

**Software-Integration eines
Quadrupol-Massen-Spektrometers
in die bestehende Messsoftware
zur systematischen Untersuchung der
Fragmentation
nach elektronenstoßinduzierter Ionisation
von (H_2O) -, (D_2O) - und $(H_2O)(D_2O)$ -Clustern**

Masterarbeit

Studiengang: Physik

Arbeitsgruppe Experimentalphysik IV

Institut für Physik

Universität Kassel

**U N I K A S S E L
V E R S I T Ä T**

Vorgelegt von: B. Sc. Rebecca Schaf
Martrikelnummer: 33326942
Erstgutachter: Prof. Dr. Arno Ehresmann
Zweitgutachter: Prof. Dr. Thomas Giesen

Kassel, März 2021



Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	3
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Molekulares Wasser	5
2.2 Isotope von Wasser	6
2.3 Cluster	8
2.3.1 Clustererzeugung	11
2.3.2 Clusterfragmentation	13
2.4 Elektronenstoßinduzierte Ionisation	15
3 Experimenteller Aufbau	19
3.1 Das Quadrupol-Massen-Spektrometer	20
3.1.1 Die Ionenquelle	21
3.1.2 Der Quadrupol-Massen-Filter	22
3.1.3 Detektion	27
3.1.4 Arbeitsmodi	27
3.2 Die Clusterquelle	29
4 Software-Integration	31
4.1 METRO	31
4.2 QMS-Steuerungsprogramm	34
4.2.1 Durchführung einer Messung	38
5 Charakterisierung des QMS	41
5.1 RGA-Modus	41
5.2 Peak-Jump-Modus	44
5.3 Mass-Spectrum-Modus	46
5.4 Parameterstudien	49

6 Messstudien zur Fragmentation mittels Variation der Elektronenenergie	55
6.1 Bestimmung der Clusterintensitäten	57
6.2 Korrektur der Clusterintensitäten	59
6.3 Anteile der Clustersignale am Gesamtclustersignal	65
6.4 Bestimmung der Massenverteilungen für einzelne Clustergrößen in gemischten Clustern	71
6.4.1 Modell basierend auf der Binomialverteilung	72
6.4.2 Modell basierend auf der Multinomialverteilung	75
7 Zusammenfassung	83
Literaturverzeichnis	87
Anhang	93
A Informationen zur Messsoftware	93
A.1 Funktionsweise von METRO	93
A.2 Messroutine	94
A.2.1 Messroutine des QMS-Devices	96
B Informationen zu den Messstudien	97
B.1 2D-Darstellungen der einzelnen Scans	99
B.2 Intensität in Abhängigkeit von der Elektronenenergie	102
Erklärung	107

1

Einleitung

WASSER - In weiten Bereichen des Lebens ist es von grundlegender Bedeutung und doch stellt es die Wissenschaft immer noch vor zahlreiche Rätsel. Obwohl es sich um eines der strukturell einfachsten Moleküle handelt, ist Wasser der Stoff mit den meisten bekannten Anomalien [1]. Aber genau weil es von so grundlegender Bedeutung ist und sein Verhalten von dem anderer Stoffe abweicht, ist es von großem Interesse, Wasser in jeder möglichen Form zu untersuchen. Die in dieser Arbeit gewählte Form sind Cluster, die einen Zusammenschluss aus mehreren einzelnen Molekülen darstellen. Das Feld der Clusterphysik ist auch noch ein relativ junges [2]. So hat es erst in den letzten Jahrzehnten an Bedeutung gewonnen, da es eine Brücke zwischen der Gasphasenphysik und der Physik der kondensierten Materie darstellt. Abhängig von ihrer Größe, also der Anzahl der in ihnen gebundenen Moleküle, weisen Cluster Eigenschaften von Gasen, Flüssigkeiten, Festkörpern, eine Mischung aus diesen oder ganz eigene Eigenschaften auf [3]. Cluster werden daher gern als Prototyp für komplexere Systeme verwendet. Insbesondere Wassercluster dotiert mit einem organischen Molekül werden als Prototypen zur Untersuchung der Prozesse in lebenden Organismen verwendet [4]. Dafür ist es wichtig, die Prozesse in reinen Wasserclustern zu verstehen. Ein häufig beobachtetes Phänomen bei Wasserclustern ist die anschließende Fragmentation nach einer Ionisation, wobei sich protonierte Clusterionen bilden. Verschiedenste Arbeiten befassen sich mit diesem Verhalten [5, 6, 7, 8], dennoch ist die genaue Beschreibung der ablaufenden Prozesse nach einer Ionisation immer noch Gegenstand aktueller Forschung. An diesem Punkt setzt die vorliegende Arbeit an, es wird die Fragmentation von Wasserclustern nach der elektronenstoßinduzierten Ionisation untersucht. Zudem werden die Auswirkungen der Wasserstoffisotope auf die Fragmentation eine Rolle in den Untersuchen spielen, da bereits bei verschiedenen Prozessen Unterschiede im Verhalten entdeckt wurden [9] und ein Isotopen-Effekt in der Massenverteilung der Clustergrößen von gemischten (H_2O) (D_2O)-Clustern beobachtet wurde [10, 11].

Von Anfang an ist die Massen-Spektroskopie eine anerkannte Methode zur Untersuchung von Clustern [2], da sie eine Selektion der Massen ermöglicht, was für Cluster gleichbedeutend mit einer Größenselektion ist. Auch in dieser Arbeit wurde diese Methode verwendet, wobei zur Durchführung automatisierter systematischer Studien eine Software-Integration eines kommerziellen Quadrupol-Massen-Spektrometers (QMS) in die vorhandene Messsoftware der Arbeitsgruppe Ehresmann vorgenommen wurde. Nachdem die theoretischen Grundlagen für

die untersuchten Systeme und Prozesse erörtert (Kapitel 2) und der verwendete experimentelle Aufbau erklärt wurden (Kapitel 3), werden die Messsoftware und die Software-Integration mit ihren Funktionsweisen vorgestellt (Kapitel 4). Mit Hilfe dieser Software wird daraufhin eine Charakterisierung des QMS vorgenommen (Kapitel 5). Die Analyse der Studien zur Fragmentation werden in Kapitel 6 durchgeführt. Hierbei werden zwei Methoden verwendet. Die erste untersucht die Fragmentation anhand der Anteile der Clustersignale am Gesamtclustersignal (Abschnitt 6.3). Die zweite Methode befasst sich ausschließlich mit der Fragmentation der gemischten (H_2O) (D_2O)-Clustern, indem die isotopenbedingten Massenverteilungen der einzelnen Clustergrößen analysiert werden (Abschnitt 6.4). Hierbei werden zwei Modelle angewendet, wobei das erste schon bekannte Modell [12] auf der Binomialverteilung und das zweite im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Modell auf der Multinomialverteilung zur Beschreibung der Massenverteilungen basiert.

2

Theoretische Grundlagen

Um die Daten und Ergebnisse dieser Arbeit verstehen und einordnen zu können, müssen einige theoretische Grundlagen vorab erläutert werden. Dazu gehört zunächst, sich mit dem verwendeten Medium Wasser auseinanderzusetzen. Wie ist es aufgebaut? Welche Eigenschaften besitzt es? Diese Fragen werden auch in Bezug auf die Bindung von Wasser im Verbund mehrerer Moleküle, den sogenannten Clustern, erörtert.

Zuletzt wird dann die Interaktion von Wasser mit Elektronen in dem Prozess der elektronenstoß-induzierten Ionisation besprochen.

2.1 Molekulares Wasser

Wasser ist durch seine Rolle im alltäglichen Leben von großem Interesse. Trotz schon weitreichender Erkenntnisse gibt es viel, was noch unbekannt ist [1]. Zunächst wird ein kurzer Überblick über die für diese Arbeit interessanten, bereits gefundenen Erkenntnisse zu molekularem Wasser gegeben.

Grundsätzlich setzt sich ein Wassermolekül aus zwei Wasserstoff- (H) und einem Sauerstoffatom (O) zusammen, wobei die Wasserstoffatome jeweils an das Sauerstoffatom gebunden sind. Sie bilden dabei einen Bindungswinkel von $\alpha = 105^\circ$ [13], wie in Abbildung 2.1.1 verdeutlicht. Jedem Molekül kann eine Symmetriegruppe zugeordnet werden, mit dessen Hilfe seine Struktur und Eigenschaften beschrieben werden können. Für das Wassermolekül wird die C_{2v} -Gruppe verwendet [13]. Diese besitzt vier Operationen, um die Symmetrie des Moleküls zu beschreiben. Zum einen ist das Molekül rotations-symmetrisch bezüglich eines Winkels von 180° um eine Achse, die durch das Sauerstoffatom verläuft und den Bindungswinkel halbiert. Zum anderen können zwei Spiegelebenen in das Mo-

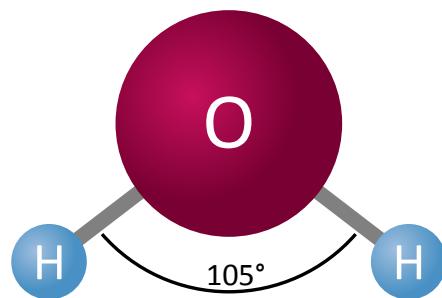


Abbildung 2.1.1: Schematische Darstellung eines Wassermoleküls mit einem Bindungswinkel von 105° .

lekül gelegt werden, wobei eine in der Molekülebene und eine senkrecht zu dieser durch die Rotationsachse verläuft. Zu diesen drei Operationen wird der Vollständigkeit halber noch die Identität gezählt, womit es dann vier sind.

Analog zu Atomen besitzen auch Moleküle verschiedene Elektronenorbitale, welche sich als Linearkombinationen der Orbitale der beteiligten Atome darstellen lassen. Dies ist im Energieniveauschema in Abbildung 2.1.2 zusehen. Hierbei sind allerdings nur die Valenzorbitale eingezeichnet. Das energetisch niedrigste Orbital $1a_1$ wurde nicht extra berücksichtigt, da es

nahezu identisch mit dem $1s$ -Orbital des Sauerstoffs ist und bei einer Bindungsenergie von 539,8 eV liegt [14]. Die Orbitale werden nach ihren Symmetrierepräsentationen benannt, welche nach ihrem Verhalten bezüglich der vier Symmetriegerungen kategorisiert werden. Die zur C_{2v} -Gruppe gehörenden Symmetrierepräsentationen sind A_1 , A_2 , B_1 und B_2 . Nach der allgemein verwendeten Konvention werden die einzelnen Orbitale mit kleinen Buchstaben bezeichnet und mit steigender Energie durchnummieriert, während der Gesamtzustand des Moleküls mit Großbuchstaben benannt wird. So besitzt das Orbital $1b_1$ eine B_1 -Symmetrie und ist das niedrigste mit dieser Symmetrie im Energiediagramm. Zugleich ist es aber auch im Grundzustand das letzte besetzte Orbital. Die Elektronenkonfiguration von Wasser im Grundzustand ist $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2$. Dies ergibt das Termschema X^1A_1 als Bezeichnung für den Grundzustand, wobei ein X zur Kennzeichnung des energetisch niedrigsten Gesamtzustandes hinzugefügt wird.

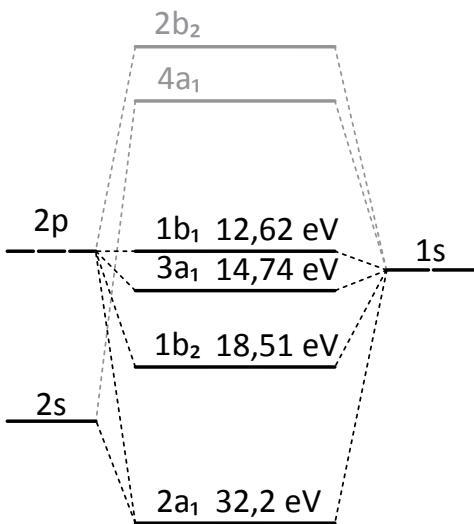


Abbildung 2.1.2: Energieniveaudiagramm der Molekülorbitale von Wasser nach [13]. Links sind die Energieniveaus der Valenzorbitale von Sauerstoff und rechts die zwei $1s$ -Orbitale der Wasserstoffatome eingezeichnet. Daraus ergeben sich die in der Mitte dargestellten sechs Molekülorbitale, wobei die vier untersten im Grundzustand mit Elektronen besetzt sind. Für diese wurden zusätzlich die Bindungsenergien [15] eingetragen.

zugefügt wird.

2.2 Isotope von Wasser

Bei der Untersuchung von Wasser sollte auch immer in Betracht gezogen werden, dass es verschiedene Arten von Wassermolekülen gibt. Dies liegt daran, dass viele Atome noch weitere Isotope besitzen. Als Isotope werden Atome mit der gleichen Anzahl von Protonen im Kern (gleicher Ordnungszahl) genannt. Sie unterscheiden sich in der Anzahl der Neutronen im Kern

und weisen daher verschiedene Massen auf [16]. Der Einfluss der Isotope auf die elektronische Energiestruktur variiert mit den Orbitalen, aber ist im Allgemeinen verhältnismäßig gering. So beträgt die energetische Verschiebung zwischen Wasser (H_2O) und schwerem Wasser (D_2O) $\sim 20\text{ meV}$ [17]. Dieser Effekt nimmt dabei für höhere Rotations- und Schwingungszustände der Moleküle zu, da dort die Masse eine Rolle spielt [17]. Für das Wassermolekül sind die Isotope von Wasserstoff (Ordnungszahl 1) und Sauerstoff (Ordnungszahl 16) von Interesse. Sauerstoff besitzt drei stabile Isotope. Bei Wasserstoff sind es zwei Isotope. Für beide Elemente sind ihre Isotope mit ihren Massen und ihrem Anteil am natürlichen Vorkommen in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Bezeichnung	$^1H \equiv H$	$^2H \equiv D$	^{16}O	^{17}O	^{18}O
Anzahl Neutronen	1	2	16	17	18
Masse [amu]	1	2	16	17	18
Häufigkeit [%]	99,9842 - 99,9877	0,0123 - 0,0158	99,759	0,0374	0,2039

Tabelle 2.1: Übersicht der Isotope von Wasserstoff (H) und Sauerstoff (O) mit ihren Massen und ihren Anteilen am natürlichen Vorkommen der Elemente gemäß Referenz [18], die auf [19, 20] basiert. Das Isotop (2H) vom Wasserstoff hat aus historischen Gründen den Eigennamen Deuterium.

Das Wassermolekül kann in jeglicher Kombination aus diesen Isotopen zusammen gesetzt sein. Allerdings sind aufgrund ihrer unterschiedlichen Häufigkeiten auch die Kombinationen aus ihnen unterschiedlich wahrscheinlich. Insgesamt können neun verschiedenen Kombinationen gebildet werden. Diese sind mit ihren Wahrscheinlichkeiten in Tabelle 2.2 aufgeführt. Die Wahrscheinlichkeiten errechnen sich als Produkt aus den Häufigkeiten der Isotope, wobei für Wasserstoff die mittlere Häufigkeit verwendet wird.

	m [amu]	P [%]		m [amu]	P [%]		m [amu]	P [%]
$H_2^{16}O$	18	99,731	$HD^{16}O$	19	0,014	$D_2^{16}O$	20	$1,969 \cdot 10^{-6}$
$H_2^{17}O$	19	0,037	$HD^{17}O$	20	$5,254 \cdot 10^{-6}$	$D_2^{17}O$	21	$7,383 \cdot 10^{-10}$
$H_2^{18}O$	20	0,204	$HD^{18}O$	21	$2,864 \cdot 10^{-5}$	$D_2^{18}O$	22	$4,025 \cdot 10^{-9}$

Tabelle 2.2: Zusammenfassung der möglichen Wassermoleküle als Kombinationen der Isotope von Wasser- und Sauerstoff. Dargestellt mit ihren errechneten Wahrscheinlichkeiten P und ihren Massen m (siehe auch Tabelle 2.1).

Wie aus der Tabelle 2.2 ersichtlich wird, ist das Molekül aus den am häufigsten vorkommenden Isotopen H und ^{16}O am wahrscheinlichsten. Dieses und das Molekül aus den Isotopen D und

^{16}O sollen Gegenstand dieser Arbeit sein und ihre Unterschiede näher untersucht werden. Allerdings entsteht bei der Mischung dieser beiden Moleküle in flüssiger Form auch immer das Molekül HD^{16}O . Dies geschieht durch den Austausch von Wasserstoffatomen, wobei sich ein dynamisches Gleichgewicht einstellt, welches der Reaktionsgleichung



folgt [21]. Wie das Verhältnis der Moleküle in einer Mischung zueinander ist, hängt von dem Verhältnis der H_2O - und der D_2O -Moleküle beim Mischen ab. In Tabelle 2.3 ist dies für fünf verschiedene Ausgangsverhältnisse aufgelistet.

Initial concentration		Concentration at equilibrium			Molar ratios $\text{H}_2\text{O}:\text{HDO}:\text{D}_2\text{O}$
H_2O (M)	D_2O (M)	H_2O (M)	HDO (M)	D_2O (M)	
55.13	0.00	55.13	0.00	0.00	1:0:0
41.33	13.83	27.51	27.65	0.00	1:1:0
27.56	27.42	9.19	36.65	9.14	1:4:1
13.80	41.53	0.00	27.60	27.72	0:1:1
0.00	55.13	0.00	0.00	55.13	0:0:1

Tabelle 2.3: Augangskonzentrationen, Konzentrationen beim dynamischen Gleichgewicht und Verhältnisse der Moleküle H_2O , D_2O und HOD während des Gleichgewichts aus [21].

2.3 Cluster

Unter einem Cluster wird eine Ansammlung aus gebundenen Teilchen verstanden. Hierbei kann es sich um Atome oder Moleküle handeln. Der Unterschied zu Molekülen, als gebundene Systeme, liegt dabei in ihrer Zusammensetzung und ihrer internen Struktur [3]. Cluster sind variabel in ihrer internen Struktur, wobei sie immer die energetisch günstigste Struktur anstreben. Dies kann dazu führen, dass sie mit der Zeit ihre Struktur verändern und sich die Teilchen im Cluster neu anordnen [3].

Cluster stellen den Übergang zwischen der Gasphase und Flüssigkeiten beziehungsweise Feststoffen dar [23]. Die Anzahl der Teilchen, bei der noch von Clustern gesprochen wird, ist nicht genau definiert. Nach [3] bestehen große Cluster aus mehreren tausend Teilchen. Die Clustergröße wird über die Anzahl N der Teilchen im Cluster definiert. Eine grobe Kategorisierung der Cluster in kleine, mittlere und große Cluster kann über ihre Eigenschaften getroffen werden.

Bei kleinen Clustern variieren die Eigenschaften noch stark mit der Größe und Form, wobei sie keiner klaren, glatten Funktion zu folgen scheinen. Außerdem ist der Anteil der Teilchen an der Oberfläche größer als der der Teilchen im Inneren. Kleine Cluster weisen in ihren Eigenschaften noch eine hohe Ähnlichkeit mit Teilchen in der Gasphase auf, so zum Beispiel sind ihre Quantenzustände noch diskret, variieren aber mit der Anzahl der beteiligten Teilchen. Dies gilt auch noch für Cluster der mittleren Größe, wobei diese schon eine klare Abhängigkeit ihrer Eigenschaften von der Größe zeigen. Große Cluster weisen immer ähnlichere Eigenschaften wie Flüssigkeiten oder Festkörper auf [3].

Auch wenn die kleinen Cluster wie Atome und Moleküle eine diskrete Energiestruktur aufweisen, so unterscheiden sich die Energien von den Energien des Ausgangsstoffes. Für die in dieser Arbeit betrachteten Wassercluster liegt die Ionisationsenergie unterhalb der des molekularen Wassers. Sie ist zudem auch von der Größe des Clusters abhängig. So sinkt die Ionisationsenergie der Cluster bei steigender Clustergröße. Für die Größen $N = 3$ bis $N = 6$ sinkt beispielsweise die Energie von 12,3 eV auf 11,7 eV [24]. Der Unterschied in der Energiestruktur zwischen den beiden Isotopen H_2O und D_2O wird durch die Bindung in einem Cluster noch verstärkt. So wurde ein Unterschied in der Ionisationsenergie von 52 meV experimentell für eine mittlere Clustergröße von etwa 40 Teilchen bestimmt [25].

Cluster unterscheiden sich in ihren Eigenschaften nicht nur durch ihre Größe. Sie werden auch durch ihre Art von Bindung beeinflusst und charakterisiert [3]. Bindungen, die auftreten können, sind die ionische Bindung, die metallische Bindung, die kovalente Bindung, die Van-der-Waals-Bindung und die Wasserstoffbrücken-Bindung. Die in dieser Arbeit betrachteten Wassercluster gehören zu den Clustern, die über die Wasserstoffbrücken-Bindung zusammengehalten werden. Bei der Wasserstoffbrücken-Bindung dient, wie der Name schon sagt, ein Wasserstoffatom als Brücke zwischen zwei stark elektronegativen Atomen. Dabei ist das Wasserstoffatom kovalent an eins der beiden weiteren Atome gebunden, im Fall von Wasser sind dies Sauerstoffatome. Die Wasserstoffbrücken-Bindung zweier Wassermoleküle ist schematisch in Abbildung 2.3.1 dargestellt. Bei dieser Art von Bindung wird die mittlere Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Bindungselektrons durch die starke Elektronegativität des Bindungspartners zu diesem hin verschoben. Dadurch wird die Ladung des Protons des Wasserstoffatoms für weitere Atome sichtbar. So kann sich ein stark elektronegatives Atom, welches durch eine andere kovalente Bindung eine negative Ladung aufweist, an das Wasserstoffatom binden [22, 26]. Bei

Wasser liegt die Bindungsenergie der Wasserstoffbrücken-Bindung bei nur 0,2 eV pro Bindung, so dass sie schon bei Raumtemperatur wieder aufbrechen kann [26].

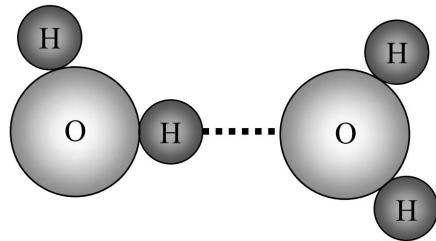


Abbildung 2.3.1: Schematische Darstellung der Wasserstoffbrückenbindung zweier Wassermoleküle [26].

Auch die Zusammensetzung der Cluster beeinflusst ihre Eigenschaften. So ändert sich deren energetische Struktur je nachdem, welche Teilchen darin gebunden sind. Befindet sich nur eine Sorte Teilchen im Cluster, so wird von einem homogenen Cluster gesprochen. Entsprechend wird von heterogenen Clustern gesprochen, wenn diese aus mehreren Teilchensorten bestehen. In dieser Arbeit werden zunächst die homogenen Cluster aus H_2O - sowie die aus D_2O -Molekülen betrachtet und anschließend mit den heterogenen (H_2O) (D_2O)-Clustern verglichen. Bei heterogenen Clustern ist noch zu beachten, dass für eine Clustergröße immer eine Verteilung von Massen für Clustern mit verschiedenen Zusammensetzungen auftritt. Mathematisch lässt sich diese Verteilung für Cluster mit zwei Sorten von Teilchen (A, B) als Binomialverteilung $W_B(k)$ in Abhängigkeit von der Anzahl k der Teilchen der Sorte A beschreiben. Dies ist möglich, da aus mathematischer Sicht bei der Bildung von Clustern aus einer nahezu unendlich großen Menge aus Teilchen „gezogen“ wird. Die Anzahl n der Züge entspricht dabei der Anzahl der Teilchen im Cluster. Als Formel ergibt sich

$$W_B(k) = \binom{n}{k} \cdot p^k \cdot (1-p)^{n-k}, \quad (2.3.1)$$

wobei p die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen der Sorte A zu ziehen, darstellt. Auf die Cluster bezogen drückt p die Wahrscheinlichkeit für die Bindung eines Teilchens der Sorte A im Cluster aus. Auf Grundlage dieser Verteilungen konnte bereits in (H_2O) (D_2O)-Clustern ein Isotopen-Effekt in der Massenverteilung für einzelne Clustergrößen beobachtet werden [10], der abhängig von der Ausgangskonzentration sich in einer Verschiebung der Verteilung hin zu höheren Massen äußert [12]. Dieser Isotopen-Effekt konnte auch bei Wassercluster, die mit der in dieser Arbeit verwendeten Clusterquelle produziert wurden, nachgewiesen werden [11].

Für den Fall von mehr als zwei Sorten von Teilchen im Cluster kann die Multinomialverteilung W_M verwendet werden, deren Grenzfall die Binomialverteilung ist:

$$W_M(k_1, \dots, k_s) = \binom{n}{k_1, \dots, k_s} \cdot p_1^{k_1} \cdots p_s^{k_s} \quad (2.3.2)$$

Hierbei gilt für die Summe der Anzahlen k_i ($i \in [1, s]$) der Teilchen aller s Sorten, dass diese der Anzahl n der Züge beziehungsweise der Teilchen im Cluster entspricht. Die Wahrscheinlichkeiten p_j für die einzelnen Sorten mit $j \in [1, s]$ müssen die Normierungsbedingung

$$\sum_{j=1}^s p_j = 1 \quad (2.3.3)$$

erfüllen. Der erste Faktor in der Gleichung (2.3.2) wird Multinomialkoeffizient genannt und ist

definiert über

$$\binom{n}{k_1, \dots, k_s} = \frac{n!}{k_1! \cdots k_s!}. \quad (2.3.4)$$

Die Multinomialverteilung ist für diese Arbeit insoweit relevant, da bei der Herstellung der $(\text{H}_2\text{O})(\text{D}_2\text{O})$ -Clustern H_2O und D_2O in flüssiger Phase gemischt wurden, wobei bekannt ist, dass sich dabei auch HOD-Moleküle bilden (siehe Abschnitt 2.2).

Des Weiteren wird noch ein besonderes Verhalten bei $(\text{H}_2\text{O})(\text{D}_2\text{O})$ -Clustern beobachtet. So werden sie auch durch die Bildung von HOD-Molekülen beeinflusst, indem die H- und D-Atome zwischen den Molekülen wechseln [27, 28]. Dies führt dazu, dass dann drei statt zwei Sorten von Molekülen im Cluster vorhanden sind.

2.3.1 Clustererzeugung

Experimentell gibt es verschiedene Methoden Cluster zu erzeugen. So können zum Beispiel durch Photonen- oder Elektronenbeschuss Cluster von einer Oberfläche abgespalten werden [3]. Da in dieser Arbeit allerdings Wassercluster untersucht werden, wird eine für diese Cluster üblichere Methode, die der Überschallexpansion, verwendet.

Diese kann im Allgemeinen für jedes Medium in Gasform verwendet werden. Bei der Überschallexpansion strömt das Gas von einem Bereich hohen Druckes (im Bereich von 0,1 - 10 mbar) durch eine kleine Öffnung (meist eine kleine Düse) ins Vakuum (10^{-6} - 10^{-3} mbar) [29]. Bei dieser Expansion werden die zuvor ungerichteten Geschwindigkeiten der Teilchen im Gas zu einer gerichteten Geschwindigkeit im Gasstrahl angeglichen. Dies wird durch Stöße der Teilchen miteinander erzielt. Hierbei gilt allerdings, dass die mittlere freie Weglänge λ kleiner sein sollte als der Düsendurchmesser d . λ ist dabei über die Boltzmann-Konstante k_B , der Gas- beziehungsweise Düsentemperatur T_0 , dem Anfangsdruck p_0 und dem Stoßquerschnitt σ definiert als

$$\lambda = \frac{k_B T_0}{\sqrt{2} p_0 \sigma}. \quad (2.3.5)$$

Diese Bedingung sorgt dafür, dass die Teilchen untereinander öfter stoßen als mit den Wänden. So geben die schnelleren Teilchen mittels Impulsübertragung Energie an die langsameren ab, wodurch sie abgebremst und die langsameren Teilchen beschleunigt werden. Aus der erreichten mittleren Geschwindigkeit des Strahls leitet sich auch der Name Überschallexpansion ab. Die maximale Geschwindigkeit v_{\max} , die bei dieser adiabatischen Expansion erreicht werden kann, wird definiert als

$$v_{\max} = \sqrt{\frac{5R}{m} T_0} \quad (2.3.6)$$

mit der Gaskonstanten R und der Teilchenmasse m . Diese überschreitet den Wert der lokalen

Schallgeschwindigkeit c_s

$$c_s = \sqrt{\frac{5 k_B T}{3 m}} \quad (2.3.7)$$

in dem Medium, welche von der Temperatur T abhängt. Die Relativgeschwindigkeit der Teilchen liegt somit nahezu bei Null, wodurch der Strahl auch als kalt bezeichnet wird [3, 30, 31, 32]. Die geringen Relativgeschwindigkeiten der Teilchen im Strahl begünstigen die Bildung von Clustern. Ein Dimer, also ein Cluster aus zwei Teilchen A , entsteht durch einen Drei-Körper-Stoß:



Hierbei dient das dritte Teilchen zum Erhalt des Impulses. Dieser Prozess kann auch in zwei Schritten ablaufen, wobei im ersten Schritt zunächst nur zwei Teilchen stoßen und ein angeregtes Dimer bilden:



Dieses Dimer besitzt allerdings nur eine sehr kurze Lebensdauer, bevor es wieder zerbricht. Stößt es innerhalb dieser Dauer mit einem dritten Teilchen, so kann es über Impulsübertragung stabilisiert werden:



Bei ausreichender Dichte der Dimere im Strahl, fungieren sie dann auch als Kondensationskeime, wodurch die Cluster anwachsen. Auch durch Stöße der Cluster untereinander können sie weiter anwachsen [3, 32].

Bei dieser Produktionsmethode von Clustern werden nie nur Cluster einer bestimmten Größe erzeugt, sondern immer eine Verteilung verschiedener Clustergrößen. Diese Verteilung ist stark von den Quellenparametern wie der Dichte der Teilchen in der Quelle sowie der Düsenform und -temperatur abhängig. Hagena [33] formulierte daher für Edelgascluster eine empirische Formel für die durchschnittliche Clustergröße $\langle n \rangle$ im Strahl. Für Wassercluster modifizierten Bobbert et al [5] diese Formel, sodass sich folgende Abhängigkeit ergab:

$$\langle n \rangle = D \cdot \left(\frac{\Gamma^*}{1000} \right)^a \quad (2.3.11)$$

Hierbei stellen D und a empirische Größen dar, die für Wassercluster bei $D = 11,6$ und $a = 1,886$ liegen [5]. Γ^* wird als der reduzierte Skalierungsfaktor bezeichnet und ergibt sich als Quotient aus dem Skalierungsfaktor Γ und der charakteristischen Konstante K_{ch} , die von dem verwendeten Medium abhängt. Definiert sind diese beiden Größen über:

$$K_{ch} = r_{ch}^{q-3} T_{ch}^{q-3} \quad (2.3.12)$$

$$\Gamma = n_0 d_{eq}^q T_0^{q-3} \quad (2.3.13)$$

Für den charakteristischen Radius r_{ch} wird für Wasser $r_{\text{ch}} = 3,19 \text{ \AA}$ und für die charakteristische Temperatur $T_{\text{ch}} = 5684 \text{ K}$ angenommen [5]. Der Parameter q stellt die dritte empirische Größe in der Bestimmung der durchschnittlichen Clustergröße dar und liegt für Wasser bei $q = 0,634$ [5]. Die weiteren Parameter werden von der Clusterquelle bestimmt. So hängt der Skalierungsfaktor von der Teilchendichte n_0 in der Quelle, der Temperatur T_0 der Düse und dem Äquivalenz-Düsendurchmesser d_{eq} der konischen Düse ab. Dieser wird berechnet mit Hilfe der Formel

$$d_{\text{eq}} = \frac{G(f) \cdot d}{\tan(\alpha)} \quad (2.3.14)$$

aus dem Düsendurchmesser d , dem Öffnungswinkel 2α der Düse und der Funktion $G(f)$, die von den Freiheitsgraden des Systems abhängt. Für Wassercluster wird von sechs Freiheitsgraden, drei für die Translation und drei für die Rotation, ausgegangen, wodurch sich der Wert $G(f) = 0,933$ ergibt [5]. Die Teilchendichte kann als Teilchenzahl N pro Volumen V über das ideale Gasgesetz

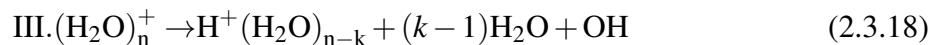
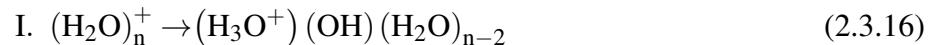
$$n_0 = \frac{N}{V} = \frac{p}{k_B T} \quad (2.3.15)$$

mit Hilfe des Druckes p und der Temperatur T in der Kammer sowie der Boltzmann-Konstante k_B genähert werden.

Allerdings wird das empirische Gesetz (2.3.11) zur Bestimmung der durchschnittlichen Clustergröße für kleine Cluster ungenauer und stößt dort an seine Grenzen [5].

2.3.2 Clusterfragmentation

Die in dieser Arbeit betrachteten Wassercluster stellen schwach gebundene Systeme dar und können daher durch eine äußere Störung, zum Beispiel die Interaktion mit Photonen oder Elektronen, zerbrechen. So eine Fragmentation kann als Folge aus verschiedenen Prozessen auftreten. Bei Wasserclustern ist einer dieser Prozesse die Ionisation, also das Entfernen eines Elektrons aus dem System, sodass nach dieser die Cluster fragmentieren. Dabei werden hauptsächlich drei Reaktionsschemata beobachtet [8]:



Die Reaktion I beschreibt die Bildung eines (H_3O^+) -Zentrums im Inneren eines geladenen Clusters. Allerdings wird dies nur für Dimere und Trimere ($N = 3$) beobachtet. Für größere Cluster ereignet sich entweder Reaktion II oder III. Bei Reaktion II wird eine OH-Gruppe vom Cluster abgespalten, während bei Reaktion III zusätzlich zu der OH-Gruppe auch einzelne

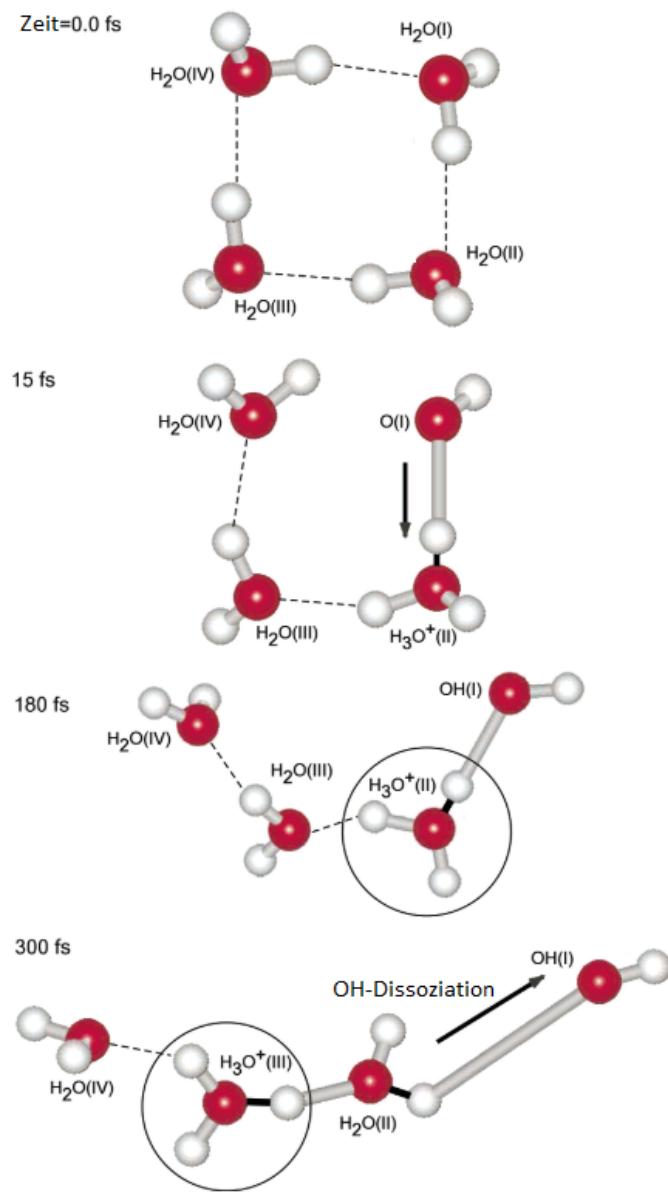


Abbildung 2.3.2: Schematische Darstellung der Fragmentation eines Wasserclusters der Größe $N = 4$ nach der Ionisation des $\text{H}_2\text{O}(\text{I})$ -Moleküls mit der Zeit [8].

tonierter Cluster der Größe $N = 3$ mit einem H_3O^+ -Ion im Zentrum [8].

Ein weiterer Prozess, der zur Fragmentation führt, ist der sogenannte intermolekulare Coulomb-Zerfall (intermolecular coulombic decay, ICD) [35]. Dieser tritt bei Wasserclustern nach einer Ionisation des $2a_1$ -Orbitals auf. Schematisch ist der Ablauf des ICDs in der Abbildung 2.3.3 für das Beispiel eines Wasser-Dimers dargestellt. Wird ein Elektron aus dem $2a_1$ -Orbital (innere Valenz, iv) eines Wassermoleküls entfernt, so wird das entstehende Loch durch ein Elektron der äußeren Valenzorbitale aufgefüllt. Die dabei frei werdende Energie wird an das zweite Wassermolekül übertragen, wodurch bei diesem ebenfalls ein Elektron aus den äußeren Valenzorbitalen

H_2O -Moleküle vom Cluster getrennt werden. Reaktion III wird allerdings auch als zweistufige Reaktion beobachtet [34], wobei Reaktion II die erste Stufe bildet und in der zweiten Stufe es zum Abdampfen weiterer H_2O -Moleküle kommt. In jedem Fall gehen der Dissoziation der OH-Gruppe zwei Protonen-Transfere voraus. Dies soll nun beispielhaft an dem Cluster der Größe $N = 4$ erklärt werden. Dieser Vorgang ist auch graphisch in Abbildung 2.3.2 dargestellt. Wird das $\text{H}_2\text{O}(\text{I})$ -Molekül ionisiert, so bricht die Bindung zum vierten Molekül in etwa 15 fs auf und das Proton (H^+) wandert in Richtung des Sauerstoffatoms des zweiten Moleküls [8]. Das wiederum sorgt dafür, dass sich ein H_3O^+ bildet. Dies stellt den ersten Protonen-Transfer dar. Der zweite Protonen-Transfer startet etwa nach 200 fs, wobei ein Proton von dem H_3O^+ zu dem dritten Molekül wandert. Dies verursacht, dass sich die OH-Gruppe vom Cluster löst, da es keine Verbindung mehr zum Ion hat. Zurück bleibt ein protonierter Cluster der Größe $N = 3$ mit einem H_3O^+ -Ion im Zentrum [8].

emittiert wird. Als Endzustand bleibt ein doppelt geladenes Dimer zurück, das aufgrund der Coulomb-Abstoßung der beiden Ladungen bei einer sogenannten Coulomb-Explosion in zwei einfach geladene H_2O^+ -Moleküle zerbricht. Bei Untersuchung dieses Prozesses hat sich gezeigt, dass dieser auf einer Zeitskala von wenigen Femtosekunden abläuft, wodurch er schneller als der erste der zuvor beschriebenen Protonentransfere ist [35]. Messungen von Clusterstrahlen mit einer Verteilung von verschiedenen Clustergrößen zeigen, dass die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von ICD in Wasserclustern mit deren Größe ansteigt [9]. Allerdings ist unklar, wie die Fragmente von größeren Clustern nach einer Coulomb-Explosion aussehen. Der ICD weist zudem einen Isotopeneffekt auf. So konnte für D_2O -Cluster eine höhere Wahrscheinlichkeit für dessen Stattfinden als für H_2O -Cluster beobachtet werden [9].

Neben dem ICD können auch noch verschiedene andere (intermolekulare) Prozesse und verschiedenen Abfolgen dieser Prozesse in Kaskaden-Zerfällen zu einer Coulomb-Explosion führen [37]. Diese werden zu meist erst durch die Ionisation oder Anregung eines $2a_1$ -Elektrons möglich.

Bei der Untersuchung solcher Systeme sind nicht nur die bereits beschriebenen Fragmentationskanäle von Bedeutung. Fragmentation tritt bei Clustern auch durch zeitliche Effekte auf. So besitzen Cluster verschiedene strukturelle Anordnungen, wobei einige energetisch günstiger sind als andere [3]. Auch sind verschiedene Clustergrößen unterschiedlich stabil. So wurden schon häufig beobachtet, dass sogenannte „magische Zahlen“ in der Clustergröße auftreten, bei denen die Anzahl der Cluster deutlich höher als bei ihren Nachbargrößen ist [38], wobei dies zum Teil auch durch eine sehr instabile Nachbargröße hervorgerufen werden kann [6]. Dies führt dazu, dass Cluster nach einiger Zeit von selbst zerbrechen [6] oder Teilchen vom Cluster dissoziiert werden, um die Energie im Cluster zu minimieren [39].

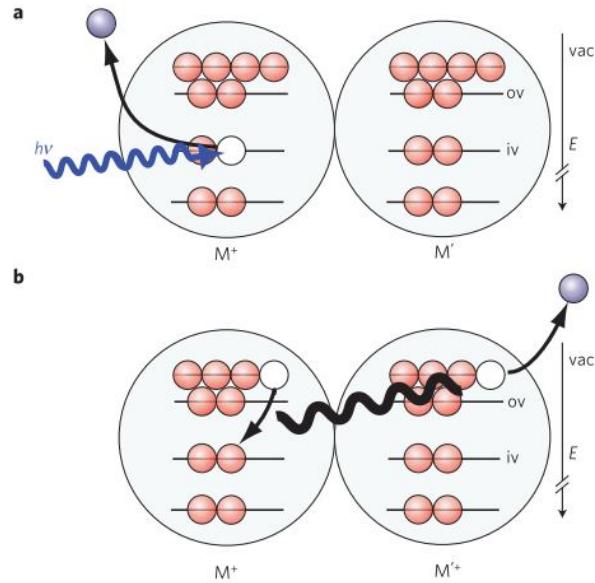


Abbildung 2.3.3: Schmeatische Darstellung des ICDs im H_2O -Dimer [36].

2.4 Elektronenstoßinduzierte Ionisation

In dieser Arbeit werden Elektronen zur Ionisation der Cluster verwendet. Bei dieser sogenannten elektronenstoßinduzierten Ionisation stößt ein Elektron e_I mit einem Teilchen A , wobei ein

Energieübertrag von dem Elektron auf das Teilchen stattfindet. Liegt die übertragene Energie über der Ionisationsenergie des Teilchens kann ein Elektron e_A aus diesem herausgelöst werden, wodurch es ionisiert wird. Die Reaktionsgleichung sieht wie folgt aus



und stellt die grundlegendste Reaktionsmöglichkeit einer Ionisation nach der Interaktion eines Elektrons mit einem Teilchen dar. Je nach Komplexität des Teilchens und je nach Energie des ionisierenden Elektrons können noch weitere Reaktionen mit verschiedenen Zwischenschritten und Endzuständen stattfinden [40].

Als ein Indikator, wie wahrscheinlich die verschiedenen Reaktionen sind, kann der Ionisationsquerschnitt σ herangezogen werden. Experimentell ergibt sich der partielle Ionisationsquerschnitt, das heißt der Ionisationsquerschnitt für ein bestimmtes Endprodukt X , mit folgender Formel [41]:

$$\sigma(X) = \frac{N_i(X)}{N_e n l} \quad (2.4.2)$$

Die Größen, die demnach experimentell bestimmt werden müssen, sind die Anzahl N_i der entstehenden Ionen X , die Anzahl N_e der für die Ionisation benötigten Elektronen, die eine Strecke l in

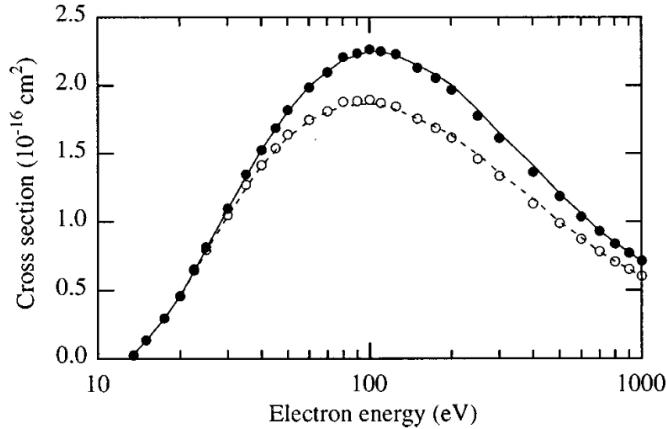


Abbildung 2.4.1: Totaler Ionisationsquerschnitt von H_2O (durchgezogene Linie) im Vergleich zu dem von D_2O (schwarze Kreise), sowie die Summe der partiellen Ionisationsquerschnitte von H_2O^+ , OH^+ und O^+ (gestrichelte Linie) im Vergleich zu derer von D_2O^+ , OD^+ und O^+ (weiße Kreise) [41].

