

Clusterphysik

Moderne Molekülphysik

Michael Martins

michael.martins@desy.de

- Folien werden im Web bereitgestellt
<http://uniexp.desy.de/e47434/e47780/>

- Vorlesung im Masterstudiengang Physik und Nanowissenschaften
- Insgesamt 5 LP
- 2 SWS Vorlesung, Mittwoch
- 2 SWS Übung, Mittwoch, PC Pool

Einleitung

- 1 Was sind Cluster
- 2 Einführung in die Quantenchemie
Elektronische und geometrische Struktur von Molekülen und Clustern
- 3 Quellen für Cluster
- 4 Präparation von massenselektierten Clustern
Massenspektroskopie, Fallen und Detektoren

Clusterphysik

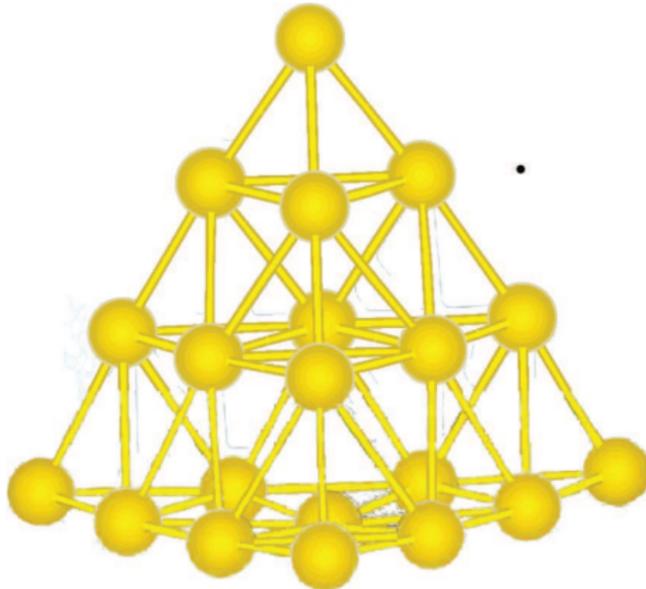
- 1 van-der-Waals Cluster
- 2 Strukturbestimmung von Clustern
- 3 Metallcluster
 - Struktur einfacher Metallcluster
 - Magnetismus
 - Katalyse
- 4 Kohlenstoffcluster (Fullerene und Nanotubes)
- 5 Halbleitercluster
- 6 Deponierte Cluster
- 7 Rumpfniveauspektroskopie an Clustern und Molekülen

Teil 1

Einleitung

Was ist ein Cluster

- Ansammlung von N Atomen oder Molekülen
- Abzählbare Anzahl N zwischen 3 und $\approx 10^5$
- Im allgemeine chemisch reaktiv



Au₂₀ Cluster

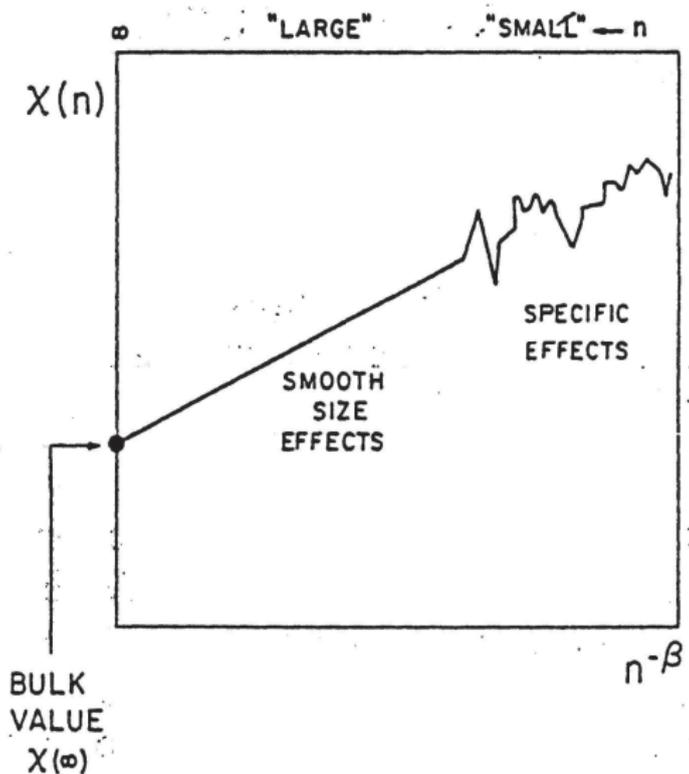
Was ist das Interessante an Clustern ?

- Physikalische und Chemische Eigenschaften unterscheiden sich grundsätzlich von denen von Atomen und Festkörpern
- Eigenschaften ändern sich stark mit der Anzahl der Atome N
- Cluster sind **klein genug** um leistungsfähige, theoretische Methoden anzuwenden und sie sind **groß genug**, um **komplexe Phänomene** zu zeigen
→ Phasenübergänge, Magnetismus, Supraleitung, ...

Ziele

- Verstehen, wie sich die Eigenschaften ändern
- Maß geschneiderte neuen Materialien mit speziellen, an eine Anwendung angepassten Eigenschaften
 - Einfluß der Größe – Zahl der Atome, Adsorbate an den Clustern
 - Einfluß der Form – z.B. Kette, Ellipsoid, Kugel, Quader, ...

Universelle Größenabhängigkeit



Einteilung von Clustern

- Mikrocluster: $N = 3 - 12$
Es gibt nur Oberflächen Atome.
- Kleine Cluster: $N = 13 - 100$
Es gibt viele isomere Strukturen mit vergleichbarer Energie



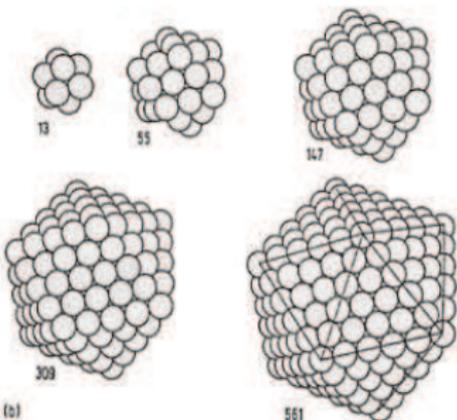
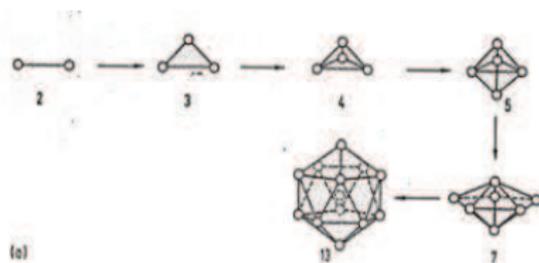
- Große Cluster: $100 > N > 1000$
Langsamer Übergang zum Festkörper
- Mikrokristallite: $N > 1000$
kleiner Festkörper

Aus welchen Materialien werden Cluster erzeugt

- **Edelgase** – van der Waals Bindung
- **Metalle** – metallische Bindung durch delokalisierte Elektronen
Cluster aus Materialien, die als Festkörper metallische Eigenschaften haben werden i.A. als Metallcluster bezeichnet. Sie müssen aber nicht zwangsläufig metallische Eigenschaften (Leitfähigkeit etc.) haben.
- **Halbleiter** – kovalente Bindung
- **Alkalihalogenide** – ionische Bindung
- **Wasser** und organische Substanzen – Wasserstoffbrückenbindung

D.h., Cluster lassen sich aus eigentlich allen Materialien erzeugen

Struktur einfacher Cluster



Idee für die Geometrie von Clustern

- Cluster sind so klein, daß ein erheblicher Anteil der Atome an der Oberfläche ist
- Bis $n=12$ gibt es nur Oberflächenatome
- Wie ist das Verhältnis von Oberflächen zur Gesamtzahl der Atome ?

Struktur einfacher Cluster

- Volumen eines Clusters

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3 = N \left(\frac{4}{3}\pi r^3 \right) \quad (1)$$

r : Atomradius, N : Zahl der Atome

- Clustergröße

$$R = rN^{1/3} \quad (2)$$

- Zahl der Oberflächenatome N_{sur} ergibt sich aus der Oberfläche S und der Fläche eines Atoms an der Oberfläche s

$$N_{sur} \approx \frac{S}{s} \approx 4 \left(\frac{R}{r} \right)^2 \approx 4n^{2/3} \text{ mit } S = 4\pi \cdot R^2, s \approx \pi \cdot r \quad (3)$$

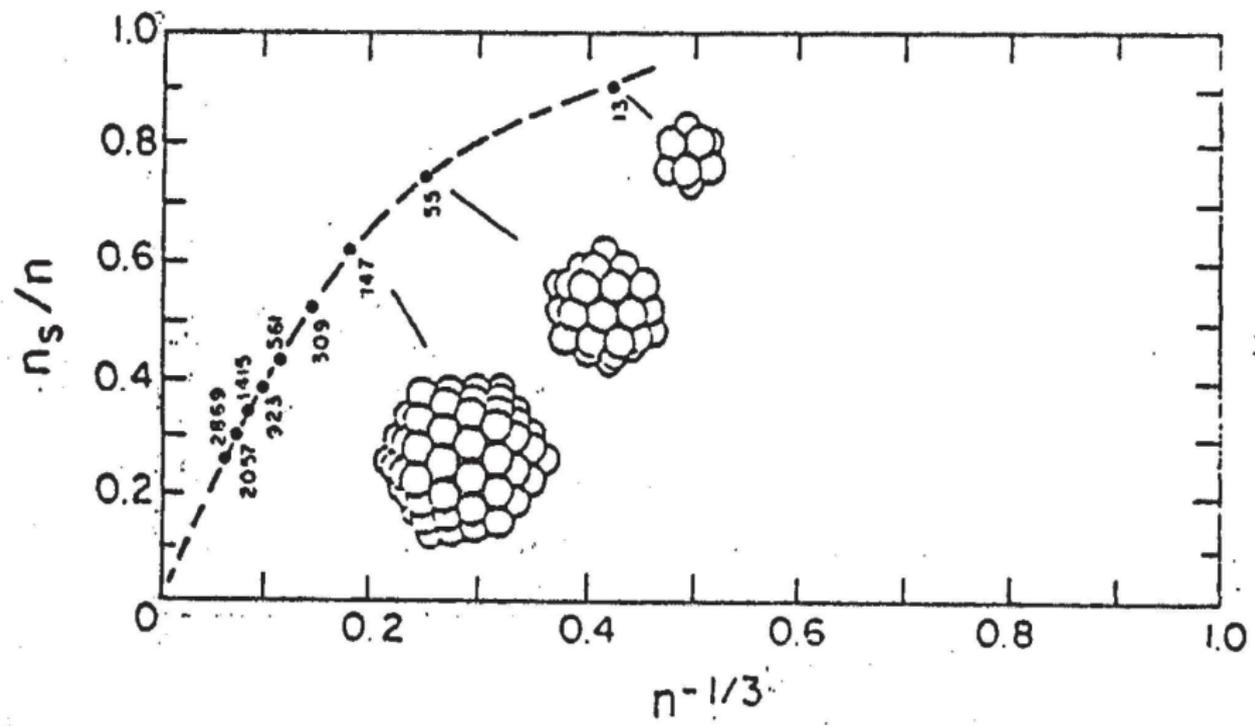
- Das Verhältnis von Oberflächenatomen zur Gesamtzahl ist damit dann

$$\frac{N_{sur}}{N} \approx 4 \cdot N^{-1/3} \quad (4)$$

Verhältnis Oberfläche – Volumen

Radius (nm)	N	N_{sur}	N_{sur}/N	
1	125	100	0.8	
2	10^3	400	0.4	
10	10^5	$\approx 10^4$	0.08	
100	10^8	$\approx 10^6$	0.008	
10^7	10^{23}	$\approx 10^{16}$	10^{-7}	Bulk

Verhältnis Oberfläche – Volumen

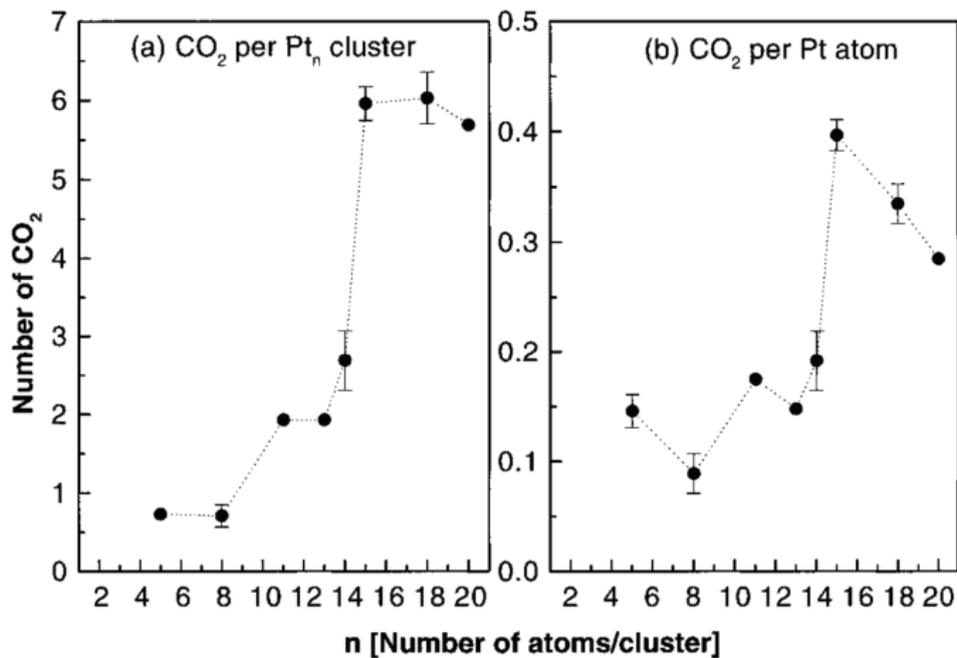


Experimentelle Beispiele

- Katalytische Eigenschaften
Oxidation von CO zu CO₂ mit Pt_n Clustern
- Magnetismus
Magnetische Momente kleiner Fe_n Cluster
- Geometrische Struktur von Molekülen und Clustern

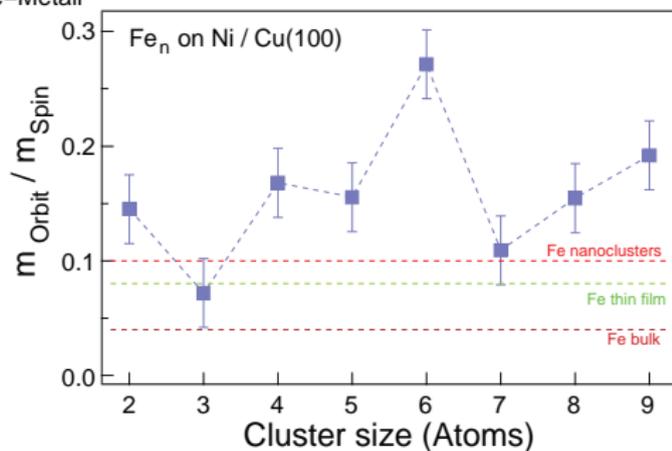
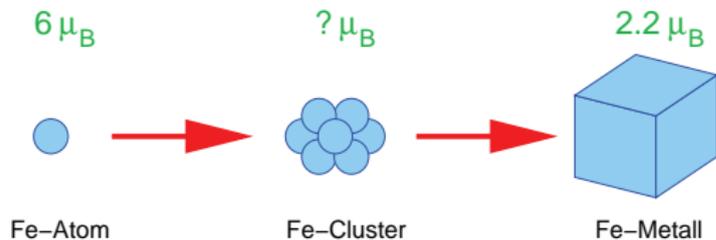
Beispiel: Katalyse

- Katalytische Oxidation von CO zu CO₂: **Every Atom Counts**



Beispiel: Magnetismus

- Was ist das ultimative Limit für magnetische Speichermedien ?



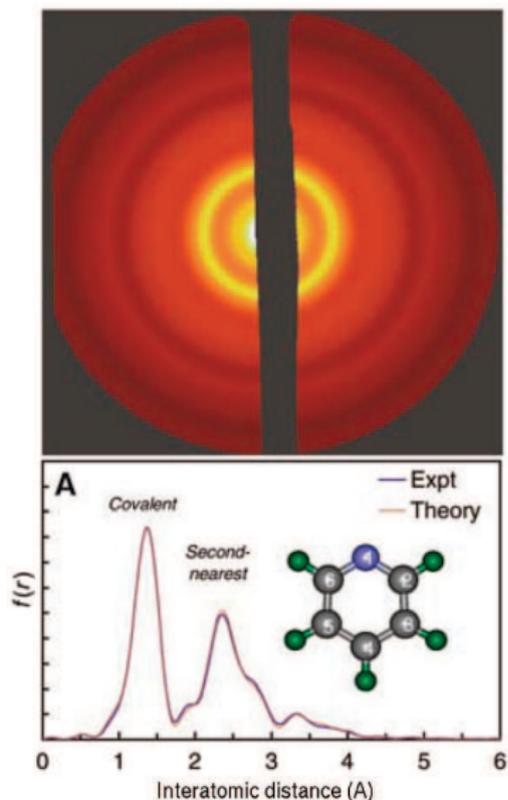
T. Lau et al, PRL **89**, 057201 (2002)

Beispiel: Geometrische Struktur 1

- Elektronenbeugung kann genutzt werden, um die geometrische Struktur von Materialien zu messen
- Festkörper: LEED (Low Energy Electron Diffraction)
- Experimente können auch an freien Molekülen durchgeführt werden
 - UED (Ultrafast Electron Diffraction)
 - Zewail Gruppe
 - Zeitaufgelöst

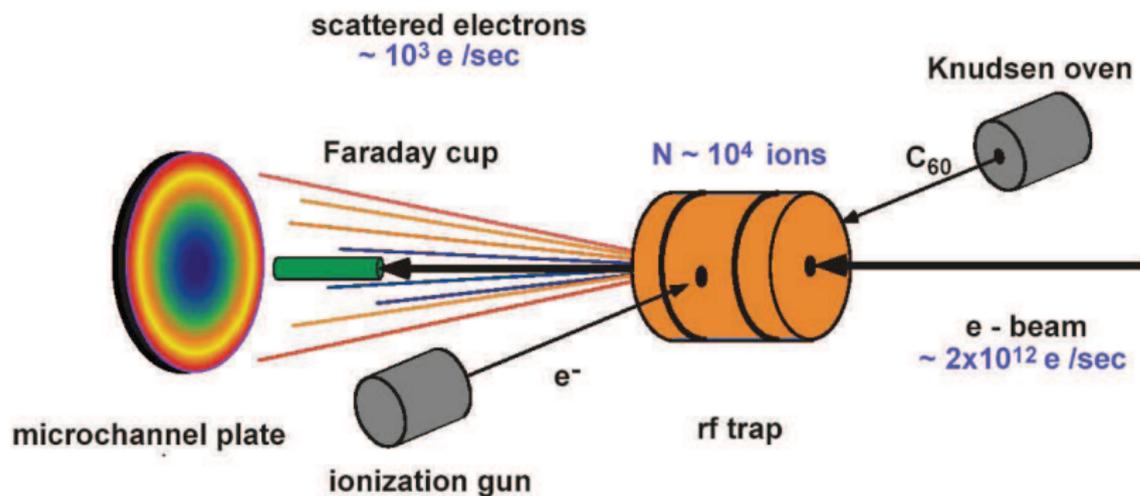
Ihee et al., Science 291, 458 (2001),

Shrinivasan et al., Science 307, 558 (2005)



Beispiel: Geometrische Struktur 2

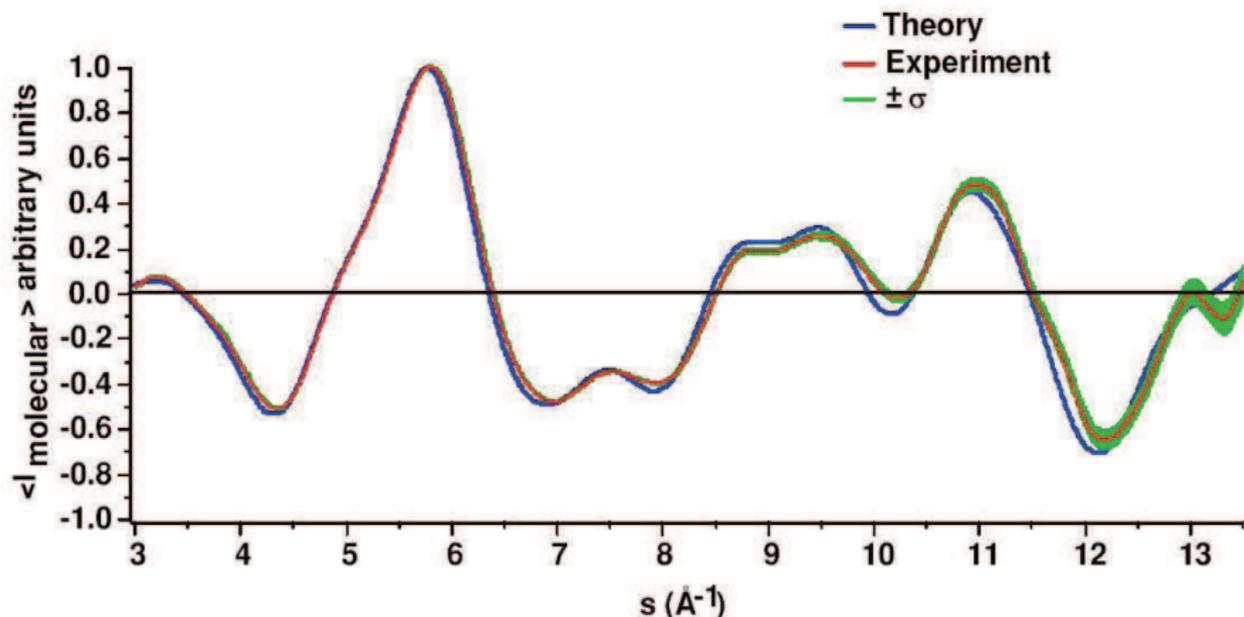
- Experiment kann auch an freien Clustern durchgeführt werden
- Debye-Scherrer Beugungsbild



Krückeberg et al, PRL 85, 4493 (2000)

Beispiel: Geometrische Struktur 3

- Beispiel C_{60} Buckyball (Cluster)
- Bestimmung der Struktur durch Vergleich mit der Theorie möglich



Literatur

- Atomic and Molecular Clusters
(Master's Series in Physics and Astronomy)
Roy Johnston
Taylor and Francis

Die Eigenschaften von Clustern werden durch die Wechselwirkung der Atome und damit der Elektronen untereinander bestimmt.

