

Steffen Dambach

**Laser-SNMS-Analysen an
Aerosol-Partikeln mit Hilfe eines neu
implementierten
VUV-Excimer-Lasersystems zur
Einphotonenionisierung**

- 2009 -

Experimentelle Physik

**Laser-SNMS-Analysen an
Aerosol-Partikeln mit Hilfe eines neu
implementierten
VUV-Excimer-Lasersystems zur
Einphotonenionisierung**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften im Fachbereich Physik
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von

Steffen Dambach

aus Ankum

- 2009 -

Dekan:	Prof. Dr. J. P. Wessels
Erster Gutachter:	Prof. Dr. H. F. Arlinghaus
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. H. Kohl
Tag der mündlichen Prüfung:	29.04.2009
Tag der Promotion:	29.04.2009

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Die Analyseverfahren: ToF-SIMS und Laser-SNMS	6
2.1.1	Der Zerstäubungsprozess	7
2.1.2	Photoionisierung zerstäubter Teilchen	13
2.1.3	Prinzip der Flugzeitmassenspektrometrie	19
2.1.4	Quantitative Beschreibung des Sekundärteilchenflusses	21
2.1.5	Statistische Verfahren zur Auswertung massenspektrometri- scher Analysen	23
2.2	Probensysteme	25
2.2.1	Anorganische Probensysteme	25
2.2.2	Organische Probensysteme	27
3	Experimenteller Aufbau	34
3.1	Die ToF-SIMS/Laser-SNMS-Apparatur	35
3.1.1	Primärionenquellen	36
3.1.2	Weitere Komponenten	36
3.1.3	Flugzeitmassenspektrometer	37
3.1.4	Detektorsystem und Registrierung	37
3.1.5	UV-Lasersystem für die nicht-resonante Multiphotonenionisie- rung	38
3.1.6	Analysezyklus	39
3.2	Implementierung und Inbetriebnahme des VUV-Lasersystems	40
3.2.1	Auswahl des VUV-Lasersystems	41
3.2.2	Zielsetzung für die Implementierung des VUV-Lasersystems	43
3.2.3	Realisierung	44
4	Charakterisierung des neuen VUV-Lasersystems	50
4.1	Transmissionsuntersuchungen in Abhängigkeit vom N ₂ -Durchfluss	50
4.2	Transmissionsverluste im Verlauf des Strahlengangs	52
4.3	Stufenlose Abschwächung der Pulsenergie	54
5	Ergebnisse und Diskussion	56

5.1	Analyse metallischer Modellsysteme	56
5.1.1	Präparation der metallischen Probensysteme	57
5.1.2	Vergleich der Ausbeute atomarer Neutralteilchen	58
5.1.3	Vergleich der Ausbeute diatomarer metallischer Cluster	64
5.2	Analyse organischer Modellsysteme	72
5.2.1	Präparation der aromatischen Probensysteme	73
5.2.2	SIMS-Analysen an Pyren, Anthracen und Naphthalin	74
5.2.3	Laser-SNMS-Analysen an Pyren, Anthracen und Naphthalin	77
5.2.4	Vergleich der Ausbeuten der molekularen Probensysteme	82
5.2.5	Untersuchungen zum Fragmentierungsverhalten	86
5.2.6	Identifizierung der einzelnen aromatischen Probensysteme	95
5.3	Analysen an Aerosol-Partikeln	103
5.3.1	Präparation der Aerosol-Proben	104
5.3.2	Bestimmung anorganischer Bestandteile der Aerosol-Partikel	105
5.3.3	Identifizierung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen auf Aerosol-Partikeln	110
6	Zusammenfassung und Ausblick	121
7	Summary	128
Anhang		133
	Literaturverzeichnis	133
	Abbildungsverzeichnis	142
	Tabellenverzeichnis	145

1 Einleitung

Zur Klärung von Ursachen und Folgen der weitreichenden Veränderungen der Umwelt wird in vielen Bereichen der Wissenschaft aktive und intensive Forschung betrieben. Eine Aufgabe besteht darin, über die komplexen Systeme und Beziehungen der Umwelt Wissen, Instrumente und Handlungskonzepte für Politik, Wirtschaft und Gesellschaft bereitzustellen, um zur Lösung konkreter Umweltprobleme beizutragen. So zeigen Umweltfaktoren unter anderem erheblichen Einfluss auf das Gleichgewicht der Regelsysteme im menschlichen Organismus und können unter bestimmten Bedingungen Krankheiten auslösen. Abschätzungen über derartige Krankheitsrisiken werden dabei insbesondere für Chemikalien wie flüchtige Kohlenwasserstoffverbindungen oder biotische Toxine durchgeführt.

So hat die amerikanische Umweltbehörde EPA¹ 16 Vertreter der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) als Leitsubstanzen in eine Liste umwelt- und menschengefährdender Chemikalien aufgenommen. *Stiftung Warentest* bemängelte nach einer Untersuchung hohe Anteile an polyzyklischen Kohlenwasserstoffen in einigen Handgriffen von Werkzeug und Gehäusen einiger Elektrogeräte als Gefahrenquelle für die Gesundheit [STIFTUNG WARENTEST 2006]. Die pathogene Wirkung einiger PAKs beruht dabei auf ihrer Karzinogenität, Veränderung des Erbguts oder Fortpflanzungsschädigung [SCHWIENING 1998]. Die Entdeckung dieser karzinogenen Wirkung führte dazu, dass diese immer noch freigesetzten Verbindungen lange Zeit als die bedeutendsten Umweltkarzinogene galten und von daher seit längerem Gegenstand intensiver Forschung sind.

Als weitere mögliche Belastungsquelle der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe für den Menschen treten zudem eingeatmete Partikel der Luft in Erscheinung. Nach Abschätzungen der Weltgesundheitsorganisation (WHO²) sind im Jahr 2000 europaweit mehr als 250.000 Menschen aufgrund der hohen Feinstaubbelastung frühzeitig verstorben [MORENO 2007]. Die EU-Luftqualitätsrichtlinie von 1999 schreibt bereits eine Senkung dieser Feinstaubbelastung vor, die in Deutschland unter anderem durch die Einrichtung von Umweltzonen in den großen Städten und Ballungsräumen erreicht werden soll.

¹Environmental Protection Agency

²World Health Organization

Die chemische Zusammensetzung einzelner Aerosol-Partikel lässt Rückschlüsse auf ihre Herkunft und ihre ökotoxikologische Wirkung zu. Die Ansprüche an ein geeignetes Analyseverfahren sind dementsprechend hoch. So sollen bei einer hohen Oberflächenempfindlichkeit mit Informationstiefen von wenigen Atom- beziehungsweise Moleküllagen eine Lokalisierung und eine mögliche Quantifizierung der atomaren und molekularen Bestandteile selbst bei niedrigsten Konzentrationen erfolgen. Durch die Analysen, bei denen über eine Vielzahl von Partikeln gemittelte Untersuchungen vorgenommen wurden, konnten bisher kaum Informationen über die komplexe Zusammensetzung einzelner Partikel gewonnen werden.

Die Anwendungsgebiete der massenspektrometrischen Analyse der durch Ionenbeschuss zerstäubten Oberflächenteilchen erstreckt sich mittlerweile über viele technologische und wissenschaftliche Bereiche der Oberflächenphysik und -chemie. So werden zum Beispiel neben der Mikroelektronik viele Probensysteme aus der biologischen und medizinischen Forschung, aber auch der Umweltanalytik untersucht. Die meisten Gruppen beschränken sich dabei auf die Untersuchung der positiv oder negativ geladenen Sekundärionen, deren Analyse bereits direkt durch den Zerstäubungsprozess möglich ist. Dieses Verfahren der Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) hat sich durch die mögliche Bestimmung elementarer und molekularer Bestandteile und deren lateraler Verteilung im Bereich $< 1 \mu\text{m}$ bei einer Vielzahl wissenschaftlicher Anwendungen etabliert. Allerdings werden bei diesem Verfahren lediglich die bereits intrinsisch ionisierten Teilchen der massenspektrometrischen Analyse zugänglich gemacht. Der Großteil der von einer Oberfläche zerstäubten Teilchen befindet sich jedoch im neutralen Zustand und wird hierbei nicht nachgewiesen. Zudem ist der intrinsische Ionisierungsprozess von der Beschaffenheit der Probenoberfläche abhängig. Bei diesem Ionisierungsmatrixeffekt hängt die Ausbeute an geladenen Sekundärteilchen stark von der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche ab. Dadurch sind quantitative Aussagen aufgrund der Sekundärionensignale erschwert, da die registrierten Signalintensitäten nicht die Konzentrationen an der Oberfläche widerspiegeln.

Um auch die zerstäubten Neutralteilchen massenspektrometrisch analysieren zu können, wurden bereits vor 30 Jahren verschiedene Methoden zur Nachionisierung der ungeladenen Sekundärteilchen entwickelt. Die Photoionisierungsverfahren zeichnen sich gegenüber der Nachionisierung mittels beschleunigter Elektronen durch deutlich höhere Ionisierungseffizienzen aus. Dabei können verschiedene Ionisierungsschemata für den Prozess verwendet werden. Neben der resonanten Anregung von Eigenzuständen, durch die dem Verfahren eine große Selektivität verliehen wird, gibt es vor allem nicht-resonante Nachionisierungsprozesse, bei denen atomare und molekulare Sekundärteilchen gleichermaßen parallel durch die Absorption von Photonen derselben Wellenlänge ionisiert werden können. Hierzu zählen zum einen die

nicht-resonante Multiphotonenionisierung (NRMPI³), bei der aufgrund der geringen Photonenenergien mehr als ein Photon für den Ionisierungsprozess notwendig ist. Aber auch die Einphotonenionisierung (SPI⁴), bei der die Photonenenergie eines Photons ausreicht, um das Atom oder Molekül vom Grundzustand in das Ionisierungskontinuum zu bringen, gehört zu den nicht-resonanten Schemata.

Bei der Laser-Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie (Laser-SNMS) werden die Neutralteilchen im Anschluss an den Zerstäubungsprozess oberhalb der Probe durch die Wechselwirkung mit Photonen ionisiert. Diese Entkoppelung des Ionisierungs- vom Zerstäubungsprozess erlaubt eine getrennte Betrachtung der einzelnen Prozesse. Auf diese Weise lassen sich vor allem die Einflüsse der Laserstrahlung bei der Wechselwirkung mit den zerstäubten Neutralteilchen detaillierter untersuchen. Dabei spielt neben dem Ionisierungsprozess von Atomen und Molekülen auch die mögliche Fragmentierung von Clustern und Molekülen eine Rolle. Unter der Voraussetzung, dass die Zusammensetzung der zerstäubten Neutralteilchen der Oberflächenkonzentration entspricht, lassen sich mit Hilfe der nicht-resonanten Ionisierungsschemata unter Verwendung von relativen Empfindlichkeitsfaktoren quantitative Elementanalysen durchführen. Diese Empfindlichkeitsfaktoren lassen sich zuvor durch Analysen an Modellsystemen bestimmen.

Ziel dieser Arbeit war es, an eine bestehende ToF⁵-SIMS/Laser-SNMS-Apparatur ein zweites Lasersystem zu integrieren, das die Analysemöglichkeiten im Bereich der nicht-resonanten Nachionisierungsprozesse neben den bestehenden Möglichkeiten der Multiphotonenionisierung auf den Prozess der Einphotonenionisierung erweitert. Die hohen notwendigen Laserleistungsdichten für die nicht-resonante Multiphotonenionisierung führen zwar zu einem effizienten Nachweis atomarer Bestandteile, sorgen aber bei der Analyse von Moleküle zu einem hohen Anteil an Fragmentierungsprodukten, die eine Identifizierung von Moleküle häufig erschwert. Mit Hilfe der Einphotonenionisierung sollte neben einer effektiven Nachionisierung der Atome zudem eine deutlich reduzierte Fragmentierungswahrscheinlichkeit der molekularen Probenbestandteile erreicht werden.