In dieser Arbeit werden als Ausgangsmedien H_2O und D_2O sowie auch die Cluster aus diesen beiden Stoffen verwendet. In Abbildung 2.4.1 sind die totalen Ionisationsquerschnitte für H_2O und D_2O über der Energie des ionisierenden Elektrons aufgetragen. Hierbei zeigt sich, dass bei etwa 100 eV das Maximum des Ionisationsquerschnittes liegt, das bedeutet, dass dort die Wahrscheinlichkeit einer Ionisation am höchsten ist. Werden die Kurven von H_2O und D_2O ver-

dem Ausgangsmedium durchlaufen, und die Teilchendichte n des Ausgangsmediums. Dabei ist zu beachten, dass der Ionisationsquerschnitt auch wesentlich von der Energie des ionisierenden Elektrons abhängig ist. In der Formel (2.4.2) ist diese Energieabhängigkeit in der Anzahl der entstehenden Ionen enthalten. Die Summe aus allen partiellen Ionisationsquerschnitten für ein Ausgangsmedium ergibt den totalen Ionisationsquerschnitt für dieses Medium. Dieser spiegelt die Wahrscheinlichkeit dafür wider, dass überhaupt eine Ionisation statt findet.

glichen, so ist nahezu kein Unterschied zu erkennen. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die Isotope keine Auswirkungen auf die Ionisationsquerschnitte haben [41]. Für diese Arbeit ist nur der Energiebereich von 30eV bis 100eV interessant (siehe Abschnitt 6), sodass hier gilt, dass für steigende Elektronenenergie der Ionisationsquerschnitt zunimmt.

Die Ionisationsquerschnitte für Cluster sind im Gegensatz zu denen von molekularem Wasser noch nicht gut untersucht. Abbildung 2.4.2

zeigt die experimentellen Ergebnisse nach [42] aus dem Jahr 2009, die nach den Angaben der Autoren die ersten dieser Art waren. In Abbildung 2.4.2 (a) sind hierbei die Verläufe der gemessenen Intensitäten für H_2O^+ und OH^+ nach der Ionisation von Monomeren und Clustern eines Überschallstrahls im Vergleich zu den Ionisationsquerschnitten von H_2O^+ und OH^+ nach der Ionisation von molekularem H_2O (Abkürzung: stand.) über die Energie der ionisierenden Elektronen im Bereich von 20eV bis 120eV dargestellt. Dies zeigt eine gute Übereinstimmung, sodass geschlussfolgert werden kann, dass die in diesem Experiment gemessenen Intensitäten die Ionisationsquerschnitte gut wiedergeben. In Abbildung 2.4.2 (b) sind darauf die Intensitäten der Clusterfragmente $(\text{H}_2\text{O})_n$ für $n = 1$ bis $n = 5$ im selben Energiebereich dargestellt. Diese zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die vorherigen. Auch sie steigen bis etwa 100eV beziehungsweise 110eV, wobei sich die Kurven für größere Cluster abflachen.

Die theoretische Beschreibung der Ionisation eines Teilchens mittels Elektronenstoß erweist sich als komplex, da es sich um einen Prozess mit mindestens drei Teilchen (A, e_1, e_A) handelt. Zur Vereinfachung kann er in zwei Szenarien eingeteilt werden. Dies sind zum einen die schnellen und zum anderen die langsamten Interaktionen. Hierfür wird die Geschwindigkeit des Elektrons e_1 in Bezug zur durchschnittlichen Orbitalgeschwindigkeit des Elektrons e_A gesetzt. Für schnelle Interaktionen kann das eintretende Elektron als eine kurze, externe Störung des Systems des Teilchens A angesehen werden. Bei langsamten Interaktionen hingegen müssen die beiden Systeme des eintretenden Elektrons und

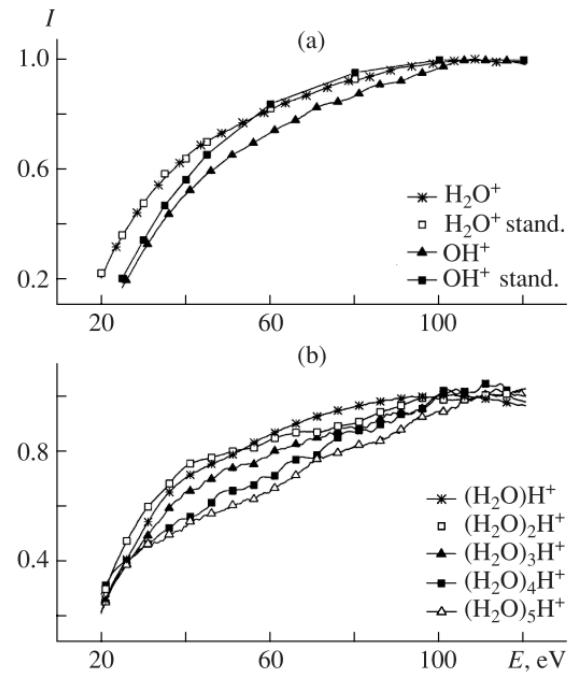


Abbildung 2.4.2: Verlauf der Intensität von H_2O^+ , OH^+ (a) und den Clusterfragmenten $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ mit $n = 1 - 5$ (b), die nach der Ionisation von Monomeren und Clustern eines Überschallstrahls entstehen, aufgetragen über die Energie der ionisierenden Elektronen im Bereich von 20eV bis 120eV. Bei (a) wurden zum Vergleich noch die Ionisationsquerschnitte von H_2O^+ und OH^+ (Abkürzung: stand.) nach Ionisation von molekularem H_2O eingezeichnet. Alle Kurven wurden auf eins normiert [42].

des Teilchens in Kombination betrachtet werden, was die Berechnungen deutlich komplizierter gestaltet [43]. Es existieren daher verschiedene Ansätze mit verschiedenen Vereinfachungen und Näherungen, für eine Übersicht derer siehe Referenz [43].

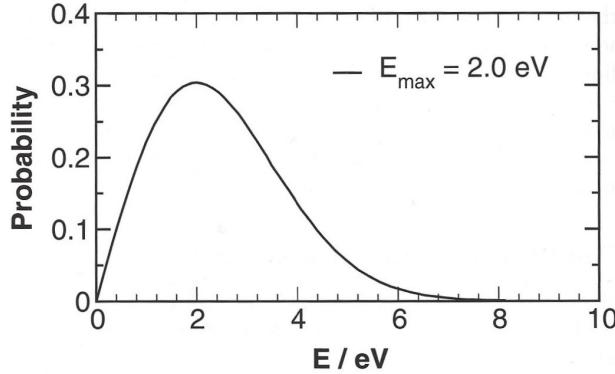


Abbildung 2.4.3: Wahrscheinlichkeitsverteilung der verbleibenden Energie in einem Ar-Cluster nach einer elektronenstoßinduzierten Ionisation [39].

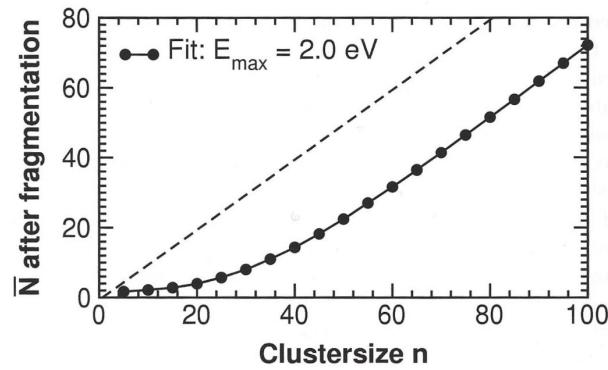


Abbildung 2.4.4: Durchschnittliche Größe der Fragmente in Abhängigkeit der Ausgangsgröße der Ar-Cluster auf Grundlage der Energieverteilung aus Abbildung 2.4.3 [39].

Für H₂O-Cluster konnte zudem eine starke Fragmentation der Cluster von teilweise bis zu 90 % nachgewiesen werden. Dies erreichten Lengyel et al [7], indem sie mit Hilfe der Formel (2.3.11) aus den Quellenparametern die durchschnittliche Clustergröße im Clusterstrahl mit der durchschnittlichen gemessenen Fragmentgröße verglichen.

Die Ionisation vor allem von Clustern kann Auslöser für eine Vielzahl von Prozessen sein. Bei diesen spielt die zugeführte Energie während des Ionisationsprozesses eine entscheidende Rolle. Lohbrandt et al [39] haben für Ar-Cluster gezeigt, dass bei der elektronenstoßinduzierten Ionisation zumeist nur 2 eV von 70 eV im Cluster verbleiben. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung für die verbleibende Energie ist in Abbildung 2.4.3 gezeigt, wobei die Wahrscheinlichkeit für Energien oberhalb von 8 eV als Null angesehen werden kann. Demnach verbleibt nur ein Bruchteil der Energie des ionisierenden Elektrons im Cluster. Von der verbleibenden Energie ist es abhängig, welche Prozesse und Zerfallskaskaden möglich sind. Diese sind allerdings auch von der Clustergröße abhängig. So zeigten Lohbrandt et al [39], dass aufgrund der Verteilung der verbleibenden Energie eine Verteilung der Größe der Fragmente aus einer einzelnen Clustergröße entsteht. Deren mittlere Fragmentgröße ist abhängig von der Größe des Ausgangsclusters (siehe Abbildung 2.4.4).

3

Experimenteller Aufbau

In dieser Arbeit wurde der experimentelle Aufbau verwendet, wie er in Abbildung 3.0.1 zu sehen ist. Grundlegend besteht er aus zwei Kammern, der Expansionskammer und der QMS-Kammer, die durch einen Skimmer von einander getrennt sind. Die Clusterquelle ist mittels eines Metallarms am Manipulator gehalten und befindet sich in der Expansionskammer. Der durch die Überschallexpansion entstehende Clusterstrahl aus der Clusterquelle (siehe Kapitel 2.3) ist auf die Öffnung des Skimmers ($\varnothing 0,71\text{ mm}$) ausgerichtet und tritt durch diesen in die QMS-Kammer ein. Die Ausbreitungsachse des Clusterstrahls entspricht hierbei der Achse des QMS.

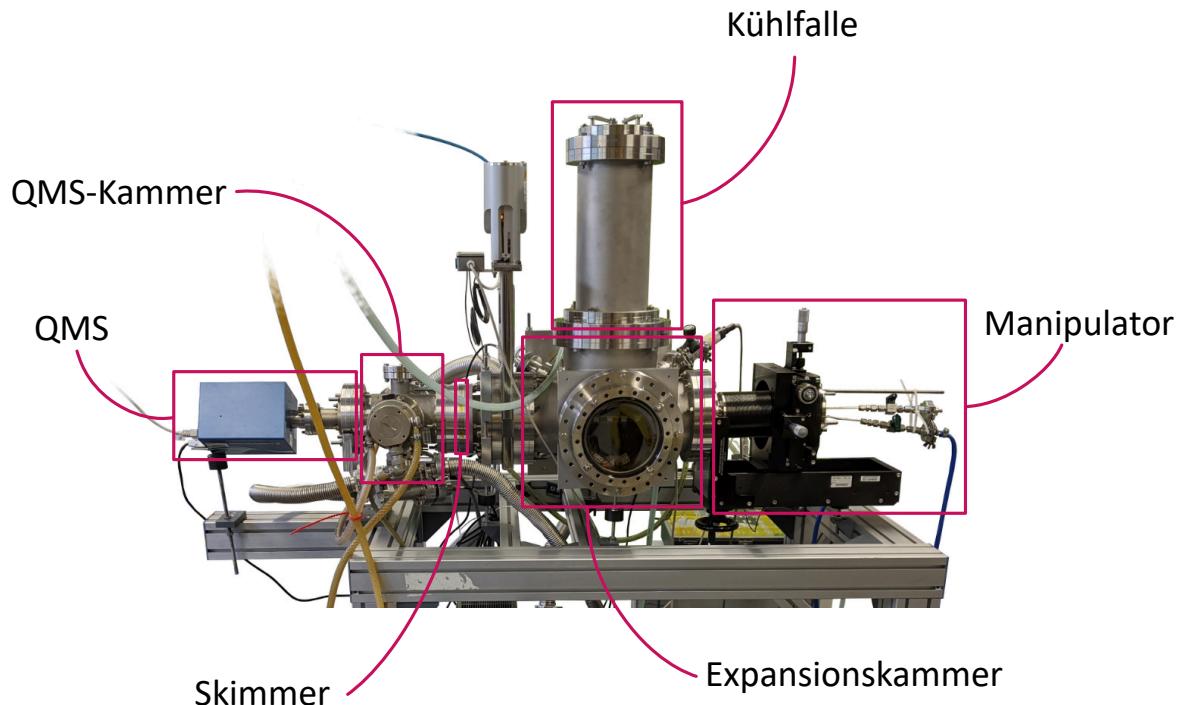


Abbildung 3.0.1: Abbildung des Experimentellen Aufbaus.

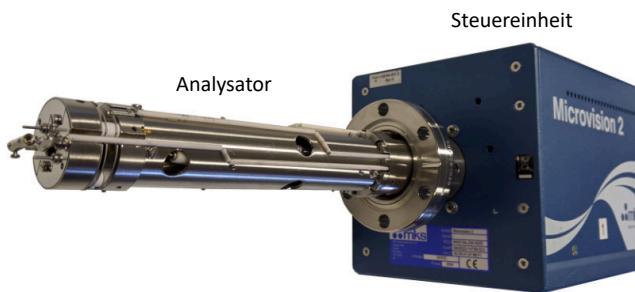
Da für die Durchführung des Experimentes ein Vakuum benötigt wird, ist eine TRISROLL 600 der Firma VARIAN als Vorvakuumspumpe, sowie eine Turbomolekularpumpe (TMP) TURBO-V 2300 TWISTORR der Firma AGILENT TECHNOLOGIES an der Expansionskammer und zwei kleine TMPs (TPU 060 und TPU 170) der Firma PFEIFFER an der QMS-Kammer angebracht.

Zusätzlich befindet sich eine selbstkonstruierte Kühlfalle auf der Expansionskammer, um das Vakuum mittels der Kühlwirkung von flüssigem Stickstoff weiter zu verbessern. So können während des Experimentes Drücke von $2 \cdot 10^{-6}$ mbar in der QMS-Kammer und $6 \cdot 10^{-5}$ mbar in der Expansionskammer erreicht werden.

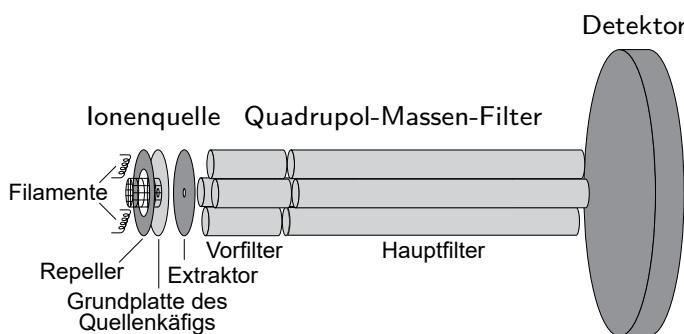
Die zwei für dieses Experiment wichtigsten Komponenten des Aufbaus sind das QMS und die Clusterquelle. Beide werden im weiteren Verlauf nun genauer beschrieben.

3.1 Das Quadrupol-Massen-Spektrometer

Zur Untersuchung der Cluster wird in diesem Versuch das Quadrupol-Massen-Spektrometer (QMS) MICROVISION 2 der Firma MKS INSTRUMENTS DEUTSCHLAND GMBH verwendet (siehe Abbildung 3.1.1a). Dieses besteht aus der Steuereinheit und dem Analysator (ANALYSER F.MICROVISION PLUS). Es ist für Messungen unterhalb eines Gesamtdruckes von ungefähr $1 \cdot 10^{-4}$ mbar geeignet und kann einen Bereich von 1 amu bis 300 amu vermessen.



(a) Foto des QMS mit Steuereinheit und Analysator.



(b) Schematische Darstellung des Analysators.

Abbildung 3.1.1: Das Quadrupol-Massen-Spektrometer MICROVISION 2 der Firma MKS.

Schematisch ist dieser in Abbildung 3.1.1b dargestellt. Hier ist zu sehen, dass sich der Analysator wiederum in die Ionenquelle an der Spitze, den Quadrupol-Massen-Filter in der Mitte und den Detektor am Ende unterteilen lässt.

Die Steuereinheit übernimmt die Vorverarbeitung der Daten und die Kommunikation mit dem Benutzer. Mittels einer bestehenden Liste von Textkommandos, die mit Hilfe des ASCII-Datensatzes kodiert werden, können Befehle über eine LAN-Schnittstelle im TCP (Transmission Control Protocol) an das QMS übermittelt werden. Diese werden von der Steuereinheit verarbeitet und an den Analysator weitergegeben. Auch die Nachrichten und die gemessenen Daten werden über diesen Weg von der Steuereinheit an den Benutzer gesendet.

Der Analysator ist für die Massenselektion der Teilchen zuständig.

Diese drei Komponenten werden im Folgenden genauer betrachtet und anschließend die verschiedenen Arbeitsmodi des QMS beschrieben.

3.1.1 Die Ionenquelle

Die Ionenquelle dient zur Ionisation der zu untersuchenden Teilchen, damit diese danach im Quadrupol-Massen-Filter selektiert werden können. Im Einzelnen besteht sie aus zwei thorierten Iridium-Filamenten (auf zwei Seiten des Quellenkäfigs), einer Ringanode, dem sogenannten Repeller, der Grundplatte des Quellenkäfigs und einer Blende, dem Extraktor (siehe Abbildung 3.1.1b).

Die Ionisation wird mittels Elektronenstoß erzielt (siehe Kapitel 2.4). Die hierfür genutzten Elektronen werden über Glühemission aus dem jeweils genutzten Filament herausgelöst und durch ein zwischen Filament und Quellenkäfig anliegendes Potential in Richtung des Käfigs beschleunigt.

Zur Einstellung der Ionenquelle lassen sich mit Hilfe der Steuereinheit vier Parameter variieren: die Elektronenenergie (0 – 100 eV in mindestens 1 eV-Schritten), die Elektronenemission (0 – 5 mA in mindestens 0,1 mA-Schritten), die Ionenenergie (0 – 10 eV in mindestens 0,1 eV-Schritten) und die Extraktion (-130 – 0 V in mindestens 1 V-Schritten). Um zu verstehen, wie diese vier Parameter gesteuert werden, muss die Verschaltung der Ionenquelle betrachtet werden. Diese ist in Abbildung 3.1.2 schematisch dargestellt.

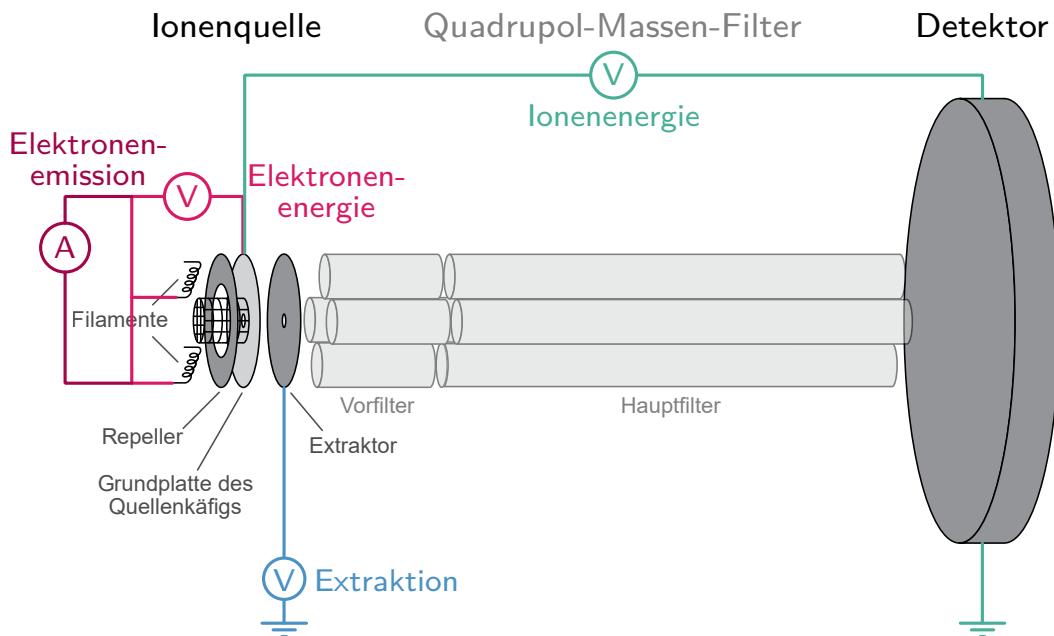


Abbildung 3.1.2: Schematische Darstellung der Verschaltung der Ionenquelle des QMS.

Die Elektronenenergie wird über die Spannung zwischen den Filamenten und dem Quellenkäfig gesteuert. Hier wird auch die Elektronenemission als Strom zwischen den Filamenten und dem Quellenkäfig gemessen. Eingestellt wird die Emission hingegen über den Strom innerhalb der Filamente. Diese beiden Parameter, Ionenenergie und Extraktion, beeinflussen die Erzeugung der Ionen. Die anderen beiden Parameter wiederum wirken sich auf die Beschleunigung und somit auch später auf die Detektion aus. Die Ionenenergie wird über die Spannung zwischen dem Detektor und dem Quellenkäfig mit seiner Grundplatte eingestellt. Die Extraktion stellt das Potential des Extraktors gegenüber der Erde dar.

Bei der Einstellung dieser Parameter ist zu beachten, dass sich die Parameter bedingt durch die Art der Verschaltung gegenseitig beeinflussen können. Zum Beispiel darf die Elektronenemission im Vergleich zu der Elektronenenergie nicht zu hoch eingestellt werden, da das Filament sonst zu heiß wird und beschädigt werden kann. Der Grund hierfür liegt darin, dass die Emission als Strom zwischen den Filamenten und dem Quellenkäfig gemessen wird und der Strom innerhalb der Filamente solang erhöht wird, bis der eingestellte Emissionswert erreicht ist. Ist aber nun für die Elektronenenergie ein geringer Wert eingestellt, so werden die Elektronen nicht stark genug zum Quellenkäfig hin beschleunigt und für die Emission wird nur wenig gemessen, obwohl durchaus genügend Elektronen aus den Filamenten ausgelöst werden. Wie genau das Verhältnis der Emission zur Elektronenenergie sein muss, ist nicht bekannt, da es von mehreren Faktoren abhängt. Das Alter der Filamente und auch die aktive Zeit spielen dabei eine große Rolle. Damit die Filamente nicht durch die falsche Wahl der Parameter beschädigt werden, gibt es einen Schutzmechanismus in der Steuereinheit des QMS. So wird ein Fehler in der Funktionsweise der Filamente erkannt, wenn der eingestellte Wert der Emission nicht gemessen werden konnte, obwohl die Elektronik schon ihre Grenzen erreicht hat [44].

Die Untersuchung des Einflusses der Parameter gegenseitig und auf die Detektion ist auch Gegenstand dieser Arbeit und wird im Abschnitt 5.4 beschrieben.

3.1.2 Der Quadrupol-Massen-Filter

Der Quadrupol-Massen-Filter (QMF) bildet das Herzstück des QMS. Er besteht aus einem 1"-langen Vorfilter und einem 4"-langen Hauptfilter (siehe Abbildung 3.1.1b). Beide Filter bestehen aus vier Stabelektroden. Bei dem Hauptfilter liegen die jeweils gegenüberliegenden Elektroden auf dem Potential $\frac{\Phi_0}{2}$ und die benachbarten auf dem negativen Potential $-\frac{\Phi_0}{2}$. Wird ein Koordinatensystem so in den Filter gelegt, dass die Elektroden parallel zur y-Achse verlaufen, kann das Potential wie folgt angegeben werden:

$$\Phi(x, z) = \frac{\Phi_0}{2r_0^2} (x^2 - z^2) \quad (3.1.1)$$

Hierbei stellt r_0 den Abstand der Elektroden zur y -Achse dar. Die elektrische Feldstärke innerhalb der Anoden ergibt sich somit zu

$$E_x = -\frac{\Phi_0 x}{r_0}, \quad (3.1.2)$$

$$E_z = \frac{\Phi_0 z}{r_0} \quad (3.1.3)$$

und ist dementsprechend unabhängig von der y -Position für unendlich lange Elektroden, da hier keine Randeffekte berücksichtigt werden. Für ein mit q geladenes Teilchen wirkt die Kraft

$$F_x = qE_x = -q \cdot \frac{\Phi_0 x}{r_0} \quad (3.1.4)$$

in der x -Richtung, wodurch sich eine oszillierende Bewegung ergibt. In z -Richtung dagegen wirkt die Kraft

$$F_z = qE_z = q \cdot \frac{\Phi_0 z}{r_0}, \quad (3.1.5)$$

die die Bewegung noch verstärkt und so das Teilchen von der y -Achse wegtreibt, sodass es aus dem Filter herausgetrieben wird. Dies wird als eine instabile Bahn bezeichnet. Eine Bahn ist dagegen stabil, wenn das Teilchen, ohne mit den Elektroden zu stoßen, den Filter passiert. Damit die Bahn nun sowohl in x - als auch in z -Richtung stabil ist, wird zusätzlich ein Wechselpotential an die Elektroden angelegt. Das Potential hat somit die Form

$$\Phi_0 = U + V \cdot \cos(\omega t). \quad (3.1.6)$$

Hierbei stellt ω die Frequenz, V die Amplitude des Wechselpotentials und U die Gleichspannung dar. Das Wechselpotential sorgt dafür, dass die Polung der Elektroden periodisch mit der Zeit wechselt, sodass zunächst in der ersten Halbperiode die Bahn in der x -Richtung stabil und in der z -Richtung instabil ist und es sich in der zweiten Halbperiode genau andersherum verhält. Im zeitlichen Mittel ist die Bahn dann in beiden Richtungen stabil. Die Bewegungsgleichungen für ein geladenes Teilchen der Masse m können mit Hilfe dieser Informationen aufgestellt werden:

$$\ddot{x} + \frac{q}{mr_0^2} (U + V \cos(\omega t)) x = 0 \quad (3.1.7)$$

$$\ddot{z} - \frac{q}{mr_0^2} (U + V \cos(\omega t)) z = 0 \quad (3.1.8)$$

Mit der Einführung einiger Parameter können die Bewegungsgleichungen auf die Mathieuschen Differentialgleichungen

$$\frac{d^2x}{d\tau^2} + (a + 2b \cos(2\tau))x = 0 \quad (3.1.9)$$

$$\frac{d^2z}{d\tau^2} - (a + 2b \cos(2\tau))z = 0 \quad (3.1.10)$$

zurückgeführt werden. Die Parameter haben folgenden Zusammenhang mit den physikalischen Größen:

$$a = \frac{4qU}{mr_0^2\omega^2} \quad (3.1.11)$$

$$b = \frac{2qV}{mr_0^2\omega^2} \quad (3.1.12)$$

$$\tau = \frac{1}{2}\omega t \quad (3.1.13)$$

Die Lösungen für die Mathieuschen Differentialgleichungen sind aus der Mathematik wohl bekannt. Wann diese Lösungen stabile Bahnen ergeben, lässt sich graphisch als Diagramm von a über b darstellen. Dies ist in Abbildung 3.1.3 gezeigt.

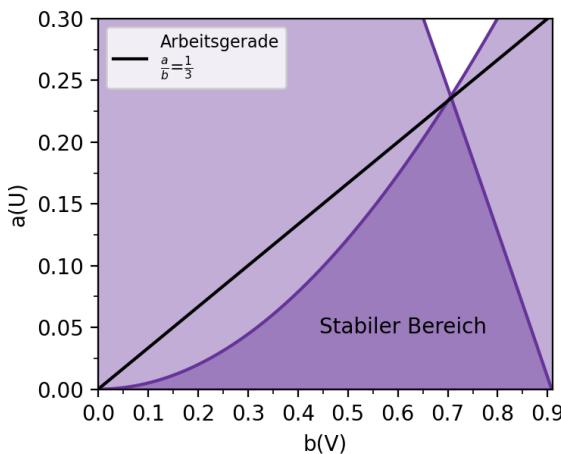


Abbildung 3.1.3: Graphische Darstellung des Bereichs der stabilen Lösungen der Mathieuschen Differentialgleichungen mit eingezeichneter Arbeitsgeraden bei dem Verhältnis $\frac{a}{b} = \frac{1}{3}$.

Da die Parameter a und b aber nicht nur von den angelegten Spannungen sondern auch von der Masse und der Ladung abhängig sind, ist auch die Bahn des Teilchens von seiner Masse und seiner Ladung abhängig. Dadurch lassen sich die Teilchen nach dem Masse-Ladungs-Verhältnis selektieren. In dieser Arbeit wird zunächst davon ausgegangen, dass alle Teilchen nur einfach ionisiert werden, sodass im Weiteren nur von einer Massenselektion gesprochen wird.

Um ein Massenspektrum aufzunehmen, bei dem die Intensität über der Masse aufgetragen wird, werden die Spannungen auf der sogenannten Arbeitsgeraden variiert. Die Arbeitsgerade liegt bei einem bestimmten Verhältnis der Parameter a und b , was einem festen Verhältnis der Spannungen U und V entspricht. Durch Variation der Spannung unter Berücksichtigung dieses Verhältnisses können nun die Massen durch das Parameterfenster der stabilen Bahnen gescho-

ben werden. Damit die Auflösung der Massen möglichst gut wird, sollte die Arbeitsgerade so gewählt werden, dass sie nur ein kleines Stück des stabilen Bereiches schneidet und so das Parameterfenster sehr klein gehalten wird. In Fall des in dieser Arbeit verwendeten QMS wird das Verhältnis der Parameter auf $\frac{1}{3}$ gesetzt, was einem Verhältnis der Spannungen von $\frac{1}{6}$ entspricht (siehe Abbildung 3.1.4). Das Parameterfenster beträgt somit $\Delta a = 0,0022$ und $\Delta b = 0,0067$. Da die Arbeitsgerade für die Messung eines Massenspektrums gleich gehalten wird, gilt

$$\frac{b}{\Delta b} = \text{konstant.} \quad (3.1.14)$$

Mit Gleichung (3.1.12) ergibt sich daraus

$$\frac{m}{\Delta m} = \text{konstant.} \quad (3.1.15)$$

Dies bedeutet, dass die Auflösung für das gesamte Spektrum gleich ist, aber auf der anderen Seite auch, dass die Breite Δm der Peaks mit zunehmender Masse wächst.

Zusätzlich wird die Form der Peaks dadurch beeinflusst, dass das QMF endliche Ausmaße hat, sodass eine sehr unsymmetrische Form entsteht. Dies ist in Abbildung 3.1.5 dargestellt. Bei einem festen Parameterfenster Δb wäre eine rechteckige Peakform zu erwarten, wie sie in Abbildung 3.1.5(B) gezeigt ist. Allerdings kann es vorkommen, dass die Amplitude der Bahn eines Teilchens, welche laut Parameter a und b stabil sein sollte, größer als der Abstand zu den Stabelektronen ist, wodurch das Teilchen dann doch mit den Elektroden stößt und nicht mehr

detektiert werden kann. Dies ist vor allem für Parameter am Rand des Parameterfensters und für

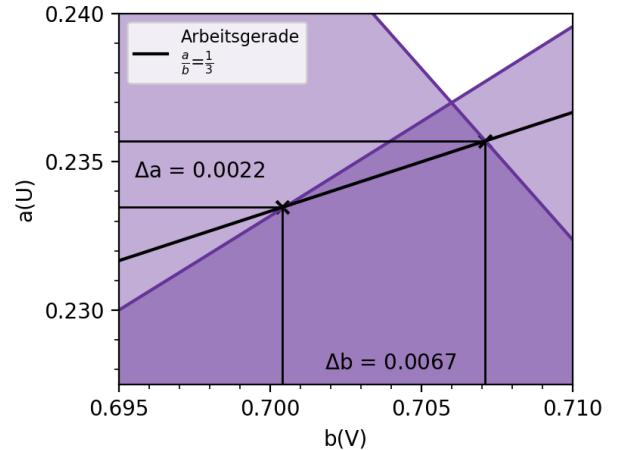


Abbildung 3.1.4: Nahaufnahme des Schnitts der Arbeitsgeraden durch den stabilen Bereich.

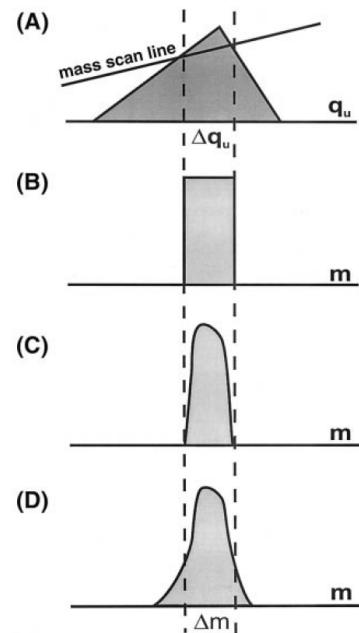


Abbildung 3.1.5: Schematische Erklärung der Peakform. (A) Stabiler Bereich mit Arbeitsgerade und Parameterfenster Δb . (B) Erwartete Peakform auf der Massenachse. (C) Korrektur der Peakform durch Berücksichtigung des endlichen Abstandes der Stabelektronen zueinander. (D) Weitere Korrektur durch Berücksichtigung der endlichen Länge des QMF [45].

Teilchen, deren Eintrittspunkt weit vom Mittelpunkt entfernt liegt, der Fall. Letzteres wird durch die Verwendung einer Blende ausgeschlossen. Dennoch reduziert sich die Intensität an den Rändern des Parameterfensters, wie in Abbildung 3.1.5(C) dargestellt. Hierbei ist zu beachten, dass dies nicht gleichmäßig geschieht, da das Masse-Ladungs-Verhältnis einen Einfluss darauf hat. Da aber auch die Länge des Filters endlich ist, kann es vorkommen, dass Teilchen detektiert werden, die keine stabile Bahn haben, aber deren Ablenkung nicht groß genug ist, als dass sie innerhalb des Filters mit den Stabelektronen stoßen würden. Dies sorgt dafür, dass sich der Peak noch verbreitert (siehe Abbildung 3.1.5(D)) [45].

Bei dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten QMS haben zudem auch noch der Vorfilter und eine interne Kalibrierung einen Einfluss auf die Peakform. Wie dieser aussieht, ist allerdings nicht bekannt. So kann nur davon ausgegangen werden, dass auch die Peaks, die mit dem hier verwendeten QMS aufgenommen werden, eine asymmetrische Form aufweisen werden.

Der Vorfilter besitzt anders als der Hauptfilter nur das Wechselpotential (siehe Abbildung 3.1.6), wodurch er nur zur Stabilisierung der Bahnen und nicht zur Selektion der Teilchen beiträgt. Vor allem sorgt er dafür, dass die Transmission der Teilchen mit hohem Masse-Ladungs-Verhältnis durch den Filter steigt.

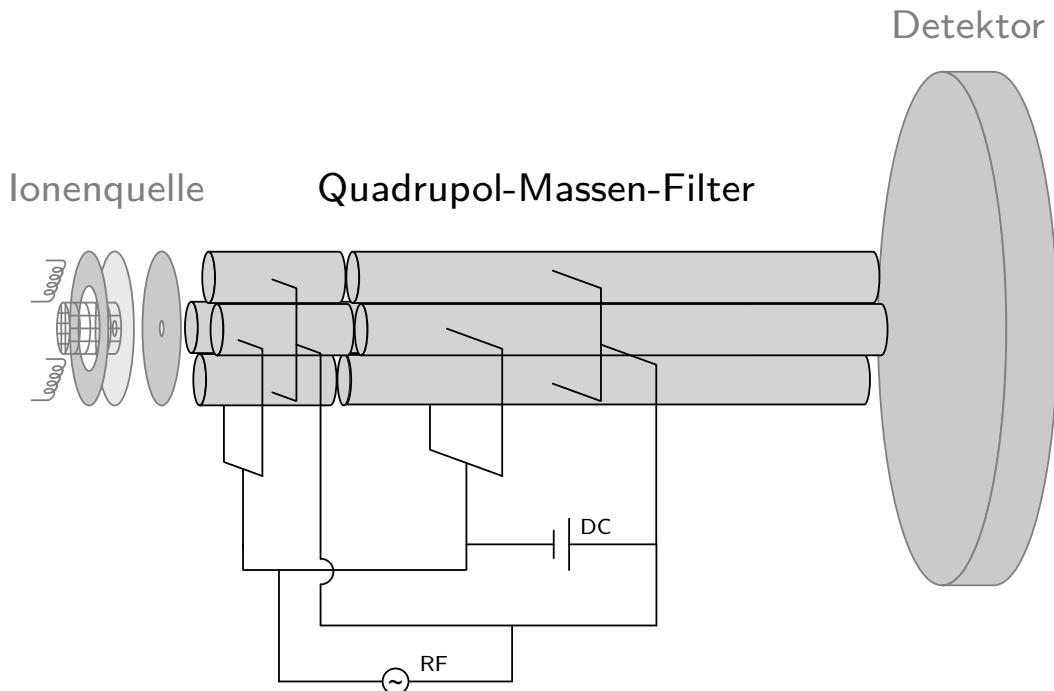


Abbildung 3.1.6: Schematische Darstellung der Verschaltung von Vor- und Hauptfilter des QMS.

3.1.3 Detektion

Nachdem die Teilchen durch den Quadrupol-Massen-Filter selektiert wurden, werden sie mit Hilfe eines Detektors gemessen. Bei dem hier verwendeten QMS stehen zwei Detektoren zur Auswahl, zum einen ein Faraday-Cup und zum anderen ein Elektronen-Vervielfacher. Der Faraday-Cup besteht aus einer Metallplatte, an der ein Strom gemessen werden kann. Treffen die geladenen Teilchen auf die Metallplatte, werden sie durch Elektronenaustausch neutralisiert, wobei ein Strom durch die Platte fließt. Allerdings muss die Teilchenzahl hoch genug sein, damit der Stromfluss in einem Bereich liegt, in dem er gemessen werden kann. So beträgt für den Faraday-Cup der kleinste detektierbare Partialdruck $2 \cdot 10^{-11}$ mbar.

Um Partialdrücke unterhalb dieses Wertes messen zu können, kann der Elektronen-Vervielfacher (Multiplier) verwendet werden. Dieser beruht auf einer Mikrokanalplatte (micro channel plate, MCP). Ein MCP ist, wie der Name schon sagt, eine Platte mit kleinen Kanälen, die unter einem bestimmten Winkel zur Oberfläche die Platte durchlaufen [46]. Tritt ein Teilchen in einen dieser Kanäle ein, stößt es mit den Wänden des Kanals und löst dort ein Sekundärelektronen aus. Dieses löst wiederum weitere Sekundärelektronen aus, sodass eine Elektronenwolke entsteht, die hinter der Platte auf einer Anode gemessen werden kann. Durch Anlegen eines Potential zwischen der Vorder- und der Rückseite der MCP wird das Signal so weit verstärkt, bis es messbar wird. Die Empfindlichkeit der MCPs kann dabei durch Variation der angelegten Spannungen optimiert werden. Die Steuereinheit des QMS bietet die Möglichkeit drei Konfigurationen zu speichern und im Betrieb zu verwenden. Diese wurden auf den Werkseinstellungen von MKS belassen. Durch diese Verstärkungen beträgt der kleinste detektierbare Partialdruck bei der Konfiguration mit der höchsten Empfindlichkeit $5 \cdot 10^{-14}$ mbar.

Allerdings wird ein MCP schneller abgenutzt als ein Faraday-Cup, sodass bei deren Verwendung der Gesamtdruck den Wert von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar nicht überschreiten sollte.

3.1.4 Arbeitsmodi

Nachdem der grundlegende Aufbau und die physikalische Funktionsweise erklärt wurden, werden nun die verschiedenen Arbeitsmodi des QMS vorgestellt. Diese werden durch die Steuereinheit bereit gestellt. Insgesamt stehen drei Modi zur Verfügung: die Restgas-Analyse (RGA-Modus), der kontinuierliche Modus (Mass-Spectrum-Modus) und der zeitliche Modus (Peak-Jump-Modus). Diese sind in Abbildung 3.1.7 schematisch dargestellt.

Der RGA-Modus dient zur schnellen Analyse des Restgases in einer Kammer. Er wird auch der diskrete Modus genannt, da er immer die ganzzahligen Massen in atomaren Masseneinheiten (amu) misst. Im Vergleich dazu arbeitet der Mass-Spektrum-Modus genauer, da dieser in feineren Schritten die Massenachse durchgeht. Hier besteht die Möglichkeit zwischen 2, 4, 8, 16 und 32 Schritten pro atomarer Masseneinheit zu wählen. Daher ist dieser Modus für genauere

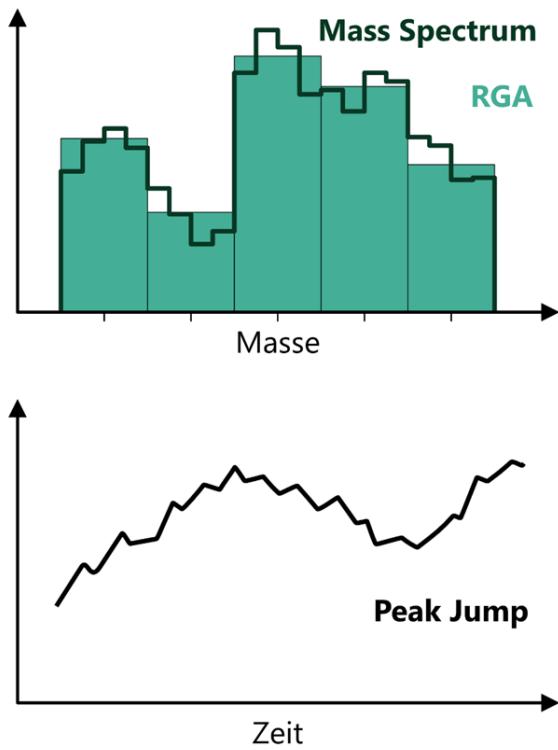


Abbildung 3.1.7: Schematische Darstellung der drei verschiedenen Messmodi des QMS.

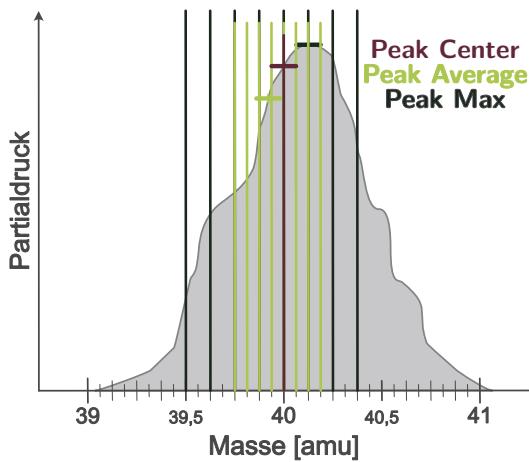


Abbildung 3.1.8: Beispielhafte Darstellung der Filtermodi anhand der Masse 40 amu.

Analysen der Massenverteilung von Teilchen geeignet.

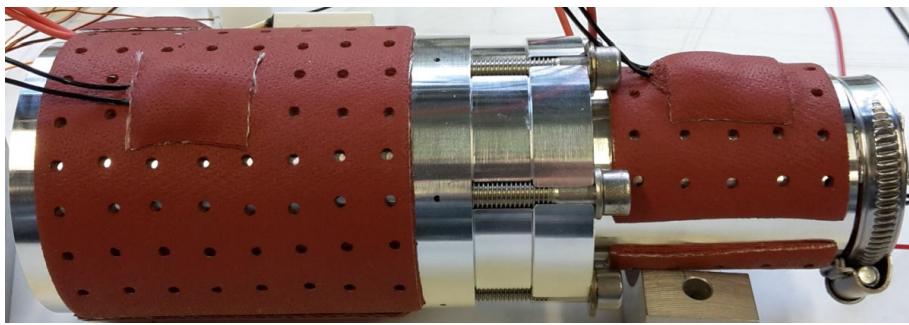
Der dritte Modus, der Peak-Jump-Modus, dient zur zeitlichen Analyse einzelner Massen, wobei auch hier wieder nur ganzzahlige Massen verwendet werden können. Sowohl für den Peak-Jump-Modus als auch für den RGA-Modus stehen drei Möglichkeiten zur Bestimmung der Partialdrücke zur Verfügung. Diese drei Möglichkeiten werden Filtermodi genannt und sind in Abbildung 3.1.8 beispielhaft an der Masse 40 amu dargestellt. Der erste Filtermodus Peak-Center misst die Intensität genau an der Stelle der angegebene Masse. Bei dem als Peak-Average bezeichneten Filtermodus werden Messwerte in einem Intervall von $m \pm 0,25$ amu gemessen und gemittelt. Der Abstand der einzelnen Punkte beträgt $\frac{1}{16}$ amu, sodass insgesamt über acht Punkte gemittelt wird. Der dritte Filtermodus Peak-Max vermisst in einem Intervall von 0,5 amu um die angegebene Masse Punkte im Abstand von $\frac{1}{8}$ amu und nimmt die höchste gemessene Intensität als Messwert für die angegebene Masse. Wie sich die verschiedenen Arbeits- und Filtermodi in der Praxis verhalten, wird in der Auswertung (Abschnitt 5.1) noch näher beleuchtet.

