

Technische Universität Kaiserslautern  
Fachbereich Chemie

---

**Entwicklung einer Tieftemperatur-FT-ICR Zelle und  
ihre Charakterisierung mittels Reaktionskinetiken  
und Synchrotron-Spektroskopie**

---

Am Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern  
zur Erlangung des akademischen Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
genehmigte

**Dissertation**  
(D386)

Vorgelegt von:  
Dipl.-Wirtschaftschem. Heinrich K. P. Kampschulte

Betreuer:  
Prof. Dr. G. Niedner-Schatteburg

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 01.07.2011



Die vorgelegte Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2006 bis Mai 2010 im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern unter der Betreuung von Prof. Dr. G. Niedner-Schatteburg angefertigt.

Datum des Antrags auf Eröffnung des Promotionsverfahrens:  
Tag der wissenschaftlichen Aussprache:

30.10.2009  
01.07.2011

Promotionskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr. H.-J. Krüger

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Niedner-Schatteburg

2. Berichterstatter: PD Dr. C. Riehn



Die Menschen sind dann erfolgreich,  
wenn sie erkennen,  
dass ihre Fehlschläge die Vorbereitung  
für ihre Siege waren.

-Ralph Waldo Emerson-



# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>I</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>III</b>
<b>1. Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Theoretischer Hintergrund.....</b>	<b>4</b>
2.1 FT-ICR und die Verdampfungs-Ionenquelle.....	4
2.1.1 Das FT-ICR-Massenspektrometer .....	4
2.1.2 Die Metallcluster-Ionen Quelle .....	8
2.2 Die Cryotechnik.....	10
2.2.1 Allgemeines .....	10
2.2.2 Die Wärmeleitung / Konduktion .....	13
2.2.3 Die Wärmestrahlung.....	15
2.2.4 Cryostate .....	19
2.3 Reaktionskinetik .....	21
2.3.1 Reaktionen <i>pseudo</i> -erster Ordnung .....	21
2.3.2 Chemisorption und Physisorption .....	22
2.4 X - ray Magnetic Circular Dichroism, XMCD.....	23
2.4.1 Allgemeines .....	23
2.4.3 XMCD .....	26
<b>3. Die Cryo-FT-ICR Zelle .....</b>	<b>30</b>
3.1 Vorhandene Cryo-Ionen Fallen .....	30
3.2 Neu entwickeltes Cryo-FT-ICR Zelldesign.....	36
3.2.1 Die Strahlenschilde.....	37
3.2.2 Die aktiven Kühlstufen.....	39
3.2.2.1 Die Wärmeleitung .....	39
3.2.2.2 Das Design.....	43
3.2.3 Die Cryo-FT-ICR Zelle .....	47
3.2.3.1 Der neue Zellssockel.....	48
3.2.3.2 Die neue Zellverdrahtung.....	48
3.2.4 Temperaturmessung und -steuerung.....	52
3.3 Diskussion der Apparatur .....	61
<b>4. Test der Cryo-Zelle mittels Nb-H<sub>2</sub> Kinetiken .....</b>	<b>62</b>
4.1 Durchführung und Auswertung der Messungen.....	63

---

4.2 Ergebnisse .....	64
4.2.1 Erste Messungen .....	64
4.2.2 Variation der Messungen bei tiefen Temperaturen .....	75
<b>5. Test der Cryo-Zelle mittels Synchrotronstrahlung.....</b>	<b>80</b>
5.1 Durchführung und Auswertung der Messungen .....	80
5.2 Ergebnisse .....	82
5.2.1 XAS Messungen .....	82
5.2.2 Erste XMCD Messungen .....	86
5.2.2.1 Co <sub>11</sub> <sup>+</sup> -Messungen .....	88
5.2.2.2 Co <sub>17</sub> <sup>+</sup> -Messungen .....	91
5.2.3 Auswertung der XMCD-Messungen .....	92
<b>6. Temperatur der Cluster .....</b>	<b>94</b>
<b>7. Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>97</b>
7.1 Zusammenfassung.....	97
7.1.1 Apparatur .....	97
7.1.2 Reaktionskinetiken.....	97
7.1.3 XMCD Messungen .....	98
7.2 Ausblick .....	98
7.2.1 Apparatur .....	98
7.2.2 Reaktionskinetiken.....	99
7.2.3 XMCD Messungen / GAMBIT-Projekt.....	100
<b>8. Literaturverzeichnis.....</b>	<b>102</b>
<b>9. Ergänzende Ausführungen, Abbildungen und Tabellen.....</b>	<b>112</b>
9.1 Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten .....	112
9.2 Zirkular polarisiertes Licht.....	113
9.3 Abbildungen und Tabellen.....	115
<b>10. Anhang.....</b>	<b>122</b>
<b>Danksagung .....</b>	<b>123</b>
<b>Lebenslauf.....</b>	<b>126</b>
<b>Eidesstattliche Erklärung.....</b>	<b>127</b>



## Abkürzungsverzeichnis

a.u.	arbitrary units
BESSY II	Berliner Elektronenspeicherring und Synchrotron GmbH
bspw.	beispielsweise
CLIO	Centre Laser Infrarouge d'Orsay
EPITOPES	Electron Plus Infrared TO Probe and Elucidate Structures
ESI	Electro Spray Ionization
FRITZ	Fouriertransform Reactive Investigation Test Zoo
FT-ICR-MS	Fourier Transform Ionen Cyclotronen Resonanz Mass Spectrometry
GAMBIT	General Abstraction of Magnetic Moments at BESSY by Ion Trapping
IR	Infrarot
IRMPD	Infrared Multiphoton Dissociation
lcp	left circular polarized
LILBID	Laser Induced Liquid Bead Ion Desorption
LVAP	Laser Vaporization (Laserverdampfung)
MCD	Magnetic Circular Dichroism
m/z	Masse zu Ladungsverhältnis
OPO	Optical Parametric Oscillator
OPA	Optical Parametric Amplifier
pF	piko Farad
QP	Quadrupol
rcp	right circular polarized
RF	Radio Frequenz
RT	Raumtemperatur, 298 K – 300 K
T	absolute Temperatur [ Kelvin ]
XAS	X-Ray Absorption Spectroscopy
XMCD	X-Ray Magnetic Circular Dichroism



## 1. Einleitung

Die Entwicklung und der Bau von temperaturkontrollierten massenspektrometrischen Speicher- und Messzellen ist heute ein vielfach beachtetes jedoch hinsichtlich der Anzahl von Arbeitsgruppen, welche Massenspektrometer verwenden, nicht sehr verbreitetes Thema. Dabei sind Untersuchungen von Temperatureffekten oder Strahlungseinflüssen gängige Praxis in der Chemie und Physik.<sup>1-7</sup> Spektroskopische Untersuchungen wie beispielsweise die Infrarot (IR)-Spektroskopie oder synchrotronbasierte Methoden an gekühlten Molekülen ist bereits gängige Praxis, da gerade in der Spektroskopie die Temperatur über die molekularen Freiheitsgrade bzw. atomaren Anregungszustände auf das Resultat einen großen Einfluss hat. Deswegen finden Experimente häufig mit kühlenden Edelgasmatrizen oder auf gekühlten Substraten statt.<sup>8-</sup>

<sup>13</sup>

Der Bau einer Cryo-Apparatur für Experimente in der Gasphase, um auf Edelgasmatrizen oder Substrate verzichten zu können, ist mit einem enormen finanziellen und personellen Aufwand verbunden. Cryotechnik in Experimenten ist kostspielig, da zuzüglich zu der Cryotechnik an sich teilweise umständliche Umbauarbeiten an den wissenschaftlichen Geräten erforderlich sind. Zusätzlich muss noch der Personal- und Zeitaufwand berücksichtigt werden. Jedoch gibt es auch hier Abstufungen. So lassen sich an einem Flugzeit- (*Time-Of-Flight*, TOF) Massenspektrometer<sup>14-15</sup> wesentlich einfacher cryotechnische Erweiterungen vornehmen als an einem *Fourier-Transform-Ion-Cyclotron-Resonance* (FT-ICR) Massenspektrometer.<sup>16-18</sup> Soll bei letzterem die FT-ICR Zelle gekühlt werden, muss die Kühltechnologie in oder bei einem starken Magnetfeld installiert werden, was sehr aufwändig ist.

Aus diesem Grund werden häufig apparaturunabhängige Kühlmethoden angewendet.<sup>19-22</sup> Bei diesen Methoden bleibt jedoch einerseits die Schwarzkörperstrahlung der Umgebung als Störfaktor, da die Apparatur nach wie vor Raumtemperatur besitzt, andererseits thermalisieren sich die verwendeten Gase über Stöße mit den Kammerwänden und führen so zu zusätzlichen Störeffekten. Aus diesem Grund ist der Bau einer Kühlapparatur von Interesse, welche Schwarzkörperstrahlungseffekte auf das Experiment und eine Thermalisierung des Stoßgases auf Raumtemperatur ausschließt und über einen weiten Temperaturbereich kontrollierte spektroskopische Untersuchungen isolierter Ionen zugänglich macht. Die Konstruktion und Realisierung einer solchen Kühlvorrichtung zur Verwendung in dem starken Magnetfeld eines FT-ICR Massenspektrometers ist das Thema der vorliegenden Dissertation.

Diese Dissertation ist wie folgt aufgebaut:

Kapitel 2 gibt einen Überblick über den in dieser Arbeit benötigten theoretischen Hintergrund der Themenbereiche, die in dieser Arbeit angeschnitten werden.

Kapitel 3 geht in die Konstruktion der neuen Cryo-FT-ICR Zelle und in den Umbau der beiden FT-ICR Massenspektrometer in Kaiserslautern und Berlin ein. Nach einer kurzen Vorstellung einer Auswahl gekühlter Paul- und Penning-Fallen wird gezeigt, wie unter Berücksichtigung der theoretischen Vorgaben die neue Kühlung der ICR Zelle entworfen und gebaut wurde. Diese beinhaltet zum einen Strahlenschilder, welche einen passiven Charakter haben, und zum anderen aktive Kühlelemente. Der Umbau der ICR Zelle und die Funktionalität der Kühlapparatur werden anschließend aufgezeigt und diskutiert.

Kapitel 4 stellt die ersten Messungen mit der neuen Cryo-Zelle vor. Da diese Messungen in Kaiserslautern vorgenommen wurden, fanden diese unter reaktionskinetischen Aspekten statt. Einerseits ist so die Funktionalität der ICR Zelle hinsichtlich der Speicherung, Anregung und Detektion von Ionen getestet worden, andererseits das Verhalten dieser Funktionalität bei verschiedenen Temperaturen und nach mehrmaligen Abkühl- und Auftauprozessen. Die vorgestellten reaktionskinetischen Untersuchungen dienen als Testexperimente der Kühlapparatur unter realen Messbedingungen. Sie stellen auch Vorarbeiten für zukünftige reaktionskinetische Untersuchungen dar.

Kapitel 5 geht auf das Experiment in Berlin ein, dem *General Abstraction of Magnetic Moments at BESSY by Ion Trapping* (GAMBIT) Experiment. Die vor dem Einbau der Zellkühlung durchgeführten Röntgenabsorptionsspektren werden vorgestellt. Soweit bekannt stellen sie die ersten Röntgen-Absorptions-Spektroskopie (*X-Ray Absorption Spectroscopy*, XAS) Messungen mit Hilfe eines FT-ICR Gerätes dar. Erste Messungen mit einem zirkularpolarisiertem Synchrotronstrahl eines Kobalt-Clusters ( $\text{Co}_{17}^+$ ) wurden bereits vor dem Umbau durchgeführt. Nach dem Umbau auf eine aktiv gekühlte Zelle ist diese Messung erfolgreich reproduziert worden sowie die Messungen des röntgen induzierten Zirkulardichroismus (*X-Ray Magnetic Circular Dichroism*, XMCD) einer anderen Clustergröße. Diese Messungen sind die ersten XMCD Messungen an Metallclustern in der Gasphase und ermöglichen somit eine Ermittlung des Spin- und des Bahnanteils zum magnetischen Gesamtmoment pro Atom eines Clusters ohne Substrateinfluß.

Kapitel 6 enthält eine Diskussion hinsichtlich der Clustertemperatur. Es wird auf die von der Kühlapparatur hervorgerufenen Effekte und theoretische Aspekte zur Clustertemperatur eingegangen.

Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung des Erreichten sowie mit einem Ausblick auf mögliche und geplante zukünftige Experimente (Kapitel 7).

## 2. Theoretischer Hintergrund

### 2.1 FT-ICR und die Verdampfungs-Ionenquelle

Der Gebrauch von Massenspektrometern unterschiedlicher Bauart und Funktionsweise ist heutzutage eine gängige Praxis in der Analytik wie in der Forschung. Der Aufbau eines Massenspektrometers beinhaltet a) eine Ionenquelle, mit der die Ionen erzeugt und in die Gasphase überführt werden, b) eine Massenseparationseinheit sowie c) eine Massendetektionseinheit. Standardmäßig in der Analytik findet man heutzutage die *Electrospray-Ionisation* (ESI)-<sup>23-24</sup> oder *Matrix-Assisted-Laser-Desorption-Ionisation* (MALDI)-Quelle <sup>25-27</sup> für a) kombiniert mit einer TOF- oder Quadrupol (QP) Einheit für b) und *Multi-Channel-Plates* (MCP's) für c). Beispielsweise seien hier das BRUKER Esquire<sup>®</sup> für die Kombination ESI-QP und die BRUKER Ultraflex<sup>®</sup> Serie für die MALDI-TOF Kombination genannt. Beide Gerätetypen sind in der Arbeitsgruppe vorhanden und stehen für Vorexperimente zur Verfügung.

Die im Rahmen dieser Promotion modifizierten Massenspektrometer und verwendete Ionenquellen gehören nicht zu den oben aufgelisteten Kombinationen, sind aber ebenfalls in der Forschung etabliert.

#### 2.1.1 Das FT-ICR-Massenspektrometer

Das FT-ICR Massenspektrometer nimmt unter den Massenspektrometern eine Sonderstellung ein, da es nicht, wie oben beschrieben, über separate Massentrennungs (b) und –detektions (c) Einheiten verfügt.

Die massenspektrometrischen Vorgänge werden beim FT-ICR Massenspektrometer durch die entsprechende FT-ICR Zelle realisiert. Mit dieser Zelle können die generierten bzw. ins Vakuum überführten Ionen gefangen, gespeichert und detektiert werden. Das Einfangen und Speichern der Ionen findet durch an die so genannten *trapping plates* (bei den verwendeten Bruker Zellen sind dies metallbedampfte Keramikplatten) angelegte elektrische Potentiale statt. Die Detektion der Ionen erfolgt nach vorheriger Anregung auf eine größere Kreisbahn innerhalb der Zelle mittels der *detection plates*. Die Anregung erfolgt durch Anlegen einer Radiofrequenz an die *excitation plates*. Die *trapping plates*, die *excitation plates* sowie die *detection plates* müssen bei den FT-ICR Zellen paarweise gegenüberliegend angeordnet sein (Abb. 2.1). Geometrisch kann der Aufbau der Zelle variieren. So gibt es kubische, zylindrische oder hyperbolische Zelltypen.<sup>28-29</sup> Alle Zellen funktionieren nach dem gleichen Prinzip

und benötigen ein starkes homogenes Magnetfeld (siehe unten). Für einfachere Instrumente werden einfache Permanentmagnete oder Elektromagnete verwendet.<sup>30-31</sup> Für FT-ICR Massenspektrometer mit hohen Magnetfeldstärken, wie im Falle des Kaiserslauterer FRITZ (*Fouriertransform Reactive Investigation Test Zoo*) Aufbaus oder des GAMBIT (*General Abstraction of Magnetic Moments at BESSY by Ion Trapping*) Experimentes, werden mit flüssigem Helium gekühlte, supraleitende Elektromagnete verwendet. Bei den genannten Aufbauten handelt es sich um Magnetfelder mit einer Feldstärke von 7T. Das Grundgerät ist das BRUKER APEX III® FT-ICR Massenspektrometer.

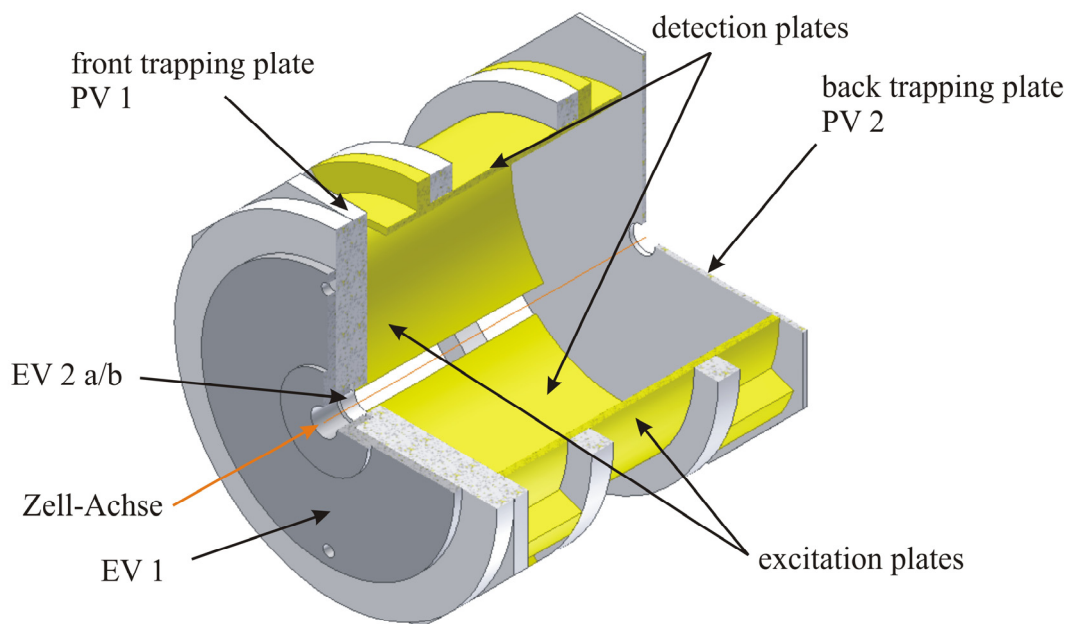


Abb.2.1: Selbst erstellte Darstellung in  $\frac{3}{4}$  Schnittdarstellung einer BRUKER *Infinity Cell*®. Die Benennungen EV 1, EV2 a/b, PV 1 und PV 2 sind BRUKER Bezeichnungen für die entsprechend angelegten Potentiale.

Nach Erzeugung der Ionen bzw. Überführung der Ionen in die Gasphase durchlaufen die Ionen eine Startpotentialdifferenz ( $V_{acc}$ ), und erhalten so eine massenabhängige kinetische Energie (Gleichung 1).

$$E_{kin} = zV_{acc} = \frac{mv^2}{2} \quad (1)$$

mit  $z$  = Ladung der Ionen,  $m$  = Masse und  $v$  = Geschwindigkeit.

Befindet sich das Ion in einem homogenen Magnetfeld, dessen Feldstärke  $B$  senkrecht zur geradlinigen Flugrichtung des Ions steht, erfährt es eine Lorentz-Kraft  $\vec{F}$ , welche sowohl zur Flugrichtung als auch zur magnetischen Feldstärke senkrecht steht. Dies zwingt das Ion auf

eine Kreisbahn mit dem Radius  $r$  (Gleichung 2), wobei die Lorentz-Kraft die Zentrifugalkraft ausgleicht.

$$F = z\nu B = \frac{mv^2}{r} \quad (2)$$

Aus Gleichung 1 + 2 ergibt sich durch Eliminieren von  $\nu$  das  $m/z$  Verhältnis für ein FT-ICR Massenspektrometer:

$$\frac{m}{z} = \frac{r^2 B^2}{2V_{acc}} \quad (3)$$

Im Falle eines in der FT-ICR Zelle gespeicherten Ions, bewegt sich dieses einerseits linear zwischen den statisch angelegten *trapping* Potentialen (Abb. 1.2:  $\nu_T$ ), andererseits wegen des oben beschriebenen Effektes des Magnetfeldes radial in der so genannten Cyclotron Bewegung (Gl. 4; Abb. 2.2:  $\nu_C$ ). Zusätzlich bewegt sich das Ion noch um die Zell-Achse. Diese Bewegung wird Magnetron Bewegung genannt (Abb. 2.2:  $\nu_m$ ).

$$r = \frac{mv}{zB} \quad (4)$$

Mit  $\nu = r\omega$  folgt die Umlauffrequenz für die Cyclotronbewegung:

$$\omega = \frac{zB}{m} \quad (5)$$

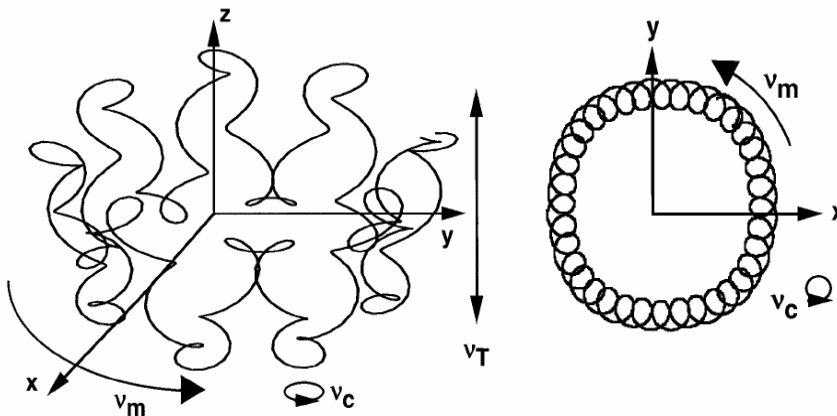


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der Ionenbewegung innerhalb einer FT-ICR Zelle mit den jeweiligen oszillierenden Bewegungen: Magnetron ( $\nu_m$ ), Cyclotron ( $\nu_c$ ) und *trapping* ( $\nu_T$ )<sup>28</sup>



Für die Detektion werden die Ionen von dem axialen Raum der Zelle an die *detection plates* herangeführt. Hierfür wird an die *excitation plates* ein sinusförmiger Spannungsverlauf angelegt, wobei zwischen beiden Platten eine Phasenverschiebung von  $180^\circ$  besteht.

Aus Gl. 5 und mit  $\omega = 2\pi f_c$  folgt

$$f_c = \frac{zB}{2\pi m} \quad (6)$$

mit  $f_c$  als massenspezifischer Anregungs-Frequenz

$f_c$  wird auch Cyclotronfrequenz genannt, mit der die gespeicherten Ionen auf einen größeren Cyclotron-Radius angeregt werden (Abb. 2.3). Für große Massen liegen diese Frequenzen im kHz Bereich, für kleine Massen im MHz Bereich.

Auf hinreichend große Bahnen angeregte Ionen erzeugen in den *detection plates* einen Bildstrom in Form einer Sinuskurve, die für jede Masse eine andere Frequenz besitzt. Diese ggf. komplizierte Überlagerung wird durch die Fourier Transformation in ein Frequenzspektrum konvertiert, das dem gewünschten Massenspektrum entspricht.

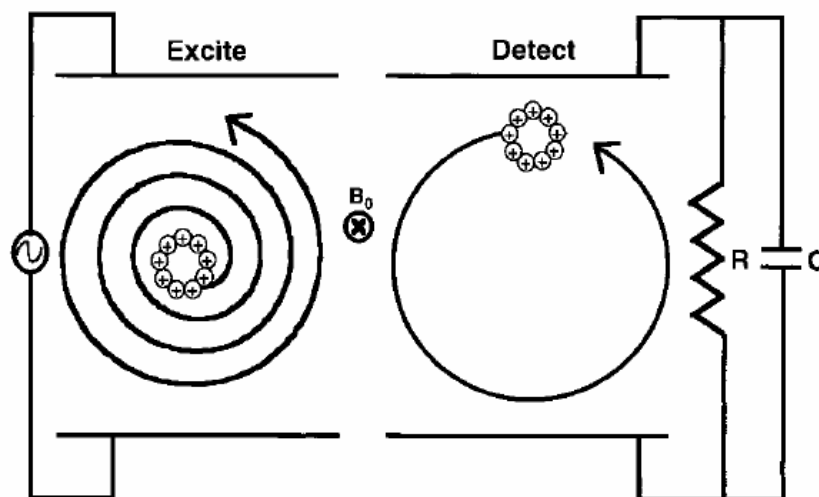


Abb. 2.3: Schematische Darstellung eines Anregungs (*excitation*) - mit darauf folgendem Nachweis (*detection*)-Prozesses <sup>28</sup>

### 2.1.2 Die Metallcluster-Ionen Quelle

An dem GAMBIT und dem FRITZ Experiment wurde die Apollo-ESI Quelle von der ursprünglichen Position entfernt und an einen selbstgebauten Ionenumlenker angebaut. Dieser Umlenker (Bender) besteht aus vier separat ansteuerbaren Polen, wovon entweder zwei gegenüberliegende Pole die gleiche Polarität und das gleiche Potential besitzen, um die Ionenbahn um  $90^\circ$  zu biegen, oder alle vier Pole das gleiche Potential besitzen, um die Ionen gerade durchzulassen. Diese Schaltkombinationen ermöglichen es, zuzüglich zu der bereits vorhandenen ESI Quelle weitere Ionenquellen oder Vakuumkammern anzubauen (Abb. 2.4). In Kaiserslautern beispielsweise wird so die ESI Quelle und die zur Erzeugung von Metallclustern verwendete Laser-Verdampfungsquelle (*laser vaporisation*, LVAP) verwendet. Eine neuartige Ionenquelle, bei der die gelösten Ionen durch zur Explosion gebrachte Lösungsmitteltröpfchen in die Gasphase überführt werden (*Laser Induced Liquid Bead Ion Desorption*, LILBID Ionenquelle) steht ebenfalls zur Verfügung. Am GAMBIT Experiment ist zum Zeitpunkt dieser Arbeit nur die LVAP Quelle angebaut. Allgemein werden diese Erweiterungsaufbauten an der Originalapparatur als „externe Ionenquellen“ bezeichnet.

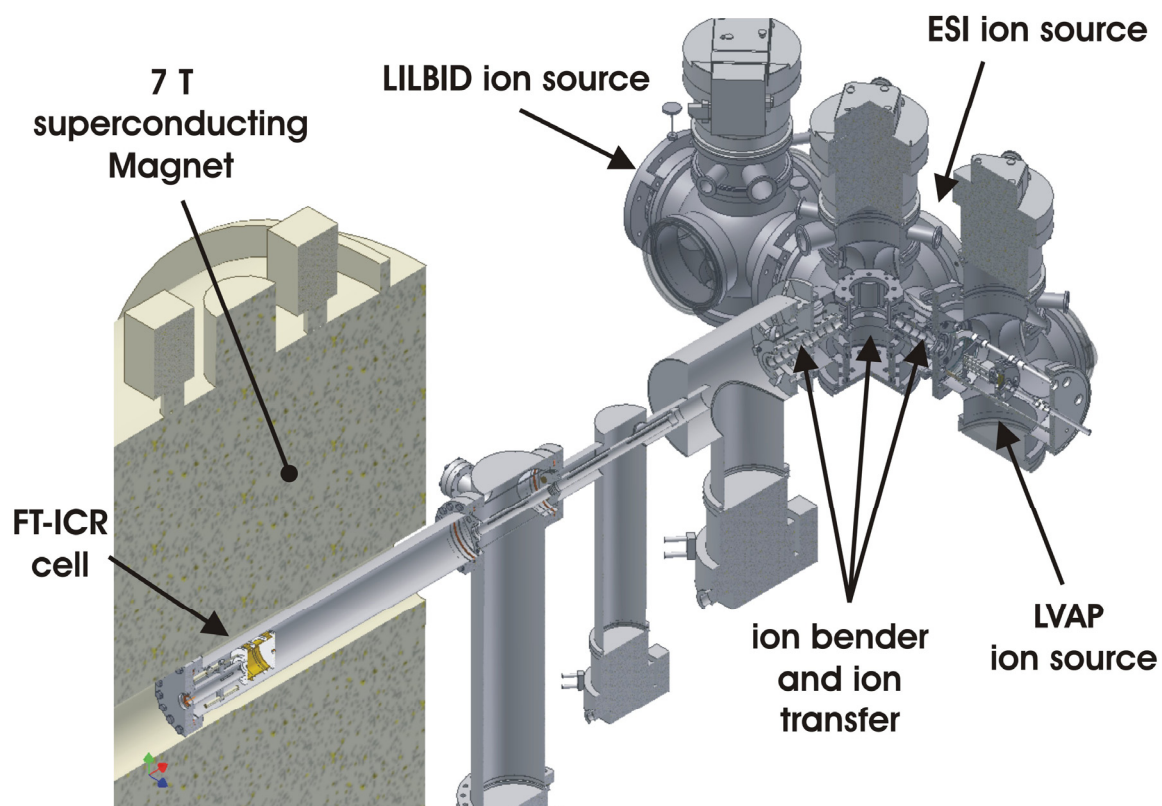


Abb. 2.4: selbst erstellte Graphik in  $\frac{1}{2}$  - Schnittdansicht eines Bruker APEX III FT-ICR Massenspektrometers® mit Quadrupol-Ionenbender und der LVAP Quelle sowie zum Ionentransfer - Optiken

Die Laser-Verdampfungsquelle wurde bereits in anderen Arbeiten beschrieben<sup>32-34</sup>, weswegen an dieser Stelle nur kurz auf sie eingegangen werden soll. Wesentlicher Bestandteil der LVAP Quelle<sup>35</sup> ist das Piezoventil (*piezo valve*)<sup>36</sup>, durch welches der zur Clusterbildung nötige He-Gaspuls erzeugt wird. Dieser He-Puls trifft auf ein Metall-Plasma. Dieses Plasma wird durch einen fokussierten, 20 Hz gepulsten frequenzverdoppelten Nd:YAG Laserstrahl erzeugt, indem der Laserschuss auf ein sich drehendes Metalltarget (*rotating metal target*) trifft (Abb. 2.5). Das Helium dient als Trägergas und als Kühlmedium. Durch die Expansion ins Vakuum durch einen dünnen Kanal (*expansion channel*) kühlt sich das Gas ab und stößt mit den Metallatomen, welche dadurch ebenfalls abkühlen und Aggregate bilden (Cluster).

Für den Clusterbildungsprozess sind die Synchronisierung zwischen dem Laserschuss und der Ventilöffnung sowie die Ventilöffnungszeit und der angelegte Druck die entscheidenden Parameter. Durch Variation dieser Parameter lassen sich unterschiedliche Clustergrößenverteilungen erzeugen.<sup>32-33</sup>

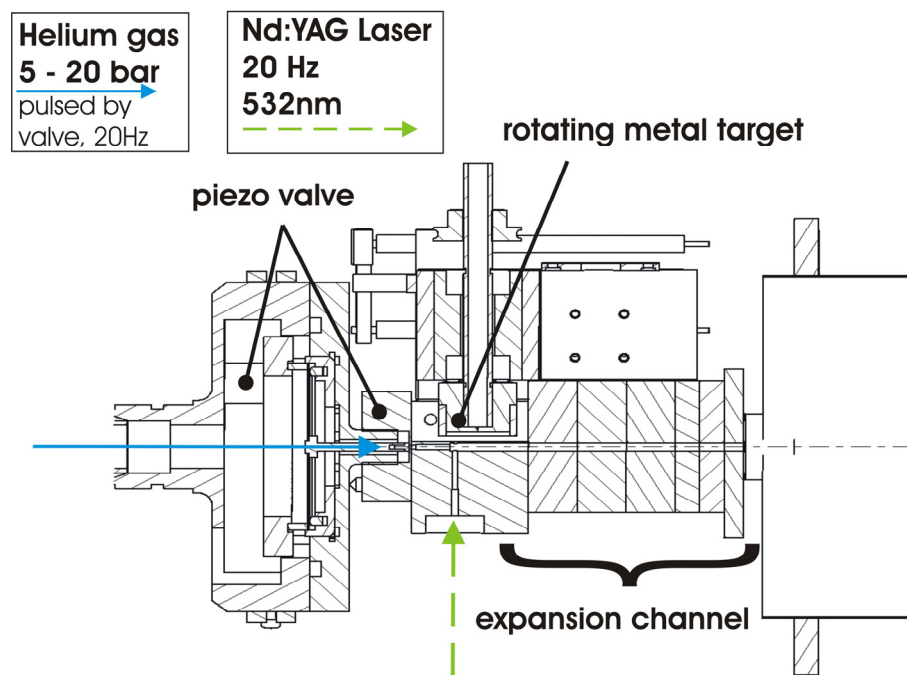


Abb. 2.5: Schematische Darstellung der LVAP-Einheit.

## 2.2 Die Cryotechnik

### 2.2.1 Allgemeines

Für *Infrared Multiphoton Dissociation-* (IRMPD-), XAS- und XMCD-Spektroskopie ist die Temperatur der in der Gasphase befindlichen Ionen von wesentlichem Interesse, da sie eine wesentliche Größe zur Bestimmung der in den mikroskopischen Freiheitsgraden enthaltenen Energie ist. Durch die Temperatur wird die Besetzung der unterschiedlichen Energieniveaus beeinflusst (Gleichungen 13-17), welche sich nicht zuletzt auf die Auflösung eines Spektrums auswirkt. Wenn die Ionen somit auf einer niedrigen Temperatur kontrolliert werden, lässt sich eine höhere spektroskopische Auflösung erzielen.

Es gibt bereits diverse Versuche und etablierte Methoden zur Kühlung von Ionen in der Gasphase (*buffer gas cooling, adiabatic cooling, evaporative cooling* u.a.)<sup>19, 22, 29, 37-45</sup>. Bei der *buffer gas* Methode wird ein Edelgas pulsformig ins Vakuum expandiert und kühlt dadurch ab (siehe LVAP-Quelle). Durch Stöße mit den Ionen werden diese thermalisiert, also abgekühlt. Das Problem an dieser Methode ist jedoch, dass das expandierte Stoßgas ebenfalls mit dem warmen Vakuumgehäuse thermalisiert und auf die gespeicherten Ionen nach wie vor IR-Strahlung der Umgebung wirkt und somit das Experiment beeinflusst (*Black body Infra Red Decay, BIRD*).<sup>1, 46</sup> Eine Modifikation des FT-ICR Massenspektrometers, um die auf die Cluster oder Komplexe einwirkende IR-Strahlung zu minimieren und das *buffer gas* kalt zu halten, ist also unumgänglich. Das Problem besteht nun darin, die Kälte zu der FT-ICR Zelle in dem Magneten zu bringen bzw. die Wärme von dort abzuführen.

Dabei ist Wärme die Energie, die einem Körper basierend alleine auf einer Temperaturdifferenz zugeführt oder entzogen wird. Die Menge der zu- oder abgeführten Energie ist dabei der Temperaturdifferenz proportional. Der Proportionalitätsfaktor ist die Wärmekapazität (Gleichung 7).<sup>47</sup>

$$Q = C(T_2 - T_1) = cn(T_2 - T_1) \quad (7)$$

mit  $Q$  der Wärme,  $C$  der Wärmekapazität,  $T_n$  der Temperatur,  $c$  der molaren Wärmekapazität und  $n$  der Stoffmenge.

Anders formuliert entspricht die Wärmekapazität der Wärmemenge, die man zum Erwärmen eines Systems um 1 Grad braucht. Mit dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik lässt sich zeigen, dass die Wärmekapazität temperaturabhängig und für isochore bzw. isobare Prozesse

verschieden ist. Dies ist jedoch in dieser Arbeit nicht von tragender Relevanz und in Lehrbüchern der Thermodynamik ausführlich umschrieben.<sup>47-52</sup>

Die Temperatur wurde anfangs über den nullten Hauptsatz der Thermodynamik beschrieben. Er besagt, dass alle Systeme, die mit einem gegebenen System in einem thermischen Gleichgewicht stehen, auch untereinander im thermischen Gleichgewicht stehen und somit die gleiche Temperatur besitzen.<sup>47</sup> Über den Versuch, die Temperatur eines Körpers bzw. Systems zu erfassen und so zu definieren, sind über die Zeit verschiedene Temperaturskalen und deren Fixpunkte, wie bspw. Gefrier- und Siedepunkt des Wassers für die Celsius-Skala, entstanden. Auf diese Skalen wird hier jedoch nicht eingegangen sondern ebenfalls auf die gängigen Lehrbücher verwiesen.

Mikroskopisch betrachtet ist die Temperatur ein Maß für die mittlere kinetische Energie der Moleküle des betrachteten Körpers.<sup>53</sup> Für ein Teilchen in der Gasphase bzw. ein freies Teilchen lässt sich dies anschaulich zeigen<sup>54</sup>:

$$\text{Mit} \quad pV_{mol} = \frac{1}{3} N_A \overline{mv^2} \quad (8)$$

mit  $p = \text{Druck}$ ,  $V_{mol} = \text{molares Volumen}$ ,  $m = \text{Masse}$ ,  $v = \text{Geschwindigkeit}$  und  $N_A = \text{Loschmidt'sche Konstante}$  und der kinetischen Energie eines Gasmoleküls, welches nur Translationsenergie  $\varepsilon_{trans}$  besitzt (Gl. 9)

$$\varepsilon_{trans} = \frac{1}{2} \overline{mv^2} \quad (9)$$

folgt

$$pV_{mol} = \frac{2}{3} N_A \varepsilon_{trans} \quad (10)$$

Vergleicht man Gleichung 10 mit dem idealen Gasgesetz, so folgt daraus  $N_A \varepsilon_{trans} = 3/2 RT$ .

Für ein freies Teilchen folgt nun

$$\varepsilon_{trans} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} k_B T \quad (11)$$

mit  $k_B = \text{Boltzmann-Konstante}$ ,  $T = \text{Temperatur}$  und  $R = \text{ideale Gaskonstante}$

Aus Gleichung 11 folgt, dass die Temperatur einer der Bewegung eines Teilchens proportionale Größe ist. Die Gesamtenergie eines Moleküls setzt sich jedoch zusammen aus der kinetischen, der Rotations-, der Schwingungs- und der elektronischen Energie (Gl. 12), wobei die Annahme gemacht wird, dass keine Wechselwirkungen zwischen den Energien in dem

Sinne bestehen, dass bei einer Schwingungsanregung keine zusätzliche Rotationsanregung auftritt<sup>55</sup>:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{trans} + \varepsilon_{rot} + \varepsilon_{vib} + \varepsilon_{el} \quad (12)$$

Die Anzahl der Teilchen  $N_i$  eines Systems, die eine bestimmte Energie  $\varepsilon_i$  haben, wird mit Hilfe des Boltzmannschen e-Satzes berechnet:

$$N_i = N \frac{e^{\frac{-\varepsilon_i}{k_B T}}}{\sum_i e^{\frac{-\varepsilon_i}{k_B T}}} \quad (13)$$

mit  $N =$  Gesamtzahl der Teilchen und  $k_B =$  Boltzmann-Konstanten.

Der Nenner wird als Zustandssumme, sprich die Anzahl der Zustände, bezeichnet. Mit Gleichung 11 folgt

$$z_i = \sum_i e^{\frac{-\varepsilon_i}{k_B T}} = \sum_i e^{\frac{-(\varepsilon_{trans} + \varepsilon_{rot} + \varepsilon_{vib} + \varepsilon_{rel})}{k_B T}} \quad (14)$$

Es lassen sich demnach für jede Energie einzelne Zustandssummen aufstellen<sup>55</sup>:

Translation: 
$$z_{trans} = \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} \quad (15)$$

Rotation, 2 - atomig: 
$$z_{rot} = \frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2} \quad (16)$$

Vibration, harm. Oszillator 
$$z_{vib} = \frac{e^{\frac{-h\nu}{2k_B T}}}{1 - e^{\frac{-h\nu}{2k_B T}}} \quad (17)$$

mit  $h =$  Planksche Konstante,  $I =$  Trägheitsmoment,  $\sigma =$  Symmetriefaktor ( $2 =$  homonuklear,  $1 =$  heteronuklear),  $m =$  Masse,  $\nu =$  Frequenz

Anhand dieser Zustandssummen wird ersichtlich, weswegen eine Temperaturkontrolle bzw. kalte Temperaturen für die jeweiligen spektroskopischen Methoden in der Gasphase von grundlegendem Interesse und Wichtigkeit ist: In der Spektroskopie werden Moleküle energetisch angeregt. Befinden sich die Moleküle bereits auf einem hohen energetischen Niveau erhält man unter Umständen ein anderes Ergebnis bzw. eine andere Aussagen als wenn sie von einem niedrigen Energieniveau aus angeregt werden. Obige Betrachtung (Gleichungen 8-17) treffen jedoch nur auf freie Ionen zu. Für Festkörper (makroskopische Betrachtung), in

welchen die Atome bzw. Moleküle untereinander Wechselwirken, sieht die Betrachtung ungleich komplizierter aus und bleibt an dieser Stelle offen.

Um also ein System von einer höheren Temperatur auf eine niedrigere Temperatur zu bringen, muss dem System eine entsprechende Wärmemenge entnommen werden. Die dafür zu berücksichtigenden Prozesse sind die Wärmeleitung (Kapitel 2.2.2) und Wärmestrahlung (Kapitel 2.2.3). Auf die notwendige Technik wird kurz in Kapitel 2.2.4 eingegangen.

### 2.2.2 Die Wärmeleitung / Konduktion

Der Prozess der Wärmeleitung ist auf molekularer Ebene ein diffusiver Transport von Energie. Die transportierte Energie ist dabei proportional der Wärmeleitfähigkeit multipliziert mit der Temperaturdifferenz. Der einfachste und klassische Fall eines Wärmetransportes ist der des linearen Wärmetransportes. Hierbei wird durch ein Medium mit der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  ( $/ \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) über die Wegstrecke  $\Delta x$  und den Seitenflächen  $A$  die Wärmemenge  $Q$  transportiert. Die Wärme wird dabei vom Ort der höheren Temperatur  $T_1$  (Wärmequelle) zum Ort der niedrigeren Temperatur  $T_2$  (Wärmesenke) geleitet (Abb. 2.6).

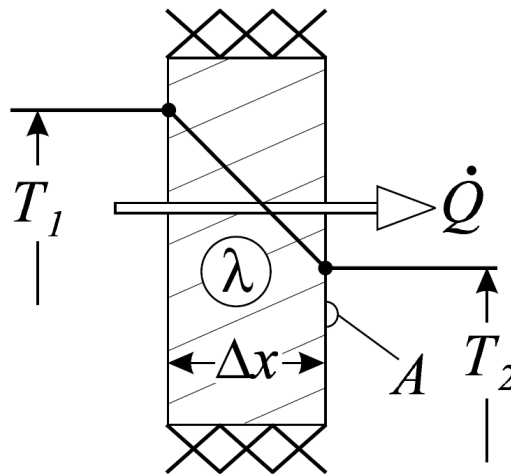


Abb. 2.6: Darstellung eines linearen Wärmetransportes <sup>56</sup>

Die pro Zeiteinheit übertragene Wärmemenge (Wärmestrom  $\dot{Q} / \text{W}$ ) ergibt sich für den einfachen linearen Fall somit aus

$$\dot{Q} = \frac{dQ}{dt} = \lambda \frac{T_1 - T_2}{\Delta x} A \quad (18)$$

Für den realen Fall eines dreidimensionalen Körpers ergibt sich die Fourier'sche Differentialgleichung in kartesischen Koordinaten

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{\dot{W}}{\lambda} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (19)$$

mit  $\lambda$  dem stoffspezifischen Wärmeleitfähigkeit,  $\dot{W}$  der Wärmequellendichte ( $W/m^3$ ) und  $\alpha$  als Temperaturleitfähigkeit.

Die Temperaturleitfähigkeit  $\alpha$  ( $m^2/s$ ) setzt die Wärmeleitfähigkeit ins Verhältnis zur Dichte und zur Wärmekapazität des jeweiligen Stoffes. Sie ist ein Maß dafür, wie schnell sich Temperaturstörungen innerhalb des Materials ausgleichen lassen.

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho C} \quad (20)$$

mit  $\lambda$  = stoffspezifischen Wärmeleitfähigkeit,  $\rho$  = Dichte und  $C$  = Wärmekapazität des Materials.

Im Falle der von uns verwendeten Rohre ist die Darstellung der Fourierschen Differentialgleichung in Zylinderkoordinaten notwendig:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{\dot{w}}{\lambda} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (21)$$

Für den Fall, dass es keine aktive Wärmequelle gibt ( $\dot{w} = 0$ ) und man eine stationäre Wärmeleitung betrachtet ( $dT/dt = 0$ ), wird die Fouriersche Differentialgleichung zur Laplaceschen Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{n} \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (22)$$

mit  $n = 0$  für eine ebene Platte,  $n = 1$  für einen Zylinder(mantel) und  $n = 2$  für eine Kugel(schale).

Der Wärmetransport durch einen Zylinder (-mantel), wie im Falle der von uns verwendeten Rohre, stellt sich wie folgt dar (Abb. 2.7)



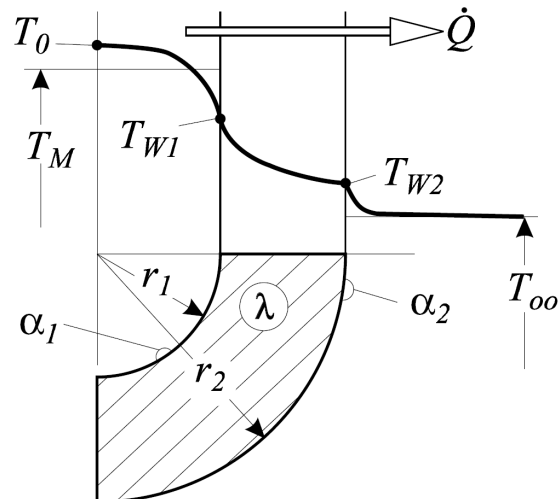


Abb. 2.7: Darstellung eines linearen Wärmetransportes durch eine Zylinderwand<sup>56</sup>  
mit  $T_w$  = Wandtemperatur,  $\alpha$  = Fläche,  $r$  = Radius, 1 = innen, 2 = außen

Da man ein Rohrelement in kleine planare Wandstücke einteilen kann, ergibt sich für den Wärmestrom in Abb. 2.7 in Analogie zur Gleichung 18:

$$\dot{Q} = \frac{4\pi\lambda(T_{w1} - T_{w2})}{\left(\frac{l}{r_1} - \frac{l}{r_2}\right)} \quad (23)$$

### 2.2.3 Die Wärmestrahlung

Die Wärmestrahlung ist eine auf elektromagnetischen Wellen basierende Form der Energieübertragung, bei der kein materielles Medium nötig ist. Die Wärmestrahlung der Materie wird ursächlich beim Wechsel der Anregungszustände von Molekülen (Translation  $\rightarrow$  Rotation  $\rightarrow$  Oszillation) und von Elektronen in deren Schalen um die Atomkerne ausgelöst. Für gewöhnlich findet diese Art des Wärmeaustausches zwischen zwei nicht physisch verbundenen Körpern statt. Dabei ist jedoch ein Körper zeitgleich Strahlungsempfänger wie auch Strahlungsender. Eine weitere Besonderheit ist, dass nicht nur der wärmere Körper auf den kälteren abstrahlt, sondern auch der kältere Körper auf den wärmeren und zwar so lange, bis ein Gleichgewicht eingestellt ist. Die ausgehende Wärmestrahlung ist dabei abhängig von der Temperatur sowie dem Material und der Oberflächenbeschaffenheit des Körpers.

Die auf die Oberfläche eines Körpers auftreffende Strahlung kann absorbiert, reflektiert oder durch das Material durchgelassen (transmittiert) werden (Abb. 2.8).

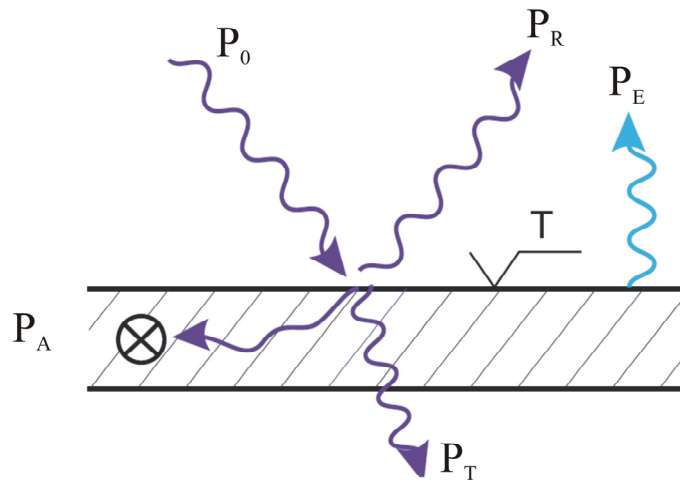


Abb. 2.8: Strahlungsprozesse an einer Oberfläche<sup>57-58</sup>

In mancher Literatur findet man für durch Strahlung übertragene Wärme

statt  $P_{0,T,A,R}$  auch die Bezeichnung  $\dot{Q}_{0,T,A,R}$ <sup>59-60</sup>

Die von einem Körper von der Oberfläche mit der Temperatur  $T$  abgehende Energie pro Zeit in Form von Strahlung ( $P_E / W$ ) trifft auf einen zweiten Körper und wirkt dabei wie ein Wärmestrom  $\dot{Q}$  (als solches in den Gleichungen 30 + 32 in Analogie zu den Gleichungen 18 + 23 gekennzeichnet). Die auftreffende Strahlung ( $P_0$ ) wird aufgespaltet in einen reflektierten Anteil ( $P_R$ ), einen absorbierten Anteil ( $P_A$ ), welcher innerhalb der Wand als Wärme durch Konduktion abtransportiert wird, und einen, sofern das Material es zulässt, durchgängigen Anteil ( $P_T$ ). Die Summe muss  $P_0$  entsprechen (Gleichung 24).

$$P_0 = P_A + P_R + P_T \quad (24)$$

Absorption, Reflektion und Emission lassen sich als Koeffizienten darstellen, deren Summe 1 ergeben muss (Energieerhaltungssatz):

$$\alpha + \rho + \tau = 1 \quad (25)$$

mit

$$\text{Absorptionskoeffizient} \quad \alpha = \frac{P_A}{P_0} \quad (26)$$

$$\text{Reflektionskoeffizient} \quad \rho = \frac{P_R}{P_0} \quad (27)$$

$$\text{Transmissionskoeffizient} \quad \tau = \frac{P_T}{P_0} \quad (28)$$

Anhand Gleichung 25 lassen sich verschiedene Typen von Strahler klassifizieren:

- Schwarzer Strahler:  $\alpha = 1$ ;  $\rho = \tau = 0$

Die gesamte, auftreffende Strahlungsenergie wird absorbiert.