Die von dem neuen Lasersystem emittierte Wellenlänge mit 157 nm liegt im VUV⁶-Bereich und weist in diesem Bereich eine hohe Absorptionswahrscheinlichkeit durch den Sauerstoff in der Atmosphäre auf. Die Inbetriebnahme dieses neuen Lasersystems bedurfte somit einiger baulicher Maßnahmen im Bereich des Strahlengangs, um die Transmission der Strahlung vom Lasersystem zur Analyseapparatur durch eine Atmosphäre mit geringer Sauerstoffkonzentration zu ermöglichen. Dies sollte aber

³Non Resonant Multi-Photon Ionization

⁴Single-Photon Ionization

⁵Time-of-Flight

⁶Vakuum-Ultra-Violett

nicht zu einer Einschränkung der vielfältigen Einsatzmöglichkeiten der bestehenden Anlage führen.

Bei der Beschreibung der für das Verfahren der Laser-SNMS entscheidenden theoretischen Grundlagen wird zunächst neben dem Zerstäubungsprozess ein besonderer Wert auf die Wechselwirkung der Neutralteilchen mit Photonen gelegt. Die Realisierung und Charakterisierung des an die bestehende Apparatur integrierten neuen Lasersystems für die Einphotonenionisierung wird im Anschluss dargestellt.

Detaillierte Untersuchung an metallischen und organischen Modellsystemen wurden zum Vergleich der Nachionisierungsprozesse, aber auch zur Optimierung der Analysebedingungen durchgeführt. Dabei wurden in beiden Bereichen Modellsysteme gewählt, die aufgrund von Untersuchungen anderer Gruppen als Bestandteile der Aerosol-Partikel eine bedeutende Rolle spielen. Bei den Metallen wurden hierzu einige Übergangs- und Schwermetalle analysiert. Die Untersuchungen im Bereich der organischen Modellsysteme wurden an den polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen Naphthalin, Anthracen und Pyren durchgeführt. Die durch die Experimente an den Modellsystemen optimierten Analysebedingungen wurden auf die Untersuchungen an Aerosol-Partikeln übertragen, um hier sowohl metallische als auch organische Bestandteile einzelner Partikel identifizieren zu können.

2 Theoretische Grundlagen

Für die Analyse von Aerosol-Partikeln stellen sich an das zu wählende Analyseverfahren neben der Identifikation sowohl metallischer als auch organischer Bestandteile auch hohe Anforderungen an eine Quantifizierung und vor allem Lokalisierung der einzelnen chemischen Komponenten. Viele Gruppen, die sich in den letzten Jahrzehnten mit der Analyse von Aerosolen beschäftigt haben, konnten mit den von ihnen gewählten Verfahren meistens nur eine oder zwei dieser Anforderungen erfüllen. So benutzen ROGGE et. al. in ihren Arbeiten mit Hilfe einer Kombination von Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC/MS) eine empfindliche Methode zur Analyse von Stoffgemischen, die geringste Substanzmengen nachzuweisen erlaubt. Sie sind dabei aber auf die Analyse von gasförmigen oder sich bis zu 400 °C verdampfen lassende Komponenten beschränkt [ROGGE 1993]. Die Gruppe MORENA et. al. verwendet zur quantitativen und qualitativen Bestimmung von elementaren Bestandteilen der in Spanien gesammelten Aerosole ICP-AES¹ und ICP-MS² [MORENO 2006 A]. Zudem setzten sie für die Analyse von molekularen Bestandteilen Fluoreszenz-Verfahren ein [MORENO 2006 B]. Zur Bestimmung von Analytkonzentrationen benutzten HELD et. al. das nasschemische Verfahren der Fließinjektionsanalyse (FIA) [HELD 2002].

Aufgrund der Komplexität der Zusammensetzung von Aerosol-Partikeln und deren Wechselwirkung mit der Atmosphäre erscheint es nicht ausreichend, Analysen an Volumenproben zur eindeutigen Identifizierung zu nutzen. Die chemische Zusammensetzung von individuellen Partikeln lässt sich nur durch eine Analysemethode erreichen, die die Untersuchung der Zusammensetzung einzelner Partikel erlaubt. Bei der Analyse von organischen und anorganischen Bestandteilen auf Aerosolen nutzten PETERSON und TYLER bereits die statische Sekundärionenmassenspektrometrie zur Abbildung einzelner Partikel [PETERSON 2002]. In ersten Analysen an atmosphärischen Partikeln im Rahmen von Laser-SNMS-Untersuchungen konnte von PETERSON et. al. das Potential der massenspektrometrischen Analyse von Neutralteilchen an derartigen Probensystemen angedeutet werden [PETERSON 2006]. Auch die mit hoher Ortsauflösung betriebenen Verfahren ToF-SIMS und Laser-SNMS können dabei nicht alle Anforderungen an derartige Analysen erfüllen. So

¹Inductively Coupled Plasma - Atom Emission Spectroscopy

²Inductively Coupled Plasma - Mass Spectroscopy

ist eine eindeutige Quantifizierung der einzelnen Substanzen mit diesen Verfahren ohne exakte Referenzproben schwierig zu erfüllen. Durch die vergleichende Analyse an Modellsystemen kann man dieser Anforderung mit Einschränkungen nachkommen. Vor allem sind die hohe Empfindlichkeit und Dynamik bei der Analyse von sowohl organischen als auch anorganischen Substanzen gegenüber vielen anderen Verfahren als großer Vorteil für einen Nachweises von bereits geringen Konzentrationen anzusehen.

Um die Analysen der Aerosol-Partikel interpretieren und auswerten zu können, ist neben den Prinzipien der Sekundärteilchen-Massenspektrometrie ein Verständnis der Zerstäubungs- und Photoionisierungsprozesse sowohl an organischen als auch an anorganischen Probensubstanzen erforderlich.

2.1 Die Analyseverfahren: ToF-SIMS und Laser-SNMS

Die Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS) und die Laser-Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie (Laser-SNMS) sind empfindliche physikalische Methoden zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung von Festkörperoberflächen mit hoher Lateralauflösung. Die beiden Verfahren basieren auf der massenspektrometrischen Analyse von Sekundärteilchen, die infolge der Anregung der Festkörperoberfläche durch Ionenbeschuss desorbiert werden.

Die Analyse durch Flugzeitmassenspektrometrie erfolgt aufgrund der definierten

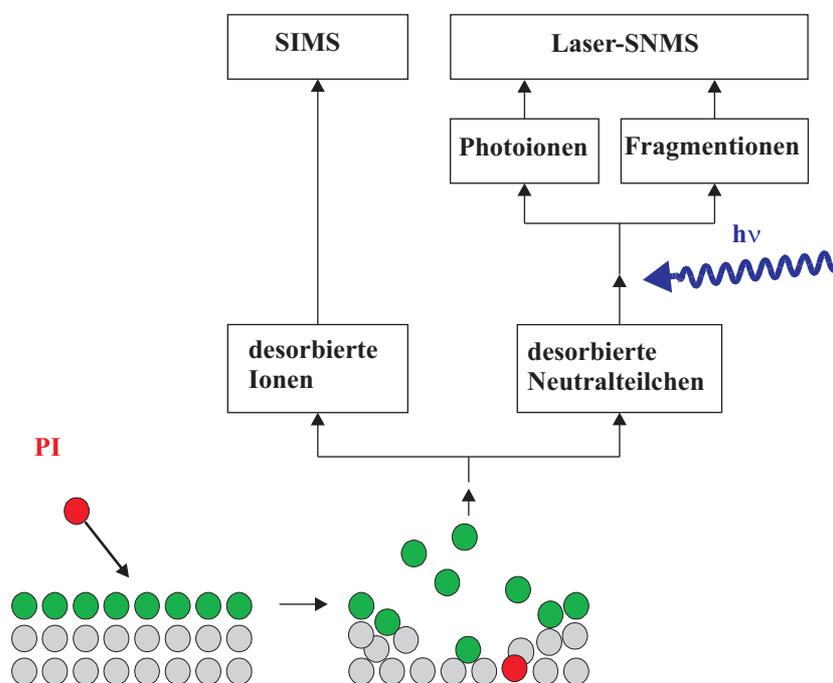


Abbildung 2.1: Schema der massenspektrometrischen Analyseverfahren ToF-SIMS- und Laser-SNMS. Teilchen-desorption erfolgt dabei durch Primärionenbeschuss (PI)

Wechselwirkung der Sekundärteilchen mit elektrostatischen Feldern und erfordert daher notwendigerweise die Ionisierung der Sekundärteilchen.

In Abbildung 2.1 ist die Gliederung des Verfahrens in die drei grundlegenden Prozesse zu erkennen. Dem massenspektrometrischen Analyseprozess gehen der Zerstäubungs- und der Ionisierungsprozess voraus. Im linken Zweig des Schemas ist das Verfahren der SIMS dargestellt, in dem die durch den Zerstäubungsprozess aus den obersten Monolagen der Probenoberfläche bereits intrinsisch ionisierten Sekundärteilchen analysiert werden. Auf der rechten Seite ist das Analyseschema der Sekundärneutralteilchen abgebildet, bei denen im Anschluss an den Zerstäubungsprozess die neutralen Teilchen durch Laser-Nachionisierung der massenspektrometrischen Analyse zugänglich gemacht werden. Durch diesen Wechselwirkungsprozess mit den Photonen kann es zudem zu Fragmentierungsprozessen in kleinere Molekülfragmente beziehungsweise atomare Bestandteile kommen, die in ionisierter Form ebenfalls im Rahmen der Massenspektrometrie untersucht werden.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der massenspektrometrischen Analyse atomarer und molekularer Neutralteilchen. Deshalb erfolgt hier neben dem Prozess der Zerstäubung eine genauere Betrachtung der Prozesse der Ionisierung und der Fragmentierung bei der Wechselwirkung mit Photonen, die für die Bildung der Ionen von entscheidender Bedeutung sind.

2.1.1 Der Zerstäubungsprozess

Die Anregung der Festkörperoberfläche erfolgt im Rahmen der massenspektrometrischen Analyse durch Ionenbeschuss mit Energien im keV-Bereich. Während ein geringer Teil dieser Primärionen an der Oberfläche reflektiert wird, dringt der überwiegende Teil in den Festkörper ein und überträgt seine Energie durch elastische und inelastische Stöße auf die Atome und Moleküle des Festkörpers. Neben der Emission von Photonen und Elektronen durch elektronische und vibratorische Anregung der Oberfläche kommt es dabei zur Desorption von geladenen und neutralen Atomen und Molekülen aus den obersten Monolagen des Festkörpers.

Nicht nur nach einer Zerstäubung, sondern auch durch das Fragmentieren oder Implantieren in tiefere Substratschichten liegen Teilchen nach dem Primärionenbeschuss nicht mehr an der Oberfläche vor. Berücksichtigt man dies, lässt sich die Gesamtzahl der nicht mehr an der Oberfläche vorhandenen Teilchen durch die Abbaubausbeute Y_D ausdrücken. Diese gibt das Verhältnis der von der Oberfläche entfernten Teilchen zur aufgetragenen Anzahl an Primärionen wieder. Nach SCHNIEDERS entspricht diese Abbaubausbeute vor allem für anorganische Probensysteme dabei nahezu der Sputterausbeute Y_A [SCHNIEDERS 1999]:

$$Y_A = \frac{\text{Zahl der zerstäubten Teilchen}}{\text{Zahl der Primärionen}} \quad (2.1)$$

Die Desorption der Sekundärteilchen kann dabei sowohl durch einen direkten Stoß (*direct-knock-on*) als auch durch binäre Stöße mit weiteren Targetatomen unter Ausbildung einer Stoßkaskade erfolgen.