3.2 Die Clusterquelle

Die Clusterquelle wurde eigens für die Erzeugung von Clustern aus einem flüssigen Medium konzipiert [47]. Sie besteht aus zwei Kammern, dem Reservoir und dem Pufferreservoir (siehe Abbildung 3.2.1 (a)) [29].



(a) Bild der Clusterquelle [47].



(b) Bild der Clusterquelle mit umgelegten Heizmanschetten [47].

Abbildung 3.2.1: Abbildungen der Clusterquelle ohne (a) und mit (b) Heizmanschetten.

Das Reservoir fasst in etwa 150ml und das Pufferreservoir fasst ungefähr 23ml. Die beiden Reservoirs sind durch ein kleines Loch miteinander verbunden und können über drei Heizmanschetten geheizt werden, jeweils eine für das Pufferreservoir, das Reservoir und die Düsenhalterung. Diese sind in Abbildung 3.2.1 (b) dargestellt und können bis 140°C betrieben werden [47], wobei die verwendeten Software auf 130°C limitiert ist. Die Flüssigkeit wird über Edelstahlrohre in dem Halterungsarm der Quelle von außen in das Reservoir eingefüllt und dort erhitzt. Der so erzeugte Dampf gelangt durch das kleine Loch in das Pufferreservoir, wo er weiter geheizt wird. Durch eine konische Düse ($\varnothing 80 \mu\text{m}$) mit einem Öffnungswinkel von 30° expandiert der Dampf ins Vakuum. Bei dieser Überschallexpansion entstehen die Cluster (siehe Abschnitt 2.3.1). Auf diese Weise kann aus jedem Stoff, der in flüssiger Form vorliegt, Cluster hergestellt werden (siehe Referenzen [11, 29, 47, 48]).

Um gemischte Cluster herzustellen, gibt es verschiedene Methoden. Die in dieser Arbeit verwendete Methode besteht darin, die beiden flüssigen Stoffe nacheinander von außen über die Rohre in die Quelle einzufüllen, wodurch sie sich dann im Reservoir mischen. Alternativ können die

beiden Flüssigkeiten auch vor dem Befüllen gemischt werden [11, 48]. Dies funktionieren allerdings nur, wenn beide Stoffe in flüssiger Form vorliegen beziehungsweise einer als Flüssigkeit und einer als Pulver. Hierbei muss auf die Löslichkeit der Stoffe ineinander geachtet werden. Ist diese nicht gegeben, so kann vor dem Einbau der Quelle eine der Substanzen, vorzugsweise als Feststoff, damit die Düse nicht durch Flüssigkeitströpfchen blockiert wird, in das Pufferreservoir eingefüllt werden. Die zweite Substanz kann dann, wie bei den anderen Methoden, von außen in das Reservoir gefüllt werden. Der Dampf von der einen Substanz im Reservoir vermischt sich dann mit dem Dampf der anderen Substanz im Pufferreservoir auf seinem Weg ins Vakuum.

4

Software-Integration

Ein zentraler Bestandteil dieser Arbeit war die Integration der QMS-Steuerstofware in das Messprogramm METRO, welches in der Arbeitsgruppe Ehresmann verwendet wird. Hierdurch wird zum einen nur noch ein Programm für die Messungen benötigt, da die restlichen Steuerungen bereits Teil von METRO sind. Zum anderen bietet METRO die Möglichkeit, systematische Messstudien automatisiert ablaufen zu lassen. Die Automatisierung der Messungen ermöglichte zudem den zweiten Teil der Arbeit, der aus der Untersuchung der Fragmentation der Wasser-Cluster besteht, da die erforderlichen Messungen in einem akzeptablen Zeit- und Arbeitsaufwand durchführbar wurden.

Um zu verstehen, wie die neue Steuerung und die Integration in METRO funktioniert, ist es nötig zunächst den Aufbau und die Struktur von METRO zu verstehen. Im Folgenden wird das Messprogramm METRO genauer betrachtet, bevor dann auf die eigentliche Software-Integration, das Steuerungsprogramm für das QMS, eingegangen wird.

4.1 METRO

Das Messprogramm METRO wurde in der Forschungsgruppe Ehresmann mit den Zielen, (i) es einfach erweitern zu können und (ii) eine solide Vertrauensbasis gegenüber den gemessenen Daten gewährleisten zu können, aufgebaut [49].

Die interne Struktur von METRO resultiert vor allem aus dem ersten Ziel. Schematisch ist diese in der Abbildung 4.1.1 mittels eines Diagramms dargestellt. Grundsätzlich wird das in der Forschungsgruppe Ehresmann verwendete METRO in das Basisprogramm METRO-SCIENCE und dem für die Arbeitsgruppe spezifischen Erweiterungsprogramm METRO-AGE unterteilt. Dies ist in Abbildung 4.1.1 anhand der räumlichen Separation der betreffenden Kreissegmente dargestellt.

Das Grundgerüst des Programms wird im Basisprogramm METRO-SCIENCE errichtet. Hier wird es auf einer abstrakten Ebene im Kern, dem sogenannten *Core*, definiert. Die nächste Ebene stellt das *Frontend* dar, welches die Schnittstelle zwischen dem abstrakten Kern und den spezifischen Anwenderapplikationen darstellt. Diese werden in der äußersten Schicht als sogenannte *Device* definiert. Die *Devices* sind in acht verschiedene Kategorien eingeteilt, wobei ein Teil von

dem Erweiterungsprogramm METRO-AGE beigesteuert wird. Den Anteil der einzelnen Kategorien am Umfang (bezogen auf den Speicherplatz) des Programms ist mittels der Größe der

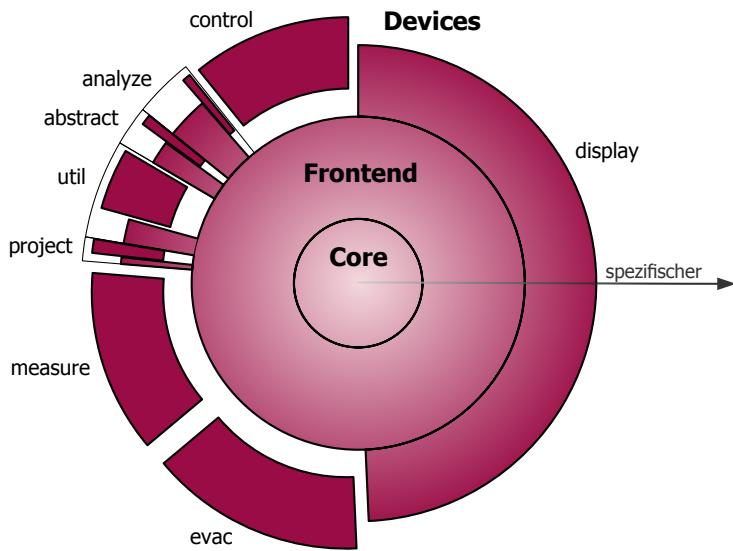


Abbildung 4.1.1: Schematische Darstellung der Struktur des Messprogramms METRO. Dieses besteht aus dem Basisprogramm METRO-SCIENCE und dem Erweiterungsprogramm METRO-AGE, wobei die unterschiedlichen Teile durch räumliche Separation kenntlich gemacht wurden. Die Größe der einzelnen Segmente spiegelt hierbei ihren Anteil am Gesamtprogramm wieder (bezogen auf den Speicherplatz).

Kreissegmente in Abbildung 4.1.1 dargestellt. Die Kategorien „control“ und „measure“ stellen hierbei die Anwenderapplikationen dar, mit denen verschiedene Geräte gesteuert werden können. Die gewonnenen Daten werden mit *Devices* aus der Kategorie „display“ angezeigt und können mit *Devices* aus der Kategorie „analyze“ oder „project“ weiterverarbeitet werden. Die *Devices* in der Kategorie „abstract“ dienen als Grundbausteine für die anderen *Devices*. Bei den *Devices* in der Kategorie „evac“ handelt es sich um Steuerungen für Vakuumsysteme, welche durch eine separate graphische Nutze-

roberfläche gesteuert werden können. In der Kategorie „util“ sind *Devices* zur Wartung und zum Testen von den Funktionen des Programms enthalten.

Durch diesen modularen Aufbau wird gewährleistet, dass möglichst einfach eine neue Komponente, zum Beispiel die Steuerung eines neuen Gerätes, in das bereits bestehende Messprogramm integriert werden kann. Hierfür muss lediglich ein neues *Device* der äußersten Schicht hinzugefügt werden. Eine genauere Beschreibung, wie das Zusammenspiel der einzelnen Komponenten funktioniert und wie die internen Abläufe sind, ist im Anhang A zu finden.

Die Steuerung von METRO durch den Benutzer läuft über das Hauptfenster, dem Controller (Abbildung 4.1.2). Hier können alle wichtigen Einstellungen vorgenommen werden. Das Hauptfenster ist in vier Bereiche geteilt. Im oberen Bereich befinden sich die Statusanzeigen und die Knöpfe zum Starten, zum Einleiten des nächsten Messschrittes, zum Pausieren und zum Stoppen der Messung.

Der Bereich darunter beinhaltet die Optionen für die Messung. Hier können die verschiedenen Operatoren, die die Messungen koordinieren (siehe Anhang A), eingestellt werden. Die häufigsten Einstellungen können direkt im Hauptfenster vorgenommen werden. Diese sind zum einen

das Einstellen eines Zeitlimits für die Messung, wodurch die Funktion *TimeLimit* für den *Limit-Operator* gewählt wird, und zum anderen die Festlegung der Anzahlen der Messreihen (*Scans*) sowie eines *Scan-Operators*, indem aus dem Menü der zu variierende Parameter eingestellt wird. Mit der Angabe des Parameterraums und der Schrittweite werden dann die Punkte des *Point-Operators* festgelegt und somit die Option *FixedPoints* eingestellt. Diese Funktionalität ermöglicht es automatisierte Parameterstudien durchzuführen und war einer der Hauptgründe, warum die Software-Integration des QMS in Metro vorgenommen wurde.

Die weiteren Einstellungsmöglichkeiten können über den Punkt „More options“ erreicht werden. Hier kann für den *Limit-Operator* auch die Einstellung *CountLimit* gewählt werden, bei der die Anzahl der gemessenen Daten als Limit für einen Messschritt gesetzt wird. Auch ist es möglich, an diese Stelle den *Trigger-Operator*, der die Messung auf ein externes Signal abgleichen kann, zu verändern und noch weitere *Scan-Operatoren* hinzuzufügen, sodass mehrere Parameter gemeinsam variiert werden können.

Im dritten Bereich des Hauptfensters können die Einstellungen zum Speichern der Daten vorgenommen werden. In der Textzeile kann der Name der Messung und unter dem Punkt „Configure“ der Speicherort festgelegt werden.

Über den vierten Bereich können die *Devices* geöffnet werden. Dazu kann über das Menü „Add device“ ein *Device* aus den verschiedenen Kategorien ausgewählt werden. Eine Liste der geöffneten *Devices* erscheint daraufhin unterhalb des Menüs.

Abbildung 4.1.2 zeigt ein Beispiel, in dem drei weitere *Devices* geöffnet waren: „QMS_MKS“, „heated_jet“ und „scan_matrix“. Die jeweiligen zu den *Devices* gehörenden *Channel*, die alle Daten beinhalten (siehe Anhang A), erscheinen auch in dieser Liste auf der rechten Seite. Durch Anklicken dieser *Channel* werden die passenden Devices aus der Kategorie „display“ geöffnet, die die jeweiligen Daten visualisieren.

In dem untersten Bereich gibt es auch die Möglichkeit zusätzliche *Channel* über das Menü „Add channel“ zu erzeugen. Dies kann nützlich sein, wenn direkt bei den Messungen schon die Daten in bestimmter Weise transformiert werden sollen, um einen ersten Eindruck von ihnen zu erhalten.

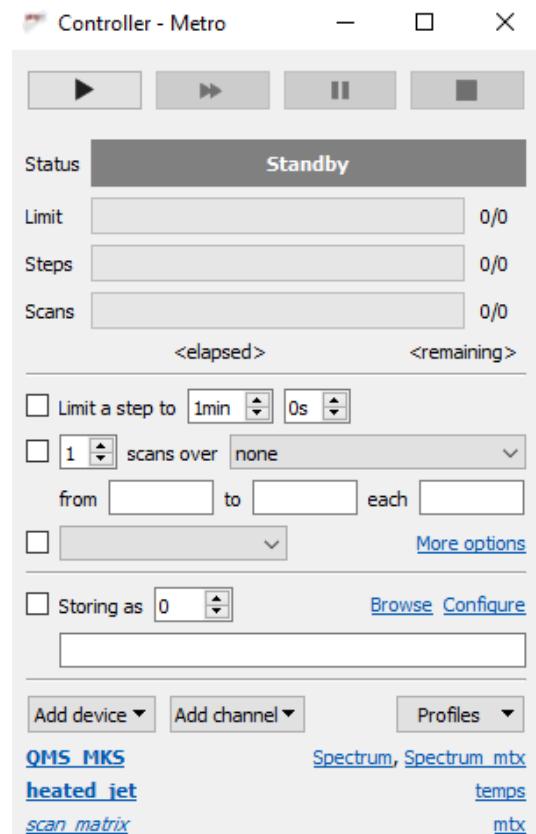


Abbildung 4.1.2: Hauptfenster des Messprogramms METRO.

Mit Hilfe des Menüs „Profiles“ kann das Arrangement der geöffneten *Devices* und alle *Channels* in einem *Profil* gespeichert werden und bei dem nächsten Starten von METRO wieder geladen werden.

4.2 QMS-Steuerungsprogramm

Mit dem Verständnis für den Aufbau und die Funktionsweise von METRO konnte die Software-Integration des QMS vorgenommen werden. Für diese musste ein neues *Device* für METRO geschrieben werden, welches in die Kategorie „measure“ eingeordnet werden kann. Dies erfolgte unter Berücksichtigung zweier grundlegender Anforderungen. Zum einen sollte weiterhin die Aufnahme von Massenspektren, wie zuvor durch die Verwendung der Standardsoftware der Firma MKS, gewährleistet sein und zum anderen sollte nun auch die Durchführung systematischer Messstudien ermöglicht werden.

Die Kommunikation mit dem QMS funktioniert, wie im Abschnitt 3.1 beschrieben, nur über eine Liste von Textkommandos, die mit Hilfe des ASCII-Datensatzes kodiert werden. Diese Kommandos werden an das Steuergerät des QMS gesendet, welches sie weiterverarbeitet und umsetzt. Insgesamt besteht die Liste aus 121 Kommandos, wobei nur 29 davon im *Device* benutzt werden, da ein Großteil der Kommandos sich die Firma MKS für ihre Messsoftware vorbehalten hat.

Das Fenster des QMS-Devices ist in Abbildung 4.2.1 mit der Aufteilung in die grundlegenden Bereiche zu sehen.

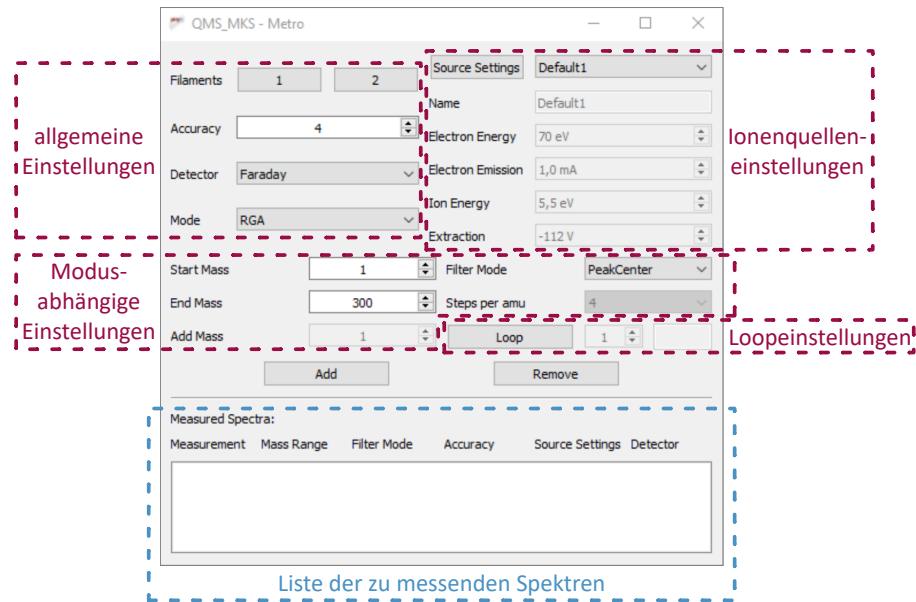


Abbildung 4.2.1: Fenster des QMS-Devices mit den grundlegenden Bereichen. Rot umrandet sind alle Bereiche, in denen die verschiedenen Einstellungsmöglichkeiten zusammengefasst werden, und der blaue Rahmen markiert den Bereich, in dem die eingestellten Spektren aufgelistet werden.

Im oberen linken Bereich der allgemeinen Einstellungen sind die grundlegenden Optionen für eine Messung festzulegen. Hier können der Arbeitsmodus (siehe Abschnitt 3.1.4) und der Detektor (siehe Abschnitt 3.1.3) gewählt werden. Außerdem lässt sich hier die Genauigkeit (Accuracy) einstellen. Für sie können Werte von 0 bis 8 gewählt werden, wobei 0 der geringsten und 8 der höchsten Genauigkeit entspricht. Die höhere Genauigkeit erreicht das QMS, indem die Integrationszeit bei einem Schritt erhöht wird. Dies geschieht allerdings nicht linear. Eine höhere Genauigkeit bedeutet somit auch eine längere Messdauer. Als Ausgangswert wird 4 genommen, da es einen guten Kompromiss zwischen Genauigkeit und Dauer darstellt.

Zu den allgemeinen Einstellungen gehört weiter auch die Steuerung der Filamente, wobei mit Hilfe der Knöpfe jeweils ein Filament ein- oder ausgeschaltet werden kann. Bei der Aktivierung eines Filaments erscheint

zunächst ein Warnfenster, welches in Abbildung 4.2.2 zu sehen ist. Dies ist erforderlich, da der Druck in der Kammer nicht zu hoch sein darf und auch darauf geachtet werden sollte, dass die bei der Glühemission entstehende Strahlung keine weiteren Teile des Aufbaus, insbesondere Photonendetektoren, beschädigt. Ist ein Filament aktiviert, färbt sich der Knopf grün, sodass gut erkennbar ist, ob gerade ein Filament arbeitet oder nicht. Ist ein Filament bereits aktiv und das andere wird aktiviert, schaltet sich das vorherige aus, da immer nur ein Filament aktiv sein kann. Damit die Filamente nicht unnötig betrieben werden, ist auch eine Zeitabschaltung der Filamente eingebaut. Läuft keine Messung, so geht das Filament nach fünf Minuten wieder aus. Bei laufender Messung bleibt das Filament für bis zu zwölf Stunden aktiv.

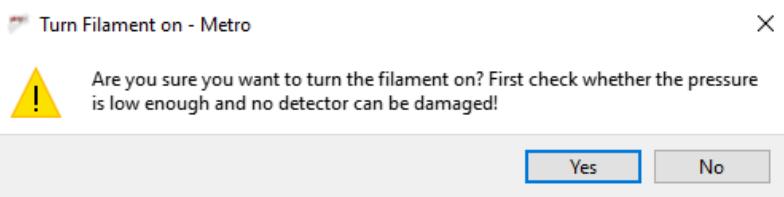


Abbildung 4.2.2: Warnfenster vor dem Anschalten eines Filaments.

Im oberen rechten Bereich des Fensters des QMS-Devices (Abbildung 4.2.1) befinden sich die Einstellungsmöglichkeiten für die Ionenquelle (siehe Abschnitt 3.1.1). Zunächst kann zwischen sechs Einstellungssets gewählt werden. Die ersten beiden, „Default 1“ und „Default 2“, sind Standardeinstellungen, die vom Steuerungsprogramm des Herstellers verwendet und von diesem übernommen wurden. Daher wurden sie als unveränderlich fest gesetzt. Des Weiteren gibt es drei Sets, die nach Belieben eingestellt werden können. Diesen kann auch ein Name gegeben und die Einstellungen mit Hilfe der Profil-Funktion von METRO gespeichert werden. Das letzte Set „Scan“ ist den systematischen Messstudien vorbehalten, bei denen METRO automa-

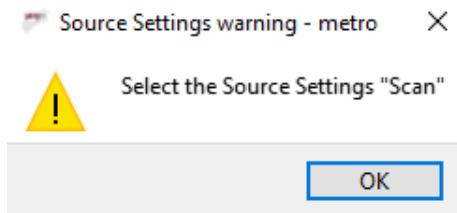


Abbildung 4.2.3: Warnfenster zur Benutzung der Ionenquelleneinstellungen bei systematischen Messstudien.

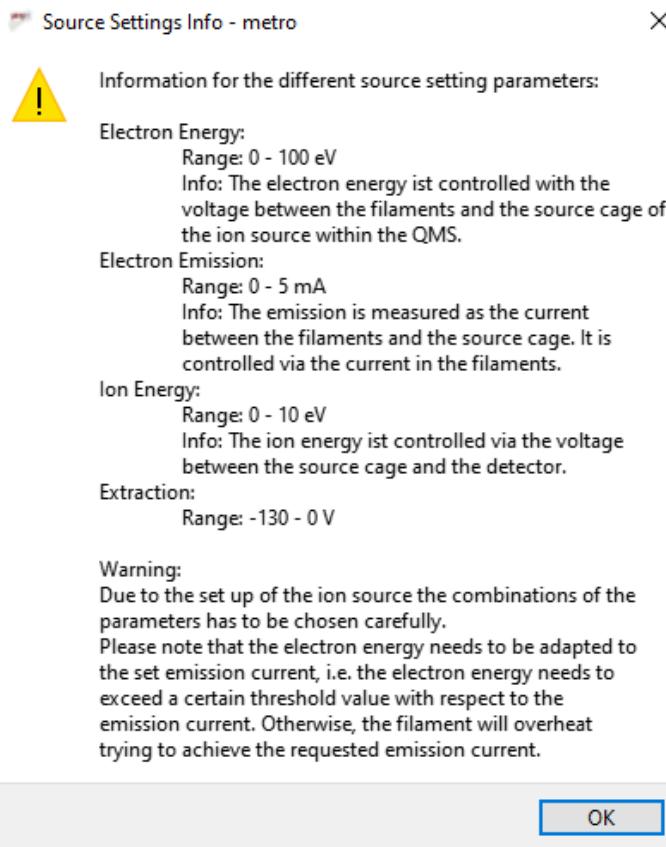


Abbildung 4.2.4: Informationsfenster zu den Parametern der Ionenquelle.

Fensters (Abbildung 4.2.1) sind alle Einstellungen zu finden, die abhängig vom gewählten Modus sind. Je nachdem, welcher Modus eingestellt ist, sind verschiedene Einstellungen verfügbar. Welche Einstellungen für welchen Modus benötigt werden, ist in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

	Startmasse	Endmasse	einzelne Masse	Filtermodus	Schritte pro amu
RGA	✓	✓		✓	
Mass Spectrum	✓	✓			✓
Peak Jump			✓	✓	

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der benötigten Einstellungen für die verschiedenen Messmodi.

Der RGA-Modus dient, wie in Abschnitt 3.1.4 beschrieben, der schnellen Analyse des Restgases und kann verschiedene Filtermodi verwenden. Für die Analyse muss ein Massenbereich gewählt werden, in dem das Restgas vermessen werden soll. Dazu kann die Start- und die Endmasse fest

tisch die Parameter der Ionenquelle verändert. Daher wird auch eine Messstudie gestoppt und ein Warnfenster (siehe Abbildung 4.2.3) erscheint, wenn diese bei einer anderen Ionenquelleneinstellung gestartet wird. So wird verhindert, dass die Standardeinstellungen überschrieben werden.

Da bei den Einstellungen der Parameter verschiedene Randbedingungen berücksichtigt werden müssen, kann durch Drücken des Knopfes „Source Settings“ ein Informationsfenster geöffnet werden, indem die wichtigsten Informationen zur Ionenquelle und ihren Parametern nochmal zusammengefasst sind. Dieses ist in Abbildung 4.2.4 zu sehen.

Im mittleren Bereich des Device-

gelegt werden, die aus dem maximalen messbaren Bereich des QMS von 1 amu bis 300 amu gewählt werden können.

Auch für den Mass-Spectrum-Modus muss ein Massenbereich festgelegt werden. Anders als der RGA-Modus kann dieser Modus feinere Massenschritte verwenden (siehe Abschnitt 3.1.4), sodass für diesen noch die Schritte pro atomarer Masseneinheit auf 4, 8, 16 oder 32 festgelegt werden können.

Für den dritten Modus, den Peak-Jump-Modus, wird im Gegensatz zu den anderen Modi nur eine einzelne Masse ausgewählt, die dann über die Zeit beobachtet wird. Wie in Abschnitt 3.1.4 beschrieben, kann auch für diesen Modus der Filtermodus festgelegt werden.

Wurden alle Einstellungen gewählt, kann mit dem Drücken des Knopfes „Add“ die Messung zu der Liste der zu messenden Spektren hinzugefügt werden. Gleichzeitig wird auch der passende *Channel* erstellt, wobei bei der Auswahl des Sets „Scan“ der Ionenquelleneinstellungen ein zweiter *Channel* erscheint, welcher für die Darstellung der Messwerte benötigt wird (siehe Abschnitt 4.2.1). So können mehrere Messungen mit unterschiedlichen Einstellungen in die Liste aufgenommen werden, die im RGA-Modus und im Mass-Spectrum-Modus in einen *Channel* gespeichert werden. Bei der Auswahl dieser Messungen sollte nur darauf geachtet werden, dass sich die Massenbereiche der Messungen nicht überschneiden, da bei der Datenauswertung sonst Probleme auftreten können. Dies hängt mit der Art und Weise zusammen, wie die Daten in den *Channel* und so in eine Text-Datei geschrieben werden. Die Daten liegen immer als Masse-Partialdruck-Paare vor und werden auch als solche in den *Channel* geschrieben, sodass in der Text-Datei am Ende zwei Spalten vorliegen. In der ersten Spalte steht die Masse und in der zweiten steht der Partialdruck. Eine Information, aus welchem zu messenden Spektrum aus der Liste das Masse-Partialdruck-Paar stammt, wird nicht zusätzlich gespeichert.

Da die Massenspektren somit in verschiedene Teilspektren aufgegliedert werden können, welche jeweils mit verschiedenen Einstellungen gemessen werden können, ist es nun möglich, in einem Messdurchgang Bereiche mit stark unterschiedlicher Intensität zu messen. Dies kann dadurch umgesetzt werden, dass für die verschiedenen Bereiche verschiedene Detektoren gewählt werden.

Allerdings ist es mit diesem Programm nicht möglich, Messungen mit verschiedenen Arbeitsmodi in einem Durchgang zu messen. Wird der Modus gewechselt, so leert sich die Liste der zu messenden Spektren. Es können aber auch einzelne Spektren aus der Liste entfernt werden, indem das entsprechende Spektrum in der Liste ausgewählt und der Knopf „Remove“ gedrückt wird. Um eine einzelne Einstellung des Spektrums zu ändern, muss dieses aber nicht komplett gelöscht werden. Die Einstellungen können jederzeit geändert werden, vorausgesetzt es läuft keine Messung. Dafür muss das entsprechende Spektrum in der Liste ausgewählt und dann bei den Einstellungsmöglichkeiten die gewünschte Änderung vorgenommen werden. Um die Einstellungen der Ionenquelle zu ändern, muss kein Spektrum dafür ausgewählt sein. Die Einstel-

lungen der Ionenquelle gehören immer zu einem der sechs Sets und sind daher von den Spektren unabhängig. Den Spektren muss lediglich eins dieser Sets zugewiesen sein. So ist es auch möglich, die Einstellungen der Ionenquelle während einer laufenden Messung zu ändern.

4.2.1 Durchführung einer Messung

Nachdem alle Einstellungen getroffen wurden und alle Spektren wie gewünscht in der Liste erscheinen, kann die Messung durchgeführt werden. Dies geschieht hauptsächlich über das Hauptfenster von METRO, den Controller (Abbildung 4.1.2).

Abhängig von der Art der Messung können noch verschiedene Einstellungen getroffen werden. Um eine Übersicht über ein einfaches Massenspektrum zu erhalten, kann direkt auf den Startknopf des Controllers gedrückt werden. Zur Anzeige des Spektrums während der Messung wird das *Device* „plot_xy“ aus der Kategorie „display“ verwendet. Dieses wird automatisch geöffnet, wenn der *Channel* im unteren rechten Bereich des Controllers ausgewählt wird. Bei dem Peak-Jump-Modus wird das *Device* „waveform“ automatisch geöffnet, welches durch die Wahl des Time-Modus auch die Zeit für die gemessenen Daten mit speichert.

Wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, können verschiedene Limits für eine Messung eingestellt werden. Bei der Messung von Massenspektrien ist es meist vorteilhaft, die Durchläufe (Loops) der Massenbereiche zu begrenzen. Hierfür kann die Anzahl der zu messenden Daten als Limit gewählt werden. Durch das Auswählen der Option „Loop“ im QMS-Device und der Angabe der Anzahl der gewünschten Loops berechnet das Programm die Anzahl der Daten. Im Hauptfenster kann dann, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, die Einstellung *CountLimit* gewählt werden, worauf der entsprechende *Channel* und das Limit, also die Anzahl der Daten, angegeben werden müssen. Nach dem Starten der Messung zählt METRO die Daten in dem angegebenen *Channel* und stoppt die Messung, sobald die angegebene Anzahl erreicht und somit die gewünschte Anzahl an Loops durchlaufen ist.

Zur Durchführung einer systematischen Messstudie, was bei METRO einer oder mehrerer Messreihen (*Scans*) entspricht, müssen noch weitere Einstellungen getätigt werden. Das QMS-Device bietet die Möglichkeit, die vier Ionenquellenparameter während einer Messstudie zu variieren. Diese können, wie bereits in Abschnitt 4.1 beschrieben, ausgewählt und ihre Wertebereiche festgelegt werden.

Die Messergebnisse des Scans lassen sich mit Hilfe des Devices "scan_matrix" aus der Kategorie "analyze" anzeigen. Dieses *Device* benötigt den zweiten *Channel*, der für Messungen mit dem Set „Scan“ der Ionenquellenparameter erzeugt wird und die Endung „.mtx“ aufweist.

Für einen genaueren Blick auf die internen Abläufe des QMS-Devices bei einer Messung ist eine detaillierte Beschreibung im Anhang A zu finden.

Am Ende einer Messung wird durch METRO automatisch zusätzlich zu den Daten auch eine

Aufnahme der geöffneten *Devices* als Bilddatei abgespeichert. Ein solches Bild ist beispielhaft in Abbildung 4.2.5 gezeigt. Hierbei sind die *Devices* zur Steuerung des QMS und der Heizung der Clusterquelle mit dem Hauptfenster von METRO zu sehen, sowie zwei *Devices* zur Anzeige der gemessenen Daten. Zum einen „plot_xy“ und zum anderen „image“, welche auf den *Channel* des *Devices* „scan_matrix“ zugreift.

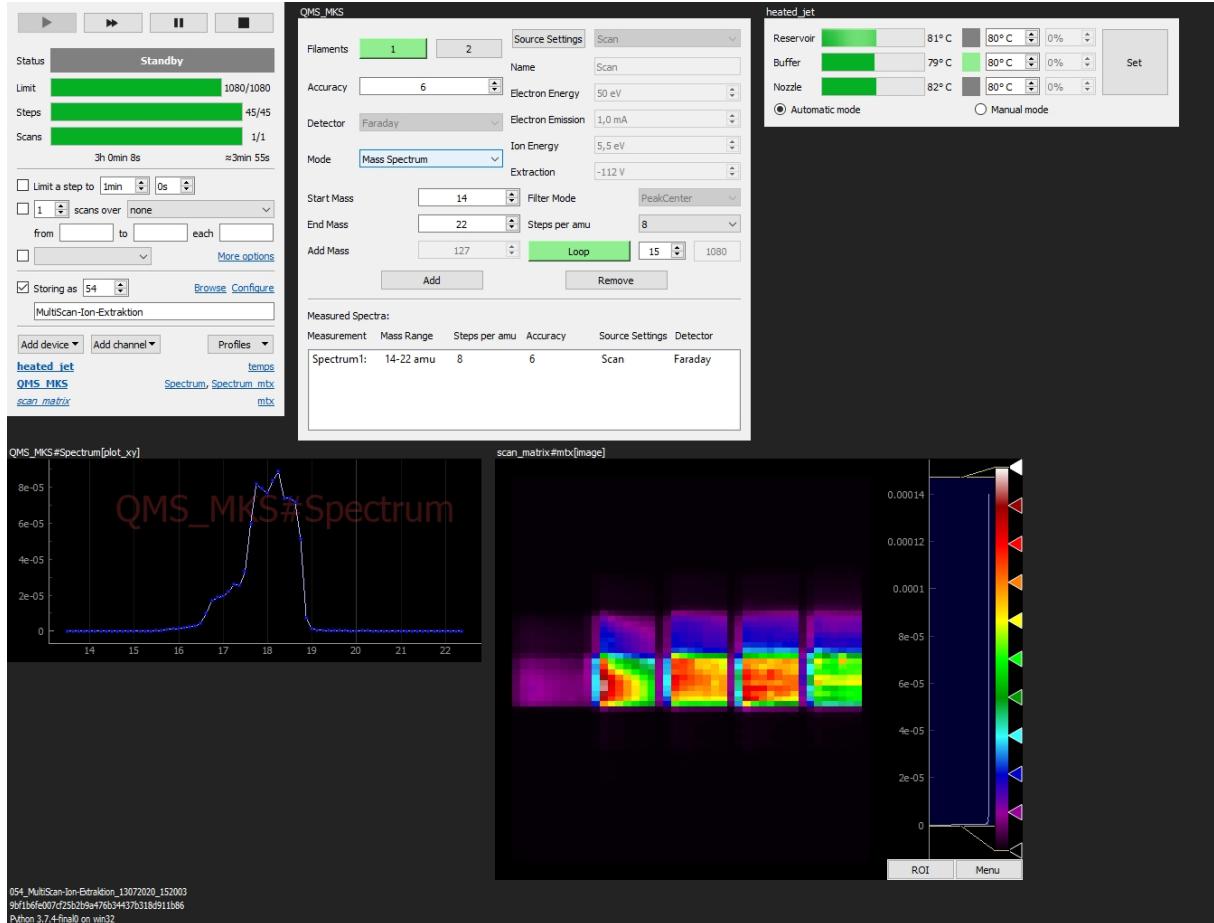


Abbildung 4.2.5: Von METRO automatisch generiertes Bild von den geöffneten *Devices* am Ende einer Messung.

5

Charakterisierung des QMS

Nachdem der Aufbau und die Funktionsweise des QMS und seiner Software auf technischer Ebene erläutert wurden, werden nun im Folgenden die Handhabung und die verschiedenen Einstellungen mittels verschiedener Messungen untersucht. Zunächst werden die Messungen zur Funktionsweise der Arbeitsmodi (Abschnitt 5.1 bis 5.3) ausgewertet, bei denen für jeden Modus die möglichen Einstellungen getestet wurden. Darauf werden die Messstudien zu den Ionenquellenparameter analysiert (Abschnitt 5.4), mit deren Hilfe die verschiedenen Einstellungen und ihre Auswirkungen auf die Funktion des QMS miteinander verglichen werden. Als Messstudie wird in dieser Arbeit eine Messung bestehend aus mehreren Messreihen, den sogenannten Scans, bezeichnet.

5.1 RGA-Modus

Als erstes wird der Modus zur Restgas-Analyse (RGA-Modus) näher betrachtet. Wie in Abschnitt 3.1.4 bereits erklärt, kann für diesen Modus zwischen drei sogenannten Filtermodi gewählt werden. Diese Filtermodi bestimmen das Verhalten des QMS bei der Bestimmung des Partialdrucks für eine ganzzahlige Masse. Um diese drei Filtermodi miteinander in ihrer Arbeitsweise zu vergleichen, wurde für jeden Modus eine Messungen mit H_2O -Clustern aufgenommen. Anhand der Messung in dem Peak-Center-Modus wird zunächst erklärt, wie die Rohdaten des QMS weiter verarbeitet werden, um sie dann auswerten zu können. Die Rohdaten liegen immer als Textdateien mit zwei Spalten vor. Dies gilt nicht nur für den RGA-Modus sondern auch für den Mass-Spectrum-Modus. In der ersten Spalte der Textdatei wird die Masse in amu und in der zweiten Spalte der vom QMS bestimmte Partialdruck zu dieser Masse in mbar angegeben. Werden mehrere Loops gemessen (siehe Abschnitt 4.2), so werden diese nacheinander in die Datei geschrieben. Beim Einlesen der Daten können diese somit nach ihrer Loopnummer sortiert werden. In Abbildung 5.1.1 sind die Daten des ersten Loops der Messung im Peak-Center-Modus als Massenspektrum aufgetragen. Das Inlet der Abbildung zeigt eine Vergrößerung des Partialdruckbereichs um die Null, bei der gut zu erkennen ist, dass das Rauschen der Daten nicht um die Null zentriert ist. Dies kann daran liegen, dass bei der Berechnung der Partialdrücke im QMS der vom QMS verwendete Gesamtdruck nicht zu den Daten passte. Durch eine sogenannte Baseline-Korrektur kann dies behoben werden. Dazu wird eine Gerade parallel zur Massenachse

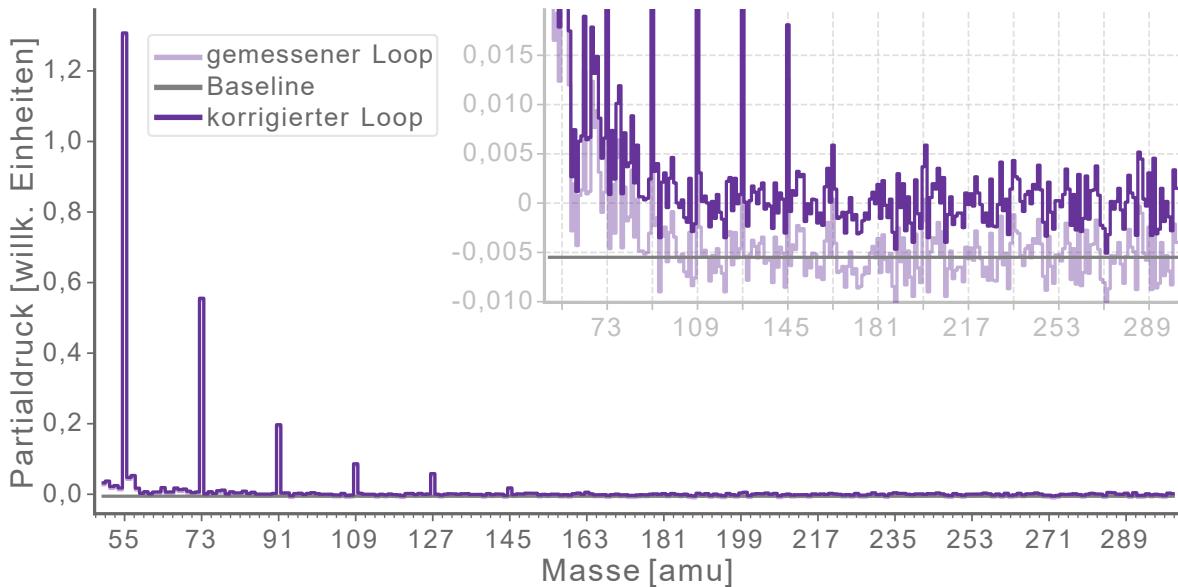


Abbildung 5.1.1: Massenspektrum von H_2O -Clustern der Messung im Peak-Center-Modus. Aufgetragen ist der erste Loop der Messung. Das Inlet zeigt eine Vergrößerung des Partialdruckbereichs um die Null, zur Verdeutlichung der angepassten Baseline und der daraus resultierenden Korrektur der Daten.

an die Daten angepasst, um einen konstanten Versatz der Daten auf der Achse des Partialdruckes zu bestimmen. Für diese Anpassungen werden vorab die Massenbereiche ausgeschnitten, in denen echte Signale erwartet werden. Dieses Vorgehen ist nötig, da die Anpassung nur an den Untergrund und nicht an die Signale der Cluster vorgenommen werden soll. Nachdem die Anpassung durchgeführt wurde, konnten mit Hilfe der so bestimmten Baseline die Daten korrigiert werden. Dabei wird die Baseline von den Daten abgezogen. Dies ist beispielhaft in Abbildung 5.1.1 (Inlet) zu sehen. Diese Korrektur wurde für jeden Loop jeder Messung vorgenommen. Erst darauf wurden die Loops gemittelt und so das Gesamtspektrum der Messung erstellt.

Um die Arbeitsweise der drei Filtermodi vergleichen zu können, betrug die Messdauer jeweils zwischen 15 min und 17 min. Dabei hat sich gezeigt, dass unterschiedlich viele Loops durchlaufen werden. Der Peak-Center-Modus schaffte in der Zeit 19 Loops, wobei er in etwa $50 \frac{\text{s}}{\text{Loop}}$ brauchte. Der Peak-Max- und der Peak-Average-Modus haben jeweils drei Loops gemessen, wobei sie ungefähr $5,7 \frac{\text{min}}{\text{Loop}}$ beziehungsweise $5,6 \frac{\text{min}}{\text{Loop}}$ benötigten. Dies war auch zu erwarten, da die beiden letzten Modi immer acht Massenpunkte vermessen, um den Partialdruck zu ermitteln, und somit achtmal so viele Werte aufnehmen. Die genaue Dauer der Loops des Massenspektrums ist zudem auch von dem ausgewählten Massenbereich und der eingestellten Genauigkeit abhängig. Dennoch kann generell gesagt werden, dass der Peak-Center-Modus der schnellste der drei Filtermodi ist und die anderen beiden ungefähr achtmal so lange brauchen.

Der RGA-Modus dient zur schnellen Analyse des Restgases in der Kammer und misst dabei immer die ganzzahligen Massen. Bei dem Verarbeiten der Daten zeigte sich allerdings, dass dies nur für den Peak-Center-Modus komplett zutrifft. Innerhalb der Messungen, die mit einem der bei-

den anderen Modi aufgenommen wurde, weichen die Peakpositionen der einzelnen Loops von einander ab. Um dies zu verdeutlichen sind in Abbildung 5.1.2 die Peaks der drei Filtermodi vergleichend für die Masse 73 amu dargestellt.

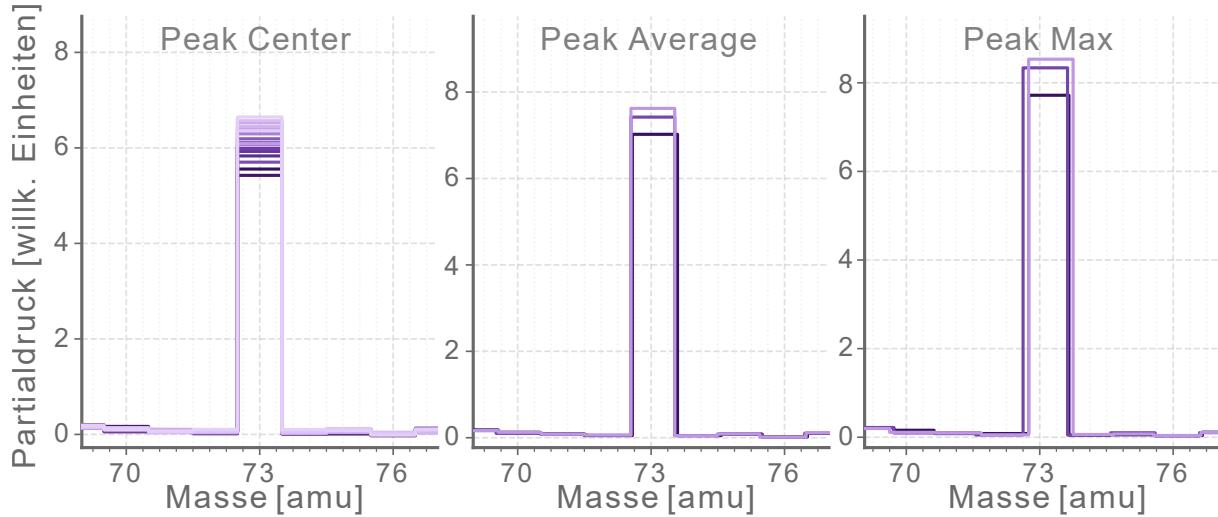


Abbildung 5.1.2: Vergleich der Positionen der Peaks der drei Filtermodi des QMS beispielhaft für die Masse 73 amu. Die einzelnen Loops jeder Messung wurden durch verschiedene Farben gekennzeichnet.

Der Peak-Max-Modus vermisst in einem Intervall von $\pm 0,5$ amu um die ganzzahlige Masse acht Punkte und wählt daraus den maximalen Wert des Partialdruckes aus. Aufgrund der statistischen Schwankungen kann der maximale Wert immer an einer anderen Position liegen. Dies gilt auch für den Peak-Average-Modus, der in einem kleineren Intervall von $\pm 0,25$ amu um die ganzzahlige Masse acht Punkte vermisst und den Mittelwert der Partialdrücke nimmt, wobei er vermutlich die Masse von einem der acht Punkte wiedergibt, dessen Partialdruck dem Mittelwert am nächsten kommt.