- Weißer Strahler:  $\rho = 1$ ;  $\alpha = \tau = 0$

Die Strahlung muß hier diffus und total reflektiert werden, also nicht spiegelnd.

- Diathermaner Körper:  $\tau = 1$ ;  $\alpha = \rho = 0$

Die gesamte auftreffende Strahlungsenergie wird durchgelassen.

- Oberflächenstrahler:  $\tau = 0$ ;  $\alpha + \rho = 1$

Fast alle Flüssigkeiten und Festkörper zählen hierzu, da diese in einer etwa 1  $\mu\text{m}$  bzw. 1 mm dicken Schicht absorbieren und emittieren. Diese Körper stellen natürlich nur die Ideale dar.

In Annäherung an den Schwarzen Strahler findet man eher die Grauen Strahler ( $\alpha = 0,75$ ). Die realen Strahler / Körper haben noch niedrigere Emissionsgrade.

Die Berechnung der Strahlungsleistung  $P_E$  eines Körpers erfolgt durch das Stefan-Boltzmann-Gesetz:

$$P_E = \varepsilon \sigma A T^4 \quad (29)$$

mit  $\varepsilon = \text{Emissionsvermögen des Materials}$ , Stefan-Boltzmann-Konstante  $\sigma = 5,6703 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-2} \text{ K}^{-4}$ ,  $A = \text{Fläche}$  und  $T = \text{Temperatur des Körpers}$

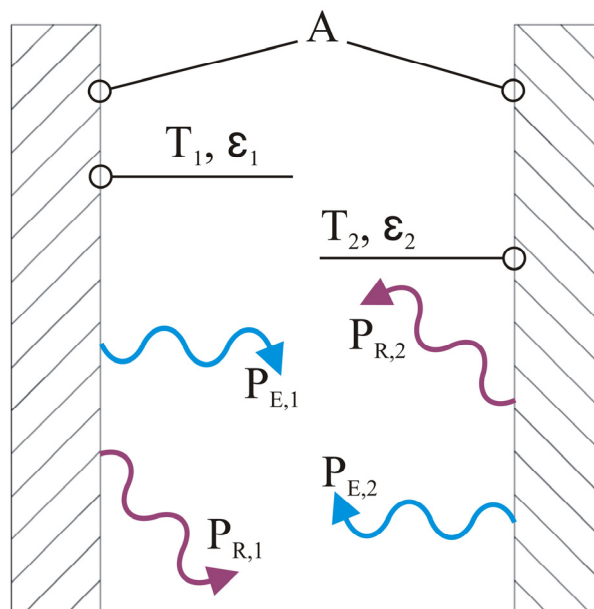


Abb. 2.9: Darstellung einer Strahlungsbeziehung zweier Körper mit A: den jeweiligen sich gegenüberliegenden Flächen,  $\varepsilon_{1,2}$  dem jeweiligen Emissionsvermögen und  $T_{1,2}$  den jeweiligen Temperaturen (nach Ref. 58).

Befinden sich nun zwei Körper unendlicher Ausdehnung wie in Abbildung 2.9 einander gegenüber, kann die ausgetauschte Wärme basierend auf Gleichung 29 errechnet werden mit Hilfe von

$$\dot{Q}_{1 \rightarrow 2} = AC_{1,2} (T_1^4 - T_2^4) \quad (30)$$

mit

$$C_{1,2} = \frac{\sigma}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1} \quad (31)$$

mit  $C_{1,2} = \text{Austauschkoeffizient} (/ \text{Wm}^{-2}\text{K}^{-4})$ .

Aus Gleichung 30 geht hervor, dass bspw. flüssiges Helium (LHe, ca. 4,2 K) nicht Raumtemperatur „sehen“ darf damit es flüssig bleibt. Eine Fläche von  $10\text{cm}^2$  und einer Temperatur von 300 K strahlt 0,5 W ab. Dies reicht aus, um  $0,7\text{lh}^{-1}$  LHe zu verdampfen. Eine Umgebung von 77 K (flüssiger Stickstoff) strahlt dagegen nur 2 mW ab, wodurch nur noch  $3\text{mlh}^{-1}$  LHe verdampft werden.<sup>60</sup> Aus diesem Grund werden bei Cryo-Apparaturen einerseits aktiv gekühlte Vorstufen eingebaut, andererseits aber auch so genannte Strahlenschilde eingesetzt, wie in Abbildung 2.10 schematisch dargestellt ist.

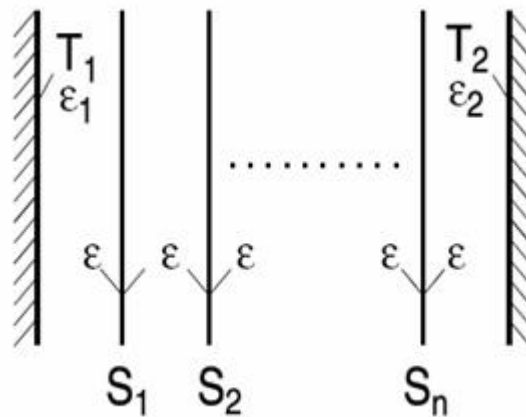


Abb. 2.10: Darstellung von Strahlenschilden  $S_{1-n}$ ,  $n = \text{Anzahl der Strahlenschilder}$ <sup>58</sup>

Durch diese Strahlenschilder wird Gleichung 30 zu

$$\dot{Q}_{1 \rightarrow 2} = \frac{AC_{1,2}}{1+n} (T_1^4 - T_2^4) \quad (32)$$

mit 
$$C_{1,2} = \frac{\sigma}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1} \quad (33)$$

und mit 
$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon \quad (34)$$

(Herleitung siehe [Polifke, *Wärmeübertragung*, S.116] )

Anhand von Gleichung 33 zeigt sich, dass bereits ein Strahlungsschild genügt, um den Wärmestrom durch Strahlung zu halbieren. Dies setzt jedoch ideale Bedingungen voraus, d.h. keine bzw. minimale Wärmeleitung zwischen den Strahlungsschilden.

### 2.2.4 Cryostate

Die in Kapitel 2.2.2 und 2.2.3 beschriebenen Prozesse setzen eine Temperaturdifferenz voraus, welche, je nach Experiment, künstlich herbeigeführt werden muß. Um das System aus einem Gleichgewichtszustand zu bringen, welches bspw. anfangs bei Raumtemperatur herrscht, können verflüssigte Gase (Anhang, A-Tab.1) verwendet werden. Bei ihnen ist man allerdings auf gaspezifische Fixtemperaturen begrenzt (Siedepunkt, Gefrierpunkt, Tripelpunkt ect.). Durch diese fixen, kalten Temperaturen kann eine schockartige Abkühlung des Systems erfolgen, welches Schäden an der Apparatur verursachen kann. Alternativ stehen so genannte Kleinkühler basierend auf verschiedenen Prinzipien zur Verfügung (siehe Abb. 2.11).

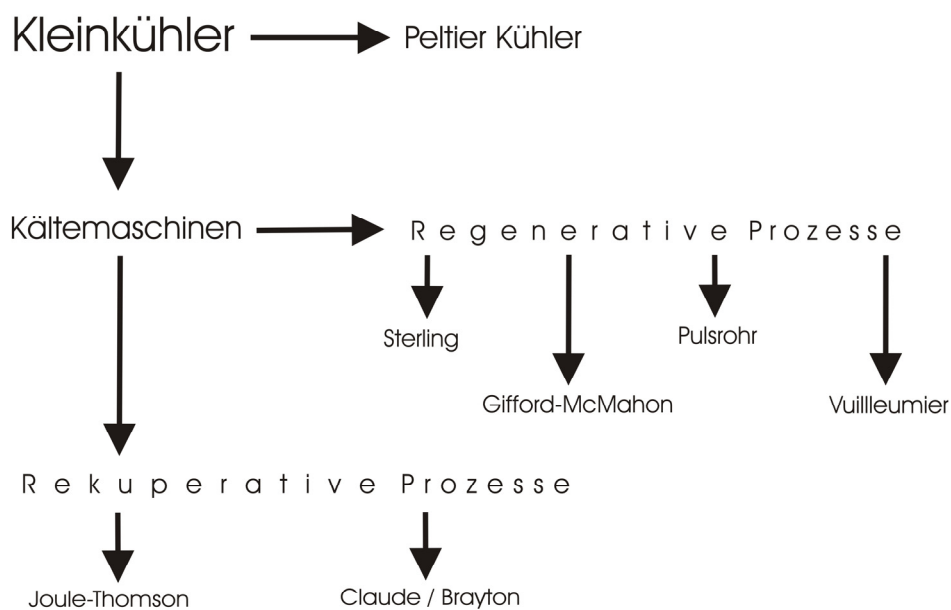


Abb. 2.11: Einteilung von Kleinkühlern nach ihrem Funktionsprinzip<sup>61</sup>

Auf die einzelnen Arten und Funktionsweisen wird bis auf den Gifford-McMahon (GM)-Prozess nicht eingegangen. Da für die Aufgabenstellung dieser Arbeit ein Cryostat dieser Bauart verwendet wurde, soll dieser Prozess hier kurz dargestellt werden.

Die Cryostaten, die nach dem Gifford-McMahon-Prozess arbeiten, bestehen aus einem Kaltkopf, an dem das zu kühlende Element angebaut werden kann sowie einer Kompressor-Einheit. Die beiden Komponenten sind durch Hochdruckleitungen verbunden, durch die das Arbeitsgas (Helium) mit großem Überdruck ( $>15$  bar) zu dem Kaltkopf geleitet wird, wo es auf einen kleineren Überdruck ( $>5$  bar) expandiert wird (Abb. 2.12). Auf der Niederdruckseite wird es zum Kompressor zurück geleitet, von wo es wieder auf Hochdruck gebracht wird. Bei dem GM-Prozess besteht der Kaltkopf aus einem porösen Material (Regenerator). Der Kaltkopf bewegt sich in einem Zylinder vergleichbar einem Hubkolben nach dem Sterling-Prozess. Bei der Aufwärtsbewegung wird das Helium durch das poröse Material expandiert und kühlt ab. Bei der Abwärtsbewegung strömt das gekühlte Helium abermals durch die Poren und kühlt so einerseits das Material für den nächsten Zyklus vor und transportiert andererseits die Wärme aus dem zu kühlenden System ab. Dadurch, dass ein Regenerator und ein Umschaltventil zwischen Hoch- und Niederdruckseite verwendet werden, entfällt ein Wärmetauscher zwischen Kaltkopf und Kompressor, welcher die rekuperativen Prozesse charakterisiert.<sup>62</sup>

### Gifford-McMahon (GM)-Maschine:

- Kompressor mit Umschaltventil statt Arbeitskolben:

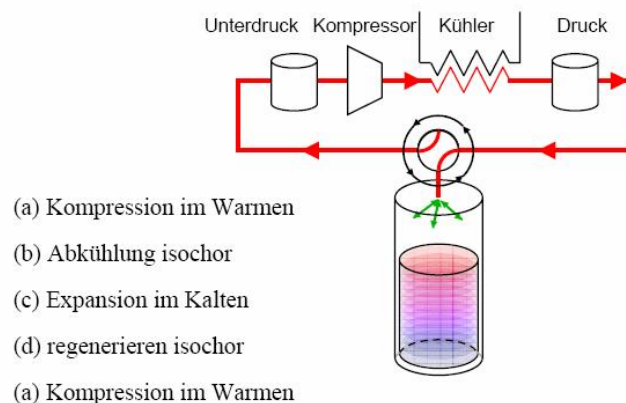


Abb. 2.12: Kreisprozess eines Cryostaten nach dem GM-Prozesses<sup>62</sup>

Wie im Unterkapitel „Wärmestrahlung“ bereits erwähnt, wird bei Cryo-Apparaturen eine aktiv gekühlte Vorstufe verwendet, damit auf das zu kühlende Element weniger Wärmestrahlung

lung einwirkt. Die Realisierung kann durch die Verwendung zweier Cryostaten geschehen. Praktikabler und gebräuchlicher sind jedoch zweistufige Cryostaten. Bei diesen wird das Helium durch zwei nacheinander montierte, verschieden große poröse Füllkörper in einem Zylinder in einem Arbeitsschritt expandiert. Da diese Füllkörper in diesem Fall aus verschiedenen Materialien bestehen, bspw. feinmaschige Kupfernetze oder Bleinetze, und somit verschiedene Vorkühlwirkungen auf das Helium haben, können unterschiedliche Temperaturen erreicht werden. Die vorgeschaltete Expansionsstufe mit der wärmeren Endtemperatur wird dabei auch als „erste“ Stufe bezeichnet und die nachgeschaltete mit der kälteren Temperatur als „zweite“.<sup>63</sup>

## 2.3 Reaktionskinetik

Mit den Methoden der Reaktionskinetik analysiert man chemische Reaktionen in Bezug auf ihre Zeitabhängigkeit. Entsprechend der Anzahl der beteiligten Reaktionspartner, unterscheidet man zwischen Reaktionsgeschwindigkeiten nullter, erster, zweiter, dritter oder *pseudo*-erster Reaktion. Die am FRITZ Experiment in Kaiserslautern durchgeführten Kinetiken isolierter Clusterionen werden als Kinetiken *pseudo*-erster Ordnung aufgefasst.<sup>33</sup>

### 2.3.1 Reaktionen *pseudo*-erster Ordnung

Hierunter versteht man eine bimolekulare Reaktion, bei der ein Reaktionspartner dermaßen im Überschuss vorliegt, dass eine Konzentrationsänderung des einen Reaktionspartners durch Ablauf der Reaktion kaum stattfindet. Im Falle des FRITZ Experimentes ist dies das Reaktionsgas. Somit wird dieser bimolekulare Fall als Reaktion erster Ordnung gehandhabt. Das Geschwindigkeitsgesetz für diese Reaktionsordnung lautet<sup>64</sup>

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \quad (35)$$

mit  $[A]$  = Konzentration des Stoffes  $A$ ,  $t$  = Zeit und  $k_1$  = Geschwindigkeitskonstante

Durch Integration folgt daraus das Zeitgesetz (Gl. 38)

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad (36)$$

mit  $[A]_0$  = Anfangskonzentration des Stoffes  $A$

Bei Reaktionen *pseudo*-erster Ordnung wird jedoch nur eine relative Geschwindigkeitskonstante ermittelt. Sie wird in eine absolute Geschwindigkeitskonstante umgerechnet, indem sie auf die Reaktionsgasdichte normiert wird. Die Reaktionsgasdichte ist abhängig von dem Druck in der Reaktionszelle und von der Temperatur.<sup>33</sup>

$$k_{abs} = \frac{k_{rel} k_B T}{p_{Zelle}} \quad (37)$$

mit  $k_{abs}$  = absolute Geschwindigkeitskonstante,  $k_{rel}$  = relative Geschwindigkeitskonstante,  $k_B$  = Boltzmannkonstante,  $p_{Zelle}$  = Reaktionsgasdruck in der FT-ICR Zelle und  $T$  = Temperatur

Streng genommen findet sich auch für die relative Geschwindigkeitskonstante eine Temperaturabhängigkeit. Diese Temperaturabhängigkeit ist jedoch bei den in dieser Arbeit vorgestellten ersten Messungen nicht berücksichtigt worden. Eine Ausführung zur Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten findet sich im Anhang, Kapitel 9.1.

### 2.3.2 Chemisorption und Physisorption

Die Begriffe Chemisorption und Physisorption stehen für Anlagerungsprozesse zweier Moleküle miteinander bzw. der Liganden mit dem Moleküllern. Sie wurden 1916 von Langmuir zur Beschreibung von Adsorptionsprozessen eingeführt.<sup>65</sup>

Bei einer Chemisorption findet die Anlagerung, bspw. eines Reaktionsgases an eine Metallclusteroberfläche, unter Ausbildung ein oder mehrerer Bindungen statt. Dies begrenzt die chemisorbierten Moleküle auf die Anzahl der möglichen auszubildenden Bindungen. Ein Umkehrprozess findet primär nur unter Energiezufuhr, in Form von thermischer Energie, statt. Häufig erfolgt jedoch keine intakte Desorption des vorher adsorbierten Moleküls. Große ungesättigte Kohlenwasserstoffe neigen bei einer induzierten Desorption zur Pyrolyse und nicht desorbierbare Metallcarbide bleiben als Produkte zurück.<sup>66</sup>

Bei der Physisorption dagegen wird das Reaktionsgas nur durch van der Waals Kräfte an die Oberfläche gebunden. Die adsorbierten Moleküle als solche bleiben bestehen. Diese werden lediglich polarisiert, wodurch eine mehrmolekulare Schicht ausgebildet werden kann. Durch die schwachen van der Waals Kräfte kann durch zuführen von Energie das adsorbierte Molekül wieder intakt desorbiert werden. Unter optimalen Bedingungen stellt sich ein Gleichgewicht zwischen physisorbierten Molekülen und der Gasphase ein. Ein klassisches Beispiel für eine Physisorption ist die Kondensation von Edelgasen an Metallen bei tiefen Temperaturen.<sup>66</sup> Bis auf Beispiele dieser Art kann man die Chemisorption von der Physisorption durch die



Adsorptionsenthalpie unterscheiden, da beide Typen der Adsorption, wie beschrieben, unterschiedlich starke Bindungen ausbilden (Abb. 2.13).

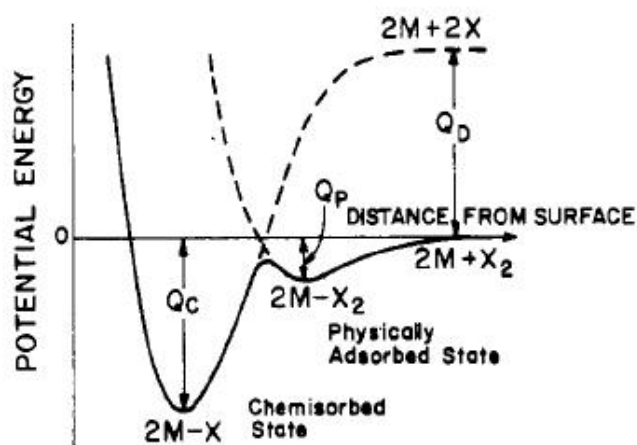


Abb. 2.13: Physisorption und Chemisorption eines Gases X an ein Metall M als Potentialkurve  
 $Q_p$  = Kondensationsenthalpie,  $Q_c$  = Reaktionsenthalpie,  $Q_d$  = Desorptionsenthalpie<sup>67</sup>

## 2.4 X - ray Magnetic Circular Dichroism, XMCD

### 2.4.1 Allgemeines

Magnetischer Zirkulardichroismus (*magnetic circular dichroism*, MCD) beruht auf der magnetisch induzierten Doppelbrechung von polarisiertem Licht in entsprechend aktiven Materialien. Zirkularpolarisiertes Licht wird hierbei unterschiedlich absorbiert und zwar je nach Polarisation der Lichtwelle: links drehend (*left circular polarized*, lcp, -) oder rechts drehend (*right circular polarized*, rcp, +). Je nach Material tritt der Effekt in den unterschiedlichsten Spektralbereichen auf, und zwar von Infrarot bis hin zum Röntgenbereich. Dabei ist entscheidend, dass sich das Absorptionsvermögen des Materials ändert, wenn der Photonenspin zwischen parallel oder antiparallel zu der Magnetisierungsrichtung wechselt.<sup>68</sup> Durch den Spektralbereich abgegrenzt wird der röntgen induzierte magnetische Zirkulardichroismus (XMCD-Effekt) zu einem Teilgebiet der MCD Forschung (Abb. 2.14).

Die MCD-Forschung kann grob wie folgt unterteilt werden:

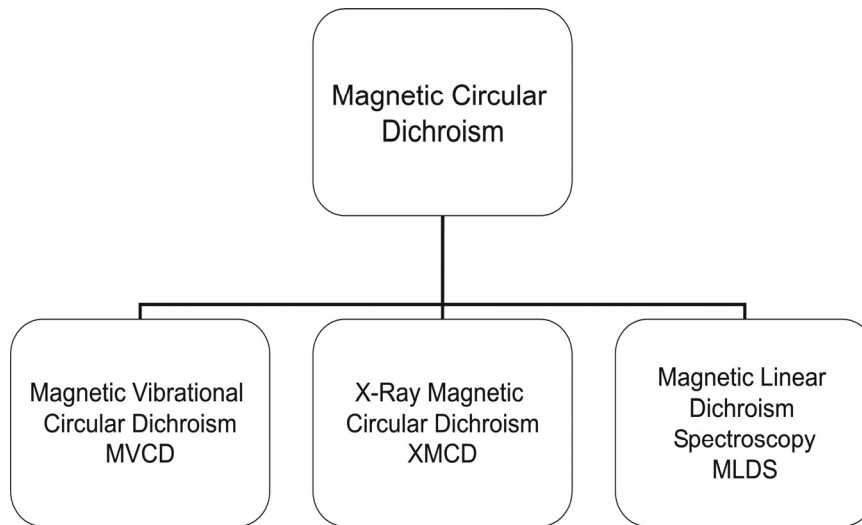
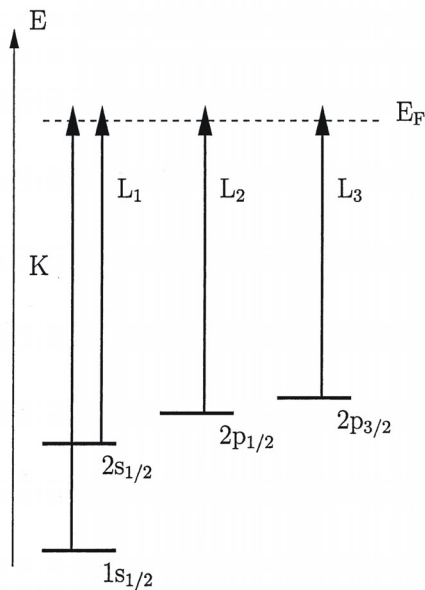


Abb. 2.14: Unterteilung der MCD-Forschungsbereiche <sup>69</sup>

Neben den XMCD-Messungen kann mit dem gleichen experimentellen Aufbau auch Röntgenabsorptions-Spektroskopie betrieben werden, wenn hierfür, sofern möglich, das Magnetfeld entfernt wird oder, wie im Falle des später beschriebenen GAMBIT Aufbaus, linear polarisiertes Licht verwendet wird. Es ist Ziel der XMCD und XAS Messungen eine durch Absorption eines Röntgenphotons induzierte Innerschalenelektronenanregung von tief liegenden Rumpfelektronen in freie Stellen des Valenzbandes oberhalb der Fermi-Energie zu bewirken. Je nachdem aus welcher Schale und Unterschale angeregt wird, spricht man von K, L, M - Kanten bzw.  $L_{2,3}$  - Kante (Abb. 2.15). Aus den gemessenen XMCD Spektren ergeben sich mit Hilfe der Summenregeln (*sum rule analysis*) die magnetischen Momente nach Spin- und Bahnanteil getrennt. Dies wiederum erlaubt detaillierte Einsichten in die elektronische Struktur eines Clusters bzw. eines Clusteratoms. Da jedes Element einen für sich spezifischen Energiebereich der Strahlung zur Absorption benötigt, ist so eine sensitive Untersuchung magnetischer Eigenschaften von Komplexen oder (Misch-) Clustern möglich. <sup>68</sup>

Abb. 2.15: Anregungskanten<sup>68</sup>

Bislang gibt es drei etablierte Methoden XMCD Spektren aufzunehmen. Diese basieren auf der Messung der Transmission, Fluoreszenz oder Elektronenausbeute. In der Transmissionsmethode ergeben sich Absorptionskoeffizienten aus der die Strahlintensität vor der Probe,  $I_0$ , und nach der Probe,  $I$ .<sup>70</sup> Zur Auswertung wird die *sum rule analysis* (siehe unten) verwendet. Messungen der Fluoreszenz und Elektronenausbeute sind anspruchsvoller und erfordern zur Auswertung aufwändigere Normierungen. Die Art der Detektion, die eingesetzt wird, richtet sich nach der Art der zu vermessenden Probe.

Erzeugt werden die für die XMCD nötigen zirkular polarisierten intensive Röntgenstrahlen durch Elektronen, welche sich in einem Speicherring fast mit Lichtgeschwindigkeit bewegen. Werden diese schnellen Elektronen nun durch ein Magnetpaar (*dipole bending magnet*) abgelenkt, geben die Elektronen die so genannte Synchrotronstrahlung ab (Abb. 2.18). Sind in dem Speicherring Undulatoren (*Undulators, Wigglers*) eingebaut, lässt sich die Synchrotronstrahlung hinsichtlich der Polarität und Intensität manipulieren. Undulatoren bestehen aus einer Kaskade abwechselnd polarisierter, starker Magnete, welche in Abstand (*gap*) wie auch in relativer Position zueinander verstellt werden können (Abb. 2.19). In diesen Undulatoren werden die Elektronen zu einer oszillierenden Bewegung gezwungen. Da an jedem Pol des Undulators die Elektronen kohärente Röntgenstrahlung abgeben, ergibt sich durch die konstruktive Interferenz aller Pole ein dünner intensiver Strahl mit hoher Auflösung von wenigen Elektronenvolt (eV).<sup>71</sup> Die für ein Experiment nötige Energie wird durch verändern des *gaps* eingestellt, der Wechsel zwischen linear polarisiertem und zirkular (lcp oder rcp) polari-

siertem Röntgen-, „Licht“ (siehe auch Kapitel 9.2) dagegen durch den relativen Versatz der Pole zueinander.

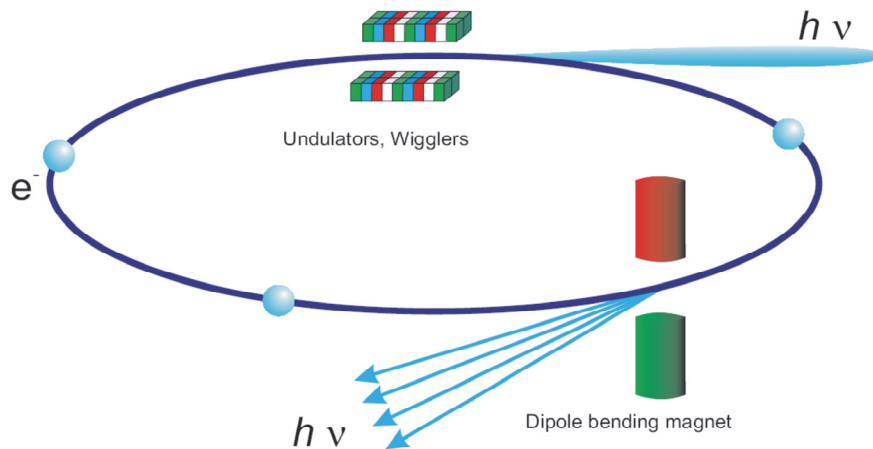


Abb. 2.18: Schema eines Elektronenfluges durch einen Speicherring<sup>71</sup>.

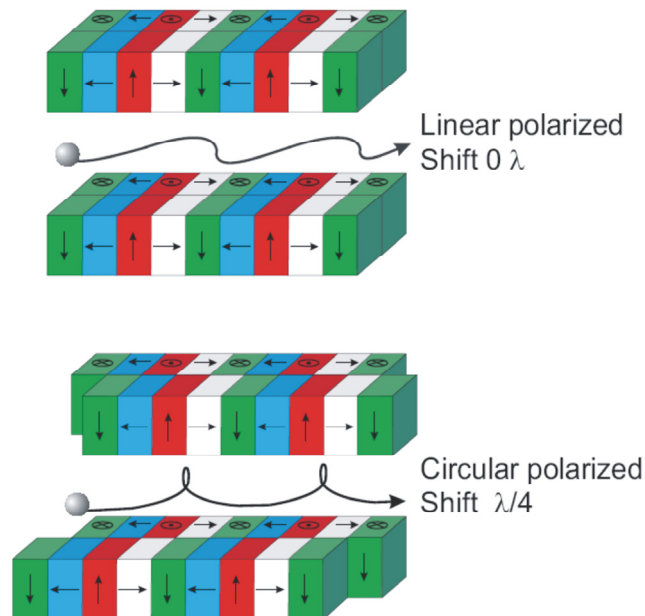


Abb. 2.19: Schema eines Undulators mit stellungsabhängiger Wirkung auf das durchfliegende Elektron<sup>71</sup>.

### 2.4.3 XMCD

Die Wirkung von polarisiertem Licht auf ein Atom wird häufig durch das Ein-Elektronen Modell (Abb. 2.20) zusammen mit einer *two-step*-Näherung beschrieben. Das Ein-Elektronen Modell geht von der Anregung eines Innerschalen-Elektrons in das Valenzband aus, wie zum

Beispiel die  $p \rightarrow d$ -Anregung (L-Anregungskanten) der 3d Übergangsmetalle. In der *two-step*-Näherung übertragen in einem ersten Schritt die rcp- bzw. lcp-Photonen ihren Drehimpuls  $\hbar$  bzw.  $-\hbar$  auf das angeregte Elektron. Da die übertragenen Momente für rcp und lcp verschiedene Vorzeichen tragen, werden entsprechend Photoelektronen mit entgegengesetztem Spin erzeugt. Die Spin Polarisierungen sind an der  $L_3$  und  $L_2$  Absorptionskanten entgegengesetzt. Die „*spin up*“ und „*spin down*“ Richtung ergibt sich je nach Definition der Drehrichtung des zirkular polarisierten Lichtes und ist entsprechend relativ zum Photonenspin, der entweder parallel oder antiparallel zur Strahlrichtung ist (Abb. 2.16). Die magnetischen Eigenschaften werden in dem zweiten Schritt berücksichtigt. Hierbei dient die Valenzschale als Detektor für den Spin des Photoelektrons bzw. der Spin als Sonde für die spinaufgelöste Zustandsdichte der Valenzschale. Die Quantisierung dieses Detektors ergibt sich dabei aus der Magnetisierungsrichtung, die, für einen maximalen dichroitischen Effekt, mit der Spinrichtung des Photons übereinstimmt. Vergleichbar verhält es sich für das Bahnmoment.<sup>72-75</sup> Die aufgenommenen XMCD Intensitäten ergeben sich zu den in Abb. 2.20 aufgezeigten *peaks A* und *B*, wobei *A* (geht nach unten, *spin-down*) von der  $L_3$ -Kante ( $p_{3/2}$ ) herrührt und *B* (geht nach oben, *spin-up*) von der  $L_2$ -Kante ( $p_{1/2}$ ).

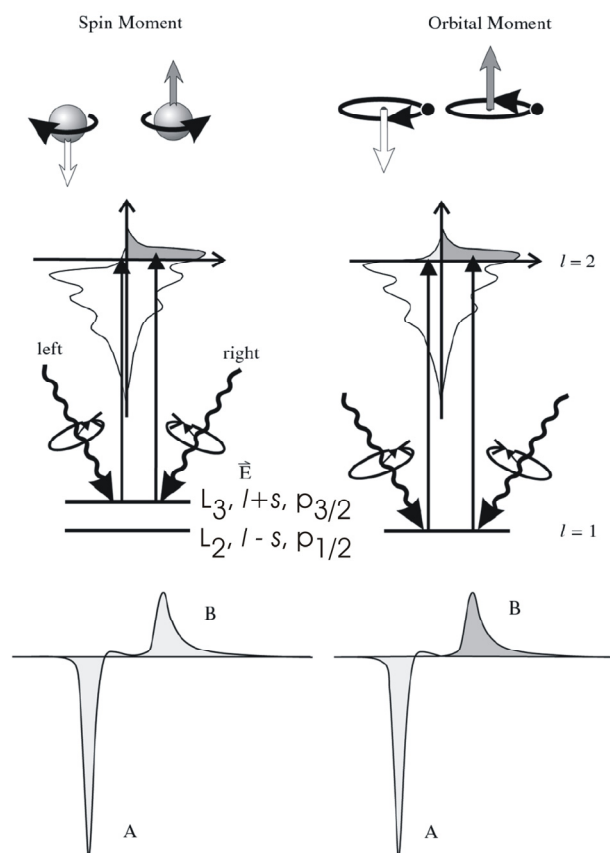


Abb. 2.20: Ein-Elektronen Modell einer Elektronenanregung mit zirkular polarisiertem Licht<sup>73</sup>

Um aus der experimentell erhaltenen Gesamtmagnetisierung  $\mu_B$  den Spin- und den Bahnanteil herauszurechnen, bedient man sich der *sum rule analysis*.<sup>76-77</sup> Mit dieser Rechenmethode (auf das in der weiter oben erwähnten Transmissionsmethode bestimmte Absorptionsspektrum  $\sigma$  angewendet) lässt sich der Spin- ( $m_S$ ) und der Bahn- ( $m_L$ ) Anteil zum gesamten magnetischen Moment  $\mu_B$  errechnen (Gl. 38, 39).<sup>11</sup> Diese Trennung von Spin- und Bahnanteil ist möglich, da in einem starken externen Magnetfeld die LS-Kopplung aufricht und sich der Bahndrehimpuls  $L$  sowie der Spindrehimpuls  $S$  unabhängig voneinander mit den z-Komponenten der Richtungsquantisierung im Magnetfeld orientieren (Paschen-Back-Effekt)<sup>78</sup>.

$$m_{S,z} = 2\mu_B \left( \langle S_z \rangle + \frac{7}{2} \langle T_z \rangle \right) = \frac{3}{2} n_h \frac{\int_{L_3} \sigma^+ - \sigma^- dE - 2 \int_{L_2} \sigma^+ - \sigma^- dE}{\int_{L_3+L_2} \sigma^+ + \sigma^0 + \sigma^- dE} \quad (38)$$

$$m_{L,z} = \mu_B \langle L_z \rangle = 2n_h \frac{\int_{L_3+L_2} \sigma^+ - \sigma^- dE}{\int_{L_3+L_2} \sigma^+ + \sigma^0 + \sigma^- dE} \quad (39)$$

mit  $n_h =$  Valenzbandlücken,  $\langle S_z \rangle$  und  $\langle L_z \rangle =$  Erwartungswerte der z-Komponenten der Spin- und Bahndrehimpulse,  $\langle T_z \rangle =$  Erwartungswert des magnetischen Dipoloperators  $\langle T \rangle$ ,  $\sigma^0 =$  Absorptionsspektrum mit linear polarisiertem Licht,  $\sigma^+ =$  Absorptionsspektrum mit rechts und  $\sigma^- =$  Absorptionsspektrum mit links zirkular polarisiertem Licht

Der Term  $\sigma^0$  kann durch  $\sigma^0 = \frac{1}{2}(\sigma^+ + \sigma^-)$  ersetzt werden. Ein einfacherer Zugang erfolgt über die Verknüpfung des Erwartungswertes der z-Komponente des Spin-Momentes mit den Integralen der gemessenen Intensitäten, bspw. aus Abb. 2.19, über  $A - 2B$  (Gl. 40). Der Erwartungswert der z-Komponente des Bahn-Momentes wird entsprechend über  $A + B$  (Gl. 41) bestimmt.<sup>73, 79</sup>

$$\langle S_z \rangle = \frac{A - 2B}{2C} n_h \quad (40)$$

$$\langle L_z \rangle = \frac{2(A + B)}{3C} n_h \quad (41)$$

mit  $C =$  Integral unter einer XAS-Absorption.

Der Erwartungswert des magnetischen Dipoloperators  $\langle T_z \rangle$  aus Gleichung 38 wird meistens vernachlässigt, weil der magnetische Dipoloperator  $T$  über alle Richtungen aufsummiert vernachlässigbar klein ist und deshalb als Null betrachtet werden kann.<sup>11, 70</sup>  $\langle T_z \rangle$  ist allerdings noch Gegenstand separater Untersuchungen.<sup>80-81</sup>

Obige Betrachtung bezieht sich, wie eingangs erwähnt, auf das Einzelatom. Bei Metallclustern muss das magnetische Gesamtmoment des Clusters berücksichtigt werden. In einem starken Magnetfeld  $B$  und einer Clustertemperatur  $T$  entspricht dies in einem Experiment dem gemittelten gemessenen effektiven magnetischen Moment  $\bar{\mu}_{\text{eff}}$  (bzw.  $m_{S,L,Z}$ ), dessen Ausrichtung ebenfalls von diesen beiden Größen abhängt. Die Beziehung zwischen dem gemittelten magnetischen Moment des Clusters, dem gemittelten Moment des Atoms  $\bar{\mu}$  (bzw.  $m_{S,L}$ ), der Magnetfeldstärke sowie der Temperatur wird mit Hilfe der klassischen Langevin-Funktion  $\mathcal{L}$  ausgedrückt (Gl. 42).<sup>75</sup>

$$\bar{\mu}_{\text{eff}} = \bar{\mu} \mathcal{L} \left( \frac{N \bar{\mu} B}{k_B T} \right) = \bar{\mu} \left[ \coth \left( \frac{N \bar{\mu} B}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{N \bar{\mu} B} \right] \quad (42)$$

mit  $N$  = Anzahl der Atome,  $B$  = Magnetfeldstärke,  $T$  = Temperatur und  $k_B$  = Boltzmann-Konstante

Ein weiterer Zugang die Magnetisierung  $M$  von  $N$  interagierenden Atomen zu berechnen erfolgt mit Hilfe der Beziehung<sup>70</sup>

$$M = M_0 B(x, J) \quad (43)$$

mit  $M_0$  = Sättigungsmagnetisierung

$B(x, J)$  ist hierbei die Brillouin Funktion, mit der man die Magnetisierung eines einzelnen Atoms berechnen kann:<sup>70, 82</sup>

$$B(x, J) = \frac{2J+1}{2J} \coth \left( \frac{2J+1}{2J} x \right) - \frac{1}{2J} \coth \left( \frac{1}{2J} x \right) \quad (44)$$

mit  $J$  = Gesamtdrehimpulsquantenzahl =  $S+L$  und  $x = (g \mu_B J B) / (k_B T)$  mit  $B$  = Betrag des äußeren angelegten Magnetfeldes = 7 Tesla,  $\mu_B$  = Bohrsches Magnetron,  $T$  = absolute Temperatur,  $k_B$  = Boltzmann-Konstante und  $g$  = Landé-Faktor mit 2,002

Die gegebenenfalls vorhandene Vorzugsrichtung der Magnetisierungsachse in Bezug zur Clustergeometrie oder zu einem Kristallgitter wird durch die so genannte „Magnetische Anisotropie“ festgelegt. Die Magnetische Anisotropie ist die Energie, die aufgewendet werden muss, um die Magnetisierungsrichtung zu drehen. Wie aus Gleichung 42 hervorgeht, ist die Magnetisierung von  $T$  abhängig. Deswegen gibt die magnetische Anisotropie auch Auskunft über die thermische Stabilität der Magnetisierungsachse. Dabei wirken zwei Anisotropiebeiträge, die miteinander konkurrieren. Dies sind die Dipol-Dipol Wechselwirkung einerseits und die Spin-Bahn Kopplung andererseits.<sup>75</sup> Wegen der Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung ist bei XMCD Experimenten eine tiefe Temperatur wie auch eine Temperaturkontrolle nötig.

### 3. Die Cryo-FT-ICR Zelle

Wie in Kapitel 2.2.1 dargelegt wurde, ist es von Interesse für diverse spektroskopische Methoden die zu untersuchenden Ionen zu kühlen. In Kapitel 2.4.3 wurde gezeigt, dass dies nicht nur für die Untersuchung der Struktur, sondern auch für die Charakterisierung elementspezifischer physikalischer Eigenschaften gilt.<sup>37</sup>

Die zum Kühlen von Ionen in der Gasphase erforderlichen Techniken wurden in Kapitel 2 vorgestellt.

#### 3.1 Vorhandene Cryo-Ionen Fallen

Ionenfallen können in zwei Gruppen eingeteilt werden. Diese sind einerseits die Paul Fallen<sup>83</sup>, zu denen die elektrostatischen Multipole (Rf-Fallen, wie zum Beispiel Quadrupolfallen oder 22-Polfallen) gehören, und andererseits die Penning-Fallen<sup>84</sup> (Fallen im Magnetfeld), zu denen die FT-ICR Fallen gehören. Beide Ionenfallen benötigen zum Einfangen und Speichern der Ionen elektrische Potentiale, deren Zuführung elektrisch isoliert sein müssen und eine Wärmeleitbrücke darstellen. Somit lassen sich die Fallen nur indirekt unter Verwendung von großflächig kontaktierten Isolatoren kühlen.

Da die Paul-Fallen gegenüber den Penning Fallen kein Magnetfeld benötigen, lassen sich diese wesentlich leichter mit einem Cryostaten verbinden.<sup>39, 85-86</sup> Multi-Pol Fallen sind relativ klein gehalten. Somit können sie in ein kleines Gehäuse eingebaut werden, welches auf einen beliebigen Cryostaten befestigt werden kann wie z.B. die von D. Gehrlich, Chemnitz, gebaute und nach ihm benannte „Gehrlich-Falle“ (Abb. 3.1).

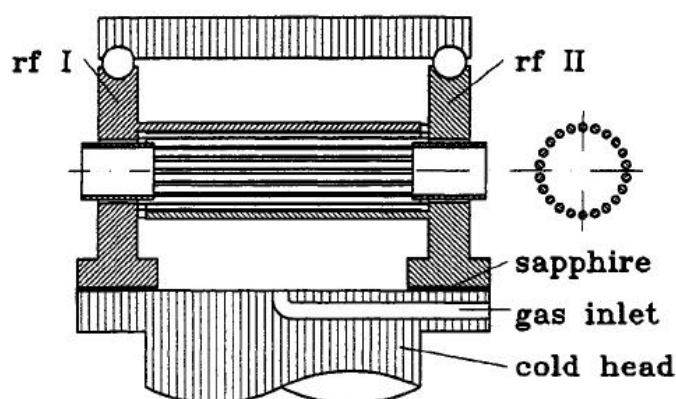


Abb. 3.1: gekühlte 22-Pol „Gehrlich-Falle“; rf I bzw. rf II: zwei *radio frequency* (rf) Elektroden<sup>85</sup>



Eine gekühlte Octopolfalle wurde unter anderem von Terasaki et al, Japan, gebaut und wird hier beispielhaft aufgeführt, da diese Falle sogar in ein Magnetfeld eingebracht wurde. Mit diesem Experimentaufbau könnten dem GAMBIT Experiment ähnliche oder vergleichbare Versuche durchgeführt werden (Abb. 3.2). Diese Falle ist LHe gekühlt und soll einen Temperaturbereich von 300 K bis 8 K abdecken. Aus den Publikationen geht jedoch nicht hervor, wie eine Temperaturkontrolle durchgeführt wird bzw. wie stark die Temperaturen um den eingestellten Wert schwanken. Zu den Ionen kann ein *buffer gas* hinzugepulst werden.<sup>87-88</sup>

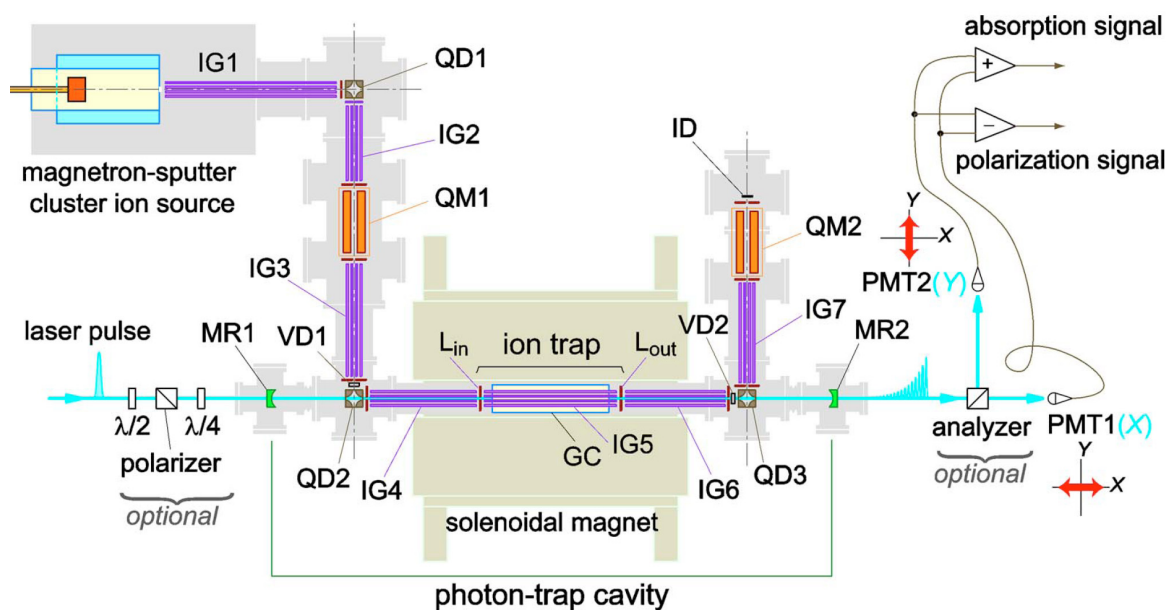


Abb. 3.2: gekühlte Octopole – Falle von Terasaki; IGs, octopole ion guides; QDs, quadrupole deflectors; QMs, quadrupole mass filters; VDs, vertical deflectors; Lin and Lout, entrance and exit electrodes of the ion trap; GC, a buffer-gas cell, which can be cooled down by liquid He; ID, an ion-current detector plate; MRs, cavity mirrors;  $\lambda/2$ , a half-wave plate;  $\lambda/4$ , a quarter-wave plate; PMTs, photomultiplier tubes.<sup>87</sup>

Wie ebenfalls bereits in Kap. 2 erwähnt, muss bei den FT-ICR Zellen die Kälte zu den in einem Magnetfeld sitzenden Zellen gebracht werden. In Abb. 3.2 ist eine Lösung für Paul-Fallen gezeigt. Für FT-ICR Zellen ist die Lösung schwieriger, da das Detektionssignal nahe an der Zelle, zumindest bei den kommerziellen Geräten, mittels des Vorverstärkers (*preamplifier*) verstärkt wird. Somit ist ein großer Bereich der Flanschfläche bereits mit Elektronik belegt und für zusätzliche Strom- oder Kühlmediumdurchführungen unzugänglich. Es ergeben sich somit zwei Seiten einer FT-ICR Zelle: eine Vorverstärkerseite und eine Ionen Seite, welche den ankommenden Ionen zugewandt ist.

A.G. Marshall, Tallahassee FL, USA, hat über die Vorverstärkerseite eine gekühlte Zelle realisiert (Abb. 3.3). Hierfür verwendete er einen flüssig Helium (LHe) oder flüssig Stickstoff (LN<sub>2</sub>) Durchflußcryostaten (Model ST-400 UHV, Janis Research Company, Wilmington,

MA, USA) , der mittels eines Heizdrahtes gegen geheizt werden kann.<sup>89</sup> Mit diesem Aufbau wurde eine Temperatur von  $12 \pm 2$  K erzielt, ohne dass seitdem explizit eine Anwendung mit dieser Zelle publiziert wurde.

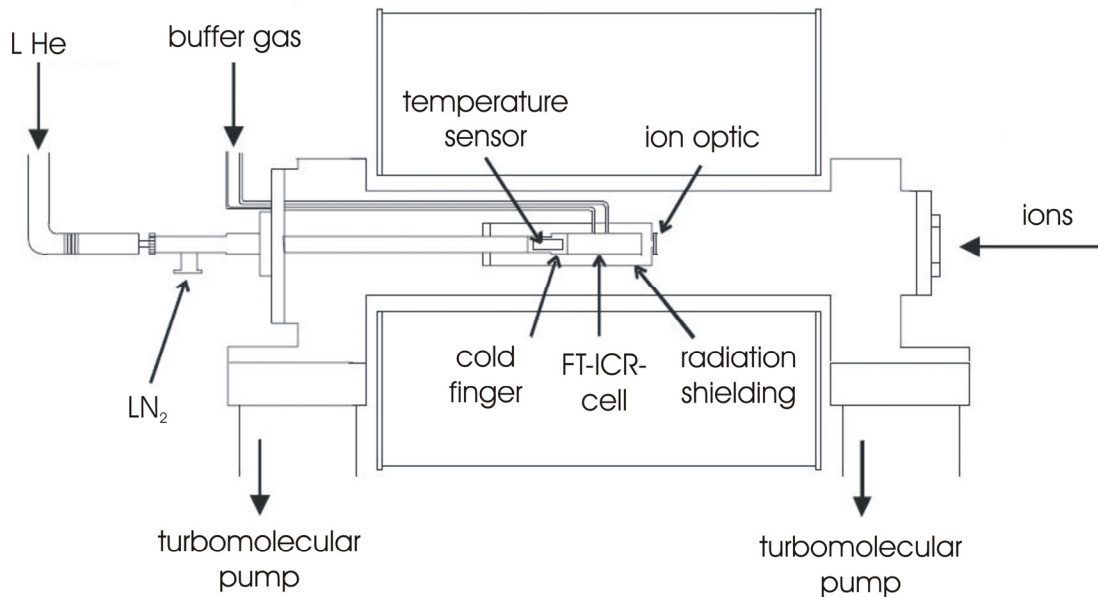


Abb. 3.3: Durchfluß gekühlte FT-ICR Zelle, A.G.Marshall et al.<sup>89</sup>

Eine weitere mittels LHe gekühlte Ionenfalle findet sich bei der CNRS, Université Sud, Paris bei P. Boissel. Dieses Exemplar ist jedoch nur FT-ICR ähnlich und der Aufbau erinnert eher an einen Quadrupol (Abb. 3.4), worauf auch der Autor hinweist.<sup>90</sup> An anderer Stelle wird der gleiche Aufbau jedoch als FT-ICR Gerät dargestellt.<sup>91</sup> Als Temperaturen bei Nutzung mit LHe werden 15 K bis 30 K angegeben, wobei auch hier nicht bekannt ist, dass diese Zelle außer für Ref. 92 für diesen Temperaturbereich eingesetzt wurde.