Einführung in die Quantenchemie

Elektronische Struktur

von

Molekülen und Clustern

Einführung in die Molekülstruktur

- Gegenüber einem Atom hat ein Molekül weitere Freiheitsgrade
 - Keine sphärische Symmetrie
 - Schwingungen
 - Rotationen
- Aber auch die elektronischen Molekülzustände sind sehr viel komplizierter als in einem Atom
- ① Quantenmechanische Behandlung im Rahmen der Schrödingergleichung
- ② Numerische Methoden zur Berechnung molekularer Strukturen und von Clustern

Elektronische Molekül-Zustände

- Schrödinger Gleichung eines beliebigen molekularen Systems mit K Kernen und N Elektronen

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi \quad (5)$$

und dem Hamilton Operator

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= T + V = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^K \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 + V(r, R) \\ V(r, R) &= V_{KK} + V_{Ke} + V_{ee} \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{k>k'}^K \sum_{k=1}^K \frac{Z_k Z_{k'}}{R_{k,k'}} - \sum_{k=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_k}{r_{i,k'}} + \sum_{i>i'}^N \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{i,i'}} \right) \end{aligned}$$

Elektronische Molekül-Zustände

- Keine geschlossene Lösung dieser Schrödinger Gleichung
- Wellenfunktionen $\Psi(r, R_k)$ hängen von den Elektronen r und Kernkoordinaten R_k ab
- Die Elektronendynamik ist aufgrund des Massenunterschiedes immer sehr viel schneller als die Dynamik der Kerne
- Ziel: Separation der Elektronen- und Kernkoordinaten

$$\Psi(r, R_k) = \psi(r; R_k) \cdot \chi(R_k) \quad (6)$$

mit

$\chi(R_k)$ Wellenfunktion der Kerne
 $\psi(r; R_k)$ Wellenfunktion der Elektronen, wobei die R_k Parameter sind

Born-Oppenheimer Näherung

- Trennung der Kern- und Elektronenbewegung

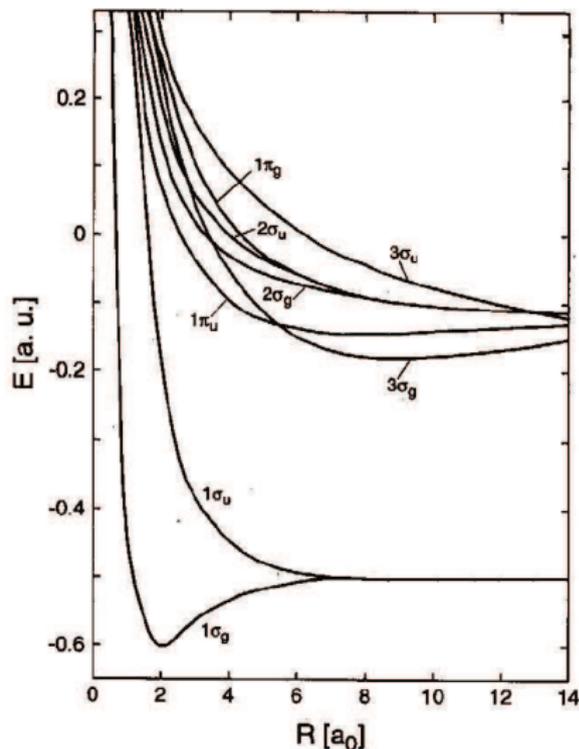
⇒ **Born-Oppenheimer (BO) Näherung**

- Löse die elektronische Schrödinger Gleichung für die $\psi(r; R_k)$ in einem festen Kernpotential $V(R_k)$
- Zwei-atomiges Molekül: Potentialkurve $V(R)$
- Mehr-atomiges Molekül: Hyperpotentialfläche $V(R_1, R_2, \dots, R_K)$
- Elektronische und geometrische Struktur sind “unabhängig”
- Rotation- und Vibration ändern nicht elektronische Struktur

- Keine Berücksichtigung relativistischer Effekte
→ keine Spin-Bahn Wechselwirkung

Born-Oppenheimer Näherung

- Beispiel:
 H_2^+ Potentialkurven
- Zusammenbruch der BO Näherung, wenn sich zwei (Hyper-)Potentialflächen kreuzen
- Energetische Entartung der Potentialfläche führt zu einer Mischung verschiedene geometrischer Zustände
- Für mehr als 2 Atome wird aus der Kreuzung eine “conical intersection”

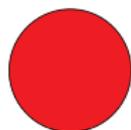
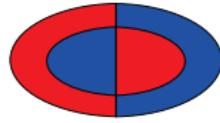
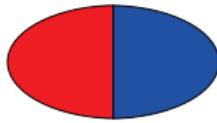
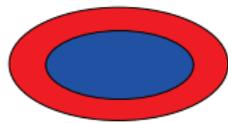
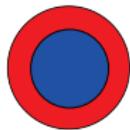
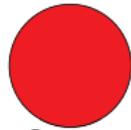
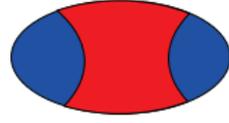
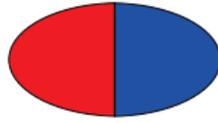


Drehimpuls von Molekülen

- Atom: Zentralfeldpotential $\rightarrow \vec{\ell}$ ist eine Konstante der Bewegung
- Molekül: keine Zentralfeldpotential mehr und somit ist auch $\vec{\ell}$ zeitlich nicht mehr konstant
- Bei festem Kernabstand R eines zweiatomigen Moleküls sind jedoch $|\ell|$ und ℓ_z (Projektion des Drehimpulses auf die Kernachse)

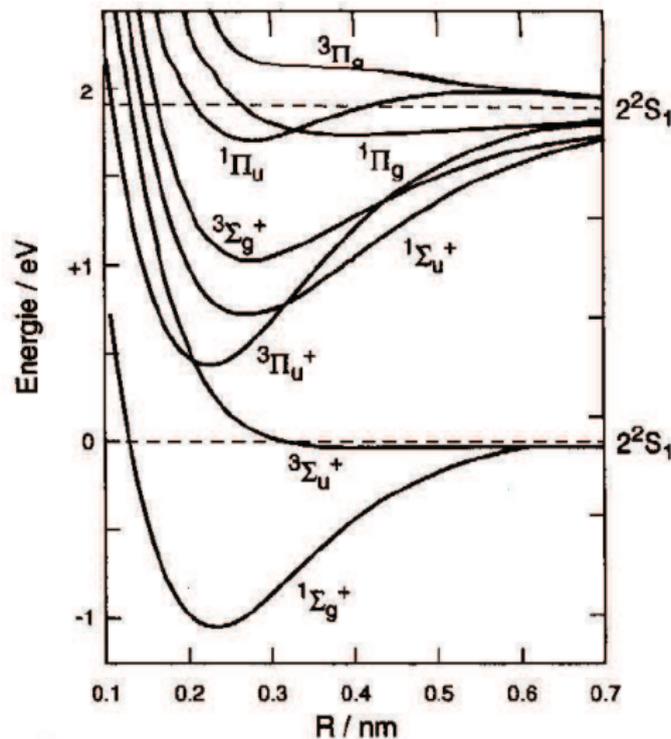
$$\langle \ell_z \rangle = \pm \lambda \hbar \quad (7)$$

Drehimpuls von Molekülen

 $1s\sigma$  $2s\sigma$  $2p\sigma$  $3p\sigma$  $3s\sigma$  $2p\pi$  $3d\sigma$

Bezeichnung Molekül-Zustände

- Bezeichnung der Zustände analog wie in Atomen, jedoch Nutzung griechisches Symbole
- $S \rightarrow \Sigma$, $P \rightarrow \Pi$, $D \rightarrow \Delta$...
- Angabe der Symmetrie der Wellenfunktion über u und g
- Potentialkurven von Li_2 mit Angabe der Zustände



H_2^+ Potentialkurven

Gruppentheorie

- Zur Klassifizierung und um Eigenschaften (z.B. Übergangswahrscheinlichkeiten) von Molekülen und Clustern zu beschreiben, ist die Angabe der Symmetriegruppe sinnvoll
- Definition:
Abbildungen, bei denen das starre Kerngerüst des Moleküls als Ganzes wieder in sich übergeht, heißen Symmetrieeoperationen an dem betreffenden Molekül

Gruppentheorie

- Symmetrieachsen C_n

Ein Molekül besitzt eine n-fache Rotationsachse C_n , wenn sein Kerngerüst bei einer Drehung um den Winkel $\alpha = 2\pi/n$ wieder in sich übergeht.

- Symmetrieebenen σ

Ein Molekül besitzt eine Symmetrieebenen, wenn sein Kerngerüst bei einer Spiegelung aller Kernkoordinaten an dieser Ebene in sich übergeht.

- vertikale Ebene σ_v , wenn die Symmetrieachse C_n höchster Zähligkeit n in dieser Ebene liegt (höchste C_n liegt immer in z-Richtung)

- horizontale Ebene σ_h , wenn die Symmetrieachse C_n senkrecht zu dieser Ebene, also in der xy-Ebene liegt

- Drehspiegelsymmetrieachsen S_n

Ein Molekül besitzt eine n-fache Drehspiegelachse S_n , wenn sein Kerngerüst bei einer Drehung um den Winkel $\alpha = 2\pi/n$ mit nachfolgender Spiegelung aller Kerne an einer Ebene senkrecht

Gruppentheorie

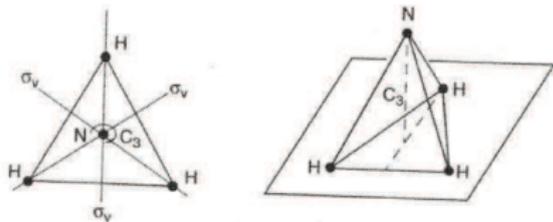
- Schönfliess-Notation

C_n	1 C_n Achse
C_{nv}	1 C_n Achse + n Symmetrieebenen, die die Achse enthalten
C_{nh}	1 C_n Achse + n Symmetrieebenen, senkrecht zur C_n Achse
D_n	1 C_n Achse + n C_2 Achsen senkrecht zur C_n -Achse
D_{nd}	wie D_n , aber zusätzlich n Symmetrieebenen ...
D_{nh}	wie D_n plus 1 Symmetrieebene senkrecht zu C_n
S_n	1 S_n Achse
T_d	alle Symmetrieoperationen eines regulären Tetraeders
O_h	alle Symmetrieoperationen eines Oktaeders bzw. Würfels
I_h	alle Symmetrieoperationen eines Ikosaeders

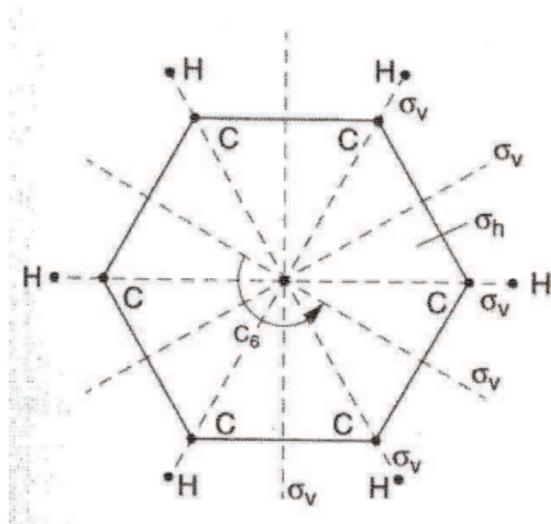
Gruppentheorie

- Wie findet man die Punktgruppe eines Moleküls
 - 1 Wenn das Molekül linear ist, kann es nur zu den Gruppen $C_{\infty v}$ oder $D_{\infty h}$ gehören. Mit Inversionszentrum i $D_{\infty h}$, sonst $C_{\infty v}$
 - 2 Tetraeder $\rightarrow T_d$ Gruppe
 - 3 Oktaeder (z.B. SF_6) gehört es zur O_h Gruppe
 - 4 Wenn es keine C_n Achse mit $n > 1$ gibt, so gehört es zu C_s , wenn eine Symmetrieebene σ vorliegt, zu $C_i = S_2$, wenn ein Inversionszentrum i vorliegt und zu C_1 , wenn es gar keine Symmetrieelemente gibt
 - 5 Bei C_n Achse mit $n > 1$ und ist die Achse gleichzeitig eine S_{2n} Drehspiegelachse, so gehört das Molekül zur Gruppe S_n
 - 6 Gibt es weitere Symmetrieelemente, gehört das Molekül zu den Gruppen D_n , D_{nh} , D_{nd} , C_n , C_{nv} oder C_{nh}

Gruppentheorie

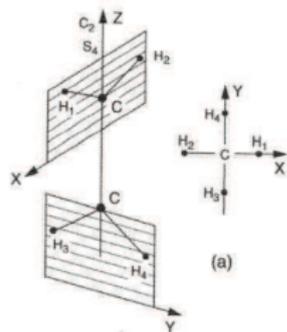


- NH_3 Molekül – C_{3v}

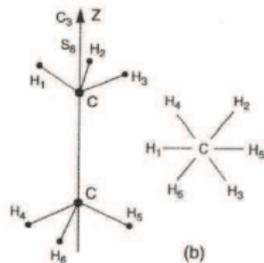


- Benzol C_6H_6 – C_6

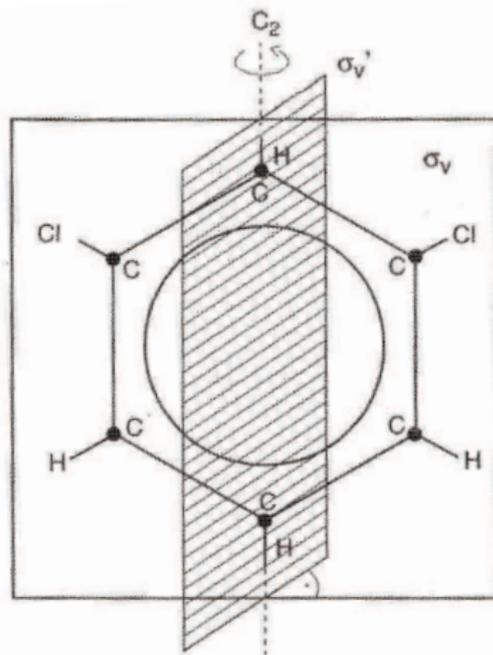
Gruppentheorie



• $C_2H_4 D_2$



$C_2H_6 C_3$, sowie S_6



• Di-Chlor-Benzol $C_6H_4Cl_2 - C_{2v}$

Literatur

- A. Szabo, N.S. Ostlund,
Modern Quantum Chemistry,
Dover Publications
- P.W. Atkins, R.S. Friedman,
Molecular Quantum Mechanics,
Oxford University Press
- W. Demtröder,
Molekülphysik,
Oldenbourg
- W. Koch, M.C. Holthausen
A Chemist's Guide to Density Functional Theory
Wiley-VCH 2001
- David B. Cook
Handbook of Computational Quantum Chemistry
Dover Publications

LCAO Ansatz

- LCAO – Linear Combination of Atomic Orbitals
- Beispiel H_2^+
- Schrödingergleichung (atomare Einheiten)

$$\mathcal{H}\psi = E\psi = \left(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} - \frac{1}{R} \right) \psi \quad (8)$$

- LCAO Ansatz mit Basis χ_i

$$\varphi_i = c_{1i}\chi_1 + c_{2i}\chi_2 \quad (9)$$

- Atomare Funktionen (H Atom)

$$\chi_j = \sqrt{\frac{\zeta^3}{\pi}} \exp(-\zeta \cdot R_j) \quad (10)$$

- Einsetzen in die Schrödingergleichung liefert das Gleichungssystem

$$\langle \chi_1 | \mathcal{H} | \chi_1 \rangle c_1 + \langle \chi_1 | \mathcal{H} | \chi_2 \rangle c_2 = E \cdot (\langle \chi_1 | \chi_1 \rangle c_1 + \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle c_2) \quad (11)$$

$$\langle \chi_2 | \mathcal{H} | \chi_1 \rangle c_1 + \langle \chi_2 | \mathcal{H} | \chi_2 \rangle c_2 = E \cdot (\langle \chi_2 | \chi_1 \rangle c_1 + \langle \chi_2 | \chi_2 \rangle c_2) \quad (12)$$

- Definitionen

$$H_{11} = \langle \chi_1 | \mathcal{H} | \chi_1 \rangle = \langle \chi_2 | \mathcal{H} | \chi_2 \rangle \quad (\text{Symmetrie}) \quad (13)$$

$$H_{12} = \langle \chi_1 | \mathcal{H} | \chi_2 \rangle = \langle \chi_2 | \mathcal{H} | \chi_1 \rangle \quad (\mathcal{H} \text{ ist hermitsch}) \quad (14)$$

$$1 = \langle \chi_1 | \chi_1 \rangle = \langle \chi_2 | \chi_2 \rangle \quad (\text{Normierung}) \quad (15)$$

$$S = \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle = \langle \chi_2 | \chi_1 \rangle \quad (\text{Überlappmatrix}) \quad (16)$$

- Matrix Gleichung

$$H \cdot c = E \cdot S \cdot c \quad (17)$$

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = E \cdot \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \quad (18)$$

- Eigenwerte und Eigenfunktionen

$$E_{1/2} = \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 \pm S} \quad (19)$$

$$\varphi_{1/2} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}} (\chi_1 \pm \chi_2) \quad (20)$$

- Lösung für das H_2^+ Molekül ist somit möglich
- Lösung für beliebige Moleküle oder Cluster ist nur numerisch möglich
- Hartree Fock Näherung

Hartree Fock

- Self Consistent Field (SCF) Methode
- Einfach für Atome – Trennung von Radial und Winkelanteil
- Exakte Berechnung des Winkelanteils – Kugelflächenfunktionen
- Cluster und Moleküle – Keine Radialsymmetrie
- Exakte Lösung

$$\mathcal{H}\phi_e = E_e\phi_e \quad (21)$$

Variationsverfahren – Näherungslösung

$$E = \frac{\langle \phi | \mathcal{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \quad (22)$$

Differenz zwischen exakter und Näherung

$$E - E_e = \frac{\langle \phi | \mathcal{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} - E_e = \frac{\langle \phi | \mathcal{H} - E_e | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \quad (23)$$

- Näherungsfunktion $\phi = \phi_e + \delta\phi$

$$E - E_e = \frac{\langle \delta\phi | \mathcal{H} - E_e | \delta\phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \quad (24)$$

Differenz $E - E_e$ hängt somit quadratisch von der Abweichung $\delta\phi$ ab

- Minimum für $\delta\phi = 0 \Rightarrow E - E_e \geq 0 \Rightarrow E \geq E_e$

(Un)Restricted Hartree Fock

- Berücksichtigung des Spin

$$|\Psi\rangle = |\chi_1\chi_2 \cdots \chi_a\chi_b \cdots \chi_N\rangle \quad (25)$$

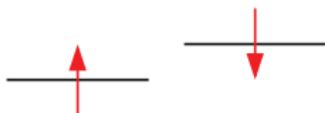
mit

$$\chi_k^\uparrow(\mathbf{x}) = \psi_k(\mathbf{r}) \cdot \alpha(\omega), \chi_k^\downarrow(\mathbf{x}) = \psi_k(\mathbf{r}) \cdot \beta(\omega) \quad (26)$$

- Unterschiedliche Orbitale für Spin up und Spin down Zustände

RHF

UHF



- Pauli-Prinzip: Austausch der Elektronen muß berücksichtigt werden

Verallgemeinerte Matrixgleichung entsprechend dem H_2^+

- Roothaan Gleichung

$$\mathbf{F} \cdot \mathbf{c} = E \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{c} \quad (27)$$

- mit dem Fock Operator \mathbf{F}

$$F_a = H_{aa} + \sum_b (2J_{ab} - K_{ab}) \quad (28)$$

- Energie des Moleküls

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = \sum_a H_{aa} + \sum_a \sum_b 2J_{ab} - K_{ab} \quad (29)$$

- Problem:

Berechnung all dieser Integrale wird für Cluster und Moleküle sehr aufwendig

Austauschintegral

$$K_{ab} = \langle ab|ba \rangle = \int dr_1 dr_2 \psi_a^*(r_1) \psi_b(r_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_b^*(r_2) \psi_a(r_2) \quad (30)$$

Coulombintegral

$$J_{ab} = \langle aa|bb \rangle = \int dr_1 dr_2 |\psi_a(r_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_b(r_2)|^2 \quad (31)$$

Mittlere Energie

$$H_{aa} = \langle a|\mathcal{H}|a \rangle = \int dr_1 \psi_a^*(r_1) \left(-\frac{1}{2} \Delta_1 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) \psi_a(r_1) \quad (32)$$

Überlappmatrix

$$S_{ab} = \langle a|b \rangle = \int dr_1 \cdot \psi_a^*(r_1) \cdot \psi_b(r_1) \quad (33)$$

Damit lassen sich verschiedene Eigenschaften bestimmen

- Ladungsdichte

$$\rho(r) = \sum_a |\Psi_a(r)|^2 \quad (34)$$

$$= \sum_a \sum_\nu \sum_\mu c_{a\nu}^* \cdot \phi_\nu^* \cdot c_{a\mu} \cdot \phi_\mu \quad (35)$$

$$= \sum_{\nu\mu} P_{\nu\mu} \cdot \phi_\nu^* \cdot \phi_\mu \quad (36)$$

- Dichtematrix

$$P_{\nu\mu} = \sum_a c_{a\nu}^* \cdot c_{a\mu} \quad (37)$$

- Zahl der Elektronen N

$$N = \sum_a \int dr |\Psi_a(r)|^2 \quad (38)$$

Wie sind die Elektronen auf die verschiedenen atomaren (Basis-)Orbitale verteilt ?

