelte Licht nicht perfekt monochromatisch und besitzt eine endliche Bandbreite. Im Fall eines Monochromators wird die Bandbreite durch die Öffnung des Eintritts- und dem Austrittsspalt des Lichts festgelegt. Das Intensitätsprofil des transmittierten Lichts eines einzelnen Spalts ist eine Rechteckfunktion und die mathematische Faltung beider Rechteckfunktionen führt zu einer Dreiecksfunktion (Abbildung 2.2 (B)). Die Form der PIY-Kurve resultiert schließlich aus der mathematischen Faltung der idealen Sprungfunktion mit dieser Monochromatorfunktion, kann durch eine Fehlerfunktion angenähert werden (Abbildung 2.2 (C)). Der Wendepunkt dieser Fehlerfunktion entspricht damit dem gemessenen IP.^[37, 38] Dass die Ergebnisse durch eine Fehlerfunktion am besten

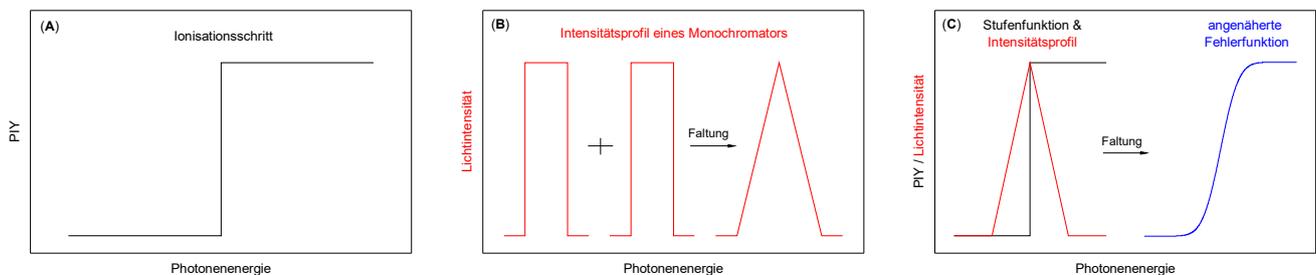


Abb. 2.2: Das Falten der stufenförmigen Photoionen-Ausbeute PIY ((A), schwarz) mit dem rechteckförmigen Intensitätsprofil zweier Spalten ((B), rot) führt zur PIY-Kurve einer Lichtquelle mit endlicher Bandbreite, die als Fehlerfunktion angenähert werden kann ((C), blau).

beschrieben werden, gilt allerdings nicht nur bei der Verwendung eines Monochromators, sondern auch bei Farbstofflasern. Um die Durchstimbarkeit des Lasers zu gewährleisten, werden dort entsprechende Beugungsgitter verwendet. Lediglich die Bandbreite des in den Farbstofflasern erzeugten Lichts ist deutlich geringer als über den Monochromatoraufbau. Die in dieser Arbeit verwendeten Farbstofflaser (PrecisionScan und CobraStrech, Sirah Lasertechnik) haben eine Bandbreite von 1,8 pm bzw. 3,6 pm bei einer Wellenlänge von 625 nm, wohingegen die minimal realistische Bandbreite des Monochromators bei 700 pm liegt (siehe Kapitel 3.2.2). Bei der Anpassung einer Fehlerfunktion an die experimentelle PIY-Kurve werden neben dem adiabatischen Ionisationspotential AIP zusätzlich die Parameter A , k und PIY_0 als

Angleichungsparameter der Fehlerfunktion (PIY) verwendet (Gleichung 2.3).

$$PIY = PIY_0 + A \cdot erf(k \cdot (\hbar\omega - AIP)) \quad (2.3)$$

Der Wert von k kann auf die Halbwertsbreite (engl. *full width half maximum*) (FWHM) der korrespondierenden Gauß-Verteilung mit $k = \sqrt{2}/FWHM$ zurückgeführt werden und bestimmt somit wie steil die PIY -Kurve ansteigt. Der Parameter PIY_0 berücksichtigt, dass nicht immer auf weißem Untergrund gemessen werden kann, dass es also nicht immer vollständig gelingt die bereits in der Clusterquelle erzeugten Kationen abzutrennen.^[19, 37, 38] Warum aus dem Wendepunkt der Fehlerfunktion das AIP erhalten werden kann, wird im nachfolgenden Kapitel anhand des Benzol-Moleküls ausführlicher erläutert. In Untersuchungen von kleinen Silizium-Clustern konnte bereits gezeigt werden, dass die Anpassung der experimentellen Daten an eine Fehlerfunktion das AIP in guter Übereinstimmung mit quantenchemischen Rechnungen ergibt.^[31]

2.1.2 Interpretation von Photoionisationsspektren

Die bis hierhin beschriebenen Grundlagen der Photoionisation (PI) gelten streng genommen nur für Atome, da bei den elektronischen Übergängen keine zusätzliche Vibrationsanregung möglich ist. Somit besteht die PIY-Kurve eines Atoms nur aus einer einzigen Fehlerfunktion, wenn der Übergang aus dem elektronischen Grundzustand (0) mit der Energie (E_0) in den angeregten elektronischen Zustand (n) mit der Energie (E_n) stattfindet. Bei Molekülen gibt es im Absorptionsspektrum eine Feinstruktur, die auf Schwingungen zurückzuführen ist. Jeder elektronische Zustand (angedeutet durch zwei Striche (") beim Grundzustand und einem (') für den angeregten Zustand) beinhaltet eine Vielzahl an Schwingungsniveaus, die mit der Schwingungsquantenzahl (v) bezeichnet werden. Diese Schwingungsniveaus werden ebenfalls bei einem elektronischen Übergang an- oder abgeregt. Die Intensität, mit der ein Übergang aus einem Ausgangszustand (v'') in einen bestimmten Zielzustand (v') stattfindet, wird durch den entsprechenden Franck-Condon-Faktor bestimmt (Abbildung 2.3).^[39–41] Bei einem elektronischen Übergang bleiben die Kernbindungsabstände konstant. Daher wird er auch als vertikaler Übergang bezeichnet. Im Beispiel aus Abbildung 2.3 sind für ein zweiatomiges Molekül zwei Potentialkurven mit einem vertikalen Übergang (gestrichelte Linie) gezeigt. Einmal für den gleichen Kernbindungsabstand in beiden elektronischen Zuständen Abbildung 2.3 (A) und einmal für einen stark verschobenen Gleichgewichtsabstand Abbildung 2.3 (B). Das Überlappintegral zwischen den Schwingungswellenfunktionen (rot) der beiden elektronischen Zustände bestimmt, wie intensiv die jeweiligen Elektronen-Schwingungsübergänge sind.^[39–41]

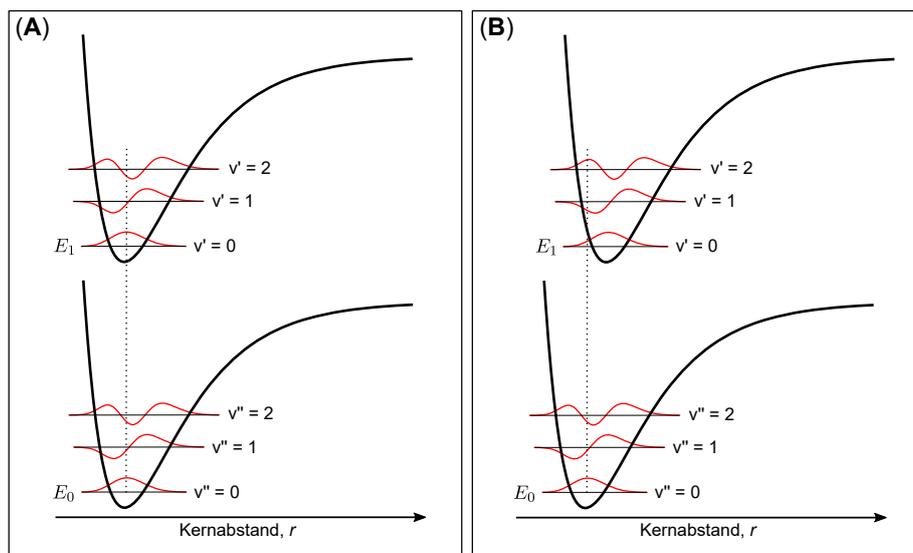


Abb. 2.3: Die Intensität für einen vertikalen Übergang ist dann am größten, wenn der Überlapp der beteiligten Schwingungswellenfunktionen (rot) des Anfangs- und Endzustands am größten ist (gestrichelte Linie). Ist der Gleichgewichtsabstand in beiden elektronischen Zuständen ähnlich (A), dann ist der Übergang $v'' = 0$ zu $v' = 0$ am intensivsten. Sind die Gleichgewichtsabstände stark gegeneinander verschoben, wird die Anregung in angeregte Vibrationszustände am intensivsten (B).^[39]

Quantenmechanisch basiert das Franck-Condon-Prinzip nämlich darauf, dass die Intensität eines Übergangs proportional zum Quadrat des Übergangsdipolmoments ist. Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung berechnet sich der Betrag des Übergangsdipolmoments einer Elektronen-Schwingungsanregung ($\mu_{v'',v'}$) aus dem Betrag des elektronischen Übergangsdipolmoments (μ_e), welches die Wahrscheinlich-

keit für den elektronischen Übergang ohne Schwingung angibt, multipliziert mit dem Überlappintegral der beiden Schwingungswellenfunktionen (ψ). Das Quadrat dieses Überlappintegrals wird auch als Franck-Condon-Faktor ($q_{v'',v'}$) bezeichnet (Gleichung 2.4).^[39–41]

$$\mu_{v'',v'}^2 = \mu_e^2 \cdot q_{v'',v'}$$

$$q_{v'',v'} = \left[\int \psi_{v''} \psi_{v'} dr \right]^2 \quad (2.4)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit ist aber nicht nur proportional zum Quadrat des Übergangsdipolmoments, sondern ebenfalls zum Unterschied der Besetzungszahl des Ausgangszustands ($N_{v''}$) und des Zielzustands ($N_{v'}$). Dadurch ergibt sich die Intensität eines vibronischen Übergangs ($I_{v'',v'}$) zu Gleichung 2.5.^[40, 41] Im Rahmen der Boltzmannverteilung ist $N_{v'}$ bei Raumtemperatur verschwindend gering.

$$I_{v'',v'} \propto (N_{v''} - N_{v'}) \cdot \mu_e^2 \cdot q_{v'',v'} \quad (2.5)$$

Für typische Energiedifferenzen bei elektrischen Anregungen ist $N_{v'}$ im Vergleich zu $N_{v''}$ zu vernachlässigen. Aus Gleichung 2.5 resultiert, dass in einem Spektrum mehrere Übergänge unterschiedlicher Intensität zu finden sind. Dabei ist der 0-0 Übergang meistens am intensivsten, da $N_{v''}$ bei Raumtemperatur am stärksten besetzt ist. Ebenfalls ist bei Raumtemperatur meist der erste Schwingungszustand ($v'' = 1$) stark genug besetzt, um ihn mit ausreichender Intensität anregen zu können. Zudem kann es sein, dass in einen höheren Vibrationszustand des ersten elektronischen Zustands angeregt wird (z.B. $v' = 1$). Die erhaltene PIY-Kurve würde im idealen Fall (perfekt monochromatischem Licht) aus vielen Stufen bestehen (Abbildung 2.4). Dort wurde angenommen, dass die beiden Potentialkurven nur gering gegeneinander verschoben sind, sodass der 0-0 Übergang am intensivsten ist. Zusätzlich sind zwei weitere Stufenfunktionen gezeigt, die aus dem 1-0 und dem 0-1 Übergang herrühren (Abbildung 2.4 (A)). Wo die verschiedenen Stufen in der PIY-Kurve auftreten, hängt von den Schwingungsfrequenzen (ν'' , ν')

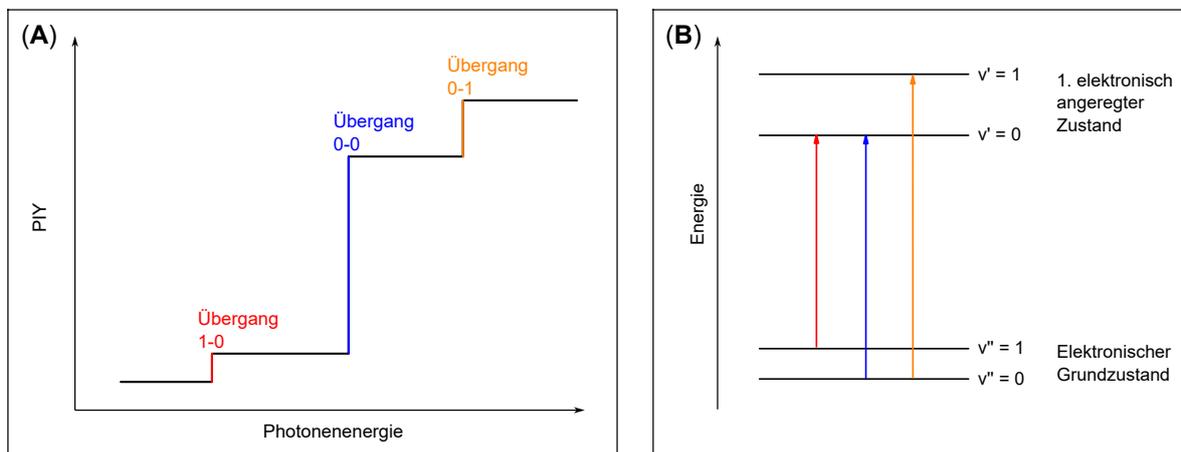


Abb. 2.4: Idealisierte Darstellung einer PIY-Kurve (A) in der mehrere vibronische Übergänge (B) beteiligt sind. Der 1-0 Übergang (rot) entspricht der ersten Stufe in der PIY-Kurve, da er den geringsten Energieunterschied zwischen den beiden beteiligten vibronischen Zuständen aufweist, während der 0-1 (gelb) Übergang den größten Energieunterschied besitzt. Die Stufenhöhe des 0-0 Übergangs im Vergleich zum 0-1 Übergang wird durch das Franck-Condon-Prinzip bestimmt, während der Unterschied der Stufenhöhe vom 1-0 zum 0-0 Übergang auch von der thermischen Besetzung abhängt.

des neutralen Moleküls und des Photokations ab (Abbildung 2.4 (B)). Besitzt ein Molekül sehr weiche Schwingungsmoden (Wellenzahl ($\tilde{\nu}$) $< 50 \text{ cm}^{-1}$, typisch für Cluster)^[18, 42, 43] muss eine schmalbandige Lichtquelle verwendet werden, um diese Stufen aufzulösen. Da die Anzahl an Schwingungsmoden mit der Atomanzahl im Molekül linear ansteigt, wird es zunehmend schwieriger diese Schwingungsfineinstruktur experimentell in der PIY-Kurve aufzulösen.

Um eine realistische PIY-Kurve zu diskutieren, wird Benzol beispielhaft als mehratomiges Molekül betrachtet. Mit Hilfe der Quantenchemie (QC) lassen sich die Schwingungswellenzahlen für die beiden beteiligten elektronischen Zustände des neutralen und kationischen Moleküls ausrechnen. Durch die Vorgabe einer Temperatur sind die Besetzungszahlen festgelegt. Die jeweiligen Gleichgewichtsbindungsabstände bestimmen dann die Franck-Condon-Faktoren. Damit ist es möglich in der harmonischen Näherung ein Photoelektronenspektrum zu erhalten. Die Integrale der Photoelektronensignale ergeben dann die PIY-Kurve. Die limitierte Auflösung des Spektrometers sorgt allerdings für eine Linienverbreiterung, wodurch die Signale im Photoelektronenspektrum aus vielen Peaks bestehen, die gaußförmig verbreitert sind.^[39] In Abbildung 2.5 (A) ist ein Teil eines simulierten Photoelektronen (PE)-Spektrums von Benzol mit unterschiedlicher FWHM der Lichtquelle dargestellt. Es ist zu erkennen, dass durch die zwölf Atome

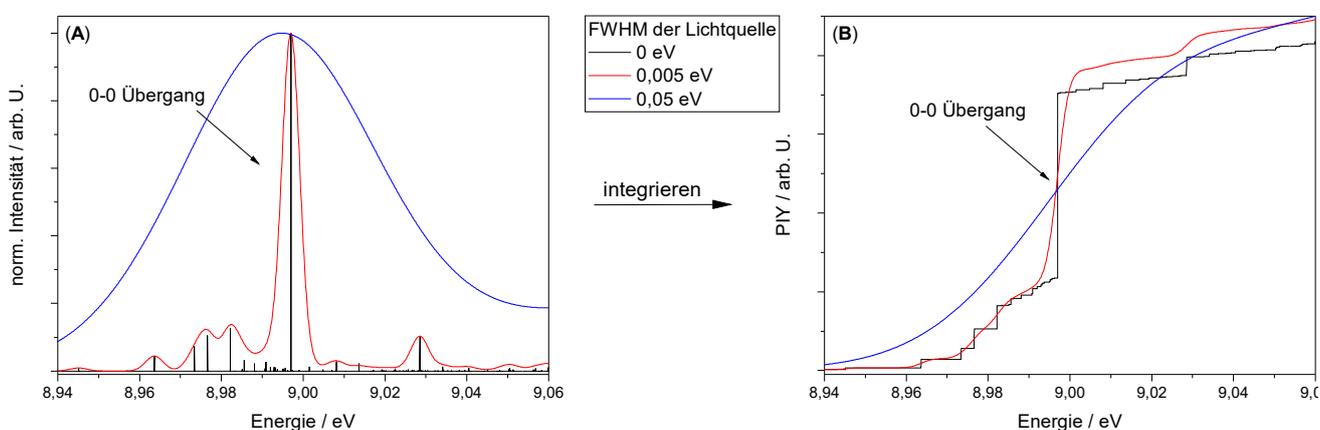


Abb. 2.5: Vergleich eines PE-Spektrums (A) und der durch Integration erzeugten PIY-Kurve (B) mit unterschiedlichen FWHM der Lichtquelle am Beispiel von Benzol. Dargestellt ist der 0-0 Übergang des Benzol-Moleküls und weitere vibronische Übergänge. Die Temperatur wurde auf 298 K gesetzt. Durch die Verbreiterung der FWHM der Lichtquelle (schwarz -> rot -> blau) lässt sich erkennen, dass im PE-Spektrum Details verloren gehen. Daraus resultiert in der PIY-Kurve die beschriebene Annäherung des Anstiegs durch eine Fehlerfunktion.

im Benzol nicht nur der 0-0 Übergang, sondern auch noch weitere vibronische Übergänge vorliegen. Diese Übergänge sind bei idealer Auflösung (FWHM = 0 eV, schwarz) noch deutlich zu erkennen und überlagern bei schlechterer Auflösung (0,005 eV, rot) immer weiter, bis sie kaum noch zu unterscheiden sind (0,05 eV, blau). In der PIY-Kurve in Abbildung 2.5 (B) führt die zunehmende Bandbreite der Lichtquelle zu einem immer breiteren Ausschmieren, d.h. die einzelnen Stufen überlagern sich immer weiter, bis schließlich annähernd eine einzelne, stark verbreiterte, Fehlerfunktion resultiert (Kapitel 2.1.1). Der Wendepunkt dieser Fehlerfunktion entspricht beim Benzol annähernd dem 0-0 Übergang, also dem AIP. Dies liegt beim Benzol daran, dass die beiden Potentialkurven nur gering gegeneinander verschoben sind. Auch wenn bei den in dieser Arbeit untersuchten Cluster nicht grundsätzlich davon auszugehen ist, dass die beteiligten Potentialkurven ähnliche Gleichgewichtsbindungsabstände besitzen, erscheint die Bestimmung des AIPs über die Fehlerfunktion ein sinnvoller Zugangsweg zu sein.

2.2 Quantenchemische Hilfsmittel zur Deutung des Ionisationsverhaltens

Quantenchemische Rechnungen können ein hilfreiches Werkzeug zur Analyse der PIS sein. Der Zusammenhang zwischen der PIY-Kurven und der Photoelektronenspektroskopie (PES) wurde bereits dargestellt. In diesem Abschnitt soll beschrieben werden, wie PE-Spektren überhaupt simuliert werden können.

Für die Berechnung eines PES muss eine Franck-Condon-Analyse durchgeführt werden. Dazu ist es notwendig, die Geometrien des neutralen, sowie des kationischen Clusters zu kennen, um deren Normalmoden berechnen zu können. Die richtige Vorhersage der im Experiment vorliegenden geometrischen Struktur ist nicht trivial und erfordert einen Vergleich möglicher Strukturkandidaten eines Clusters mit experimentellen Daten. Diese Strukturkandidaten werden mit Hilfe eines sogenannten genetischen Algorithmus generiert, welcher im Folgenden kurz vorgestellt werden soll. Da alle diese QC-Rechnungen eine große Rechenleistung benötigen, wurden sie auf dem Lichtenberg-Hochleistungsrechner der TU Darmstadt durchgeführt.

2.2.1 Strukturoptimierung mittels genetischem Algorithmus

Das Ziel der Geometrieoptimierung (GO) besteht darin, das globale Minimum (GM) zu identifizieren. Um das GM für einen Cluster zu finden, der bis zu 100 Atome enthalten kann, sind bestimmte Optimierungsalgorithmen zwingend notwendig. Der hier verwendete Optimierungsalgorithmus *german improved genetic algorithm* (GIGA) basiert auf einem Evolutionsprinzip.^[44] Dabei werden die zufällig generierten Startstrukturen durch verschiedene Operationen, wie Mutation, Spaltung und Rekombination, zu neuen Strukturen zusammengesetzt. Diese Strukturen werden dann auf dem gewünschten Theorielevel (meist Ebene-Wellen-Dichtefunktionaltheorie (engl. *plane-wave density functional theory*) (pw-DFT)) lokal relaxiert und anhand der erhaltenen Energie bewertet. Die Wahl des Theorielevels ist hierbei ein Kompromiss aus quantenchemischer Genauigkeit und Rechenzeit. Die resultierenden Strukturen (bis zu 5000 pro Cluster) bilden also viele lokale Minima aber auch Sattelpunkte auf der Potentialhyperfläche ab.^[18, 44] Die Effizienz des GIGAs wird dadurch verbessert, dass alle Strukturoperationen parallel auf einen Pool von verschiedenen Strukturen angewendet werden.^[45] Dadurch werden gleichzeitig verschiedenste Strukturen generiert und mit bereits generierten Strukturen verglichen, was den GIGA sehr gut mit der Anzahl an eingesetzten Rechenkernen skalieren lässt.

Um aus allen möglichen Strukturen, die der Algorithmus identifiziert hat, das GM zu finden, müssen bestimmte Grenzwerte gesetzt werden. Der Suchalgorithmus wird beendet, sobald in 1000 weiteren identifizierten Strukturen kein neues GM gefunden wurde. Anschließend werden alle Strukturen, welche bis zu 1 eV über dem GM liegen, mit Hilfe von gaußorbitalbasierter DFT und Berücksichtigung der Spinmultiplizität nachoptimiert.

Dieses DFT Level liefert meist genauere Ergebnisse, vor allem wenn physikalisch-chemische Eigenschaften (wie z.B. Schwingungsfrequenzen) berechnet werden sollen. Bei der Verwendung der DFT-Methodik ist allerdings die Abhängigkeit von verschiedenen Funktionalen und Basissätzen zu beachten. Meist wird anhand eines ausführlichen Benchmarks (theoretisch und experimentell) festgelegt, welche Funktionale und Basissätze für die betrachteten Cluster am besten geeignet sind. Dennoch kann es passieren, dass die Nutzung der verwendeten DFT-Methodik nicht zu einem zufriedenstellenden Ergebnis führt. In diesen Fällen werden entweder andere Funktionale oder aber *ab initio* Methoden, wie das *coupled cluster (with single, double and perturbative triple excitations)* (CCSD(T))^[46] Verfahren oder sogar Multireferenzmethoden, wie *complete active space self-consistent field* (CASSCF)^[46] verwendet. Diese Methoden sind aufgrund ihres großen Rechenaufwands meist nicht zur generellen Strukturoptimierung geeignet und werden deshalb nur in einzelnen Fällen verwendet.

Bei der Nachoptimierung der Clusterstrukturen kommt es nicht gerade selten vor, dass sich die ener-

getische Reihenfolge der verschiedenen Strukturisomere ändert. Vor allem auch die Spinmultiplizität hat auf die Energie der finalen Geometrien einen großen Einfluss und kann nicht immer von vornherein vorausgesagt werden. Ob es sich bei den gefundenen Strukturen um lokale Minima oder um Sattelpunkte auf der Potentialhyperfläche handelt, kann anhand der nachfolgenden Schwingungsanalyse festgestellt werden. Imaginäre Schwingungsfrequenzen gehören zu Sattelpunkten, dessen Dimensionalität mit der Anzahl an imaginären Frequenzen korreliert. Diese Strukturen werden nicht weiter beachtet, da sie keine physikalisch sinnvollen Strukturisomere bilden. Die restlichen, nachoptimierten Strukturisomere, welche noch maximal 0,1 eV bis 0,25 eV (abhängig vom System) über dem GM liegen, werden als plausible Kandidaten angesehen, die prinzipiell im Experiment vorhanden sein können.^[18]

2.2.2 Simulation von Photoionisationsspektren

Sind alle erhaltenen Strukturkandidaten, auch Strukturisomere (Iso) genannt, validiert, kann mit der Simulation der Ionisationsspektren begonnen werden. Hierzu sind neben den Geometrien der neutralen Cluster auch die der korrespondierenden Kationen vonnöten. Es bietet sich demnach an die Strukturoptimierung der neutralen Cluster noch einmal für den veränderten Ladungszustand durchzuführen. Es kann dabei passieren, dass sich die energetische Reihenfolge der kationischen Strukturisomere von denen der neutralen Cluster unterscheidet (siehe Abbildung 2.6). Dies fällt beispielsweise bei Sn_{12} auf, dort

Basissatz: cc-pVTZ-PP - Funktional: PBE0

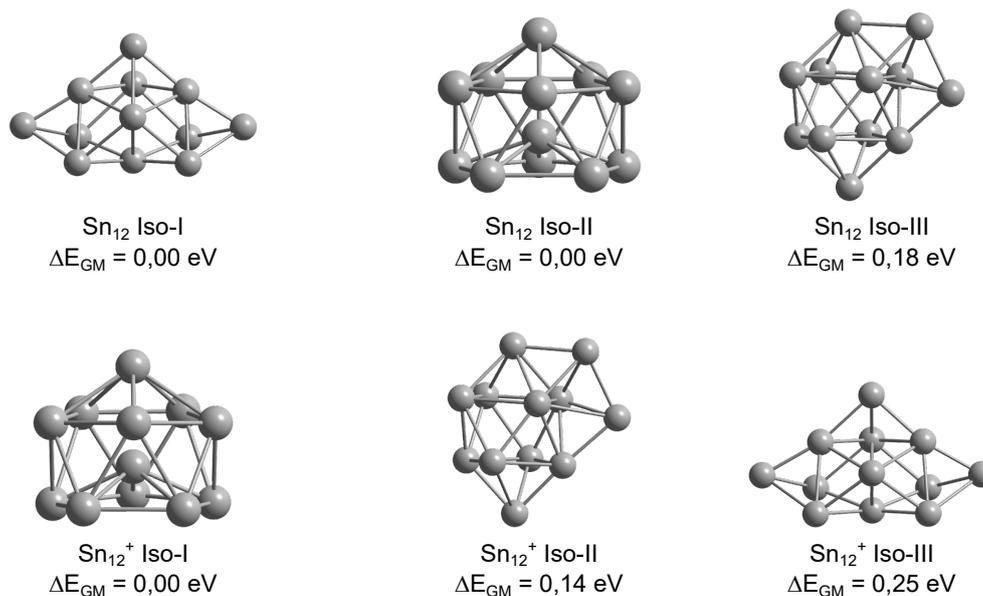


Abb. 2.6: Strukturisomere des neutralen Sn_{12} Clusters (oben) und der dazugehörigen Kationen (unten). Zu erkennen ist, dass sich die energetische Reihenfolge der Kationen, relativ zum GM (Energiedifferenz zwischen zwei elektronischen Zuständen $(\Delta E)_{\text{GM}}$), durch die unterschiedliche Ladung ändert.^[18, 19]

kommt das GM des neutralen Sn_{12} Clusters (Iso-I) erst an dritter Stelle der energetischen Reihenfolge des kationischen Systems (Sn_{12}^+ Iso-III). In einem solchen Fall muss bei der Durchführung der Franck-Condon-Analyse darauf geachtet werden, dass das GM des neutralen Clusters nicht zum GM des Kations gehört, sondern zu Iso-III Sn_{12}^+ . Andernfalls können die Franck-Condon-Faktoren (FCF) nicht korrekt berechnet werden.

Das theoretisch vorhergesagte AIP ergibt sich dann aus der Differenz der absoluten Energie des Kations und des neutralen Clusters. Die Art und Weise, wie die Franck-Condon Simulation anschließend durchgeführt wird, hängt von der verwendeten Software ab. Hierzu gibt es mehrere Möglichkeiten, die im Folgenden kurz beschrieben werden.

ezFCF (ehemals ezSpectrum)

Das Programm ezFCF^[47] von S. Gozem und A. Krylov sowie ihren Mitarbeitern ist ein relativ einfach zu bedienendes Softwarepaket, welches die FCFs zwischen zwei elektronischen Zuständen berechnet und daraus ein PE-Spektrum mittels der doppel-harmonischen Näherung generiert. Dazu werden die Gleichgewichtsstrukturen, die Schwingungsfrequenzen und die Normalmoden-Vektoren der beiden elektronischen Zustände (neutral und Kation) benötigt. Diese Parameter werden direkt aus den DFT-Rechnungen erhalten. Das adiabatische Ionisationspotential kann entweder direkt mit angegeben werden oder später durch den Vergleich mit den experimentellen Daten verschoben werden. Zusätzlich muss die Temperatur mit angegeben werden, damit die Population der einzelnen Schwingungszustände des neutralen Clusters bestimmt werden kann.