Beim *direct-knock-on*-Mechanismus kommt es durch den direkten Energieübertrag zwischen Primärion und den Atomen beziehungsweise Molekülen des Festkörpers zu einer erheblich höheren Energiedeposition an der Oberfläche als zur Überwindung der Oberflächenbindungsenergie E_B notwendig wäre. Bei den aus diesem Prozess resultierenden elektronisch, vibratorisch und rotatorisch angeregten Sekundärteilchen kann es selbst nach erfolgter Emission noch zur Dissoziation kommen [SOHN 2003].

Bei dem von SIGMUND entwickelten Modell der linearen Stoßkaskade trifft das Primärion mit einer Energie von einigen keV auf die Festkörperoberfläche und gibt dort durch elastische und inelastische Stöße seine Energie an die Targetatome ab. Die so angeregten Atome (*primary recoils*) geben ihre Energie ihrerseits durch Stöße an weitere Atome (*secondary recoils*) ab. So bildet sich um den Einschlagspunkt des Primärions eine Stoßkaskade mit einer Reichweite von einigen nm aus, die eine Lebensdauer von 10^{-12} s bis 10^{-11} s hat [LIPINSKY 1995].

Die Emission von Sekundärteilchen erfolgt dabei im Rahmen der sich so ausbildenden Stoßkaskade, wenn der auf sie übertragene Impulsbetrag in Richtung der Oberflächennormalen und die damit verbundene Energie groß genug ist, um die Oberflächenbindungsenergie E_B zu überwinden. Aufgrund der Tatsache, dass diese niederenergetischen *secondary recoils* den größten Teil der Sekundärteilchen ausmachen, können die emittierten Teilchen nur hauptsächlich aus den obersten Monolagen stammen [HAGENHOFF 1993].

2.1.1.1 Verteilung zerstäubter atomarer Neutralteilchen

Der Zerstäubungsprozess atomarer Neutralteilchen aus Festkörperoberflächen lässt sich gut mit der Theorie nach SIGMUND beschreiben. Experimentell beobachtet man für die Zerstäubung von Elementen, dass die Zerstäubungsausbeute sowohl vom Material als auch von der Beschussmasse und der kinetischen Energie der Primärteilchen abhängt [HELLWEG 2007]. Ferner beeinflusst der Winkel, unter dem das Primärteilchen auf die Oberfläche trifft, die Anzahl von der Oberfläche zerstäubter Teilchen. Für senkrechten Beschuss der Probenoberfläche resultiert aus der Isotropie des Festkörpers eine Kosinusverteilung für die emittierten Sekundärteilchen [DENNIS 1972]:

$$\frac{dN}{d\Omega} = \frac{1}{\pi} \cos \varphi \quad (2.2)$$

φ ist dabei der Winkel zwischen der Oberflächennormalen und der Emissionsrichtung. Ausgehend vom senkrechten Einfall nimmt mit größerem Einfallswinkel die Anzahl zerstäubter Sekundärteilchen pro Primärion zu, durchläuft zwischen 60° und 70° ein Maximum und fällt für fast 90° Einfallswinkel auf Null ab [WITTMAACK 1992].

Die Energieverteilung der zerstäubten atomaren Sekundärteilchen wird bei festem Emissionswinkel in Abhängigkeit von der Bindungsenergie E_B durch eine *Thompson*-Verteilung beschrieben [THOMPSON 1968]:

$$\frac{dN}{dE} = 2 E_B \frac{E}{(E + E_B)^3} \quad (2.3)$$

Aus dem Maximum dieser Verteilung, welches sich bei der halben Bindungsenergie befindet, lässt sich die wahrscheinlichste Geschwindigkeit \hat{v} der emittierten Teilchen bestimmen:

$$\hat{v} = \sqrt{\frac{E_B}{m}} \quad (2.4)$$

2.1.1.2 Bildung von Metall-Clustern durch den Zerstäubungsprozess

Neben atomaren Sekundärteilchen können infolge des Primärionenbeschusses ebenfalls Metall-Cluster von sauberen, metallischen Probenoberflächen emittiert werden. Der physikalische Mechanismus, der einer durch Primärionenbeschuss induzierten Emission von Metall-Clustern zu Grunde liegt, ist noch kaum verstanden. Neben den im Rahmen der Stoßkaskaden-Theorie von SIGMUND beschriebenen Stoßprozessen innerhalb des Festkörpers spielen bei den Clustern zusätzliche innermolekulare Bindungsenergien sowie Vibrations- und Rotationszustände eine Rolle.

In der Literatur werden für den möglichen Emissionsprozess von Clustern grundsätzlich zwei unterschiedliche Mechanismen diskutiert. Zum einen geht es dabei um die direkte Emission von Clustern aus der Oberfläche und zum anderen um die Cluster-Bildung als statistischer Agglomerationsprozess oberhalb der Oberfläche von unabhängigen, aus dem Festkörper gelösten Atomen [HOFER 1991]. WUCHER stellte in seinen Untersuchungen fest, dass dieses ACM³ sich am ehesten eignet, die Bildung von homonuklearen Dimeren und Trimeren zu erklären [WUCHER 2002].

³Atomic Combination Model

Damit zwei neutral emittierte Atome in Wechselwirkung zueinander treten können, um eine Bindung auszubilden, sind die Abstände der Atome zueinander von entscheidender Bedeutung. Die einzelnen Bereiche der chemischen Bindung in Abhängigkeit der Kernabstände sind in Abbildung 2.2 dargestellt. Zur Bildung eines stabilen Moleküls mit kovalenter Bindung aus zwei neutralen Atomen bei einem Kernabstand r_e – im Minimum der Potentialkurve – tragen im wesentlichen zwei physikalische Effekte bei:

- Die räumliche Umordnung der Wahrscheinlichkeitsverteilung der atomaren Valenzelektronen führt zu einer höheren Elektronendichte zwischen den Atomen. Dadurch kommt es zu einer elektrostatischen Anziehungskraft zwischen den positiven Atomrümpfen und der negativen Elektronenwolke.
- Bei der chemischen Bindung teilen sich die beiden Atome ein Valenzelektron, was im Rahmen der LCAO⁴ durch die Beschreibung einer Molekülwellenfunktion als Linearkombination atomarer Orbitale erfolgt. Die größere räumliche Ausdehnung des Molekülorbitals gegenüber den Atomorbitalen führt zu einer Verringerung der mittleren kinetischen Energie der an der Bindung beteiligten Elektronen, was zu dem Minimum der Potentialkurve in Abbildung 2.2 führt.

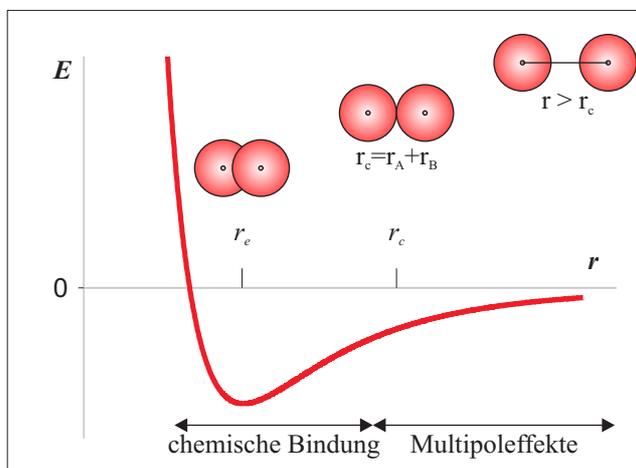


Abbildung 2.2: Bereich der chemischen Bindung für $r > r_A + r_B$ und der Multipoleffekte bei größeren Kernabständen [DEMTRÖDER 1996]

Neben der auf den beiden oben beschriebenen Effekten beruhenden kovalenten Bindung, deren Einfluss für $r > r_A + r_B$ immer mehr abnimmt, käme für die Betrachtung von Molekülbindungen bei Dimeren noch die *van-der-Waals-Bindung* zwischen zwei neutralen, polarisierten Atomen in Betracht. Diese sind aber zum einen sehr schwach und zum anderen sehr kurzreichweitig, da die anziehende Wirkung mit $1/r^6$ abfällt [DEMTRÖDER 1996].

Im Rahmen des ACM ergibt sich somit aus statistischen Überlegungen heraus, dass die Bildungswahrscheinlichkeit eines Clusters M_x proportional zur Potenz x der Zerstäubungsausbeute ist. Dadurch erhält man für die Bildung von Dimeren aus

⁴Linear Combination of Atomic Orbitals

Zweikomponentensystemen AB, bei denen in vielen Fällen geringe Massenunterschiede vorliegen, für die partiellen Zerstäubungsausbeuten Y_i der Dimere folgende Relationen [LIPINSKY 1995]:

$$Y_{A_2} \propto Y_A^2 \quad Y_{B_2} \propto Y_B^2 \quad Y_{AB} \propto Y_A \cdot Y_B \quad (2.5)$$

Die Emission von Clustern mit höheren Anzahlen n an Atomen von monoatomaren Oberflächen beschreiben WUCHER [WUCHER 2002] und URBASSEK [URBASSEK 2001] mithilfe eines Exponentialgesetzes, nach dem der *detected yield* Y_{M_n} der jeweiligen Cluster am emittierten Sekundärteilchenfluss gegeben ist durch:

$$Y_{M_n} \propto n^{-\delta} \quad (2.6)$$

Dabei liegt der Wert für δ zwischen 4 und 9 und hängt sowohl von den Beschussbedingungen als auch vom Probenmaterial ab. Im Einklang mit dem ACM zeigt sich zudem, dass bei hohen Zerstäubungsausbeuten niedrigere Werte für δ und damit ein größerer Anteil an Clustern im Sekundärteilchenfluss auftreten.

2.1.1.3 Verteilung zerstäubter molekularer Neutralteilchen

Die atomistische Theorie der linearen Stoßkaskade lässt sich nur bedingt auf molekulare Dünnschichten und organische Materialien anwenden. Bei der Zerstäubung molekularer Oberflächen spielen weitgehend unbekannte intra- und intermolekulare Wechselwirkungen, sowie zusätzliche elektronische, vibratorische und rotatorische Anregungen eine Rolle. Sie liefert aber dennoch eine qualitative Vorstellung über die Molekülemissionsprozesse von Festkörperoberflächen.

Entscheidend für die Molekülemission von Festkörperoberflächen ist der Übertrag der durch die Primärionen eingebrachten Energie. BENNINGHOVEN hat im Rahmen seines *precursor*-Modells einen Erklärungsansatz geliefert, mit dem er nicht nur die Zerstäubung von elementaren Probenoberflächen erklärt, sondern auch die Desorption von molekularen Oberflächenteilchen und deren Fragmentierung verstanden werden kann [BENNINGHOVEN 1983; BENNINGHOVEN 1987].

Die Energieverteilung an der Oberfläche eines Festkörpers als Funktion des Abstandes zum Einschlagsort des Primärteilchens ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Die Oberfläche lässt sich dabei um den Einschlagsort des Primärions in drei Bereiche unterteilen, deren Grenzen durch die Oberflächenbindungsenergie E_B und die Fragmentierungsenergie E_F definiert werden. Im Bereich $r > r_B$ reicht die übertragene Energie nicht aus, um die Oberflächenbindungsenergie zu überwinden. In

diesem Bereich kommt es somit nicht zu einer Zerstäubung von Molekülen. Bei bekannter Oberflächenbindungsenergie eines Teilchens kann eine Kreisfläche mit $r \leq r_B$ um den Einschlagsort des Primärteilchens definiert werden. Innerhalb dieser

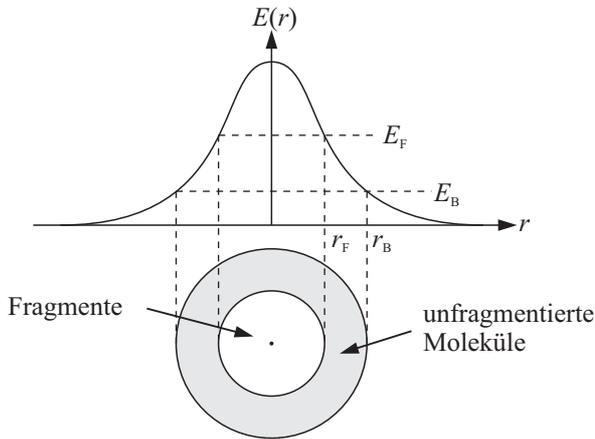


Abbildung 2.3: Statistisch gemittelte Energieverteilung an der Oberfläche eines Festkörpers als Funktion des Abstandes r zum Einschlagort der Primärionen. E_F entspricht der Fragmentierungsenergie, E_B der Bindungsenergie

reicht die deponierte Energie E aus, um zur Desorption des Teilchens zu führen. Dieser Bereich der möglichen Emission von Teilchen lässt sich nochmals unterteilen in einen Bereich in unmittelbarer Nähe des Einschlagsortes mit $0 \leq r \leq r_F$, in dem die Sekundärteilchen überwiegend durch den *direct-knock-on*-Mechanismus gebildet werden [SOHN 2003].

