Massenspektroskopie und Innerschalenphotoionisation von Alkalihalogenidclustern

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Christian Rienecker
aus Heide (Holstein)

Hamburg
1998

Zusammenfassung

Diese Arbeit beschreibt den Aufbau und die Charakterisierung einer Clusterquelle mit deren Hilfe spektroskopische Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung an freien Clustern aus fest gebundenen Materialien wie z.B. NaCl möglich wurden. Bisher waren solche Messungen nur an schwach gebundenen Clustern, z.B. vergleichsweise einfach herzustellenden Edelgasclustern durchführbar. Die neue Clusterquelle basiert auf dem *Pick-Up*-Prinzip: Ein Edelgasclusterstrahl sammelt auf dem Weg durch einen Ofen, in dem das eigentliche Clustermaterial verdampft wird, einzelne Atome oder Moleküle auf. Anschließend kondensieren diese im Edelgascluster zu einem neuen Cluster. Die freiwerdende Kondensationsenergie wird durch Verdampfen des Primärclusters abgeführt. Dieses Verfahren wird im folgenden Clusteraggregation genannt.

Es zeigt sich, daß mit Hilfe der Clusteraggregation freie Cluster und Mischcluster hergestellt werden können. Die Größe der neuen Cluster ist um einen bestimmten Faktor kleiner als die der Edelgascluster. Dieses Verhältnis wird wesentlich durch die Paarbindungsenergien der beteiligten Atome bzw. Moleküle zueinander bestimmt. Es wird gezeigt, inwieweit ein zurückbleibender Edelgasrest auf der Clusteroberfläche die Temperatur und damit die Stabilität der neu gebildeten Cluster beeinflußt. Mit Hilfe der Innerschalenabsorption und der Massenspektroskopie wurden die Parameter herausgearbeitet, bei denen man freie Cluster oder Mischcluster produziert. Die Größe der Cluster läßt sich im Bereich von 3 bis 100 relativ einfach variieren. Die Intensität der neuen Clusterquelle wird am Beispiel von CsI abgeschätzt. Bei einer Ofentemperatur von etwa 500° C wird eine Dichte im Clusterstrahl von einigen 10^{10} Molekülen pro cm^3 erreicht. Die Struktur von kleinen NaCl-Clustern wurde mit der Innerschalenspektroskopie untersucht. Die Absorption oberhalb der Cl $2p$-Kante läßt sich durch eine verzerrte kubische Struktur erklären.

Abstract

The present work describes the construction and characterization of a cluster source which allows the production of tightly bond clusters e.g. NaCl for spectroscopy with synchrotron radiation. Sybchrotron radiation based experiments were limited to weakly bond clusters, e.g. rare gas clusters which can be produces rather easily. The new cluster source is bases on a *pick-up*-process: A rare gas cluster beam passing through an oven picks up atoms and molecules which are evaporated in the oven. The material condenses inside the rare gas cluster and forms a new cluster. The heat of condensation is taken away by evaporating the rare gas atoms. In analogy with the gas aggregation method at producing clusters, this method is called cluster aggregation.

It is shown that one can produce free or mixed clusters using the cluster aggregation method. The size of the new clusters is smaller by a constant factor than the primary rare gas cluster. The ratio is mainly determined by the binding energies of the rare gases and the cluster material in the condensed phase. The influence of a remaining argon covarage on the cluster surface on the temperature and the stability of the cluster is analyzed. Using the inner shell absorption and mass spectroscopy the parameters for producing free or mixed clusters could be derived. The cluster size can be varied easily in a range of 3 to 100 particles per cluster. In the case of CsI the intensity the cluster source was estimated. At an temperature $T_{\text{oven}} = 500^\circ$ C the density of the cluster beam is approximately 10^{10} molecules per cm^3. The structure of small NaCl clusters has been studied using inner shell photoionisation which represents the absorption. The absorption above the Cl $2p$-edge can be associated with a distorted cubic like structure.

"Unfortunately, due to the prohibitive cost and large size, synchrotrons could not be considered as potentially useful to many chemists ans physicists, ..."[1]

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung

Die Clusterphysik beschäftigt sich mit den Veränderungen physikalischer Eigenschaften von Atomen oder Molekülen bei der Bildung größerer Einheiten. Dabei ist es das Ziel, den Übergang vom einzelnen Atom zum ausgedehnten Festkörper zu verstehen. Die Größe der Cluster in solchen Untersuchungen reicht vom dreiatomigen Molekül (Trimer) bis zu Verbindungen aus mehreren tausend Atomen deren Eigenschaften denen des Festkörpers bereits stark ähneln. Das Interesse an der Clusterphysik speist sich aus mehreren Quellen:

Die Untersuchung von Clustern liefert die Brücke zwischen mehreren Bereichen innerhalb der Physik. Werden kleine Cluster häufig noch mit Methoden der Molekülphysik beschrieben, so muß man für sehr große Cluster Modelle der Festkörperphysik verwenden. Im Zwischenbereich dürfen diese Theorien streng genommen nicht mehr angewendendet werden. Die Untersuchung der Einschränkungen und Näherungen in diesem interessanten Zwischenbereich kann das Verständnis über den Aufbau der Materie wesentlich verbessern.

Durch verschiedene geometrische Strukturen eines Clusters verändert sich auch die elektronische Struktur. Es zeigt sich, daß das chemische Verhalten der Cluster stark von deren Größe abhängt und deutlich vom Festkörper abweichen kann. Ab welcher Größe sich charakteristische Eigenschaften eines Festkörpers ausbilden, hängt wesentlich von der Fragestellung ab. Während z.B. der metallische Charakter bei Hg-Cluster schon bei etwa 100 Atomen pro Cluster ausgebildet ist, sind ausgedehnte Exzitonenanregungen in Isolatoren erst bei vielen tausend Atomen pro Cluster möglich.[2] Der Bindungsmechanismus kann sich mit der Clustergröße ändern: kleinere Hg-Cluster bilden ausschließlich Van-der-Waals-Bindungen aus, in mittelgroßen Systemen überwiegt der kovalente Charakter bis dann schließlich ab $N = 100$ die metallische Bindung dominiert.[3–5] Ähnlich den Edelgasen in der Atomphysik sind Cluster mit elektronischen und/oder geometrischen Schalenabschlüssen stabiler als Cluster mit offenen Schalen (*magische Zahlen*).[6] In der Praxis kennt man bereits seit langer Zeit die katalytische Wirkung bestimmter Metallcluster, so z.B. bei der Belichtung fotografischer Filme, wo kleine halogenierte Silbercluster eine wichtige Rolle spielen. Bei den kovalenten Clustern begeistert das aus der Clusterforschung hervorgegangene C_{60}-Molekül die Chemiker. Die Bestimmung der chemischen Eigenschaften atomarer Cluster kann praktisch als eine Erweiterung des periodischen Systems der Elemente in die dritte Dimension verstanden werden.

Cluster besitzen Eigenschaften, die in der Natur sonst nicht zu finden sind. So können z.B. kleine Edelgascluster Ikosaederstruktur annehmen, hochsymmetrische Geometrien mit fünfzähligen Drehachsen, die in der klassischen Kristallographie wegen der vollständigen Raumerfüllung der Festkörper nicht realisierbar sind. Erst bei Clustern aus mehreren hundert Edelgasatomen überwiegen fcc-Strukturen.[7,8] Ein anderes, intensiv untersuchtes Beispiel ist die besondere Geometrie der Fullerene. Der prominenteste Vertreter ist das bereits genannte Fußballmolekül C_{60}. Hier handelt es sich um eine Anordnung von zwölf Fünferringen und 20 Sechserringen.[9]

Angeregt durch die erfolgreiche Grundlagenforschung steigt das Interesse an der Clusterphysik auch aus dem Blickwinkel der angewandten Forschung. Ein Cluster mit weniger als hunderttausend Teilchen hat selbst in dichtester Kugelpackung mehr als 10% Oberflächenatome. Wegen des hohen Anteil der Oberfläche, sind Cluster daher für katalytische Prozesse von Interesse. In der Halbleiterindustrie werden immer kleineren Strukturen hergestellt. Hier werden Begriffe wie z.B. *Quantenpunkt* und *molekulare Elektronik* in den Blickpunkt gerückt. Wichtig sind hier die elektronischen Eigenschaften, die sich wesentlich vom Festkörper unterscheiden. Diese Thematik findet sich auch z.T. in ähnlicher Form in der Clusterphysik wieder. Durch die vergleichsweise hohe Masse der Cluster, ist es möglich mit Clusterionen verhältnismäßig hohe kinetische Energien zu erreichen. Hier gibt es erste technologische Anwendungen, wie z.B. die Oberflächenbeschichtung mit Hilfe großer Metallcluster.[10]

Durch das breite Interesse an den Eigenschaften der Cluster hat sich dieser Forschungszweig zu einem sehr aktiven Bereich der Physik entwickelt.[11–13] Mit dem zunehmenden Interesse an der Clusterphysik geht eine Spezialisierung in diesem Arbeitsgebiet einher. Andererseits basiert ein großer Anteil unserer Kenntnis über Cluster auf theoretischen Arbeiten und Schlußfolgerungen aus recht indirekten Experimenten. Dies gilt besonders für eine so grundlegende Eigenschaft wie die geometrische Struktur. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt daher auf der Methodenentwicklung. Sie hat das Ziel, die Innerschalenspektroskopie mit Synchrotronstrahlung auf dem Weg zur breiten Anwendung in der Clusterphysik einen großen Schritt voranzubringen. Der Vorteil dieser besonders in der Oberflächen- und Festkörperphysik etablierten Methode besteht in den einfach und direkt zu interpretierenden Informationen über die geometrische und elektronische Struktur. In der Clusterphysik war diese Methode bisher im wesentlichen auf Edelgascluster beschränkt, da es an Clusterquellen mangelte, die Experimente an ionisch, metallisch und kovalent gebundenen Clustern mit Synchrotronstrahlung ermöglichten. Die üblicherweise verwendeten Clusterquellen erzeugen einen gepulsten Strahl, der bei der Kombination mit der zeitlich quasikontinuierlichen

Synchrotronstrahlung drastische Zählratenverluste mit sich bringt. Für die Spektroskopie mit Synchrotronstrahlung wurde deshalb eine neuartige Clusterquelle entwickelt.

Zur Charakterisierung der Clusterquelle und ersten Testmessungen wurden zwei verschiedene Spektroskopiemethoden verwendet:

- Mit *Massenspektroskopie* nach Innerschalenphotoionisation werden die Eigenschaften der Cluster im Hinblick auf den Herstellungsprozeß untersucht. Dabei führen die Übergänge innerer Elektronen in unbesetzte Orbitale zur Ionisation (es handelt sich oberhalb einer Absorptionskante in der Regel um Orbitale im Kontinuum). Ein wichtiger Vorteil gegenüber vergleichbaren Untersuchungen an der Valenzschale ist die eindeutige Zuordnung der Innerschalenlöcher zu dem absorbierenden Element. Es ist somit möglich, gezielt nur die Absorption eines Elementes im Cluster zu untersuchen.

- Die *Innerschalenabsorption* über die Messung der Ionenausbeute. Die Variation des Wirkungsquerschnittes im Kontinuum enthält Informationen über die geometrische Struktur der Cluster, insbesondere die Bindungslänge (*EXAFS/XANES* = Extended X-ray-Ab-sorption Fine-Structure/X-ray-Absorption Near-Edge Structure). Für kleine NaCl-Cluster konnten hier erstmals die Bindungslängen gemessen werden.

2. Experimentelles

Dieses Kapitel beginnt mit der Vorstellung der Innerschalenabsorptionsspektroskopie. Während diese Meßmethode in der Atom-, Molekül- und Festkörperphysik seit vielen Jahren etabliert ist, steht sie in der Clusterphysik jedoch noch in den Anfängen, da es Schwierigkeiten bereitet, Cluster mit der erforderlichen Teilchendichte für Photoionisations- oder Absorptionsexperimente herzustellen. Sobald man über hinreichend intensive Clusterquellen verfügt, steht mit der Absorptionsspektroskopie innerer Schalen auch in der Clusterphysik eine leistungsfähige Untersuchungmethode zur Verfügung.

Anschließend wird auf die Herstellung von Clustern eingegangen. Es werden verschiedene Clusterquellen vorgestellt sowie ihre Vor- und Nachteile diskutiert. Dabei wird insbesondere darauf eingegangen, inwieweit sie geeignet sind, Innerschalenphotoionisationsexperimente zu ermöglichen.

2.1 Einführung in die Absorptionsspektroskopie mit hochenergetischer Strahlung

Dieser Abschnitt soll zunächst eine Einführung in die Photoionisation innerer Schalen von Molekülen und Festkörpern geben. Dabei steht die Struktur der Absorption in Abhängigkeit von der Ionisationsenergie im Vordergrund. Es soll gezeigt werden, das die Analyse dieser Absorptionsstrukturen ein leistungsfähiges Werkzeug darstellt, mit dessen Hilfe die geometrische und elektronische Struktur einer Probe analysiert werden kann. Es handelt sich dabei um Eigenschaften, die auch in der Clusterphysik von grundlegendem Interesse sind.

2.1.1 Allgemeines

Ursprünglich wurde die Struktur von Festkörpern ausschließlich mit Hilfe von Beugungstechniken analysiert. Diese Technik setzt jedoch eine langreichweitige Ordnung voraus, so daß Cluster nur sehr bedingt untersucht werden können. Inzwischen hat man jedoch festgestellt, daß die Absorptionsspektroskopie im Bereich weicher Röntgenstrahlung ein leistungsfähiges Werkzeug ist, um die lokale Struktur in der Nähe eines einzelnen Atoms zu untersuchen.

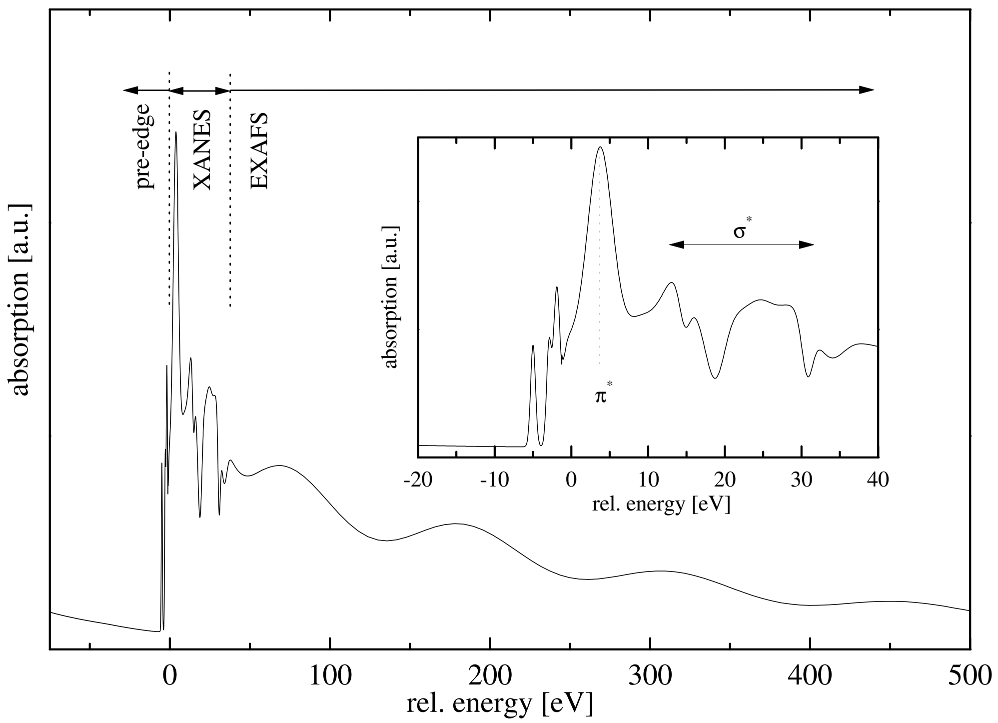


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Struktur der Absorptionskante eines Festkörpers. Man unterscheidet zwischen der Vorkantenstruktur (*pre-edge*), der kantennahen Struktur (XANES=X-ray-Absorption Near-Edge Structure) und der sich anschließenden Modulationen (EXAFS=Extended X-ray-Absorption Fine-Structure). Der atomare Absorptionswirkungsquerschnitt fällt im allgemeinen oberhalb der Kante exponentiell ab.

Man erwartet bei der Photoionisation einen starken Anstieg des Wirkungsquerschnittes an der Absorptionskante gefolgt von einem langsamen Abfall. Diese Struktur ist bedingt durch das Überschreiten der Energie, die für den Übergang von Elektronen der inneren Schale in unbesetzte Atomorbitale nötig ist. Aufgrund der starken Lokalisierung der Innerschalenelektronen ist sichergestellt, daß die energetische Lage der Innerschalenelektronen ein Element, nahezu unabhängig von seiner chemischen Umgebung, charakterisiert. Im Experiment fand man jedoch stets eine mehr oder weniger starke Strukturierung im Bereich der Absorptionskante, die ursprünglich Kossel-Struktur genannt wurde[14,15] (in Abb. 2.1 mit *XANES* bezeichnet). Selbst der auf die Kante folgende, meist mehrere hundert eV große, Bereich zeigt eine Modulation der Struktur, die Kronig-Struktur genannt wurde[16–18] (in Abb. 2.1 mit *EXAFS* bezeichnet). Man unterteilt heute Absorptionspektren der inneren Schale in drei Bereiche[19,20] (siehe auch Abb. 2.1):

1. Die Struktur der Absorptionskante sowie des Bereichs unmittelbar vor der Kante (**pre-edge**).
2. Die kantennahe Struktur der Absorption **XANES** (= x-ray-absorption near-edge structure)
3. Die Absorptionsfeinstruktur oberhalb der Kante **EXAFS** (= extended x-ray-absorption fine-structure)

2.1.2 Die Absorptionskante

Bei der Absorptionskante steigt der Absorptionsquerschnitt sprunghaft an, da Übergänge aus der inneren Schale in unbesetzte gebundene Zustände energetisch möglich werden (siehe Abb. 2.1 auf der gegenüberliegenden Seite). Das Elektron ist auch nach der Anregung auf dem absorbierenden Atom lokalisiert. Da jedoch in diesen Zuständen der Einfluß des Potentials der Nachbaratome schon spürbar ist (vgl. Abb. 2.2 auf der nächsten Seite), sind die Linienpositionen gegenüber dem freien Atom verschoben. Die Linienform der Absorptionskante und deren Struktur im Bereich einiger eV ist durch Vielteilcheneffekte, Zustandsdichte und/oder Innerschalenexzitonen bestimmt.

2.1.3 XANES

XANES erstreckt sich über einige zehn eV oberhalb der Absorptionskante. Hier sind starke Linien mit Feinstruktur zu finden (siehe auch Abb. 2.1). Der Energiebereich der angeregten Elektronen reicht z.T. schon, um Kontinuumszustände anzuregen, deren Wellenlänge λ jedoch größer ist, als die interatomaren Abstände des absorbierenden Atoms zu seinen nächsten Nachbaratomen (siehe Abb. 2.2: *shape resonances*).* Elektronen einer solch geringen kinetischen Energie unterliegen einem starken Einfluß des Potentials der Nachbaratome, so daß die Wellenfunktion durch Vielfachstreuung innerhalb der ersten Koordinationsschale bestimmt ist: Konstruktive und destruktive Interferenz bestimmen die Amplitude und damit die Absorption. Zu geringerem Maße kann auch eine Beteiligung der zweiten und dritten Koordinationschale zum Tragen kommen (siehe Abb. 2.3 auf Seite 9).

*Für den Zusammenhang zwischen Wellenlänge und Energie eines Teilchen gilt:
$E = \hbar(\omega - \omega_\circ) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}, \qquad \lambda = \frac{2\pi}{k}$

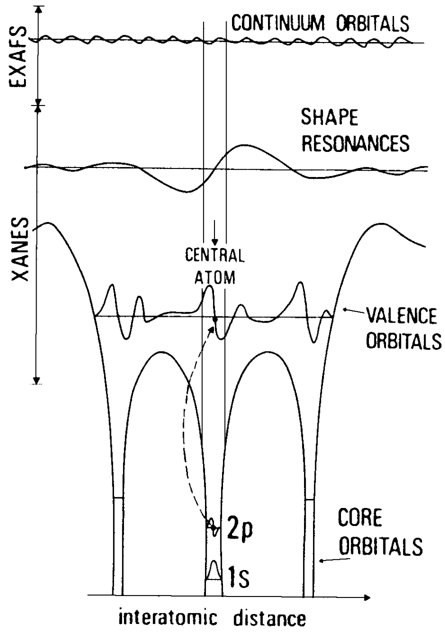


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung von Radialwellenfunktionen einiger Ausgangs- und Endzustände für Innerschalenübergänge. Die Innerschalenanregung findet in einem Molekülpotential statt, das das angeregte Elektron in der Molekülumgebung ‚sieht'. Das XANES-Spektrum des absorbierenden Zentralatoms (*central atom*) ist bestimmt durch Innerschalenübergänge in unbesetzte Valenzorbitale (*valence orbitals*) und quasigebundene Zustände im Kontinuum (*shape resonaces*, Abb. aus Bianconi[19]).

Weil XANES-Spektren durch die lokale Symmetrie bestimmt werden und unabhängig von langreichweitiger Ordnung sind, können sie genutzt werden, um Informationen über die Symmetrie des absorbierenden Atoms und damit auch über chemische Bindungen zu erhalten.

Anhand der in Abb. 2.4 auf Seite 10 dargestellten Spektren verschiedener Kohlenstoff-Verbindungen, soll erläutert werden, wie die lokale Ordnung von C-Atomen die Absorption bestimmt. C-Atome können in drei verschiedenen Hybridisierungen auftreten: sp^1, sp^2 und sp^3. Die vier sp^3-Hybridorbitale sind jeweils energetisch gleichwertige Linearkombinationen der Atomorbitale $2s$, $2p_x$, $2p_y$ und $2p_z$. Die vier Bindungspartner bilden dann die Ecken eines Tetraeders, so daß die Bindungswinkel jeweils 109.5° betragen. Die drei sp^2-Hybridorbitale sind energetisch gleichwertige Linearkombinationen der Atomorbitale $2s$, $2p_x$ und $2p_y$. Sie bilden ein ebenes Dreieck, das senkrecht zur z-Achse liegt. Die Bindungswinkel der sp^2-Hybridorbitale betragen 120°. Analog sind die zwei sp^1-Hybridorbitale

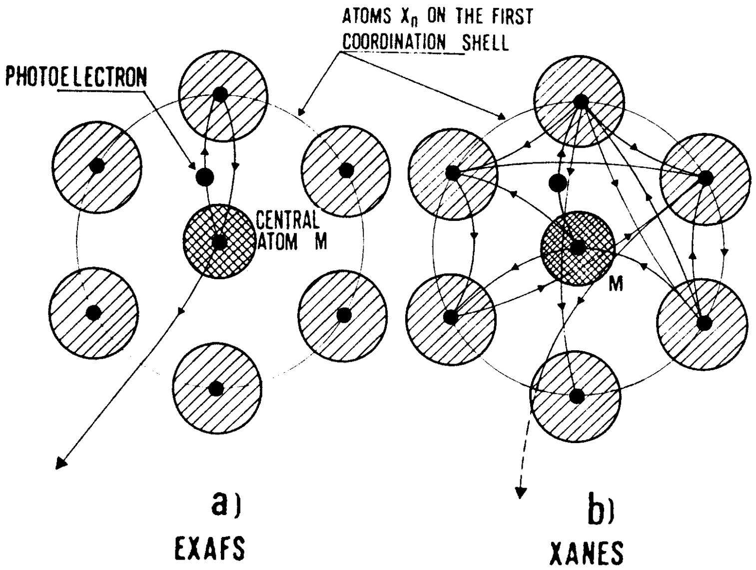


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Streuprozesse des angeregten Photoelektrons ausgehend vom Zentralatom M. Diese bestimmen die EXAFS-Oszillationen und die Resonanzen in der XANES (Abb. aus Bianconi[19]).

energetisch gleichwertige Linearkombinationen der Atomorbitale $2s$ und $2p_x$. Sie bilden eine Achse, die senkrecht zur yz-Ebene liegt. Für alle Molekülbindungen von Hybridorbitalen verschwindet die Komponente des Drehimpulses bezüglich der Bindungsachse (Drehimpulsquantenzahl $\lambda = |m_l| = 0$). Man nennt sie daher σ-Bindungen. Die nicht hybridisierten $2p$-Orbitale bilden dagegen π-Bindungen ($\lambda = |m_l| = 1$).

Da die Molekülorbitale aus Linearkombinationen der beiden an der Bindung beteiligten Atomorbitale gebildet werden, existieren pro Bindung jeweils zwei Molekülorbitale. Bei einer homonuklearen Bindung haben diese gerade und ungerade Parität, allgemeiner handelt es sich um Orbitale mit endlicher bzw. verschwindender Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen zwischen den Atomkernen. Es ist offensichtlich, daß Elektronen, die sich in einem Orbital mit verschwindender Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den Atomen befinden die Bindung schwächen. Man nennt diese Orbitale daher auch antibindende Orbitale und deutet in der Notation durch einen Stern darauf hin (σ^*, π^*, ...). Analog nennt man Orbitale mit endlicher Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den Atomkernen bindende Orbitale (σ, π, ...). Eine Bindung kommt im allgemeinen nur dann zustande, wenn sich mehr Elektronen in bindenden als in antibindenden Orbitalen befinden: He_2 z.B. ist nur im angeregten Zustand (z.B. $(1\sigma)^2(1\sigma^*)^1(2\sigma)^1$) sta-

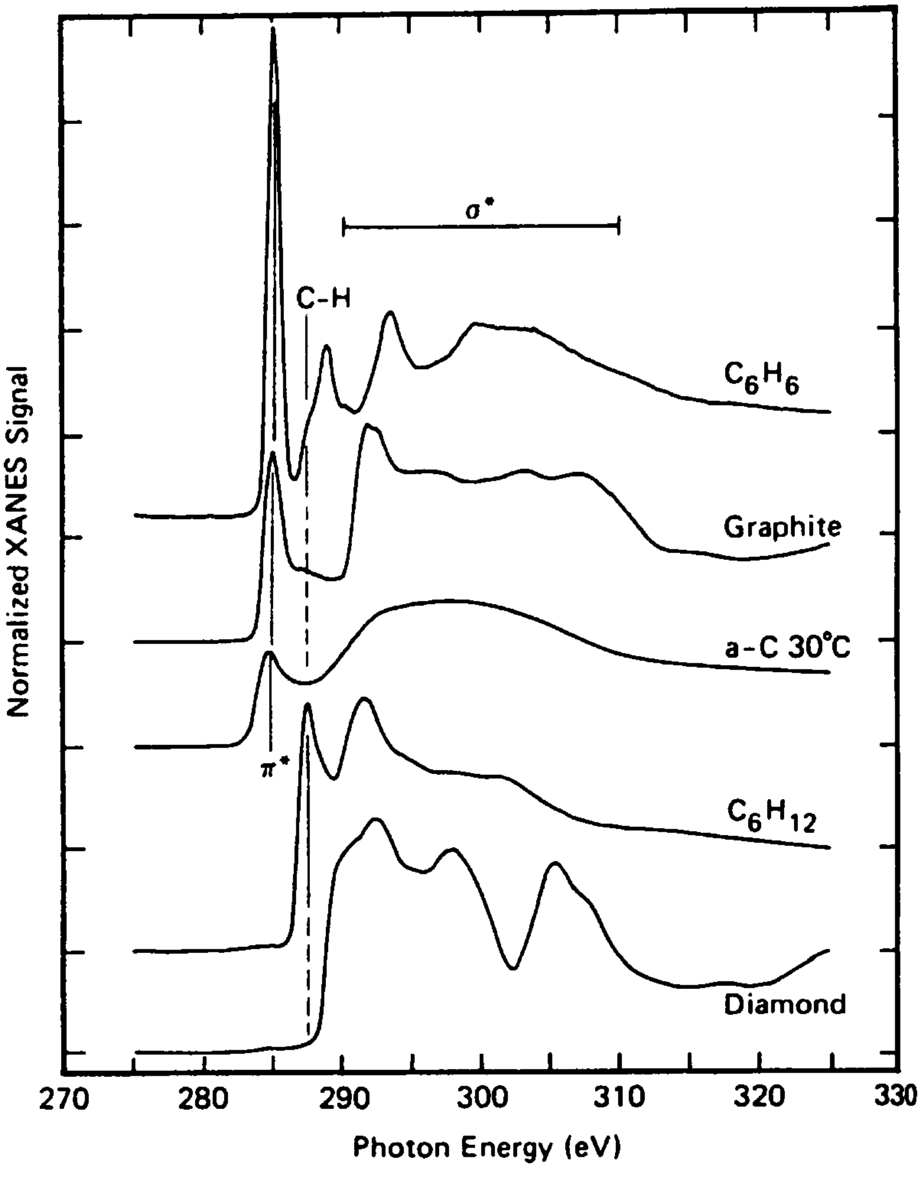


Abbildung 2.4: 1s-XANES verschiedener C-Verbindungen. Von oben nach unten: Benzol (C_6H_6, sp^2-hybridisiert), Graphit (sp^2-hybridisiert), amorpher C, Cyclohexan (C_6H_{12}, sp^3-hybridisiert), sowie Diamant (sp^3-hybridisiert, Abb. nach Comelli[21]).

bil, da sich im Grundzustand jeweils zwei Elektronen im 1σ- und im $1\sigma^*$-Orbital befinden.

Energetisch am niedrigsten liegen die π^*-Orbitale (*valence orbitals*). Die σ^*-Orbitale der C–C-Bindungen liegen am höchsten (*shape resonances*, siehe auch Abb. 2.2). Zwischen diesen beiden liegen σ^*-Orbitale der C–H-Bindungen. Die Absorptionsspektren in Abb. 2.4 zeigen auf anschauliche Weise die Hybridisierung der C-Atome in verschieden Substanzen.[22] Diamant und Cyclohexan (C_6H_{12}) sind sp^3-Hybridisiert, da die π^*-Resonanz fehlt. Während diese Interpretation nicht auf C-Atome beschränkt ist, gilt speziell bei Kohlenwasserstoffen, daß der Abstand der σ^* Shape Resonanz zum Einsatzpunkt der Absorptionskante ein Maß für die Bindungslänge ist.[23–25]

2.1.4 EXAFS

Die EXAFS zeigen sich in der Absorption als Modulation des Wirkungsquerschnittes und erstrecken sich von etwa 40 eV bis mehr als 1000 eV oberhalb der Absorptionskante. Im EXAFS-Bereich ist die kinetische Energie des vom Zentralatom (*central atom*) angeregten Elektrons groß genug, so daß es als ebene Welle genährt werden kann (siehe Abb. 2.2 auf Seite 8). Das Elektron unterliegt nur schwach dem Einfluß des Molekülpotentials, so daß es nur wenig gestreut wird (siehe Abb. 2.3 auf Seite 9). Interferenzeffekte zwischen der auslaufenden Elektronenwelle und der gestreuten Komponente führen zu den beobachteten Modulationen des Absorptionskoeffizienten (siehe auch Abb. 2.1 auf Seite 6). Aus der Periodizität der Oszillationen im Wirkungsquerschnitt können daher direkt die Bindungslängen zu den Nachbaratomen bestimmt werden (für $\lambda = 2R$ tritt konstruktive Interferenz auf). Vielteilcheneffekte und die Einführung sphärischer statt ebener Elektronenwellen können Details der Analyse der EXAFS-Amplitude erklären.

EXAFS-Spektroskopie vermittelt ausschließlich Daten über die lokale Umgebung des absorbierenden Atoms in einem Radius bis etwa 10 Å. Die EXAFS-Analyse ist heute eine Standardtechnik zur Bestimmung von Atomabständen und Koordinationszahlen,[26–28] die bei Verwendung des standardisierten Datenanalyseverfahrens mit sehr hoher Genauigkeit (± 0.01 Å) ermittelt werden können. Die Untersuchung dieser schwachen Modulationen des atomaren Absorptionskoeffizienten erfordert nur eine geringe Auflösung ($\triangle E \approx 6$ eV) zugleich aber eine sehr gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis über einen großen Energiebereich.

2.1.5 Experimentelle Techniken

Die Messung des Absorptionskoeffizienten α ist mit Hilfe verschiedener experimenteller Methoden möglich. Im folgenden sollen einige davon kurz erläutert werden:

- *Transmissionsmessungen* werden in der Regel an dünnen Filmen einer typischen Dicke von $d = 0.1 - 1$ μm durchgeführt. Da im Röntgenbereich für den Realteil der dielektrischen Funktion $\mathrm{Re}(\tilde{\epsilon}) = \epsilon_1 \approx 1$ gilt, bestimmt sich der Absorptionskoeffizient α wie folgt:[19]

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{1}{d} \ln \frac{I_\circ}{I} \tag{2.1}$$

  Dabei sind I und $I_\circ$ die einfallende bzw. die transmittierte Intensität des Lichtes.

- *Reflexionsmessungen* können durchgeführt werden, wenn ein Einfallswinkel kleiner als der kritische Winkel für Totalreflexion ist. Bei einer Reflektivität von über 50% ist die Eindringtiefe des Lichtes gering (20 bis 100 Å) und die Transmission gleich Null. Daher ist diese Technik Oberflächensensitiv.

- Der *Nachweis der Zerfallsprodukte von Innerschalenlöchern:*
  Die Photoionisation der inneren Schale kann als zweistufiger Prozeß beschrieben werden. Zunächst wird durch die Absorption eines Photons ein Innerschalenloch angeregt. Im zweiten Schritt zerfällt dieses Loch wieder, wobei mehrere Zerfallskanäle zur Verfügung stehen. Jede dieser Möglichkeiten resultiert in der Emission von Photonen oder Elektronen. Unter der Annahme, daß die Ausbeuten nahezu unabhängig von der Photonenenergie sind, ist die Zahl der Zerfallsprodukte bestimmter Zerfallskanäle proportional zu der Zahl der Innerschalenlöcher, die wiederum proportional zum Absorptionskoeffizienten α ist. Folgende Zerfallsprozesse können z.B. genutzt werden:

  - Die *Röntgenfluoreszenz* repräsentiert den Rekombinationskanal. Sie wird zumeist an dünnen Proben gemessen. Da die Energie der emittierten Photonen im Röntgenbereich liegt, ist diese Technik empfindlich bezüglich der gesamten Probe.
  - *Auger-Elektronen* sind das Produkt nichtstrahlender Zerfälle. Da die Ausdringtiefen in der Regel gering und zudem eine Funktion der Elektronenenergie sind, läßt sich anhand der Auger-Elektronen nur eine dünne Schicht der Probenoberfläche untersuchen, deren Dicke vom Material abhängt.

- Die *totale Elektronenausbeute (TEY)* ist in der Regel proportional zum Absorptionskoeffizienten.[29] Diese Technik ist nicht Oberflächenempfindlich, bietet jedoch das bestmögliche Signal-zu-Rausch-Verhältnis.
- *Photonenstimulierte Desorption (PSD)* ist ein Resultat interatomarer Auger-Zerfälle, bei der der Zerfall von Innerschalenlöchern eines Adsorbates zur Desorption von Kationen führt.[30–32] Der gemessene Ionenstrom ist näherungsweise proportional zu der Zahl der erzeugten Innerschalenlöcher und damit auch zum Absorptionskoeffizienten.

  Im hier durchgeführten Experiment wird die Absorption mit Hilfe der partiellen Ionenausbeute (PIY) gemessen: man wählt mit einem Massenspektrometer die Ionen aus, die aufgrund der PSD entstehen.

2.2 Spektroskopie an Clustern mit Synchrotronstrahlung

Da die direkte Absorptionsspektroskopie an Clustern, also die Aufnahme des Extinktionssignals, wegen der geringen nutzbaren Absorptionslänge eines Molekularstrahls schwer zu realisieren ist, wird für Untersuchungen an der Valenzschale von Edelgasclustern in unserer Gruppe seit längerer Zeit die Fluoreszenzspektroskopie eingesetzt. Hierbei liegt das Signalniveau ohne Absorption bei Null, und man kann auch bei optisch sehr dünnen Medien gute Signal-zu-Rausch-Verhältnisse erreichen. Wird die Lumineszenz des Clusterstrahls dabei integral aufgenommen, zeigen sich unterhalb der Ionisationsschwelle nur minimale Abweichungen zum Absorptionssignal.[33] Da sich der Fluoreszenznachweis nicht auf Cluster beschränkt, erhält man einen starken Beitrag atomarer Linien. Diese sind jedoch sehr scharf und überlagern nur wenig mit den breiten Clusterbanden. Sie dienen außerdem als interne Wellenlängenstandards.

Im Gegensatz zu den Valenzelektronen sind Orbitale innerer Schalen durch eine sehr klein. Der Überlapp ist bei benachbarten Atomen gering, so daß die energetischen Lagen praktisch unabhängig von der chemischen Umgebung sind. Damit sind alle beobachteten Änderungen der elektronischen Übergänge durch eine Verschiebung der Endzustände bedingt. Man sollte daher unterschiedliche Verschiebungen verschiedene Einbauplätzen zuordnen können.

Innerschalenspektroskopie an Clustern ist noch ein sehr junges Gebiet, das z.T. noch in den Kinderschuhen steckt.[34–37] Obwohl EXAFS- und XANES-Methoden leistungsfähige Strukturanalysetechniken darstellen, scheitert eine breite Anwendung in der Clusterphysik in der Regel an zu geringer Clusterstrahlintensität oder zu geringer Photonenintensität oder an beidem.

Aufgrund der Sensitivität der XANES- und EXAFS-Spektroskopie auf die Koordinationszahl des absorbierenden Atoms, die Art der chemischen Bindung sowie die Bindunglänge, eignet sich diese Technik für Cluster aus allen Materialien, die im festen Aggregatzustand vorliegen. Es ist daher problemlos möglich die Struktur des Clusters, insbesondere die Bindungslängen, zu ermitteln, und diese in Abhängigkeit von der Clustergröße zu untersuchen. Da Cluster räumlich beschränkte Systeme darstellen, sind auch Anordnungen mit fünffacher Symmetrie wie z.B. Ikosaeder möglich.[38]

Durch temperaturabhängige Messungen könnte der Schmelzpunkt von Clustern bestimmt werden, denn liegt keine Ordnung mehr vor, so verschwinden auch die EXAFS-Modulationen. Man kann den Cluster auch bei der Bildung gezielt mit einer Verunreinigung versehen. Durch die elementspezifische Meßmethode kann man die Verunreinigung als Sonde im Cluster betrachten und Informationen über die lokale Struktur des Clusters in der Umgebung der Verunreinigung erhalten. Diese Technik ist mit Hilfe von Fluoreszenzanregungsspektroskopie an edelgasdotierten Edelgasclustern schon erfolgreich demonstriert worden.[39]

Da es bisher an geeigneten intensiven Clusterquellen mangelt, die sich mit einer Synchrotronstrahlungsquelle kombinieren lassen, führte die Innerschalenspektroskopie an Clustern bisher vorwiegend ein Schattendasein. Ziel dieser Arbeit war es daher, eine Clusterquelle zu konstruieren und zu bauen, die es erlaubt, Cluster in, für Experimente mit Synchrotronstrahlung, ausreichender Intensität herzustellen. Anschließend wurden die Eigenschaften der Cluster mit Hilfe der Massen- und Absorptionspektroskopie untersucht. Dabei liegt der Schwerpunkt auf interessanten Materialien wie z.B. Salze, Metalle und Halbleiter:

- *Salze* bestehen aus Ionen mit abgeschlossener Elektronenhülle. Sie haben daher die elektronische Struktur der Edelgase, bilden jedoch starke Coulombbindungen. Sie kondensieren in verbindungsspezifischen Kristallstrukturen (z.B. Kochsalz-, Zinkblende- oder Cäsiumchloridstruktur), deren Geometrie durch das Verhältnis der Ionenradien zueinander bestimmt ist. Da diese Kristallstrukturen alle der Minimierung der Coulombenergie unterliegen, ist es von Interesse deren Ausbildung mit wachsender Clustergröße zu studieren.