Anschließend wird das Überlappintegral der Normalmoden des Ausgangs- und Endzustands maximiert. Wie gut diese Maximierung funktioniert, kann anhand der Überlappmatrix abgelesen werden. Diese sollte möglichst diagonal sein, damit nachfolgend die FCFs und Energien der einzelnen vibronischen Übergänge errechnet werden können. Aus diesem Grund ist es wichtig, dass sowohl die Geometrien der beteiligten elektronischen Zustände ähnlich sind als auch die Nummerierung der Normalmoden in beiden Geometrien die Gleiche ist. Letzteres ist für Cluster mit über acht Atomen (also mehr als 18 Schwingungen) nicht trivial, da die Schwingungsmoden anhand ihrer Frequenzen manuell sortiert werden müssen. Die gleiche Schwingungsmode kann sich allerdings von der neutralen zur kationischen Struktur um bis zu 100 cm⁻¹ unterscheiden. Diese manuelle Zuordnung wird mit zunehmender Atomanzahl immer schwieriger, was die Verwendung des Programms für große Cluster erschwert.

Zusätzlich zu dem Problem der richtigen Zuordnung der Normalmoden berücksichtigt das Programm auch keine Herzberg-Teller (HT)^[48] Übergänge, da es sich strikt in der harmonischen Näherung bewegt. Dadurch kann es sein, dass manche vibronischen Übergänge nicht erfasst werden. Dazu gehören neben unterschiedlichen Intensitätsverteilungen im Vergleich zum Experiment auch das Fehlen verschiedener Kombinationspeaks.^[48] Diese Kombinationspeaks entstehen dadurch, dass in einem Molekül gleichzeitig verschiedene Schwingungsmoden an- und abgeregt werden können.^[48, 49] Solche Übergänge werden in der doppelt harmonischen Näherung nicht betrachtet.

FC-HT in Gaussian16

Mit Hilfe des nicht frei zugänglichen Programms *Gaussian16* (G16) ist es möglich, sowohl die FCFs als auch die HT-Kopplungen für eine Vielzahl an vibronischen Übergängen zu berechnen. Demnach sind hier auch sämtliche Informationen zu den einzelnen Zuständen vorhanden und es werden sowohl Intensitätsvorhersagen als auch die Zuordnung der Peaks zu den jeweils beteiligten Zuständen ausgegeben.^[50, 51] Der Nachteil an der Verwendung von G16 ist einerseits, dass eine Lizenz für die Software erworben werden muss und andererseits das nur eine sehr unspezifische Dokumentation des Franck-Condon-Herzberg-Teller (FCHT)-Moduls vorliegt. Diese unspezifische Dokumentation sorgt dafür, dass eine Einarbeitung in das Modul und die Handhabung von Fehlermeldungen extrem zeitaufwändig ist.

Vergleich der beiden Programme anhand des Benzol-Moleküls

Um die Aussagekraft der Ergebnisse der beiden Simulationsprogramme miteinander zu vergleichen, wird im Folgenden Benzol als gut untersuchtes Molekül verwendet und das PES mit beiden Programmen berechnet. Für beide Simulationen wurde jeweils der gleiche Basissatz und auch das gleiche Funktional verwendet. Hierbei handelt es sich um den Basissatz DEF2-SVP und ein Hybridfunktional mit lokaler und nicht lokaler Korrelation (B3LYP). Bei beiden Simulationen wird der gleiche Wert der Temperatur von 298 K und die gleiche Bandbreite für die Linienverbreiterung in Höhe von 50 cm^{-1} verwendet. Ebenfalls wurde für die bessere Vergleichbarkeit nur der FC-Teil des FCHT-Moduls verwendet, also keine HT-Terme berechnet. Damit die Spektren in der gleichen Abbildung dargestellt werden können, wurden sie jeweils auf die Intensität des 0-0 Übergangs normiert und dieser für alle Spektren auf die gleiche Energie (72.706 cm^{-1} bzw. $9,014 \text{ eV}$) gesetzt. In G16 ist es zusätzlich möglich, die einzelnen Übergänge den beteiligten Schwingungsquantenzahlen zuzuordnen, weshalb diese einzeln in Abbildung 2.7 dargestellt sind. Das ezFCF-Spektrum ist dabei in schwarz dargestellt, der 0-0 Übergang aus G16 in rot, die verschiedenen 1-1 Übergänge in orange und die verschiedenen 0-1 Übergänge in blau. Die 1-0 Übergänge besitzen im betrachteten Energiebereich von 72.000 cm^{-1} bis 75.000 cm^{-1} keine ausreichende Intensität. Zu

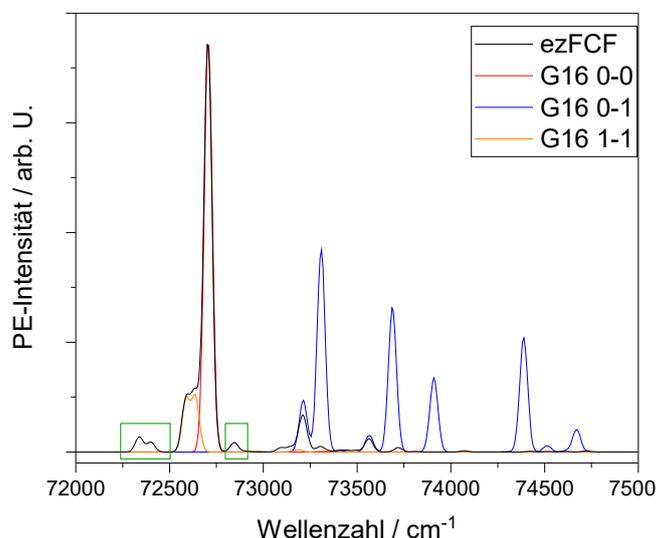


Abb. 2.7: Vergleich der simulierten PE-Spektren von Benzol mit Hilfe der beiden Programme ezFCF (schwarz) und Gaussian16 (rot, blau und orange). Das Spektrum aus G16 wurde in einzelne Übergänge aufgeteilt. Für beide Berechnungen wurde der gleiche Basissatz und das gleiche Funktional verwendet sowie die gleiche Linienverbreiterung und Anregungstemperatur gewählt.

erkennen ist, dass die beiden Programme ähnliche PE-Spektren erzeugen, die sich hauptsächlich in der Höhe der Übergangsintensität unterscheiden. Dies liegt vermutlich an der bereits beschriebenen manuellen Anpassung der Normalmoden-Reihenfolge in ezFCF. Auch nach einer Neuordnung ist es mit dem Programm nicht möglich, die Überlappmatrix ausreichend zu diagonalisieren. Dies hängt damit zusammen, dass die Normalmoden zwischen den beiden Zuständen nicht vollständig übereinstimmen und die Überlappmatrix nicht vollständig diagonalisiert werden kann. Es ist aufgrund der fehlenden Dokumentation für G16 nicht eindeutig, wie dieses Problem dort behandelt wird, allerdings stimmen die Simulationen mit Hilfe von G16 sehr gut mit Literaturdaten^[52] überein. Der 0-0 Übergang und die Serie an 1-1 Übergängen des G16-Spektrums sind zudem auch identisch mit der Simulation basierend auf ezFCF. Demnach scheinen diese Übergänge in beiden Spektren ausreichend gut beschrieben zu werden. Der größte Intensitätsunterschied ist bei den 0-1 Übergängen zu erkennen. Hier sagt G16 deutlich intensivere

Signale voraus, als ezFCF-Spektrum. Dennoch können die Übergänge noch im ezFCF-Spektrum erkannt werden. Einzig die grün markierten Signale aus dem ezFCF-Spektrum sind im G16 Spektrum nicht sichtbar. Vermutlich stammen diese Signale aus einem weiteren Oberton, welcher in G16 aufgrund der maximal berücksichtigten Zustände nicht berechnet wird. Es ist nicht ganz klar, wie die Anzahl an berücksichtigten Zustände in G16 erhöht werden können. Allerdings zeigt auch das Literaturspektrum^[52] diese Signale, weswegen ein Fehler in der ezFCF-Simulation ausgeschlossen wird.

Abschließend lässt sich feststellen, dass die Auswahl des Simulationsprogramms von mehreren Faktoren abhängt. Soll nur der 0-0 Übergang betrachtet werden, können beide Programme verwendet werden. Kombinationsbanden und HT-Kopplungen können hingegen nur mit G16 erfasst werden. Allerdings ist die Bedienung von ezFCF deutlich intuitiver als die von G16, da dort zumindest eine übersichtliche Dokumentation vorliegt. Daher wurde ezFCF auch für die Analyse der PIY-Kurven der untersuchten Zinn-Cluster verwendet.

2.3 Erzeugung von monochromatischem VUV-Licht im Laboratorium

Die Ionisationspotentiale von Clustern liegen typischerweise im Energiebereich von 5,5 - 8,5 eV^[19, 31, 35, 36]. Um solch hohe Photonenenergien zu generieren, sind komplizierte Aufbauten nötig, wovon ein Teil im Nachfolgenden beschrieben werden soll.^[53, 54] Die hier ausgewählten Techniken begrenzen sich dabei auf die Generierung von Licht im Labormaßstab. Zwar existieren Synchrotron-Lichtquellen^[55], welche eine große Bandbreite an Energien mit großer Photonendichte bereitstellen können, allerdings sind Messzeiten an diese Anlagen sehr begehrt und auch der Betrieb einer Molekularstrahlapparatur an einer dieser sogenannten Beamlines nicht trivial.

Bei einem Teil der Cluster liegt die für die Photoionisation benötigte Wellenlänge unter 190 nm. Ab dieser Wellenlänge beginnt die Luft einen erheblichen Anteil des Lichts zu absorbieren, was die Verwendung von Vakuummethoden und auch speziellen Optiken unabdingbar macht. Aufgrund dieser Tatsache wird der Wellenlängenbereich unter 190 nm auch als VUV-Bereich bezeichnet.

2.3.1 Gasentladungslampen

Die Gasentladungslampen (oder auch Blitzlampen) sind die wohl einfachste Art VUV-Licht zu erzeugen, da sie günstig kommerziell erworben werden können. Das Prinzip dieser Lampen basiert auf der elektrischen Entladung in einem Gas mit Hilfe zweier Elektroden, durch die ein hoher elektrischer Strom fließt. Solche Lampen wurden bereits bei den ersten VUV PI-Experimenten verwendet.^[53]

Die Wellenlänge des erzeugten Lichts basiert dabei auf der Art des verwendeten Gases. Mit Hilfe einer Wasserstoff-Blitzlampe können z.B. Energien von 7,5 bis 21,4 eV erhalten werden.^[53] Da während der Entladung dieser gesamte Energiebereich polychrom erzeugt wird, wird für den Einsatz dieser Lampen allerdings ein Monochromator benötigt. Der Monochromator bestimmt sowohl die finale Auflösung als auch die Intensität des transmittierten Lichts. Je feiner das verwendete Gitter oder je schmaler die Spaltbreite im Monochromator ist, desto besser wird die Auflösung. Allerdings bewirkt eine Verkleinerung des Ein- bzw. Austrittspaltes auch, dass weniger Licht aus dem Monochromator gelangt, weswegen eine Verbesserung der Auflösung immer mit einer Reduktion der Intensität einhergeht. Aus diesem Grund kann immer nur ein Bruchteil, des durch die Lampe erzeugten Lichts, verwendet werden, was schließlich die Ionisationsausbeute stark beeinträchtigt. Die angesprochene Mindestenergie von 7,5 eV macht die



Abb. 2.8: Fotografie der in der Arbeit verwendeten Xe-Blitzlampe FX-1165 von *Excelitas Technologies*. Die Lampe besitzt ein MgF_2 -Fenster und kann damit Licht bis zu einer Energie von 10,3 eV in den Monochromator einkoppeln.

H₂-Blitzlampe ungeeignet für die Untersuchung von Metallclustern. Aus diesem Grund wurde für diese Arbeit eine Xe-Blitzlampe verwendet (siehe Abbildung 2.8). Diese Blitzlampen wurden bereits in der Vergangenheit zusammen mit Monochromatoren für spektroskopische Untersuchungen eingesetzt und liefern mit einem MgF₂-Fenster Energien von 4,0 bis 10,3 eV.^[56, 57] Da die Blitzlampen ein wellenlängenabhängiges Intensitätsprofil haben, muss zu jeder Wellenlänge die Intensität ermittelt werden (siehe Kapitel 3.2 für weitere Informationen). Blitzlampen zur Messung von PIY-Kurven an Clustern wurden vor dieser Arbeit noch nicht eingesetzt.^[19] Dies liegt sehr wahrscheinlich an der geringen Photonendichte, die auch bei sonst guter Clusterintensität zu einem schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnis an erzeugten Kationen führt. Für eine Bandbreite von 1,4 nm (vgl. Farbstofflaser: 1,8-3,6 nm) wurde bei der hier verwendeten Blitzlampe eine Fluenz von etwa $2 \cdot 10^8$ Photonen/cm² bestimmt.^[19] Dieser Wert entspricht dem, der für viele solcher Blitzlampen zu erwarten wäre.^[53]

Ein großer Vorteil dieser Lampen ist, dass sie sehr kompakt gebaut sind und auch die dazugehörigen Vakuum-Monochromatoren in der Regel eine kompakte Bauweise besitzen und demnach problemlos an fast jede Apparatur adaptiert werden können. Zudem können damit große Energiebereiche ohne Unterbrechung durchfahren werden. Um den gleichen Energiebereich mit Farbstofflasern abzudecken, werden beispielsweise bis zu 20 verschiedene Farbstoffe und mehrere Frequenz-Mischungsmethoden (siehe Kapitel 2.4) benötigt.

2.3.2 Lasersysteme

VUV-Licht kann auch mit handelsüblichen Lasern erzeugt werden. Sogenannte Excimer Laser basieren auf verschiedenen Edelgasen oder Edelgas-Halogeniden und mit diesen ist es möglich Energien von bis zu 9,8 eV zu erzeugen (Ar₂-Excimer).^[58] Allerdings sind diese Laser, wie viele andere, nicht variabel in der Wellenlänge. Es können zwar Excimer Laser mit verschiedenen Gas-Mischungen verwendet werden, um den Wert des Ionisationspotentials einzugrenzen, allerdings können keine PIY-Kurven aufgenommen werden.^[35] Um diese aufnehmen zu können, muss die Wellenlänge über einen bestimmten Bereich kontinuierlich durchstimmbare sein, was erst durch kontinuierliche Lasermedien, wie z.B. Farbstoffe oder bestimmte Festkörper (Ti-Saphir) möglich wird. Diese Laser können anschließend mittels Frequenzvervielfachung in unterschiedliche Wellenlängenbereiche gebracht werden. Zudem kann über verschiedene Frequenzmischungsmethoden, wie z.B. mit einem optisch parametrischen Oszillator (OPO), ein großer variabler Wellenlängenbereich bis hin zu 190 nm abgedeckt werden. Für solche Mischprozesse sind nichtlineare optische Kristalle nötig. Diese zeigen aber unter 190 nm eine starke Lichtabsorption und sind deswegen nicht für die direkte Generierung von VUV-Licht geeignet.^[58]

Durch die Verwendung von Gasen (H₂, Ar, Kr oder Xe) als nichtlineares optischen Medium kann durch Frequenzmischung dennoch VUV-Licht bis zu einer Energie von 19 eV erzeugt werden.^[26, 54, 59] Eine genauere Erläuterung der beiden hier angesprochen Mischungsmethoden (Kristalle und Gase) wird in Kapitel 2.4 beschrieben.

2.3.3 Laserproduziertes Plasma

Die am weitesten verbreitete Methode zur Erzeugung von VUV- oder extrem-ultraviolett (engl. *extreme-ultraviolet*) (EUV)-Licht erfolgt durch ein laserproduziertes Plasma (engl. *laser-produced plasma*) (LPP). Diese Methode wird heutzutage für die EUV-Lithografie verwendet und ist damit die Grundlage für die Produktion von Computerchips.^[60] Bei der LPP, wie sie von ASML (Advanced Semiconductor Materials Lithography) verwendet wird, wird ein intensiver Laserstrahl (>20 kW Leistung) auf einen Zinn-Tropfen fokussiert, welcher dadurch verdampft und ionisiert wird. Als Resultat dieses massiven Energieeintrags entsteht ein Plasma, welches Licht mit einer Wellenlänge von bis zu 13,5 nm (91,8 eV) emittiert. Röntgen-

licht der Wellenlänge 13,5 nm wird über einen Spiegel gesammelt und zur Belichtung der Silizium-Wafer verwendet.^[60]

Zinn ist allerdings nicht das einzige Material, welches für LPP Lichtquellen eingesetzt werden kann. Kupfer und Gold Targets liefern Energien von 6 eV bis zu 40 eV^[61] und Xenon basierte Aufbauten emittieren Licht von 4,8 eV bis 13,8 eV^[29, 62]. Der große Vorteil bei der Verwendung eines Gases als Target-Material ist, dass keine Rückstände des Plasmas im Vakuum zurückbleiben und somit der Wartungsaufwand reduziert wird.^[62] Da diese LPP Prozesse Licht verschiedenster Wellenlängen erzeugen ist hier, wie auch schon bei den Blitzlampen, ein Monochromator vonnöten, der ebenfalls auf einem Beugungsgitter basiert.^[63] Diese Methode unterscheidet sich also grundsätzlich nicht stark von den vorher beschriebenen Blitzlampen, es wird lediglich mehr Energie eingetragen, sodass deutlich mehr Photonen generiert werden können (Fluenz von $1 \cdot 10^{13} - 3 \cdot 10^{14}$ Photonen/cm²)^[62]. Vorteilhaft an dieser Methode ist erneut der große, ohne Unterbrechungen, abfahrbare Wellenlängenbereich.

2.4 Hochauflösende Ionisationsspektroskopie mit Hilfe von Wellenmischung

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, exakte Werte des Ionisationspotentials von Clustern zu erhalten. Aus diesem Grund ist die erreichbare Energie-Auflösung ein entscheidender Punkt beim Aufbau des Experiments und auch dafür verantwortlich, dass der Blitzlampen-/Monochromatoraufbau durch ein Lasersystem ersetzt wurde. Wie bereits erwähnt, müssen für die Generierung von VUV-Licht mittels Laserstrahlung verschiedene Mischungsmethoden verwendet werden, deren physikalischen Grundlagen in diesem Kapitel erläutert werden.

Dabei wird hauptsächlich zwischen der Summenfrequenzmischung in einem β -Bariumborat (BBO)-Kristall und der Differenzfrequenzmischung in einer Xe-Atmosphäre unterschieden. Beide Methoden basieren auf sogenannten nichtlinearen optischen Effekten. Eine Lichtwelle besitzt einen bestimmten elektrischen Feldstärkenvektor (\mathbf{E}), welcher in einem Material die Elektronen zur Schwingung anregt und somit ein Dipolmoment induziert. Die Dichte dieser Dipolmomente ist gleich der elektrischen Polarisation (\mathbf{P}). In der klassischen Optik ist der Zusammenhang aus elektrischer Feldstärke und Polarisation linear. Für sehr große Lichtfeldstärken, wie sie bei Lasern auftreten, ist diese Beschreibung allerdings nicht mehr gegeben und die Polarisation muss als Potenzreihe in der Feldstärke aufgefasst werden (Gleichung 2.6).^[58, 64, 65]

$$\mathbf{P} = \epsilon_0(\chi^{(1)}\mathbf{E} + \chi^{(2)}\mathbf{E}^2 + \chi^{(3)}\mathbf{E}^3 + \dots) \quad (2.6)$$

Dabei ist ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante im Vakuum und $\chi^{(i)}$ die Suszeptibilität der i -ten Ordnung des Materials. Diese höheren Ordnungen sind für die Frequenzkonversion des Lichts verantwortlich und treten nur in anisotropen Materialien auf.^[58]

Der Betrag der elektrischen Feldstärke einer Lichtwelle (E_i) an einem Ort, ist gegeben durch die Amplitude (A_i), die Zeit (t) und der Kreisfrequenz (ω) mit $\omega_i = 2\pi\nu_i$.^[65]

$$E_i = A_i \cdot \cos(\omega_i t) \quad (2.7)$$

Treffen in einem Kristall nun zwei Lichtwellen unterschiedlicher Amplitude und Frequenz aufeinander, ergibt sich aus Gleichung 2.6 und Gleichung 2.7 der Betrag der Polarisation 2. Ordnung zu:^[58, 65]

$$P^{(2)} = \frac{1}{2}\epsilon_0\chi^{(2)}[(A_1^2 + A_2^2 + A_1^2\cos(2\omega_1 t) + A_2^2\cos(2\omega_2 t) + A_1A_2\cos((\omega_1 + \omega_2)t) + A_1A_2\cos((\omega_1 - \omega_2)t)] \quad (2.8)$$

Die Zeitabhängigkeit der Polarisation hängt also nicht nur von den eintreffenden Frequenzen ω_1 und ω_2 sowie den Obertönen $2\omega_1$ und $2\omega_2$, sondern auch von der Summen- und Differenzfrequenz der eintreffenden Wellen ab. Dadurch können Frequenzen erreicht werden, welche durch einfache Frequenzverdopplung (engl. *second harmonic generation*) (SHG) nicht zugänglich wären. Ein Beispiel für die Dreiwellenmischung ist die Frequenzverdreifung (engl. *third harmonic generation*) (THG). So wird bei Nd:YAG Lasern die SHG (532 nm) mit der fundamentalen Wellenlänge (1064 nm) gemischt, um Licht der Wellenlänge 355 nm zu erzeugen. In dieser Arbeit wird die Summenfrequenzmischung ausgenutzt, um die Wellen zweier Farbstofflaser zu mischen und so Wellenlängen zwischen 190 und 250 nm zu erreichen. Die Vierwellenmischung, welche für die Wellenlängen unterhalb von 190 nm genutzt wird, ist streng genommen auch eine Frequenzdifferenzmethode, funktioniert aber etwas anders als die bisher beschriebene Mischung in einem nichtlinearen optischen Kristall.

2.4.1 Summenfrequenzmischung (190-250nm)

Anhand von Gleichung 2.8 ist zu erkennen, dass bei der Überlagerung zweier Laserstrahlen in einem Kristall sechs verschiedene Wellenlängen vorliegen. Welche dieser Wellen nun mit genügend Intensität aus dem Kristall austritt, ist abhängig von der sogenannten Phasenanpassung. Die Intensität der generierten Wellen ist dann am größten, wenn der Phasenunterschied des Betrags der Wellenvektoren (Δk) mit $\Delta k = k_1 + k_2 - k_3$ verschwindet. Dabei sind k_1 und k_2 die Beträge der Wellenvektoren der eintreffenden Wellen und k_3 der Betrag des Wellenvektors der austretenden Welle. Die Lichtwellen sind in diesem Fall phasengleich und vermeiden destruktive Interferenzen. Für $\Delta k = 0$ folgt unter Zuhilfenahme des Brechungsindex (n) des Kristalls die sogenannte Phasenanpassungsbedingung (Gleichung 2.9).^[64]

$$\frac{n_3\omega_3}{c} = \frac{n_1\omega_1}{c} + \frac{n_2\omega_2}{c} \quad (2.9)$$

dabei gilt: $n_i = n_i(\omega_i)$

Da die Brechungsindizes der Lichtwellen ebenfalls von deren Wellenlänge abhängen (Dispersion) und der Brechungsindex mit abnehmender Wellenlänge stark ansteigt^[66], kann diese Bedingung für den Fall, dass alle Wellen die gleiche Polarisation besitzen, nicht erfüllt sein. Aus diesem Grund werden für die Frequenzmischung anisotrope, einachsige und doppelbrechende Kristalle verwendet. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass sie eine sogenannte optische Achse (Z) besitzen, entlang welcher ein Lichtstrahl keine Doppelbrechung erfährt. Licht, welches senkrecht zur Ebene, die durch die optische Achse und den Wellenvektor (\mathbf{k}) aufgespannt wird, polarisiert ist, wird als ordentlich polarisierte Lichtwelle (o) bezeichnet (siehe Abbildung 2.9, rote Welle) und besitzt den Brechungsindex der ordentlichen Welle (n_o). Liegt die Lichtwelle in der Ebene von \mathbf{k} und Z , wird sie als außerordentlich polarisierte Lichtwelle (e) bezeichnet (blaue Welle in Abbildung 2.9) und besitzt den Brechungsindex der außerordentlichen Welle (n_e). Dieser

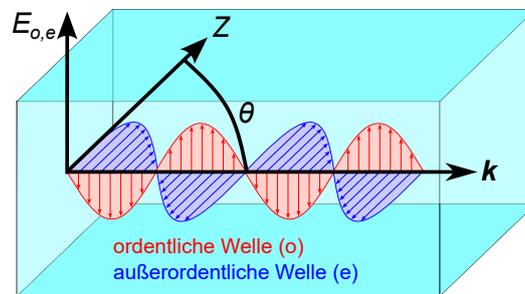


Abb. 2.9: Ordentliche (rot) und außerordentliche (blau) Lichtwellen in einem anisotropen, einachsigen Kristall, welche aufgrund der Doppelbrechung entstehen. Die Polarisation der ordentlichen Welle (o) ist senkrecht zur Z - \mathbf{k} -Ebene, während die außerordentliche Polarisation (e) parallel dazu verläuft.

Brechungsindex ist neben der Wellenlänge zusätzlich vom Winkel zwischen Z und \mathbf{k} abhängig. Durch die Veränderung dieses Winkels können die Brechungsindizes der einzelnen Wellen so angepasst werden, dass Gleichung 2.9 erfüllt ist. Aus diesem Grund wird dieser Winkel auch als Phasenanpassungswinkel (θ) bezeichnet.^[64]

Prinzipiell wird bei der Phasenanpassung zwischen zwei Typen unterschieden, die sich darin unterscheiden, wie die eintreffenden Lichtstrahlen zueinander polarisiert sind. Sind beide eintreffenden Wellen gleich polarisiert (unabhängig davon, ob sie ordentlich oder außerordentlich sind) wird von Typ-I Phasenanpassung gesprochen. Die resultierende Welle besitzt dann die entsprechend andere Polarisierung. Bei der Typ-II Phasenanpassung besitzen die beiden eintreffenden Wellen unterschiedliche Polarisierungen und

die entstehende Welle nimmt die Polarisierung einer der beiden Eintrittswellen an. Für die Reihenfolge $\omega_1 < \omega_2 < \omega_3$ werden demnach die Abkürzungen $(ooe)^-$ bzw. $(eoo)^+$ für die Typ-I Phasenanpassung und die Begriffe $(ooe)^-$, $(eoe)^-$, $(oeo)^+$ und $(eoo)^+$ für die Typ-II Phasenanpassung verwendet. Dabei steht auch hier wieder „e“ für die außerordentliche und „o“ für die ordentliche Welle, sowie + und - für positive ($n_e > n_o$) bzw. negative ($n_o > n_e$) Kristalle.^[64, 67] Eine schematische Darstellung, wie die Brechungsindizes durch Variation von θ angepasst werden können, um Gleichung 2.9 zu erfüllen, ist in Abbildung 2.10 dargestellt.^[68, 69]

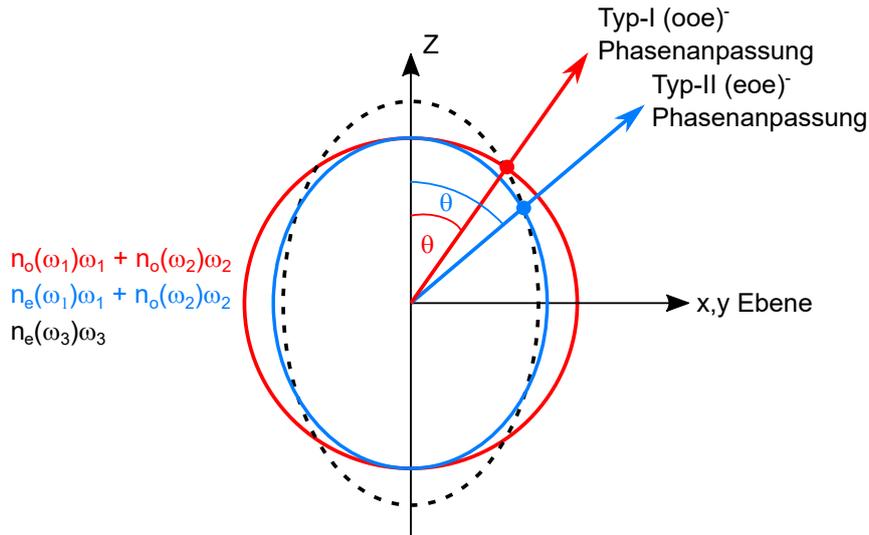


Abb. 2.10: Schematische Darstellung der Brechungsindizes eines negativen Kristalls in Abhängigkeit der Raumrichtung für die unterschiedlichen Typen der Phasenanpassung. Der Brechungsindex der generierten, außerordentlichen ω_3 -Welle (gestrichelt schwarz) muss mit der Summe der Brechungsindizes der ω_1 und ω_2 -Welle (rot für eine ordentliche ω_1 -Welle und blau für eine außerordentliche ω_1 -Welle) übereinstimmen. Dies geschieht bei den eingezeichneten Phasenanpassungswinkeln θ .^[68, 69]

Generell ist die Typ-I Phasenanpassung leichter zu realisieren und deckt auch einen wesentlich breiteren Energiebereich ab. Außerdem besitzen die verwendeten BBO-Kristalle für einige Energien nur einen erreichbaren ooe-Winkel ($\theta < 90^\circ$) und keinen erreichbaren Typ-II Winkel. Die Berechnung des ooe-Winkels leitet sich ebenfalls aus der Phasenanpassungsbedingung (Gleichung 2.9) ab und kann anhand folgender Gleichung durchgeführt werden.^[64]

$$\theta = \arcsin \sqrt{\frac{(\lambda_1 + \lambda_2)^2}{(n_o(\lambda_1)\lambda_2 + n_o(\lambda_2)\lambda_1)^2 - \frac{1}{n_o^2(\lambda_3)}} - \frac{1}{n_e^2(\lambda_3)}} \quad (2.10)$$

Die von der Wellenlänge abhängigen Brechungsindizes der ordentlichen und außerordentlichen Welle können mit Hilfe der empirischen Sellmeier-Gleichung für BBO-Kristalle (Gleichung 2.11) berechnet werden (λ in μm).^[66]

$$\begin{aligned} n_o^2(\lambda) &= 1 + \frac{0,90291\lambda^2}{\lambda^2 - 0,003926} + \frac{0,83155\lambda^2}{\lambda^2 - 0,018786} + \frac{0,76536\lambda^2}{\lambda^2 - 60,01} \\ n_e^2(\lambda) &= 1 + \frac{1,151075\lambda^2}{\lambda^2 - 0,007142} + \frac{0,21803\lambda^2}{\lambda^2 - 0,02259} + \frac{0,656\lambda^2}{\lambda^2 - 263} \end{aligned} \quad (2.11)$$

Mit Hilfe von Gleichung 2.10 und 2.11 kann vor Beginn einer Messreihe überprüft werden, welcher Phasenanpassungswinkel am Lasersystem für die gewünschte Wellenlänge eingestellt werden muss. Die verwendeten BBO-Kristalle haben alle einen sogenannten Schnittwinkel, welcher den mit dem Kristall erreichbaren Phasenanpassungswinkel vorgibt. Generell kann ein Kristall einen Phasenanpassungswinkel erreichen, der ungefähr $\pm 10^\circ$ des Schnittwinkels beträgt. Somit sind je nach gewünschter Wellenlänge und Variationsbereich auch unterschiedlich geschnittene Kristalle nötig. Die hier verwendeten BBO-Kristalle haben einen Schnittwinkel von $69,0^\circ$ und $57,4^\circ$ womit Wellenlängen von 192 - 250 nm (6,45 - 5,00 eV) abgedeckt werden können. Alle Wellenlängen über 250 nm können durch die Frequenzverdopplung oder über die Fundamentale der beiden Farbstofflaser erreicht werden.