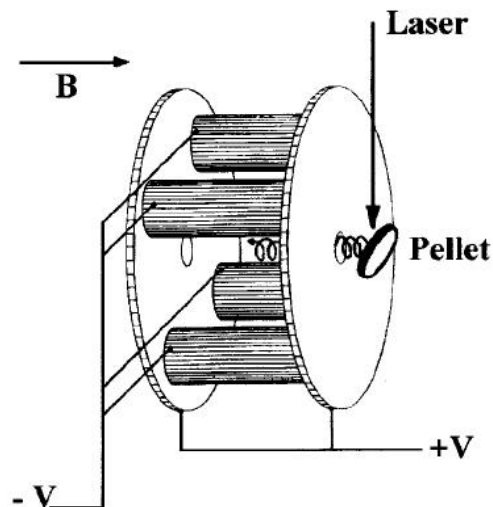


Abb. 3.4: MICRA (Mobile ICR Analyser), „FT-ICR Zelle“ von P. Boissel et al.<sup>90</sup>

R. Heeren et al. (Amsterdam, Niederlande) konstruierte ebenfalls eine mittels Durchfluss gekühlte FT-ICR Zelle. Die zylindrischen *trapping* Elektroden sowie die *excitation* und *detection plates* sind in eine Keramikhülle gefasst. Auf dieser Hülle ist der Temperatursensor angebracht und es sind in Schleifen Röhren verlegt, durch die die Kühlflüssigkeit zirkuliert und auch der Heizdraht verlegt ist (Abb. 3.5). Erreicht wurden Temperaturen bis  $77\text{ K} \pm 3\text{ K}$ . Verwendet wird diese Zelle in einem Bruker 7.0e FT-ICR Massenspektrometer.<sup>92</sup>

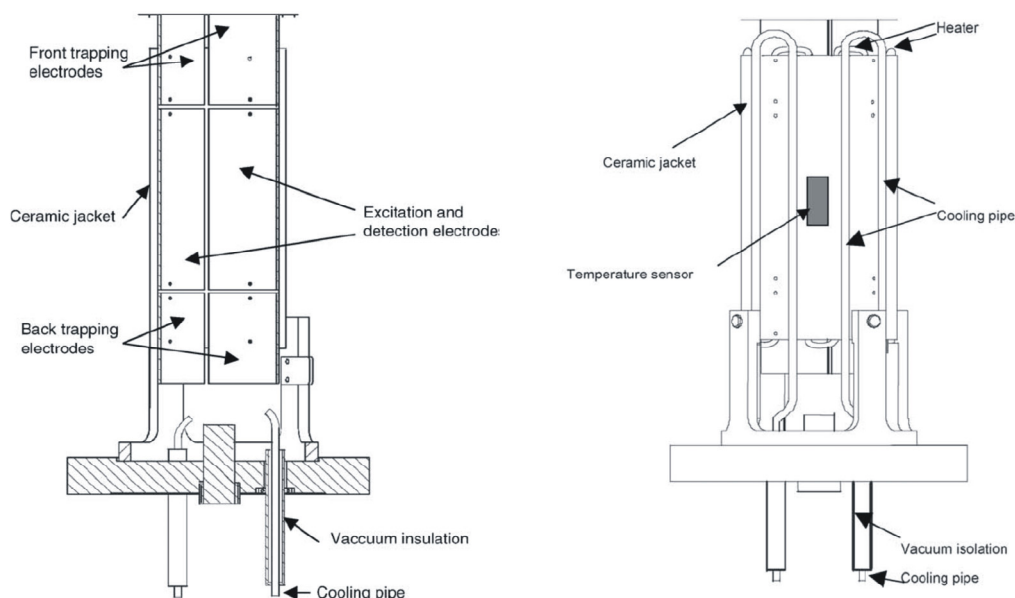


Abb. 3.5: Gekühlte FT-ICR Zelle von R. Heeren et al im Schnitt (links) und als Aufsicht (rechts)<sup>92</sup>

Ein vergleichbares Model wurde bei M. Beyer et al. (Kiel, Deutschland) gebaut. Es basiert auf einer Bruker *infinity cell* (vgl. Abb. 2.1, Abb. 3.6), die in eine Kupferhülle eingesetzt wurde. Durch diese Hülle wird ebenfalls  $\text{LN}_2$  gespült. Zur Temperaturkontrolle bzw. Variation kann alternativ beheiztes  $\text{N}_2$ -Gas durchgeleitet werden. Der Aufbau an sich ist stark an den Originalaufbau von Bruker gekoppelt, wobei allerdings einige Zellkeramiken ausgetauscht worden sind. Zudem ist der Zellsockel durch eine Keramikhalterung (*ceramic mount*) ersetzt worden. Bei diesem Aufbau ist kein Kontakt zwischen den Drähten und dem Kühlblock zu erkennen, weswegen ein Wärmeeintrag über die Drähte zu erwarten ist. Die niedrigste Temperatur wird mit  $89\text{ K}$  angegeben. Ist diese Temperatur erreicht, soll diese stabil sein und ein Gradient entlang der Zelle von  $6,4\text{ K}$  vorliegen.<sup>93</sup>

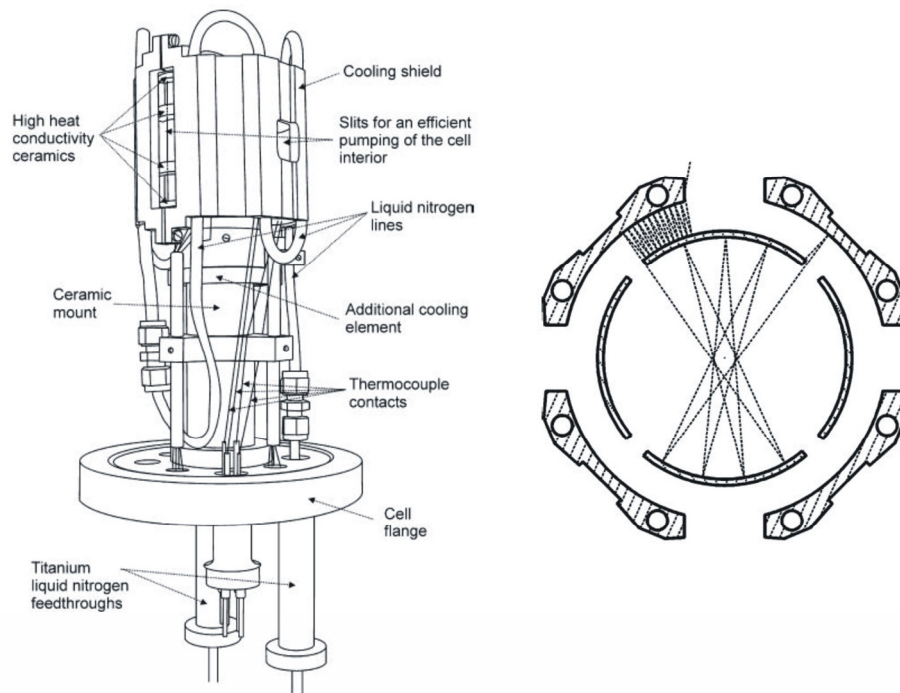


Abb. 3.6: Gekühlte FT ICR Zelle von M. Beyer et al als Aufsicht (links) und als Querschnitt (rechts) mit symbolisierter eintretender IR-Strahlung<sup>93</sup>

Im Eigenbau, und nicht als Umbau wie das vorhergehende Beispiel, ist eine Cryo-FT-ICR Zelle in Toulouse bei C. Joblin, Frankreich, entstanden (Abb. 3.7).<sup>94-95</sup> Diese ist jedoch nicht an einen Durchfluss-, sondern mit einem *closed cycle* Kaltkopf verbunden.

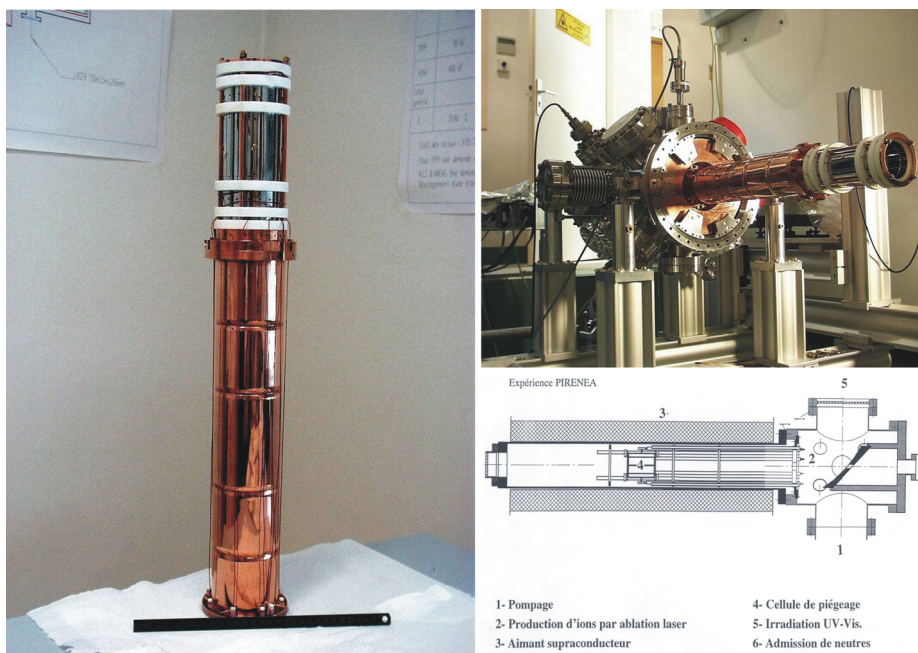


Abb. 3.7: Gekühlte FT-ICR Zelle von C. Joblin; die 10 K Stufe (links), der Kühlaufbau (rechts oben) und der experimentelle Aufbau (rechts unten)<sup>96</sup>

Für diesen Aufbau wurde nicht nur die FT-ICR Zelle selbst gebaut, sondern auch der Vorverstärker, da bei diesem Aufbau die Zellverdrahtung entlang der aktiv gekühlten Kupferrohre geführt wird. Dies ist bei handelsüblichen FT-ICR Geräten nicht der Fall. Bei ihnen wird eine möglichst kurze Verdrahtung verwendet, um äußere Einflüsse auf das Detektionssignal zu minimieren.

Vermutlich werden die Zellelemente über die Drähte gekühlt. Die erzielte Temperatur für die kalte Kühlstufe wird mit 10 K angegeben, die für die erste, Strahlen abschirmende Stufe mit 35 K.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, die FT-ICR Zelle direkt an den LHe gekühlten Magneten anzukoppeln, wie es bspw. P.B. O'Conner, Bosten MA, USA, realisiert hat (Abb. 3.8).

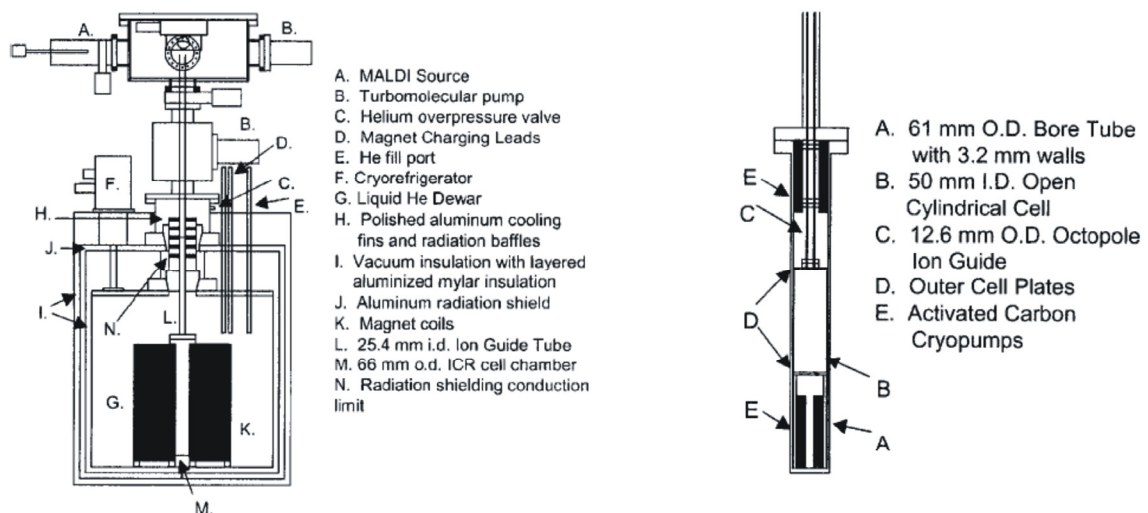


Abb. 3.8: Gekühlte FT-ICR Zelle von P.B. O'Conner<sup>97</sup>

Hier wurde ein vertikaler Aufbau basierend auf einem 21 T NMR-Gerät gewählt. Zudem wurde, da es sich um ein komplett anderes Konzept handelt, die Zelle und der Vorverstärker selbst gebaut. Teile des Vorverstärkers liegen innerhalb der Vakuumkammer und werden ebenfalls gekühlt. Da der Magnet und somit auch die Zelle mit LHe gekühlt werden, wird eine Temperatur von 4,2 K erreicht.<sup>97</sup>

### 3.2 Neu entwickeltes Cryo-FT-ICR Zelldesign

Da bereits Konzepte zur Temperaturkontrolle von Reaktionen und zur Spektroskopie von Ionen in FT-ICR Fallen vorhanden sind, stellt sich die Frage, wozu eine weitere Cryo-FT-ICR Zelle benötigt wird. Das Problem bei den vorhandenen und in Kapitel 3.1 vorgestellten Modellen besteht zum einen in den Kosten und dem Zeitaufwand, eine FT-ICR Zelle und einen Vorverstärker selber zu bauen. Zum anderen entstehen bei den Durchfluss-gekühlten Zellen hohe laufende Kosten bei der Bereitstellung des Kühlmediums. Ein weiterer Nachteil besteht in der begrenzten Temperaturvariation (Siedepunkte der verflüssigten Gase) und den Temperaturschwankungen von einigen Kelvin um die für das Experiment gewünschte Zelltemperatur.

Ziel dieser Arbeit war es deshalb eine kalte FT-ICR Zelle zu bauen,

1. die sich bis mindestens auf 20 K Zell-Temperatur abkühlen lässt,
2. die in einem Temperaturbereich zwischen 77 K (oder höher) und niedrigster Temperatur regulierbar ist, d.h. auf jede Temperatur dazwischen stabil einstellbar ist,
3. für die eine kommerzielle ICR Zelle und Vorverstärker verwendet werden kann,
4. so dass die Vorverstärkerseite der Zelle nicht verbaut wird, damit ein Laser- oder Synchrotron-Strahl eingekoppelt werden kann,
5. so dass der vorhandene Ionentransfer-Aufbau weiter genutzt werden kann.

Wie in Abbildung 2.4 dargestellt, ist dem Magneten aus Richtung der Ionenquelle kommend ein Vakuumkreuz vorgelagert. Es definiert als Konstruktionsebenen bzw. -richtungen einmal die vertikale Ebene (Pumpe unten – Cryostat oben) sowie einmal die horizontale Ebene (Ionenflugbahn).

Dieses Kreuz wurde als Ausgangspunkt für die Konstruktion gewählt, weil die angebrachte Pumpe und somit das Kreuz in der Vertikalen mit einer Nennweite von CF-150 (*conflat flange* mit einer Nennweite von 150mm) genug Raum zur Unterbringung des Cryostaten bieten würde. Das zweite, kleinere Kreuz der UHV-Kammer hat dagegen nur eine Größe von CF-100. Außerdem bietet das größere Kreuz als Ansatzpunkt die Möglichkeit, den Weg zwischen ICR Zelle („Wärmequelle“) und Cryostat („Wärmesenke“) möglichst klein zu halten.

Zu dem Kreuz ist auch das Flugrohr (in dem sich die Zelle befindet) zur Unterbringung zusätzlicher ineinander liegender Rohre ausgetauscht worden. Die apparativen Möglichkeiten werden hierbei horizontal durch das so genannte „Bohr“ (Öffnung zur Platzierung des Flugrohres im homogenen Magnetfeld) im Magneten mit  $d_{\text{innen}} = 155 \text{ mm}$  sowie durch die Zelle selbst mit  $d_{\text{außen}} = 80 \text{ mm}$  begrenzt. Das neue Flugrohr muss im Durchmesser also kleiner als  $155 \text{ mm}$  und die zweite Kühlstufe (siehe Kap. 2.2.4) größer als  $80 \text{ mm}$  sein. In den verbleibenden Zwischenraum sollen gemäß Kapitel 2.2.2 zur Wärmeleitung zwei Rohre untergebracht werden und gemäß Kapitel 2.2.3 möglichst viele Strahlenschilde.

### 3.2.1 Die Strahlenschilde

Zur Ermittlung, wie viel Strahlung abgeschirmt werden muss, werden Gl. 32 und 33 verwendet. Dabei wird dem Index 1 das Material Stahl für das Vakuumgehäuse, und dem Index 2 Kupfer für die erste Kühlstufe zugeordnet. Der Emissionsgrad  $\varepsilon_1$  von Stahl (VA) wird bei dieser Modellberechnung mit  $0,67$  angesetzt, der für Kupfer,  $\varepsilon_2$ , mit  $0,05$  (jeweils bei  $20^\circ\text{C} = 293,15 \text{ K}$ )<sup>98</sup>. Die zu berücksichtigende Fläche wird durch die Rohrwand der ersten Kühlstufe vorgegeben und es wird die Näherung gemacht, dass zwei plane Flächen einander gegenüber liegen, deren Länge den realisierten Rohrstücken entspricht. Als Temperatur der ersten Kühlstufe wird die vom Hersteller angegebene Temperatur von  $45 \text{ K}$  gewählt, die der Cryostat alleine mindestens erreichen kann. Mit Gleichung 33 ergeben sich somit die (Wärme-) Austauschkoefizienten in Tabelle 1; die von der Vakuumkammer auf die erste, wärmere Kühlstufe durch Strahlung übertragene Wärme, ergibt sich mit Gl. 32 (Tabelle 2).

Tabelle 1: (Wärme-) Austauschkoefizienten

$C_{1,2} (\text{VA} \rightarrow \text{Cu})$	$2,77 \cdot 10^{-9} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$
$C_{1,2} (\text{Cu}_{\text{Stufe 1}} \rightarrow \text{Cu}_{\text{Stufe 2}})$	$1,45 \cdot 10^{-9} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$

Tabelle 2: Wärmeübertragung durch Strahlung

Rohr Kühlstufe 1	Abmessungen	resultierende Fläche $A / \text{m}^2$	$\dot{Q} / \text{W}$
horizontal	$L = 760\text{mm}; 0,76\text{m}$ $d_a = 102\text{mm}; 0,102\text{m}$	0,243	<b>4,97</b>
vertikal	$L = 627,5\text{mm}; 0,6275\text{m}$ $d_a = 125\text{mm}; 0,125\text{m}$	0,246	<b>5,03</b>

Auf gleiche Art und Weise ergibt sich eine Wärmeübertragung durch Strahlung von der ersten auf die zweiten Kühlstufe horizontal ( $A=0,398\text{m}^2$ ,  $T_{\text{Stufe2}}=10\text{K}$ ) von  $\dot{Q}_{\text{horizontal}} = 0,002\text{ W}$ . Vergleicht man diesen Wert mit  $\dot{Q}_{\text{horizontal}}$  der Tabelle 2, so ist der Unterschied zwischen der Wärme, die vom Vakuumrohr auf die erste Kühlstufe übertragen wird, und der Wärme, die von der ersten auf die zweiten Kühlstufe wirkt, in dieser Modellbetrachtung deutlich zu sehen. Setzt man nun zwischen Vakuumrohr und der ersten Kühlstufe  $n$  Strahlenschilde ein, so ergeben sich laut Gleichung 34 die in Tabelle 3 aufgeführten Wärmemengen.

Tabelle 3: Wärmestrahlung  $\dot{Q}_n / \text{W}$  mit  $n$  Strahlenschilden

n	1	2	3	4	5	6
horizontal	2,49	1,66	1,24	0,99	0,83	0,71
vertikal	2,52	1,68	1,26	1,01	0,84	0,72

Es ist zu erkennen, dass der Abschirmeffekt je zusätzlichem Schild bei bis zu 4 Schilden am größten ist. Ab dem vierten Strahlenschild ist die Abnahme der Wärmestrahlung geringer. Aus räumlichen Gründen wurden jedoch nur drei Strahlenschilde installiert.

Hochreflektive Folien, über ein Drahtnetz gespannt, sind nicht Ultra Hochvakuum (UHV) tauglich und schlecht Wärme leitendes, nichtmagnetisches Stahlblech kommt wegen der Materialeigenschaften zu hoher Biegespannungen ebenfalls nicht in Frage. Deswegen wurde als Material Kupferblech gewählt. Die Strahlenschilde müssen gegeneinander isoliert angeordnet werden; notwendige mechanische Abstützungen wurden minimiert:

- In horizontaler Ausrichtung hat jedes Strahlenschild vier dornenähnliche Stützen bekommen (Abb. 3.9). Mit diesen wird ein Rohr in das nächst größere Rohr hineingelegt.
- In vertikaler Ausrichtung ist zum Aufstellen der Rohe in das Vakuumgehäuse oberhalb des Flansches für die Pumpe ein Ring eingeschweißt worden. Dieser Ring hat wiederum an drei Stellen Erhebungen, auf welche die vertikalen Strahlenschilder gestellt werden. Zur seitlichen Abstützung auf Höhe des Cryostaten wurden ebenfalls baugleiche Stützen wie bei den horizontalen Schilden gewählt.



Die Stützen sind aus nicht magnetischem Stahl<sup>I</sup> gefertigt und haben eine möglichst kleine Spitze als Auflagefläche. Sie sind zueinander versetzt angebracht, so dass kein gerader durchgängiger Wärmefluss möglich ist. Durch den Materialwechsel ist zusätzlich ein Wärmeleitwiderstand hinzugefügt worden. Der Abstand der horizontalen Strahlenschilder untereinander liegt bei 4 mm, der Abstand der vertikalen nur bei 2,5 mm. Eine Darstellung der Strahlenschilder findet sich in Kap. 9, Abb. 9.4.

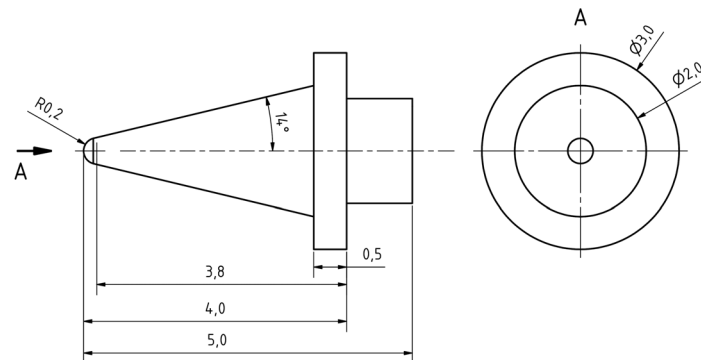


Abb. 3.9: Beispiel einer Strahlenschild - Stütze

### 3.2.2 Die aktiven Kühlstufen

Wie bereits an anderer Stelle erwähnt, wird für diesen Kühlaufbau ein zweistufiger 10K Cryostat benutzt (Sumitomo Model SRDK-408S2 mit der Kompressor Unit W-71 D), welcher nach dem Gifford-McMahon Zyklus funktioniert. Dessen Design (Abb. 3.11, S. 44) und temperaturabhängige Leistung (Abb. 3.10, S. 42) ist maßgeblich für die Konstruktion der aktiven Kühlstufen.<sup>63</sup>

#### 3.2.2.1 Die Wärmeleitung

Zur Berechnung der Wärmeleitung wird Gleichung 18 angewendet. Obwohl Rohre verwendet werden und ein Strahlungsaustausch zwischen den Rohren stattfindet, dominiert der Wärmetransport entlang der Rohre von der ICR Zelle zum Cryostaten hin. Während bei der Wärmestrahlung die Oberfläche des Rohres eine der entscheidenden Größen ist, ist es bei der Wärmeleitung die Wandstärke (Tab. 4). Als angenommene Temperaturen wurde für die Berech-

<sup>I</sup> U-Boot Stahl bzw. nichtmagnetisierbarer Stahl; Austenitischer Stahl der Sorte 1.3952 (Nichtrostender austenitischer Chrom-Nickel-Molybdän-Stahl mit Stickstoffzusatz) oder 1.3964 (Nichtrostender austenitischer Chrom-Nickel-Stahl mit Niobstabilisierung), bei diesen Stählen liegt die magnetische Permeabilität bei  $\mu_r \leq 1,04$   
Quelle: Deutsche Edelstahlwerke, Datenblätter zu den Werkstoffen, [www.dew-stahl.com](http://www.dew-stahl.com).

nung wieder die Solltemperaturen des Herstellers verwendet (45 K für die Kühlstufe 1 bzw. 10 K für die zweite Stufe) und 300 K für die FT-ICR Zelle. Die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  des Kupfers beträgt bei 20°C  $390 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  (Ref. 56). Als Rohrlänge wurden für beide Kühlstufen 900 mm angenommen. Bei dieser Berechnung wird jedoch von fixen Temperaturen an der Wärmequelle und –senke ausgegangen.

Tabelle 4: Wärmeleitung durch die horizontalen Rohre

Kühlstufe 1	Rohr horizontal		
Radius, innen	Radius, außen	Querschnittsfläche	$\dot{Q}_{\text{Zelle} \rightarrow \text{Cryostat}} / \text{W}$
$r_i / \text{m}$	$r_a / \text{m}$	$A / \text{m}^2$	
0,048	0,049	0,000305	33,16
	0,050	0,000616	66,99
	0,051	0,000933	101,52
	0,052	0,001257	136,72
	0,053	0,001587	172,61
Kühlstufe 2	Rohr horizontal		
Radius, innen	Radius, außen	Rohrmantelfläche	$\dot{Q}_{\text{Zelle} \rightarrow \text{Cryostat}} / \text{W}$
$r_i / \text{m}$	$r_a / \text{m}$	$A / \text{m}^2$	
0,042	0,043	0,000267	29,05
	0,044	0,000540	58,79
	0,045	0,000820	89,21
	0,046	0,001106	120,32
	0,047	0,001398	152,10

Basierend auf diesen Daten und dem zur Verfügung stehenden Raum wurde eine Wandstärke von 3 mm gewählt. Aus vakuumtechnischen Gründen wären größere Wandstärken und somit kleinere Abstände zwischen den Rohren nicht zulässig gewesen. Vor allem, da an mehreren Stellen der Konstruktion auf UHV Kompatibilität verzichtet werden musste, wie zum Beispiel bei der Temperatursensorverdrahtung (siehe Kapitel 3.4). Bei der Konstruktion ist darauf geachtet worden, dass die Querschnittsflächen der Werkstücke zum Cryostaten hin zunehmen.

Geht man nun von 3 mm Wandstärke aus, hält die Temperatur des Cryostaten wieder konstant bei der niedrigsten Temperatur und betrachtet den Wärmestrom während des Abkühlprozes-

ses, so ergeben sich die Werte der Tabelle 5. Als Rohrlängen wurden hierbei wieder 900 mm angenommen.

Tabelle 5: Wärmeströme bei veränderlicher Zelltemperatur

$T_{\text{Cryostat, Stufe 1}}$	/K	45					
$T_{\text{Zelle}}$	/K	300	250	200	150	100	50
$\dot{Q}_{\text{Zelle} \rightarrow \text{Cryostat}}$	/W	101,52	81,61	61,71	41,80	21,90	1,99
$T_{\text{Cryostat, Stufe 2}}$	/K	10					
$T_{\text{Zelle}}$	/K	300	250	200	150	70	20
$\dot{Q}_{\text{Zelle} \rightarrow \text{Cryostat}}$	/W	101,46	83,96	66,47	48,98	20,99	3,50

Die Temperatur- (siehe Anhang Abb.9.3) und Materialabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  wurde in Tab. 5 nicht berücksichtigt. Während die Wärmeleitfähigkeit besonders bei Metallen zu kalten Temperaturen hin abnimmt, nimmt sie mit der Reinheit eines Materials zu. Tabelle 6 zeigt die verschiedenen Wärmeleitfähigkeiten für zwei verschiedene Kupferreinheiten, ausgedrückt durch den RRR-Wert (*Residual Resistance Ratio*).<sup>99</sup> Dieser Wert wird durch den Quotienten der elektrischen Leitfähigkeiten bei 273 K und bei 4,2 K ermittelt. Je reiner das Kupfer ist, desto größer ist dieser Wert.

Tabelle 5: Wärmeleitfähigkeiten bei verschiedenen Temperaturen für zwei Cu-Reinheiten<sup>99</sup>

RRR	T = 300 K	77 K	30 K	20 K	4 K
20	397	502	870	719	122
100	407	533	2070	2460	460

Deswegen wurde OF-Kupfer (RRR = 100) als Material gewählt, da dies eine relativ hohe Reinheit und somit eine bessere Wärmeleitfähigkeit besitzt. Angewendet auf unser Konstruktionsmodell und Tabelle 5 ergeben sich mit den RRR = 100 Werten folgende maximal mögliche Wärmeströme für die erste und die zweite Kühlstufe (Tab. 6).

Tabelle 6: rechnerische Wärmeströme  $\dot{Q}_{\text{Zelle} \rightarrow \text{Cryostat}} / \text{W}$  der Modellbetrachtung für OF-Kupfer

Kühlstufe	300 K	77 K	30 K	20 K
1 (45K)	107,60	17,68	---	---
2 (10K)	107,53	15,54	37,72	22,41

Da die erste Kühlstufe nur mit 45 K angenommen wurde konnten hier für 30 k und 20 K keine Werte errechnet werden.

Die errechneten Wärmeströme und ankommende Strahlungsleistung sind nun mit der Leistung des Cryostaten zu vergleichen (Abb. 3.10). Die zweite Kühlstufe des Cryostaten hat bei 10K eine Leistung von ca. 4 W (*2nd stage temperature (K)*), die erste Kühlstufe bei 45 K noch ca. 40 W (*1st stage Temperature (K)*). Es fällt auf, dass für die erste Kühlstufe die Leistung des Cryostaten eingehalten wird, bei der zweiten Kühlstufe jedoch nicht. Dies ist während des Abkühlprozesses kein Problem, da hier die Differenz durch längere Laufzeiten ausgeglichen werden kann. Wichtig ist aber, dass bei tiefen Temperaturen nicht mehr Wärme durch Strahlung und Wärmebrücken an der Zelle ankommt als der Cryostat abtransportieren kann.

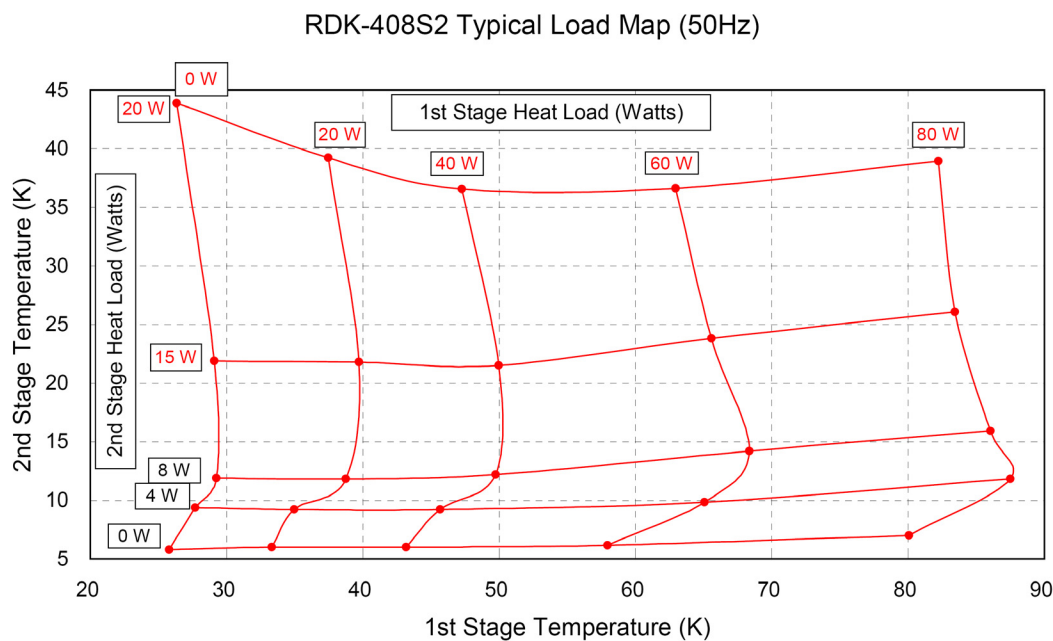


Abb. 3.10: Temperaturabhängige Leistung des Cryostaten

(Quelle: Produktinformation Sumitomo SRDK-408S2-W71D cold head-/ compressor unit)

Neben der Minimierung der eingehenden Wärmemenge muss bei der Konstruktion noch die Längenänderung (Gleichungen 45 und 46) bei dem Abkühl- bzw. Auftauprozess berücksich-

tigt werden. Die radiale Änderung wird als einfache Längenänderung betrachtet. Hierbei ist  $L$  die Länge ( $L_0$  = Ausgangslänge und  $L_n$  = ausgedehnte, verkürzte Länge) und  $\alpha$  der temperaturabhängige Längenausdehnungskoeffizient.

$$\Delta L = L\alpha\Delta T \quad (45)$$

$$L_n = L_0(1 + \alpha\Delta T) \quad (46)$$

Bezogen auf die bisherige Modellbetrachtung ergeben sich somit zwischen Raumtemperatur und einer tiefen Temperatur die in Tabelle 7 aufgelisteten Längenänderung. Wegen der Materialgleichheit beider Kühlstufen wird diesmal nicht differenziert. Für die Ausgangslänge des nächsten Temperaturbereiches wurde die vorherige Länge abzüglich der vorherigen Änderung herangezogen.

Tabelle 7: Längenänderung (Ref. 100)

Temperaturbereich / K	$\Delta T$ / K	(Ausgangs-) Länge / mm	$\alpha \cdot 10^{-6}$ / K	Längenänderung / mm
373,15 bis 273,15	100	900	16,16	1,45
273,15 bis 170,28	102,87	898,55	15,35	1,42
170,28 bis 87,68	82,60	897,13	12,10	0,90
87,68 bis 20,31	67,37	896,23	4,92	0,30

Die Summe der Längenverkürzung beträgt rechnerisch 3,77 mm (0,42 % der Ausgangslänge), die bei der Konstruktion berücksichtigt werden muss.

### 3.2.2.2 Das Design

Basierend auf obigen Modellberechnungen und den Leistungsdaten und Abmessungen des Cryostaten wurden die Werkstücke entworfen. Der Cryostat selber besteht zum Einen aus beweglichen Teilen (Motor und Füllkörper) und zum Anderen aus dem Zylinder, in dem die beweglichen Teile eingebracht sind. Dieser Zylinder hat pro Kühlstufe eine Kontaktfläche, an die die vertikalen Werkstücke mit M5er Schrauben angebracht werden können (Abb. 3.11, *Cold Head*, Vakuumgehäuse „A“, erste Kühlstufe „B“, zweite Kühlstufe „C“) und die Kühlleistung an diese weiterzugeben.

Für die erste Kühlstufe wurde ein Rohrstück gewählt, welches am oberen und unteren Ende jeweils einen Ring zum Anbringen an den Zylinder bzw. eines Abschlußstückes hat. Der Zylinder-Ring ist dabei so ausgestaltet, dass er eine maximale Kontaktfläche zum Zylinder hat. Wegen des Überganges horizontal-vertikal und des Rohrcharakters, müssen vier der acht möglichen M5er Schrauben mit einem langen Inbusschlüssel in die vorgesehenen Gewinde geschraubt werden. Für die verbliebenen Schrauben wurden die Gewinde am Zylinder aufgebohrt, damit diese durch die Löcher beim Zusammensetzen durchfallen und mit Muttern befestigt werden können.

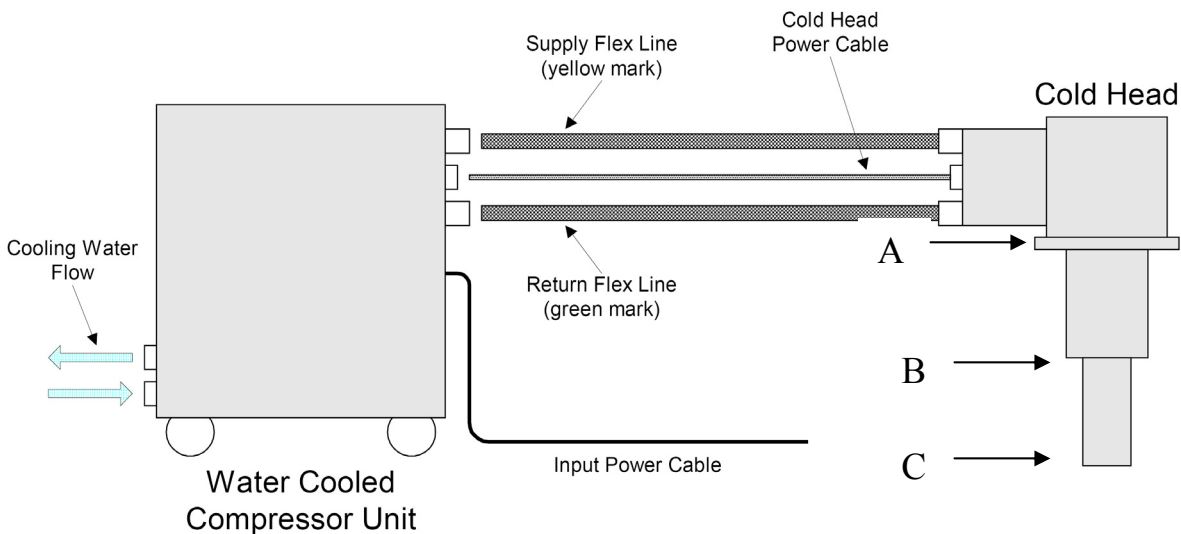


Abb. 3.11: Schaubild eines RDK-408S2 10K Cryosystems;

zur Erinnerung: Das komprimierte He-Gas wird durch die *Supply Flex Line* zum Cryostaten (Kaltkopf, *Cold Head*) geführt, dort 2-stufig expandiert, über die *Return Flex Line* zum Kompressor (*Compressor Unit*) zurückgeführt und dort wieder auf den Ausgangsdruck komprimiert und gekühlt

(Quelle: Produktinformation Sumitomo SRDK-408S2-W71D cold head-/ compressor unit)

Das Anbringen des Werkstückes für die zweite Kühlstufe (Kontaktfläche „C“) ließ sich einfacher gestalten, da hier für die vertikale Richtung kein Rohrstück gewählt wurde, sondern ein S-förmiges Design, an dem man einerseits eine plane Fläche zum Anbringen eines Temperatursensors (siehe Kapitel 3.2.4, Abb. 3.12; *mounting for temperature sensor „A“*) hat und zudem genug Querschnitt zum Anbringen von drei M8er Schrauben, um das horizontale Werkstück zu befestigen. Da eine Temperaturkontrolle möglich sein soll, wurde an dieser Stelle zusätzlich der Heizdraht (Thermocoax, Außendurchmesser 1mm mit einem Innenwiderstand von  $28 \Omega/m$ , Ref. 101) angebracht. Dieser ist bei der zweiten Kühlstufe spiralförmig in einem Kupferblock eingelassen, der mit dem S-Stück an der Fläche C des Zylinders angeschraubt wird (Abb. 3.12, *2nd stage heating*). Der Heizdraht für die erste Kühlstufe wurde

oberhalb der Kontaktfläche B des Zylinders angebracht und mit den Schrauben für die erste Kühlstufe fixiert. Da die Möglichkeit gegeben sein soll, ein Gas hinzuzupulsen (*buffer gas cooling*), wurde das S-Stück mit einem zu einer Spirale gebogenem Rohr versehen (Abb. 3.13, *He-tube*), welches mit einem Rohrstück verschraubt wird, welches extra in den Vakuumflansch des Zylinders eingeschweißt wurde (Abb. 3.13, *General Valve flange*).

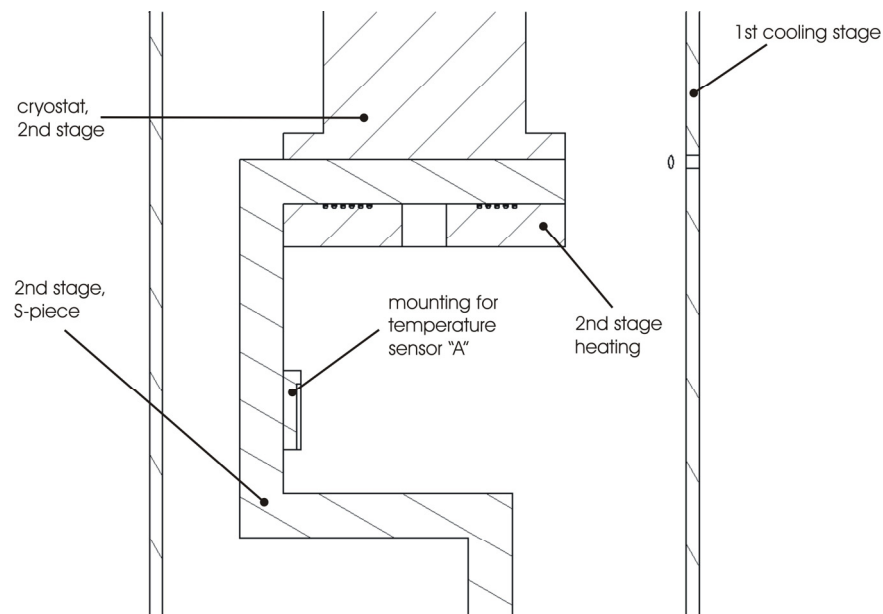


Abb. 3.12: Temperaturkontrolle der zweiten Kühlstufe.

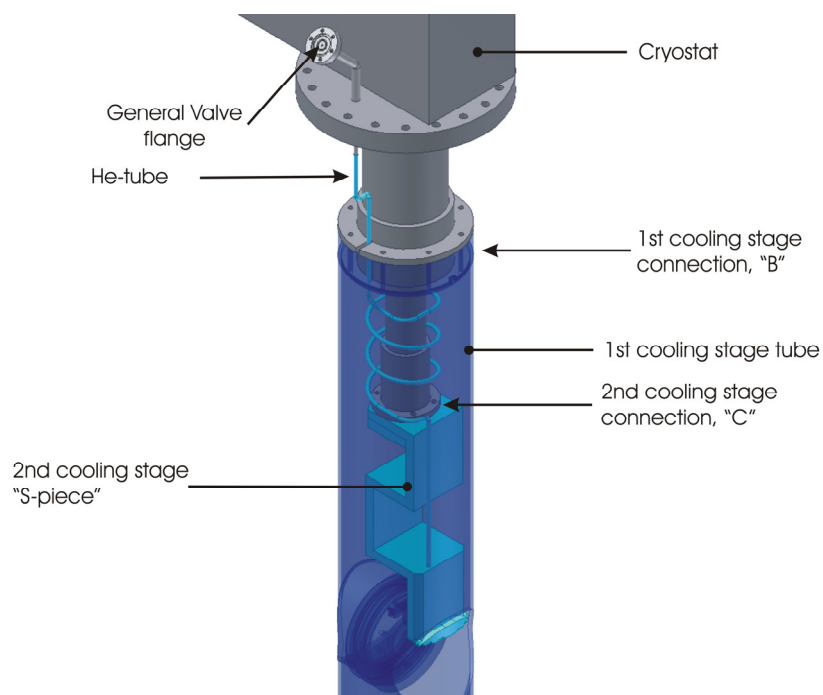


Abb. 3.13: Schaubild des vertikalen Zusammenbaus, erste Kühlstufe transparent dargestellt.

Der Übergang von vertikal nach horizontal gestaltete sich hinsichtlich des zu berücksichtigenden Wärmeflusses und wegen der vorgegebenen Ionenoptik (Abb. 3.14, Bruker *ion optics: focusing lense „FOCL 2“*) als „knifflig“. Da das S-Stück der zweiten Kühlstufe (vertikale Ebene) dem Einsetzen eines vollrunden Rohres der ersten Kühlstufe (horizontale Ebene) im Weg ist, wurde an diesem Rohr ein Teil des Rohrmantels und der in das Rohr gelöteten Scheibe entfernt, so dass man dieses Ende des Rohres unter dem S-Stück hindurch schieben kann. Das Rohr wird anschließend mit dem vertikalen Werkstück verschraubt. Mit einer Kontaktfläche von knapp  $5440 \text{ mm}^2$  gegenüber  $933 \text{ mm}^2$  Mantelquerschnittsfläche ist ein guter Wärmeübergang gewährleistet (Abb. 3.14, *vertical-horizontal connection 1st cooling stage*). Da bei der zweiten Kühlstufe in der Vertikalen auf ein Rohr bzw. Zylinder verzichtet wurde, sollte die Übergangsfläche dennoch möglichst groß sein. Dies wurde durch eine Riffelung mit einer Gesamtoberfläche von knapp  $3207 \text{ mm}^2$  realisiert, was in etwa dem Vierfachen der Querschnittsfläche des horizontalen Rohres ( $820 \text{ mm}^2$ ) entspricht (Abb. 34, *vertical-horizontal connection 2nd cooling stage*).

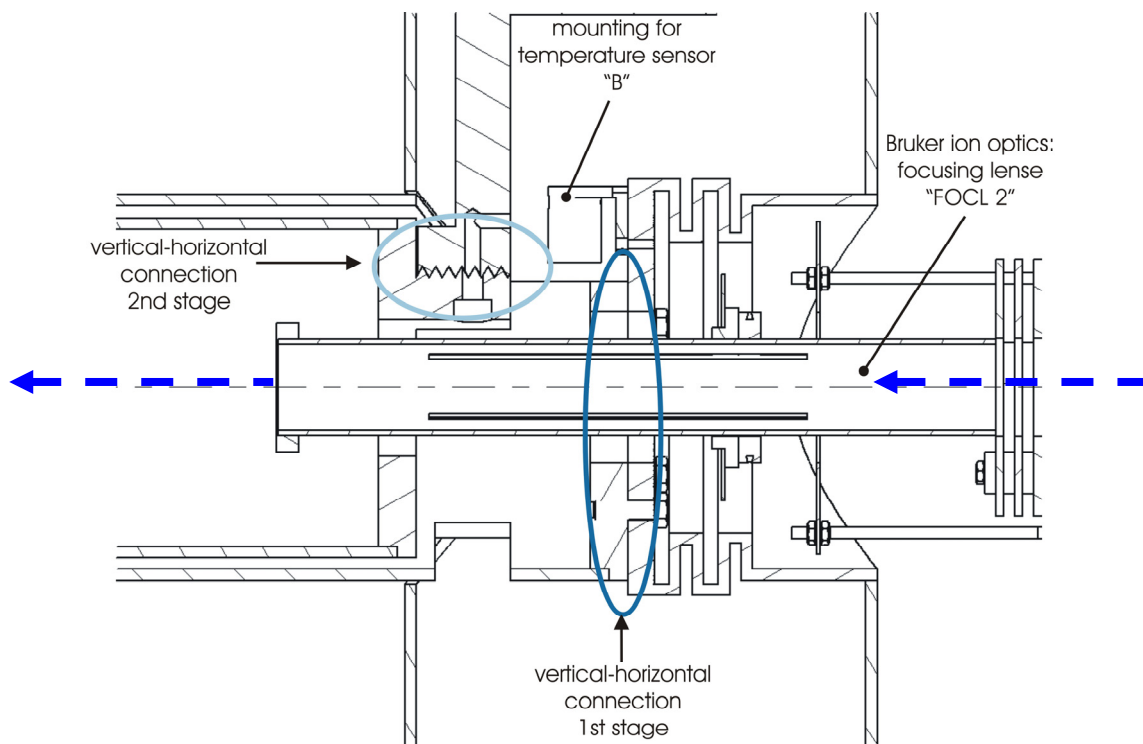


Abb. 3.14: Schema des vertikal – horizontalen Überganges beider Kühlstufen; blaue Pfeile: Flugbahn der Ionenpakete, von rechts der Ionenquelle kommend nach links zu der FT-ICR Zelle hin



Um eventuelle Lücken oder durch die Bearbeitung entstandene FehlAbstöße auszugleichen, wird in diese Riffelung Indium Folie gelegt<sup>11</sup>. Da zudem der Übergang der zweiten Kühlstufe Bohrungen zur Heliumführung beinhaltet, wird um die Löcher herum zur Abdichtung zusätzliche Indium Folie gelegt. Wie in Abb. 3.14 zu erkennen ist, ragen die vorhandenen Bruker *focusing lenses* durch die vertikalen und horizontalen Teile der ersten und zweiten Kühlstufe horizontal hindurch. Um die Zelle möglichst umfassend von der Raumtemperatur abzuschirmen, wurden in die Rohre, wie bereits erwähnt, an dieser Stelle Scheiben eingelötet. In diesen Scheiben ist jeweils ein Loch mit einem Durchmesser, dass die Ionenoptik gerade noch hindurch passt. An der Ionenoptik musste die Stabilisierung / Fixierung und die vorhandene zellseitige Endscheibe angepasst werden, damit sie durch die vorgesehenen Löcher geschoben werden kann.