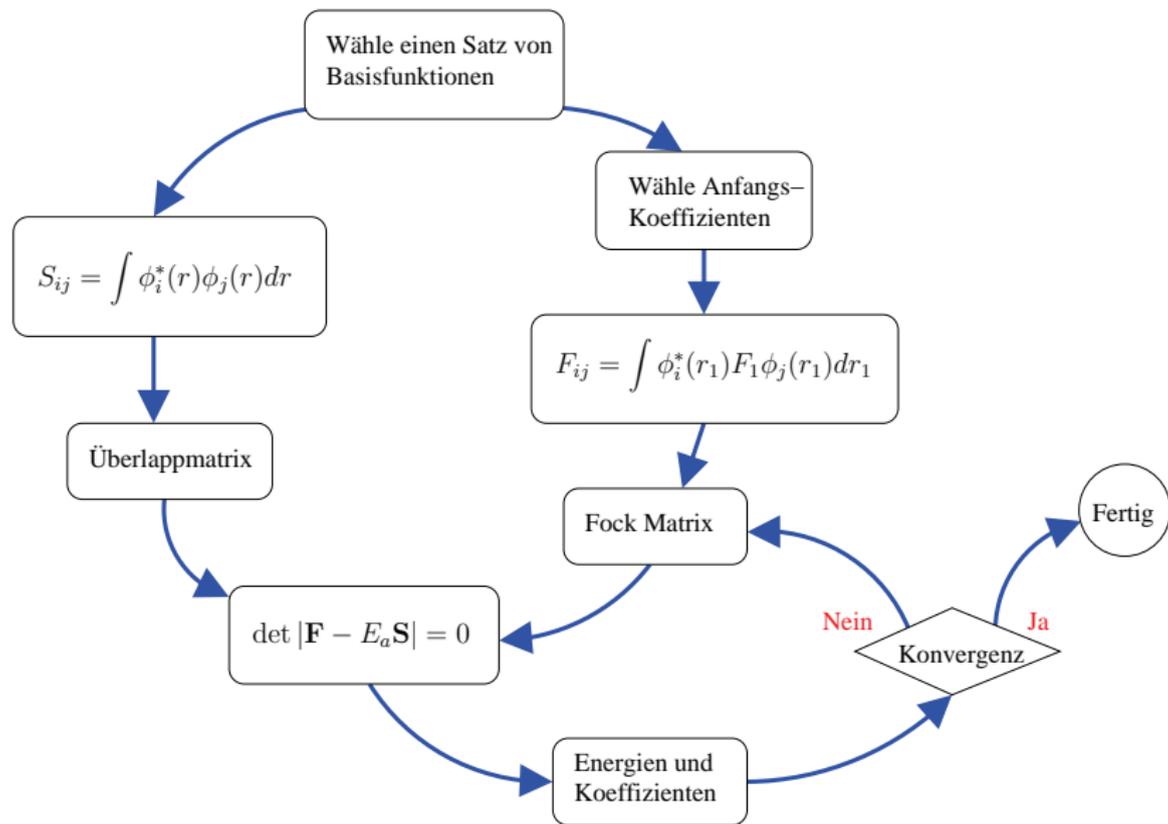
- Besetzung von Orbitalen

$$N = \sum_{\nu\mu} P_{\mu\nu} \cdot \int dr \cdot \phi_{\nu}^* \cdot \phi_{\mu} \quad (39)$$

$$= \sum_{\nu\mu} P_{\mu\nu} \cdot S_{\mu\nu} \quad (40)$$

$$= \sum_{\mu} (\mathbf{P} \cdot \mathbf{S})_{\mu\mu} = \text{tr} \mathbf{P} \cdot \mathbf{S} \quad (41)$$

- $(\mathbf{P} \cdot \mathbf{S})_{\mu\mu}$ ist die Zahl der Elektronen im Orbital ϕ_{μ}
- ▶ Mullikan Population Analysis



Gauss Orbitale

- Slater Orbitale

$$\phi_{1s}^{\text{SF}}(\zeta, r - R_A) = \sqrt{\zeta^3/\pi} \exp(-\zeta|r - R_A|) \quad (42)$$

- Gauss Orbitale

$$\phi_{1s}^{\text{GF}}(\alpha, r - R_A) = (2\alpha/\pi)^{3/4} \exp(-\zeta|r - R_A|^2) \quad (43)$$

- Typisch müssen bei Molekülberechnungen $K^4/8$
Zwei-Elektronenintegrale der Form

$$(\mu_A \nu_B | \lambda_C \sigma_D) = \int dr_1 dr_2 \cdot \phi_\mu^{A*}(r_1) \cdot \phi_\nu^B(r_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_\lambda^{C*}(r_2) \cdot \phi_\sigma^D(r_2) \quad (44)$$

berechnet werden.

K ist die Anzahl der Basisfunktionen

Gauss Orbitale (2)

- Produkt zweier Gaussfunktionen ist wieder eine Gaussfunktion
- Einfache Berechnung dieser Integrale, wenn die $\phi_\mu^A(r)$ durch Gaussfunktionen dargestellt werden
- Gauss Orbitale haben aber nicht die richtige Form, aber sind viel leichter zu berechnen!
- Kontrahierte Gauss Funktionen (CGF)
Summe über (primitive) ϕ^{GF} mit festen (Kontraktions-) Koeffizienten $d_{p\mu}$

$$\phi_\mu^{\text{CGF}}(r - R_A) = \sum_{p=1}^L d_{p\mu} \phi_p^{\text{GF}}(\alpha_{p\mu}, r - R_A) \quad (45)$$

STO-LG Basissätze

- STO-LG Basissätze:

Beschreibe ein Slater Type Orbital (STO) mit $\zeta = 1.0$ durch L
Gauss Orbitale

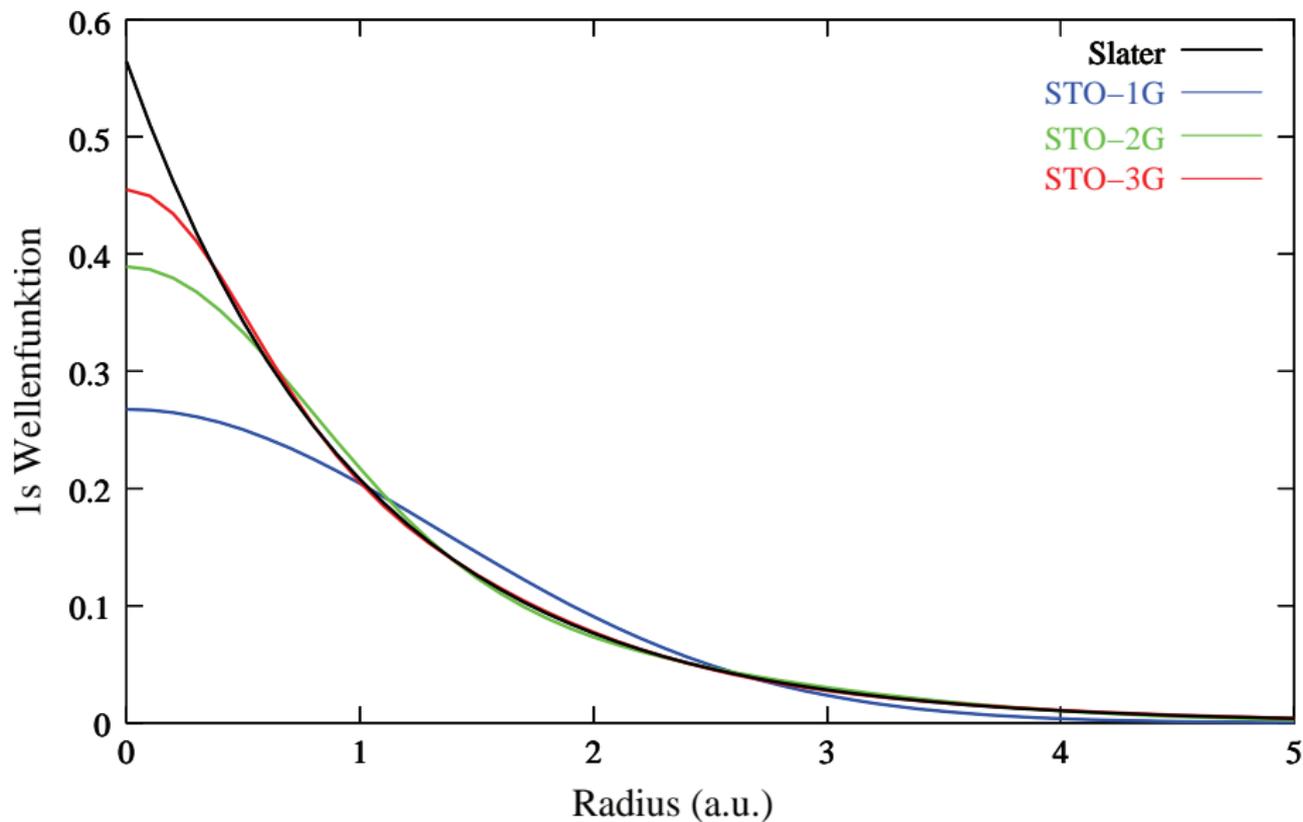
$$\phi_{1s}^{\text{CGF}}(\zeta = 1.0, \text{STO-1G}) = \phi_{1s}^{\text{GF}}(\alpha_{11})$$

$$\phi_{1s}^{\text{CGF}}(\zeta = 1.0, \text{STO-2G}) = d_{12} \cdot \phi_{1s}^{\text{GF}}(\alpha_{12}) + d_{22} \cdot \phi_{1s}^{\text{GF}}(\alpha_{22})$$

$$\phi_{1s}^{\text{CGF}}(\zeta = 1.0, \text{STO-3G}) = d_{13} \cdot \phi_{1s}^{\text{GF}}(\alpha_{13}) + d_{23} \cdot \phi_{1s}^{\text{GF}}(\alpha_{23}) \\ + d_{33} \cdot \phi_{1s}^{\text{GF}}(\alpha_{33})$$

- Die Parameter d_{ik} und α_{1k} bestimmt man mittels einer Fit
Prozedur

STO-LG



STO-LG Basissätze (2)

- Die Parameter d_{ik} und α_{1k} werden für verschiedene Atome und viele Orbitale (1s, 2s, 2p) bestimmt und sind fest
- $\zeta = 1.0$ für die Slaterfunktion ist richtig für ein Wasserstoffatom. Für Cluster/Moleküle wird ein $\zeta \neq 1$ im allgemeinen besser sein
- Bestimmung von ζ auch aus einem Fit an viele unterschiedliche Moleküle

Atom	ζ_{1s}	ζ_{2p}
H	1.24	-
Li	2.69	0.75
C	5.67	1.72
N	6.67	1.95

STO-LG Basissätze (3)

- Für 2s und 2p können die Parameter auch zusammen bestimmt werden: Numerisch effizienter
- STO-3G ist ein Standard für Rechnungen mit einer minimalen Basis
- d-Orbitale sind in den STO-LG Basissätzen nicht enthalten

Polarisierte Basissätze

- Bis jetzt war für eine Basisfunktion ζ immer konstant
- Durch ein konstantes ζ können häufig sehr diffuse Orbitale nicht gut beschrieben werden
- Polarisierungseffekte sind in den STO-LG Basissätzen nicht enthalten
p-Orbitale sind z.B. immer symmetrisch
- ζ kann variiert werden:
- Double Zeta Basis Set: 4-31G
Valenzorbitale haben zwei ζ_j , Innere Schalen haben weiter nur ein ζ
Vier primitive Gauss Orbitale
Keine d-Orbitale
- Triple Zeta Basis Set: 6-31G
d-Orbitale werden zusätzlich verwendet

Beispiel 4-31G

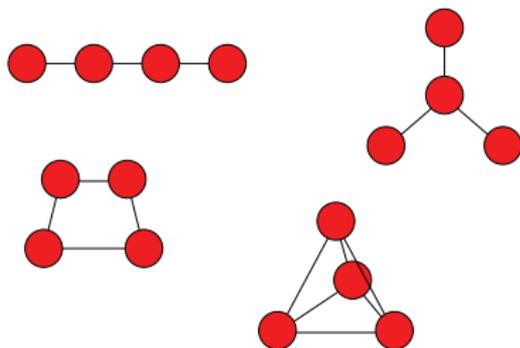
- Im Fall des 4-31G Double Zeta, split valence Basissatzes wird für die 1s Elektronen im Wasserstoff die folgende Kontraktion genutzt

$$\begin{aligned}\phi'_{1s}(r) &= \sum_{i=1}^3 d'_{i,1s} g_{1s}(\alpha'_{i,1s}, r) \\ \phi''_{1s}(r) &= g_{1s}(\alpha''_{i,1s}, r)\end{aligned}$$

- In der Optimierung können dann diese beiden Funktionen zur Beschreibung eines Valenzorbitals relativ zueinander variiert werden. Die Core-Elektronen werden nicht “gesplittet”.
- Schreibweise:
4 Primitive s Funktionen \rightarrow (4s)
2 Contrahierte s Funktionen \rightarrow [2s]
(4s)/[2s] Basissatz

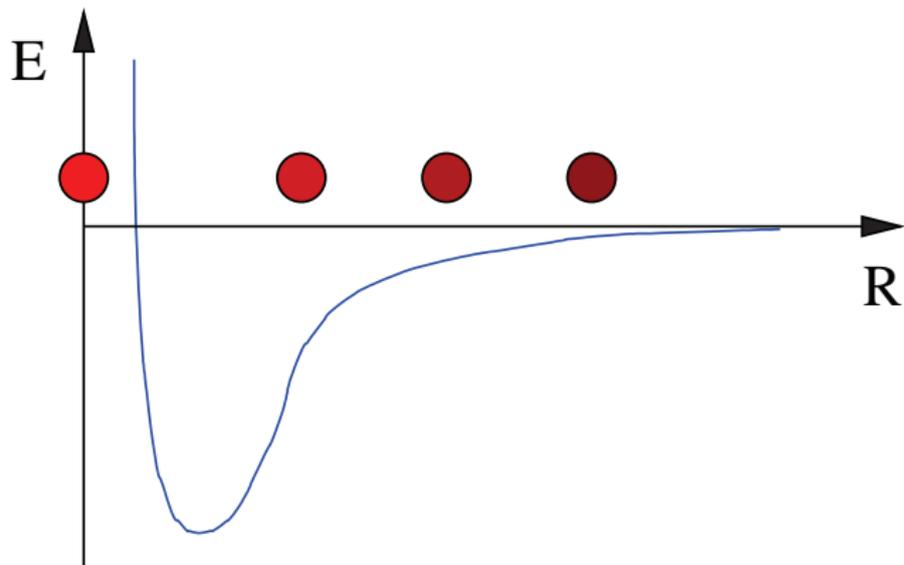
Geometrie Optimierung

- Bis jetzt wurde *nur* die elektronische Struktur der Moleküle also die Wellenfunktionen und Energien bestimmt
- Wie berechnet sich die Geometrie eines komplexen Moleküls ?



- Suche das globale Minimum in der Hyperpotentialfläche !
- Berechnung der Kraft, die zwischen den Atomen eines Moleküls wirkt
- Gradient des Potentials
- Globales Minimum ???

Geometrie Optimierung H_2

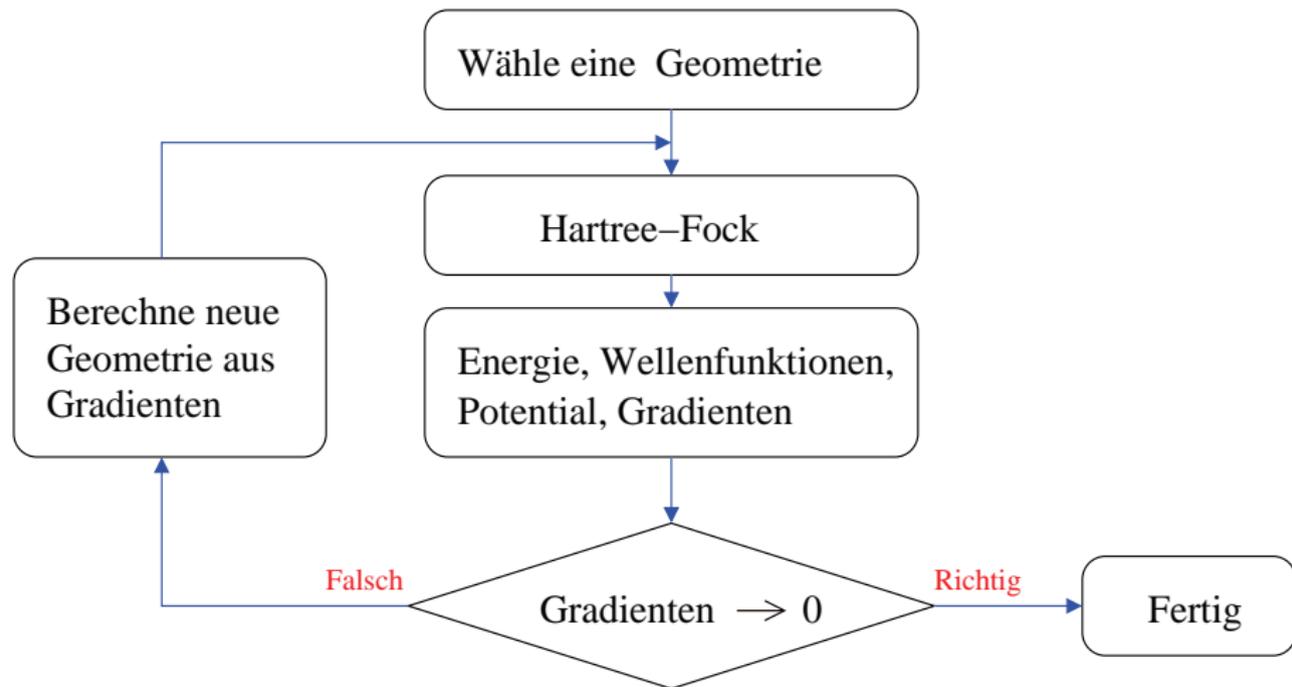


- Einfach, da nur 1D Potentialfläche (nur Abstand R)
- 3-atomige Moleküle (z.B. H_2O): 2 Abstände, 1 Winkel (3D Potentialfläche)
- 4 Atome: 3 Abstände, 2 Winkel (5D) ...

Weitere Methoden

- Es existieren verschiedene Methoden, um die Genauigkeit von Molekülberechnungen noch weiter zu verbessern. Diese beruhen darauf, dass sie Korrelationen – Vielteilcheneffekte – besser berücksichtigen, die in der Hartree-Fock Methode als Mean-field Methode nicht enthalten sind.
 - Configuration Interaction
 - Vielteilchenstörungstheorie (Many Body Perturbation Theory)
- Eine andere Methode ist die Dichte-Funktional-Theorie (DFT).

Geometrie Optimierung



- Nobel Preis für Chemie 1998 an Walter Kohn und John A. Pople für die Entwicklung der Dichtefunktionaltheorie und “the development of computational methods in quantum chemistry”

Dichtefunktionaltheorie

- Im Falle des Hartree-Fock Verfahrens sind die Wellenfunktionen ψ die die Eigenschaften bestimmende Größe
- Diese sind jedoch selber keine Observable
- Bereits sehr früh wurde die Frage aufgeworfen, ob nicht die Ladungsdichte

$$\rho = |\psi|^2 \quad (46)$$

ausreicht, um ein System vollständig zu beschreiben

- Ein erstes Modell, das diesen Ansatz verwendet ist das Thomas-Fermi Modell, welches aber z.B. die Austauschwechselwirkung nicht enthält

Kohn-Sham Ansatz

- Die Grundzustandsenergie E_0 eines Systems kann durch

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] \quad (47)$$

beschrieben werden, wobei T (kinetische Energie), E_{ee} (Elektron-Elektron Wechselwirkung) und E_{Ne} (Elektron-Kern Wechselwirkung) Funktionale der Ladungsdichte ρ_0 sind

- Das kann man auch schreiben als

$$\begin{aligned} E_0[\rho_0] &= \underbrace{\int \rho_0(r) V_{Ne} dr}_{\text{Systemabhängig}} + \underbrace{T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0]}_{\text{Universeller Anteil}} \\ &= \int \rho_0(r) V_{Ne} dr + F_{HK}[\rho_0] \end{aligned}$$

$F_{HK}[\rho_0]$ ist das Hohenberg-Kohn Funktional

Kohn-Sham Ansatz

- Setzt man in $F_{\text{HK}}[\rho_0]$ eine beliebige Ladungsdichte ρ_0 ein, so erhält man daraus

$$\langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle \quad (48)$$

- Wäre $F_{\text{HK}}[\rho_0]$ bekannt, so könnte man damit für jedes beliebige System die Lösung angeben, da $F_{\text{HK}}[\rho_0]$ vollkommen allgemein ist
- Da $F_{\text{HK}}[\rho_0]$ aber nicht bekannt ist wird versucht diesen Term so weit wie möglich auf bekannte Terme zu reduzieren

- Den Term E_{ee} ist gegeben durch

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1) \cdot \rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 \cdot dr_2 + E_{\text{ncl}}[\rho] = J[\rho] + E_{\text{ncl}}[\rho] \quad (49)$$

$J[\rho]$ ist die Coulomb Elektron-Elektron Wechselwirkung und $E_{\text{ncl}}[\rho]$ enthält alle nicht klassischen Terme

- Damit läßt sich das Hohenberg-Kohn Funktional schreiben als

$$F_{\text{HK}}[\rho_0] = T[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{\text{ncl}}[\rho] \quad (50)$$

- Neben dem nicht klassischen Term ist auch das Funktional der kinetischen Energie $T[\rho]$ nicht bekannt

- Aus der einfachen Thomas-Fermi Theorie folgt

$$T_{\text{TF}}[\rho(r)] = \frac{3}{10}(3\pi)^{2/3} \int \rho^{5/3}(r) dr \quad (51)$$

- Problem: Mit dem Funktional $T_{\text{TF}}[\rho(r)]$ für die kinetische Energie gibt es keine gebundenen Moleküle

- Wie kann man ein Funktional $T[\rho]$ für die kinetische Energie gewinnen ?
- Aus dem Hartree-Fock Verfahren weiss man, daß

$$T_{\text{HF}} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \chi_i | \nabla^2 | \chi_i \rangle, \quad (52)$$

wobei die χ_i die mit einander wechselwirkenden Eielektronen Spin-Orbitale sind, die man aus der Minimierung der Energie erhält

- Die Gesamtwellenfunktion ergibt sich dann als Slaterdeterminante
- Die χ_i kann man aber genauso als Lösung eines fiktiven Systems betrachten, bei dem sich die Elektronen in einem effektiven Potential bewegen, in dem die Elektronen nicht wechselwirken \rightarrow Mean Field Approximation

$$H_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_S(r_i) \quad (53)$$

- Wir wählen jetzt einen Satz von Wellenfunktionen φ_i für die gilt

$$\hat{f}^{\text{KS}} \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad (54)$$

wobei

$$\hat{f}^{\text{KS}} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_s(r_i) \quad (55)$$

der Eielektronen Kohn-Sham Operator ist

- Diese neuen, künstlichen Wellenfunktionen φ_i sind dadurch gegeben, daß das effektive Potential V_s so gewählt wird, das die φ_i die echte Ladungsdichte liefern

$$\rho_S(r) = \sum_i^N \sum_s |\varphi_i(r, s)|^2 = \rho_0(r) \quad (56)$$

- Aus den φ_i läßt sich dann zumindest ein Teil des Funktionals der kinetischen Energie bestimmen

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (57)$$

Dieser Anteil beschreibt den nicht wechselwirkenden Anteil der kinetischen Energie

- Damit läßt sich dann das Kohn-Sham Funktional $F[\rho]$ schreiben als

$$F[\rho(r)] = T_S[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (58)$$

- Dabei ist $E_{XC}[\rho(r)]$ die sogenannte Austausch-Korrelations Energie (exchange-correlation energy) die durch

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_C[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (59)$$

definiert ist

Khon-Sham Gleichungen

- Die Gesamtenergie als Funktional von ρ ist damit

$$E[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] + E_{Ne}[\rho(r)] \quad (60)$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int |\varphi_i(r_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(r_2)|^2 dr_1 \cdot dr_2 \quad (61)$$

$$+ E_{XC}[\rho(r)] - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\varphi_i(r_1)|^2 dr_1$$

- Nur für $E_{XC}[\rho(r)]$ kann kein expliziter Term angegeben werden

Kohn-Sham Gleichungen

- Äquivalent zur Hartree-Fock Methode kann man schreiben

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[\frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{XC}(r_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \varphi_i \\ &= \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(r_1) \right) \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \end{aligned}$$