2.4.2 Vierwellenmischung (120-190nm)

Die Vierwellenmischung basiert auf demselben Prinzip der Frequenzkonversion wie die oben beschriebene Summenfrequenzmischung, allerdings wird hier die Frequenzdifferenz bzw. genau genommen die Summendifferenz aus vier Wellen gebildet (Term 3. Ordnung aus Gleichung 2.6). Dies bedeutet, dass die resultierende Welle aus der Differenz der ersten Lichtwelle und zwei weiteren Wellen gleicher Wellenlänge entsteht. Daraus entsteht ein großer Abstimmbereich der resultierenden VUV-Strahlung. In diesem Fall werden zwei ultraviolett (engl. *ultraviolet*) (UV)-Photonen gleicher Energie und ein sichtbares (engl. *visible*) (VIS)-Photon verwendet, um die VUV-Photonen zu generieren.^[70, 71]

Die Frequenzdifferenz besitzt den Vorteil, dass sie sowohl in einem Medium mit positiven, wie auch negativen Δk generiert werden kann. Die Summenfrequenz kann nur für negative Δk gebildet werden. Somit ist die Frequenzkonversion nicht durch die Dispersion des Mediums gehindert.^[70] Zusätzlich besitzen Gase als nichtlineares Medium, anders als Kristalle, keine Zerstörungsschwelle und die Strahlen können in das Medium hinein fokussiert werden. Dies erhöht die Feldstärke und verstärkt somit die nichtlinearen Terme in Gleichung 2.6.^[71] Allerdings besitzt die so generierte VUV-Strahlung, in Folge der geringen Teilchendichte im Gas, eine sehr geringe Konversionseffizienz im Bereich von 0,0001% (vgl. Summenfrequenzmischung (engl. *sum frequency mixing*) (SFM) in BBO: bis zu 5%).^[71] Diese Effizienz kann jedoch enorm gesteigert werden, indem die beiden UV-Photonen resonant ein Energie-Niveau des Mediums anregen. Aufgrund der höheren Lebenszeit dieses angeregten elektronischen Zustandes wird die Konversionseffizienz um den Faktor 10-100 erhöht. Daher wird diese Methode auch als resonanzverstärkte Summendifferenzmischung bezeichnet.^[70, 71] Das Prinzip der resonanzverstärkten Summendifferenzmischung ist in Abbildung 2.11 am Beispiel von Xenon dargestellt.^[70] Dabei regen die beiden UV-Photonen

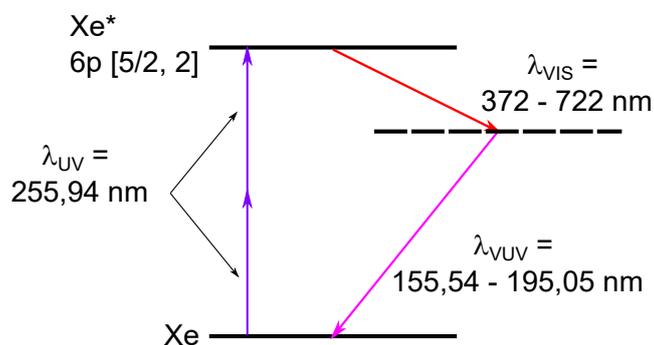


Abb. 2.11: Darstellung der resonanzverstärkten Vierwellenmischung in Xenon. Die beiden UV-Photonen (λ_{UV} lila) treffen den $6p [3/2, 2]$ Zustand im Xenon, womit die Konversionseffizienz stark verbessert wird.^[70] Durch Variation der zweiten, sichtbaren Wellenlänge (λ_{VIS} , rot) können VUV-Wellenlängen (λ_{VUV} , rosa) zwischen 155,5 und 195,1 nm erreicht werden.

(λ_{UV}) den 6p [5/2,2] Zustand im Xenon an. Der zweite Laserstrahl besitzt eine variable Wellenlänge im sichtbaren Bereich (λ_{VIS}). Dadurch wird das System in ein virtuelles Niveau (gestrichelte Linie) abgeregt und die emittierte Strahlung zwischen dem virtuellen Niveau und dem Xe-Grundzustand ergibt die gewünschte VUV-Wellenlänge (λ_{VUV}).

Diese resonanzverstärkte Summendifferenzmischung kann mit einer Vielzahl an Energieniveaus des nichtlinearen Mediums durchgeführt werden. Die Wahl des Mediums hängt demnach von der gewünschten Zielwellenlänge ab und ob die dafür nötigen Anregungszustände in dem Medium vorhanden sind. Tabelle 2.1 zeigt die erreichbaren VUV-Wellenlängen am Beispiel der beiden Edelgase Krypton und Xenon. Edelgase eignen sich generell sehr gut für die Generierung der gewünschten VUV-Wellenlänge, da sie eine Vielzahl an erreichbaren Anregungszuständen besitzen.

Tab. 2.1: Zusammenfassung der durch Summendifferenzmischung erreichbaren VUV-Wellenlängen (λ_{VUV}) mit Hilfe der Anregung eines Resonanzzustandes durch zwei UV-Photonen (λ_{UV}) in den Edelgasen Krypton und Xenon. Die Wellenlänge des sichtbaren Lasers wird dabei zwischen 372 nm und 722 nm variiert.

Krypton Grundzustand [4p ⁶] ^[72]			Xenon Grundzustand [5p ⁶] ^[73]		
Zustand	λ_{UV} / nm	λ_{VUV} / nm	Zustand	λ_{UV} / nm	λ_{VUV} / nm
5p'[1/2,0]	202,316 ^[74]	117,6 - 138,9	7p [1/2,0]	225,050 ^[75]	133,3 - 161,3
5p [1/2,0]	212,556 ^[76]	124,6 - 148,7	6p [1/2,0]	249,559 ^[59]	150,8 - 187,7
5p [3/2,2]	214,700 ^[75]	126,1 - 150,9	6p [3/2,2]	252,484 ^[77]	152,9 - 191,0
5p [5/2,2]	216,599 ^[26]	127,4 - 151,4	6p [5/2,2]	255,940 ^[70]	155,5 - 195,1

Auch bei der Verwendung von Gasen als nichtlineares Medium spielt die Phasenanpassung eine wichtige Rolle. Hier kann sich allerdings nicht die doppelbrechende Eigenschaft des Mediums zu Nutze gemacht werden, weswegen der Brechungsindex durch den Druck des Gases eingestellt werden muss.^[71] Der optimale Betriebsdruck ist wiederum wellenlängenabhängig.^[71] Alternativ kann auch ein sogenanntes Puffer-Gas verwendet werden, um mit Hilfe einer Gasmischung den optimalen Brechungsindex herzustellen. Dies führt demnach zum Einsatz einer Stoffmischung, bei der das eine Gas für die Optimierung der Suszeptibilität, also des Resonanzzustandes, verantwortlich ist und das zweite Gas für die optimale Phasenanpassung.^[71, 78]

3 Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel wird zunächst der Aufbau der Molekularstrahlapparatur erklärt und ein Einblick gewährt, wie die Cluster im Molekularstrahl generiert und gekühlt werden. Anschließend werden die beiden Aufbauten für die Photoionisation der Cluster, zum einen der Aufbau eines Monochromators mit einer Xenon Blitzlampe und zum anderen das VUV-Lasersystem genauer beschrieben. Die Xe-Lampe mit Monochromator als Ionisationsquelle diente im Laufe dieser Arbeit als „*proof of concept*“ und wurde später durch das Lasersystem ersetzt, da dieses aufgrund der deutlich geringeren Bandbreite eine genaue Bestimmung der Ionisationspotentiale der Cluster ermöglicht.

3.1 Molekularstrahlapparatur zur Erzeugung von Clustern

Die Erzeugung von isolierten Clustern in einem Molekularstrahl erfordert eine komplexe Apparatur, welche unter Hochvakuumbedingungen betrieben wird. Die nachfolgenden Unterkapitel beschäftigen sich lediglich mit dem internen Aufbau der Vakuumkammern. Es sollte dabei immer beachtet werden, dass in allen Kammern ein Basisdruck von $< 5 \cdot 10^{-7}$ mbar herrscht. Dieses Vakuum wird durch handelsübliche Hochvakuumumpfen (Öldiffusions- und Turbomolekularpumpen) mit Drehschieberpumpen als Vorpumpen erzeugt. Abbildung 3.1 zeigt den kompletten Aufbau der Laserspektroskopie-Apparatur, wie er im Laufe dieser Arbeit realisiert wurde. Für die Messung der Ionisationspotentiale von Clustern ist allerdings nur der rot markierte Bereich relevant. Eine detaillierte Erklärung der Funktionen der

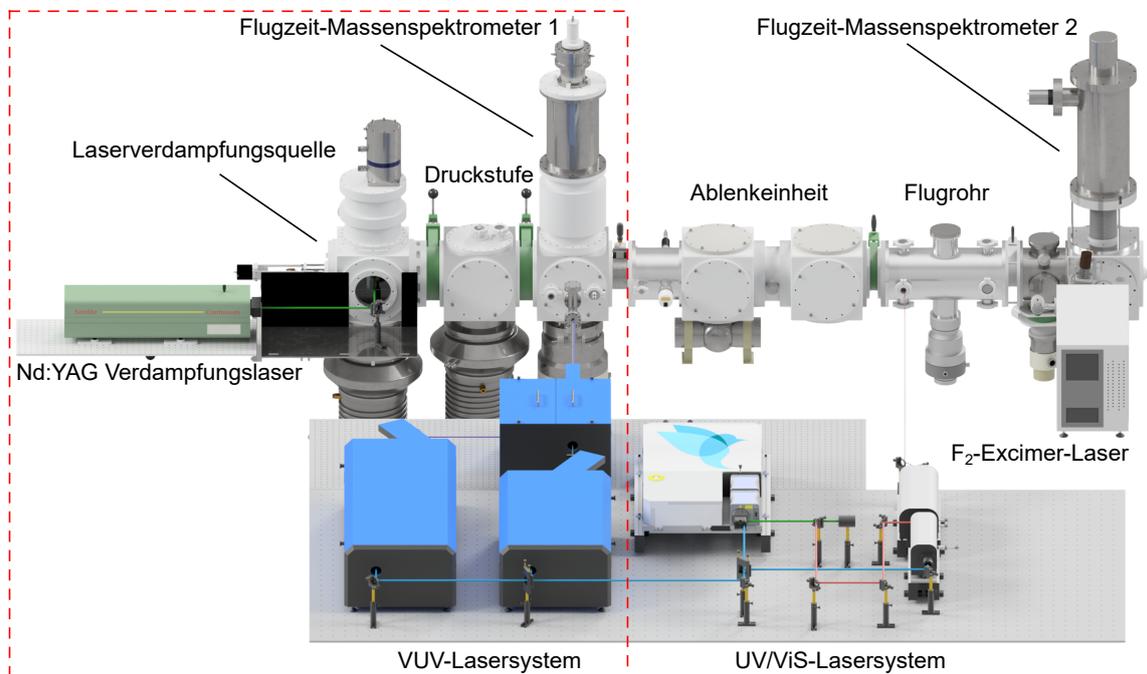


Abb. 3.1: CAD-Modell der neu aufgebauten Apparatur zur laserspektroskopischen Untersuchung von Clustern im Molekularstrahl. Für diese Arbeit ist ausschließlich der rot markierte Bereich relevant.

relevanten Bauteile erfolgt in den nachfolgenden Unterkapiteln. An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass sich der ursprüngliche Aufbau der Apparatur mit dem Monochromator als PI-Quelle (Kapitel 3.2) minimal von dem hier dargestellten finalen Aufbau unterscheidet. Der Grund dafür ist, dass die Apparatur beim Wechsel der Ionisationsquellen umgebaut wurde, um eine Vereinigung des VUV-Lasersystems mit einem OPO für Photodissoziationsexperimente^[79] zu realisieren. Somit können beide Lasersysteme mit ein und demselben Pump laser betrieben werden und beiden Experimenten stehen die Wellenlängen, Auflösung und Energien beider durchstimmbaren Lasersysteme zur Verfügung.

3.1.1 Grundlegender Aufbau der Apparatur

Die in Abbildung 3.1 dargestellte Apparatur ist in Abbildung 3.2 noch einmal schematisch gezeigt. Es wird dabei nur auf den für diese Arbeit relevanten Teil (Photoionisationsspektroskopie) eingegangen. Die Cluster

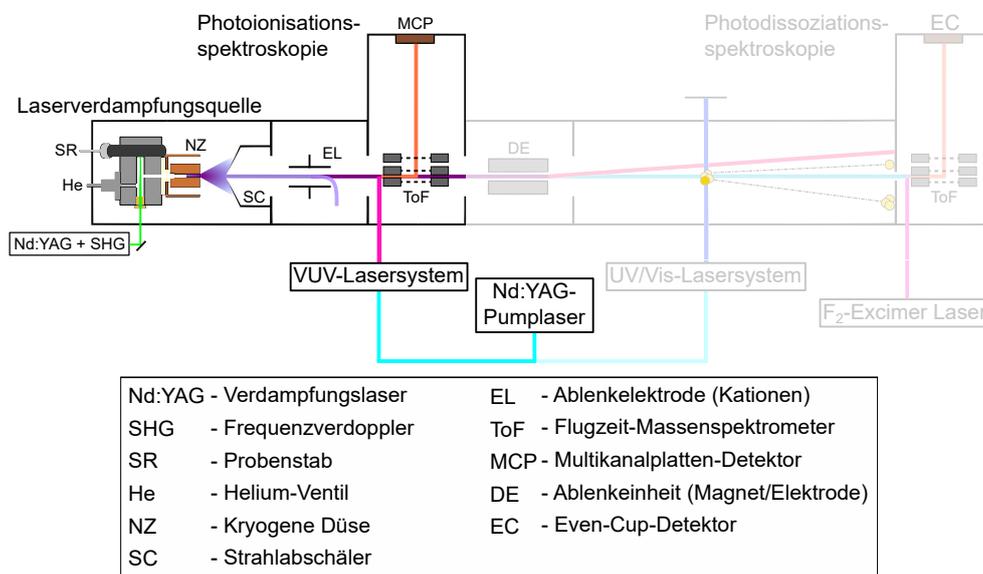


Abb. 3.2: Schema der verwendeten Hochvakuumapparatur zur Erzeugung und Spektroskopie von Clustern im Molekularstrahl. In dieser Arbeit werden die Cluster in der Laserverdampfungsquelle gebildet und über das VUV-Lasersystem ionisiert. Dabei gelangen nur ungeladene Cluster in das Flugzeitmassenspektrometer, da alle Ionen vorher durch eine Ablenkelektrode abgelenkt werden.

werden in einer Laserverdampfungsquelle erzeugt. Dabei trifft der frequenzverdoppelte, fokussierte Strahl eines Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Lasers (Nd:YAG) auf einen rotierenden Probenstab und produziert dadurch ein Plasma. Durch ein Ventil (Parker Series 9) wird Helium in den Quellenblock geleitet, welches dafür sorgt, dass die verdampften Atome durch Stöße mit dem Helium abkühlen und zu Clustern kondensieren. Durch den entstehenden Druckunterschied zwischen dem Quellenblock und der umliegenden Vakuumkammer kommt es zu einer Überschallexpansion des Helium-Cluster Gemisches aus der 20 mm langen und 2 mm großen Düsenöffnung, wodurch ein Molekularstrahl entsteht.^[80] Die Größe der Cluster und die Stabilität des Molekularstrahls können mit Hilfe der Quellparameter variiert werden. Typische Quellparameter sind: Energie des Verdampfungslasers (20-30 mJ bei 532 nm), Öffnungszeit des Helium-Ventils (620 μ s), Helium Hintergrunddruck (8 bar) und Einschusszeit des Lasers im Vergleich zur Öffnung des Helium-Ventils (0,8 ms).

Nach seiner Entstehung passiert der Molekularstrahl einen Strahlabschäler (Skimmer) mit einer 2 mm

Öffnung, wodurch ein Großteil des überschüssigen Heliums abgetrennt wird. Dies dient der Erhaltung des Hochvakuums in den darauf folgenden Kammern. Hinter dem Skimmer befindet sich eine Ablenkelektrode, welche aus einer geladenen und einer geerdeten Kondensatorplatte besteht. Dadurch werden alle direkt in der Quelle produzierten Ionen abgelenkt und nur neutrale Cluster können die Druckstufe zum Flugzeitmassenspektrometer (engl. *time-of-flight mass spectrometry*) (ToF-MS) passieren. In der ToF-MS-Kammer wird der Molekularstrahl von dem VUV-Licht getroffen und die neutralen Cluster, falls die Lichtenergie die Ionisationsschwelle übersteigt, ionisiert. Dies kann je nach Experiment entweder direkt vor oder innerhalb der ToF-MS-Netze geschehen. Die ionisierten Cluster werden anschließend senkrecht zu ihrer Flugbahn auf einen Multikanalplatten-Detektor (engl. *multi channel plate*) (MCP) beschleunigt. Die durch den MCP erzeugten Elektronen treffen anschließend auf einen Phosphorschirm, dessen Leuchten schließlich von einem Photomultiplier zeitaufgelöst detektiert und über ein Oszilloskop aufgezeichnet wird.

Sollten keine PI-Experimente durchgeführt werden, wird der VUV-Laserstrahl nicht erzeugt und der Molekularstrahl wird zunächst kollimiert und passiert anschließend eine weitere Ablenkeinheit. In dieser befindet sich entweder ein Magnet für die Durchführung von magnetischen Ablenkexperimenten^[81] oder eine Hochspannungselektrode für elektrische Ablenkexperimente.^[82] Diese Ablenkexperimente können anschließend mit Photodissoziationsexperimenten^[18] kombiniert werden, um isomerselektive Spektroskopie zu betreiben. Dieses Kombinationsexperiment befindet sich allerdings noch im Aufbau und ist auch nicht Teil dieser Arbeit.

3.1.2 Kontrolle der internen Temperatur der Cluster

Die Kontrolle der internen Temperatur der Cluster, also die Thermalisierung der Cluster, findet lediglich durch Stöße mit dem Helium statt. Das Helium hingegen wird selbst durch inelastische Stöße mit den gekühlten Wänden der Düse abgekühlt. Die Teilchenzahldichte an Helium innerhalb der Düse ist groß genug, sodass es zur Thermalisierung von Helium und Clustern kommt. Aus diesem Grund kann durch eine Kühlung der Düse auch ein Herabkühlen der Cluster, also ein Absenken der inneren Temperatur der Cluster, erreicht werden. Dadurch können insbesondere Schwingungsmoden des Clusters ausgefroren werden.

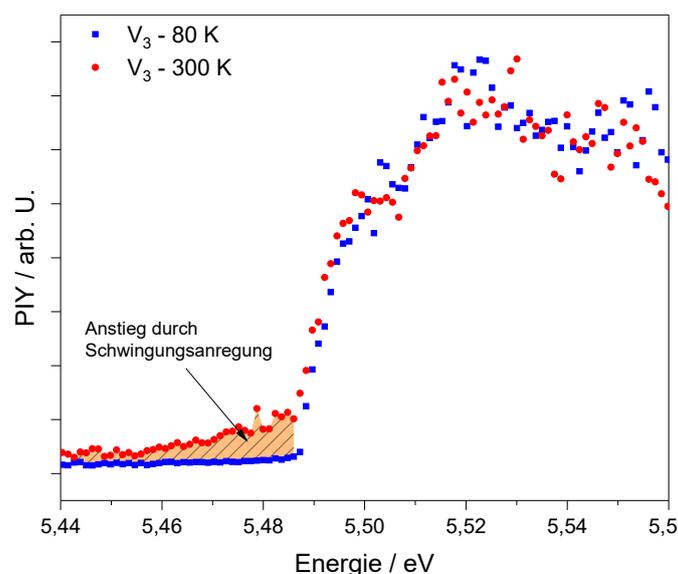


Abb. 3.3: PIY-Kurve des V_3 Clusters bei zwei verschiedenen Düsentemperaturen (80 K, blau und 300 K, rot). Zu sehen ist das Ausbleiben des Ausschmiers der PIY-Kurve bei 80 K.

Dies führt dann dazu, dass die Anstiege in der PIY-Kurve weniger ausgeschmied sind. In Abbildung 3.3 ist ein solches Ausfrieren der Schwingungsmode am Beispiel des Vanadium V_3 Clusters dargestellt. Die PIY-Kurve bei 300 K (rot) zeigt im Vergleich zu der Kurve bei 80 K (blau) einen zusätzlichen kleinen Anstieg bei 5,47 eV. Dieser Anstieg konnte in der Literatur bereits der Kombinationsschwingung $1_1^0 3_0^1$ zugeordnet werden.^[83] Bei dieser Schwingung findet eine Anregung der ersten Schwingungsmode aus $v'' = 0$ nach $v' = 1$, sowie der gleichzeitige Übergang von $v'' = 1$ nach $v' = 0$ der dritten Schwingungsmode statt. Da bei 80 K die dritte Mode thermisch nicht angeregt ist, kann diese Kombinationsschwingung nicht mehr zum Ausschmieren der PIY-Kurve beitragen. Somit ist die Variation der Düsentemperatur ein wichtiges Hilfsmittel bei der Deutung der experimentellen PI-Spektren.

Die Kühlung der Cluster findet über einen Helium-Kryostaten statt, dessen Kaltkopf mit der Düse verbunden ist. Abbildung 3.4 zeigt eine Schnittdarstellung der Clusterquelle, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurde. Die verbindenden Bänder aus sauerstofffreiem Kupfer, welche den Kaltkopf mit der Düse verbinden, sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Der kryogene Kaltkopf und die Kupferdüse sind zusätzlich

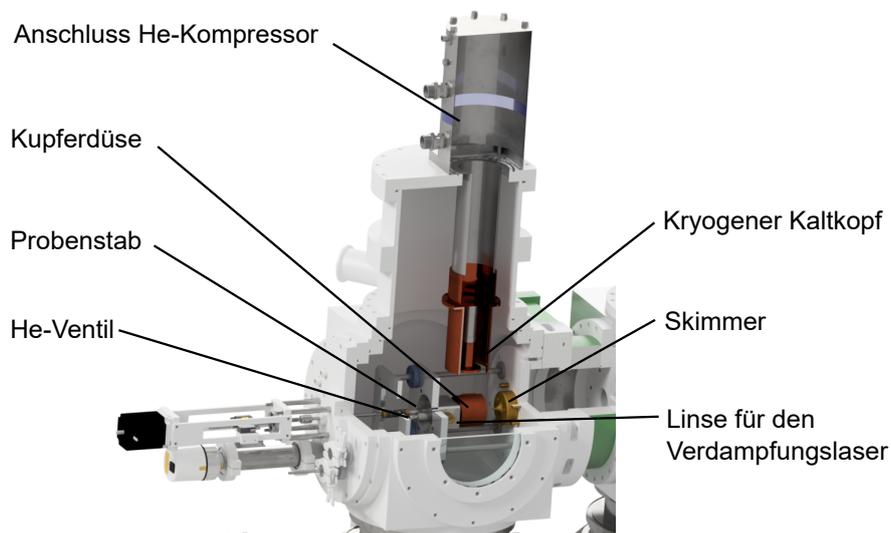


Abb. 3.4: Schnittdarstellung der verwendeten Clusterquelle mit der Möglichkeit die Cluster abzukühlen. Aus Übersichtsgründen ist die Verbindung der Kupferdüse mit dem Kaltkopf nicht dargestellt. Sowohl der Kaltkopf als auch die Düse bestehen aus einem zweistufigem Aufbau, bei dem das kalte Innere durch einen Hitzeschild zusätzlich abgeschirmt wird.

mit einem Hitzeschild versehen, wodurch der zweistufige Aufbau der Kühlung zustande kommt. Dieser erlaubt es die Düse auf eine Temperatur von bis zu 30 K abzukühlen. Eine weitere Reduzierung der Temperatur könnte durch das Vorkühlen des Heliums aus dem He-Ventil erreicht werden.^[84] Der dafür nötige Aufbau ist bereits in Planung, konnte aber vor Abschluss dieser Arbeit nicht mehr umgesetzt werden. Die Kontrolle der Düsentemperatur findet über eine Silizium-Diode (Lakeshore DT-670C-CU) statt, welche über Wärmeleitpaste (Thermal Grizzly Kryonaut Extreme) und den Kupferbändern an der Düse befestigt ist. Der dazugehörige Controller (Lakeshore Model 321) besitzt zudem zwei Heizelemente, welche ebenfalls an der Düse befestigt sind. Über diese Heizelemente ist auch eine Messung bei höheren Temperaturen (bis 400 K) möglich, was eine verstärkte Schwingungsanregung ermöglicht.

3.2 Xe-Blitzlampe mit Monochromator als Photoionisationsquelle

Wie bereits erwähnt, unterscheidet sich der Aufbau der Apparatur mit Blitzlampe und Monochromator von dem Aufbau mit Lasersystem. Der Hauptunterschied liegt darin, dass die Druckstufe nicht mehr aus einer kompletten Vakuumkammer, sondern nur noch aus einem kleinen Vierkantrohr besteht, an dem der Monochromator befestigt ist. Dieser Unterschied wird deutlich, wenn Abbildung 3.5 mit Abbildung 3.1 verglichen wird. Da die PI aufgrund der Position des Monochromators in der Druckstufe stattfindet, wird sie auch als Ionisationsregion bezeichnet. Während der Konstruktion dieses ersten Versuchsaufbaus,

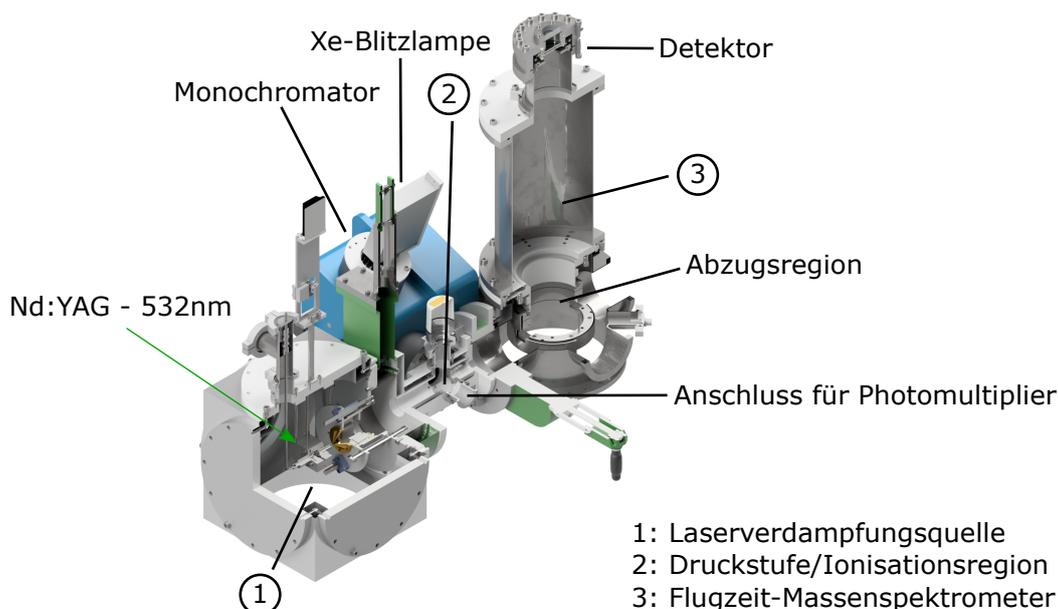


Abb. 3.5: CAD-Modell der ersten in dieser Arbeit aufgebauten Apparatur zur Messung von PI-Spektren. Der größte Unterschied zur finalen Apparatur (Abbildung 3.1) liegt in der Druckstufe, welche hier deutlich kleiner ausfällt. Zudem wird direkt in der Druckstufe ionisiert und nicht erst in der ToF-MS-Kammer.

mussten einige Herausforderungen überwunden werden, von denen in diesem Kapitel auf zwei genauer eingegangen werden soll. Zum einen ist die Photonendichte der Lichtquelle sehr gering (siehe Kapitel 2.3), wodurch dem Einkoppeln des Lichts in die Apparatur eine große Rolle zukommt. Zum anderen muss das im Monochromator befindliche Beugungsgitter kalibriert werden, da der manuelle Schrittmotor des Monochromators durch einen ansteuerbaren Schrittmotor (Physik Instrumente M227.50) ersetzt wurde.