Gerade bei den aktiven Kühlstufen ist eine räumliche Trennung zur Vermeidung von Wärmebrücken wichtig. In der vertikalen Richtung ist dies relativ einfach, da die Werkstücke vom Cryostaten gerade herunter hängen. Das horizontale Rohr der ersten Kühlstufe ist sehr gut mit dem vertikalen Werkstück verschraubt, so dass es keinen Kontakt zu den Strahlenschilden hat. Das Rohr der zweiten Kühlstufe dagegen ist weniger stabil befestigt und auf Zellhöhe „kopflastig“, weswegen es bei ausgebauter Zelle in der ersten Kühlstufe aufliegt. Durch eine Keramik mit sehr geringer Wärmeleitfähigkeit als Zentrierungshilfe und durch einsetzen der Zelle in die Rohre wird das Rohrende der zweiten Kühlstufe zentriert und ein Wärmebrücke zur ersten Kühlstufe vermieden. Optimaler Weise ist nun auch kein Kontakt zu der Keramik mehr gegeben.

### 3.2.3 Die Cryo-FT-ICR Zelle

Der Umbau der Bruker *infinity cell* zu einer Cryo-FT-ICR Zelle erfordert gemäß der unter Punkt 3 der Zielvorgaben erwähnten Verwendung einer kommerziell käuflichen ICR Zelle keine Modifikation der aktiven Elemente dieser Zelle. Bei unserem Design erfolgt die Kühlung durch minimieren der Wärmeleitung über den Zellsockel (bzw. Zellhalterung, Abschirmungsrohr), vom Vakuumflansch kommend, sowie Abgreifen der Wärme über die aktiven Kühlstufen. Zudem werden die Drähte an die Kühlstufen gekoppelt, wodurch die *excitation*-, *detection*- und *trapping plates* (Abb. 2.1) aktiv durch Wärmeableitung gekühlt werden.

---

<sup>11</sup> Die Verwendung von Indium Folie ist ein in der Cryotechnik sehr verbreitetes Verfahren. Durch die Weichheit passt es sich sehr gut an unebene Flächen an und verbessert durch die so entstehende Vergrößerung der Kontaktfläche zwischen zwei Werkstücken den Wärme fluß.

### 3.2.3.1 Der neue Zellsöckel

Die Cryo-ICR Zelle soll auf und mit dem Zellflansch in die Rohre eingesetzt werden. Da die ICR Zelle in der Mitte des Magneten positioniert werden muss und eine wesentliche Verlängerung der Zellverdrahtung mit dem Vorverstärker vermieden werden sollte, wurde der neue Zellsöckel (Abb. 3.15, *cell socket*) nach dem Originalsockel entworfen. Das Grundelement ist ein Zylinder, der an einem Ende mit dem Zellflansch verschraubt werden kann. Dieser Zylinder besteht aus nicht magnetischem Stahl (wie die Stützen der Strahlenschilder, Kap. 3.2.1), hat eine Wandstärke von 0,5 mm und ist 124 mm lang. Geht man von einer Temperatur des Zellflansches von 300 K und der der Zelle von 10 K aus (siehe Kap. 3.2.2.1), so errechnet sich ein Wärmestrom von **2,5 W**. Setzt man mit der ersten Kühlstufe in der Mitte des Zellsöckels an, so ergibt sich ein Wärmestrom zwischen dem Zellflansch und der ersten Kühlstufe von **4,5 W** und zwischen der ersten und zweiten Kühlstufe ein Wärmestrom von **0,6 W**. Dies setzt natürlich voraus, dass der Zellsöckel auf 45 K abgekühlt werden kann. Deswegen ist der Rohrabschluss (eine Scheibe, die in das Rohr der ersten Kühlstufe eingesetzt wird; *1st cooling stage, tube closing disk*, Abb. 3.15) mit einer Kontaktfläche zum Sockel von ca. 1037,5 mm<sup>2</sup> entworfen worden. Ebenso wurde bei der zweiten Kühlstufe mit einer Sockel-Kontaktfläche von 754 mm<sup>2</sup> verfahren (*2nd cooling stage, tube closing disk*, Abb. 3.15). In den Zellsöckel sind Scheiben mit Gewinden eingesetzt, so dass die Rohrabschlüsse fixiert werden können.

### 3.2.3.2 Die neue Zellverdrahtung

Die herkömmliche Verdrahtung der ICR Zelle besteht aus versilberten Kupferdrähten mit einem Durchmesser von ca. 1 mm. Da diese nicht isoliert sind und sehr gut die Wärme an die Zelle herantragen, konnten sie nicht weiter verwendet werden.

Über mehrere Schritte, welche die Variation der Drähte, der Ankopplung an die erste Kühlstufe und die Ankopplung an die zweite Kühlstufe beinhalteten, ist ein möglicher Aufbau gefunden worden (siehe Kap. 3.2.4). Zum Erreichen der tiefsten möglichen Temperatur mit diesem Kühlaufbau werden die Potentiale der *trapping plates*, von EV1 und EV2a/b sowie der *excitation plates* (Abb. 2.1) über kaptonisierte versilberte Kupferdrähte (Produktbezeichnung H-HT 3001 TF, Firma Habia Cable, Ref. 102) mit einem Querschnitt von 0,049 mm<sup>2</sup> angelegt. Die *detection plates* werden über jeweils einen Polyimid isolierten Phosphor-Bronze Draht mit einem Durchmesser von 0,035 mm<sup>2</sup> (Produktbezeichnung WSL-32, Firma Lakeshore, Ref. 103) mit den elektrischen Durchführungen im Zellflansch verbunden. Die Wahl von zwei verschiedenen Drähten war nötig, da die *detection plates* nicht an eine Kühlstufe gekoppelt werden können. Dies würde die Signalverarbeitung aufgrund einer Kapazitätserhöhung in

den Drähten stören. Der Vorverstärker ist in der Verarbeitung von elektrischen Kapazitäten begrenzt, weswegen eine Überschreitung das *detection* Signal verfälschen würde.

Die Ankopplung der 8 Potential führenden Drähte an die erste Kühlstufe erfolgt durch Einlegen von jeweils zwei Drähten zwischen zwei Halbschalen aus Kupfer. Diese werden in ein Röhrchen gedrückt, welche in den Rohrabschluss eingesetzt werden (Abb. 3.15, *4x 1st stage wire coupling*). Bei der zweiten Kühlstufe werden die Drähte zwischen zwei Scheiben gelegt (Abb. 3.15, *2nd stage wire coupling*). Hierfür werden die Drähte zwischen den Zellsockel und einer ersten Scheibe gelegt und dann nach außen geführt. Eine zweite Scheibe wird benutzt, um die Ausrichtung der Drähte beizubehalten, während dieses Paket an die Rohrendenscheibe der zweiten Kühlstufe geschraubt wird. Der gesamte Zusammenbau ist in Abbildung 3.15 dargestellt.

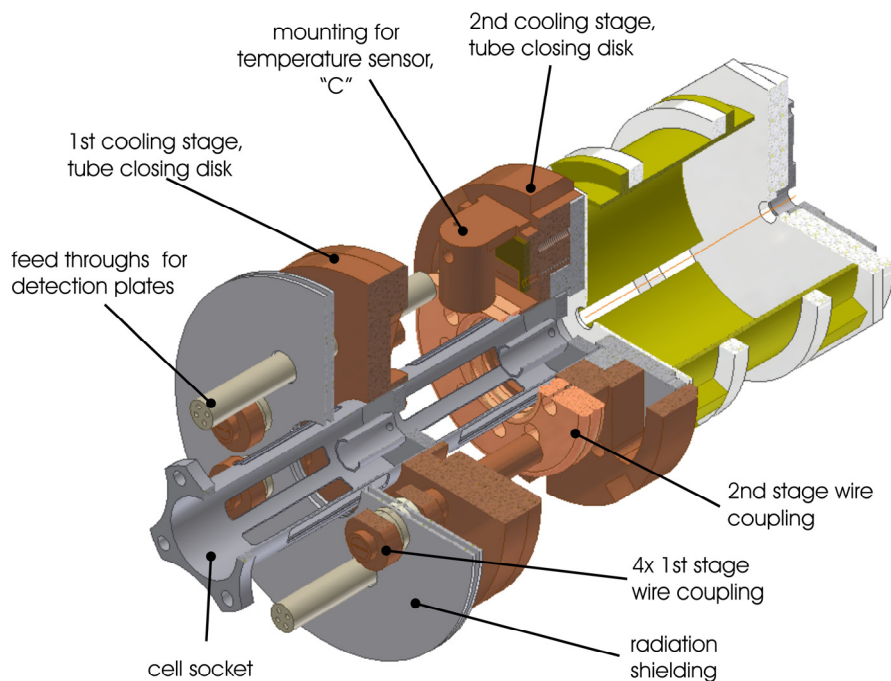


Abb. 3.15: Umbau der FT-ICR Zellhalterung zur Kühlung

Die Röhrchen zur Drahtkühlung der ersten Kühlstufe dienen auch der Aufhängung der Strahlenschilder, welche an dieser Stelle in Form von Scheiben aus nicht magnetischem Edelstahl sind (Abb. 3.15, *radiation shielding*). Dadurch wird zwar eine Wärmebrücke zwischen den Strahlenschildern und der ersten Kühlstufe sowie den Strahlenschildern untereinander hergestellt, aber da diese Strahlenschilder aus 0,5mm dünnem nicht magnetischem Edelstahlblech gefertigt sind, lässt sich die Wärmeleitung minimieren. Die Strahlenschilder besitzen am Ort der Drahtführungen größere Bohrungen als der Außendurchmesser der Röhrchen, wodurch nur punktförmige Kontakte entstehen.

Die eingesetzte modifizierte Zelle ist in Abbildung 3.16 dargestellt. Während des Einsetzens werden die Rohrabschlüsse in die jeweiligen Rohre hineingedrückt. Wie weiter oben bereits beschrieben, richten sich die horizontalen aktiv gekühlten Rohre nun aus und sind nur noch durch den Cryostaten selbst und den kurzen Zellsöckel hinsichtlich der Wärmeleitung miteinander verbunden. Die Strahlenschildscheiben schließen ihrerseits die horizontalen Strahlenschildrohre ab, so dass die eingehende Strahlung auf die erste Kühlstufe minimiert wird. Bis auf die Öffnungen im Zellsöckel, welche aufgrund der durchzuführenden spektroskopischen Experimente gewünscht sind, und den Öffnungen für die Ionenoptik ist die ICR Zelle rundum von der sich auf Raumtemperatur befindlichen Umgebung isoliert.

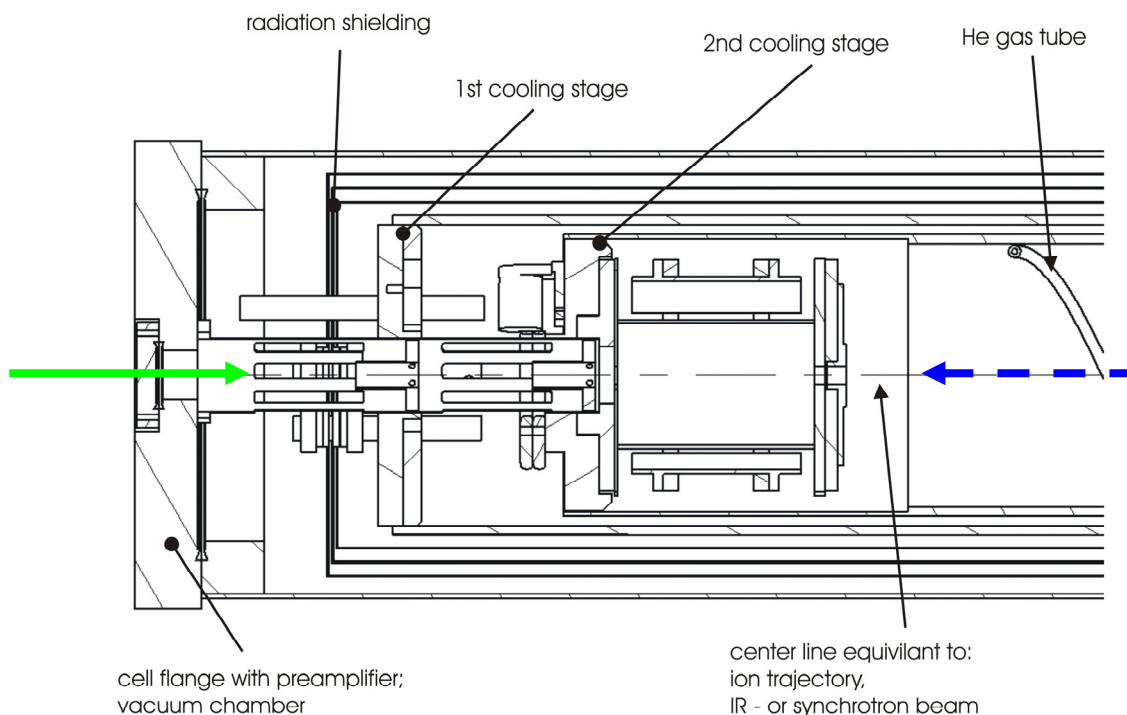


Abb. 3.16: Darstellung der eingesetzten Cryo-ICR Zelle,  
grüner Pfeil: beispielsweise Synchrotron Strahl; blauer Pfeil: Ionenflugbahn, gepulst.

Die Anbringung von Temperatursensoren (siehe Kapitel 3.2.4) erfolgt auf ebenen Flächen, da dies die Montage der Sensoren vereinfacht. Für eine Verschraubung an den Rohraußenseiten ist aufgrund des Nachbarrohres kein Platz und die Rohrinneenseiten sind schlecht zugänglich. Zur Temperaturmessung der ersten Kühlstufe bot sich deshalb lediglich der Übergang horizontal-vertikal an (Abb. 3.14). An der zweiten Kühlstufe dagegen ist an dem S-Stück genug ebene Fläche vorhanden, wodurch eine Anbringung möglichst nahe am Cryostaten möglich wurde (Abb. 3.12). Um die Funktionalität der FT-ICR Zelle nicht zu beeinträchtigen, kann an dieser selbst kein Sensor angebracht werden. Um die Wandtemperatur der Zellumgebung

dennoch aufnehmen zu können, wurde hinter die Zelle am Rohrabschluss der zweiten Kühlstufe ein Sensor platziert (Abb. 3.15 / 3.16).

Die Temperatursensoren selbst werden nicht direkt an die Werkstücke angebracht, da diese keine Möglichkeit geben eine Zugentlastung der Sensordrähte bereitzustellen und die Verdrahtung adäquat zu kühlen, da die durch die Drähte eingebrachte Wärme eine genaue Temperaturbestimmung beeinträchtigt. Aus diesem Grunde wurde eine Sensorhalterung gebaut, an der die (originale) Sensorfixierung angebracht werden kann (Abb. 3.17, 3.18 oben, *temperature sensor location*), die Drähte Zug entlastet und vorgekühlt werden (Abb. 3.17, *wire cooling and fixation*). Die Sensoren A und B (Abb. 3.12, 3.14) werden über einen selbstgebauten Flansch mit elektrischen Durchführungen ausgelesen. Sensor C nutzt Durchführungen des Zellflansches, die von dem Vorverstärker nicht belegt sind. Diese Durchführungen sind ursprünglich mit dem Vorverstärker verlötet. Da der Vorverstärker das Temperatursignal verfälschen würde, sind die Durchführungen von diesem ab- und ein separates Kabel angelötet worden. Dieses Kabel ist mit dem Temperaturkontrollgerät verbunden.

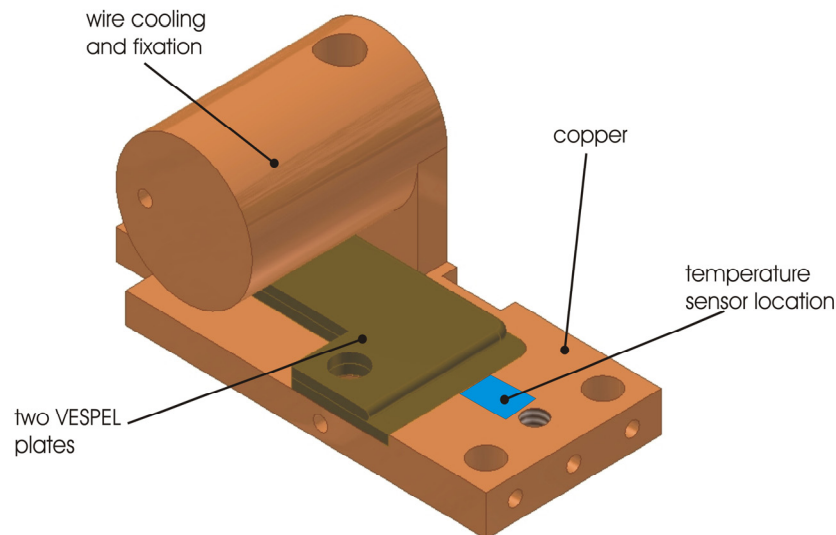


Abb. 3.17: Sensorhalterung

Analog zu Abb. 2.4 ergibt sich für die an den FRITZ und GAMBIT Experimenten installierten Kühlaufbauten Abb. 3.19 (siehe Seite 54) als neuer systematischer Aufbau.

### 3.2.4 Temperaturmessung und -steuerung

Zur Temperaturmessung wurden Cernox™ Temperatursensoren der Firma LakeShore, Ohio, USA gewählt. Diese Sensoren bestehen aus Zirkonium Oxy-Nitrit Dünnschichten und basieren auf einer Widerstandsmessung. Sie wurden gemäß der 4-Draht Methode angeschlossen. Der zur Messung nötige Strom wird von der Spannung getrennt zum Sensor geführt, was zu einer Verringerung des Rauschpegels und somit zu einer genaueren Temperaturmessung führt (Abb. 3.18)

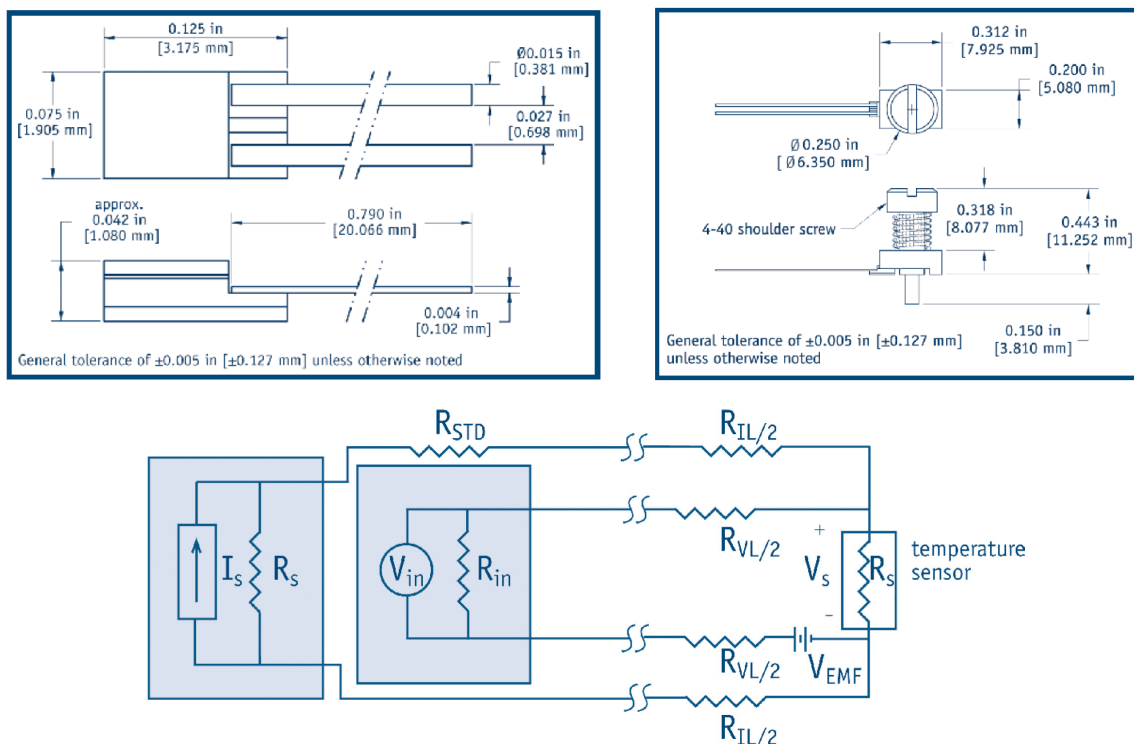


Abb. 3.18: Cernox™ Temperatursensor: links oben: Abmessungen, rechts oben: Sensorfixierung, unten: Widerstandsmessung über eine 4-lead Verdrahtung;  
Quelle: LakeShore Temperature Measurement and Control catalog

Die Temperatursensoren werden ihrerseits mit der mitgelieferten Fixierung an der selbstgebauten Sensorhalterung angeschraubt (blaue Markierung in Abb. 3.17). Die Platindrähte werden zwischen zwei VESPEL Plättchen eingeklemmt und so fixiert (Abb. 3.17, *two vespel plates*).

Der verwendete *Quad-Lead™ wire*, ein vieradriger, farblich kodierter Draht mit einem Durchmesser von 0,2 mm je Ader, wird um die „Trommel“ der Halterung gewickelt und mittels eines Andruckbleches gehalten (Abb. 3.17, *wire cooling and fixation*). Der Sensor wird mit dem *Quad-Lead wire* verlötet. Die verwendeten Cernox Model CX-1050-CO-HT-P Sen-

soren sind für den Temperaturbereich von 4 K bis 325 K kalibriert, wobei für jeden Sensor vom Hersteller eine eigne Kalibrierkurve mitgeliefert wird. Die Cernox Sensoren zeichnen sich dabei durch eine hohe Temperaturgenauigkeit im kalibrierten Bereich sowie durch eine sehr gute Verwendbarkeit in einem Magnetfeld aus (Tabelle 8)<sup>104</sup>.

Tabelle 8: Temperaturfehler (Ref. 97)

T /K	Fehler $\pm\Delta T$ /mK	T /K	Fehler $\Delta T/T$ /% bei B=8T
4,2	4	4,2	-0,15
10	4	10	-0,4
20	8	20	0,02
30	9	30	0,04
50	12	77	0,022
100	16	300	0,004
300	40	---	---

Die Temperaturen werden mittels eines LakeShore Model 340 Temperature Control Gerätes ausgelesen. Über die zwei so genannten *control loops* (*loop 1* und *loop 2*) kann eine Heizleistung in das Kühlsystem gegeben werden, mit der die Temperatursteuerung durchgeführt wird. Dies wird durch Setzen einer gewünschten Temperatur für einen bestimmten Sensor (*setpoint*) oder durch Vorgabe einer bestimmten Heizleistung erreicht. Die obere Grenze für den *loop 1* liegt bei 100 W. *Loop 2* dient lediglich der Ansteuerung eines externen Leistungsgebers. *Loop 1* wurde an die zweite Kühlstufe angeschlossen da dieser als *main loop* mehr Möglichkeiten der Temperaturkontrolle bietet und vom Hersteller als Hauptquelle der Heizleistung vorgesehen ist. *Loop 2* wird dagegen als Heizung für aktiv gekühlte Strahlenschilder verwendet.<sup>105</sup>

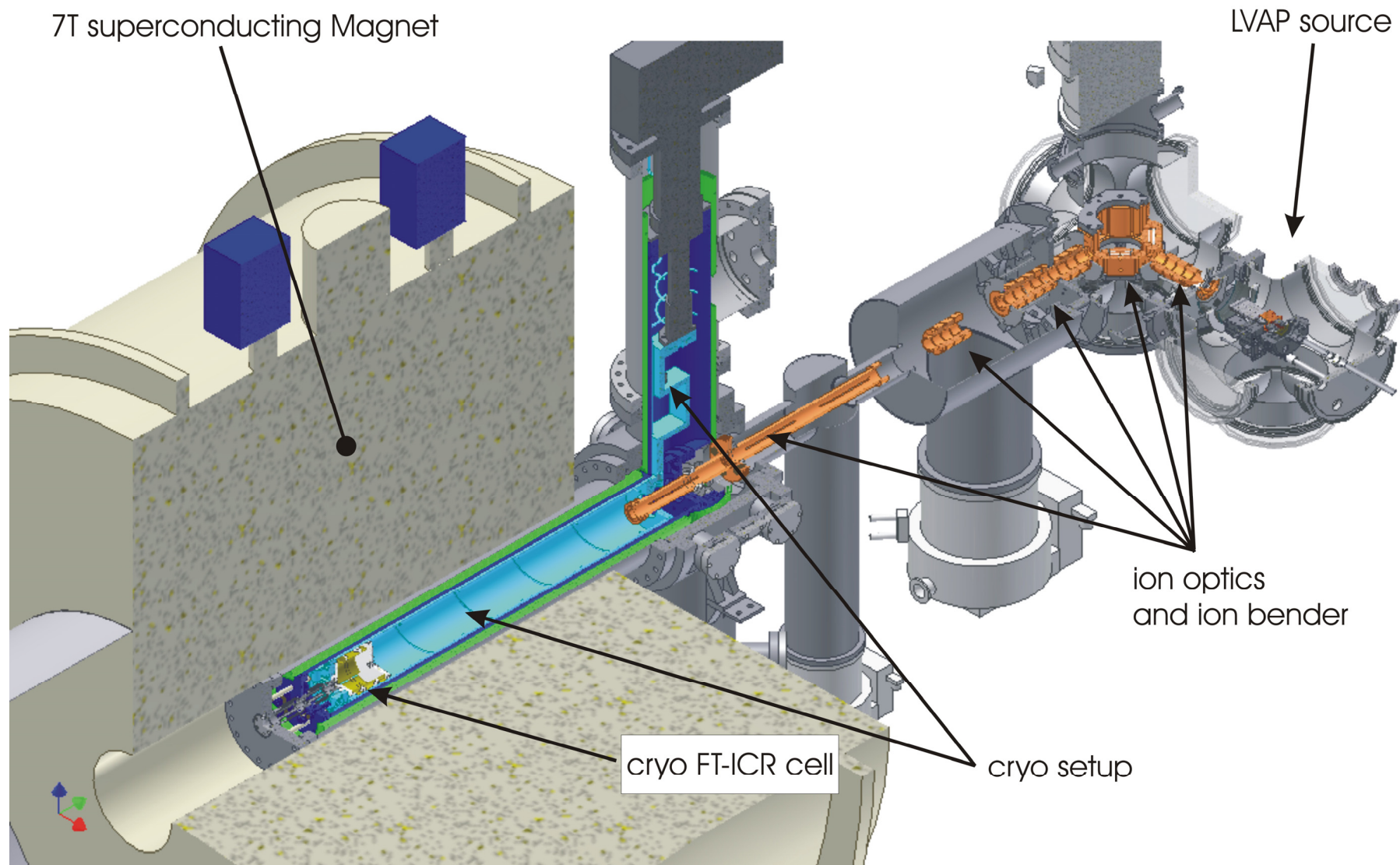


Abb. 3.19: Installierte Kühlapparatur; hellblau: 2te Kühlstufe, blau: erste Kühlstufe, grün: Strahlschilder, orange: Ionenoptiken



Damit die Keramiken der Zelle und somit die *trapping plates* durch zu schnelles Abkühlen nicht zerstört werden, ist die häufigste Abkühlmethode die des sogenannten „*ramping*“. Hierbei wird eine Abkühlrate zwischen zwei *setpoints* vorgegeben. Der Temperaturcontroller regelt die für die jeweilige Abkühlrate nötige Heizleistung automatisch nach. So ist es möglich, bspw. zwischen 270 K und 15 K mit 0,2 K/min abzukühlen. Ohne eingegebene Abkühlrate kann eine (unkontrollierte) Abkühlung zwischen Raumtemperatur und 10 K bis zu 12 h dauern. Während der Bau- und Testphase wurden die Temperaturen von einem dedizierten TestPoint Programm (© Bernd Hofferberth) von einem Computer aufgezeichnet. Mittlerweile werden die Temperaturcontroller Funktionen über ein LabView Programm (Funktionen: © LakeShore, Umsetzung: © Peter Bischoff, HZB, BESSY) eingegeben.

Da die zweite Kühlstufe die wichtige Kühlstufe zum Kühlen der Zelle ist, sind während des Bau- und Entwicklungsprozesses primär an dieser Stufe Temperatursensoren verwendet worden. Die während dieses Prozesses erreichten Temperaturen werden im Folgenden kurz dargestellt

a) Die erste Temperaturmessung mit den für die Kühlapparatur gebauten Werkstücken bestand in der Messung ohne horizontale Teile (nur Sensor A, Abb. 3.12). Es wurde eine Temperatur von **6,7 K** erreicht. Die Wahl dreier passiver Strahlenschilder und deren Aufstellung in der vertikalen Vakuumkammer hat sich demnach bewährt.

b) Der nächste Schritt bestand in dem Einbau der horizontalen Werkstücke. Zwecks Ausrichtung der inneren Rohre wurde jedoch nicht nur zwischen der zweiten und der ersten, sondern auch zwischen der ersten Kühlstufe und dem innersten Strahlenschild ein Degussit-Röhrchen eingebracht, wodurch natürlich zunächst das Vorhandensein einer Wärmebrücke in Kauf genommen wurde. Mit der Sensorbezeichnung A (zweite Stufe vertikal), B (zweite Stufe horizontal am Übergang vertikal – horizontal) und C (zweite Stufe Rohrendscheibe) ergaben sich folgende Temperaturen:

$$\mathbf{A = 5,9\ K; B = 7,0\ K\ und\ C = 12,5\ K}$$

Bei dieser Messung war jedoch keine Zelle und Zellverdrahtung eingebaut. Der Zellssockel zwar am Zellflansch angeschraubt, ragte aber ansonsten lose durch die Rohrendscheiben der ersten und zweiten Stufe hindurch.

Auch an dieser Messung zeigt sich, dass an dem Übergang vertikal – horizontal ein guter Wärmefluss realisiert wurde und der Gradient entlang des horizontalen Rohres mit einem  $\Delta T$  von 5,5 K ziemlich klein ist.

c) Mit eingesetzter Zelle sowie der Originalverdrahtung mit versilberten Kupferdrähten wurden folgende Werte erzielt, wobei die Drähte noch an keiner Kühlstufe angekoppelt sind.:

$$\mathbf{A = 7,8\ K; B = 75,4\ K\ und\ C = 37,6\ K}$$

Sensor B ist bei dieser, wie auch bei den folgenden Messungen, ein in das ICR Zell-Innere eingebrachter Temperatursensor. Hierfür wurde dieser auf einem Kupferblech befestigt, welches, isoliert durch Degussit-Ringe, zwischen den *excitation plates* und einer *trapping plate* (PV1) eingeschraubt wurde. Somit gibt dieser Sensor die durch die Zellverdrahtung geleitete und entlang der Zellachse eingestrahlte Wärme wieder. Die Sensoren A und C sind wie bei der Messung b) angebracht.

d) Wenn die Drähte von der Zelle abgesteckt sind, aber noch bis vor die Zelle ragen, betragen die Temperaturen

$$\mathbf{A = 6,9\ K; B = 25,8\ K\ und\ C = 23,6\ K}$$

e) Bei der nächsten Abkühlung wurde erneut ohne Zellverdrahtung gearbeitet. Die Veränderung bestand in dem Entfernen der Wärmebrücke zwischen den Strahlenschilden und der ersten Kühlstufe. Bei dieser Messung wurde deutlich, dass es, im Vergleich zu der Messung d), alleine durch den Zellein- und -ausbau schon zu Endtemperaturdifferenzen kommen kann (Sensor B + C).

$$\mathbf{A = 6,9\ K; B = 34,7\ K\ und\ C = 28,4\ K}$$

f) Durch die Verwendung von Indium zur besseren Wärmeleitung zwischen der Rohr-endscheibe der zweiten Kühlstufe und dem horizontale Rohr wurden niedrigere Temperaturen erreicht:

$$\mathbf{A = 8,0\ K; B = 19,2\ K\ und\ C = 14,8\ K}$$

Die Wiederholung der Temperaturaufnahme mit der Originalverdrahtung aber mit der Verwendung von Indium führt zu folgenden Temperaturen:

$$\mathbf{A = 7,1\ K; B = 82,3\ K\ und\ C = 19,6\ K}$$

g) Die Verwendung von Drähten mit einem Durchmesser von 0,25 mm sowie dem Andrücken der Drähte an die Rohreandscheibe der ersten Kühlstufe reichte noch nicht, um die Zieltemperatur von 20 K in der Zelle zu erreichen. Gemessen wurde dies, indem 10 nicht isolierte Kupferadern als Verdrahtung zwischen Zelle und Zellflansch verwendet wurden. Diese sind mittels eines Kupferbleches an die Rohreandscheibe der ersten Kühlstufe gedrückt worden. Eine Isolierung wurde durch Teflontape, welches an der Kontaktfläche zur Rohreandscheibe um die Adern gewickelt wurde, simuliert. Erreicht wurden folgende Temperaturen:

$$\mathbf{A = 6,6\ K; B = 37,6\ K\ und\ C = 14,1\ K}$$

h) Ein Einklemmen der Drähte zwischen zwei kupfernen Halbschalen und Einfassen dieser in die Rohreandscheibe der ersten Kühlstufe (vergleichbar Abb.3.15, *1st stage wire coupling*,) führte zu:

$$\mathbf{A = 6,5\ K; B = 33,9\ K\ und\ C = 13,6\ K}$$

i) Der anvisierte Werte von 20 K im Zellinnern (nun Sensor C, Sensor an der r B hier Rohreandscheibe) wurde erstmals unterschritten, als die Drähte zusätzlich zwischen zwei Scheiben geklemmt wurden, welche an die Rohreandscheibe der zweiten Kühlstufe angeschraubt werden (*2nd stage wire coupling*, Abb.3.15). Zusätzlich wurden bei dieser Messung erstmals die bereits erwähnten Habia und LakeShore Drähte verwendet:

$$\mathbf{A = 6,5\ K; B = 18,3\ K\ und\ C = 14,6\ K}$$

j) Da noch während der Erprobungsphase bereits zwei weitere Aufbauten bei den Zentralen Metallwerkstätten in Auftrag und Bearbeitung waren, sind die stetigen Veränderungen, die zu einer Verbesserung zu niedrigeren Temperaturen hin führten, direkt in die Neubauten eingeflossen. Die in Kaiserslautern am FRITZ installierte Kühlapparatur weist, noch für sich stehend, folgende Temperaturen auf, wobei hier bereits die für den späteren Gebrauch und in den Abbildungen 3.12, 3.14 und 3.15 genutzte Sensorbezeichnung gilt (Sensor A und C wie bei den Messungen c) bis i), Sensor B = erste Stufe vertikal, Sensor D ist der in die Zelle eingebrachte Sensor und entspricht Sensor B bei den bisherigen Messungen):

$$\mathbf{A = 7,2\ K; B = 26,7\ K; C = 10,1\ K\ und\ D = 16,6\ K}$$

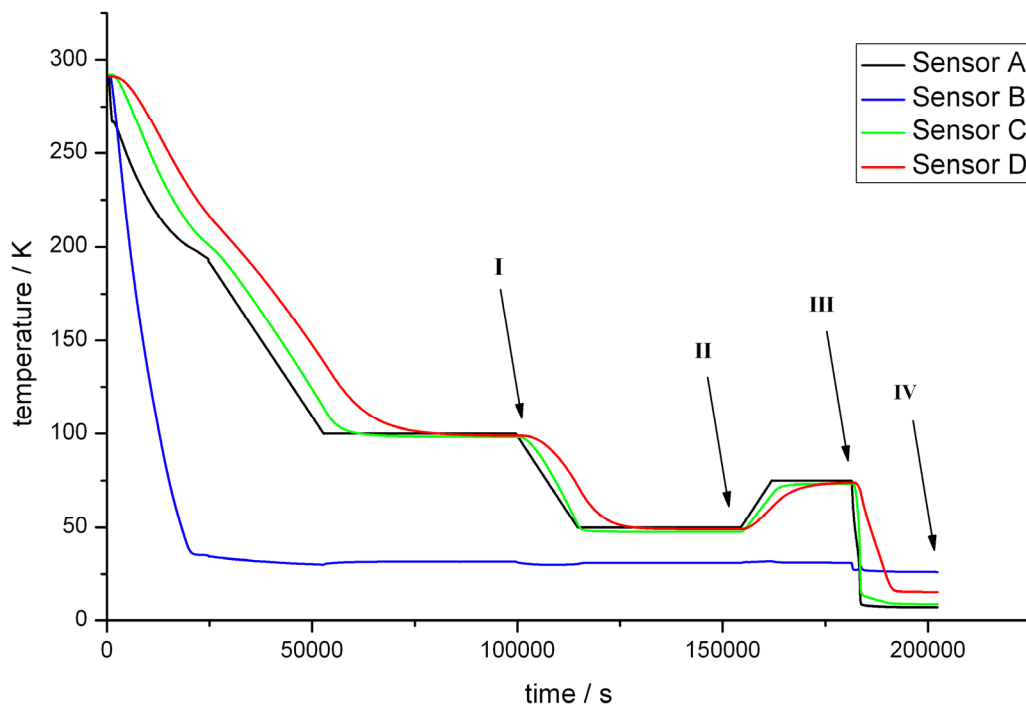
**Wiederholungsmessung:**

$$\mathbf{A = 7,2\ K; B = 26,1\ K; C = 8,9\ K\ und\ D = 15,5\ K}$$

Die Möglichkeiten der Temperaturkontrolle sowie das Temperaturverhalten während eines Abkühlprozesses sind in den Diagrammen 1 und 2 dargestellt. Von Raumtemperatur ausgehend wurde zunächst mit 0,2 K/min zwischen 270 K und 100 K kontrolliert abgekühlt.

Es ist zu erkennen, dass die Heizleistung ab ca. 200 K mit der Kühlleistung des Cryostaten übereinstimmt, da ab hier ein gerader Verlauf der Abkühlung für Sensor A zu erkennen ist (Diagramm 1). Am *setpoint* ist ein nahezu spontaner Übergang in die Temperaturkonstanz zu erkennen. Die verzögerten „Reaktion“ von Sensor C auf den begonnenen Abkühlprozess wird durch den zu überbrückenden Weg des Wärmestromes und die Übergänge horizontal – vertikal verursacht. Da die erste Kühlstufe nicht unmittelbar beheizt wird, wird diese direkt auf die für sie minimale Temperatur gekühlt. Da jedoch über den Zellsockel ein wenig Wärmeleitung möglich ist und der Heizdraht durch die erste Kühlstufe hindurch geführt werden muss, sind in dieser Kurve Reaktionen auf die Heizleistung zu finden. Dies wird vor allem am Punkt III deutlich. Bei dieser Zeitmarke ist der *loop 1* ausgeschaltet worden.

Diagramm 1: Temperaturmessung 23.01.2009



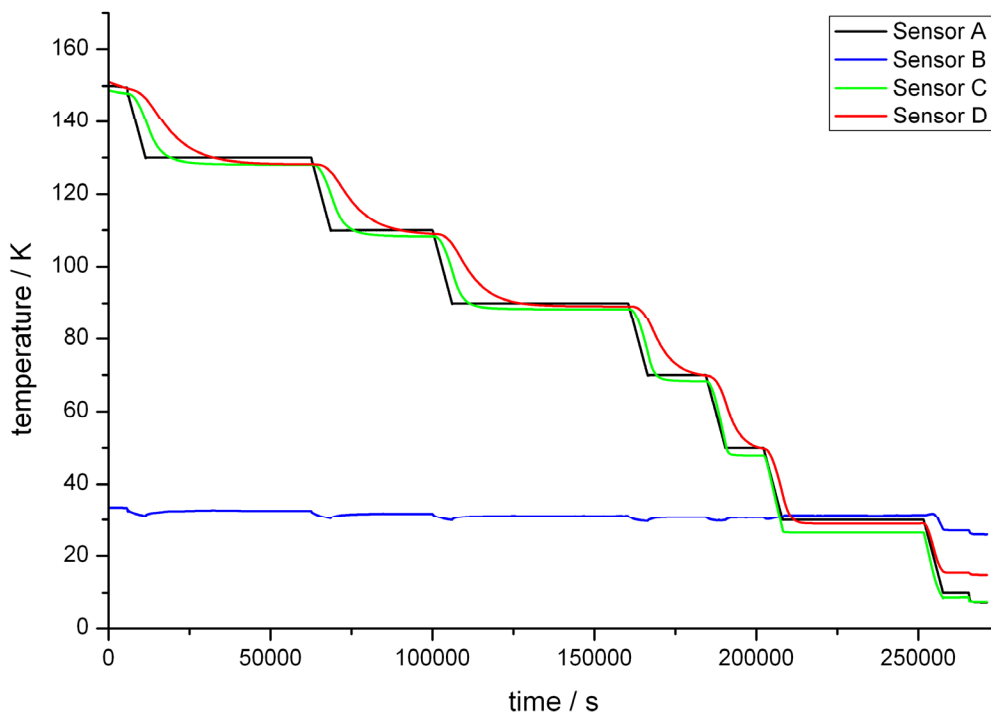
Die an den Punkten I-IV aufgenommenen Temperaturen vor einem *setpoint* Wechsel sind in Tabelle 9 aufgeführt mit  $\Delta t$  als seit dem Aufzeichnungsstart vergangene Zeit.

Tabelle 9: Temperaturen zum Diagramm 1

Zeit $\Delta t$ / s	99 587	154 340	181 387	202 372
Messpunkt	I / K	II / K	III / K	IV / K
Sensor A	100,0	50,0	75,0	7,2
Sensor B	31,7	31,0	31,1	26,1
Sensor C	98,3	47,7	73,4	8,9
Sensor D	99,0	49,2	74,1	15,5

Einerseits zeigen die Messpunkte I-III, dass zwischen den Sensoren A, C und D ein gutes Gleichgewicht eingestellt ist. Interessanter Weise zeigt sich, dass Sensor C, der am weitesten von dem Cryostaten entfernt ist, kältere Temperaturen misst als Sensor A. Der umgekehrte Fall sollte zu sehen sein, da Sensor A, bzw. das Bauteil auf dem der Sensor befestigt ist, unmittelbar an den Cryostaten angeschraubt ist und somit den besten Wärme(ab)transport haben sollte. Die Ursache kann somit einerseits an Sensor A liegen, da die Heizspirale für *loop 1* Wärme auf Sensor A abstrahlt (Abb. 3.11), was wiederum zu höheren registrierten Temperaturen führt. Eine weitere Ursache könnte die erste Kühlstufe sein. Diese wird nicht beheizt und erreicht so schnell tiefe Temperaturen. Über den Zellsockel könnte sie Wärme aus der zweiten Kühlstufe abziehen und somit die Zelle mit kühlen.

Diagramm 2: Abkühlen in mehreren kontrollierten Stufen



Ist wie bereits erwähnt der gewünschte *setpoint* erreicht, stellt der Temperaturcontroller die zum Halten der Temperatur nötige Heizleistung ein. Über die Zeit stellt sich ein Temperaturgleichgewicht entlang des Kupfersystems beider Kühlstufen ein. Die Temperaturschwankungen (Tabelle 10) sind hierbei äußerst gering und liegen im mK Bereich, was innerhalb der in Tabelle 8 aufgelisteten Fehlertoleranzen liegt.

Tabelle 10: aufgezeichnete Temperaturschwankungen zum Diagramm 1 an Punkt I<sup>III</sup>

Zeit $\Delta t$ / s	Sensor A / K	Sensor B / K	Sensor C / K	Sensor D / K
99 406	99,999	31,709	98,336	98,965
99 436	99,999	31,710	98,337	98,966
99 466	100,000	31,708	98,336	98,965
99 496	100,000	31,706	98,337	98,964
99 527	100,000	31,705	98,335	98,964
99 557	100,000	31,706	98,337	98,964
99 587	100,000	31,705	98,336	98,963

Die Funktionalität der FT-ICR Zelle nach dem Cryo-Umbau wurde mittels einer Messbrücke (Hewlett Packard HP4194A Impedance / Gain-Phase Analyzer) überprüft. Laut der Herstellerfirma Bruker muss die Kapazität der Zelle pro Kanal kleiner 15 pF betragen.<sup>106</sup> Eine Messung für den Originalaufbau der ICR Zelle, eingesetzt in ein Stahlrohr, hat pro *detection plate* einen Wert von 12 pF ergeben. An dem zusammengesetzten Kühllaufbau wurden bei Raumtemperatur 13,7 pF und bei Sensor D = 17,3 K 13,3 pF für die *detection plates* gemessen. Da der Cryo-Umbau somit nur eine unwesentlich höhere Kapazität gegenüber dem Original aufweist, wurde der Umbau als funktionstüchtig angesehen.

<sup>III</sup> Die aufgezeichneten Temperaturen entsprechen nicht bis in die dritte Nachkommastelle den richtigen Temperaturen. Hierfür sind die Fehlermöglichkeiten zu groß (siehe Tab. 8, S. 54). Sie geben aber die Sensibilität und Konstanz des Systems gut wieder.

### 3.3 Diskussion der Apparatur

In Kapitel 3.2 wurden die Ziele für das eigene Cryo-Zelldesign beschrieben. Diese wurden alle erreicht bzw. übertroffen. Mit einer Temperatur von 15,4 K innerhalb des Zellvolumens und <10 K in ihrer direkten Umgebung ist das erste Ziel, eine „20 K Zelle“ zu bauen, mehr als erreicht. Die Temperaturkontrolle hat sich ebenfalls als möglich erwiesen. Da die meisten Zellen, wie unter 3.1 aufgeführt, sich zwar ebenfalls regulieren lassen, aber durch die Verwendung von verflüssigten Gasen als Kühlmedium auf deren Siedepunkt beschränkt sind bzw. sich die Temperatur deswegen nur relativ grob einstellen lässt, zeigt auch hier das neue Design seine Vorteile in einer sehr feinen Temperaturkontrolle mit geringen Schwankungen um die eingestellte Temperatur. Der FT-ICR Zellkopf und der Vorverstärker blieben in ihrem Originalzustand; an der Ionenoptik mussten nur minimale Adaptionen hinsichtlich der Raumfixierung vorgenommen werden. Somit hat sich dieser Cryoaufbau den bereits vorhandenen Zellen als ebenbürtig oder gar besser erwiesen.

Bei der Neukonstruktion des Vakuumkreuzes wurde darauf geachtet an der ursprünglichen Position den Drucksensor einzubauen. Allerdings wurden, um mögliche Quereinstrahlungen zu vermeiden, die vertikalen Strahlenschilder sehr lang gestaltet. Hierdurch, wie auch durch die vielen Rohre, entspricht der Druck auf der Druckanzeige nicht mehr dem realen Druck im Inneren der Rohre und somit nicht mehr dem Druck innerhalb der Zelle. Die bisher benutzte Gerätekonstante ist für den Kühllaufbau nicht mehr zu verwenden. Obwohl zwischen Drucksensor und mittlerer Achse der Rohre kein unmittelbar freier Weg vorhanden ist, reagiert der Sensor innerhalb von 1-3 s auf Druckänderungen. Somit kann davon ausgegangen werden, dass sich das Gas nach einer angemessenen Wartezeit von wenigen Sekunden innerhalb des Systems gut verteilt hat. Diese Beobachtung wurde sowohl bei einer Dauerstrich-Reaktionsgaszugabe über ein seitliches Dosierventil (*leak valve*) einerseits und andererseits über das eingebaute Gasführungsrohr gemacht als auch bei einem Zupulsen von Helium als Stoßgas. In letzterem Fall ist die Druckverteilung innerhalb des Systems jedoch unbestimmt. Da somit der Druck nur annähernd, jedoch nicht genau, bekannt ist, kann man die Stoßrate zwischen Clustern und Stoßgas nicht genau bestimmen, wodurch eine Berechnung der Clustertemperatur<sup>38, 107-110</sup> ebenfalls nur einen Anhaltspunkt liefern kann (siehe Kap. 6). Die Verwendung spektroskopischer Methoden zur Bestimmung der Clustertemperatur ist also erforderlich und bereits in Planung.

In Gleichung 37 wurde die Beziehung der absoluten Geschwindigkeitskonstanten zur Temperatur einerseits aber auch zum Druck in der Zelle aufgezeigt. Dieser Zelldruck  $P_{Zelle}$  ist das Verhältnis des Produktes aus dem vom Drucksensor angezeigten Druck  $P_{IG}$  (*ion gauge*) und der multiplikativen Gerätekonstanten  $G$  zu der Nachweisempfindlichkeit  $R_x$  für ein bestimmtes Gas  $x$  (Gleichung 47).<sup>33</sup>

$$P_{Zelle} = \frac{P_{IG}G}{R_x} \quad (47)$$

Die Gerätekonstante wurde nach der Installation des neuen Cryo-Aufbaus nicht neu ermittelt. Aus diesem Grunde ist lediglich eine Betrachtung der relativen Geschwindigkeitskonstanten möglich. Für die Ermittlung der Funktionsfähigkeit des Cryo-Aufbaus unter realen Bedingungen sowie einem Vergleich der Ergebnisse mit bisherigen Messungen bei Raumtemperatur reicht eine Bestimmung der relativen Geschwindigkeitskonstanten jedoch aus (Kap. 4).

Was dieser Cryoaufbau mit den bereits vorhandenen gekühlten FT-ICR Zellen gemein hat, ist, dass die Verwendung von Kupfer als Wärmetransportmedium die Verwendung von Reaktionsgasen einschränkt, da Kupfer mit diesen reagieren kann. Dies wird in Kapitel 7 nochmals kurz aufgegriffen.

Eine Aussage über die (Metall-) Clustertemperatur kann man aus den aufgeführten apparativen Temperaturen noch nicht treffen. In den folgenden Kapiteln wird über Messungen berichtet, die eine Temperaturabhängigkeit zeigen. Aus ihnen lassen sich jedoch ebenfalls noch keine Aussage über die Clustertemperatur ableiten.