- Diese Gleichungen werden als Kohn-Sham Gleichungen bezeichnet
- Sie müssen, wie auch die Hartree-Fock Gleichungen iterativ gelöst werden
- Die φ_i müssen die üblichen Bedingungen wie Orthonormalität erfüllen

DFT vs. Hartree-Fock

- Was ist das besondere an den Kohn-Sham Gleichungen und der DFT im Vergleich zum Hartree-Fock Verfahren ?
- Hartree-Fock (HF)
 - Hier wurde gleich zu Anfang die Näherung gemacht, daß sich die Vielteilchenwellenfunktion als Slater-Determinante von Einteilchenwellenfunktionen darstellen läßt
 - Um diese Näherung dann zu verbessern muß man dann anschließend Summen von Slater-Determinanten verwenden, um die Ergebnisse zu verbessern \Rightarrow CI Methode
 - HF ist ein ab initio Verfahren
- DFT
 - Der Kohn-Sham Ansatz ist **exakt!** Es wurden bei der Herleitung keine Näherungen gemacht, sondern alle nicht zugänglichen Größen wurden in das Austausch-Korrelations-Potential V_{XC} gesteckt
 - Problem: Bestimmung/Wahl von V_{XC}

Hückel-Methode

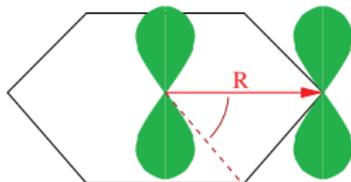
- Die Hückel Methode stellt ein einfaches Verfahren da, um die elektronische Struktur insbesondere von π -Elektronensystemen zu berechnen
siehe auch Haken, Wolf *Molekülphysik und Quantenchemie*
- Dies soll am Beispiel des Benzol-Moleküls (C_6H_6) gezeigt werden
- Betrachtet werden die Orbitale eines Kohlenstoffatoms
- Aufgrund der Benzolsymetrie kann man schreiben

$$C_6\phi_j(r) = \phi_j(C_6r) = \phi(C_6r - R_j)$$

C_6 ist eine Drehung um 60°

$r - R_j$ entspricht einer Verschiebung des Orbitals

- Man kann nun zeigen, daß für eine atomare p_z Wellenfunktion gilt $C_6\phi_j(r) = \phi_{j-1}(r)$



Hückel-Methode

- Dies kann jetzt in die Schrödingergleichung eingesetzt werden

$$H(r)\psi(r) = E\psi(r)$$

$$CH(r)\psi(r) = CE\psi(r)$$

$$H(r)C\psi(r) = CE\psi(r)$$

da für den Hamiltonoperator $CH(r) = H(r') = H(r)$ gilt

- Für eine Drehsymmetrie läßt sich allgemein zeigen

$$C\psi(r) = \lambda\psi(r),$$

d.h. die Wellenfunktionen dürfen sich nur durch einen konstanten Faktor λ unterscheiden

- Damit läßt sich dann folgern, daß gelten muß

$$C^M = 1$$

Hückel-Methode

- LCAO Ansatz

$$\psi(r) = \sum_{j=1}^6 c_j \phi_j$$

- Einsetzen liefert

$$\sum_j c_j C \phi_j(r) = \lambda \sum_j c_j \phi_j$$

- Die einzelnen Funktionen ϕ_j müssen im LCAO Ansatz unabhängig sein, was zu dem Gleichungssystem

$$c_1 = \lambda c_6, c_2 = \lambda c_1, \dots, c_6 = \lambda c_5$$

führt

- Lösungsansatz

$$c_j = \lambda^j c_0$$

Hückel-Methode

- Für Benzol ist $M = 6$ und somit

$$\lambda^6 = 1 \Rightarrow \lambda = e^{i2\pi k/6} \text{ mit } k = 0, 1, 2, \dots, 5$$

- Die Molekül-Wellenfunktion ist damit

$$\psi = c_0 \sum_j e^{i2\pi k/6} \phi_j(r)$$

- Mittels der Hückel-Methode lassen sich weiterhin auch Energieeigenwerte bestimmen. Der Hamiltonoperator hat die Form

$$H_{\pi}^{\text{Hueckel}} = \sum_j -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 + V(r_j)$$

- Die Wellenfunktionen lassen sich mittels eines Variationsverfahrens bestimmen

$$\frac{\int \psi^* H \psi dV}{\int \psi^* \psi dV} = E$$

Hückel-Methode – Energieeigenwerte

- Einsetzen des obigen LCAO Ansatzes führt dann zu

$$\sum_{jk} c_j^* c_k H_{jk} = E \sum_{jk} c_j^* c_k S_{jk}$$

- Ableitung nach c_j^* liefert

$$\sum_k c_k H_{kk} = E \sum_k c_k S_{kk}$$

- Man erhält insgesamt ein homogenes Gleichungssystem, welches durch Berechnen von

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1N} - ES_{1N} \\ \vdots & & & \vdots \\ H_{N1} - ES_{N1} & \dots & & H_{NN} - ES_{NN} \end{vmatrix} = 0$$

gelöst wird

Hückel-Methode – Energieeigenwerte

- Vereinfachung des System

$$S_{kk} = 1, S_{jk} = 0, H_{kk} = A, H_{k,k\pm 1} = B, \text{sonst} = 0$$

liefert

$$e^{i2\pi k/6}(A - E) + e^{i2\pi k2/6}B + e^{i2\pi k6/6}B = 0$$

- Die Lösung ist damit

$$\begin{aligned}
 E &= (A + B) \left(e^{i2\pi k/6} + e^{-i2\pi k/6} \right) \\
 &= A + 2B \cos \left(\frac{2\pi k}{6} \right) \\
 &\quad \text{mit } k = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3
 \end{aligned}$$

Experimentelle Methoden

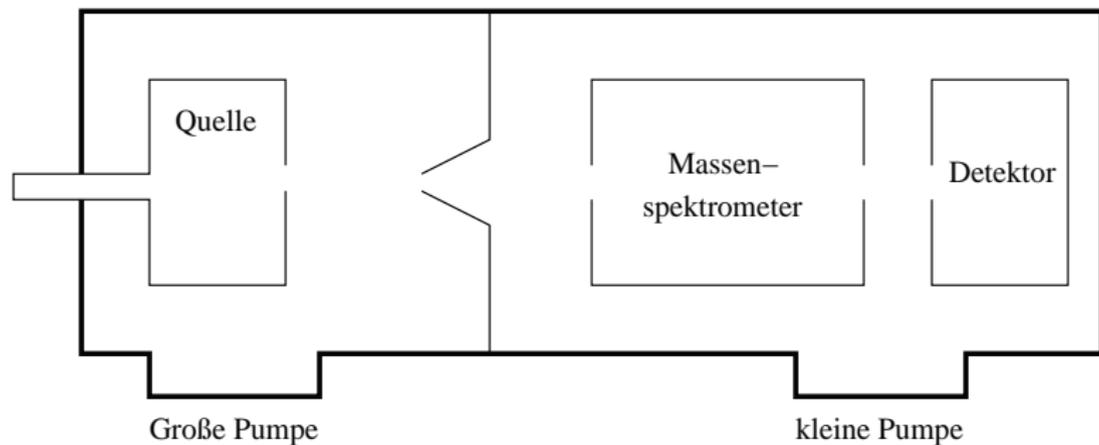
- Molekül- und Clusterquelle
- Massenspektroskopie
- Ionenfallen
- Detektoren
- Photoelektronenspektroskopie

Molekül- und Clusterquellen

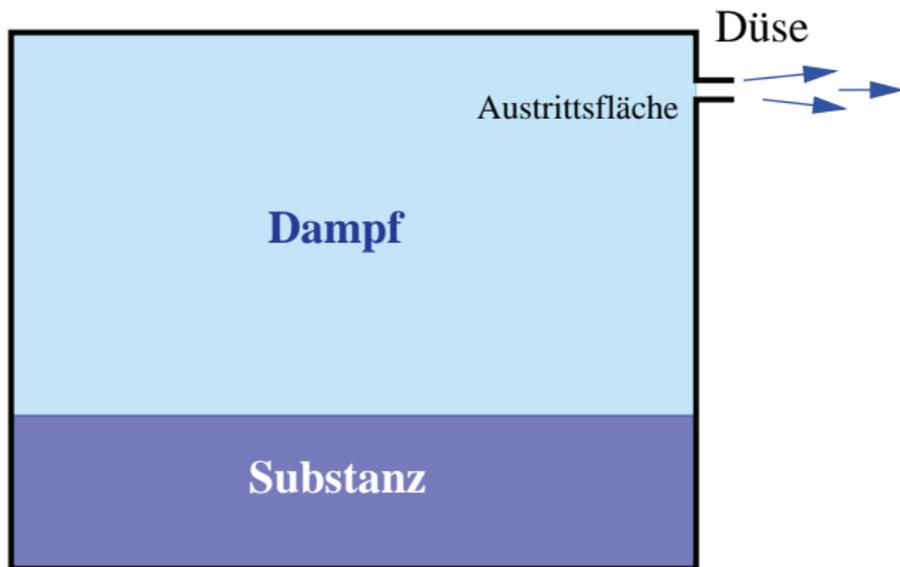
- Knudsenquellen
- Gasaggregationsquellen
- Düsenstrahlquellen
- Clusterbildung im Strahl
- Erosionsquellen

- Bevor Experimente an Molekülen oder Clustern möglich sind, müssen diese zunächst erzeugt werden
- Wie aus den Beispielen ersichtlich, ist es bei Clustern zudem wünschenswert massenselektierte Cluster herzustellen
- Cluster dürfen nach der Herstellung deshalb auch keine Wechselwirkung mehr mit der Umgebung zeigen, da sie sonst fragmentieren könnten
- D.h. die Experimente müssen i.A. im Vakuum durchgeführt werden
- Die Temperatur der Moleküle oder Cluster sollte zudem möglichst niedrig oder noch besser einstellbar sein
- Es existieren verschiedene Quellen um Cluster in den unterschiedlichen Größenbereichen herzustellen.

Aufbauprinzip eines Clusterexperimentes



Knudsenquelle



- Die einfachste Molekularstrahl- und Cluster-Quelle
- Isotherme Verdampfung
- Gleichgewichtsdampfdruck $\approx 10^{-4}$ Pa

Knudsenquelle

- Düsendurchmesser D , mittlere freie Weglänge λ

Definition:

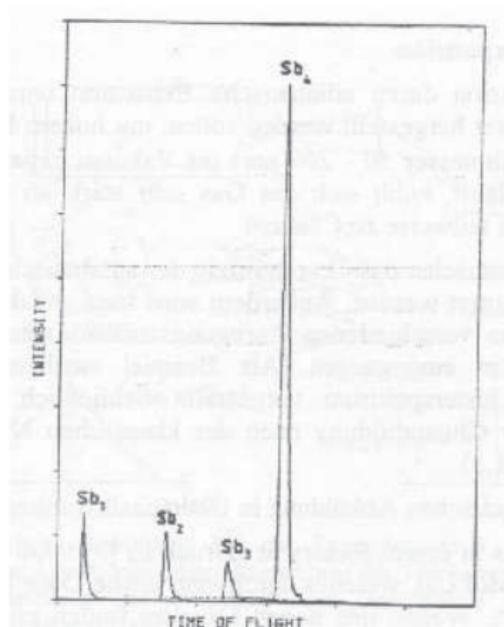
$$\text{Knudsenzahl} \quad K = \frac{\lambda}{D} \quad (62)$$

- $K \ll 1$: Adiabatische Expansion (später)
- $K \geq 1$: Knudsenverdampfung
 - Ungerichteter Strahl und nur wenige Stöße der Gasteilchen untereinander oder mit den Wänden
- Cluster können bei den wenigen Stößen entstehen
- Aus Impuls und Energieerhaltungsgründen müssen an einem Stoß mindestens drei Teilchen beteiligt sein

$$A + A + A \longrightarrow A_2 + A$$
- Größere Cluster entstehen durch Monomeranlagerung
- Typisch sehr kleiner Anteil an Dimeren (0.1%-1%), Trimeren und größeren Clustern

Knudsenquelle

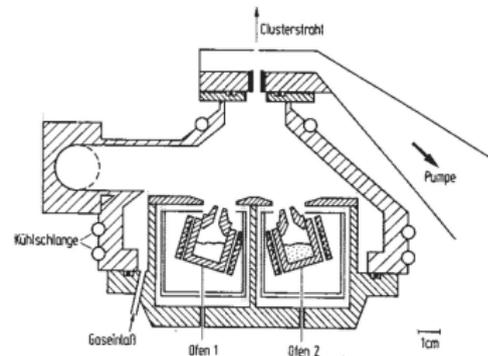
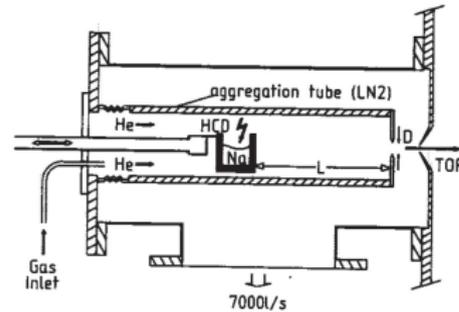
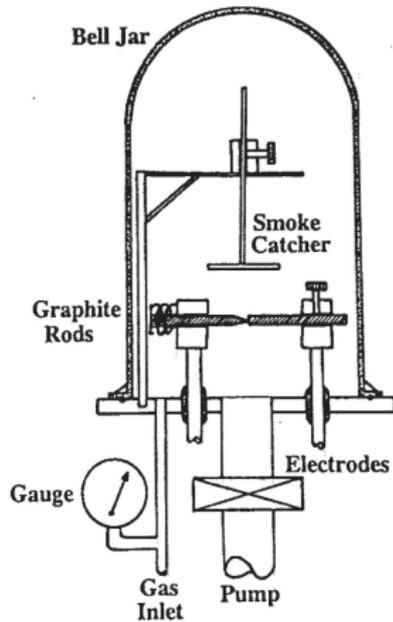
- Knudsenzelle wird kaum zur Clustererzeugung eingesetzt, da sie nur sehr wenige Cluster erzeugt
- i.A. exponentielle Abnahme der Clusterzahl mit der Clustergröße
- Ausnahme:
Die Bindungsenergie ändert sich nicht monoton mit der Clustergröße
- Häufig bei Systemen mit einer kovalenten oder ionischen Bindung
- Beispiel: Antimon (Sb)
- weitere Systeme sind Selen, Schwefel, Arsen und Tellur



Gasaggregationsquellen

- Gasaggregationsquellen werden häufig zur Herstellung von Kohlenstoffcluster, Natriumclustern oder bimetallic Clustern eingesetzt
- Das Material wird verdampft und es erfolgt eine Kondensation in einem zusätzlichen, kaltem Gas
- Die Temperatur des Gases sollte dazu unterhalb des Kondensationspunktes des Clustermaterials liegen

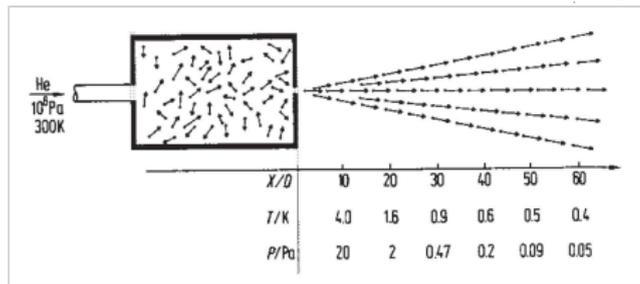
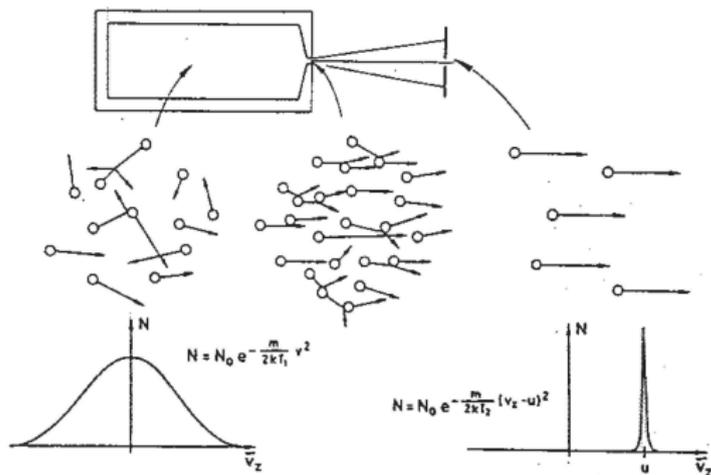
Gasaggregationsquellen



Düsenstrahlquellen

- Erzeugung von kalten Molekularstrahlen
- Zur Erzeugung von Clustern ist es wichtig möglichst viele Atome zu kondensieren
- Folgende Bedingungen sollten dazu erfüllt sein
 - Es muß viele Stöße zwischen den Teilchen geben
 - Das Gas, aus dem die Cluster kondensieren, sollte "kalt" sein
- Im Fall der Knudsenquelle war der Knudsenparameter $K \geq 1$ und es gab nur wenige Stöße zwischen den Teilchen
- Für eine Düsenstrahlquelle gilt nun $K = \lambda/D \ll 1$, also $\lambda \ll D$
- Damit gibt es sehr viele Stöße zwischen den Teilchen im Bereich der Düse
- Wie wird so ein System realisiert ?

Düsenstrahlquellen



Prinzip

- Durch die Vielzahl der Stöße erfolgt eine Angleichung der Geschwindigkeiten der Teilchen

Düsenstrahlquellen

- Wie kann man einen “kalten” Strahl herstellen ?
- Adiabatische Expansion
 - Expansion eines Gases aus einem Reservoir (Stagnationsvolumen) mit hohem Druck ($p_0 > 1\text{bar}$) ins Vakuum
 - Reservoir: p_0, T_0, U_0
 - Sehr schneller Gasfluß durch die Düse \Rightarrow Vernachlässigbarer Energieaustausch mit der Düsenwand
 - Adiabatisch: Energie des Gases pro Mol ist konstant
 - Energieerhaltung, Enthalpie im Stagnationsvolumen

$$H_0 = H + \frac{1}{2}mu^2 = c_p T_0 = \text{const} \quad (63)$$

Enthalpie: Wärmehalt $H = U + pV$

- Im kalten Strahl können molekular Freiheitsgrade eingefroren werden

Düsenstrahlquellen

- Die Enthalpie bleibt während der Expansion des Gases entlang einer Trajektorie konstant

$$c_p T_0 = c_p T + \frac{1}{2} m u^2 \quad (64)$$

- Maximale Geschwindigkeit ist

$$\frac{5}{2} k T_0 \text{ mit } c_p = \frac{5}{2} k \text{ für Atome}$$

- T ist die lokale Temperatur im Strahl
- mit

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{f+2}{f} \text{ und } c_{\text{Schall}} = \left(\frac{\gamma k T}{m} \right)^{1/2} \quad (65)$$

erhält man für ein ideales Gas

$$T = T_0 \left(1 + \frac{1}{2} (\gamma - 1) M^2 \right)^{-1} \quad (66)$$

Düsenstrahlquellen

- $M = \frac{u}{c_{\text{Schall}}}$ ist die Machzahl
- Aufgrund der adiabatischen Expansion gelten die Adiabatengleichungen

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^\gamma = \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\gamma/(\gamma-1)} \quad (67)$$

- Mit diesen Gleichungen lassen sich die wichtigen thermodynamische Größen für die Expansion des Jets in Abhängigkeit von der Machzahl M berechnen
- Wie berechnet sich die Machzahl ?
Komplexes Problem der Aerodynamik

Literatur: G. Scoles, *Atomic and Molecular Beam Methods*, Oxford University Press (1988)

Düsenstrahlquellen

- Lösung des Gleichungssystems

$$\text{Massenerhaltung: } 0 = \nabla \cdot (\rho \vec{u}) \quad (68)$$

$$\text{Impulserhaltung: } -\nabla p = \rho \vec{u} \cdot (\nabla \cdot \vec{u}) \quad (69)$$

$$\text{Energieerhaltung: } 0 = \vec{u} \cdot \nabla H \quad (70)$$

unter den Bedingungen

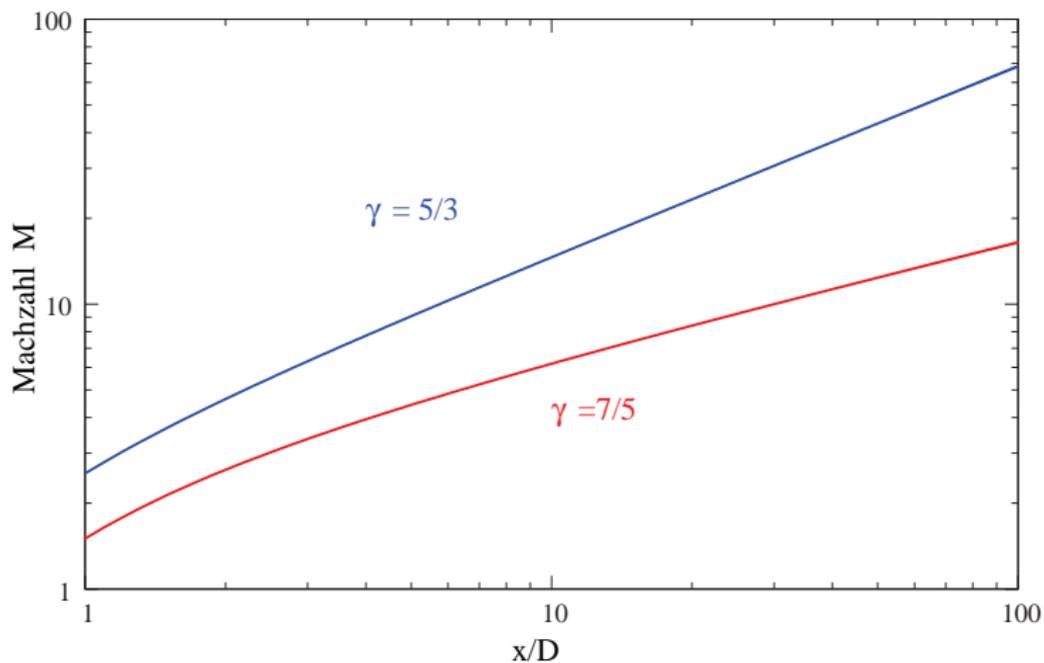
- keine Viskosität oder Wärmeleitung
- $c_p = \text{const}$
- Die Lösungen hängen stark u.a. von der Geometrie der Düse ab
- Eine Lösung für eine axialsymmetrische Strömung ist gegeben durch

$$M = A \left(\frac{x - x_0}{D} \right)^{\gamma-1} - \frac{1}{2A} \left(\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \right) \cdot \left(\frac{x - x_0}{D} \right)^{1-\gamma} \quad (71)$$