Zu dem könnte die interne Kalibration des QMS, welche den Spannungen des Quadrupol-Massen-Filters die Massen zuordnet, nicht ganz korrekt sein. Allerdings sind die Schwankungen der Position nur sehr gering und liegen daher unter dem Auflösungsvermögen des QMS. Dieses wird durch die Möglichkeit der Kalibration der Massen-Achse im Mass-Spectrum-Modus auf 1 amu Breite der Peaks bei einer Höhe von 10 % des Maximums des Peaks gegeben.

Diese Abweichungen der Peakpositionen müssen bei der Erstellung des Spektrums berücksichtigt werden, indem die Partialdrücke der Massen für ihre ganzzahligen Ausgangsmassen zusammengefasst und daraufhin erst gemittelt werden. Dies wurde für die vorliegenden Messungen durchgeführt und diese zum besseren Vergleich zusammen in Abbildung 5.1.3 dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass die Peaks des mit dem Peak-Max-Modus aufgenommenen Massenspektrums bis auf den ersten Peak immer den höchsten Partialdruck zeigen. Da dieser Filtermodus immer den maximalen Wert wieder gibt, wurden somit die Erwartung diesbezüglich erfüllt. Der Peak-

Center-Modus hingegen weist bei allen Peaks den geringsten Partialdruck auf. Da aufgrund der asymmetrischen Form der Peaks (siehe Abschnitt 3.1.2 und Abbildung 3.1.5) das Zentrum nicht dem Maximum entspricht, ist dies nicht weiter verwunderlich.

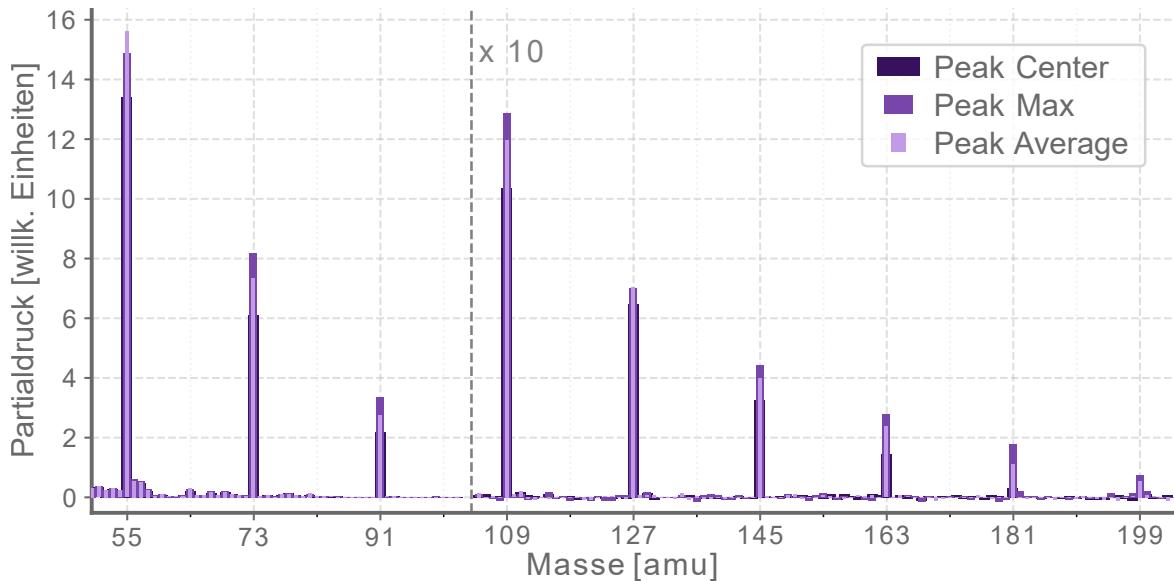


Abbildung 5.1.3: Vergleich der mit den drei Filtermodi des RGA-Modus aufgenommen Massenspektren.

Abschließend lässt sich somit sagen, dass der Peak-Center-Modus für einen schnellen Überblick des Restgases völlig ausreicht. Sollen die Intensitäten genauer beobachtet werden, bieten sich die anderen beiden Modi eher an, da sie nicht so anfällig für statistische Schwankungen sind. Dies gilt vor allem für den Peak-Average-Modus, da dieser durch die Mittelung der Partialdrücke die statistischen Schwankungen abdämpft. Auch für längere Messungen, die über mehrere Stunden laufen, sollte entweder der Peak-Max-Modus oder der Peak-Average-Modus verwendet werden, da diese kleinere Verschiebungen auf der Massen-Achse abfangen können. Diese Verschiebungen könnten durch thermische Effekte in der Spannungsversorgung und somit aus Schwankungen der Spannungen am Quadrupol-Massen-Filter herrühren.

5.2 Peak-Jump-Modus

Der Peak-Jump-Modus nimmt im Gegensatz zu den beiden anderen Arbeitsmodi kein Massenspektrum auf, sondern misst den Partialdruck einer Masse über die Zeit (siehe Abschnitt 3.1.4). Analog zum RGA-Modus verwendet auch der Peak-Jump-Modus die drei Filtermodi, um den Partialdruck zu der eingestellten Masse zu ermitteln. Daher gelten die soeben für den RGA-Modus gezogenen Schlussfolgerungen auch für den Peak-Jump-Modus. Allerdings ist hier die Wahl des Filtermodus vor allem von dem Ziel der Messung abhängig. Die häufigste Verwendung stellt die Optimierung der Clusterquellen-Position dar, bei der die Clustersignale durch bewegen

der Clusterquelle maximiert werden. Dabei kann der Peak-Jump-Modus hilfreich sein, da so nur die relevanten Massen betrachtet werden können und eine Kurve der Intensitäten für jede Masse aufgenommen werden kann. Für diesen Zweck ist die Verwendung des Peak-Center-Modus aufgrund seiner Schnelligkeit zu empfehlen. Natürlich hängt diese auch immer noch mit der Anzahl der zu beobachtenden Massen zusammen. Aber eine zu große Dauer zwischen zwei Messpunkten erschwert den Vorgang der Optimierung erheblich, da entweder erst mit Verzögerung ein Feedback zur Position der Clusterquelle erhalten wird oder nur sehr langsam die Position der Clusterquelle verändert werden darf. Für Langzeitstudien, zum Beispiel zur Untersuchung der Stabilität der Clusterquelle, sind die anderen beiden Filtermodi besser geeignet. Hier greifen die gleichen Argumente wie zuvor bei dem RGA-Modus.

Die Daten des Peak-Jump-Modus werden auch wieder in eine Textdatei mit zwei Spalten geschrieben. Dabei steht nun in der ersten Spalte die Zeit in Sekunden seit dem Beginn der Messung und in der zweiten der Partialdruck. Hierfür muss allerdings im *Device „waveform“* der Time-Modus aktiviert werden. Ohne diesen Modus werden nur die Partialdrücke in einer Spalte in einer Text-Datei abgespeichert. Während einer Messung können mehrere Massen ausgewählt werden, die über die Zeit beobachtet werden sollen. Für jede der Massen wird eine solche Textdatei angelegt. In welchen Zeitintervallen die Daten für eine Masse aufgenommen werden, hängt davon ab, wie viele Massen mit welchem Filtermodus ausgewählt wurden und welche Genauigkeit (Accuracy, siehe Kapitel 4.2) eingestellt wurde.

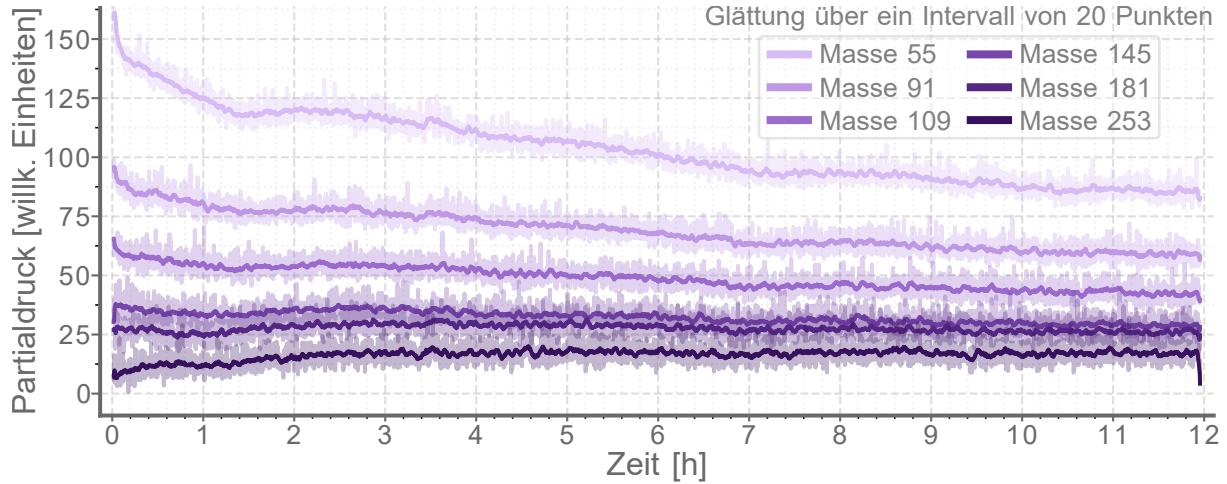


Abbildung 5.2.1: Messung der Partialdrücke von $(\text{H}_2\text{O})_n \text{H}^+$ für $n = 3 - 15$ über einen Zeitraum von 12 h. Dargestellt sind nur die Kurven für $n = 3, 5, 6, 8, 10, 14$.

In Abbildung 5.2.1 ist beispielhaft eine Messung von H_2O -Clustern der Massen 55 amu, 91 amu, 109 amu, 145 amu, 181 amu und 253 amu dargestellt. Dies ist nur eine Auswahl der gemessenen Massen und entspricht den protonierten H_2O -Clustern mit $N = 3, 5, 6, 8, 10, 14$. Insgesamt wurden die Massen der Clustergrößen drei bis 15 im Filtermodus Peak-Max vermessen. Für eine

bessere Übersichtlichkeit wurden nur die sechs genannten Massen abgebildet. Diese Messung lief 12 Stunden, was der maximalen Laufzeit des QMS entspricht, welche durch die aktive Zeit der Filamente begrenzt wird (siehe Abschnitt 4.2). Um den zeitlichen Verlauf besser erkennen zu können, wurden die Kurven über ein Intervall von 20 Datenpunkten geglättet. Das bedeutet, dass für den i -ten Punkt die Partialdrücke in dem Intervall $[i - 10, i + 10]$ gemittelt wurden.

5.3 Mass-Spectrum-Modus

Der Mass-Spectrum-Modus ist der Arbeitsmodus des QMS, mit dem Massenspektren zur genaueren Analyse aufgenommen werden können. Er ermöglicht die Analyse der Massen in feineren Schritten (4, 8, 16, und $32 \frac{\text{Schritte}}{\text{amu}}$, siehe Abschnitt 3.1.4). Daher wurde dieser Modus auch für alle weiteren Messungen verwendet. In Abbildung 5.3.1 ist ein mit diesem Modus aufgenommenes Massenspektrum mit $32 \frac{\text{Schritte}}{\text{amu}}$ von H_2O -Clustern zu sehen. Die Erstellung erfolgte analog zu dem Beispiel aus Abschnitt 5.1.

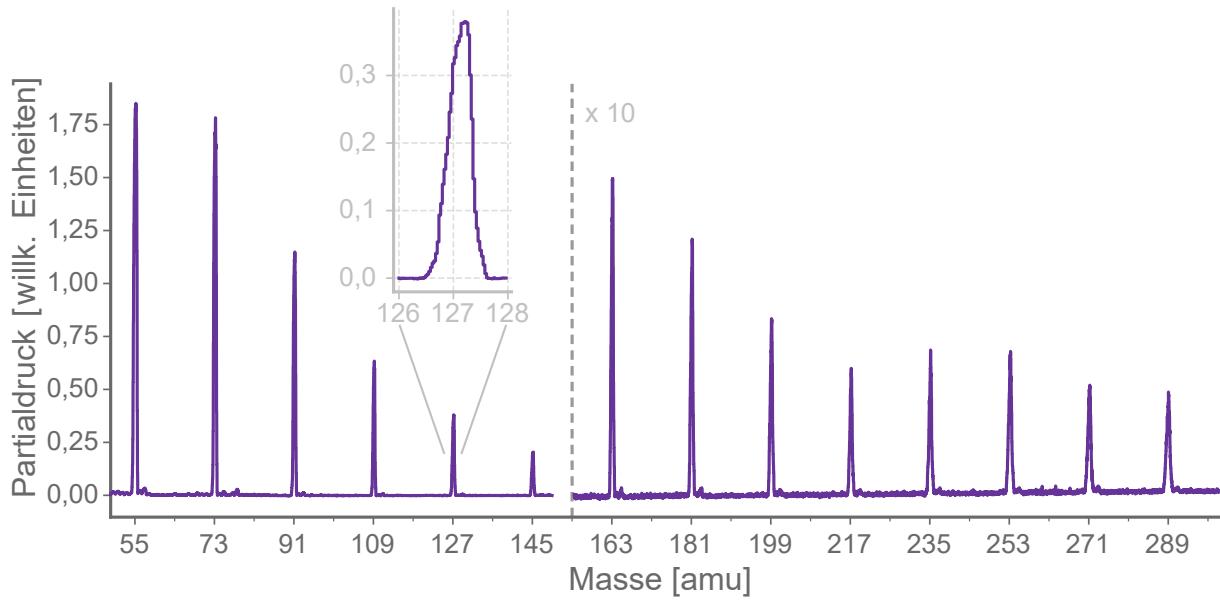


Abbildung 5.3.1: Massenspektrum von H_2O -Clustern aufgenommen mit dem Mass-Spectrum-Modus und den Einstellungen $32 \frac{\text{Schritte}}{\text{amu}}$ und einer Genauigkeit von acht.

Hierbei ist nun die Form der Peaks zu erkennen (siehe Inlet). Wie in Abschnitt 3.1.2 bereits beschrieben, ist zu sehen, dass diese nicht symmetrisch ist, sondern sich leicht zu einer Seite neigt. Auch zeigt sich, dass die Maxima der Peaks nicht mit ihrem Zentrum übereinstimmen, welches als Mitte zwischen den Flanken definiert wird. Dies ist eine direkte Folge aus der asymmetrischen Form der Peaks.

Das in Abbildung 5.3.1 dargestellte Massenspektrum wurde bei der höchsten Genauigkeit von acht und der feinsten Schrittweite mit $32 \frac{\text{Schritte}}{\text{amu}}$ gemessen. Somit hat das QMS bei jedem Mas-

senschritt die längste einstellbare Zeit über die detektierten Teilchen integriert, um den Parti- aldruck zu bestimmen. Bei dieser Messung wurde nur ein Loop durchlaufen, wobei eine Zeit von 2h, 51 min und 55 s für einen Massenbereich von 50 amu bis 300 amu benötigt wurde. Allerdings misst das QMS immer einen um 1 amu größeren Massenbereich in diesem Modus, als den, der eingestellt wurde. In diesem Fall wurden somit die Massen in einem Intervall von [49,5 amu, 300,5 amu) gemessen. Bei der gegebenen Schrittweite bedeutet dies insgesamt 8032 Schritte, die jeweils ungefähr 1,3 s gedauert haben. Da diese verhältnismäßig lange Messdauer für umfangreichere Messungen schnell unpraktikabel werden kann, wurde eine Vergleichsmessung aufgenommen. Dabei wurde die Genauigkeit auf sechs gestellt und dafür mehrere Loops durchlaufen, um auf eine ähnliche Messdauer zu kommen. Hierbei hat sich gezeigt, dass für ein Loop nur eine Zeit von etwa 21 min und 41 s gebraucht wurde. Mit diesen zwei Messungen kann nun überprüft werden, welcher Einfluss auf das Signal-zu-Rausch-Verhältnis im Spektrum größer ist, der durch die längere Integrationszeit oder der durch die Mittelung mehrerer Loops.

Dies ist in Abbildung 5.3.2 dargestellt. Die obere Teilabbildung 5.3.2 a) zeigt noch einmal die Messung bei der höchsten Genauigkeit (Abbildung 5.3.1), wobei nun der Fokus vor allem auf dem Signal-zu-Rausch-Verhältnis

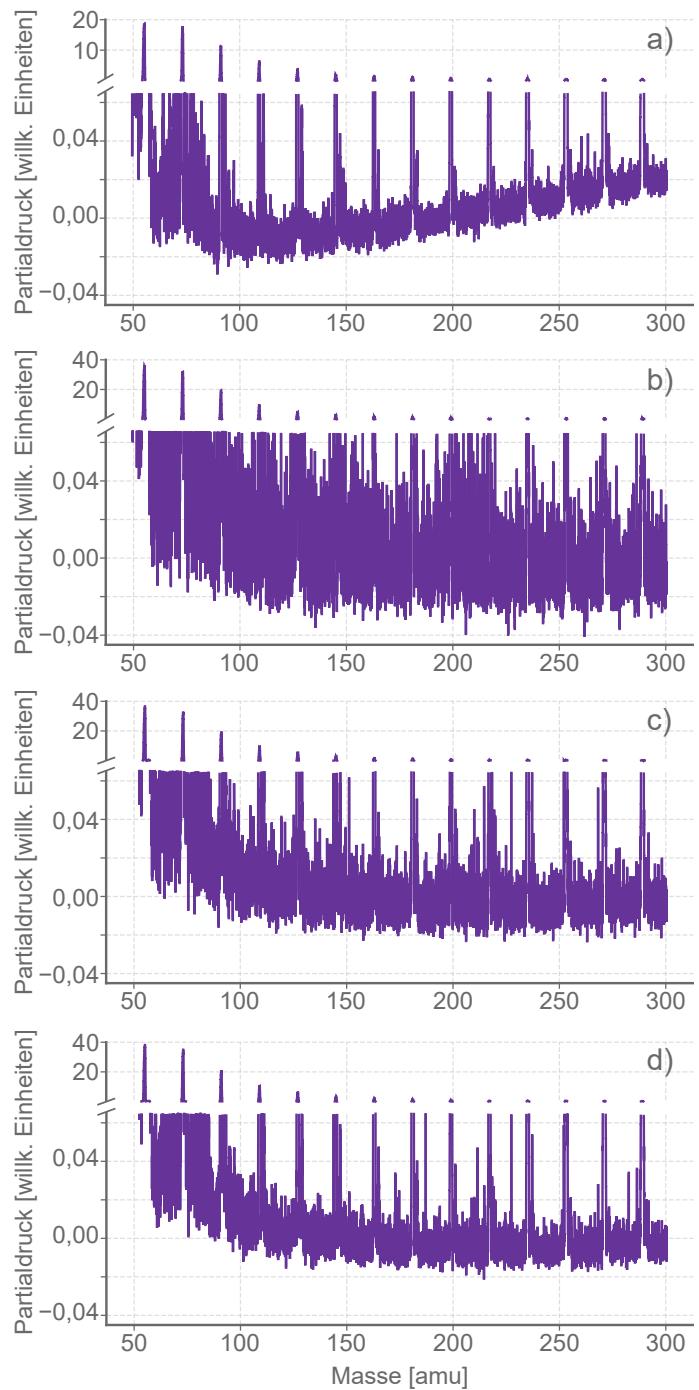


Abbildung 5.3.2: Vergleich der Rauschpegel verschiedener Massenspektren aufgenommen (a) mit einer Genauigkeit von acht und eines durchlaufenden Loops, (b) mit einer Genauigkeit von sechs und eines durchlaufenden Loops, (c) mit einer Genauigkeit von sechs und drei durchlaufenden Loops und (d) mit einer Genauigkeit von sechs und sechs durchlaufenden Loops.

S gelegt wird. Dieses wurde für den ersten Peak, das Signal des $(\text{H}_2\text{O})_3$ -Clusters, berechnet, indem das Maximum des Peaks durch den Rauschpegel geteilt wurde. Die Unsicherheit lässt sich mit Hilfe des Größtfehlerverfahrens abschätzen (siehe Tabelle 5.1). Die weiteren Teilabbildungen 5.3.2 b) - d) zeigen die Vergleichsmessung bei einer Genauigkeit von sechs, wobei in der Teilabbildung b) ein Loop, bei der Teilabbildung c) drei Loops und bei der Teilabbildung d) sechs Loops bei der Erstellung des Spektrums berücksichtigt wurden. Auch für diese Messung wurde jeweils das Signal-zu-Rausch-Verhältnis, aufgeschlüsselt nach der Anzahl der für das Spektrum verwendeten Loops, bestimmt. Diese sind in Tabelle 5.1 zusammen mit ihren über das Größtfehlerverfahren errechneten Unsicherheiten aufgelistet.

$A = 8$		$A = 6$					
$L = 1$	$L = 1$	$L = 2$	$L = 3$	$L = 4$	$L = 5$	$L = 6$	
R	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
S	920 ± 240	730 ± 80	900 ± 120	1040 ± 150	1240 ± 210	1900 ± 500	1900 ± 500

Tabelle 5.1: Aus dem Rauschpegel R berechnete Signal-zu-Rausch-Verhältnisse S des $(\text{H}_2\text{O})_3$ -Clusters für verschiedene Genauigkeiten A und durchlaufende Loops L . Die Unsicherheit des Rauschpegels wurde bei allen Berechnungen mit $0,5 \cdot 10^{-2}$ abgeschätzt.

Umso höher das Signal-zu-Rausch-Verhältnis ist, umso besser sind die Signale vom Rauschen zu trennen. Es zeigte sich, dass durch das Mitteln dreier Loops, die mit einer Genauigkeit von sechs aufgenommen wurden, ein höheres Signal-zu-Rausch-Verhältnis erreicht wird als bei einem Loop mit der höchsten Genauigkeit. Allerdings ist das Verfahren zur Bestimmung dieses Signal-zu-Rausch-Verhältnis sehr grob, da der Rauschpegel anhand der Massenspektren abgeschätzt wurde. Daraus ergeben sich durch die Fehlerfortpflanzung große Unsicherheiten für die Verhältnisse, sodass erst sicher gesagt werden kann, dass beim Mitteln von fünf Loops mit der Genauigkeit sechs ein signifikant höheres Signal-zu-Rausch-Verhältnis erzielt werden kann. Ab da liegt auch der Rauschpegel selbst bei einem ähnlichen Wert wie bei der Messung mit der höchsten Genauigkeit und zeitlich stellt es immer noch eine Ersparnis von etwa einer Stunde gegenüber der Messung bei der höchsten Genauigkeit dar. Demnach sind mehr Loops einer hohen Genauigkeitseinstellung vorzuziehen.

Auffällig in Abbildung 5.3.2 a) ist zudem auch der Verlauf des Untergrunds. So hebt sich der Untergrund der Messung mit der Genauigkeit acht mit steigender Masse an, wohingegen er bei der Messung mit der Genauigkeit sechs relativ konstant bleibt, wie es auch erwartet wird. Da die beiden Messungen am gleichen Tag und die mit der Genauigkeit sechs nach der Messung mit der Genauigkeit acht gemacht wurde, liegt es nahe, dass diese Veränderung des Untergrundes mit der Genauigkeit beziehungsweise mit der daraus resultierenden hohen Messdauer zusammen hängt. Der Grund hierfür könnte in der internen Umrechnung des QMS von den gemessenen Teilchen in Partialdruck liegen, da der vom QMS als Gesamtdruck angenommene Wert nicht zu

dem tatsächlich bestehendem Gesamtdruck passen könnte. Vermutlich ermittelt das QMS immer beim Start eines Durchlaufs anhand eines Referenzpunktes diesen Wert, wodurch es sich bei zeitlich kürzeren Loops besser den Schwankungen des Drucks anpassen kann. Für diese langen Loops über mehrere Stunden kann der Wert, der zu Beginn der Messung ermittelt wurde, zum Ende stark von dem tatsächlichen abweichen. Auch thermische Effekte im Detektor könnten hier eine Rolle spielen, da die Teilchen letzten Endes als Strom gemessen werden, der wiederum vom internen Widerstand und somit von der Temperatur abhängig ist. Daher könnte auch die Abweichung in der Bestimmung der Partialdrücke stammen. Da diese Effekte auch durch einen Referenzpunkt durch das QMS ausgeglichen werden können, kann dieses sie bei der Berechnung des Partialdruckes berücksichtigen. Dazu muss die Referenz allerdings aktuell genug sein, da sonst trotzdem Abweichungen auftreten können, wie sie vermutlich in der sehr langen Messung mit der höchsten Genauigkeit zu sehen sind.

5.4 Parameterstudien

Dieser Abschnitt dient dazu die Funktionsweise der Ionenquelle und die Möglichkeiten ihrer Parameter genauer zu untersuchen. Wie bereits in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, gibt es vier Ionenquellenparameter (Emission, Elektronenenergie, Ionenenergie und Extraktion), die variiert werden können. Allerdings ist noch unklar, inwiefern sie sich gegenseitig beeinflussen. Bekannt ist, dass die Emission bedingt durch die Verschaltung der Ionenquelle nicht zu hoch gegenüber der Elektronenenergie eingestellt werden darf (siehe Abschnitt 3.1.1).

Um die Effekte der Parameter auf das Signal weiter zu untersuchen, wurden verschiedene Messstudien durchgeführt bei denen mehrere Parameter variiert wurden. Beispielhaft ist in Abbildung 5.4.1 eine solche Messstudie gezeigt. Bei dieser wurde kein Wasser zusätzlich in die Clusterquelle hineingegeben, sondern der Massenbereich wurde so gewählt, dass der Restgaspeak von molekularem Wasser als Signal verwendet werden konnte. Mit Hilfe des Messprogramms METRO wurden dann die Ionenenergie von 4 eV bis 6 eV in 0,2 eV-Schritten und die Extraktion von -105 V bis -119 V in 2 V-Schritten variiert. Dabei ist METRO so vorgegangen, dass für den ersten Wert der Ionenenergie (4 eV) zunächst alle Werte der Extraktion durchlaufen wurden, bevor es den nächsten Wert der Ionenenergie eingestellte, bei dem dann wieder alle Werte der Extraktion durchlaufen wurden. In der Abbildung 5.4.1 ist dies durch die Unterteilung der Matrix und der zusätzlichen Achse dargestellt. Für die unterste Teilmatrix bedeutet dies, dass sie zu dem Wert 4 eV der Ionenenergie gehört, wobei die einzelnen Zeilen in der Teilmatrix den Werten der Extraktion entsprechen. In der Abbildung lässt sich nun das Signal des molekularen Wassers (18 amu) erkennen, wobei dieses nicht zentral um 18 amu liegt.

Auffällig sind die einzelnen Zeilen in der Matrix, die in der Intensität (Partialdruck) deutlich von den anderen abweichen, zum Beispiel die Zeile bei einer Ionenenergie von 4,2 eV und einer

Extraktion von -109 V. Dieser Einbruch entstand durch den Ausfall des Filaments, da dessen Schutzmechanismus gegriffen hat und dieses ausgeschaltet wurde (siehe Abschnitt 3.1.1). Dadurch wurde eine oder mehrere Loops des Messschrittes ohne aktives Filament vermessen, sodass nur Rauschen aufgenommen wurde. Durch das Mitteln der drei Loops eines Messschritts

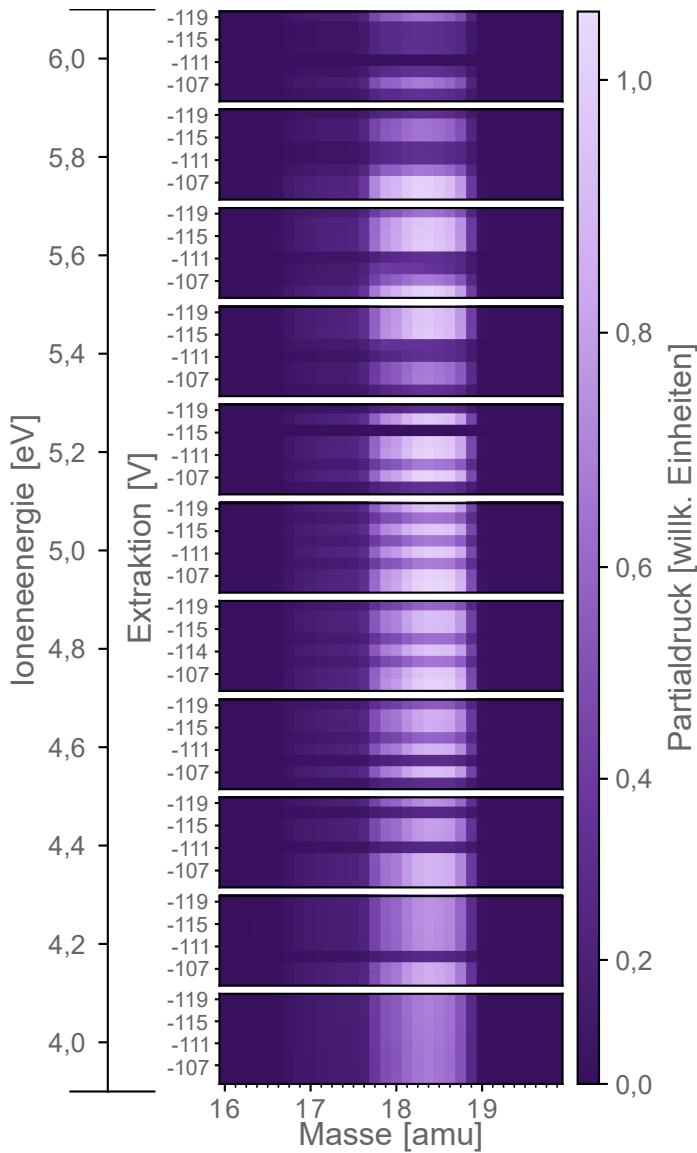


Abbildung 5.4.1: Messstudie der Ionenquellenparameter Ionenenergie und Extraktion, bei der in jedem Schritt drei Loops durchlaufen wurden.

beim Verarbeiten der Daten, wird dann ein Einbruch der Intensität in der Matrix sichtbar. Dabei fällt auf, dass dies nach oben hin (also zum Ende der Messstudie hin) immer häufiger auftritt. Insgesamt hat die Messung nur 29 min und 6 s gedauert, was bedeutet, dass jeder Messschritt nur knapp 25 s dauerte. Für das QMS hieß das, dass die Spannungen in der Ionenquelle sehr häufig in kurzer Zeit verändert werden mussten, wodurch möglicherweise die Spannungen für den vorherigen Messschritt noch nicht vollständig erreicht wurden, als bereits schon der nächste Messschritt begann. Bei dieser Messstudie wurden allerdings nur die Parameter Ionenenergie und Extraktion verändert, die auf den ersten Blick nicht die Filamente beeinflussen sollten. Allerdings muss bei der Veränderung der Ionenenergie auch immer die Spannung der Filamente mit angepasst werden. Dies wird beim Betrachten der Verschaltung der Ionenquelle ersichtlich (siehe Abbildung 3.1.2). Die Ionenenergie wird durch die Spannung zwischen dem Detektor und der Grundplatte des Quellenkäfigs gesteuert, wobei der Detektor geerdet ist und somit das Potential Null hat. Aber durch die Spannung zwischen der Grundplatte des Quellenkäfigs und den Filamenten wird auch die Elektronenenergie eingestellt. Das bedeutet, dass bei der Veränderung der Ionenenergie, was einer Veränderung des Potentials der Grundplatte entspricht, auch das Potential

platte des Quellenkäfigs gesteuert, wobei der Detektor geerdet ist und somit das Potential Null hat. Aber durch die Spannung zwischen der Grundplatte des Quellenkäfigs und den Filamenten wird auch die Elektronenenergie eingestellt. Das bedeutet, dass bei der Veränderung der Ionenenergie, was einer Veränderung des Potentials der Grundplatte entspricht, auch das Potential

der Filamente verändert werden muss, damit die Spannung zwischen der Grundplatte und den Filamenten gleich bleibt. Daher wird auch das Filament bei der Variation der Ionenenergie beeinflusst. Hierbei spielen die Abnutzung durch die hohen Temperaturen bei der Glühemission und die Wechselwirkungen mit anderen Teilchen sowie die aktive Zeit des Filaments eine Rolle. Daher wurde diese Messstudie auch mit dem zweiten Filament des QMS durchgeführt. Hierbei zeigte sich ein ähnliches Verhalten, allerdings traten die Ausfälle erst später in der Messstudie auf. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich die geringere Abnutzung des zweiten Filaments, da vorrangig das erste Filament genutzt wurde. Bei darauffolgenden Tests der Filamente, bei denen der gleiche Massenbereich wie zuvor bei festen Ionenquellenparametern für jeweils eine Viertelstunde vermessen wurde, sind keine Probleme aufgetreten.

Daher wurde eine vergleichbare Messstudie durchgeführt, bei der für die Messschritte die Zeitlimit-Funktion von METRO verwendet wurde, sodass jeder 1 min dauert hat. Diese Messstudie ist in Abbildung 5.4.2 zusehen. Bei dieser wurde die Ionenenergie von 5 eV bis 6 eV in 0,5 eV-Schritten und die Extraktion von -110 V bis -114 V in 1 V-Schritten variiert. Hier wurden keine Probleme festgestellt, sodass die Schlussfolgerung nahe liegt, dass die Belastung der Filamente durch ein zeitliches Minimum für die Steps bei einer Messstudie reduziert werden kann. Wo genau dieses Minimum liegt, hängt vermutlich mit dem Grad der Abnutzung der Filamente zusammen. Daher sollte es eher höher angesetzt werden, was wiederum für eine minimale Zeit von einer Minute für die Steps spricht. Bei den meisten Messstudien fällt diese Untergrenze allerdings nicht ins Gewicht, da allein durch den größeren Massenbereich und/oder einer höheren Genauigkeit ein Step meist länger dauert als eine Minute.

Das Signal des molekularen Wassers scheint bei der Messung in Abbildung 5.4.2 nicht von der Variation der Parameter beeinflusst zu werden. Allerdings wurde bei dieser Messung nur ein kleiner Bereich des möglichen Parameterraums ausgenutzt (siehe Abschnitt 3.1.1). Um einen besseren Eindruck vom gesamten Parameterraum zu bekommen, wurde eine weitere Messstudie durchgeführt, bei der die Ionenenergie von 2 eV bis 10 eV in 2 eV-Schritten und die Extrakt-

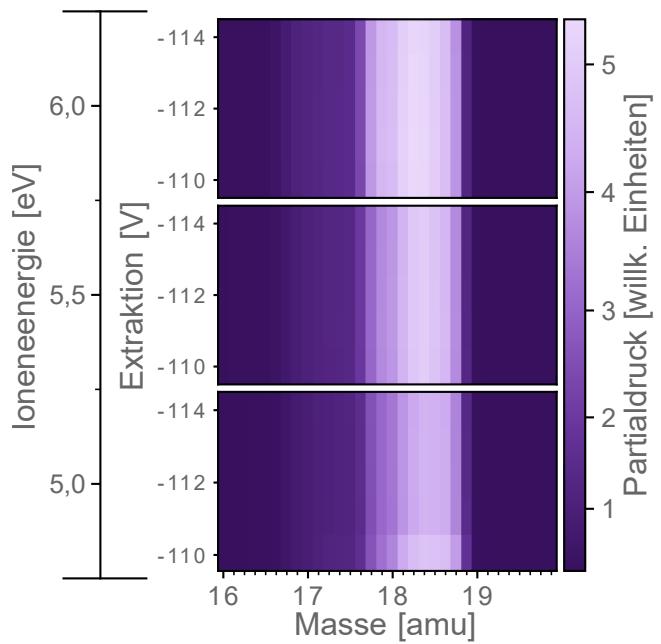


Abbildung 5.4.2: Messstudie der Ionenquellenparameter Ionenenergie und Extraktion, bei der für jeden Schritt ein Zeitlimit von einer Minute eingehalten wurde.

tion von -10 V bis -130 V in 15 V -Schritten variiert wurden. Bei dieser Messung wurden die

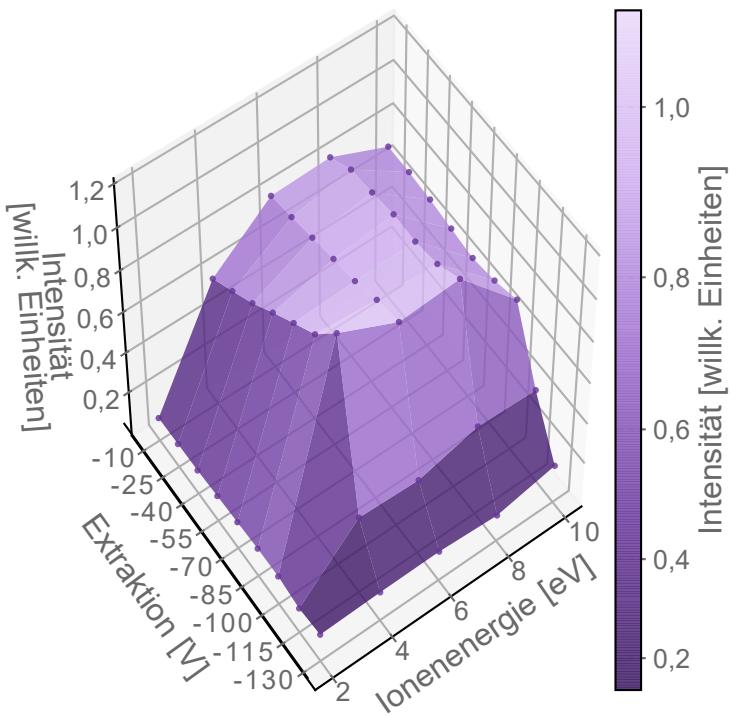


Abbildung 5.4.3: 3D-Darstellung der integrierten Intensität des Signals von molekularem Wasser in Abhängigkeit von der Ionenergie und der Extraktion.

Partialdrücke der Teilmassen innerhalb des Signals aufsummiert und die daraus gewonnenen Intensitäten in einer 3D-Darstellung über der Ionenergie und der Extraktion aufgetragen (siehe Abbildung 5.4.3). Hierbei kann beobachtet werden, dass erst ab einer Ionenergie von circa 4 eV unabhängig von der Extraktionsspannung ein Signal gemessen werden konnte. Dies spricht dafür, dass die Ionen nicht genug Energie hatten, um durch den Quadrupol-Massen-Filter (QMF) hindurch bis zum Detektor zu gelangen. Die Bahnen der Ionen im Wechselfeld des QMF werden durch verschiedene Faktoren bestimmt. So werden sie von der Frequenz des Feldes und von der

Phase des Feldes bezüglich des Zeitpunktes, an dem das Teilchen in das Feld eintritt, beeinflusst. Auch die Energie des Ions ist von Bedeutung, da es bei geringerer Energie länger im Feld verweilt [45]. Die Bahn des Ions an sich besteht aus einer Überlagerung mehrerer Oszillationen, wobei die einzelnen Amplituden durch die soeben aufgezählten Parameter beeinflusst werden. Bei geringer Energie und dadurch langsamerer Fluggeschwindigkeit durchlaufen die Ionen mehr Perioden dieser Oszillationen, wodurch die Wahrscheinlichkeit erhöht wird, dass sie mit den Elektroden oder weiteren Ionen im QMF stoßen und so aus diesem heraus gelenkt werden.

Auch die Extraktion zeigt einen Schwellenwert, ab dem nur noch sehr wenige Ionen am Detektor ankommen. Hier liegt der Grund allerdings nicht in der Bahn der Ionen, sondern am Extraktor selbst. Der Extraktor dient dazu, die ionisierten Teilchen aus dem positiv geladenen Quellenkäfig heraus zu beschleunigen. Da die Ionen positiv geladen sind, werden diese vom Quellenkäfig und seiner Grundplatte abgestoßen. Das sorgt für eine Fokussierung der Teilchen. Allerdings muss der Durchgriff des negativen Potentials des Extraktors groß genug sein, um die Ionen durch das Loch in der Grundplatte hindurch zu beschleunigen. Jedoch ist ab einem Wert unterhalb von -115 V die Anziehung des Extraktors zu groß, sodass die Ionen nicht mehr durch sein Öffnung

hindurch fliegen, sondern von ihm eingefangen werden. Nur die Ionen, die sehr mittig und mit genügend Energie durch die Öffnung des Extraktors fliegen, können diesen passieren und so möglicherweise am Detektor ankommen. Daher ist die Kombination aus Ionenergie und Extraktion wichtig für die optimale Ausbeute an Ionen. Die vorliegende Messung zeigt, dass eine optimale Balance zwischen Ionenergie und Extraktion bei etwa 4 eV und -100 V vorliegt. Die vom Hersteller als optimale Parameter ausgegebenen Werte liegen bei 5,5 eV und -112 V, was bedingt durch die Auflösung durch die durchgeführte Messung unterstützt wird.

Um auch die anderen Parameter miteinander in Verbindung setzen zu können, wurde eine Messstudie über die drei Parameter Emission, Elektronenenergie und Ionenergie durchgeführt. Diese ist in Abbildung 5.4.4 visualisiert.

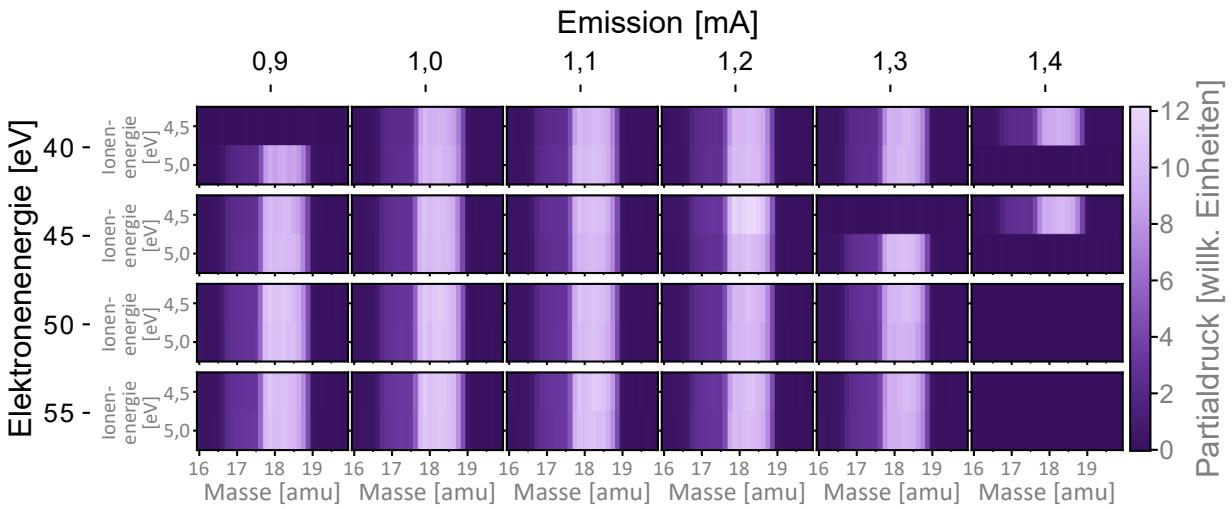


Abbildung 5.4.4: Messstudie der Ionenquellenparameter Emission, Elektronenenergie und Ionenergie, bei der ein Loop in jedem Messschritt durchlaufen wurde.

In dieser Darstellung repräsentieren die Spalten die Werte der Emission von 0,9 mA bis 1,4 mA in 0,1 mA-Schritten und die Zeilen die Werte der Elektronenenergie von 40 eV bis 55 eV in 5 eV-Schritten. Die einzelnen Matrizen zeigen die Massenspektren für die verschiedenen Ionenergien (4,5 eV und 5 eV). Hierbei wurden die Wertebereiche der Emission und der Elektronenenergie nach einigen Tests so gewählt, dass sie sich nicht bedingt durch die Verschaltung der Ionenquelle gegenseitig ausschließen, wodurch der betrachtete Bereich sehr eingeschränkt wurde. Allerdings musste die Messung am Ende dennoch abgebrochen werden, da das Filament schon ein paar Mal durch den Schutzmechanismus ausgeschaltet wurde, sodass für eine Emission von 1,4 mA die Elektronenenergien von 50 eV und 55 eV nicht mehr gemessen wurden. Daher sind in der Abbildung 5.4.4 in der letzten Spalte die unteren beiden Matrizen Null-Matrizen. Die Messschritte, in denen sich das Filament abgeschaltet hat, sind in der Abbildung wieder an dem Intensitätsunterschied zu erkennen, wobei ein solcher auch für den ersten Messschritt zu sehen ist. Dies ist jedoch auf einen Bedienungsfehler zurückzuführen, da das Filament vor dem Start

der Messung nicht angeschaltet wurde. Allerdings wurde in dieser Messung auch die Ionenenergie verändert. Dies hat, wie zuvor bereits diskutiert, auch Auswirkungen auf das Filament, wodurch dieses zusätzlich belastet wurde. Das Signal zeigt in dieser Messung keine Abhängigkeit von den Parametern. Dies kann allerdings an dem eingeschränkten Parameterraum liegen, sodass eine schwache Abhängigkeit nicht zu erkennen ist.

Der Einfluss der Elektronenenergie hängt von den zu ionisierenden Teilchen ab und wird für den Fall der Wassercluster im Folgenden noch genauer untersucht.