## 4. Test der Cryo-Zelle mittels Nb-H<sub>2</sub> Kinetiken

Der erste Umbau eines FT-ICR Gerätes fand am CLIO (Centre Laser Infrarouge d'Orsay) im Rahmen des EPITOPES Projekts (Electron Plus Infrared TO Probe and Elucidate Structures) im März 2009 statt. Hierfür wurde ein Cryoaufbau verwendet, bei dem das Vakuumkreuz noch ein etwas anderes Design hatte. Es gelang nach dem Umbau nicht Ionen in der Zelle nachzuweisen, was vermutlich an einem zu großen Winkel zwischen Zelle und Ionenflugbahn lag. Stattdessen wurde das Kaiserslauterer FT-ICR Gerät umgebaut (siehe Abb. 3.19). Mit gekühlter ICR-Zelle wurde zunächst die Reaktionskinetik von Niob Clustern mit



molekularem Wasserstoff gemessen. Dieses System wurde gewählt, weil Niob sehr gut Metallcluster bildet und Reaktionskinetik von Niob + H<sub>2</sub> bereits bei Raumtemperatur untersucht wurde.<sup>67, 111-116</sup> Zudem war ein molekularer Reaktionspartner erforderlich, der auch bei tiefen Temperaturen nicht ausfriert.<sup>117-118</sup>

## 4.1 Durchführung und Auswertung der Messungen

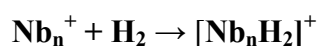
Die Niob-Cluster wurden mit der in Kapitel 2.1.2 beschriebenen LVAP Quelle erzeugt und mit der in Abbildung 2.4 und 3.19 dargestellten Ionenoptik in die Cryo-FT-ICR Zelle überführt. Pro Massenspektrum wurden, sofern nicht anders angegeben, 32 Einzelspektren (32 Zellbefüllungen) mit jeweils 40 Ionenpaketen aufsummiert. Die je nach Experiment eingestellte Speicherzeit beginnt nach dem Eintreffen des letzten Ionenpaketes in der Zelle. Hieraus ergibt sich für die Betrachtungen in Kap. 4.2, dass bereits bei  $t = 0$  s Speicherzeit Reaktionsprodukte vorliegen können (bei 40 Ionenpaketen und einer Taktung von 20 Hz führt dies zu einer nicht berücksichtigten Speicher- und Reaktionszeit von 2 s). Die im Folgenden angegebenen Zeiten sind die im verwendeten Programm „XMass“ eingestellten Speicher- und Reaktionszeiten, welche nach der Speicherung des letzten Ionenpaketes beginnen. Die angegebenen Temperaturen sind die bei der Zelle gemessenen Temperaturen (Sensor C).

Über Flugzeiteffekte und Wahl der Flugzeitparameter wurde der gewünschte Massenbereich eingestellt. Es wurde mit einem Hintergrunddruck von  $5,0 \cdot 10^{-9}$  mbar H<sub>2</sub> gemäß der installierten Druckanzeige gemessen. Das Gas wurde über ein Feindosierventil, welches zunächst seitlich am Vakuumkreuz und anschließend am Flansch für das *General Valve* der Heliumleitung (Abb. 3.13, *General Valve flange*) angeflanscht war, eingelassen und geregelt. Entsprechend strömt das H<sub>2</sub>-Gas zur FT-ICR Zelle zum einen an allen Rohren vorbei und zum anderen durch die Heliumleitung hindurch. Zusätzliches Stoßgas wurde nicht hinzugepulst. Auf eine Massenselektion im Sinne einer Isolierung einzelner Clustergrößen wurde verzichtet, weil alle Anlagerungsprodukte gleichzeitig gemessen werden konnten und weil keinerlei Clusterfragmentation auftrat.

Die Auswertung der Messdaten wurde schon in anderen Arbeiten ausführlich beschrieben.<sup>32-33</sup> Mit dem an der TU Kaiserslautern von H. Schulze entwickelten Programmen *sort* und *peak-pick* sind die Rohdaten einer kinetischen Messung selektiert und sortiert worden. Dies ergibt eine Liste, in der die Clusterintensitäten nach Masse (Zeilen) und Reaktionszeit (Spalten) auf-

gelistet sind. Zur Ermittlung der relativen Geschwindigkeitskonstanten ist das Programm *evofit* von M. Graf herangezogen worden.<sup>119</sup>

Der statistische Fehler der relativen Geschwindigkeitskonstanten aus ICR-Kinetik-Messungen wurde in den bereits mehrfach zitierten Arbeiten von B. Pfeffer und St. Jaberg mit 10% - 20% angegeben. Einen Fehler für die mit der Cryo-Apparatur ermittelte Geschwindigkeitskonstante anzugeben ist kompliziert, da viele Faktoren eine Rolle spielen. Einen großen Einfluss hat der H<sub>2</sub>-Druck, der nicht mehr absolut bestimmt werden kann (siehe oben). Druckschwankungen werden von dem Drucksensor erst später detektiert. Zudem ist bei dem Cryo-Aufbau zu berücksichtigen, dass vom Vakuumgehäuse zur Messzelle hin ein Temperaturgefälle vorhanden ist, wodurch die Druck- bzw. Reaktionsgasverteilung im System ebenfalls beeinflusst wird. Da es sich bei dem System Niob + H<sub>2</sub> um ein relativ einfaches System handelt (im Sinne der Bildung von Reaktionsprodukten), wurde bei der Auswertung der Messungen primär der erste Reaktionsschritt



mit  $n = (4) 7$  bis 19 betrachtet.

## 4.2 Ergebnisse

### 4.2.1 Erste Messungen

Bei den ersten Messungen der neuen Cryo-FT-ICR Zelle war natürlich interessant einen Temperatureffekt in den Massenspektren zu erkennen. Anhand des Nb<sub>13</sub><sup>+</sup> Clusters, welcher sich bereits in voran gegangenen Arbeiten als hochreaktiv gezeigt hat, zeigt sich bereits bei 0 s Speicher- bzw. Reaktionszeit sehr gut ein Temperatureffekt (Abb. 4.1). Während bei Raumtemperatur (298 K) noch reine Nb<sub>13</sub><sup>+</sup> Cluster und ca. 30% erste H<sub>2</sub>-Reaktionsprodukte vorliegen, liegt bei 100 K das Verhältnis Edukte zu Produkten bei 1:2. Bei 10 K sind die deutlichsten Effekte vorhanden. Da keine erste Anlagerung zu erkennen ist kann vermutet werden, dass bei dieser Temperatur kein H<sub>2</sub> mehr zu den Clustern gelangt oder dass bei 10 K die Speicher- und Reaktionszeit nicht lang genug gewählt wurde.

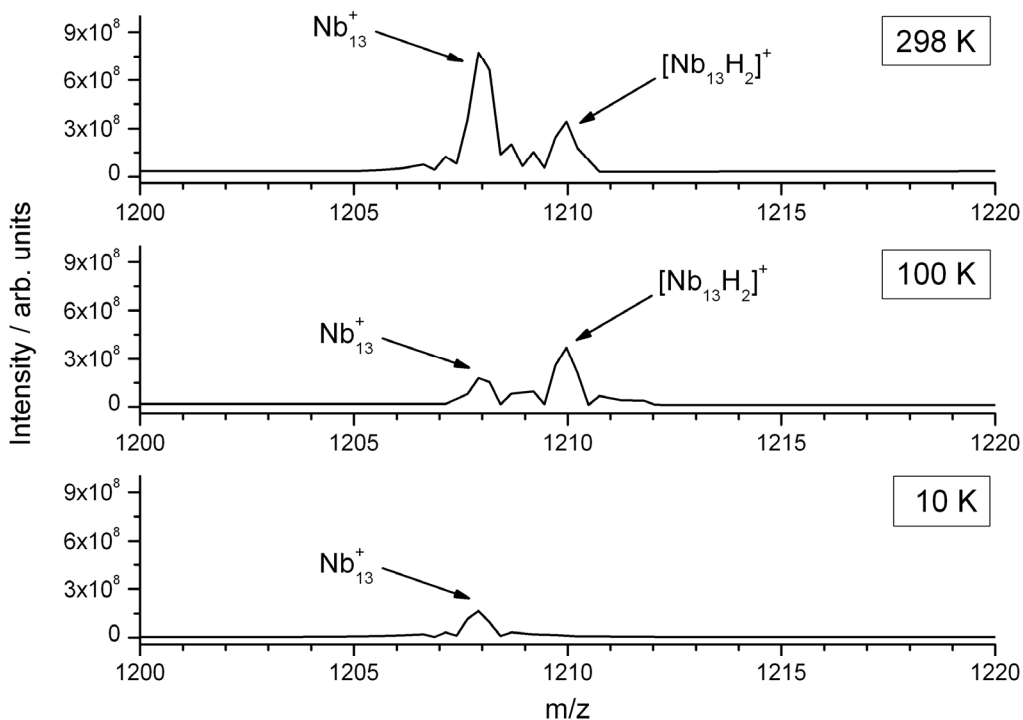


Abb. 4.1:  $\text{Nb}_{13}^+ + \text{H}_2$ , 0 s Speicherzeit, Temperaturabhängigkeit (lt. Anzeige Sensor C)

Betrachtet man bei den gleichen Temperaturen wieder den  $\text{Nb}_{13}^+$  Cluster bei einer Speicherzeit von 5 s (Abb. 4.2), so zeigt sich eine zwei- und dreifach Anlagerung von Wasserstoff ungefähr im Verhältnis 1:1. Der reine Cluster sowie die erste Anlagerung sind bereits verschwunden. Bei 100 K ist kaum noch etwas von der zweiten Anlagerung zu erkennen. Dagegen ist das Produkt  $[\text{Nb}_{13}\text{H}_8]^+$  sehr dominant und eine fünfte Anlagerung bereits deutlich zu sehen. Kühlt man weiter auf 10 K ab, so ist abermals zu erkennen, dass bis auf einen Abfall in der Intensität des reinen Clusters nichts weiter zu passieren scheint.

Alleine bei der Betrachtung der Massenspektren lässt sich, basierend auf dem Voranschreiten der Reaktion zu niedrigeren Temperaturen, entsprechend Kap. 2.3.3, eine Physisorption vermuten. Bekräftigt wird dies durch das Fehlen von  $[\text{Nb}_{13}\text{H}]^+$  Produkten, welche auf eine Chemisorption schließen ließen. Dies erklärt aber nicht, warum bei 10 K nur das Mutterion, der reine Cluster, vorliegt.

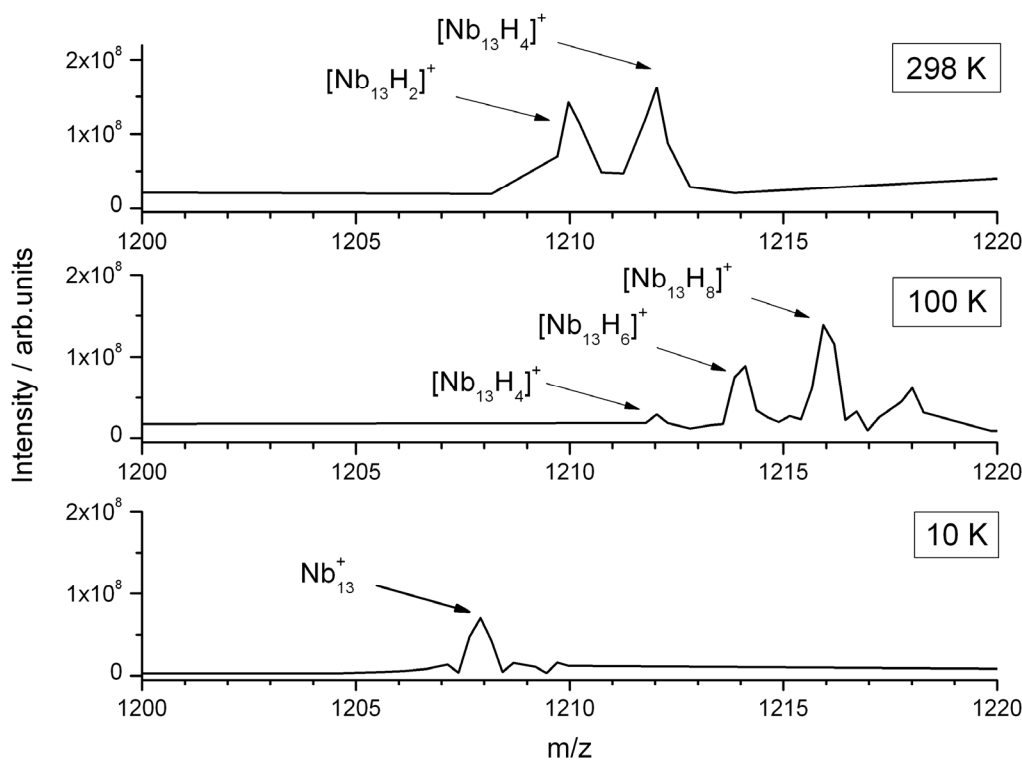
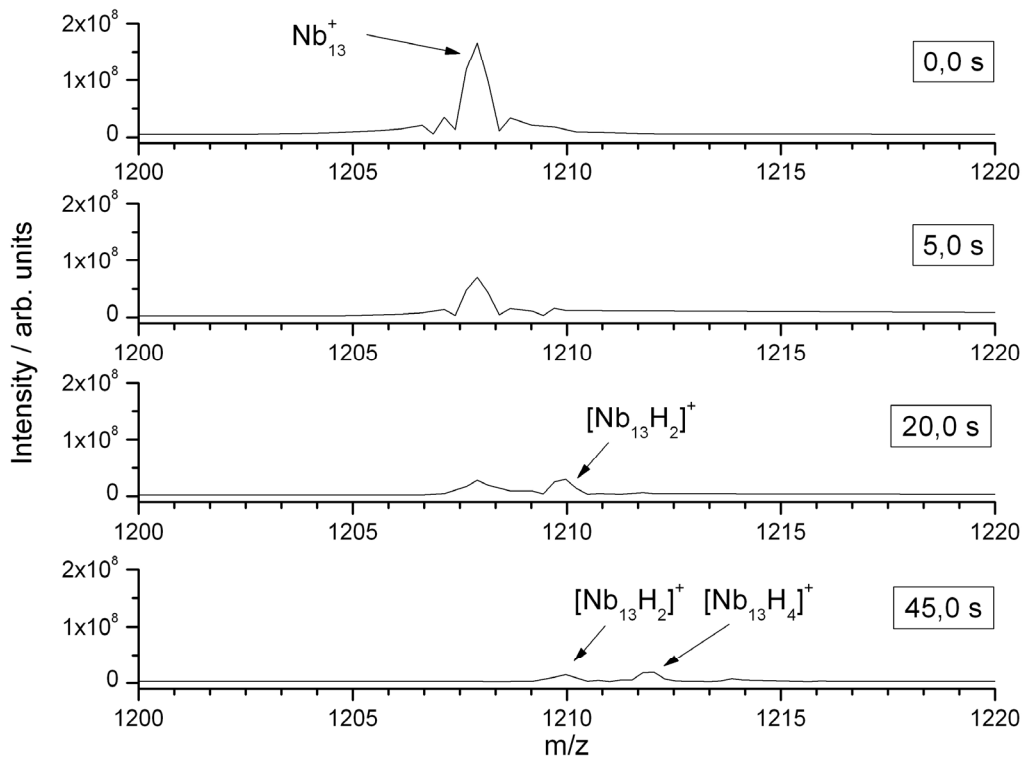
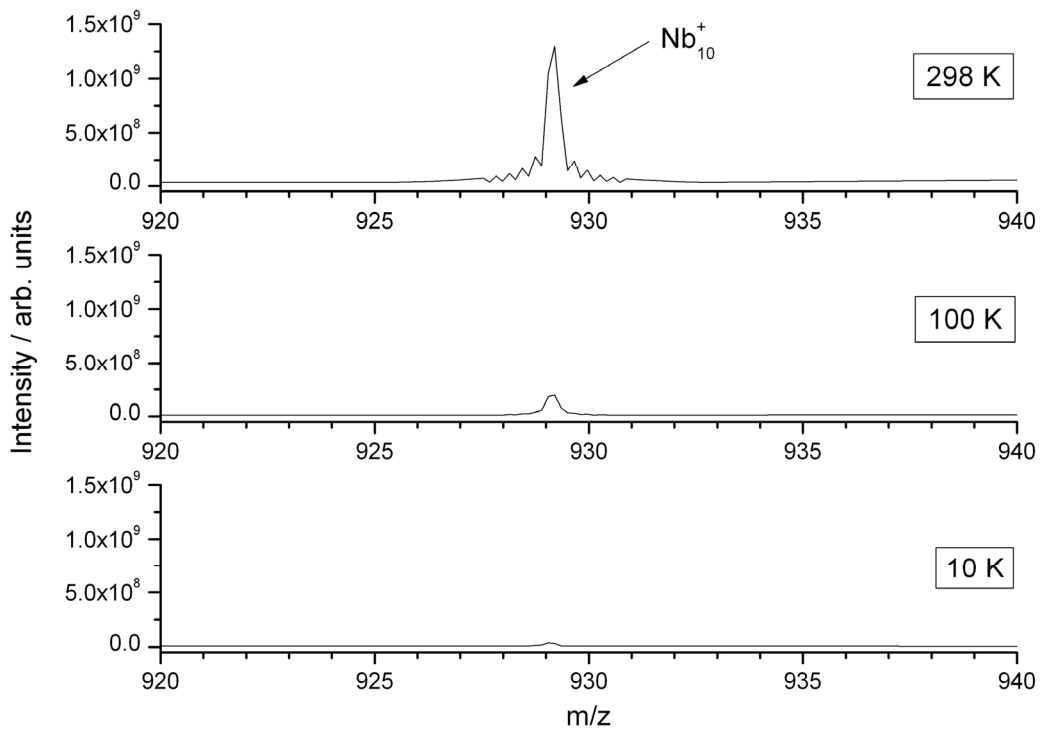


Abb. 4.2:  $\text{Nb}_{13}^+ + \text{H}_2$ , 5 s Speicherzeit, Temperaturabhängigkeit (lt. Anzeige Sensor C)

Da weder bei 0 s noch bei 5 s Speicherzeit und einer Temperatur von 10 K eine Anlagerung zu beobachten ist, wurde der  $\text{Nb}_{13}^+$  Cluster bei unterschiedlichen Speicherzeiten untersucht (Abb. 4.3). Hierbei fällt auf, dass sehr lange Reaktionszeiten erforderlich sind, um Produkte in beobachtbaren Mengen zu erhalten. Unter diesem Aspekt ist der kleine peak bei  $m/z = 1210$  im 5,0 s Spektrum durchaus als  $[\text{Nb}_{13}\text{H}_2]^+$  Produkt deutbar und somit der Abfall der Intensität des Mutterions, unter der Vermutung weiterer nicht erkennbarer Mehrfachanlagerungen, erklärbar.

Unter der Annahme, dass Physisorption beobachtet wird, ist weiterhin anzunehmen, dass auch reaktionsträge Clustergrößen Produkte bilden, da zur Physisorption eine van der Waals Bindung genügt, keine Reaktionsbarriere überwunden und somit keine (hohe) Aktivierungsenergie aufgebracht werden muss. Deshalb sollte jede Clustergröße bei genügend kalten Temperaturen Anlagerungsprodukte zeigen. Dies ist nicht unbedingt der Fall, wie anhand des  $\text{Nb}_{10}^+$  Clusters zu sehen ist (Abb. 4.4). Hier sind bei 10 K weder bei 0 s noch bei 45 s Reaktionszeit Reaktions- bzw. Anlagerungsprodukte zu erkennen. Da die Intensität des Mutterions bei allen vier Zeiten bei  $4,0 \cdot 10^7$  arb. units liegt, sehen wir weder eine Anlagerung noch eine Reaktion in einen dunklen Kanal (Reaktion zu Neutralteilchen bspw.  $\text{Nb}_{10}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{Nb}_{10}\text{H} + \text{H}^+$ ) hinein.

Abb. 4.3: Nb<sub>13</sub><sup>+</sup> + H<sub>2</sub>, 10 K (lt. Anzeige Sensor C), Abhängigkeit von der SpeicherzeitAbb. 4.3: Nb<sub>10</sub><sup>+</sup> + H<sub>2</sub>, 0 s Speicherzeit, div. Temperaturen (lt. Anzeige Sensor C)

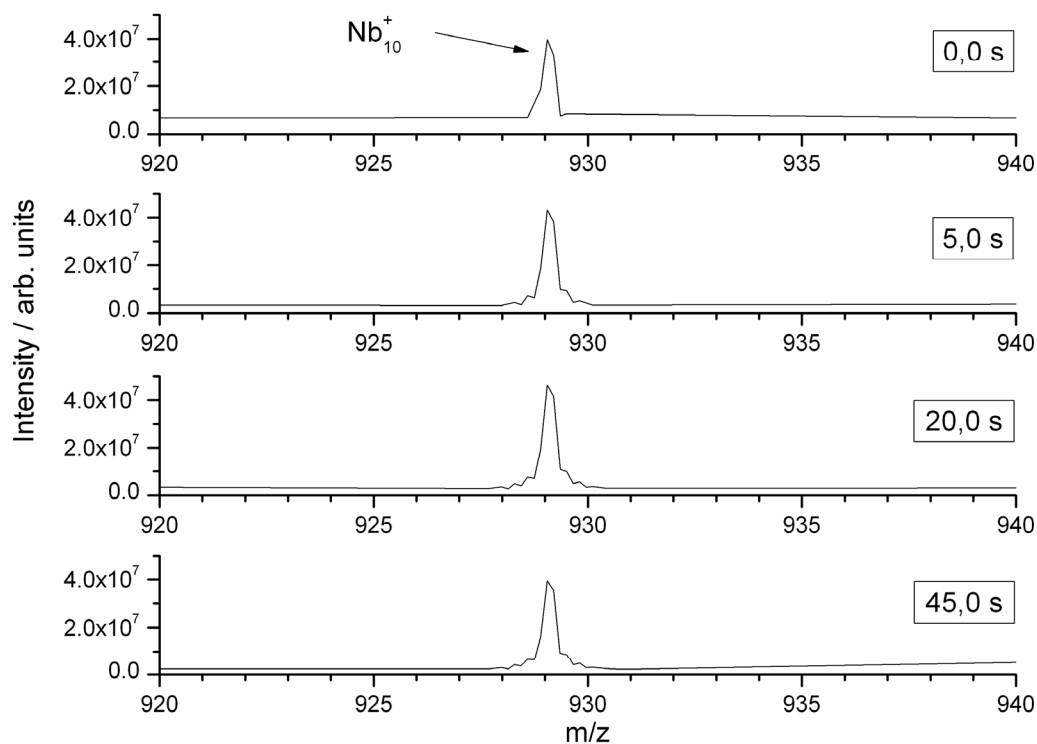


Abb. 4.4:  $Nb_{10}^+ + H_2$ , 10 K (lt. Anzeige Sensor C), div. Speicherzeiten

Geht man von diesen Einzelbetrachtungen der Massenspektren zu den Kinetiken über, so lässt sich der bereits beobachtete Trend bestätigen. Während der aus dem Programm *evofit* erhaltene Plot für den  $Nb_{13}^+$ -Cluster bei Raumtemperatur einen deutlichen Abfall des Eduktes bei gleichzeitiger Bildung der ersten Produktionen zeigt (Abb. 4.5), findet man bei 10 K einen eindeutig langsameren Verlauf der Reaktion (Abb. 4.6). Dies ist jedoch nicht weiter verwunderlich, da man bereits bei den 10 K Massenspektren kaum Intensitäten der Produkte erkennen kann, was sich natürlich in der weiteren Auswertung fortpflanzt.

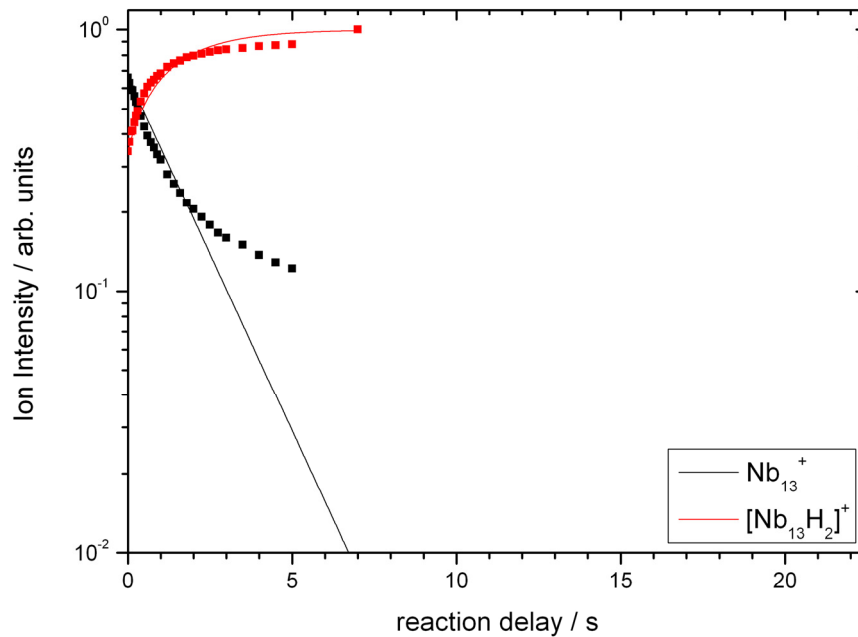


Abb.4.5: Kinetik der Nb<sub>13</sub><sup>+</sup> + H<sub>2</sub> Reaktion bei 298 K (lt. Anzeige Sensor C)

Die Punkte sind die normierten Intensitäten, die Linien sind die berechneten Fits. Die Punkte und die Linien bei kurzen Reaktionszeiten und dem Reaktionsprodukt passen gut zueinander. Die Abweichung des Fits von den Intensitäten von Nb<sub>13</sub><sup>+</sup> bei langen Reaktionszeiten kann von dem schlechten S/N Verhältnis herrühren, da diese ersten Messungen mit einer geringen Dynamik gemessen wurden

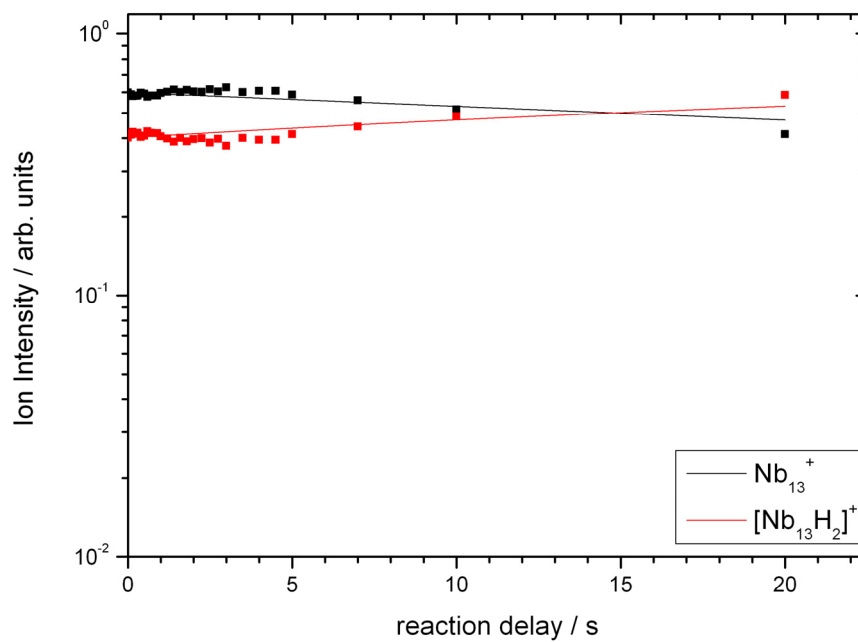


Abb.4.6: Kinetik der Nb<sub>13</sub><sup>+</sup> + H<sub>2</sub> Reaktion, 10 K (lt. Anzeige Sensor C), div. Speicherzeiten.

Die Punkte sind die normierten Intensitäten, die Linien sind die berechneten Fits.

Diese Beobachtung trifft aber auch auf die Messung mit längerer Speicherzeit bei Raumtemperatur zu (Abb. 4.1 + 4.2). Bereits bei 5 s Speicherzeit sind in dem verwendeten Ausschnitt keine ersten Anlagerungsprodukte und somit keine Töchter zu erkennen. Deswegen konnten in Abb. 4.5 für längere Speicherzeiten keine Werte ermittelt werden. Bei der 10 K Kinetik waren noch bei einer Reaktionszeit von 20 s der reine Cluster und erstes Produkt zu erkennen. Der sehr flache Verlauf und die recht späte Intensitätsumkehr zwischen dem Mutterion und erster Tochter weisen auf einen äußerst langsamen Anlagerungsprozess (oder einen sehr kleinen Druck) hin.

Die über die Fits ermittelten Geschwindigkeitskonstanten bestätigen für die beobachteten Clustergrößen und verwendeten Temperaturen den an den Massenspektren vermuteten Trend, dass zu 10 K hin kaum noch eine Anlagerung von  $H_2$  stattfindet (Tab. 11, Abb. 4.7 und 4.8). Es wurde beobachtet, dass bei Raumtemperatur (298 K) alle Clustergrößen eine unterschiedliche Reaktivität aufweisen. Unsere temperaturvariablen Messungen zeigen zwei Temperatureffekte (Tab. 11): a) Die relative Geschwindigkeitskonstante aller Clustergrößen nimmt erst zu und dann wieder schnell ab zu kalten Temperaturen hin, und b) das Clustergrößen abhängige Reaktivitätsmuster bleibt für alle Temperaturen erhalten.

Während sich die Geschwindigkeitskonstante bei  $Nb_7^+$  zwischen 298 K und 20 K verachtfacht, beschleunigt sich die Anlagerung bei  $Nb_9^+$  um den Faktor 6. Dagegen zeigt der  $Nb_{11}^+$ -Cluster ein temperaturunabhängiges Verhalten. Bei  $Nb_{10}^+$  wird die Geschwindigkeitskonstante zu niedrigen Temperaturen hin wieder kleiner, was ebenfalls bei  $Nb_{13}^+$  zu beobachten ist. Bei den Kinetiken bei 15 K und bei 10 K verlangsamten sich die Anlagerungen deutlich.

Tabelle 11: Relative Geschwindigkeits- bzw. Reaktionskonstanten von  $Nb_n^+ + H_2$

n	10 K	15 K	20 K	50 K	100 K	298 K
7	nb	nb	4,04	2,1	1,45	0,455
8	nb	nb	0,508	0,164	0,129	nb
9	nb	0,035	2,36	2,170	1,806	0,409
10	nb	nb	0,005	nb	0,591	nb
11	nb	0,001	0,157	0,022	0,002	0,014
12	nb	0,007	0,012	nb	nb	nb
13	0,025	0,051	4,19	4,5	4,53	1,02



n	10 K	15 K	20 K	50 K	100 K	298 K
14	nb	nb	1,25	0,637	0,481	0,159
15	0,001	0,009	3,32	1,86	1,52	0,439
16	nb	0,002	0,258	nb	nb	nb
17	nb	nb	0,892	0,454	0,289	0,013
18	nb	0,026	0,944	0,467	0,335	0,228
19	nb	nb	nb	1,55	1,82	nb

nb = nicht bestimmbar oder  $< 10^{-3}$

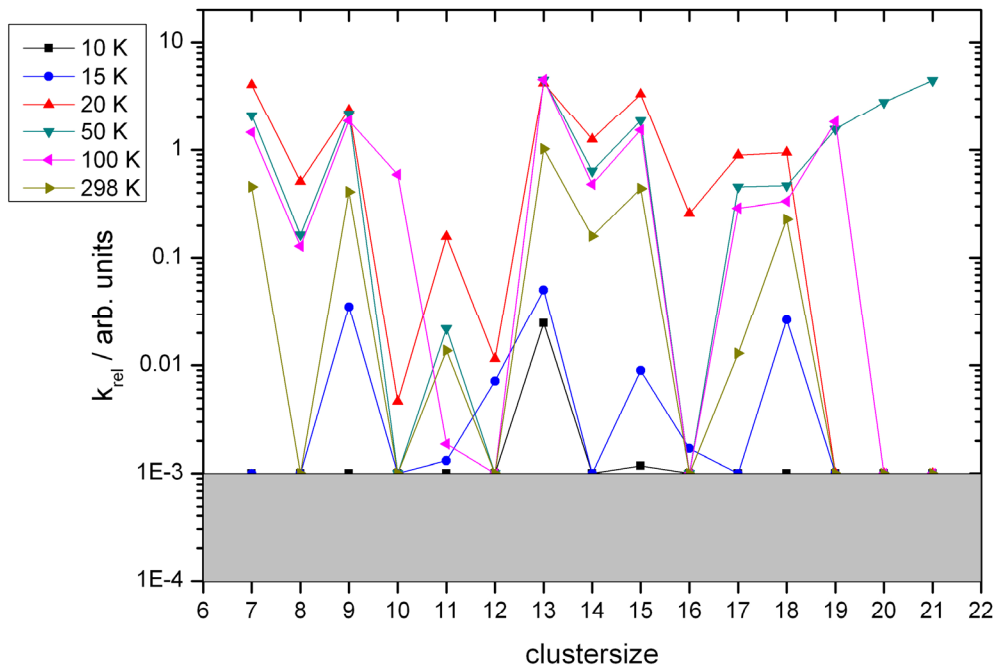


Abb. 4.7: Halblogarithmische Auftragung der rel. Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion  $Nb_n^+ + H_2$  für alle Temperaturen. Der grau unterlegte Bereich stellt das Rauschniveau dar.

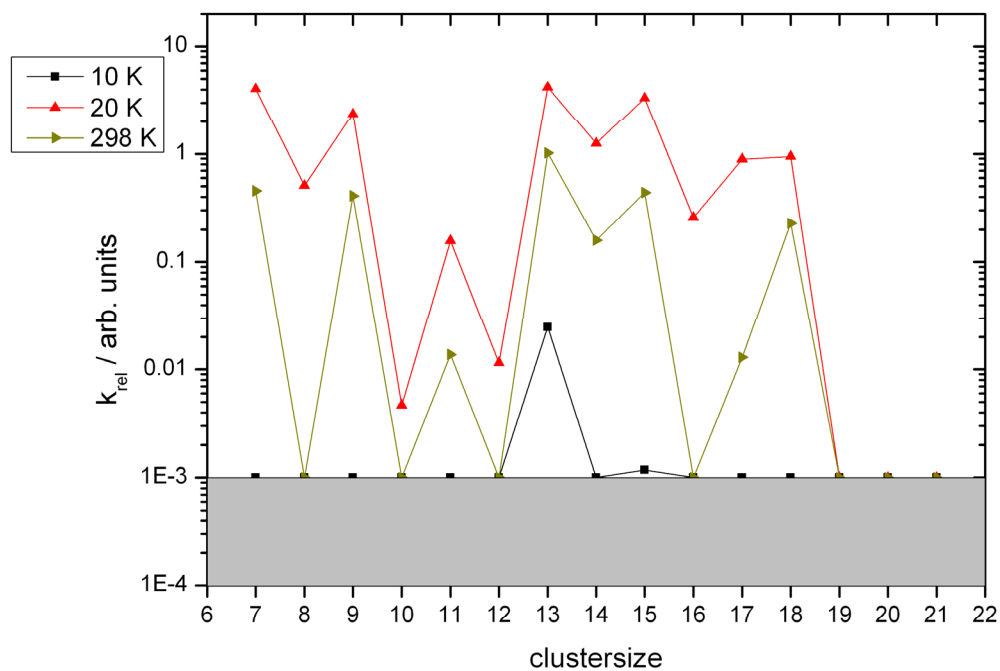


Abb. 4.8: Halblogarithmische Auftragung der rel. Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion  $\text{Nb}_n^+ + \text{H}_2$  für 289 K, 20 K und 10 K. Der grau unterlegte Bereich stellt das Rauschniveau dar.

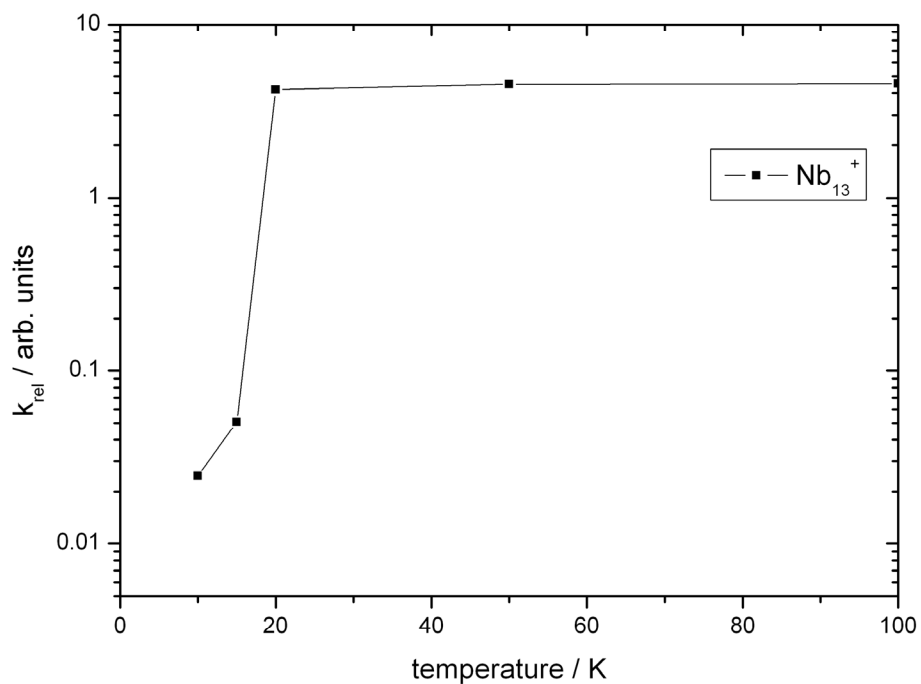


Abb. 4.9: Halblogarithmische Auftragung der rel. Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion  $\text{Nb}_{13}^+ + \text{H}_2$  gegen die Temperatur

Trägt man die relative Geschwindigkeitskonstante gegen die Temperatur auf so wird ein starker Geschwindigkeitsabfall unterhalb eines Bereiches von  $\sim 20$  K sichtbar (Abb. 4.9, Abb. 9.6).

Der bereits beschriebene Abfall der Intensität aller Mutterionen sowie das hierzu nicht proportionale Erscheinen von Reaktionsprodukten wird durch diese Flanke veranschaulicht, aber nicht erklärt. Während der Messung wurde darauf geachtet, dass der H<sub>2</sub>-Druck von  $5,0 \cdot 10^{-9}$  mbar an jedem Messpunkt eingestellt war. Bei Temperaturen unterhalb 30 K fing der Druck stark an zu schwanken und zu fallen, weswegen dieser häufig nachgeregelt werden musste.

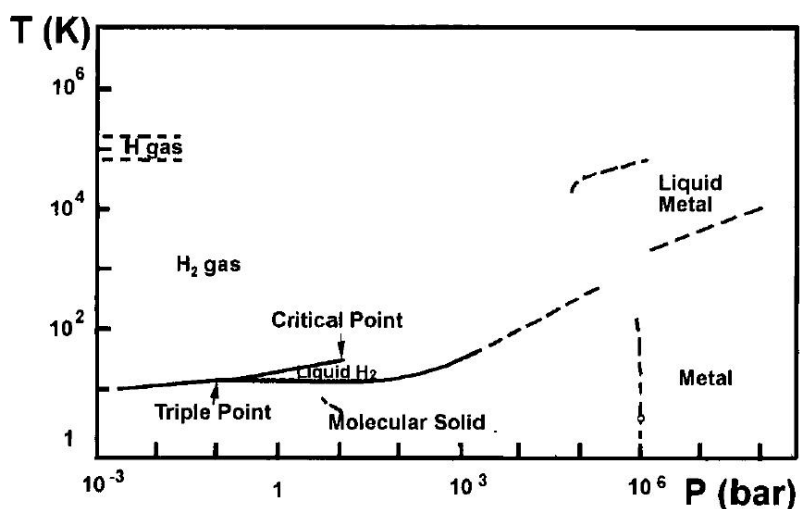


Abb. 4.10: Phasendiagramm von Wasserstoff<sup>118</sup>

Da Wasserstoff bei der von uns verwendeten Druck-Temperatur Kombination noch in der Gasphase vorliegen sollte (Abb. 4.10, Anhang: Abb. 9.8), erschien eine Reaktionsgeschwindigkeitsabnahme mangels Reaktionsgas unwahrscheinlich. Gegen ein Ausfrieren spricht auch, dass immer noch Reaktionen statt fanden, wenn auch stark verlangsamt.

Um mehr Messpunkte für diese Flanke (Abb. 4.9) zu erhalten, wurde diese im „online“-Verfahren vermessen. Hierzu wurde die Cryo-Zelle kontrolliert abgekühlt und in regelmäßigen Zeitabständen ein Massenspektrum aufgenommen. Die Abkühlung wurde während diesen Aufnahmen fortgesetzt. Der Wasserstoff ist hierbei über die Stoßgas-Leitung direkt zur Zelle geführt worden.

Die jeweiligen Intensitäten der ersten Tochter-Ionen wurden normiert auf die Summe des Mutter-Clusters und der ersten Tochter und direkt gegen die Temperatur aufgetragen (Abb.

4.11). Abermals fällt ein clustergrößenabhängiges Verhalten in der Produktbildung auf. Während beispielsweise für  $\text{Nb}_{13}^+$  eine kontinuierliche steil abfallende Kurve festgestellt wurde, sieht man für  $\text{Nb}_{14}^+$  einen flachen, fast linearen Abfall zu kälteren Temperaturen hin. Der Sprung bei 20 K erklärt sich durch einen Abfall der Intensitäten unter die Nachweisgrenze, welche durch das Rauschniveau bestimmt wird.

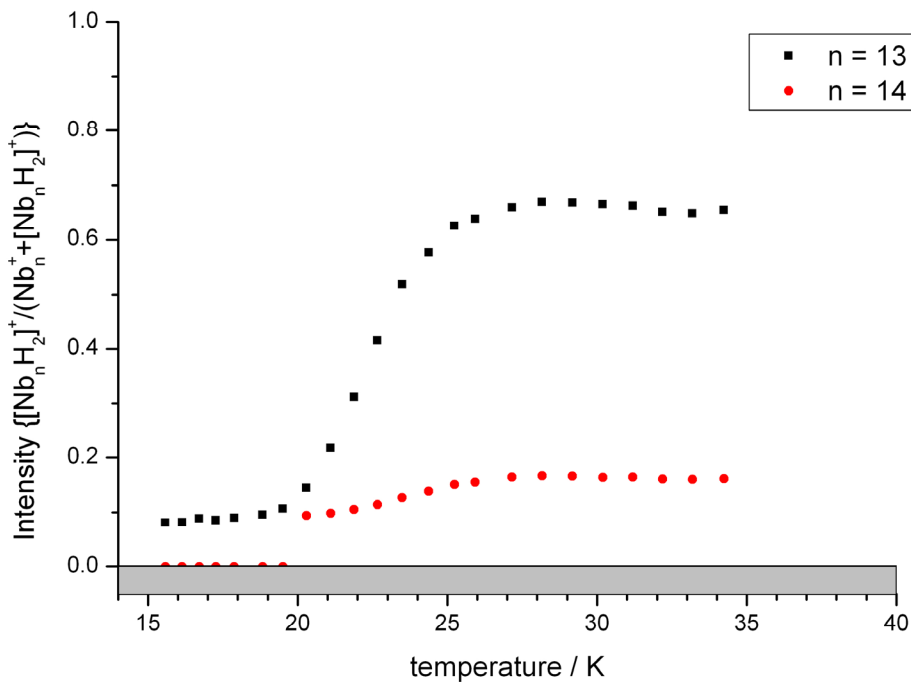


Abb. 4.11: „online“-Abkühlung der Flanke

Als prinzipiell in Frage kommende Ursache der Flanke diskutierten wir die ortho-para-Konversion des Wasserstoffes bei tiefen Temperaturen (Abb. 4.12). Hierunter versteht man den Wechsel vom Wasserstoff, dessen Kernspins eine parallele Ausrichtung zueinander haben (ortho- $\text{H}_2$ ), zu einem Wasserstoff, dessen Kernspins antiparallel zueinander ausgerichtet sind (para- $\text{H}_2$ ). Der temperaturabhängige Wechsel zwischen diesen beiden Zuständen geschieht nur sehr langsam. Katalysiert wird diese Konversion durch paramagnetische Stoffe. An diesen ist eine  $\text{H}_2$  Adsorption unter einer H – H Bindungsaufspaltung wegen der ungepaarten Elektronen bei paramagnetischen Stoffen möglich und eine Rekombination mit antiparallelem Kern-Spin wahrscheinlicher.<sup>120</sup> Kupfer ist jedoch, bis auf  $\text{Cu}^{2+}$ , ein diamagnetischer Stoff, so dass die eingebauten großflächigen Kupferbauteile nicht bzw. äußerst langsam als Katalysator wirken (von Verunreinigungen auf den Kupferrohren abgesehen) und eine reine temperaturabhängige Konversion vorliegt.<sup>121-122</sup>

Da bei dem reaktivsten Cluster, dem Nb<sub>13</sub><sup>+</sup>, die Geschwindigkeitskonstante zwischen 120 K und 20 K bereits kleiner wird (siehe Abb. 4.9), könnte dies in Bezug auf die Konversionskurve so interpretiert werden, dass sich bereits hier die Flanke befindet. Das Problem bei dieser Begründung liegt allerdings in der Frage, warum Parawasserstoff bei tiefen Temperaturen nicht an Niobclustern physisorbieren sollte. Auch die Unterschiede in der Produktbildung bei den betrachteten Clustergrößen (Tab. 11, Abb. 9.6) entlang der Flanke wird hierüber nicht notwendigerweise erklärt. Basierend auf der ortho-para-Konversion wäre ein proportionales Verhalten zu erwarten, was im Vergleich Nb<sub>13</sub><sup>+</sup> zu Nb<sub>14</sub><sup>+</sup> nicht der Fall ist.

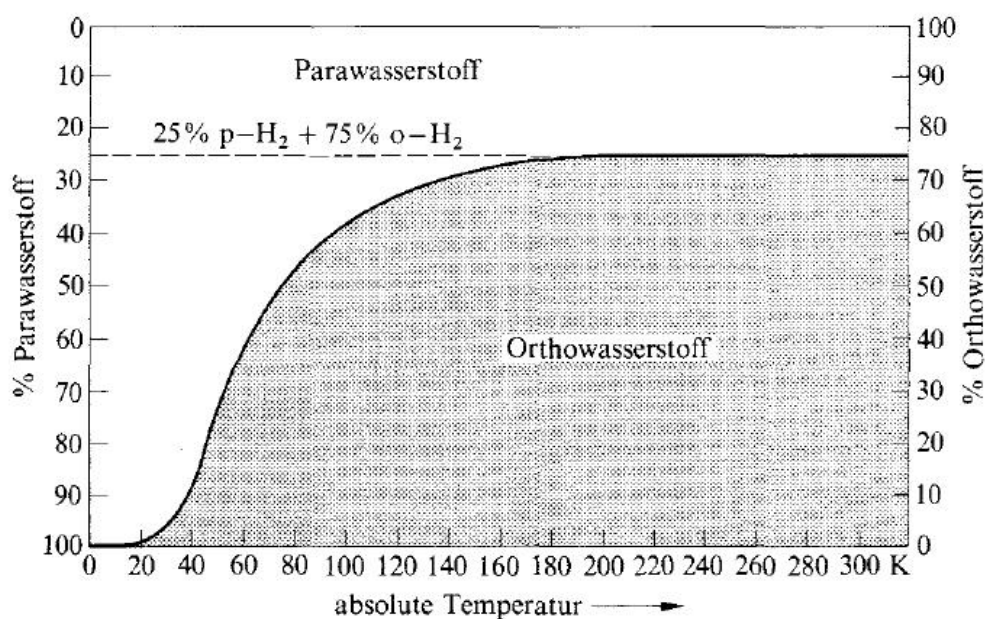


Abb. 4.12: ortho-para Konversion von Wasserstoff<sup>120</sup>

#### 4.2.2 Variation der Messungen bei tiefen Temperaturen

Wegen der teilweise schlechten Zuordnung von Massen eventueller Reaktionsprodukte zu den erhaltenen *peaks* bei tiefen Temperaturen sind die Kinetikmessungen unter 50 K mit einer Variation in der Versuchsdurchführung erneut gemessen und um zwei Kinetiken erweitert worden. Die Änderungen in der Versuchsdurchführung bestehen primär aus der Zugabe des Wasserstoffs.

Wie bei den „online“-Messungen wird der Wasserstoff über die Stossgas-Leitung zugeführt. Die starken Druckschwankungen bei Temperaturen unter 30 K sind ebenfalls überprüft worden. Es hat sich herausgestellt, dass die Schwankungen zunächst blieben, der Druck sich aber nach einer Wartezeit von einigen Minuten auf ca.  $5,0 \cdot 10^{-9}$  mbar einpendelte. Dies weist auf

ein eventuelles Ausfrieren bzw. eine Absorption des Wasserstoffes an den Kupferbauteilen hin. Dies ist eine Vermutung bezüglich der geschilderten Beobachtung des Druckverhaltens. Weiter Untersuchungen stehen noch aus.

Der Dampfdruck sowie der in der Gasphase verbleibende Anteil des Wasserstoffes bildeten den Reaktionsgasdruck. Dieser war, basierend auf den ersten Messungen im Zellvolumen, zu gering für eine Reaktion, weswegen der starke Abfall in der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet wurde. In Kombination mit der clustergrößenabhängigen Reaktivität des Niobs (siehe als Beispiel Abb. 4.2 + 4.4) sind die jeweiligen Kurvenverläufe erklärbar.

Des weiteren ist mit einer höheren Massenauflösung gearbeitet worden. Die ersten durchgeführten Messungen sind mit der bisher im Arbeitskreis üblichen Auflösung gemessen worden. Bei der Diskussion der Massenspektren (Abb. 4.1 + 4.2) wurde darauf hingewiesen, dass Anlagerungsprodukte durch kleine Anhebungen, interpretiert als *peaks*, in entsprechendem Massenabstand sichtbar seien. Diese Anhebungen können jedoch auch zu den um den Hauptpeak befindlichen Überschwingungen, ein Artefakt der Fourier-Transformation, gehören.