A, x_0 Konstanten, die sich aus den Randbedingungen für die DGL ergeben

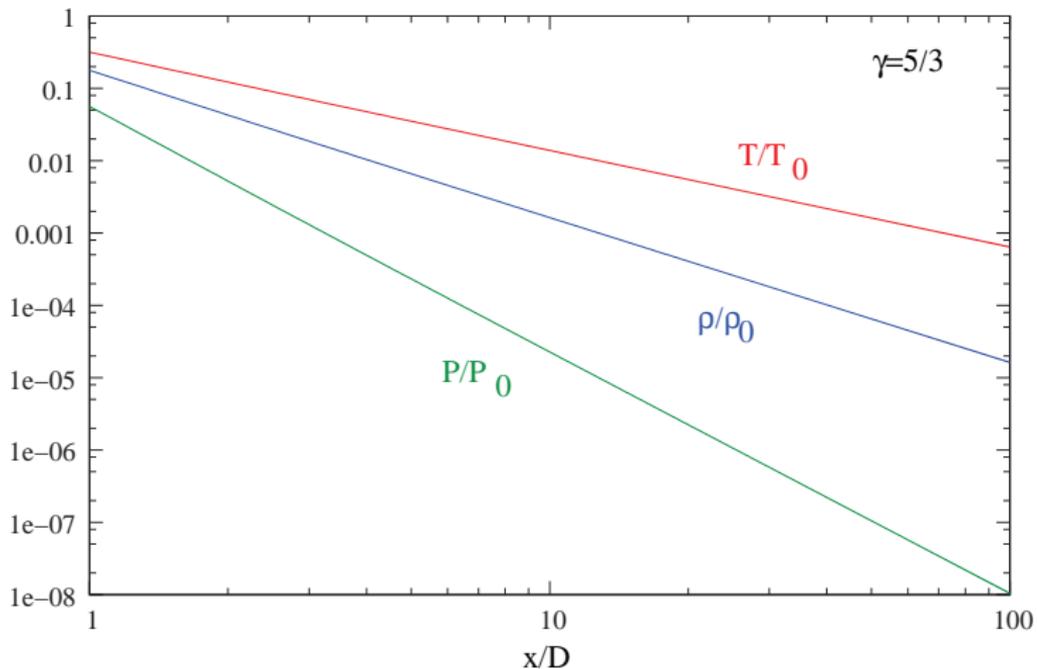
Düsenstrahlquellen

Machzahl hinter der Düse



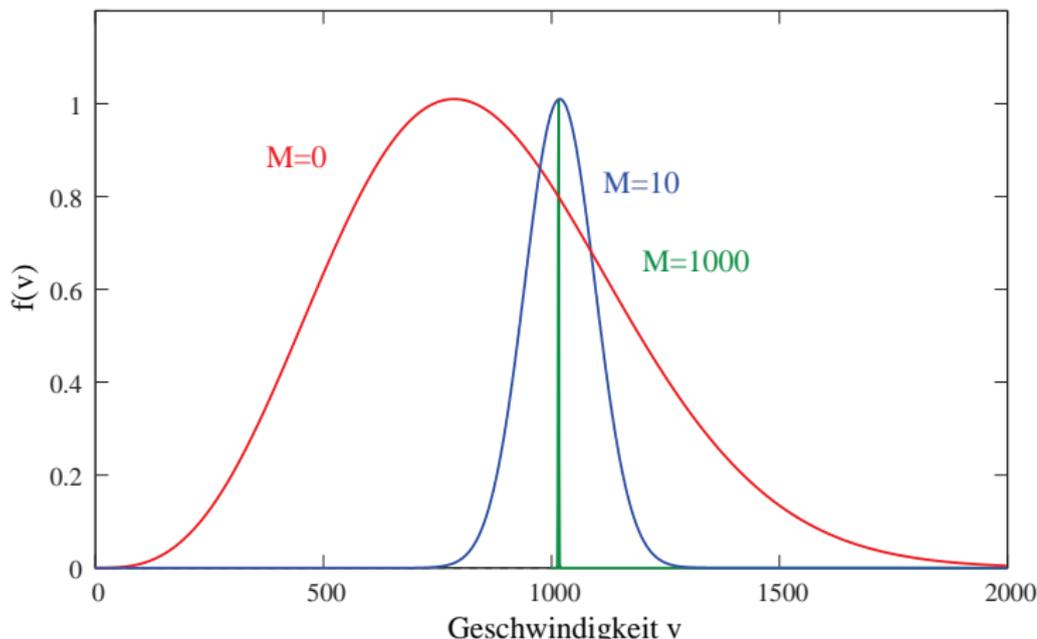
Düsenstrahlquellen

Thermodynamische Größen hinter der Düse



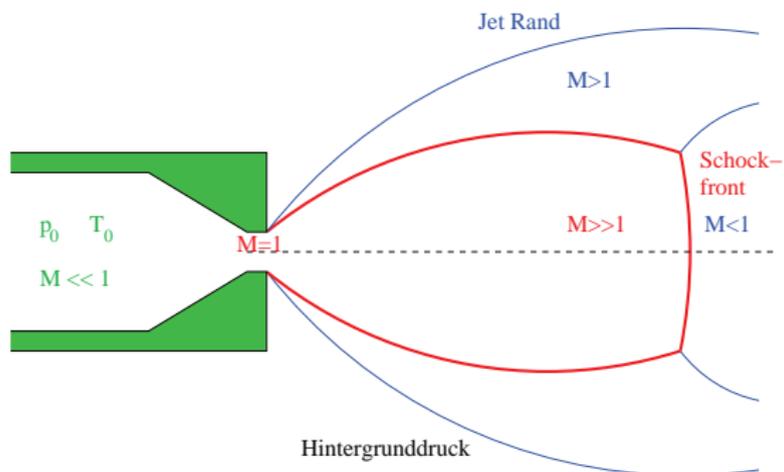
Düsenstrahlquellen

- Aus der Lösung ergibt sich auch die Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen im Jet



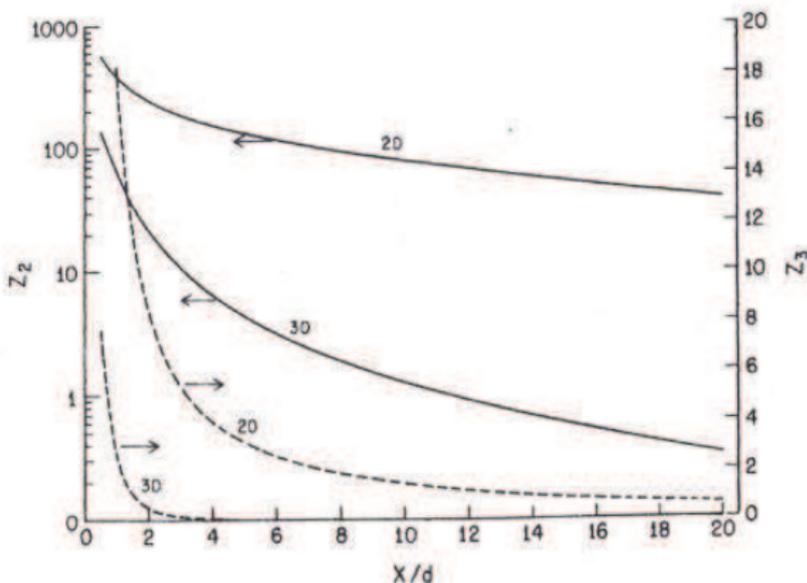
Düsenstrahlquellen

- Insgesamt ergibt sich ein sehr komplexes Strömungsverhalten mit unterschiedlichen Geschwindigkeitsverteilungen (und somit Temperaturen) parallel und senkrecht zum Strahl
- Es entstehen Schockwellen
- Einsatz von Skimmern, um den zentralen Strahl zu isolieren



Clusterbildung im Strahl

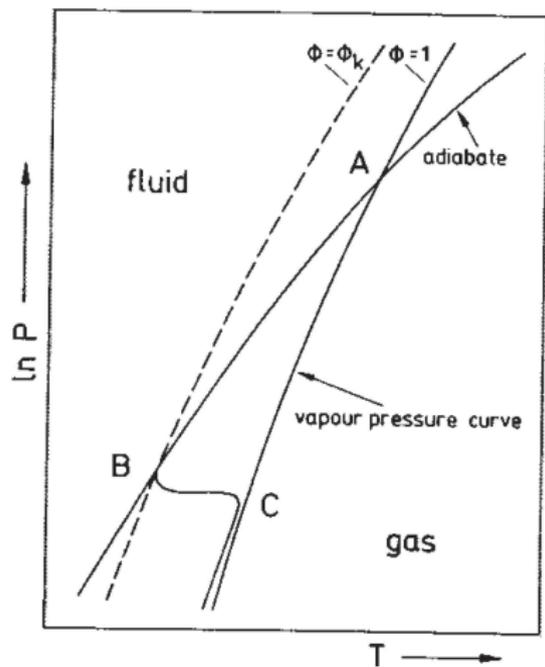
- Für eine Clusterbildung im Strahl sind nun Stöße zwischen den Teilchen erforderlich. Diese können gleichfalls berechnet werden



Clusterbildung im Strahl

- Die Kollisionsrate für 2-Teilchen (Z_2) und 3-Teilchenstöße (Z_3) nimmt also schnell mit der Entfernung von der Düse ab.
- Die Clusterbildung kann somit nur in der Nähe der Düse erfolgen
- Die Clusterbildung kann mit Hilfe von Molekular Dynamik Rechnungen oder Monte Carlo Techniken simuliert werden
Einen Jet vollständig zu simulieren ist allerdings ausordentlich kompliziert aufgrund der vielen Teilchen und der langen Zeiten, die zu berücksichtigen sind.
- Alternativ wird die *klassische Nukleations Theorie* eingesetzt

Clusterbildung im Strahl



σ Oberflächenspannung

- klassische Nukleationstheorie
- Clusterbildung durch Kondensation aus einem übersättigten Dampf
- P_∞ Dampfdruck einer ebenen Oberfläche
- P_k Dampfdruck eines kleinen Teilchens/Clusters
- $\phi_k = \frac{P_k}{P_\infty}$
- Für einen kleinen Cluster mit Radius r ergibt sich

$$\ln \frac{P_r}{P_\infty} = \frac{2\sigma m}{kT\rho} \cdot \frac{1}{r} \quad (72)$$

Clusterbildung im Strahl

- Damit ergibt sich eine kritische Clustergröße r^*

$$r^* = \frac{2\sigma m}{kT\rho} \cdot \frac{1}{\ln \phi_k} \quad (73)$$

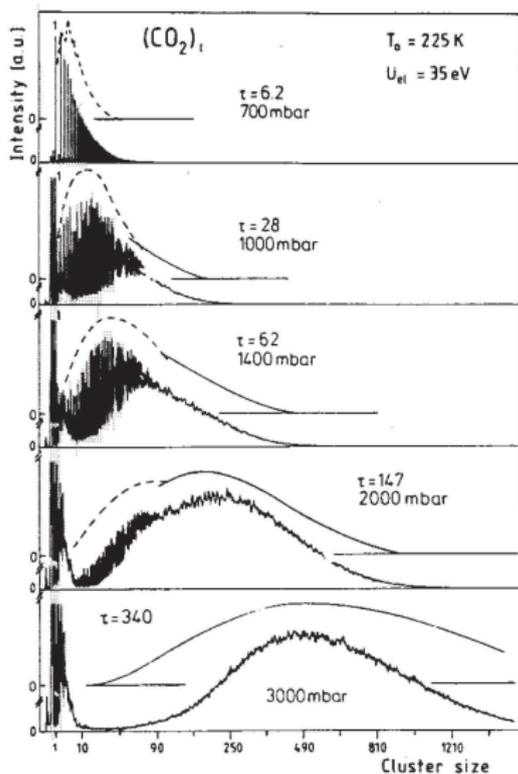
- Aufgrund der Komplexität der Clusterbildung beschreibt man den Prozess häufig durch empirische Relationen: Relation von **Hagena** für Lochdüsen

$$\Gamma^* = \frac{K \cdot p_0 \cdot d^{0.85}}{T_0^{2.2875}} \quad (74)$$

- d Düsendurchmesser in μm
- p_0 Stagnationsdruck in mbar
- T_0 Temperatur in Kelvin
- K Kondensationsfähigkeit (z.B. für Argon = 1646)
- Die mittlere Größe eines Clusters ist dann

$$\bar{N} = 1.74 \cdot 10^{-4} (\Gamma^*)^2 \quad (75)$$

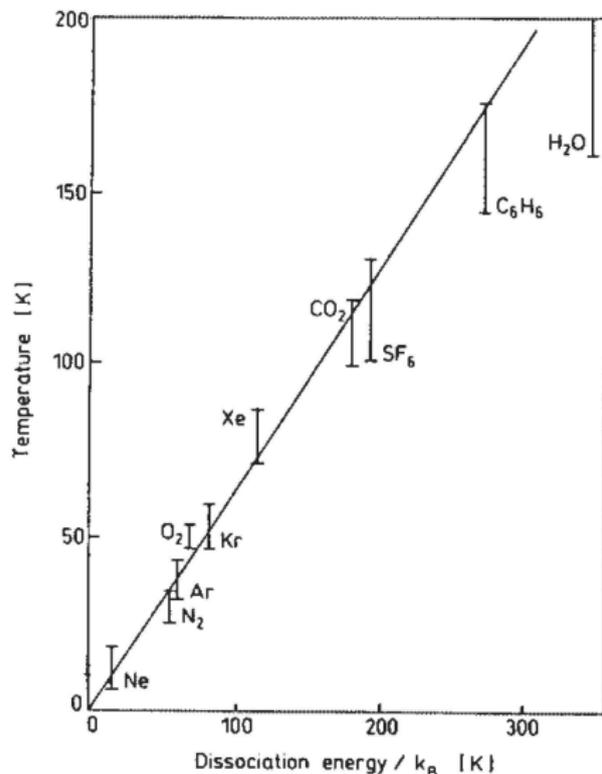
Clusterbildung im Strahl



Problem

- Hoher Druck (1-10 bar) im Stagnationsvolumen
- Experimente in den Clustern werden i.A. im Vakuum durchgeführt
- Sehr große Pumpen und differentielle Pumpstufen müssen eingesetzt werden
- Um die Gaslast zu reduzieren werden heute sehr häufig gepulste Quellen verwendet, bei denen das Gas durch ein gepulstes Ventil kurz (einige $10 \mu\text{s}$) eingelassen wird

Clusterbildung im Strahl



Temperatur der Cluster

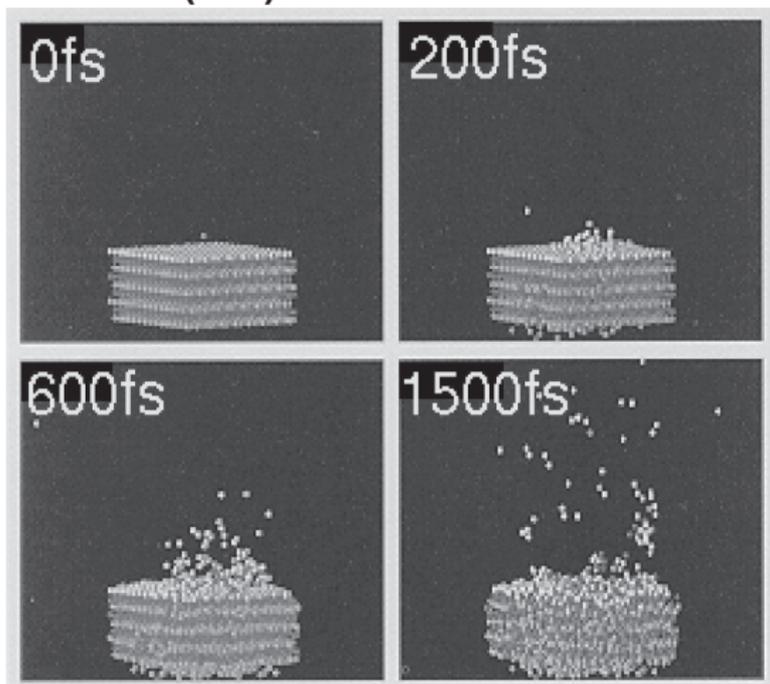
- Die Bindungsenergie, die beim Anlagern von Monomeren oder Clustern entsteht heizt den Cluster auf
- Dies kann dann zum Abdampfen von Monomeren führen
- Dadurch ergibt sich eine Korrelation zwischen der Temperatur der Cluster und der Bindungsenergie

Erosionsquellen

- Eine Alternative zu Düsenstrahlquellen stellen die sogenannten Erosionsquellen dar
- Bei diesen Quellen wird Material direkt aus einem Target abgetragen
 - Funkenerosion
 - Sputtern – Beschuß des Targets mit schnellen Ionen
 - Der Entstehungsprozeß der Cluster ist im einzelnen noch nicht verstanden
 - Es ist i.A. wie bei einer Knudsenquelle ein exponentieller Abfall der Intensität mit zunehmender Clustergröße zu beobachten
 - Sehr gut geeignet, um hochintensive Clusterionenstrahlen kleiner Cluster ($n=2 \dots 20$) zu erzeugen
 - Laserverdampfen – Ablation von Material durch eine hohe Laserleistung
- Kombination von Laserverdampfung und Düsenstrahl

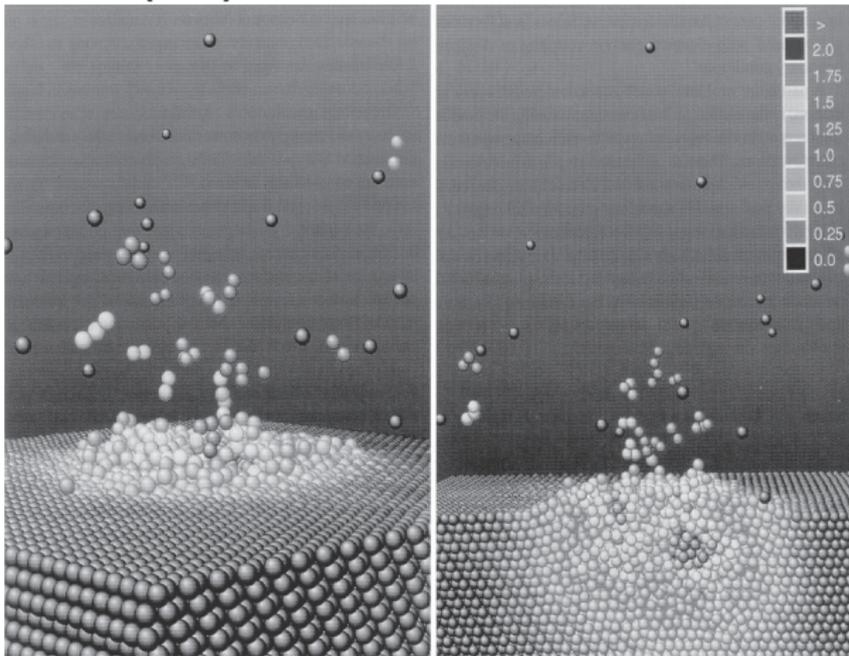
Sputtern mit Ionen

Beschuß eines Cu(111) Kristalls mit einem 5 keV Cu-Atom



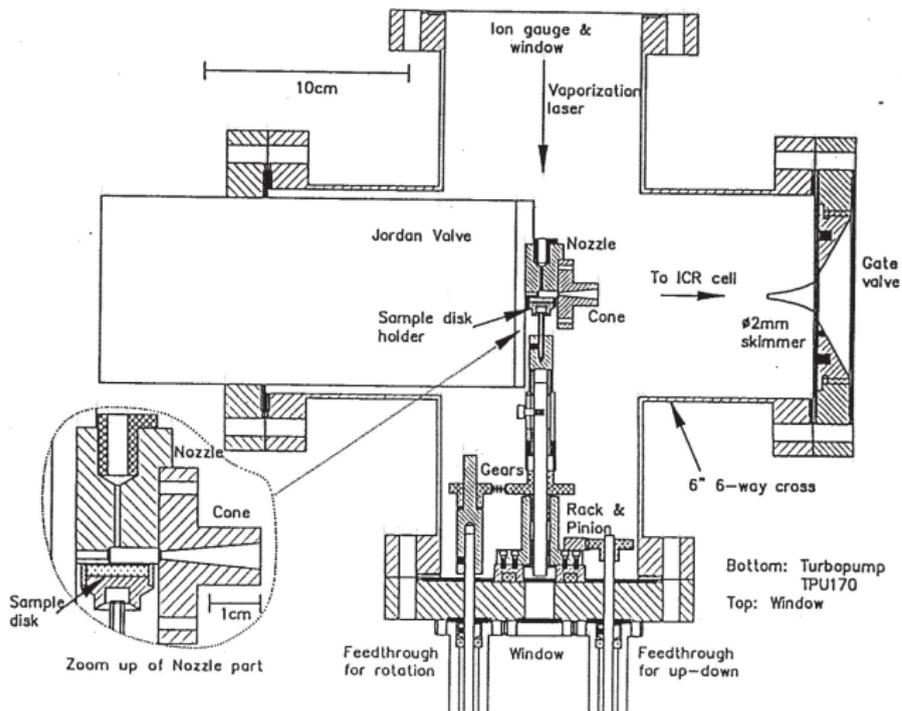
Sputtern mit Ionen

Cu(111) Kristall nach dem Beschuß



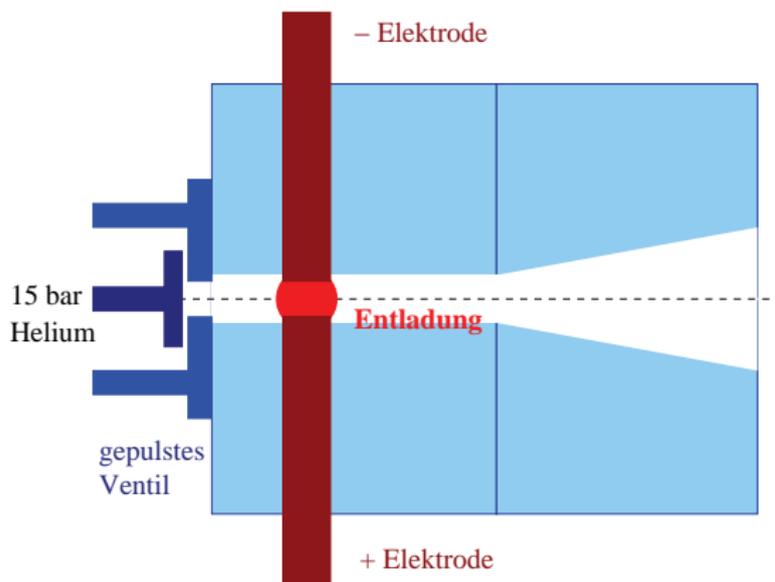
Laserverdampfung

Kombination aus Laserablation und Düsenstrahl



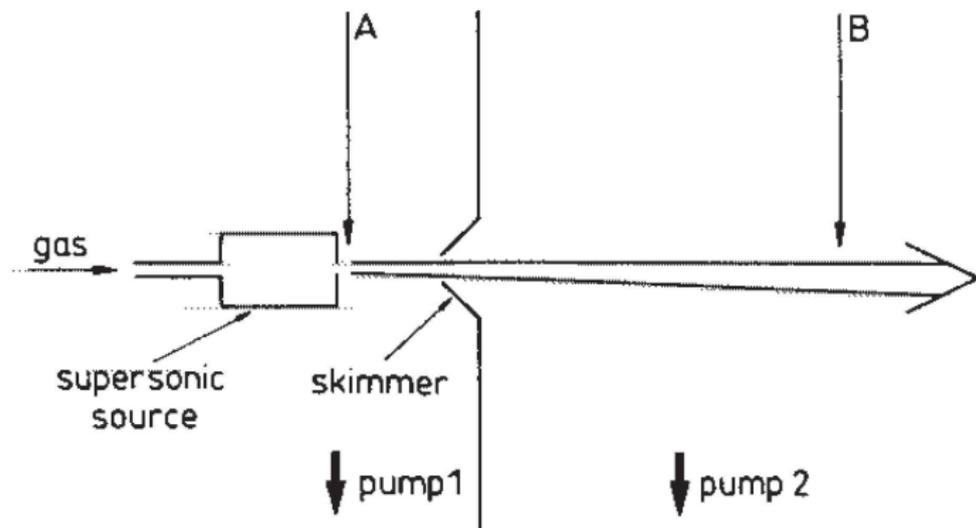
PACIS Quellen

- PACIS: Pulsed Arc Cluster Ion Source
- Der Laser wird durch eine gepulste Entladung ersetzt