6 Messstudien zur Fragmentation mittels Variation der Elektronenenergie

In diesem Kapitel werden die Daten der Messstudien zur Fragmentation der Wassercluster in Abhängigkeit von der Energie der ionisierenden Elektronen ausgewertet. Für die Messstudien zur Fragmentation wurden für jede der drei Clusterspezies $((\text{H}_2\text{O})_n, (\text{D}_2\text{O})_n$ und $(\text{H}_2\text{O})_n(\text{D}_2\text{O})_m$) jeweils zwei Energiebereiche vermessen, wobei der erste kleinere Bereich von 30 eV bis 40 eV in den kleinstmöglichen Energieschritten von 1 eV und der zweite Bereich von 50 eV bis 100 eV in 5 eV-Schritten durchlaufen wurden. Der erste Energiebereich wurde so gewählt, da bei 32,2 eV die Bindungsenergie des $2a_1$ -Orbitals des H_2O -Moleküls liegt (siehe Abschnitt 2.1). Die niedrigeren Bindungsenergien der äußeren Orbitale konnten leider nicht vermessen werden, da bedingt durch den Aufbau der Ionenquelle des QMS (siehe Abschnitt 3.1.1) die Emission der ionisierenden Elektronen für diese niedrigen Energien stark verringert werden musste, sodass das Signal zu schwach wurde. Auch für den ersten Energiebereich musste die Emission bereits auf 0,6 mA reduziert werden. Dies führte dazu, dass im Vergleich zum zweiten Energiebereich, der bei 1 mA vermessen werden konnte, die Statistik im ersten Bereich schlechter ist und somit die statistische Unsicherheit über der des zweiten Bereiches liegt. Der zweite Energiebereich wurde so gewählt, damit eine größere Energiespanne untersucht werden konnte, ohne den Emissionswert zu verändern. Die beiden anderen Ionenquellenparameter wurden auf 5,5 eV für die Ionenenergie und -112 V für die Extraktion eingestellt, was den Standardeinstellungen und somit den vom Hersteller als optimale Parameter ausgeschriebenen Werten entspricht.

Insgesamt wurden sechs Messstudien aufgenommen, die sich aus der Kombination der beiden oben genannten Energiebereichen mit den drei betrachteten Clusterspezies ergeben. Die Messstudien bestanden wiederum aus zwei Massenbereichen. Zum einen wurde der Massenbereich des molekularen Signals, im Folgenden Monomersignal genannt, und zum anderen der Bereich der Clustersignale mit den Fragmenten der Größe $N = 3$ bis $N = 10$ vermessen. Die Fragmente mit Größen oberhalb von $N = 10$ wurden nicht betrachtet, da diese ein zu schwaches Signal insbesondere im ersten Energiebereich lieferten und für die gemischten Cluster die Verteilung für die einzelnen Clustergrößen aufgrund der schlechteren Auflösung für größere Massen nicht mehr im Spektrum getrennt werden konnten. Auch die Fragmente mit zwei Molekülen werden in dieser Arbeit nicht betrachtet, da sie mit einer Masse von 37 amu im Bereich des Restgases

in der Kammer liegen. Aufgrund der höheren Größenordnung des Partialdrucks des Restgases gegenüber der Größenordnung der Partialdrücke der Cluster, konnte dieser Bereich nicht mit dem Detektor vermessen werden, der nötig wäre, um das Clustersignal gut zu sehen. Da bei der Produktion der Cluster (siehe Abschnitt 2.3.1) immer eine Verteilung an verschiedenen Clustergrößen erzeugt wird, weisen auch die daraus entstehenden Fragmente eine Verteilung auf. Insbesondere ist der Anteil der Monomere im Clusterstrahl um Größenordnungen höher als die einzelnen Anteile der verschiedenen Cluster, sodass auch das gemessenen Monomersignal um mehrere Größenordnungen über den Clustersignalen liegt. Daher wurden für die zwei Massenbereiche verschiedene Detektoren verwendet, die für die jeweilige Intensität geeignet sind. Das Monomersignal wurde mit dem Faraday-Cup, der für hohe Intensitäten geeignet ist, und der Bereich der Clustersignale mit dem Multiplier auf der höchsten Empfindlichkeitsstufe (siehe Abschnitt 3.1.3) vermessen. Aus diesem Grund sind die Intensitäten der beiden Massenbereiche nicht auf einer absoluten Skala vergleichbar, da das QMS für die verschiedenen Detektoren unterschiedliche Bedingungen in der Berechnung der Partialdrücke annimmt.

Mit Hilfe der Gleichung (2.3.11) kann eine Abschätzung der im Durchschnitt im Clusterstrahl vorhandenen Clustergröße anhand der Quellenparameter getroffen werden. Für alle Messungen wurde eine Temperatur von 80°C für alle Bereiche der Clusterquelle eingestellt, wodurch von einem Dampfdruck von etwa 473 mbar in den Kammern der Quelle ausgegangen wird. Die verwendete Düse besitzt eine Öffnung mit dem Winkel $2\alpha = 30^{\circ}$ und dem Durchmesser $80\text{ }\mu\text{m}$. Demnach betrug die durchschnittliche Clustergröße in etwa $\langle n \rangle = 20$. Allerdings stellt dies nur eine sehr grobe Abschätzung dar, da zum einen das verwendete Gesetz für kleine Clustergrößen ungenauer wird und zum anderen nicht bekannt ist, ob der Druck im Pufferreservoir vom Druck im Hauptreservoir abweicht.

Zu jeder Messstudie gehören eine Vorher- und eine Nachhermessung, die zur Überprüfung der Clusterproduktion dienen. Diese Datensätze sollen nun im Folgenden schrittweise analysiert werden. Im ersten Abschnitt 6.1 wird die grundlegende Verarbeitung der Datensätze bis hin zur Bestimmung der Intensitäten als Summe der Partialdrücke des jeweiligen Clusterpeaks erläutert. Anschließend werden diese anhand der Vorher- und der Nachhermessung auf Veränderungen in der Clusterproduktion korrigiert. Nach diesen Verarbeitungsschritten kann die Fragmentation mit Hilfe der Anteile der Clustersignale am Gesamtclustersignal analysiert werden (Abschnitt 6.3). Zudem wird daraufhin eine weitere Methode zur Untersuchung der Fragmentation betrachtet, die allerdings nur bei gemischten Clustern Anwendung findet und auf der Analyse der Massenverteilung der einzelnen Clustergrößen beruht (Abschnitt 6.4). Hierbei werden zwei Modelle basierend auf der Binomialverteilung und der Multinomialverteilung angewandt.

6.1 Bestimmung der Clusterintensitäten

Alle Verarbeitungsschritte der Datensätze sollen nun im Folgendem an einem Beispiel genauer erläutert werden. Alle Schritte verlaufen für alle Datensätze analog, wenn nicht explizit ein anderes Vorgehen beschrieben wird. Die zugehörigen Abbildungen sind in Anhang B zu finden. Als Beispiel wird der Datensatz zur Messstudie von H_2O -Clustern im Energiebereich von 30eV bis 40eV verwendet.

Bei den Messstudien wurde so vorgegangen, dass mit Hilfe des für diesen Zweck erstellten QMS-Devices von METRO für jeden Messschritt einer Messreihe (Scan) einmal das Massenspektrum des Monomersignals und das der Clustersignale vermessen wurden, wobei pro Messstudie zwei bis vier Scans durchlaufen wurden. Für die Beispieldmessung entspricht dies einem Massenbereich von 15 amu bis 21 amu für das Monomersignal und einen Massenbereich von 50 amu bis 186 amu für die Clustersignale. Beide Bereiche wurden mit der Einstellung von 32 Schritten pro atomarer Masseneinheit durchlaufen. Eine Auflistung aller Einstellungen der einzelnen Messstudien und ihrer Vorher-/Nachhermessungen ist in den Tabellen B.1 bis B.3 im Anhang zu finden.

Die Daten lagen, wie in Abschnitt 5.1 beschrieben, als Textdateien vor und wurden analog zu dem Beispiel aus diesem Abschnitt für jeden Schritt in jedem Scan verarbeitet. Der erste Scan der Beispieldmessung ist in Abbildung 6.1.1 gezeigt.

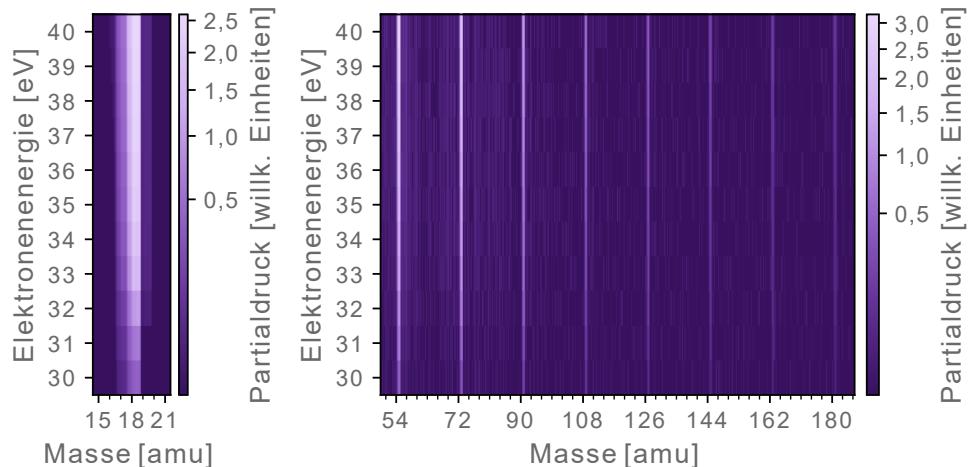


Abbildung 6.1.1: Erster Scan der Messstudie von H_2O -Clustern bei einer Variation der Energie der ionisierenden Elektronen von 30eV bis 40eV in 1eV-Schritten. Rechts ist das molekulare Signal und links die Clustersignale der Größe $N = 3$ bis $N = 10$ zu sehen.

Wie bereits beschrieben besteht der Scan aus zwei Massenbereichen, wodurch in der Abbildung zwei Matrizen zu sehen sind. In der linken Matrix ist das Monomersignal bei 18 amu gut zu erkennen. In der rechten Matrix sind die acht Signale der Cluster der Größe $N = 3$ bis $N = 10$ als vertikale Striche in der Matrix bei den Massen 55 amu, 73 amu, 91 amu, 109 amu, 127 amu, 145 amu, 163 amu und 181 amu zu sehen. Die Massen sind dabei immer ganzzahlige Vielfa-

che von 18 amu (der Masse von H_2O) plus 1 amu, da es sich bei den gemessenen Clustern um protonierte Fragmente handelt, wie in Abschnitt 2.3.2 erklärt. Im Falle von D_2O -Clustern sind sie entsprechend ganzzahlige Vielfache von 20 amu plus 2 amu, was einem zusätzlichen D^+ entspricht (Deuterierung). Bei den gemischten $(\text{H}_2\text{O})(\text{D}_2\text{O})$ -Clustern liegt für jede Clustergröße eine Verteilung aus verschiedenen Massen vor (siehe Abschnitt 2.3). Die Fragmente dieser gemischten Cluster sind durch das Vorhandensein von sowohl H-Atomen als auch D-Atomen entweder protoniert oder deuteriert.

Für jedes Signal in jedem Schritt der einzelnen Scans wurden dann die Flanken bestimmt, die als Summationsgrenzen für die Signale dienten. Die Intensität der Cluster wurde daraufhin als Summe der Partialdrücke der im Clusterpeak zusammengefassten Massen (Teilmassen) bestimmt. In dem molekularen Signal bei den gemischten $(\text{H}_2\text{O})(\text{D}_2\text{O})$ -Clustern wurden die Massen 18 amu, 19 amu und 20 amu zusammengefasst, da diese schlecht aufgelöst werden konnten. Außerdem wurden bei den gemischten Clustern die Flanken der leichtesten und der schwersten

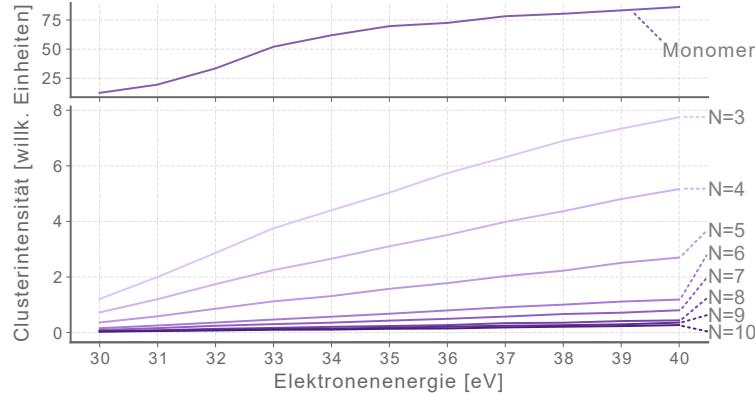


Abbildung 6.1.2: Intensitäten des ersten Scans der Messstudie von H_2O -Cluster bei einer Variation der Energie der ionisierenden Elektronen von 30 eV bis 40 eV in 1 eV-Schritten.

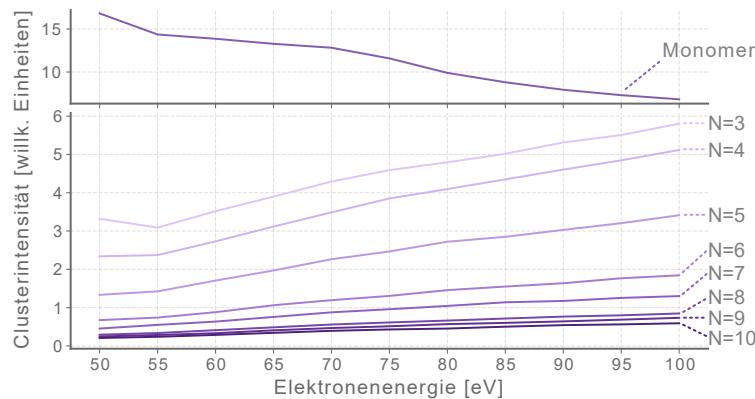


Abbildung 6.1.3: Intensitäten des ersten Scans der Messstudie von H_2O -Cluster bei einer Variation der Energie der ionisierenden Elektronen von 50 eV bis 100 eV in 5 eV-Schritten.

Clusterzusammensetzung, die für eine Clustergröße gemessen werden konnte, als Flanken für die gesamte Massenverteilung einer Clustergröße angesehen. Die Clusterintensitäten für jede Clustergröße konnten somit in Abhängigkeit von der Elektronenenergie bestimmt werden. Dies ist für den ersten Scan der Beispilmessung in Abbildung 6.1.2 dargestellt.

Dabei ist im oberen Teil der Graphik die Intensität des Monomersignals und im unteren Teil die Intensitäten der Cluster zusehen. Alle Intensitäten zeigen hierbei eine Abhängigkeit von der Elektronenenergie, wobei sie mit zunehmender Energie ansteigen.

Für den zweiten Energiebereich von 50 eV bis 100 eV können hingegen unterschiedliche Verhalten in den Intensitäten für alle drei Clusterspezies beobachtet werden,

daher sind für diesen Energiebereich beispielhaft jeweils der erste Scan der Messstudien von allen drei Spezies in Abbildung 6.1.3, 6.1.4 und 6.1.5 dargestellt.

In Abbildung 6.1.3 ist ein konträres Verhalten zwischen dem Monomersignal und den Clustersignalen für die H_2O -Cluster zu sehen, bei dem die Intensität des Monomersignals mit zunehmender Energie sinkt, während die Intensitäten der Cluster weiterhin steigen.

Für die Signale der D_2O -Cluster (Abbildung 6.1.4) zeigt sich hingegen ein leicht abfallendes Verhalten. Das Monomersignal von D_2O verhält sich dagegen analog zu dem von H_2O . Auch das Monomersignal der $(\text{H}_2\text{O})(\text{D}_2\text{O})$ -Messung (Abbildung 6.1.5) folgt diesem Verlauf, wobei hier bedacht werden muss, dass das Monomersignal der gemischten Cluster sowohl H_2O -Moleküle als auch D_2O -Moleküle beinhaltet. Die Verläufe der Signale der gemischten Cluster zeigen auch einen eher konstanten Verlauf.

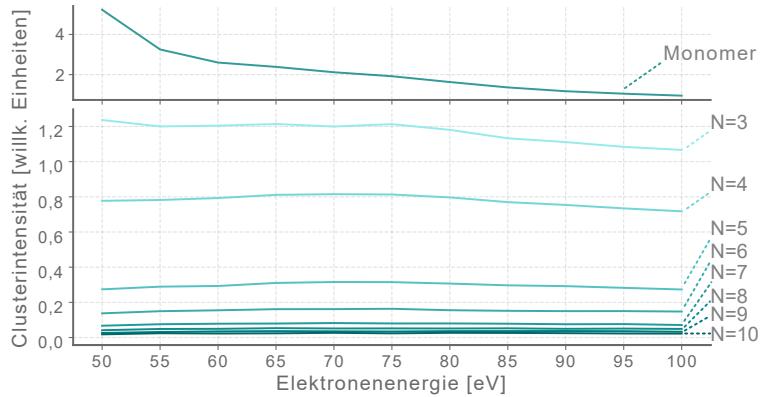


Abbildung 6.1.4: Intensitäten des ersten Scans der Messstudie von D_2O -Cluster bei einer Variation der Energie der ionisierenden Elektronen von 50 eV bis 100 eV in 5 eV-Schritten.

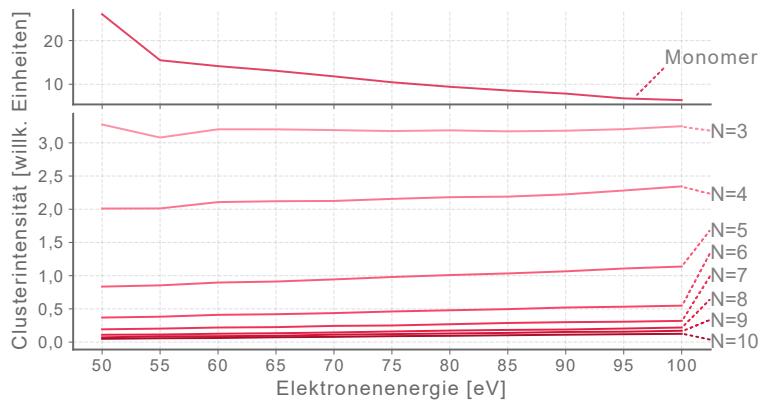


Abbildung 6.1.5: Intensitäten des ersten Scans der Messstudie von $(\text{H}_2\text{O})(\text{D}_2\text{O})$ -Cluster bei einer Variation der Energie der ionisierenden Elektronen von 50 eV bis 100 eV in 5 eV-Schritten.

6.2 Korrektur der Clusterintensitäten

Da schon kleine Veränderungen in der Clusterquelle sich auf die Clusterproduktion und somit auf die Clustergrößenverteilung auswirken, wurde vor und nach jeder Messstudie ein Massenspektrum bei immer gleich bleibenden Einstellungen aufgenommen (siehe Tabelle B.1 bis B.3 im Anhang). So konnten Unterschiede in den Intensitäten vor und nach den Messstudien beobachtet werden. Die Vorher-/Nachermessungen werden daher im Folgenden genutzt, um zeitliche Effekte in den Messstudien aufgrund sich verändernder Clusterquellenparameter zu korrigieren. Für diese Messungen wurden aus den zehn Loops, die zeitlich am nächsten an der Messstudie lagen, die Intensitäten für alle Fragmente bestimmt. Diese wurden daraufhin gemittelt, um

zwei Referenzpunkte für die Intensitäten der einzelnen Signale, einen vor und einen nach der Messstudie, zu haben. Mit Hilfe der gemittelten Intensitäten konnten dann die relativen Veränderungen der Signale für jede Clustergröße bestimmt werden. Wird nun davon ausgegangen, dass diese Veränderung linear mit der Zeit stattgefunden hat, so kann eine relative Veränderung für jeden Messschritt der einzelnen Scans bestimmt werden. In der Beispilmessung wurden vier Mal elf Messschritte durchlaufen, das bedeutet, dass die relative Veränderung in 44 Zeitschritte eingeteilt werden kann, für die Korrekturfaktoren bestimmt werden können. Aus den Intensitäten können nun durch Multiplikation mit dem dazugehörigen Korrekturfaktor die Veränderungen bedingt durch die Clusterproduktion herausgerechnet werden. In Abbildung 6.2.1 sind die korrigierten Verläufe der Intensitäten im Vergleich zu den unkorrigierten für die Beispilmessung gezeigt.

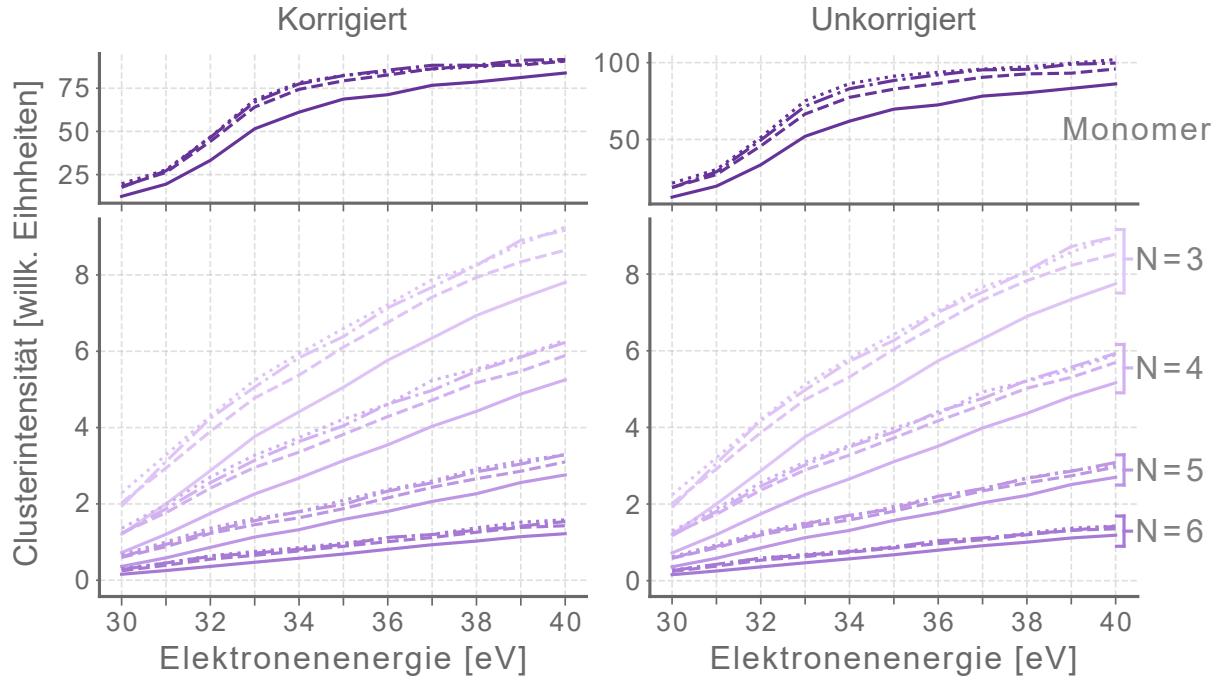


Abbildung 6.2.1: Vergleich der korrigierten Intensitäten mit den unkorrigierten für die Messung von H_2O -Clustern bei der Variation der Elektronenenergie von 30 eV bis 40 eV. Gezeigt sind beispielhaft das Monomersignal und die Signale der Cluster der Größe $N = 3$ bis $N = 6$, wobei die durchgezogene Linie dem ersten Scan, die gestrichelte Linie dem zweiten Scan, die Punkt-gestrichelte Linie dem dritten und die gepunktete Linie dem vierten Scan entspricht.

Hierbei sind zur besseren Übersicht nur das Monomersignal und die Clustersignale für die Größen $N = 3$ bis $N = 6$ gezeigt, damit alle vier Scans im Vergleich gezeigt werden konnten. Es zeigte sich, dass die zuvor bereits beobachteten Verläufe weiterhin sichtbar bleiben und die Verläufe der einzelnen Scans sich bei den meisten Messstudien noch weiter angleichen (siehe Abbildungen B.2.1 bis B.2.6 im Anhang). Bei einigen der Messstudien brachte die Korrektur keine Verbesserung beziehungsweise verschlechterte die Übereinstimmung der einzelnen Scans geringfügig. Allerdings muss hier bedacht werden, dass bei der Korrektur die Annahme

getroffen wurde, dass sich die Veränderungen in der Clusterquelle linear verhalten. Die thermodynamischen Prozesse bei der Clusterproduktion weisen aber kein lineares Verhalten auf, wobei es hierbei auch immer auf die betrachtete Zeitskala ankommt. Daher können nicht-lineare Schwankungen in der Clusterquelle dafür verantwortlich sein, dass die Korrektur der Intensitäten an manchen Stellen an ihre Grenzen stößt.

Auffällig bei dem Vergleich der einzelnen Scans ist zudem, dass der erste Scan, der durch die durchgezogene Linie in Abbildung 6.2.1 repräsentiert wird, deutlich sowohl vor als auch nach der Korrektur von den anderen abweicht. Die anderen drei Scans hingegen zeigen eine gute Übereinstimmung. Dies kann auch für alle anderen Messstudien beobachtet werden (siehe Abbildung B.2.1 bis B.2.6 im Anhang). Die Abweichung des ersten Scans ist besonders auffällig für die Messstudien des ersten Energiebereiches. Es scheint hier ein grundlegender systematischer Fehler durch das QMS vorzuliegen. Möglicherweise wurde dieser durch die Ionenquellenparameter bedingt. Vor jeder Messstudie wurde eine (teilweise auch mehrere) Messung bei einer Elektronenenergie von 70 eV über mehrere Stunden durchgeführt, um die Clusterproduktion zu beobachten und den Punkt zu finden, ab dem sie annähernd stabil läuft. Die Umstellung auf niedrigere Energien könnte dann zu diesem systematischen Fehler geführt haben, da das QMS mehrere Durchläufe brauchte, um seine Berechnung der Partialdrücke anzupassen. Der Unterschied der Intensitäten bei den verschiedenen Energien könnte hierbei eine wesentliche Rolle spielen, da die Abweichungen durch diesen systematischen Fehler am höchsten für kleinere Energien sind, bei denen der Unterschied in der Intensität zu denen bei 70 eV am größten sind. Auch könnte der Intensitätsunterschied durch die veränderte Emission im ersten Energiebereich sich darauf auswirken, da die Elektronenemission für diesen herunter geregelt werden musste, wodurch auch die Intensität der Signale sank. Durch diese Abweichung wird der erste Scan bei allen Messstudien im Folgenden nicht mehr berücksichtigt.

Bei der Messstudie der H₂O-Cluster im zweiten Energiebereich wurde der erste Scan allerdings nicht vernachlässigt, da diese Messstudie im Gegensatz zu den anderen nur zwei Scans besitzt. Dies liegt an einem Problem während der Durchführung, welches erst im Nachhinein ersichtlich wurde, sodass anstatt eines Loops in jedem Step eines Scans zwei Loops durchlaufen wurden, welche in den Berechnungen schon gemittelt wurden. Dies führte zu einer doppelt so langen Messdauer, woraufhin die Messstudie aus Zeitgründen nach zwei Scans gestoppt wurde. Durch das Mitteln der beiden Loops des ersten Scans für jeden Step sollte allerdings der Einfluss des systematischen Fehlers verringert worden sein.

Nachdem die Einflüsse durch zeitliche Veränderungen in der Clusterproduktion korrigiert wurden, können nun die einzelnen Scans der Messstudien gemittelt werden. Dabei wird die systematische Unsicherheit der Intensitäten über die größte Abweichung der Werte vom Mittelwert bestimmt. Die gemittelten Intensitäten sind mit ihren Unsicherheiten für den ersten Energiebereich in Abbildung 6.2.2 bis 6.2.4 gezeigt. Es wird ein genereller Anstieg der Intensität für

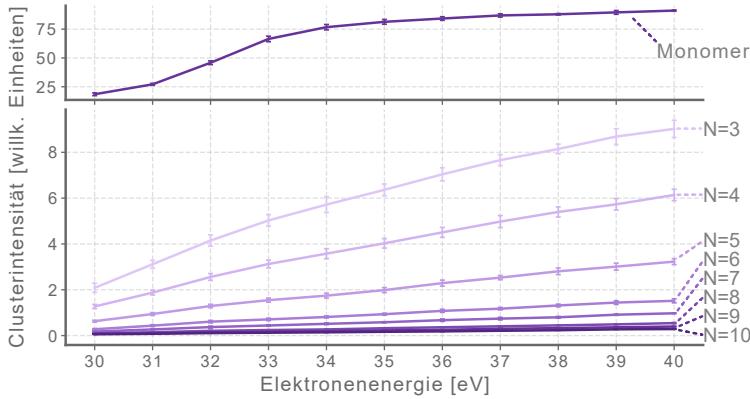


Abbildung 6.2.2: Gemittelte Intensitäten der Messstudie zu H_2O -Clustern bei der Variation der Elektronenenergie von 30 eV bis 40 eV.

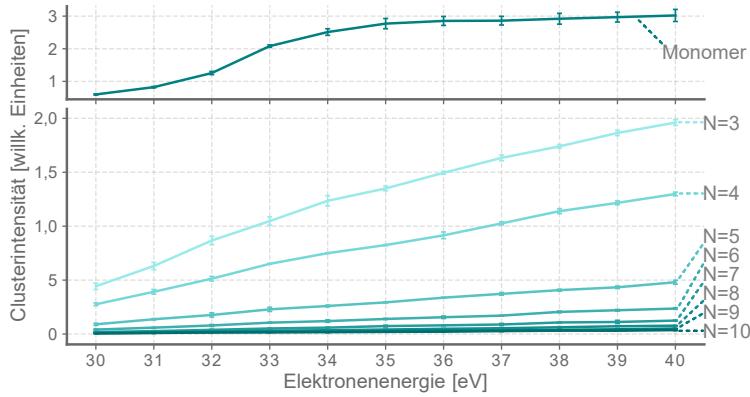


Abbildung 6.2.3: Gemittelte Intensitäten der Messstudie von D_2O -Cluster bei einer Variation der Energie der ionisierenden Elektronen von 30 eV bis 40 eV.

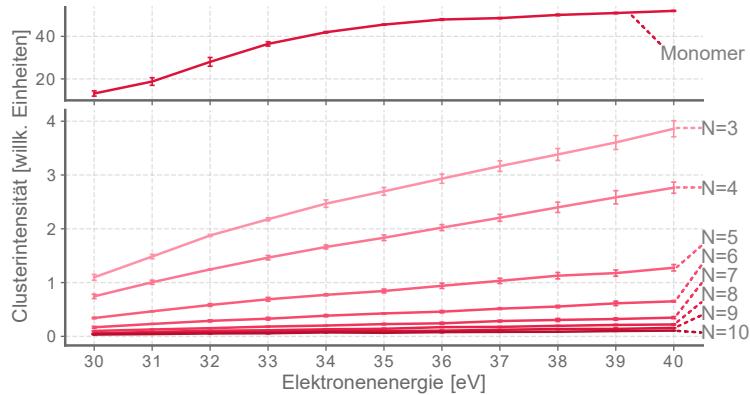


Abbildung 6.2.4: Gemittelte Intensitäten der Messstudie von $(\text{H}_2\text{O})(\text{D}_2\text{O})$ -Cluster bei einer Variation der Energie der ionisierenden Elektronen von 30 eV bis 40 eV.

Monomer- und Clustersignale mit steigender Energie beobachtet. Dieser steht im Einklang mit den aus der Literatur bekannten Ionisationsquerschnitten (siehe Abschnitt 2.4 und [41, 42]), die ein Maß für die Wahrscheinlichkeit einer Ionisation sind.

Beim genaueren Betrachten der Monomersignale zeigt sich um die Energie von 32 eV bei allen drei Clusterspezies zusätzlich zu dem durch den Ionisationsquerschnitt erwarteten generellen Anstieg ein steilerer Anstieg in der Intensität, welcher in den Ionisationsquerschnitten nicht zu erkennen ist.

Mit diesen Daten kann nicht genau gesagt werden, wodurch diese Schwelle in der Intensität des Monomersignals verursacht wird. Eine mögliche Erklärung könnten die Cluster in der Messung liefern, da durch die Energieschwelle des 2a_1 -Orbitals noch weitere Prozesse als die einfache Dissoziation möglich werden (siehe Abschnitt 2.3.2). Einer dieser Prozesse ist zum Beispiel der ICD, bei dem zwei unprotonierte (undeuterierte) geladenen Fragmente entstehen [35]. Dies bedeutet, dass ab dieser Schwelle weitere Quellen für die gemessenen Monomere vorhanden sind. Allerdings liegt die Teilchenzahl der Monomere im Clusterstrahl in der Größenordnung über der der Clus-

ter, wodurch es unwahrscheinlicher wird, dass die zusätzlichen Monomere aus den Clustern eine messbare Zunahme im Monomersignal verursachen.

In den Clustersignalen ist diese $2a_1$ -Schwelle nicht zusätzlich zu dem generellen Anstieg zu erkennen. Allerdings muss beachtet werden, dass nur ein kleines Fenster der entstehenden Fragmente beobachtet wurde und die Ausgangsverteilung der Cluster unbekannt ist. Die verschiedenen Prozesse, die ab der $2a_1$ -Schwelle möglich werden, ermöglichen eine vielfältige Fragmentation. Allerdings werden nur protonierte beziehungsweise deuterierte Fragmente gemessen. Dagegen steht, dass bei einer Coulomb-Explosion zum Beispiel infolge eines ICDs keine protonierten (deuterierten) Fragmente entstehen. Dies lässt nur den Schluss zu, dass in den geladenen Fragmenten nach einer Coulomb-Explosion weitere Prozesse stattfinden, die in einem Protonen-Transfer münden, wodurch es zur Dissoziation einer OH-Gruppe (OD-Gruppe) und möglicherweise auch weiteren Wassermolekülen kommt.

Im zweiten Energiebereich von 50eV bis 100eV zeigt das Monomersignal hingegen für alle drei Clusterspezies ein konträres Verhalten zu dem, welches auf Grundlage des Ionisationsquerschnittes erwartet wurde (siehe Abbildung 6.2.5 bis 6.2.7). So sinkt das Monomersignal für höhere Energie wieder, obwohl der Ionisationsquerschnitt noch steigt. Dieses Verhalten wurde bereits bei reinen molekularen Messungen beobachtet. Demnach besteht zwischen diesem Verhalten und den untersuchten Clustern keine Verbindung. Dementsprechend könnte dies ein Effekt des QMS sein.

Eine mögliche Erklärung könnte die Verschaltung der Ionenquelle liefern (siehe Abbildung 3.1.2). Bei dieser wird die Elektronenenergie über die Spannung zwischen Quellenkäfig und Filamenten geregelt, wobei an dieser Stelle auch der Emissionsstrom gemessen wird. Dieser dient als Grundlage, auf der der Strom in den Filamenten und somit die Anzahl der

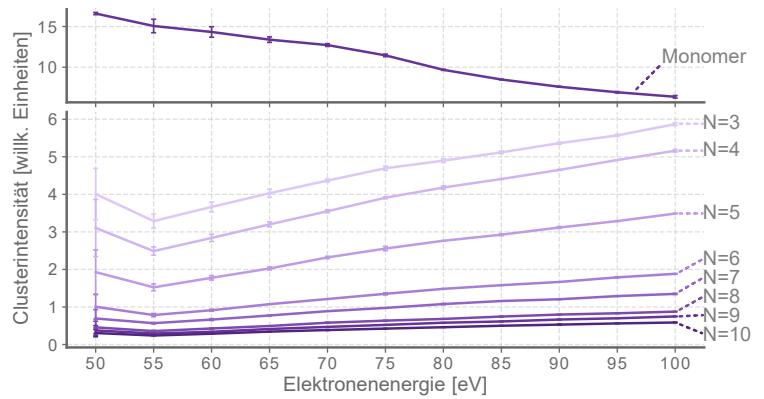


Abbildung 6.2.5: Gemittelte Intensitäten der Messstudie von H₂O-Cluster bei einer Variation der Energie der ionisierenden Elektronen von 50eV bis 100eV.

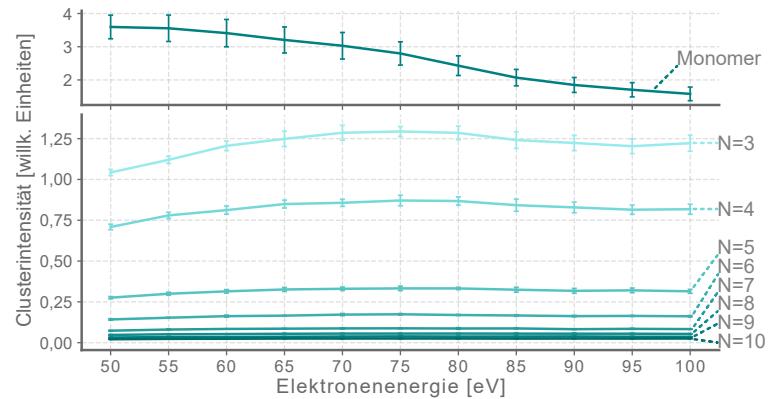


Abbildung 6.2.6: Gemittelte Intensitäten der Messstudie von D₂O-Cluster bei einer Variation der Energie der ionisierenden Elektronen von 50eV bis 100eV.

ausgelösten Elektronen geregelt werden. Durch die höhere Spannung werden nun die Elektronen stärker zu dem Quellenkäfig gezogen, wodurch ein höherer Emissionsstrom gemessen

werden könnte, was wiederum dazu führen würde, dass der Strom in den Filamenten reduziert wird. Demnach würden weniger Elektronen zur Ionisation zur Verfügung stehen. Dies sollte sich allerdings auch auf die Clustersignale auswirken, was nicht beobachtet wurde.

Die Intensitäten der einzelnen Clusterspezies unterscheiden sich im zweiten Energienbereich in ihrem

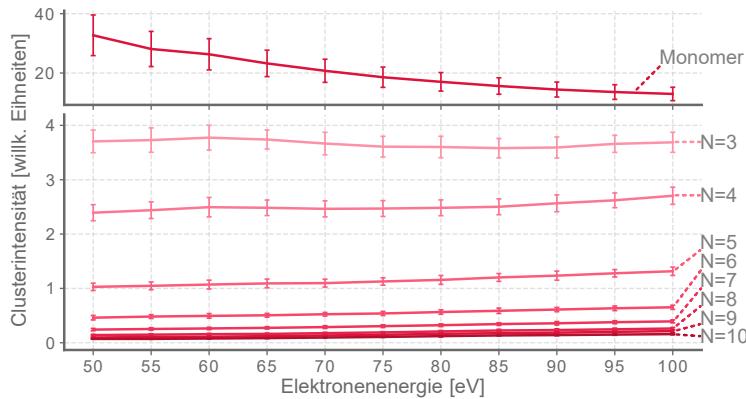


Abbildung 6.2.7: Gemittelte Intensitäten der Messstudie von (H_2O) (D_2O)-Cluster bei einer Variation der Energie der ionisierenden Elektronen von 50 eV bis 100 eV.

Verhalten. Die Intensitäten für die Fragmente der H_2O -Cluster steigen bis auf den ersten Wert weiterhin mit der Energie an. Dieser Ausreißer kann durch den zuvor bereits diskutierten systematischen Fehler des QMS im ersten Scan hervorgerufen worden sein, da für diese Messung dieser nicht verworfen werden konnte, oder durch die generellen Probleme beim Aufnehmen dieser Messung. Die Intensitäten der Fragmente aus den D_2O -Clustern zeigen in diesem Energienbereich zunächst noch einen leichten Anstieg bis zu einer Energie von etwa 75 eV, worauf sie wieder leicht absinken. Auch die Intensitäten der gemischten Fragmente zeigen in diesem Bereich nur eine leichte Abhängigkeit von der Energie. So ist die Intensität der Fragmente mit drei Molekülen nahezu konstant und die Intensitäten der größeren Fragmente steigen leicht mit höherer Energie.

Diese unterschiedlichen Verhalten könnten durch Unterschiede in der Ausgangsverteilung der Cluster und dem betrachteten Größenbereich der Fragmente herrühren, da dieser sehr klein war. Aber auch Unterschiede in den Ionisationsquerschnitten könnten sich hier widerspiegeln. Aufgrund der nahezu identischen Ionisationsquerschnitte von molekularem H_2O und molekularem D_2O liegt die Vermutung nahe, dass auch die Ionisationsquerschnitte für ihre Cluster ähnlich verlaufen. Allerdings wird für D_2O -Cluster eine höhere Stabilität im Vergleich zu den H_2O -Clustern vermutet, da die Bindungslänge für Wasserstoffbrücken mit einem D-Atom kürzer als die mit einem H-Atom ist [50]. Dies könnte Auswirkung auf den Ionisationsquerschnitt der Cluster haben und auch zu abweichenden Verhalten bei der Fragmentation führen. Dafür spricht, dass die Wahrscheinlichkeit für ICD in D_2O -Clustern höher als in den H_2O -Clustern ist [9].

Die durchschnittliche Größe der Cluster in der Ausgangsverteilung wurde für alle Messungen mit $\langle n \rangle = 20$ abgeschätzt. Allerdings wurde diese Abschätzung auf Grundlage des Gesetzes (2.3.11) getroffen, dessen Parameter für H_2O -Cluster ermittelt wurden. Für D_2O - und

(H_2O) (D_2O)-Cluster ist es möglich, dass diese Parameter abweichen, da sie sich unterschiedlich bei der Clusterproduktion verhalten. So ist es möglich, dass bei der Messung der D_2O -Cluster die durchschnittliche Clustergröße kleiner war. Durch die abweichende Ausgangsverteilung und den zuvor beschriebenen möglichen Unterschieden im Fragmentationsverhalten könnte es zu den Unterschieden in der Abhängigkeit der Intensitäten der drei Spezies kommen.

Der Verlauf der Intensitäten der gemischten Cluster könnte eine Zusammensetzung aus den Verläufen der H_2O - und D_2O -Clustern sein. Die Komponente durch die H_2O -Moleküle sorgt für einen Anstieg, wohingegen die Komponente durch die D_2O -Moleküle für ein Abflachen sorgt, sodass nur ein leichter Anstieg gemessen werden kann.

6.3 Anteile der Clustersignale am Gesamtclustersignal

Um eine Aussage über das Fragmentationsverhalten der Cluster treffen zu können, wird in diesem Abschnitt der Anteil der Fragmente einer Größe am Gesamtclustersignal betrachtet. Dafür wird zunächst das Gesamtclustersignal bestimmt. Dieses stellt die Summe aller Clusterintensitäten für einen Energieschritt dar. Die Unsicherheiten ergeben sich mit dem Größtfehlerverfahren als Summe aus den Unsicherheiten der einzelnen Clusterintensitäten. Das Gesamtclustersignal wurde mit seinen Unsicherheiten in Abbildung 6.3.1 für die drei Clusterspezies jeweils für die beiden betrachteten Energiebereiche über der Energie des ionisierenden Elektrons aufgetragen.

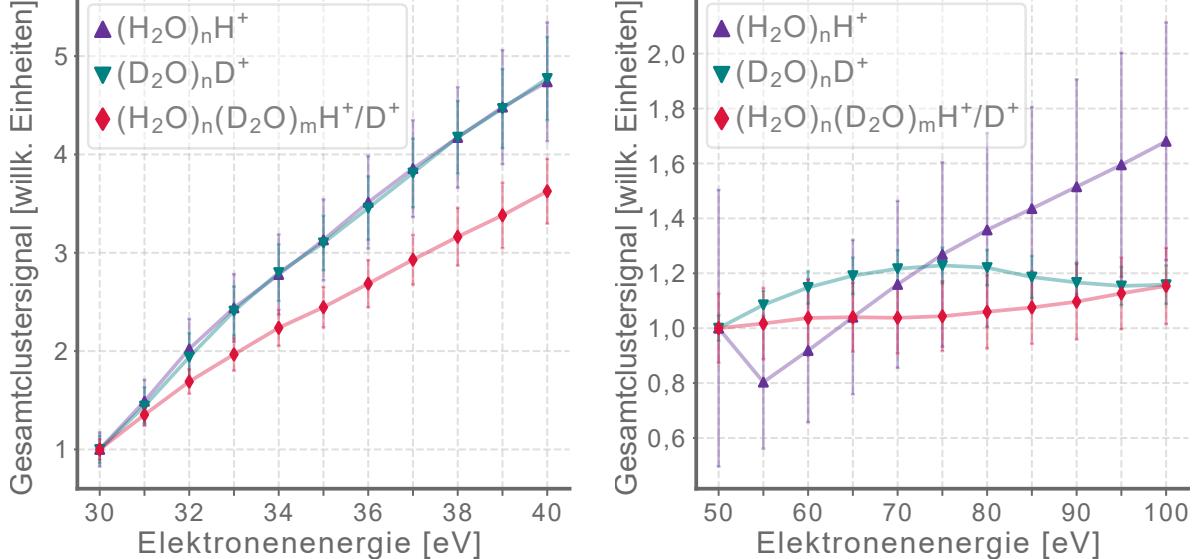


Abbildung 6.3.1: Gesamtclustersignal der drei Clusterspezies in Abhängigkeit von der Energie im Bereich von 30 eV bis 40 eV (links) und von 50 eV bis 100 eV (rechts) mit einer Normierung der Werte auf den ersten Wert im Energiebereich.