Die neuen Messbedingungen führten zu deutlichen Unterschieden in den Massenspektren (Abb. 4.13).

Die Reaktionsprodukte sind wegen der größeren Auflösung deutlich besser zu identifizieren und wegen den zu den Kinetiken höherer Temperatur vergleichbareren Druckverhältnissen deutlicher ausgeprägt (Abb. 4.14). Die relativen Geschwindigkeitskonstanten sind nun deutlich besser zu bestimmen. Es zeigt sich die klassische Clustergrößenabhängigkeit der Reaktivität sowie einer damit einhergehenden Zunahme der Geschwindigkeitskonstanten (Abb. 4.15 und 4.16, Abb. 9.7). Hierbei kann deutlich ein Sprung zwischen 50 K und 45 K beobachtet werden. Während bei der Reaktion  $\text{Nb}_{16}^+ + \text{H}_2$  bis 50 K kein  $[\text{Nb}_{16}\text{H}_2]^+$  gebildet wird, steigt die Geschwindigkeit der Anlagerung ab 45 K deutlich an und versechsfacht sich bis 10 K. Bei der Bildung von  $[\text{Nb}_{13}\text{H}_2]^+$  nimmt diese fast um das 16fache zu (Tab. 12), was deutlich für eine Physisorption des Wasserstoffes am Niob spricht.

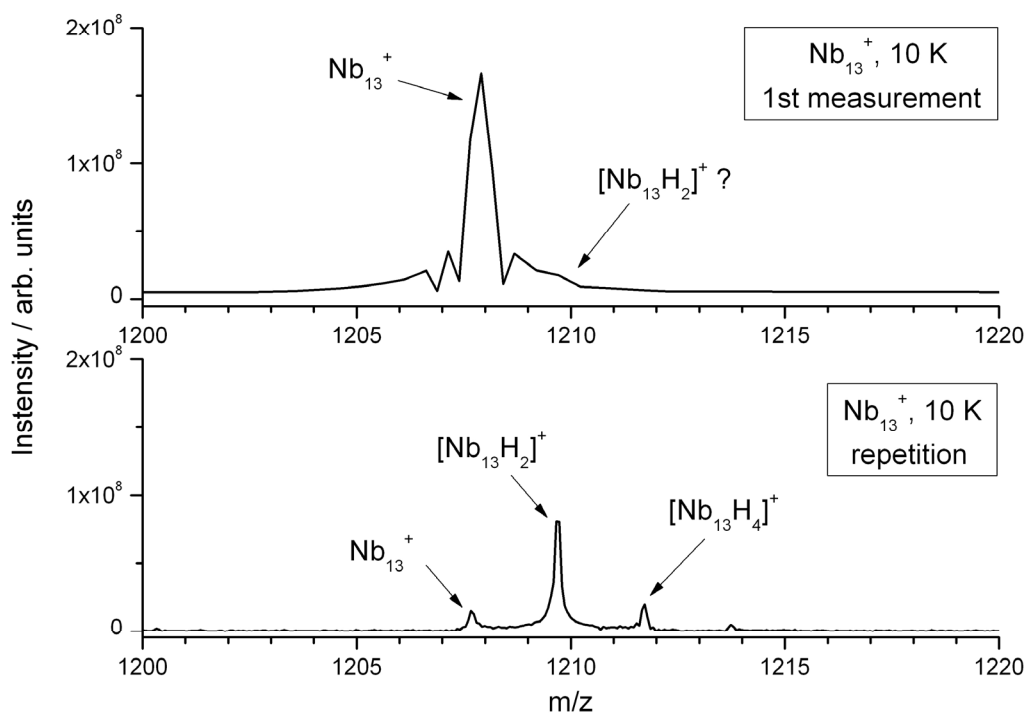


Abb. 4.13: Massenspektren von Nb<sub>13</sub><sup>+</sup>, Nb<sub>13</sub><sup>+</sup>H<sub>2</sub> der ersten Messung (oben) und der Wiederholung (unten). Da beide Messungen bei 10 K durchgeführt wurden, liegt eine evtl. Massenverschiebung des reinen Clusters in der besseren Auflösung begründet.

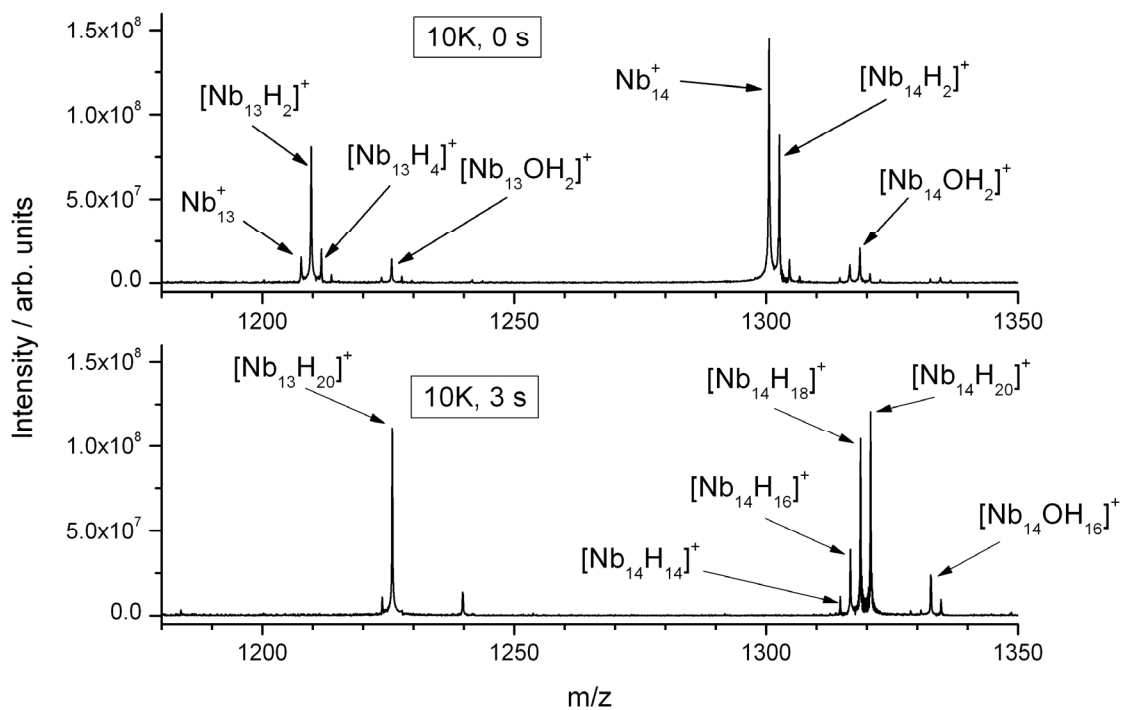


Abb. 4.14: Massenspektren von Nb<sub>13</sub><sup>+</sup> und Nb<sub>14</sub><sup>+</sup> bei 10 K und diversen Speicherzeiten

Tabelle 12: Relative Geschwindigkeitskonstanten der variierten Messung  $\text{Nb}_n^+ + \text{H}_2$ 

Clustergröße	10 K	13 K	18 K	45 K	50 K	100 K	298 K
7	11,628	4,787	9,968	3,018	2,1	1,45	0,455
8	1,098	0,847	1,502	0,482	0,164	0,129	nb
9	4,129	4,228	4,028	4,134	2,17	1,86	0,409
10	0,614	0,014	1,146	3,106	nb	0,591	nb
11	0,352	0,319	0,31	0,161	0,022	0,002	0,014
12	0,323	0,069	0,063	nb	nb	nb	nb
13	16,193	15,219	11,709	9,082	4,5	4,53	1,02
14	4,968	3,916	3,343	1,767	0,637	0,481	0,159
15	8,325	7,648	6,377	3,005	1,86	1,52	0,439
16	0,88	0,85	0,647	0,145	nb	nb	nb
17	2,980	2,458	2,435	1,647	0,454	0,289	0,013
18	3,649	2,817	2,947	2,22	0,467	0,335	0,228
19	5,255	3,651	4,358	4,181	1,55	1,82	nb

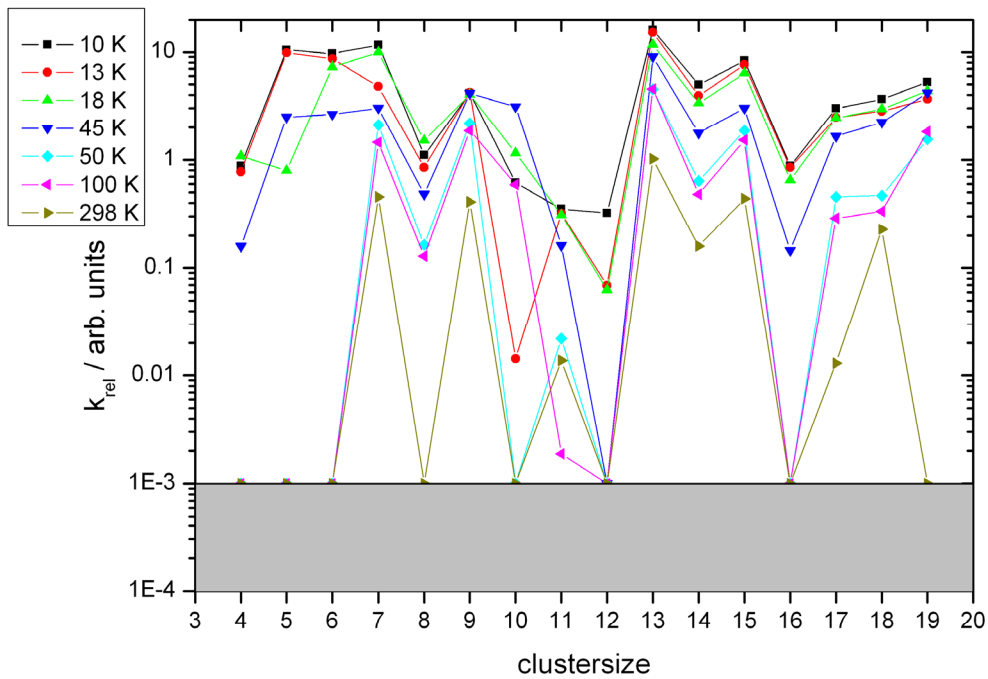
nb = nicht bestimmbar oder  $< 10^{-3}$ 

Abb. 4.15: Halblogarithmische Auftragung der rel. Geschwindigkeitskonstanten der variierten Messung



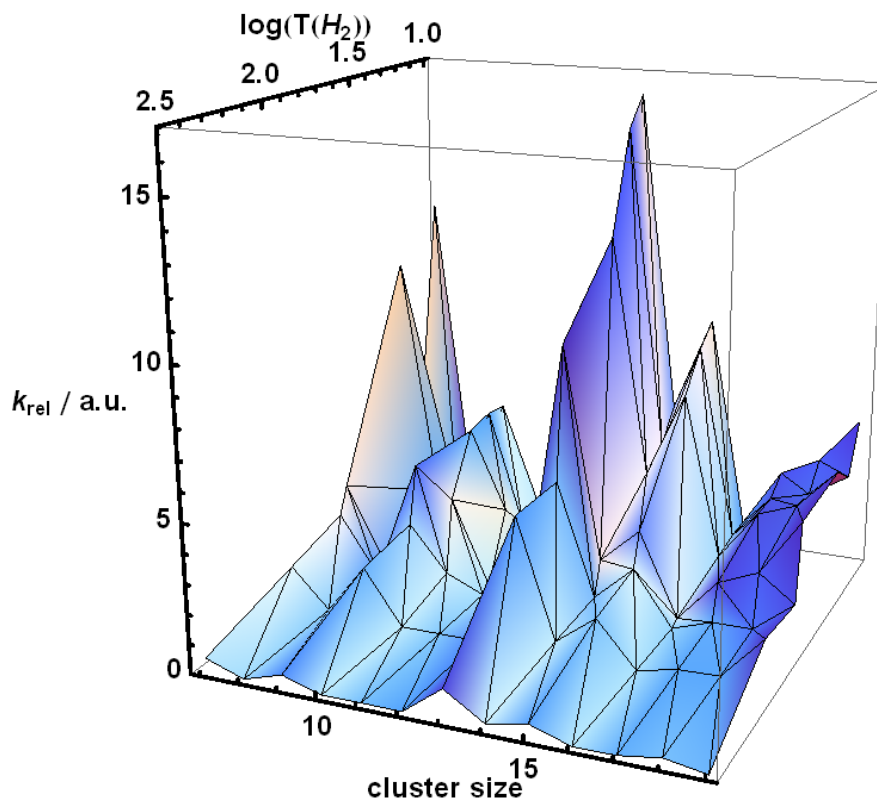


Abb. 4.16: 3D Auftragung der rel. Geschwindigkeitskonstanten der Wiederholungsmessung  
 Durch die 3D Darstellung und veränderte Achsenskalierung kommt das temperaturabhängige Clusterverhalten  
 sehr gut zur Geltung. Darstellung: G. Niedner-Schatteburg

Die Reaktionsgeschwindigkeiten für niedrige Temperaturen lassen sich nur schwer mit Werten anderer Arbeitsgruppen vergleichen, da keine vergleichbaren Messungen auch mit den in Kap. 3 vorgestellten anderen kalten Zellen bzw. publiziert wurden. Die Messung bei Raumtemperatur jedoch lässt sich mit vorangegangenen Arbeiten vergleichen (Tab. 13).

Es zeigt sich, dass (relative Geschwindigkeitskonstanten normiert auf die von Nb<sub>7</sub><sup>+</sup>) die hier vorgestellten Messungen im Rahmen publizierter Messungen liegen. Mögliche Unterschiede können durch die ungenauen Druckmessungen des Reaktionsgases innerhalb des Kühlsystems hervorgerufen werden.

Tabelle 13: Vergleich der Messungen bei Raumtemperatur mit anderen Arbeitsgruppen

Clustergröße $Nb_n^+, n =$	Vakhtin et al. <sup>116</sup>	Elkind et al. <sup>123</sup>	Berg et al. <sup>115</sup>	Vorgestellte, variierte Mes- sungen
7	1	1	1	1
8	0,18	0,1	0,26	
9	1,7	0,6	1,7	0,89
10	0,00087	< 0,0001	< 0,001	< 0,00012
11	0,11	0,04	0,21	0,03
12	< 0,0001	< 0,0001	< 0,001	< 0,00001

## 5. Test der Cryo-Zelle mittels Synchrotronstrahlung

Nachdem die im Rahmen der Aufgabenstellung entwickelte Cryo-Zelle in Kaiserslautern, hinsichtlich der Aufnahme von Massenspektren bei niedrigen Temperaturen sowie der Aufnahme von Massenspektren nach mehrfachen Auftau- und Abkühlzyklen, erfolgreich getestet worden war, wurde ein nahezu identischer Cryo-Zell-Aufbau in das FT-ICR Gerät am GAMBIT Projekt beim Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB) für Materialien und Energie GmbH, Elektronenspeicherring BESSY II, Wilhelm-Conrad-Röntgen-Campus Berlin-Adlershof, eingebaut. Nahezu identisch bedeutet, dass diese Apparatur von den Werkstücken her mit der in Kaiserslautern identisch ist. Allerdings liegt die Tiefsttemperatur etwas höher als bei der Apparatur am FRITZ Experiment : Sensor C = 18-19 K. Da die Apparatur in Kaiserslautern vormontiert wurde, hat sich vermutlich während des Transportes eine nicht erkennbare Wärmebrücke gebildet.

### 5.1 Durchführung und Auswertung der Messungen

Für die in Berlin durchgeführten Messungen wird ebenfalls die bereits bekannte Laser Verdampfungsquelle verwendet. Allerdings wird hier ein Innolas Spitlight 200 Nd:YAG Laser, 532 nm, zur Verdampfung der Metalle benutzt. Die Cluster werden mit der gleichen Ionenoptik wie in Kaiserslautern in die Zelle überführt. Ein Reaktionsgas wird nicht hinzu gegeben, auf die Zugabe des Stoßgases wird an entsprechender Stelle eingegangen.

Ein großer Unterschied in den Anwendungen der Laser-Verdampfungsquelle zwischen dem FRITZ und dem GAMBIT Experiment liegt in der verwendeten Laser-Schussanzahl. In Kaiserslautern liegt der Laserfokus so, dass das Optimum des Laserfokus auf den letzten Schüssen liegt, in Berlin dagegen bei den ersten Schüssen (bedingt durch den wesentlich näheren Aufbau des Lasers relativ zur LVAP Quelle). Während in Kaiserslautern wegen der verwendeten 40 Schuss je Einzelspektrum die Signalschwankungen eher gering sind, werden in Berlin wegen des frühen Optimums nur wenige Schuss verwendet, wodurch stärkere Schwankungen auftreten. Es werden, bei GAMBIT, 6-15 Schüsse pro Einzelspektrum aufsummiert.

Für ein Röntgen-Absorptionsspektrum (XAS bzw. XMCD, Kap. 2.4) sind über einen metallartabhängigen Röntgenenergiebereich Massenspektren aufsummiert worden. Unter einem Massenspektrum ist dabei nicht das Spektrum aller Massen zu verstehen, sondern das einer isolierten Clustergröße inkl. Fragmente für den Fall einer Absorption. Dies wird erzielt, indem nach den Laserschüssen die nicht gewünschten Massen durch Anlegen der jeweiligen Frequenz ohne Detektion angeregt werden und nur noch der gewünschte Cluster übrig bleibt. Durch Öffnen eines pneumatischen Ventils wird dieser isolierte Cluster für einige Sekunden (5s - 10 s) mit der Synchrotronstrahlung bestrahlt.

Der Synchrotronstrahl hat eine Breite von ca. 500  $\mu\text{m}$  (Anhang Abb. 9.9) und einer variablen Höhe von 20, 40, 100, 200 und 500  $\mu\text{m}$  (den möglichen Einstellungen des Austrittspaltes, *exit slits*, des Monochromators für das Röntgenlicht) im Vergleich zur Ionenwolke (wenige mm im Durchmesser) recht klein ist. Die im folgenden vorgestellten Messungen sind mit einem *exit slit* von 500  $\mu\text{m}$  gemessen worden, welches einer spektralen Auflösung von  $\sim 1\text{eV}$  entspricht.

Das Einstellen des Undulators für die jeweils nötige Energie (/eV) geschieht über ein LabView Programm (© Peter Bischoff, HZB, BESSY), welches mit der Bruker ApexControl Mess-Software gekoppelt ist. In ApexControl wird die Anzahl der Massenspektren eingegeben. Ist eine Energie eingestellt, bekommt ApexControl das Signal, die Spektren aufzunehmen. Sind die Spektren aufgenommen, bekommt das LabView Programm ein Rücksignal und veranlasst die Einstellung der nächsten Wellenlänge. Dies geht so lange, bis alle über eine Liste eingeladenen Energien abgefahren wurden. Zur Aufnahme eines Absorptionsspektrums gibt es aufgrund der „Automatisierung“ der Messung zwei Möglichkeiten Absorptionsspektren aufzunehmen:

Die erste Möglichkeit wird intern „*slow scan*“ genannt. Hierbei werden je eingestellter Wellenlänge mehrere Massenspektren aufgenommen. Eine solche Absorptionsspektrometrie kann mehrere Stunden dauern. Als angenehmer und sinnvoller hat sich aber der „*fast scan*“ als zweite Möglichkeit erwiesen. Hierbei werden pro Energie lediglich zwei bis vier Massenspektren aufgenommen. Dafür wird aber die Energieliste mehrfach abgearbeitet. Ein Durchlauf dauert hierbei im Schnitt 30 bis 40 Minuten. Diese Methode wurde bisher am häufigsten verwendet. Die Spektren werden als so genanntes Chromatogramm aufgenommen.

Diese Chromatogramme werden vom Bruker Format mittels einer Software (© Ali Savci, HZB, BESSY) in ein ASCII Format exportiert, um die Rohdaten zu erhalten. Bei den *fast scans* werden die Daten aufsummiert. Die Daten werden dann auf die Intensität des isolierten Mutterions und auf den Ringstrom, als Maß für den Photonenfluß, normiert. Werden die Fragmentintensitäten (im wesentlichen die Fragmente Monomer, Dimer und Trimer) aufsummiert und gegen die Energie aufgetragen, erhält man ein Absorptionsspektrum. Trägt man jedes einzelne Fragment gegen die Wellenlänge auf, erhält man den Anteil eines Fragmentes am Absorptionsspektrum (siehe Anhang Abb. 9.10).<sup>124</sup>

## 5.2 Ergebnisse

Zum Zeitpunkt des Verfassens dieser Arbeit gibt es zwar eine bevorzugte Messmethode (die des *fast scans*) aber innerhalb dieser Methode gibt es hinsichtlich der Anzahl aufsummierter *scans*, verwendete Anzahl an *laser shots* zur Zellbefüllung sowie Dauer der Bestrahlungszeiten der Cluster noch keine Standards. Für die in Abb. 5.3 dargestellten Fehlerbalken wurde die Abweichung der Intensität des Mutterions an der L<sub>3</sub>-Kante bei mehreren Vergleichsmessungen genommen. Die so ermittelte Standardabweichung betrug  $\pm 5-7\%$ .

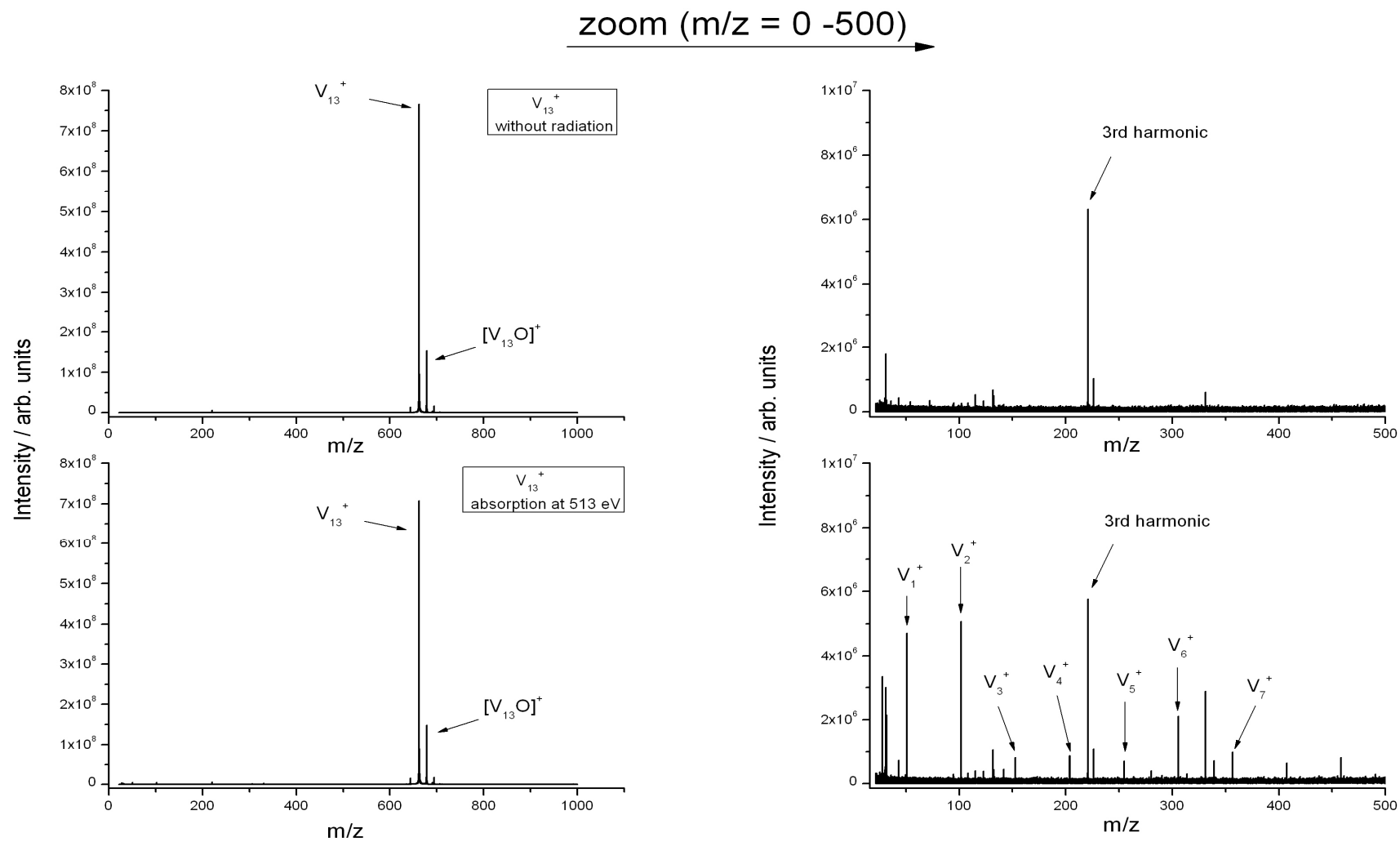
### 5.2.1 XAS Messungen

Die ersten Messungen an dem GAMBIT Experiment waren die Aufnahmen von Röntgen-Absorptionsspektren (XAS) von Niob- und Vanadiumclustern mit horizontal polarisiertem Licht, sowie ein erster Versuch mit Cobaltclustern und rechts bzw. links zirkular polarisiertem Licht.

Da XAS Experimente mit jedem Element durchgeführt werden können, bot sich Niob wegen seiner guten Clusterbildung und den meisten Erfahrungen an dem FRITZ Experiment aus Kaiserslautern an. Der Überlapp zwischen Ionenwolke und Synchrotronstrahl wurde mit diesem Metall gesucht und im Frühjahr 2009 gefunden. Die Aufnahme von Vanadium-XAS Spektren ist wegen der Vergleichbarkeit mit den Arbeiten anderer Arbeitsgruppen [bspw. Ref. 125-129] interessant, da sich hierüber eventuelle Fehler in der Versuchsdurchführung oder auch apparative Defekte herausfinden lassen. Durch einen solchen Vergleich wurde aufgezeigt, dass der Frequenzgenerator (Linear Amplifier LA2029 der Firma Bruker Daltonics) des APEXIII Systems keine Vanadium-Monomer-Fragmente anregen konnte. Dies war bei einer anderen Arbeitsgruppe jedoch möglich [J.T.Lau, eigene Mitteilung].

Die Fragmentierung von  $V_{13}^+$  erfolgte durch eine 6 sekündige Bestrahlung der gespeicherten, isolierten Cluster (Abb. 5.1, 30 *scans* aufsummiert, 4 Laserschüsse je *scan*). Es ist deutlich zu erkennen, dass die primären Fragmente das Monomer sowie das Dimer sind. Auffällig ist, dass diese beiden Fragmente mit einer Intensität von ca.  $5,0 \cdot 10^6$  arb. units. nicht einmal 1% der Intensität des Mutterions mit  $7,0 \cdot 10^8$  arb. units ausmachen (dies zeigt die Schwierigkeit den Röntgenstrahl und die Ionenwolke zur Überlappung zu bekommen). Die Ursache für diese geringe Fragmentierung dürfte in dem Größenverhältnis ICR Zelle, und somit Größe der Ionenwolke des isolierten Clusters, zum Strahldurchmesser und somit dem Verhältnis Ionen-dichte zu Strahldurchmesser liegen (geringer Wirkungsquerschnitt).

Ein mögliches Fragmentierungsschema fängt bei der zweifachen Ionisierung des  $V_{13}^+$ -Clusters und Austritt eines Auger-Elektrons an. Entsprechend der gefundenen Fragmente bei resonanter Einstrahlung (Abb. 5.2 und Abb. 9.10) ist eine Kaskade von Folgefragmentationsschritten zu vermuten, welche zu einer deutlichen Intensitätssteigerung des Monomers und des Dimers gegenüber den übrigen Fragmenten führt (Abb. 5.2).

Abb. 5.1: Massenspektren des isolierten  $V_{13}^+$  Clusters ohne (oben) und mit Bestrahlung (unten)

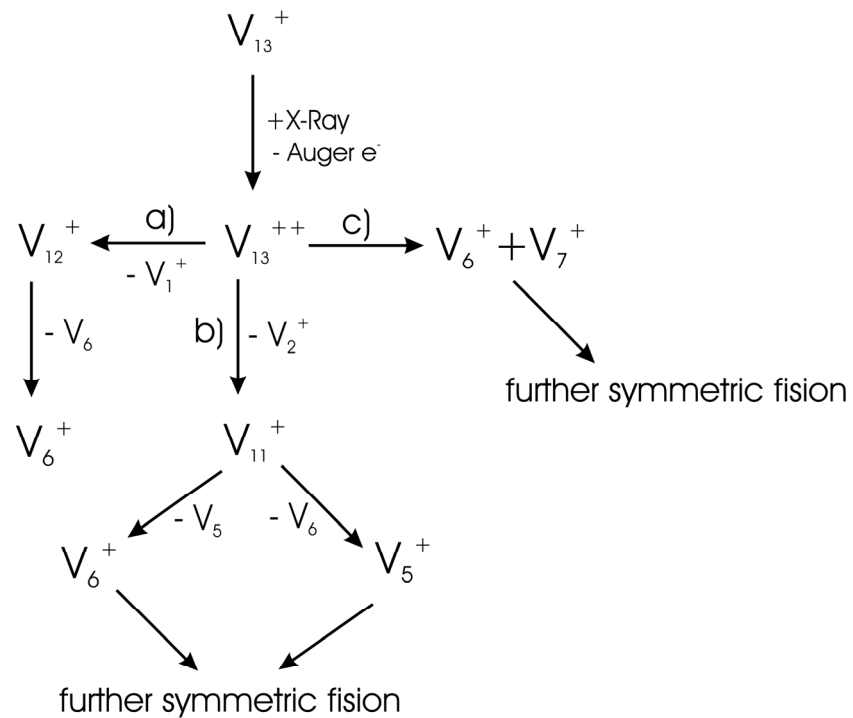


Abb. 5.2: vorgeschlagenes Fragmentationsmuster für  $V_{13}^+$

Hinsichtlich der Stabilität von  $V_{11}^+$  und  $V_{12}^+$  unter normalen Ionenspeicherbedingungen ist jedoch fraglich, wieso diese Moleküle nun in ein geladenes und ein ungeladenes Teilchen zerfallen (Folgeschritt von Zerfall a)). Somit ist weiterhin denkbar, dass nach der zusätzlichen Ionisation und dem ersten Zerfall die Fragmente ihrerseits ein weiteres Mal ionisiert werden und zerfallen. Fährt man die Energien nun durch und trägt die Monomer- und Dimerfragment-Intensitäten gegen die Energie auf, so ergibt sich ein Spektrum mit den für Vanadium charakteristischen  $L_3$ - und  $L_2$ -Absorptionskanten (Abb. 5.3). Die XAS-Fähigkeit des GAMBIT Experimentes konnte somit am Beispiel des  $V_{13}^+$  Clusters erfolgreich gezeigt werden.

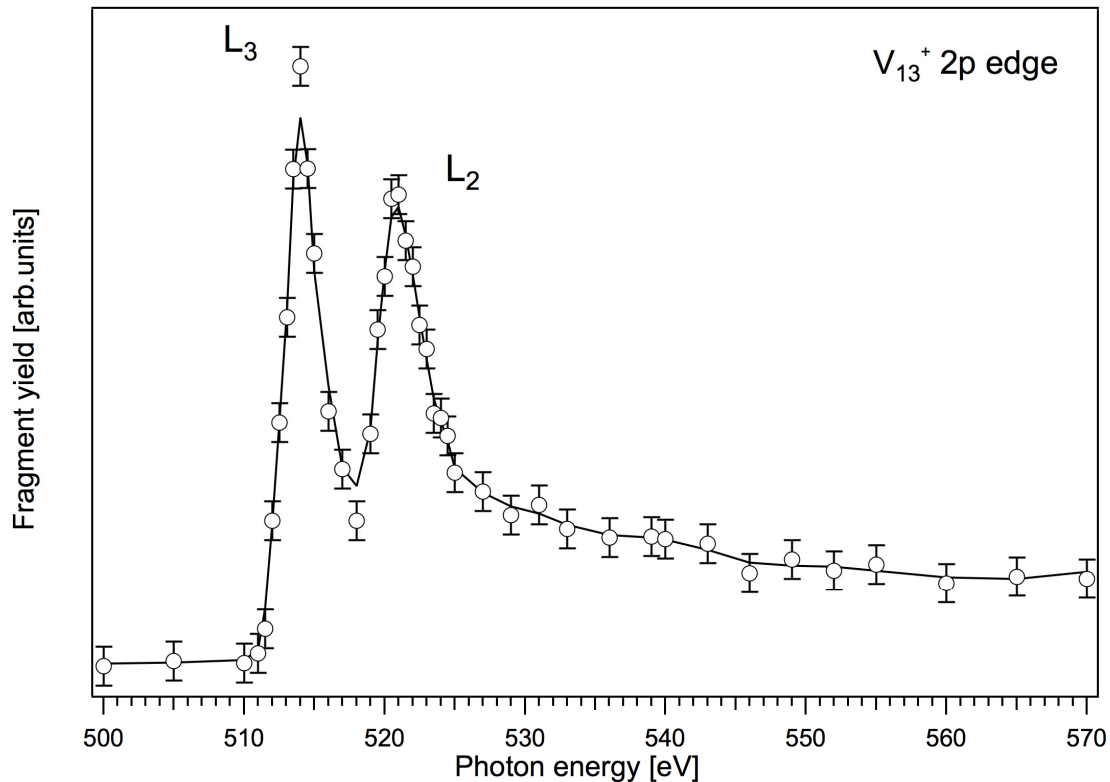


Abb. 5.3: Absorptionsspektrum für  $V_{13}^+$ , pro Punkt 60 scans á 6s Bestrahlungsdauer,  
Darstellung: S. Peredkov <sup>124</sup>

### 5.2.2 Erste XMCD Messungen

Wie bei den Vanadium-Clustern sind auch die vermessenen Kobalt-Cluster in einem ersten Schritt hinsichtlich des Fragmentationsmusters mit horizontal polarisiertem Licht untersucht worden (Abb. 5.4). Die Messbedingungen für die dargestellten Co-Massenspektren sind die gleichen wie für die V-Massenspektren.

Während der Strahlzeit im Februar 2010 hat es sich wegen einer geringen und zudem schwankenden Intensität der isolierten Einzelcluster und daraus resultierender Fragment-Intensitäten als vorteilhafter erwiesen, die XMCD Messungen nicht mit einer einzelnen Clustergröße sondern mit einer dreier Gruppe durchzuführen (Abb. 5.5; siehe hierzu auch Kap. 7.2.3). Dabei ist jedoch sowohl bei dem  $Co_{11}^+$  als auch bei dem  $Co_{17}^+$  Cluster darauf geachtet worden, dass diese die größte Intensität und in der Mitte der Massenverteilung lagen.



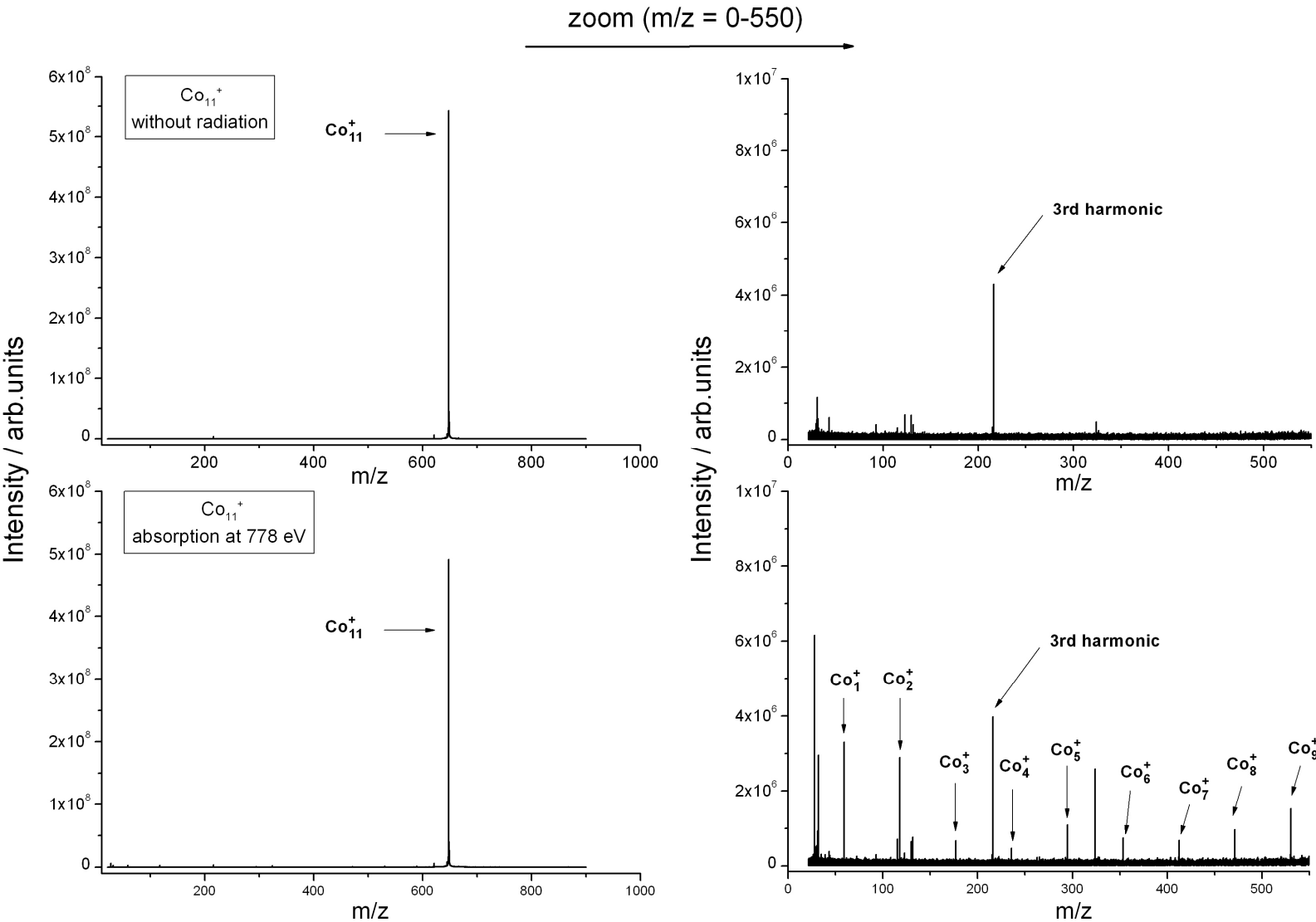


Abb. 5.4: Massenspektren des isolierten  $\text{Co}_{11}^+$  Clusters ohne (oben) und mit Bestrahlung (unten)

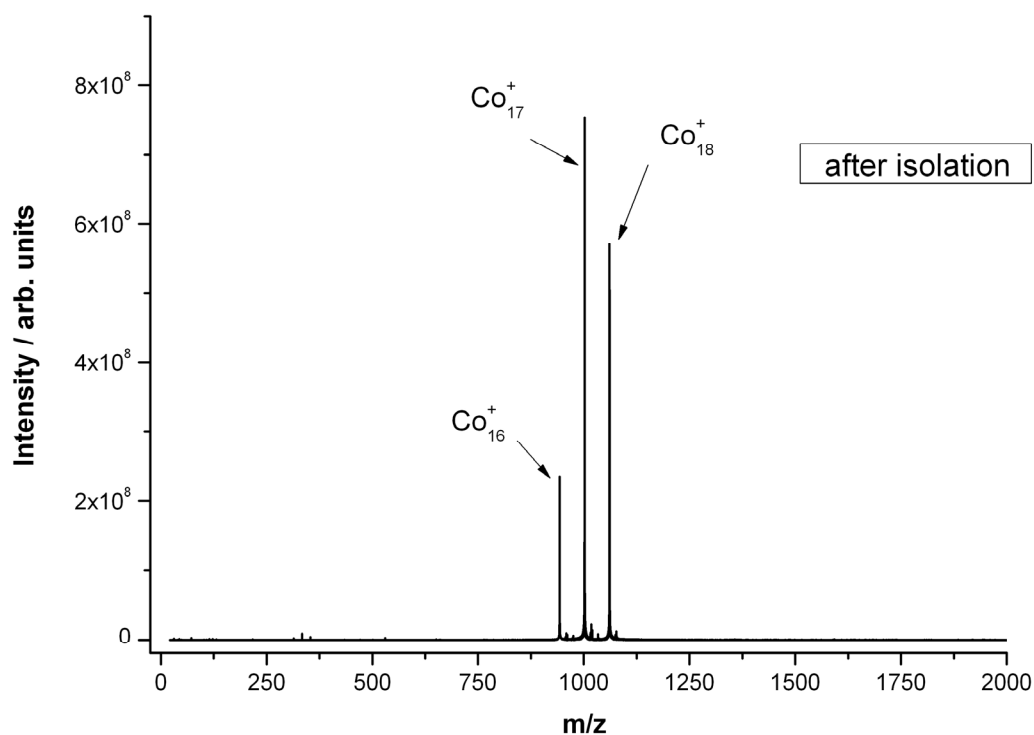
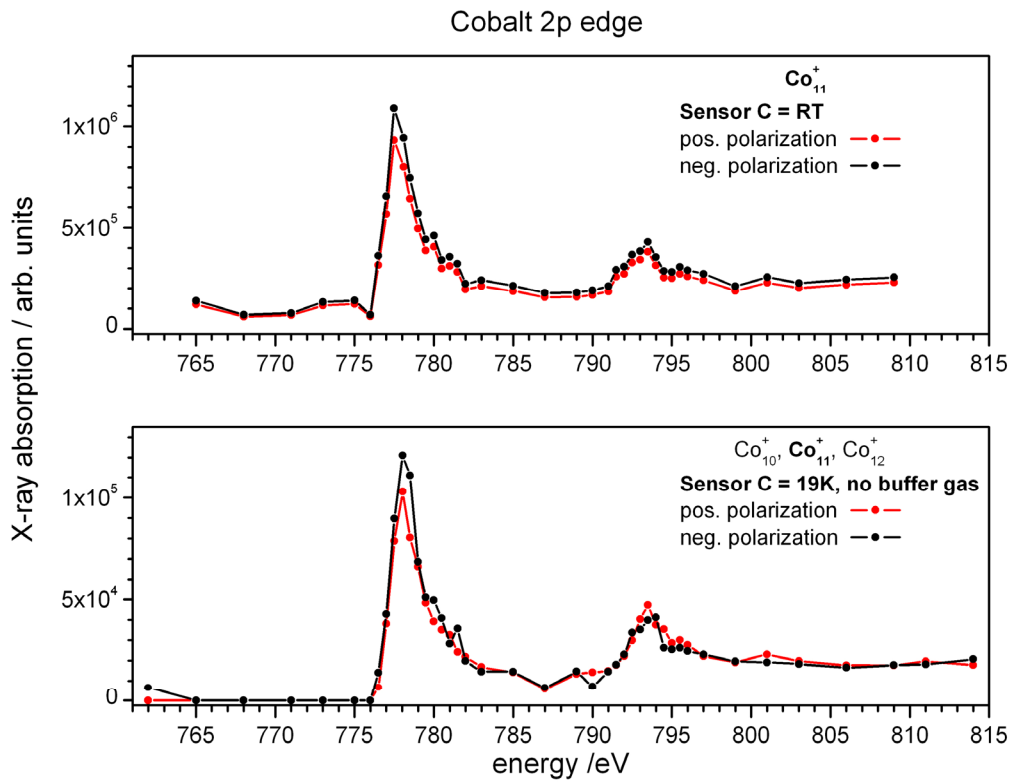
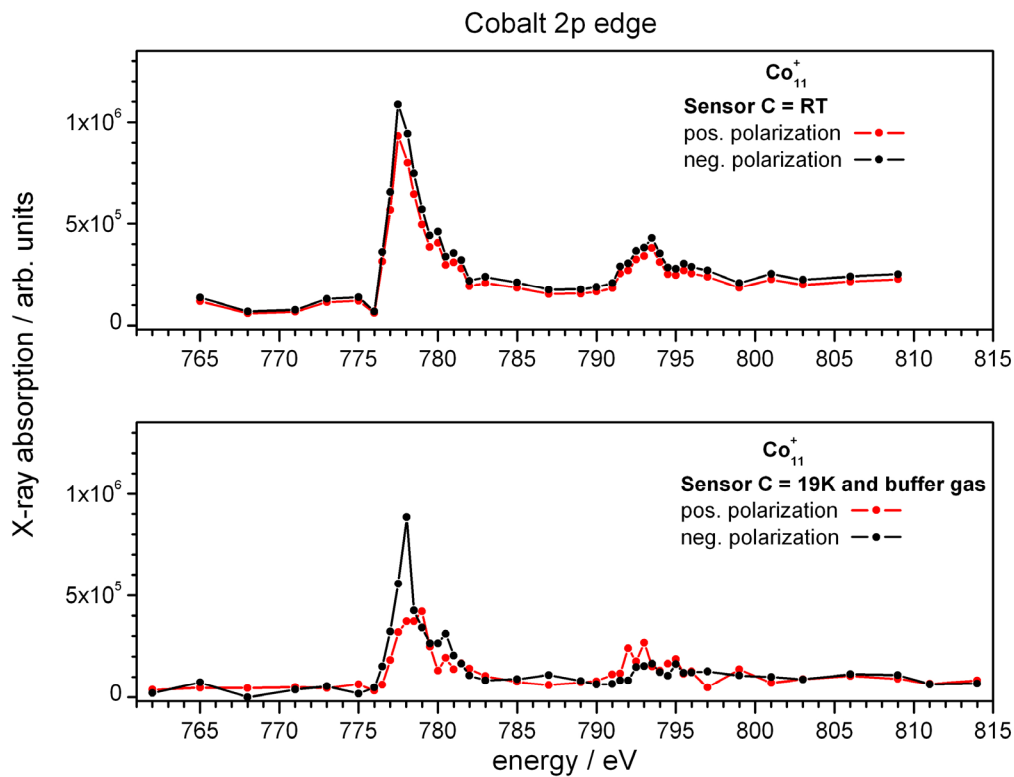


Abb. 5.5: Co ( $\text{Co}_{17}^+$ )-Massenspektrum, isoliert

### 5.2.2.1 $\text{Co}_{11}^+$ -Messungen

Bei den hier aufgeführten Messungen war das Ziel, die Funktionalität der kalten Zelle unter Röntgen-spektroskopischen Aspekten zu testen und basierend auf diesen Erkenntnissen, das Konzept des GAMBIT Projektes, XMCD Messungen an Metallclustern in der Gasphase, zu bestätigen. Hierfür wurden die bereits erwähnten  $\text{Co}_{11}^+$  und  $\text{Co}_{17}^+$  Cluster verwendet.

Bei den  $\text{Co}_{11}^+$ -Spektren, bei denen die Temperatur am Sensor C 19 K betrug, wurden pro Polarisation und Energie 4 *scans* mit 15 Laserschüssen und 4 s Bestrahlung aufgenommen und 8 Durchläufe der *fast scan* Methode aufsummiert.

Abb. 5.6:  $\text{Co}_{11}^+$  - und  $\text{Co}_{10-12}^+$  AbsorptionsspektrenAbb. 5.7:  $\text{Co}_{11}^+$  - Absorptionsspektren ohne und mit Kühlung (bzw. Kühlungseffekt)

Wie anhand der Spektren zu erkennen ist, lässt sich durch eine kalte Umgebungstemperatur alleine keinen eindeutigen Unterschied in der Absorption von negativer bzw. positiver Polarität des Synchrotron Strahls (Abb. 5.6 oben) erkennen. Unter der für den XMCD Effekt nötigen Bedingung, dass an der  $L_3$ -Kante die positive Polarisation geringer, dafür aber an der  $L_2$ -Kante größer ist, könnte man meinen, dass durch eine veränderte Lage der Kurven im Vergleich zur Messung bei Raumtemperatur der Effekt bereits einsetzt (Abb. 5.6 unten). Am ehesten greift hier jedoch ein Unterschied in den Messstatistiken, zumal bei der 19 K Messung die Fragmente dreier Cluster ausgewertet wurden. Deutlicher wird die Absorptionsdifferenz jedoch, wenn ein Stoßgas hinzu gegeben wird (Abb. 5.7 unten). Eine Absorptionsdifferenz ist an der  $L_3$ -Kante deutlich zu erkennen; an der  $L_2$ -Kante ist diese jedoch schwächer ausgeprägt.

Erhöht man durch gleichzeitiges Bestrahlen von drei Clustergrößen ein wenig die Fragmentintensität, so wird auch die Differenz in der  $L_2$ -Kante deutlicher und der XMCD Effekt eindeutig sichtbar (Abb. 5.8 unten)! Der He-Gaspuls wurde über ein Ventil (*General Valve*) mit einer Öffnungszeit von 0,03 s und einem Druck auf das Ventil von 1,5 bar erzeugt.