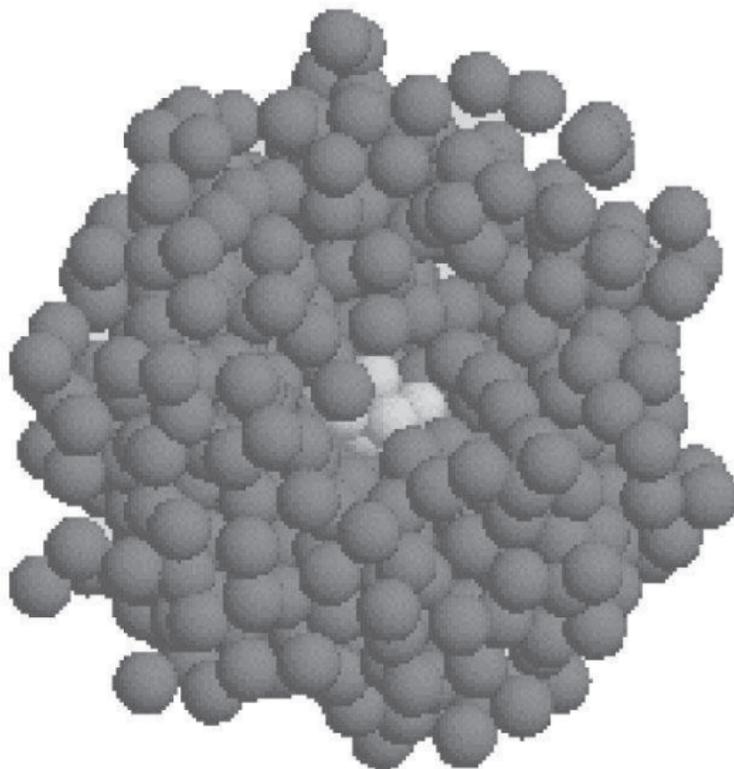


Pick-Up Quellen

- Pick-Up Quellen sind dazu geeignet um sehr kalte Cluster herzustellen
- Kalter Edelgas Strahl wird mit einem Gasstrahl des gewünschten Targets gekreuzt

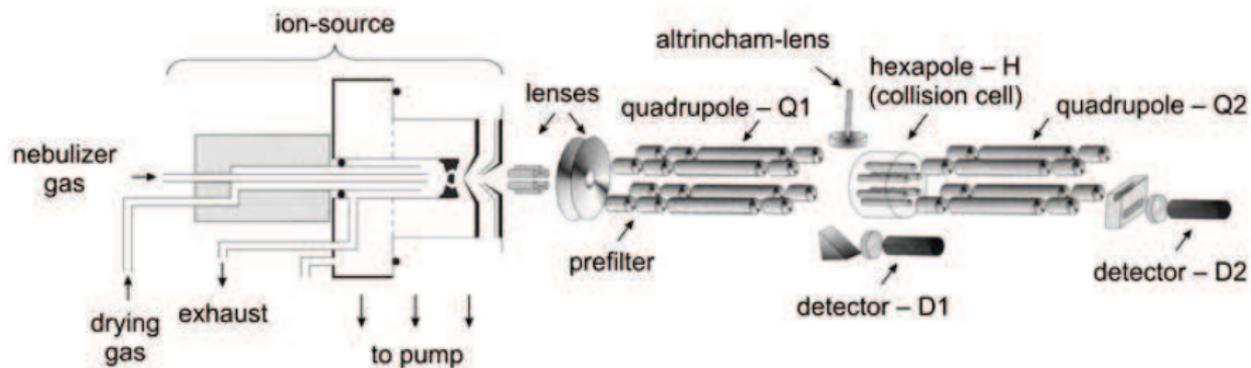


Pick-Up Quellen



- Beispiel
 Ag_n Cluster in
einem
Helium-Cluster

Chemische Cluster



Massenspektrometer

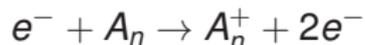
- Wie in den Beispielen gezeigt wurde, ist eine genaue Massenselektion der Cluster wichtig (Every Atom Counts)
- Die beschriebenen Quellen erzeugen nie nur eine einzige Masse, sondern immer eine zumeist einstellbare Massenverteilung
- Aus dieser wird dann die gewünscht Clustergröße mittels eines Spektrometers selektiert

Typische, eingesetzte Massenspektrometer sind

- magnetische Massenfilter
- Dynamische Massenspektrometer
- Flugzeitmassenspektrometer
- Ionenzyklotronresonanzzelle

Ionisation neutraler Cluster

- Neutrale Cluster können nur sehr schwer massenselektiert werden
- Typischerweise werden die Cluster vorher ionisiert, wofür die folgenden Techniken eingesetzt werden können
 - Elektronenstoßionisation



Maximaler Wirkungsquerschnitt ist typisch der dreifache Schwellenwert (Ionisationspotential)

Elektronenenergie ist typisch 30-100 eV

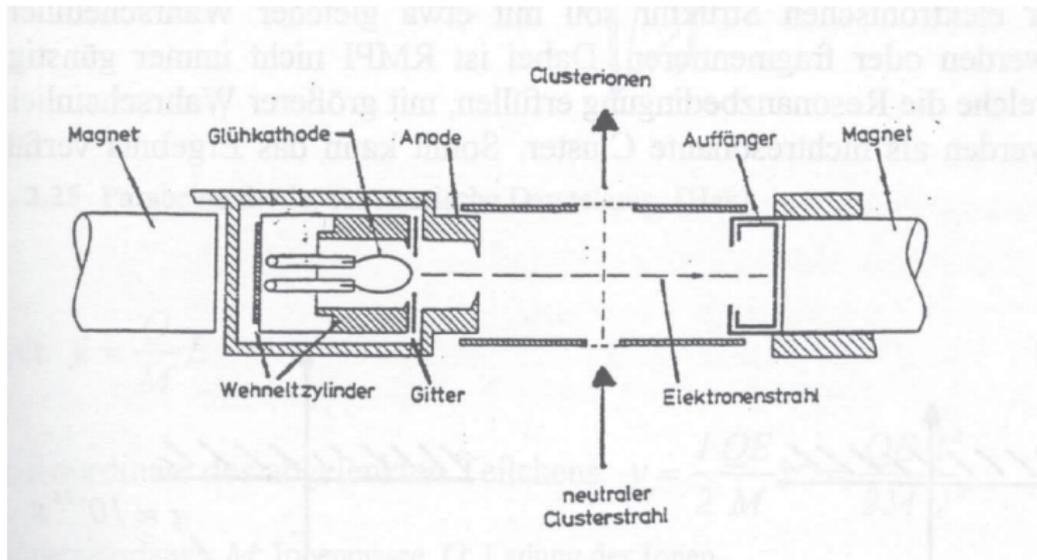
- Elektronenattachment



Erzeugung negativer Clusterionen

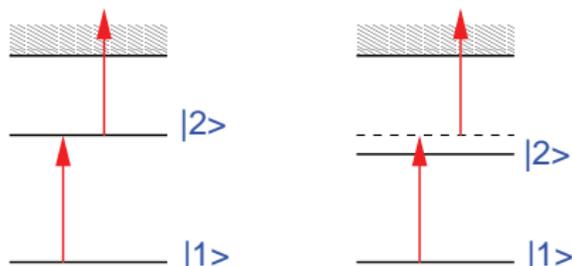
Attachment ist i.A. nur für sehr niedrige Elektronenenergien möglich

Ionisation neutraler Cluster



Ionisation neutraler Cluster

- Photoionisation $\hbar\omega + A_n \rightarrow A_n^+ + e^-$
Hoher Wirkungsquerschnitt meist an der Ionisationsschwelle
- Problem:
 - Es sind hohe Intensitäten und damit Laser zur Ionisation erforderlich
 - Durch die begrenzten Photonenenergien ($\hbar\omega < 8\text{eV}$) von Lasern sind zumeist Mehrphotonenprozesse zur Ionisation erforderlich



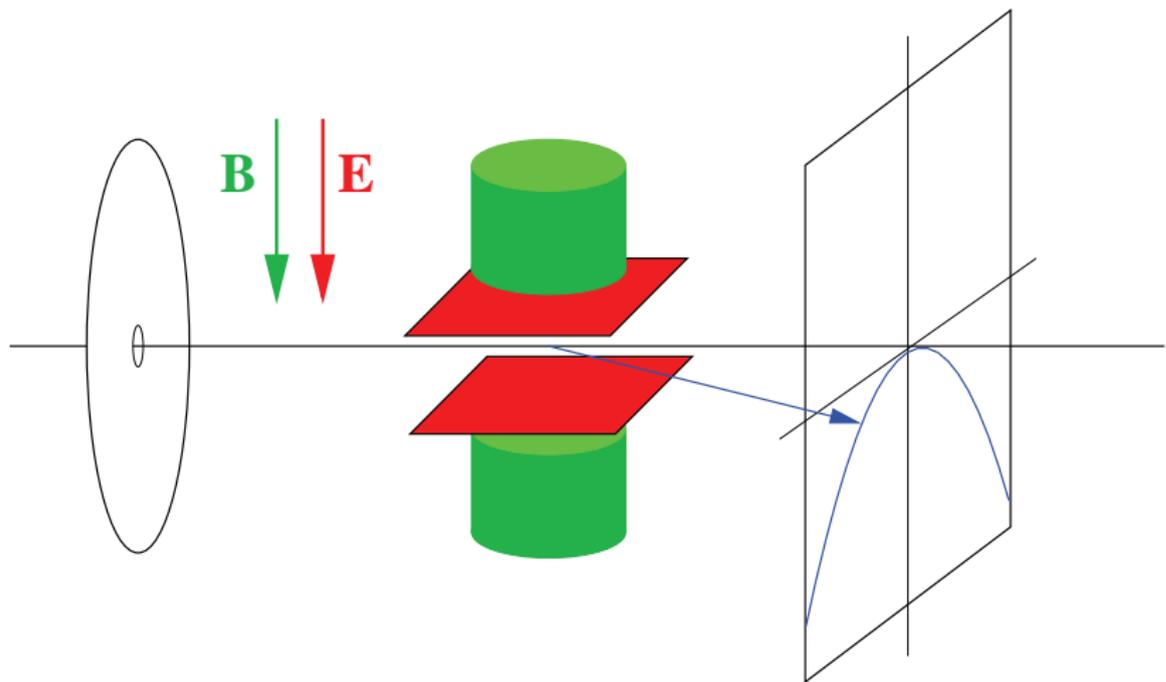
- Resonante Multi-Photon Ionisation (RMPI)
Lebensdauer des Zwischenzustandes
 $\tau \approx 10^{-9}\text{s}$
- Nichtresonante MPI (NRMPI)
Lebensdauer des Zwischenzustandes
 $\tau \approx 10^{-14}\text{s}$

Magnetische Massenfilter

- Parabelspektrograph nach Thomson
- Wien Filter
- Aston'scher Massenspektrograph
- Doppelt-fokussierendes Sektorfeld

- Das Prinzip der magnetischen Massenfilter besteht in einer Kombination aus Magnetfeld und elektrischem Feld

Parabelspektrograph nach Thomson (1913)



- Kombination eines Kondensatorfeldes und eines Magnetfeldes

Parabelspektrograph nach Thomson (1913)

- Ablenkung im Kondensatorfeld E

-

$$\frac{d^2y}{dt^2} = \frac{Q}{M}E \quad (76)$$

$$\Rightarrow y = \frac{QE}{2M} \cdot \frac{l^2}{v^2} \quad (77)$$

- Die Ablenkung ist umgekehrt proportional zur kinetischen Energie
Kondensator ist ein Energiefilter
- Ablenkung im Magnetfeld B
 - Lorentz- und Zentrifugalkraft

$$F = Q(\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad F_z = Mv^2/r \quad (78)$$

- Krümmungsradius und Kreisbeschleunigung

$$r = \frac{Mv}{QB} \quad a_r = \frac{QBv}{M} \quad (79)$$

Parabelspektrograph nach Thomson (1913)

- Das Teilchen fliegt nur eine kurze Strecke im Magneten
 - Beschleunigung $a_x \approx a_r$

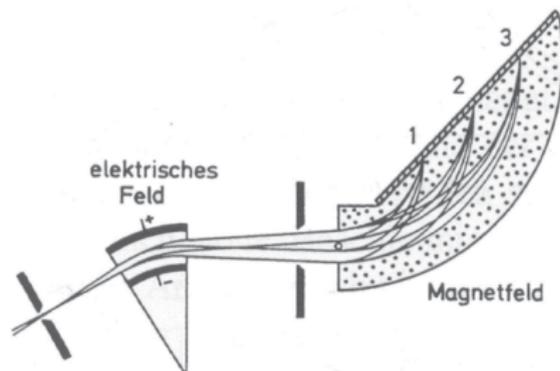
$$\Rightarrow x = \frac{1}{2} a_x t^2 = \frac{QB l^2}{2Mv} \quad (80)$$

- Ablenkung ist umgekehrt proportional zum Impuls Mv
Magnetfeld ist Impulsfilter
- Die Bahn des Ions ist damit gegeben durch

$$y = \frac{2E}{l^2 B^2} \cdot \frac{M}{Q} \cdot x^2 \quad (81)$$

Aston'scher Massenspektrograph

- Der Aston'sche Massenspektrograph (1919) verwendet nun gekreuzte magnetische und elektrische Felder
- Durch eine geschickte Wahl der elektrischen und magnetischen Felder erreicht man eine Geschwindigkeitsfokussierung



- Das magnetische Feld ist wiederum ein Impulsfilter und das elektrische Feld ein Energiefilter

Aston'scher Massenspektrograph

- Die Masse der transmittierten Cluster ergibt sich dann zu

$$\frac{M}{Q} = \frac{rB^2}{2E} \quad (82)$$

- Auflösungsvermögen ist typisch

$$\frac{M}{\Delta M} \approx 100$$

Wien Filter

- Der Wien Filter verwendet gleichfalls gekreuzte Felder



- Teilchen besitzen eine Energie $E_{kin} = QU$
- Teilchen passiert den Wien Filter, wenn die Lorentzkraft $Q \cdot v \cdot B$ und die Coulombkraft $Q \cdot E$ gleich sind
- In diesem Fall gilt

$$\frac{M}{Q} = \frac{2UB^2}{E^2} \quad (83)$$

- Auflösungsvermögen ist typisch

$$\frac{M}{\Delta M} \approx 100$$

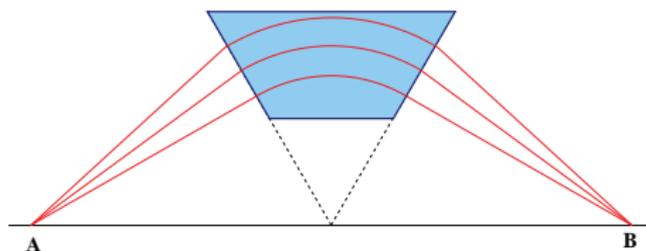
Doppelt-fokussiertes Sektorfeld

- Zusätzlich zu der Geschwindigkeitsfokussierung kann man auch noch eine Richtungsfokussierung erreichen
- Damit lassen sich Auflösungen von

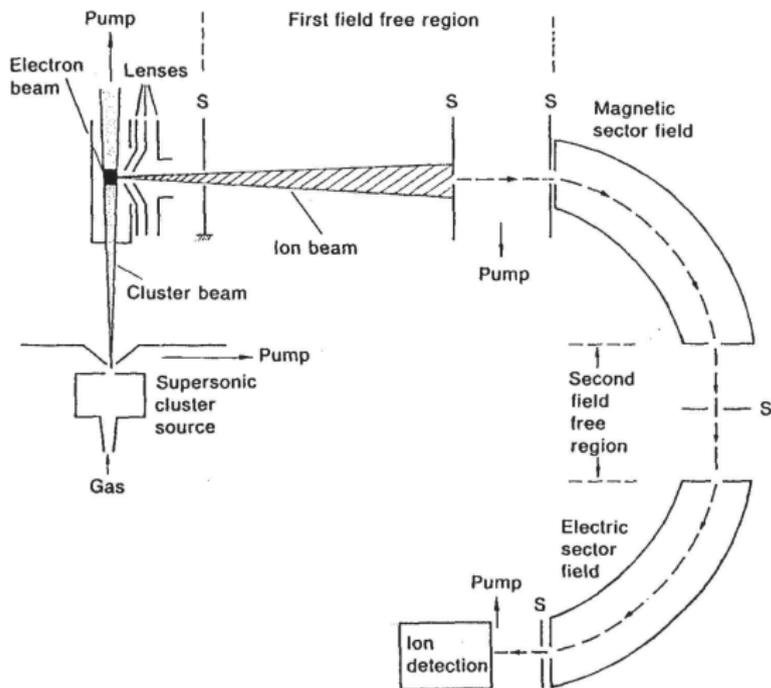
$$\frac{M}{\Delta M} \approx 100 - 10000$$

erreichen

- Bei einem Spektrographen dieses Typs wird ein Punkt am Eingang des Magneten auf einen Punkt am Austrittsspalt abgebildet

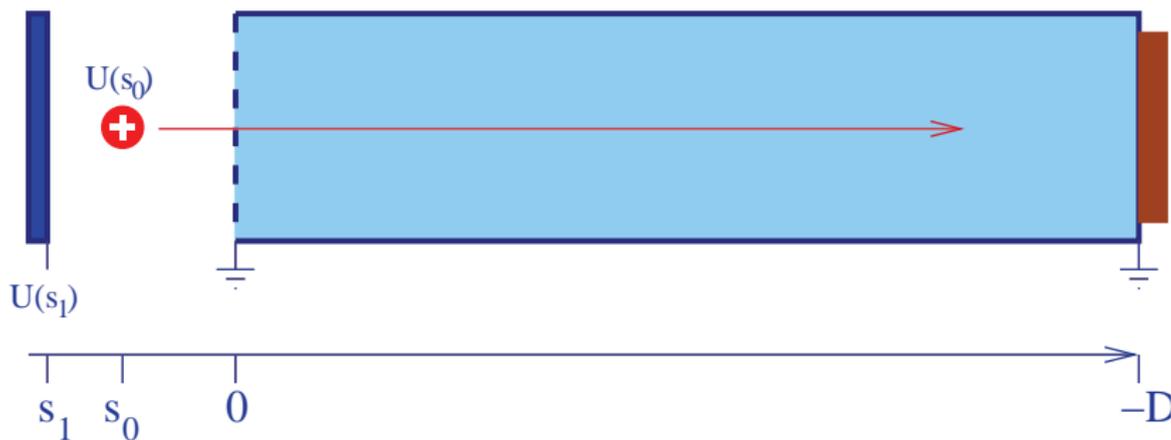


Doppelt-fokussiertes Sektorfeld



Flugzeitmassenspektrometer

- Eine andere Form von Massenspektroskopie kann durch die Messung von Flugzeiten erfolgen – Time of Flight (TOF) Spektroskopie



Flugzeitmassenspektrometer

- Wird ein Clusterion M , Q in einem elektrischen Feld U_0 beschleunigt, so erfährt es eine Beschleunigung

$$a = \frac{Q \cdot U(s_0)}{s_0 \cdot M} \quad (84)$$

- Nach dem Durchlaufen des Feldes hat das Ion dann eine Energie

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} M v^2 = q U(s_0) \quad (85)$$

- Die Flugzeit bis zu einem Detektor beträgt dann

$$t_{\text{total}} = t_{s_0} + t_D = \sqrt{\frac{2s_0^2}{U(s_0)} \frac{M}{Q}} + \sqrt{\frac{D^2}{2 \cdot U(s_0)} \frac{M}{Q}} = \sqrt{\frac{M}{Q}} \left(\frac{2s_0 + D}{\sqrt{2U(s_0)}} \right) \quad (86)$$

Flugzeitmassenspektrometer

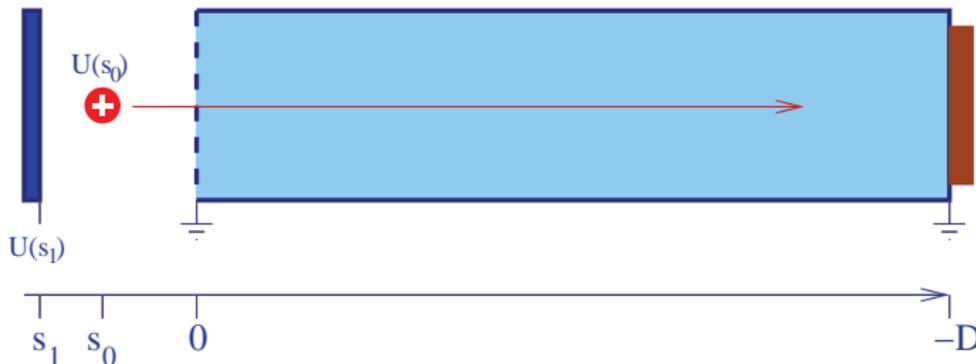
- Ein Problem bei der Massenbestimmung besteht darin, daß die Ionen von unterschiedlichen Positionen

$$s = s_0 + \delta s$$

starten

- Relativ schlechtes Auflösungsvermögen

$$\frac{M}{\Delta M} \approx 100 - 200$$



Wiley-McLaren TOF

- Ein verbessertes Auflösungsvermögen wird mit einer zweistufigen Beschleunigung erreicht
- Damit wird eine Fokussierung von Ionen mit unterschiedlichen Startposition erreicht
- Dazu muß man erreichen, daß

$$\left(\frac{d_{\text{total}}}{ds} \right)_{s=s_0} = 0 \quad (87)$$



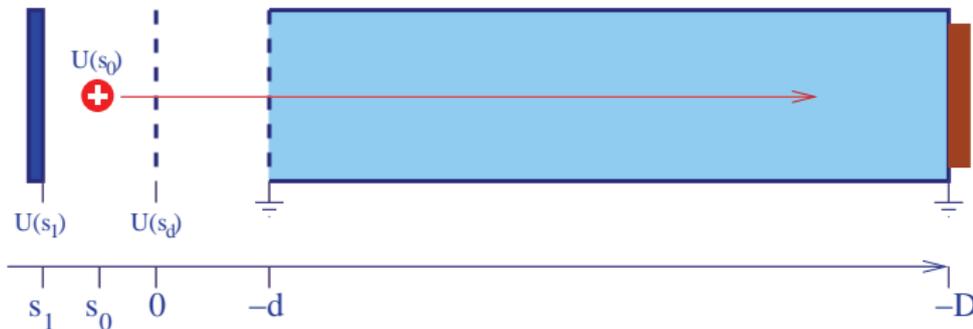
Wiley-McLaren TOF

- Dies wird erreicht für

$$D = 2 \cdot s_0 \cdot k_0^{2/3} \left(1 - \frac{1}{k_0 + k_0^{1/2}} \cdot \frac{d}{s_0} \right) \quad \text{mit } k_0 = 1 + \frac{E_2 \cdot d}{E_1 \cdot s_0} \quad (88)$$