- *Metalle* haben durch die metallische Bindung eine Sonderstellung im Periodensystem. Obwohl Metalle eine starke Bindung aufweisen ist diese zugleich durch die Ausbildung des Elektronengases ungerichtet. Auch Metalle formen in der Regel kristalline Strukturen. Hier ist besonders interessant, wie diese Struktur und die Bindungslängen sowie der metallische Charakter von der Größe des Clusters abhängt.

- *Halbleiter* unterteilen sich in zwei Gruppen:

    1. Kovalent gebundene Kristalle. Es handelt dabei vor allem Elemente der IV. Hauptgruppe (Si, Ge, Sn) aber z.B. auch B, Se und Te.
    2. Mischkristallhalbleiter: die prominentesten Vertreter sind die III–V-Verbindungen, die im Festkörper Zinkblendestruktur haben.

    Alle Halbleiter bilden starke gerichtete Bindungen aus. Analog zu den Metallen ist es wichtig zu klären, wie sich die Bandlücke mit der Clustergröße entwickelt und inwieweit dies im Zusammenhang mit gegebenenfalls deformierten Bindungen steht.

Im folgenden werden einige Eigenschaften zusammengestellt, die eine Clusterquelle erfüllen muß, um Innerschalenabsorptionsspektroskopie durchführen zu können. Man nutzt heute für Innerschalenabsorption ausschließlich Synchrotronstrahlung ,[20] die intensivste durchstimmbare Ionisationsquelle für innere Schalen. Das Synchrotron stellt eine quasikontinuierliche Lichtquelle dar. Es ist daher wünschenswert, einen kontinuierlichen Clusterstrahl herzustellen, da die üblichen Repetitionsfrequenzen von gepulsten Clusterquellen (10 bis 100 Hz) bei der quasikontinuierlichen Anregung zu hohen Zählratenverlusten führen.

Zur Bestimmung der nötigen Teilchendichte sei folgende Abschätzung für die Zählrate Z gegeben:

$$Z = \eta \cdot I_\circ \cdot \sigma_{\text{total}} \cdot n \cdot d \tag{2.2}$$

Dabei ist $I_\circ$ die Intensität des Lichtes, die bei monochromatischer Synchrotronstrahlung etwa $5 \cdot 10^{11}$ Photonen pro Sekunde beträgt. $\sigma_{\text{total}} =< N > \sigma_\circ$ ist der Wirkungsquerschnitt eines Clusters der mittleren Größe $< N >$, der als optisch dünn betrachtet werden soll. Er beträgt bei Innerschalenanregungen zumeist einige Mb (z.B. $\sigma_\circ(\text{Li } 1s) \approx 2$ Mb= 10^{-18} cm^2).[40–42] Die Dichte der Cluster im Wechselwirkungsvolumen ist n, d die Absorptionslänge. Die Nachweiswahrscheinlickeit η des Detektors soll mit 10% abgeschätzt werden. Nimmt man an, der Clusterstrahl habe einen Durchmesser von etwa 1 cm und gibt eine Minimalzählrate $Z \geq 1000$ s^{-1} vor, so gilt:

$$n \geq \frac{1000 \text{ s}^{-1}}{10\% \cdot 5 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1} \cdot < N > 1 \text{ Mb} \cdot 1 \text{ cm}} \tag{2.3}$$

$$= < N >^{-1} 2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3} \tag{2.4}$$

Zieht man nun eine Clustergrößenverteilung der mittleren Breite $< N >$ in Betracht, in der jede Clustergröße die Zählrate $Z \geq 1000$ s^{-1} aufweisen soll, so gilt:

$$n \geq 2 \cdot 10^{10} \text{ Cluster/cm}^3 \quad (2.5)$$
$$= <N> 2 \cdot 10^{10} \text{ Atome/cm}^3 \quad (2.6)$$

Um die Entwicklung der elektronischen und geometrischen Struktur von Clustern mit der Clustergröße zu untersuchen, ist es notwendig, daß sich die Größe definiert in einem breiten Bereich einstellen läßt. Von besonderem Interesse sind hier kleine Cluster im Bereich von $< N > = 3$ bis 100, da in diesem Größenbereich die stärksten Änderungen zu erwarten sind.

Um noch einmal zusammenzufassen: es wird ein Clusterstrahl mit folgenden Eigenschaften benötigt:

- intensiv ($2 \cdot 10^{10}$ Cluster/cm^3)
- kontinuierlicher Clusterstrahl
- Cluster aus Salzen, Metallen und Halbleitern
- definiert einstellbare Clustergröße
- Möglichkeit kleine Cluster ($< N > = 3 - 100$) herzustellen

Im folgenden soll eine kurze Übersicht über den Stand Forschung im Bereich der Innerschalenabsorption an Clustern vermittelt werden. Erste Experimente wurden an deponierten Clustern durchgeführt: Messungen an Cu-Clustern (Radius 7 bis 15 Å), die in einer Ar-Matrix deponiert wurden.[43] Die Analyse der EXAFS-Spektren zeigten ein Ergebnis, daß sich mit einer komprimierten fcc-Struktur erklären läßt. Desweiteren wurden chemisch hergestellte und isolierte Au_{55}-Cluster (Schmid-Cluster[44]) untersucht.[45] Auch hier ist die EXAFS-Spektroskopie im Einklang mit einer komprimierten fcc-Struktur.

Erste EXAFS-Experimente an freien Clusterstrahlen gelangen an Ar-Clustern.[35] Die Absorptionsspektren der Ar 1s-Kante wurden mit Hilfe der totalen Ionenausbeute (TIY) aufgenommen. Eine Technik, die es ohne weiteres nicht erlaubt, das Clustersignal von dem Signal des stets vorhanden unkondensierten Anteils zu unterscheiden. Es wurden nur Ar-Cluster einer mittleren Größe $< N > \approx 400$ untersucht. Das Absorptionsspektrum war ähnlich dem des Ar-Festkörpers und die EXAFS-Analyse ergab auch eine vergleichbare mittlere Bindungslänge.

Durch den Einsatz von Undulatormeßplätzen in Kombination mit der Clusterspezifischen Meßmethode der partiellen Ionenausbeute (PIY) gelang es schließlich, XANES-Spektren von Ne-Clustern in Abhängigkeit von der Clustergröße aufzunehmen.[46] Diese Spektren überdecken einen Bereich von etwa 100 eV und erfassen damit auch die ersten Modulationen der EXAFS.

Die erste clustergrößenabhängige EXAFS-Spektroskopie ist erfolgreich an Ar-Clustern durchgeführt worden.[8] Dazu wurde die Absorption von Ar-Clustern der mittleren Größe $< N >_{\mathrm{Ar}} = 12$ bis 2900 an der Ar $1s$-Kante aufgenommen. Die Messungen weisen darauf hin, daß Ar-Cluster einer mittleren Größe $< N >_{\mathrm{Ar}} \geq 200$ fcc-Struktur haben.

2.3 Funktionsweise und Aufbau verschiedener Clusterquellen

Im folgenden Abschnitt werden die etablierten Methoden der Clusterherstellung vorgestellt und deren Vor- und Nachteile herausgearbeitet. Es soll die jeweilige Funktionsweise und der Aufbau der verschiedenen Clusterquellen näher erläutert werden, um beurteilen zu können, welche Methode der Clusterherstellung die auf Seite 16 vorgestellten Bedingungen für Experimente mit Synchrotronstrahlung erfüllt. Die verwendete Einteilung lehnt sich an der von H. Haberland gewählten Klassifizierung an.[12] Er unterscheidet zwischen Überschallexpansionsquellen, Gasaggregationsquellen und Clusterquellen bei denen das Material von einer Oberflächen abgelöst wird.

2.3.1 Überschallexpansionsquellen

Bei einer Überschallexpansionsquelle wird ein Gas oder ein Gasgemisch einer Temperatur T_0 aus einem Reservoir durch eine kleine Öffnung mit Durchmesser d ins Vakuum expandiert (siehe auch Abb. 2.5 auf der nächsten Seite). Diese Expansion ist adiabatisch. Die ungerichtete thermische Energie wird dabei in Translationsenergie des in Vorwärtsrichtung expandierenden Gases umgewandelt. Hierbei kühlen sich die Teilchen im Strahl ab. Unterhalb einer bestimmten Grenztemperatur sind sie kalt genug, so daß Dreikörperstöße die Bildung von Dimeren (Moleküle aus zwei Teilchen) ermöglicht. Dabei wird die überschüssige Bindungsenergie in Form von kinetischer Energie durch das dritte Atom aufgenommen. Das Clusterwachstum kann nun fortschreiten, wobei die jeweilige Kondensationswärme entweder wieder in Form von Dreiteilchenstößen abgeführt oder in innerer Energie wie z.B. Vibrationsenergie des Clusters umgewandelt wird. Dadurch wird der Cluster als Ganzes langsam aufgeheizt, so daß es auch

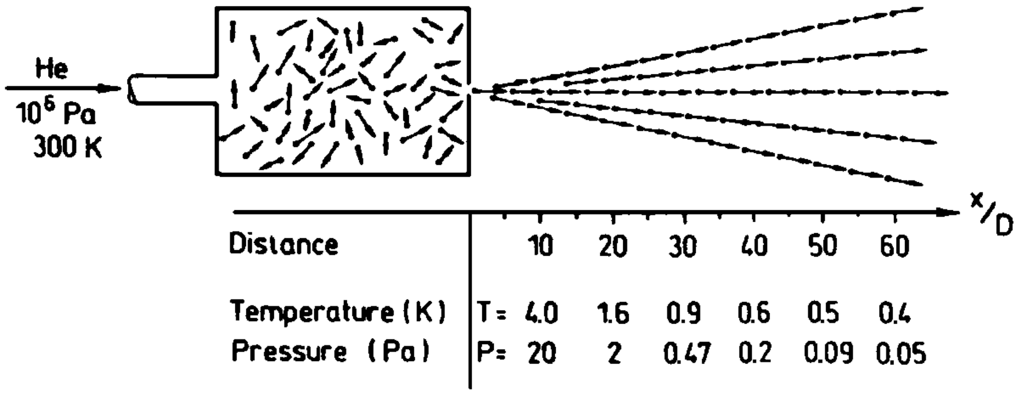


Abbildung 2.5: Expansion eines Gases durch ein kleines Loch ins Vakuum. Die Pfeile deuten die Geschwindigkeitsvektoren der Teilchen an. Sie sind sowohl in Richtung als auch im Betrag im Reservoir zufällig verteilt. Während der Expansion gleichen sie sich rasch an (Abb. aus Haberland[12]).

wieder zum Abdampfen einzelner Teilchen kommen kann. Diese sogenannte Verdampfungskühlung bremst natürlich das Clusterwachstum.[47,48] O. Hagena hat zur Beschreibung dieses Prozesses die Größe Γ^* eingeführt, die ein Maß für den Kondensationsgrad im Clusterstrahl ist:[49]

$$\Gamma^* = K \cdot \frac{p_0/\mathrm{mbar} \cdot (d_{\mathrm{eff}}/\mu\mathrm{m})^{0.85}}{(T_0/\mathrm{K})^{2.2875}} \tag{2.7}$$

Dabei ist p_0 der Stagnationsdruck, d_{eff} der effektive Düsendurchmesser und T_0 die Temperatur der Düse. Benutzt man als Düse eine einfache Lochblende, so ist der effektive Durchmesser gleich dem Lochdurchmesser. Für konische Düsen mit halbem Öffnungswinkel θ hat sich die Näherung $d_{\mathrm{eff}} = 0.719\frac{d}{\tan\theta}$ bewährt. Dabei ist d der Durchmesser der engsten Stelle im Konus. Diese Gleichung gilt für einatomige Gase. Andernfalls unterscheiden sich die Exponenten für d_{eff} und T_0. K ist eine dimensionslose Konstante, die sich aus der molaren Sublimationsenthalpie am absoluten Nullpunkt und der Festkörperdichte eines Gases berechnet. Im folgenden seien die Werte für die Edelgase aufgeführt (aus Karnbach[33]):

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
K	3.85	185	1646	2980	5554

Für den Zusammenhang zwischen der mittleren Clustergröße $< N >$ und der Größe Γ^* wird im Verlauf dieser Arbeit folgenden Beziehung verwendet (aus Federmann[46]):

$$< N >= 38 \left(\frac{\Gamma^*}{1000}\right)^2 \tag{2.8}$$

Die Clustergrößenverteilung ist in einem recht großen Bereich ohne Wechsel der Düsen einstellbar, indem man den Stagnationsdruck p_0 und die Düsentemperatur T_0 verändert. Die Breite der Clustergrößenverteilung (FWHM) entspricht der mittleren Clustergröße, d.h. in einem Clusterstrahl der mittleren Größe $< N >$ $= 1000$ befinden sich Cluster der Größe $N = 500$ bis 1500.

Die Überschallexpansion zeichnet sich dadurch aus, daß sie sehr intensive kontinuierliche Clusterstrahlen produziert. Man erreicht durch die Expansion eines Gases von einigen 100 mbar ins Vakuum lokale Strahldichten von über 10^{12} cm^{-3}. Das genaue Studium des Kondensationprozesses führte zur Aufstellung der Skalierungsregeln (siehe Gl. 2.7 und 2.8), die eine Bestimmung der zu erwartenden Clustergröße erlauben.[49] Überdies ist der Kondensationsprozeß und die Funktionsweise verglichen mit anderen Clusterquellen sehr gut verstanden und mathematisch modellierbar. Die Überschallexpansionsquelle besticht durch ihre sowohl technische als auch physikalische Einfachheit. Häufig wird dem eigentlichen Gas oder Dampf, aus dem Cluster hergestellt werden sollen, ein Edelgas beigemischt, um die Kondensation zu verstärken (*‚seeded beam‘*).

Aufgrund der benötigten Partialdrücke von meist 10 bis 100 mbar kommen fast ausschließlich Materialien in Frage, die gasförmig oder flüssig sind, oder sich leicht verdampfen lassen. Mit Hilfe der Überschallexpansion konnten z.B. aus Ag erfolgreich Cluster hergestellt werden.[50] Der Einsatz zur Clustererzeugung vieler Metalle und hochschmelzender Materialien ist in der Regel nicht möglich.

2.3.2 Gasaggregationsquellen

Bei der Gasaggregation wird eine Flüssigkeit oder ein Feststoff in eine kalte Gasatmosphäre verdampft. Dieses Gas kühlt die Teilchen durch Stöße ab, so daß es zur Kondensation kommt. Ist die kinetische Energie der Teilchen klein genug, können Dreiteilchenstöße die Bildung von Dimeren ermöglichen. Wie von der Tropfenbildung bekannt, gibt es einen kritischen Radius R^* für den gilt: Tröpfchen mit Radius $R < R^*$ sind metastabil und zerfallen wieder, Tröpfchen mit $R > R^*$ sind stabil und wachsen weiter. Die bestimmende Größe dieses Wachstumsprozesses ist die freie Energie[†] des Tropfens, die minimal sein muß. Bei der betrachteten

[†] $F(N,T,R) = N \cdot c(T) + 4\pi\sigma R^2$ mit
N: Zahl der Teilchen, $c(T)$: temperaturabhängige Konstante, σ: Oberflächenspannung, R: Tropfenradius

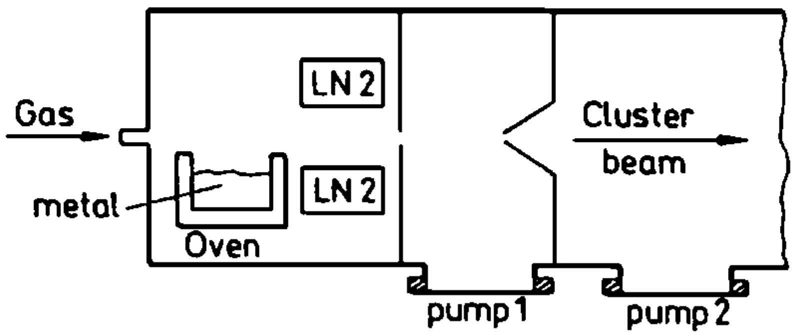


Abbildung 2.6: Schema einer Gasaggregationsquelle. Das Material wird in einem Ofen in einen Edelgasstrom hinein verdampft. Das Clustermaterial verliert durch Stöße mit dem Edelgas seine kinetische Energie und wird gleichzeitig in die Aggregationszelle transportiert. Wird diese mit flüssig Stickstoff gekühlt, so reduziert sich die mittlere Clustergröße deutlich (Abb. aus Haberland[12]).

Größe der Tropfen ist die Oberflächenspannung der dominierende Anteil der freien Energie. Angewendet auf die Gasaggregation bedeutet dies, daß aus Dimeren durch Stöße größere Cluster wachsen können. Solange der Radius jedoch unterhalb des kritischen Radius bleibt, handelt es sich um instabile Cluster, die wieder dissoziieren. Erreicht ein Cluster den kritischen Radius, so wächst er weiter, bis das Material aufgebraucht ist. Will man den Wachstumsprozeß stoppen, so muß man den Nachschub an kondensierbarem Material unterbrechen, oder, was in der Praxis bevorzugt wird, die Cluster aus der Aggregationszone heraustransportieren. Daher ist es wichtig, daß das Kühlgas entlang einer Vorzugsrichtung strömt. Um sehr kleiner Cluster herzustellen, muß man den Aggregationsraum kühlen. Je geringer die Temperatur, desto kleiner ist der kritische Radius R^* und desto mehr Cluster erreichen den kritischen Radius zur selben Zeit, da das angebotene Material jedoch nicht mehr zunimmt, stoppt das Clusterwachstum bei einer kleineren Clustergröße.[51]

In Abb. 2.6 ist eine Gasaggregationsquelle schematisch dargestellt. Im Aggregationsraum (links dargestellt) wird das Clustermaterial bei einem Dampfdruck von einigen mbar verdampft. Der Dampf kondensiert in einer Gasatmophäre, so daß

Cluster gebildet werden. Das Gas hat in der Regel einen Partialdruck von 0.1 bis 50 mbar. Um das Gas während der Aggregation zu kühlen, ist die Aggregationszone zusätzlich von einem Rohr umgeben, das mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden kann (in der Abbildung angedeutet durch LN2). Damit ist es möglich, die Clustergröße zu reduzieren. Die Cluster verlassen den Aggregationsraum durch eine kleine Öffnung, deren Zweck es ist, die Cluster von dem Kühlgas zu trennen. Der Clusterstrahl befindet sich nun in der differentiellen Druckstufe (Mitte). Es handelt sich dabei um eine Vakuumkammer mit zwei kleinen Öffnungen, die die einzigen Verbindungen zu den benachbarten Vakuumkammern darstellen. Ein Teilchen, das in die differentielle Druckstufe gelangt, kann diese nur dann verlassen, wenn es sich entlang der Achse bewegt, die durch die beiden Öffnungen gebildet wird. Diese vereinfachende Beschreibung vernachlässigt zwar Stöße verschiedener Teilchen untereinander, kann jedoch ein grobes Bild der Funktionsweise einer Druckstufe vermitteln. Zusammenfassend kann man sagen, daß nur ein gerichteter Clusterstrahl die differentielle Druckstufe unbeschadet durchqueren kann. Man erreicht dadurch, daß in der rechts dargestellten Vakuumkammer ein wohldefinierter Clusterstrahl vorliegt, der weitgehend vom Kühlgas getrennt ist.

Im Detail sind aber die Zusammenhänge, die zur Variation der Clustergröße führen, kaum verstanden. Zum Beispiel erhält man unter identischen Bedingungen bei schweren Dampfatomen kleinere Cluster als bei leichten. Parameter, die den Aggregationsprozeß beeinflussen, sind: Druck und Temperatur des Kühlgases, Geometrie der Aggregationszone und damit verbunden das Strömungsverhalten der Gase, Durchmesser der Öffnung zwischen der differentiellen Druckstufe und dem Aggregationsraum, sowie die verfügbare Pumpleistung. Aufgrund dieser Vielzahl an Parametern, deren Einflüsse kaum oder gar nicht verstanden sind, ist die Gasaggregationsquelle nicht leicht zu bedienen. Ihr Verhalten ist deutlich weniger untersucht als das der Überschallexpansionsquellen. Es existieren auch keine Skalierungsregeln. Ein großes Problem ist überdies die Herstellung sehr kleiner Cluster von etwa 3 bis 20 Teilchen pro Cluster. Die Eigenschaften der Clusterbildung in einer Gasaggregation setzen voraus, daß relativ wenig Clustermaterial verdampft wird, so daß sich sehr kleine Cluster bilden. Das bedeutet aber gleichzeitig eine drastische Reduktion in der Intensität des Clusterstrahls. In der Regel lassen sich also entweder kleine Cluster oder intensive Clusterstrahlen herstellen. Beides gleichzeitig scheint bisher nicht möglich. Die Gasaggregation ist eine einfache Technik, um große und sehr große Cluster herzustellen. Wie auch die Überschallexpansion ist die Gasaggregation eine von Natur aus kontinuierliche Clusterquelle. Es fällt zwar eine relativ hohe Gaslast im kontinuierlichen Betrieb an. Diesem kann jedoch durch die Verwendung entsprechend dimensionierter differentieller Druckstufen Rechnung getragen werden. Weiterhin ist die Auswahl der Materialien, aus denen mit Hilfe der Gasaggregation Cluster hergestellt werden können, eingeschränkt (wenn auch bei weitem nicht so sehr wie bei der Überschallexpansion). Da der Dampfdruck des Clustermaterials 10^{-2} bis einige mbar betragen muß, ist man auf Clustermaterialien beschränkt, die man mit einem hohen Partialdruck verdampfen kann.

2.3.3 Oberflächenerosionsquellen

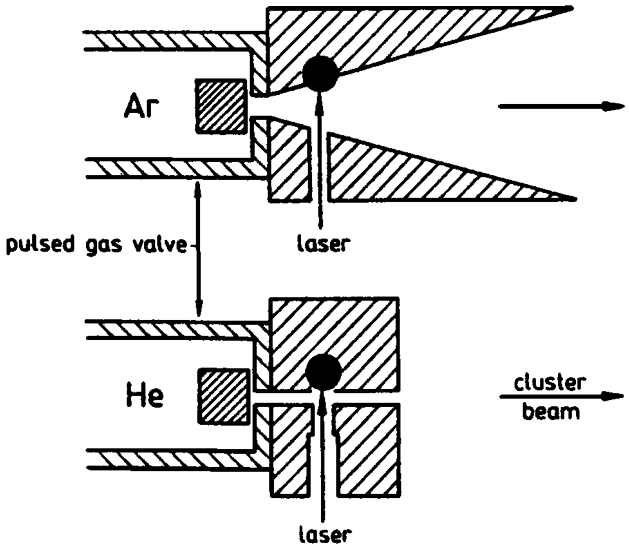


Abbildung 2.7: Zwei verschiedene Varianten einer Laserverdampfungsquelle mit gepulstem Überschallstrahl. Das Clustermaterial wird vom Stab abgedampft, der langsam rotiert und vorgeschoben wird (angedeutet jeweils durch die schwarzen Kreise). Ein Gasstoß kühlt dann das Material und trägt es davon. Während die obere Quelle z.B. Mischcluster $CuAr_n$ produziert, erlaubt es die untere reine Kupfercluster herzustellen (Abb. aus Haberland[12]).

Unter den Begriff der Oberflächenerosionsquellen fällt eine Reihe verschiedener Clusterquellen, bei denen das Clustermaterial von einer Oberfläche abgelöst wird. Dabei wird eine Festkörperoberfläche dem Beschuß mit Schwerionen oder intensiver Strahlung ausgesetzt. Im ersten Fall wird die Oberfläche mit z.B. Xe^{+}-Ionen ($E_{\mathrm{kin}} = 30$ keV) beschossen und es werden Atome, Moleküle und kleine Cluster herausgeschlagen. Diese Methode funktioniert für alle Feststoffe, gefrorene Gase und Flüssigkeiten.

Ein wichtiger Vertreter der Oberflächenerosionsquellen ist die Laserverdampfungsquelle (siehe auch Abb. 2.7 auf der gegenüberliegenden Seite). Sie kombiniert die Verdampfung durch Laser mit einem Überschallstrahl. Ein sehr intensiver gepulster Laserstrahl verdampft Material von einem Stab, der langsam rotierend vorgeschoben wird. So wird sichergestellt, daß immer genügend Material bereitsteht. Kurz vor oder gleichzeitig mit dem Laserschuß wird durch ein Ventil ein Edelgasstoß in den Reaktionsraum gelassen. Das Gas sorgt zum einen für Kühlung des Clustermaterials, zum anderen transportiert es das Material aus dem Reaktionsraum. Der Zyklus kann nach einer kurzen Totzeit von vorn beginnen (siehe Abb. 2.7 auf der gegenüberliegenden Seite).

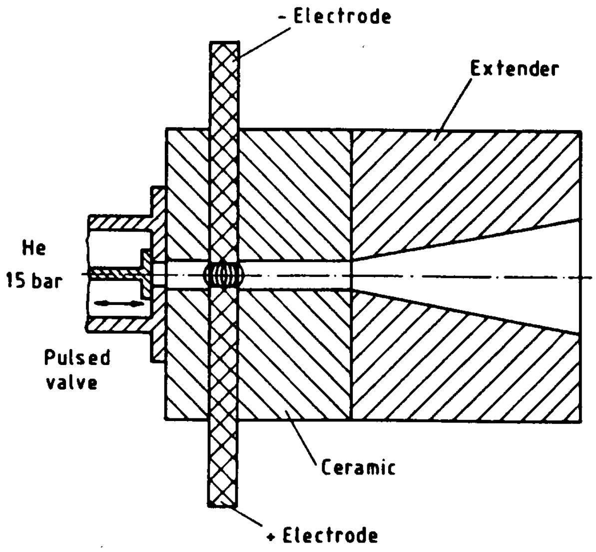


Abbildung 2.8: PACIS, als Abwandlung einer Laserverdampfungsquelle (Abb. aus Haberland[12]).

Eine mit der Laserverdampfungsquelle verwandte Clusterquelle ist die sogenannte PACIS (Pulsed Arc Cluster Ion Source = gepulste Bogenentladungs Cluster-Ionenquelle, siehe Abb 2.8). Hierbei wird der Laser durch eine Bogenentladung ersetzt, die zwischen zwei Elektroden des Clustermaterials im Reaktionsraum periodisch erzeugt wird. Die Bogenentladung sorgt für die Abtragung von Material von den Elektroden. Auch hier sorgt wieder ein Edelgasstrom für Kühlung und Abtransport des Materials aus dem Reaktionsraum. Aufgrund der Entstehung der Cluster aus einem Plasma, das bei der Bogenentladung erzeugt wird, entstehen bei dieser Clusterquelle auch geladene Cluster.

Mit Hilfe einer Oberflächenerosionsquelle lassen sich keine Cluster eines gasförmigen Materials herstellen. Diese Einschränkung stellt jedoch in der Praxis kein Problem dar, da für Cluster aus der Gasphase mit der Überschallexpansionsquelle ohnehin eine optimale Lösung existiert. Im Gegensatz dazu lassen sich jedoch Cluster aus schwerstverdampfbaren Materialien herstellen, da die verwendeten Systeme (Bogenentladung, Laserverdampfung und Schwerionenbeschuß) lokal extrem hohe Temperaturen von mehreren tausend Grad erzeugen. Obwohl alle vorgestellten Oberflächenerosionsquellen einen sehr intensiven Clusterstrahl erzeugen, sind die Laserverdampfung und die PACIS nicht kontinuierlich. Der Schwerionenbeschuß einer Oberfläche läßt sich zwar in ausreichender Intensität kontinuierlich realisieren. Die Clustergrößenverteilung ist jedoch so gut wie nicht steuerbar. Diese Art Clusterquelle wird daher typischerweise in Verbindung mit einer Massenselektion betrieben. Naturgemäß reduziert sich hierbei die Strahlintensität drastisch.

2.3.4 Pick-Up-Quellen

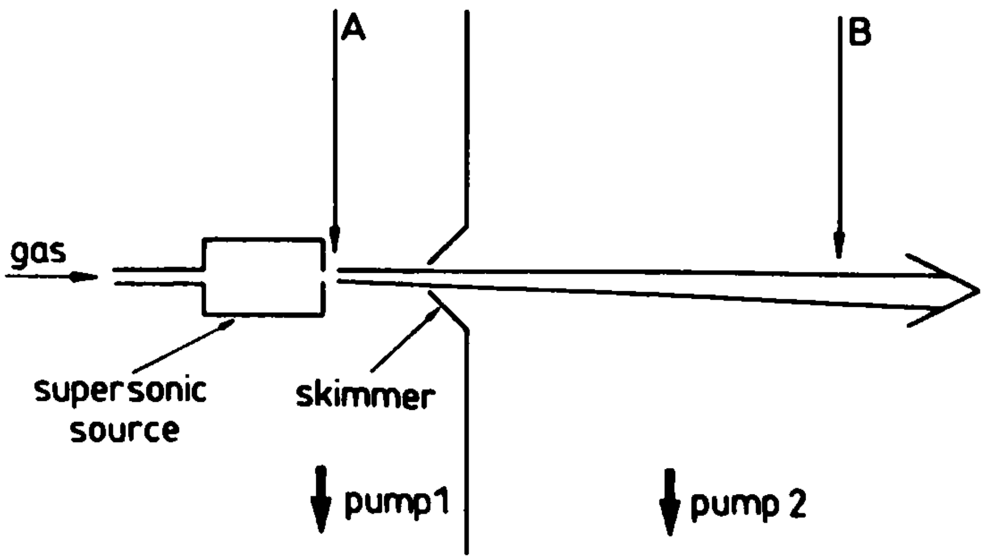


Abbildung 2.9: Atome, Moleküle oder Ladungsträger werden entweder während der Expansion (Punkt A) oder nach Vollendung der Expansion (Punkt B) vom Clusterstrahl aufgenommen (Abb. aus Haberland[12]).

Pick-Up-Quellen sind vornehmlich zur Herstellung von Mischclustern konzipiert worden. Man läßt einen Clusterstrahl durch einen Bereich von einigen cm laufen, in dem sich ein lokal erhöhter Partialdruck eines Dotierungmaterials befindet. Dies können z.B. auch Elektronen sein, damit der Clusterstrahl ionisiert wird. Findet die Dotierung nach Vollendung der Expansion statt (Punkt B in Abb. 2.9 auf der gegenüberliegenden Seite), so wird vornehmlich die Oberfläche des ursprünglichen Clusters bedeckt. Interessant ist es in diesem Zusammenhang zu studieren, ob die Dotierung auch an der Oberfläche verbleibt oder sich in den Cluster hineinbewegt.[39] Eine Dotierung während der Expansion (Punkt A in Abb. 2.9) hat hingegen andere Auswirkungen. Man geht davon aus, daß die Dotierung statistisch in den Cluster eingebaut wird, also sowohl in der Oberfläche als auch im Volumen. Es kann jedoch auch dazu kommen, daß die Dotierung als Kondensationskeim wirkt und so die Aggregation fördert oder gar erst ermöglicht.

Da Pick-Up-Quellen zur Herstellung von Mischclustern gedacht sind, kann an dieser Stelle recht wenig über ihre Vor- und Nachteile gesagt werden. Dieser Typ Clusterquelle ist meist eine Kombination aus einer Überschallexpansionsquelle mit einem Streubereich, in dem Dotierungen aufgesammelt werden. Damit gelten die in Abschnitt 2.3.1 auf Seite 17 diskutierten Eigenschaften auch hier.

2.3.5 Zusammenfassung

Keine, der in Abschnitt 2.3 vorgestellten und weit verbreiteten Clusterquellen, erfüllt alle auf Seite 16 gestellten Anforderungen für Spektroskopie mit Synchrotronstrahlung. Daher war es unumgänglich, sich nach einer neuen Methode der Clusterherstellung umzusehen. Vor allem dem Problem der Verdampfung des gewünschten Materials gilt es Rechnung zu tragen. Es bieten sich hier zwei mögliche Wege an. Entweder man baut eine Clusterquelle, die kontinuierlich das Clustermaterial mit hohem Dampfdruck liefert oder man konzipiert eine Clusterquelle, die einen geringeren Dampfdruck des Clustermaterials benötigt und somit die Anforderungen an die Verdampfereinheit deutlich reduziert. Die Lösung dieses Problems soll Thema des nächsten Abschnitts sein.

2.4 Die Clusteraggregation

An dieser Stelle wird eine Clusterquelle vorgestellt, die im Rahmen der Diplomarbeit von Martin Rutzen in unserer Gruppe erfolgreich für Edelgase getestet wurde.[52] Die Clusteraggregation ist im Prinzip eine Pick-Up-Quelle,[53] liefert allerdings vorzugsweise homogene Cluster eines Materials. Im folgenden werden das Funktionsprinzip und erste Ergebnisse dargestellt.

2.4.1 Das Prinzip der Clusteraggregation

Die Clusteraggregation ist eine neue Methode zur Herstellung kontinuierlicher Strahlen freier Cluster.[54] Der Name der Clusteraggregation ist in Anlehnung an die Gasaggregation gewählt worden. Werden dort die Cluster in einer Gasatmosphäre hergestellt, so handelt es sich bei der Clusteraggregation um eine „Clusteratmosphäre". Auf molekularer Ebene kann man sich den Prozeß wie folgt vorstellen: Ein primärer Clusterstrahl, hergestellt aus einem Gas mit Hilfe einer Überschallexpansion, wird durch einen Wechselwirkungsbereich mit dem Material geführt aus dem schließlich Cluster entstehen sollen. Das Material lagert sich zunächst an der Oberfläche des primären Clusters an und gibt die freiwerdende Bewegungs- und Bindungsenergie an ihn ab. Die damit verbundene Aufwärmung führt dazu, daß der primäre Cluster flüssig wird,[55] so daß das angelagerte Material ins Innere transportiert wird. Im Innern des primären Clusters kondensiert das eingelagerte Material zu sekundären Clustern, deren freiwerdende Bindungsenergie an den primären Cluster abgegeben wird.[56] Diese überschüssige innere Energie wird durch Verdampfungskühlung abgeführt.[47,48] Wird weiterhin Material aufgesammelt, so kondensiert auch dieses: der sekundäre Cluster wächst fortlaufend weiter und wird durch Verdampfungskühlung stabilisiert, so daß der primäre Cluster ständig kleiner wird. Sobald er vollständig verdampft ist, bleibt ein reiner sekundärer Cluster, bestehend aus dem aufgesammelten Material, zurück.

Im folgenden sollen einige Aspekte der Clusteraggregation genauer beschrieben werden. Das Verfahren der Clusteraggregation funktioniert nicht mit jeder Kombination von primärem Clusterstrahl und aufzusammelndem Material. Hier kann auf detailierte Untersuchungen über den Einbau von Fremdatomen in Edelgascluster zurückgegriffen werden.[57] Für die Paarbindungsenergien E muß gelten:

$$E_{\mathrm{AA}} < E_{\mathrm{AB}} < E_{\mathrm{BB}} \tag{2.9}$$

Dabei ist A ein Primäratom und B ein Atom des aufgesammelten Materials.

In Worten bedeutet Gl. 2.9, daß die Paarbindungsenergie zweier Primäratome untereinander kleiner sein muß als die Paarbindungsenergie eines Primäratoms mit einem sekundären Clusteratom und diese wiederum kleiner sein muß als die Paarbindungsenergie des angelagerten Materials untereinander. Ist die erste Bedingung nicht erfüllt, so wird das aufgesammelte Material nicht ins Innere des Primärclusters transportiert. Es wäre energetisch unvorteilhaft die Zahl der Bindungspartner des angelagerten Materials auf Kosten der Zahl der Bindungen von Primäratomen untereinander zu erhöhen. Ist die zweite Bedingung nicht erfüllt, so würde es nicht zur Bildung des sekundären Clusters kommen. In diesem Fall wäre es energetisch ungünstig, die Zahl der Bindungen des aufgesammelten Materials untereinander auf Kosten der Bindungen zu Primäratomen zu erhöhen.

Alkalimetallatome z.B. verbleiben auf der Oberfläche von He-Clustern[53,58,59] oder Ar-Clustern.[60]

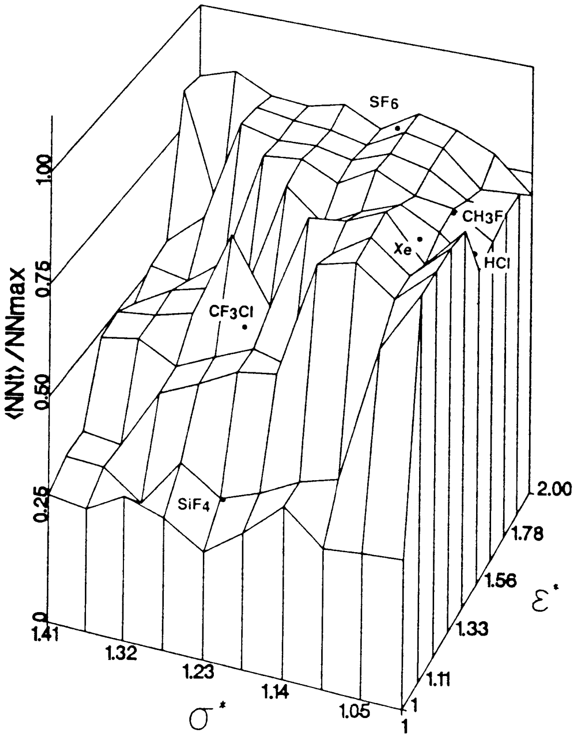


Abbildung 2.10: Dreidimensionaler Graph der mittleren Koordinationszahl $< NN_t >$ einer Dotierung im Verhältnis zum Ar-Festkörper (NN_{max}) als Funktion der relativen Lennard-Jones-Parameter σ^* und ϵ^* (Abb. aus Amar[57]).