3.2.1 Einkoppeln des Lichts in die Vakuumapparatur

Der in der Abbildung 3.5 dargestellte Aufbau der Apparatur ist die finale Version, mit der auch die in Kapitel 4.1 gezeigten PIY-Kurven aufgenommen wurden. Es war zwar mit vorherigen Aufbauten ebenfalls möglich diese Kurven aufzunehmen, allerdings verbesserte sich das Signal-zu-Rausch-Verhältnis deutlich. Dies liegt vorallem an der geringen Distanz zwischen dem Gitter im Monochromator und dem Molekularstrahl. Wie Abbildung 3.6 zeigt, beträgt der Abstand zwischen dem Gitter und dem Molekularstrahl lediglich 247 mm. Dies ist der kleinst mögliche Abstand, mit dem der Monochromator an die Apparatur adaptiert werden kann. Aus diesem Grund ist die Druckstufe bzw. der Ionisationsbereich auch so klein gewählt, um diesen geringen Abstand zu realisieren. Ein Nachteil an diesem Aufbau ist, dass der

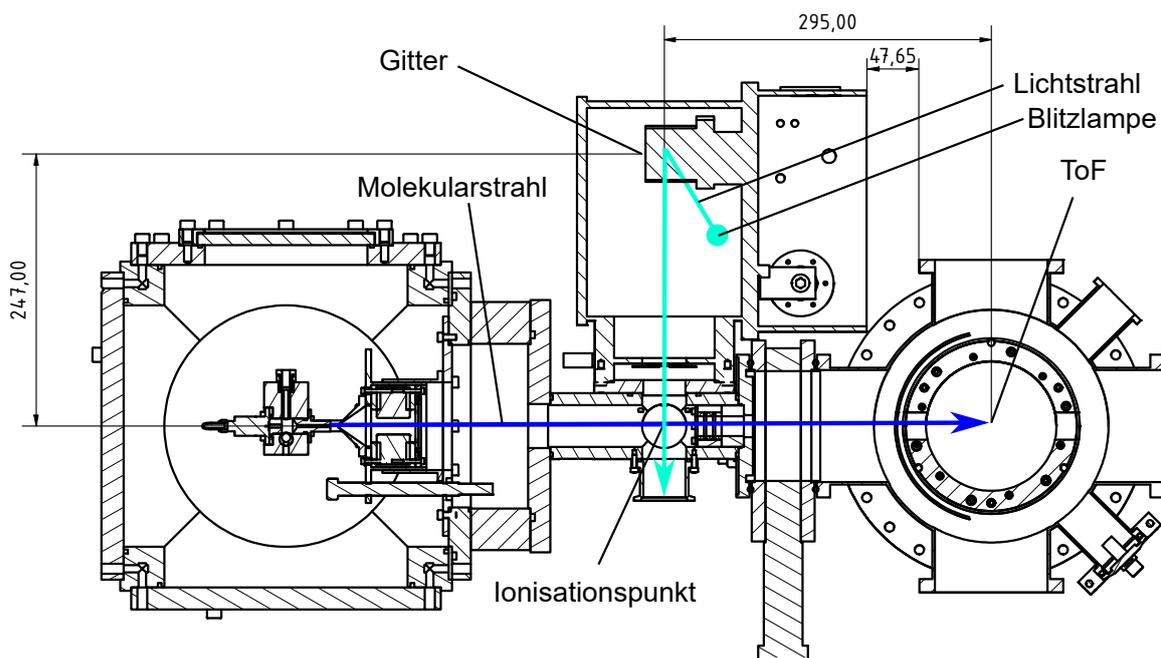


Abb. 3.6: Technische Zeichnung des finalen Aufbaus der Apparatur mit Monochromator. Bei der Konstruktion waren sowohl ein geringer Abstand zwischen Gitter im Monochromator und Molekularstrahl als auch ein geringer Abstand zwischen Ionisationspunkt und ToF-MS wichtig.

Druck innerhalb des Ionisationsbereiches und im Monochromator während der Messung bei ungefähr $5 \cdot 10^{-6}$ mbar liegt. Dies kann sowohl zu einer größeren Absorption von VUV-Licht durch Restgase, als auch zur Streuung des Molekularstrahls durch Kollisionen mit dem Hintergrundgas führen. Die Brennweite des Gitters im Monochromator beträgt 200 mm und liegt demnach leicht hinter dem Austrittsspalt. Dies erklärt auch, warum der Abstand zum Molekularstrahl so gering sein muss. Zwar könnte das Licht durch verschiedene Optiken auf einen anderen Punkt fokussiert werden, allerdings verringert jede weitere Optik den resultierenden Photonenfluss enorm. Dieser wurde bei dem Aufbau mit etwa $2 \cdot 10^8$ Photonen/cm² bei einer Bandbreite von 1,4 nm und einer Energie von 3 eV bestimmt.^[19] Da die Teilchendichte im Molekularstrahl gering ist, führt ein geringer Photonenfluss letztendlich zu einer schlechten Kationenausbeute und somit zu einem schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnis der PIY-Kurve. Neben einem möglichst großen Photonenfluss ist es wichtig den Abstand zwischen Ionisationspunkt und ToF-MS zu minimieren, da die Cluster nach der Ionisation als Kationen vorliegen, sodass der Clusterstrahl stark divergieren kann. Dieser Effekt kann zwar durch verschiedene Ionen-Optiken^[34, 85, 86] ausgeglichen werden, allerdings können die dafür nötigen elektrischen Felder zu ungewollter Feldionisation führen.^[87] Zusätzlich können die Cluster durch eine zu lange Flugzeit auch verspätet dissoziieren^[88], was ebenfalls eine Verringerung der Intensität an Photokationen zur Folge hat. Aufgrund der vertikalen Installation des Monochromators an die Apparatur ist der erreichte Abstand von 295 mm sehr nahe am physikalisch möglichen Minimum. Lediglich eine neu angefertigte ToF-MS-Kammer könnte die Strecke zwischen ToF-MS-Mittelpunkt und Ionisationspunkt nochmals um ca. 47 mm verkürzen. Es ist allerdings davon auszugehen, dass eine Reduktion keine nennenswerte Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses ergeben hätte, da dies nur etwa 15% der Gesamtstrecke entspricht. Der vertikale Aufbau des Monochromators wurde so gewählt, da dadurch der breite Teil des rechteckförmigen Lichtstrahls auf die komplette Länge des Molekularstrahls trifft.

3.2.2 Kalibrierung des Monochromators

Das Aufnehmen und Speichern der Messdaten wird über ein speziell für die Apparatur geschriebenes *LabVIEW*-Programm (National Instruments) realisiert. Um mit Hilfe dieses Programms die einzelnen Wellenlängen des Monochromators ansteuern zu können, wurde der manuelle Schrittmotor durch einen präzisen Linearaktor (Physik Instrumente M227.50) ersetzt. Dieser Linearaktor besitzt eine Genauigkeit von $0.05 \mu\text{m}$ und eine unidirektionale Wiederholgenauigkeit von $0,1 \mu\text{m}$. Dies ermöglicht es, das Beugungsgitter mit einer Präzision von $1 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$ zu bewegen, was deutlich genauer ist als die niedrigst mögliche Bandbreite des Monochromators. Allerdings hatte dieser Umbau zur Folge, dass der Monochromator neu kalibriert werden muss. Eine grobe Kalibrierung wurde mit Hilfe eines absolut kalibrierten Aufbaus des gleichen Monochromators mit identischer Blitzlampe aus der Literatur^[57] durchgeführt. Dabei wurde das jeweils gemessene Emissionsspektrum der Xe-Blitzlampe (Excelitas FX-1165) betrachtet und die Lage der Emissionslinien verglichen. Abbildung 3.7 zeigt das Spektrum aus der Literatur (blau, (A)) und das selbst aufgenommene Spektrum der Xe-Blitzlampe (rot, (B)). Die Signatur einzelner Peaks (a - f) ist in

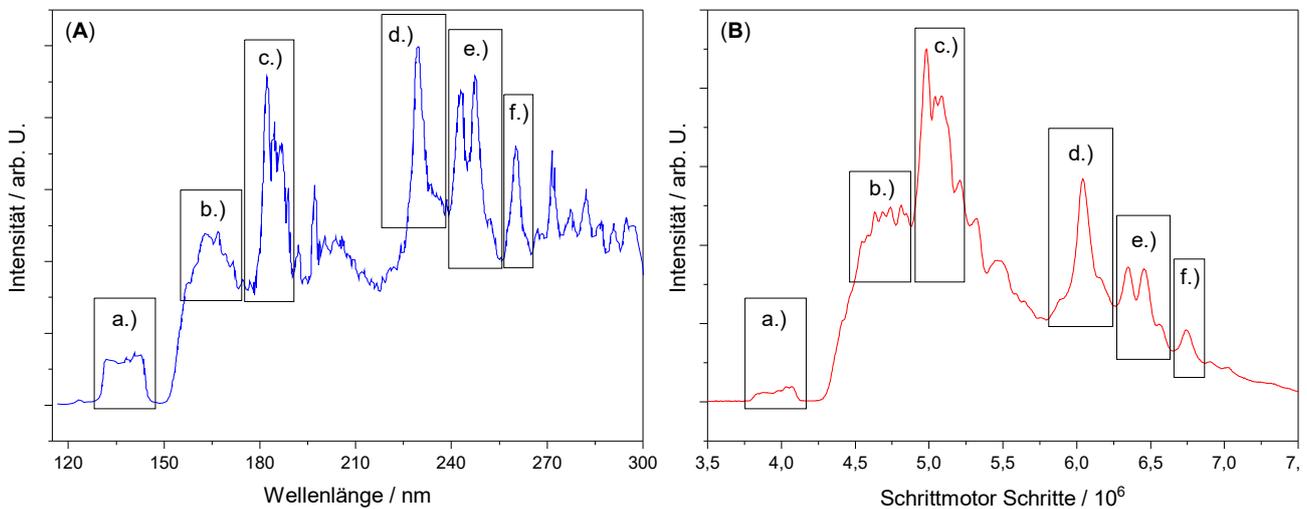


Abb. 3.7: Emissionsspektrum der verwendeten Xe-Blitzlampe aus der Literatur^[57] (blau, (A)) und des selbst aufgenommenen Emissionsspektrums (rot, (B)). Der Vergleich dieser beiden Spektrum führt zu einer Kalibriergeraden, mit deren Hilfe der Monochromator zunächst grob kalibriert werden kann.

beiden Spektren identisch, weshalb aus den Wellenlängen- und Motorpositionen dieser Signale eine Kalibriergerade erstellt wurde. Validiert wird dieses Vorgehen schließlich mit Hilfe der Ionisationspotentiale einzelner Atome. Die Ergebnisse dieser Überprüfung sind in Kapitel 4.1.1 zu finden.

Die maximal erreichbare spektrale Auflösung des Monochromators wird durch die Dispersion des Gitters (2400 Linien/mm) und nicht durch die Auflösung des Linearaktors bestimmt. Die Auflösung des Gitters beträgt $4,2 \text{ nm}$ pro Millimeter Spaltbreite. Bei einer minimalen Breite der Eingangs- und Ausgangsspalte von $\Delta = 5 \mu\text{m}$ ergibt sich eine niedrigst erreichbare Bandbreite von $0,03 \text{ nm}$ ($\sqrt{2} \cdot \Delta \cdot 4,2 \text{ nm/mm}$). In der Praxis kann diese Bandbreite wegen des zu geringen Photonenflusses bei der Verringerung der Spaltbreite nicht erreicht werden. Die kleinstmöglich einzustellende Bandbreite für einigermaßen gute Cluster-Intensitäten waren für diesen Aufbau $0,7 \text{ nm}$, was einer Spaltbreite am Monochromator von $120 \mu\text{m}$ entspricht. Diese Bandbreite konnte allerdings nur für sehr intensive Clustergrößen verwendet werden. Im Normalfall wurde eine Spaltbreite von $1,4 \text{ nm}$ gewählt. Um den Einfluss der Emissionslinien der Blitzlampe bei der Messung der PIY-Kurve zu berücksichtigen, wird ein Photomultiplier (PMT)

(Hamamatsu R6836) verwendet, dessen Position ebenfalls in Abbildung 3.5 dargestellt ist. Mit Hilfe dieses PMTs ist es möglich, den für diese Arbeit wichtigen spektralen Bereich des Monochromators (120 - 300 nm) zu erfassen. Somit wird zu jeder Wellenlänge sowohl die Clusterintensität als auch von einem separaten Oszilloskop die Lichtintensität aufgenommen. Diese Lichtintensität wird später zunächst auf die Reaktionskurve des Photomultipliers normiert und anschließend selbst zur Normierung der PIY-Kurven verwendet. Aufgrund dieser Normierungen sind die Intensitäten der PIY-Kurven auch als willkürliche Einheiten (engl. *arbitrary units*) (arb. U.) angegeben.

3.3 VUV-Lasersystem als Photoionisationsquelle

Das Lasersystem der Apparatur besteht, wie bereits erwähnt, aus einem Pumplaser (Quantel QSmart 1500), der sowohl ein Farbstofflasersystem als auch einen OPO betreibt. Der genaue optische Aufbau hierzu ist in Abbildung 3.8 noch einmal dargestellt. Der CobraStretch Farbstofflaser (CBRST) und der PrecisionScan Farbstofflaser (PSCAN) (Sirah Lasertechnik) können je nach Farbstoff sowohl mit dem frequenzverdoppelten (zweite Harmonische, 532 nm (2ω)) als auch mit dem frequenzverdreifachten (dritte Harmonische, 355 nm (3ω)) Nd:YAG Laserlicht gepumpt werden. Für die Verwendung der Xe-Zelle

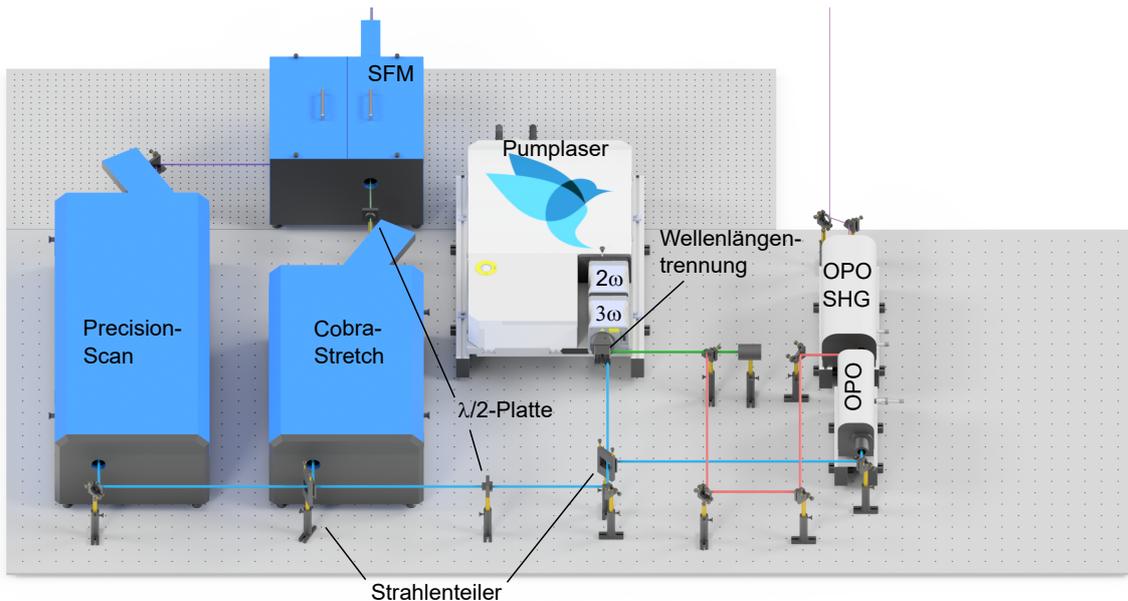


Abb. 3.8: Aufbau des verwendeten Lasersystems. Der Pumplaser (Quantel QSmart 1500) wird dazu verwendet sowohl ein Farbstofflasersystem (CobraStretch und PrecisionScan, Sirah Lasertechnik) als auch ein OPO-System (GWU Lasertechnik) zu betreiben. Die Unterschiedlichen Farben der Laserstrahlen stellen die verschiedenen Wellenlängen dar. Dabei steht rot für 1064nm , grün für 532 nm, blau für 335 nm und lila für sämtliche UV-Wellenlängen.

werden Coumarin-Farbstoffe benötigt, welche mit der 3ω gepumpt werden müssen. Das OPO-Lasersystem kann ebenfalls nur mit der 3ω verwendet werden, weshalb dies die Standardkonfiguration beim Pump Lasersystem ist. Direkt im Anschluss an die 3ω -Einheit des Pump Lasers ist eine Wellenlängentrenneinheit angebracht, welche die 3ω in Strahlenrichtung weiter führt und die 2ω sowie die Fundamentale (1064 nm) seitlich auskoppelt. Die ausgekoppelten Wellenlängen werden anschließend ebenfalls voneinander getrennt, sodass die 1064 nm zusätzlich zur Summenfrequenzmischung im OPO verwendet werden kann. Die 3ω wird durch einen Strahlenteiler in einem Verhältnis 6:1 auf das Farbstofflasersystem (6 Anteile) und das OPO-System (1 Anteil) aufgeteilt. Die Energie des Strahls für das jeweils nicht verwendete Lasersystem wird immer direkt hinter dem Strahlenteiler in einer Strahlenfalle in Wärme umgewandelt, um keine unnötige Exposition der nicht verwendeten Laser zu erzeugen. Der Pumplaser liefert auf den 1064 nm eine maximale Pulsenergie von 1,7 J und bei einem idealen Phasematching maximal 700 mJ auf der 3ω . Die Farbstofflaser können mit der gesamten Pumpleistung der 3ω betrieben werden, der OPO allerdings darf aufgrund der Zerstörungsschwelle der Kristalle nur maximal 100 mJ an 3ω Pumpleistung erhalten. Dies erklärt auch das 6:1 Verhältnis durch den ersten Strahlenteiler. Der OPO liefert mit 70 mJ Pumpleistung, je nach Wellenlänge eine maximale Pulsenergie von etwa 15 mJ, während die Farbstofflaser je nach

Farbstoff bei 400 mJ 3ω Pumpleistung eine maximale Pulsenergie von 50 mJ (PrecisionScan @500 nm) erreicht.

Auf der Seite der Farbstofflaser wird die Energie des Pumplasers noch einmal durch einen Strahlenteiler im Verhältnis 2:1 (PrecisionScan:CobraStretch) aufgeteilt. Der Grund für dieses Aufteilungsverhältnis ist, dass der PrecisionScan für die UV-Wellenlängen der Frequenzmischung in den BBO-Kristallen und dem Xenon verantwortlich ist und somit zusätzlich eine Verdopplereinheit (inkl. Wellenlängentrennung) besitzt. Durch diese Aufteilung der Laserleistung erreichen der UV-Strahl des PrecisionScans und der VIS-Strahl des CobraStretchs eine ähnliche Pulsenergie. Zur Anpassung der Polarisation beider Farbstofflaser für die Frequenzmischung (siehe Kapitel 2.4.1) befindet sich hinter dem CobraStretch noch eine $\lambda/2$ -Platte, welche je nach Wellenlänge des CobraStretchs angepasst werden muss. Beide Farbstofflaserstrahlen werden in der Einheit zur SFM kombiniert. Schließlich besteht in der SFM Einheit sowohl die Möglichkeit den BBO-Kristall für die SFM einzubauen oder aber die Xe-Zelle für die Differenzfrequenzmischung an die Apparatur anzubringen. Wenn die Farbstofflaser mit der 3ω gepumpt werden, muss auch vor dem zweiten Strahlteiler eine $\lambda/2$ -Platte für 355 nm angebracht werden, da die Farbstofflaser nur mit vertikal polarisiertem Licht funktionieren, die 3ω des Pumplasers allerdings horizontal polarisiert ist.

Auch für das Lasersystem muss die Lichtintensität für jede Wellenlänge während einer Messung aufgenommen werden, um später die Clusterkationenintensität auf die Lichtintensität normieren zu können. Hierzu befindet sich hinter der ToF-MS-Kammer einer von zwei verschiedenen pyroelektrischen Energiemessköpfen (Thorlabs ES111C bei den BBO-Kristallen oder Ophir PE9-C für die Xe-Zelle). Die Wahl der Energiemessköpfe wird anhand der zu untersuchenden Wellenlänge und der Pulsenergie des Systems getroffen. Ausgelesen werden beide Energiemessköpfe entweder über ein zweites Oszilloskop oder direkt über *LabVIEW* (nur PE9-C).

3.3.1 Aufbau zur Summenfrequenzmischung mit Hilfe von BBO-Kristallen

Die Einheit zur Summenfrequenzmischung ist mechanisch möglichst einfach aufgebaut (siehe Abbildung 3.9). In ihr befindet sich lediglich ein präziser Schrittmotor zum Drehen des BBO-Kristalls mit der passenden Halterung für das Kristall-Gehäuse und ein Kombinierspiegel. Hinter die SFM-Einheit kann

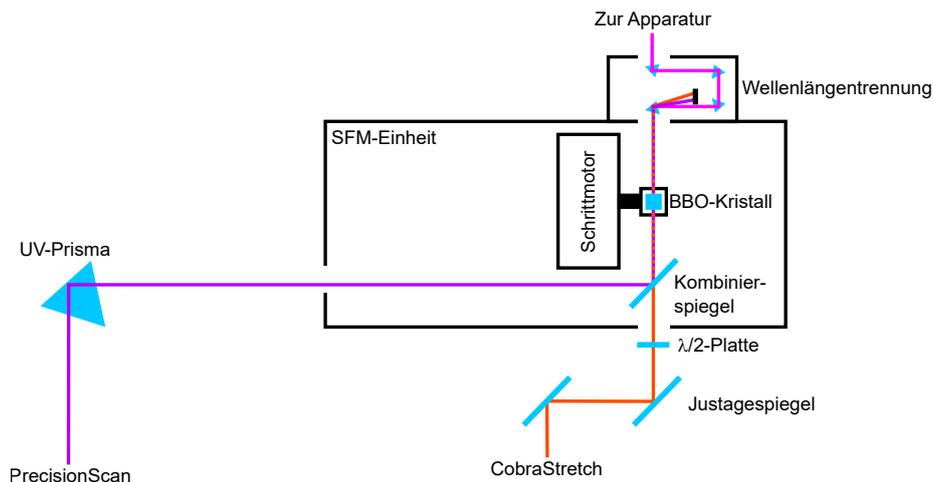


Abb. 3.9: Schematischer Aufbau der SFM-Einheit zur Summenfrequenzmischung in BBO-Kristallen. Die Laserstrahlen aus PrecisionScan und CobraStretch werden durch einen Kombinierspiegel in den BBO-Kristall eingekoppelt und erzeugen dadurch das SFM-Licht. Die drei Wellenlängen werden im Nachhinein durch eine Anordnung von vier Pellin-Broca-Prismen voneinander getrennt.

eine optionale Wellenlängentrenneinheit angebracht werden, welche aus einer Anordnung von vier Pellin-Broca-Prismen besteht. Für eine optimale Summenfrequenzmischung ist die genaue Überlagerung der beiden Eintrittsstrahlen entscheidend. Aus diesem Grund befinden sich im Strahlengang drei verstellbare, optische Bauteile, um eine optimale Überlagerung möglich zu machen. Zum einen kann über das UV-Prisma der UV-Strahl aus dem Precision-Scan optimal auf den Kombinationsspiegel ausgerichtet werden. Dieser manipuliert anschließend lediglich die Position des UV-Strahls, da der Spiegel für Wellenlängen über 320 nm transparent ist. Zum anderen kann der VIS-Strahl durch eine Spiegelanordnung direkt hinter dem CobraStretch eingekoppelt werden. Um sicher zu gehen, dass beide Strahlen übereinander liegen, existiert in der SFM-Einheit noch die Möglichkeit Lochblenden hinter dem Kombinierspiegel und vor der Wellenlängentrennung zu platzieren. Mit Hilfe dieser Lochblenden kann sicher gestellt werden, dass beide Laserstrahlen mit einem ähnlichen Winkel in den Kristall eintreten. Der Phasenanpassungswinkel des BBO-Kristalls wird anschließend über den Schrittmotor eingestellt. Um zu erkennen, wann die Phasenanpassung gelingt, muss hinter dem ersten Pelli-Broca-Prisma ein Target platziert werden, auf dem alle drei Strahlen zu sehen sind (SFM- und UV-Licht fluoreszieren auf weißem Druckerpapier). Um den SFM-Strahl trotz des sehr intensiven VIS-Strahls einstellen zu können, empfiehlt sich hier die Verwendung einer Laserschutzbrille für die Farbe des VIS-Strahls. Mit Hilfe der Laserschutzbrille ist es möglich, die Fluoreszenz des UV- und des SFM-Strahls einfacher zu beobachten. Schließlich wird der Schrittmotor des Kristalls so lange betrieben, bis der SFM-Strahl auf dem Target zu erkennen ist. Hier kann auch schon anhand der Helligkeit der Fluoreszenz annähernd das Optimum des Phasenanpassungswinkels eingestellt werden. Im Anschluss werden alle vier Pellin-Broca Prismen der Wellenlängentrennung so positioniert, dass der komplette SFM-Strahl in die Apparatur eingekoppelt werden kann.

Um nun die SFM-Wellenlängen mit der Variation der UV-Wellenlänge verändern zu können, muss eine Referenzkurve angefertigt werden, damit der Phasenanpassungswinkel an die veränderte Wellenlänge adaptiert werden kann. Diese ist auch bereits für eine Variation der UV-Wellenlänge in der SHG-Einheit des PrecisionScans nötig. Hierzu wird die Energie des reinen UV- bzw. SFM-Strahl mit einem geeigneten Energiemonitor gemessen und mit Hilfe der Laser-Software (Sirah Control) schrittweise alle Wellenlängen abgefahren, die der aktuelle Farbstoff bedienen kann. Für jede Wellenlänge wird der Kristall-Schrittmotor auf die optimale Energie eingestellt und die Position des Motors zur aktuellen Wellenlänge in eine Tabelle eingetragen. Aus dieser Tabelle kann die Software schließlich die Referenzkurve errechnen.

Wichtig bei der Verwendung von BBO-Kristallen zur SFM (oder auch SHG) ist, dass die Kristalle den richtigen Phasenanpassungswinkel erreichen können, wie in Kapitel 2.4.1 beschrieben. Tabelle 3.1 zeigt

Tab. 3.1: Häufig genutzte Farbstoffe im PSCAN (λ_{UV}) und im CBRST (λ_{VIS}) und die daraus resultierende SFM-Wellenlänge (λ_{SFM}). Außerdem ist der nötige Phasenanpassungswinkel für das Erreichen dieser SFM gegeben.

532 nm Pumpwellenlänge					
PSCAN	CBRST	λ_{UV} / nm	$\lambda_{VIS} / \text{nm}$	$\lambda_{SFM} / \text{nm}$	$\theta / ^\circ$
Pyridine 1	DCM (EtOH)	334 - 360	602 - 660	214,6 - 232,9	64,868 - 55,013
DCM (EtOH)	DCM (DMSO)	301 - 330	626 - 685	203,3 - 222,5	72,301 - 58,024
DCM (EtOH)	Rhodamine 6G	301 - 330	559 - 576	199,4 - 209,8	86,845 - 69,504
355 nm Pumpwellenlänge					
PSCAN	CBRST	λ_{UV} / nm	$\lambda_{VIS} / \text{nm}$	$\lambda_{SFM} / \text{nm}$	$\theta / ^\circ$
Coumarin 153	Pyridine 1	259 - 287	664 - 722	192,9 - 205,3	86,766 - 65,247
Pyridine 1	Coumarin 153	332 - 361	517 - 574	202,2 - 221,6	85,011 - 62,167

die Phasenanpassungswinkel (θ) für die häufig genutzten Farbstoffe und Wellenlängenkombinationen im PSCAN (λ_{UV}) und im CBRST (λ_{VIS}) bei verschiedenen Pumpwellenlängen. Für diese Arbeit stehen Kristalle mit einem Schnittwinkel von $57,4^\circ$ und $69,0^\circ$ zur Verfügung, wodurch ein Großteil der in Tabelle 3.1 angegebenen Wellenlängen (λ_{SFM}) erreicht werden kann. Der maximal mögliche Schnittwinkel für BBO-Kristalle, welcher für das Lasersystem angeboten wird, beträgt $77,0^\circ$. Dieser Kristall erreicht einen noch größeren Überlapp unter 195 nm mit der Xe-Gaszelle und kann demnach die Verwendung kurzlebiger, blauer Farbstoffe reduzieren, ist aber prinzipiell in diesem Aufbau nicht notwendig.