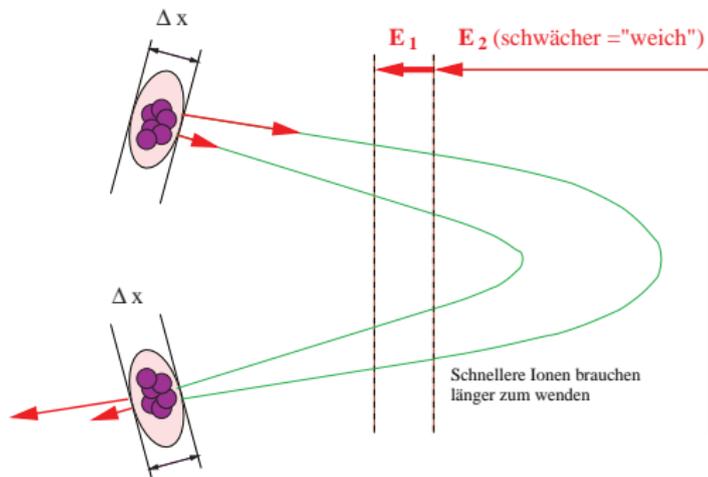
- Das Auflösungsvermögen kann deutlich gesteigert werden

$$\frac{M}{\Delta M} \approx 100 - 4000$$

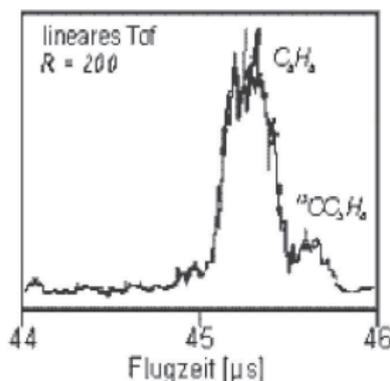
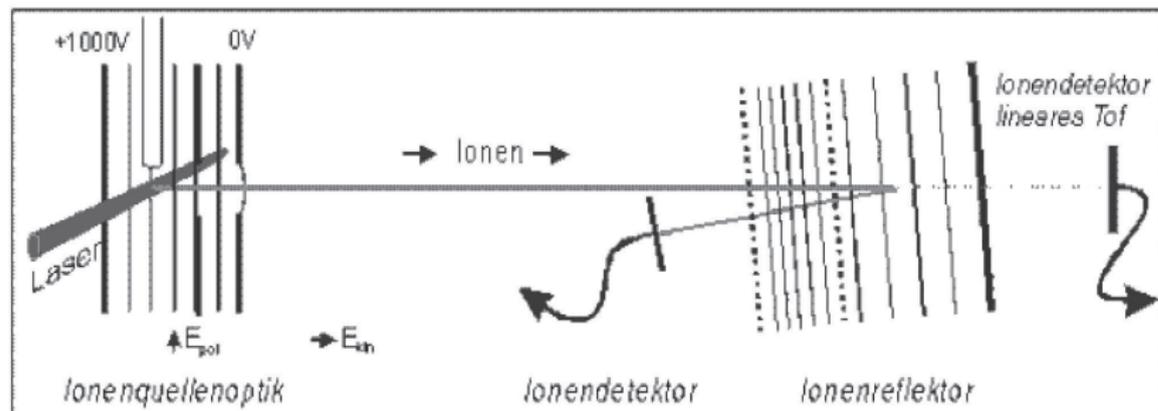


TOF – Reflektron

- Ein Problem besteht weiterhin darin, daß Ionen gleicher Masse aber unterschiedlicher Startgeschwindigkeiten noch unterschiedliche Flugzeiten haben
- Dieses Problem kann beim sogenannten Reflektron durch eine Reflektion der Ionen gelöst werden



TOF – Reflektron

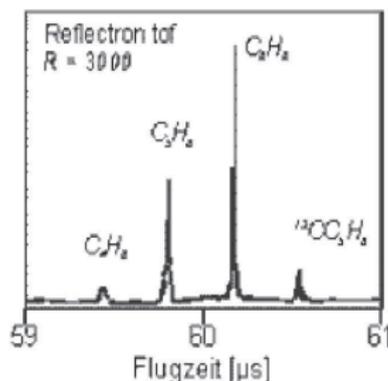
Massenauflösung

lineares ToF-MS

R(50%): 200 bis 1000

Reflectron ToF-MS

R(50%): 1500 bis 20000



TOF – Reflektron

- Typische Flugzeiten in Spektrometern sind einige μs
- Ein Problem bei allen Massenspektrometern besteht darin, wenn die Teilchen während des Fluges fragmentieren können.
 - Kinetische Energie des Clusters ändert sich
 - Verwendung eines zweiten Reflektrons
- Auflösungsvermögen von Reflektrons erreicht bis zu

$$\frac{M}{\Delta M} \approx 35000$$

- Der Vorteil aller TOF Spektrometer besteht darin, daß im Prinzip alle Massen gleichzeitig nachgewiesen werden können. Es ist kein Scannen des Spektrometers (z.B. Variation des Magnetfeldes B) erforderlich. Allerdings benötigen die TOF Spektrometer zwangsläufig eine gepulste Quelle.

Dynamische Massenspektrometer

- Es gibt eine weitere Klasse von Massenspektrometern, die mit dynamischen Feldern arbeitet

Earnshaw Theorem

Ein stabiler Einfang von Teilchen in einem elektrostatischen Potential ist nicht möglich

- Beispiel: Potential

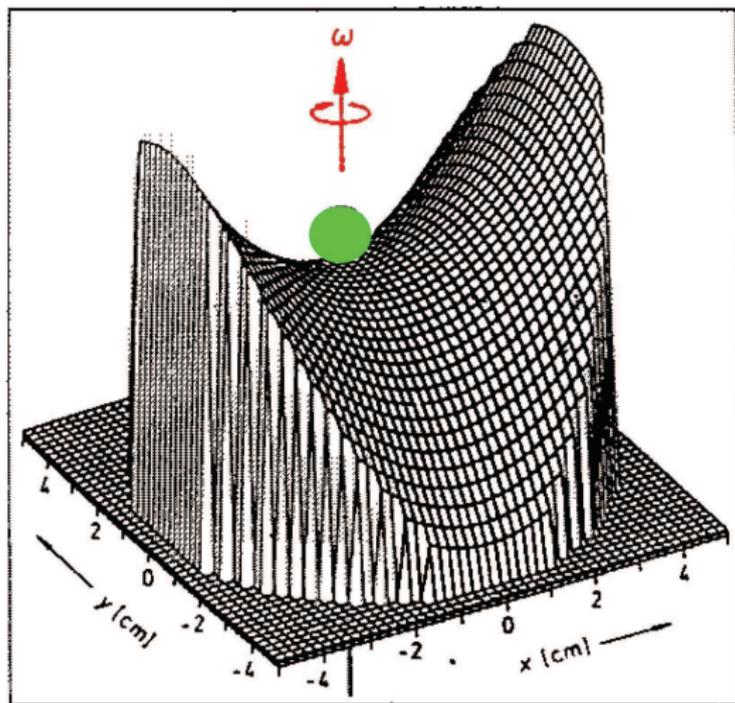
$$\phi = ax^2 + by^2 + cz^2 \quad \text{und} \quad \nabla^2\phi = 0 \quad (89)$$

$$\Rightarrow 0 = a + b + c \quad (90)$$

Es gibt also nur einen Sattelpunkt

- Trotzdem ist es möglich ein Teilchen in diesem Potential einzufangen, wenn sich das Potential dynamisch ändert

Dynamische Massenspektrometer



Quadrupolmassenfilter

- Das am weitestens verbreitete Spektrometer dieses Typs ist das Quadrupolspektrometer
- Es wird auch sehr häufig zur Analyse eines Restgases in einem Vakuumsystem genutzt (RGA = Residual Gas Analyser)
- Ein Quadrupolfilter besteht aus vier Stäben zwischen denen ein Potential der Form

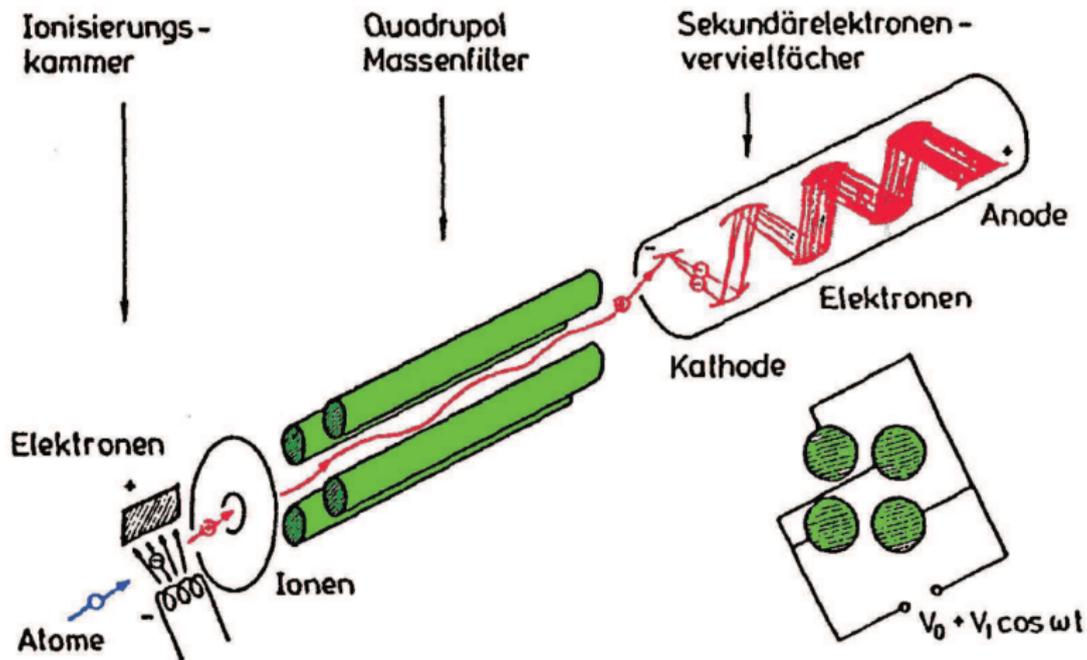
$$\phi = \frac{V(x^2 + y^2)}{2r_0^2} \quad (91)$$

angelegt wird

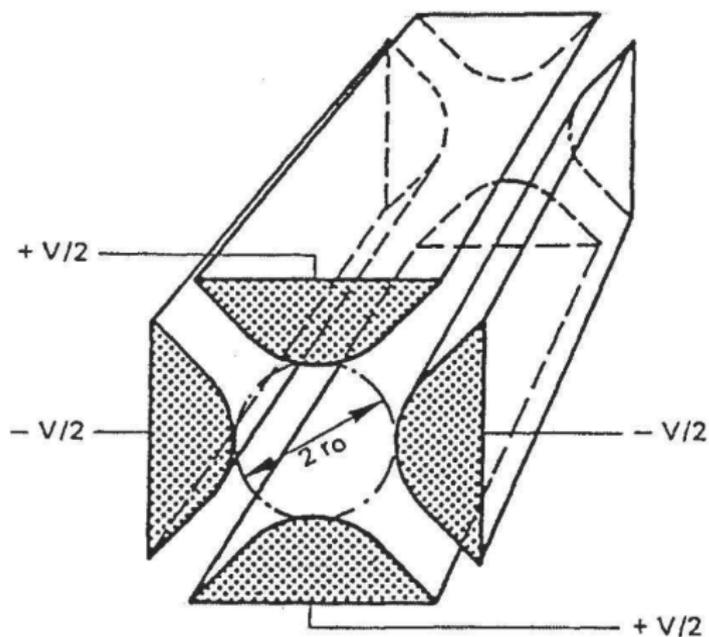
- Das erreichbare Auflösungsvermögen liegt bei

$$\frac{M}{\Delta M} \approx 500 - 15000$$

Quadrupolmassenfilter



Quadrupolmassenfilter



Quadrupolmassenfilter

- Stabilitätsbedingung: **Mathieu'sche Differenzialgleichung**
Die Potentialdifferenz zwischen den Stäben wird mit einer Wechselspannung

$$V = U_1 + U_2 \cdot \cos \omega t \quad (92)$$

moduliert (ω liegt typisch im MHz Bereich)

- Bewegungsgleichung

$$0 = M \frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{x}{r_0^2} e(U_1 + U_2 \cdot \cos \omega t) \quad (93)$$

$$0 = M \frac{d^2 y}{dt^2} + \frac{y}{r_0^2} e(U_1 + U_2 \cdot \cos \omega t) \quad 0 = M \frac{d^2 z}{dt^2} \quad (94)$$

- Substitution $2\xi = \omega t$ $a = \frac{4eU_1}{Mr_0^2\omega^2}$ $q = \frac{2eU_2}{Mr_0^2\omega^2}$

Quadrupolmassenfilter

- Damit ergibt sich eine Differentialgleichung vom Mathieu'schen Typ

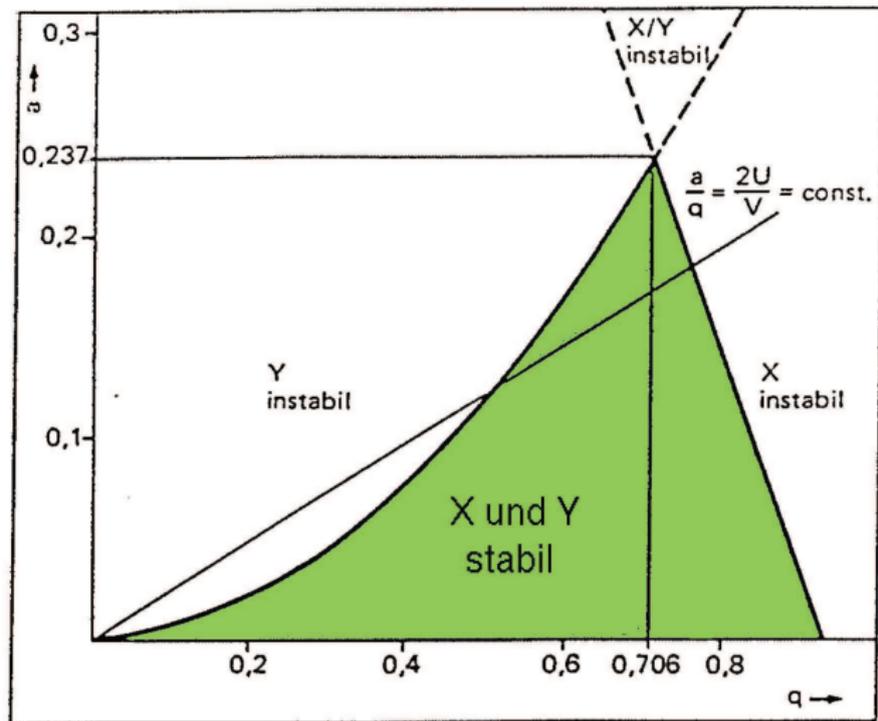
$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} + (a_u + 2q_u \cos 2\xi)u = 0 \quad (95)$$

- Die allgemeinen Lösungen sind von der Form

$$u = \alpha' e^{\mu\xi} \sum_{-\infty}^{\infty} c_{2n} e^{2in\xi} + \alpha'' e^{-\mu\xi} \sum_{-\infty}^{\infty} c_{2n} e^{-2in\xi} \quad (96)$$

- Hier gibt es stabile und instabile Bereiche
 - stabil: für $\xi \rightarrow \infty$ bleibt x immer beschränkt
 - instabil: x wächst über alle Grenzen
- Nur im stabilen Bereich kann ein Ion auf einer stabilen Bahn durch den Filter laufen

Quadrupolmassenfilter

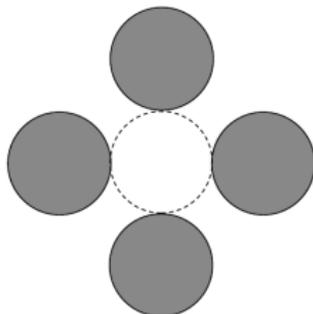


Dynamische Strahlführung

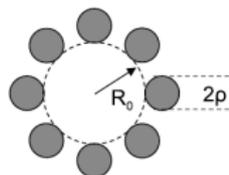
- Mittels eines dynamischen Quadrupolfeldes läßt sich eine Massenseparation realisieren
- Zur Strahlführung von Clusterionen kommen häufig höhere dynamische Multipol-Felder zum Einsatz
 - Hexapole, Oktupole, ... bis hin zu
 - 22-Polen auch als dynamische Fallen

Ionenfallen

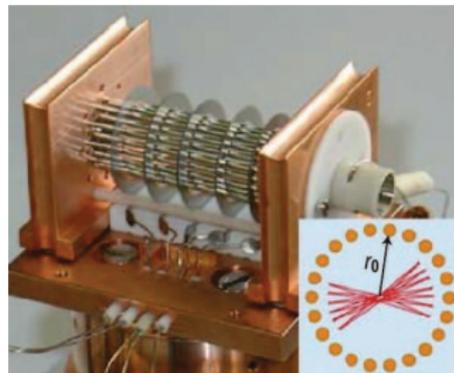
Quadrupole (n=2)



Octupole (n=4)



Hexadecapole (n=8)



Ionenfallen

- Zum Speichern und Abkühlen von Clustern und Molekülen werden seit einigen Jahren häufig Radiofrequenzionenfallen eingesetzt
R. Wester, J.Phys.B **42**, 154001 (2009)
S. Schlemmer et al., Physik Journal **8**, 27 (2009)
- Das dynamische n-Multipol Potential ist gegeben durch

$$V(r, \phi, t) = V_0 \cos(n\phi) \left(\frac{r}{R_0} \right)^2 \sin(\omega t) \quad (97)$$

mit

V_0 Amplitude Radiofrequenz

R_0 Durchmesser der Falle

ω Radiofrequenz (RF)

- Der Durchmesser ρ der Elektroden ist gegeben durch

$$\rho = \frac{R_0}{n-1} \quad (98)$$

Ionenfallen

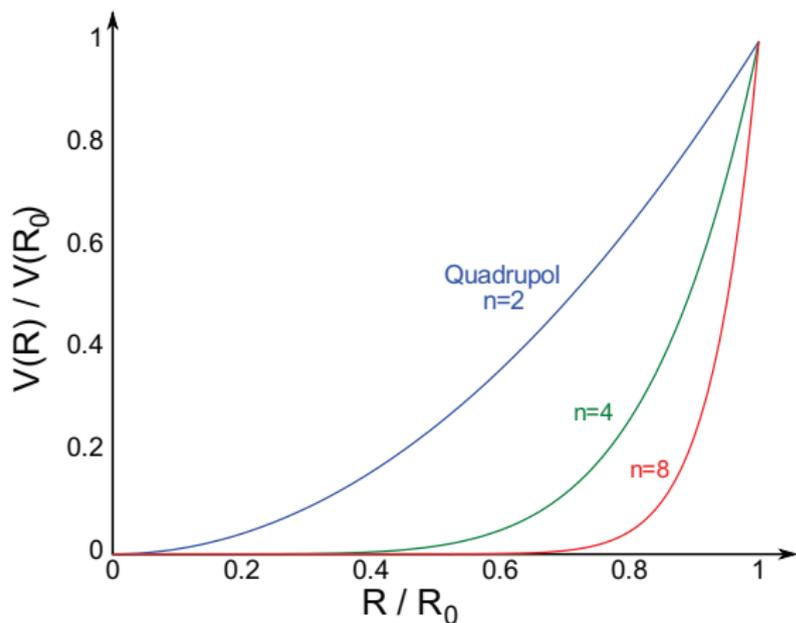
- Für eine Multipolfalle mit $n > 2$ ist keine exakte Lösung möglich
- In einer einfachen Näherung kann die Bewegung eines Ions in der Falle durch ein effektives Potential beschrieben werden

$$V_{\text{eff}} = \frac{q^2 n^2 V_0^2}{4 m \omega^2 R_0^2} \left(\frac{R}{R_0} \right)^{(2n-2)} \quad (99)$$

mit q Ladung, m Ionenmasse, n Multipolordnung

- Durch das Kühlen der Falle auf kryogene Temperaturen können die Moleküle oder Cluster entsprechend kalt gemacht werden
- Die Quadrupolfalle ($n = 2$) wird auch als lineare Paul Falle bezeichnet
- ω ist typisch um 10 MHz
- RF-Feld erzeugt den transversalen Einfang. Longitudinal wird ein elektrostatischer Potentialtopf genutzt

Ionenfallen



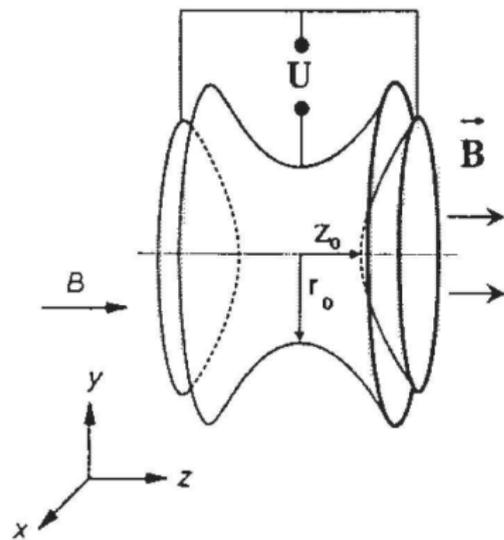
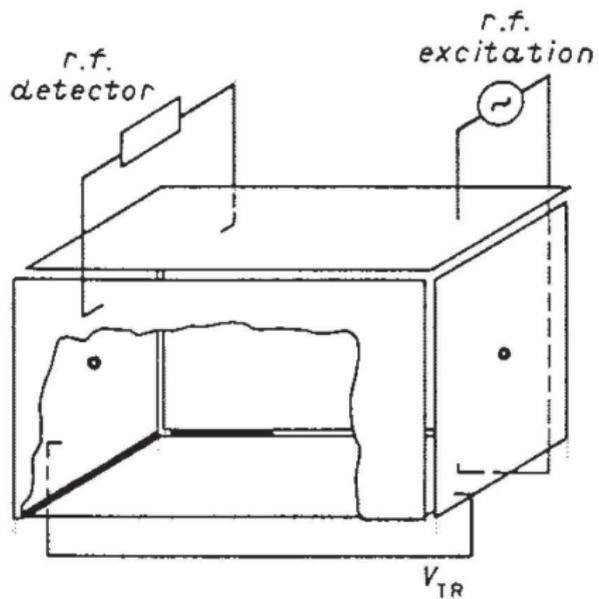
- Effektives Potential $V_{\text{eff}}(R)$ für verschiedene Multipolordnungen