Durch die hohen Energieüberträge mit $E \geq E_F$ entstehen aus diesem Bereich größtenteils atomare Teilchen, kleine Cluster und Molekülfragmente. Im zweiten Bereich mit $r_F < r \leq r_B$ erfolgt die Emission der Sekundärteilchen überwiegend durch die Stoßkaskade, so dass die geringeren Energieüberträge im Bereich $E_F > E \geq E_B$ an die Moleküle der Oberfläche abgegeben werden. Dadurch kann es in diesem Bereich zur Emission intakter Moleküle kommen [SCHRÖDER 2006].

Aufgrund der Tatsache, dass Moleküle bei hoher innerer Anregung auch in der Gasphase noch durch intramolekulare Prozesse fragmentieren können, fällt die Energieverteilung desorbiertener Moleküle zu hohen Energien E schneller ab als die Thompson-Verteilung. Es hat sich gezeigt, dass die Energieverteilung der zerstäubten Moleküle dabei durch eine *Maxwell-Boltzmann*-Verteilung angenähert werden kann [SCHRÖDER 2006]:

$$\frac{dN}{dE} = \sqrt{\frac{4 E}{\pi E_M^3}} \exp\left(-\frac{E}{E_M}\right) \quad (2.7)$$

Dabei ist E_M ein Verteilungsparameter mit der Dimension einer Energie.

2.1.2 Photoionisierung zerstäubter Teilchen

Die Ionisierung ist Voraussetzung und damit Ausgangspunkt jeder massenspektrometrischen Analyse. Somit ist dieser Prozess entscheidend für die gesamte Effizienz des Analyseverfahrens. Im Rahmen der SIMS werden die durch den Primärionenpuls generierten und bereits intrinsisch ionisierten Sekundärteilchen analysiert. Um auch die zerstäubten Neutralteilchen der massenspektrometrischen Analyse zugänglich zu machen, werden diese im Anschluss an ihre Zerstäubung von der Oberfläche nachionisiert. Die Effizienz des Verfahrens wurde deutlich gesteigert, als in Folge der Entwicklung leistungsstarker Lasersysteme in den 1980er Jahren immer mehr Augenmerk auf die Photoionisierung gelegt worden ist. Diese bietet im Gegensatz zur Elektronenstoßionisierung aufgrund hoher Photonendichten im Nachionisierungsvolumen um einige Größenordnungen höhere Ionisierungswahrscheinlichkeiten [MÖLLERS 1996].

Die Anforderungen an ein Laser-Nachionierungsverfahren werden dabei durch die jeweilige Anwendung bestimmt. Neben der gewünschten hohen Ionisierungsausbeute kommt der Selektivität und, insbesondere bei der Analyse von molekularen Oberflächen, dem den Ionisierungsprozess stets begleitenden Prozess der Fragmentierung eine besondere Bedeutung zu. Dabei kann die Möglichkeit, den Grad der Fragmentierung

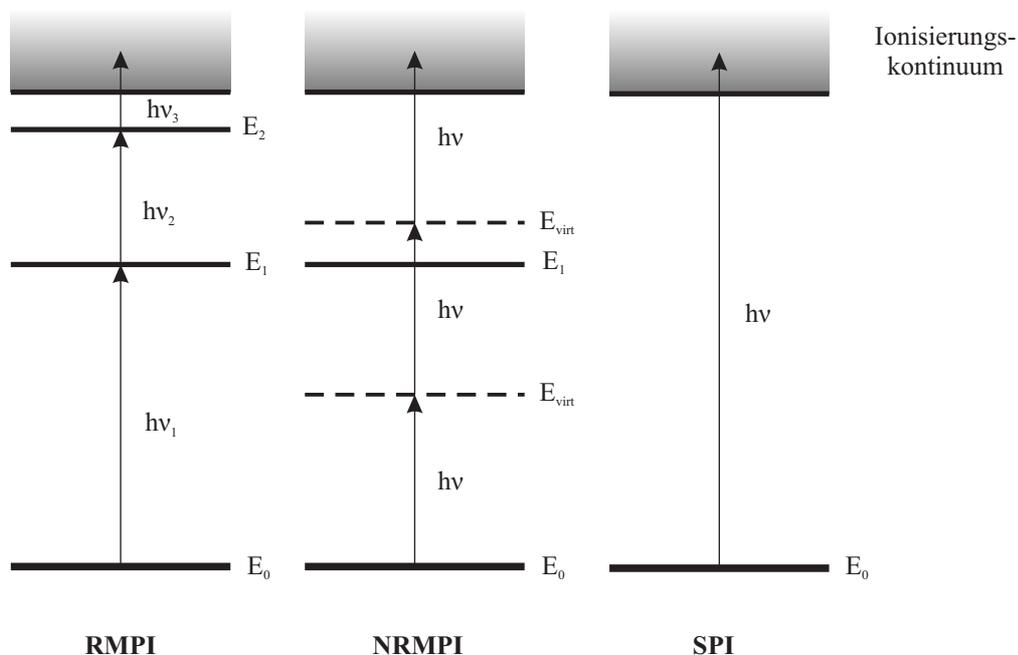


Abbildung 2.4: Ionisierungsschemata:

Resonante Multiphotonenionisierung (**R**esonant **M**ulti-**P**hoton **I**onization), Nicht-resonante Multiphotonenionisierung (**N**on-**R**esonant **M**ulti-**P**hoton **I**onization) und Einphtonenionisierung (**S**ingle-**P**hoton **I**onization)

tierung durch experimentell leicht zu beeinflussende Größen wie die Photonendichte im Ionisierungsvolumen oder die Wellenlänge zu variieren, bei der Analyse großer organischer Moleküle eine entscheidende Rolle spielen.

Bedingung für die Ionisierung eines zerstäubten Neutralteilchens ist die Absorption einer ausreichenden Energiemenge im Wechselwirkungsbereich mit den Photonen, so dass das Ionisierungspotential überwunden wird. Die Photoionisierung kann dabei über drei unterschiedliche Prozesse erfolgen, die in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt sind.

Bei der RMPI⁵ lässt sich durch eine Abstimmung der verwendeten Wellenlängen der Laserstrahlung auf die Energiedifferenzen zwischen reellen Eigenzuständen desorbiert Neutralteilchen eine gezielte Anregung dieser Energieniveaus und somit eine hohe Selektivität erreichen. Nach ARLINGHAUS et. al. kann diese Methode aufgrund ihrer hohen Nachweiseffizienzen im Bereich der Ultrapurenelementanalyse effektiv eingesetzt werden [ARLINGHAUS 1990; ARLINGHAUS 1997].

Sowohl bei der NRMPI als auch bei der SPI handelt es sich dagegen um nicht-resonante Nachionisierungsprozesse, die sich vor allem durch ihre fehlende Selektivität auszeichnen und damit die Möglichkeit zur Übersichtsanalyse bieten. Im Falle der NRMPI kommt es durch Absorption von mehreren Photonen gleicher Wellenlänge zur zwischenzeitlichen Besetzung von virtuellen Zwischenzuständen, deren mittlere Lebensdauern im Bereich $t < 10^{-15}$ s liegen [TERHORST 1994]. Für die Einphotonenionisierung reicht die Photonenenergie eines absorbierten Lichtquants aus, um das Neutralteilchen direkt aus dem Grundzustand ins Ionisierungskontinuum zu überführen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die beiden nicht-resonanten Nachionisierungsmöglichkeiten für die Analyse desorbierter Atome und Moleküle eingesetzt. Deshalb soll im Folgenden etwas detaillierter darauf eingegangen werden. Für eine ausführlichere Beschreibung der resonanten Nachionisierungsverfahren sei auf die Arbeiten von VERING [VERING 2008] und BECKER [BECKER 1991] verwiesen.

2.1.2.1 Nicht-resonante Photoionisierung von Atomen

Die nicht-resonante Multiphotonenionisierung erfolgt mittels Photonen einer Energie, die geringer ist als die zur Ionisierung notwendige Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem Ionisierungskontinuum. Sie verlangt aufgrund der kurzen Lebensdauern der zwischenzeitlich besetzten virtuellen Zustände die quasi-simultane

⁵Resonant Multi-Photon Ionization

Absorption mehrerer Photonen, um Relaxationsprozesse zu unterbinden. Die Ionisierungswahrscheinlichkeit eines solchen Prozesses hängt dabei neben dem generalisierten Wirkungsquerschnitten σ_n , in dem die Lebensdauer der beteiligten virtuellen Zwischenzustände sowie deren Ionisierungswirkungsquerschnitte zusammengefasst werden, von der Photonenflussdichte ab. Abschätzungen für generalisierte Wirkungsquerschnitte führen für einen Zwei-Photonenprozess auf Werte in der Größenordnung $\sigma_n = 10^{49} \text{ cm}^4 \text{ s}^{-1}$ [KOLLMER 2001]. Für die Sättigung eines solchen nicht-resonanten Ionisierungsvorgangs sind Laserleistungsdichten bis zu 10^{10} W/cm^2 erforderlich [DAMBACH 2002]. Derartige Photonendichten im Wechselwirkungsbe- reich mit den Neutralteilchen lassen sich im allgemeinen Fall nur durch eine starke Fokussierung der gepulsten Laserstrahlung erreichen [TERHORST 1994].

Im Idealfall gesättigter Nachionisierung werden alle im Ionisierungsvolumen befindlichen Teilchen effizient und unterschiedslos ionisiert. Durch das gauß-förmige Profil des Laserfokus ergeben sich allerdings aufgrund der Unterschiede in den Absorptionswirkungsquerschnitten und den Ionisierungsenergien verschiedener Elemente leicht unterschiedliche *effektive* Ionisierungsvolumina. Dies berücksichtigend lassen sich bei Analysen mittels NRMPI wegen der hohen Effizienz des Ionisierungsprozesses im Laserfokus und der geringen Selektivität, also der simultanen Nachionisierung vieler Atome und Moleküle, mit Hilfe von relativen Empfindlichkeitsfaktoren quantitative Aussagen über die Zusammensetzung der Oberflächen machen [ARLINGHAUS 2002].

Ist die Energie eines einzelnen Photons größer als die Ionisierungsenergie des absorbierenden Teilchens, ist eine Nachionisierung im Einphotonenprozess möglich. Hierbei handelt es sich ebenfalls um ein nicht-selektives Verfahren, da auch hier keine Eigenzustände der Teilchen besetzt werden. Um das erste Ionisierungspotential der meisten Atome, welches bei den Metallen im Bereich von 3,89 eV beim Cäsium bis 11,26 eV beim Kohlenstoff liegt [RUTHERFORD 2008], durch die Absorption eines Photons zu überwinden, sind Wellenlängen von $\lambda = 310 - 110 \text{ nm}$ notwendig. Die Wirkungsquerschnitte für einen solchen Übergang liegen für die meisten Elemente im Bereich zwischen 10^{-18} cm^2 und 10^{-17} cm^2 , wodurch sich hohe Nachweiswahrscheinlichkeiten bereits bei deutlich geringeren Photonenflussdichten als in der NRMPI erreichen lassen [WUCHER 2001]. Die notwendigen Laserleistungsdichten in der SPI für eine gesättigte Nachionisierung liegen mit 10^7 W/cm^2 gegenüber der NRMPI deutlich niedriger [DAMBACH 2002], wodurch häufig ein vergrößertes Volumen für den Ionisierungsprozess genutzt werden kann. Aufgrund der geringen Selektivität und der hohen Ionisierungswahrscheinlichkeit liegt auch für dieses Nachionisierungsverfahren ein Anwendungsbereich in der quantitativen Elementanalyse.