3.3.2 Aufbau der Gaszelle zur Differenzfrequenzmischung in Xenon

Wenn Wellenlängen unter 193 nm benötigt werden, kann die Differenzfrequenzmischung verwendet werden. Um den Umbau zwischen Differenz- und Summenfrequenzmischung zu vereinfachen, wurde in dieser Arbeit eine Gaszelle entwickelt, welche einfach an die ToF-MS-Kammer adaptiert werden kann. Zusätzlich dazu muss in der SFM-Einheit lediglich der Kristall und die Wellenlängentrennung ausgebaut und die Gaszelle eingesetzt werden. Durch Anpassen der Edelgase und der jeweiligen Anregungsresonanz können dann Wellenlängen zwischen 118 nm und 195 nm erreicht werden (siehe Kapitel 2.4.2). In Abbildung 3.10 ist der Aufbau und die Funktionsweise der Gaszelle dargestellt, welche im Verlauf dieser Arbeit mit Xenon verwendet wurde, aber theoretisch auch mit Krypton arbeitet. Die beiden Laserstrahlen (VIS = türkis, UV = lila), welche in der SFM-Einheit parallelisiert werden, sollten an verschiedenen Positionen auf die beweglichen Silica-Linse mit der Brennweite ($f = 150$ mm) treffen. Der Positionsunterschied der beiden Strahlen ist für die spätere Trennung der drei Wellenlängen entscheidend. Die Fokussierung erhöht die elektrische Feldstärke und somit die Suszeptibilität am Fokuspunkt. Die

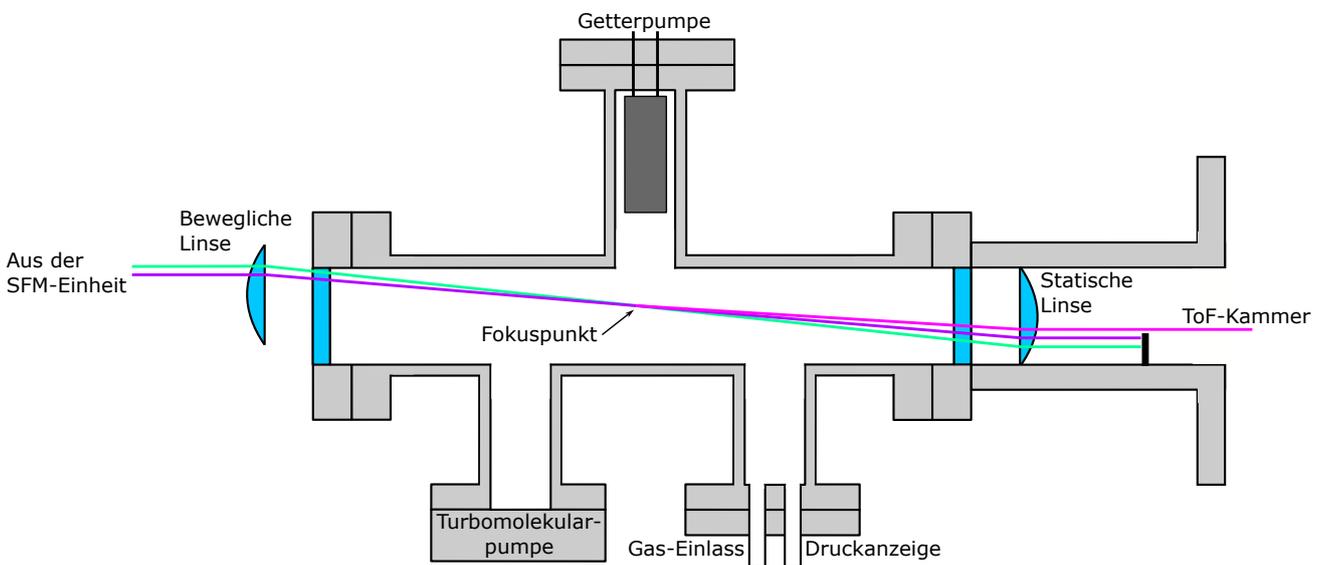


Abb. 3.10: Aufbau und Funktionsweise der konstruierten Gaszelle zur Erzeugung der Differenzfrequenz aus einem VIS- und einem UV-Laserstrahl (türkis, lila). Die beiden Laserstrahlen treffen aus der SFM-Einheit leicht versetzt auf eine Fokuslinse (SiO_2 , $f = 150\text{mm}$) und werden somit mittig in der Gaszelle fokussiert. Dort entsteht die Differenzfrequenz (pink) der beiden Strahlen, welche aufgrund der Fokuslinse unterschiedliche Ausbreitungsrichtungen haben. Nach dem Austreten aus der Gaszelle werden die Strahlen über eine zweite Fokuslinse (MgF_2 , $f = 150\text{mm}$) wieder möglichst parallelisiert, sodass der UV- und der VIS-Strahl abgefangen werden können und nicht ins ToF-MS gelangen.

Linse ist in ihrer Position veränderlich, um bei einem Wechsel der verwendeten Wellenlängen weiterhin eine optimale Wellenlängentrennung zu erzeugen. Im Fokuspunkt der beiden Strahlen wird schließlich die Differenzfrequenz aus zwei UV-Photonen und einem VIS-Photon gebildet. Nach dem Austritt der drei Laserstrahlen aus der Gaszelle, werden diese durch eine zweite, statische MgF_2 -Fokuslinse ($f = 150\text{mm}$) wieder näherungsweise parallelisiert. Dadurch ist es möglich, die drei Strahlen voneinander zu trennen, sodass nur der VUV-Strahl in die ToF-MS-Kammer gelangt. Dies ist wichtig, damit Multiphotonenprozesse ausgeschlossen werden können und keine weiteren Ionisationskanäle adressiert werden. Die Fenster der Gaszelle (blaue Rechtecke) sind ebenfalls aus MgF_2 und dichten die Zelle über eine O-Ring-Verbindung sowohl gegen Atmosphärendruck als auch gegen das Vakuum in der ToF-MS-Kammer ab. Zusätzlich zu den beiden Flanschen mit den Fenstern befinden sich an der Gaszelle noch drei weitere Flanschanschlüsse. An einem dieser Anschlüsse ist über ein Ventil eine Vakuumpumpe angeschlossen, welche zur Evakuierung der Gaszelle vor dem Befüllen mit Xenon verwendet werden kann. Neben dem Flansch für die Vakuumpumpe befindet sich ein Anschluss für den Gaseinlass und die Druckmessung. Der Gaseinlass wird über ein Feindosierventil (Ham-Let HXF-1300) geregelt und kann dadurch präzise eingestellt werden. Dies ist vor allem für die korrekte Phasen Anpassung relevant, da die Intensität des VUV-Lichts stark vom Xe-Druck abhängt.^[70, 71] Der in der Kammer vorherrschende Druck kann über eine Messröhre (Pfeiffer CMR-261) ausgelesen werden. Dabei ist zu beachten, dass diese Messröhre im Druckbereich zwischen 0,1 und 1100 mbar arbeitet. Eine Druckmessung des Hochvakuums, welches durch die Turbomolekular- und die Getterpumpe erzeugt wird, ist nicht möglich, da die Messröhren für diese Druckbereiche nicht für Edelgase geeignet sind und somit zwei Messröhren benötigt werden würden. Optimalerweise beträgt der Druck von reinem Xenon in der Gaszelle 5-300 mbar, je nachdem auf welche Wellenlänge optimiert werden soll.^[59] Der letzte Anschluss an der Gaszelle wird durch eine Getterpumpe (Saes Getters Capacitorr D200) besetzt, welche zur Aufreinigung des Gases zuständig ist. Die Reinheit des Gases hat einen großen Einfluss auf die effektive Erzeugung des VUV-Lichts.^[89] Verunreinigungen wie Sauerstoff können einerseits das VUV-Licht absorbieren, andererseits können sie auch Gasdurchbrüche verursachen. Aus diesem Grund ist es wichtig die Reinheit des verwendeten Xenons (AirLiquide, 4.0) zu verbessern. Der Vorteil einer Getterpumpe ist, dass der Pumpprozess durch Chemiesorption getrieben ist und somit Edelgase nicht beeinflusst. Solange die Getterpumpe also nur passiv betrieben wird, kann sie Restgase aus dem Xenon entfernen und eine deutliche Verbesserung der VUV-Ausbeute bewirken. Um sonstige Kontaminationen des Gases zu vermeiden, wurde die Xe-Zelle bei der Herstellung elektropoliert, sodass beim Evakuieren möglichst wenig Restgas an den Zellwänden adsorbiert. Die Zelle selbst besitzt CF-Flansche (Kupferdichtungen), welche eine sehr niedrige Leckrate besitzen und nicht ausgasen. Die O-Ring Dichtungen der Fenster bestehen ebenfalls aus gering ausgasendem Material (Viton[®] (FKM)). Somit kann die mit Xenon befüllte Zelle (Volumen: ca. 0,4 L) etwa 1-2 Monate genutzt werden, bevor das Xenon ausgetauscht werden muss.

4 Ergebnisse

Im Nachfolgenden werden die experimentellen Ergebnisse vorgestellt, die mit den beiden Photoionisationsquellen erhalten wurden. Dabei soll zunächst anhand der Blitzlampe und dem Monochromator gezeigt werden, dass es mit diesem Aufbau prinzipiell möglich ist, aussagekräftige PIY-Kurven aufzunehmen. Anschließend werden diverse Ergebnisse des Monochromator-Aufbaus mit dem des Lasersystems verglichen, um die Unterschiede der beiden Systeme herauszuarbeiten. Zusätzlich werden die Ergebnisse mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen analysiert, was einerseits ein besseres Verständnis des Ionisationsverhaltens ermöglicht und andererseits auch eine Validierung der DFT für die untersuchten Cluster erlaubt.

4.1 Photoionisationsspektroskopie mit Monochromator und Xe-Blitzlampe

Der entsprechende Versuchsaufbau ist bereits in Kapitel 3.2 erklärt worden. In diesem Kapitel soll die Validierung des Systems mit Hilfe der bekannten Werte der IPs verschiedener Metallatome genauer vorgestellt werden. Zusätzlich werden die bereits in der Literatur^[19] veröffentlichten Messungen zu reinen und mit Eisen dotierten Zinn-Clustern mit 8-12 Atomen erläutert.

4.1.1 Kalibrierung des Systems mit Hilfe verschiedener Metallatome

Die Grobkalibrierung des Monochromators wurde über das in Kapitel 3.2.2 beschriebene Verfahren durchgeführt. Der Hersteller der Blitzlampen kann keine Garantie über die Wellenlängenstabilität der Blitzlampen geben, weswegen die durchgeführte Kalibrierung zunächst validiert werden muss. Hierzu wurden fünf Atome ausgewählt, deren Ionisationspotentiale im Energiebereich zwischen 5,5 eV und 7,5 eV liegen. In Tabelle 4.1 sind die gemessenen Ionisationspotentiale und die Literaturwerte für die fünf Atome Indium, Yttrium, Vanadium, Molybdän und Zinn angegeben. Die dazugehörigen PIY-Kurven sind

Tab. 4.1: Experimentelle IPs verschiedener Metallatome, die die Genauigkeit der Monochromatorkalibrierung validieren. Die dazugehörigen PIY-Kurven sind in Abbildung 4.1 zu sehen.

Atom	experimentelles IP / eV	Literatur IP ^[32] / eV
In	5,78 ±0,04	5,786
Y	6,20 ±0,04	6,217
V	6,72 ±0,05	6,746
Mo	7,06 ±0,12	7,092
Sn	7,38 ±0,06	7,344

in Abbildung 4.1 dargestellt. Zu erkennen ist, dass die gemessenen IPs innerhalb der Fehlergrenzen immer mit den Literaturwerten übereinstimmen. Somit kann von einer korrekten Kalibrierung ausgegangen werden und alle weiteren Messungen wurden mit dieser Kalibrierung durchgeführt. Die Fehlergrenzen werden aus den Spaltbreiten des Monochromators (Δ) nach $\Delta\lambda = \sqrt{2} \cdot \Delta \cdot 4,2 \text{ nm/mm}$ berechnet. Die Spaltbreiten betragen bei den Messungen für das Mo-Atom 0,5 mm und für alle anderen Atome 0,25 mm. Die Umrechnung von der Wellenlänge in die Photonenenergie führt dazu, dass die Fehlergrenzen bei der Bestimmung des IPs mit zunehmender Photonenenergie größer werden.

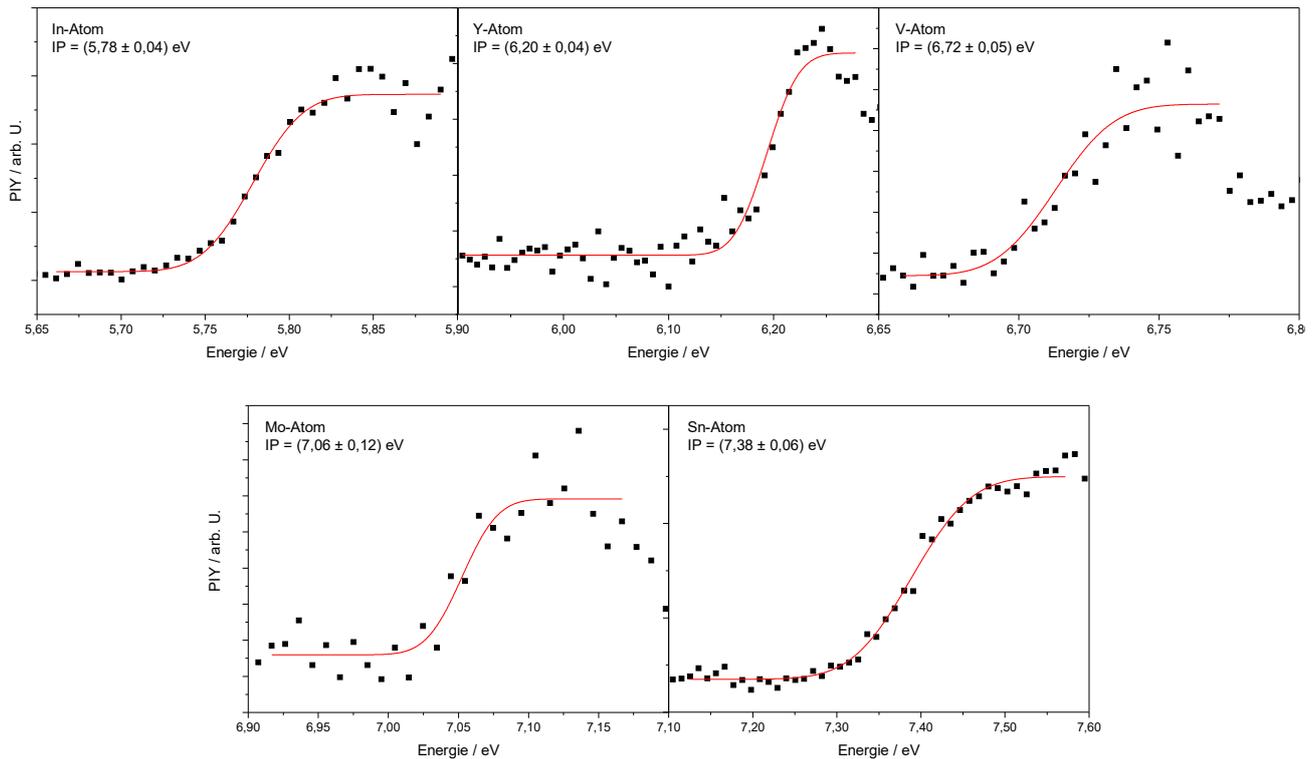


Abb. 4.1: Experimentelle PIY-Kurven verschiedener Metallatome, die die richtige Monochromatorkalibrierung bestätigen. Die schwarzen Quadrate stellen die experimentellen Daten mit der daran angepassten Fehlerfunktion (Gleichung 2.3) in rot dar. Für Sn, V, Y und In beträgt der Abstand zwischen zwei benachbarten Messwerten 0,25 nm und die Bandbreite des Monochromators 1,4 nm, während für Mo diese Werte aufgrund der geringen Intensität des Mo-Atoms verdoppelt werden. Der Wendepunkt der angepassten Fehlerfunktion liefert das AIP.

In den PIY-Kurven aus Abbildung 4.1 ist ebenfalls zu erkennen, wie die Abhängigkeit der Kurvenqualität mit der Signalintensität der Atome korreliert. Alle hier gezeigten Spektren entsprechen jeweils der Mittelung aus zehn verschiedenen Durchläufen der Photonenergie mit einer Schrittweite von 0,25 nm (0,5 nm für das Mo-Atom). Für das In- und das Sn-Atom entsprechen die Kurvenverläufe eindeutig denen der angepassten Fehlerfunktionen, da die Signalintensität dieser Spezies sehr gut waren. Zusätzlich zeigen die PIY-Kurven von Atomen mit geringer Intensität auch einen Abfall der PIY hinter der Ionisationsschwelle. Die Ursache für diese Beobachtung konnte im Laufe dieser Arbeit nicht geklärt werden. Je schlechter die Intensität in der PIY-Kurve ist, desto größer ist die Unsicherheit bei der Anpassung der Fehlerfunktion. Die Steigung im Wendepunkt der Fehlerfunktion, welche die experimentelle Bandbreite angibt (Gleichung 2.3), verändert sich allerdings nicht signifikant durch die Variation der Fehlerfunktion, weswegen sie bei der Betrachtung der Fehlergrenzen nicht weiter beachtet wird, d.h. die angegebenen Fehler spiegeln die Bandbreite des VUV-Lichts infolge der endlichen Spaltbreite des Monochromators wieder.

Bei Betrachtung der zur Steigung im Wendepunkt der Fehlerfunktion korrespondierenden FWHM für beispielsweise das Sn-Atom fällt auf, dass sie mit 0,10 eV etwa doppelt so groß wie aufgrund der Dispersion des Gitters und den Eingangs- und Ausgangsspalten des Monochromators zu erwarten wäre. Dies deutet darauf hin, dass die Blitzlampe nicht optimal auf den Eintrittsspalt des Gitters ausgerichtet ist. Darüber hinaus verhält sich die Blitzlampe nicht wie eine Punktlichtquelle. Beide Effekte zusammen führen dazu, dass die FWHM aus der Fehlerfunktionsanpassung im Vergleich zu dem ursprünglich geschätzten Wert

von 0,06 eV deutlich erhöht ist. Demnach ist dieser Wert nur eine untere Schwelle und die Bestimmung des IPs ist mit diesem Aufbau mit einer Genauigkeit von 0,10 eV möglich.

4.1.2 Ionisationspotentiale von Zinnclustern mit einer Größe von 8-12 Atomen

Nach erfolgreicher Kalibrierung des Aufbaus mit Blitzlampe und Monochromator konnten erstmalig PIY-Kurven von reinen Zinn-Clustern aufgenommen werden und deren Ionisationspotentiale mit einer Fehlergenauigkeit von 0,10 eV bestimmt werden.^[19] Die Größe der untersuchten Sn-Cluster reicht von acht bis zwölf Atomen, da diese Spezies genug Intensität im Molekularstrahl aufweisen, um mit der geringen Lichtintensität der Blitzlampe quantitativ auswertbare PIY-Kurven zu generieren. Zur Deutung der experimentellen Daten wurden zusätzlich Franck-Condon Simulationen der einzelnen Cluster mit Hilfe experimenteller Daten durchgeführt.

Die PE-Spektren wurden mit Hilfe der ezFCF-Software von Gozem und Krylov berechnet (siehe Kapitel 2.2.2).^[47] Um diese Software anwenden zu können, sind geometrische Strukturen der neutralen und ionisierten Cluster erforderlich, die durch quantenchemische Berechnungen erhalten werden. Für die hier untersuchten Cluster wurden diese Berechnungen bereits in einer früheren Arbeit unserer Arbeitsgruppe durchgeführt.^[18] Wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, wurde dazu eine GO der neutralen Cluster auf Grundlage eines genetischer Algorithmus (GA)s mittels pw-DFT und dem Quantenchemie-Paket QuantumEspresso durchgeführt.^[44, 90] Die in dieser GO gefundenen Strukturkandidaten wurden weiter optimiert, wofür das PBE0-Funktional und der cc-pVTZ-PP-Basissatz verwendet wurden.^[91-93] Die geometrischen Strukturen der kationischen Cluster wurden ebenfalls auf diese Art und Weise berechnet. Bei einigen Clustern mussten die Normalmoden und die Nummerierung der Atome der Kationen manuell geordnet werden, damit ezFCF die Franck-Condon-Überlappungsmatrix berechnen konnte. Diese Vorgehensweise wurde gemäß des Handbuchs der Software (Version 1.2) durchgeführt.

Die Simulation liefert lediglich ein Strichspektrum der einzelnen elektronischen Übergänge. Für die bessere Vergleichbarkeit mit den experimentellen Daten wurde die endliche Auflösung des Monochromators berücksichtigt und die FWHM aus der Fehlerfunktionsanpassung für das Sn-Atom von 0,10 eV verwendet, um damit die diskreten Übergänge zu falten. Die so erhaltenen PE-Peaks (blauer Hintergrund) werden integriert und so die theoretisch vorhergesagten Photoionenausbeuten (gestrichelte blaue Linie) erhalten. In Abbildung 4.2 sind sowohl die experimentellen PIY-Kurven als auch die berechneten PE-Spektren der jeweiligen GMs dargestellt. Die verwendeten Strukturen sind ebenfalls neben den gemessenen Photoionenausbeuten abgebildet. Die Schwingungstemperatur der Cluster, deren Wert für die Simulation angegeben werden muss, wurde auf 300 K gesetzt, da die Clusterquelle bei Umgebungstemperatur betrieben wird.^[81] Da die quantenchemisch vorhergesagten Werte der AIPs systematisch von den experimentellen Daten abweichen, wurden die theoretisch vorhergesagten PE-Spektren in Abbildung 4.2 jeweils so weit verschoben, dass die bestmögliche Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie erreicht wird. Außerdem sind die berechneten Spektren aus optischen Gründen auf der Grundlage der Fehlerfunktionsanpassungen normalisiert. Die experimentell erhaltenen Werte des AIPs, die vorhergesagten AIPs auf verschiedenen Theorie-Leveln, einschließlich Daten aus der Literatur, sowie die Verschiebung der theoretischen Spektren sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Die auf Basis der quantenchemischen Daten simulierten PIY-Kurven können den ersten Anstieg der experimentellen Photoionenausbeute gut beschreiben. Mit Ausnahme von Sn₁₀ fällt auf, dass die Fehlerfunktionsanpassungen etwas stärker ausgeschmiert sind als die theoretisch vorhergesagten Kurven. Zunächst könnte vermutet werden, dass dies eine Folge thermisch angeregter Schwingungsmoden der Cluster ist. Diese Hypothese wurde untersucht, indem die theoretischen PIY-Kurven bei verschiedenen Werten für die Schwingungstemperatur simuliert wurden. Es zeigte sich, dass die erwartete Verbreiterung infolge der Schwingungsanregung durch die intrinsische Bandbreite des Versuchsaufbaus von

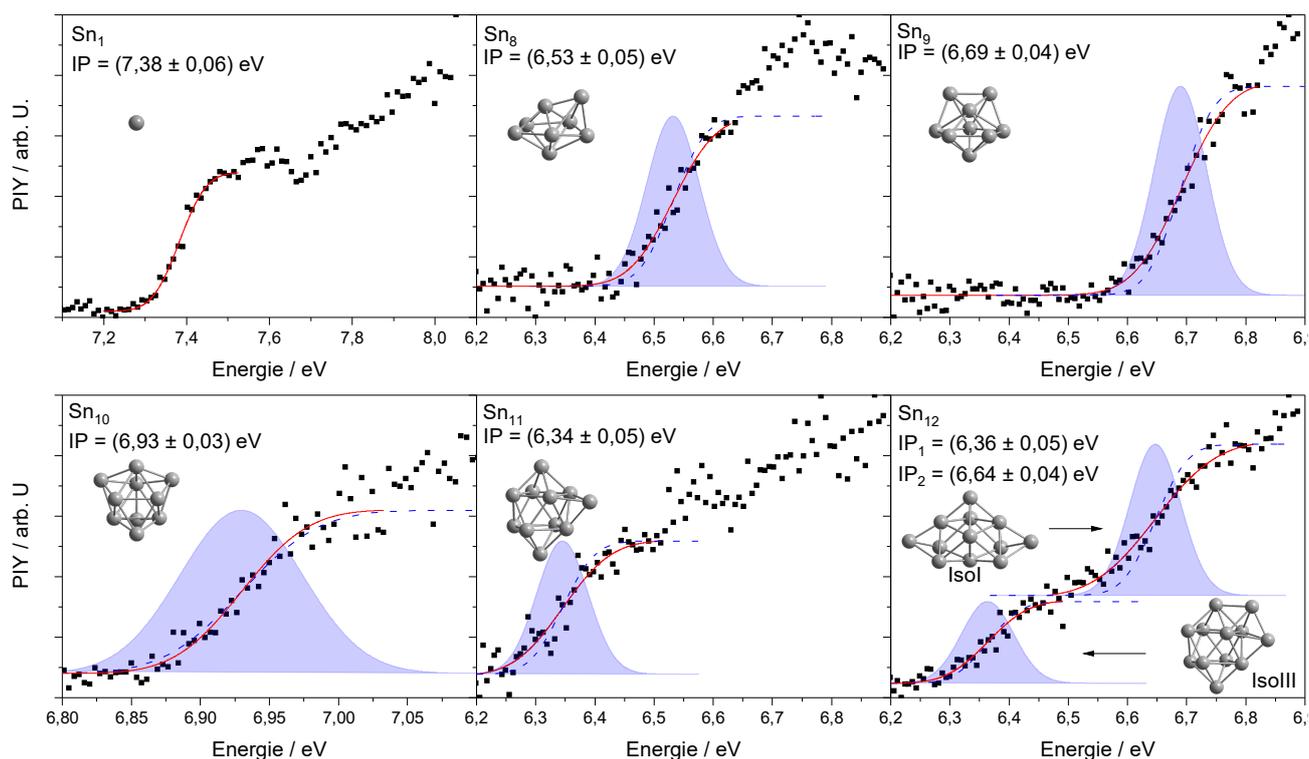


Abb. 4.2: PIY-Kurven der Sn_n -Cluster ($n = 8-12$). Die schwarzen Quadrate stellen die experimentellen Daten mit der daran angepassten Fehlerfunktion (rote Kurve) (Gleichung 2.3) dar. Die berechneten und verschobenen PE-Spektren sind als blauer Hintergrund dargestellt, während ihr Integral als blaue, gestrichelte Linien gezeigt wird. Die Daten für die Sn_{10} -Cluster wurden aufgrund der höheren Auflösung des Monochromators im Bereich von 6,8 - 7,1 eV aufgenommen. Die theoretische Simulation wurde mit der ezFCF-Software^[47] erstellt, wobei die Geometrien aus der DFT unter Verwendung des Austausch-Korrelationsfunktional PBE0 (mit cc-pVTZ-PP-Basissatz) stammen.^[18] Diese Geometrien sind neben den jeweiligen Spektren dargestellt. Für den Sn_{12} -Cluster wird im Verlauf der PIY ein zweiter Anstieg sichtbar, der auf dem Vorliegen eines zweiten Strukturisomers zurückgeführt wird. Die Zuordnung dieser beiden Isomere ist in Tabelle 4.2 dargestellt.

etwa 0,10 eV vollständig überdeckt wird. Dies lässt sich auch sehr deutlich daran erkennen, dass die FWHM für Sn_{10} deutlich reduziert ist, da die Messungen für diesen Cluster mit einer kleineren Spaltbreite durchgeführt werden konnten. Die Untersuchung von Sn_{10} mit einem wesentlich steileren Anstieg der Photoionisationseffizienz zeigt sehr schön, dass die begrenzte intrinsische Auflösung des Monochromators entscheidend für das Ausschmieren des Anstiegs der PIY-Kurve ist. Bei genauerer Betrachtung der PIY-Kurven fällt ebenfalls auf, dass bei höheren Photonenenergien kein Plateau erreicht wird. Dies liegt daran, dass mit zunehmender Photonenenergie zusätzliche Photoionisationskanäle erreicht werden, sodass kein Sättigungsverhalten der PIY erreicht wird. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits für Silizium-Cluster nachgewiesen.^[31]

Die erhaltenen AIPs in eV der einzelnen Cluster entsprechen: Sn_8 ($6,53 \pm 0,05$), Sn_9 ($6,69 \pm 0,04$), Sn_{10} ($6,93 \pm 0,03$), Sn_{11} ($6,34 \pm 0,05$), Sn_{12} ($6,36 \pm 0,05$). Der ungewöhnlich hohe Wert des Ionisationspotentials von Sn_{10} hängt mit der besonderen Stabilität dieses Clusters zusammen.^[18] Diese Stabilität erlaubte beim Sn_{10} Cluster infolge seiner hohen Intensität eine Messung mit geringerer Monochromator-

Tab. 4.2: Gemessene und berechnete Ionisationspotentiale (IPs) der untersuchten Sn_n -Cluster. Die experimentelle FWHM wird mit Hilfe von Gleichung 2.3 berechnet. Die Verschiebung der theoretischen IPs ergeben sich aus den Differenzen zwischen den berechneten und den experimentellen Werten. Diese Verschiebungen liefern die beste Übereinstimmung zwischen den experimentellen und simulierten PIY-Kurven in Abbildung 4.2. Alle experimentellen und theoretischen Werte sind in eV angegeben. Für die Referenzdaten^[20] sind keine Geometrien der Isomere angegeben, daher wird für alle Isomere einer Clustergröße das gleiche IP gezeigt. Für alle anderen theoretischen Referenzen ist das IP der jeweiligen Isomere aus den PBE0 Berechnungen zugeordnet.

n	IP^{exp}	exp. FWHM	$\text{IP}^{\text{th}/[18]}$ PBE0	th. IP shift	$\text{IP}^{\text{th}/[20]}$ B3LYP	$\text{IP}^{\text{th}/[94]}$ (B3P86)	$\text{IP}^{\text{th}/[95]}$ (PBE)	$\text{IP}^{\text{exp}/[35]}$
8 IsoI	6,53	0,12	6,20	0,33	6,25	6,97	6,42	6,29 - 6,36
8 IsoII	6,53	0,12	6,23	0,30	6,25	6,90	/	6,29 - 6,36
9 IsoI	6,69	0,13	6,36	0,33	6,46	6,96	6,50	6,55 - 6,72
9 IsoII	6,69	0,13	6,27	0,42	6,46	6,99	/	6,55 - 6,72
10	6,93	0,08	6,64	0,29	6,77	7,30	6,74	6,72 - 6,94
11 IsoI	6,35	0,13	5,92	0,43	6,09	/	/	6,05 - 6,17
11 IsoII	6,35	0,13	5,81	0,54	6,09	6,64	6,00	6,05 - 6,17
11 IsoIII	6,35	0,13	5,89	0,46	6,09	6,56	/	6,05 - 6,17
12 IsoI	6,65	0,17	6,23	0,42	6,18	6,72	6,39	5,99 - 6,05
12 IsoII	6,36	0,11	5,97	0,39	6,18	6,73	/	5,99 - 6,05
12 IsoIII	6,36	0,11	5,99	0,37	6,18	/	/	5,99 - 6,05

Bandbreite und geringeren Schrittweiten. Für Sn_9 und Sn_{10} stimmen die hier bestimmten Werte sehr gut mit Literaturdaten überein.^[35] Für Sn_8 , Sn_{11} und Sn_{12} sind die in dieser Arbeit erhaltenen Werte bis zu 0,3 eV kleiner als in der Literatur angegeben.^[35] Allerdings wurden die in der Literatur angegebenen Werte mit einem Versuchsaufbau erhalten, der nur einige wenige diskrete Laserlinien verwendet. Auf diese Weise konnte eine untere und obere Grenze für das Ionisationspotential bestimmt, aber keine PIY-Kurve aufgenommen werden. Dieses Vorgehen hatte bereits bei der Untersuchung der IPs einiger Silizium-Cluster zu Abweichungen gegenüber einem Experiment geführt, bei dem PIY-Kurven ausgewertet wurden.^[31] Die Bestimmung der AIPs auf Grundlage der PIY-Kurven scheint daher genauer zu sein als die Verwendung einiger diskreter Laserlinien. Da die Abweichungen für die Zinn-Cluster deutlich größer sind als die Bandbreite des Monochromators, wird davon ausgegangen, dass die hier berichteten Werte für die IPs zuverlässig sind.