Zusätzlich kommt aber noch eine weitere Einschränkung hinzu. Selbst wenn Gl. 2.9 auf der gegenüberliegenden Seite gültig ist, verhindert die Gesamtenergiebilanz eine Clusterbildung im Primärcluster. Wenn die Bindungslänge R_{AB} nicht in einem bestimmten Verhältnis zu der des Primärclusterdimers R_{AA} steht, so verhindert die nötige Verformung der Umgebung der Atome des aufgesammelten Materials in der Regel den Clusterbildungsprozeß, da sie nicht einmal in den Primärcluster transportiert würden. Eine genaue Untersuchung parametrisiert diese Bindungslängenbedingung sowie Gl. 2.9 und für $\mathrm{Gast_B}$-Ar_{54} Cluster unter Verwendung von Lennard-Jones-Potentialen:[57]

$$V(R) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{6}\right] \tag{2.10}$$

Definiert man $\sigma^* = \sigma_\mathrm{B}/\sigma_\mathrm{Ar}$ und $\epsilon^* = \epsilon_\mathrm{B}/\epsilon_\mathrm{Ar}$, so stellt Abb. 2.10 auf der vorherigen Seite die mittlere Koordinationszahl $< NN_t >$ im Verhältnis zur maximal möglichen NN_max als Funktion der Parameter σ^* und ϵ^* dar. Man kann nun folgende Einteilung treffen:

- $< NN_t > /NN_\mathrm{max} \approx 1$: Das Gastteilchen befindet sich im Cluster (z.B. HCl in Abb. 2.10).
- $< NN_t > /NN_\mathrm{max} \approx 0.5$: Das Gastteilchen ist in der Clusteroberfläche (CF_3Cl in Abb. 2.10).
- $< NN_t > /NN_\mathrm{max} < 0.5$: Das Gastteilchen ist auf der Clusteroberfläche (SiF_4 in Abb. 2.10).

Einer der Vorteile der Clusteraggregation ist unter anderem, daß man davon ausgehen kann, daß im Falle optimaler Clusterbildungsbedingungen der neue Cluster die selbe Temperatur hat wie der flüssige Primärcluster. Dies ist durch die Verdampfungskühlung gewährleistet. Von entscheidender Bedeutung ist, daß die Clustergröße der neu gebildeten Cluster durch die Größe der Primärcluster bestimmt ist:

$$N_\mathrm{A} \cdot E_\mathrm{AA} \approx N_\mathrm{B} \cdot E_\mathrm{BB} \tag{2.11}$$

Dabei ist N die jeweilige Zahl der Bindungen im Cluster ist, A und B bezeichnen die beiden Materialien (siehe auch Gl.2.9). Gl. 2.11 gilt streng genommen natürlich nur für sehr große Cluster, bei denen sich die Koordinationszahlen dem Festkörperwert NN_max annähern. Je nachdem, wie groß die Paarbindungsenergie der Atome des aufgesammelten Materials ist, hat es einen mehr oder weniger drastischen Effekt, wenn sich nach Abschluß der vollständigen Umwandlung der Cluster noch in der Wechselwirkungszone befindet. Der neu entstandene sekundäre Cluster sammelt weiterhin Material auf. Die freiwerdende Bindungsenergie wird im Cluster gespeichert, so daß er weiter anwachsen kann, sich dabei aufheizt und schließlich durch Verdampfungskühlung stabilisiert.[47,48] Ab einer bestimmten Clustergröße sollte das Wachstum abgeschlossen sein, da sich die Anzahl der aufgenommenen und die Anzahl der abdampfenden Teilchen die Waage hält. Der Cluster kann jedoch auch zerstört werden, wenn die Bindung derart schwach ist, daß dessen Bildung erst durch die Hilfestellung der Matrix des Primärclusters ermöglicht wird.

Es ist deutlich, daß die Dimensionierung der Wechselwirkungszone von großer Bedeutung ist. Da sich deren Geometrie im laufenden Experiment sehr schwer ändern läßt, ist es nötig, den Partialdruck des aufzusammelnden Materials genau einstellen zu können und somit die Zahl der Kollisionen mit dem Primärcluster steuern zu können.

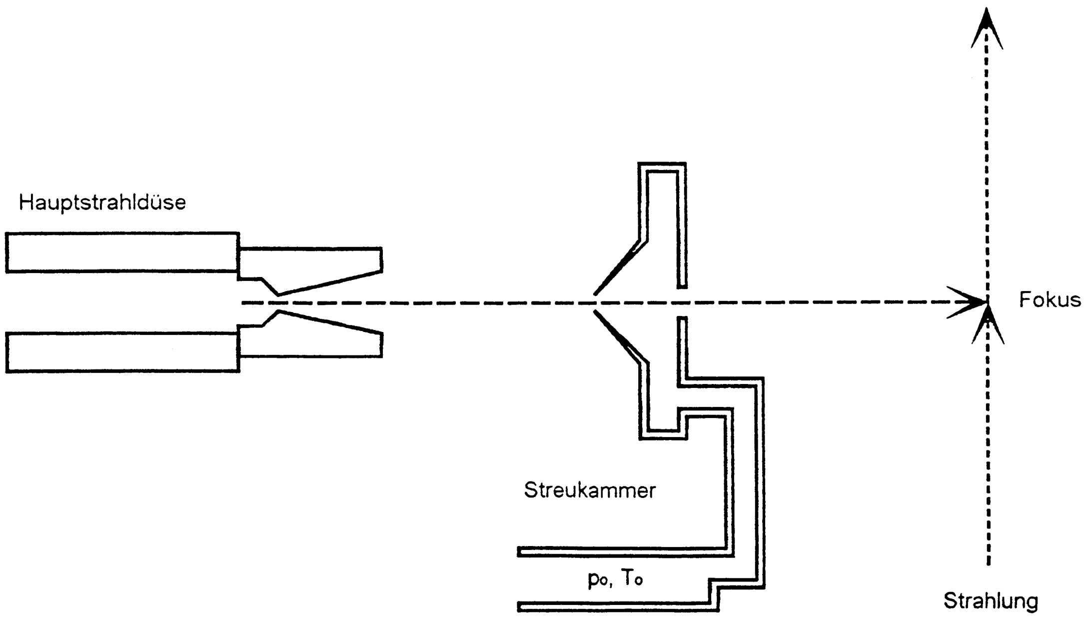
2.4.2 Die Clusteraggregation mit Edelgassystemen

In diesem Abschnitt wird ein Vorexperiment dargestellt, mit dem die Clusteraggregation erstmals demonstriert wurde.[52,54] Die Wahl der Materialien fiel auf die Edelgase. Aus ihnen lassen sich sehr einfach mit Hilfe der Überschallexpansion Cluster herstellen.

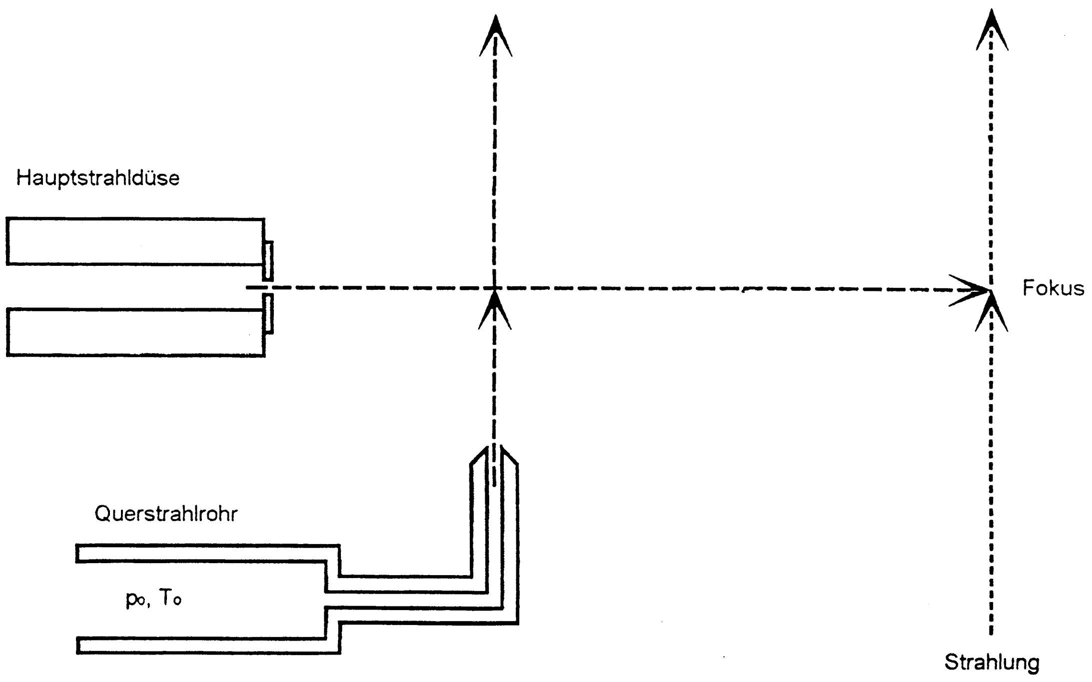
Im vorliegenden Experiment wurden Xe-Atome in Ar-Cluster eingelagert und auf diese Weise Xe-Cluster erzeugt. Ar-Cluster (typisch 10^2 bis 10^4 Atome pro Cluster) wurden durch eine adiabatische Expansion durch eine 500 μm konische Düse mit einem halben Öffnungswinkel von 5° expandiert. Die Stagnationsbedingungen waren typischerweise 20 mbar bis 150 mbar bei 80 K. Die Ar-Cluster werden durch eine Wechselwirkungszone geführt wurden.

Es wurden zwei verschiedene Anordnungen für die Wechselwirkungszone getestet (siehe Abb. 2.11 auf der nächsten Seite). Zum einen bestand die Wechselwirkungszone aus einer Streukammer (a) in der lokal ein erhöhter Xe-Partialdruck aufrecht gehalten wurde. In diese Streukammer gelangte der Ar-Clusterstrahl durch einen Skimmer. Die in der Streukammer gebildeten Xe-Cluster verließen die Streukammer durch eine weitere Apertur. Die andere Technik bestand darin, den primären Ar-Clusterstrahl durch einen Xe-Atomstrahl (b) laufen zu lassen. Beide Methoden haben ihre spezifischen Vor- und Nachteile. Technisch gesehen ist der Querstrahl einfacher zu handhaben. Er setzt jedoch voraus, daß man einen Dampfstrahl des aufzusammelnden Materials herstellen kann. Dies ist gerade im Hinblick auf schwer verdampfbare Materialien nicht selbstverständlich. Die Streukammer bietet den Vorteil, daß man einen geringeren Partialdruck des aufzusammelnden Materials benötigt, da die Absorptionlänge größer ist. Leider ist diese Methode mit einem erhöhten Justieraufwand verbunden, da jetzt zwei Skimmer aufeinander ausgerichtet werden müssen, deren Symmetrieachse genau auf den primären Clusterstrahl ausgerichtet werden muß.

Im Experiment war die Streukammer etwa 10 mm lang. In ihr befand sich Xe-Gas geringer Dichte ($n < 2 \cdot 10^{14}$ cm^{-3}). Im Querstrahlexperiment wurde die Streukammer durch einen Xe-Gasstrahl ersetzt, der aus einem seitlichen Rohr mit ca. 1 mm Lochdurchmesser kam. Abhängig vom Xe-Partialdruck entstehen nun Xe-dotierte Ar-Cluster, Xe-Ar-Mischcluster oder freie Xe-Cluster. Die entstehenden Cluster wurden mit Fluoreszenzanregungsspektroskopie untersucht. Dieses Detektorsystem hat verschiedene Vorteile. Im Gegensatz zu einem Massenspektrometer ist es möglich, zwischen reinen Clustern Xe_n sowie Ar_m und



(a) Clusteraggregation mit Streukammer



(b) Clusteraggregation als Pick-Up-Quelle mit Querstrahl

Abbildung 2.11: Schematischer Skizze der Clusteraggregationsquelle in den verwendeten Versuchsaufbauten (Abbildungen aus Rutzen[52]).

Mischclustern Xe_nAr_m zu unterscheiden. Ein Massenspektrometer müßte über eine relative Massenauflösung von 10^4 bis 10^5 verfügen. Außerdem liefert die Fluoreszenzanregungsspektroskopie Informationen über den Einbauplatz des Xe im Ar-Cluster.[39]

Abb. 2.12 auf der nächsten Seite zeigt Fluoreszenzanregungsspektren für verschiedene Xe-Partialdrücke bei konstanter Ar-Clustergröße. Das Spektrum a zeigt zunächst einmal die atomare Xe-Resonanzlinie ($5p \rightarrow 6s$) bei 8.43 eV. Dazu blauverschoben liegen zwei Absorptionsbanden. Diese stammen von Xe-Atomen in oder direkt unter der Oberfläche (8.70 eV) und im Volumen (9.05 eV) von größeren Ar-Clustern.[61,62] Mit steigendem Xe-Druck verschwinden die Banden der Volumen- und Oberflächeneinbauplätze und zwei neue Bande bei 8.40 eV sowie 8.25 eV erscheinen (Spektrum c und d). Letztere kann dem Xe-Oberflächenexziton zugeordnet werden, welches nur bei reinen Xe-Oberflächen beobachtet wird.[63] Die anderen beiden Banden sind verschwunden, weil das Ar vollständig verdampft ist und ein reiner Xe-Cluster zurückbleibt. Ein Vergleich mit Xe-Clustern (Spektrum e, $< N >_{\mathrm{Xe}} = 500$), die mit Hilfe von Überschallexpansion hergestellt wurden, zeigt, daß in der Tat freie Xe-Cluster der mittleren Größe $< N >_{\mathrm{Xe}} = 500$ gebildet wurden.

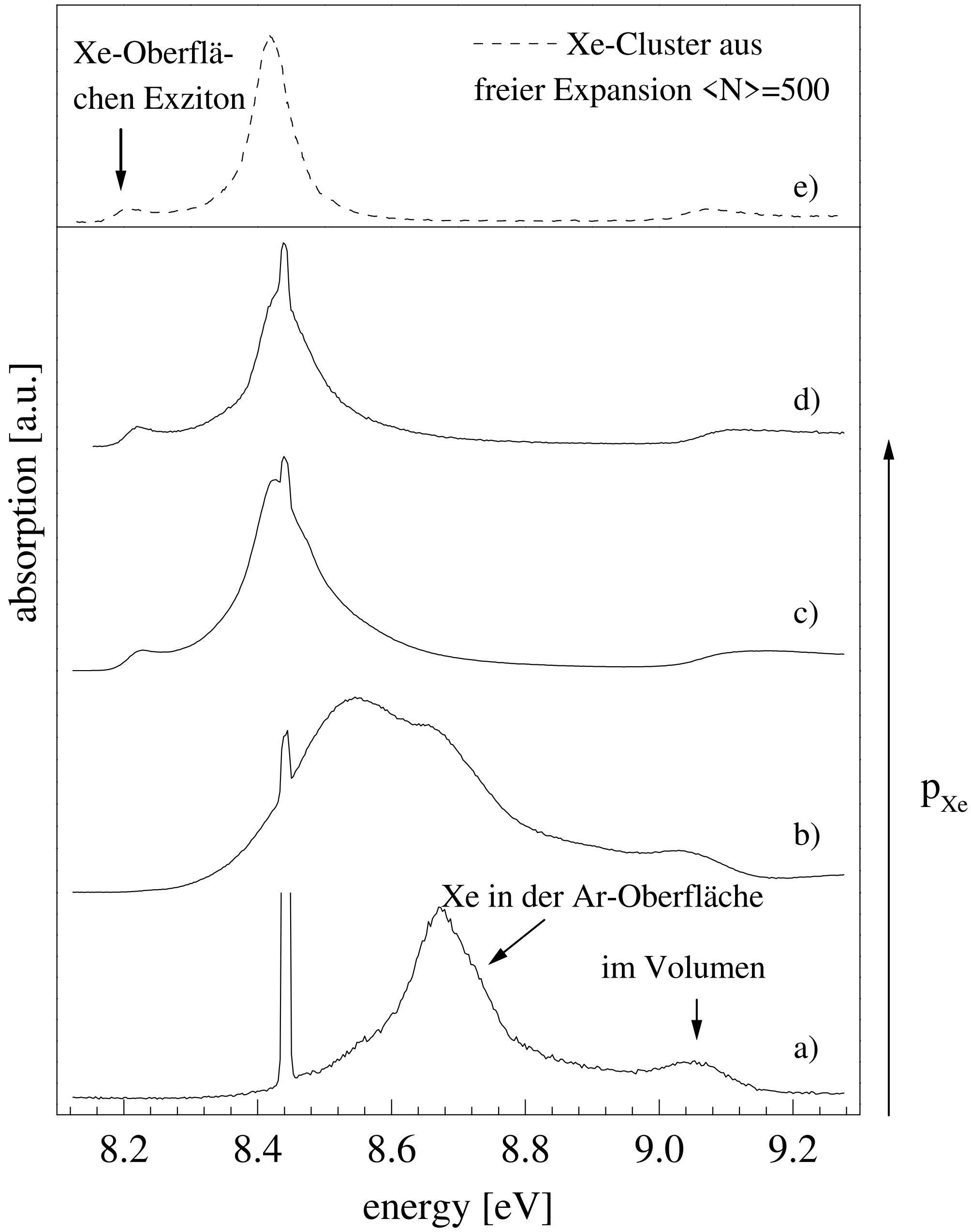


Abbildung 2.12: Fluoreszenzanregungsspektren von Xe in Ar-Clustern mit steigendem Xe-Partialdruck, hergestellt mit Querstrahl (a-c) und Streukammer (d). Zum Vergleich ist das Spektrum e von Xe-Clustern (- - -), hergestellt mit Überschallexpansion ($< N >_{\mathrm{Xe}} = 500$), dargestellt (Abb. nach Rutzen[54]).

3. Aufbau des Experimentes

Dieses Kapitel beschreibt den Aufbau der in dieser Arbeit konzipierten Clusterquelle. Sie ersetzt in einem bestehenden Experiment[46] eine Überschallexpansionsquelle. Im folgenden soll das Experiment für die Spektroskopie mit Synchrotronstrahlung kurz erläutert werden. Anschließend wird auf die zur Verfügung stehenden Meßtechniken eingegangen.

3.1 Aufbau der Clusteraggregationsquelle

Die Clusteraggregationsquelle besteht im wesentlichen aus zwei Komponenten: eine konventionelle Überschallexpansionsquelle zur Erzeugung eines primären Clusterstrahls und eine Streukammer, in der das Material aufgesammelt wird, aus dem Cluster hergestellt werden sollen. Das Material wird mit Hilfe eines widerstandsbeheizten Ofens verdampft.

3.1.1 Erzeugung des primären Clusterstrahls

Eine flexible und einfach zu bedienende Überschallexpansionsquelle als Teil der Clusteraggregationquelle muß verschiedene Anforderungen erfüllen. Die Düse sollte auswechselbar sein, so daß sie den Expansionsbedingungen hinsichtlich Clustermaterial und Clustergröße angepaßt werden kann. Die Temperatur der Düse sollte zwischen Raumtemperatur und der Temperatur des flüssigen Stickstoffs einstellbar sein, ein Bereich in dem z.B. Ar- und Ne-Cluster optimal durch Expansion hergestellt werden können. Die Quelle sollte überdies mit einem xyz-Manipulator justiert werden können. Ferner ist es nötig, den Clusterstrahlverlauf zu kennen, so daß die Überschallexpansionsquelle bereits beim Einbau korrekt vorjustiert werden kann.

Die Überschallexpansionsquelle (siehe auch Abb. 3.1 auf der nächsten Seite) ist im Rahmen dieser Arbeit angefertigt worden. Sie ist speziell auf die Anforderungen der Clusteraggregation abgestimmt worden. Auf der Achse eines UHV-Flansches DN–100CF ist ein Edelstahlrohr (20 mm×2 mm×395 mm) eingeschweißt. Auf der Vakuumseite mündet dieses Rohr in einen 40 mm langen Kupferblock, der sowohl mit flüssigem Stickstoff gekühlt als auch mit Hilfe eines Heizwiderstandes

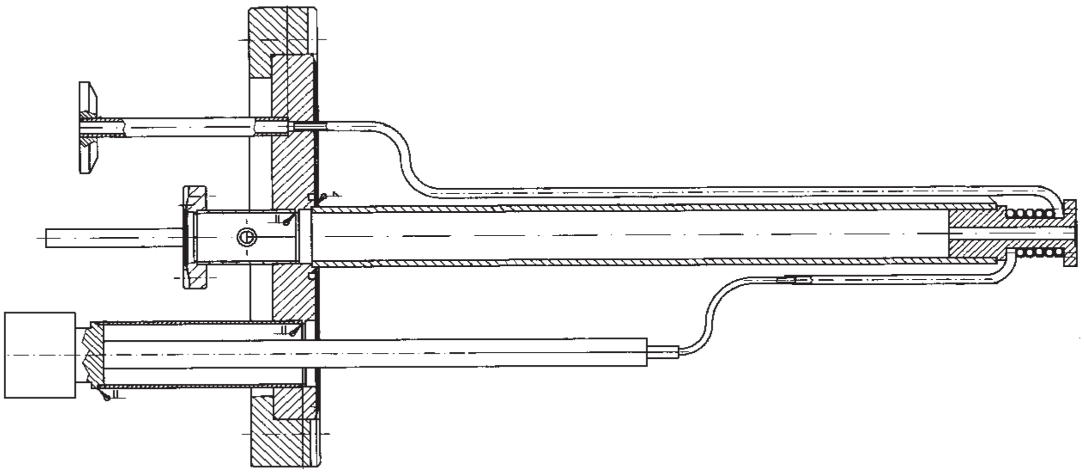


Abbildung 3.1: Schematische Skizze der Überschallexpansionsquelle, die im Experiment zur Herstellung der Edelgascluster benutzt wurde. Unten dargestellt ist die Flüssiggaseinlaßkupplung, in der Mitte das Edelstahlrohr mit Kupferblock und oben die Kühlmittelabgasleitung.

(50 Ω, LakeShore) geheizt werden kann. Dieser Kupferblock weist auf der Achse eine Bohrung von 4 mm Durchmesser auf, durch die das zu expandierende Gas zur Düse gelangt und gleichzeitig dessen Temperatur annimmt. Die Düse wird an den temperierten Kupferblock angeschraubt und mit Hilfe von Indium-Folie abgedichtet. Dadurch ist auch gewährleistet, daß die Düse dieselbe Temperatur wie der Kupferblock hat. Zur Bestimmung der Temperatur der Düse ist am Kupferblock eine Si-Temperaturdiode (LakeShore[64]) befestigt. Auf der Luftseite endet das Edelstahlrohr in einem UHV-Flansch DN–16CF. Damit ist es möglich, das Rohr mit einem Fensterflansch zu verschließen und sogar im laufenden Betrieb mit Hilfe eines Justierlasers den Clusterstrahl nachzubilden und somit den gesamten Aufbau des Experimentes nach dem Clusterstrahl auszurichten.

3.1.2 Die Streukammer

Die Streukammer (siehe auch Abb. 3.2 auf der gegenüberliegenden Seite) hat grundsätzlich zwei Funktionen. Sie ist zum einen eine differentielle Druckstufe, die der Clusterstrahl auf seinem Weg zur Experimentierkammer durchläuft. Dazu wird mit Hilfe eines konischen Skimmers von typischerweise 2 mm Lochdurchmesser der zentrale, am höchsten kondensierte Anteil des Edelgasclusterstrahls selektiert. Zum anderen läuft der Clusterstrahl durch eine Streuzelle (in diesem

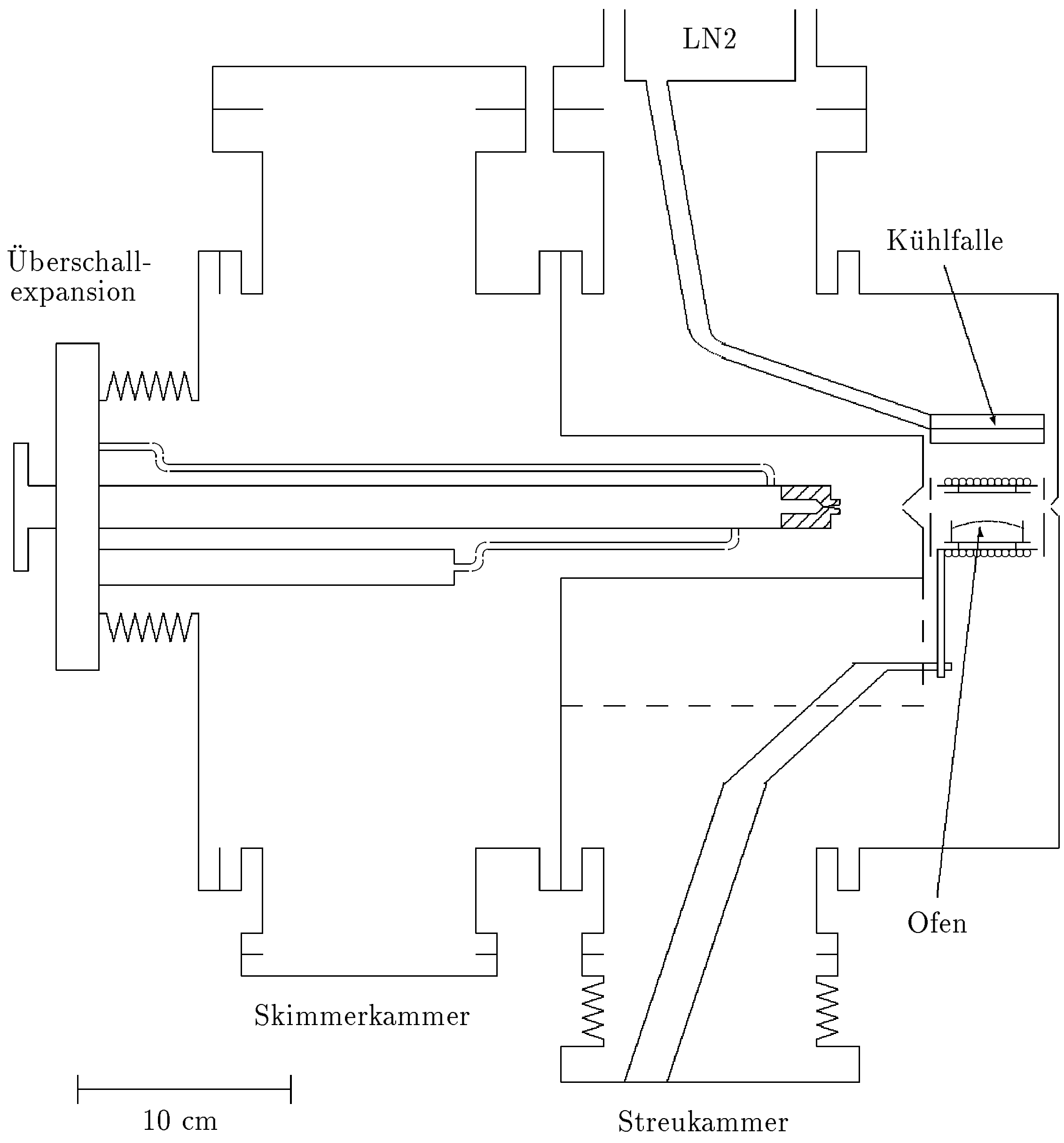


Abbildung 3.2: Schematische Skizze der Clusteraggregationquelle. Links ist die Überschallexpansionsquelle dargestellt, welche sich durch einen Skimmer von der Streukammer getrennt ist, in der sich als Streuzelle ein Ofen befindet.

Experiment ein Ofen), die sich in der Streukammer befindet, in der die Aufnahme des Clustermaterials und die Bildung der gewünschten Cluster stattfindet. Die Streukammer verläßt der neu geformte Clusterstrahl durch eine Schlitzblende von 1 mm Höhe und etwa 15 mm Breite. Durch Verwendung der Schlitzblende im Gegensatz zu einem Skimmer vergrößert man den nutzbaren Strahlquerschnitt, ohne die vertikale räumliche Auflösung zu verlieren, die nötig ist, um ein Flugzeitmassenspektrometer zu betreiben. Die Streukammer hat eine veränderbare Länge, so daß man den Abstand zur nächsten Apertur zwischen 50 mm und 100 mm wählen kann. Man kann daher die Form und Größe der Streuzelle den Bedingungen des Experimentes anpassen. Da in dieser Arbeit als Streuzelle ein axial montierter Ofen (siehe auch Abschnitt 3.1.3), verwendet wurde, war die Streukammer konstant 80 mm lang.

3.1.3 Der Ofen

Dieser Abschnitt soll den Ofen vorstellen, der in dieser Arbeit in der Streukammer der Clusteraggregationsquelle als Streuzelle verwendet wurde. Es handelt sich dabei um einen konventionellen widerstandsbeheizten Edelstahlofen (siehe auch Abb. 3.3 auf der gegenüberliegenden Seite).

Der zentrale Teil des Ofens ist der Tiegel. Er besteht aus Edelstahl und ist ein etwa 40 mm langes Rohr mit 20 mm Außendurchmesser und gut 2 mm Wandstärke. Außen ist ein Gewinde in den Tiegel geschnitten, so daß der Heizleiter mit optimalem Wärmekontakt um den Tiegel gewickelt werden kann. Dieser Heizleiter ist ein kommerzielles Thermocoax® Heizelement der Firma Philips.[65] Um das Heizelement perfekt zu fixieren, wird über die Wicklung eine passgenaue Edelstahlhülse (40 mm mal 21 mm mal 0.5 mm) geschoben. Dieser Tiegel sollte theoretisch bis zu 1000° C geheizt werden können. In der Praxis wurde diese Temperatur nicht erreicht, da verschiedene Aspekte zu berücksichtigen sind. Bereits bei einigen hundert Grad Celsius beginnt Infrarotstrahlung an Bedeutung und stellt schließlich ab etwa 500° C den dominierenden Wärmeverlust dar. Die Verlustleistung ist daher eines der größten Probleme, das es bei der Konstruktion von Öfen zu überwinden gilt. Bewährt hat sich hier die Verwendung eines Hitzeschildes, welches den Tiegel einschließt. Da sich der Hitzeschild als Schwarzkörperstrahler betrachten läßt, kann man davon ausgehen, daß im Mittel 50% der abgestrahlten Leistung wieder zurückgestrahlt wird. Dies gilt jedoch nur, wenn der Hitzeschild thermisch isoliert ist. In der Praxis ist man gezwungen, den Tiegel zu haltern, so daß ein Teil der Heizleistung über die Halterung abgeführt und verloren geht. Es stellt sich heraus, daß es am günstigsten ist, den Tiegel mit wenigen angespitzten Schrauben am Hitzeschild zu befestigen. Der Hitzeschild selbst wird dann seinerseits an der eigentlichen Ofenhalterung befestigt. Bei dem verwendeten

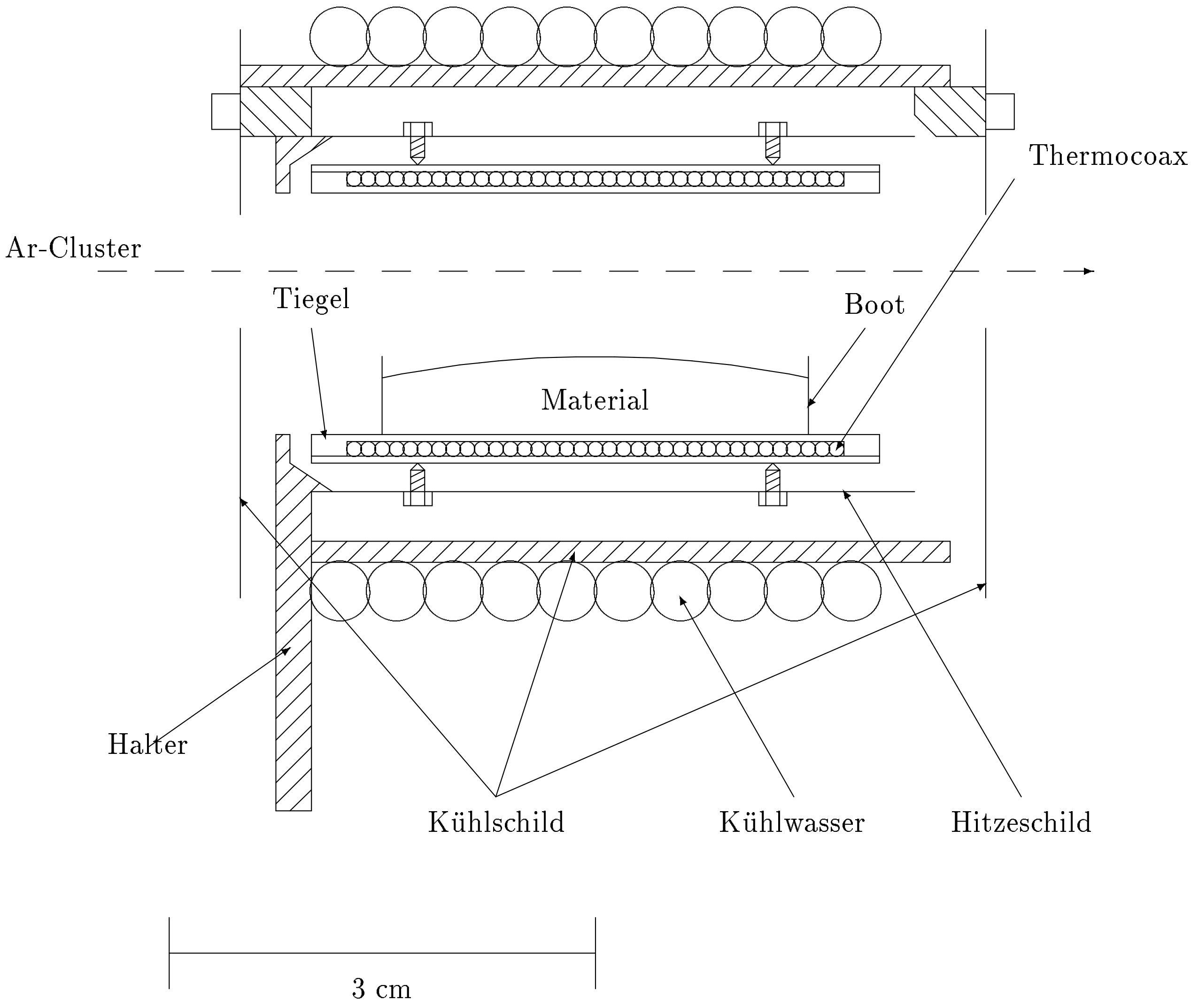


Abbildung 3.3: Längsschnitt durch den Ofen: Die in dieser Arbeit verwendete Streuzelle der Clusteraggregationsquelle

Ofen ist der Hitzeschild aus Federstahl gefertigt. Ferner ist der Gesamtaufbau aus Tiegel und Hitzeschild noch von einem wassergekühlten Schild umgeben, da immer noch eine beträchtliche Leistung nach außen abgestrahlt wird und so die Streukammer geheizt würde. Der Kühlschild besteht aus Kupferrohr, das seinerseits mit einigen Windungen Kupferkapillare (4 mm mal 1 mm) umwickelt ist, welche von Kühlwasser durchflossen werden. Zudem befinden sich an beiden Seiten Kupferbleche, die auch einen Großteil der Wärmestrahlung entlang der Achse absorbiert. Damit die Bleche sich nicht aufheizen, stehen diese in gutem thermischen Kontakt zu dem Kupferrohr.

Das zu verdampfende Material wird in einem Edelstahlboot in den Tiegel eingebracht. Dieses Boot kann man sich am besten als Rohr vorstellen, das an beiden Seiten zu je einem Drittel verschlossen ist und spielfrei in den Tiegel paßt. Dieses Rohr hat eine Länge von etwa 30 mm. Es damit nicht die gesamte Länge des Tiegels. So wird sichergestellt, daß das Boot gleichmäßig heiß ist und nicht an den Enden, aufgrund des höheren Strahlungverlustes, kälter als im Zentrum ist.

3.2 Der Messplatz BW3 und das Clusterexperiment

3.2.1 Das Experiment für Innerschalenspektroskopie an Clustern

Dieser Abschnitt beschreibt die Experimentierkammer sowie die zur Verfügung stehenden Detektoren des Clusterexperimentes für Spektroskopie mit Synchrotronstrahlung an inneren Atomschalen. Abb. 3.4 auf der gegenüberliegenden Seite zeigt die Experimentierkammer mit einer Überschallexpansionsquelle.[46]

In der Hauptkammer ist von oben ein Flugzeitmassenspektrometer montiert, das auf Basis der Wiley-McLaren-Fokussierung arbeitet[66] (im folgenden *TOF* genannt). Inzwischen wird ein Nachfolgemodell eingesetzt, dessen Vorteil im wesentlichen in der Erhöhung der Gesamtbeschleunigungsspannung liegt.[67] Im Normalbetrieb erreicht man eine Gesamtbeschleunigungsspannung von -10.5 kV. Durch die Verdopplung der Beleunigungsspannung bei gleicher Flugstrecke erhöht man die maximale detektierbare Masse auf etwa 900 amu/e im Zweibunchbetrieb (siehe unten). Zusätzlich steigt die Nachweiswahrscheinlichkeit der Ionen an, da die kinetische Energie der Ionen beim Auftreffen auf den Detektor doppelt so groß ist.