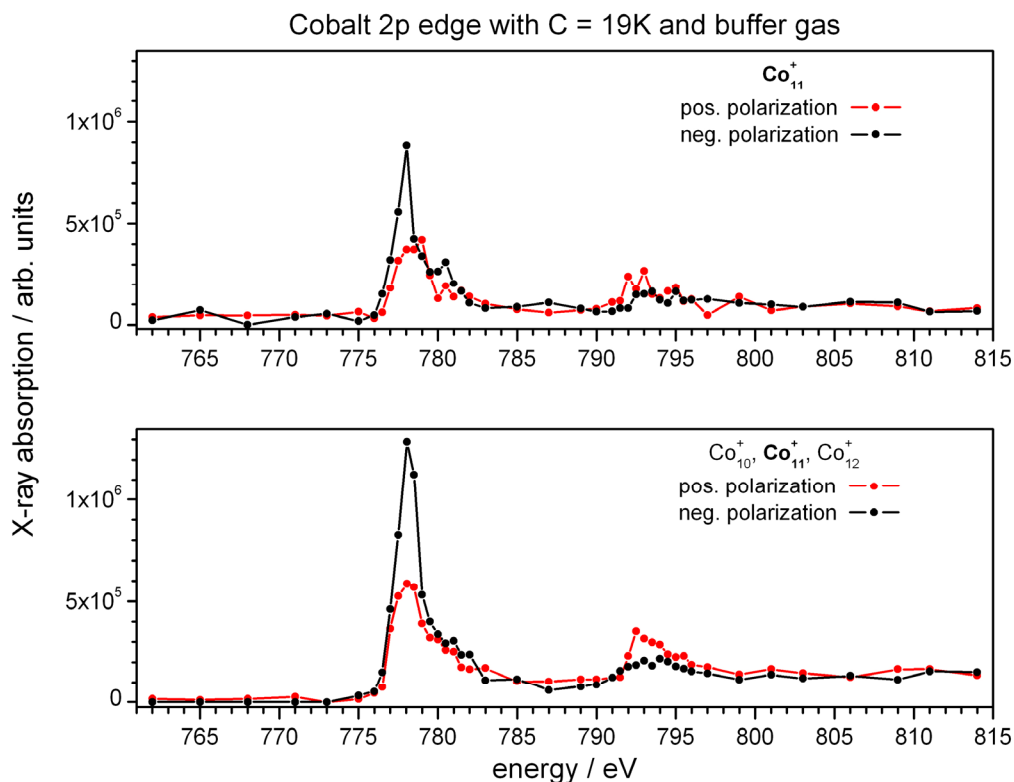


Abb. 5.8: Der einzelne  $\text{Co}_{11}^+$  - Cluster (oben) sowie  $\text{Co}_{10}^+$  -  $\text{Co}_{12}^+$  - Cluster (unten) mit *buffer gas*

Der Druck in der Kammer ist dabei von  $6 \cdot 10^{-10}$  mbar auf ca.  $4,0 \cdot 10^{-7}$  mbar lt. Druckanzeige gestiegen. Nach 4 s *pump down delay* (Wartezeit vor dem nächsten Messprogrammschritt zum Abpumpen des Stoßgases) wurden die Ionen gespeichert mit einer 10 sekündigen Be-

strahlungszeit. Der nächste Gaspuls kam bei einem Kammerdruck von  $2 \cdot 10^{-9}$  mbar lt. Druckanzeige. Diverse Kombinationen hinsichtlich des Gaspulses sind im Vorfeld ausprobiert worden. Hierbei wurden die Öffnungszeiten des Ventils variiert sowie die *pump down delays*. Zudem wurde der Zeitpunkt des Zupulses zwischen a) vor der Ionenerzeugung, b) nach der Ionenspeicherung sowie c) nach der Isolierung gelegt und abermals mit diversen Ventilöffnungszeiten und *pump down delays* die best mögliche Kombination gesucht. Die oben beschriebene Kombination mit den Schritten Ionenerzeugung + Speicherung → Isolierung → He-Puls → *pump down delay* → 10 s Bestrahlung → *detection* erschien die vorerst beste für die Co-Cluster. Für  $\text{Co}_{11}^+$  wurden 4 s *pump down delay* verwendet, für  $\text{Co}_{17}^+$  dagegen 6 s.

### 5.2.2.2 $\text{Co}_{17}^+$ -Messungen

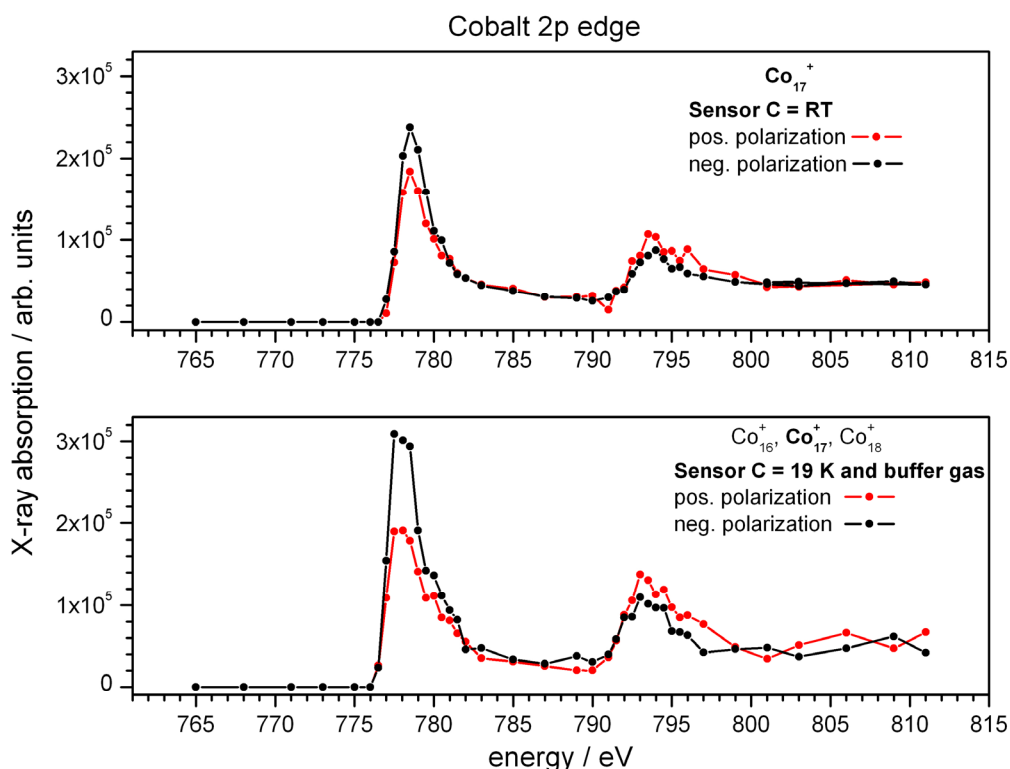


Abb. 5.9: Der einzelne  $\text{Co}_{17}^+$  - Cluster bei Raumtemperatur (oben) sowie  $\text{Co}_{16}^+$  -  $\text{Co}_{18}^+$  - Cluster (unten) mit Zellkühlung und *buffer gas*

Für den  $\text{Co}_{17}^+$ -Cluster sind die Ausgangsbedingungen ein wenig anders. Hier kann bereits bei Raumtemperatur ein XMCD Effekt basierend auf der Ausrichtung des magnetischen Momentes des relativ großen Clusters in dem starken Magnetfeld vermutet werden (Abb. 5.9 oben). Aber auch hier wird der XMCD Effekt größer, wenn man die Cluster kühlt (Abb. 5.9 unten).

### 5.2.3 Auswertung der XMCD-Messungen

Die Auswertung der vorgestellten XMCD Messungen (Abb. 5.8 unten, Abb. 5.9 unten) wurde unter Verwendung des Programms *Mathematica* und im wesentlichen der Gleichungen 40-44 aus Kap. 2.4.3 durchgeführt. Der Wert für die 3d-Valenzbandl cher  $n_h$  pro Cobalt-Atom wurde mit 3 angesetzt. Da die reale Clustertemperatur nicht bekannt ist, wurde eine gegenüber der gemessenen Wandtemperatur von an Sensor C gemessenen 19 K erhöhte Temperatur von 25 K angenommen.

Tabelle 14: Erwartungswerte der Spin- und Bahndrehimpulsoperatoren in z-Richtung

Clustergröße	25 K
$\text{Co}_{11}^+ (\text{Co}_{10-12}^+)$	$\langle S_Z \rangle = 1,29; \langle L_Z \rangle = 0,09$
$\text{Co}_{17}^+ (\text{Co}_{16-18}^+)$	$\langle S_Z \rangle = 0,94; \langle L_Z \rangle = 0,2$

Aus diesen Erwartungswerten lassen sich nun die magnetischen Spin- und Bahnmomente in z-Richtung berechnen ( $m_{S,z}$  bzw.  $m_{L,z}$  in Gl. 38 und 39). Um die Absolutwerte des Spin- und Bahnmomentes für ein Atom eines Clusters zu erhalten, wird die Brillouin-Formel (Gl. 44) verwendet:

Tabelle 15: Spin ( $m_S$ )- und Bahnanteile ( $m_L$ ) der Gesamtmagnetisierung  $m_{\text{tot}}$  pro Atom

Clustergröße	25 K
$\text{Co}_{11}^+ (\text{Co}_{10-12}^+)$	$m_S = 1,87; m_L = 0,8$
$\text{Co}_{17}^+ (\text{Co}_{16-18}^+)$	$m_S = 1,53; m_L = 1,37$

Das Gesamtmoment errechnet sich aus der Addition der Spin- und Bahnanteile. Die Summe der berechneten Werte lassen sich sehr gut in die Reihe der bisher durchgeführten Stern-Gerlach Experimente und Berechnungen einordnen (Abb. 5.10).<sup>130-132</sup> Es zeigt sich, dass die Werte der Gesamtmomente sehr gut mit den bisher durchgeführten Stern-Gerlach Experimenten harmonisieren.

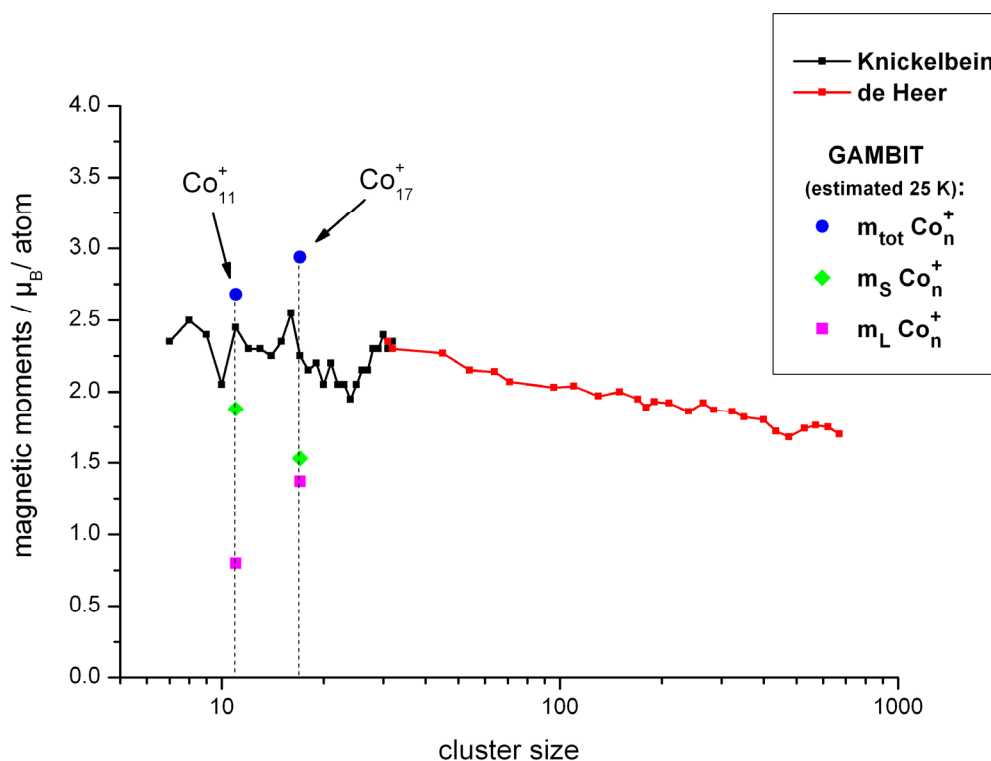


Abb. 5.10: Spin-, Bahn Anteile des totalen magnetischen Momentes pro Atom bei angenommenen 25 K.

Linien: Stern-Gerlach Experimente: Knickelbein<sup>130</sup> und de Heer<sup>132</sup>

Nicht eingezeichnet ist als weiterer Referenzpunkt das Cobalt Dimer. Für dieses Molekül wurde für den Grundzustand  $^5\Delta_g$  ein magnetischen Moment von  $m_{\text{tot}} = 2,0$  gefunden.<sup>133</sup> Da die vorgestellten Messungen die ersten ihrer Art für die Gasphase sind und noch weiterer Untersuchungen sowie Verfeinerungen in der Auswertung bedürfen, kann man die erhaltenen Werte nicht mit absoluter Sicherheit mit berechneten Spin- und Bahnanteilen bzw. denen deponierter Cluster vergleichen.<sup>13, 134-135</sup> Andererseits zeigt sich auch anhand der Publikationen, dass das GAMBIT Experiment bisher das einzige Experiment ist, welches mit dieser Kombination aus Feldstärke und Temperatur das magnetische Gesamtmoment von Metallclustern in der Gasphase als auch dessen Aufteilung in Spin- und Bahnmomente bestimmen kann.

## 6. Temperatur der Cluster

Bei den hier vorgestellten Messungen wurde zwar auf die Effekte der nun verwendeten Cryo-FT-ICR Zelle eingegangen, jedoch nicht auf die eigentliche Temperatur der Metallcluster. Dies hängt damit zusammen, dass bisher geeignete spektroskopische Experimente zur Bestimmung der Besetzungszahlen der Schwingungs- bzw. Rotationsspektroskopie (Gl. 12 in Kombination mit Gl. 15 und 16)<sup>7, 10, 20, 136</sup> an dem FRITZ bzw. unter Umständen auch an dem GAMBIT Projekt fehlten. Für den FRITZ-Aufbau sind zum Zeitpunkt des Verfassens dieser Arbeit die für die IR-Spektroskopie nötigen Laser bereits erprobt worden.

Ein Modell für die Abschätzung der Kühlrate von Metallclustern durch *buffer gas* Stöße wird von Westgren, et al (Ref. 38) vorgeschlagen. Die Clustertemperatur  $T_C$  nach  $n$  Stößen kann demnach wie folgt abgeschätzt werden (Gl. 48):

$$T_C(n) = (T_C(0) - T_g) \left( 1 - \frac{k}{3Nk_b} \right)^n + T_g \quad (48)$$

mit  $T_C(0)$  = Anfangstemperatur des Clusters,  $T_C(n)$  = Temperatur des Clusters nach  $n$  Stößen,  $T_g$  = Temperatur des Stoßgases,  $N$  = Anzahl der Atome des Clusters,  $k_b$  = Boltzmann-Konstante und  $k$  = energy exchange constant (ca.  $3.5\text{meV}/800\text{K}$  für He)

Über diese Gleichung modellieren wir, bei welcher Stoßzahl, Clustergröße und Gastemperatur welche Clustertemperatur resultiert (Abb. 6.1 und 6.2). Diese Simulationen sagen vorher, dass, für eine Unabhängigkeit von der Clustergröße und Cluster-Anfangstemperatur, bis zu 6000 Stöße eines Clusters mit dem Stoßgas gebraucht werden, um diesen auf die Temperatur des Gases zu thermalisieren.

Die Stoßzahl wird mittels der kinetischen Gastheorie (Kap. 9, Gl. 48) berechnet. Man kann in unserem Fall davon ausgehen, dass sich das Helium mit der Wandtemperatur von ca. 20 K thermalisiert hat. Gehen wir beispielsweise für  $\text{Co}_{11}^+$  von einer Cluster-Anfangstemperatur von  $T_{\text{Cluster}} = 150$  K (ohne Stoßgas) als Anfangstemperatur aus, so zeigt die Simulation, dass die Clustertemperatur nach 500 Stößen auf 99 K, nach 1000 Stößen auf 68 K, nach 1500 Stößen auf 49 K und nach 2000 Stößen auf 37 K abgekühlt ist (Abb.6.1, unten).

Allgemein gilt, dass Stickstoff in einem Würfel von  $1\text{cm}^3$  bei Raumtemperatur mit sich selbst eine Stoßrate von  $7,6 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$  bei einem Druck von  $1 \cdot 10^{-8}$  bar hat.<sup>137</sup> Auf gleiche Weise er-



rechnet sich, basierend auf Kap. 9 Gl. 50, für He bei 20 K und  $4,0 \cdot 10^{-10}$  bar ( $4,0 \cdot 10^{-7}$  mbar lt. Druckanzeige) sowie einem Zellvolumen von  $305 \text{ cm}^3$  eine Stoßrate von nur  $482 \text{ s}^{-1}$ . Die Stoßrate für Gas-Cluster Stöße ist mit Sicherheit kleiner. Wäre die Stoßzahl vergleichbar groß, kann eine Clustertemperatur von lediglich ca. 150 K nach der ersten Sekunde in den in Kap. 5 gezeigten Experimenten angenommen werden.<sup>IV</sup> Nimmt man nun nur einen minimalen Druckabfall des Stoßgases während der Bestrahlungsdauer von 10 s an, wären die  $\text{Co}_{11}^+$  und  $\text{Co}_{17}^+$  Ionen, gemäß der Simulation, am Ende der Expositionszeit nach ca. 4800 Stößen auf nahezu 20 K abgekühlt (Abb. 6.1 und 6.2). Weil der genaue Wert für einen inelastischen Stoßquerschnitt von Co-Cluster und He-Atom nicht bekannt ist, kann diese modellierte Abschätzung jedoch nur als grobe Orientierung verstanden werden. Sie zeigt aber, welche experimentellen Bedingungen für eine effektive Stoßgaskühlung nötig sind. In Kombination mit den experimentellen Ergebnissen zeigt die Simulation, dass die gewählten Versuchsbedingungen die richtigen Ausgangspunkte für zukünftige Experimente darstellen.

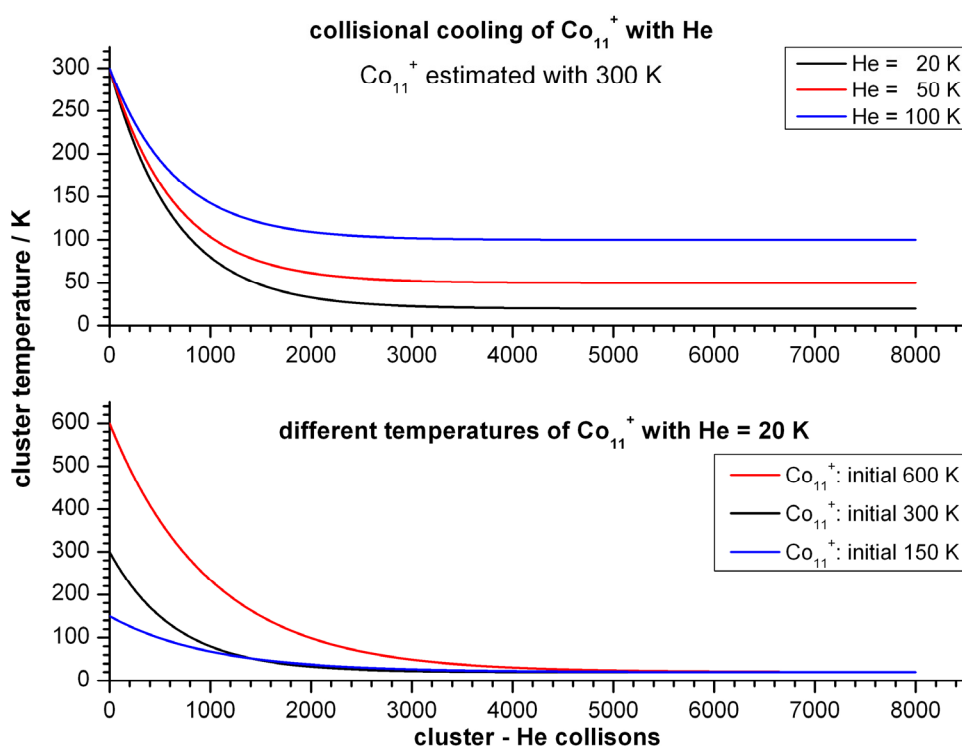


Abb. 6.1: Modellierte Clustertemperaturen bei verschiedenen He-Temperaturen (oben) und Cluster-Anfangstemperaturen (unten)

<sup>IV</sup> Damit im Einklang steht eine während der Erstellung dieser Arbeit durchgeführte Messung von  $\text{Co}_{11}^+$ . Sie zeigt, dass unter Verwendung von *buffer gas* bei ca. 120 K (am Sensor C) lediglich ein minimaler sichtbarer Unterschied in der Absorption an der  $L_3$ -Kante im Vergleich zu den Messungen bei Raumtemperatur vorliegt. Da somit bei dieser Temperatur noch keine deutlicher Abkühlung statt gefunden hat, lässt sich vermuten, dass die Cluster in der Zelle auch ohne *buffer gas* Kühlung eine anfängliche Temperatur von ca. 120 K haben.

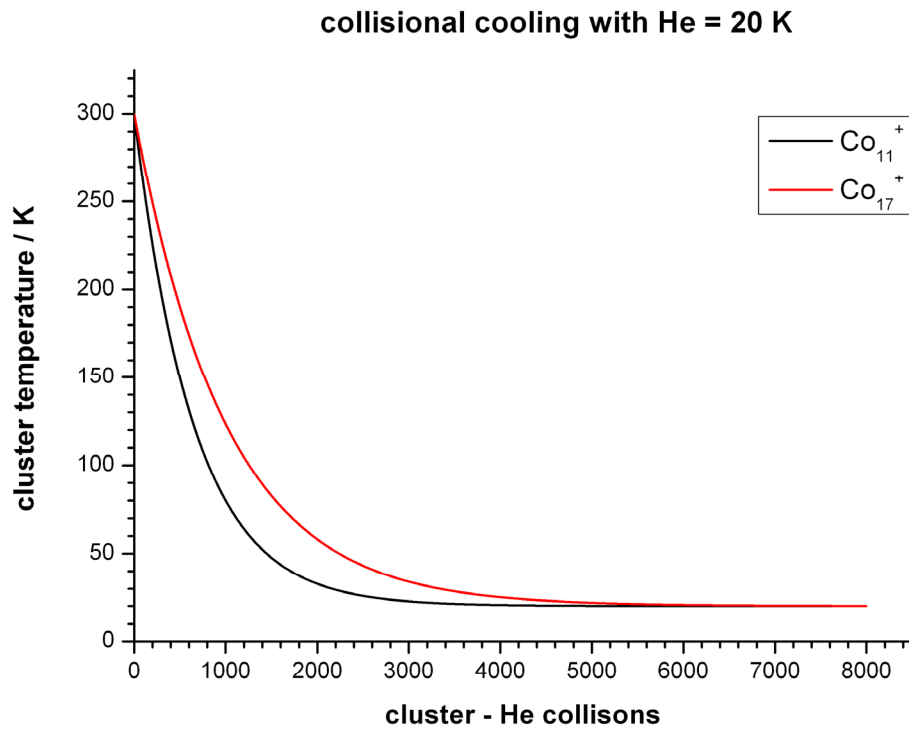


Abb. 6.2: Modellierte Clustertemperaturen für  $\text{Co}_{11}^+$  und  $\text{Co}_{17}^+$ ,  
Anfangstemperatur der Cluster = 300 K

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

### 7.1 Zusammenfassung

#### 7.1.1 Apparatur

Die Entwicklung, der Bau und die Inbetriebnahme einer neuen Cryo-FT-ICR Zelle mit ersten Messungen bildete den Hauptinhalt dieser Promotionsarbeit. Es wurde eine Zellkühlung gebaut, die mit jeder (Bruker-) FT-ICR Zelle kombiniert werden kann. Es werden keine teuren verflüssigten Gase zur Kühlung verwendet und benötigt. Durch den Einsatz eines *closed cycle* Cryostaten und der Einbringung einer gewissen Heizleistung lassen sich beliebige Temperaturen mit großer Stabilität einstellen. Die niedrigste Temperatur war **8,8 K** an Sensor C beim Versuchsaufbau, allerdings liegen die typischen Werte bei den Experimenten bei  $> 10$  K. Abgesehen von den LHe gekühlten Zellen und den mit 4 K-Cryostaten betriebenen Multipolfallen wurde die niedrigste Umgebungstemperatur einer kommerziellen FT-ICR Zelle erreicht. Die zu den 8,8 K korrespondierenden 15,4 K im Zellinneren stellen ebenfalls einen Spitzenwert dar.

Wie in Kap. 3.3 bereits angesprochen, führte das Design der neuen Zellkühlung aber auch zu komplizierteren Messbedingungen. Durch das Verwenden ineinander geschobener Rohre entspricht der angezeigte Druck nicht notwendigerweise dem Druck im innersten Kühlrohr. Dies hängt damit zusammen, dass der direkteste Weg des Gases von der Zelle zur Pumpe und nicht zur Druckmessung führt. Die Druckmessung reagiert aber innerhalb weniger Sekunden auf eine Druckänderung. Insofern kann man im Rahmen einer nicht gepulsten Gaszugabe zumindest nach einer Wartezeit von der Einstellung einer stationären Druckverteilung ausgehen. Der Druck-Gradient zwischen ICR Zelle und Turbomolekularpumpe bleibt jedoch bestehen.

#### 7.1.2 Reaktionskinetiken

Da die Zellkühlung zuerst in Kaiserlautern erfolgreich eingebaut wurde, ist die Funktionalität dieses Designs zunächst anhand von Reaktionskinetiken studiert worden. Da Wasserstoff wegen seines Dampfdruckes bei tiefen Temperaturen als Reaktand gewählt wurde, erschien das Ausbleiben der Reaktionen bei einer Temperatur kleiner 40 K basierend auf Ausfriereffekten zunächst als unwahrscheinlich. Eine Wiederholung der Messungen unter veränderten Versuchsbedingungen hat die erhoffte Physisorption des Wasserstoffes an den Niob-Clustern durch eine Zunahme der Geschwindigkeitskonstanten selbst bei reaktionsträgen Clustergrößen bei niedrigen Temperaturen gezeigt.

### 7.1.3 XMCD Messungen

Die zweite Kühlapparatur ist an dem in Berlin am Synchrotron BESSY II aufgebauten GAMBIT Experiment installiert worden. Vermutlich aus fertigungstechnischen Gründen oder durch den Transport entstanden, liegt hier eine Wärmebrücke oder an unbekannter Stelle eine schlechtere Wärmeleitung vor, weswegen die niedrigste Temperatur hier bei Sensor C = 18 K -19 K liegt. Diese Differenz zu Kaiserslautern macht sich bei den XMCD Messungen nicht wesentlich bemerkbar. Die Verwendung von Stoßgas ist am GAMBIT Experiment erforderlich.

Die weltweit ersten XMCD Messungen an Co-Clustern in der Gasphase sind durchgeführt worden. Dem vorangegangen waren die ersten erfolgreichen XAS Messungen mit einem FT-ICR Massenspektrometer. Diese Messungen mit Vanadium sind im Einklang mit vorangegangenen Arbeiten anderer Arbeitsgruppen.

## 7.2 Ausblick

### 7.2.1 Apparatur

Auch wenn mit der in dieser Arbeit vorgestellten Cryo-Apparatur erfolgreiche erste Messungen durchgeführt wurden und es äußerst umständlich ist, im nachhinein noch Änderungen durchzuführen, so sind während des Installierens bzw. der ersten Messungen einige verbessernde Ideen oder ergänzende Notwendigkeiten entstanden.

Dies ist einmal die Notwendigkeit, die Temperatursensor-Verdrahtung anders zu gestalten. So hat sich die vorgestellte Sensorhalterung zwar als funktional erwiesen, jedoch ist die Verbindungsstelle *Sensor – Quad-Lead<sup>TM</sup> wire* noch nicht optimal hinsichtlich der räumlichen Lage. Obwohl die Sensordrähte zwischen Plättchen eingeklemmt sind könnte es sein, dass sie durch die vom Cryostaten stammenden Vibrationen verrutschen und es zu einem Kurzschluss kommt. Die Temperatur kann dann nicht mehr aufgenommen bzw. angezeigt werden.

Die Verdrahtung der Sensoren zu den Vakuumdurchführungen ist durch sich nicht überlappende Bohrungen in den vertikalen Kupferbauteilen verlegt. Diese fehlende Überlappung ist zwar einerseits aus kältetechnischer Sicht erwünscht, führt aber dazu, dass die Isolierung beim in einander Führen der Rohre oder beim Verbinden mit den Vakuumdurchführungen, verursacht durch zu starken Zug am Draht, an den Kanten reiben und so Schaden nehmen kann. Da die Verwendung von isolierten Drähten im Ultrahochvakuum ohnehin bereits für das Vakuum eine schlechte aber wegen der Notwendigkeit die Drähte zu kühlen eine ebenso schlecht zu

umgehende Entscheidung war, ist von einer zusätzlichen Isolierung durch bspw. Kapton-Tape abzuraten. Bei zukünftigen Aufbauten sollten deswegen die Bohrungen von der ersten Kühlstufe und den Vakuumschilden überlappend liegen und zum zusätzlichen Schutz an entsprechenden Bohrungen Keramik-Röhrchen eingesetzt werden.

Es ist beim Design darauf geachtet worden, dass sich die verwendeten Thermocoax Drähte und die Temperatursensor Verkabelung nicht zu nahe kommen bzw. gar berühren. Dies lässt sich jedoch im Zusammenbauprozess mit zunehmenden Grade immer schlechter kontrollieren. Bei zukünftigen Aufbauten sollten deshalb die Bohrungen für die Sensordrähte und die Heizdrähte in der ersten Kühlstufe bzw. den Strahlenschilden noch weiter auseinander liegen als bisher.

Wie in Kapitel 3.2.4 gezeigt wurde, kann mit dem gewählten Heizdraht und dem Temperatur-Controller die Temperatur der Zelle bzw. des Kühlaufbaus gut kontrolliert werden. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die nominellen 100 W Heizleistung des Temperaturcontrollers für *loop 1* nur ausreichen eine Höchsttemperatur von 150 K oder kälter an Sensor A einzustellen. Für höhere Temperaturen müsste eine externe Stromquelle für *loop 1* verwendet werden, welche mehr Ausgangsleistung hat. Dies hat jedoch zur Folge, dass eine automatische Temperaturregulierung entfällt. Der verwendete Heizdraht zuzüglich der verwendeten Drähte zwischen Heizdraht und Vakuumdurchführung sollten jedoch vorher diesbezüglich extern getestet werden.

Eine während der Konstruktionsphase diskutierte aber nicht realisierte Idee war die Vergoldung der Kupferelemente. Dies hätte den Vorteil, dass eine glänzende Oberfläche entsteht, welche die Wärmestrahlung besser reflektiert und die Kupferrohre vor aggressiven Chemikalien sowie vor Verschmutzung schützt. Eine Vergoldung der Kupferbauteile sollte vor allem bei der Konstruktion einer möglichen 4 K-FT-ICR Zelle durchgeführt werden.

## 7.2.2 Reaktionskinetiken

Wegen der im vorigen Abschnitt erwähnten fehlenden Vergoldung der Kupferbauteile ist eine Wiederholung der im Arbeitskreis von früheren Doktoranden durchgeführten Reaktionskinetiken nur bedingt möglich. Unter Umständen kann das Reaktionsgas wie bspw. CO mit dem Kupfer reagieren und somit den Clustern nicht mehr zur Verfügung stehen oder das Ergebnis verfälschen. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Reaktionskinetiken wären jedoch Messun-

gen mit Deuterium bzw. der H-D Austausch von Interesse.<sup>138</sup> Zum Zeitpunkt der Anfertigung dieser Dissertation wurden reaktionskinetische Messungen von Gold mit Wasserstoff durchgeführt. Die Reaktionskinetiken von  $\text{Au}^+/\text{Au}^-$  mit Wasserstoff in der Gasphase unter Berücksichtigung der IR-Spektroskopie auch zur Strukturaufklärung ist durchaus in Bezug zu bereits vorhandenen Arbeiten interessant.<sup>139-141</sup>

Für die spektroskopische Untersuchung von Metallclustern mit Adsorbaten ist die so genannte *pick up* Quelle von Interesse, welche erfolgreich von J. Meyer im Rahmen ihrer Diplomarbeit an einem TOF-Massenspektrometer in Kaiserslautern betrieben wurde.<sup>142</sup> Bei diesem Quelltyp werden die Cluster im Expansionskanal der LVAP Quelle einem Reaktionsgas ausgesetzt. Die entstehenden Produkte können dann in der ICR Zelle spektroskopisch untersucht werden. Eine Reaktionskinetik ist wegen der fehlenden Speicherzeiten jedoch bei dieser Methode nicht möglich.

Zur Durchführung dieser Spektroskopieexperimente muss noch ein vorhandenes OPO/OPA-IR- Lasersystem abschließend installiert werden. Der IR-Strahl wird in der Zelle mit der Ionenwolke zur Überlappung gebracht und anhand der Fragmentationen ein Absorptionsspektrum aufgenommen.

### 7.2.3 XMCD Messungen / GAMBIT-Projekt

Die während der Erstellung dieser Dissertation genehmigten Strahlzeiten wurden bereits genutzt, um die Messungen mit Kobalt-Clustern fortzuführen. Diese bestanden einerseits aus Messungen der gleichen Clustergrößen mit höheren Stoßgasdrücken und Temperaturen wie auch anderer Clustergrößen. Langfristig wird es auch zu Messungen bei anderen Feldstärken kommen. Pro Metall können so hinsichtlich der Kombination Clustergröße – Temperatur – magnetische Feldstärke zuzüglich der Vorbereitungszeit einige Wochen und Strahlzeiten in das GAMBIT Projekt investiert werden.

Ein großes Problem bei dem GAMBIT Experiment ist jedoch nach wie vor die Genauigkeit, mit der ein Spektrum aufgenommen wird. Wie in Kapitel 5.2 aufgeführt, ist der Synchrotron Strahl relativ klein im Vergleich zum Zellvolumen und der Ionenwolke. Aus diesem Grund sind apparative Änderungen geplant. Einerseits soll zwischen der LVAP Quelle und dem *ion bender* ein Quadrupol Massenfilter (Extrel) eingebaut werden. Mit dessen Hilfe wird es möglich sein, die Zelle über mehrere Zyklen mit nur einer Masse zu befüllen. Ionenverluste durch

Isolationsprozesse würden entfallen und die Experimente könnten mit nur einer Clustergröße in ausreichender Intensität durchgeführt werden. Es muss sich noch zeigen, inwiefern der Massenfilter den bisherigen Isolationsprozess zeitlich kompensiert. Auf jeden Fall werden bei deutlich größeren Fragmentintensitäten weniger Durchläufe pro Polarität nötig sein, um ein Absorptionsspektrum aufzunehmen. Die Strahlzeit sollte somit besser genutzt werden können.

Ein weiteres apparatives Vorhaben ist die Einführung der so genannten quadrupolaren Anregung<sup>V</sup> (*quadrupolar axialization*). Hierunter versteht man die Verdichtung der Ionenwolke entlang der Zellachse durch Verwendung von Stoßgas und symmetrisch geschalteten *excitation plates* der ICR Zelle. Es ist bekannt, dass bei der Verwendung von Stoßgas ein Ionenverlust eintritt. Der Grund hierfür ist, dass durch die Stöße die Ionen abgebremst werden und somit der Cyclotron-Radius verkleinert wird. Zeitgleich vergrößert sich der Magnetron-Radius, weil die Ionen sich nun zum Potentialminimum des elektrischen Feldes der Zelle bewegen, welches nahe oder bei den *excitation* und *detection plates* liegt. Dies führt zum Verlust der Ionen, was unter anderem ein Grund dafür ist, dass bei den bisherigen Messungen teilweise mit drei Clustergrößen gearbeitet wurde (Abb. 61).<sup>29, 143</sup> Wird nun eine quadrupolare Anregung in der Größe der Cyclotronfrequenz auf die Ionen gegeben, wird der Magnetron-Radius in den Cyclotron-Radius überführt und die Ionen bewegen sich zur Zellachse.<sup>39, 144</sup>

Dies bedeutet für das GAMBIT Experiment, dass ein besserer *overlap* zwischen der Ionenwolke und dem Synchrotron Strahl hergestellt werden könnte, was ebenfalls zu einer besseren Fragmentierung und somit einer höheren Fragmentintensität führt. Dies hat ebenfalls eine Beschleunigung der Messung und somit eine bessere Nutzung der Strahlzeit zur Folge.

Auch wenn der in Kaiserslautern geplante IR-Laserstrahl einen größeren Durchmesser hat als der in Berlin verwendete Synchrotron Strahl und somit in sich schon einen besseren *overlap* mit der Ionenwolke hat, ist die gleiche Überlegung auch für das FRITZ Experiment in Kaiserslautern sinnvoll, da auch hier mit Stoßgas gearbeitet werden wird.

---

<sup>V</sup> quadrupolare Anregung: Der sinusförmige Spannungsverlauf zur Anregung gespeicherter Ionen wird nicht 180° phasenverschoben sondern mit 0° an die *excitation plates* angelegt (vgl. Kap. 2.1.1 Gl. 6, S. 7)

## 8. Literaturverzeichnis

- 1 Bondybey, V. E. *et al.*, in *Recent Theoretical and Experimental Advances in Hydrogen Bonded Clusters*, S. S. Xantheas (Springer, Dordrecht, 2000), Band 561, Kapitel pp. 323-338.
- 2 Fox, B. S., Beyer, M. K., Bondybey, V. E., *J. Phys. Chem. A* **105**, 6386 (2001).
- 3 Bondybey, V. E., Beyer, M. K., *J. Phys. Chem. A* **105**, 951 (2001).
- 4 Andersen, K. E., Kumar, V., Kawazoe, Y., Pickett, W. E., *Phys. Rev. B* **73**, 125418 (2006).
- 5 Ryzhov, V., Yang, Y. C., Klippenstein, S. J., Dunbar, R. C., *J. Phys. Chem. A* **102**, 8865 (1998).
- 6 Dunbar, R. C., McMahon, T. B., *Science* **279**, 194 (1998).
- 7 Britun, N. *et al.*, *J. Phys. D-Appl. Phys.* **40**, 1022 (2007).
- 8 Bondybey, V. E., *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **182**, 61 (1981).
- 9 Conus, F., Lau, J. T., Rodrigues, V., Felix, C., *Rev. Sci. Instrum.* **77**, (2006).
- 10 Hartmann, M., Miller, R. E., Toennies, J. P., Vilesov, A., *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1566 (1995).
- 11 Bansmann, J. *et al.*, *Surf. Sci. Rep.* **56**, 189 (2005).
- 12 Minar, J., Bornemann, S., Sivr, O., Polesya, S., Ebert, H., *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.* **82**, 139 (2006).
- 13 Sivr, O. *et al.*, *J. Phys.-Condes. Matter* **19**, (2007).
- 14 Stephens, W. E., *Physical Review* **69**, 691 (1946).
- 15 Mamyrin, B. A., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **131**, 1 (1994).
- 16 Lawrence, E. O., *Science* **72**, 376 (1930).
- 17 Hipple, J. A., Sommer, H., Thomas, H. A., *Physical Review* **76**, 1877 (1949).



- 18 Comisarow.Mb, Marshall, A. G., *Chem. Phys. Lett.* **25**, 282 (1974).
- 19 Alili, A., Andre, J., Vedel, F., *Phys. Scr.* **T22**, 325 (1988).
- 20 Felder, P., Gunthard, H. H., *Chem. Phys. Lett.* **66**, 283 (1979).
- 21 Huang, F. S., Dunbar, R. C., *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 6497 (1989).
- 22 Ketterle, W., VanDruten, N. J., in *Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics, Vol 37*, (Academic Press Inc, San Diego, 1996), Band 37, Kapitel pp. 181-236.
- 23 Fenn, J. B., Mann, M., Meng, C. K., Wong, S. F., Whitehouse, C. M., *Mass Spectrom. Rev.* **9**, 37 (1990).
- 24 Fenn, J. B., Mann, M., Meng, C. K., Wong, S. F., Whitehouse, C. M., *Science* **246**, 64 (1989).
- 25 Karas, M., Bachmann, D., Bahr, U., Hillenkamp, F., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **78**, 53 (1987).
- 26 Hillenkamp, F., Karas, M., Beavis, R. C., Chait, B. T., *Anal. Chem.* **63**, A1193 (1991).
- 27 Karas, M., Bahr, U., Ingendoh, A., Hillenkamp, F., *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **28**, 760 (1989).
- 28 Marshall, A. G., Hendrickson, C. L., Jackson, G. S., *Mass Spectrom. Rev.* **17**, 1 (1998).
- 29 Marshall, A. G., *International Journal of Mass Spectrometry* **200**, 331 (2000).
- 30 Heninger, M., Leprovost, J., Courthaudon, L., Mestdagh, H., Lemaire, J., *Actual Chim.*, 19 (2009).
- 31 Alyxan, <http://www.alyxan.com/Fichiers/technology.html#FTICR%20MS>
- 32 Pfeffer, B., Dissertation:*Reaktivitätsstudien zur Aktivierung kleiner Kohlenwasserstoffe an Übergangsmetallclustern*, Technische Universität Kaiserslautern (2008).

- 33 Jaberg, S., Dissertation: *Reaktivitätsstudien von Übergangsmetallclustern in der Gasphase mittels Fourier-Transformation-Ionen-Zyklotron-Resonanz-Massenspektrometrie und Infrarot-Multiphotonen-Dissoziation von Adipinsäure*, Technische Universität Kaiserslautern (2008).
- 34 Lagutschenkov, A., Dissertation: *Structure and reactivity of solvated transition metal ions and complexes*, Technische Universität Kaiserslautern (2008).
- 35 Bondybey, V. E., English, J. H., *J. Chem. Phys.* **74**, 6978 (1981).
- 36 Proch, D., Trickl, T., *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 713 (1989).
- 37 Friedrich, B., Doylei, J. M., *ChemPhysChem* **10**, 604 (2009).
- 38 Westergren, J., Gronbeck, H., Kim, S. G., Tomanek, D., *J. Chem. Phys.* **107**, 3071 (1997).
- 39 Schweikhard, L., Guan, S. H., Marshall, A. G., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **120**, 71 (1992).
- 40 Davis, K. B., Mewes, M. O., Ketterle, W., *Appl. Phys. B-Lasers Opt.* **60**, 155 (1995).
- 41 Itano, W. M., Bergquist, J. C., Bollinger, J. J., Wineland, D. J., *Phys. Scr.* **T59**, 106 (1995).
- 42 Gorshkov, M. V. *et al.*, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **12**, 1169 (2001).
- 43 Savard, G. *et al.*, *Phys. Lett. A* **158**, 247 (1991).
- 44 Li, G. Z., Guan, S. H., Marshall, A. G., *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **8**, 793 (1997).
- 45 Moriwaki, Y., Tachikawa, M., Maeno, Y., Shimizu, T., *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 - Lett.* **31**, L1640 (1992).
- 46 Berg, C. *et al.*, *J. Chem. Phys.* **108**, 5398 (1998).
- 47 Wedler, G., *Lehrbuch der Physikalischen Chemie.* (WILEY-VCH, ed. 4., völlig überarb. und erw., 1997), pp. 1-80.
- 48 Kortüm, Lachmann, in *Einführung in die chemische Thermodynamik*, (Verlag Chemie, Göttingen, 1981), Kapitel 1.5, pp. 15-18.

- 49 Kortüm, Lachmann, in *Einführung in die chemische Thermodynamik*, (Verlag Chemie, Göttingen, 1981), Kapitel 3.3, pp. 65-71.
- 50 Polifke W., K. J., *Wärmeübertragung: Grundlagen, analytische und numerische Methoden*. (Pearson Studium Buch, ed. 1st, 2005), pp. 21-23.
- 51 Engel T., R., Ph., in *Physikalische Chemie*, (Pearson Studium Buch, München, 2006), Kapitel 2.3,2,4, pp. 23-30.
- 52 Tipler, *Physik*. (Spektrum Akademischer Verlag, ed. 1ste übersetzte, 1998), pp. 540-543.
- 53 Tipler, *Physik*. (Spektrum Akademischer Verlag, ed. 1ste übersetzte, 1998), pp. 509-538.
- 54 Wedler, G., *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. (WILEY-VCH, ed. 4., völlig überarb. und erw., 1997), pp. 80-88.
- 55 Wedler, G., *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. (WILEY-VCH, ed. 4., völlig überarb. und erw., 1997), pp. 736-783.
- 56 Polifke W., K. J., *Wärmeübertragung: Grundlagen, analytische und numerische Methoden*. (Pearson Studium Buch, ed. 1st, 2005), pp. 35-50.
- 57 Kuchling, H., in *Taschenbuch der Physik*, (Carl Hanser Verlag, Leipzig, 2007), Kapitel pp. 328-332.
- 58 Polifke W., K. J., *Wärmeübertragung: Grundlagen, analytische und numerische Methoden*. (Pearson Studium, ed. 1, 2005), pp. 97-112.
- 59 Polifke W., K. J., in *Wärmeübertragung, Grundlagen, analytische und numerische Methoden*, (Pearson Studium, 2005), Kapitel 5, pp. 97-112.
- 60 Pobell, F., *Matter and Methods at Low Temperatures*. (Springer, ed. 3rd, 2007), pp. 115-138.
- 61 Rühlich, I., *Gaskältemaschinen für HTSL – Anwendungen*,  
[http://flexfiles.stimme.net/aim-ir.com/admin/\\_upl\\_/Veroeffentlichungen/KI\\_ArtikelJune02.pdf](http://flexfiles.stimme.net/aim-ir.com/admin/_upl_/Veroeffentlichungen/KI_ArtikelJune02.pdf)

- 62 Kinder, H., *Supraleitung und Tieftemperaturphysik I und II*, <http://www.physik.tu-muenchen.de/lehrstuehle/E10/dateien/lehre/vorlesung/VorlesungSS04/V1-220404.pdf>
- 63 Sumitomo, *10 K Cryocoolers*, [http://www.shicryogenics.com/index.php?option=com\\_content&task=blogcategory&id=18&Itemid=167](http://www.shicryogenics.com/index.php?option=com_content&task=blogcategory&id=18&Itemid=167)
- 64 Wedler, G., *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. (WILEY-VCH, ed. 4., völlig überarb. und erw., 1997), pp. 166-187.
- 65 Langmuir, I., *Physical Review* **8**, 149 (1916).
- 66 Pfeffer, B., Jaberg, S., Niedner-Schatteburg, G., *J. Chem. Phys.* **131**, (2009).
- 67 Muetterties, E. L., Rhodin, T. N., Band, E., Brucker, C. F., Pretzer, W. R., *Chem. Rev.* **79**, 91 (1979).
- 68 Ederer, C., Dissertation: *Theorie magneto-optischer Effekte im Röntgenbereich und Anwendung auf niedrigdimensionale magnetische Systeme*, Universität Stuttgart (2003).
- 69 Mason, W., *A practical guide magnetic circular dichroism spectroscopy*. (Wiley, 2007).
- 70 Funk, T., Deb, A., George, S. J., Wang, H. X., Cramer, S. P., *Coord. Chem. Rev.* **249**, 3 (2005).
- 71 Räkers, M., Dissertation: *An x-ray spectroscopic study of novel materials for electronic applications*, Universität Osnabrück (2009).
- 72 Stöhr, J., Wu, Y., in *New Directions in Research with Third-Generation Soft X-Ray Synchrotron Radiation Sources*, A. S. Schlachter, F. J. Wuilleumier (Kluwer Academic Publ, 1993), Band 254, Kapitel pp. 221-250.
- 73 Stöhr, J., *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 470 (1999).
- 74 Stöhr, J., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **75**, 253 (1995).
- 75 Lau, J. T., Dissertation: *Magnetische Eigenschaften kleiner massenselektierter Übergangsmetallcluster*, Universität Hamburg (2002).

- 76 Thole, B. T., Carra, P., Sette, F., Vanderlaan, G., *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1943 (1992).
- 77 Carra, P., *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 - Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* **32**, 279 (1993).
- 78 Kleinpoppen, H., in *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Bergmann, Schäfer (Walter de Gruyten, Berlin, New York, 2003), Band 4, Bestandteile der Materie: Atome, Moleküle, Atomkerne, Elementarteilchen Kapitel 1, pp. 151-156.
- 79 Stöhr, J., König, H., *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3748 (1995).
- 80 Sivr, O., Minar, J., Ebert, H., *Epl* **87**, (2009).
- 81 Crocombette, J. P., Thole, B. T., Jollet, F., *J. Phys.-Condes. Matter* **8**, 4095 (1996).
- 82 Gambardella, P. *et al.*, *Science* **300**, 1130 (May 16, 2003, 2003).
- 83 Paul, W., Reinhard, H. P., Vonzahn, U., *Zeitschrift Fur Physik* **152**, 143 (1958).
- 84 Penning, F. M., *Physica* **3**, 873 (1936).
- 85 Gerlich, D., *Phys. Scr.* **T59**, 256 (1995).
- 86 Gerlich, D., Borodi, G., *Faraday Discuss.* **142**, 57 (2009).
- 87 Terasaki, A., Majima, T., Kondow, T., *J. Chem. Phys.* **127**, (2007).
- 88 Terasaki, A., Majima, T., Kasai, C., Kondow, T., *Eur. Phys. J. D* **52**, 43 (2009).
- 89 Lee, H.-N., C. L. Hendrickson and A. G. Marshall, paper presented at the 48th Amer. Soc. for Mass Spectrom. Annual Conf. on Mass Spectrometry & Allied Topics, Long Beach, CA, USA, June 2000 2000.
- 90 Boissel, P., deParseval, P., Marty, P., Lefevre, G., *J. Chem. Phys.* **106**, 4973 (1997).
- 91 Simon, A., Lemaire, J., Boissel, P., Maitre, P., *J. Chem. Phys.* **115**, 2510 (2001).
- 92 Guo, X. H., Duursma, M., Al-Khalili, A., McDonnell, L. A., Heeren, R. M. A., *International Journal of Mass Spectrometry* **231**, 37 (2004).