Hierbei wurden die Gesamtclustersignale jeweils auf den ersten Wert im Energiebereich normiert, um die Verläufe vergleichen zu können. Für den ersten Energiebereich von 30 eV bis 40 eV steigt das Gesamtclustersignal für alle drei Spezies mit steigender Energie an. Die Gesamtclus-

tersignale können dabei als Maß für einen Ionisationsquerschnitt der Ionisation von Clustern aus einem Überschallstrahl angesehen werden. Allerdings muss dabei bedacht werden, dass dies nur eine untere Grenze für den totalen Ionisationsquerschnitt darstellt. Um ein Maß für den totalen Ionisationsquerschnitt zu haben, müssten alle geladenen Fragmente detektiert werden. In dieser Arbeit wurden aber nur die Fragmente mit drei bis zehn Molekülen gemessen. Bei den H_2O - und den D_2O -Clustern liegt das normierte Gesamtclustersignal oberhalb von den gemischten. Da nur für H_2O -Cluster die Verläufe der Ionisationsquerschnitte bereits untersucht wurden (siehe Abschnitt 2.4 und [42]), lässt dies darauf schließen, dass sie entweder einen höheren Ionisationsquerschnitt haben oder anteilig mehr der entstandenen Fragmente gemessen wurden. Noch zu erwähnen ist die gute Übereinstimmung des normierten Gesamtclustersignals von H_2O - und D_2O -Clustern in diesem Energiebereich. Dies stellt eine Bestätigung der Gleichheit der Verläufe der Ionisationsquerschnitte von H_2O und D_2O auch für ihre Cluster dar (vergleiche Abbildung 2.4.1). Im zweiten Energiebereich von 50 eV bis 100 eV weisen die Gesamtclustersignale jedoch einen anderen Verlauf auf. Für die D_2O -Cluster ist ein Maximum bei etwa 75 eV zu erkennen. Dies könnte damit erklärt werden, dass nicht der totale Ionisationsquerschnitt gemessen wurde, sondern nur ein Teil der möglichen Fragmente. Dies kann dazu führen, dass das Maximum des Ionisationsquerschnittes verschoben ist, wie es in Abbildung 2.4.1 am Beispiel von molekularem H_2O und D_2O gezeigt ist. Aber auch ein Unterschied im Ionisationsquerschnitt, wie bereits bei den einzelnen Intensitäten diskutiert, könnte zu diesem Verhalten führen. Bei den gemischten Clustern zeigt sich nur ein sehr geringer Anstieg. Das Gesamtclustersignal der H_2O -Cluster hingegen steigt bis auf den ersten Wert stärker als das Signal der beiden anderen Spezies, wobei es allerdings nicht so stark ansteigt wie in dem ersten Energiebereich. Dies steht im Einklang mit dem aus der Literatur bekannten Intensitätsverläufen (siehe Abbildung 2.4.2 und [42]), die für kleinere Energien stärker steigen und im Verlauf abflachen bis sie das Maximum bei etwa 100 eV erreicht haben.

Wie sich die einzelnen Fragmente relativ zu dem Gesamtclustersignal und in Abhängigkeit von der Energie der ionisierenden Elektronen verhalten, wird anhand der Anteile der Clusterintensitäten am Gesamtclustersignal untersucht. Die Unsicherheiten werden mit Hilfe des Größtfehlerverfahrens bestimmt. Alle berechneten Anteile zusammen mit ihren Unsicherheiten sind in Abbildung 6.3.2 für die einzelnen Spezies sortiert nach der Größe über der Energie der zwei Energiebereiche aufgetragen.

Die Diagramme für den ersten Energiebereich von 30 eV bis 40 eV sind in der linken Spalte der Abbildung zu sehen. Hier zeigt sich für die Fragmente der H_2O -Cluster, dass der Anteil der Cluster mit der Größe $N = 3$ am Gesamtclustersignal für steigende Energie der ionisierenden Elektronen abnimmt. Im Vergleich dazu steigt er für die größeren Cluster. Allerdings wird dieses Verhalten auf der absoluten Skala für größer werdende Cluster immer schwächer und die Unsicherheiten schwächen die Aussagekraft. Werden hingegen die relativen Veränderungen der

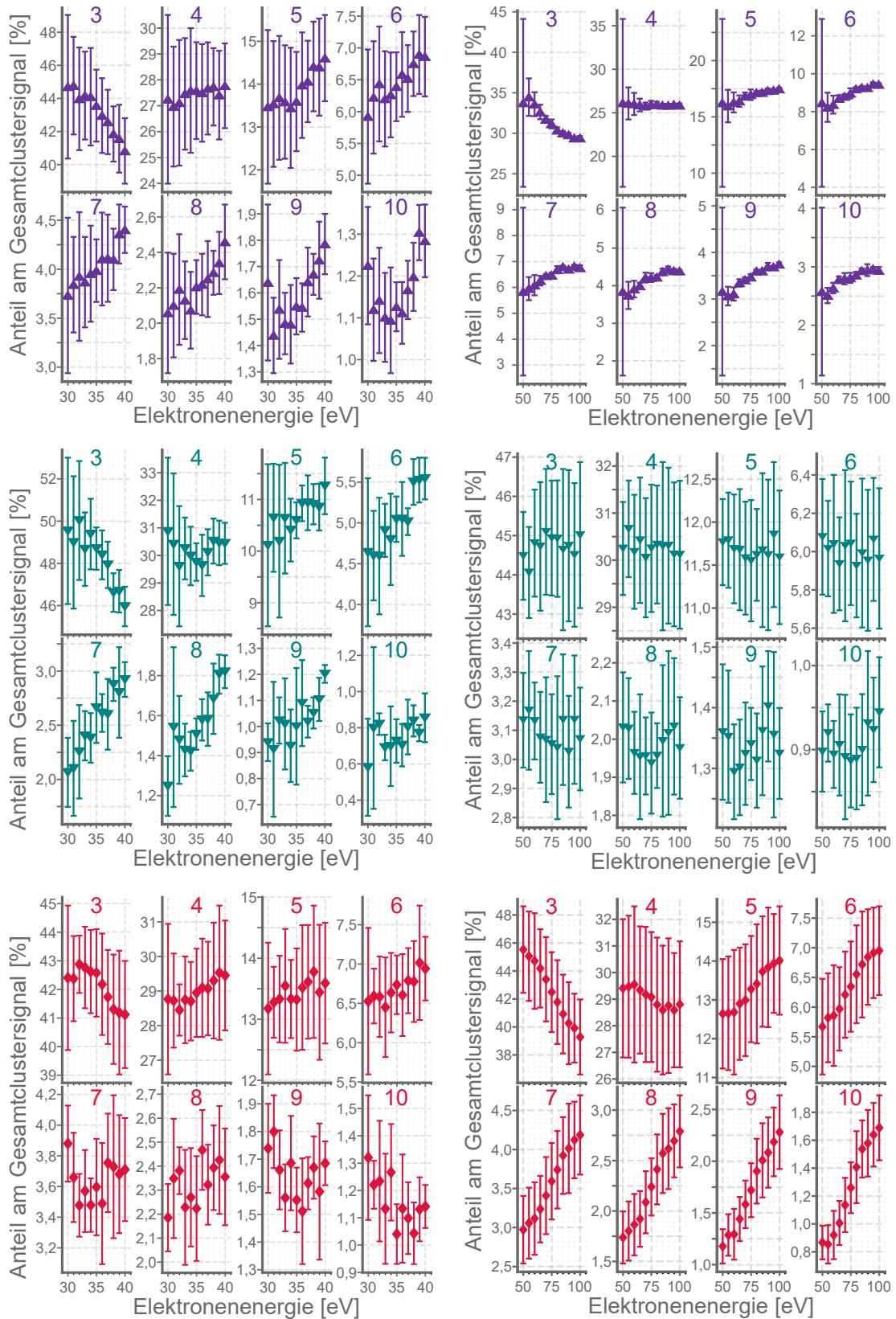


Abbildung 6.3.2: Anteile der Clusterfragmente am Gesamtclustersignal mit ihren Unsicherheiten aufgeschlüsselt nach der Größe (farbige Zahl) aufgetragen über der Energie des ionisierenden Elektrons. Zeilen entsprechen den Clusterspezies (von oben nach unten: H_2O , D_2O , $(\text{H}_2\text{O})\text{D}_2\text{O}$) und Spalten den Energiebereichen (links von 30 eV bis 40 eV, rechts von 50 eV bis 100 eV).

Anteile betrachtet, so steigen diese mit der Fragmentgröße. Die Anteile der Fragmente der D_2O -Cluster zeigen ein ähnliches Verhalten wie die der H_2O -Cluster, allerdings ist erst oberhalb der Clustergröße $N = 4$ eine Zunahme für steigende Elektronenenergien zu sehen. Bei den Fragmenten aus den gemischten Clustern verhalten sich die Anteile analog zu denen der H_2O -Cluster, wobei die Veränderungen nicht so stark wie bei diesen ausgeprägt sind. So kann schon ab einer Größe von $N = 7$ von keiner Veränderung aufgrund der Unsicherheiten gesprochen werden.

Im Vergleich der absoluten Anteile der drei Spezies untereinander fällt auf, dass sich diese unterscheiden. Dies kann jedoch nicht zwangsläufig verallgemeinert werden, da die Clusterbedingungen für die einzelnen Messungen von einander abgewichen sein können, obwohl drauf geachtet wurde, möglichst immer die Parameter gleich zu halten. Daher lassen sich die absoluten Werte nur schwerlich vergleichen, da nicht bekannt ist, wie genau die Ausgangsverteilung der Cluster vor der Fragmentation ausgesehen hat.

In der rechten Spalte der Abbildung 6.3.2 sind die Anteile der Clustersignale am Gesamtcluster-signal für den Energiebereich von 50 eV bis 100 eV dargestellt. Hier zeigt sich für die Fragmente aus den H_2O -Clustern ein vergleichbares Verhalten zu dem ersten Energiebereich, wobei es stärker ausgeprägt ist. Auffällig sind allerdings die Unsicherheiten, da diese deutlich geringer sind als bei den anderen Messstudien. Dies könnte dadurch beeinflusst worden sein, dass bei dieser Messstudie nur zwei Scans aufgenommen wurden. Dadurch waren beim Mitteln nur zwei Ausgangspunkte vorhanden, was für eine statistische Betrachtung zu wenige sind, sodass die bestimmten Unsicherheiten vermutlich zu klein sind. Für die D_2O -Cluster zeigt sich im Gegensatz zu dem ersten Energiebereich keine nennenswerte Veränderung der Anteile mit der Energie. Durch die Unsicherheiten kann somit nur von einem konstanten Verlauf gesprochen werden. Die Anteile der Fragmente der gemischten Cluster hingegen zeigen in diesem Energiebereich eine viel stärkere Abhängigkeit von der Energie als im vorherigen. Ab Clustergröße $N = 5$ steigen die Anteile mit steigender Energie. Dies ist auch noch deutlich bei Clustergröße $N = 10$ zu erkennen.

Demnach ist im ersten Energiebereich bei allen drei Clusterspezies für die Fragmente der Größe $N = 10$ kein klares Verhalten zu erkennen. Für die gemischten Cluster gilt dies schon ab der Größe $N = 7$. Verantwortlich hierfür könnte entweder sein, dass der Effekt, der für die anteilige Zunahme der Clusterfragmente verantwortlich ist, mit der Größe der Fragmente in diesem Energiebereich abnimmt, bis er nahezu verschwindet oder dass die Statistik bei den Messungen für die großen Fragmente nicht hoch genug war, sodass der Effekt im Rauschen unterging. Der Vergleich mit dem zweiten Bereich unterstützt die zweite Vermutung, da im zweiten Bereich auch für große Fragmente ein deutliches Verhalten zu sehen ist und dieser bedingt durch die Parameter bei der Messung (vor allem höhere Elektronenemission) eine bessere Statistik aufweist. Allerdings umfasst der zweite Bereich eine größere Energiespanne, wodurch der Effekt auch möglicherweise besser sichtbar wird.

Khodorkovskii et al [42] beobachteten ebenfalls Unterschiede im Verhalten der Intensitäten von verschiedenen Clustergrößen in Abhängigkeit von der Elektronenenergie (siehe Abbildung 2.4.2 (b)). So zeigte sich in deren Messungen, dass die Intensitäten mit zunehmender Größe der Fragmente langsamer mit steigender Energie anstiegen. Dies spricht dafür, dass sich auch in deren Messung die Anteile der Fragmente mit steigender Energie verschieben. Dies kann aus verschiedenen Ionisationsquerschnitten für die unterschiedlichen Clustergrößen herröhren. Allerdings stammen die Fragmente einer Größe nicht alle von Clustern einer Größe, sondern können durch unterschiedliche Prozesse hervorgerufen worden sein [42, 37], wobei auch Folgeprozesse, wie die Dissoziation von Molekülen, nicht außer Acht gelassen werden dürfen [6]. Daher ist der beobachtete Verlauf eine Zusammensetzung aus den Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Prozesse, ein bestimmtes Fragment aus einem Cluster einer festen Größe zu erzeugen, und der Ausgangsverteilung der Clustergrößen im Clusterstrahl. Demnach muss der Effekt entweder aus der Ausgangsverteilung der Cluster oder den Wahrscheinlichkeiten der verschiedenen Prozesse stammen. Die genaue Ausgangsverteilung der Cluster ist bei dieser Art der Messung eine unbekannte Größe, sodass nur schwerlich eine genaue Aussage über ihren Einfluss auf den beobachteten Effekt getroffen werden kann. Allerdings kann der Effekt, der durch Veränderung der Energie der ionisierenden Elektronen hervorgerufen wird, nicht nur durch die Ausgangsverteilung verursacht werden, da durch das mehrmalige Durchführen der Messreihe in den Messstudien und die Korrektur der Intensitäten ein zeitlicher Effekt durch Veränderungen in der Ausgangsverteilung unterdrückt wird. Daher liegt es nahe, dass der energieabhängige Effekt noch durch andere Einflüsse hervorgerufen wird. Die Ausgangswahrscheinlichkeit hat vermutlich so weit einen Einfluss auf diesen Effekt, indem sie die Stärke beziehungsweise die Ausprägung des Effektes mitbestimmt, da sie einen großen Einfluss auf die möglichen Prozesse hat. Je nachdem welche Größen im Clusterstrahl vertreten sind, sind verschiedene Prozesse möglich. So nimmt zum Beispiel die Wahrscheinlichkeit für den ICD mit der Größe der Wassercluster zu [9], die Wahrscheinlichkeit für Mehrfachstöße und somit die Wahrscheinlichkeit für mehrfach Ionisation durch ein Elektron steigt mit der Anzahl der Moleküle im Cluster [51] und auch die Schwelle für Doppel- und sogar Dreifachionisation sinkt mit der Clustergröße [52]. Ein wichtiger Punkt für die Ionisation und die Fragmentation sind auch die Dissoziationsenergien, also die Energie die benötigt wird, um ein Molekül vom Cluster abzuspalten [6]. Für Cluster unterscheidet sich diese von der Bindungsenergie, da Cluster die zugeführte Energie in Schwingungsfreiheitsgraden speichern können, wobei gilt, umso größer die Cluster sind, umso mehr Schwingungen weisen sie auf (analog zum Molekül). Für protonierte H_2O -Clusterfragmente zum Beispiel steigt die Dissoziationsenergie von $\sim 1\text{ eV}$ für $N = 9$ auf etwa $3,5\text{ eV}$ für $N = 24$ [6]. Die neutralen Cluster weisen vermutlich ein ähnliches Verhalten auf, wobei sich die Energien in ihren Werten unterscheiden werden, aber die Größenordnung ähnlich sein sollte. Die Größenordnung der Dissoziationsenergien liegt allerdings unterhalb derer der Energie der ionisierenden Elektronen,

daher wäre zu erwarten, dass die Unterschiede in den Dissoziationsenergien keinen Einfluss haben. Allerdings muss hierbei die Energie betrachtet werden, die bei der Ionisation im Cluster verbleibt (siehe Abschnitt 2.4). So wurde für Ar-Cluster gezeigt, dass bei der elektronenstoßinduzierten Ionisation zumeist nur 2eV von 70eV im Cluster verbleiben.

Wenn davon ausgegangen wird, dass dies auch für Wassercluster gilt, liegt die verbleibende Energie in der gleichen Größenordnung wie die Dissoziationsenergien, wodurch diese wieder eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielen. Um die verbleibende Energie im Cluster zu messen, könnte die Energie des aus dem Cluster herausgelösten Elektrons zum Beispiel mit Hilfe eines Flugzeit-Spektrometers in Abhängigkeit der Energie des ionisierenden Elektrons gemessen werden. Die Differenz dieser beiden Energien würde dann Aufschluss über die verbleibende Energie im Cluster geben. Aufgrund der Verteilung der verbleibenden Energie entsteht eine Verteilung der Größe der Fragmente aus Clustern einer einzelnen Größe. Deren mittlere Fragmentgröße ist abhängig von der Größe des Ausgangsclusters (siehe Abschnitt 2.4). Allerdings wurden diese Berechnungen für die Ionisation von Ar-Cluster mit einer Elektronenenergie von 70eV durchgeführt. Interessant wäre nun herauszufinden, ob hier eine Abhängigkeit von der Elektronenenergie besteht und sich womöglich die Wahrscheinlichkeitsverteilung der verbleibenden Energie verschiebt. Dies würde wiederum Auswirkungen auf die Verteilung der Fragmente haben, die durch Dissoziation und andere Prozesse nach der Ionisation entsteht. Ein wichtiger Unterschied zwischen den Ar-Clustern und den Wasserclustern sind allerdings auch die verschiedenen Zerfallskanäle, sodass nicht mit Sicherheit gesagt werden kann, ob für Wassercluster ein ähnliches Verhalten beobachtet werden kann wie für die Ar-Cluster.

Wird aber davon ausgegangen, dass auch bei Wasserclustern nur ein Bruchteil der Energie des ionisierenden Elektrons im Cluster verbleibt und die verbleibende Energie von der Elektronenenergie abhängig ist, so könnte dies eine Erklärung für die anteilige Zunahme der größeren Clusterfragmente in dem gemessenen Bereich sein. Da dies dazu führen würde, dass mit höherer Energie mehr größere Cluster nach der Ionisation weiter dissoziieren. Dies würde die bereits starke Fragmentation nach der elektronenstoßinduzierter Ionisation (siehe Abschnitt 2.4) noch weiter verstärken, wodurch in diesem Fall mehr von den Fragmenten in der Größe zwischen $N = 4$ bis $N = 10$ entstehen.

Die beobachtete anteilige Abnahme der Fragmente der Größe $N = 3$ könnten hingegen bedingt durch die Berechnung der Anteile und des Gesamtclustersignals ein Artefakt der Darstellung sein, da für das Gesamtclustersignal die Intensitäten der Fragmente $N = 3$ bis $N = 10$ aufsummiert wurden. Dieser Bereich entspricht aber nicht den gesamten Größen der Fragmente, sondern nur einem Teil. Dadurch kann es sein, dass der Anteil der Fragmente der Größe $N = 3$ auf die wirkliche Gesamtmenge eigentlich konstant bleibt oder sogar leicht steigt, aber dadurch, dass die anderen Anteile stärker steigen und die Gesamtmenge beschnitten wurde, in dieser Darstellung sinkt.

Lengyel et al [7] haben bei ihrer Untersuchung der Fragmentation von H_2O -Clustern nach elektronenstoßinduzierter Ionisation einen wesentlich größeren Bereich von $N = 10$ bis $N = 150$ betrachtet (siehe Abschnitt 2.4). Für eine durchschnittliche Clustergröße von $N = 44$ im Clusterstrahl führten sie eine Studie zur Abhängigkeit der Fragmentation von der Energie des ionisierenden Elektrons durch. Diese ist in Abbildung 6.3.3 gezeigt. Aufgrund der Unsicherheiten schlussfolgerten Lengyel et al, dass es im Bereich von 15 eV bis 90 eV keine Abhängigkeit zwischen der Elektronenenergie und der Fragmentation gebe. Allerdings konnte im Rahmen dieser Arbeit mit der Be- trachtung der Anteile der Clustersignale am Gesamtclustersignal gezeigt werden, dass eine Abhängigkeit der Fragmentation von der Elektronenenergie besteht. Demnach könnte

die sehr schwache Abnahme der Fragmentgröße in den Daten von Lengyel et al auch als Abhängigkeit von der Elektronenenergie interpretiert werden.

Auf der einen Seite zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit einen Anstieg der Intensitäten der Frag- mente von $N = 5$ bis $N = 10$ mit der Energie und auf der anderen Seite könnte aus der Arbeit von Lengyel et al eine leichte Abnahme der durchschnittlichen Fragmentgröße mit der Ener- gie abgeleitet werden. Da die Clustergrößenverteilung eine Zusammensetzung aus abfallender Exponentialfunktion und einer logarithmischen Normalverteilung ist [5], passen diese beiden Ergebnisse in soweit zusammen, als dass in dieser Arbeit nur der Bereich der Exponentialfunk- tion betrachtet wurde, aber mit steigender Energie die logarithmische Normalverteilung näher an den betrachteten Bereich rückte. Dies führte zum Anstieg der Intensitäten in dem in dieser Arbeit betrachteten Bereich, aber für die gesamte Verteilung sank die durchschnittliche Frag- mentgröße, was den Daten von Lengyel et al entspräche.

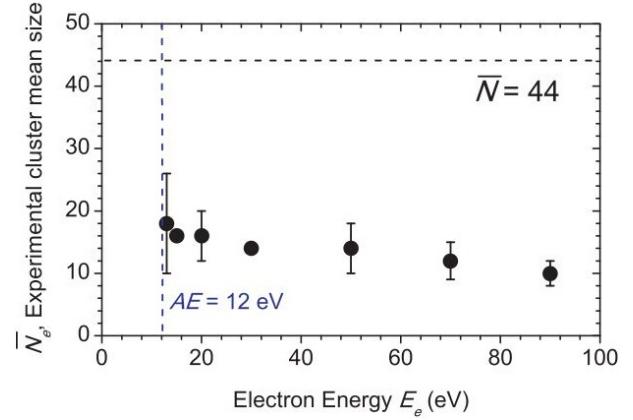


Abbildung 6.3.3: Experimentell bestimmte durch- schnittliche Fragmentgröße in Abhängigkeit von der Energie des ionisierenden Elektrons im Bereich von 13 eV bis 90 eV gemessen für eine Ausgangscluster- größenverteilung mit der durchschnittlichen Cluster- größe von $N = 44$ [7].

6.4 Bestimmung der Massenverteilungen für einzelne Clustergrößen in gemischten Clustern

Dieser Abschnitt befasst sich mit der Fragmentation der gemischten Cluster, wobei die Massen- verteilungen für die einzelnen Clustergrößen analysiert werden. Wie in Abschnitt 2.3.1 beschrie- ben, tritt bei gemischten Clustern immer eine Verteilung für eine Größe auf. Dies liegt an den verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten der unterschiedlichen Teilchensorten im Cluster. Im

Folgenden werden nun diese Verteilungen mittels zweier Modelle genauer auf Veränderungen durch die Variation der Energie der ionisierenden Elektronen untersucht. Diese basieren auf der in Gleichung (2.3.1) vorgestellten Binomialverteilung sowie der in Gleichung (2.3.2) vorgestellten Multinomialverteilung. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass nicht die Ausgangsverteilung, sondern die Verteilungen der Clusterfragmente gemessen wurden.

6.4.1 Modell basierend auf der Binomialverteilung

Für das erste Modell der Verteilungen wird von einer Binomialverteilung, wie sie in Gleichung (2.3.1) beschrieben wird, ausgegangen. Obwohl es sich bei den gemessenen Verteilungen um die Fragmente von $(\text{H}_2\text{O})(\text{D}_2\text{O})$ -Cluster handelt, können für die zwei beteiligten Teilchensorten nicht die Moleküle H_2O und D_2O angenommen werden. Dies begründet sich zum einen dadurch, dass sich in diesen Clustern auch HOD-Moleküle formen, was bereits in Abschnitt 2.3 beschrieben wurde, und zum anderen sind die Fragmente protoniert oder deuteriert. Daher wird hier die Vereinfachung getroffen, dass nur die H- und die D-Atome betrachtet werden. Dies vernachlässigt die Bindung der Atome in den Molekülen, sodass keine Aussage darüber getroffen wird, ob ein Atom nun in einem H_2O -, einem D_2O - oder einem HOD-Molekül gebunden ist. Für die Binomialverteilung bedeutet dies:

$$W_B(k) = \binom{2N+1}{k} \cdot p^k \cdot (1-p)^{2N+1-k} \quad (6.4.1)$$

Anstatt der Anzahl N der Moleküle im Cluster bildet nun die Anzahl n der Wasserstoffatome die Gesamtzahl der betrachteten Teilchen mit $n = 2N + 1$. Mit der Definition von k als die Anzahl der H-Atome im Cluster entspricht p der Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein eines H-Atoms im Cluster. Diese Binomialverteilung wird im Folgenden an die Messdaten angepasst. Dafür wird noch eine Umrechnung der Anzahl k der H-Atome in die Masse m des Fragments eingefügt. Mit der Größe N ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\begin{aligned} m &= k \cdot m(\text{H}) + (2N + 1 - k) \cdot m(\text{D}) + N \cdot m(\text{O}) \\ &= k \cdot 1 \text{ amu} + (2N + 1 - k) \cdot 2 \text{ amu} + N \cdot 16 \text{ amu} \\ &= 2 \text{ amu} - k \cdot 1 \text{ amu} + N \cdot 20 \text{ amu} \end{aligned} \quad (6.4.2)$$

Das gemessene Massenspektrum wird durch das Auflösungsvermögen des QMS beeinflusst, sodass keine ideale Binomialverteilung gemessen werden kann (siehe Abschnitt 3.1.2). Näherungsweise kann die durch das Auflösungsvermögen bedingte Form der Peaks mit einer Gauß'schen Normalverteilung beschrieben werden. Daher wird für die Anpassung die Binomialverteilung mit einer Gauß'schen Normalverteilung gefaltet. Dies ist beispielhaft für die Verteilung der Fragmente der Größe $N = 3$ bei einer Elektronenenergie von 40 eV in Abbildung 6.4.1

gezeigt. Die Parameter der Anpassung waren hierbei die Wahrscheinlichkeit p für ein H-Atom im Cluster sowie die Breite σ der Gauß'schen Normalverteilung und ein Skalierungsfaktor A . Für das gezeigte Beispiel ergaben sich diese zu

$$p = (42,66 \pm 0,22)\%,$$

$$\sigma = (3,03 \pm 0,04) \cdot 10^{-1},$$

$$A = (1,245 \pm 0,012) \cdot 10^{-9}.$$

Der für die Verteilung und somit auch für die Fragmentation wichtigste Parameter ist die Wahrscheinlichkeit für ein H-Atom im Cluster. Daher wurde dieser für die einzelnen Größen über die Scans gemittelt, wobei auch hier der erste Scan nicht berücksichtigt wurde, da bereits bei den Intensitäten (Abschnitt 6.2) dieser aufgrund seiner großen Abweichung von den anderen ausgeschlossen wurde. Die gemittelten Wahrscheinlichkeiten werden über der Energie des ionisierenden Elektrons aufgetragen. Dies ist in Abbildung 6.4.2 für den ersten Energiebereich von 30eV bis 40eV in der linken Spalte und für den zweiten Energiebereich von 50eV bis 100eV in der rechten Spalte dargestellt. Dabei zeigt sich, dass alle bestimmten Wahrscheinlichkeiten für ein H-Atom im Cluster unter 50 % liegen. Dies entspricht dem bereits öfter beobachteten Isotopen-Effekt (siehe Abschnitt 2.3 und [10, 12, 11]), bei dem die Verteilungen zu höheren Massen verschoben sind, was gleichbedeutend mit einer höheren Wahrscheinlichkeit für D-Atome im Cluster ist. Für den ersten Energiebereich ist keine Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeit von der Energie zu erkennen. Was aber deutlich zu sehen ist, ist dass die Unsicherheiten mit der Clustergröße zunehmen. Dies setzt sich auch in dem zweiten Energiebereich fort. Hier sind die Unsicherheiten allerdings für alle Größen geringer als im ersten Bereich. Dies liegt daran, dass die Unsicherheiten stark mit der Signalstärke korrelieren, da die schwächeren Signale stark durch das Rauschen beeinflusst werden. Die Signalstärke war für die Fragmente der Größe $N = 3$ im zweiten Energiebereich am höchsten und dort sind die Unsicherheiten auch am wenigsten ausgeprägt. Im zweiten Energiebereich zeigt sich zudem eine leichte Zunahme der Wahrscheinlichkeiten mit steigender Energie. Diese wird mit höheren Clustergrößen ausgeprägter, was aber wiederum durch die steigenden Unsicherheiten in seiner Aussagekraft abgeschwächt wird. Bei dem Vergleich der beiden Energiebereiche ist zu beobachten, dass die Werte des zweiten Bereiches oberhalb derer des ersten Bereiches liegen. Zudem umfasst der erste Energiebereich eine Ener-

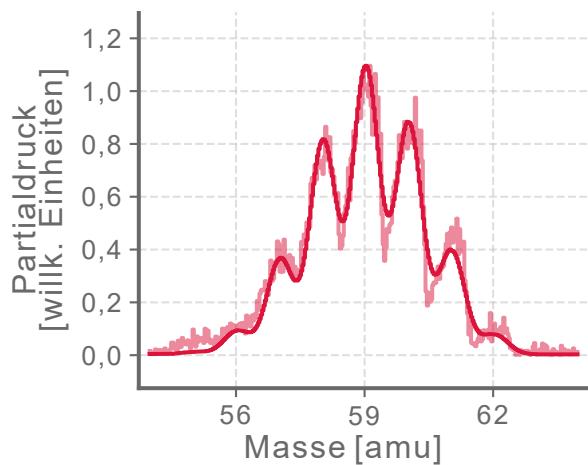


Abbildung 6.4.1: Anpassung einer Faltung aus Binomialverteilung und Gauß'schen Normalverteilung an die gemessenen Daten der Fragmente mit der Größe $N = 3$ aus den gemischten Clustern für eine Elektronenenergie von 40eV.

giespanne, die von der Größe her zwei Datenpunkten des zweiten Energiebereiches entspricht. Dies legt nahe, dass sich der schwache Trend, der im zweiten Bereich zu erkennen ist, auch auf den ersten Bereich erstreckt, dort aber durch die statistischen Schwankungen unterdrückt wird. Demnach lässt sich sagen, dass die Wahrscheinlichkeit für ein H-Atom im Fragment mit höherer Energie des ionisierenden Elektrons steigt. Dies bedeutet, dass die Anzahl der im Durchschnitt im Fragment vorhandenen H-Atome mit steigender Energie des ionisierenden Elektrons steigt.

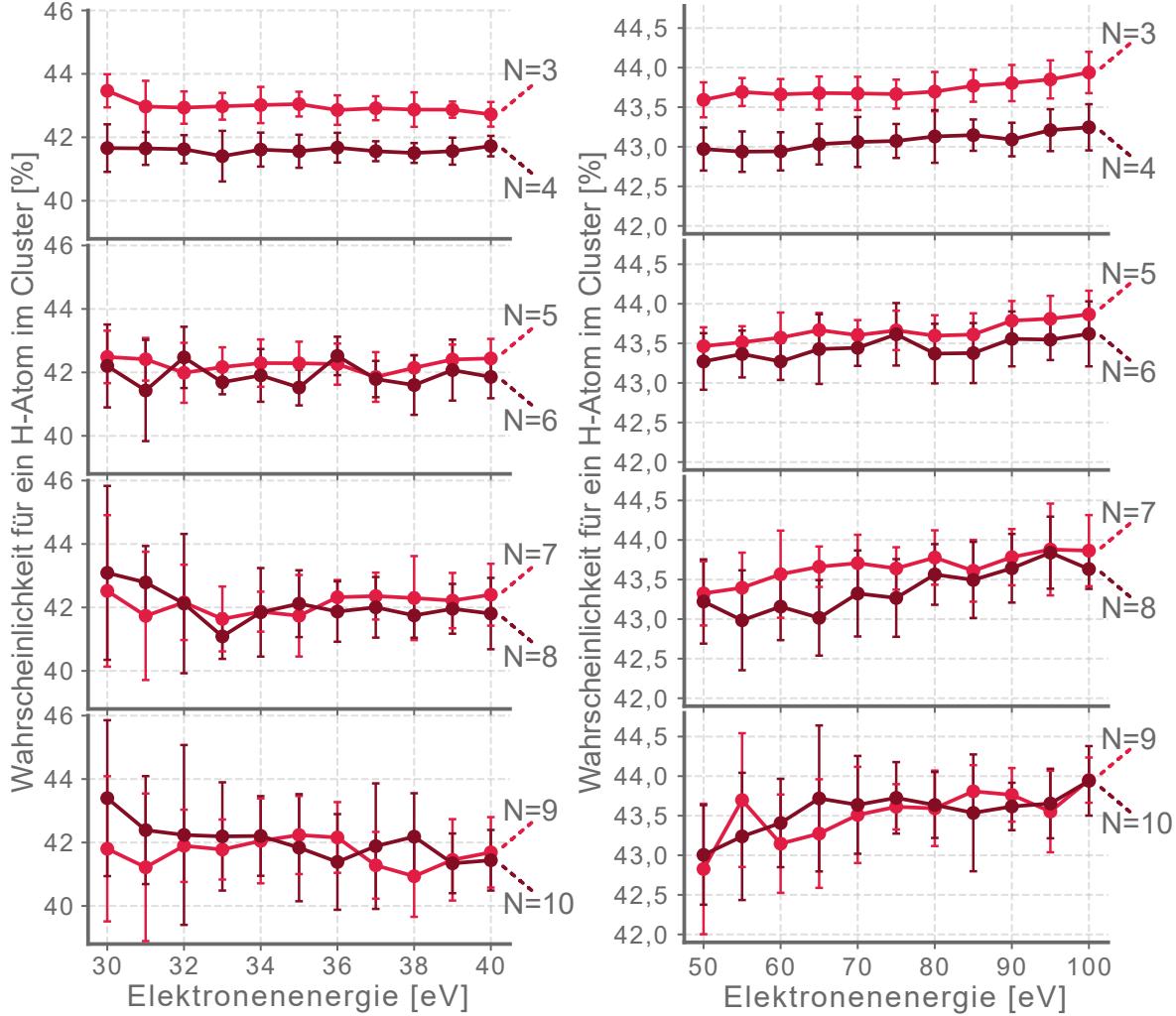


Abbildung 6.4.2: Wahrscheinlichkeit für ein H-Atom im Cluster in Abhängigkeit von der Energie des ionisierenden Elektrons im Bereich von 30eV bis 40eV (links) und im Bereich von 50eV bis 100eV (rechts) für die einzelnen Größen.

Dieses Modell wurde bereits in ähnlicher Form durch Najafian verwendet [12]. Hiermit wurde die Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeit für ein D-Atom in (H_2O) (D_2O)-Clustern von der Ausgangskonzentration und der Clustergröße untersucht. Für eine Ausgangskonzentration von 50 %, wie sie auch für diese Arbeit gilt, ergab sich eine Wahrscheinlichkeit von etwa 65 % für ein D-Atom im Cluster, die nahezu konstant für die Clustergrößen $N = 5$ bis $N = 26$ verlief. Dies liegt ungefähr 10 % über den Wahrscheinlichkeiten, die in dieser Arbeit beobachtet wurden. Al-

lerdings unterscheiden sich die verwendeten Clusterproduktions- und Ionisations-Methoden. So verwendete Najafian eine sogenannte Electro-Spray-Quelle, bei der bereits ionisierte Cluster erzeugt werden. Dies ist eine Erklärung für den Unterschied in den Wahrscheinlichkeiten, da die beobachteten Verteilungen durch verschiedene Ausgangsbedingungen und daraus resultierende Prozesse beeinflusst wurden.

Durch die Vielzahl der möglichen Prozesse in den ionisierten Clustern, die bereits in den vorherigen Abschnitten diskutiert wurden, lässt sich anhand der hier verwendeten Methode keine Aussage darüber treffen, wie genau es zu diesem Isotopen-Effekt kommt. So ist es möglich, dass sich bereits bei der Produktion ein Ungleichgewicht zwischen der Anzahl der Moleküle im Cluster einstellt. Genauso ist es möglich, dass sich bei der Ionisation und/oder den darauf folgenden Prozessen die H_2O - und die D_2O -Moleküle unterschiedlich verhalten. Zudem ist der Einfluss der Formation der HOD-Moleküle auf die verschiedenen Prozesse noch unbekannt.

Allerdings kann aufgrund der schwachen Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeit von der Energie des ionisierenden Elektrons davon ausgegangen werden, dass entweder in der Ionisation selbst oder einem der Folgeprozesse ein Isotopen-Effekt vorhanden ist. In Betracht der im vorherigen Abschnitt erhaltenen Ergebnisse, bei denen gezeigt wurde, dass die Cluster mit steigender Energie stärker fragmentieren, könnte der Anstieg der Wahrscheinlichkeit für ein H-Atom im Fragment mit steigender Elektronenenergie dadurch zustande kommen, dass durch die stärker werdende Fragmentation auch zunehmend mehr D_2O -Moleküle abgespalten werden.

Mit Sicherheit kann nur gesagt werden, dass ein energieabhängiger Isotopen-Effekt in den mit dem QMS aufgenommenen Massenverteilungen für einzelne Clustergrößen zu beobachten ist, der aus der elektronenstoßinduzierten Ionisation und ihrer Folgeprozesse resultiert. Allerdings lässt sich nicht ausschließen, dass auch bei der Produktion der Cluster ein Isotopen-Effekt vorhanden ist.

6.4.2 Modell basierend auf der Multinomialverteilung

Das zweite in dieser Arbeit behandelte Modell zur Untersuchung der Massenverteilungen basiert auf der Multinomialverteilung (Gleichung (2.3.2)). Diese ist eine Verallgemeinerung der Binomialverteilung (siehe Abschnitt 2.3) und kann für die Beschreibung von Ereignissen verwendet werden, bei denen es mehr als zwei mögliche Ergebnisse gibt. Auf die Cluster übertragen bedeutet dies, dass die Multinomialverteilung verwendet werden kann, wenn bei der Bildung mehr als zwei Sorten von Teilchen eine Rolle spielen. Für die hier betrachteten (H_2O) (D_2O)-Cluster tritt dieser Fall ein, da bei der Herstellung der Cluster flüssiges H_2O und flüssiges D_2O in der Clusterquelle zu gleichen Teilen gemischt wurden. Für die flüssige Phase von Wasser ist allerdings bekannt, dass sich ein dynamisches Gleichgewicht einstellt, bei dem HOD-Moleküle entstehen (siehe Abschnitt 2.2 und [21]). Somit können drei Sorten von Molekülen bei der Bildung der Cluster beteiligt sein. Zur Simulation der Massenverteilungen nach der Bildung der

Cluster kann demnach die folgende Multinomialverteilung verwendet werden:

$$W_M(k_1, k_2) = \binom{N}{k_1, k_2, (N - k_1 - k_2)} \cdot p_1^{k_1} \cdot p_2^{k_2} \cdot (1 - p_1 - p_2)^{N - k_1 - k_2} \quad (6.4.3)$$

Dabei werden k_1 und k_2 als Anzahl der H_2O -Moleküle und der HOD -Moleküle definiert, wodurch p_1 und p_2 den Wahrscheinlichkeiten für ein H_2O -Molekül und ein HOD -Molekül entspricht. Für die Anzahl und die Wahrscheinlichkeit für ein D_2O -Molekül ergeben sich daraus und aus der Clustergröße beziehungsweise der Normierungsbedingung für die Wahrscheinlichkeiten somit folgende Zusammenhänge:

$$p(D_2O) = p_3 = 1 - p_1 - p_2, \quad (6.4.4)$$

$$k(D_2O) = k_3 = N - k_1 - k_2. \quad (6.4.5)$$

Allerdings kann mit Formel (6.4.3) nur die Massenverteilungen für die Clustergrößen im Clusterstrahl simuliert werden und nicht die Verteilungen, die mit dem QMS gemessen werden. Um diese zu simulieren, muss die Fragmentation der Cluster durch die Ionisation und deren Folgeprozesse mit betrachtet werden. Zur Vereinfachung wird die Annahme getroffen, dass nur eine OH- beziehungsweise OD-Gruppe abgespalten wird. Damit gibt es vier Bindungstypen, die bei den Protonentransferen (Deuteronentransferen) aufbrechen können (siehe Abschnitt 2.3.2), wodurch protonierte oder deuterierte Fragmente entstehen. So kann die Bindung zwischen einem H- und einem O-Atom in einem H_2O -Molekül (Typ 1) oder in einem HOD -Molekül (Typ 2) oder die Bindung zwischen einem D- und einem O-Atom in einem HOD -Molekül (Typ 3) oder in einem D_2O -Molekül (Typ 4) aufbrechen. Für das Aufbrechen dieser Bindungen werden vier Wahrscheinlichkeiten f_i ($i = 1, \dots, 4$) definiert. Hierbei muss noch berücksichtigt werden, dass es auch darauf ankommt, wie oft dieser Bindungstyp im Cluster vorhanden ist. Daher wird f_i noch mit einer relativen Bindungsanzahl b_i multipliziert. Die Wahrscheinlichkeit für ein bestimmtes Fragment ergibt sich somit zu:

$$P(N, k_1, k_2, i) = W_M(N, k_1, k_2) \cdot b_i \cdot f_i \quad (6.4.6)$$

Die gemessenen Verteilungen stellen allerdings eine Projektion dieser mehrdimensionalen Verteilungen auf eine Dimension dar, da die Anzahlen der H_2O - und HOD -Moleküle auf die Masse reduziert wird. Dies führt dazu, dass in einer Masse verschiedene Fragmente enthalten sein können. Dies wird anhand des Beispieles eines Clusters aus vier Molekülen in Abbildung 6.4.3 gezeigt.

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Cluster mit einer bestimmten Zusammensetzung, in diesem Beispiel $(H_2O)(HOD)(D_2O)_2$, entsteht, ergibt sich aus der Multinomialverteilung. Aus diesem Cluster können nun vier unterschiedliche Fragmente entstehen, wofür die Wahrscheinlichkeit

$b_i \cdot f_i$ für die einzelnen Fragmente gegeben ist. Anhand des Beispiels in Abbildung 6.4.3 ist gut zu erkennen, dass zwei der Fragmentationskanäle zu Fragmenten mit identischer Masse führen. Dazu kommt noch, dass die Ausgangscluster die gleiche Masse bei unterschiedlicher Zusammensetzung aufweisen können.

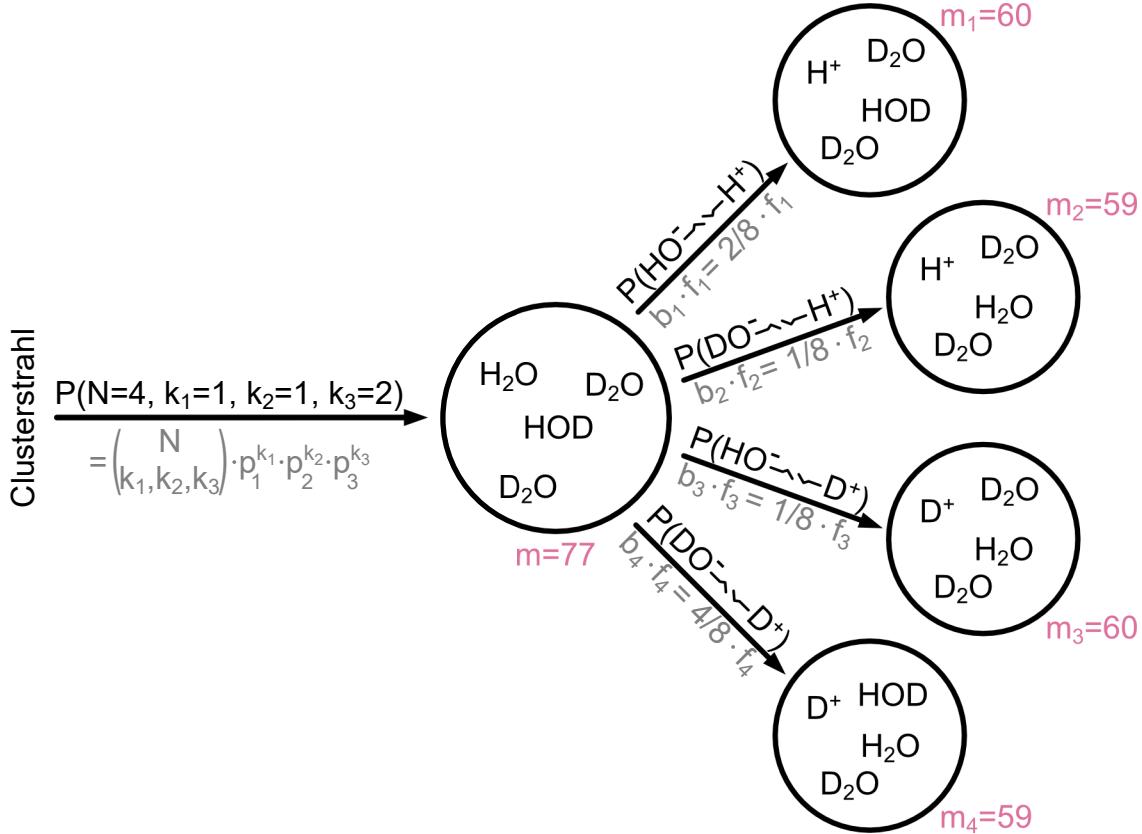


Abbildung 6.4.3: Schematische Darstellung des Prinzips der Simulation der Massenverteilungen anhand des Beispiels eines Clusters der Größe $N = 4$.