Von links wird die Clusterquelle montiert (in der Abbildung noch ohne Streukammer dargestellt). Das Synchrotronlicht käme in dieser Darstellung senkrecht aus

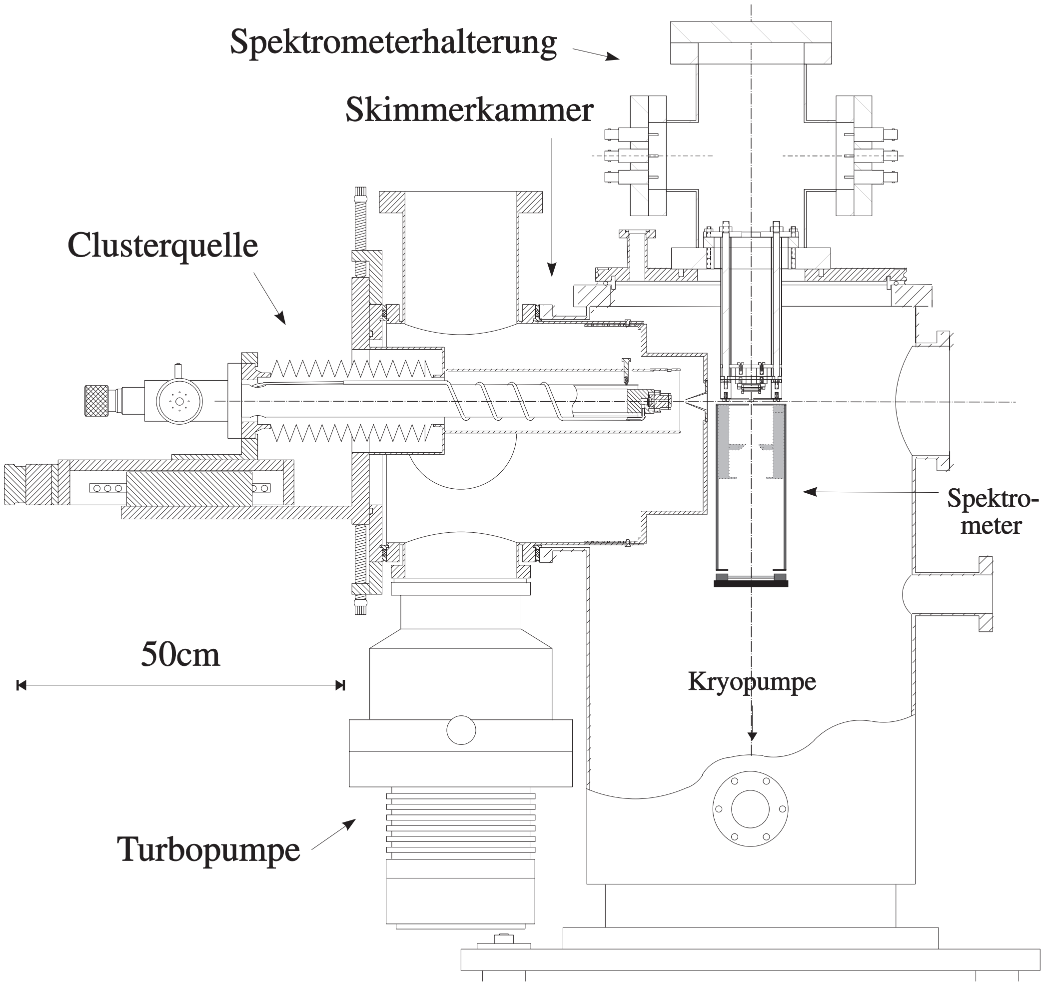


Abbildung 3.4: Überblick über die Experimentierkammer und die Detektoren. Links ist die Überschallexpansionsquelle dargestellt. Sie mit Hilfe eines xyz-Manipulators justierbar an der Skimmerkammer befestigt. Der Clusterstrahl gelangt durch einen Skimmer in die Experimentierkammer, wo er im Ionisationspunkt des Spektrometers mit der Synchrotronstrahlung gekreuzt wird (Abb. nach Federmann[46]).

der Ebene heraus und kreuzt den Clusterstrahl im Ionisationspunkt des TOFs. In Verlängerung der optischen Achse trifft das transmittierte Synchrotronlicht auf eine Photodiode zur Messung der Strahlintensität.[68] Ein weiteres Flugzeitmassenspektrometer befindet sich auf der, der Clusterquelle gegenüberliegenden, Seite der Hauptkammer.[69] Dieser Detektor besitzt eine eigene Elektronenstoßionisation und erlaubt es, Massenspektren aufzunehmen, ohne auf das Synchrotronlicht als Ionisationsquelle angewiesen zu sein. Dieses Flugzeitmassenspektrometer arbeitet vollständig unabhängig und kann parallel zu dem bereits vorhandenen Massenspektrometer verwendet werden. Das Massenspektrometer ist eine Verbindung aus einer Wiley-McLaren- und einer Reflektionsstufe[70,71] (im folgenden als *Reflektron* bezeichnet). Diese Kombination verbindet mehrere Vorteile in einem: zunächst einmal ist die Flugstrecke fast doppelt so lang wie das Gerät selbst. Es nimmt also relativ wenig Platz ein, ohne auf eine lange Flugstrecke zu verzichten, die wichtig ist für eine hohe Massenauflösung. Zum anderen stellt die Verbindung eine Kombination aus räumlicher Fokussierung (Wiley-McLaren Stufe) und energetischer Fokussierung (Reflektionstufe) dar. Damit kompensiert das Reflektron sowohl Abweichungen im Ionisationspunkt als auch in der ursprünglichen kinetischen Energie durch z.B. Fragmentation.[72,73] Man erreicht daher eine relative Massenauflösung von über 2000, ausreichend um z.B. CO (27.995 amu) und N_2 (28.006 amu) unterscheiden zu können. Zusätzlich zu der hohen Auflösung ist die maximale Ionenflugzeit mit einigen Sekunden praktisch unbegrenzt.

3.2.2 Die Strahlführung BW3

Synchrotronstrahlung ist die intensivste Quelle hochenergetischer Strahlung. Sie gestattet es auch Elektronen der inneren Atomschalen anzuregen. Die Verwendung eines Monochromators in Verbindung mit fokussierender Optik erlaubt es, das Synchrotronlicht spektral zu selektieren und auf einen Punkt kleiner als 0.1 mm^2 zu bündeln. Um die Intensität zu steigern, nutzt man heutzutage vielfach statt des Lichtes eines Ablenkmagneten Strahlung aus sogenannten Wigglern und Undulatoren. Man führt die Ladungsträger durch eine periodische Doppelmagnetstruktur (Wiggler), in der sie auf eine periodische Wellenbahn gezwungen werden. Dies führt zu einer intensiven Photonenabstrahlung in Vorwärtsrichtung. Die Intensität ist dabei proportional der Zahl der Perioden in der Magnetstruktur. Wählt man den Abstand zwischen den Magnetstrukturen (das Gap) derart, daß sich die emittierte Strahlung überlagert kommt es zum sogenannten Undulatoreffekt: einer starken Überhöhung für die gewählte Energie. Damit einhergehend engt sich der Strahlungskegel, in den emittiert wird, in Vorwärtsrichtung stark ein. Auf der Achse des Undulators ist die nutzbare Photonenintensität maximal. Zusätzlich zu dieser sogenannten ersten Harmonischen existieren in der Regel noch weitere Maxima beim vielfachen der Energie der ersten Harmonischen. Die Intensität der höheren Harmonischen ist meist deutlich niedriger als die der ersten.

Wegen der genannten Vorzüge ist die Strahlführung BW3 am HASYLAB am DESY als Undulatorstrahlführung konzipiert worden. Dabei hat man die Wahl zwischen drei verschiedenen Undulatoren, die sich jeweils auf zwei rotierbar angeordneten Trommeln befinden. Durch drehen der Trommeln kann man den Undulator wechseln. Um die Intensität der ersten Harmonischen immer optimal nutzen zu können, ist es möglich, das Gap im Betrieb mit einer Genauigkeit von 5 bis 10 μm zu verfahren. Man erreicht dadurch mit den drei Undulatoren einen Energiebereich von 15 eV bis 1800 eV (I: 15 eV – 600 eV, II: 100 eV – 1000 eV, III: 300 eV – 1800 eV).[74] Man kann also über einen großen Energiebereich fahren, ohne die erste Harmonische verlassen zu müssen.

3.2.3 Der SX-700 Plangittermonochromator

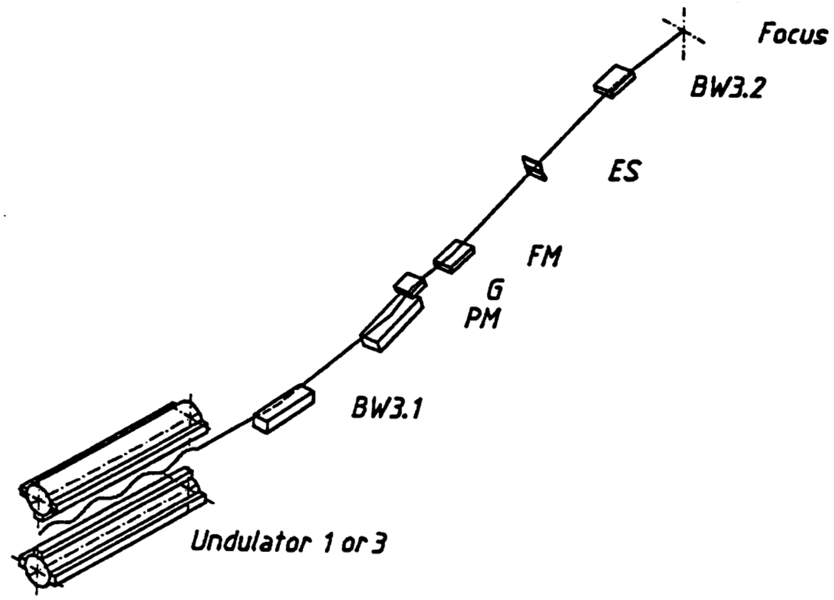


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau des SX-700 Monochromators und der zwei Undulatoren (Abb. aus „Experimental Stations at HASYLAB“[74]).

Im folgenden wird der SX-700 Plangittermonochromator beschrieben, wie er an der Strahlführung BW3 am HASYLAB am DESY verwendet wird. Das aus dem

Undulator kommende Synchrotronlicht wird durch einen wassergekühlten Planspiegel (BW3.1), der die hochenergetische Röntgenstrahlung absorbiert, in den Monochromator reflektiert. Er hat drei übereinander angeordnete Beschichtungen (SiC, Au und SiO_2), so daß man eine optimale Reflektivität für den gesamten Photonenenergiebereich wählen kann. Der in Abb. 3.5 auf der vorherigen Seite dargestellte Monochromator ist ein modifizierter kommerzieller SX-700 Plangittermonochromator[75] der Firma Zeiss.[76] Er besteht aus einem Planspiegel (PM), dem Plangitter (G) und einem sphärischen Fokussierspiegel (FM) , der das Synchrotronlicht auf den Austrittsspalt (ES) fokussiert. Der Monochromator besitzt keinen Eintrittsspalt, da der Quellpunkt der Undulatorstrahlung sehr klein ist. Es ist nicht nötig den Quellpunkt durch einen Eintrittsspalt genauer zu definieren. Zur Veränderung der Photonenenergie werden das Gitter (G) und der Planspiegel (PM) synchron bewegt. Da der sphärische Fokussierspiegel (FM) ortsfest ist, wird die monochromatische Strahlung bei konstanter Fokallänge auf den Austrittsspalt (ES) fokussiert. Licht aus dem Austrittsspalt (ES) wird mit Hilfe eines rotationselliptischen Spiegels (BW3.2) fokussiert. Damit ist es möglich 10^{11} bis 10^{12} Photonen pro Sekunde in einem Punkt etwa 170 μm (horizontal) mal 80 μm (vertikal) zu bündeln.[77] Diese hohe Intensität ist eine wichtige Voraussetzung, um Experimente an freien Clusterstrahlen durchzuführen, bei denen die Elektronen der inneren Schalen angeregt werden sollen.

3.3 Experimentelle Techniken

Die folgenden Abschnitte sollen in die Massenspektrometrie einführen. Hier wird erläutert wie man mit Hilfe eines Massenspektrometers durch die Messung der partiellen Ionenausbeute (PIY) in Abhängigkeit von der Anregungenergie Absorptionsspektren aufnehmen kann.

3.3.1 Massenspektrometrie

Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden mit Hilfe der Massenspektrometrie durchgeführt. Dabei ist zwischen der klassischen Massenspektroskopie und den in Abschnitt 3.3.2 auf Seite 45 beschriebenen Absorptionsmessungen zu unterscheiden.

Als Massenspektrometer ist in dieser Arbeit stets ein Flugzeitmassenspektrometer verwendet worden. Diese Art Massenspektrometer hat im Blick auf die durchgeführten Experimente sowohl Vor- als auch Nachteile. Der entscheidende Vorteil eines Flugzeitmassenspektrometers ist die Möglichkeit, verschiedene Massen gleichzeitig detektieren zu können. Es wird nicht wie z.B. bei Quadrupolmassenspektrometern ein Massenfilter voreingestellt, sondern die detektierten Ionen werden gemäß der Flugzeit in ein Pulshöhenspektrum einsortiert. Man erhält so die Möglichkeit, bereits in einigen Sekunden ein aussagekräftiges Massenspektrum aufnehmen zu können. Allerdings stellt sich bei der Flugzeitmassenspektrometrie mit kontinuierlichen Ionisationsquellen das Problem der Bestimmung des Ionisationszeitpunktes. In der Regel werden daher die Photoelektronen in Koinzidenz mit den Ionen gemessen und liefern so den Zeitpunkt der Ionisation.[78–89] Leider läßt dieses Verfahren wegen der auftretenden falschen und zufälligen Koinzidenzen keine hohen Zählraten zu.[84]

Geht man von N Ereignissen aus so ist das Ionen Signal $I = \eta_i N$ und das Elektronen Signal $E = \eta_e g_e N$, wobei η die Nachweiswahrscheinlichkeit der jeweiligen Detektoren und g_e der Anteil der Elektronen, die im Energiebandpaß des Elekronenspektrometers liegen. Daher ist das koinzidente Signal C:

$$C = E\eta_i = I\eta_e g_e = N\eta_i\eta_e g_e \tag{3.1}$$

Bei einer kontinuierlichen Ionisationsquelle treten in der Zeit $\triangle t$ zufällige Koinzidenzen C_f auf:

$$C_f = EI\triangle t = NC\triangle t \tag{3.2}$$

Gl. 3.3 zeigt das sich daraus ergebende Signal-Rausch-Verhältnis $\frac{\mathrm{S}}{\mathrm{R}}$.

$$\frac{\mathrm{S}}{\mathrm{R}} = \frac{C}{\sqrt{C + C_f}} = \sqrt{\frac{N\eta_i\eta_e g_e}{1 + N\triangle t}} \tag{3.3}$$

Das bedeutet, daß das Signal-Rausch-Verhältnis von der Ereignisrate und der Meßdauer abhängt. Es ist daher nicht möglich, den Untergrund aus den Daten herauszurechnen. Eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses ist durch Steigerung der Nachweiswahrscheinlichkeit zu erreichen. Ferner ist gezeigt worden, daß sich durch eine geschickte Wahl der Ionisationsrate das Signal-Rausch-Verhältnis optimieren läßt.[90] Eine zusätzliche Problematik entsteht, wenn, wie bei der Synchrotronstrahlung, die Ionisationsquelle sehr hochfrequent gepulst ist. Dann nämlich sind die zufälligen Koinzidenzen zeitlich korreliert und bilden kein kontinuierliches Untergrundrauschen (gleiches gilt im übrigen auch für gepulste Proben).

Aufgrund der Einschränkungen, die die Aufnahme von Massenspektren mit Hilfe von Elektron-Ion-Koinzidenzen bietet, wurde neben dem Ionensignal als zweite Zeitreferenz die Zeitstruktur der Synchrotronstrahlung genutzt. Da die Ladungsträger im Speicherring in Paketen (bunches) umlaufen, werden Lichtpulse emittiert, wenn sich ein solches Paket gerade in einer Magnetstruktur befinden. Am Messplatz wird ein Signal bereitgestellt, das mit den Ladungträgerpaketen und

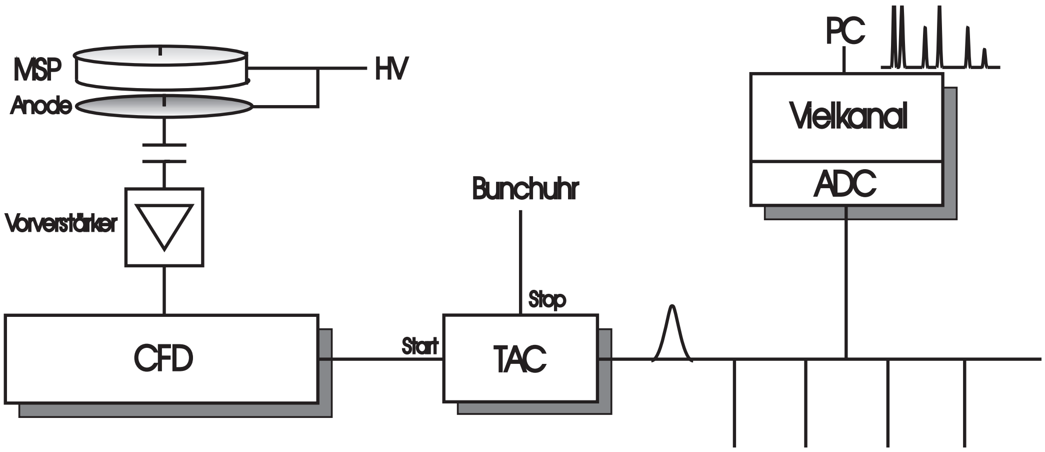


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Meßelektronik zur Massenspektroskopie (Abb. nach Federmann[46]).

damit mit dem Zeitpunkt der Ionisation korreliert ist (Bunchclock). Bei Füllung mit zwei Paketen pro Umlauf beträgt somit die maximale Flugzeit 482 ns.

Die Flugzeitmessung soll nun anhand von Abb. 3.6 erklärt werden. Die Ionen treffen im Flugzeitmassenspektrometer auf einen Elektronenvervielfacher (MSP), der einen Elektronenschauer auslöst. Auf der Anode kommt es daher zu einen Spannungstoß, dessen Wechselstromanteil über einen Kondensator abfließt. Dieses Signal wird dann nach Vorverstärkung mit Hilfe eines Diskriminators (CFD) zu einem logischen elektronischen Puls aufgearbeitet, der die Zeitmessung eines Zeit-zu-Amplitude-Konverters (TAC) startet. Dieser Baustein erzeugt einen logischen Puls, dessen Amplitude proportional zu der Zeit zwischen Start- und Stoppuls ist. Als Stoppuls dient die Bunchclock. Diese auf den ersten Blick ungewöhnliche Wahl ist begründet durch die erhebliche Reduktion der Totzeit des TACs, die auf diese Weise erreicht werden kann. Der erzeugte elektronische Puls wird dann mittels eines Analog-zu-Digital-Konverters (ADC) in einem Vielkanalanalysator (TMCA) in eine Pulshöhenspektrum eingelesen. Da die Pulshöhe im linearen Zusammenhang mit der Ionenflugzeit steht, die ihrerseits proportional zum Verhältnis aus Ionenmasse und Ladung ist, erhält man ein Massenspektrum. Dabei ist jedoch stets zu beachten, daß die Flugzeit doppeltgeladener Ionen dieselbe ist wie die Flugzeit einfach geladener Ionen der halben Masse. Es ensteht die Anschein, daß beide Ionensorten dieselbe Masse hätten. Der Vielkanalanalysator ist als Einschubkarte eines PCs ausgeführt, welcher gleichzeitig für die Datenspeicherung und -analyse zur Verfügung steht.

3.3.2 Die Aufnahme von Absorptionsspektren mit Hilfe der partiellen Ionenausbeute

Direkte Absorptionsmessungen an einem Clusterstrahl sind meist nicht möglich, da der Clusterstrahl optisch dünn ist.[91,92] Zudem ist es nicht möglich, selektiv ausschließlich bestimmte Bestandteile des Clusterstrahls zu betrachten. Daher wurde hier für den Nachweis der Absorption Sekundärprozesse gewählt. Dabei wird ausgenutzt, daß ein Atom nach der Absorption eines Photons durch ein Elektron der inneren Schale, infolge des Zerfalls des entstandenen Loches, ionisiert wird. Wählt man nun ein für diese Ionisation typisches Ion aus und nimmt dessen partielle Ionenausbeute (PIY) in Abhängigkeit von der Photonenenergie auf, so erhält man die Absorption. Da der elektronische Aufbau der inneren Schalen, vergleichbar mit einem Fingerabdruck, charakteristisch für das jeweilige Element ist, kann man durch geschickte Wahl der Photonenenergie bestimmen, welches Element in einem Clusterstrahl absorbiert.

Die Auswahl der charakteristischen Ionen ist der zentrale Punkt des Experimentes. Es gilt hier zwei verschiedene Effekte zu berücksichtigen, die bei unschickter Wahl das Ergebnis verfälschen. Es handelt sich um Mehrfachionisation und Fragmentation. Weist ein Cluster nach einer Innerschalenanregung Mehrfachladungen auf (oberhalb der Absorptionskante sind dies 100 %), so verteilen sich diese im Cluster entweder auf mehrere Atome oder lokalisieren sich auf einem Atom. Es ist daher wichtig einfach und mehrfach geladene Cluster im Massenspektrum unterscheiden zu können (siehe auch Abschnitt 4.2.4 auf Seite 66). Fragmentiert der Cluster zudem, so erhält man je nach Lokalisierung der Ladungen mehrere einfach geladene Fragmente oder ein mehrfach geladenes Fragment pro Cluster. Vielfach ist sogar das Vorhandensein mehrerer Ladungen im Cluster der Grund für die Fragmentation (Coulombexplosion[93]). Ferner ist zu beachten, ob der Cluster im Falle der Fragmentation nur in kleinere Cluster oder vollständig zerfällt, so daß man atomare oder molekulare Fragmente erhält. Hierbei ist es wichtig sicherzustellen, daß diese nicht von dem stets vorhandenen unkondensierten Teil des Clusterstrahls stammen.

Abb. 3.7 auf der nächsten Seite erläutert, wie mit Hilfe eines Massenspektrometers die Messung des PIY in Abhängigkeit von der Anregungsenergie möglich ist. Man verarbeitet das Ausgangssignal des TACs mit Hilfe eines Einkanalanalysators (SCA) weiter (siehe auch Abb. 3.6 auf der gegenüberliegenden Seite). Ein SCA ist im Prinzip ein Filter, das nur Pulse hindurchläßt, die innerhalb eines voreingestellten Pulshöhenintervalls liegen. In diesem Fall verhält es sich also wie ein Massenfilter. Die Zahl der durchgelassenen Signale pro Zeit wird dann in einem Zählwerk (Counter) ermittelt und an eine μ-VAX weitergeleitet. Mit der μ-VAX kann sowohl der Monochromator als auch der Undulator gesteuert werden. Es

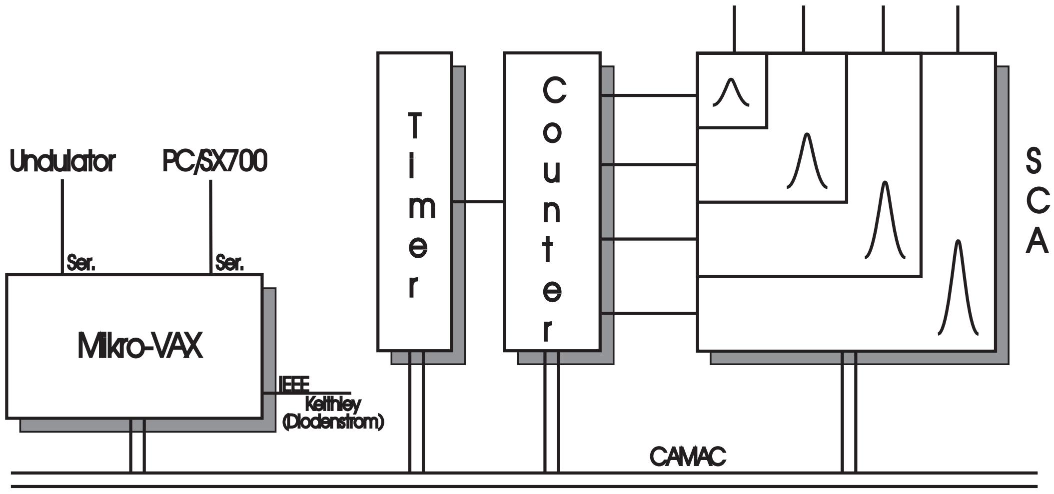


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Datenaufnahme und Experimentsteuerung für Absorptionsmessungen (Abb. aus Federmann[46]).

ist also möglich, den PIY in Abhängigkeit von der Photonenenergie zu messen. Auf diese Weise kann man Absorptionsmessungen am Clusterstrahl durchführen. Es existieren insgesamt sechs Zählwerke, so daß verschiedene Massen sowie z.B. die Photonenintensität gleichzeitig aufgenommen werden kann.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Auswahl der Clustermaterialien

Dieser Abschnitt gibt einen Überblick über die verschiedenen Bedingungen, die es zu erfüllen gilt, wenn man Cluster mit Hilfe der Clusteraggregation herstellen möchte.

4.1.1 Herstellung der Cluster

Zunächst einmal fiel die Entscheidung, als primären Clusterstrahl Ar zu verwenden. Dies hat einfache technische Gründe: Ar-Cluster sind einfach unter Verwendung von flüssigem Stickstoff als Kühlmittel herzustellen. Zudem sind Ar-Cluster inzwischen hinreichend gut untersucht worden,[2,8,37,39,94] so daß der Ar-Clusterstrahl nicht zusätzlich auf seine Eigenschaften hin untersucht werden muß.

Die Herstellung von Alkalimetall- (Li, Na, K, Rb, Cs) und wahrscheinlich auch Erdalkalimetall-Cluster (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) ist mit der Clusteraggregation unter der Verwendung eines primären Edelgasclusterstrahls, wie in Abschnitt 2.4.1 auf Seite 26 erwähnt, nicht möglich. Die Elemente der III. Hauptgruppe (B, Al, Ga, In) sind im wesentlichen in zwei Gruppen einzuteilen. B hat bei hohen Temperaturen sehr geringe Dampfdrücke[95,96] und erfordern damit eine hochtemperaturgeeignete Verdampfereinheit in der Streukammer.[97–100] Al, In und Ga gehören zu einer Gruppe von Metallen, die selbst im flüssigen Aggregatzustand ultrahochvakuumtauglich sind (Al nur vakuumtauglich). Damit stellen Siedeverzug und Oberflächenbenetzung trotz der relativ geringen Temperaturen die wesentlichen Probleme bei der Verdampfung dieser Elemente dar. Ein Siedeverzug führt unweigerlich zum Verlust eines Großteils des zu verdampfenden Materials. Die Oberflächenbenetzung hingegen resultiert nach kurzer Zeit in einem Kurzschluß nichtisolierter Widerstandsheizdrähte in einem konventionellen Ofendesign und damit zum Verlust der Heizwirkung. Die ebenfalls sehr interessanten Elemente der IV. Hauptgruppe (C, Si, Ge, Sn, Pb) stellen experimentell sehr hohe Anforderungen an die Verdampfereinheit der Streukammer. Die notwendigen Temperaturen liegen bei 1200° C und höher. Allgemein sind die molaren Masse der Elemente der 5., 6. und 7. Perioderecht sehr groß, so daß bei einer maximal nachweisbaren Masse von etwa 900 amu/e nur sehr kleine Cluster nachgewiesen werden können.[101,102]

4.1.2 Spektroskopische Aspekte

Aufgrund der physikalisch interessanten Eigenschaften der Alkalimetalle, fiel daher die Entscheidung auf Alkalihalogenide. Diese Stoffklasse vereint einige Vorteile, die als Ausgangspunkt für die Einführung der Clusteraggregation nicht gasförmiger Materialien dienen. Zunächst einmal sind die Alkalihalogenide mit einem starken permanenten Dipolmoment versehen, der für eine starke Bindung zu Ar im primären Cluster sorgt. Da Ar nur über ein induziertes Dipolmoment verfügt, ist auch sichergestellt, daß die Bindung zweier Alkalihalogenidmoleküle untereinander stärker ist als die Bindung zum Ar. Es sind also die in Abschnitt 2.4.1 auf Seite 26 aufgeführten Bedingungen zur erfolgreichen Clusteraggregation gegeben. Ferner sind die Alkalihalogenide bis zu einem Dampfdruck

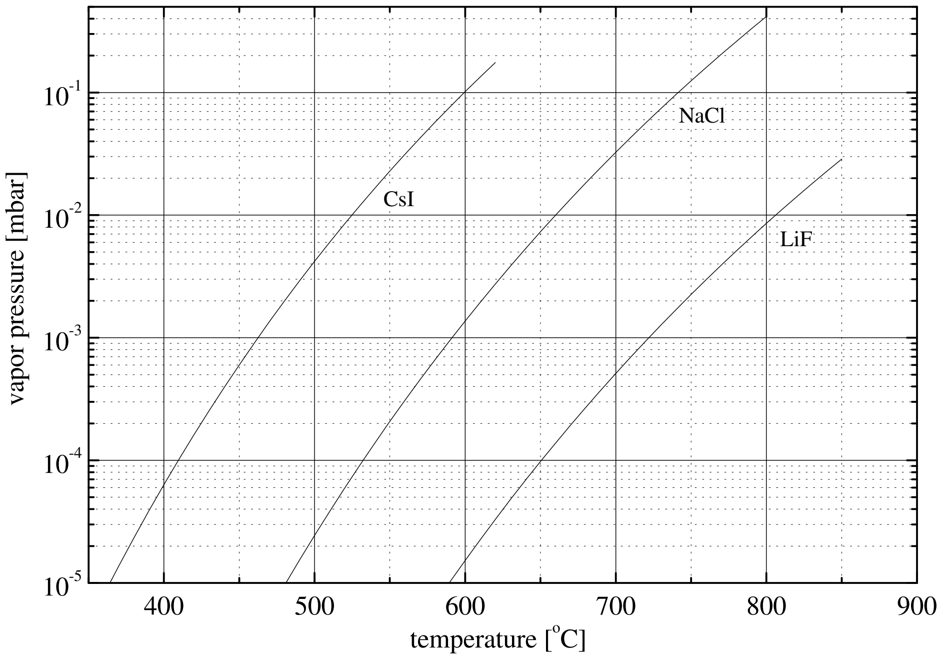


Abbildung 4.1: Dampfdruckkurven verschiedener Alkalihalogenide jeweils bis zum Schmelzpunkt (Daten aus Brandes[96]).

oberhalb 10^{-2} mbar fest und sublimieren im gesamten Dampfdruckbereich, der für die Clusteraggregation interessant ist. Zudem sind die Schmelzpunkte relativ niedrig. Selbst LiF schmilzt schon bei ca. 850° C und erreicht bei dieser

Temperatur einen Dampfdruck von $0.5 \cdot 10^{-1}$ mbar (siehe auch Abb. 4.1 auf der gegenüberliegenden Seite). Man kann also einen standard widerstandsbeheizten Ofen verwenden (siehe z.B. Ross[97]). Ferner ist die Absorption der Alkalihalogenide sowohl im festen als auch im gasförmigen Zustand hinreichend bekannt, so daß Vergleichsdaten vorliegen.[103–107]

4.2 Charakterisierung der Clusterquelle

Der folgende Abschnitt ist der Charakterisierung der neuen Clusteraggregationsquelle gewidmet. Es werden erste Massenspektren und Absorptionsmessungen vorgestellt, die unter Benutzung beider in Abschnitt 3.2.1 auf Seite 38 vorgestellter Flugzeitmassenspektrometer aufgenommen wurden.

Die Verwendung unterschiedlicher Massenspektrometer liegt in der jeweiligen Funktionsweise begründet. Das kurze Flugzeitmassenspektrometer ist auf die Verwendung von Synchrotronlicht als Ionisationsquelle abgestimmt. Es arbeitet daher mit einer extrem kurzen Flugstrecke von nur 10 mm über die eine eine Beschleunigungsspannung von etwa -10.5 kV anliegt. Trotz dieser Konstruktion, die eine geringe der Auflösung bedingt, liegt die maximal nachweisbare Masse bei etwa 900 amu/e. Man kann nur Clusterfragmente oder -verteilungen mit kleiner mittlerer Clustergröße nachweisen. Das Reflektronflugzeitmassenspektrometer hingegen arbeitet mit einer Gesamtflugstrecke von über 1 m, um eine sehr gute Auflösung erreichen zu können. Obwohl eine Gesamtbeschleunigungsspannung von -15 kV verwendet wird, ist die Flugzeit der Ionen zu groß, um das Reflektron ohne Einbußen in der Nachweiswahrscheinlichkeit mit der Zeitstruktur des Synchrotrons zu koppeln. Daher wurde das Reflektron in dieser Arbeit ausschließlich unter Verwendung der Elektronenstoßionisation für die Analyse der Clusterstrahlen verwendet.

4.2.1 Massenspektren

Zunächst soll dieser Abschnitt einen Überblick vermitteln, was bei der Massenspektrometrie von Alkalihalogenidclustern zu erwarten ist. Alkalihalogenidcluster waren in den 80er Jahren bereits Thema zahlreicher Arbeiten,[108–116] bis vor kurzem wieder eine Vielzahl von Veröffentlichungen zu diesem Thema erschienen sind.[117–122] Ein typisches Massenspektrum mit Elektronenstoßionisation ist in Abb. 4.2 auf der nächsten Seite dargestellt. Alkalihalogenide liegen bekanntermaßen in ionischen Kristallen vor, bestehend aus Alkali- (M^+) und Halogenionen (X^-). Aus diesem Grunde verläuft die Ionisation eines Alkalihalogenidclusters

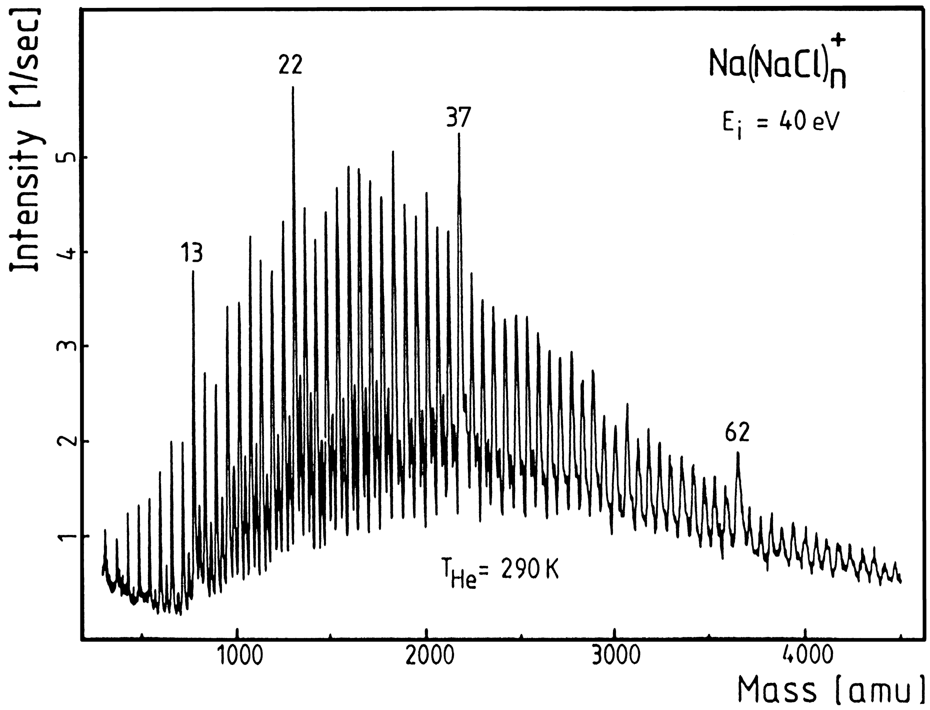


Abbildung 4.2: Typisches Massenspektrum von Alkalihalogenidclustern mit Elektronenstoßionisation ($E_{\rm kin}$ = 40 eV) am Beispiel von NaCl (Abb. nach Pflaum[112]).

$(MX)_n$ wie folgt:

$$(\mathrm{M^+X^-})_{n+1} + \triangle E \longrightarrow \mathrm{M^+(M^+X^-)_nX} + e^- \tag{4.1}$$

Wegen der schwachen Bindung des neutralen Halogens X an den Cluster (die Bindungsenergie von $NaCl^+$ im Grundzustand beträgt z.B. nur 0.33 eV)[123] dissoziiert er höchstwahrscheinlich. Konsequenterweise sind in Abb. 4.2 auch keine stöchiometrischen Clusterionen zu erkennen. Das Spektrum wird dominiert von $Na(NaCl)_n^+$-Clustern. Die dominanten Clustergrößen für $n = 13, 22, 37, 62$ entsprechen Clusterionen mit $(3 \times 3 \times 3)$, $(3 \times 3 \times 5)$, $(3 \times 5 \times 5)$ und $(5 \times 5 \times 5)$ Atomen.

Doppelt geladenen Cluster können beobachtet werden, wenn die Ionisationsenergie groß genug ist, zwei Halogenionen zu neutralisieren. Doppelt geladene Alkalihalogenidcluster haben die Summenformel $M_2(MX)_n^{++}$ und erscheinen daher im Flugzeitmassenspektrum an derselben Position wie einfach geladene $M(MX)_{n/2-1}^+$-Cluster, wenn n gerade ist. Für ungerade n erscheinen sie in der

Mitte zwischen zwei dieser Linien. In Abb. 4.2 erkennt man die $Na_2(NaCl)_{n-2}^{++}$-Cluster als dunkleren Bereich von etwa 800 bis 2500 amu.

Nach dieser Einführung sollen nun Massenspektren diskutiert werden, die mit der neuen Clusteraggregationsquelle aufgenommen wurden. Es handelt sich dabei um LiF-Cluster, die mit Hilfe von Ar-Primärclustern mit verschiedenen Parametern T_{Ofen} und $< N >_{\mathrm{Ar}}$ hergestellt wurden. Anhand dieser Meßreihe sollen nun einigegrundlegende Eigenschaften von Alkalihalogenidclustern und speziell der Clusteraggregationquelle vorgestellt werden.

Richtet man zunächst den Blick auf Abb. 4.3 auf der nächsten Seite, so fällt auf, daß sich die Massenspektren in zwei unterschiedliche Bereiche unterteilen lassen. Bei kleinen Massen ($m < 100$ amu) wird das Massenspektrum von intensiven Linien bestimmt, zu denen Kleinstfragmente, sowohl der Ar-Cluster als auch der LiF-Cluster, zählen. Ferner liegen in diesem Bereich die Linien des Hintergrundgases sowie der jeweiligen Clustermonomere. Bei großen Massen ($m > 100$ amu) sind im Massenspektrum nur noch die Clusterlinien zu sehen. Mit Ausnahme des untersten Spektrum beobachtet man ein Maximum in der Verteilung der Cluster. Die Clustergrößenverteilung wird dominiert von den zwei Serien der $Li(LiF)_n^+$- sowie der $Li_2(LiF)_n^{++}$-Cluster. Obwohl in Spektrum b der Anschein erweckt wird, daß die Maxima der Größenverteilungen einfach und doppelt geladener Cluster bei derselben Flugzeit liegen, trifft dies nicht zu. Man kann sich schnell durch ein Gedankenexperiment vergegenwärtigen, daß zwei sehr breite Größenverteilungen in der Addition nur ein einziges Maximum zeigen. Dies gilt insbesondere, wenn, wie in Spektrum b, beide von gleicher Intensität sind.*

Mit steigender Ofentemperatur T_{Ofen} verschiebt sich das Maximum $N_{\mathrm{max,LiF}}$ der Clustergrößenverteilung zu höheren Massen. Um eine vollständige Konvertierung, von Ar-Clustern in LiF-Clustern zu gewährleisten, ist mit der Ofentemperatur T_{Ofen} auch die mittlere Ar-Clustergröße $< N >_{\mathrm{Ar}}$ erhöht worden (siehe auch Abschnitt 2.4.1 auf Seite 26). Dieser Trend setzt sich auch in Abb. 4.4 auf Seite 53 fort. Obwohl die Massenspektren ein relativ starkes Untergrundrauschen zeigen, ist jedoch innerhalb des Clusterhügels jeder erkennbaren Linie ein, z.T. mehrfach geladener, LiF-Cluster zuzuordnen.