- 93 Balaj, O. P., Berg, C. B., Reitmeier, S. J., Bondybey, V. E., Beyer, M. K., *International Journal of Mass Spectrometry* **279**, 5 (2009).
- 94 Simon, A., Joblin, C., *J. Phys. Chem. A* **113**, 4878 (2009).
- 95 Joblin, C., Pech, C., Armengaud, M., Frabel, P., Boissel, P., *EAS Publications Series* **4**, 73 (2002).
- 96 Joblin, C., *PIRENEA*, <http://www.cesr.fr/~joblin/PIRENEA/Photos.html>
- 97 Lin, C., Mathur, R., Aizikov, K., O'Connor, P. B., *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **18**, 2090 (2007).
- 98 Kuchling, H., in *Taschenbuch der Physik*, (Carl Hanser Verlag, Leipzig, 2007), Kapitel pp. 648 - 649.
- 99 Lake Shore Cryotronics, I., *Cryogenic Accessories Cable*, [http://www.lakeshore.com/temp/acc/am\\_cablepo.html](http://www.lakeshore.com/temp/acc/am_cablepo.html)
- 100 Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik Chemie Astronomie Geophysik und Technik*. H. Borchers, H. H. e. al, Eds., Verhalten von Metallischen Werkstoffen (Springer Verlag, Berlin Göttingen Heidelberg New York, ed. 6, 1964), vol. IV Band 2. Teil Stoffwerte und Verhalten von Metallischen Werkstoffen, pp. 669-677.
- 101 ThermoCoax, *heating element*, [http://www.thermocoax.com/pd\\_heating\\_elements.htm](http://www.thermocoax.com/pd_heating_elements.htm)
- 102 Kabel, H., *H-HT*, <http://www.habia.com/default.aspx?pageid=522>
- 103 Lake Shore Cryotronics, I., *Cryogenic Accessories Wire*, [http://www.lakeshore.com/temp/acc/am\\_wirets.html](http://www.lakeshore.com/temp/acc/am_wirets.html)
- 104 Lake Shore Cryotronics, I., *Cernox temperature sensor*, <http://www.lakeshore.com/temp/sen/crtd.html>
- 105 Lake Shore Cryotronics, I., *Model 340 Cryogenic Temperature Controller*, <http://www.lakeshore.com/temp/cn/340po.html>
- 106 Daltonics, B. (Bruker Daltonic, Billerica, USA, 2005).

- 107 Westergren, J., Gronbeck, H., Rosen, A., Nordholm, S., *J. Chem. Phys.* **109**, 9848 (1998).
- 108 Westergren, J., Gronbeck, H., Rosen, A., Nordholm, S., *Nanostruct. Mater.* **12**, 281 (1999).
- 109 Westergren, J., Nordholm, S., Li, H. R., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 1815 (2002).
- 110 Westergren, J., Nordholm, S., Rosen, A., *Eur. Phys. J. D* **22**, 81 (2003).
- 111 Knickelbein, M. B., *Annu. Rev. Phys. Chem.* **50**, 79 (1999).
- 112 Armentrout, P. B., Halle, L. F., Beauchamp, J. L., *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 6501 (1981).
- 113 Vakhtin, A. B., Sugawara, K., *J. Chem. Phys.* **115**, 3629 (2001).
- 114 Miyajima, K., Fukushima, N., Mafune, F., *J. Phys. Chem. A* **113**, 4858 (2009).
- 115 Berg, C., Schindler, T., Niedner-Schatteburg, G., Bondybey, V. E., *J. Chem. Phys.* **102**, 4870 (1995).
- 116 Vakhtin, A. B., Sugawara, K., *Chem. Phys. Lett.* **299**, 553 (1999).
- 117 AirLiquide, *Gas Encyclopaedia*,  
<http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp?LanguageID=11&CountryID=19&Formula=&GasID=36&UNNumber=&btnMolecule.x=8&btnMolecule.y=14#VaporPressureGraph>
- 118 Leung, W. B., March, N. H., Motz, H., *Phys. Lett. A* **56**, 425 (1976).
- 119 Graf, M., *Entwicklung eines auf Evolutionsstrategien basierenden Computerprogrammes zum optimierten Anpassen kinetischer Daten aus FT-ICRMassenspektrometrie-Messungen*, TU Kaiserslautern (2006).
- 120 Holleman-Wiberg, in *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, N. Wiberg (WdG, Berlin New York, 1995), Band 101, Kapitel VIII.3, pp. 268 - 269.
- 121 Holleman-Wiberg, in *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, N. Wiberg (WdG, Berlin New York, 1995), Band 101, Kapitel XX.2, pp. 1242 - 1274.

- 122 Schwark, M. *et al.*, *J. Low Temp. Phys.* **53**, 685 (1983).
- 123 Elkind, J. L., Weiss, F. D., Alford, J. M., Laaksonen, R. T., Smalley, R. E., *J. Chem. Phys.* **88**, 5215 (1988).
- 124 Peredkov, S. *et al.*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* doi: **10.1016/j.elspec.2010.12.031**, (2011).
- 125 Lau, J. T. *et al.*, *Phys. Rev. A* **79**, (2009).
- 126 Lau, J. T. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **101**, (2008).
- 127 Hirsch, K. *et al.*, *Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics* **42**, (2009).
- 128 Scherz, A. *et al.*, *Phys. Rev. B* **66**, 184401 (2002).
- 129 Wende, H. *et al.*, *AIP Conference Proceedings* **882**, 78 (2007).
- 130 Knickelbein, M. B., *J. Chem. Phys.* **125**, (2006).
- 131 Bucher, J. P., Bloomfield, L. A., *Phys. Rev. B* **45**, 2537 (1992).
- 132 Billas, I. M. L., Chatelain, A., deHeer, W. A., *J. Magn. Magn. Mater.* **168**, 64 (1997).
- 133 Gutsev, G. L., Khanna, S. N., Jena, P., *Chem. Phys. Lett.* **345**, 481 (Sep, 2001).
- 134 Ebert, H. *et al.*, *Comput. Mater. Sci.* **35**, 279 (2006).
- 135 Sipr, O., Minar, J., Ebert, H., *Cent. Eur. J. Phys.* **7**, 257 (2009).
- 136 Makarov, G. N., *Physics-Uspekhi* **51**, 319 (2008).
- 137 Wedler, G., *Lehrbuch der Physikalischen Chemie.* (WILEY-VCH, ed. 4., völlig überarb. und erw., 1997), pp. 812-813.
- 138 Vakhtin, A. B., Sugawara, K., *Eur. Phys. J. D* **9**, 433 (1999).
- 139 Andrews, L., Wang, X. F., *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 11751 (2003).
- 140 Gilb, S., Weis, P., Furche, F., Ahlrichs, R., Kappes, M. M., *J. Chem. Phys.* **116**, 4094 (2002).



- 
- 141 Hammer, B., Norskov, J. K., *Nature* **376**, 238 (1995).
- 142 Meyer, J., *Inbetriebnahme einer Laserverdampfungsquelle mit „Pick-Up“ Einheit & Reaktionen kationischer Tantalcluster mit kleinen Kohlenwasserstoffen*, TU Kaiserslautern (2009).
- 143 Amster, I. J., *J. Mass Spectrom.* **31**, 1325 (1996).
- 144 Hasse, H. U. *et al.*, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **132**, 181 (1994).
- 145 Wedler, G., *Lehrbuch der Physikalischen Chemie.* (WILEY-VCH, ed. 4., völlig überarb. und erw., 1997), pp. 892-915.
- 146 Born, M., Wolf, E., *Principles of Optics.* (Macmillan, New York, 1974).
- 147 Feynman, R. P., Leighton, R. B., Sands, M., *The Feynman Lectures on Physics.* (Addison-Wesley Reading, 1963).
- 148 Kliger, D. S., Lewis, J. W., Randall, C. E., *Polarized Light in Optics and Spectroscopy.* (Academic Press, San Diego, 1990).

## 9. Ergänzende Ausführungen, Abbildungen und Tabellen

### 9.1 Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

Eine unabdingbare Voraussetzung für die Reaktion zwischen zwei Molekülen in der Gasphase ist, dass sie sich nahe genug kommen bzw. miteinander stoßen. Das einfachste Modell sieht vor, dass beide Reaktionspartner starre Kugeln sind. Dann entspricht die Reaktionsgeschwindigkeit  $J$  der Zahl der Stöße  $Z_{AB}$  pro Zeiteinheit und Volumen multipliziert mit dem Bruchteil der Stöße  $F$ , bei denen eine Reaktion erfolgt (Gl. 49).

$$J = Z_{AB} F \quad (49)$$

Die Zahl der Stöße zwischen Molekülen A und B ergibt sich aus der Relativgeschwindigkeit zwischen A und B,  $\bar{v}_{AB}$ , multipliziert mit dem Stoßquerschnitt  $\sigma$ , der jeweiligen Anzahl der Moleküle  $N_A$  und  $N_B$ , (Gl. 50):

$$Z_{AB} = \sigma \bar{v}_{AB} N_A N_B \quad (50)$$

Für die mittlere Relativgeschwindigkeit gilt  $\bar{v}_{AB} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}}$  mit der reduzierten Masse

$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ . Ist die Reaktion kinetisch gehemmt, so verläuft sie über eine Barriere mit der

Aktivierungsenergie  $E_A$ . Die Zahl der Stöße, die somit tatsächlich zu einer Reaktion führen

folgt aus der Beziehung  $F = e^{-\frac{E_A}{k_B T}}$  und aus den Gleichungen 49 und 50 wird

$$J = \sigma \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} e^{-\frac{E_{min}}{k_B T}} N_A N_B \quad (51)$$

Arrhenius hat 1889 basierend auf Laborbeobachtungen heraus gefunden, dass die Geschwindigkeitskonstante einer e-Funktion proportional und im Exponenten die Temperatur enthalten ist (Gl. 52). Im Exponenten findet sich die Aktivierungsenergie wieder, die ein Molekül mindestens haben muss, um eine Reaktion durchführen zu können.<sup>145</sup>

$$k = k_0 e^{-\frac{A}{T}} = k_0 e^{-\frac{E_A}{k_B T}} = k_0 e^{-\frac{N_A E_A}{RT}} \quad (52)$$

mit  $k$  = Geschwindigkeitskonstante,  $k_0$  = Proportionalitätsfaktor,  $k_B$  = Boltzmann-Konstanten und  $N_A$  = Loschmidtschen Konstante.

Diese Arrhenius-Gleichung lässt sich jedoch nicht auf jedes (reale) Modell anwenden. Aus diesem Grund kann aus der Stoßtheorie sowie dem Reaktions- und Streuquerschnitt eine andere Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  hergeleitet werden (Gl. 53).<sup>145</sup>

$$k(T) = \int_0^{\infty} \sqrt{\frac{2}{\mu}} \varepsilon^{1/2} \sigma_R(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (53)$$

mit  $k(T)$  = temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante,  $\mu$  = reduzierten Masse,  $f(\varepsilon)$  = Maxwell-Boltzmann'sche Energieverteilung,  $\varepsilon$  = relativen kinetischen Energieverteilung und  $\sigma_R$  = Reaktionsquerschnitt.

## 9.2 Zirkular polarisiertes Licht

Der elektrische Anteil einer linear polarisierten elektromagnetischen (Licht-) Welle wird mathematisch beschrieben durch Gleichung 54 mit  $\overline{E}_x$  dem elektrischen Feldvektor in x-Richtung,  $\overline{e}_x$  dem Einheitsvektor in x-Richtung,  $n$  = Brechungsindex eines Mediums,  $\nu$  = Wellenfrequenz,  $z$  = Strahlrichtung,  $c$  = Lichtgeschwindigkeit,  $t$  = Zeit und  $E^0$  = Feldamplitude, wobei die  $z$ -Koordinate als Ausbreitungsrichtung angenommen wurde.

$$\overline{E}_x = \overline{e}_x E^0 \cos 2\pi \nu \left( t - \frac{nz}{c} \right) \quad (54)$$

Da E- und B-Feld senkrecht zueinander stehen, zeigt das B-Feld in y-Richtung. Die Überlagerung von zwei linear polarisierten Wellen ( $\overline{E}_x$  und  $\overline{E}_y$ ), die um  $\pi/2$  oder  $1/4$  einer Wellenlänge phasenverschoben sind, ergibt zirkular polarisierte Wellen, welche mit  $l$  und  $r$  entsprechend der Drehrichtung des E-Vektors gekennzeichnet werden. Wenn eine  $lcp$  Welle  $\overline{E}_-$  und  $rcp$  Welle  $\overline{E}_+$  vom Brechungsindex  $n$  gleichermaßen betroffen sind, folgt Gleichung 55.

$$\overline{E}_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (\overline{E}_+ + \overline{E}_-) = \overline{e}_x E^0 \cos 2\pi \nu \left( t - \frac{nz}{c} \right) \quad (55)$$

Wenn sie jedoch verschieden auf den Brechungsindex  $n$  reagieren, verkippt der elektrische Feldvektor  $\vec{E}$  um den Winkel  $\Phi$  (Abb. 2.16), welcher von dem zurückgelegten Weg durch das (bisher transparente) Medium abhängig ist. Die Welle kann nun durch Gleichung 56 beschrieben werden.

$$\vec{E} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{E}_+ + \vec{E}_-) = E^0 \cos\Psi (\vec{e}_x \cos\delta - \vec{e}_y \sin\delta) \quad (56)$$

mit  $\Psi = (\Psi_+ + \Psi_-)/2 = 2\pi\nu(t-nz/c)$  und  $\delta = (\Psi_+ - \Psi_-)/2 = \pi\nu z \Delta n/c$ ,  $\Delta n =$  Brechungsindexdifferenz zwischen rcp und lcp; Herleitung siehe Ref. 69.

Ist das Medium nicht vollständig transparent, tritt Absorption hinzu. Dadurch verändert sich die Vektoramplitude. Wird der l-Anteil anders absorbiert als der r-Anteil, so entsteht eine elliptisch polarisierte Welle (Gl. 57, Abb. 9.1), die für den Dichroismus charakteristisch ist.

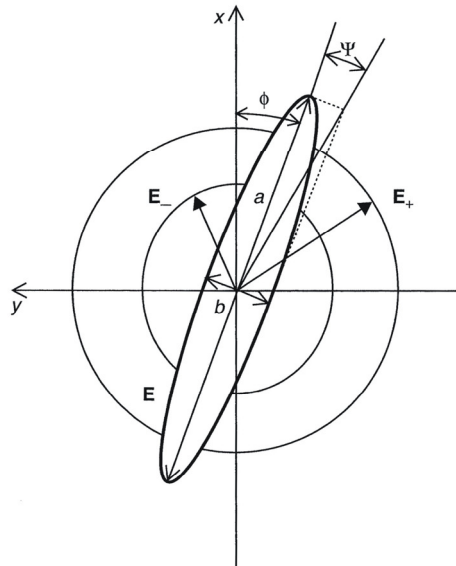


Abb. 9.1: Darstellung einer elliptisch polarisierten Welle<sup>69</sup>

$$E = \text{Re} \left\{ (E^0) \exp\left(\frac{-2\pi l k}{c}\right) \exp(i\Psi) \left[ \vec{e}_x \cosh\left(\frac{\Delta k \pi \nu l}{c}\right) + i \vec{e}_y \sinh\left(\frac{\Delta k \pi \nu l}{c}\right) \right] \right\} \quad (57)$$

mit  $k =$  Absorptionskoeffizient,  $\vec{e}_{x,y}$  = Einheitsvektoren um  $\Phi$  rotiert und  $\Psi = b/a$  (Abb. 9.1)

Für eine rcp-Welle (Abb. 9.2) gilt Gleichung 58. Dabei ist jedoch zu beachten, dass dies nur eine mögliche Notation, die von M. Born und E. Wolf<sup>146</sup>, zur Beschreibung einer rcp-Welle ist.<sup>70</sup> Weiter Definitionen stammen von R.P. Feynmann<sup>147</sup> bzw. D.S. Kliger<sup>148</sup>.

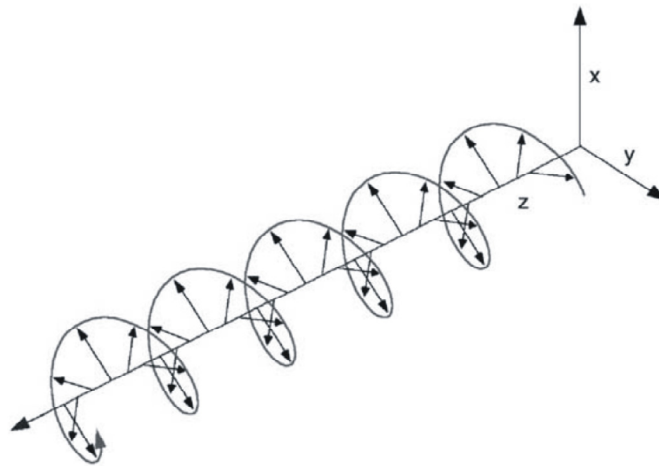


Abb. 9.2: x,y,z-Darstellung einer rcp Lichtwelle<sup>70</sup>

$$\vec{E}_{rcp} = E_0 \{ \sin(\omega t - kz + \Phi_0) \vec{i} + \cos(\omega t - kz + \Phi_0) \vec{j} \} \quad (58)$$

mit  $\omega = \text{Winkelfrequenz } (=2\pi\nu)$ ,  $k = \text{Wellenzahl } (=2\pi/\lambda)$ ,  $\lambda = \text{Wellenlänge}$ ,  $\Phi_0 = \text{Phasenverschiebung}$  und  $\vec{i}$  ( $\vec{e}_x$ ) bzw  $\vec{j}$  ( $\vec{e}_y$ ) als Einheitsvektoren entlang der x- bzw. y-Achse.

### 9.3 Abbildungen und Tabellen

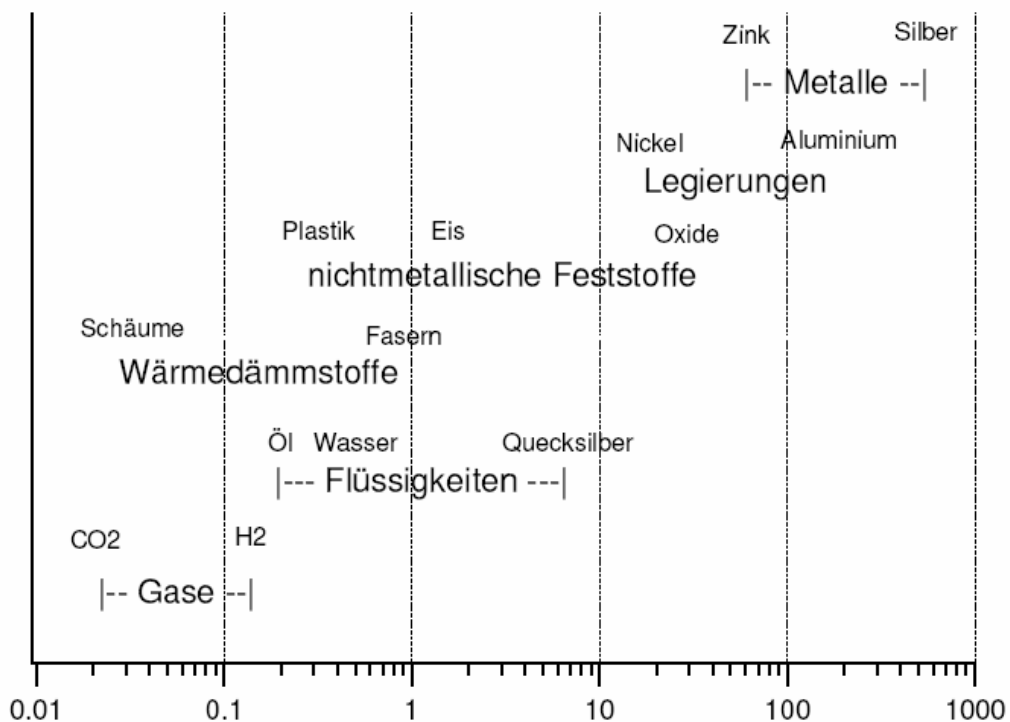


Abb. 9.3: Wärmeleitfähigkeiten für verschiedene Stoffe in W/(m\*K)<sup>56</sup>.

Tab. 9.1: Charakteristische Temperaturen einiger Gase

(T<sub>b</sub> = Siedetemp., T<sub>m</sub> = Schmelzpkt. und T<sub>tr</sub> = Tripelpkt.; aus Ref 60)

Gas	T <sub>b</sub> /K	T <sub>m</sub> /K	T <sub>tr</sub> /K
H <sub>2</sub> O	373,15	273,15	273,16
Xe	165,10	161,30	161,40
Kr	119,90	115,80	114,90
O <sub>2</sub>	90,10	54,40	54,36
Ar	87,20	83,80	83,81
N <sub>2</sub>	77,20	63,30	63,15
Ne	27,10	24,50	24,56
D <sub>2</sub>	23,70	18,70	18,69
H <sub>2</sub>	20,30	14,00	13,95
<sup>4</sup> He	4,21		
<sup>3</sup> He	3,19		

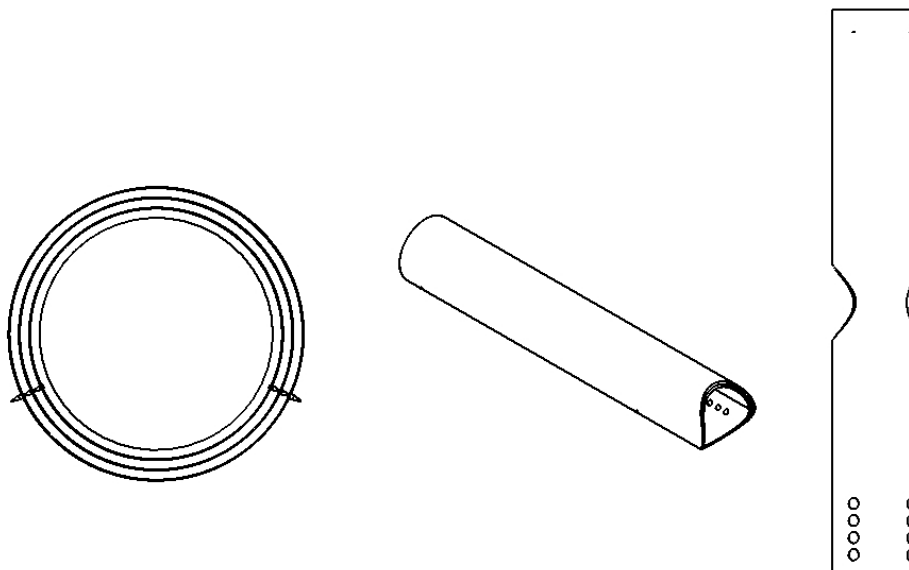


Abb. 9.4: Strahlenschilder: horizontal Frontansicht (links), horizontal Aufsicht (mitte) und vertikal seitliche Aufsicht (rechts)

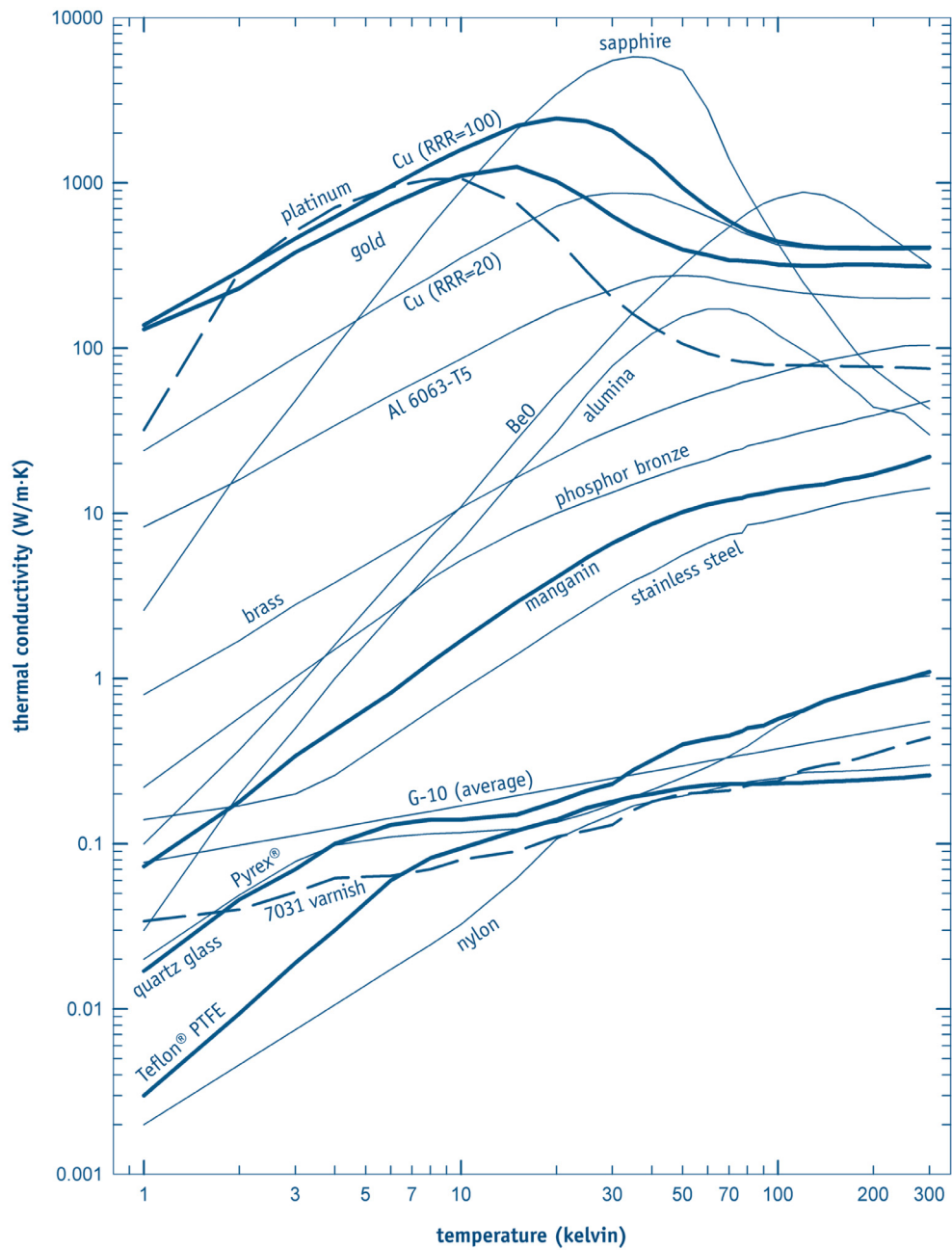
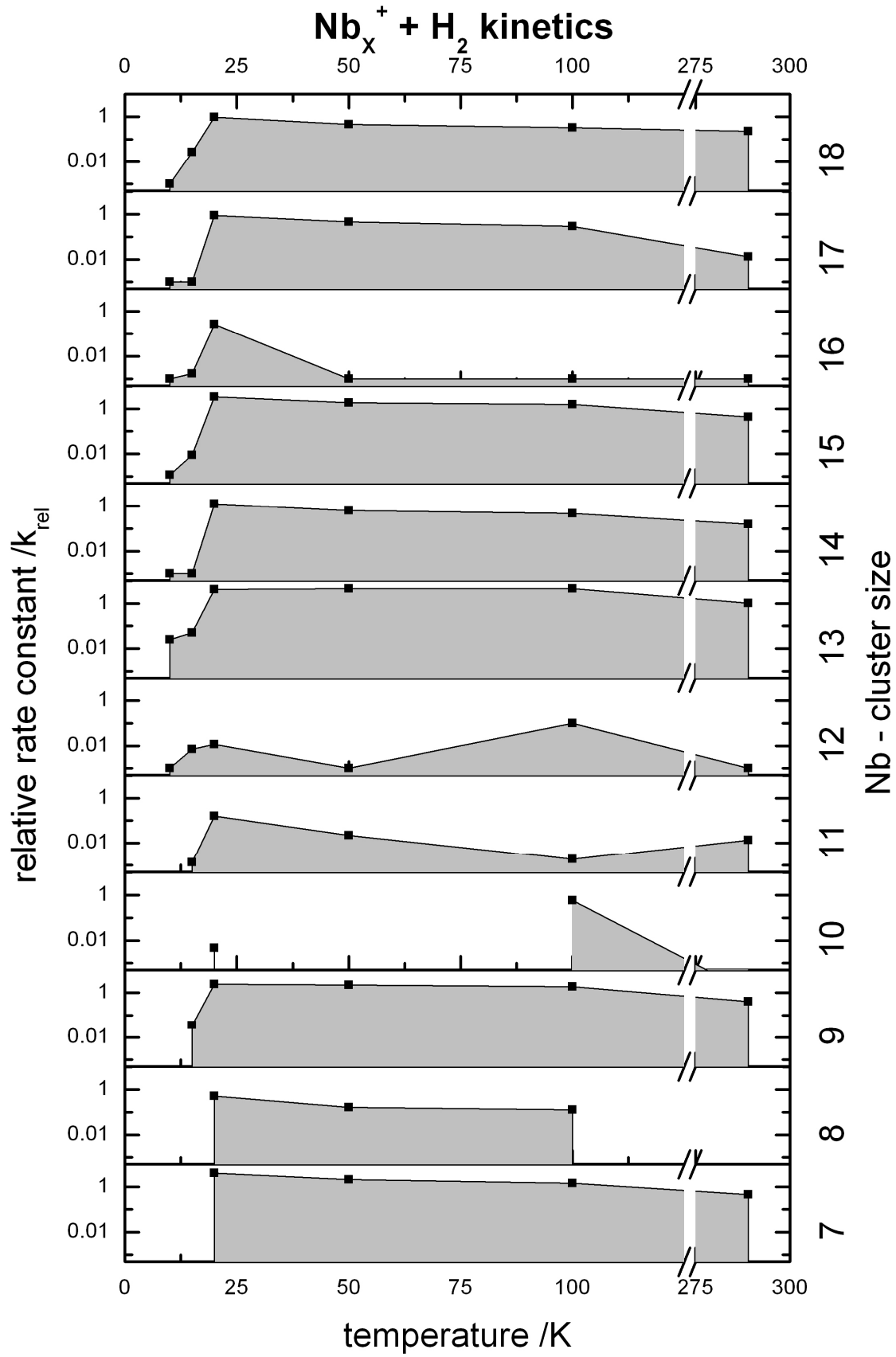
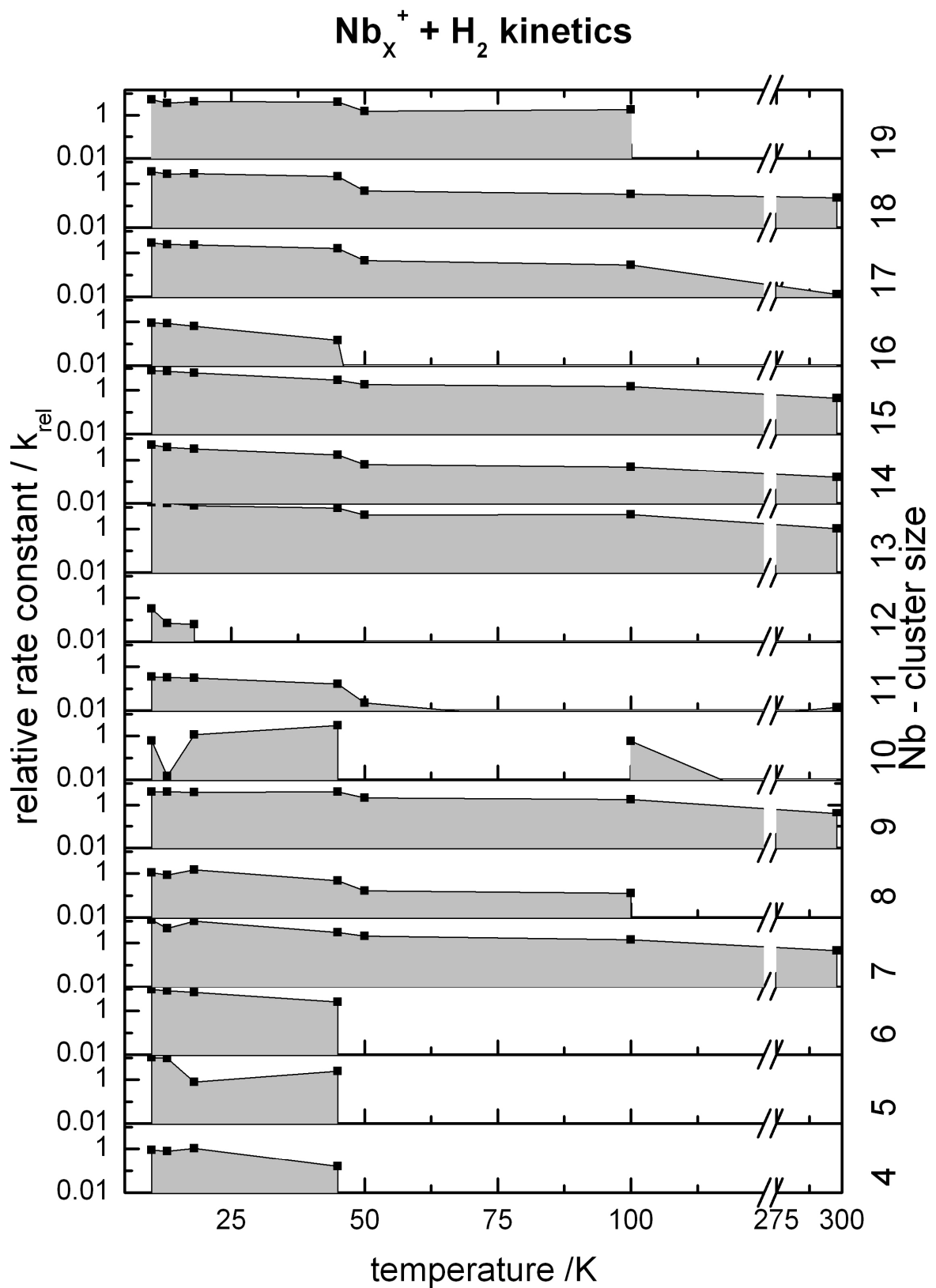


Abb. 9.5: Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit verschiedener Materialien  
(Quelle: Lakeshore Katalog , [www.lakeshore.com](http://www.lakeshore.com))

Abb. 9.6: Erste temperaturabhängige Nb<sub>x</sub><sup>+</sup>+H<sub>2</sub> Kinetiken

Darstellung: M. Tombers



Abb. 9.7: Variierte Messung der temperaturabhängigen  $\text{Nb}_x^+ + \text{H}_2$  Kinetiken

Darstellung: M. Tombers

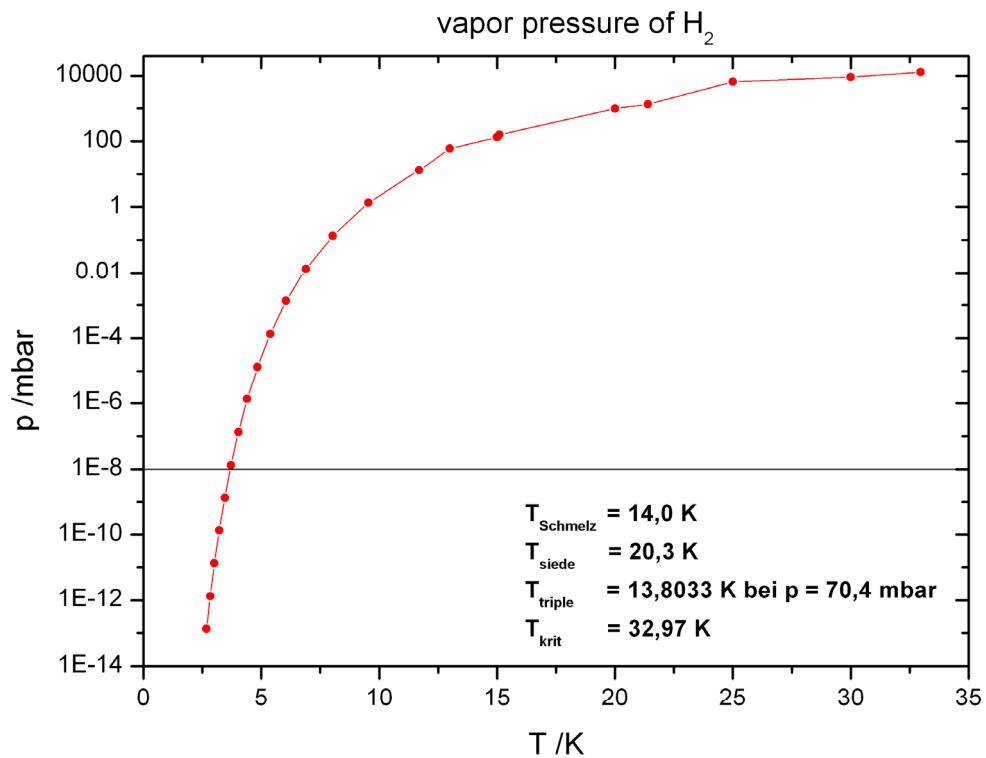


Abb. 9.8: Dampfdruckdiagramm von Wasserstoff bei tiefen Temperaturen.

Die Linie markiert den für den Versuch eingestellten H<sub>2</sub>-Druck.

Quelle: air liquide, aip.org; Darstellung: Prof. G. Niedner-Schatteburg, H. Kampschulte

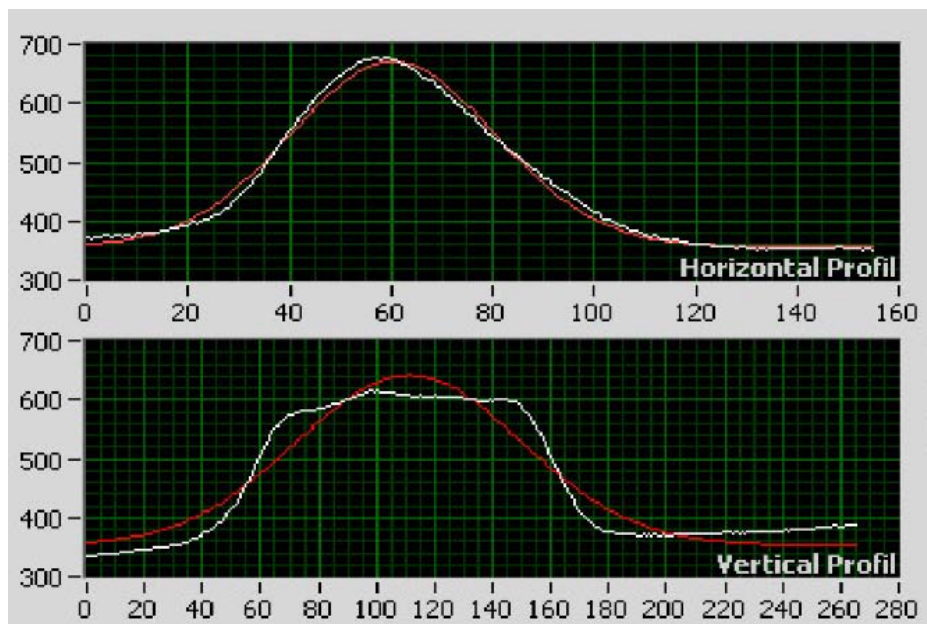


Abb. 9.9: Synchrotron Strahlprofil an der geplanten Stelle der FT-ICR-Zelle, gemessen vor Aufbau des Experimentes. Die Strahlbreite ergibt sich aus dem „Horizontal Profil“  $\text{FWHM} \times 10 = 500 \mu\text{m}$

[M.Neeb, eigen Mitteilung].

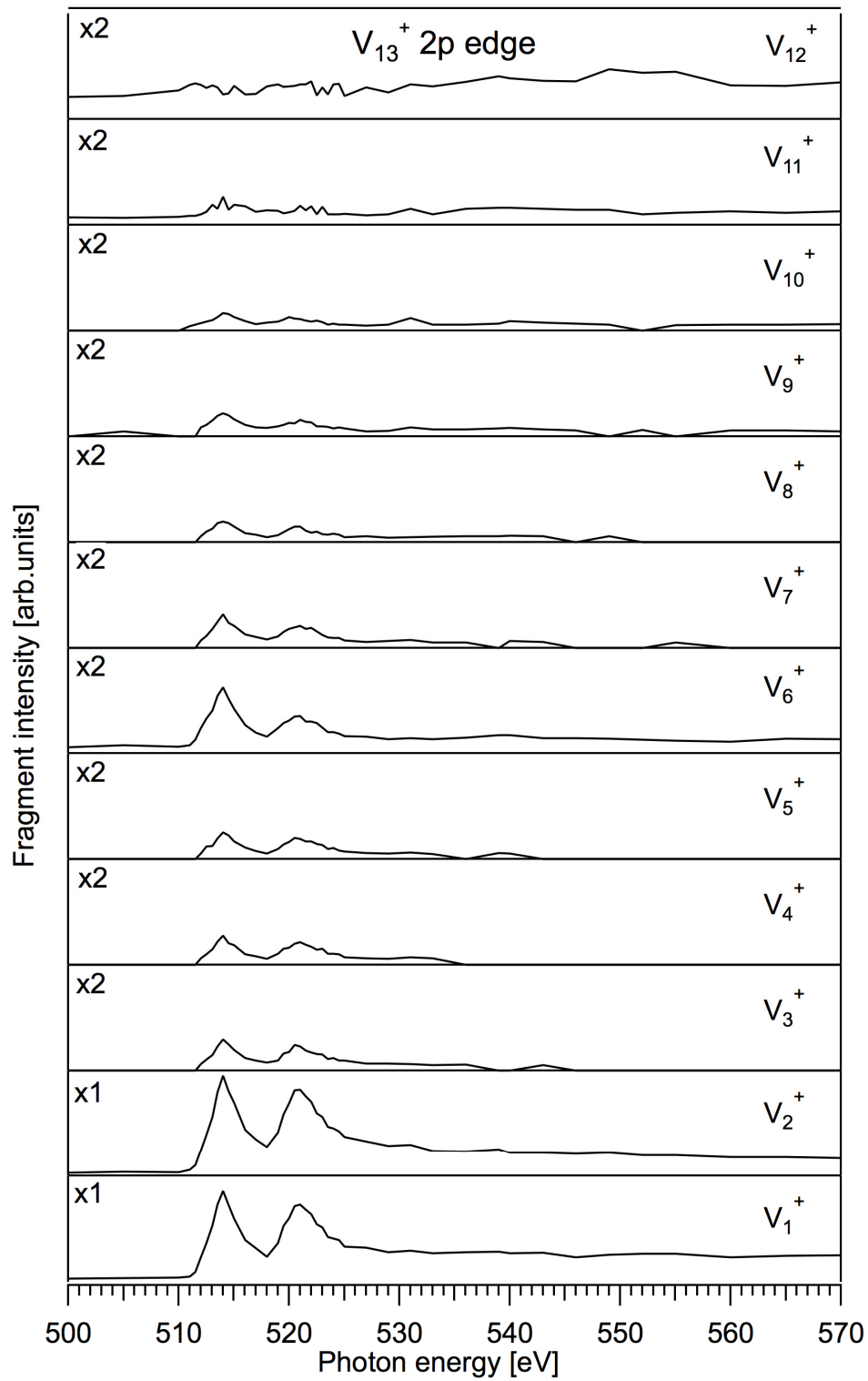


Abb. 9.10: Beiträge einzelner Fragmente zu einem Röntgen-Absorptionsspektrum. Die Intensitäten von  $V_{3}^{+}$  -  $V_{12}^{+}$  sind der Anschaulichkeit halber verdoppelt worden. Darstellung: S. Peredkov

## 10. Anhang

Publikation:

2011 *X-ray absorption spectroscopy of mass-selected transition metal clusters using a cyclotron ion trap: An experimental setup for measuring XMCD spectra of free clusters*

Peredkov, Sergey; Savci, Ali; Peters, Sven; Neeb, Matthias; Eberhardt, Wolfgang; Kampschulte, Heinrich; Meyer, Jennifer; Tombers, Matthias; Hofferberth, Bernd; Menges, Fabian; Niedner-Schatteburg, Gereon

Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena (2011)

## Danksagung

Als erstes möchte ich mich recht herzlich bei Herren **Prof. Dr. Niedner-Schatteburg** für die Möglichkeit zur Promotion und die Betreuung während dieser bedanken. Die ungewöhnliche Themenstellung, die Herausforderung diese zu bearbeiten, den vertiefenden Einblick in das universitäre Geschehen sowie die Sammlung von Erfahrungen durch das Arbeiten an und mit anderen und wissenschaftlich renommierten Forschungseinrichtungen sind für einen Wirtschaftskemiker nicht selbstverständlich.

Meinen ehemaligen Kolleginnen **Britta Pfeffer, Stephanie Jaberg** und **Anita Lagutshenkov** möchte ich recht herzlich für die Unterstützung, ehrlichen Kritiken, gegenseitigen Nerven-Räubereien und nicht zuletzt für die sehr schöne Zeit mit ihnen danken. Den Gastforschern **R. Parthasarati, Elango** und **V. Subramanian** danke ich für den Einblick in die südindische Kultur und ihre Freundschaft.

**Bernd Hofferberth** als ehemaligen Kollegen bin ich sehr dankbar für die Einführung in die vielen technischen Begrifflichkeiten, Kniffe und CAD-Programme und –Normen. Zusätzlich danke ich ihm natürlich für die freundliche Aufnahme in seinem Büro.

Meinen aktiven Kollegen **Lars Barzen, Fabian Menges, Christine Merkert, Jennifer Meyer** und **Matthias Tombers** danke ich recht herzlich für die schöne Zusammenarbeit und tatkräftige Unterstützung bei diversen apparativen und computertechnischen Problemen, ihrer Bereitschaft für mich einzuspringen, wenn ich auf Dienstreisen war, der Ehrlichkeit, der Möglichkeit sich gegenseitig die Nerven zu rauben und nicht zu letzt wegen der schönen und angenehmen Zeit mit ihnen.

Den Mitarbeitern vergangener Arbeitskreise **Mark Göbel, Ulrich Rösch, Matthias Stolte, Graziano Archetti** und **Thomas Weber, Markus Mang** aus dem Arbeitskreis Prof. van Wüllen sowie den Mitarbeitern des Arbeitskreises Prof. Dr. M. Gerhards danke ich für die sehr schöne Fluratmosphäre, den interessanten Flurfunk sowie die seltene aber immer sehr aufmunternde und gesellige Freizeitgestaltung und sportlichen Aktivitäten, welche leider in letzter Zeit mal wieder zu kurz kam.

Den Sekretärinnen **Inge Krull** (i.R.), **Sibylle Heieck** und **Hilde Seelos** möchte ich recht herzlich für die Unterstützung und Hilfestellung bei den vielen bürokratischen und organisatorischen Problemen und Fragestellungen danken.

Den Herren **Hartmut Schulze** und **Christoph Riehn** möchte ich für die angenehme Zusammenarbeit während der Studenten-Praktika danken.

Meinen Forschungs- und Vertiefungspraktikanten **Xinlai Xeng**, **Wjatscheslaw Gidt**, **Philipp Spindler** und **Matthias Tombers** für ihre tatkräftige Unterstützung bei den Vor- und Feinarbeiten an der Testapparatur sowie bei den Umbauten und den ersten kalten Messungen mit der neuen kalten Zelle.

Den geduldischen und fleißigen Herren der universitären Zentralen Metallwerkstatt, vertreten durch die Herren **W. Harter**, **L. Dick** und **A. Konn**, gebührt ein besonderer Dank. Die häufigen und regen Diskussionen mit ihnen haben mein Verständnis für CAD und technische Zeichnungen gefördert und viele Ideen zur Konstruktion der Kühlapparatur hervor gebracht.

Den Mitarbeitern bei CLIO am EPITOPES Projekt **Philippe Maitre**, **Joel Lemaire**, **Edith Nicol** und (dem Herren) **Andrea Mazzalai** möchte ich recht herzlich für die Unterstützung während meiner Aufenthalte dort in Paris danken.

Unseren Kollegen bei der Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH, Wilhelm-Conrad-Röntgen Campus BESSY II, ehemals BESSY II, **Matthias Neeb**, **Sergey Peredkov**, **Sven Peters**, **Ali Savci**, und **Peter Bischoff** danke ich recht herzlich für die hervorragende Zusammenarbeit und ihr Engagement. Ohne sie wäre das GAMBIT Projekt noch nicht so weit wie es jetzt ist bzw. dessen Realisierung nicht möglich gewesen. Dem *beamline* Techniker **Patrick Hoffmann** sowie der Nutzerkoordinatorin **Cornelia Stürze** danke ich für die Unterstützung und Freundlichkeit.

Den Herren **R. Zemeckis** und **B. Gale** sowie meinem sehr guten Freund **Arne Müller** möchte ich für den Begriff und, wie ich finde, schöneren Spitznamen für meine Kühlapparatur danken:

Sehr großer Dank gebührt meiner **Familie**. Ohne ihre Unterstützung, Geduld, Einsatz und Verzicht auf meine Anwesenheit in heimischen Gefilden, gerade zu schwierigen Zeiten, wäre der Zeitaufwand für die Promotion und somit diese nicht möglich gewesen. Vielen Dank.

## Lebenslauf

### Persönliche Angaben:

Heinrich Karl Pater Kampschulte  
17.08.1975 in Essen, Stadtteil Werden  
ledig, deutsche Staatsangehörigkeit

### Ausbildung:

#### *Schulbildung:*

1982 – 1986            Grundschule Schützenstraße, Solingen, NRW  
1986 – 1992            Gymnasium August-Dicke-Schule, Solingen, NRW  
1992 – 1993            Riverdale High School, Mt. Blanchard, OH, USA, Abschluß: Diploma  
1993 – 1996            Gymnasium August-Dicke-Schule, Solingen, NRW  
Schulabschluß 1996: Abitur

#### *Wehrdienst und zeitl. Überbrückung:*

07/1996 – 05/1997    Wehrdienst, 3./515 PzArtBtl. Kellinghusen, SH  
07/1997 – 09/1997    Betriebspraktikum bei der SURPRO GmbH, Wilster, SH

#### *Ausbildung:*

10/1997 – 03/2005    Studium der Wirtschaftschemie, Technische Universität Kaiserslautern  
09/2000: Vordiplom; Abschluß 03/2005: Diplom  
Thema der Diplomarbeit:  
„Standortverhalten privatwirtschaftlicher Unternehmen“

02/2006 – 05/2010    Promotion und wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich Chemie,  
Fachrichtung Physikalische Chemie, bei Herren Prof. Dr. G. Niedner-  
Schatteburg



## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit bestätige ich, Dipl.-Wirtschaftskem. Heinrich K. P. Kampschulte, dass die vorliegende Arbeit gemäß der Promotionsordnung des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern selbständig und mit den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen angefertigt wurde.

Kaiserslautern, im Mai 2011