2.1.2.2 Nicht-resonante Photoionisierung von Molekülen

Ist die NRMPI ein angemessenes Mittel bei der Analyse atomarer Probensysteme, so ist ihr Einsatz bei der Nachionisierung molekularer Neutralteilchen, deren erste Ionisierungspotentiale meist im Bereich 7-13 eV liegen [MÖLLERS 1996], begrenzt. Ein möglichst hohes Maß an Effektivität im Nachionisierungsprozess der NRMPI verlangt eine hohe Photonendichte, die bei der Analyse molekularer Probensysteme aber unweigerlich durch die kontinuierliche Absorption von Photonen zur Fragmentierung von Molekülen führen können.

Der Mechanismus der Einphotonenionisierung ist dagegen für die Analyse von organischen Probensystemen von Vorteil, da die Ionisierung bereits bei geringen Photonendichten höchst effizient ist und dabei der Anteil der Fragmentierungsprozesse reduziert wird. Ein Grund für die effektiven Nachionisierungsprozesse molekularer Probensystemen im Rahmen der SPI sind die Ionisierungswirkungsquerschnitte. Diese sind zum einen bei Molekülen mit mehr als 10 Atomen, selbst bei unterschiedlichen Molekülklassen, um zwei Größenordnungen höher als für Atome und zum anderen mit steigender Molekülgröße für Wellenlängen im VUV-Bereich relativ einheitlich [BECKER 1991]. Ein Multiphotonenprozess führt bei der Analyse von Molekülen durch Mehrfachabsorption von Photonen zu einem Zustand hoher innerer Energie im Molekül, in dem umfassende Fragmentierung einsetzt. Dagegen kann im Rahmen der SPI aufgrund der niedrigeren zur Ionisierung notwendigen Photonendichten die Mehrfachabsorption vermieden werden, so dass die Moleküle nur einen geringen Energiebetrag als zusätzliche innere Energie erhalten.

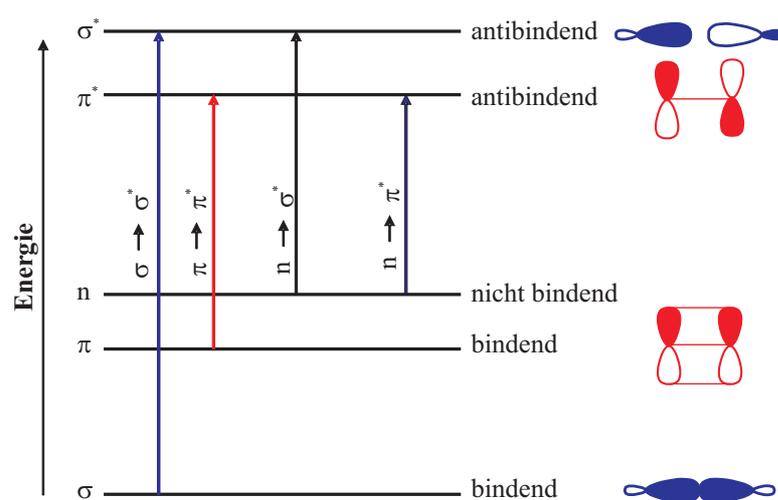


Abbildung 2.5: Mögliche Elektronenübergänge im Molekül mit σ -, π - und n -Elektronen

Diese innere Energie der Moleküle nach Absorption von Photonen bestimmt im hohem Maße die möglichen Photofragmentierungsprozesse.

Der Anteil der inneren Energie von organischen Molekülen hängt dabei entscheidend vom Absorptionsverhalten der Moleküle ab. Moleküle besitzen im Gegensatz zu den Atomen durch überlagerte Schwingungs- und Rotationsniveaus relativ

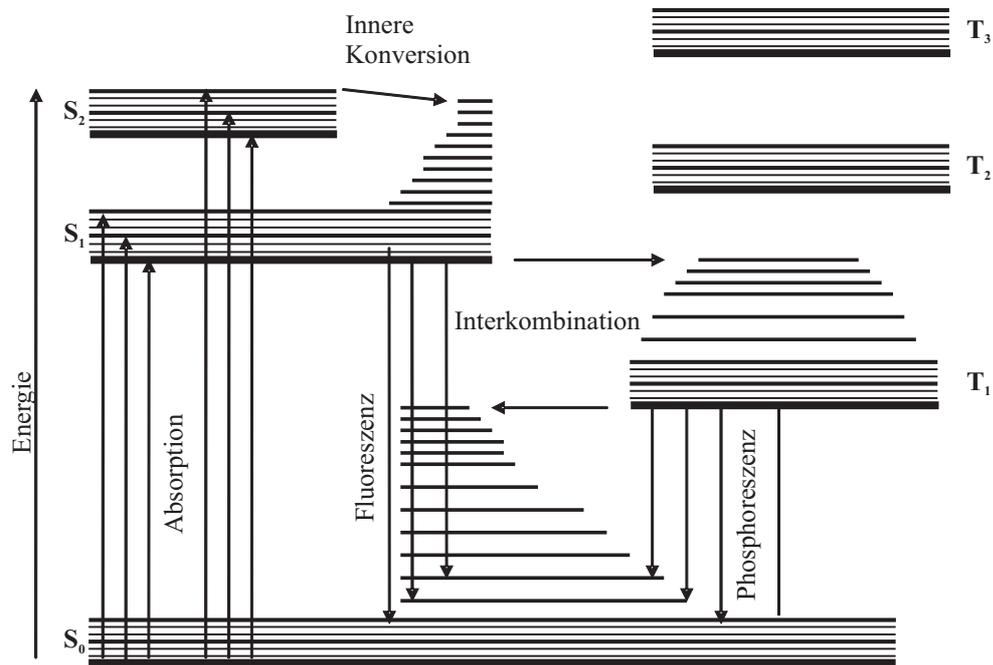


Abbildung 2.6: Jablonski-Diagramm zur Darstellung möglicher Prozesse im Elektronensystem eines Moleküls nach Photonenabsorption

breite Energiebanden, wie dies in Abbildung 2.6 angedeutet ist. In Abbildung 2.5 sind mögliche Elektronenübergänge von bindenden oder nicht-bindenden Orbitalen in antibindende Molekülorbitale dargestellt. Wird bei der Absorption eines Photons ein Elektron von einem bindenden Zustand in einen antibindenden angeregt, wird die entsprechende Bindung hierdurch geschwächt, so dass es zur direkten Fragmentierung der Bindung kommt [GALLA 2006].

Neben der direkten Fragmentierung sind aufgrund der breiten Absorptionsbanden als Folge einer Photoabsorption eine Vielzahl von Prozessen innerhalb der Elektronenstruktur der Moleküle möglich. Im Jablonski-Diagramm in Abbildung 2.6 sind mögliche intramolekulare Prozesse im Elektronensystem eines Moleküls dargestellt. Das aus dem Grundzustand, meist ein Singulett-Zustand S_0 , durch Absorption von Strahlung angeregte Molekül kann aus diesen angeregten Zuständen sowohl durch Emission von Strahlung (Fluoreszenz) als auch durch strahlungslose Deaktivierung (innere Konversion) oder durch Spin-Umkehrprozesse (Interkombinationsübergänge) in einen Triplet-Zustand T eine Abregung erfahren. Entgegen dem Spin-Verbot können diese Triplet-Zustände durch Strahlungsemission (Phosphoreszenz) oder durch erneute Interkombinationsübergänge nach S_0 zurückgelangen. Diese strahlungslosen Übergänge können indirekt zu einer Fragmentierung führen, da sie oft mit einer starken vibratorischen Anregung verbunden sind [GALLA 2006].

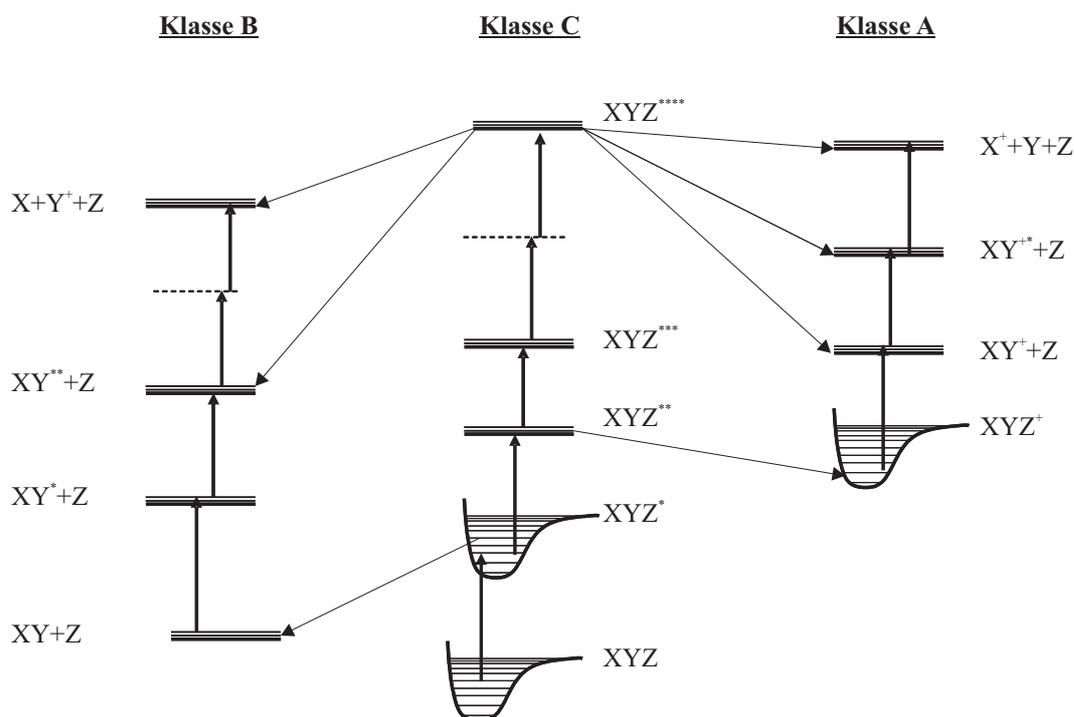


Abbildung 2.7: Darstellung der Molekülklassen nach GEDANKEN et. al. und deren Verhalten bei Absorption von Photonen [GEDANKEN 1982]

Im Rahmen der Absorption von Photonen stellen die Fragmentierung und die Ionisierung von Molekülen stets konkurrierende Prozesse dar. Viele Moleküle benötigen zur Ionisierung die Absorption von mehreren Photonen, so dass durch die Absorption eines ersten Photons das Molekül XYZ vom Grundzustand in einen elektronisch angeregten Zustand XYZ^* gelangt, aus dem heraus Relaxationsprozesse oder aber weitere Anregung möglich sind. Nach einem Modell von GEDANKEN et. al. lassen sich die Moleküle nach ihrem Fragmentierungs- und Ionisierungsverhalten in die in Abbildung 2.7 dargestellten Klassen A, B und C unterteilen [GEDANKEN 1982].

Moleküle der Klasse C zeichnen sich dadurch aus, dass sie durch die Absorption von mehreren Photonen bis in einen Zustand XYZ^{****} angeregt werden, aus dem heraus sie durch verschiedene Prozesse in geladene und ungeladene Fragmente dissoziieren können. Derartige Prozesse finden bei der Verwendung von Laserpulslängen im Piko- und Femtosekundenbereich ihre Anwendung und sind für die Betrachtung von Nanosekunden-Laserpulsen nicht weiter von Bedeutung.