Ionenzyklotronresonanz (ICR)-Spektrometer

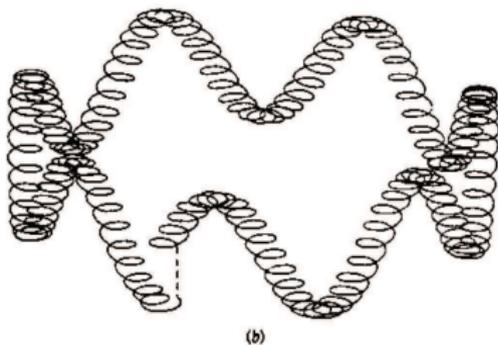
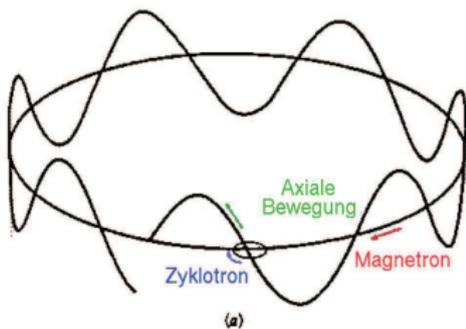
- Eine Besondere Form einer Falle ist die Ionenzyklotronresonanz-Falle (ICR)
- Mit diesen läßt sich eine extrem hohe Massenauflösung erreichen
- Dazu realisiert man ein Potential der Form (Paul Falle)

$$\phi = \frac{U}{2} \cdot \frac{-r^2 + 2z^2}{r_0^2 + 2z_0^2}, \quad (100)$$

welches noch mit einem statischen Magnetfeld B von einem supraleitenden Magneten mit einigen Tesla überlagert wird (Penning Falle)



- Elektrisches Feld: harmonische Schwingungen in z-Richtung
- Magnetfeld
 - Zyklotronbewegung
 - Magnetronbewegung



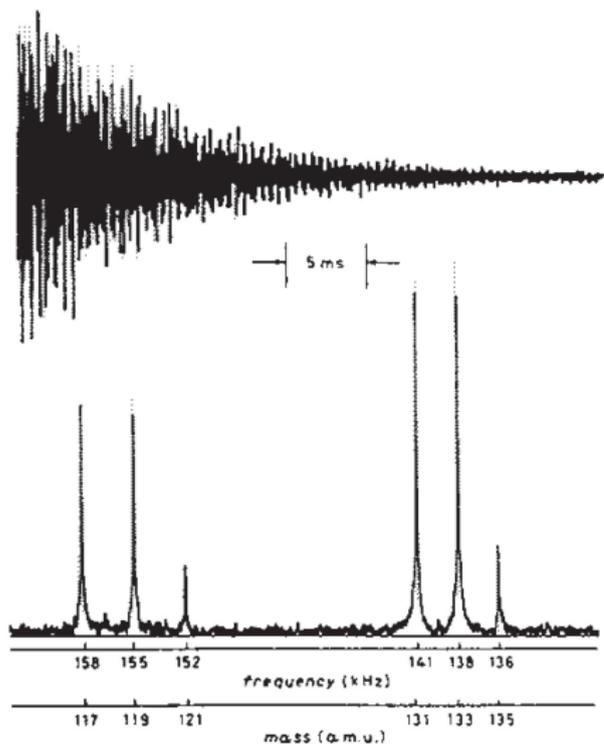
ICR – Meßprinzip

- Teilung der Elektroden in der x-y Ebene
- Zyklotronfrequenz

$$\omega_c = \frac{qB}{m} \quad (101)$$

- Resonante Anregung durch Einstrahlung einer Hochfrequenz **oder**
 - Messung des induzierten HF-Signals auf den Elektroden
- Durch Einstrahlen eines passenden HF-Signals werden die Ionen zu kohärenten Zyklotronbewegungen angeregt
- Nach Abschalten des HF-Signals, wird ein induziertes HF-Signal detektiert
 - Fällt exponentiell mit der Zeit ab z.B. durch Stöße mit dem Restgas oder oder durch Ionenverlust
- Durch eine Fouriertransformation läßt sich aus dem Signal die Massenverteilung bestimmen

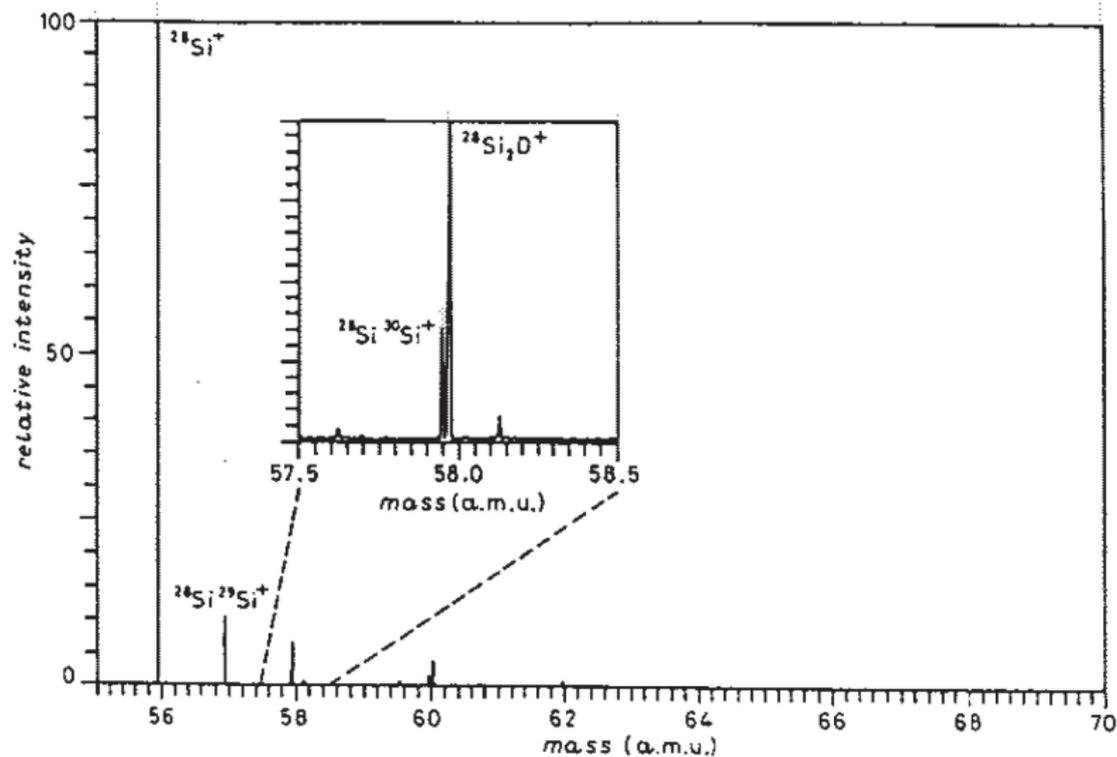
ICR – Massenspektrum



- Frequenzen lassen sich sehr gut messen
- ⇒ extrem hohe Massenauflösung

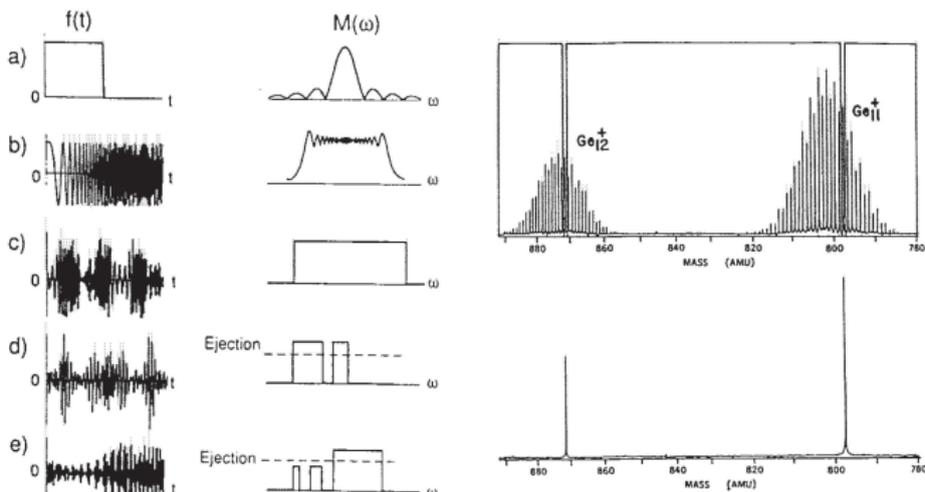
$$\frac{M}{\Delta M} \approx 10^8$$

ICR – Massenspektrum



ICR – SWIFT

- Gezielte HF Pulse: Gezielte Anregung von Ionen zu starken Schwingungen \Rightarrow Stöße mit den Elektroden \Rightarrow Elimination aus der Falle
- Erzeugung einer definierten Größen/Cluster-Verteilung ist damit möglich
- SWIFT – Stored Waveform Inverse Fourier Transform Technik



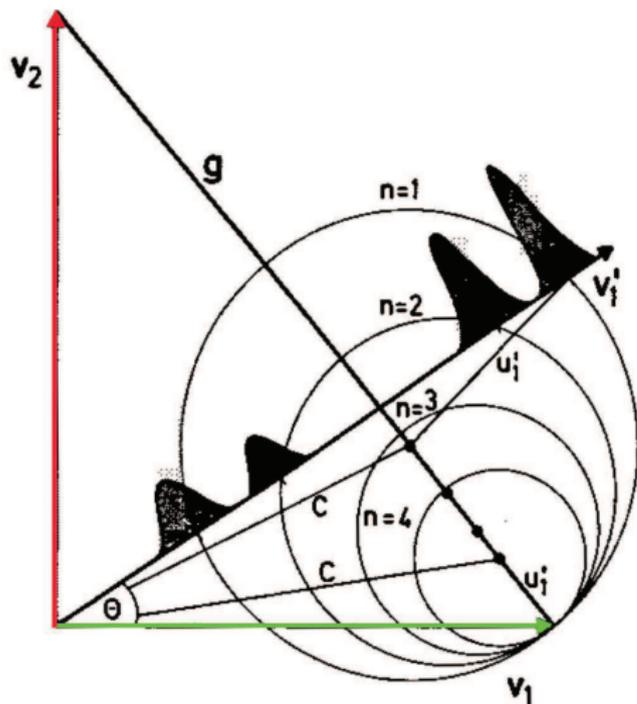
Massenspektroskopie an neutralen Clustern

- Alle bisher beschriebenen Methoden funktionieren nur mit geladenen Ionen
- Eine Methode, neutrale Cluster nach der Masse zu filtern, ist der elastische Stoß mit Atomen
- Kreuzen eines Cluster und eines Atomstrahls unter einem Winkel von 90°
- Clusterstrahl: Geschwindigkeit v_1 , Masse $n \cdot M_1$
- Atomstrahl: Geschwindigkeit v_2 , Masse M_2
- Die Endgeschwindigkeit der Cluster liegt im Schwerpunktsystem auf Kreisen um den Schwerpunkt mit dem Radius

$$u_1^n = \frac{M_2 \cdot g}{n \cdot M_1 + M_2} \quad (102)$$

- Im Laborsystem werden dann unter einem Winkel nur bestimmte Cluster detektiert

Massenspektroskopie an neutralen Clustern

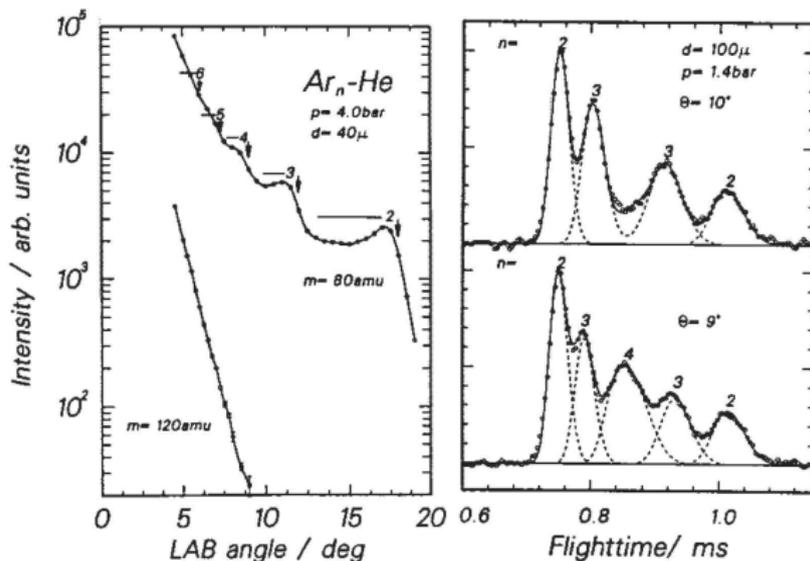


Newton Diagram

Massenspektroskopie an neutralen Clustern

- Durch eine zusätzliche Messung der Flugzeit kann man eine noch bessere Trennung erreichen

Kollision von Ar_n Clustern mit Helium Atomen



Clusterdichte

- Wie viele massenselektierte Cluster kann man erzeugen und was bedeutet dies für die Zählrate, d.h., wie lange dauern solche Experimente ?
- Zählrate, die man an massenselektierten Clustern in einem Photoemissionsexperiment erwarten kann

Cluster		Photonen	
Strom I_{Cl}	0.1 nA	Photonen / s N_p	10^{12}
kin. Energie E_{kin}	100 eV	Wechselwirkungszone	
Cross section/Atom σ_A	5.0 Mbarn		
Atommasse M_A (Ge)	73 amu	Fläche A	1 mm^2
Clustergröße N	10	Länge l	1 mm
		Druck p_g	10^{-10} mbar
		Restgas σ_g	5.0 Mbarn

Cluster Rumpf-PES Zählrate

Restgasdichte $n_g = \frac{N_A}{22.4 \cdot 10^6} \cdot \frac{p[\text{mbar}]}{1000} \quad 2689 \text{ mm}^{-3}$

Cluster Geschwindigkeit $v_{Cl} = \sqrt{\frac{2 \cdot E_{kin} \cdot e}{N \cdot M_A \cdot m_p}} \quad 5123 \text{ m/s}$

Clusterdichte $n_{Cl} = \frac{I_{Cl}}{A \cdot e \cdot v_{Cl}} \quad 121.8 \text{ mm}^{-3}$

Erzeugte Clusterionen $N_{Cl} = n_{Cl} \cdot \sigma_{Cl} \cdot N_p \cdot l \cdot N$

Erzeugte Restgasionen $N_g = n_g \cdot \sigma_g \cdot N_p \cdot l$

Clusterzählrate $N_{Cl} \cdot P$

Restgaszählrate $N_g \cdot P$

	Synchrotron	FEL
N_P	10^{12} s^{-1}	10^{13} / Puls
P	-	bis zu 1000 s^{-1}
N_{Cl} 1/s	0.6	6000
N_g 1/s	1-100	13000

- Ein normales Synchrotron ist eine quasi CW Quelle
 - Es werden immer Elektronen gemessen, was die Restgaszählrate entspricht erhöht
 - Quellen für massenselektierte Cluster sind häufig gepulst, so daß nur ein Teil der Photonen genutzt werden kann
- Freie Elektronen Laser (FEL)
 - Die Zahl der Photonen ist um Größenordnungen höher als bei einem Synchrotron
 - Der FEL ist gepulst, so daß nur in einem kurzen Zeitpunkt Elektronen nachgewiesen werden müssen. Dadurch kann der Anteil des Restgases, der immer da ist unterdrückt werden

Detektoren

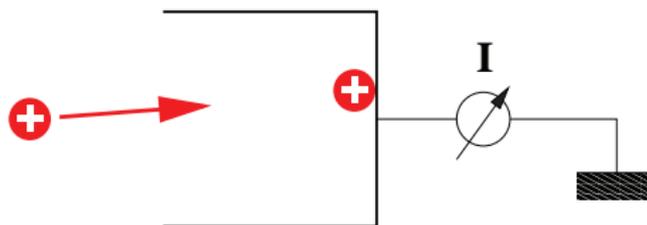
- Zum Nachweis, der bei den Experimenten entstehenden Cluster, Moleküle oder deren Fragmente müssen entsprechende Detektoren genutzt werden
- Im folgenden soll kurz auf einige Detektoren, die zum Nachweis geladener Teilchen eingesetzt werden, eingegangen werden

Typische Teilchendetektoren

- Auffängerdetektor
- Sekundärelektronenvervielfacher
- Channeltron
- Mikrokanalplatte (Micro channel plate MCP)
- Konversionselektrode

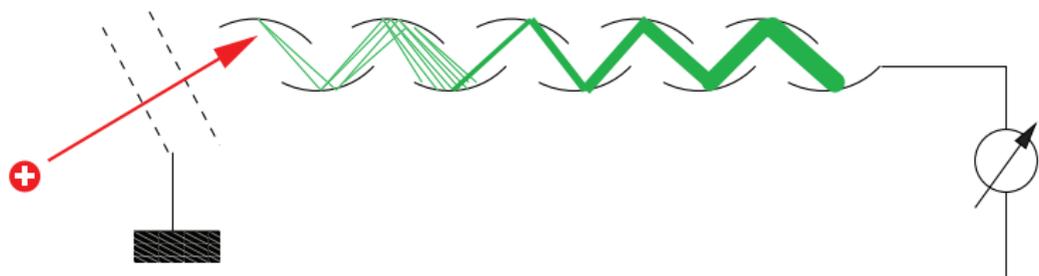
Auffängerdetektor

- Einfachste Form des Nachweises
- Häufig wird eine Ausführung als *Faraday Becher* verwendet



- Ein Nachweis ist bis etwa 10^{-13} bis 10^{-14} A möglich, was einem Clusterionenstrom von etwa 10^5 s^{-1} entspricht

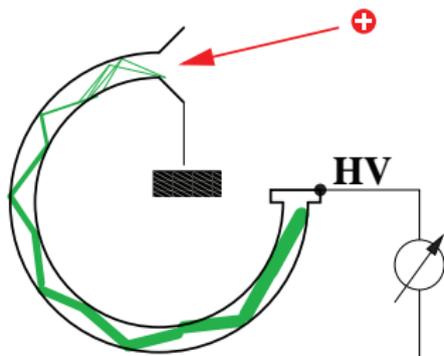
Sekundärelektronenvervielfacher



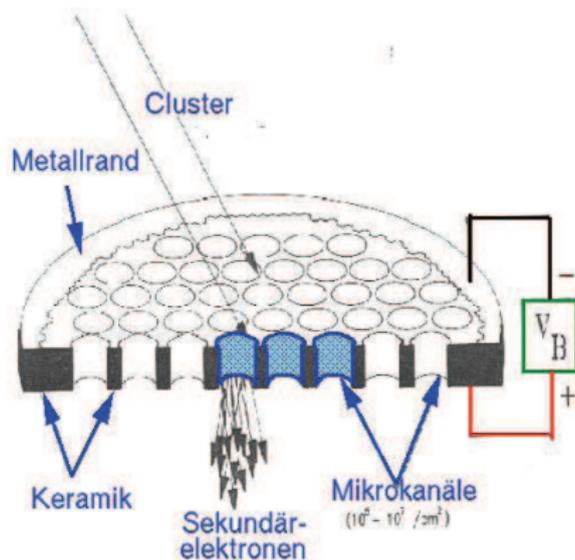
- Das einfallende Clusterion löst aus einer ersten Dynode Elektronen aus
- Diese werden in einem elektrischen Feld zur nächsten Dynode beschleunigt und lösen dort weitere Elektronen aus ...
- Ein typischer Emissionskoeffizient für die Sekundärelektronen ist etwa drei
- Bei n Dynoden ergibt sich somit eine Verstärkung von 3^n
- Typische Verstärkungen sind $10^6 - 10^9$
- Es ist der Nachweis von einzelnen Teilchen möglich

Channeltron

- Ein Channeltron ist eine spezielle Version eines Sekundärelektronenvervielfacher
- Dieses besteht nicht aus diskreten Dynoden, sondern aus einem Rohr, das mit einer hochohmigen Beschichtung versehen ist, aus der Sekundärelektronen emittiert werden können.
- Widerstand eines Channeltron liegt typisch bei $10^9 \Omega$, Typische Hochspannungen sind 3 kV
- Die Verstärkung liegt bei etwa 10^8
- Channeltrons sind i.A. recht robust und "preiswert"

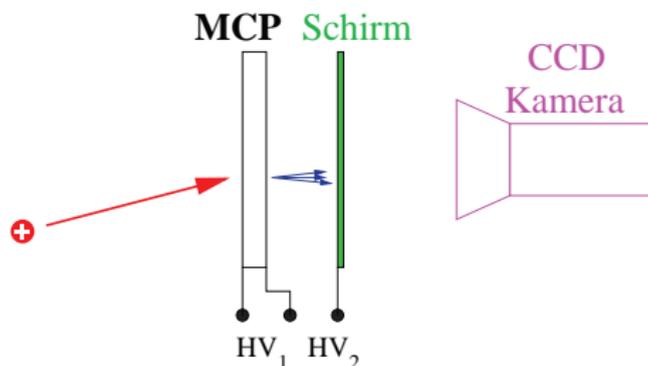


Micro channel plate – MCP



- Ein MCP kann als eine parallele Anordnung vieler Channeltron angesehen werden. Dadurch wird eine große, empfindliche Oberfläche erreicht

Konversionselektrode



- Der von einem MCP erzeugte Elektronenschauer kann mittels einer weiteren Hochspannung HV_2 auf einen schnellen Phosphorschirm beschleunigt werden.
- Ein nachgewiesenes Teilchen erzeugt einen Leuchtpunkt auf dem Schirm, der mit einer CCD Kamera nachgewiesen werden kann
- Es ist somit ein ortsempfindlicher Nachweis der Ionen möglich
- Prinzip des Nachtsichtgerätes

Photoelektronenspektroskopie

- Zur Untersuchung der elektronischen Struktur von Molekülen wird häufig die Photoelektronenspektroskopie eingesetzt.
- Photoeffekt

$$E_{kin} = \hbar\omega - E_{bind} - \Phi \quad (103)$$

- Durch Messung der kinetischen Energie E_{kin} kann die Bindungsenergie der Elektronen E_{bind} bestimmt werden.
- Bei Clustern werden zumeist Flugzeitelektronenspektrometer für Elektronen eTOF eingesetzt.
- Funktion wie bei einem TOF für Massenspektroskopie, jedoch wird bei fester Masse m_e aus der Flugzeit die kinetische Energie der Elektronen ermittelt.