Wichtig ist es nun zu klären, ob das Verhältnis aus mittlerer Ar-Clustergröße $< N >_{\mathrm{Ar}}$ und mittlerer LiF-Clustergröße $< N >_{\mathrm{LiF}}$ wie zu erwarten konstant ist. Um diese Frage zu beantworten, muß auf zwei Aspekte näher eingegangen werden, ohne deren Kenntnis eine Fehlinterpretation der Massenspektren erfolgt: die Eigenschaften der Clustergrößenverteilung und der Ladungszustand der nachgewiesenen Ionen.

*Für eine genauere Betrachtung dieses Aspektes siehe Seite 55.

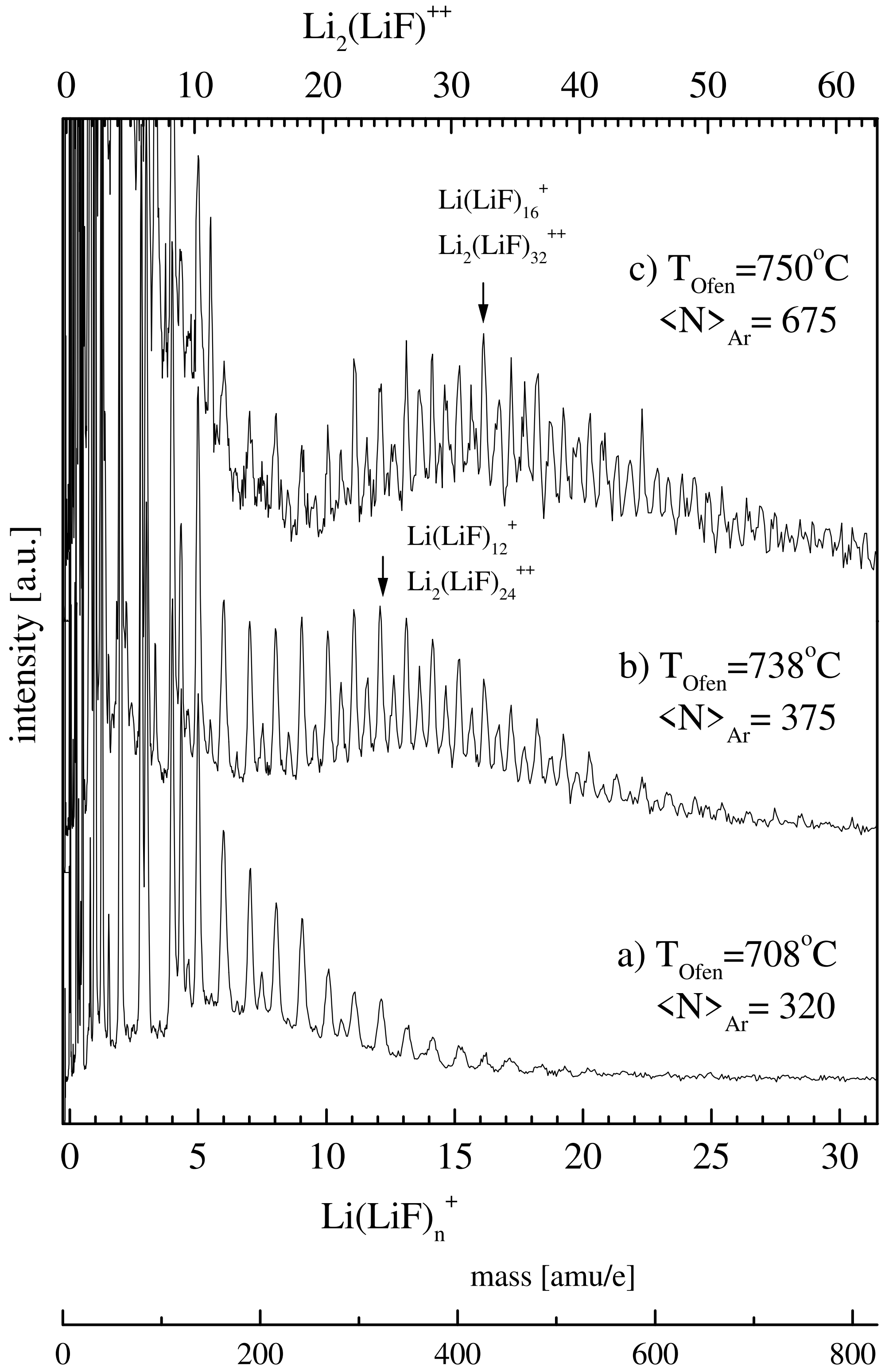


Abbildung 4.3: Massenspektren von LiF-Clustern hergestellt unter verschiedenen Clusterbildungsbedingungen. Aufgenommen mit dem TOF und Photoionisation mit Synchrotronstrahlung ($\hbar\omega = 257$ eV).

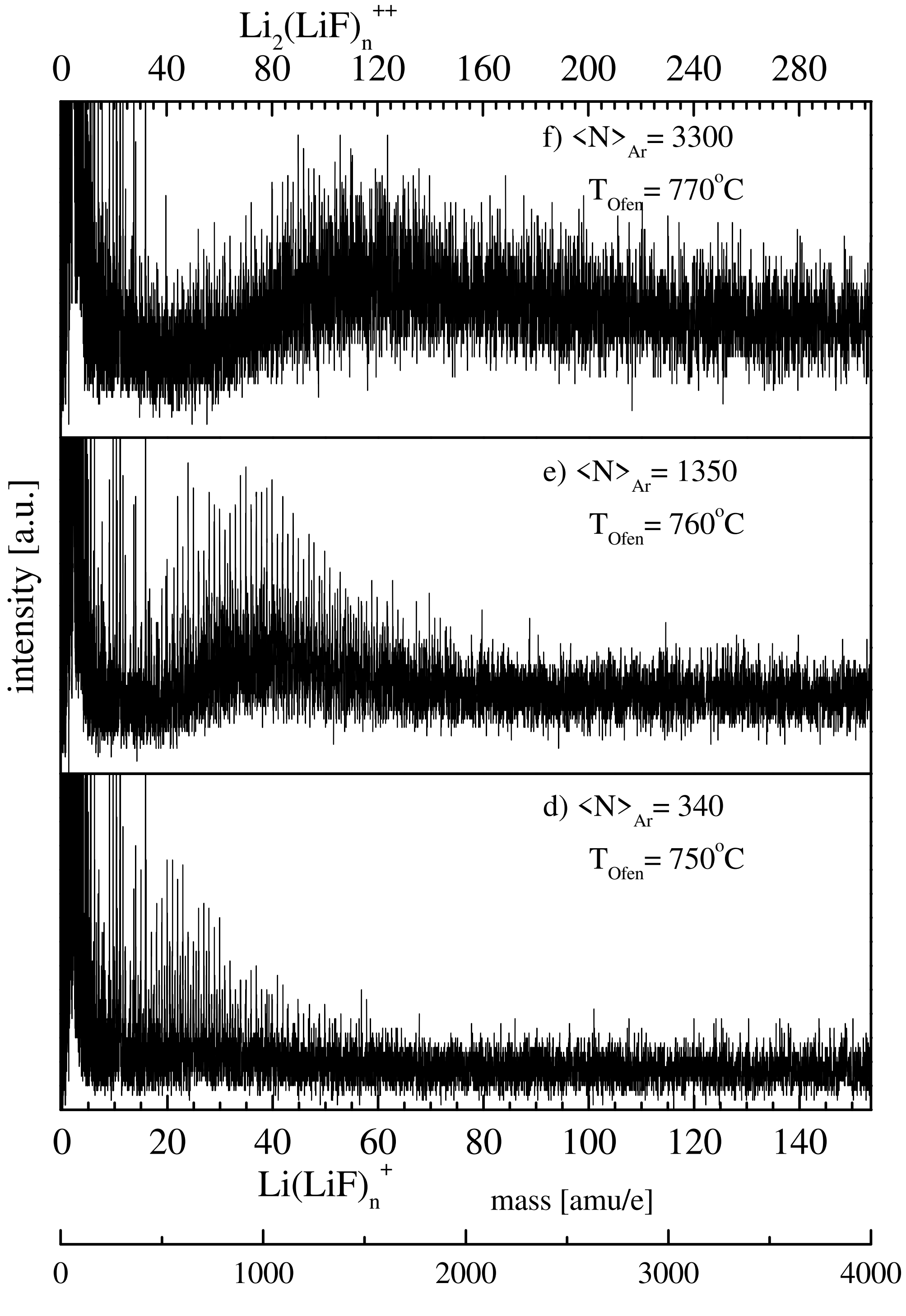


Abbildung 4.4: Massenspektren von LiF-Clustern hergestellt unter verschiedenen Clusterbildungsbedingungen. Aufgenommen mit dem Reflektron und Elektronenstoßionisation ($E_{\mathrm{kin}} = 160$ eV).

Die Clustergrößenverteilung

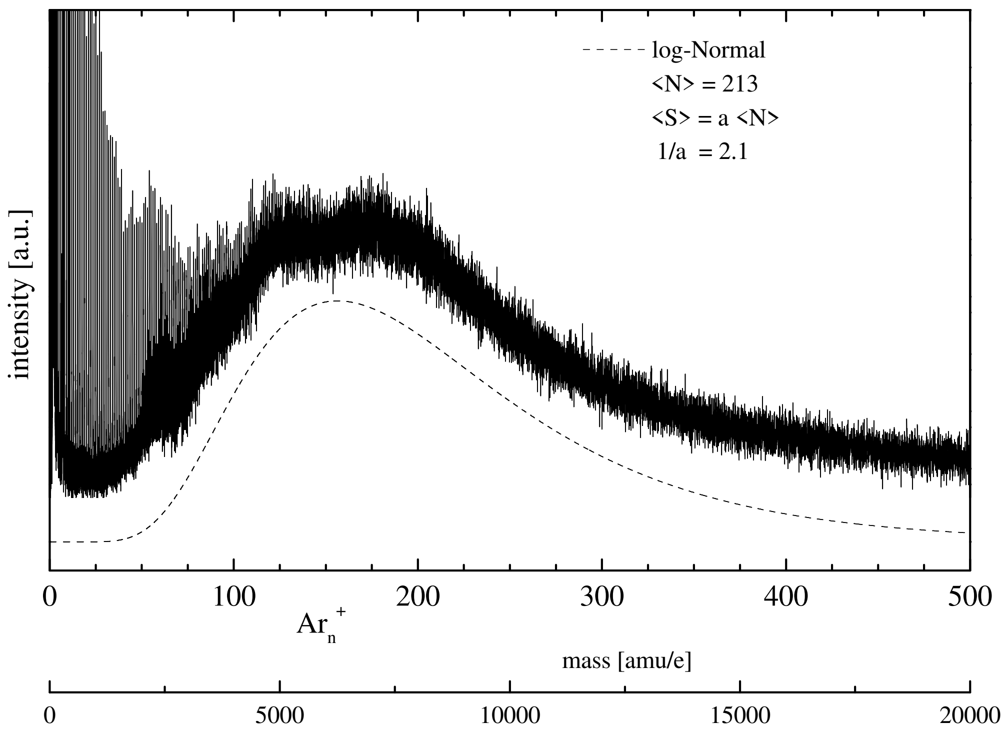


Abbildung 4.5: Massenspektrum von reinen Ar-Clustern der mittleren Clustergröße $< N >_{\mathrm{Ar}} = 200$. Aufgenommen mit dem Reflektron mit Elektronenstoßionisation ($E_{\mathrm{kin}} = 160$ eV)

In Abb. 4.5 ist ein repräsentatives Massenspektrum reiner Ar-Cluster dargestellt. Die neutrale Clustergrößenverteilung ist konnte erfolgreich durch eine Log-Normalverteilung beschrieben werden.[124,125] Diese Verteilung hat die Form:

$$f(N) = \frac{1}{N\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(\ln N - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \qquad (4.2)$$

$$\text{wobei :} \qquad \mu = \ln\left(\frac{< N >^2}{\sqrt{S^2 + < N >^2}}\right)$$

$$\sigma^2 = \ln\left(\frac{S^2}{< N >^2} + 1\right)$$

Dabei ist S die Standardabweichung und $< N >$ die mittlere Clustergröße, σ und μ sind die Standardabweichung bzw. der Mittelwert des Größe $\ln(N)$. Die

Log-Normalverteilung besitzt ein Maximum $f(N_{\max})$ und zwar bei:

$$f'(N_{\max}) = 0 \quad \Leftrightarrow \quad N_{\max} = \exp\left(\mu - \sigma^2\right) \tag{4.3}$$

Ersetzt man σ^2 nach Gl. 4.2 auf der gegenüberliegenden Seite, so ist das Verhältnis aus mittlerer Clustergröße zur Clustergröße im Maximum der Verteilung:

$$\frac{< N >}{N_{\max}} = \left(\frac{S^2}{< N >^2} + 1\right)^{\frac{3}{2}} \tag{4.4}$$

Es handelt sich daher insbesondere für den Fall, daß die Standardabweichung proportional zur mittleren Clustergröße ist, um eine Konstante:

$$S = a < N > \quad \Leftrightarrow \quad \frac{< N >}{N_{\max}} = \left(a^2 + 1\right)^{\frac{3}{2}} \tag{4.5}$$

Die in Abb. 4.5 auf der gegenüberliegenden Seite dargestellte Ar-Clustergrößenverteilung läßt sich durch die Parameter $< N >= 213$ und $a = 1/2.1$ optimal beschreiben. Obwohl das Maximum bei etwa $N_{\max,\mathrm{Ar}} = 150$ liegt, ist die mittlere Clustergröße $< N >_{\mathrm{Ar}} \approx 200$ doch deutlich höher.

Mehrfach geladene LiF-Cluster

Dieser Abschnitt behandelt Effekte, die auftreten, wenn in einem Flugzeitmassenspektrum mehrfach geladene Ionen auftreten. In Abb. 4.3 auf Seite 52 und Abb. 4.4 auf Seite 53 lassen sich zwar eindeutig Maxima der Clustergrößenverteilungen festlegen, diese spiegeln jedoch nicht die wahren Maxima der neutralen Clustergrößenverteilungen wider. Ein Blick auf das Spektrum b in Abb. 4.6 auf der nächsten Seite ($T_{\mathrm{Ofen}} = 738°$ C, $< N >_{\mathrm{Ar}} = 375$) zeigt, daß die Clustergrößenverteilung durch zwei Serien von Massenlinien bestimmt ist. Dies sind die Serien $\mathrm{Li(LiF)}_n^+$ und $\mathrm{Li_2(LiF)}_n^{++}$ $(n = 0, 1, 2, 3, \ldots)$. Für jede Linie der einfach geladenen Serie, gibt es genau eine Linie der doppelt geladenen Serie, die bei derselben Masse liegt. Damit ist also von jeder Massenlinie einfach geladener Cluster jeweils der Anteil der doppelt geladenen Cluster zu subtrahieren, um das wahre Verhältnis aus einfach und doppelt geladenen Clustern zu erhalten.

Das Verhältnis der Intensitäten der beiden Massenlinienserien ist offensichtlich 1 : 2, so daß man davon ausgehen muß, daß im Spektrum b in Abb 4.3 auf Seite 52 ($T_{\mathrm{Ofen}} = 738°$ C, $< N >_{\mathrm{Ar}} = 375$) die Zahl der einfach und doppelt geladene Clustern in etwa gleich ist. Spektrum c ($T_{\mathrm{Ofen}} = 750°$ C, $< N >_{\mathrm{Ar}} = 675$) besteht fast ausschließlich aus doppelt geladenen Clustern. In diesem Massenspektrum kann man auch erkennen, daß es noch eine weitere Reihe von Massenlinien gibt: $\mathrm{Li_3(LiF)}_n^{3+}$ $(n = 0, 1, 2, 3, \ldots)$. Wie bei den doppelt geladenen Clustern zuvor liegt

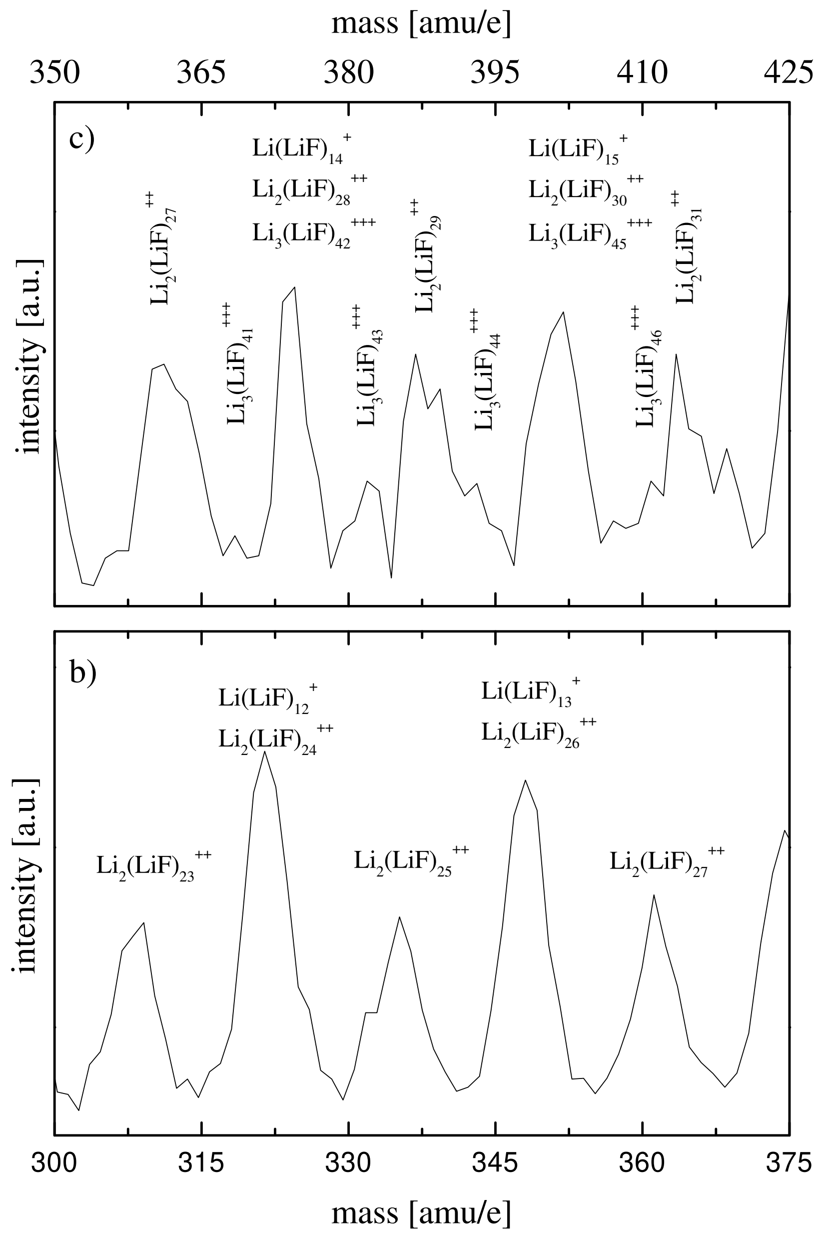


Abbildung 4.6: Vergrößerter Ausschnitt der Massenspektren b und c in Abb. 4.3 auf Seite 52.

hier jede dritte Massenlinie bei derselben Masse wie eine entsprechende einfach geladene Massenlinie. Man kann in diesem Fall davon ausgehen, daß die Massenlinien, die Massen einfach geladener Cluster entsprechen zu etwa 80% aus doppelt geladenen Clustern bestehen. Der Rest teilt sich zu mehr oder minder gleichen Teilen in einfach und dreifach geladenen Cluster auf. Die Clustergrößenverteilung wird daher vornehmlich durch doppelt geladene Cluster dominiert.

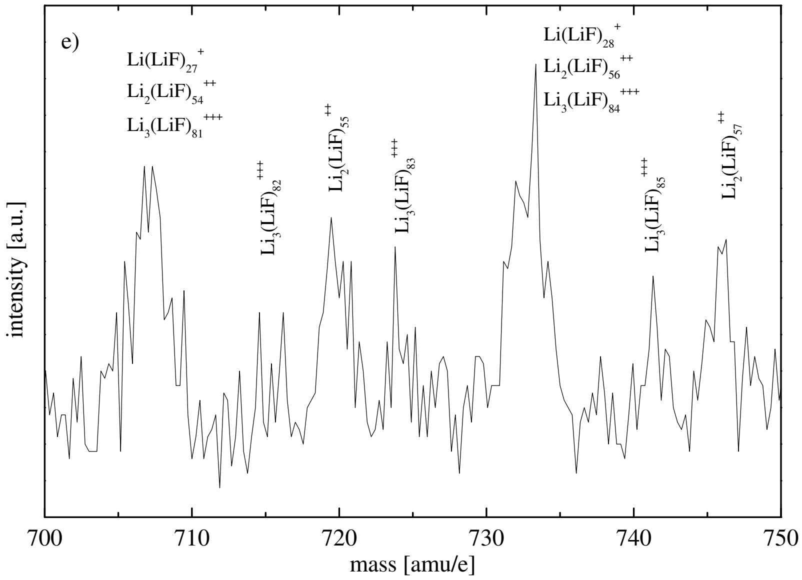


Abbildung 4.7: Vergrößerter Ausschnitt des Massenspektrums e in Abb. 4.4 auf Seite 53.

Analog verhält es sich in den Spektren d bis f in Abb. 4.4 auf Seite 53. Abb. 4.7 zeigt exemplarisch einen vergrößerten Ausschnitt des Spektrums e: man erkennt deutlich, daß der Hauptbestandteil Clustergrößenverteilung doppelt geladene Cluster sind. Der Rest verteilt sich auf einfach und dreifach geladene Cluster. Das *Rauschen* ist teilweise echt, z.T. aber auch durch die Isotopenverteilung des Li bedingt (siehe auch Abschnitt 4.2.4 auf Seite 66).

4.2.2 Der Konvertierungsfaktor für LiF-Cluster in Ar

Nachdem in Abschnitt 4.2.1 auf Seite 49 die grundlegenden Eigenschaften der Massenspektren für LiF-Cluster vorgestellt wurden, folgt nun eine kurze quantitative Analyse der Massenspektren. Diese Analyse beschränkt sich vor allem darauf herauszufinden, wie groß das Verhältnis c aus LiF-Clustergröße und ursprünglicher Ar-Clustergröße ist und ob es unter verschiedenen Clusterbildungsbedingungen konstant bleibt. Dabei wird nicht darauf eingegangen wo die einzelnen Bestandteile der Massenspektren ihren Ursprung haben. Dies ist Thema von Abschnitt 4.3 auf Seite 68.

Der Konvertierungsfaktor c errechnet sich wie folgt:

$$c = \frac{N_{\mathrm{max,Ar}}}{N_{\mathrm{max,LiF}}} \tag{4.6}$$

Ersetzt man $N_{\mathrm{max,Ar}}$ gemäß Gl. 4.5 auf Seite 55 und den Skalierungsregeln (Gl. 2.7 und Gl. 2.8 auf Seite 18), so erhält man für das Fehlerfortpflanzungsgesetz nach Gauß:[126]

$$\left(\frac{\triangle c}{c}\right)^2 = \left(\frac{\triangle N_{\mathrm{max,LiF}}}{N_{\mathrm{max,LiF}}}\right)^2 + \frac{9}{\left(1+\frac{1}{a^2}\right)^2}\left(\frac{\triangle a}{a}\right)^2 + 4.575^2\left(\frac{\triangle T_{\mathrm{Ar}}}{T_{\mathrm{Ar}}}\right)^2 + 4\left(\frac{\triangle p_{\mathrm{Ar}}}{p_{\mathrm{Ar}}}\right)^2 \tag{4.7}$$

Angenommen der Druck p_{Ar} sei 5 mbar genau und die Temperatur T_{Ar} auf

	T_{Ofen} [°C]	N_{Ar}	$p_{\mathrm{Ar}}[mbar]$	$N_{\mathrm{max,Li}}$	c
b	738	375	90	13 ± 1	20.61 ± 3.33
c	750	675	115	17 ± 2	28.36 ± 4.86
d	750	340	80	21 ± 2	11.57 ± 2.09
e	760	1350	200	36 ± 5	26.78 ± 4.62
f	770	3300	250	57 ± 7	41.34 ± 4.32

Tabelle 4.1: Verhältnis des Maximums der Ar-Clusterverteilung und des Maximums der LiF-Clusterverteilung ohne Berücksichtigung des Ionisationsgrades der LiF-Cluster.

80 K ± 1.5 K genau bestimmt, und schätzt weiterhin mit Hilfe von Abb. 4.5 auf Seite 54 das Verhältnis aus Standartabweichung und mittlerer Clustergröße zu $1/a = 2.1 \pm 0.1$ ab, so folgen für den Konvertierungsfaktor c die in Tab. 4.1 angegebenen Werte. Es scheint weder eine Abhängigkeit mit der Clustergröße zu existieren noch ist das Verhältnis konstant. Jedoch ist zu bemerken, daß in dieser Aufstellung in keiner Weise der Ionisationsgrad der LiF-Cluster berücksichtigt wurde. Wie schon im vorangegangen Abschnitt angedeutet, besteht die Clustergrößenverteilung im mittleren Massenspektrum in Abb. 4.3 auf Seite 52 zu gleichen Teilen aus einfach geladenen und doppelt geladenen Clustern. Das wahre Maximum der Clustergrößenverteilung liegt also um das 1.5-fache höher. Analog dazu wurde für das obere Massenspektrum in Abb. 4.3 auf Seite 52 gezeigt, daß die Clustergrößenverteilung hauptsächlich aus doppelt geladenen Clustern

	T_{Ofen} [°C]	N_{Ar}	$p_{\text{Ar}}[mbar]$	$N_{\text{max,Li}}$	c
b	738	375	90	19.5 ± 1.5	13.74 ± 2.22
c	750	675	115	34 ± 4	14.18 ± 2.43
d	750	340	80	21 ± 2	11.57 ± 2.09
e	760	1350	200	72 ± 4	13.39 ± 2.31
f	770	3300	250	171 ± 21	13.78 ± 2.16
					$\Rightarrow \quad < c > = 13.33 \pm 1.01$

Tabelle 4.2: Verhältnis des Maximums der Ar-Clusterverteilung und des Maximums der LiF-Clusterverteilung unter Berücksichtigung der Korrektur bezüglich des Ionisationsgrades der LiF-Cluster.

besteht. Das wahre Maximum ist hier also bei der doppelten Masse. Analoges gilt für die Massenspektren in Abb. 4.4 auf Seite 53. Aufgrund der Ionisation durch Elektronenstoß ist hier jedoch die Wahrscheinlichkeit der Mehrfachionisation kleiner 5%, so daß im untersten Massenspektrum nahezu ausschließlich einfach geladenen Cluster die Größenverteilung dominieren. Das mittlere Massenspektrum in Abb. 4.4 auf Seite 53 ist nun wieder durch doppelt geladene Cluster, das oberste sogar durch dreifach geladene Cluster dominiert. Die bislang ermittelten Werte für $N_{\text{max,Li}}$ sind also um den Faktor 2 bzw. drei zu erhöhen. Unter Berücksichtigung mehrfachgeladener LiF-Cluster ergeben sich nun die in Tab. 4.2 aufgelisteten Konvertierungsfaktoren c, die alle im Rahmen der Meßgenauigkeit in Einklang mit dem Mittelwert des Konvertierungsfaktor $< c > = 13.33 \pm 1.01$ sind.

Unberücksichtigt bleibt bislang die Gültigkeit der Skalierungsregeln (Gl. 2.7 und Gl. 2.8 auf Seite 19). Im allgemeinen gilt die Gl. 2.7 als gesichert, jedoch ist die daraus bestimmte mittlere Clustergröße nicht leicht zu bestimmen. Der in Gl. 2.8 vorgestellte empirische Zusammenhang ist aufgrund einer theoretischen Simulation der Fragmentation von Edelgasclustern nach Elektronenstoßionisation aufgestellt worden.[33,94] Das Problem ist, aus einer bekannten Clusterionengrößenverteilung auf die ursprüngliche neutrale Clustergröße zu schließen. Hierbei kann der systematische Fehler durchaus 100% betragen. In diesem Sinne ist der Konvertierungfaktor $< c > = 13.33 \pm 1.01$ mit einem kleinen relativen Fehler behaftet, unterliegt aber genau demselben systematischen Fehler, wie Gl. 2.8.

Was bedeutet dies ? Der Konvertierungfaktor $< c > = 13.33 \pm 1.01$ sagt aus, daß bei der Bildung von LiF-Clustern in Ar-Clustern pro LiF-Molekül im Mittel 13.33 Ar-Atome Abdampfen. Auf den ersten Blick erscheint diese Zahl recht gering, insbesonderen, wenn man bedenkt, daß die Ar-Atome im Cluster nur durch die relativ schwache Van-der-Waals-Wechselwirkung gebunden sind, die LiF-Moleküle jedoch durch ionische Bindungen, den stärksten Bindungstyp, den es gibt. Bei genauerer Betrachtung kommt es jedoch bei der Bildung eines ionischen Kristalls zu auch zu einer Vielzahl von abstoßenden Bindungen, so daß die Gesamtbindungsenergie im Vergleich zu kovalent gebundenen Kristallen relativ gering ist (Stichwort: Madelungkonstante[127]). So gilt für die Bildung eines LiF-Kristalls aus Atomen:[128]

$$\mathrm{Li} + \mathrm{F} \longrightarrow \mathrm{LiF}_{\mathrm{cryst.}} \qquad : \triangle_{\mathrm{f}} H^{\circ} = -6.38 \text{ eV pro Molekül} \tag{4.8}$$

Davon entfallen aber auf die Bildung des LiF-Moleküls schon 5.96 eV.[103] Die Reaktion 4.8 gibt jedoch den Vorgang, der bei der Clusteraggregation stattfindet nur unzureichend wieder. Hier werden Gasförmige LiF-Moleküle kondensiert:[128]

$$\mathrm{LiF}_{\mathrm{g}} \longrightarrow \mathrm{LiF}_{\mathrm{cryst.}} \qquad : \triangle_{\mathrm{vap}} H = -1.52 \text{ eV pro Molekül} \tag{4.9}$$

Zum Vergleich: die Bindungsenergie im Ar-Festkörper beträgt 88.8 meV pro Atom.[2,129] Unter Verwendung des Konvertierungfaktors $< c > = 13.33 \pm 1.01$ erhält man damit im Mittel (1.18 ± 0.09) eV $= < c > \cdot 0.0888$ eV abgeführte Bindungsenergie für jedes kondensierten LiF-Molekül. Ein Wert, dessen Abweichung, zu dem in Reaktion 4.9 angegebenen Wert, lediglich 20% beträgt. Zwei Effekte sind hierbei jedoch zu berücksichtigen:

- Es ist unbekannt wieviel Energie durch die abdampfenden Ar-Atome zusätzlich in Form von kinetischer Energie abgeführt wird.
- Alle Energien sind jeweils für den Festkörper, d.h. den Grenzfall unendlich vieler Atome/Moleküle pro Cluster. Nun ist jedoch die Zahl der Ar-Atome pro Cluster deutlich größer als die der Moleküle pro LiF-Cluster.

Zusammenfassen läßt sich sagen, daß in diesem Abschnitt der Konvertierungsfaktor für die Bildung von LiF-Clustern in Ar-Clustern ermittelt wurde. Die Abweichung vom Erwartungwert gemäß Gl. 2.11 auf Seite 28 ist, aufgrund der Verwendung einiger Näherungen, gering. Obwohl der relative Fehler in der Bestimmung des Konvertierungsfaktors $< c >$ unter 10% ist, ist zu berücksichtigen, daß der absolute Fehler durch die Gültigkeit der Gl. 2.8 auf Seite 19, d.h. der Umrechnung von Γ^* in die mittlere Clustergröße, bestimmt ist. Das Problem hierbei ist die Bestimmung der neutralen Clustergröße. Aufgrund einiger Veröffentlichungen ist hier leider ein absoluter Fehler von bis zu 100% zu erwarten.[130]

4.2.3 Innerschalenabsorption

Dieser Abschnitt widmet sich der Frage, inwiefern die LiF-Cluster, in den in Kap 4.2.1 auf Seite 49 dargestellten Massenspektren, frei von Ar sind. Zunächst gilt es daher zu zeigen, daß die Clusteraggregationsquelle freie LiF-Cluster herstellen kann und unter welchen Bedingungen dies der Fall ist.

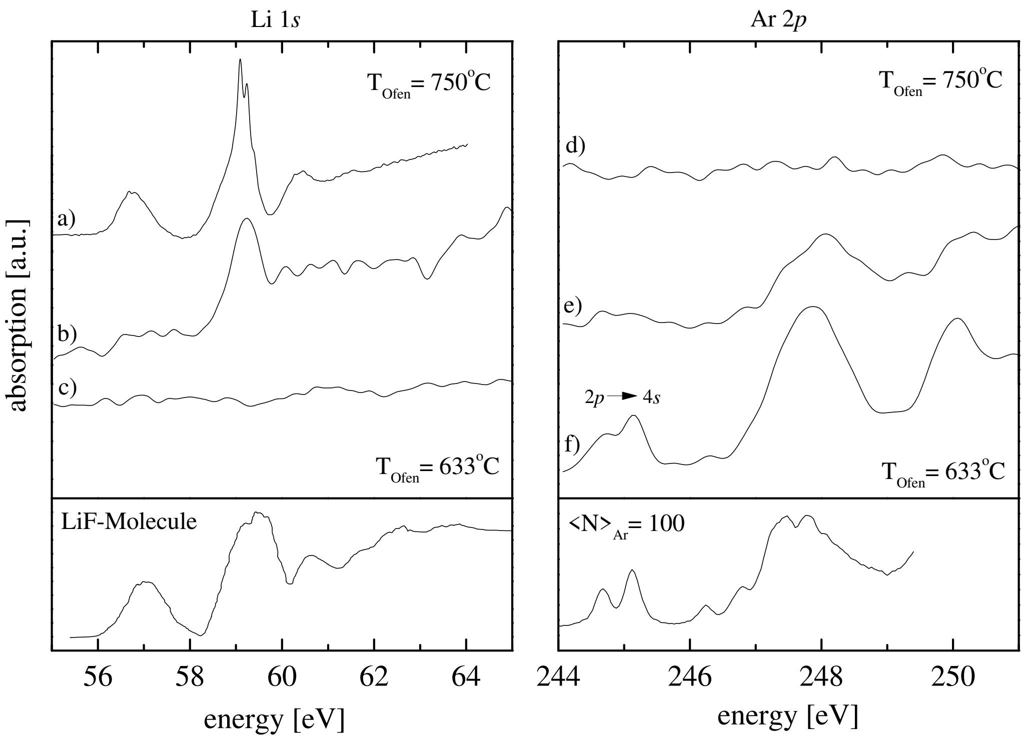


Abbildung 4.8: Innerschalenabsorption von LiF-Clustern verschiedener Anteile an Ar-Restbedeckung an der Li-1s Kante und der Ar-2p Kante. Dargestellt sind die Spektren von Clustern der mittleren Größe $Ar_{160}(LiF)_{13}$ (c und f), $Ar_{160}(LiF)_{13}$ (b und e) sowie freier LiF-Cluster (a und d).

Abb. 4.8 zeigt die ersten Absorptionsmessungen an der inneren Schale von LiF-Clustern. Die primären Cluster bestanden aus Ar und hatten stets eine mittlere Größe von etwa $< N >_{\mathrm{Ar}} = 335$. Dargestellt ist der PIY der desorbierten Li^+-Ionen (PSD, siehe auch Seite 13): auf der linken Seite an der Li 1s-Kante ($\hbar\omega =$ 55 eV - 65 eV), auf der rechten Seite an der Ar 2p-Kante ($\hbar\omega = 244$ eV - 251 eV).

Das Li^+-Ion wurde gewählt, um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu optimieren. Abb. 4.9 auf der nächsten Seite zeigt einen Vergleich der partiellen Ionenausbeuten (PIY) des Li^+-Ions (a) und der Cluster $Li(LiF)^+_{19}$ bis $Li(LiF)^+_{24}$ (a'). Abgesehen vom stärkeren Untergrundrauchen zeigt das Clustersignal (a') keine Unterschiede zum Li^+-Signal (a). Ferner ist auch gezeigt worden,[131] daß sich die Li^+-Ausbeute analog zur totalen Elektronenausbeute (TEY) verhält, also

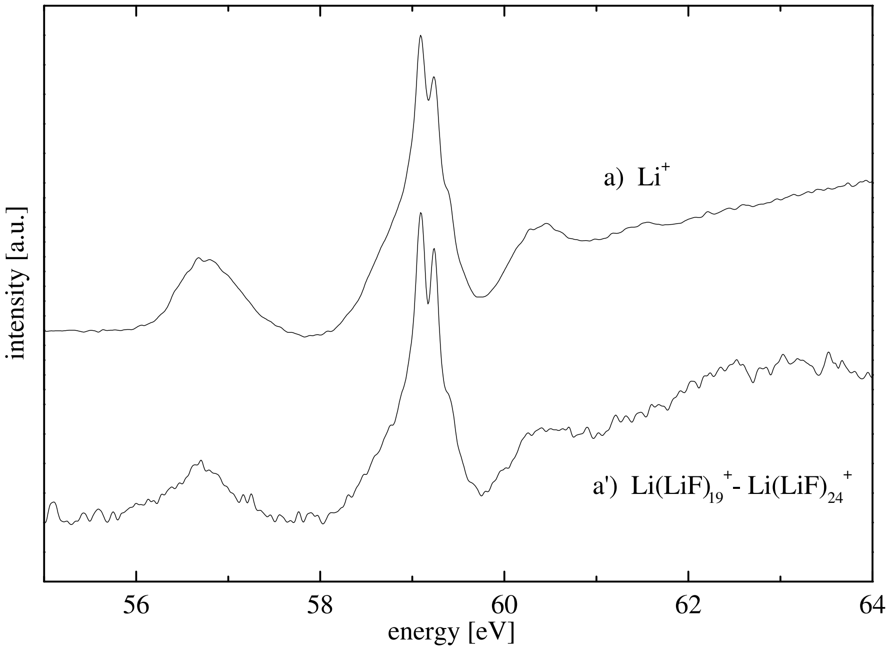


Abbildung 4.9: Vergleich des PIY des Li^+-Ions (a) der Masse 7 amu/e und der Cluster $Li(LiF)_{24}^+$ bis $Li(LiF)_{19}^+$ (a') der Massen 500 bis 635 amu/e.

auch die Absorption des Clusterstrahls widerspiegeln sollte. Zusätzlich ist in Abb. 4.8 die Absorption freier LiF-Moleküle dargestellt (LiF-Molekül). Ein Vergleich zeigt, daß die partielle Ioneneausbeute (PIY) des Li^+-Ions nicht auf freien LiF-Molekülen im Strahl basiert.