Bei den Molekülen der anderen beiden Klassen kommt es durch die weitere Absorption von Photonen im Anschluss an die Anregung in den Zustand XYZ^* sowohl zur Ionisierung als auch zur Fragmentierung. Der Unterschied der beiden Klassen besteht darin, dass in Klasse B zunächst die Fragmentierung und im Anschluss durch weitere Absorption von Photonen die weitere Anregung, Fragmentierung oder Io-

nisierung erfolgt. Ein derartiges Verhalten zeigen laut GEDANKEN et. al. vor allem anorganische Moleküle. Im Gegensatz dazu kommt es bei Molekülen der Klasse A nach Anregung in den Zustand XYZ^{**} zur Ionisierung des kompletten Moleküls. Das ionisierte Molekül XYZ^+ kann während der Dauer des Laserpulses aufgrund der Absorption weiterer Photonen in neutrale und geladene Fragmente dissoziieren. Dieser Wechsel der Absorptionsleiter des neutralen Moleküls in die Absorptionsleiter des ionisierten Gesamtmoleküls wird als *ladder-switching* bezeichnet. BOESL et. al. stellten heraus, dass dieser Prozess für aromatische Ringsysteme der wahrscheinlichste Ionenbildungsmechanismus bei der Wechselwirkung mit Laserpulsen im Nanosekundenbereich ist [BOESL 1982].

Mögliche Produkte nach der Absorption mehrerer Photonen können für alle drei Klassen von Molekülen sowohl kleinere geladene und neutrale Molekülfragmente als auch atomare Ionen und Neutralteilchen sein. Tritt die Fragmentierung durch die Absorption weiterer Photonen im Anschluss an die Photoionisierung ein (Klasse A), ließe sich der Anteil der Fragmentierung dabei durch eine Reduzierung der Photondichten im Wechselwirkungsvolumen mit den Neutralteilchen minimieren. Auf diese Weise wird die Wahrscheinlichkeit zur Mehrphotonenabsorption gesenkt. Erfolgt die Photoionisierung in Folge einer vorherigen Fragmentierung (Klasse B), würde eine Reduzierung der Photondichte dazu führen, dass die Fragmentierung der Neutralteilchen gegenüber der Ionisierung der Ausgangsmoleküle überhand nimmt. Eine Reduzierung der Fragmentierung der Neutralteilchen lässt sich hier insbesondere durch kürzere Laserpulse erreichen [BECKER 1991].

2.1.3 Prinzip der Flugzeitmassenspektrometrie

Mit Hilfe der Massenspektrometrie lassen sich die durch Primärteilchenbeschuss zerstäubten Sekundärteilchen im ionisierten Zustand durch verschiedene Massenspektrometertypen auf ihr Verhältnis von Masse zu Ladung $\frac{m}{q}$ untersuchen. Bei Quadrupol- und Sektorfeldspektrometern kann durch geeignete Wahl des elektrischen beziehungsweise des magnetischen Feldes jeweils für nur ein oder wenige $\frac{m}{q}$ -Verhältnisse eine stabile Bahn durch den Analysator eingestellt werden. Im Gegensatz dazu besitzen Flugzeitmassenspektrometer den Vorteil der simultanen Analyse aller Massen bei Verwendung einer quasi unbegrenzten Massenskala.

Durch Anlegen einer Spannung U_{Extr} zwischen Probe und Extraktionselektrode des Massenspektrometers werden die sich dort befindenden Ionen beschleunigt und in das Massenspektrometer extrahiert. Die Abhängigkeit der Flugzeit t von der Masse m und der Ladung q der Sekundärteilchen lässt sich direkt aus der Gleichung für die kinetische Energie ableiten:

$$E_{kin} = q U_{Extr} = \frac{1}{2} m v^2 \quad (2.8)$$

Aufgrund der unterschiedlichen Geschwindigkeiten v der Sekundärteilchen ergibt sich bei einer gegebenen Flugstrecke L die Flugzeit t in Abhängigkeit von dem Verhältnis von Masse zu Ladung $\frac{m}{q}$:

$$t = \frac{L}{v} = L \sqrt{\frac{m}{2 q U_{Extr}}} \quad (2.9)$$

Bei diesem Ansatz ist allerdings nicht die durch den Zerstäubungsprozess vorhandene Energieverteilung der Sekundärteilchen berücksichtigt. Für die Betrachtungen im Falle der Laser-SNMS spielt die im Vergleich zum Extraktionsabstand enorme Ausdehnung des Ionisierungsvolumens und damit der Entstehungsort der durch die Wechselwirkung mit Photonen generierten Ionen im ortsabhängigen Extraktionspotential eine bedeutende Rolle. Beide Prozesse führen zu einer Energiedispersion, die bei Ionen gleicher Masse im Massenspektrometer zu einer Flugzeitdispersion Δt_{Ana} führen. Darüber hinaus sind Ungenauigkeiten bei der Bestimmung des Startzeitpunktes Δt_{Start} der Ionen, der Zeitantwort des Detektorsystems Δt_{Det} und der Registrierung Δt_{Reg} zu berücksichtigen. Während die Unsicherheit des Startzeitpunktes für die Ionen im Falle der Sekundärionenmassenspektrometrie bei statisch anliegender Extraktionsspannung durch die Länge des Primärionenpulses gegeben ist, ist dieser Teil der Zeitdispersion in der SNMS-Analyse durch das Einschalten des Extraktionsfeldes definiert. Für die gesamte Flugzeitstreuung ergibt sich somit unter der Annahme von Normalverteilungen:

$$\Delta t = \sqrt{\Delta t_{Start}^2 + \Delta t_{Ana}^2 + \Delta t_{Det}^2 + \Delta t_{Reg}^2} \quad (2.10)$$

Als charakteristische Größe eines Massenspektrometers wird dabei die Massenauflösung R definiert. Sie gibt das Verhältnis der Masse m zu der Halbwertsbreite Δm des entsprechenden Signals im Spektrum an und ist durch die Dispersion der Flugzeiten eingeschränkt:

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2 \Delta t} \quad (2.11)$$

Aufgrund der im Vergleich zur SIMS größeren Flugzeitdispersion Δt im Rahmen der Laser-SNMS-Analysen, die sich vor allem durch die Ausdehnung der verwendeten Ionisierungsvolumens ergibt, ist die erreichbare Massenauflösung bei den Analysen der nachionisierten Neutralteilchen geringer als beim Nachweis der Sekundärionen.

2.1.4 Quantitative Beschreibung des Sekundärteilchenflusses

Die bereits beschriebenen Prozesse der Zerstäubung und Ionisierung bestimmen die der massenspektrometrischen Analyse zugänglichen Sekundärteilchenflüsse und somit die Anzahl nachweisbarer Ionen.

Für einen möglichen Nachweises desorbiertes Neutralteilchen im Rahmen der Laser-SNMS ist nicht nur die Sputterausbeute nach Gleichung 2.1 ausschlaggebend. Es werden vielmehr nur die Neutralteilchen durch die Wechselwirkung mit der Laserstrahlung ionisiert, die sich zum Zeitpunkt des Laserpulses im Ionisierungsvolumen (IV) befinden. Als Ionisierungsvolumen wird dabei die räumliche Überlagerung der Laserstrahlung mit dem Akzeptanzbereich des Analysators bezeichnet. Beschreiben lässt sich letztendlich die nachgewiesene Ausbeute der durch Laserstrahlung nachionisierten Neutralteilchen $Y(X_j^+)$ durch [MÖLLERS 1996]:

$$Y(X_j^+) = Y_A(A)P(A \rightarrow X_j^+)T(X_j^+)D(X_j^+) \quad (2.12)$$

mit

$$P(A \rightarrow X_j^+) = \sum_i P(A \rightarrow X_i^0)Y_{IV}(X_i^0)\alpha(X_i^0 \rightarrow X_j^+) \quad (2.13)$$

In diese Berechnungen geht neben dem *sputter yield* der Komponente A, $Y_A(A)$, die Transformationswahrscheinlichkeit $P(A \rightarrow X_j^+)$ der von der Oberfläche entfernten Teilchen A zu detektierbaren Ionen X_j^+ sowie die Transmissionswahrscheinlichkeit des Analysators $T(X_j^+)$ und die Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektionssystems $D(X_j^+)$ ein. Für die Transformationswahrscheinlichkeit $P(A \rightarrow X_j^+)$ benötigt man neben der Transformationswahrscheinlichkeit $P(A \rightarrow X_i^0)$ für die Emission neutraler Sekundärteilchen X_i^0 und der Ionisierungswahrscheinlichkeit $\alpha(X_i^0 \rightarrow X_j^+)$ auch die geometrische Ausbeute Y_{IV} . Diese gibt das Verhältnis der neutralen Teilchen X_i^0 im Ionisierungsvolumen zur Gesamtzahl N_{ges} der von der Oberfläche entfernten X_i^0 an. Diese geometrische Ausbeute lässt sich durch Integration der Sekundärneutralteilchendichte $\frac{dN}{dV}$ über das Ionisierungsvolumen bestimmen. Unter der Annahme voneinander unabhängiger Winkel- und Radialverteilungen lässt sich diese Integration in Kugelkoordinaten durchführen, wobei sich die Integrationsgrenzen aus dem Akzeptanzbereich des Extraktors und der Ausdehnung des Ionisierungsvolumens ergeben:

$$Y_{IV} = \frac{1}{N_{ges}(X_i^0)} \int_0^{2\pi} \int_0^{\theta_{max}} \frac{dN}{d\Omega} d\Omega \int_{r_{min}}^{r_{max}} \frac{dN}{dr} dr \quad (2.14)$$

Die geometrische Ausbeute ist demnach proportional zur radialen Dichteverteilung der desorbierten Neutralteilchen. Entscheidend für die Dichte der Neutralteilchen im Ionisierungsvolumen ist die Zeitspanne t_D zwischen dem Ende des Primärionenpuls und dem Laserpuls. Die Dichte atomarer Neutralteilchen in radialer Richtung ergibt sich nach WANG zu einem Zeitpunkt t , der somit als die Driftzeit der Neutralteilchen in das Ionisierungsvolumen angesehen werden kann, nach Beschuss mit einem δ -Impuls in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit v_B , die sich aus der Bindungsenergie E_B ergibt, [TERHORST 1989] durch:

$$\frac{dN_\delta}{dr} = \frac{4}{v_B t} \frac{X^3}{(1 + X^2)^3} \quad (2.15)$$

mit

$$X = \frac{v_B t}{r} \quad \text{und} \quad v_B = \sqrt{\frac{2E_B}{m}} \quad (2.16)$$

Um die Dichte der desorbierten, atomaren Neutralteilchen in radialer Richtung nach einem Primärionenpuls der Dauer t_P und einem Delay bis zum Laserpuls der Dauer t_D zu erhalten, ist die Integration über die Zeit durchzuführen. Dabei geht neben der Zerstäubungsausbeute Y_A auch noch der Primärionenstrom I_P in die Berechnung mit ein:

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dr}(t_P, t_D) &= Y_A \cdot I_P \int_{t_D}^{t_D+t_P} \frac{dN_\delta}{dr} dt \\ &= \frac{Y_A \cdot I_P}{2v_B} \left[\frac{X^3 - X}{(1 + X^2)^2} + \arctan X \right]_{t_D}^{t_D+t_P} \end{aligned} \quad (2.17)$$

Unter Berücksichtigung der Winkelverteilung erhält man dann die raumzeitliche Verteilung der Neutralteilchen oberhalb der Probe. Der Anteil der Neutralteilchen, die sich während der Dauer des Laserpulses im Nachionisierungsvolumen befinden, ergibt sich aus der Integration über dieses Volumen nach Gleichung 2.14. TERHORST führte im Rahmen seiner Dissertation entsprechende Modellrechnungen mit dem Ziel durch, die geometrische Ausbeute in Abhängigkeit der Parameter Primärpulslänge t_P und Delay t_D zu optimieren [TERHORST 1989]. Die Berechnungen zeigen, dass die Ausbeute eine enorme Abhängigkeit von der Bindungsenergie E_B , beziehungsweise der daraus resultierenden Geschwindigkeit v_B emittierter Teilchen aufweist. Somit sollte es sich als schwierig herausstellen, im Rahmen einer Übersichtsanalyse vor allem für kurze Primärpulsängen t_P eine für alle Elemente optimierte Einstellung der Zeitparameter wählen zu können.