Werden die experimentellen Werte der AIPs mit quantenchemischen Vorhersagen verglichen, so ergibt sich unabhängig von der Clustergröße eine Diskrepanz von etwa 0,3 - 0,4 eV, wenn ein Hybrid-Austausch-Korrelationsfunktional wie z.B. PBE (PBE0) verwendet wird. Es ist zu erwarten, dass diese Diskrepanz durch die Verwendung von auf wellenfunktionsbasierten Methoden, mit denen die Elektronenkorrelation besser erfasst wird, verringert werden kann. Für Sn_{12} kann jedoch festgestellt werden, dass das berechnete AIP des vorhergesagten globalen Minimums IsoI nur etwa 0,1 eV niedriger liegt als der experimentelle Wert des ersten Anstiegs. Um die Abweichung vom Trend für Sn_{12} zu verstehen, muss beachtet werden, dass für Sn_{12} mehrere Strukturisomere vorhergesagt werden, die energetisch fast entartet sind.^[18] Dementsprechend wurde auch in elektrischen Ablenkexperimenten beobachtet, dass mindestens zwei Isomere im Molekularstrahl gemeinsam vorhanden sind.^[18] Diese Experimente zeigen, dass neben dem globalen Minimum IsoI auch IsoIII in etwa der gleichen Gewichtung auftritt. Die quantenchemischen Rechnungen sagen voraus, dass das Ionisationspotential des IsoIII etwa 0,3 eV niedriger liegt als das des IsoI. Dies deutet darauf hin, dass der erste Anstieg der PIY von IsoIII resultiert. Der zweite Anstieg,

der experimentell um etwa 0,3 eV zu höheren Photonenenergien verschoben ist, würde dann auf das globale Minimum IsoI zurückzuführen sein. Dementsprechend werden in Abbildung 4.2 für Sn₁₂ zwei Fehlerfunktionen berücksichtigt und zwei berechnete PE-Spektren dargestellt. Bei den in dieser Arbeit gezeigten Ergebnissen scheint IsoI im etwas größeren Anteil vorhanden zu sein als IsoIII.

Die Daten zur elektrischen Ablenkung deuten darauf hin, dass zumindest für Sn₈ und Sn₁₁ auch ein weiteres Isomer im Experiment vorhanden sein könnte.^[18] Auch für Sn₉ wird ein zweites Isomer vorhergesagt, das jedoch eine deutlich höhere Energie als das globale Minimum aufweist. Daher stellt sich die Frage, ob das Vorliegen mehrerer Strukturisomere zumindest für Sn₈ und Sn₁₁ in der experimentellen PIY-Kurve nachgewiesen werden kann. Interessanterweise geben die gemessenen PIY-Kurven keinen eindeutigen Hinweis auf das Vorhandensein eines zweiten Isomers für Sn₈, Sn₉ und Sn₁₁. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass sich die Werte der IPs der verschiedenen Isomere für diese Clustergrößen zu wenig voneinander unterscheiden. Darauf deuten zumindest die quantenchemisch berechneten IPs hin, denn die Unterschiede im Wert des Ionisationspotentials für Sn₈, Sn₉ und Sn₁₁ sind kleiner als 0,1 eV und liegen damit an der Grenze dessen, was mit dem Monochromatoraufbau diskriminiert werden kann. In Tabelle 4.2 sind zusätzlich die Ergebnisse für die Ionisationspotentiale, welche mit anderen Austausch-Korrelationsfunktionalen erhalten werden, einander gegenübergestellt. Auch hier werden systematische Abweichungen von den experimentellen Daten sichtbar. Je nach Funktional können die IPs nun um bis zu 0,4 eV überschätzt werden. Dies beweist, dass die genaue experimentelle Bestimmung der adiabatischen Ionisationspotentiale immer noch ein sehr empfindlicher Test für quantenchemische Rechnungen ist und dass die IPs empfindlich von der geometrischen und elektronischen Struktur der Cluster abhängen.

4.1.3 Ionisationsverhalten von Eisen-Zinnclustern

Um die Leistungsfähigkeit des Aufbaus mit Monochromator zu demonstrieren, wurde auch das bimetalische Clustersystem FeSn_n untersucht. Hierfür wurde ein Zinnstab mit fünf Atom-Prozent (at.%) Fe hergestellt. Die Photoionenausbeute als Funktion der Photonenenergie ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Auch diese PIY-Kurven stammen erneut aus einer Mittelung mehrerer Messungen über die gleiche Photonenenergie. Obwohl die Clusterintensitäten der FeSn-Spezies viel kleiner sind als die der korrespondierenden Sn-Cluster, konnte durch Erhöhung der Bandbreite des Monochromators auf 2,8 nm (0,12 eV) die PIY-Kurve gemessen werden. Durch Anpassung einer Fehlerfunktion an die experimentellen Daten ergeben sich die Werte der adiabatischen Ionisationspotentiale (in eV) zu: FeSn₁₀ (7,38 ± 0,12), FeSn₁₁ (7,38 ± 0,12), FeSn₁₂ (7,43 ± 0,12) und FeSn₁₃ (7,33 ± 0,12). Diese Werte sind im Vergleich zu den reinen Sn₁₀, Sn₁₁ und Sn₁₂ Clustern deutlich erhöht. Daraus lässt sich schließen, dass die Zugabe eines unedlen Übergangsmetalls, wie Eisen, das Ionisationspotential eines Hauptgruppenmetallclusters stark erhöhen kann. Das IP des Eisen-Atoms liegt mit 7,903 eV deutlich oberhalb des IPs der vermessenen Zinn-Cluster, weswegen davon ausgegangen wird, dass das Photoelektron aus dem Zinn-Gerüst resultiert. Es ist jedoch auffällig, dass die aus den PIY-Kurven abgelesenen IPs aller vier FeSn_n-Cluster innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Ob dies zufällig so ist, konnte bisher noch nicht geklärt werden, da im Laufe dieser Arbeit keine Franck-Condon Simulationen der dotierten Cluster durchgeführt wurden. Dies liegt vor allem daran, dass sich die FeSn-Cluster als quantenchemisch sehr anspruchsvolle Systeme erwiesen haben. Erste Untersuchungen der T1 Diagnostik^[96, 97] einer *domain-based local pair natural orbital* (DLPNO)-CSSD Rechnung mit dem größtmöglichen Basissatz (QZVPP) zeigen zum Beispiel, dass im elektronischen Grundzustand der FeSn_n-Cluster ein Multireferenzcharakter vorliegen könnte. So wurde beim FeSn₁₄-Cluster ein T1-Wert von 0,022 erhalten und damit ein deutlicher Hinweis^[96] auf einen Multireferenzcharakter. Für die Analyse der PIY-Kurven muss somit die Energie der neutralen und ionisierten Cluster unter Einbeziehung der Multireferenz-Wellenfunktionen berechnet werden. Dies steht allerdings noch aus.

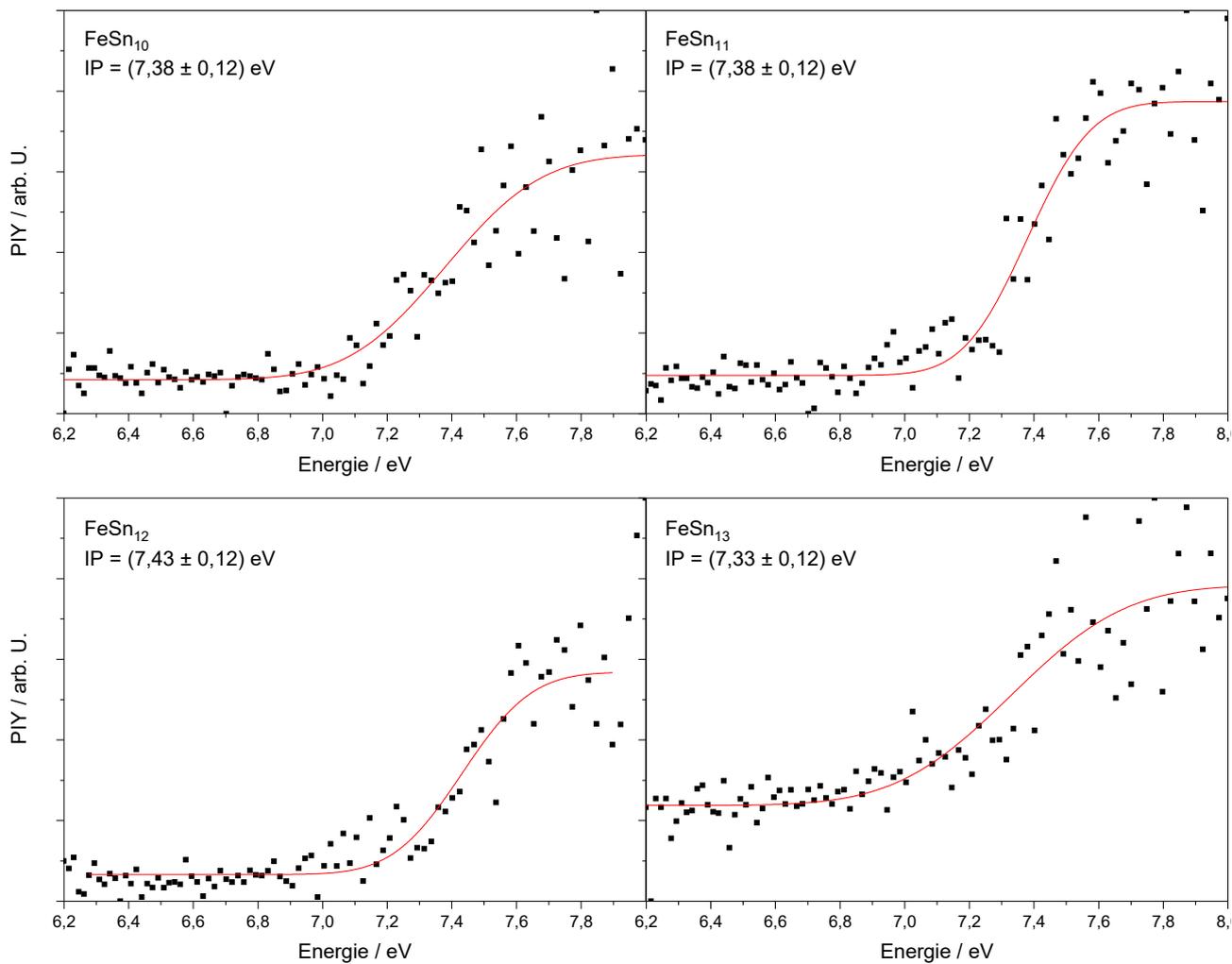


Abb. 4.3: PIY-Kurven der FeSn_n-Cluster (n = 10-13). Die schwarzen Quadrate stellen die experimentellen Daten mit der daran angepassten roten Fehlerfunktion (Gleichung 2.3) dar. Alle gezeigten Daten wurden mit einer Bandbreite des Monochromators von 2,8 nm und einer Schrittweite von 0,5 nm aufgenommen.

4.2 Hochaufgelöste Photoionisationsspektroskopie mit Hilfe des Lasersystems

Nachdem nun die prinzipielle Funktionalität der Apparatur zur Aufnahme von PIY-Kurven gezeigt und eine Auswertungsroutine entwickelt wurde, konnte das in Kapitel 3.3 beschriebene Lasersystem installiert werden. In diesem Kapitel soll gezeigt werden, wie es mit Hilfe dieses Systems möglich ist, hochaufgelöste PI-Spektren aufzunehmen. Hierzu wird zunächst das Lasersystem mit dem Monochromatoraufbau anhand des Indium- und Zinn-Atoms verglichen. Anschließend wird die Leistungsfähigkeit des Lasersystems anhand schwingungsaufgelöster Spektroskopie an den unterschiedlichen Isotopomeren vom Eisen-Dimer demonstriert. Außerdem soll die Leistungsfähigkeit der Xe-Zelle noch anhand des Sn-Atoms überprüft und ihr Verhalten auf Veränderungen im Gas-Druck und der UV-Wellenlänge beurteilt werden. Abschließend wird das Ionisierungsverhalten des Sn_{10} -Clusters erneut mit der verbesserten Linienbreite des Lasersystems und bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

4.2.1 Vergleich der Auflösung des Lasersystems zum Monochromatoraufbau

Die IPs des In- und des Sn-Atoms wurden bereits anhand der in Abbildung 4.1 gezeigten PIY-Kurven zu $5,78 \pm 0,04$ eV und $7,38 \pm 0,06$ eV mit Hilfe der Blitzlampe in Kombination mit dem Monochromator bestimmt. Diese Werte konnten mit Hilfe des Lasersystems nicht nur bestätigt werden, sondern die experimentellen Unsicherheiten in der Bestimmung des IPs auf unter 0,01 eV reduziert werden. Im Folgenden werden diese Unsicherheiten über die Bandbreite der PIY-Kurve mit Hilfe der angepassten Fehlerfunktion bestimmt (Gleichung 2.3 mit $\text{FWHM} = \sqrt{2}/k$). Der Vergleich der beiden Lichtquellen ist in Abbildung 4.4 anhand des In- (A) und des Sn-Atoms (B) dargestellt. Zu erkennen ist, dass die PIY-Kurven, welche mit dem Lasersystem (blau) aufgenommen wurden, einen deutlich steileren Anstieg besitzen als die Kurven, die mit Hilfe des Monochromators (rot) aufgenommen wurden. Entsprechend ist die FWHM

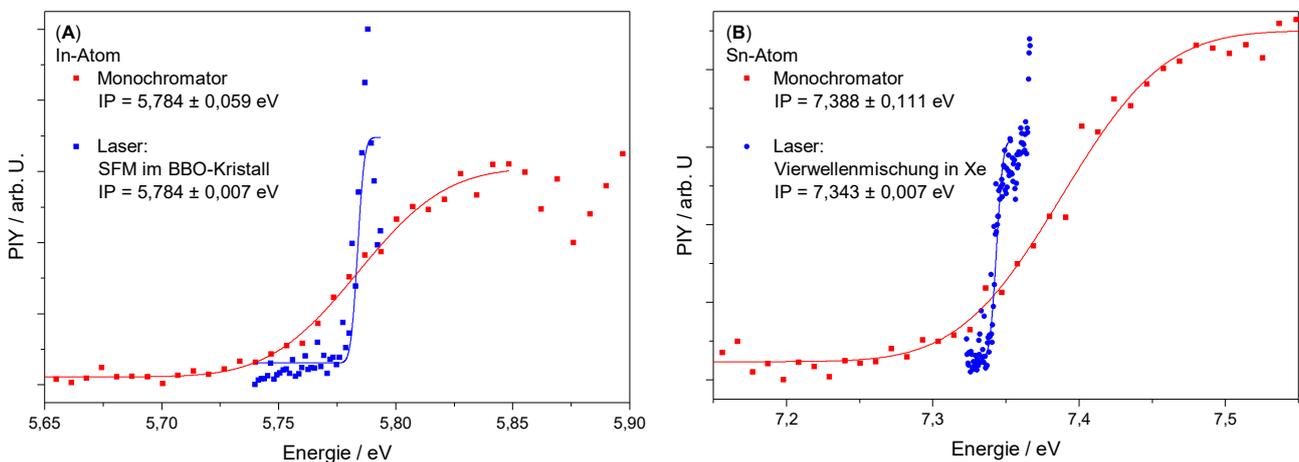


Abb. 4.4: Vergleich der PIY-Kurve des In- (A) und Sn-Atoms (B) mit dem Lasersystem (blau) und dem Monochromatoraufbau (rot). Die PIY-Kurve, welche durch das Lasersystem aufgenommen wurde, zeigt einen wesentlich steileren Anstieg an der Ionisationsschwelle, was in einer um den Faktor 8 für das In und den Faktor 15 für das Sn reduzierten FWHM resultiert. Die FWHM ergibt sich dabei aus der Anpassung von Gleichung 2.3. Die Schrittweite betrug bei der Messung mit dem BBO-Lasersystem 0,05 nm (1,3 meV), für die Xe-Zelle 0,01 nm (0,4 meV) und für den Monochromatoraufbau 0,25 nm (6 meV).

bei den Messungen mit dem Lasersystem deutlich niedriger als beim Monochromatoraufbau und zwar um den Faktor 8 für die SFM in BBO-Kristallen und um den Faktor 15 für die Vierwellenmischung im Xenon. Die maximale Auflösung des Lasersystems wird durch die Beugungsgitter innerhalb der Farbstofflaser bestimmt. Der Hersteller Sirah Lasertechnik gibt eine maximale Linienbreite von 1,8 pm für den PSCAN und 3,6 pm für den CBRST bei jeweils 625 nm an und verspricht eine absolute Wellenlängengenauigkeit von 15 pm. Für die Wellenlängengenauigkeit muss beachtet werden, dass deren Einfluss auf die SFM-Wellenlängenbereiche, wie z.B. die Photoionisation mit 216 nm beim In-Atom, deutlich geringer ist (3 pm). Dies kann anhand der Beispielrechnung in Gleichung 4.1 nachvollzogen werden. Zu erkennen ist, dass die 216,000 nm durch eine Wellenlänge im PSCAN von 660,147 nm erzeugt werden. Wenn diese nun um 15 pm nach oben hin abweicht, ergeben die 660,162 nm eine SFM-Wellenlänge von 216,003 nm.

$$\begin{aligned}\lambda_{SFM} &= \left(\frac{1}{\lambda_{CBRST}} + \frac{2}{\lambda_{PSCAN}} \right)^{-1} \\ 216,000 \text{ nm} &= \left(\frac{1}{625,000 \text{ nm}} + \frac{2}{660,147 \text{ nm}} \right)^{-1} \\ \left(\frac{1}{625,000 \text{ nm}} + \frac{2}{660,162 \text{ nm}} \right)^{-1} &= 216,003 \text{ nm}\end{aligned}\tag{4.1}$$

Daher könnte die PIY beim In-Atom mit einer minimalen Schrittweite von ca. 0,003 nm ($8 \cdot 10^{-5}$ eV) gemessen werden. Da allerdings die in Abbildung 4.4 verwendeten 0,05 nm Schritte bereits zu einer größeren experimentellen Bandbreite als die Schrittweite führen ($\text{FWHM} \approx 0,25 \text{ nm}$), sind geringere Schrittweiten nicht zwingend notwendig. Gleiches gilt für die Photoionisation des Sn-Atoms mit der Xe-Zelle. Dort kann die Schrittweite aufgrund der Differenzfrequenzmischung auf bis zu 0,001 nm reduziert werden. Bei der Differenzfrequenzmischung kann mit einem Farbstoff nur ein geringer Energiebereich abgefahren werden, was dafür sorgt, dass für die gleiche Wellenlängengenauigkeit am Farbstofflaser eine bessere Wellenlängengenauigkeit im VUV-Bereich resultiert. Allerdings wird für die Mischung in der Xe-Zelle die Wellenlänge des CBRSTs variiert, welcher etwa die doppelte Linienbreite wie der für die BBO-Kristalle genutzte PSCAN hat. Dies scheint der verbesserten Wellenlängengenauigkeit im VUV-Bereich entgegen zu wirken, weswegen die experimentelle FWHM für die beiden gemessenen Atome in Abbildung 4.4 gleich ist.

Bei der Untersuchung der beiden Atome mit Hilfe des Lasersystems konnten zusätzlich zum Ionisationsanstieg noch weitere Signale vor der eigentlichen Ionisationsschwelle beobachtet werden. Bei diesen Signalen handelt es sich um hoch-angeregte Rydberg-Zustände, welche durch die elektrischen Felder des ToF-MS ionisiert werden. Der Nachweis dieser Rydberg-Zustände erfordert es allerdings die Anstiege der PIY-Kurven mit deutlich kleineren Schrittweiten abzufahren. Daher wird darauf bei der Verwendung der Xe-Zelle in Kapitel 4.2.3 nochmals genauer eingegangen.

Diese Beobachtung zeigt allerdings, dass prinzipiell auch eine andere Messmethode mit dem aufgebauten Lasersystem durchgeführt werden kann und zwar die massenanalytisierte Schwellenwert-Ionisation (engl. *mass analyzed threshold ionization*) (MATI)-Spektroskopie.^[98] Das Messprinzip der MATI-Spektroskopie ist ähnlich dem hier beschriebenen Verfahren: Mit Hilfe eines schmalbandigen Laserpulses werden Zustände unterhalb der Ionisationsschwelle im Molekül/Cluster angeregt, welche anschließend durch Feldionisation ionisiert werden. Wenn die elektrische Feldstärke klein genug ist, ist das resultierende MATI-Spektrum ein PE-Spektrum mit Verschwindende kinetische Energie der Photoelektronen (engl. *zero-electron kinetic energy*) (ZEKE).^[98] Um die durch MATI erzeugten Ionen von den direkt erzeugten Ionen abtrennen zu können, ist eine spezielle Pulsfolge der angelegten Spannungen im ToF-MS nötig. Letztendlich wäre es dadurch möglich PI- und PE-Spektren gleichzeitig zu messen.

4.2.2 Validierung des Versuchsaufbaus anhand des Eisen-Dimers

In Kapitel 2.1 und speziell in Abbildung 2.4 wurde bereits das Verhalten eines zweiatomigen Moleküls bei Messungen von PI-Spektren diskutiert. Um diese theoretischen Überlegungen zu prüfen, wurden PIY-Kurven des Eisen-Dimers aufgenommen, dessen IP bereits aus der Literatur bekannt ist.^[99] Durch die hoch-aufgelöste Messung der PIY-Kurven ergeben sich jedoch zusätzliche Einblicke in das Fe₂. Zunächst wurde die PIY-Kurve des Eisen-Dimers bei Raumtemperatur in einem Bereich aufgenommen, der anhand der Literaturdaten für relevant erachtet wurde (6,2 - 6,4 eV). Dabei konnten zwei Anstiege beobachtet werden, deren Positionen bei ca. 6,28 (Literatur: 6,26 ± 0,01 eV) und 6,31 eV (Literatur: 6,30 ± 0,01 eV) lag. Aus diesem Grund konnten anschließend mehrere Messungen im Bereich von 6,26 - 6,34 eV in 0,6 meV Schritten aufgenommen werden, um die in Abbildung 4.5 dargestellte PIY-Kurve zu erhalten. In dieser PIY-Kurve sind diese beiden Anstiege klar zu erkennen. Der erste Anstieg wird dem

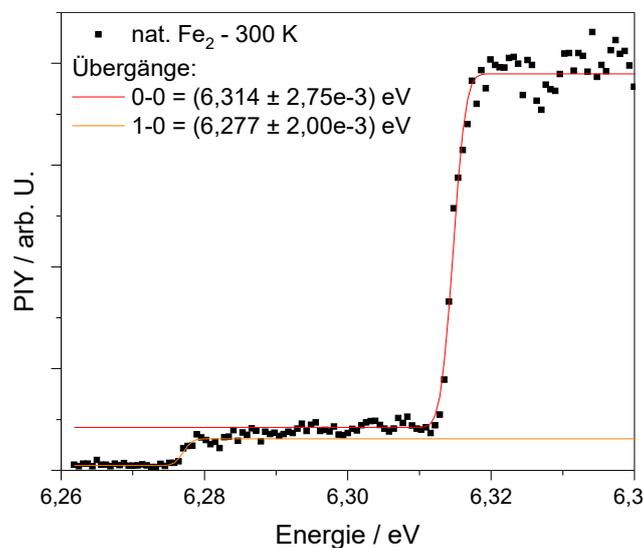


Abb. 4.5: PIY-Kurve des Eisen-Dimers bei 300 K Quellentemperatur. Die schwarzen Quadrate stellen die experimentellen Daten dar. Es sind zwei Anstiege zu erkennen. Der erste Anstieg (orangefarbene Fehlerfunktion) kann dem 1-0 Übergang und der zweite, intensive Anstieg (rote Fehlerfunktion) dem 0-0 Übergang zugewiesen werden. Die Energiedifferenz aus den beiden Anstiegen liefert die Energie der Schwingungsmode des neutralen Eisen-Dimers (siehe Abbildung 2.4).

1-0 Übergang (orangefarbene Fehlerfunktion) und der zweite Anstieg dem 0-0 Übergang (rote Fehlerfunktion) im Eisen-Dimer zugeordnet. Mit Hilfe von Gleichung 2.3 konnten die Energien dieser Übergänge auf (6,277 ± 2,00e-3) eV und (6,314 ± 2,75e-3) eV bestimmt werden. Wie bereits erwähnt, stellen die Fehlerangaben die experimentelle FWHM aus der Anpassung dar.

Aus der Energiedifferenz der beiden Übergänge kann, wie in Abbildung 2.4 dargestellt, die Schwingungsenergie des neutralen Dimers bestimmt werden. Umgerechnet in Wellenzahlen sind die für Fe₂ (294 ± 22) cm⁻¹, was in guter Übereinstimmung sowohl mit der Literatur^[99] als auch früheren quantenchemischen Rechnungen^[100] liegt. Da es sich bei dem ersten Anstieg um den 1-0 Übergang handelt und somit vibrationsangeregte neutrale Dimere vorhanden sein müssen, es sich also um eine heiße Bande handelt, sollte er bei tiefen Temperaturen verschwinden. Dies zeigt auch das in Abbildung 4.6 simulierte Photoelektronenspektrum bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Simulation wurde mit Hilfe der optimierten Geometrien des neutralen (Multiplizität = 9) und des kationischen (Multiplizität = 8) Dimers mit ezFCF durchgeführt. Dafür wurde B3LYP als Austausch-Korrelationsfunktional verwendet. Dabei lässt sich

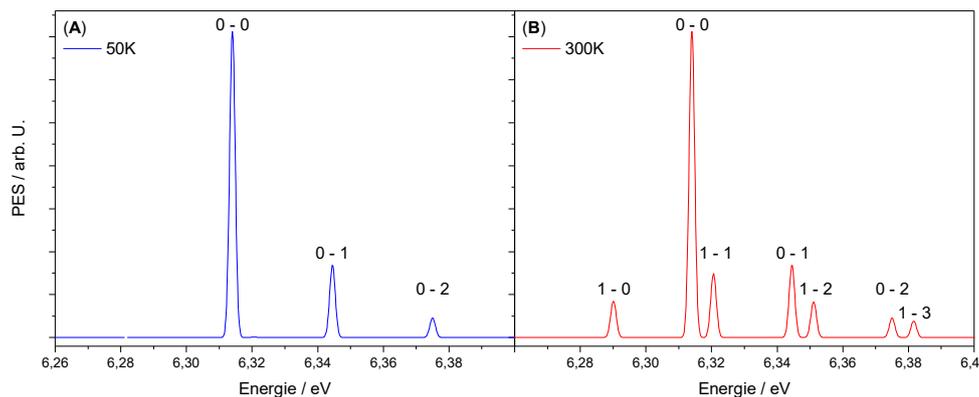


Abb. 4.6: Simuliertes PE-Spektrum des Eisen-Dimers bei 50 K (blau, **(A)**) und 300 K (rot, **(B)**). Der erste Anstieg bei 300 K um 6,29 eV stellt dabei den 1-0 Übergang dar, welcher bei tieferen Temperaturen nicht mehr zu sehen ist.

erkennen, dass der erste Anstieg bei etwa 6,28 eV in der Simulation mit 50 K (blau, **(A)**) nicht auftaucht. Durch die Simulation mit 300 K (rot, **(B)**) konnte der Anstieg bei ca. 6,28 eV in der Tat dem 1-0 Übergang zugeordnet werden. Die Lage des Anstiegs in der Simulation weicht von der experimentellen Lage ab, da bei dem gewählten Basissatz die Schwingungswellenzahl nur 246 cm^{-1} beträgt. Der 0-0 Übergang wurde bei dieser Simulation zur besseren Vergleichbarkeit auf den zweiten Anstieg bei 6,31 eV gesetzt.

Um nun zu überprüfen, ob diese theoretische Vorhersage auch im Experiment nachgewiesen werden kann, wurde die Clusterdüse mit Hilfe des in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Verfahrens auf 50 K abgekühlt und die Messungen noch einmal wiederholt. Die resultierende PIY-Kurve ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Dabei ist der 1-0 Übergang immer noch mit vergleichbarer Intensität, wie bei der Raumtemperaturmessung,

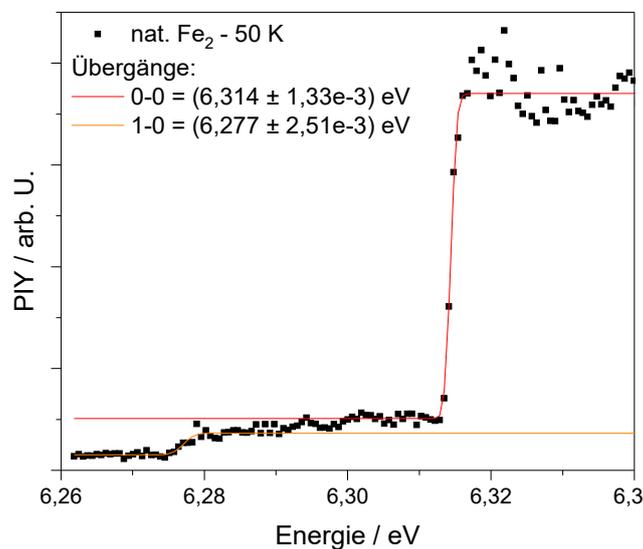


Abb. 4.7: PIY-Kurve des Eisen-Dimers bei 50 K Quelltemperatur. Die schwarzen Quadrate stellen die experimentellen Daten dar, an denen erneut zwei Übergänge zu erkennen sind. Aufgrund der Quelltemperatur von 50 K sollte allerdings nur noch der 0-0 Übergang (rot) zu sehen sein und der 1-0 Übergang (orange) sollte verschwinden, falls die Cluster auf die Düsentemperatur thermalisiert werden.

zu erkennen. Um diesen experimentellen Befund zu erklären, kommen zwei mögliche Ursachen in Frage: Zum einen könnte es sein, dass es sich bei dem ersten Anstieg nicht um den 1-0 Übergang handelt. Allerdings weisen sowohl die Literaturdaten als auch später durchgeführte Messungen mit verschiedenen Isotopomeren daraufhin, dass es sich hierbei tatsächlich um den 1-0 Übergang handelt. Zum anderen könnten die Cluster in der Quelle nicht ordentlich thermalisiert sein, sodass die Schwingungstemperatur nicht ausreichend abgekühlt wird. Um sicherzustellen, dass auch die Cluster abgekühlt werden, ist es in Zukunft notwendig auch die Clustergeschwindigkeit zu messen, da die Clustergeschwindigkeit eine sehr empfindliche Sonde dafür ist, wie gut die Cluster abgekühlt sind. Zum jetzigen Zeitpunkt muss davon ausgegangen werden, dass die Kühlung der Düse sich nicht effektiv auf die Cluster auswirkt, sodass die PIY-Kurven selbst unabhängig von der Düsentemperatur sind.