Während die Ar-Clustergröße durchweg konstant gehalten wurde, wurde der Partialdruck des LiF-Dampfes gesteigert, indem die Temperatur des Ofens von $T_{\text{Ofen}} = 633°$ C (unten) auf $T_{\text{Ofen}} = 750°$ C (oben) erhöht wurde. LiF hat bei diesen Temperaturen einen Partialdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar bis $3 \cdot 10^{-3}$ mbar.

Betrachtet man zunächst das unterste Spektrum ($T_{\text{Ofen}} = 633°$ C) der Li $1s$-Kante, so ist keine Absorptionsstruktur erkennbar. Hingegen zeigt die Absorption an der Ar $2p$-Kante bei der selben Temperatur eine starke Strukturierung, die der Absorption von freien Ar-Clustern der mittleren Größe $< N >_{\text{Ar}} = 100$ entspricht.[37] Steigert man die Ofentemperatur, so werden die Strukturen an der Ar $2p$-Kante schwächer und verschwinden schließlich bei einer Temperatur von $T_{\text{Ofen}} = 750°$ C vollständig. Gleichzeitig entwickeln sich deutliche Strukturen in der Absorption an der Li $1s$-Kante.

Im folgenden sollen die beobachteten Strukturen genauer diskutiert werden. Zunächst einmal ist nicht zu erwarten gewesen, daß man an der Ar $2p$-Kante überhaupt Struktur in der Absorption beobachtet. Schließlich ist ja der PIY des Li^+-Fragmentions aufgenommen worden. Da die Anregung eines Elektrons der inneren Schale eines Atoms elementspezifisch ist, kann man sicher sein, daß ursprünglich ein Ar-Atom ionisiert wurde. Da man aber die Absorption eines Ar-Cluster erhält, wenn man den PIY des Li^+-Fragments aufnimmt, muß ein Ladungstransfer zwischen Ar und LiF stattgefunden haben. Trotzdem an der Li $1s$-Kante keine Absorptionstruktur erkennbar ist, ist dies ein eindeutiger Hinweis auf das Vorhandensein von Mischclustern $Ar_n(LiF)_m$. Außerdem ist die mittlere Ar-Clustergröße von ursprünglich $< N >_{Ar} = 335$ auf etwa $< N >_{Ar} = 100$ zurückgegangen. Aufgrund der Anlagerung von LiF-Molekülen ist daher schon ein beträchtlicher Teil des Ar-Clusters abgedampft.

Zur Beschreibung des Ladungstransferprozesses kommen zwei unterschiedliche Mechanismen in Frage:

- Das $2p^{-1}$-Loch eines Ar-Atoms zerfällt in einem intraatomaren Augerprozeß. Zurück bleibt ein mehrfach geladenes Ar-Ion. Nach dem Ladungstransfer befinden sich die Löcher im Leitungsband[132] des LiF im Mischcluster, sofern der Begriff Leitungsband in diesen Dimensionen schon angemessen ist. Das energetisch tiefer liegende Leitungsband[2,133] der Ar-Hülle ist wieder vollständig mit Elektronen besetzt, so daß bei der, aufgrund der freiwerdenden Relaxationsenergie, folgenden Fragmentation die positiven Ladungen auf dem LiF-Cluster verbleiben. Dieser stabilisiert die Ladung durch Abdampfen von neutralen F-Atomen, die nur eine sehr schwache Bindung zu Li^+-Ionen haben.[134–136] Genau genommen ist noch nicht einmal klar, ob die F-Atome den Ursprungscluster vor der Fragmentation verlassen oder erst danach, da sie auch in einer Ar-Matrix über eine sehr hohe Mobilität verfügen.[137] Dieser Aspekt wird in Abschnitt 4.3 auf Seite 68 genauer untersucht.

- Ausgehend von dem Ar $2p^{-1}$-Loch findet ein interatomaren Augerprozeß statt.[30–32] Es handelt sich also um einen Einschrittprozeß. Dabei geht man davon aus, daß der Augerzerfall des Loches kein atomarer Prozeß ist, sondern die gesamte elektronische Umgebung des $2p^{-1}$-Loches an dessen Relaxation teilnimmt, so daß direkt Elektronen aus dem Leitungsband des LiF-Clusters entfernt werden. Als Endzustand erhält mehrere Kationen mit geringem Abstand zueinander, so daß Li^+-Ionen aufgrund der Coulombabstoßung desorbieren. Der Verlust von neutralen F-Atomen ist auch hier die Folge.

Welcher der beiden Prozesse dominiert, kann an dieser Stelle nicht entschieden werden. Die Übereinstimmung der partiellen Ausbeuten der Li^+-Ionen und des

Clustersignals (vgl. Abb. 4.9) deutet jedoch auf den interatomaren Augerprozeß hin. Anhand der detailierten Analyse von Massenspektren freier und Ar-bedeckter Alkalihalogenidcluster wird in Abschnitt 4.3 auf Seite 68 noch einmal der Ladungstransferprozeß diskutiert.

Eine Analyse von Teilen der Absorptionsstruktur in Abb. 4.8 dienen der Untersuchung, in welcher Zusammensetzung die $Ar_n(LiF)_m$-Mischcluster vorliegen. Dazu betrachtet man die Doppelstruktur um 245 eV in der Absorption an der Ar $2p$-Kante (siehe v.a. Spektrum f). Sie ist dem elektronischen Übergang $2p_{\frac{3}{2}} \rightarrow 4s$ zuzuordnen, der im Cluster in zwei Komponenten aufgespalten ist. Der höherenergetische Teil (245.14 eV) kann Übergängen von Volumenatomen zugeordnet werden, der niederenergetische Teil (244.73 eV) Oberflächenatomen. Der Zusammenhang zwischen mittlerer Ar-Clustergröße $< N >_{\mathrm{Ar}}$ und dem Intensitätsverhältnis von Volumen- zu Oberflächenanteil ist für reine Ar-Cluster bekannt.[37] Ein Vergleich mit diesen Daten deutet auf eine mittlere Clustergröße von etwa $< N >_{\mathrm{Ar}} = 100$ hin. Da aber das Verhältnis der beiden Intensitäten zueinander nur eine Aussage über das Verhältnis von Oberflächen- zu Volumenatomen eines Ar-Clusters liefert, muß man davon ausgehen, daß im Fall eines Mischclusters die wahre Clustergröße eine andere ist. Ar-Cluster, bestehend aus weniger als 200 Atomen, haben überwiegend Ikosaederstruktur.[7,8,38,138–145] Dabei werden die Atome in Schalen um ein Zentralatom angeordnet. Die Zahl der Atome pro Cluster ist:[146]

$$N(n) = \frac{10}{3}n^3 + 5n^2 + \frac{11}{3}n + 1 \tag{4.10}$$

Dabei ist n die Zahl der Schalen beginnend bei dem Zentralatom mit $n = 0$. Der atomare Fall ausgenommen, sind also

$$N_n = N(n) - N(n-1) = 10n^2 + 2 \tag{4.11}$$

Atome in der n-ten Schale. Betrachtet man $n \in \mathrm{IR}$, so ist $100 = N(2.57)$. Das Verhältnis aus Oberflächen- (N_n) zu Volumenatomen ($N(n-1)$) ist daher 2.13. Nimmt man an, daß es sich bei dem $Ar_n(LiF)_m$-Mischcluster um einen gleichmäßig Ar-bedeckten LiF-Cluster handelt, so erhält man für $Ar_{160}(LiF)_{13}$ dasselbe Verhältnis von 2.13. Zudem ist die Zahl der abgedampften Ar-Atome $(335 - 160 = 175)$ in exzellenter Übereinstimmung mit der Zahl der eingelagerten LiF-Moleküle $(13.33 \pm 1.01) \cdot 13 = 173.3 \pm 15.7$. Die Zahl 13 entspricht hierbei der Zahl der Atome der 0. und 1. Schale, die in dem oben konstruierten Ikosaeder fehlen. Es handelt sich also im untersten Absorptionsspektrum ($T_{\mathrm{Ofen}} = 633°$ C) in Abb. 4.8 auf Seite 61 mit hoher Wahrscheinlichkeit um einen LiF-Cluster der mittleren Größe $< N >_{\mathrm{LiF}} = 13$, der mit zwei Schalen Ar-Atomen bedeckt ist. Analog erhält man für das mittlere Spektrum in Abb. 4.8 $Ar_{55}(LiF)_{21}$. Es handelt sich also um einen LiF-Cluster der mittleren Größe $< N >_{\mathrm{LiF}}= 21$, der mit etwa einer Schale Ar-Atomen bedeckt ist. Obwohl nur noch 4 LiF-Moleküle zur vollständigen Konvertierung fehlen $4 = (335/13.33 - 21 = 55/13.33)$, ist der LiF_{21}-Cluster noch immer vollständig mit Ar bedeckt ist. Vergleicht man die Absorption an der Li 1s-Kante, so fällt auf, daß erst dann Struktur zu erkennen ist, wenn der LiF-Cluster mit weniger als zwei Schalen Ar bedeckt ist. Bei einer höheren Ar-Bedeckung scheint es nicht möglich, die Li-Atome im Cluster direkt zu ionisieren. Erhöht man die Ofentemperatur schließlich auf $T_{\mathrm{Ofen}} = 750°$ C, so zeigt der PIY der Li^+-Ions an der Ar 2p-Kante keine Struktur mehr. Dies belegt, daß kein Ladungstransfer mehr zwischen Ar und LiF stattfindet, oder mit anderen Worten die LiF-Cluster frei von Ar sind. Deutlich ausgeprägt ist nun auch die Absorptionsstruktur an der Li 1s-Kante.

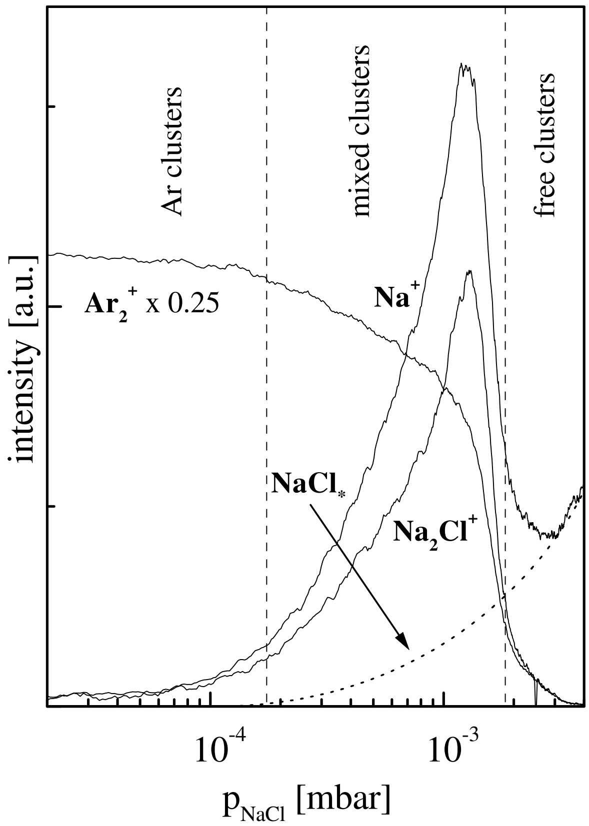


Abbildung 4.10: Definition der drei Arbeitsbereiche der Clusteraggregationsquelle am Beispiel von NaCl-Clustern. Dargestellt sind der PIY Ar-Dimers (Ar_2^+), sowie des Na-Monomers (Na^+) und des Dimers (Na_2Cl^+) in Abhängigkeit vom Partialdruck des NaCl-Dampfes im Ofen. $NaCl_*$ ist der geschätzte Anteil an NaCl-Molekülen, die direkt aus dem Ofen kommen.

Abschließend sollen hier noch einmal die neu gewonnen Erkenntnisse zusammengefaßt werden (zur Illustration siehe auch Abb. 4.10 auf der vorherigen Seite):

- Bei niedrigen Ofentemperaturen T_{Ofen} erhält man stark Ar-bedeckte LiF-Cluster. Man beobachtet ausschließlich die Absorption von Ar-Clustern wenn der PIY des Li^+-Fragmentions aufnimmt (*Ar-clusters*).
- Im mittleren Temperaturbereich des Ofens liegen leicht Ar-bedeckte LiF-Cluster vor, es wir sowohl Absorption von Ar- als auch LiF-Clustern beobachtet (*mixed clusters*).
- Bei hohen Ofentemperaturen T_{Ofen} existieren ausschließlich vollständig Ar-freie LiF-Cluster. Man kann nur an der Li $1s$-Kante Absorption beobachten (*free clusters*).

4.2.4 Die Isotopenverteilung des Li in LiF-Clustern

Abschließend zeigt dieser Abschnitt, wie man sich die hohe Auflösung des Detektors zunutze machen kann, um einzelne Linien im Massenspektrum zuordnen zu können. Abb. 4.11 auf der gegenüberliegenden Seite zeigt einen Ausschnitt eines Massenspektrums, das mit Hilfe des Reflektrons aufgenommen wurde. Dargestellt ist als durchgezogenen Linie ein untergrundkorrigiertes Massenspektrum von Mischclustern aus Ar und LiF ionisiert durch Elektronenstoß mit Elektronen der kinetische Energie 160 eV. Als Histogramm ist die zu erwartende Isotopenverteilung aufgetragen. Dabei wurde anhand der Maxima jeweils willkürlich skaliert.

In der Natur existieren zwei Li-Isotope: 7.5% ^{6}Li (6.015 amu) und 92.5% ^{7}Li (7.016 amu). Ferner existiert nur ein natürliches F-Isotop: ^{19}F (18.998 amu). Ar besteht zu 99.6% aus ^{40}Ar (39.962 amu), weshalb der Anteil an ^{36}Ar (0.34%) und ^{38}Ar (0.06%) hier vernachlässigt werden soll. Aufgrund dieser Isotopenverteilung existieren $n+1$ verschieden Massen zu jedem Li_nF_{n-1}-Cluster. Die relative Verteilung errechnet sich wie bei einem Urnenexperiment†:

$$P_n(m) = 0.075^m \cdot 0.925^{n-m} \cdot \begin{pmatrix} n \\ m \end{pmatrix} \tag{4.12}$$

Dabei ist m die Anzahl der ^{6}Li-Atome, so daß $P_n(m)$ die relative Häufigkeit eines $^{6}Li_m{}^{7}Li_{n-m}F_n$-Clusters der Masse

$$M_n(m) = m \cdot 6.015\ \text{amu} + (n-m) \cdot 7.016\ \text{amu} + n \cdot 18.998\ \text{amu} \tag{4.13}$$

†Urnenexperiment mit Zurücklegen: Der Anteil schwarzer Kugeln in einer Urne sei p. Zieht man aus dieser Urne n Kugeln mit Zurücklegen, so gilt für die Anzahl Z der gezogenen schwarzen Kugeln $P(Z=m) = p^m \cdot (1-p)^{n-m} \cdot \begin{pmatrix} n \\ m \end{pmatrix}$

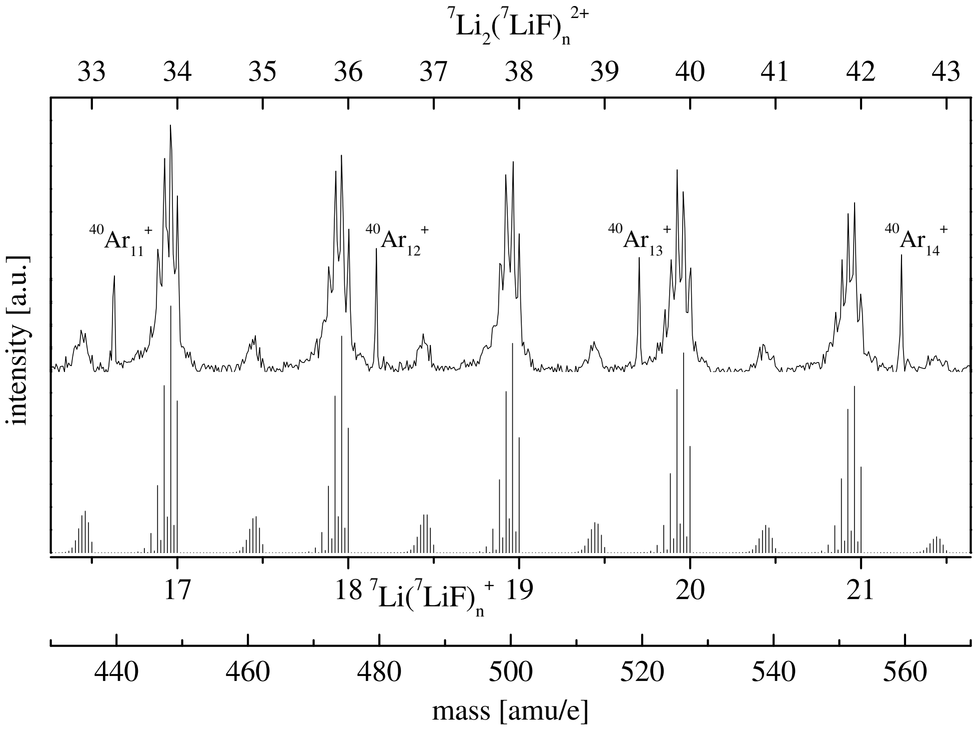


Abbildung 4.11: Simulation der Isotopenverteilung von LiF-Clustern im Vergleich zum Experiment

ist. Dies führt dazu, daß schon ab 14 Li-Atomen Cluster mit jeweils einem ^{6}Li-Atom am Häufigsten sind. Ab 26 Li-Atomen sind es zwei ab 38 Li-Atomen drei ^{6}Li-Atome, usw. Wichtig wird dieser Effekt, wenn man nun mehrfach geladene Cluster $(\mathrm{Li}_k(\mathrm{LiF})_n^{k+}$ der Masse $\frac{n+k}{k}m_{\mathrm{Li}} + \frac{n}{k}m_{\mathrm{F}})$ berücksichtigt, wie sie auch in Abb. 4.11 vorkommen. An jeder Position eines einfach geladenen LiF-Clusters im Massenspektrum liegt in erster Näherung auch die Masse jeweils eines Cluster aller Serien mehrfach geladener Cluster. Für das oben dargestellte Beispiel bedeutet dies, daß an der Position der $\mathrm{Li(LiF)}_{19}^+$-Cluster (501.282 amu für reines ^{7}Li) eben auch die $\mathrm{Li_2(LiF)}_{38}^{++}$-Cluster liegen. Bei genauerer Betrachtung liegt das Maximum der einfach geladenen Cluster aufgrund der Isotopenverteilung bei $^6\mathrm{Li}^7\mathrm{Li}_{19}\mathrm{F}_{19}^+$ (500.29 amu), das der doppelt geladenen bei $^6\mathrm{Li}_3{}^7\mathrm{Li}_{37}\mathrm{F}_{38}^{++}$ (499.79 amu). Die Massenverteilung der LiF-Cluster um 500 amu ist daher eine Summe aus beiden Verteilungen. Ohne diesen Effekt ließe sich nicht die Überhöhung der relativen Intensitäten zu kleineren Massen hin erklären. Die sehr scharfen Linien bei 439.58 amu, 479.544 amu, ... sind Ar-Cluster (Ar_{11} -

Ar_{14}). Weitere Massenlinien sind in Abb. 4.11 nicht zu erkennen.

Durch Analyse der relativen Häufigkeiten der Isotopenverteilung des Li und Verwendung der exakten Isotopenmassen ist es möglich, alle Linien im Massenspektrum zu identifizieren. Die Daten können genauer als 0.1 amu bei 500 amu kalibriert werden.

4.3 Massenspektroskopie nach Innerschalenanregung

Dieser Abschnitt betrachtet die verschiedenen Fragmente, die, infolge der Ionisation mit Synchrotronstrahlung, im Massenspektrum nachweisbar sind. Dabei soll systematisch die Entwicklung unterschiedlicher Alkalihalogenidcluster untersucht werden, die jeweils in Ar-Clustern hergestellt wurden. Es wird nicht darauf eingegangen, wie groß die Cluster vor der Ionisation waren. Vielmehr soll ein Einblick gegeben werden inwiefern das Vorhandensein einer Ar-Hülle die Verteilung der Fragmente beeinflußt. Die Einteilung richtet sich nach Abb. 4.10 auf Seite 65. Zunächst behandelt Abschnitt 4.3.1 Ar-bedeckte Alkalihalogenidcluster (*mixed clusters*). Es handelt sich dabei um eine Bedeckung von etwa 1 bis 2 Monolagen Ar. Abschnitt 4.3.2 auf Seite 74 widmet sich freien Alkalihalogenidclustern (*free clusters*). Wie in Abb. 4.10 angedeutet, kann man davon ausgehen, daß sich höchstens einzelne Ar-Atome noch auf der Clusteroberfläche befinden.

4.3.1 Ar-bedeckte Alkalihalogenid-Cluster

Abb. 4.12 auf der gegenüberliegenden Seite zeigt die Massenspektren verschiedener schwach Ar-bedeckter Alkalihalogenidcluster. Es handelt sich dabei im einzelnen um CsI im oberen Massenspektrum, NaCl in der Mitte und LiF unten. Die einzelnen Massen der Elemente sind in Tab. 4.3 auf Seite 70 aufgeführt. Richtet man zunächst den Blick auf Spektrum a in Abb. 4.12, so dominieren zwei Massenserien. Es sind dies die einfach geladenen Cluster $Cs(CsI)_n^+$ und die hier erstmals beobachtete Reihe der $CsAr_n^+$-Fragmente. Da die Anregungsenergie auch hier im Bereich der Elektronen der inneren Schale des Ar liegt, kann man davon ausgehen, daß ursprünglich stets Ar ionisiert wurde. Auch in diesem Fall findet offensichtlich ein Ladungstransfer zum CsI-Cluster statt und führt unter Abspaltung von I-Atomen zu der bekannte Serie einfach geladener $Cs(CsI)_n^+$-Cluster.[112] Die auftretende Serie der $CsAr_n^+$-Fragmente ist neu. Dies sind kleine Ar-Cluster an die jeweils ein Cs-Atom gebunden ist. Sie ist ein eindeutiger Beleg für das Vorhandensein einer Ar-Bedeckung des CsI-Clusters. Es unklar, warum

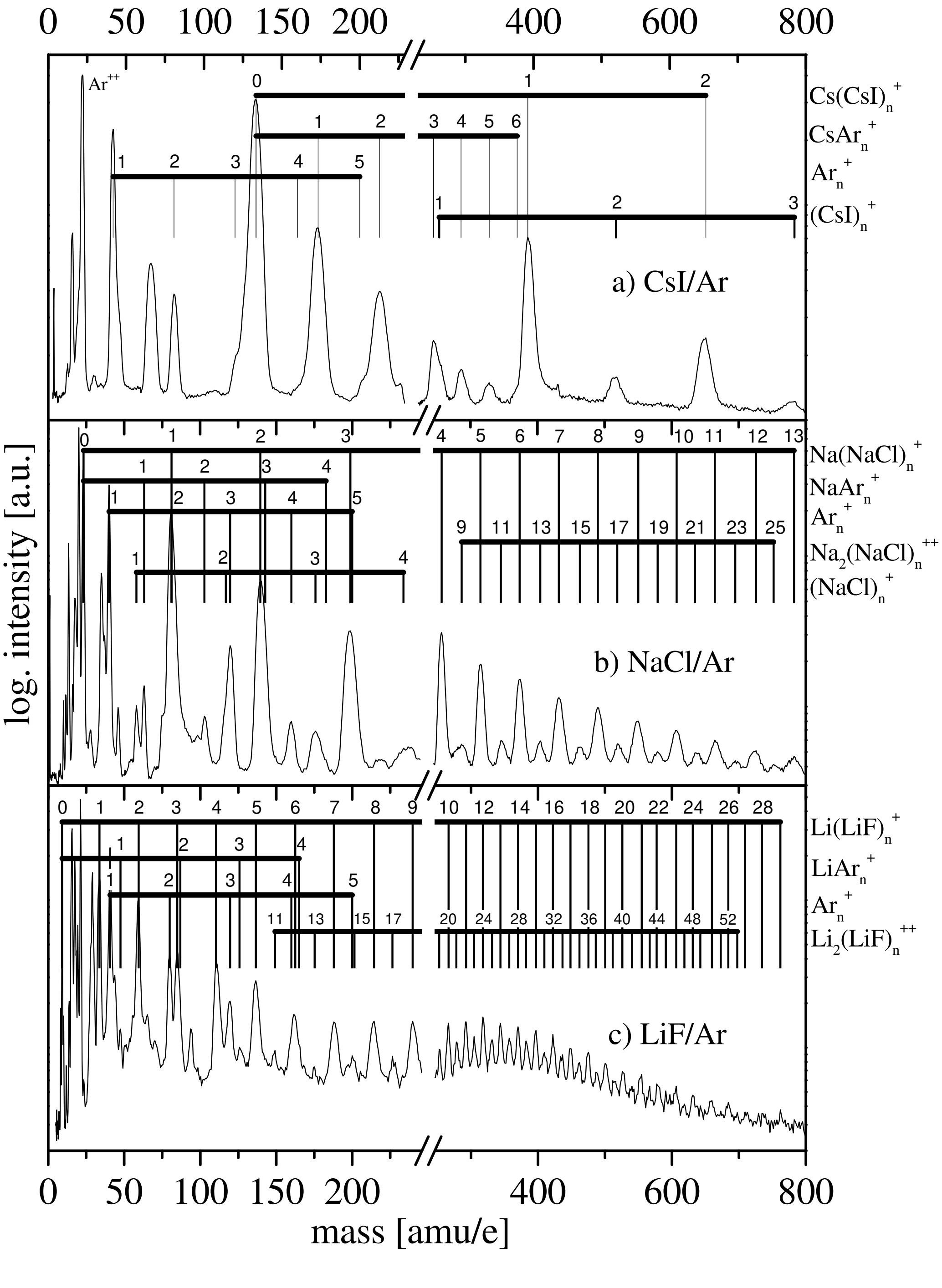


Abbildung 4.12: Ar-bedeckte Alkalihalogenidcluster, die mit der neuen Clusteraggregationsquelle hergestellt wurden: CsI (a), NaCl (b) und LiF (c). Aufgenommen mit dem TOF und Photoionisation mit Synchrotronstrahlung ($\hbar\omega = 257$ eV).

Element	Masse [amu]	
Li	7.5%	6.0
	92.5%	7.0
Na		23.0
Cs		132.9
F		19.0
Cl	75.8%	35.0
	24.2%	37.0
I		126.9

Tabelle 4.3: Natürliche Isotopenverteilung verschiedener Alkalimetalle und Halogene (Aus Kuchling[126]).

die $Cs_2IAr_n^+$-Serie fehlt (siehe $Ar_2He_n^+$ für Ar in He).[147]Zwei Erklärung sind hier möglich

- Im Fall der He-Cluster stellte das Ar nur eine Dotierung dar.[147] Im Gegensatz dazu besaßen die CsI-Cluster nur eine Ar-Bedeckung. Die $Cs_2IAr_n^+$-Serie ist daher nicht stark genug um nachgewiesen werden zu können.
- Weil das I-Atom fehlt, kann man sicher sein, daß die positive Ladung in der $CsAr_n^+$ auf dem Cs-Atom lokalisiert ist, das damit die elektronische Konfiguration des Xe besitzt. Ein Element, das bekanntermaßen substitutionell in eine Ar-Matrix eingebaut wird.[39] Das zusätzliche CsI-Molekül ist nun in Konkurenz mit der Ar-Hülle. Man kann sich vorstellen, daß entweder das CsI-Molekül oder die Ar-Hülle im Sinne der Energieminimierung abdampft. Eine analoge Zuordnung ist im Falle von Ar in He-Clustern nicht möglich, da sich die Ladung entweder in einem He_2^+-Dimer oder in der Ar-Dotierung lokalisiert.[147]

Da die positive Ladung muß auf dem Cs-Atom lokalisiert ist, sollte man eine $Cs_2Ar_n^{++}$-Serie erwarten. Dies ist eine Serie, die in dem vorliegenden Massenspektrum nicht vorhanden ist, denn sie entspräche doppelt geladenen Ar-Clustern,[148] die aufgrund der Coulomb-Abstoßung sofort zerbrechen sollten. Tatsächlich wurden doppelt geladene Ar-Cluster mit weniger als 90 Atome bislang nicht nachgewiesen worden.[93,149,150] Die Möglichkeit durch nicht sphärische Geometrie zwei Ladungen zu stabilisieren steht Edelgasclustern nicht im Gegensatz zu ionisch gebundenen Clustern zur Verfügung.[151]

Parallel zu der $CsAr_n^+$-Serie verläuft die Ar_n^+-Serie, die etwas schwächer ausgeprägt ist. Die Verhältnisse der Intensitäten beider Reihen zueinander deutet zudem darauf hin, daß die Lokalisierung der positiven Ladung auf dem Cs-Atom der bevorzugte Prozeß ist.

Abschließend läßt sich die Serie der einfach geladenen stöchiometrischen $(CsI)_n^+$-Clustern identifizieren. Zwar ist die Massendifferenz zu der bekannten $Cs_2(CsI)_n^{++}$-Serie nur 3 amu und die Linienbreite im Spektrum ein vielfaches davon. Jedoch gibt es Indizien, die auf die Existenz der stöchiometrischen Reihe hinweisen. Zunächst einmal liegt der Schwerpunkt der betreffenden Linien exakt auf den Massen, die den $(CsI)_n^+$-Clustern entsprechen. Da das Halogen in einem ionisierten Alkalihalogenidcluster nur sehr schwach über Polarisationswechselwirkung gebunden ist, wird die stöchiometrische Reihe nur unter Bedingungen beobachtet, bei denen sehr kalte Cluster hergestellt werden.[112,152,153] Die stöchiometrische Reihe wird ausführlich am Beispiel des NaCl diskutiert.

Betrachtet man nun die NaCl-Cluster in Abb. 4.12 (Spektrum b), so dominiert auch hier die Serie nichtstöchiometrischer, einfach geladener $Na(NaCl)_n^+$-Cluster. Analog zu CsI existiert im Fall von Ar-bedeckten NaCl-Clustern die Ar_n^+-Fragmentreihe sowie die Serie der $NaAr_n^+$ Fragmentionen. Im Gegensatz zu CsI ($n = 1$ bis 7) bricht diese Reihe jedoch schon bei $n = 4$ ab. Das Na^+-Ion ist isoelektronisch zu Ne und hat, aufgrund der zusätzlichen Kernladung, einen kleineren Radius. Das Abbrechen der $NaAr_n^+$ bei $n = 4$ deutet darauf hin, daß sich die Ar-Atome um das Na^+-Ion anordnen und eine Tetraederstruktur bilden. Anders als bei CsI ist die Massendifferenz zwischen der stöchiometrischen Reihe $(NaCl)_n^+$ und der Serie der doppelt geladenen $Na_2(NaCl)_n^{++}$-Cluster mehr als 6 amu. Man kann daher im Massenspektrum die Reihe der doppelt geladenen Cluster eindeutig identifizieren. Sie erscheint ab $n \geq 9$ und setzt sich fort bis zur Grenze der maximal mit dem Detektorsystem nachweisbaren Masse. Für Massen kleiner als die des $Na_2(NaCl)_8^{++}$-Clusters ist die stöchiometrische $(NaCl)_n^+$-Serie eindeutig nachzuweisen. Man befindet sich hier genau auf der Grenze der Stabilität gegenüber Fragmentation. Doppelt geladene $Na_2(NaCl)_n^{++}$-Cluster können für $n < 8$ die zwei Ladungen nicht mehr stabilisieren.[109] Dies ist in hervorragender Übereinstimmung mit dem in der Literatur berichteten Wert.[110] Bei den stöchiometrischen $(NaCl)_n^+$-Clustern ist für $n > 4$ offensichtlich die durch die Ionisation dem Cluster freiwerdende Vibrationenergie größer als die Bindungsenergie des schwach gebundene neutralen Cl-Atoms: der Cluster relaxiert durch Abdampfen desselben. Das Auftreten der stöchiometrischen Serie ist auf den Mechanismus der indirekten Ionisation des NaCl-Clusters und der effektiven Kühlung der Ar-Hülle zurückzuführen. Man kann Annehmen, daß sich der NaCl-Cluster stets nahe dem vibratorischen Grundzustand befindet. Diese Argumentation gilt analog auch für CsI und bestätigt die Identifizierung der stöchiometrischen Reihe.

Wendet man nun den Blick zu LiF (Spektrum c in Abb. 4.12), so stellt man fest, daß es in diesem Fall keine $(LiF)_n^+$-Serie gibt. Diese, auf den ersten Blick erstaunliche, Tatsache ist auch schon im Fall von NaF-Clustern berichtet worden.[112] Die schwache Dipolbindung, induziert durch die Ladungen des Ionengitters, ist, im Fall des nur gering polarisierbaren F-Atoms, nicht stark genug, um stabilisiert zu werden.[109] Ungeachtet dieser Ausnahme reiht sich das Verhalten der LiF-Cluster jedoch gut in die bislang skizzierten Eigenschaften ein. Das Massenspektrum wird dominiert durch die Serie der einfach geladenen $Li(LiF)_n^+$-Cluster. Ähnlich stark ausgeprägt ist die Reihe der doppelt geladenen $Li_2(LiF)_n^{++}$-Cluster, die für $n \geq 11$ stabil sind. Auch für LiF existiert eine $LiAr_n^+$-Serie, die, wie auch bei NaCl, bei $n = 4$ abbricht. Die Argumentation bleibt auch hier die gleiche: Li^+ ist bei geringerem Radius isoelektronisch zu He. Analog zu NaCl liegt eine Tetraederstruktur nahe in der vier Ar-Atomen um das zentrale Li^+-Ion angeordnet sind. Die Überhöhung Intensität des $LiAr_4^+$-Ions im Vergleich zu $n = 1$ bis 3 deutet darauf hin, daß hier eine besonders stabile Konfiguration erreicht ist. Parallel zur $LiAr_n^+$-Serie existiert eine Ar_n^+-Reihe vergleichbarer Intensität.

MX	CsI	NaCl	LiF
$(MX)_n^+$	$n = 1 - 3^*$	$n = 1 - 4$	keine
$M(MX)_n^+$	$n = 0 - 2^*$	$n = 0 - 13^*$	$n = 0 - 29^*$
$M_2(MX)_n^{++}$	keine*	$n = 9 - 25^*$	$n = 11 - 53$
MAr_n^+	$n = 0 - 6$	$n = 0 - 4$	$n = 0 - 4$
Ar_n^+	$n = 1 - 5$	$n = 1 - 5$	$n = 1 - 5$

Tabelle 4.4: Zusammenstellung der beobachteten Ionen verschiedener Ar-bedeckter Alkalihalogenidcluster. M ist stets ein Alkalimetall, X ein Halogen (* begrenzt durch den Nachweisbereich des Massenspektrometers).

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß Ar-bedeckte Alkalihalogenidcluster nach Ionisation der Ar-Hülle in eine Vielzahl verschiedener Fragmente zerfallen, die verschiedenen Serien zugeordnet werden können (siehe Tab. 4.4). Dabei lokalisieren sich die positiven Ladungen fast ausschließlich auf den Aklalimetallatomen. Bei dotierten Ar-Clustern ist dies nicht mehr ohne weiteres zu erwarten, da sich die positive Ladung sehr schnell in einem Ar_2^+-Dimer lokalisiert.[154] Die dabei freiwerdende Bindungsenergie von etwa 1 eV führt dann zum sofortigen Zerfall des Clusters. Auszuschließen ist ein Ladungstransfer zur Dotierung jedoch nicht, da gezeigt wurde, daß positive Ladungen in He-Clustern eine mittlere freie Weglänge von drei bis vier Atomradien haben, bevor sie sich in einem He_2^+-Dimer oder in einer Dotierung lokalisieren.[147]

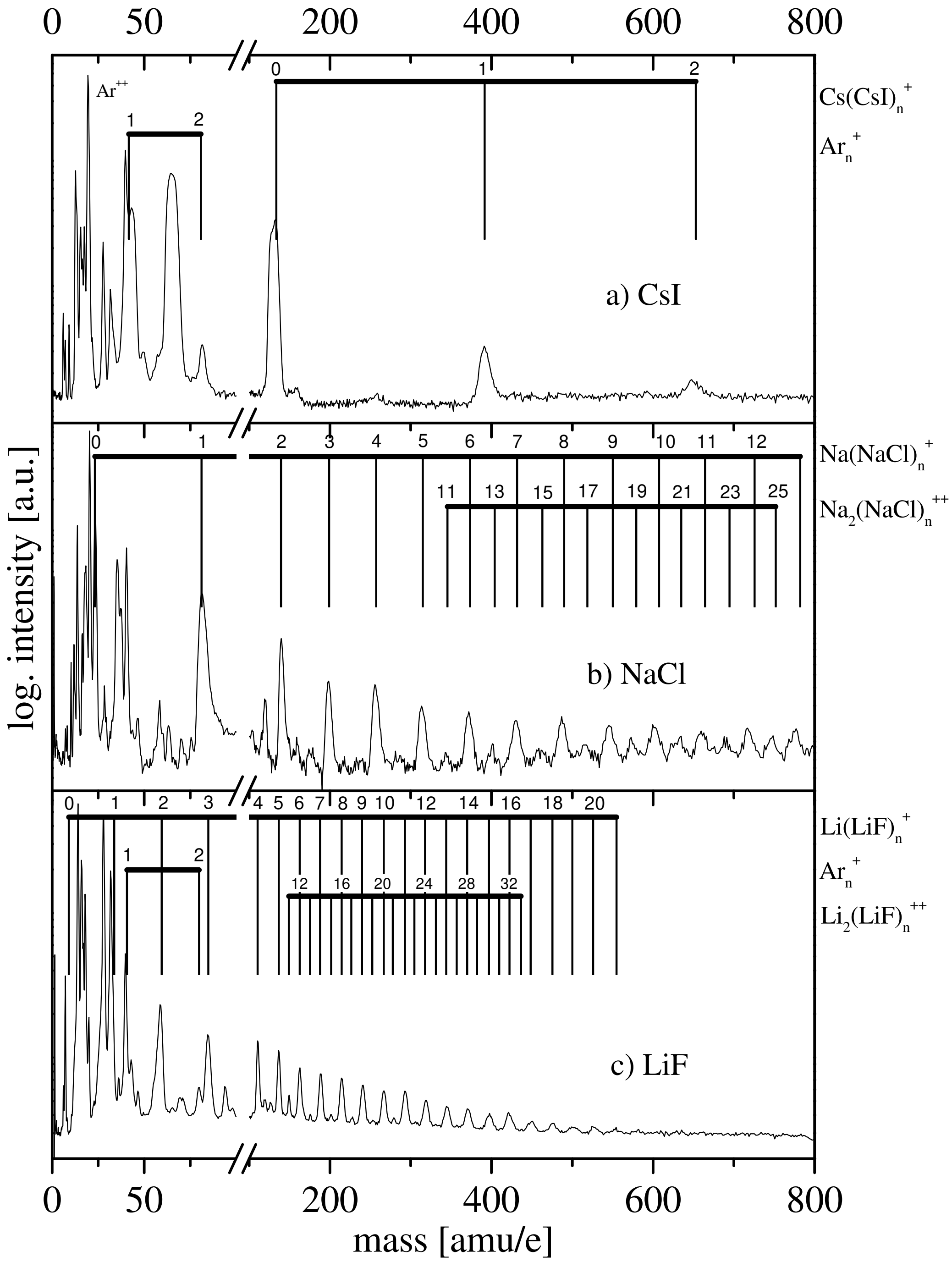


Abbildung 4.13: Ar-freie Alkalihalogenidcluster, die mit der neuen Clusteraggregationsquelle hergestellt wurden: CsI (a), NaCl (b) und LiF (c). Aufgenommen mit dem TOF und Photoionisation mit Synchrotronstrahlung ($\hbar\omega$ = 257 eV).