Um die gemessenen Verteilungen zu reproduzieren, müssen alle berechneten Wahrscheinlichkeiten für eine Masse aufsummiert werden. In Abbildung 6.4.4 ist eine so simulierte Verteilung für Cluster der Größe $N = 4$ (rechts) und den daraus resultierenden Fragmenten der Größe $N = 3$ (links) dargestellt. Hierbei wurde der Einfluss der Wahrscheinlichkeiten f_i der Fragmentation auf die Verteilung untersucht. Dabei ist zu sehen, dass sowohl f_1 und f_2 als auch f_3 und f_4 zu nahezu identischen Verteilungen führen. Daher wird im Folgenden die Vereinfachungen $f_1 = f_2 = f_H$ und $f_3 = f_4 = f_D$ verwendet, wobei gilt $f_D = 1 - f_H$.

Allerdings besteht immer noch eine starke Abhängigkeit der eingehenden Parameter untereinander. Aus diesem Grund wurde eine systematische Studie zur Variation der Startwerte des Anpassungsalgorithmus durchgeführt, bei der die Simulation gefaltet mit einer Gauß'schen Normalverteilung 300 Mal an die gemessenen Daten angepasst wurde. Diese wurde für jede anregende Elektronenenergie, jede Clustergröße und jeden Scan durchgeführt. Dabei wurde wie zuvor der erste Scan jeweils nicht verwendet. Auf diese Weise wurden für jede Clustergröße

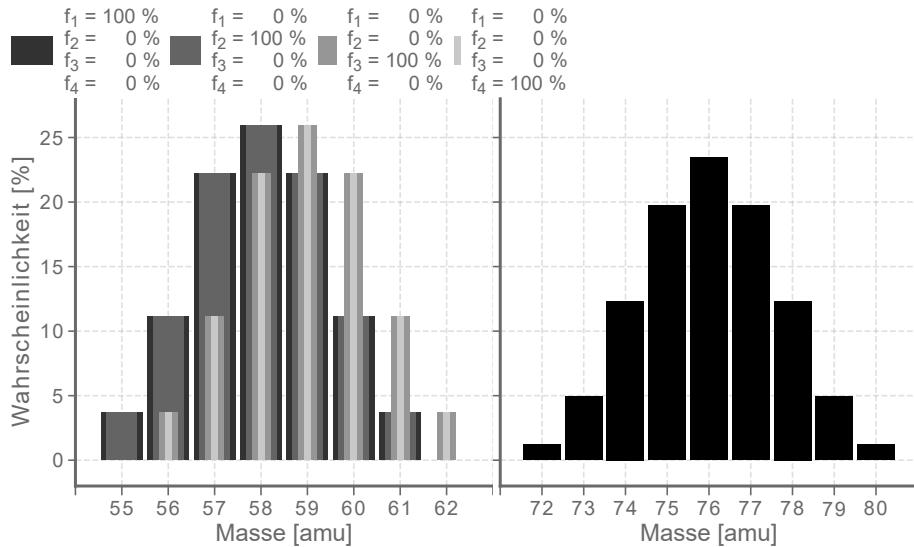


Abbildung 6.4.4: Simulation der diskreten Massenverteilung für die Größe $N = 4$ (rechts), bei der die gleiche Wahrscheinlichkeit für die drei beteiligten Moleküle angenommen wurde, und der daraus resultierenden Massenverteilung der Fragmente (links). Zur Untersuchung der Auswirkungen der Wahrscheinlichkeit für den Bruch eines Bindungstyps bei der Simulation der Massenverteilung der Fragmente wurde jeweils eine auf 100% und die anderen auf 0% gesetzt. Die Breite der Peaks hat keine inhaltliche Bedeutung, sondern dient nur zur Visualisierung.

und jede anregende Elektronenenergie insgesamt 900 verschiedene Sätze an Startwerten genutzt. Die Parameter der Anpassung bildeten die Wahrscheinlichkeiten $p(\text{H}_2\text{O})$ und $p(\text{HOD})$ der Multinomialverteilung des Ausgangsclusters, die Wahrscheinlichkeit f_H der Fragmentation, die Breite σ der Gauß'schen Normalverteilung und ein Skalierungsfaktor A . Bei der Studie

wurden die Startwerte zufällig aus dem Intervall $[0, 1)$ gewählt, wobei für $p(\text{HOD})$ die Bedingung gesetzt wurde, dass es aus dem Intervall $[0, 1 - p(\text{H}_2\text{O}))$ stammt. Auf diese Weise wurde der Fall ausgeschlossen, dass für $p(\text{H}_2\text{O})$ und $p(\text{HOD})$ Startwerte verwendet werden, die in Summe größer als eins sind, da dies eine negative Wahrscheinlichkeit $p(\text{D}_2\text{O})$ ergeben würde und in vorherigen Tests immer dazu führte, dass der Anpassungsalgorithmus nicht konvergierte. Dadurch führten nur noch etwa 3% aller Startwerte zu keinem Ergebnis.

Ein Beispiel für eine gelungene Anpassung ist in Abbildung 6.4.5 für die Fragmente der Größe $N = 3$ bei einer Elektronenenergie von

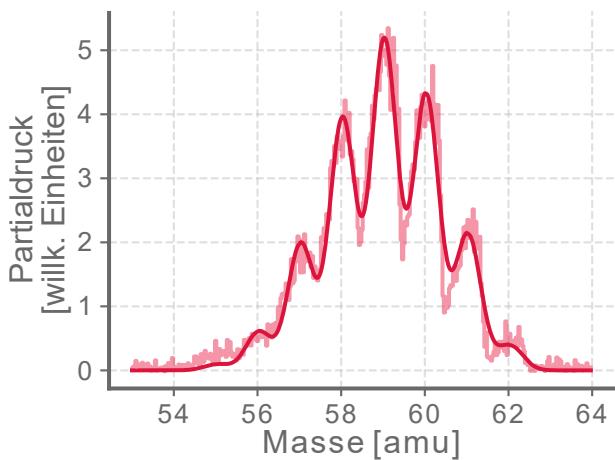


Abbildung 6.4.5: Anpassung der Faltung aus der multinomialen Verteilungsfunktion und einer Gauß'schen Normalverteilung an die gemessenen Daten der Fragmente der Größe $N = 3$ aus den gemischten Clustern für eine Elektronenenergie von 40eV.

40 eV gezeigt. Die dabei erhaltenen Werte für die Parameter sind:

$$p(\text{H}_2\text{O}) = (19,2 \pm 0,7) \%$$

$$p(\text{HOD}) = (37,8 \pm 2,2) \%$$

$$f_{\text{H}} = (82 \pm 7) \%$$

$$\sigma = (3,08 \pm 0,03) \cdot 10^{-1}$$

$$A = (3,40 \pm 0,19) \cdot 10^{-9}$$

Wie zu sehen ist, gibt die angepasste Funktion den Verlauf der Messdaten gut wieder. In Abbildung 6.4.6 sind für die Energien des ersten Bereiches alle Werte der Parameter über ihren Startwerten für die Fragmentgröße $N = 3$ dargestellt, wobei die Daten der drei verwendeten Scans zusammengefasst wurden.

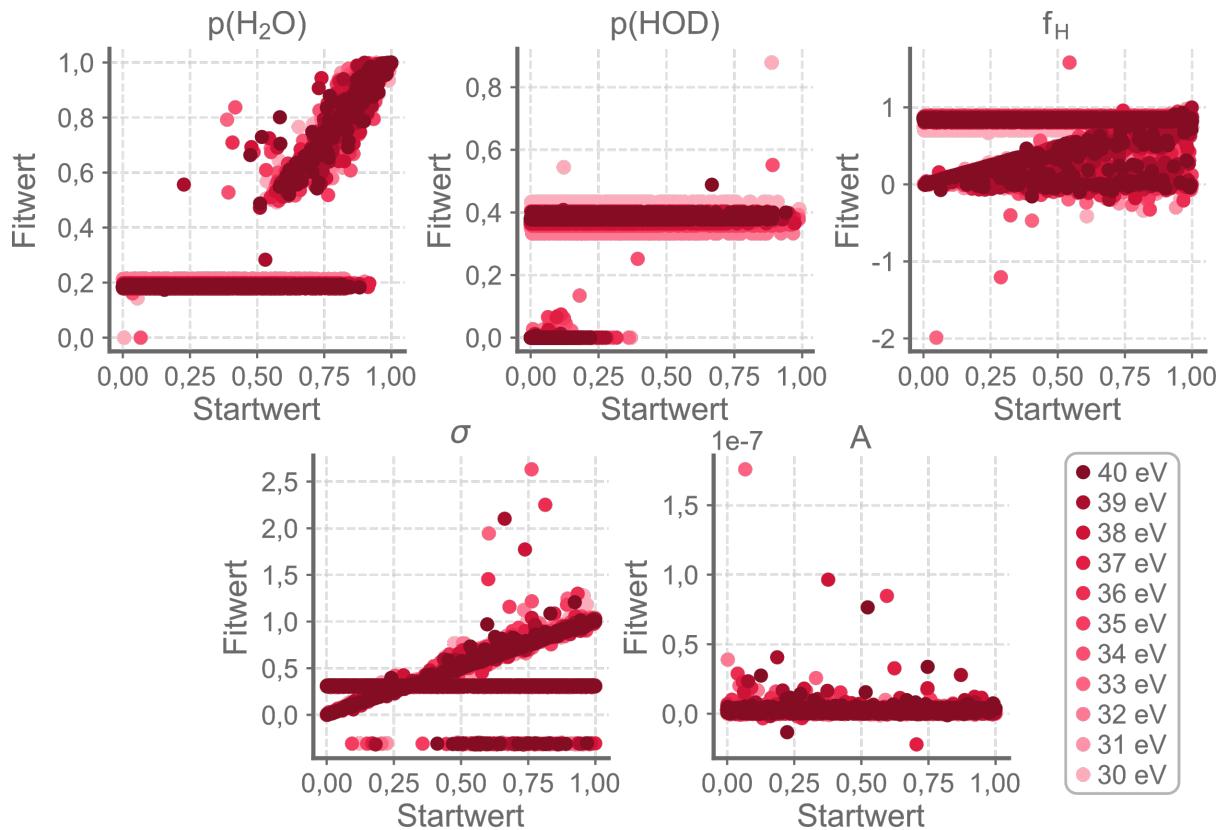


Abbildung 6.4.6: Auftragung der angepassten Werte (Fitwerte) über den Startwerten für alle fünf Anpassungsparameter bei der Fragmentgröße $N = 3$. Dargestellt sind alle drei verwendeten Scans.

Für alle Parameter sind stabile Lösungen an den horizontalen Linien zu erkennen. Aber auch weit gestreute Werte und Diagonalen sind zu sehen. Die Diagonalen entsprechen dem Fall, bei dem der Algorithmus die Startwerte als Lösungen wiedergegeben hat. Durch die Verwendung einiger Filter können die Ergebnisse auf sinnvollere Werte eingeschränkt werden. Dies ist in Abbildung 6.4.7 gezeigt. Hierbei wurden zunächst folgende Filter auf die Parameter gelegt:

$$p(\text{H}_2\text{O}), p(\text{HOD}), f_{\text{H}} \in [0, 1] \quad \wedge \quad \sigma \in [-2, 2] \quad \wedge \quad A \geq 0$$

Darauf wurde mit Hilfe eines Histogramms Grenzen für $p(\text{H}_2\text{O})$ gesetzt, um nur die Werte auf den horizontalen Linien zu erhalten, welche in dem Histogramm den Maxima entsprechen. Wie in Abbildung 6.4.7 zu sehen, ist dies eine effektive Methode, die gestreuten Lösungen von den stabilen Lösungen zu trennen.

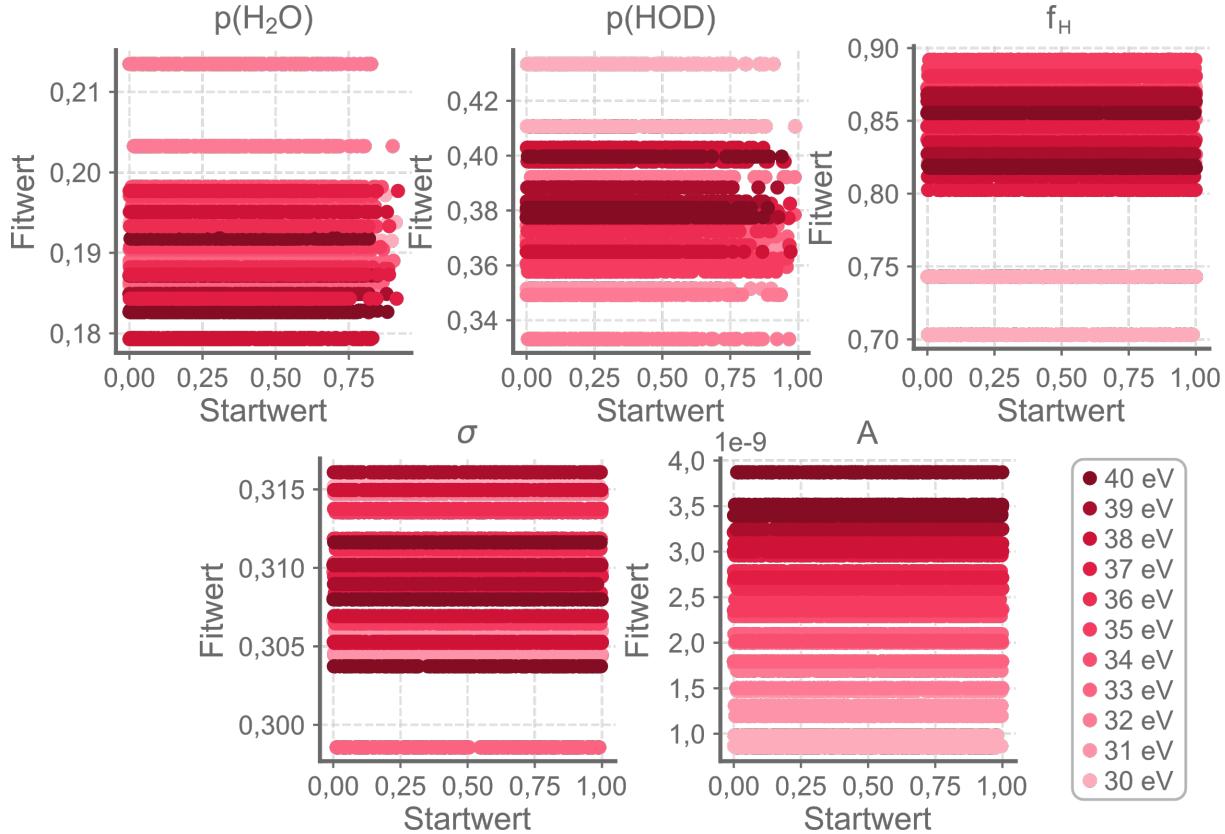


Abbildung 6.4.7: Auftragung der angepassten Werte (Fitwerte) über den Startwerten für alle fünf Anpassungsparameter bei der Fragmentgröße $N = 3$ nach dem Anwenden einiger Filter (siehe Text). Dargestellt sind alle drei verwendeten Scans.

Hier ist nun anhand der Farbskala zu erkennen, dass es mehrere stabile Lösungen für eine Energie gibt. Diese ergeben sich durch die drei verschiedenen Scans. Der Skalierungsfaktor A spiegelt deutlich den Anstieg der Intensität, wie er im Abschnitt 6.1 beobachtet wurde, wider. Auch die Breite der Gauß'schen Normalverteilung liegt im gleichen Wertebereich wie bei dem zuvor verwendeten Modell. Dies zeugt davon, dass der Algorithmus hier die gemessenen Verteilungen gut wiedergibt. Für die Wahrscheinlichkeiten der Ausgangsmassenverteilung der Clustergröße $N = 4$ zeigt sich, dass $p(\text{H}_2\text{O})$ in einem Bereich von etwa 17,8 % bis 21,5 %, $p(\text{HOD})$ in einem Bereich von 33 % bis 44 % und $p(\text{D}_2\text{O})$ somit in einem Bereich von ungefähr 34,5 % bis 49,2 % liegt. Dies würde bedeuten, dass schon in der Ausgangsmassenverteilung ein Isotopen-Effekt vorliegt, da H_2O -Moleküle im Durchschnitt weniger im Cluster vorhanden sind als HOD - und D_2O -Moleküle. Auch für die Fragmentationswahrscheinlichkeiten zeigt sich hier ein Ungleichgewicht, sodass eine O-H-Bindung bei einer Wahrscheinlichkeit von 70 % bis 90 % aufbricht.

Dies sind allerdings nur die Ergebnisse für die Clustergröße $N = 4$ und der daraus resultierenden Fragmente mit drei Molekülen. Für die größeren Fragmente war die Anzahl der Datenpunkte zu gering, um dort eine Aussage über die Lage der stabilen Lösungen zu machen, da die Anzahl durch die Filter stark reduziert wurde. Dies hängt mit der Statistik der Messungen zusammen, sodass es für den Algorithmus schwerer wird, für die Signale mit geringer Intensität, die stark durch Rauschen beeinflusst werden, die stabilen Lösungen zu finden und mehr gestreute Lösungen erhalten werden. Auch im zweiten Energiebereich, der insgesamt eine bessere Statistik aufweist, kann für die größeren Fragmente keine klare Aussage getroffen werden.

Für die Fragmente der Größe $N = 3$ wurden die stabilen Lösungen weiter untersucht, indem die Daten für jede horizontale Linie gemittelt und über der Energie des ionisierenden Elektrons aufgetragen wurden. Dies ist in Abbildung 6.4.8 in der linken Spalte für den ersten Energiebereich von 30eV bis 40eV und in der rechten Spalte für den zweiten Energiebereich von 50eV bis 100eV gezeigt.

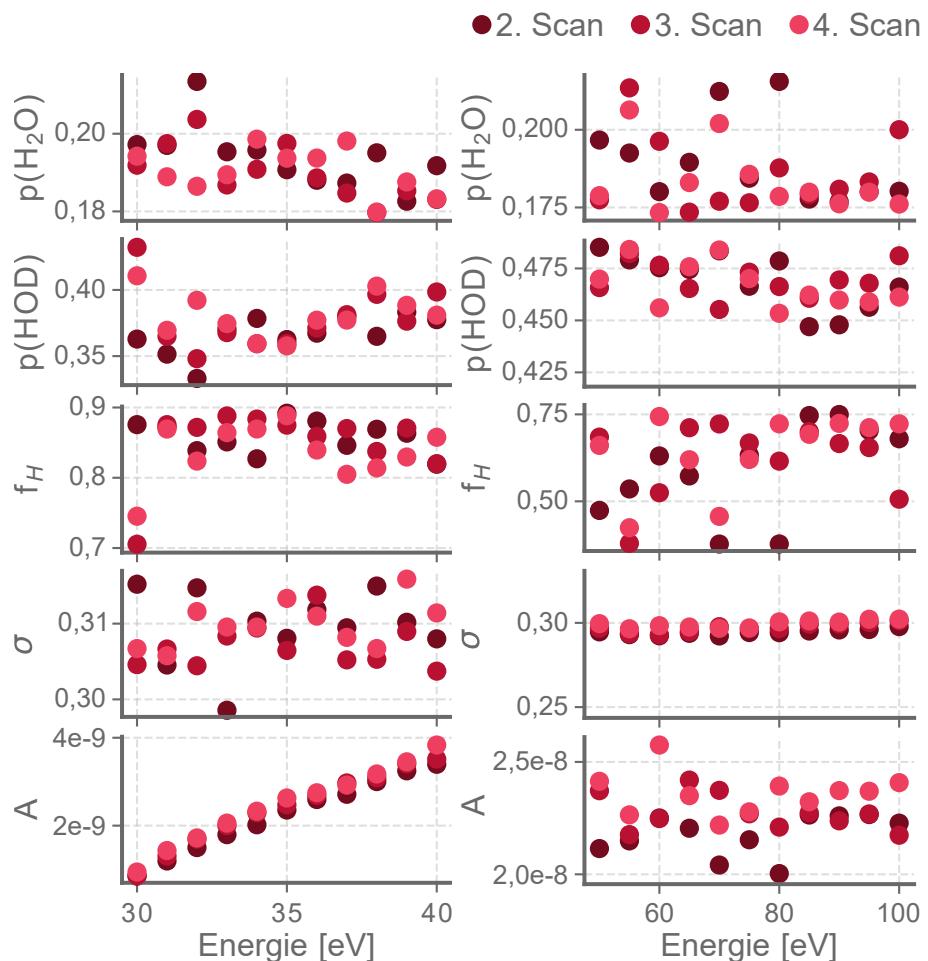


Abbildung 6.4.8: Gemittelte Ergebnisse der Anpassungen für die Fragmentgröße $N = 3$ aufgetragen über der Energie. Die Unsicherheiten sind kleiner als die Symbolgröße.

Hier ist zu erkennen, dass die drei Scans zum Teil sehr unterschiedliche Ergebnisse lieferten und keine Abhängigkeiten der Wahrscheinlichkeiten von der Energie ersichtlich sind. Allerdings muss bedacht werden, dass es sich bei dem verwendeten Modell um eine Näherung handelt, da bei der Fragmentation nur von einer Dissoziation einer OH(OD)-Gruppe ausgegangen wurde. Aber wie bereits mehrfach diskutiert, treten bei der Ionisation eine Vielzahl von Folgeprozessen auf. Daher sind die bestimmten Wahrscheinlichkeiten in Hinblick auf ihre physikalische Bedeutung nicht aussagekräftig. Eine Großzahl der Prozesse wird durch die Ionisation des $2a_1$ -Orbitals eines Wassermoleküls möglich, daher kann die verwendete Näherung am ehesten die Verteilungen bei den Elektronenenergien unterhalb von 32 eV wiedergeben. Allerdings wird momentan nicht berücksichtigt, dass die Fragmente aus verschiedenen Clustergrößen stammen können, da die weitere Dissoziation von Wassermolekülen durch die verbleibende Energie des ionisierenden Elektrons im Cluster nicht berücksichtigt wird. Dies hat zur Folge, dass die Wahrscheinlichkeiten der Ausgangsmassenverteilung verfälscht wird. Um dies zu verbessern, muss für eine Ausgangsmassenverteilung mehrere Massenverteilungen verschiedener Fragmentgrößen bestimmt werden.

Für $(H_2O)(D_2O)$ -Cluster kommt noch ein weiterer Prozess hinzu, der beachtet werden muss, wenn die Verteilung der Cluster untersucht werden soll. So kommt es in diesen Clustern genau wie in deren flüssiger Form zu einem statistischen Prozess, bei dem H- und D-Atome zwischen den Molekülen ausgetauscht werden [28]. Daher wird es mit zunehmender Elektronenenergie und steigender Clustergröße immer komplexer die Prozesse nach der Ionisation zu beschreiben und die verwendete Vereinfachung wird immer ungenauer.

Dennoch stellt das hier verwendete Modell eine gute erste Näherung für die beobachteten Verteilungen dar, da diese gut mit ihm modelliert werden können. Um eine genaue Untersuchung der Fragmentation in Abhängigkeit von der Energie des ionisierenden Elektrons mit diesem Modell durchführen zu können, sind allerdings noch einige Verfeinerungen nötig, bei denen die Wahrscheinlichkeiten für die Fragmentationen über die Wahrscheinlichkeiten der verschiedenen Prozesse berechnet werden.

7

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war es mit Hilfe der Integration der Steuerung eines kommerziellen Quadrupol-Massen-Spektrometers (QMS) in die bestehenden Messsoftware METRO systematische Untersuchungen der Fragmentation von Wasserclustern in Abhängigkeit von der Energie des ionisierenden Elektrons durchzuführen und zu analysieren.

Daher wurde zunächst der Aufbau und die Funktionsweise von METRO und dem neu geschriebenen QMS-Device erklärt (siehe Kapitel 4) und die Funktionsweise des QMS mit deren Hilfe charakterisiert (siehe Kapitel 5). Dabei wurden für die verschiedenen Arbeitsmodi die passenden Einstellungen für unterschiedliche Verwendungszwecke ermittelt und die Einflüsse der Ionenquellenparameter auf die Signalstärke untersucht.

Für die Untersuchung der Fragmentation wurden Messstudien mit H_2O -, D_2O - und $(\text{H}_2\text{O})\text{(D}_2\text{O)}$ -Clustern für zwei Bereiche der Energie des ionisierenden Elektrons von 30eV bis 40eV und von 50eV bis 100eV durchgeführt, bei denen das Monomersignal und die Fragmente mit den Molekülanzahlen $N = 3$ bis $N = 10$ gemessen wurden. Dabei zeigte sich, dass die Intensitäten der Cluster aller drei Spezies eine Abhängigkeit von der Elektronenenergie aufweisen (siehe Abschnitt 6.1). Auch die Intensitäten der Monomersignale zeigten eine starke Abhängigkeit. Allerdings kann aufgrund der Vielzahl an Prozessen nach einer Ionisation von Clustern mit diesen Messungen keine genaue Erklärung dieses Verhaltens bestimmt werden.

Die Fragmentation selbst wurde mit zwei Methoden untersucht, welche zum einen auf der Beobachtung der Anteile der Clustersignale der einzelnen Größen am Gesamtclustersignal (siehe Abschnitt 6.3) und zum anderen auf der Analyse der Massenverteilungen der einzelnen Clustergrößen bei den gemischten Clustern beruhten (siehe Abschnitt 6.4). Durch die Anteile der Clustersignale am Gesamtclustersignal konnte eine Veränderung der Fragmentation mit steigender Elektronenenergie beobachtet werden, wobei die Fragmente der Größen $N = 5$ bis $N = 10$ anteilig zunahmen. Da es sich hierbei allerdings um ein sehr kleines Fenster der beobachteten Fragmente handelt, konnte in Kombination mit den Ergebnissen von Lengyel et al [7] der Schluss gezogen werden, dass mit steigender Elektronenenergie die Cluster stärker fragmentieren und mehr kleinere Fragmente entstehen. Demnach wird durch die Erhöhung der Elektronenenergie das Maximum der Verteilung aller Fragmente hin zu kleineren Fragmenten verschoben, was zur Folge hat, dass die Fragmente in dem beobachteten Fenster anteilig ansteigen.

Hier wäre es interessant die Beobachtung der Anteile der Clustersignale auf einen größeren Be-

reich auszuweiten, um auch das Maximum der Verteilung der Fragmente mit zu betrachten. Zudem ist für Wassercluster noch ungeklärt, wie viel der Energie des ionisierenden Elektrons im Cluster verbleibt, wodurch die Fragmentation maßgeblich beeinflusst wird. Um dies zu untersuchen könnten die emittierten Elektronen in Abhängigkeit von der Energie des ionisierenden Elektrons zum Beispiel mit einem Flugzeit-Spektrometer gemessen werden. Würde dies mit einem Flugzeit-Massen-Spektrometer zum Nachweis der Clusterfragmente kombiniert werden, könnten noch weitere Informationen aus koinzidenten Daten gewonnen werden. So könnte die durchschnittliche Fragmentgröße in Abhängigkeit von der Energie, die im Cluster verbleibt, bestimmt werden.

Für die $(\text{H}_2\text{O})(\text{D}_2\text{O})$ -Cluster wurde eine Analyse der Massenverteilungen der einzelnen Clustergrößen durchgeführt. Hierbei wurde mit zwei Modellen gearbeitet. Das erste bereits bekannte Modell [12] beruht auf einer Binomialverteilung zur Beschreibung der gemessenen Massenverteilungen und das zweite in dieser Arbeit entwickelte Modell basiert auf einer Multinomialverteilung zur Beschreibung der Massenverteilungen im Clusterstrahl. Mit dem ersten Modell konnte eine Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein eines H-Atoms beziehungsweise eines D-Atoms im Cluster von der Elektronenenergie gefunden werden. So zeigte sich, dass die Anzahl der im Schnitt im Cluster vorhanden H-Atome mit der Elektronenenergie steigt. Dies ist ein Nachweis dafür, dass bei der Ionisation der Cluster oder derer Folgeprozesse ein Isotopen-Effekt vorliegt. Zudem konnte eine Abhängigkeit von der Clustergröße beobachtet werden. Für die Größe $N = 3$ stieg die Wahrscheinlichkeit für ein H-Atom im Cluster etwa von 43,5 % auf 44 %, wohingegen sie für $N = 10$ von ungefähr 43 % auf 44 % anstieg. Dies zeigt, dass die Energieabhängigkeit des Isotopen-Effekts für größere Cluster ausgeprägter ist. Die beobachteten Wahrscheinlichkeiten spiegeln weiterhin den bereits bekannten Isotopen-Effekt [11, 10] in den Massenverteilungen der Clustergrößen wider, bei dem eine Verschiebung zu höheren Massen beobachtet wurde, was einer höheren Wahrscheinlichkeit für D-Atome im Cluster entspricht. Auch hier wäre es interessant, diese Untersuchungen für einen größeren Bereich von Fragmentgrößen zu wiederholen, wobei dafür die Statistik verbessert und die Intensitäten erhöht werden sollten, um die Unsicherheiten zu verringern.

Das zweite Modell zur Beschreibung der Massenverteilungen der einzelnen Clustergrößen in den gemischten Clustern ist im Gegensatz zu dem ersten aus zwei Stufen aufgebaut. In der ersten Stufe wird die Massenverteilung im Clusterstrahl und in der zweiten Stufe die daraus resultierende Massenverteilung der Fragmente, welche der gemessenen Massenverteilung entspricht, berechnet. Dieser Ansatz stellte sich als gute Basis für weitere Überlegungen heraus, so konnten die Verteilungen damit gut modelliert werden. Allerdings zeigte es sich, dass die getroffenen Annahmen, bei der für die Fragmentation nur von einer Dissoziation einer $\text{OH}(\text{OD})$ -Gruppe ausgegangen wurde, eine zu starke Einschränkung der physikalischen Möglichkeiten darstellten, sodass noch keine inhaltlichen Aussagen über das Verhalten der Fragmentation bei

Variation der Elektronenenergie mit diesem Modell getroffen werden konnten.

Für eine Verbesserung des Modells müssten die Wahrscheinlichkeiten der Fragmentation aus den verschiedenen Wahrscheinlichkeiten der möglichen Prozesse bestimmt werden. Sollte dies gelingen, wäre es mit dieser Art der Simulation umgekehrt möglich, von der gemessenen Verteilung auf die Ausgangsverteilung zu schließen.

Literaturverzeichnis

- [1] Kaatz, U., *Wasser - ein besonderer Stoff*. Physik Journal, 16, 2017
- [2] Märk, T.D., *Cluster Ions: Production, Detection and Stability*. Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc., 79, 1987
- [3] Haberland, H., *Clusters of atoms and molecules: 1. Theory, experiment, and clusters of atoms*. Springer series in chemical physics, 52, 1994
- [4] Ren, X., Wang, E., Skitnevskaya, A.D., Trofimov, A.B., Gokhberg, K., Dorn, A., *Experimental evidence for ultrafast inermolecular relaxation processes in hydrated biomolecules*. Nat. Phys., 14, 2018
- [5] Bobbert, C., Schütte, S., Steinbach, C., Buck, U., *Fragmentation and reliable size distributions of large ammonia and water clusters*. Eur. Phys. J., 19, 2002
- [6] Dong, F., Heinbuch, S., Rocca, J.J., Berstein, E.R., *Dynamics and fragmentation of van der Waals clusters: $(H_2O)_n$, $(CH_3OH)_n$, and $(NH_3)_n$ upon ionization by a 25.5 eV soft x-ray laser*. J. Chem. Phys. 124, 2006
- [7] Lengyel, J., Pysanenko, A., Poterya, V., Kočíšek, J., Fárník, M., *Extensive water cluster fragmentation after low energy electron ionization*. Chem. Phys. Lett., 612, 2014
- [8] Tachikawa, H., *Ionization Dynamics of the Small-Sized Water Clusters: A Direct Ab Initio Trajectory Study*. J. Phys. Chem. 108, 2004
- [9] Richter, C., Hollas, D., Saak, C., Förstel, M., Miteva, T., Mucke, M., Björneholm, O., Sisourat, N., Slavíček, P., Hergenhahn, U., *Competition between proton transfer and intermolecular Coulombic decay in water*. Nat. Commun., 9, 2018
- [10] Kay, B.D., Castleman, A.W., *Isotope enrichment during the formation of water clusters in supersonic free jet expansion*. J. Chem. Phys., 78, 4297, 1983

- [11] Schaf, R., *Untersuchung des Isotopeneffekts bei Bildung von reinen und dotierten Wassercluster*. Bachelorarbeit, Universität Kassel, 2018
- [12] Najafian, K., *Isotope Effects in Evaporation from Small Water Clusters*. Masterarbeit, Chalmers University of Technology, Gothenburg, 2014
- [13] Demtröder, W., *Moleküophysik: Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden*, 1. Auflage, Odlenburg Wissenschaftsverlag, München, 2003
- [14] Okada, K., Ueda, K., Simon, M., Nagaoka, S., Chiba, H., Tokushima, T., Senba, Y., Yoshida, H., Shimizu, Y., Okumura, H., Tamenori, Y., Ohashi, H., Saito, N., Suzuki, I.H., Ishiguro, E., Koyano, I., Ibuki, T., Hiraya, A., *High-resolution angle-resolved ion-yield measurements of H_2O and D_2O in the region of O1s to Rydberg transitions*. Chem. Phys. Lett., 326, 2000
- [15] Potts, A.W., Price, W.C., *Photoelectron spectra and valence shell orbital structures of groups V and VI hydrides*. Royal Society, 326, 1972
- [16] Meschede, D., *Gerthsen Physik*. 24. Auflage, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2010
- [17] Truong, S. Y., Yencha, A. J., Juarez, A. M., Cavanagh, S. J., Bolognesi, P., King, G.C., *Threshold photoelectron spectroscopy of H_2O and D_2O over the photon energy range 12–40eV*. Chem. Phys., 355, 2009
- [18] Lederer, C.M., Hollander, J.M., Perlman, I., *Table of Isotopes*, 6. Auflage, John Wiley & Sons Inc., New York, 1967
- [19] Nier, A.O., *A Redetermination of the Relative Abundances of the Isotopes of Carbon, Nitrogen, Oxygen, Argon, and Potassium*. Phys. Rev., 77, 1950
- [20] Begemann, F., Friedman, I., *Tritium and Deuterium Content of Atmospheric Hydrogen*, Z. Naturforschung, 14, 1959
- [21] Max, J., Chapados, C., *Isotope effects in liquid water by infrared spectroscopy*. J. Chem. Phys., 116, 2002
- [22] Gross, R., Marx, A., *Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, München, 2012
- [23] Demtröder, W., *Experimentalphysik: Kern-, Teilchen- und Astrophysik*. 4. Auflage, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2010
- [24] Segarra-Martí, J., Merchán, M., Roca-Sanjuán, D., *Ab initio determination of the ionization potentials of water clusters (H_2O)₂ (n = 2-6)*. J. Chem. Phys. 136, 2012

- [25] Barth, S., Oncák, M., Ulrich, V., Mucke, M., Lischke, T., Slavícek, P., Hergenhahn, U., *Valence ionization of water clusters: from isolated molecules to bulk*. J. Phys. Chem. 113, 2009
- [26] Hunklinger, S., *Festkörperphysik*. 2. Auflage, Oldenbourg Verlag, München, 2009
- [27] Graul, S.T., Brickhouse, M.D., Squires, R.R., *Deuterium isotope fractionation within protonated water clusters in the gas phase*. J. Am. Chem. Soc., 112, 1990
- [28] Ryding, M.J., Andersson, P.U., Zatula, A.S., Uggerud, E., *Proton mobility in water clusters*. Eur. J. Mass Spectrom., 18, 2012
- [29] Hans, A., *Fluoreszenzspektroskopie an Clustern & Flüssigkeiten - Untersuchung interatomarer und intermolekularer Prozesse in dichten Medien*. Dissertation, Universität Kassel, 2018
- [30] Marburger, S.P., *Experimentelle Untersuchung zum Interatomaren Coulomb Zerfall an Neon Clustern: Nachweis eines ultraschnellen nichtlokalen Zerfallskanals*. Dissertation, Technische Universität Berlin, 2004
- [31] Barth, S., *Untersuchung des Interatomaren Coulomb-Zerfalls in schwach gebundenen Systemen*. Dissertation, Technische Universität Berlin, 2007
- [32] Jahnke, T., *Experimentelle Untersuchung eines neuartigen, interatomaren Abregungsmechanismus*. Dissertation, Johann-Wolfgang-Goethe-Universität Frankfurt, 2005
- [33] Hagen, O.F., *Condensation in free jets: Comparison of rare gases and metals*. Eur. Phys. J., 4, 1987
- [34] Belau, L., Wilson, K.R., Leone, S.R., Ahmed, M., *Vacuum ultraviolet (VUV) photoionization of small water clusters*. J. Phys. Chem., 111, 2007
- [35] Jahnke, T., Sann, H., Havermeier, T., Kreidi, K., Stuck, C., Meckel, M., Schöffler, M., Neumann, N., Wallauer, R., Voss, S., Czasch, A., Jagutzki, O., Malakzadeh, A., Afaneh, F., Weber, Th., Schmidt-Böcking, H., Dörner, R., *Ultrafast energy transfer between water molecules*. Nature Phys., 6, 2010
- [36] Mucke, M., Braune, M., Barth, S., Förstel, M., Lischke, T., Ulrich, V., Arion, T., Becker, U., Bradshaw, U., Hergenhahn, U., *A hitherto unrecognized source of low-energy electrons in water*. Nature Phys., 6, 2010

- [37] Jahnke, T., Hergenhahn, U., Winter, B., Dörner, R., Fröhling, U., Demekhin, P., Gokhberg, K., Cederbaum, L., Ehresmann, A., Knie, A., Dreuw, A., *Interatomic and Intermolecular Coulombic Decay*. Chem. Rev., 120, 2020
- [38] Echt, O., Kreisle, D., Knapp, M., Recknagel, E., *Evolution of „Magic Numbers“ in Mass Spectra of Water Clusters*. Chem. Phys. Letters, 108, 1984
- [39] Lohbrandt, P., Galonska, R., Kim, H.-J., Schmidt, M., Lauenstein, C., Buck, U., *Electron Impact Fragmentation of Size Selected Ar_n ($n=4$ to 9) Clusters*. in: Campargue, R., *Atomic and Molecular Beams - The State of the Art 2000*. Springer-Verlag, Heidelberg, 2001
- [40] Eichler, J., Hertel, I.V., Stolterfoht, N., *Electronic and Atomic Collisions*. North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, 1984
- [41] Straub, H.C., Lindsay, B.G., Smith, K.A., Strebings, R.F., *Absolute partial cross sections for electron-impact ionization of H_2O and D_2O from threshold to 1000 eV*. J. Chem. Phys., 108, 1998
- [42] Khodorkovskii, M. A., Artamonova, T. O., Murashov, S. V., Michael, D., Rakcheeva, L. P., Belyaeva, A. A., Timofeev, N. A., Mel'nikov, A. S., Shakhmin, A. L., Dement'ev, I. A. *Electron Impact Ionization of Ar_n , $(H_2O)_n$, $Ar_n(H_2O)_m$ Clusters*. Tech. Phys. 54, 2009
- [43] Märk, T.D., Dunn, G.H., *Electron Impact Ionization*, Springer-Verlag, Wien, 1985
- [44] Microvision2 Hardwaremanual - SP101015.106, 2013
- [45] Blaum, K., Geppert, Ch., Müller, P., Nörtershäuser, W., Wendt, K., Bushaw, B.A., *Peak shape for a quadrupole mass spectrometer: comparison of computer simulation and experiment*. Inter. J. of Mass Spectrom., 202, 2000
- [46] Wiza, J.L., *Microchannel Plate Detectors*. Nucl. Instr. Meth., 162, 1979
- [47] Wenzel, P., *Clusterproduktion durch Überschallexpansion - Optimierung der Stabilität und Ausbeute*. Masterarbeit, Universität Kassel, 2016
- [48] Viehmann, J.H., *Charakterisierung einer Quelle für hydratisierte organische Moleküle und deren Nachweis*. Bachelorarbeit, Universität Kassel, 2018
- [49] Schmidt, Ph., *Vizualizing the electronic structure of small molecules with rovibronic photon emission spectroscopy*. Dissertation, Universität Kassel, 2018
- [50] Ignatov, I., Mosin O., *Structural Mathematical Models Describing Water Cluster*. Mathm.Theo. Mod., 3, 2013

- [51] Mucke, M., Arion, T., Förstel, M., Lischke, T., Hergenhahn, U., *Competition of inelastic electron scattering and Interatomic Coulombic Decay in Ne clusters*. J. El. Spectr. Rel. Phenom., 200, 2015
- [52] Müller, I., Cederbaum, L., *Ionization and double ionization of small water clusters*. J. Chem. Phys., 125, 2006

A Informationen zur Messsoftware

Im Folgenden ist die interne Funktionsweise von METRO und dem QMS-Device erläutert, wobei zunächst die grundlegende Funktionsweise von METRO und dann die Abläufe bei einer Messung beschrieben werden.

A.1 Funktionsweise von METRO

Damit ein neues *Device* wie ein Puzzelteil in METRO einfügt werden kann, müssen die internen Strukturen und die Funktionsweise bekannt sein. Die drei wichtigsten Objekte hierbei sind die *Channel*, die *Device* und das *Measurement-Objekt*. Die verschiedenen Typen von *Channeln* und das *Measurement-Objekt*, welches wiederum aus verschiedenen Objekten zusammengesetzt ist, werden schon im *Core* von METRO-SCIENCE definiert, sodass diese für alle *Devices* gleich sind. Die Grundstruktur für die verschiedenen *Devices* wird auch schon im Inneren von METRO-SCIENCE gelegt, nämlich im *Frontend*. In der äußersten Ebene werden die *Devices* dann mit Inhalt gefüllt. Um die Funktionsweise von METRO zu verstehen, ist es erforderlich, sich mit dem Zusammenspiel dieser drei Objekte auseinander zu setzen. Zum besseren Verständnis ist dieses in Abbildung A.1.1 illustriert. Die *Channels* können hierbei als Schubladen in einem Schrank verstanden werden. Wird ein *Device* geöffnet, so erzeugt dieses die *Channels*, die es benötigt. Bildlich gesprochen, weist es den Schubladen eine Bezeichnung und eine interne Struktur zu. Beim Start einer Messung wird nun das *Measurement-Objekt* aktiv. Dieses sorgt dafür, dass alle geöffneten *Devices* synchron laufen und somit die Messprozesse aufeinander abgestimmt sind. Dies ist essentiell, um später auch die Daten der einzelnen *Devices* miteinander vergleichen und kombinieren zu können. In diesem Punkt wurde somit das Ziel (ii) bei dem Aufbau des Programms verwirklicht. Wie die Messroutine im Detail abläuft, wird später noch erläutert. Durch das *Measurement-Objekt* wird für alle *Devices* das Signal zur Datenproduktion gegeben. Die Daten werden dann in den verschiedenen *Channeln* abgelegt. Auf die *Channel* können nun auch andere *Devices* zugreifen, zum Beispiel zum Anzeigen der Daten oder zur Weiterverarbeitung, wobei zu beachten ist, dass die Daten in den *Channeln* nicht verändert werden. Die weiter verarbeiten Daten werden von den *Devices* wiederum in eigenen *Channeln* abgelegt. Beim Speichern der Daten am Ende einer Messung werden aus allen *Channeln* die Daten in einzelne Textdateien

abgelegt, sodass auch nach einiger Zeit noch nachvollzogen werden kann, mit welchem *Device* welche Daten produziert wurden.

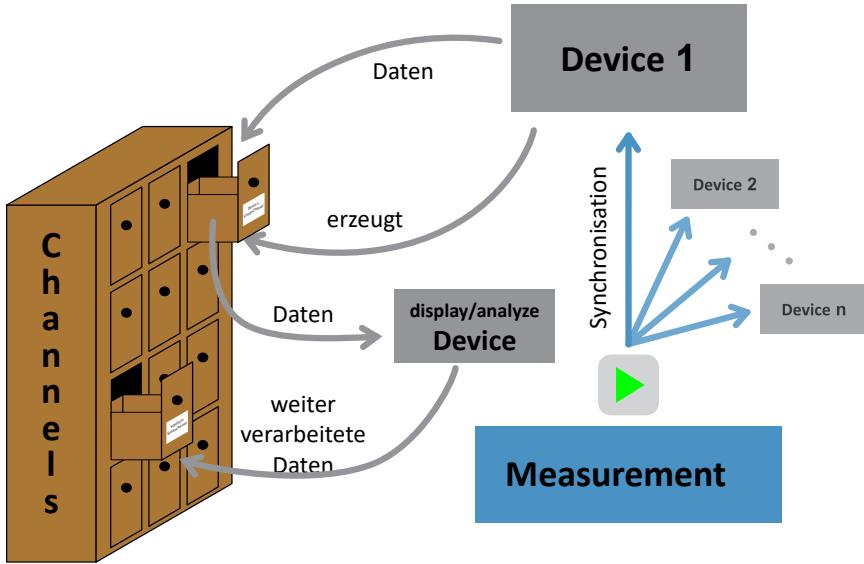


Abbildung A.1.1: Schematische Darstellung der Funktionsweise des Messprogramms METRO. Das *Measurement-Objekt* koordiniert den Messprozess aller geöffneten *Devices*, die wiederum die Daten produzieren und in *Channels* ablegen. Aus den *Channels* können andere *Devices* die Daten auslesen und weiter verarbeiten.