Um dennoch zu beweisen, dass es sich bei dem ersten Anstieg um den 1-0 Übergang handelt, wurde hier ein anderer Weg eingeschlagen. Es wurde die Tatsache ausgenutzt, dass es sich bei Eisen um ein Element handelt, welches vier natürlich vorkommende Isotope besitzt, wovon nur zwei in ausreichender Intensität im Massenspektrum zu sehen sind und zwar ^{54}Fe (6 %) und ^{56}Fe (92 %). Somit gibt es bei Fe_2 verschiedene Isotopomere, die sich in der relativen Masse unterscheiden. In der harmonischen Näherung hängt die Kreisfrequenz gemäß Gleichung 4.2 von der reduzierten Masse ($m_{red.}$) und der Kraftkonstante (k_f) ab.^[39]

$$\omega = \sqrt{\frac{k_f}{m_{red.}}} \quad (4.2)$$

Die Kraftkonstante ist für jede Fe-Fe-Bindung im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung unabhängig von der reduzierten Masse, weswegen eine Veränderung der reduzierten Masse zu einer Veränderung der Schwingungsfrequenz führt. Da die natürliche Häufigkeit des ^{54}Fe -Isotops nur bei etwa 6 % liegt, können im Experiment nur die Dimere $^{54}\text{Fe}^{56}\text{Fe}$ und $^{56}\text{Fe}_2$ untersucht werden. Unter Beachtung von Gleichung 4.2 und der aus Abbildung 4.5 bestimmten Schwingungswellenzahl von $(294 \pm 22) \text{ cm}^{-1}$ ergibt sich für das $^{54}\text{Fe}^{56}\text{Fe}$ -Dimer eine Schwingungswellenzahl von:

$$294,0 \text{ cm}^{-1} \cdot \sqrt{\frac{\frac{56\text{u} \cdot 56\text{u}}{56\text{u} + 56\text{u}}}{\frac{54\text{u} \cdot 56\text{u}}{54\text{u} + 56\text{u}}}} = 296,7 \text{ cm}^{-1} \quad (4.3)$$

Demnach sollte zwischen den 1-0 Übergängen der beiden Isotopomere ein Unterschied von $2,7 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen sein, sofern der 0-0 Übergang von dem Isotopeneffekt unbeeinflusst bleibt. Der zunächst angegebene Fehler von 22 cm^{-1} scheint aber zu groß, um den Effekt nachweisen zu können. Weitere Messungen mit geringerer Schrittweite reduzieren diesen Fehler in der Bestimmung jedoch auf maximal $3,2 \text{ cm}^{-1}$. Zusätzlich sollte bei einer präziseren Messung das $^{54}\text{Fe}^{56}\text{Fe}$ -Dimer die größere Schwingungsfrequenz zeigen und demnach sollte dessen Anstieg vor dem $^{56}\text{Fe}_2$ -Dimer erscheinen. Um dies zu überprüfen, wurden beide Anstiege mit einer Schrittweite von $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$ ($0,6 \text{ cm}^{-1}$) über einen sehr kleinen Energiebereich ($0,015 \text{ eV}$) untersucht und die Massenspektren für beide Isotopomere ausgewertet. Das Resultat ist in Abbildung 4.8 zu sehen. Aufgrund der geringen Schrittweite mussten beide Anstiege separat voneinander vermessen werden, weswegen die absoluten Intensitäten nicht miteinander zu vergleichen sind. Für den ersten Anstieg, also dem 1-0 Übergang (A), konnte eine Energiedifferenz zwischen dem $^{54}\text{Fe}^{56}\text{Fe}$ -Dimer (blau) und dem $^{56}\text{Fe}_2$ -Dimer (rot) von $4,1 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden. Der zweite Anstieg (0-0 Übergang, B)) zeigt eine minimale Verschiebung von $0,5 \text{ cm}^{-1}$. Demnach beträgt der gemessene Unterschied der Schwingungswellenzahl zwischen $^{54}\text{Fe}^{56}\text{Fe}$ und $^{56}\text{Fe}_2$ $(3,6 \pm 0,9) \text{ cm}^{-1}$, sodass im Rahmen der Messgenauigkeit bewiesen wurde, dass der erste Anstieg von der thermisch angeregten Schwingung beim Fe-Dimer herrührt.

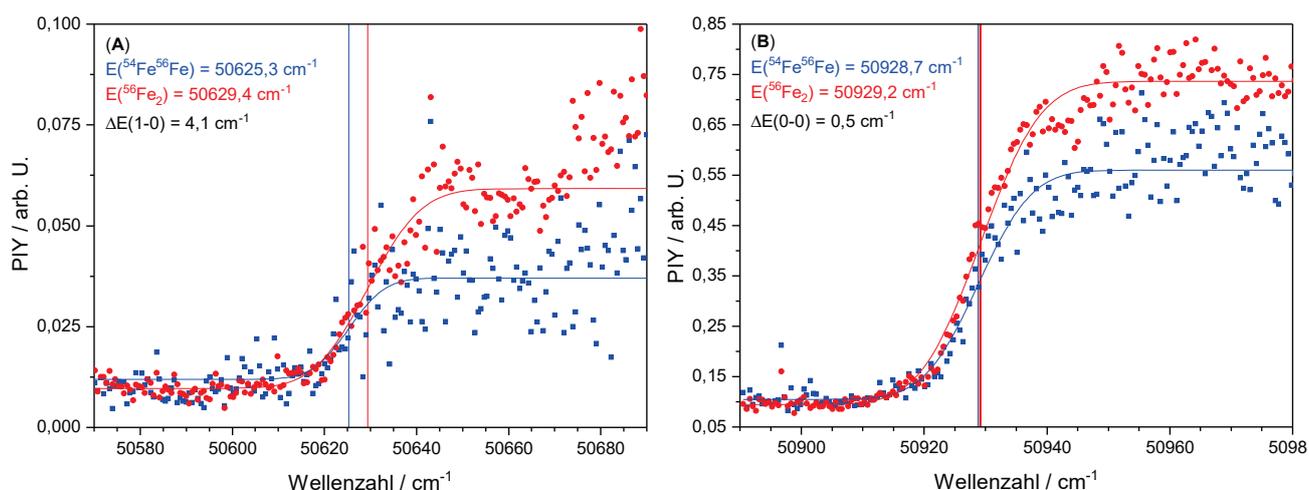


Abb. 4.8: Ergebnisse der hochpräzisen Messung des 1-0 Übergangs **(A)** und des 0-0 Übergangs **(B)** für die beiden Eisen-Dimere mit den Isotopenkombinationen $^{54}\text{Fe}^{56}\text{Fe}$ (blau) und $^{56}\text{Fe}_2$ (rot). Für den 1-0 Übergang konnte ein Unterschied in der Energie von $4,1\text{ cm}^{-1}$ und für den 0-0 Übergang von $0,5\text{ cm}^{-1}$ gemessen werden. Die maximale experimentelle FWHM beträgt $3,2\text{ cm}^{-1}$ und gehört zum 1-0 Übergang des $^{54}\text{Fe}^{56}\text{Fe}$ -Dimers.

Zusätzlich zu dem 1-0 Übergang wurde auch versucht die energetische Lage des 0-1 Übergangs zu bestimmen, der wie bereits in Abbildung 4.6 angedeutet ist, bei ungefähr $6,34\text{ eV}$ liegen sollte. Dieser Übergang würde es erlauben, die Schwingungsfrequenz des Kations zu bestimmen, die bis jetzt experimentell nicht nachgewiesen wurde. Dafür müssten allerdings spezielle Laserfarbstoffe angewendet werden, um die Energien bis $6,4\text{ eV}$ mit der SFM zu erreichen. Alternativ müsste das Experiment mit der VUV-Strahlung an der Xe-Zelle durchgeführt werden.

4.2.3 Spektroskopie im VUV-Bereich mit Hilfe der Xe-Zelle

In diesem Kapitel wird die Erzeugung von VUV-Licht mit Hilfe der Xe-Zelle beschrieben und anhand des Nachweises des Zinn-Atoms im ToF-MS demonstriert. Hierzu wird in Abbildung 4.9 die PIY-Kurve des Sn-Atoms gezeigt. An der Anpassung der Fehlerfunktion kann das Ionisationspotential des Sn-Atoms

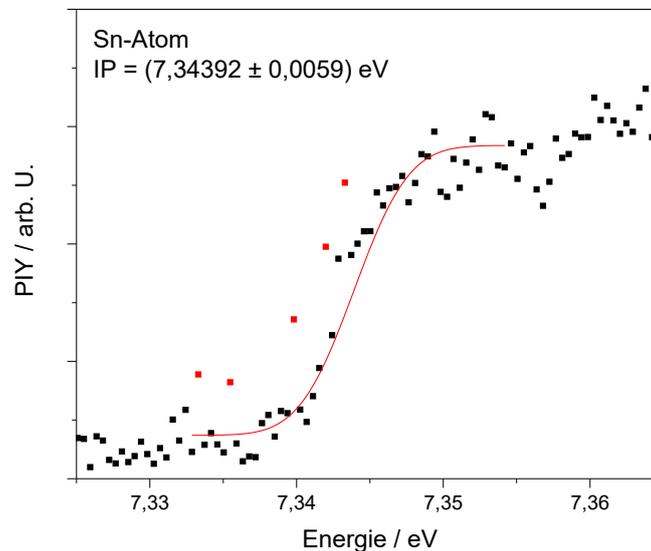


Abb. 4.9: Messung der PIY des Zinn-Atoms (schwarze Quadrate) mit Hilfe der erzeugten VUV-Strahlung. Für die angepasste Fehlerfunktion (rote Linie) wurden die angeregten Rydberg-Zustände (rote Quadrate) nicht mit einbezogen.

zu $(7,34392 \pm 0,0059)$ eV bestimmt werden. Hierfür wurde die Wellenlänge des CBRST-Farbstofflasers zwischen 534,076 nm und 524,249 nm variiert. Dies entspricht bei der angeregten Xe-Resonanz von 127,970 nm $((511,880 \text{ nm})/4)$ einem Wellenlängenbereich von 168,3 nm bis 169,3 nm (7,366 eV bis 7,324 eV). Die Schrittweite zwischen den beiden Werten beträgt 0,01 nm, was in etwa einem Schrittabstand von 0,1 nm beim Farbstofflaser bedeutet. Der Wellenlängenbereich könnte also noch um mehr als den Faktor 10 feiner durchgefahren werden. Hierbei entsteht jedoch das Problem, dass Rydberg-Zustände detektiert werden, wie in Kapitel 4.2.1 bereits beschrieben wurde. Einige dieser Zustände des Sn-Atoms sind bereits bei der verwendeten Schrittweite von 0,01 nm im VUV-Bereich erkennbar (rote Quadrate), weswegen sie nicht für die Anpassung der Fehlerfunktion berücksichtigt wurden. Mit Hilfe der Anpassung über die Fehlerfunktion aus Gleichung 2.3 kann das IP des Zinn-Atoms exakt auf den in der Literatur angegebenen Wert bestimmt werden. Die dargestellte Messung besteht dabei erneut aus einer Mittelung von fünf Messdurchläufen. Mit dem Lasersystem kann damit die Genauigkeit bei der Bestimmung des IPs deutlich gegenüber dem Blitzlampen-Aufbau verbessert werden. Der Literaturwert des IPs vom Sn-Atom liegt nämlich ebenfalls bei $7,34392 \text{ eV}^{[32]}$.

Um zu zeigen, dass es sich bei den markierten Signalen tatsächlich um Rydberg-Zustände handelt, wurde der Bereich von 168,7 nm zu 169,2 nm noch einmal mit der maximal möglichen Feinheit des Lasersystems (Schrittweite 0,001 nm) vermessen. Das Resultat dieser Messung ist in Abbildung 4.10 (A) dargestellt. Dabei sind verschiedene Übergänge zu erkennen, welche mit steigender Energie immer näher zusammenrücken. Die Ergebnisse in Abbildung 4.10 zeigen ebenfalls, dass die Rydberg-Zustände für eine optimale Anpassung einer Fehlerfunktion an die PIY-Kurve, wie es in Abbildung 4.9 gemacht wurde, nicht beachtet werden sollten, da sie die Bestimmung des Wendepunkts verfälschen würden. Um die Feldionisation der Rydberg-Zustände quantitativ auszuwerten, wird berücksichtigt, dass der

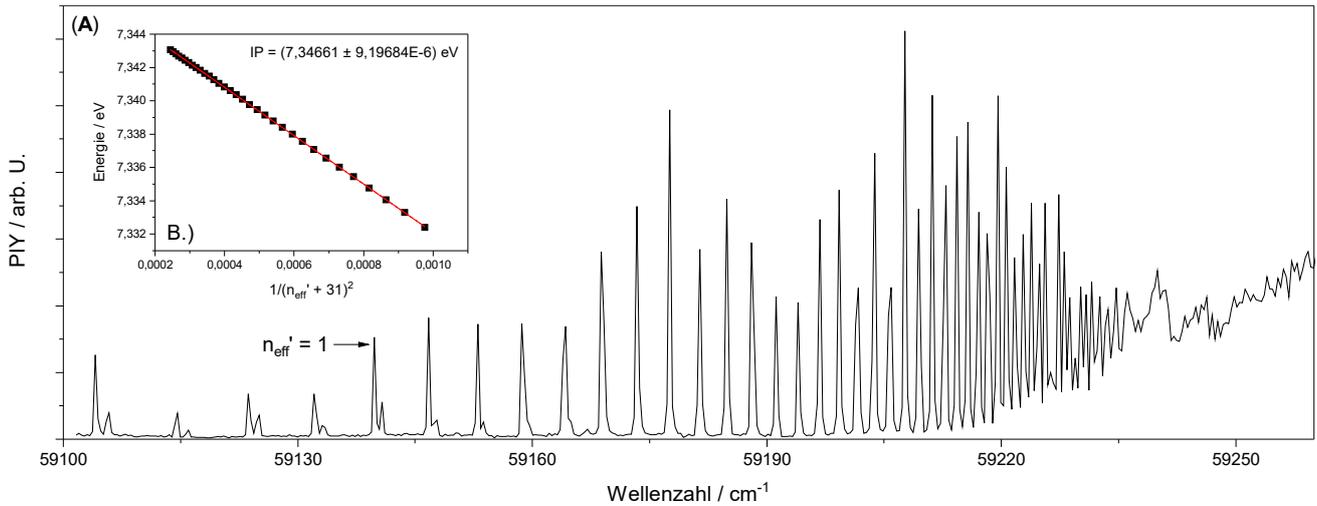


Abb. 4.10: Feldionisation der Rydberg-Zustände des Zinn-Atoms **(A)** im Wellenlängenbereich von 168,7 nm bis 169,2 nm (59100 cm^{-1} bis 59276 cm^{-1}). Es ist zu erkennen, dass der Abstand der Zustände mit steigender Energie immer geringer wird, was charakteristisch für Rydberg-Zustände ist. Dieser $1/n_{\text{eff}}^2$ Zusammenhang ist ebenfalls, gemeinsam mit der dazugehörigen linearen Anpassung, dargestellt **(B)**. Aus dieser Anpassung kann ebenfalls das IP bestimmt werden.

Energieunterschied zwischen Rydberg-Zustand und der Schwellenenergie proportional zu $1/n_{\text{eff}}^2$ skaliert. Dabei ist n_{eff} die effektive Hauptquantenzahl, wobei Gleichung 4.4 gilt.

$$n_{\text{eff}} = n'_{\text{eff}} + x \quad (4.4)$$

Dabei ist x eine festgelegte Zahl und n'_{eff} der Startwert für die Rydberg-Serie. In Abbildung 4.10 **(B)** wurde dem Signal bei $59139,8 \text{ cm}^{-1}$ willkürlich der Wert $n'_{\text{eff}} = 1$ zugeordnet. Ausgehend von dieser Zuordnung resultiert für $n_{\text{eff}} = n'_{\text{eff}} + 31$ die beste Übereinstimmung der experimentellen Werte mit dem Skalierungsverhalten für n_{eff}^2 . Offensichtlich gehören somit alle im Experiment beobachteten Zustände zur selben Rydberg-Serie, wodurch über diese auch das IP bestimmt werden kann^[101, 102] Das resultierende IP beträgt dabei 7,34661 eV und liegt somit innerhalb der Fehlergrenzen des zuvor bestimmten Wertes. Diese Bestimmung sollte exakter sein als die Auswertung über die Fehlerfunktion in Abbildung 4.9. Allerdings wurden bei der Auswertung der Einfluss der Feldstärke auf die Lage der Rydberg-Energien vollständig ignoriert. Letzteres ist aber notwendig, um hochaufgelöste Werte für das IP zu erhalten.

Wie in Kapitel 2.4.2 bereits erwähnt, hängt die Intensität der VUV-Strahlung entscheidend von der Phasenanpassung und demnach vom Druck in der Xe-Zelle ab. Zur Bestimmung des optimalen Drucks in der Zelle wurde die Intensität des Zinn-Atoms bei einem Xe-Druck zwischen 50 mbar und 600 mbar in 50 mbar Schritten variiert. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 4.11 **(A)** dargestellt. Da das Optimum in Abbildung 4.11 **(A)** nicht klar erkennbar ist, wurde der Bereich zwischen 200 mbar und 370 mbar noch einmal mit einer Schrittweite von 10 mbar gemessen **(B)**. Somit konnte für das Sn-Atom bei einer Wellenlänge der VUV-Strahlung von 168,208 nm ein optimaler Xe-Druck von 270 mbar bestimmt werden. Der optimale Druck für die VUV-Erzeugung ist allerdings abhängig von der Wellenlänge und muss beim Anpassen der Farbstoffe neu bestimmt werden. Dies wird beispielsweise durch die Betrachtung des Vanadium-Atoms bei verschiedenen Xe-Drücken sichtbar. Abbildung 4.12 zeigt die Intensität erzeugter Vanadium-Ionen und demnach auch die Intensität des VUV-Lichts bei verschiedenen Wellenlängen des UV-Lasers und Drücken in der Xe-Zelle. Zu sehen ist, dass die gewählten 179,147 nm für die Ionisation des

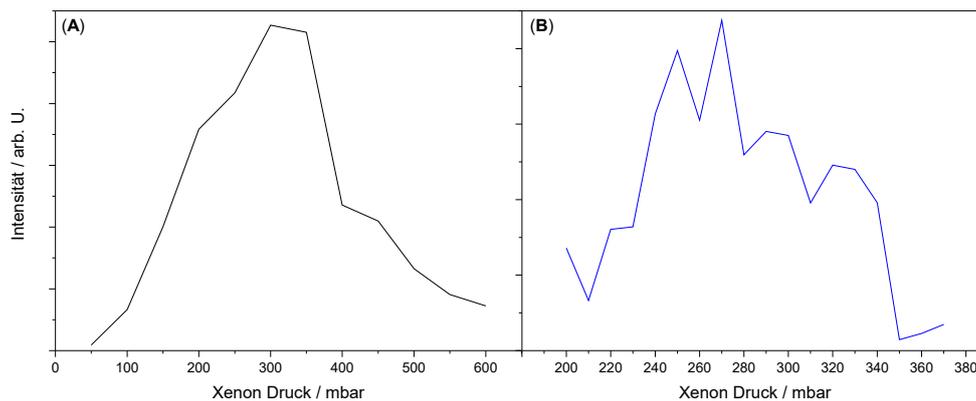


Abb. 4.11: Abhängigkeit der VUV-Intensität vom Xe-Druck in der Xe-Zelle. **(A)** zeigt den Bereich zwischen 50 mbar und 600 mbar, während **(B)** das Optimum noch einmal mit einer geringeren Schrittweite darstellt.

V-Atoms bei einem optimalen Druck von 360 mbar erfolgt. Zusätzlich soll in dieser Abbildung der Einfluss der eingestellten Wellenlänge am PSCAN auf die VUV-Intensität dargestellt werden. Der Literaturwert für die Resonanz des Xenons ist in Abbildung 4.12 durch eine vertikale, orangefarbene Linie dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die optimale UV-Wellenlänge des PSCANs etwa 5 pm zu kleineren Wellenlängen verschoben ist. Dies liegt zwar innerhalb der spezifizierten Wellenlängengenauigkeit des Herstellers (< 15 pm für die Fundamentale), dennoch zeigen diese Ergebnisse, dass es sinnvoll ist die UV-Wellenlänge am PSCAN vor jeder neuen Messung zu optimieren. Es ist ebenfalls davon auszugehen, dass die Resonanzen der anderen Zustände aus Tabelle 2.1 um mindestens 5 pm verschoben sind.

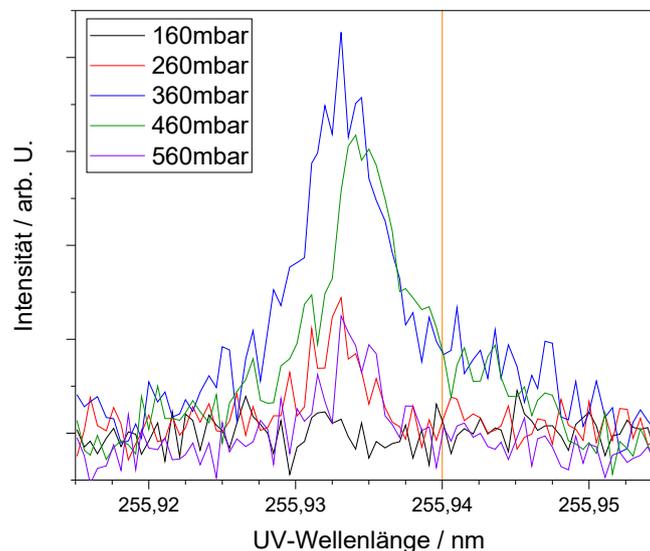


Abb. 4.12: Abhängigkeit der VUV-Intensität von der eingestellten Wellenlänge des UV-Lasers bei verschiedenen Xe-Drücken. Der Literaturwert der angeregten Resonanz des Xenons ist mit einer vertikalen, orangefarbenen Linie gekennzeichnet. Das Optimum der UV-Wellenlänge liegt etwa 5 pm neben dem Literaturwert. Die Wellenlängengenauigkeit der Farbstofflaser liegt bei < 15 pm für die Fundamentale, was darauf schließen lässt, dass die Kalibrierung des Lasers mit einem Fehler von etwa 10 pm zu kleinen Wellenlängen erfolgt ist.

4.2.4 Hochauflösende Untersuchung des Ionisierungsverhaltens von Sn_{10}

Aufgrund seiner hohen Stabilität konnte der Sn_{10} -Cluster bereits in Kapitel 4.1.2 mit kleinerer Bandbreite als die anderen Cluster untersucht werden. Dies macht ihn zu einem guten Kandidaten für weitere Untersuchungen mit verbesserter Auflösung mit Hilfe der Vierwellenmischung. Zudem kann nahezu der gesamte Energiebereich, welcher in Abbildung 4.2 für den Sn_{10} -Cluster adressiert wurde, mit einem einzigen Farbstoff (Coumarin 2 bei 511,871 nm am PSCAN) abgedeckt werden. Zusätzlich ist es möglich, mit Hilfe des in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Verfahrens, den Einfluss von unterschiedlichen Düsentemperaturen auf die Photoionenausbeute zu untersuchen. Abbildung 4.13 (A) zeigt die dadurch erhaltenen PIY-Kurven für 40 K (blau) und 300 K (rot) Düsentemperatur. Es ist zu erkennen, dass die Kurve bei 300 K etwas weiter zu kleineren Energien hin ausschmiert, was das ermittelte AIP von 6,953 eV für 40 K auf 6,926 eV reduziert. Zusätzlich ist zu erkennen, dass die FWHM von 0,044 eV bei 40 K auf 0,109 eV bei 300 K ansteigt. Dies

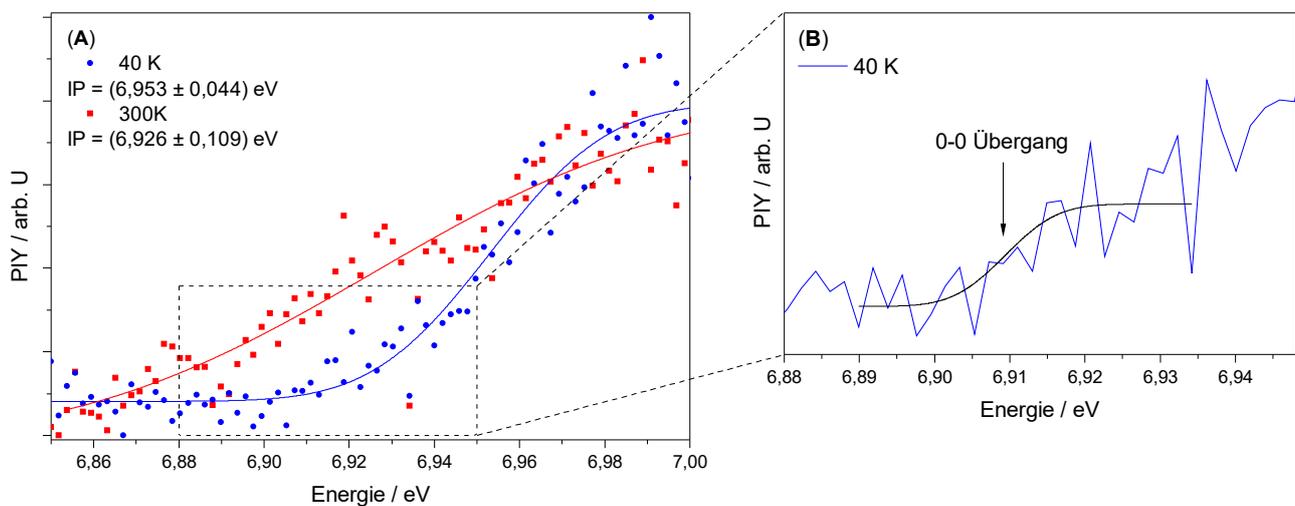


Abb. 4.13: Mit Hilfe der Vierwellenmischung erhaltene PIY-Kurve des Sn_{10} -Clusters bei 300 K ((A), rot) und 40 K ((A), blau). Die PIY-Kurve bei 300 K schmiert deutlich weiter zu geringeren Energien hin aus, was in einem geringeren, ermittelten AIP für diese Temperatur resultiert. Zusätzlich kann bei 40 K noch ein kleiner Anstieg erkannt werden (B), der den 0-0 Übergang darstellen könnte.

lässt sich darauf zurückführen, dass bei höheren Temperaturen mehr Schwingungsmoden angeregt sind, was zu dem beobachteten Ausschmieren der PIY-Kurve hin zu kleineren Photonenenergien und damit zu dem verringerten Wert des AIP führt (siehe Kapitel 2.1.2). Wie bei den Ergebnissen des Fe-Dimers (Kapitel 4.2.2) bereits gezeigt, ist nicht ganz klar, wie weit die interne Temperatur der Cluster durch die Düse abgekühlt werden kann. Die gemessene Bandbreite bei 40 K scheint für diese Temperatur noch sehr hoch zu sein. Der Sn_{10} -Cluster besitzt allerdings auch sehr weiche Schwingungsmoden, die selbst bei 40 K noch angeregt sein können. Außerdem muss beachtet werden, dass eine Schwingungsprogression ausgehend vom Schwingungszustand des neutralen Sn_{10} -Clusters gemäß des Franck-Condon-Prinzips erzeugt wird, dessen Stufen allerdings nicht aufgelöst werden können. Ausschließlich der 0-0 Übergang sollte sich als erster Anstieg deutlich abheben und beobachtbar sein. Bei genauer Betrachtung kann bei etwa 6,910 eV noch ein erster Anstieg erkannt werden (Abbildung 4.13 (B)), der den 0-0 Übergang und dementsprechend das eigentliche AIP darstellen könnte. Diese Hypothese kann durch das Wiederholen der Messung bei noch niedrigeren Düsentemperaturen (oder besserer Thermalisierung) überprüft werden. Dies konnte im Laufe dieser Arbeit allerdings nicht durchgeführt werden.

Der Vergleich mit den aus Kapitel 4.1.2 dargestellten Ergebnissen für den Sn₁₀-Cluster zeigt, dass auch mit dem Lasersystem keine signifikant geringere Bandbreite als bei der Messung mit dem Monochromator (0,077 eV) möglich ist. Die FWHM wird demnach hauptsächlich durch die Schwingungsanregung der Cluster und der Franck-Condon-Progression der beteiligten Übergänge dominiert. Somit wird deutlich, dass Messungen bei niedrigen Temperaturen zwingend nötig sind, um das AIP von Clustern exakt bestimmen zu können.

5 Ausblick

Im Ausblick sollen mögliche Verbesserungen angebracht werden, um zukünftig die Qualität der Ergebnisse weiter zu verbessern. Dabei werden Optimierungen zur Thermalisierung der Cluster und der Effizienz der Vierwellenmischung diskutiert und eine Erweiterung des Experiments vorgeschlagen.

5.1 Bessere Thermalisierung der erzeugten Cluster

In Abbildung 4.7 konnte gezeigt werden, dass die Kühlung der Quelle, wie sie in Kapitel 3.1.2 beschrieben wurde, nicht effizient genug ist, um die Fe_2 -Dimere abzukühlen. Offensichtlich erfolgt nur eine unzureichende Thermalisierung der Cluster.