4.3.2 Freie Alkalihalogenid-Cluster

In diesem Abschnitt werden Massenspektren verschiedener freier Alkalihalogenidcluster diskutiert und die Unterschiede herausgearbeitet, die zu Ar-bedeckten Cluster bestehen. Abb. 4.13 auf der vorherigen Seite zeigt die Massenspektren von freien CsI-Clustern (a), NaCl-Clustern (b) und LiF-Clustern (c). Die Elementmassen sind in Tab. 4.3 auf Seite 70 aufgeführt.

Vergleicht man Abb. 4.13 und Abb. 4.12 auf Seite 69, so fällt auf, daß die Massenspektren nun deutlich weniger Linien zeigen als im Fall Ar-bedeckter Cluster. Zunächst einmal muß darauf hingewiesen werden, daß die Herstellungsbedingungen der Cluster (Ar-Clustergröße, Ofentemperatur) verschieden sind. Dies ist unter anderem ein Grund für die recht kleinen LiF-Cluster.

Wie zu erwarten war, sind die Linien der Ar_n^+-Serie verschwunden. Aufgrund des vollständigen Abdampfens der Ar-Hülle gibt es keine Ar-Moleküle mehr: man detektiert ausschließlich Ar-Ionen sowie einen verschwindend kleinen Anteil Ar_2^+-Dimere. Die Existenz dieser Dimere zeugt davon, daß das Ar im Clusterstrahl ursprünglich kondensiert war und beim Abdampfen vom Alkalihalogenidcluster nicht vollständig in einzelne Atome zerfällt. Weiterhin ist die Reihe der Ar-Cluster, die jeweils ein Alkalimetallion enthalten vollständig verschwunden. Auch dies ist ein eindeutiger Hinweis auf das Vorhandensein vollständig Ar-freier Cluster. Das Auftreten der Reihe doppelt geladener Cluster ist wie schon im letzten Abschnitt mit der Verteilung der einfach geladenen Cluster verbunden. Lediglich die minimale Clustergröße doppelt geladener NaCl-Cluster ist leicht zu höheren Massen verschoben.

Vollständig verschwunden ist die stöchiometrische $(MX)_n^+$-Serie. Mit etwas gutem Willen läßt sich noch das CsI^+-Ion identifizieren, das jedoch von einer ebenso schwachen $CsAr^+$-Linie begleitet wird. Ein Indiz für die Existenz einzelner Ar-Atome auf der Oberfläche der CsI-Cluster. Erinnert man sich daran, daß die stöchiometrische Serie bislang nur bei Ionisation mit niederenergetischen Elektronen beobachtet wurde[112] und das neutrale Halogenatom nur dann im Cluster stabilisiert werden kann, wenn dieser vibratorisch weitgehend relaxiert ist,[109] so ist die Erklärung für das beobachtete Verhalten offensichtlich: Die CsI-Cluster im Massenspektrum sind noch kalt genug, um nach der Ionisation ein stöchiometrisches Ion zu stabilisieren. Insbesondere der minimale Rest an Ar-Atomen auf der CsI-Clusteroberfläche deutet auf eine Temperatur im Bereich des flüssigen Ar hin. Im Fall von NaCl und LiF ist auch dieser Ar-Rest verschwunden und man kann über die Temperatur des Clusters zunächst nicht mehr sagen, als daß sie mindestens so hoch ist, wie die des flüssigen Ar. Das völlige Fehlen der stöchiometrischen Serie deutet jedoch auf eine höhere Temperatur hin. Dieses Verhalten wird im folgenden Abschnitt 4.3.3 genauer diskutiert.

Vergegenwärtigt man sich hingegen, daß die Größe der Cluster direkt mit der Größe der primären Ar-Cluster korreliert ist (Gl. 2.11 auf Seite 28), so muß man hier berücksichtigen, daß der Aufsammelprozeß von Alkalihalogeniden durch einen Ar-Cluster ein statistischer Vorgang ist. Während ein Teil der Ar-Cluster schon vollständig in Alkalihalogenidcluster umgewandelt wurde, verläßt ein anderer Teil die Streukammer mit einem kleinen Ar-Rest an der Oberfläche. Um vollständig Ar-freie Cluster zu erzeugen, ist es also notwendig die Streukammerlänge bzw. den Partialdruck des aufzusammelnden Materials so groß zu wählen, daß alle Ar-Cluster vollständig umgewandelt werden. Nachteilig wirkt sich aus, daß dadurch ein Großteil der Alkalihalogenidcluster frei von Ar sind bevor sie die Streukammer verlassen haben. Es daher kommt zu weiteren Stößen mit Alkalihalogenidmolekülen und Ar-Atomen, die zu einer Erhöhung der inneren Energie der Cluster führen: die Cluster heizen sich auf und können nach der Ionisation die neutrale Halogenatome nicht binden, so daß die stöchiometrischen Cluster zerfallen. Bislang noch nicht berücksichtigt ist die Größenverteilung der Ar-Cluster (siehe Abb. 4.5 auf Seite 54). Damit ist der Effekt des statistischen Aufsammelprozesses auf alle im Ar-Strahl vorhandenen Clustergrößen anzuwenden. Um vollständig Ar-freie Alkalihalogenidcluster herstellen zu können, ist es daher nötig, auch die größten Ar-Cluster vollständig umzuwandeln. Es ist also vorstellbar, daß unter diesen Bedingungen die Alkalihalogenidcluster, die aus mittelgroßen Ar-Clustern gebildet wurden, bereits heiß sind. Wahrscheinlich sind die kleinsten Cluster im Strahl, aufgrund der Vielzahl der Stöße, bereits zerfallen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß stets ein kleiner Anteil mit Ar-Rest an der Oberfläche im Strahl verbleibt, obwohl die überwiegende Mehrzahl der Cluster Ar-frei ist. Aufgrund der schwachen Wechselwirkung der Ar-Atome mit dem stark gebundenen Alkalihalogenidcluster, kann die Restbedeckung jedoch vernachlässigt werden. Werden die Bedingungen in der Clusterquelle gerade so eingestellt, daß an einem kleinen Teil der Alkalihalogenidcluster einige Ar-Atome verbleiben, erhält man kalte Cluster mit einer Temperatur nahe der von Ar-Clustern (in etwa 40 K). Dies sollten für die viele Experimente die optimalen Bedingungen sein. Abschließend sind in Tab. 4.5 auf Seite 77 die verschiedenen in Abb. 4.13 auf Seite 73 vorgefundenen Massenserien aufgelistet.

4.3.3 Die Entwicklung von CsI-Clustern in Abhängigkeit von der Ofentemperatur

In diesem Abschnitt soll die Entwicklung der Intensitätsverhältnisse im Massenspektrum mit steigender Temperatur am Beispiel von CsI demonstriert werden. Es wird erläutert, wie der optimale Clusterbildungsbereich zu finden ist und eine Abschätzung der Intensität der Clusteraggregationsquelle getroffen.

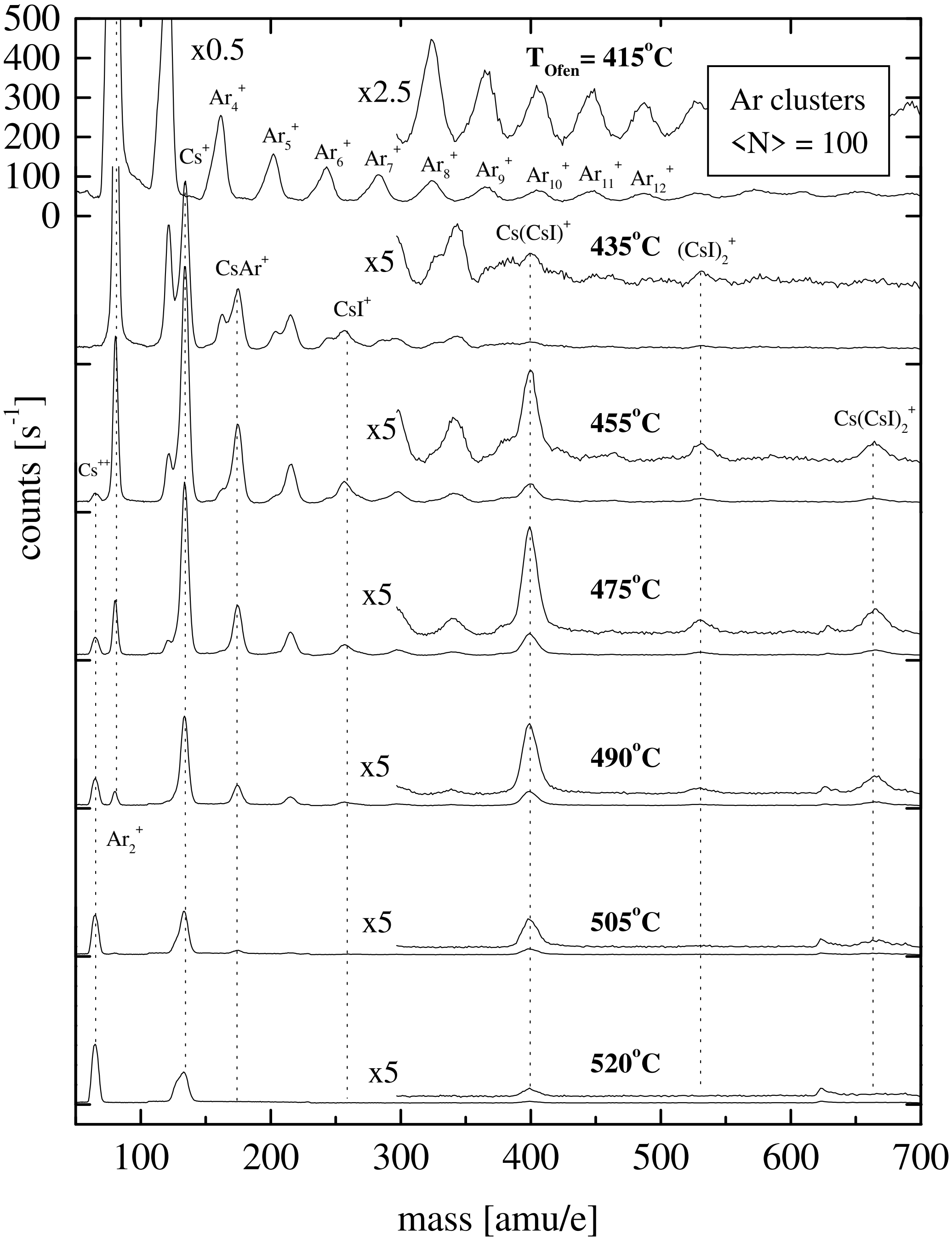


Abbildung 4.14: Entwicklung der Intensitäten von CsI-Cluster in Abhängigkeit von der Ofentemperatur T_{Ofen}. Die mittlere Ar-Clustergröße betrug stets $< N >_{\mathrm{Ar}} = 100$. Aufgenommen mit dem TOF und Photoionisation mit Synchrotronstrahlung ($\hbar\omega = 263$ eV).

MX	CsI	NaCl	LiF
$(MX)_n^+$	keine	keine	keine
$M(MX)_n^+$	$n = 0 - 2^*$	$n = 0 - 13^*$	$n = 0 - 21$
$M_2(MX)_n^{++}$	keine*	$n = 11 - 25^*$	$n = 11 - 33$
MAr_n^+	keine	keine	keine
Ar_n^+	$n = 1 - 2$	$n = 1$	$n = 1 - 2$

Tabelle 4.5: Zusammenstellung der beobachteten Ionen verschiedener Ar-freier Alkalihalogenidcluster. M ist stets ein Alkalimetall, X ein Halogen (* begrenzt durch den Nachweisbereich des Massenspektrometers).

Abb. 4.14 auf der gegenüberliegenden Seite zeigt Massenspektren von Ar-, CsI- und Mischclustern. Die ursprüngliche mittlere Ar-Clustergröße war immer $< N >_{\mathrm{Ar}} = 100$. Ausgehend von $T_{\mathrm{Ofen}} = 415°$ C (bei dieser Temperatur hat CsI einen Dampfdruck von $1.0 \cdot 10^{-4}$ mbar) im Massenspektrum oben ist die Ofentemperatur jeweils um 15 bis 20° C gesteigert, so daß das unterste Massenspektrum bei einer Ofentemperatur von $T_{\mathrm{Ofen}} = 520°$ C ($8.5 \cdot 10^{-3}$ mbar) aufgenommen wurde. Die Entwicklung der Intensitäten acht verschiedener Linien soll hier erläutert werden. Diese sind durch gestrichelten Pfeile markiert und den dazugehörigen Fragmenten zugeordnet.

Mit steigender Ofentemperatur T_{Ofen} erscheint zunächst mit $CsAr^+$ (173 amu/e), das erste Element der $CsAr_n^+$-Reihe, die nur bei Ar-bedeckten CsI-Clustern auftritt. Gleichzeitig reduziert sich die Intensität der reinen Ar-Clusterfragmente, insbesondere ist das markierte Fragment Ar_2^+ (80 amu/e) ab einer Temperatur $T_{\mathrm{Ofen}} \geq 505°$ C kaum noch nachzuweisen. Ab einer Temperatur $T_{\mathrm{Ofen}} \geq 435°$ C erscheinen freie CsI-Clusterfragmente. Zunächst ist die Intensität der stöchiometrischen $(CsI)_n^+$-Serie (260, 520 amu/e) vergleichbar mit der nichtstöchiometrischen $Cs(CsI)_n^+$-Serie (393, 653 amu/e). Steigert man die Ofentemperatur weiter, wächst deren Intensität jedoch stark an. Im Gegensatz dazu fällt die Intensität des stöchiometrischen $(CsI)_n^+$-Serie stetig mit steigender Temperatur. Bei einer Temperatur von $T_{\mathrm{Ofen}} = 520°$ C sind auch die $CsAr_n^+$- (173, 213, ... amu/e) und Ar_n^+-Linien verschwunden und deuten darauf hin, daß die CsI-Cluster nun keinen nachweisbaren Ar-Rest mehr besitzen. Der Anteil der stöchiometrischen $(CsI)_n^+$-Serie sinkt im selben Maße, wie die $CsAr_n^+$-Fragmente, da keine ausreichende Ar-Bedeckung zur Thermalisierung des CsI-Clusters nach der Ionisation vorhanden ist. Ab einer Temperatur $T_{\mathrm{Ofen}} \geq 455°$ C erscheint außerdem das doppelt geladene Cs^{++}-Ion (66.5 amu/e), daß mit steigender Temperatur stetig an Intensität zunimmt. Die bei Temperaturen ab 490° C auftretende Massenlinie bei etwa 626 amu/e konnte bislang keiner bekannten Kombination aus Cs-, I- und Ar-Atomen zugeordnet werden. Es liegt der Schluß nahe, daß es sich um eine Verunreinigung des Ofens handelt, die erst bei hohen Temperaturen verdampft und so im Massenspektrum sichtbar wird.

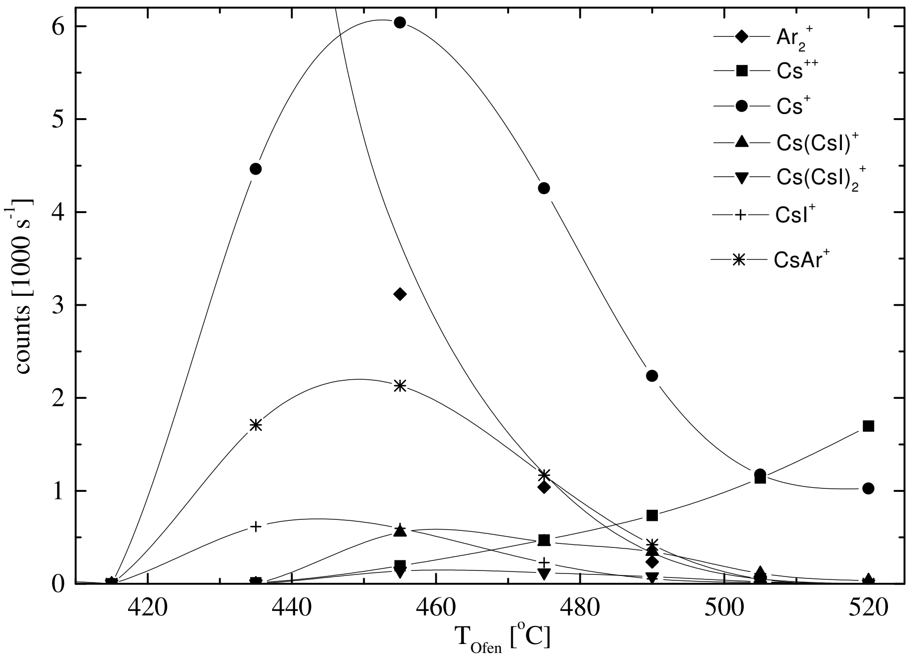


Abbildung 4.15: Vergleich der Intensitäten verschiedener CsI-Clusterfragmente gemäß Abb. 4.14 auf Seite 76 in Abhängigkeit von der Ofentemperatur ($\hbar\omega$ = 263 eV).

Eine Quantitative Auswertung der Massenspektren ist in Abb. 4.15 dargestellt. Es handelt sich jeweils um die integralen Intensitäten der in Abb. 4.14 markierten Massen. Dies sind im einzelnen Cs^{++} ($\square$), Cs^+ ($\bigcirc$), $Cs(CsI)^+$ ($\triangle$), $Cs(CsI)_2^+$ ($\bigtriangledown$), $(CsI)^+$ ($+$) sowie $CsAr^+$ ($\times$) und Ar_2^+ ($\diamond$). Das $(CsI)_2^+$-Ion ist aufgrund der geringen Intensität nicht dargestellt.

Abgesehen vom Ar_2^+-Dimer ($\diamond$) sind die intensivsten Fragmente Cs^+ ($\bigcirc$), und $CsAr^+$ ($\times$). Sie erreiche alle ein Maximum bei einer Temperatur $T_{\text{Ofen}} \approx 450°$ C. Mit weiter steigender Temperatur streben bis auf zwei Fragmente alle Intensitäten gegen Null. Die Ausnahmen sind Cs^+ ($\bigcirc$) und Cs^{++} ($\square$). Während ersteres auf ein konstantes Niveau von etwa 1000 s^{-1} zustrebt, wächst die Intensität des doppelt geladenen Cs^{++}-Ions ($\square$) über den gesamten betrachteten Temperaturbereich an. Es ist anzunehmen, daß dieses Verhalten auf CsI-Moleküle zurückzuführen ist, die direkt aus dem Ofen in die Wechselwirkungszone gelangen. Die Intensität der $Cs(CsI)^+$- ($\triangle$) und $Cs(CsI)_2^+$-Ionen ($\bigtriangledown$) hat ihr Maximum im Bereich von $T_{\mathrm{Ofen}} = 460$ bis 470° C, dieses liegt jedoch mit etwa 550 s^{-1} bzw. 140 s^{-1} deutlich unterhalb dem des Cs^{+}-Ions (◯, etwa 6100 s^{-1} bei 455° C).

Um den Bereich optimaler Clusterbildung zu finden ist es nötig, den Temperaturbereich zu finden, bei dem die Ar-Hülle der Alkalihalogenidcluster gerade vollständig abgedampft ist. Existiert keine Ar-Hülle mehr, so kann es keine MAr_n^+-Mischcluster mehr geben. Ferner sollte auch die stöchiometrischen $(\mathrm{MX})_n^+$-Serie verschwinden, denn ohne die Ar-Hülle kann der ionisierte Cluster sich nicht mehr durch Verdampfungskühlung stabilisieren, der Verlust eines neutrale Halogenatoms ist die Folge. Der optimale Clusterbildungsbereich ist daher durch das Verschwinden der MAr_n^+-Mischcluster und der stöchiometrischen $(\mathrm{MX})_n^+$-Serie charakterisiert. Für CsI ist dieser Punkt bei etwa 500° C erreicht.

Abschätzung der Teilchendichte der Clusterquelle

In diesem Abschnitt wird die Intensität der Clusteraggregationsquelle ermittelt. Aufgrund der getroffenen Annahmen bezüglich der Absorptionslänge und der Nachweiswahrscheinlickeit des Detektors, handelt es sich natürlich nur um eine Abschätzung. Direkte quantitativen Absorptionsmessungen sind nicht durchgeführt worden.

Zum Einstiegt sei hier noch einmal an Gl. 2.2 auf Seite 15 erinnert:

$$Z \;=\; \eta \cdot I_\circ \cdot \sigma_{\mathrm{total}} \cdot n \cdot d \tag{2.2}$$

Die Nachweiswahrscheinlichkeit η sei wieder 10%, die Photonenintensität betrug etwa $1 \cdot 10^{12}$ pro Sekunde. Der Wirkungsquerschnitt $\sigma_\circ$ von CsI liegt für 263 eV bei etwa 0.17 Mb.[155,156] Die Absorptionslänge d sei wieder 1 cm. Die Zahl der CsI-Moleküle pro cm^3 errechnet sich damit wie folgt:

$$n \;=\; \frac{Z}{10\% \cdot 1 \cdot 10^{12}\ \mathrm{s}^{-1} \cdot 0.17\ \mathrm{Mb} \cdot 1\ \mathrm{cm}} \tag{4.14}$$

$$\approx\; Z \cdot 5 \cdot 10^{7} \mathrm{Moleküle/cm}^3 \tag{4.15}$$

Die resultierenden Teilchendichten sind in Tabelle 4.6 auf der nächsten Seite angegeben. Betrachtet man nun den Anteil an doppelt geladenen Cs^{++}-Ionen als molekularen Untergrund, der vom Ofen direkt in die Wechselwirkungszone emittiert wird und nimmt ferner an, daß ebensoviele Cs^{+}-Ionen desselben Ursprungs sind, so erhält man bei einer Temperatur $T_{\mathrm{Ofen}} = 500°$ C eine mittlere Teilchendichte von:

$$\boxed{n \;\approx\; 8 \cdot 10^{10}\ \mathrm{Moleküle/cm}^3}$$

	Z [s^{-1}]	n [Mol./cm^3]
Cs^{++}	725	$4 \cdot 10^{10}$
Cs^{+}	2250	$1 \cdot 10^{11}$
$Cs(CsI)^{+}$	350	$2 \cdot 10^{10}$
$Cs(CsI)_2^{+}$	80	$5 \cdot 10^{9}$

Tabelle 4.6: Moleküldichten n bei einer Temperatur $T_{\mathrm{Ofen}} \approx 500°$ C bezüglich verschiedener CsI-Clusterfragmente (Zählrate Z gemäß Abb. 4.15 auf Seite 78).

Damit kann man zusammenfassen:

- Die Clusterquelle erreicht für CsI bei $T_{\mathrm{Ofen}} \approx 500°$ C eine Teilchendichte von $8 \cdot 10^{10}$ Moleküle/cm^3.
- Diese Werte sind im Rahmen der Vorgabe gemäß Gl. 2.6 auf Seite 16.
- Es ist zu berücksichtigen, daß die Nachweiswahrscheinlichkeit η des Detektors mit 10% abgeschätzt wurden. Die Teilchendichte hängt linear von η^{-1} ab.

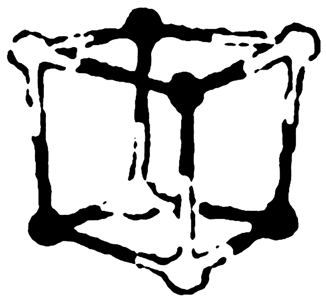
Einschränkend muß allerdings gesagt werden, daß bei LiF- und NaCl-Clustern die Zählraten geringer waren.

4.4 XANES-Spektroskopie an NaCl-Clustern

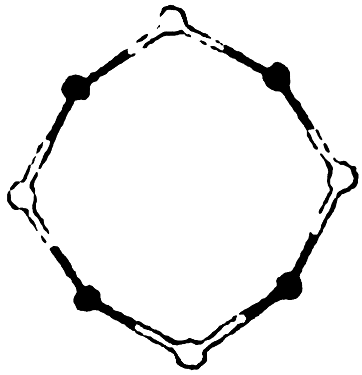
Abschießend soll die erfolgreiche Nutzung der Clusterquelle für die XANES-Spektroskopie vorgestellt werden. Es handelt sich um die Strukturanalyse kleiner NaCl-Cluster hergestellt mit der Clusteraggregation und Argon als Primärclustern. Die Messungen sind besonders interessant im Hinblick auf die große Zahl an theoretischen Arbeiten.[157–159] Die Rechnungen zeigen, daß der Grundzustand von $(NaCl)_n$-Clustern kubischer Struktur ist, es können aber auch Ringstrukturen stabil sein Genauer betrachtet sind jedoch alle stabilen Strukturen (ob kubisch oder ringförmig) mehr oder weniger stark verzerrt (siehe Abb. 4.16 auf der gegenüberliegenden Seite).

Man erwartet folgende Eigenschaften:[159]

- In allen Geometrien sind, im Gegensatz zum NaCl-Festkörper, die Positionen der Na^{+}- ($\bullet$) und Cl^{-}-Ionen ($\circ$) nicht austauschbar.



(a) verzerrter Kubus



(b) Ring

Abbildung 4.16: Zwei stabile Geometrien von $(NaCl)_4$-Clustern. •: Na^+, ∘: Cl^- (Abb. aus Malliavin[159]).

- Bei kubischen Clustern wächst die Bindungslänge mit der Clustergröße, bleibt jedoch stets unterhalb des Festkörperwertes. Dies wird erklärt durch die wachsende mittlere Koordinationszahl, die dazu führt daß im Mittel weniger Elektronen pro Bindung zur Verfügung stehen. Anders ausgedrückt, die Ionen gleicher Polarität stoßen sich im Cluster und Festkörper ab, so daß die Bindungslängen zwischen Na^+ und Cl^- aufgeweitet werden. Analog nähern sich mit wachsender Clustergröße die Bindungswinkel 90°, so daß dir Struktur mehr und mehr dem Festkörper ähnelt. Insbesondere kann die Würfelstruktur des $(NaCl)_4$-Clusters als verzerrte Festkörperstruktur betrachtet werden.
- Bei Ringstrukturen bleibt die Bindungslänge annähernd konstant.

Abb. 4.17 auf der nächsten Seite zeigt XANES-Spektren der Cl $2p$-Kante (190 eV bis 240 eV) verschiedener $(NaCl)_n$-Cluster. Unten aufgetragen ist die Ionenausbeute freier NaCl-Moleküle (Na^+), oben die Absorption des Festkörpers (TEY, Notation nach Kasrai[106]). Dazwischen ist die Absorption verschiedener Clustergrößen dargestellt (bezeichnet durch die Fragmente deren partielle Ionenausbeute (PIY) aufgenommen wurde). Man erkennt eine klare Entwicklung vom Molekül über den Cluster hin zum Festkörper.

Abb. 4.18 auf Seite 83 zeigt einige berechnete XANES-Spektren für den $(NaCl)_4$-Cluster an der Cl $2p$-Kante für verschiedene Strukturen.[160] Zum Vergleich ist die partielle Ionenausbeute des $Na_3Cl_2^+$-Ions dargestellt. Im Festkörper liegt NaCl in

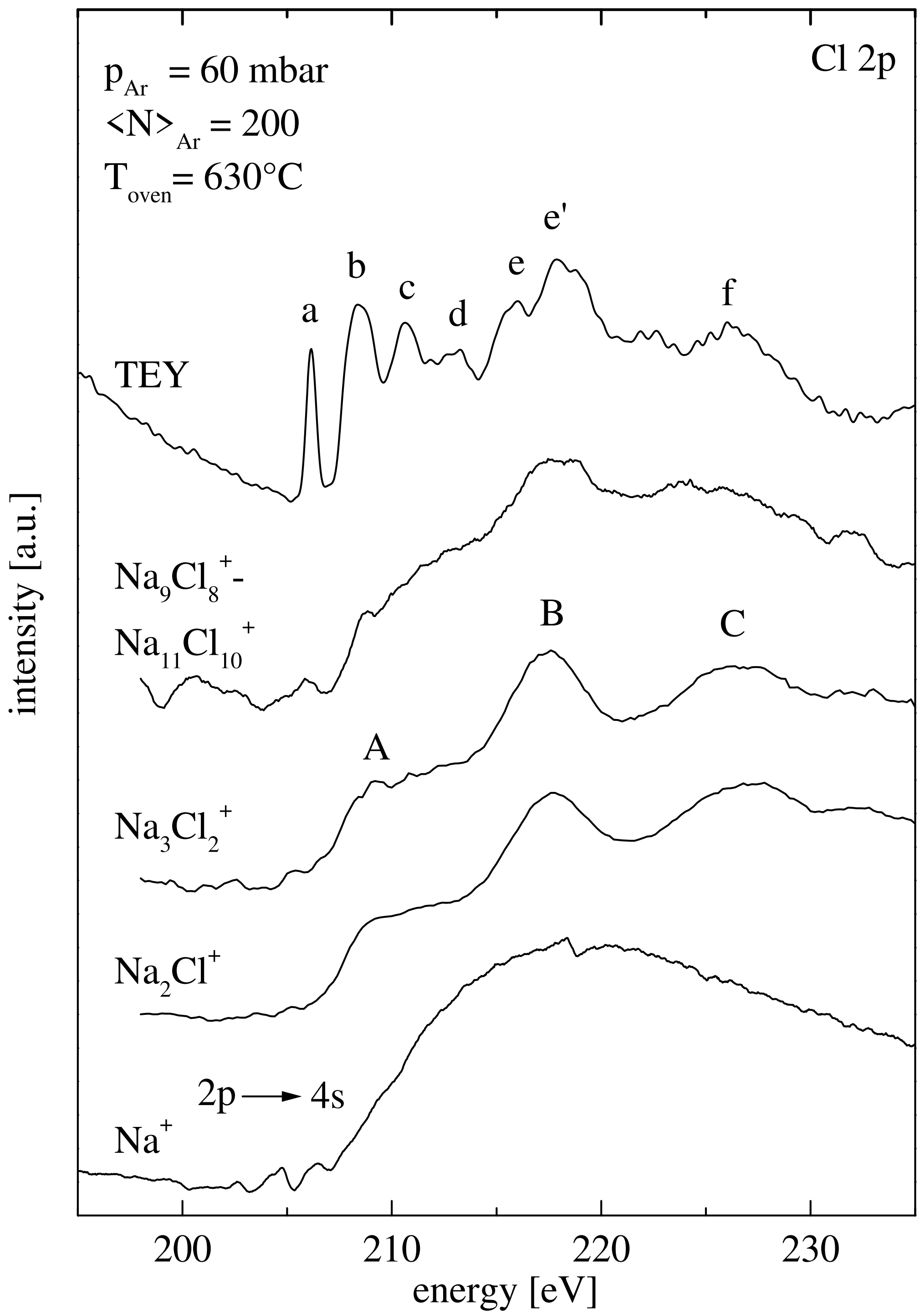


Abbildung 4.17: XANES verschiedener NaCl-Cluster an der Cl 2*p*-Kante. Bezeichnet sind jeweils die Massen deren PIY aufgenommen wurde.

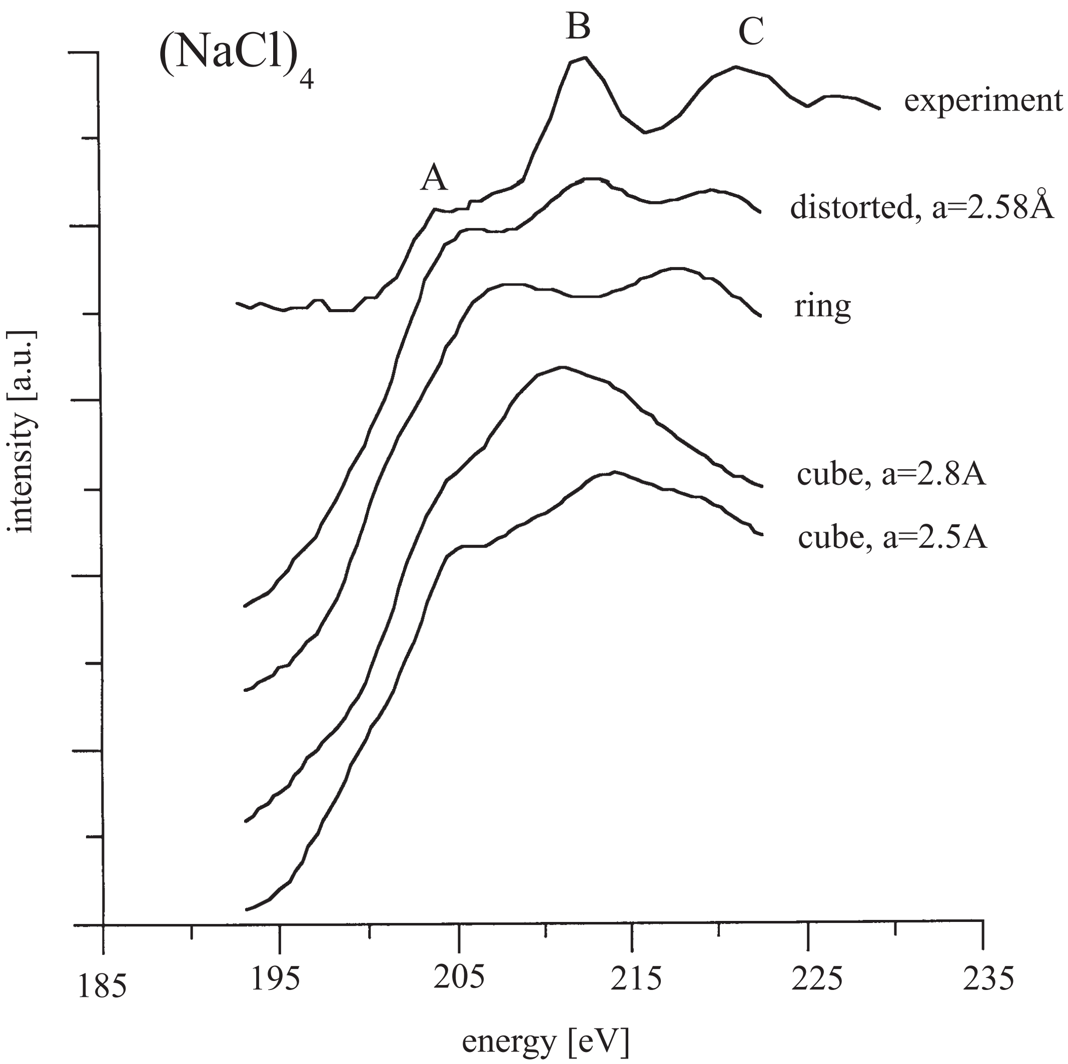


Abbildung 4.18: Berechnete XANES verschiedener $(NaCl)_4$-Clusterstrukturen an der Cl 2*p*-Kante im Vergleich mit experimentellen Daten (oben), Kochsalzstruktur (2. von unten), komprimierte Kochsalzstruktur (ganz unten), Ringstruktur (Mitte) und verzerrte Kochsalzstruktur (2. von oben, Daten nach Soldatov[160]).

Kochsalzstruktur mit einem Atomabstand von 2.82 Å vor.[127] Die zu erwartende Absorptionsstruktur hat jedoch kaum Ähnlichkeiten mit der beobachteten. Auch die Annahme, es läge eine komprimierte streng kubische Struktur vor, verbessert das Resultat nur unwesentlich. Bei Zuhilfenahme einer verzerrten kubischen Struktur erreicht man eine deutlich bessere Übereinstimmung mit der beobachteten Absorption. Quantitativ ist die Übereinstimmung nur bei der Position der drei Linien (A,B, und C) zueinander und dem generellen Verlauf des Absorptionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Anregungsenergie. Die Intensitäten der Linien sind qualitativ richtig, unterscheiden sich jedoch quantitativ nicht so stark, wie beobachtet. Eine Ringstruktur kann ausgeschlossen werden.

Die verbleibende Diskrepanz muß unter den Limitierungen der Meßmethode beurteilt werden. Da die Messung von partiellen Ionenausbeuten (PIY) stets Fragmente der ionisierten neutralen Cluster betrachtet, kann man nicht ausschließen, daß unter diesen Ionen auch Fragmente größerer Cluster sind. Vor allem sind hier Zerfallsprodukte doppelt geladener NaCl-Cluster zu nennen, die, wie in Abschnitt 4.3.1 auf Seite 68 erwähnt, auch nach Verlust von neutralen Cl-Atomen bei weniger als 10 Molekülen pro Cluster zerfallen, da zwei Ladungen nicht stabilisiert werden können. Dadurch belegt die Innerschalenabsorptionsspektroskopie deutlich, daß kleinste NaCl-Cluster eine verzerrte Kochsalzstruktur besitzen.[161]

5. Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Die Innerschalenspektroskopie an festen Proben (XANES/EXAFS) ist eine sehr leistungsfähige Methode zur Untersuchung der elektronischen und geometrischen Struktur. Sie hat sich in der Festkörperphysik und den Materialwissenschaften in den letzten Jahre als wichtiges Analyseverfahren etabliert. Die Anwendung dieser Methode auf Cluster erscheint daher auch sehr vielversprechend. Allerdings mangelte es an geeigneten Clusterquellen für Experimente dieser Art. Bislang konnten lediglich schwach gebundene Cluster, z.B. Edelgascluster mit ausreichender Teilchendichte hergestellt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb eine neue Clusterquelle entwickelt und aufgebaut, die es ermöglicht, Absorptionsspektren von stark gebundenen Clustern an inneren Schalen aufzunehmen. Dabei werden Cluster, die mit Hilfe einer Überschallexpansion relativ einfach hergestellt werden können, durch einen Ofen geleitet, in dem sich Dampf des Materials befindet aus dem Cluster hergestellt werden sollen. Das Material wird vom primären Edelgascluster aufgesammelt, in dem es kondensiert und selbst Cluster bildet. Die freiwerdende Kondensationsenergie wird durch Verdampfen des Primärclusters abgeführt.