A.2 Messroutine

Wie genau eine Messung abläuft, wird im *Measurement-Objekt* festgelegt, welches der in Abbildung A.2.1 gezeigten Routine folgt. Als erstes kommt die Vorbereitungsphase, in der zunächst vom Controller die Verbindungen für den Austausch der Signale aufgebaut werden und dann das Signal „prepared“ gesendet wird, welches dafür sorgt, dass auch die *Devices* in die Vorbereitungsphase starten. Alle Signale werden von den *Devices* empfangen und sorgen dafür, dass auch die *Devices* in die entsprechenden Phase der Messroutine eintreten. In der Vorbereitungsphase werden alle nötigen Einstellungen getroffen. Darauf startet der erste *Step*. Ein *Step* bildet bei METRO einen Messschritt bei gleichbleibenden Parametern. Je nach Art der Messung kann die Anzahl der *Steps* variieren. Fest gelegt wird diese im nächsten Punkt „get point“, bei dem der sogenannte *Point-Operator* die eingestellten Parameter abruft und weiter gibt. Hier gibt es verschiedene Varianten des *Point-Operators*. Die Standardeinstellung für eine einfache Messung

ohne weitere Parametervariation ist *ExtendablePoints*. Dies sorgt dafür, dass die Messung so lange läuft (beliebig viele Steps durchläuft), bis sie vom Benutzer händisch gestoppt wird. Wird dagegen eine Messstudie durchgeführt, bei der ein oder mehrere Parameter systematisch variiert werden, so wird die Einstellung *FixedPoints* verwendet. Hierbei werden feste Werte für die Parameter und somit eine feste Anzahl an Steps vorgegeben.

Nachdem die Parameterwerte ausgelesen sind, übermittelt der *Point-Operator* in dem Schritt „move scan“ den nächsten Wert an den *Scan-Operator*. Dieser sorgt dafür, dass die Parameter auch durch die zugehörigen *Device* eingestellt werden. Daher ist der *Scan-Operator* für jedes *Device* verschieden, wobei die Grundstruktur von METRO vorgegeben ist. Soll allerdings keine Parametervariation vorgenommen werden, so wird die Standardeinstellung *VirtualScan* verwendet. Im nächsten Schritt „trigger“ kann mittels des *Trigger-Operators* die Messung auf ein externes Signal abgestimmt werden. Dieser wird im Allgemeinen auf der Standardeinstellung *ImmediateTrigger* belassen. Der *Trigger-Operator* startet die Messung mit dem Signal „started“ und ruft dann den *Limit-Operator* im Schritt „limit“ auf. Erhalten die *Device* das Startsignal, so beginnt der zuvor beschriebene und in Abbildung A.1.1 dargestellte Vorgang.

Der *Limit-Operator* begrenzt diesen Vorgang und somit die Messung. Die Standardeinstellung hierbei ist *ManualLimit*, wobei der Benutzer selbst den nächsten *Step* einleitet. Des Weiteren steht sowohl die Option eines Zeitlimits mit der Einstellung *TimeLimit*, sowie die eines Limits über die Anzahl der aufgenommenen Daten mit der Einstellung *CountLimit* zur Verfügung. Ist das Limit erreicht, wird das Signal „stopped“ gesendet und die Messung wird gestoppt. Darauf wird wieder der *Point-Operator* aufgerufen. Dieser stellt den nächsten Parameterwert ein. Wenn allerdings alle vom Anwender voreingestellten Werte verwendet wurden, beendet der *Point-Operator* die Messung mit dem Signal „finalized“. Es gibt an dieser Stelle auch noch die Möglichkeit, die gesamte Messreihe, den sogenannten *Scan*, erneut durchzuführen. Dazu muss zu Beginn die Anzahl der *Scans* auf einen Wert größer eins gesetzt werden.

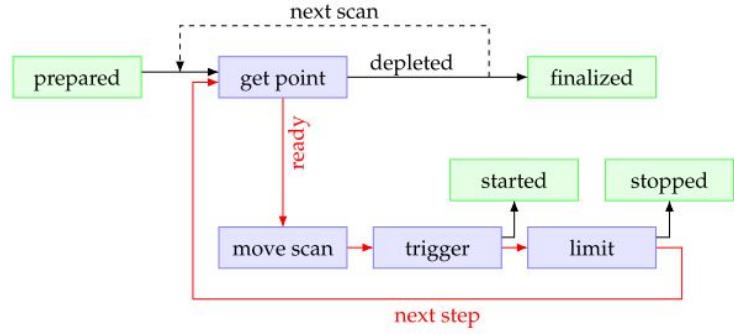


Abbildung A.2.1: Schematische Darstellung der Messroutine des Messprogramms METRO. Die gesendeten Signale sind in grün und die auftretenden Operatoren in blau veranschaulicht [49].

A.2.1 Messroutine des QMS-Devices

Intern bedeutet die Durchführung einer Messung für das QMS-Device auch das Folgen der zuvor beschrieben Routine (Abschnitt A.2). Jedes Mal, wenn von den Operatoren der Routine ein Signal gesendet wird, muss auch das QMS-Device etwas tun. Damit die Signale auch zwischen dem Controller und den *Devices* ausgetauscht werden können, wird zunächst, noch bevor die Vorbereitungsphase beginnt, die Verbindungen zwischen diesen aufgebaut. Beginnt die Vorbereitungsphase mit dem Signal „prepared“, so wird auch im QMS-Device alles für die kommende Messung vorbereitet. Dabei wird die aktive Zeit der Filamente auf 12h gesetzt und dem QMS die zu messenden Spektren übermittelt.

Die nächsten Punkte in der Routine werden hauptsächlich vom Controller durchgeführt. Wird allerdings eine systematische Messstudie mit den Parametern der Ionenquelle durchgeführt, so wird der im QMS-Device definierte *Scan-Operator* verwendet. Dieser übermittelt den Befehl den gewünschten Parameter zu verändern an das QMS und gibt ein Signal an den Controller sobald das QMS die Einstellung des Parameters bestätigt hat. Darauf wird die eigentliche Messung mit dem Signal „started“ des *Trigger-Operators* begonnen. Dieses Signal ruft im QMS-Device die interne Messroutine auf. Hierbei wird ein Timer gestartet, der in regelmäßigen Abständen dafür sorgt, dass dem QMS der Befehl zum Messen gegeben wird. Die hierbei empfangenen Daten werden vorverarbeitet und dann in die nächste interne Station des QMS-Devices gegeben, wo dann die gewünschten Informationen herausgefiltert werden und diese in die entsprechenden *Channels* gelegt werden.

Nach Erreichen des eingestellten Limits wird das Signal „stopped“ gesendet. Dieses hält im QMS-Device den Timer an und unterbricht so die interne Messroutine. Am Ende einer kompletten Messreihe wird das Signal „finalized“ gegeben, um die Messroutine von METRO zu verlassen. Auch das QMS-Device muss die Messung nachbereiten. Es setzt die maximale verbleibende aktive Zeit der Filamente wieder zurück auf 5min und übermittelt dem QMS, dass keine Messungen mehr durchgeführt werden. Dies muss geschehen, damit das QMS wieder offen für alle Einstellungen ist.

B Informationen zu den Messstudien

In diesem Abschnitt sind alle Informationen und Abbildungen, die aus Platzgründen und für eine bessere Übersichtlichkeit nicht mit in den Hauptteil dieser Arbeit mit aufgenommen werden konnten, zu allen sechs Datensätzen der Messstudien zur Fragmentation der Wassercluster zusammengefasst. In den Tabellen B.1, B.2 und B.3 sind alle wichtigen Informationen zu den Messungen der drei Clusterspezies aufgelistet. Generell weisen die Messstudien bis auf die letzte eine lange Messdauer auf. Der Grund hierfür lag an einem Kommunikationsproblem der Messsoftware METRO mit der Steuereinheit des QMS, sodass zwischen jedem Step erst noch eine Weile gewartet werden musste, bis das QMS weiter messen konnte. Dieses Problem wurde für die letzte Messstudie behoben, wodurch diese signifikant weniger Zeit brauchte. Etwaige zeitliche Effekte im QMS oder der Clusterquelle hatten somit einen größeren Einfluss auf die Messstudien, was bei der Beurteilung der Daten berücksichtigt werden muss.

Art der Messung	E_{el} [eV]	E_I [eV]	I_{Em} [mA]	U_{Ex} [V]	Scans	L/S	Dauer	SpA	Detektor	Massen [amu]
Vorher-messung	70	5,5	1	-112	-	-	2 h	16	Faraday-Cup	15-21
							4 min		Multiplier 3	50-186
Messstudie	30-40	5,5	0,6	-112	4	1	3 h	32	Faraday-Cup	15-21
							33 min		Multiplier 3	50-186
Nachher-messung	70	5,5	1	-112	-	-	55 min	16	Faraday-Cup	15-21
									Multiplier 3	50-186
Vorher-messung	70	5,5	1	-112	-	-	2 h	16	Faraday-Cup	15-21
							10 min		Multiplier 3	50-186
Messstudie	50-100	5,5	1	-112	2	2	ca. 3 h	16	Faraday-Cup	15-21
									Multiplier 3	50-186
Nachher-messung	70	5,5	1	-112	-	-	11 min	16	Faraday-Cup	15-21
									Multiplier 3	50-186

Tabelle B.1: Auflistung aller wichtigen Parameter, wie der Elektronenenergie E_{el} , der Ionenenergie E_I , der Anzahl der Loops pro Step (L/S) bei einer Messstudie und der Massenschritte pro atomarer Masseneinheit (SpA) der einzelnen Messungen für H_2O -Cluster. Für alle Messungen wurde eine Clusterquellentemperatur von $80^\circ C$ und eine Genauigkeit von 5 verwendet.

Art der Messung	E_{el} [eV]	E_I [eV]	I_{Em} [mA]	U_{Ex} [V]	Scans	L/S	Dauer	SpA	Detektor	Massen [amu]
Vorher-messung	70	5,5	1	-112	-	-	2h 8 min	16	Faraday-Cup	17-24
									Multiplier 3	57-207
Messstudie	30-40	5,5	0,6	-112	4	1	5 h 9 min	32	Faraday-Cup	17-23
									Multiplier 3	57-207
Nachher-messung	70	5,5	1	-112	-	-	32 min	16	Faraday-Cup	17-23
									Multiplier 3	57-207
Vorher-messung	70	5,5	1	-112	-	-	1 h 38 min	16	Faraday-Cup	17-23
									Multiplier 3	57-207
Messstudie	50-100	5,5	1	-112	4	1	5 h 9 min	32	Faraday-Cup	17-23
									Multiplier 3	57-207
Nachher-messung	70	5,5	1	-112	-	-	42 min	16	Faraday-Cup	17-23
									Multiplier 3	57-207

Tabelle B.2: Auflistung aller wichtigen Parameter, wie der Elektronenenergie E_{el} , der Ionenenergie E_I , der Anzahl der Loops pro Step (L/S) bei einer Messstudie und der Massenschritte pro atomarer Masseneinheit (SpA) der einzelnen Messungen für D_2O -Cluster. Für alle Messungen wurde eine Clusterquellentemperatur von 80°C und eine Genauigkeit von 5 verwendet.

Art der Messung	E_{el} [eV]	E_I [eV]	I_{Em} [mA]	U_{Ex} [V]	Scans	L/S	Dauer	SpA	Detektor	Massen [amu]
Vorher-messung	70	5,5	1	-112	-	-	10 min	16	Faraday-Cup	15-23
									Multiplier 3	50-207
Messstudie	30-40	5,5	0,6	-112	4	1	5 h 27 min	32	Faraday-Cup	15-23
									Multiplier 3	50-207
Nachher-messung	70	5,5	1	-112	-	-	11 min	16	Faraday-Cup	15-23
									Multiplier 3	50-207
Vorher-messung	70	5,5	1	-112	-	-	2 h 31 min	16	Faraday-Cup	15-23
									Multiplier 3	50-207
Messstudie	50-100	5,5	1	-112	4	1	2 h 54 min	32	Faraday-Cup	15-23
									Multiplier 3	50-207
Nachher-messung	70	5,5	1	-112	-	-	14 min	16	Faraday-Cup	15-23
									Multiplier 3	50-207

Tabelle B.3: Auflistung aller wichtigen Parameter, wie der Elektronenenergie E_{el} , der Ionenenergie E_I , der Anzahl der Loops pro Step (L/S) bei einer Messstudie und der Massenschritte pro atomarer Masseneinheit (SpA) der einzelnen Messungen für $(H_2O)(D_2O)$ -Cluster. Für alle Messungen wurde eine Clusterquellentemperatur von 80°C und eine Genauigkeit von 5 verwendet.

B.1 2D-Darstellungen der einzelnen Scans

Hier finden sich nun alle 2D-Darstellungen der einzelnen Scans für die jeweiligen Messstudien der drei Clusterspezies:

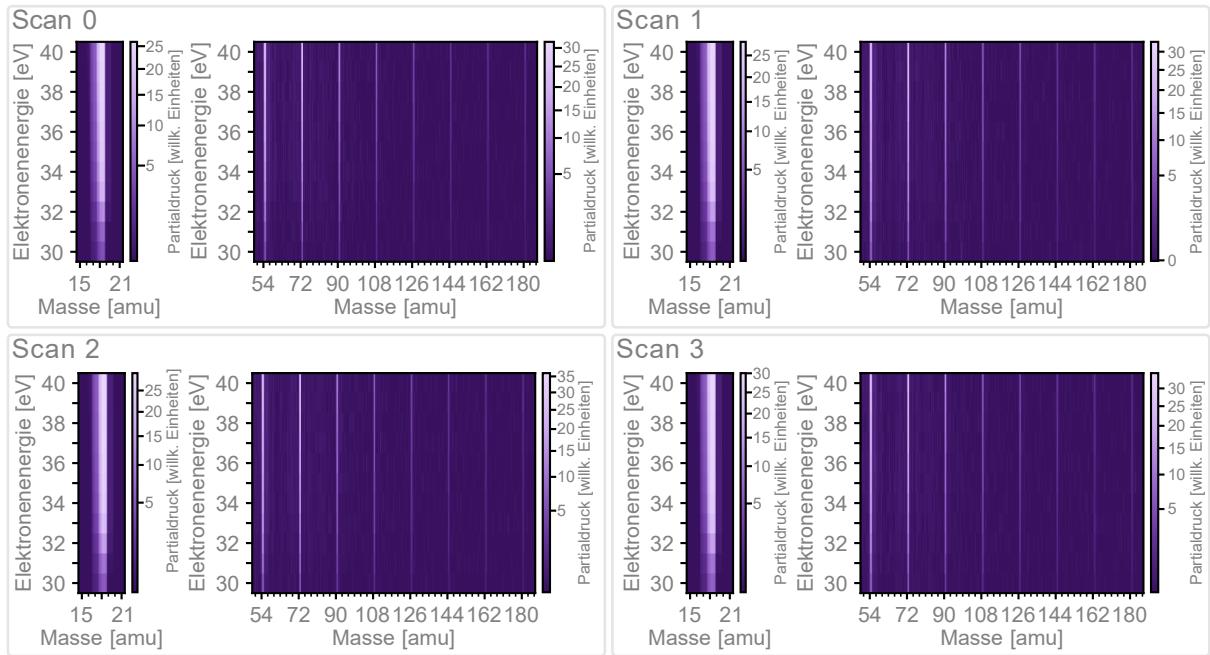


Abbildung B.1.1: Die einzelnen Scans der Messstudie von H_2O -Cluster bei der Variation der Energie der ionisierenden Elektronen von 30eV bis 40eV.

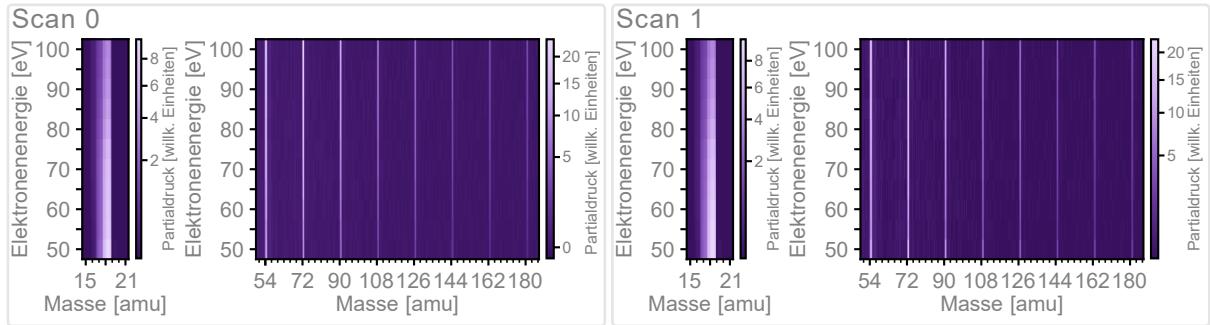


Abbildung B.1.2: Die einzelnen Scans der Messstudie von H_2O -Cluster bei der Variation der Energie der ionisierenden Elektronen von 50eV bis 100eV.

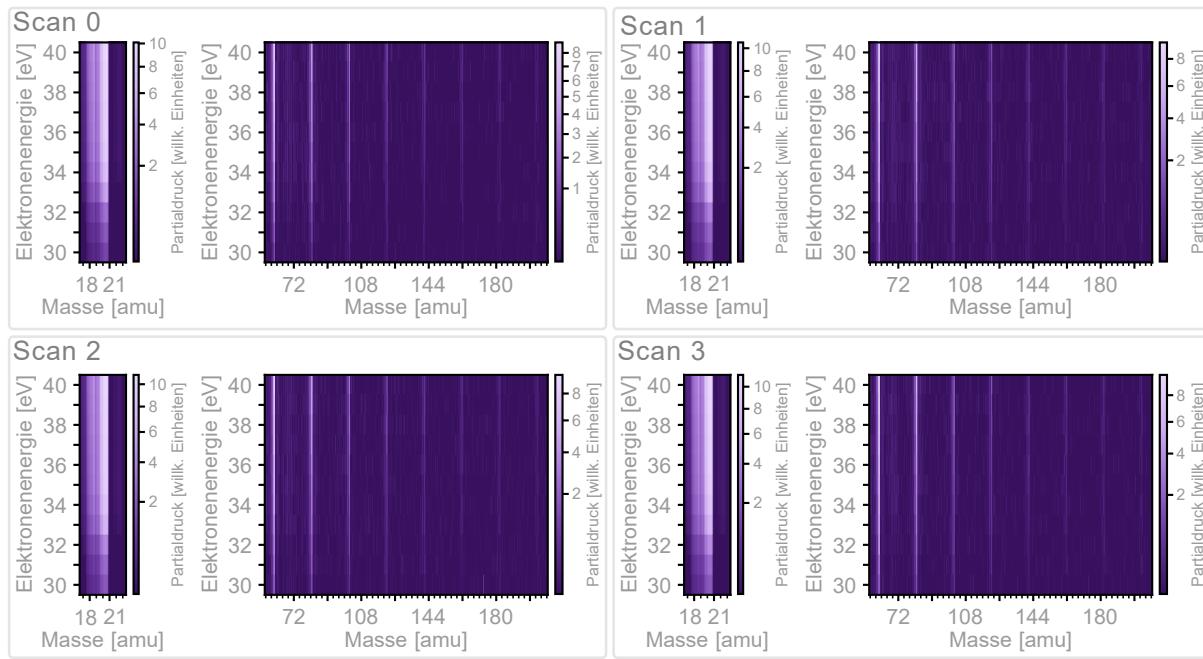


Abbildung B.1.3: Die einzelnen Scans der Messstudie von D₂O-Cluster bei der Variation der Energie der ionisierenden Elektronen von 30eV bis 40eV.

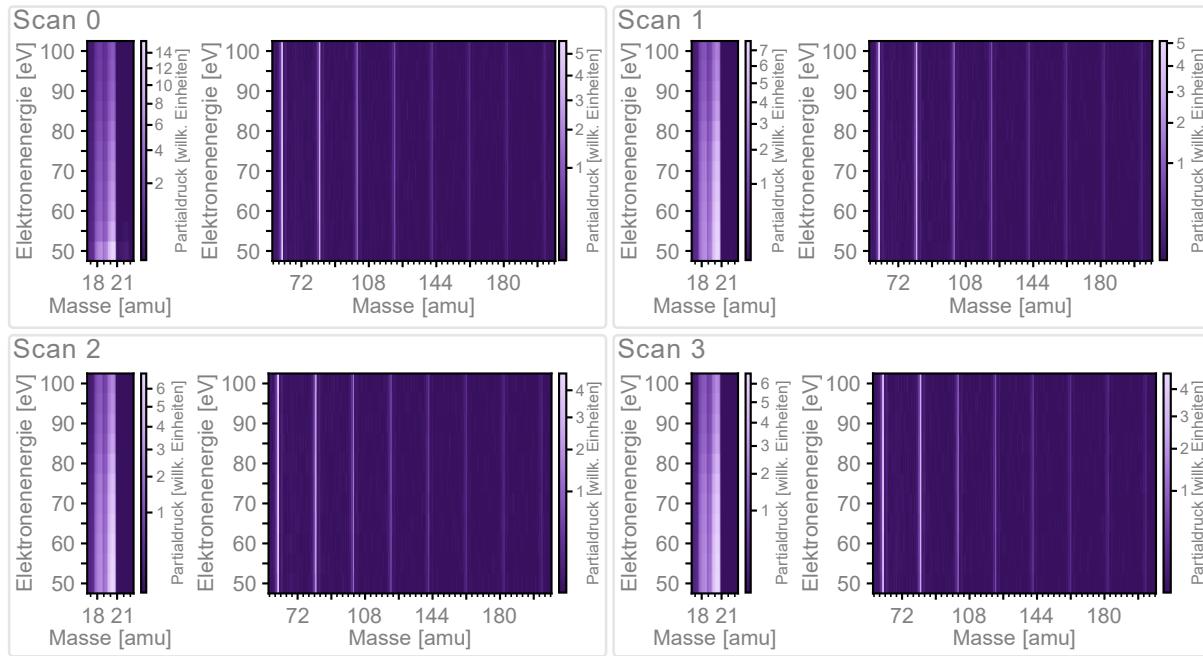


Abbildung B.1.4: Die einzelnen Scans der Messstudie von D₂O-Cluster bei der Variation der Energie der ionisierenden Elektronen von 50eV bis 100eV.

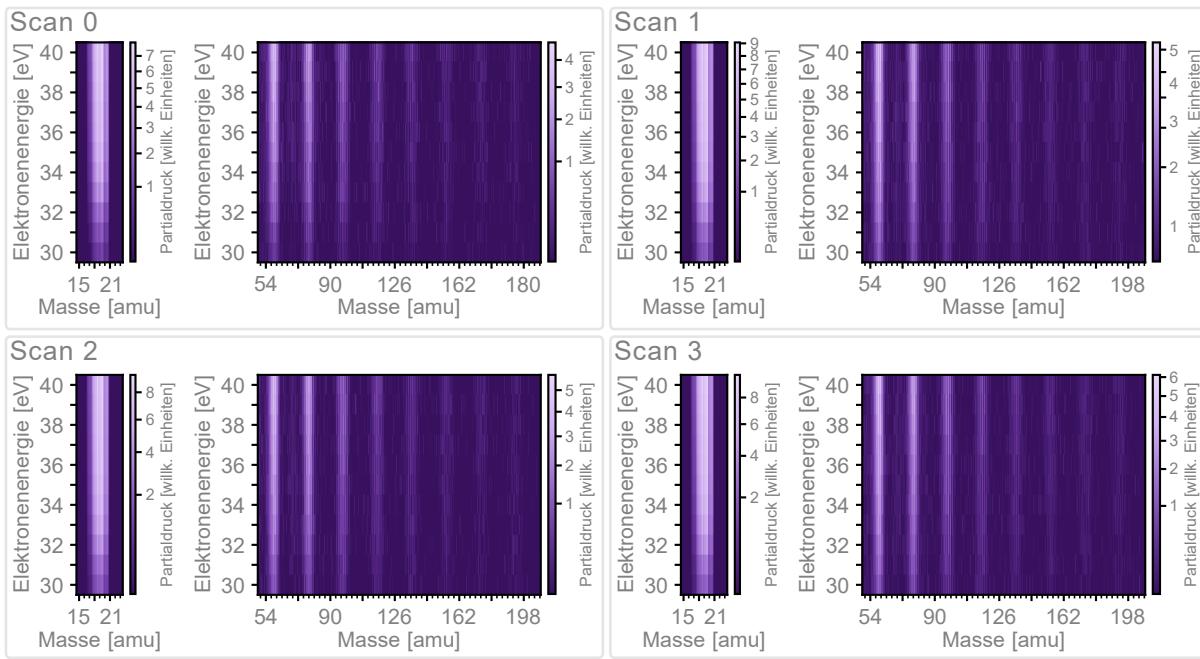


Abbildung B.1.5: Die einzelnen Scans der Messstudie von $(\text{H}_2\text{O})\text{(D}_2\text{O})$ -Cluster bei der Variation der Energie der ionisierenden Elektronen von 30eV bis 40eV.

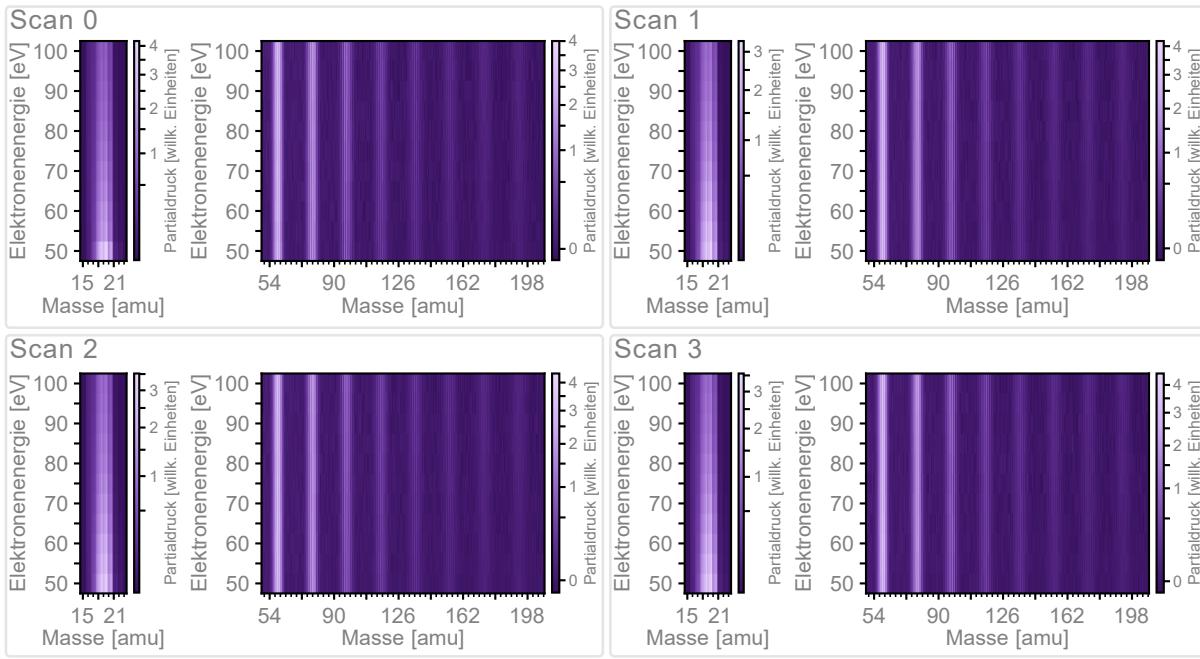


Abbildung B.1.6: Die einzelnen Scans der Messstudie von $(\text{H}_2\text{O})\text{(D}_2\text{O})$ -Cluster bei der Variation der Energie der ionisierenden Elektronen von 50eV bis 100eV.

B.2 Intensität in Abhängigkeit von der Elektronenenergie

Dieser Abschnitt enthält alle Abbildungen der Intensitäten vor und nach der Korrektur in Abhängigkeit von der Energie des ionisierenden Elektrons.

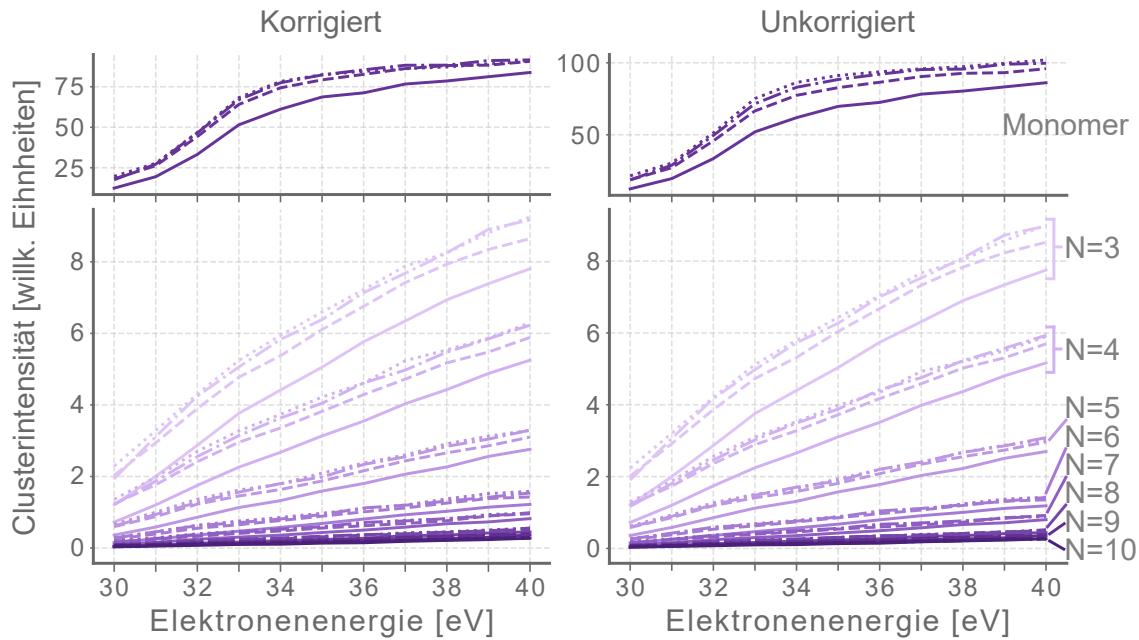


Abbildung B.2.1: Intensitäten der Messstudie von H_2O -Cluster bei einer Variation der Energie der ionisierenden Elektronen von 30 eV bis 40 eV in 1 eV-Schritten vor (rechts) und nach (links) der Korrektur, wobei die durchgezogene Linie dem ersten Scan, die gestrichelte Linie dem zweiten Scan, die Punktgestrichelte Linie dem dritten und die gepunktete Linie dem vierten Scan entspricht.

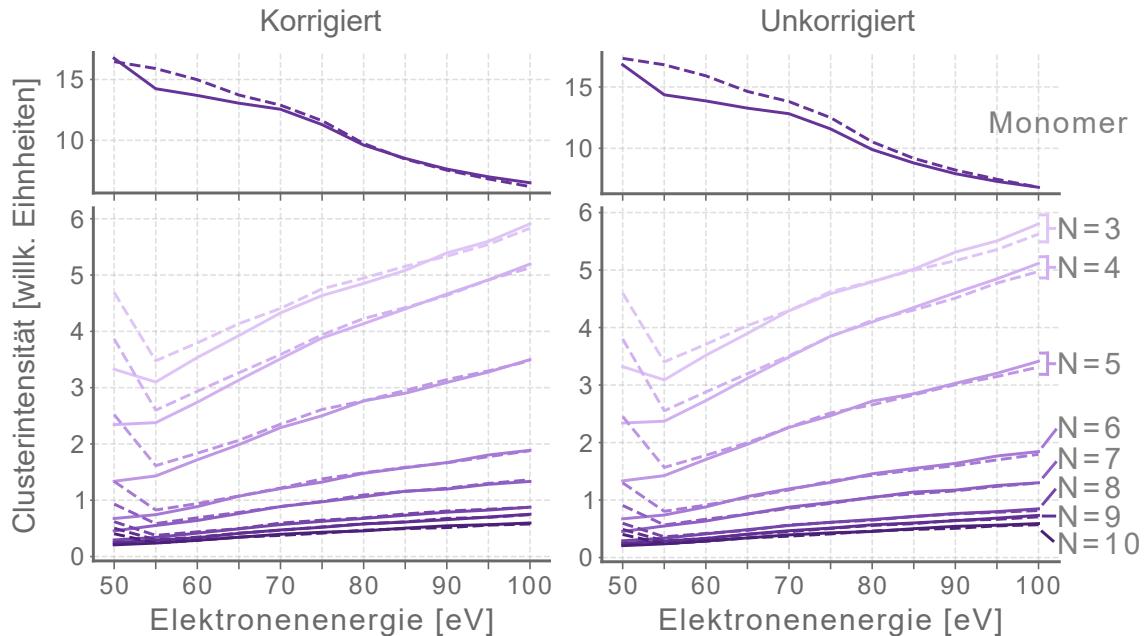


Abbildung B.2.2: Intensitäten der Messstudie von H_2O -Cluster bei einer Variation der Energie der ionisierenden Elektronen von 50 eV bis 100 eV in 5 eV-Schritten vor (rechts) und nach (links) der Korrektur, wobei die durchgezogene Linie dem ersten Scan und die gestrichelte Linie dem zweiten Scan entspricht.

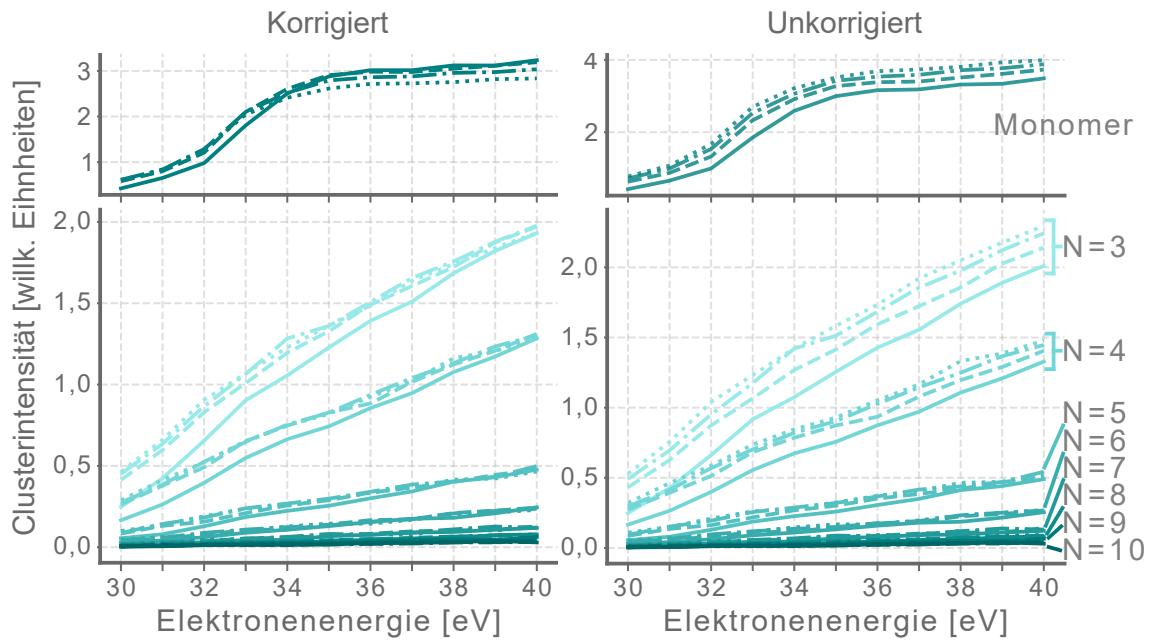


Abbildung B.2.3: Intensitäten der Messstudie von D₂O-Cluster bei einer Variation der Energie der ionisierenden Elektronen von 30 eV bis 40 eV in 1 eV-Schritten vor (rechts) und nach (links) der Korrektur, wobei die durchgezogene Linie dem ersten Scan, die gestrichelte Linie dem zweiten Scan, die Punktgestrichelte Linie dem dritten und die gepunktete Linie dem vierten Scan entspricht.

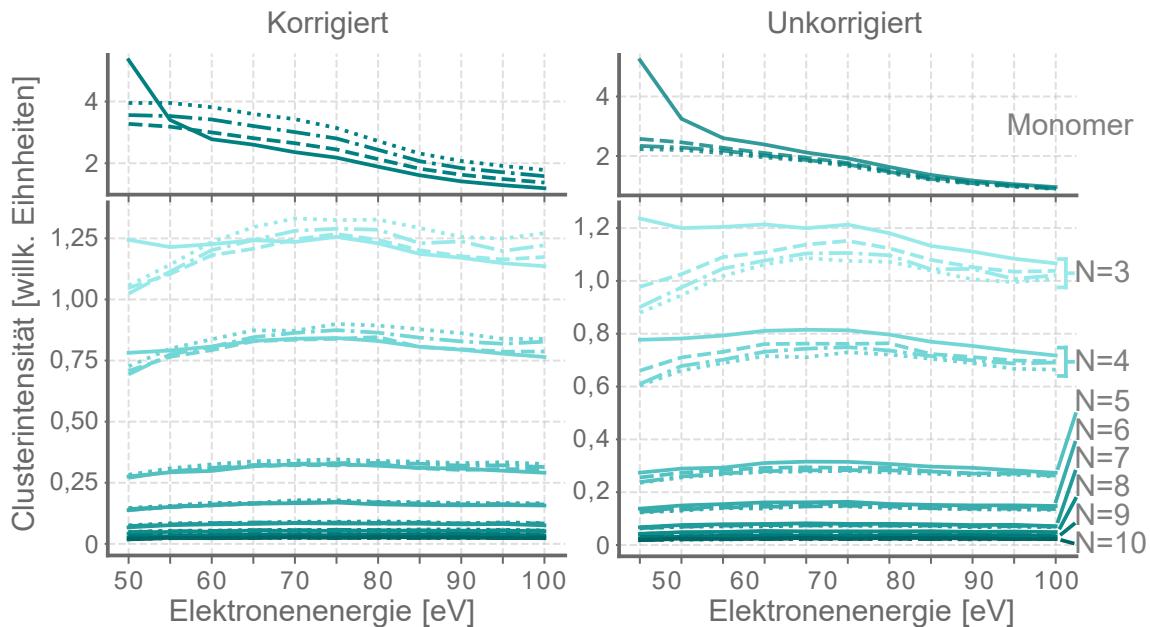


Abbildung B.2.4: Intensitäten der Messstudie von D₂O-Cluster bei einer Variation der Energie der ionisierenden Elektronen von 50 eV bis 100 eV in 5 eV-Schritten vor (rechts) und nach (links) der Korrektur, wobei die durchgezogene Linie dem ersten Scan, die gestrichelte Linie dem zweiten Scan, die Punktgestrichelte Linie dem dritten und die gepunktete Linie dem vierten Scan entspricht.

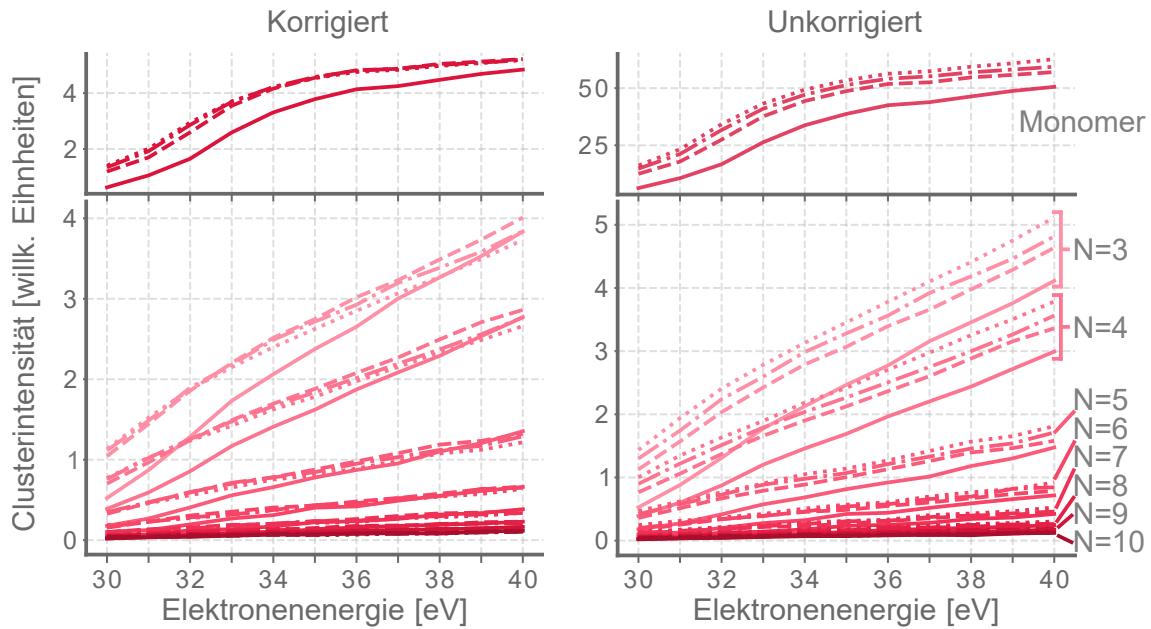


Abbildung B.2.5: Intensitäten der Messstudie von $(\text{H}_2\text{O})(\text{D}_2\text{O})$ -Cluster bei einer Variation der Energie der ionisierenden Elektronen von 30eV bis 40eV in 1eV-Schritten vor (rechts) und nach (links) der Korrektur, wobei die durchgezogene Linie dem ersten Scan, die gestrichelte Linie dem zweiten Scan, die Punkt-gestrichelte Linie dem dritten und die gepunktete Linie dem vierten Scan entspricht.

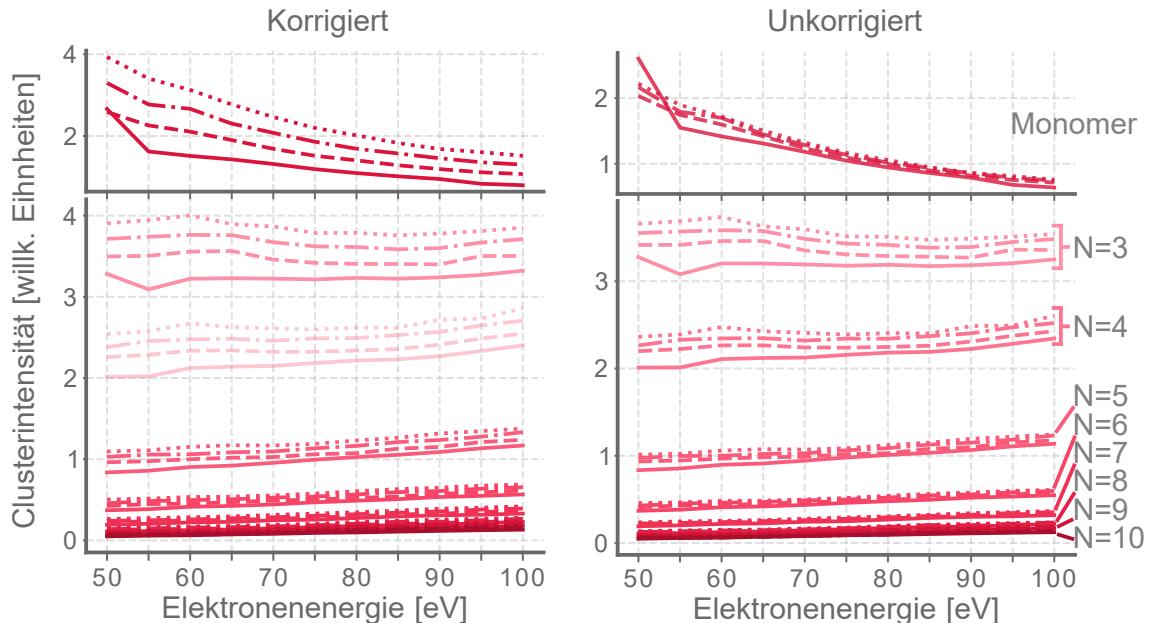


Abbildung B.2.6: Intensitäten der Messstudie von $(\text{H}_2\text{O})(\text{D}_2\text{O})$ -Cluster bei einer Variation der Energie der ionisierenden Elektronen von 50eV bis 100eV in 5eV-Schritten vor (rechts) und nach (links) der Korrektur, wobei die durchgezogene Linie dem ersten Scan, die gestrichelte Linie dem zweiten Scan, die Punkt-gestrichelte Linie dem dritten und die gepunktete Linie dem vierten Scan entspricht.

Erklärung

Hiermit bestätige ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Die Stellen meiner Arbeit, die dem Wortlaut oder dem Sinn nach anderen Werken entnommen sind, habe ich unter Angabe der Quelle kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in dieser oder einer ähnlichen Form noch nicht im Rahmen einer anderen Prüfung vorgelegen.

Ort, Datum

Unterschrift