Um dieses Problem zu beheben, könnte das verwendete Helium vorgekühlt werden. Hierzu könnte so wie in der Literatur^[84] beschrieben, ein Kupferrohr zwischen dem Heliumventil und dem Quellenblock angebracht werden, welches an das Hitzeschild des Kryostaten angeschlossen wird. Der Hitzeschild hat in etwa eine Temperatur von 40-80 K, wodurch das Helium signifikant vorgekühlt werden würde, ohne die Kühlleistung an der Düse zu beeinflussen. Das Helium kann erst hinter dem Ventil abgekühlt werden, da bei tiefen Temperaturen die FKM-Dichtungen des Ventils undicht werden. Aus diesem Grund befinden sich

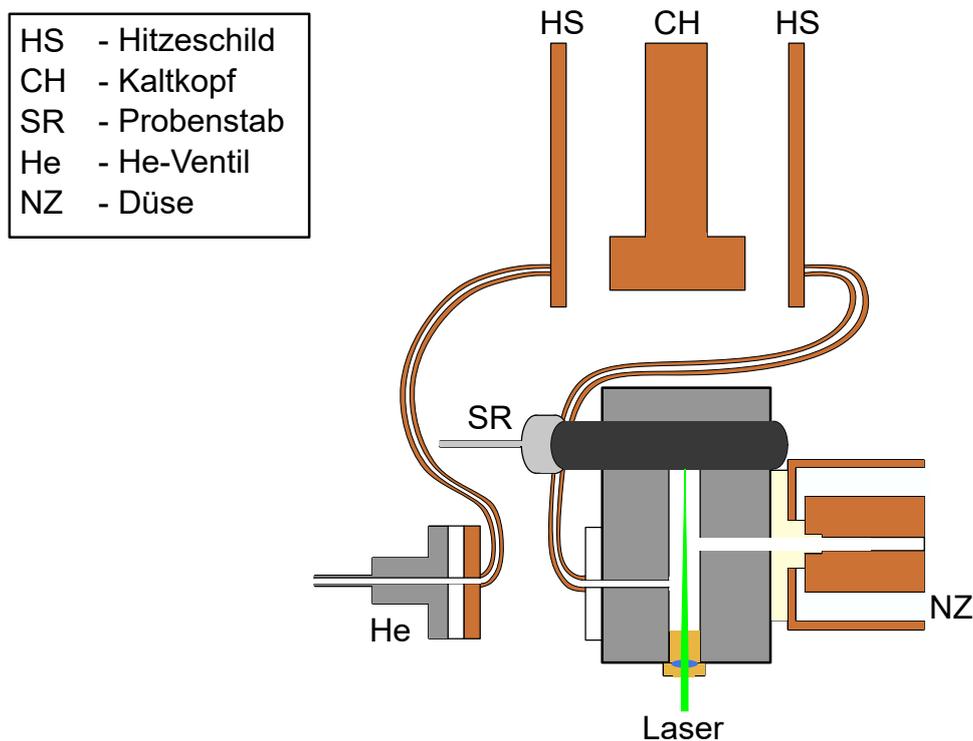


Abb. 5.1: Schematische Darstellung des verbesserten Aufbaus zur Thermalisierung der Cluster. Das Helium aus dem Ventil soll über ein längeres Kupferrohr, welches an den Hitzeschild des Kryostaten adaptiert ist, geleitet werden. Dadurch kann das Helium vorgekühlt werden und eine bessere Thermalisierung der Cluster gewährleisten.

sowohl zwischen dem Kupferrohr und der jeweiligen Verbindung zum He-Ventil als auch dem Quellenblock ein Teflonstück, welches das Rohr thermisch isoliert. Eine schematische Darstellung dieses Aufbaus ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Sämtliche Teile, welche für diesen kleinen Umbau benötigt werden sind, von der Mechanikwerkstatt hergestellt und somit bereit für den Einbau. Zusätzlich ist zu beachten, dass der Kryostat keine Temperaturregelung besitzt und demnach immer auf maximaler Kälteleistung betrieben wird. Das Einstellen der Temperatur an der Düse erfolgt bisher über ein Heizelement in der Düse. Dieses Heizelement hat allerdings keinen Einfluss auf die Temperatur des vorgekühlten Heliums, was für Messungen bei Temperaturen > 100 K zu einem Problem werden könnte.

5.2 Effektivere Vierwellenmischung

Die Hauptproblematik bei der Vierwellenmischung ist die Abtrennung der einzelnen Laserstrahlen nach der Erzeugung des VUV-Lichts. In Abbildung 3.10 kann erkannt werden, wie die Abtrennung in der Praxis erfolgt. Der VIS- und der UV-Strahl treffen getrennt voneinander azentrisch auf die erste Linse, sodass sie nach der zweiten Linse getrennt voneinander aus der Xe-Zelle treten und der erzeugte VUV-Strahl ebenfalls einen anderen Richtungsvektor besitzt. Der VIS- und der UV-Strahl können dann von einem Strahlenblocker abgefangen werden und nur der VUV-Strahl gelangt ins ToF-MS.

Dieses Vorgehen ist in der Theorie relativ simpel, aber die richtigen Abstände der Strahlen zueinander, die richtige Entfernung zum Zentrum der ersten Linse und die Position des Strahlenblockers zu finden, ist experimentell äußerst schwierig. Zudem sind die optimalen Parameter auch abhängig von den verwendeten Wellenlängen und unterscheiden sich im Wellenlängenbereich zwischen 150 nm und 190 nm deutlich. Hier könnte eine präzisere Simulation der Strahlengänge Abhilfe schaffen, um die optimalen Parameter zu jeder beliebigen Wellenlängenkombination finden zu können. Es existieren eine Vielzahl an kommerziellen Simulationsprogrammen, welche allerdings entweder lizenzpflichtig oder komplex in der Bedienung sind. Alternativ wäre es denkbar, ein selbst geschriebenes Skript zu erstellen, um die optimalen Strahlengänge zu ermitteln. Das Erstellen eines solchen Skripts oder das Erlernen der kommerziellen Programme ist zwar zeitaufwändig, könnte allerdings zukünftig viel Zeit im Labor ersparen, um die optimalen Positionen der optischen Bauteile zu realisieren. Diese könnten anschließend auch mit Hilfe von automatisierten Halterungen gemäß der Simulation justiert werden, um eine Anpassung während der Messung zu realisieren.

Ein weiteres Problem bei der Vierwellenmischung ist das Einstellen der korrekten Phasen Anpassung. Dies geschieht aktuell über den Druck an Xenon in der Zelle, welcher über eine digitale Messröhre ausgelesen und über ein manuelles Feindosierventil eingestellt wird. Der optimale Druck ändert sich allerdings ebenfalls mit der Wellenlänge und das Nachjustieren des Druckes ist nicht immer exakt möglich. Hier könnte ein automatisches Setup mit einem Massendurchflussregler zum Befüllen der Zelle und einem Magnetventil automatisierten Einstellen des Druckes helfen. Mit einem solchen Aufbau wäre auch das Anpassen des Druckes zwischen (oder eventuell sogar während) den Messungen möglich und die Ausbeute an VUV-Licht könnte signifikant erhöht werden.

5.3 Photoelektronen-Photoionen-Koinzidenz-Spektroskopie

Der Zusammenhang zwischen den PE- und PI-Spektren wurde in Kapitel 2.2.2 bereits kurz angesprochen. Im Prinzip funktionieren beide Messungen identisch, lediglich die Detektion ist verschieden. In beiden Methoden wird durch die Einstrahlung von Licht ein Photoelektron freigesetzt. Während bei der PIS die resultierenden Ionen vermessen werden, werden bei der PES die Elektronen detektiert. Eine gleichzeitige

Detektion der Ionen und Photoelektronen ist prinzipiell möglich, da die Ionen und Elektronen durch die Abzugsnetze im ToF-MS in entgegengesetzte Richtungen beschleunigt werden. Nun werden allerdings bei jedem Laserschuss eine Vielzahl an Spezies aus dem Molekularstrahl ionisiert, wodurch sehr viele Photoelektronen-Photoionen-Paare entstehen. Die Zuordnung welches Ionen-Signal zu welchem Photoelektron-Signal gehört, ist die experimentelle Herausforderung.

Für eine korrekte Zuordnung der Elektronen-Ionen-Paare ist ein hochpräzises Detektorsystem mit Positionsauflösung nötig.^[103] Durch die exakte Bestimmung der x- und y-Positionen sowohl der Ionen als auch der Elektronen ist es möglich, deren Flugbahn und damit auch die genauen Entstehungspunkte zu rekonstruieren, um dadurch die Ionen den Elektronen richtig zuzuordnen.^[103] Ein solches Detektorsystem und die dazugehörige Elektronik ist allerdings sehr kostenintensiv und es wird jeweils separat eines für die erzeugten Photoelektronen und eines für die Photoionen benötigt.

Zusätzlich zu dem finanziellen Aufwand muss die Apparatur umgebaut werden, um ein solches Photoelektronen-Photoionen-Koinzidenz-Spektroskopie (engl. *photoelectron photoion coincidence spectroscopy*) (PEPICO)-Experiment realisieren zu können. Aktuell befindet sich unter dem ToF-MS die Hochvakuumpumpe und alle anderen Seiten der Kammer sind ebenfalls bereits belegt (Quelle, Xe-Zelle, Energiemesskopf und der hintere Teil der Apparatur zur PDS). Ein Umbau der Apparatur ist demnach mit einem großen Planungsaufwand verbunden, um überhaupt ein PEPICO-Experiment realisieren zu können. Ebenfalls wird es viel Zeit in Anspruch nehmen, sich die Expertise anzueignen, welche für eine korrekte Zuordnung der Elektronen-Ionen-Paare nötig ist. Der große Vorteil einer solchen PEPICO-Messung ist allerdings, dass die Informationsdichte einer einzigen Messung enorm erhöht wird, sodass die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Cluster noch präziser analysiert und auch die quantenchemischen Rechnungen besser validiert werden können.

Als Alternative zu den PEPICO-Messungen könnte zunächst mit der in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen MATI-Spektroskopie versucht werden, PE-Spektren aufzunehmen. Hierzu müsste die Apparatur nicht grundlegend umgebaut werden. Es wäre lediglich ein weiteres Netzteil nötig, welches das obere Netz der Abzugsregion des ToF-MSs permanent auf einer Spannung hält. Das unterste Netz würde dann mit Hilfe einer Spannungsquelle und einen Spannungswert, der geringfügig unterhalb des Wertes am mittleren Netz liegt (etwa 0,5 V)^[104], auf die normale Betriebsspannung gebracht. Wenn dieses Einschalten genau nach dem Lasereinschuss geschieht, so trennen sich aufgrund der kleinen Spannungsdifferenz zunächst die durch PI direkt ionisierten von den neutralen Clustern. Der Spannungspuls, welcher die Cluster auf den Detektor beschleunigt, führt anschließend zur Feldionisation der angeregten, neutralen Cluster und beschleunigt diese mit einem kleinen zeitlichen Vorsprung auf den Detektor.^[98, 104] Im Massenspektrum erscheinen dann die MATI-Ionen ganz leicht vor den direkt ionisierten Clustern. Die MATI-Spektroskopie kann allerdings nur durchgeführt werden, solange die Auflösung des Massenspektrometers eine Unterscheidung der beiden Ionensorten erlaubt. Dies wird spätestens bei größeren Clustern aus Atomen mit vielen Isotopen (wie z.B. Zinn) schwierig.

Literaturverzeichnis

- [1] V. Thirunavukkarasu et al., *Gate-all-around junctionless silicon transistors with atomically thin nanosheet channel (0.65 nm) and record sub-threshold slope (43 mV/dec)*, Appl. Phys. Lett. **110**, 032101 (2017).
- [2] L. Chen et al., *Metal nanocluster-based devices: Challenges and opportunities*, Aggregate **3**, e132 (2022).
- [3] E. Khatun et al., *Atomically precise cluster-based white light emitters*, J. Chem. Sci. **130**, 147 (2018).
- [4] A. Bapat et al., *A plasma process for the synthesis of cubic-shaped silicon nanocrystals for nanoelectronic devices*, J. Phys. D: Appl. Phys. **40**, 2247–2257 (2007).
- [5] L. Pavesi und R. Turan, Hrsg., *Silicon nanocrystals: Fundamentals, synthesis and applications* (Wiley-VCH, Weinheim, 2010).
- [6] C. C. Striemer, R. Krishnan und P. M. Fauchet, *The development of nanocrystalline silicon for emerging microelectronic and nanoelectronic applications*, JOM **56**, 20–25 (2004).
- [7] X. Wen et al., *Tunability Limit of Photoluminescence in Colloidal Silicon Nanocrystals*, Sci. Rep. **5**, 12469 (2015).
- [8] V. I. Goldanskii et al., *Clusters of atoms and molecules: Theory, experiment, and clusters of atoms*, Bd. 52, Springer series in chemical physics (Springer, Berlin, 1994).
- [9] P. Jena und Q. Sun, *Super Atomic Clusters: Design Rules and Potential for Building Blocks of Materials*, Chem. Rev. **118**, 5755–5870 (2018).
- [10] A. U. Haq et al., *Size-dependent stability of ultra-small α -/ β -phase tin nanocrystals synthesized by microplasma*, Nat. Commun. **10**, 817 (2019).
- [11] G. Allan und C. Delerue, *Optimization of carrier multiplication for more efficient solar cells: the case of Sn quantum dots*, ACS Nano **5**, 7318–7323 (2011).
- [12] F. Li et al., *Tin Nanoclusters Confined in Nitrogenated Carbon for the Oxygen Reduction Reaction*, ACS Nano **16**, 18830–18837 (2022).
- [13] Press Release, *The Nobel Prize in Chemistry 2023*, <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2023/press-release/> (besucht am 22. 05. 2024).
- [14] P. Jena, *Atomic Clusters: Opportunities in the Face of Challenges*, J. Phys. Chem. Lett. **6**, 1549–1552 (2015).
- [15] A. S. Sharipov und B. I. Loukhovitski, *Small atomic clusters: quantum chemical research of isomeric composition and physical properties*, Struct. Chem. **30**, 2057–2084 (2019).
- [16] F. Weigend und R. Ahlrichs, *Quantum chemical treatments of metal clusters*, Philos. Trans. A Math. Phys. Eng. Sci. **368**, 1245–1263 (2010).
- [17] F. Rivic et al., *Joint electric and magnetic beam deflection experiments and quantum chemical studies of $M\text{Sn}_{12}$ clusters ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$): on the interplay of geometric structure and magnetic properties in nanoalloys*, Faraday Discuss. **242**, 231–251 (2023).
- [18] A. Lehr et al., *Optical absorption and shape transition in neutral Sn_N clusters with $N \leq 40$: a photodissociation spectroscopy and electric beam deflection study*, Phys. Chem. Chem. Phys. **24**, 11616–11635 (2022).

-
- [19] A. Macion und R. Schäfer, *Ionization potentials of metal clusters studied with a broad range, tunable vacuum ultraviolet light source*, Rev. Sci. Instrum. **94**, 063101 (2023).
- [20] C. Majumder et al., *Ionization potentials of small tin clusters: first principles calculations*, Chem. Phys. Lett. **356**, 36–42 (2002).
- [21] H. Jiang und Y.-C. Shen, *Ionization potentials of semiconductors from first-principles*, J. Chem. Phys. **139**, 164114 (2013).
- [22] A. Prem und V. V. Kresin, *Photoionization profiles of metal clusters and the Fowler formula*, Phys. Rev. A **85**, 025201 (2012).
- [23] F. F. Schweinberger et al., *Cluster size effects in the photocatalytic hydrogen evolution reaction*, J. Am. Chem. Soc. **135**, 13262–13265 (2013).
- [24] B. S. Sherigara, W. Kutner und F. D’Souza, *Electrocatalytic Properties and Sensor Applications of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Electroanalysis **15**, 753–772 (2003).
- [25] S. Liang et al., *Experimental investigation and theoretical exploration of single-atom electrocatalysis in hybrid photovoltaics: The powerful role of Pt atoms in triiodide reduction*, Nano Energy **39**, 1–8 (2017).
- [26] J. R. Woodward et al., *A two-color tunable infrared/vacuum ultraviolet spectrometer for high-resolution spectroscopy of molecules in molecular beams*, Rev. Sci. Instrum. **83**, 014102 (2012).
- [27] C. T. Rettner et al., *Pulsed free jets: novel nonlinear media for generation of vacuum ultraviolet and extreme ultraviolet radiation*, J. Phys. Chem. **88**, 4459–4465 (1984).
- [28] A. H. Kung, *Third-harmonic generation in a pulsed supersonic jet of xenon*, Opt. Lett. **8**, 24–26 (1983).
- [29] T. M. Di Palma und A. Borghese, *Characterization of a UV–VUV light source based on a gas-target ns-laser-produced plasma*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B **254**, 193–199 (2007).
- [30] A. Halder, C. Huang und V. V. Kresin, *Photoionization Yields, Appearance Energies, and Densities of States of Copper Clusters*, J. Phys. Chem. C **119**, 11178–11183 (2015).
- [31] O. Kostko et al., *Determination of ionization energies of small silicon clusters with vacuum ultraviolet radiation*, J. Phys. Chem. A **114**, 3176–3181 (2010).
- [32] D. R. Lide und T. J. Bruno, *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*, 2015–2016, 96th Edition (CRC Press, Boca Raton, Florida, 2015).
- [33] R. Zimmermann und L. Hanley, Hrsg., *Photoionization and Photo-Induced Processes in Mass Spectrometry: Fundamentals and Applications*, 1. Auflage (Wiley-VCH GmbH, Weinheim, 2020).
- [34] J. H. Gross, *Massenspektrometrie: Ein Lehrbuch* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013).
- [35] S. Yoshida und K. Fuke, *Photoionization studies of germanium and tin clusters in the energy region of 5.0–8.8 eV: Ionization potentials for Ge_n ($n=2-57$) and Sn_n ($n=2-41$)*, J. Chem. Phys. **111**, 3880–3890 (1999).
- [36] S. Yang und M. B. Knickelbein, *Photoionization studies of transition metal clusters: Ionization potentials for Fe_n and Co_n* , J. Chem. Phys. **93**, 1533–1539 (1990).
- [37] J. E. Mentall et al., *Photoionization and Absorption Spectrum of Formaldehyde in the Vacuum Ultraviolet*, J. Chem. Phys. **55**, 5471–5479 (1971).
- [38] P. M. Guyon und J. Berkowitz, *Interpretation of Photoionization Threshold Behavior*, J. Chem. Phys. **54**, 1814–1826 (1971).

-
- [39] P. W. Atkins, J. de Paula und J. Keeler, *Atkins' physical chemistry: Thermodynamics and kinetics*, Eleventh edition, Impression 3 (Oxford University Press, Oxford, 2018).
- [40] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure: Spectra of Diatomic Molecules*, 2. ed., reprint ed. with corr, Bd. 1 (Krieger Publ, Malabar, Fla., 1989).
- [41] P. F. Bernath, *Spectra of atoms and molecules*, Third edition (Oxford University Press, Oxford, New York und Auckland, 2016).
- [42] M. Gleditzsch et al., *Gold doping of tin clusters: exo- vs. endohedral complexes*, *Nanoscale* **11**, 12878–12888 (2019).
- [43] M. Gleditzsch, T. M. Fuchs und R. Schäfer, *N-Doping at the Sub-Nanoscale: Dielectric and Magnetic Response of Neutral Phosphorus-Doped Tin Clusters*, *J. Phys. Chem. A* **123**, 1434–1444 (2019).
- [44] M. Jäger, R. Schäfer und R. L. Johnston, *GIGA: a versatile genetic algorithm for free and supported clusters and nanoparticles in the presence of ligands*, *Nanoscale* **11**, 9042–9052 (2019).
- [45] A. Shayeghi et al., *Pool-BCGA: a parallelised generation-free genetic algorithm for the ab initio global optimisation of nanoalloy clusters*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 2104–2112 (2015).
- [46] F. Neese, *The ORCA program system*, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2**, 73–78 (2012).
- [47] S. Gozem und A. I. Krylov, *The ezSpectra suite: An easy-to-use toolkit for spectroscopy modeling*, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **12**, e1546 (2022).
- [48] S. Kundu et al., *Franck-Condon and Herzberg-Teller Signatures in Molecular Absorption and Emission Spectra*, *J. Phys. Chem. B* **126**, 2899–2911 (2022).
- [49] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure: Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules*, 2. ed., reprint ed. with corr, Bd. 3 (Krieger Publ, Malabar, Fla., 1991).
- [50] M. J. Frisch et al., *Gaussian 16 Revision C.01*, 2016.
- [51] *Franck-Condon/Herzberg-Teller Analysis and Vibronic Spectra* | *Gaussian.com*, <https://gaussian.com/g16vibronic-spectra/> (besucht am 22. 03. 2024).
- [52] P. Baltzer et al., *An experimental and theoretical study of the valence shell photoelectron spectrum of the benzene molecule*, *Chem. Phys.* **224**, 95–119 (1997).
- [53] C.-Y. Ng, *Vacuum ultraviolet spectroscopy and chemistry by photoionization and photoelectron methods*, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **53**, 101–140 (2002).
- [54] C.-Y. Ng, *State-to-state spectroscopy and dynamics of ions and neutrals by photoionization and photoelectron methods*, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **65**, 197–224 (2014).
- [55] S. Mobilio, F. Boscherini und C. Meneghini, Hrsg., *Synchrotron Radiation: Basics, Methods and Applications* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014).
- [56] S. M. Ernst et al., *Absolute Calibration of Vacuum Ultraviolet Xenon Flash Lamps Used for Photoionization of Meteor Smoke Particles*, in *20th Symposium on European Rocket and Balloon Programmes and Related Research*, hrsg. von L. Ouwehand, ESA Special Publication (2011).
- [57] M. Rapp et al., *In situ observations of meteor smoke particles (MSP) during the Geminids 2010: constraints on MSP size, work function and composition*, *Ann. Geophys.* **30**, 1661–1673 (2012).
- [58] J. Eichler und H.-J. Eichler, *Laser: Bauformen, Strahlführung, Anwendungen*, 7., aktualisierte Auflage (Springer, Berlin u. a., 2010).
- [59] J. Thielking et al., *Vacuum-ultraviolet laser source for spectroscopy of trapped thorium ions*, *New J. Phys.* **25**, 083026 (2023).

-
- [60] D.-K. Yang et al., *The development of laser-produced plasma EUV light source*, *Chip* **1**, 100019 (2022).
- [61] W. Shaikh et al., *A plasma light source for the VUV spectral region*, *IEEE J. Select. Topics Quantum Electron.* **5**, 1522–1525 (1999).
- [62] A. Borghese und T. M. Di Palma, *Laser-plasma-based vacuum-ultraviolet light source for tunable single-photon ionization*, *Appl. Opt.* **46**, 4948–4953 (2007).
- [63] T. M. Di Palma, M. V. Prati und A. Borghese, *Tunable single-photon ionization TOF mass spectrometry using laser-produced plasma as the table-top VUV light source*, *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* **20**, 2192–2198 (2009).
- [64] R. W. Boyd, *Nonlinear optics*, 3rd ed. (Academic Press, Burlington, MA, 2008).
- [65] S. Roth und A. Stahl, *Optik: Experimentalphysik - anschaulich erklärt*, Lehrbuch (Springer Spektrum, Berlin und Heidelberg, 2019).
- [66] G. Tamošauskas et al., *Transmittance and phase matching of BBO crystal in the 3–5 μm range and its application for the characterization of mid-infrared laser pulses*, *Opt. Mater. Express*, OME **8**, 1410 (2018).
- [67] A. Scholz, *Echtzeit-Untersuchungen an Natrium-Ammoniak-Clustern: Realtime Studies at Sodium-Ammonia-Clusters*, Dissertation (Freie Universität Berlin, 1999).
- [68] J. P. Fève, B. Boulanger und G. Marnier, *Calculation and classification of the direction loci for collinear types I, II and III phase-matching of three-wave nonlinear optical parametric interactions in uniaxial and biaxial acentric crystals*, *Opt. Commun.* **99**, 284–302 (1993).
- [69] W. Zhang et al., *Phase-Matching in Nonlinear Optical Compounds: A Materials Perspective*, *Chem. Mater.* **29**, 2655–2668 (2017).
- [70] R. Hilbig und R. Wallenstein, *Tunable VUV radiation generated by two-photon resonant frequency mixing in xenon*, *IEEE J. Quantum Electron.* **19**, 194–201 (1983).
- [71] J. P. Marangos et al., *Broadly tunable vacuum-ultraviolet radiation source employing resonant enhanced sum-difference frequency mixing in krypton*, *J. Opt. Soc. Am. B* **7**, 1254 (1990).
- [72] *Energy Levels of Neutral Krypton (Kr I)*, <https://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/kryptontable5.htm> (besucht am 16. 04. 2024).
- [73] *Energy Levels of Neutral Xenon (Xe I)*, <https://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/xenontable5.htm> (besucht am 16. 04. 2024).
- [74] P. Rupper und F. Merkt, *Intense narrow-bandwidth extreme ultraviolet laser system tunable up to 20 eV*, *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 613–622 (2004).
- [75] J. C. Miller, *Two-photon resonant multiphoton ionization and stimulated emission in krypton and xenon*, *Phys. Rev. A* **40**, 6969–6976 (1989).
- [76] U. Hollenstein et al., *Vacuum-ultraviolet frequency-modulation spectroscopy*, *J. Chem. Phys.* **146**, 014201 (2017).
- [77] W. Al-Basheer et al., *Study of two-photon resonant four-wave sum mixing in xenon in the spectral region of 105–110nm*, *Chem. Phys.* **381**, 59–66 (2011).
- [78] L. F. Mollenauer, J. C. White und K. Cheng, Hrsg., *Tunable lasers*, Bd. 59, *Topics in applied physics* (Springer, Berlin und Heidelberg, 1987).
- [79] A. Lehr, *Das Wechselspiel von geometrischer und elektronischer Struktur in (dotierten) Tetrelclustern: Eine Studie zur optischen Spektroskopie und magnetischen Ablenkung im Molekularstrahl*, Dissertation (Technische Universität Darmstadt, 2023).

-
- [80] W. A. de Heer, *The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models*, Rev. Mod. Phys. **65**, 611–676 (1993).
- [81] T. M. Fuchs, F. Rivic und R. Schäfer, *Determining the translational and internal temperatures of isolated metal clusters: A comprehensive approach based on molecular-beam-deflection experiments*, Phys. Rev. A **104**, 012820 (2021).
- [82] F. Rivic, A. Lehr und R. Schäfer, *Scaling of the permanent electric dipole moment in isolated silicon clusters with near-spherical shape*, Phys. Chem. Chem. Phys. **25**, 13376–13382 (2023).
- [83] P. Calaminici et al., *V_3 : Structure and vibrations from density functional theory, Franck–Condon factors, and the pulsed-field ionization zero-electron-kinetic energy spectrum*, J. Chem. Phys. **114**, 4036–4044 (2001).
- [84] L. Miao et al., *Fourth generation cryogenic neutral cluster beam apparatus for studying fundamental properties of metallic clusters*, Rev. Sci. Instrum. **93**, 113310 (2022).
- [85] K. J. Gillig et al., *An electrostatic focusing ion guide for ion mobility-mass spectrometry*, Int. J. Mass Spectrom. **239**, 43–49 (2004).
- [86] V. D. Berkout und V. M. Doroshenko, *Improving the quality of the ion beam exiting a quadrupole ion guide*, J. Am. Soc. Mass. Spectrom. **17**, 335–340 (2006).
- [87] R. Lindner, H.-J. Dietrich und K. Müller-Dethlefs, *Basic principles of ZEKE spectroscopy. Optimized resolution and accurate ionization energy*, Chem. Phys. Lett. **228**, 417–425 (1994).
- [88] C. Walther et al., *Time resolved photofragmentation of Au_{15}^+ clusters*, Chem. Phys. Lett. **256**, 77–82 (1996).
- [89] F. Mühlberger, *Entwicklung von Online-Analyseverfahren auf der Basis von Einphotonenionisations-Massenspektrometrie*, Dissertation (Technische Universität München, 2003).
- [90] P. Giannozzi et al., *QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials*, J. Phys. Condens. Matter. **21**, 395502 (2009).
- [91] J. P. Perdew, M. Ernzerhof und K. Burke, *Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations*, J. Chem. Phys. **105**, 9982–9985 (1996).
- [92] B. Metz, H. Stoll und M. Dolg, *Small-core multiconfiguration-Dirac–Hartree–Fock-adjusted pseudopotentials for post- d main group elements: Application to PbH and PbO*, J. Chem. Phys. **113**, 2563–2569 (2000).
- [93] K. A. Peterson, *Systematically convergent basis sets with relativistic pseudopotentials. I. Correlation consistent basis sets for the post- d group 13–15 elements*, J. Chem. Phys. **119**, 11099–11112 (2003).
- [94] B. Assadollahzadeh, S. Schäfer und P. Schwerdtfeger, *Electronic properties for small tin clusters Sn_n ($n < \text{or} = 20$) from density functional theory and the convergence toward the solid state*, J. Comput. Chem. **31**, 929–937 (2010).
- [95] Di Wu et al., *Evolution of atomic structures of Sn_N , Sn_N^- , and Sn_NCl - clusters ($N = 4-20$): Insight from *ab initio* calculations*, J. Chem. Phys. **150**, 174304 (2019).
- [96] T. J. Lee und P. R. Taylor, *A diagnostic for determining the quality of single-reference electron correlation methods*, Int. J. Quantum Chem. **36**, 199–207 (1989).
- [97] W. Jiang, N. J. DeYonker und A. K. Wilson, *Multireference Character for 3d Transition-Metal-Containing Molecules*, J. Chem. Theory. Comput. **8**, 460–468 (2012).
- [98] L. Zhu und P. Johnson, *Mass analyzed threshold ionization spectroscopy*, J. Chem. Phys. **94**, 5769–5771 (1991).

-
- [99] E. A. Rohlfing et al., *Photoionization spectra and electronic structure of small iron clusters*, J. Chem. Phys. **81**, 3846–3851 (1984).
- [100] C. E. Hoyer et al., *Controversial electronic structures and energies of Fe_2 , Fe_2^+ , and Fe_2^- resolved by RASPT2 calculations*, J. Chem. Phys. **141**, 204309 (2014).
- [101] U. Even, R. D. Levine und R. Bersohn, *Observations of Molecular Rydberg State Decay for $n = 10-200$* , J. Phys. Chem. **98**, 3472–3477 (1994).
- [102] T. Kessler et al., *Three-step resonant photoionization spectroscopy of Ni and Ge: ionization potential and odd-parity Rydberg levels*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **40**, 4413–4432 (2007).
- [103] B. Sztáray et al., *CRF-PEPICO: Double velocity map imaging photoelectron photoion coincidence spectroscopy for reaction kinetics studies*, J. Chem. Phys. **147**, 013944 (2017).
- [104] O. Kostko et al., *Mass-analyzed threshold ionization (MATI) spectroscopy of atoms and molecules using VUV synchrotron radiation*, J. Phys. Chem. A **113**, 14206–14211 (2009).