Mit Hilfe der Massenspektroskopie konnte gezeigt werden, daß sich mit der neuen Clusterquelle je nach Herstellungsbedingungen Mischcluster und freie Cluster produzieren lassen. Der Einfluß einer Argonbedeckung auf die Ionisation und Temperatur von Alkalihalogenidclustern wurde untersucht. Die Cluster sind sehr kalt, die Temperatur entspricht der eines Argonclusters ($\sim$ 30 K). Anhand von Massenspektren konnte ferner gezeigt werden, daß die Größe der neu gebildeten Cluster in einem festen Verhältnis zur ursprüngliche Größe der Primärcluster steht (im Falle von LiF und Argon schrumpft die Zahl der Teilchen im Cluster auf etwa 6%). Erste Absorptionspektren an der Li $1s$-Kante und der Ar $2p$-Kante haben gezeigt, daß man mit der neuen Clusterquelle vollständig Ar-freie LiF-Cluster herstellen kann. Eine Analyse der Absorptionsstruktur des elektronischen Überganges $2p_{\frac{3}{2}} \rightarrow 4s$ bestätigte den ermittelten Konvertierungsfaktor für LiF in Ar. Abschließend wurde gezeigt, wie man anhand der relativen Intensitäten der Clusterlinien in Abhängigkeit von der Ofentemperatur die optimalen

Clusterherstellungsbedingungen findet. Für CsI-Cluster ist die Intensität der neuen Clusteraggregationsquelle im Bereich einiger 10^{10} Cluster pro cm^3.

Erste Innerschalenabsorptionmessungen (XANES) zur Analyse der Struktur von kleinen NaCl-Clustern belegen, daß die Clusterquelle die in sie gesetzten Erwartungen erfüllt. Der Vergleich zwischen den gemessenen Absorptionsspektren und den Ergebnissen der XANES-Streurechnung[160] für kleine NaCl-Cluster deutet auf eine trapezartige Verzerrung gegenüber der NaCl-Struktur hin. Bereits bei einer Clustergröße $N = 4$ ist die Bindungslänge auf einen Wert angewachsen, der nahe dem arithmetischen Mittel der Werte des Festkörpers und des freien Molekülsliegt.

Ausblick

Das Clustermaterial wurde im Rahmen dieser Arbeit stets mit Hilfe eines widerstandsbeheizten Ofens verdampft. In Zukunft sind jedoch auch andere Verdampfungsarten vorgesehen wie z.B. Sputtern, Verdampfung durch Elektronenstoß oder auch Bogenentladung. Im Rahmen erster gerade begonnen Diplomarbeit sind zur Zeit mit einem Boralectric®-Hochtemperaturofen[162] erstmals CdS- und Ge-Cluster hergestellt worden. Dieser Ofen erlaubt die Verdampfung von Elementen der IV. Hauptgruppe (Si, Ge) und öffnet damit die Stoffklasse der Halbleiter als Clustermaterial.

Es bleibt zudem anzumerken, daß das Verfahren der Clusteraggregation nicht auf die Verwendung von Edelgasen beschränkt ist. Es ist vielmehr wichtig, ein Gas zu wählen, aus dem sich mit Hilfe der Überschallexpansion Cluster herstellen lassen. Außerdem muß das Clustermaterial in den primären Cluster eingebaut werden. Hier besteht die Hoffnung aus Kohlenwasserstoffclustern durch Einlagerung von Metallen die sehr interessanten Kohlenstoff-Metall-Cluster (*metcars*) zu untersuchen.[163]

Danksagung

Diese Arbeit hätte ohne die Hilfe unzähliger Freunde und Mitarbeiter nicht enstehen können. Mit besonderem Dank seien hier erwähnt:

Thomas Möller, der es mir ermöglicht hat in seiner Arbeitsgruppe diese Arbeit durchzuführen. Er hat stets durch anregende Gespräche und Diskussionen die Arbeit vorangetrieben und mein physikalisches Verständnis gesteigert.

Sandeep, der lange Jahre die gute Seele in Zimmer 315 verkörperte und mich während meiner Arbeit fortlaufend inspirierte.

Wolfgang, dessen Konstruktionszeichnungen mir einen wichtigen Teil der Arbeit erleichtert hat.

Prof. B. Sonntag, der mir eine Einführung in die Kunst des Ofenbaus und die Absorptionsspektren von Atom- und Moleküldämpfen vermittelt hat.

Rüdiger, Martin, Klaus und Tim, deren Clulu mir mehrfach zu Testexperimenten zur Verfügung gestellt wurde.

Jan Oliver, Claudia, Martin und Manfred, die es ertragen haben, die ersten rudimentären Versionen meiner Arbeit zu lesen.

Christoph, Tobias, Francesco und Andrei für die ihre tatkräftige Unterstützung während der zahlreichen Meßzeiten.

Den Mitarbeitern der mechanischen und elektronischen Werstätten, ohne deren Hilfbereitschaft während der Meßzeiten nichts funktioniert hätte. Inbesondere sei hier die Werkstatt des II. Instituts unter der Leitung von Hr. Weber genannt.

Allen anderen, denen ich hier nicht namentlich danken kann.

Und ganz besonders Swaantje und Sonja, die trotz meines Tatendranges stets mit Geduld und Liebe zu mir standen. Danke.

Literaturverzeichnis

[1] C.R. Brundle und A.D. Baker, Herausgeber, *Electron Spectroscopy*, Band 1, Kapitel 8, Seiten 435–55, London: Academic, 1977.

[2] J. Wörmer, „Untersuchung der elektronischen Anregungen von Krypton- und Argon-Clustern mit fluoreszenzspektroskopischen Methoden“, Interner Bericht HASYLAB 90-05, DESY, Dezember 1990.

[3] K. Rademann, B. Kaiser, U. Even und F. Hensel, „Size Dependence of the Gradual Transition to Metallic Properties in Isolated Mercury Clusters“, Physical Review Letters **59**(20), 2319–21 (November 1987).

[4] C. Bréchignac, M. Broyer, P. Cahuzac, G. Delacretaz, P. Labastie, J.P. Wolf und L. Wöste, „Probing the Transition fron van der Waals to Metallic Mercury Clusters“, Physical Review Letters **60**(4), 275–8 (Januar 1988).

[5] G.M. Pastor und K.H. Bennemann, *Transition from van der Waals to Metallic Bonding in Clusters*, Kapitel 2.4, Seiten 86–113, Band 52 aus Haberland,[12] 1993.

[6] S. Bjørnholm, *Shell Structure in Atoms, Nuclei and in Metal Clusters*, Kapitel 2.6, Seiten 141–62, Band 52 aus Haberland,[12] 1993.

[7] J. Farges, M.F. de Feraudy, B. Raoult und G. Torchet, „Nanocrystalline structure of argon clusters. II. Multilayer icosahedral structure of Ar_N clusters $50 < N < 750$“, Journal of Chemical Physics **84**(6), 3491–501 (März 1986).

[8] S. Kakar, O.Björneholm, J. Weigelt, A.R.B. de Castro, L.Tröger, R. Frahm, T. Möller, A. Knop und E. Rühl, „Size-dependent K-edge EXAFS study of the structure of free Ar clusters“, Physical Review Letters **78**(9), 1675–8 (März 1997).

[9] H. Handschuh, G. Ganteför, B. Kessler, P.S. Bechthold und W. Eberhardt, „Stable Configurations of Carbon Clusters: Chains, Rings and Fullerenes“, Physical Review Letters **74**(7), 1095–8 (Februar 1995).

[10] H. Haberland, M. Mall, M. Moseler, Y. Qiang, T. Reiners und Y. Turner, „Filling of micron-sized contact holes with copper by energetic cluster impact“, Journal of Vacuum Science and Technology A **12**(5), 2925–30 (September 1994).

[11] H. Haberland, *Cluster*, Band 5, Walter de Gruyter, Berlin, 1992.

[12] H. Haberland, Herausgeber, *Clusters of Atoms and Molecules*, Band 52 aus *Chemical Physics*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, HongKong, Barcelona, Budapest, 1993.

[13] H. Haberland, Herausgeber, *Clusters of Atoms and Molecules II*, Band 56 aus *Chemical Physics*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, HongKong, Barcelona, Budapest, 1994.

[14] W. Kossel, „Zum Bau der Röntgenspektren“, Zeitschrift für Physik **1**, 119–34 (1920).

[15] W. Kossel, „Über die Ausbildung der Röntgenserien mit wachsender Ordnungszahl“, Zeitschrift für Physik **2**, 470–8 (1920).

[16] W. de L. Kronig, „Zur Theorie der Feinstruktur in Röntgenabsorptionsspektren“, Zeitschrift für Physik **71**, 317–23 (1931).

[17] W. de L. Kronig, „Zur Theorie der Feinstruktur in Röntgenabsorptionsspektren II“, Zeitschrift für Physik **75**, 191–210 (1932).

[18] W. de L. Kronig, „Zur Theorie der Feinstruktur in Röntgenabsorptionsspektren III“, Zeitschrift für Physik **75**, 468–75 (1932).

[19] A. Bianconi, „Surface x-ray absorption spectroscopy: surface EXAFS and surface XANES“, Applications of Surface Science **6**, 392–418 (1980).

[20] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Band 25 aus *Springer Series in Surface Science*, Kapitel 1, Seiten 1–7, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest, 1992.

[21] G. Comelli, J. Stöhr, C.J. Robinson und W. Jark, „Structural studies of argon-sputtered amorphous carbon films by means of extended x-ray-absorption fine-structure“, Physical Review B **38**(11), 7511–9 (Oktober 1988).

[22] J. Stöhr, J.L. Gland, W. Eberhardt, D. Outka, R.J. Madix, F. Sette, R.J. Koestner und U. Doebler, „Bonding and Bond Lengths of Chemisorbed Molecules from Near-Edge X-Ray-Absorption Fine-Structure Studies“, Physical Review Letters **51**(26), 2414–7 (Dezember 1983).

[23] A.P. Hitchcock, S. Beaulieu, T. Steel, J. Stöhr und F. Sette, „Carbon K-shell electron energy loss spectra of 1- and 2-butenes, *trans*-1,,3-Butadiene, and perfluoro-2-butene. Carbon-carbon bondlengths from continuum shape resonances“, Journal of Chemical Physics **80**(9), 3927–35 (Mai 1984).

[24] F. Sette, J. Stöhr und A.P. Hitchcock, „Determination of intermolecular bondlengths in gas phase molecules from K shell shape resonances“, Journal of Chemical Physics **81**(11), 4906–14 (Dezember 1984).

[25] J. Stöhr, F. Sette und A.L. Johnson, „Near-Edge X-Ray-Absorption Fine-Structure Studies of Chemisorbed Hydrocarbons: Bond Lengths with a Ruler“, Physical Review Letters **53**(17), 1684–7 (Oktober 1984).

[26] P. Eisenberger und B.M. Kincaid, „EXAFS: New Horizons in Structure Determinations“, Science **200**, 1441–7 (Juni 1978).

[27] E.A.Stern, „Structure Determination by X-ray Absorption“, Contemporary Physics **19**(4), 289–310 (1978).

[28] P.A. Lee, P.H. Citrin, P. Eisenberger und B.M. Kincaid, „Extended x-ray absorption fine structure — its strengths and limitations as a structural tool“, Reviews of Modern Physics **53**(4), 769–806 (Oktober 1981).

[29] W. Gudat und C. Kunz, „Close Similarity between Photoelectric Yield and Photoabsorption Spectra in the Soft-X-Ray Range“, Physical Review Letters **29**(3), 169–72 (Juli 1972).

[30] M.L. Knotek und P.J. Feibelman, „Ion Desorption by Core-Hole Auger Decay“, Physical Review Letters **40**(14), 964–7 (April 1978).

[31] M.L. Knotek, V.O. Jones und V. Rehn, „Photon-Stimulated Desorption of Ions“, Physical Review Letters **43**(4), 300–3 (Juli 1979).

[32] R. Franchy und D. Menzel, „Adsorbate Core Ionization as Primary Process in Electron- and Photon-Stimulated Desorption from Metal Surfaces“, Physical Review Letters **43**(12), 865–7 (September 1979).

[33] R. Karnbach, M. Joppien, J. Stapelfeldt und T. Möller, „CLULU: An experimental setup for luminescence measurements on van der Waals clusters with synchrotron radiation“, Review of Scientific Instruments **64**(10), 2838–49 (Oktober 1993).

[34] E. Rühl, H.W. Jochims, C. Schmale, E. Biller, A.P. Hitchcock und H. Baumgärtel, „Core-level excitation in argon clusters“, Chemical Physics Letters **178**(5,6), 558–64 (April 1991).

[35] E. Rühl, C. Heinzel, A.P. Hitchcock, H. Schmelz, C. Reynaud, H. Baumgärtel, W. Drube und R. Frahm, „K-shell spectroscopy of Ar clusters", Journal of Chemical Physics **98**(9), 6820–6 (Mai 1993).

[36] F. Federmann, O. Björneholm, A. Beutler und T. Möller, „Resonant X-Ray Absorption of Neon Clusters: The Influence of Cluster Size on the Character of Core Excited States", Physical Review Letters **73**(11), 1549–52 (September 1994).

[37] O. Björneholm, F. Federmann, F. Fössing und T. Möller, „Core Level Photoelectron and X-Ray Absorption Spectroscopy of Free Argon Clusters: Size-Dependent Energy Shifts and Determination of Surface Atom Coordination", Physical Review Letters **74**, 3017–20 (1995).

[38] H.-G. Fritsche und R.E. Benfield, „Exact Analytical Formulae for Mean Coordination Numbers in Clusters", Zeitschrift für Physik D **26**, S15–7 (1993).

[39] R. von Pietrowski, „Spektroskopische Untersuchungen an edelgasdotierten Edelgasclustern", Interner Bericht HASYLAB 97-05, DESY, Dezember 1997.

[40] G. Mehlmann, D.L. Ederer, E.B. Saloman und J.W. Cooper, „The K-edge photoabsorption cross section of lithium vapour", Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics **11**(22), L689–92 (1978).

[41] G. Mehlmann, J.W. Cooper und E.B. Saloman, „Absolute photoabsorption cross section of the K-shell of Lithium", Physical Review A **25**(4), 2133–22 (April 1982).

[42] L.M. Kiernan, M.K. Lee, B.F. Sonntag, P. Zimmermann, J.T. Costello, E.T. Kennedy, A. Gray und L.V. Ky, „Resonant photoionization of atomic lithium in the region of the first and second inner-shell thresholds", Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics **29**, L181–91 (1996).

[43] P.A. Montano, G.K. Shenoy, E.E. Alp, W. Schulze und J. Urban, „Structure of Copper Microclusters Isolated in Solid Argon", Physical Review Letters **56**(19), 2076–9 (Mai 1986).

[44] G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, F. Bandermann, S. Meyer, G.H.M. Calis und J.A.M. van der Velden, Chem. Ber. **114**, 3634 (1981).

[45] M.A. Marcus, M.P. Andrews, J. Zegenhagen, A.S. Bommannavar und P. Montano, „Structure and vibrations of chemically produced Au_{55} clusters", Physical Review B **42**(6), 3312–6 (August 1990).

[46] F. Federmann, „Innerschalenspektroskopie an freien Argon- und Neonclustern", Interner Bericht HASYLAB 95-02, DESY, Februar 1995.

[47] C.E. Klots, „Evaporative cooling", Journal of Chemical Physics **83**(11), 5854–60 (Dezember 1985).

[48] C.E. Klots, „The Evaporative Ensemble", Zeitschrift für Physik D **5**, 83–9 (1987).

[49] O.F. Hagena, „Nucleation and Growth of Clusters in Expanding Nozzle Flows", Surface Science **106**, 101–16 (1981).

[50] O.F. Hagena, „Formation of silver clusters in nozzle expansions", Zeitschrift für Physik D **20**, 425–8 (1991).

[51] H. Haberland, *Gas Aggregation*, Kapitel 3.1.2, Seiten 223–5, Band 52 aus *Chemical Physics*,[12] 1993.

[52] M. Rutzen, „Clusteraggregation: Eine neue Methode zur Herstellung von Clustern", Diplomarbeit, Universität Hamburg, April 1996.

[53] F. Stienkemeier, J. Higgins, W.E. Ernst und G. Scoles, „Laser Spectroscopy of Alkali-Doped Helium Clusters", Physical Review Letters **74**(18), 3592–5 (Mai 1995).

[54] M. Rutzen, S. Kakar, C. Rienecker, R. von Pietrowski und T. Möller, „Cluster aggregation: A new method for producing atomic and molecular clusters", Zeitschrift für Physik D **38**, 89–90 (1996).

[55] D.J. Wales und R.S. Berry, „Melting and freezing of small argon clusters", Journal of Chemical Physics **92**(7), 4283–95 (April 1990).

[56] M. Lewerenz, B. Schilling und J.P. Toennies, „Successive capture and coagulation of atoms and molecules to small clusters in large helium clusters", Journal of Chemical Physics **102**(20), 8191–207 (Mai 1995).

[57] F.G. Amar, S. Goyal, D.J. Levandier, L. Perera und G. Scoles, *IR Spectroscopy of Solvated Molecules*, Kapitel 2.2, Seiten 19–43, Band 56 aus Haberland,[13] 1994.

[58] F. Stienkemeier, W.E. Ernst, J. Higgins und G. Scoles, „On the use of liquid helium cluster beams for the preparation and spectroscopy of the triplet states of alkali dimers and other weakly bound complexes", Journal of Chemical Physics **102**(1), 615–7 (Januar 1995).

[59] A.A. Scheidemann, V.V. Kresin und H. Hess, „Capture of Lithium by ^{4}He clusters: Surface adsorption, Penning ionization, and formation of $HeLi^+$“, Journal of Chemical Physics **107**(8), 2839–44 (August 1997).

[60] M.A. Osborne, M.A. Gaveau, C. Gee, O. Sublemontier, J.M. Mestdagh und J.-P. Visticot, „Dynamics of the deactivation and desorption of Ba atoms from Ar clusters“, Journal of Chemical Physics **106**(4), 1449–61 (Januar 1997).

[61] M. Lengen, M. Joppien, R. Müller und T. Möller, „Site-Specific Excitation and Decay Process in $XeAr_N$ Clusters“, Physical Review Letters **68**(15), 2362–5 (April 1992).

[62] A. Goldberg, A. Heidenreich und J. Jortner, „Deep Impurity States in Molecular Clusters. Site-Specific Electronic Spectroscopy of Surface and Interior States in $XeAr_N$ Clusters“, Journal of Physical Chemistry **99**, 2662–76 (1995).

[63] V. Saile, M. Skibowski, W. Shinmann, P. Gürtler, E.E. Koch und A. Kozevnikov, „Observation of Surface Excitons in Rare-Gas Solids“, Physical Review Letters **37**(5), 305–8 (August 1976).

[64] LakeShore Cryo-Technics, Breslauer Straße 25, 64572 Büttelborn, *Temperature diode CT-470-SD.*

[65] Philips Industrial Electronics Deutschland GmbH, Meiendorfer Straße 205, 22145 Hamburg, *Miniatur-Mantel-Heizleiter.*

[66] W.C. Wiley und I.H. McLaren, „Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution“, Review of Scientific Instruments **26**(12), 1150–7 (Dezember 1955).

[67] J.O. Löfken, „Das Flugzeitmassenspektrometer und seine Anwendung bei der Innerschalenspektroskopie an freien Methanclustern“, Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1996.

[68] M. Krumrey, E. Tegeler, J. Barth, M. Krisch, F. Shäfers und R. Wolf, „Schottky type photodiodes as detectors in the VUV and soft x-ray range“, Applied Optics **27**(20), 4336–41 (Oktober 1988).

[69] Stefan Kaesdorf, *BEDIENUNGSANLEITUNG: Reflektron mit Energiefokussierung 2. Ordnung und zweistufiger Ionenextraktion, ausgestattet mit Elektronenstoß-Ionenquelle*, Geräte für Forschung und Industrie, Gabbelstraße 59, 80333 München, Tel: 089/521795, 1997.

[70] V.I. Karataev, B.A. Mamyrin und D.V. Shmikk, „New method for focusing ion bunches in time-of-flight mass spectrometers“, Soviet Physics – Technical Physics **16**(7), 1177–9 (Januar 1972).

[71] B.A. Mamyrin, V.I. Karataev, D.V. Shmikk und V.A. Zagulin, „The mass-reflectron, a new nonmagnetic time-of-flight mass spectrometer with high resolution“, Soviet Physics – JETP **37**(1), 45–8 (Juli 1973).

[72] J.L. Franklin, P.M. Hierl und D.A. Whan, „Measurement of the Translational Energy of Ions with a Time-of-Flight Mass Spectrometer“, Journal of Chemical Physics **47**(9), 3148–53 (November 1967).

[73] B. Brehm, R. Frey und A. Küstler, „Kinetic Energy Release in Ion Fragmentation: N_2O^+, COS^+ and CF_4^+ Decays“, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics **13**, 251–60 (1974).

[74] HASYLAB, „Experimental Stations at HASYLAB“, Technischer Report, HASYLAB at DESY, Januar 1995.

[75] H. Petersen, „The plane grating and elliptical mirror: A new optical configuration for monochromators“, Optics Communications **40**(6), 402–6 (Februar 1982).

[76] Carl Zeiss, Postfach 1380, 53444 Oberkochen, *SX-700 Plangittermonochromator*.

[77] T. Möller, „A new refocusing optic for the XUV-undulator beamline BW3“, Technischer Report I, HASYLAB Jahresbericht, Notkestraße 85, 22607 Hamburg, 1995.

[78] B. Brehm und E. von Puttkamer, „Energy Selected Photo-electrons in Coincidence with Mass Selected Photo-ions“, Advances in Mass. Spectrom. **4**, 591–7 (1968).

[79] A. Harvey, M-DE-L, F. Monteiro und R.I. Reid, „A Coincidence Time-Of-Flight Mass Spectrometer“, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics **4**, 365–77 (1970).

[80] J.H.D. Eland, „Photoelectron-Photoion Coincidence Spectroscopy. I. Basic Principles and Theory“, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics **8**, 143–51 (1972).

[81] J.H.D. Eland, „Improved resolution in fixed-wavelength photoelectron-photoion coincidence spectroscopy“, Review of Scientific Instruments **49**(12), 1688–90 (Dezember 1978).

[82] R. Stockbauer, „Threshold electron-photoion coincidence mass spectrometric study of CH_4, CD_4, C_2H_6, and C_2D_6", Journal of Chemical Physics **58**(9), 3800–15 (Mai 1973).

[83] R. Stockbauer, „A Threshold Photoelectron-Photoion Coincidence Mass Spectrometer for Measuring Ion Kinetic Energy Release on Fragmentation", International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics **25**, 89–101 (1977).

[84] M.T. Bowers, Herausgeber, *Gas Phase Ion Chemistry*, Band 1, Kapitel 5, Seiten 153–196, New York: Academic, 1979.

[85] J.J. Butler, D.M.P. Holland, A.C. Parr, R. Stockbauer und R. Buff, „Automation of the NBS threshold photoelectron-photoion coincidence mass spectrometer", Journal of Physics E: Scientific Instruments **18**, 286–9 (1985).

[86] M. Richard-Viard, O. Dutuit, M. Lavollée, T. Govers, P.M. Guyon und J. Durup, „O_2^+ ions dissociation studied by threshold photoelectron-photoion coincidence method", Journal of Chemical Physics **82**(9), 4054–63 (Mai 1985).

[87] K. Rademann, „Photoionization Mass Spectrometry and Valence Photoelectron-Photoion Coincidence Spectroscopy of Isolated Clusters in a Molecular Beam", Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **93**, 653–70 (1989).

[88] K. Rademann, T. Rech, B. Kaiser, U. Even und F. Hensel, „A new coincidence technique for vacuum ultraviolet photoelectron spectroscopy of neutral clusters in a molecular beam", Review of Scientific Instruments **62**(8), 1932–41 (August 1991).

[89] P. Morin, M. Lavollée und M. Simon, „Core Ionization in the Gas Phase, Probed by Multicoincidence Techniques", in *VUV10*, Seiten 211–25, Paris, 1992.

[90] M.E. Gellender und A.D. Baker, „Limitations and Optimal Conditions for Photoelectron-Photoion Coincidence Spectroscopy", International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics **17**, 1–8 (1975).

[91] H. Hogrefe, D. Giesenberg, R.-P.Haelbich und C. Kunz, „A New VUV-Reflectrometer for UHV-Applications", Nuclear Instruments and Methods **208**, 415–8 (1983).

[92] H.-G. Birken, C. Blessing, C. Kunz und R. Wolf, „Investigation on the consistency of optical constants in the XUV determined by different methods", Review of Scientific Instruments **60**(7), 2223–6 (Juli 1989).

[93] E. Rühl, C. Heinzel, H. Baumgärtel, M. Lavollée und P. Morin, „Fragmentation of doubly charged argon clusters", Zeitschrift für Physik D **31**, 245–51 (1994).

[94] R. Karnbach, „Strahlender Zerfall und Relaxation von Edelgasclustern untersucht mit der Methode der Lumineszenzspektroskopie", Interner Bericht HASYLAB 93-11, DESY, Dezember 1993.

[95] R.E. Honig und D.A. Kramer, „Vapor pressure data for the solid and liquid elements", RCA Review **30**, 285–305 (Juni 1969).

[96] E.A. Brandes, Herausgeber, *Smithells Metals Reference Book*, Kapitel 8: Thermodynamical Data, Seiten 1–62, Butterworth & Co. Ltd, London, Bosten, Singapore, Wellington, Durban, Toronto, 6. Auflage, 1983.

[97] K.J. Ross und B. Sonntag, „High temperature metal atom beam sources", Review of Scientific Instruments **66**(9), 4409–33 (September 1995).

[98] L.H. Dubois, „Bimolecular, single collision reaction of ground and metastable excited states of titanium with O_2, NO_2 and N_2O: Confirmation of D_0°(TiO)", Journal of Chemical Physics **66**(2), 779–90 (Januar 1977).

[99] D.M. Lindsay und J.L. Gole, „$Al+O_3$ chemiluminescence: Perturbations and vibrational population anomalies in the $B\ ^2\Sigma^+$ state of AlO", Journal of Chemical Physics **66**(9), 3886–98 (Mai 1977).

[100] G.J. Green und J.L. Cole, „Single and multiple collision chemiluminescent studies of the Si–OCS and Ge–OCS Reaction. A study of the SiS GeS $a^3\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ and SiS $b^3\Pi - X^1\Sigma^+$ intercombination systems and the nature of SiS^* collisional quenching", Chemical Physics **46**, 67–85 (1980).

[101] J. Mühlbach, E. Recknagel und K. Sattler, „Inert gas condensation of Sb, Bi and Pb clusters", Surface Science **106**, 188–94 (1981).

[102] M. Abshagen, J. Kowalski, M. Meyberg, G. zu Putlitz, J. Slaby und F. Träger, „Neutral mass-selected lead cluster beams", Zeitschrift für Physik D **19**, 199–201 (1991).

[103] K. Radler, „Optische Anregung innerer Schalen der molekularen Alkalihalogenide LiF, LiCl, NaCl, CsCl und CsJ im Bereich von 30 eV bis 170 eV Photonenenergie", Interner Bericht F41-74/9, DESY, Dezember 1974.

[104] K. Radler und B. Sonntag, „Experimental and Theoretical Investigation of the Li 1s Spectra of Molecular Lithium Halides“, Chemical Physics **13**, 363–74 (1976).

[105] X. Qian, H. Sambe und D.E. Ramaker, „Theoretical study on Cl L_{23} NEXAFS and UV absorption data for metal chlorides“, Physical Review B **52**(21), 15115–21 (Dezember 1995).

[106] M. Kasrai, M.E. Fleet, G.M. Bancroft, K.H. Tan und J.M. Chen, „X-ray-absorption near-edge structure of alkali halides: The interatomic-distance correlation“, Physical Review B **43**(2), 1763–72 (Januar 1991).

[107] M. Watanabe, „Cl^--$L_{II,III}$ Absorption in Solid Solutions of Alkali Chlorides“, Journal of the Physical Society of Japan **34**(3), 755–62 (März 1973).

[108] J.E. Campana, T.M. Barlak, R.J. Colton, J.J. DeCorpo, J.R. Wyatt und B.L. Dunlap, „Effect of Cluster Surface Energies on Secondary-Ion-Intensity Distributions from Ionic Crystals“, Physical Review Letters **47**(15), 1046–49 (Oktober 1981).

[109] T.P. Martin, „Stability of doubly charged alkali halide clusters“, Journal of Chemical Physics **76**(11), 5467–9 (Juni 1982).

[110] T.P. Martin, „Alkali halide clusters and Microcrystals“, Physics Reorts **95**(3), 147–99 (1983).

[111] U. Landman, D. Scharf und J. Jortner, „Electron Localization in Alkali-Halide Clusters“, Physical Review Letters **54**(16), 1860–3 (April 1985).

[112] R. Pflaum, P. Pfau, K. Sattler und E. Recknagel, „Electron Impact Studies on Sodium Halide Microclusters“, Surface Science **156**, 165–72 (1985).

[113] R. Pflaum, K. Sattler und E. Recknagel, „Multiphoton stimulated desorption: the magic numbers of neutral sodium halide clusters“, Chemical Physics Letters **138**(1), 8–12 (Juli 1987).

[114] R. Pflaum und E. Recknagel, „Sodium halide clusters: evidence for direct electronic fragmentation“, Zeitschrift für Physik D **12**, 249–51 (1989).

[115] E.C. Honea, M.L. Homer, P. Labastie und R.L. Whetten, „Localization of an Excess Electron in Sodium Halide Clusters“, Physical Review Letters **63**(4), 394–7 (Juli 1989).

[116] L.A. Bloomfield, Y.A. Yang und P.Xia, „Evidence for the direkt ejection of clusters from alkali-halides during laser vaporization“, Zeitschrift für Physik D **20**, 461–3 (1991).

[117] V.K.W. Cheng, J.P.Rose und R.S. Berry, „Structures and dynamics of small alkali-halide clusters“, Surface Review and Letters **3**, 347–51 (1996).

[118] V. Bonačić-Koutecký, J. Pittner und J. Koutecký, „Ab-initio study of optical response properties of nonstoichiometric lithium-hydride and sodium-fluoride clusters with one- and two-excess electrons“, Zeitschrift für Physik D **40**, 441–4 (1997).

[119] G. Durand, P. Duplàa und F. Spiegelmann, „Pseudopotential approach of the electronic structure in clusters: application to Alkali Halides in Rare Gases“, Zeitschrift für Physik D **40**, 177–81 (1997).

[120] G. Durand, F. Spiegelmann, P. Labastie, J.-M. L'Hermite und Ph. Poncharal, „Evidence for New Excess Electron Localization Sites in Na_nF_{n-1} Alkali-Halide Clusters“, Physical Review Letters **79**(4), 633–6 (Juli 1997).

[121] M. Maier-Borst, P. Löffler, J. Petry und D. Kreisle, „Ion mobility measurements of metal halide clusters“, Zeitschrift für Physik D **40**, 476–8 (1997).

[122] S. Frank, N. Malinowski, F. Tast, M. Heinebrodt, I.M.L. Billas und T.P. Martin, „Photoabsorption and ionization energies of nonstoichiometric CsI clusters: Metallization of salt“, Journal of Chemical Physics **106**(15), 6217–21 (April 1997).

[123] A.W. Potts, T.A. Williams und W.C. Price, „Photoelectron spectra and electronic structure of diatomic alkali halides“, Proceedings of the Royal Society London A **341**, 147–61 (1974).

[124] M. Lewerenz, B. Schilling und J.P. Toennies, „A new scattering deflection method for determining and selecting the sizes of large liquid clusters of ^4He“, Chemical Physics Letters **206**(1,2,3,4), 381–7 (April 1993).

[125] H. Heß, „Untersuchung der Ionisationsdynamik und Fragmentationsdynamik von Clustern und Clusterähnlichen Molekülen“, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, 1996.

[126] H. Kuchling, *Taschenbuch der Physik*, Verlag Harri Deutsch, Thun, Frankfurt/Main, 1991.

[127] N.W. Ashcroft und N.D. Mermin, *Solid state physics*, Kapitel 4, Seite 81, W.B. Saunders Company, internat. Auflage, 1976.

[128] D.R. Lide und H.P.R. Frederiske, Herausgeber, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Kapitel 6, Seite 105, CRC Press, Inc., Boca Raton, New York, 78. Auflage, 1997-1998.

[129] I.Ya. Fugol', „Excitons in rare-gas crystals", Advances in Physics **27**(1), 1–87 (1978).

[130] U. Buck und R. Krohne, „Surface Vibrations from Small Clusters to the Solid: He Atom Scattering from Ar_n", Physical Review Letters **73**(7), 947–50 (August 1994).

[131] P.H. Bunton, R.F. Haglund Jr., D. Lui und N.H. Tolk, „Photon-stimulated desorption of excited alkali atom from alkali halides following core-level excitation", Surface Science **243**, 227–38 (1991).

[132] A. Milgram und M.P. Givens, „Extreme Ultraviolet Absorption by Lithium Fluoride", Physical Review **125**(5), 1506–9 (März 1962).

[133] V. Saile, „One- and two-photon spectroscopy with rare gas solids", Applied Optics **19**(23), 4115–22 (Dezember 1980).

[134] C.C. Parks, D.A. Shirley und G. Loubriel, „Beam-exposure dependence and mechanisms of photon-stimulated desorption from alkali fluorides", Physical Review B **29**(8), 4709–15 (April 1984).

[135] M. Szymonski, J. Kolodziej, P. Czuba, P. Piatkowski, A. Poradzisz, N.H. Tolk und J. Fine, „New Mechanism for Electron-Stimulated Desorption of Nonthermal Halogen Atoms from Alkali-Halide Surfaces", Physical Review Letters **67**(14), 1906–9 (September 1991).

[136] X. Li, D. Beck und R.L. Whetten, „Photon-Stimulated Ejection of Atoms from Alkali-Halide Nanocrystals", Physical Review Letters **68**(23), 3420–3 (Juni 1992).

[137] C. Bressler und N. Schwentner, „Penetration Depth of Photomobilized F Atoms from a Sandwich Experiment", Physical Review Letters **76**(4), 648–51 (Januar 1996).

[138] J. Farges, M.F. de Feraudy, B. Raoult und G. Torchet, „Structure and Temperature of Rare Gas Clusters in a Supersonic Expansion", Surface Science **106**, 95–100 (1981).

[139] J. Farges, M.F. de Feraudy, B. Raoult und G. Torchet, „Nanocrystalline structure of argon clusters. I. Polyicosahedral structure of Ar_N clusters, $20 < N < 50$", Journal of Chemical Physics **78**(8), 5067–80 (April 1983).

[140] B. Raoult, J. Farges, M.F. DeFeraudy und G. Torchet, „Comparison between icosahedral, decahedral and crystalline Lennard-Jones models containing 500 to 6000 atoms“, Philosophical Magazine B **60**(6), 881–906 (1989).

[141] J. Xie, J.A. Northby, D.L. Freeman und J.D. Doll, „Theoretical studies of the energetics and structures of atomic clusters“, Journal of Chemical Physics **91**(1), 612–9 (Juli 1989).

[142] B.W. van de Waal, „Stability of face-centered cubic and icosahedral Lennard-Jones clusters“, Journal of Chemical Physics **90**(6), 3407–8 (März 1989).

[143] B.W. van de Waal, „An atomic-scale model of fcc crystal-growth“, Zeitschrift für Physik D **20**, 349–352 (1991).

[144] B.W. van de Waal, „Icosahedral, decahedral, fcc, and defect-fcc structural models for Ar_N clusters, $N \geq 500$: How plausible are they ?“, Journal of Chemical Physics **98**(6), 4909–19 (März 1993).

[145] B.W. van de Waal, „No Evidence for Size-dependent Icosahedral $\rightarrow$ fcc Structural Transition in Rare-Gas Clusters“, Physical Review Letters **76**(7), 1083–6 (Februar 1996).

[146] B.M. Smirnov, „Icosahedral clusters with pair interaction of atoms“, Chemical Physics Letters **232**, 395–400 (Januar 1995).

[147] B.E. Callicoatt, K. Förde, T. Ruchti, L. Jung, K.C. Janda und N. Halberstadt, „Capture and Ionization of Argon within Liquid Helium Droplets“, Journal of Chemical Physics (1998), submitted Dec. 8^{th} 1997.

[148] T.D. Märk, P. Scheier, M. Lezius, G. Walder und A. Stamatovic, „Multiply charged cluster ions of Ar, Kr, Xe, N_2, O_2, CO_2, SO_2 and NH_3, Production mechanism, appearance size and appearance energy“, Zeitschrift für Physik D **12**, 279–81 (1989).

[149] E. Rühl, C. Schmale, H.C. Schmelz und H. Baumgärtel, „The double ionization potentials of argon clusters“, Chemical Physics Letters **191**(5), 430–4 (April 1992).

[150] O. Echt und T.D. Märk, *Multiply Charged Clusters*, Kapitel 2.7, Seiten 183–220, Band 56 aus Haberland,[13] 1994.

[151] P. Pfau, K. Sattler, R. Pflaum und E. Recknagel, „Observation of Doubly Charged Clusters Below the Critical Size Limit for Coulomb Explosion of Sphere Configurations“, Physics Letters **104A**(5), 262–3 (September 1984).

[152] K. Sattler, „Experimental Research on Free Metallic, Ionic and Van Der Waals Clusters“, Surface Science **156**, 292–301 (1985).

[153] H. Haberland, „Comment on Alkali Halide Cluster Fragmentation“, Surface Science **156**, 303–4 (1985).

[154] H. Haberland, „A Model for the Processes Happening in a Rare-Gas Cluster After Ionization“, Surface Science **156**, 305–12 (1985).

[155] E. Gullikson, „X-Ray Interactions with matter“, URL = „http://www-cxro.lbl.gov/optical_constants/“, April 1998.

[156] B.L. Henke, E.M. Gullikson und J.C. Davis, „X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at $E = 50 - 30000$ eV, $Z = 1 - 92$“, Atomic Data and Nuclear Data Tables **54**(2), 181–342 (Juli 1993).

[157] J. Diefenbach und T.P. Martin, „The structure of alkali halide clusters“, Surface Science **156**, 234–40 (1985).

[158] A. Ayuela, J.M. López, J.A. Alonso und V. Luaña, „Theoretical Study of NaCl Clusters“, Zeitschrift für Physik D **26**, S213–5 (1993).

[159] M.-J. Malliavin und C. Coudray, „*Ab initio* calculations on $(MgO)_n$, $(CaO)_n$, and $(NaCl)_n$ clusters ($n = 1 - 6$)“, Journal of Chemical Physics **106**(6), 2323–30 (Februar 1996).

[160] A.V. Soldatov, private communications, 1998, Universität Rostow am Don.

[161] C. Nowak, C. Rienecker, A. Kolmakov, J.O. Löfken, F. Picucci, M. Riedler, M. Wolff und T. Möller, in preparation.

[162] Advanced Ceramics Corporation, 11907 Madison Avenue, Lakewood Ohio USA 44107-5026, Phone: (216) 529-3900, Fax: (216) 529-3975, *Boralectric Heating Elements.*

[163] B.C. Guo, K.P. Kerns und A.W. Castleman Jr., „$Ti_8C_12^+$-Metallo-Carbohedrenes: A New Class of Molecular Clusters ?“, Science **255**, 1411–13 (März 1992).