Für eine analoge Berechnung desorbiertes, molekularer Neutralteilchen, ist anstelle der *Thompson*-Energieverteilung, die in die Berechnungen von WANG in Gleichung 2.15 eingeht, die *Maxwell-Boltzmann*-Verteilung (Gleichung 2.7) zu berücksichtigen.

Als wichtige und leicht zu erfassende Messgröße in massenspektrometrischen Untersuchungen gilt der *detected yield* $Y(X_j^+)$. Diese Größe beschreibt das Verhältnis der Anzahl der nachgewiesenen Ionen zur Anzahl der aufgebrachten Primärionen. Der *useful yield* $Y_u(X_j^+)$ gibt das Verhältnis der detektierten Teilchen zur Anzahl der zerstäubten Teilchen an. Vor allem durch den *useful yield*, der sich aus dem *detected yield* unter Berücksichtigung des *sputter yields* nach Formel 2.18 ergibt, lässt sich die Empfindlichkeit eines Verfahrens beschreiben.

$$Y_u(X_j^+) = \frac{Y(X_j^+)}{Y_A(A)} \quad (2.18)$$

Dabei lassen sich im Rahmen der Laser-SNMS-Untersuchungen der *detected yield* und der *useful yield* nicht gleichzeitig optimieren. Für einen möglichst hohen *detected yield* benötigt man einen hohen Anteil an Neutralteilchen im Ionisierungsvolumen, was sich durch lange Primärionenpulse t_P erreichen lässt. Die damit verbundene erhöhte Anzahl von der Oberfläche entfernter Teilchen führt zu einem geringeren *useful yield*, da es zu einer stärkeren Zunahme an Teilchen kommt, die sich nicht im Ionisierungsvolumen befinden. Beim Versuch der Optimierung des *useful yields* durch Einsatz verkürzter Primärionenpulse hat man mit einem deutlichen geringeren *detected yield* zu rechnen, da so die geometrische Ausbeute deutlich reduziert wird.

2.1.5 Statistische Verfahren zur Auswertung massenspektrometrischer Analysen

Die große Datenmenge und der hohe Informationsgehalt einer Analyse mittels Flugzeitmassenspektrometrie können eine direkte Auswertung häufig erschweren. Zum einen können von einem einzelnen Molekül eine Reihe von Fragmenten im Spektrum erscheinen, die sich nicht immer eindeutig diesem einen Molekül zuordnen lassen. Zum anderen kann es innerhalb einer Signalgruppe zur Überlagerung von Fragmenten verschiedener Muttermoleküle kommen, deren Herkunft sich nicht ohne weiteres eindeutig klären lässt. Die Auswertung der in diesen Datenmengen enthaltenen Informationen kann durch die Verwendung statistischer Auswerteverfahren erheblich verbessert werden. So konnte WAGNER et. al. bei der Auswertung mit Hilfe der Hauptkomponentenanalyse den maximalen Informationsgehalt ausToF-SIMS-Spektren extrahieren [WAGNER 2004].

Bei der Hauptkomponentenanalyse wird der k -te Messwert der j -ten Messung d_{jk} (mit $k=1,2,\dots,t$ und $j=1,2,\dots,m$) zerlegt in eine Summe aus den so genannten *Scores* s , die jeweils durch die *Loadings* l gewichtet werden:

$$d_{jk} = s_{j1}l_{1k} + s_{j2}l_{2k} + \dots + s_{jn}l_{nk} = \sum_{i=1}^n s_{ji}l_{ik} \quad (2.19)$$

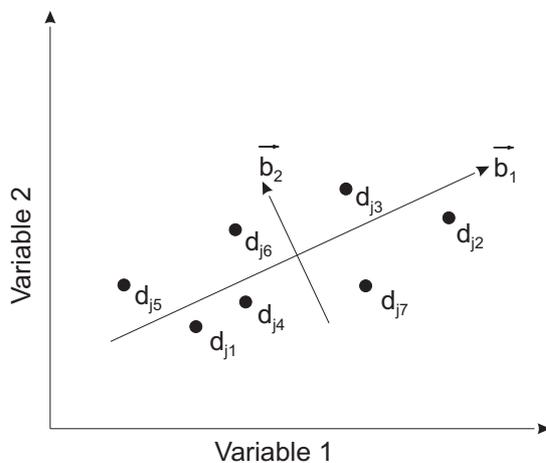


Abbildung 2.8: Beispiel für einen zweidimensionalen Messdatensatz, der durch zwei Hauptkomponenten dargestellt wird.

Im Rahmen der Hauptkomponentenanalyse wird der so erhaltene Datenraum durch neue Basisvektoren beschrieben. Diese Basistransformation erfolgt derart, dass die neuen Basisvektoren – Hauptkomponenten beziehungsweise *Principle Components* (PC) – durch einen mathematischen Algorithmus so orientiert werden, dass sie die Richtung der maximalen Varianz aufweisen. Auf diesem Weg lässt sich ein

hoher Grad an Informationen durch nur wenige Hauptkomponenten beschreiben.

In Abbildung 2.8 ist der einfache Fall eines zweidimensionalen Messdatensatzes dargestellt, der durch die zwei Hauptkomponenten, \vec{b}_1 und \vec{b}_2 , ohne Informationsverlust beschrieben werden kann. Die erste Hauptkomponente \vec{b}_1 weist dabei in die Richtung der größten Varianz. Die zweite steht senkrecht auf der ersten und zeigt die Richtung der zweitgrößten Varianz der Messdaten auf. In diesem Fall ist die Dimension des Datenraums, der durch die neuen Basisvektoren beschrieben wird, gleich der des ursprünglichen Datenraumes. Reale Messsysteme können bis zu einige hundert Dimensionen besitzen. Da auch im allgemeinen Fall die Größe der erfassten Varianz für jede weitere Hauptkomponente abnimmt, lässt sich auch bei den realen Messsystemen der größte Teil der Informationen aus den ersten Hauptkomponenten gewinnen. Auf diesem Weg wird durch die Hauptkomponentenanalyse, vor allem bei hochdimensionalen Datensätzen, eine Beschreibung der Daten durch eine Reduzierung des betrachteten Datenraums ohne großen Informationsverlust möglich.

Eine detailliertere Beschreibung der Hauptkomponentenanalyse und deren Anwendung auf die Auswertung von Flugzeit-Massenspektren findet man bei SCHWEDE [SCHWEDE 1998].

Bei der Auswertung von Lateralverteilungsbildern hat sich gezeigt, dass mit Hilfe der aus der PCA⁶ abgeleiteten Analyse des *Maximum Autocorrelation Factors* (MAF) Strukturen hervorgehoben werden können, die bei der reinen Auswertung einzelner Lateralverteilungen eines Massenintervalls aber auch bei der reinen PCA-Auswertung nicht abbildbar sind [TYLER 2007]. Bei der Auswertung der Lateralverteilungen lassen sich nur Unterschiede innerhalb eines Massenintervalls darstellen. Mit Hilfe der MAF-Auswertungen werden Unterschiede mehrerer ausgewählter Intervalle oder sogar Unterschiede in jedem Massenintervall des gesamten Spektrums in einem farbkodierten Bild ausgewertet. Dadurch erscheinen Bereiche einer Oberfläche, deren Spektren sich gleichen, in gleicher Farbe, wohingegen Bereiche, deren Spektren große Abweichungen voneinander aufweisen, mit maximalem Farbkontrast dargestellt werden.

Eine ausführliche Beschreibung der Analyse des *Maximum Autocorrelation Factors* und deren Anwendung auf die Auswertung von Lateralverteilungen in der Massenspektrometrie findet man bei TYLER et. al. [TYLER 2007].

2.2 Probensysteme

Atmosphärische Aerosol-Partikel bestehen aus einem höchst komplexen Gemisch an anorganischen und organischen Bestandteilen. Ziel der Analysen soll es sein, mit Hilfe der Verfahren ToF-SIMS und Laser-SNMS ein möglichst hohes Maß an Informationen über die Zusammensetzung dieser Probensysteme zu bekommen. Um die mit Hilfe der Massenspektrometrie gewonnenen Daten besser interpretieren zu können, bietet es sich an, zuvor Untersuchungen an Modellsystemen der zu erwartenden Substanzen zu machen. Mit diesen Analysen lassen sich die Empfindlichkeiten der zur Verfügung stehenden Verfahren bestimmen, um so im Anschluss eine optimale Analyse der Aerosol-Proben an einzelnen Partikeln zu ermöglichen.

2.2.1 Anorganische Probensysteme

Die Analysen von MORENA et. al. in verschiedenen industrialisierten Gegenden Spaniens zeigen die chemische Komplexität an anorganischen Anteilen in Aeroso-

⁶Principle Component Analysis

len [MORENO 2006 A]. Während einige Spurenelemente in Partikeln natürliche Ursprünge wie Vulkanausbrüche, Witterungsprozesse oder Waldbrände haben können, sind die meisten metallischen Bestandteile in Aerosolen durch den Menschen verursacht. Dabei entstammen zum Beispiel Vanadium, Cobalt, Molybdän, Nickel, Antimon, Chrom, Eisen, Mangan und Zinn häufig der Verbrennung von fossilen Kohlenwasserstoffen. Arsen, Chrom, Kupfer, Mangan und Zink werden zudem vor allem durch die Hüttenindustrie in die Atmosphäre emittiert. Eisen, Barium, Blei, Kupfer, Zink und Cadmium konnten als ein Teil der durch Straßenverkehr verursachten Luftverschmutzung zugeordnet werden [MORENO 2006 A].

Name		Atomgewicht in u	Reinheit	Atomradius* ¹ in pm
Aluminium	Al	26,98	99,5 %	143
Titan	Ti	47,87		146
Vanadium	V	50,94	99,8 %	134
Eisen	Fe	55,85	99,999 %	126
Cobalt	Co	58,93	99,9 %	125
Nickel	Ni	58,69	99,999 %	125
Kupfer	Cu	63,55	99,999 %	128
Zink	Zn	65,39	99,95 %	134
Silber	Ag	107,87	99,998 %	144
Zinn	Sn	118,71	99,9 %	141
Blei	Pb	207,2	99,999 %	154

Name		Zusammensetzung		Atomradius* ¹ in pm
		Massenprozent	Atomprozent	
Kupfer/Beryllium		Cu : Be 98 : 2	Cu : Be 87,5 : 12,5	Be 111
Kupfer/Nickel		Cu : Ni 91 : 9	Cu : Ni 92 : 8	
Kupfer/Zink	Ms63	Cu : Zn 63 : 37	Cu : Zn 63,6 : 36,4	

Tabelle 2.1: Untersuchte metallische Probensysteme, Hersteller der meisten Metallproben sind Goodfellow oder Alfa Aesar; *¹ [MORTIMER 2003]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden aus diesem Grund einige Übergangsmetalle sowie die zwei Schwermetalle Zinn und Blei detaillierter untersucht. Alle verwendeten metallischen Modellsysteme sind im oberen Teil der Tabelle 2.1 aufgelistet. Im unteren Teil der Tabelle sind zudem einige Kupfer-Legierungen aufgeführt, die zum Vergleich zur Kupfer-Reinmetall-Probe auf die auftretenden atomaren und diatomaren Signale hin analysiert werden.

2.2.1.1 Bestandteile des Sekundärteilchenflusses

Neben einem atomaren Anteil am Ionenbeschuss-induzierten Sekundärteilchenfluss existiert zudem ein molekularer Anteil, in dem die Atome als Bestandteil eines Clusters oder Moleküls von der Oberfläche emittiert werden. Es hat sich gezeigt, dass unter den von sauberen Metall- und Legierungsoberflächen zerstäubten neutralen und geladenen Teilchen jeweils etwa 10-20% Cluster mit bis zu 20 Atomen beobachtet werden, wobei die Anzahl zerstäubter Cluster mit zunehmender Clustergröße stark abnehmen [KAMPWERTH 1992]. Als Ursprung der durch die Sekundärteilchenmassenspektrometrie detektierten atomaren Signale kommen somit sowohl die desorbierten und ionisierten Atome als auch die desorbierten und im Anschluss fragmentierten Cluster in Frage. Eine detaillierte Analyse des Sekundärteilchenflusses durch Vergleich der Ausbeuteanteile photoinduzierter Ionenbildungsprozesse hat VERING im Rahmen seiner Dissertation durchgeführt [VERING 2008].

2.2.2 Organische Probensysteme

Die Gruppe um ROGGE et. al. identifizierte in einer umfangreichen Analysereihe eine Vielzahl organischer Bestandteile bei der Untersuchung an Partikeln verschiedensten Ursprungs. Unter den nachgewiesenen Substanzen spielen neben Alkanen, verschiedenen Carbonsäuren, Benzaldehyden, Sterolen und anderen Komponenten vor allem polyzyklische aromatische Verbindungen sowohl als Aldehyde und Ketone aber auch als reine Kohlenwasserstoffe eine Rolle [ROGGE 1993]. Dabei entstehen die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) bei jeglicher Art unvollständiger Verbrennung unter Sauerstoffmangelbedingungen, wie unter anderem bei der Verbrennung von Kohle, Öl oder Holz.

Als drei typische Vertreter der PAKs werden im Rahmen dieser Arbeit die Modellsysteme Naphthalin, Anthracen und Pyren näher untersucht.

Name	Summenformel	Reinheit	Hersteller
Pyren	$C_{16}H_{10}$	> 96 %	Merck
Anthracen	$C_{14}H_{10}$	97 %	Sigma-Aldrich
Naphthalin	$C_{10}H_8$	99 %	Sigma-Aldrich

Tabelle 2.2: Untersuchte molekulare Probensysteme

2.2.2.1 Eigenschaften der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe

Als polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe bezeichnet man organische Verbindungen, die aus mehreren kondensierten Benzenringen in linearer, angularer oder verzweigter Anordnung bestehen.

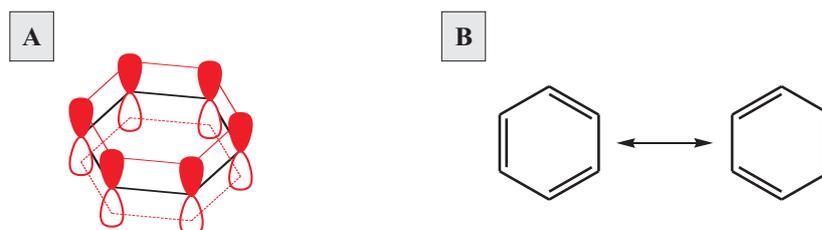


Abbildung 2.9: A: π -Elektronensystem des Benzenmoleküls; B: Mesomere Grenzstrukturen des Benzenmoleküls

Das Benzen, als Grundbaustein aller PAKs, besteht dabei aus sechs zu einem Ring zusammengefassten sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen mit jeweils einem gebundenen Wasserstoffatom. Durch eine gleichmäßige Überlappung der p-Orbitale benachbarter Kohlenstoff-Atome bildet sich ein ausgeprägtes π -Elektronensystem oberhalb und unterhalb des Benzen-Skeletts aus. In Abbildung 2.9 A ist das π -Elektronensystem des Benzens angedeutet, das sich über das gesamte Molekül erstreckt. Eine Aussage über die Stabilität eines solchen monozyklischen konjugierten Polyens lässt sich mit Hilfe der *Hückel-Regel* machen, die eine besondere Stabilität für ein System mit $(4N + 2)$ π -Elektronen mit $N \in \{0, 1, 2, \dots\}$ vorhersagt. Das Benzen kann sich aufgrund delokaliserter π -Molekülorbitale in zwei verschiedenen, gleichwertigen Strukturen zeichnen lassen, die in Abbildung 2.9 B dargestellt sind. In Wirklichkeit besteht ein Resonanzhybrid der beiden Strukturen, der dem System die erhöhte Stabilität verleiht.

Eine Aussage über die Stabilität der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, die gegenüber dem Benzen durch ihr System aus kondensierten Benzenringen ein deutlich ausgeprägteres π -Elektronensystem besitzen, lässt sich über deren Mesomerieenergien formulieren. Die Mesomerieenergien geben dabei den Energieunterschied zwischen den mesomeren Grenzformeln und dem energieärmeren und dadurch stabileren realen Zustand der Moleküle an. Die Mesomerieenergien verschiedener PAKs in Tabelle 2.3 bestätigen dabei durch die höheren Energiewerte einzelner Moleküle die *Clar-Regel*, wonach Moleküle, in denen, bei gleicher Anzahl an Ringsystemen, mehr autonome π -Elektronensextetts formuliert werden können, stabiler sind. Des Weiteren erlauben sie bei Molekülen mit gleicher Anzahl an autonomen π -Elektronensextetts eine Aussage zur vergleichenden Stabilität der Moleküle.

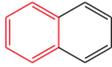
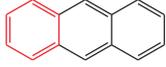
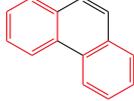
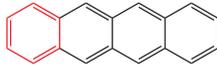
	Struktur	Mesomerieenergien		
		insgesamt	pro Benzen-Ring	pro Molekül
		in kJ/mol	in mJ/mol	in eV
Benzen		150,8	150,8	1,57
Naphthalin		255,6	127,8	3,74
Anthracen		360,0	120,0	2,65
Phenanthren		415,6	138,5	4,31
Tetracen		544,7	136,2	5,65
Chrysen		563,1	140,8	5,84

Tabelle 2.3: Mesomerieenergien einiger mehrkerniger Aromaten [BREITMAIER 1994]. Rote Benzenringe in den Molekülstrukturen markieren mögliche autonome π -Elektronensextetts

So ist die Mesomerieenergie des Phenanthrens bei gleicher Anzahl an Benzenringen gegenüber der von Anthracen erhöht, da dort zwei unabhängige π -Elektronensextetts formuliert werden können (Tabelle 2.3). Gleiches gilt für die Energie von Chrysen gegenüber der von Tetracen. Im Pyren-Molekül, für das in der Literatur keine Daten für die Mesomerieenergie aufgelistet wurden, lassen sich ähnlich wie im Chrysen zwei unabhängige π -Elektronensextetts bei jeweils 4 Benzenringen als Bausteine der

Name	Summenformel	Ringzahl	Molekülmasse in g/mol	Dampfdruck* ¹ in mbar [20°C]	IP* ² in eV
Pyren	$C_{16}H_{10}$	4	202,26	$9,11 \cdot 10^{-7}$	7,43
Anthracen	$C_{14}H_{10}$	3	178,23	$2,61 \cdot 10^{-4}$	7,44
Naphthalin	$C_{10}H_8$	2	128,17	$6,52 \cdot 10^{-2}$	8,14

Tabelle 2.4: Chemisch-Physikalische Eigenschaften der untersuchte molekulare Proben-systeme; *¹ [SCHWIENING 1998]; IP - Ionisierungspotential, *² [NIST 2008]

Moleküle in den Strukturformeln einzeichnen. Deshalb wird hier näherungsweise angenommen, dass die Mesomerieenergie des Chrysens der von Pyren gleicht.

Trotz ihres gemeinsamen Grundbausteins unterscheiden sich die PAKs stark in ihren chemisch-physikalischen Eigenschaften wie der Wasserlöslichkeit oder dem Dampfdruck, aus denen sich unter anderem ihr Verhalten in der Umwelt und ihr ökotoxikologisches Gefährdungspotential ergeben. Einige für die Präparation und Auswertung wichtige Eigenschaften sind in Tabelle 2.4 aufgeführt.

2.2.2.2 Fragmentierungsmechanismen der untersuchten Probensysteme

Durch massenspektrometrische Untersuchungen an organischen Substanzen im Rahmen von Elektronenstoßionisierung sind eine Vielzahl von Fragmentierungsreaktionen des angeregten Radikalkations bekannt, die für die Interpretation der Massenspektren sehr hilfreich sind. Dabei geht man davon aus, dass die Ladung im Moment des Eintritts von Fragmentierungsprozessen an einem Atom, einer Bindung oder aber einem Bindungssystem lokalisiert ist. Für derartige Lokalisierungsbetrachtun-

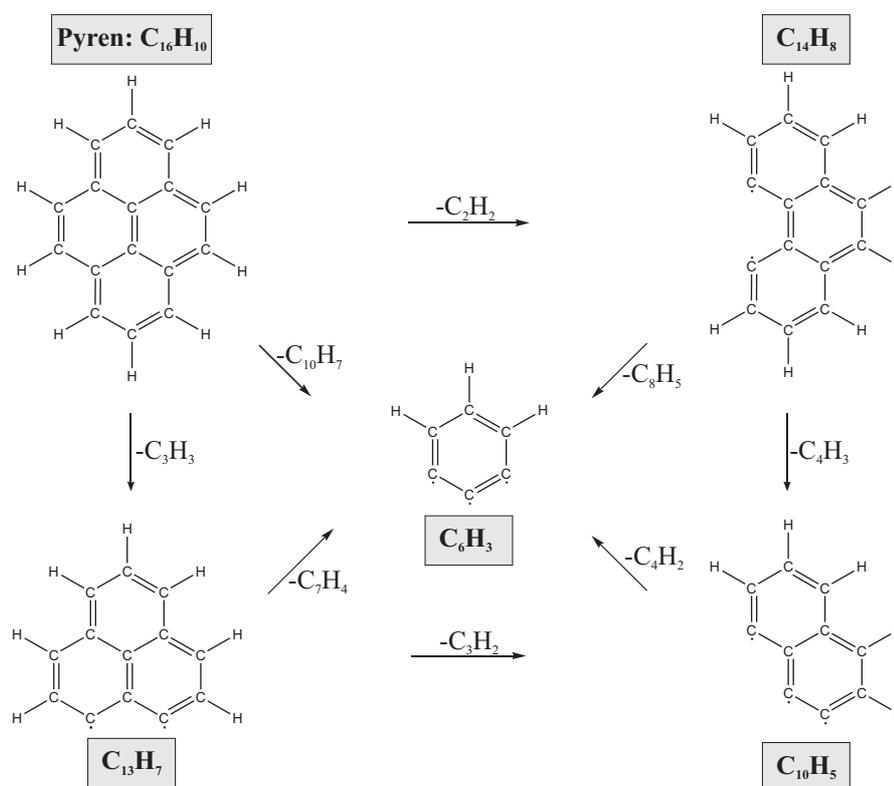


Abbildung 2.10: Mögliche Fragmentierungsmuster des Pyren-Moleküls, nicht eingezeichnet ist die direkte Fragmentierung des Gesamtmoleküls (oben links) in das Fragment $C_{10}H_5$ (unten rechts). Mögliche weitere Wasserstoffabspaltung sind hier noch nicht berücksichtigt

gen kommen sowohl Heteroatome wie Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel aber auch π -Bindungen und π -Bindungssysteme in Frage.

Als wichtigster massenspektrometrischer Primär-Fragmentierungsprozess ist die α -Spaltung zu nennen, die auf der Tendenz des Radikals zur Elektronenpaarbildung beruht. Hierbei wird die homolytische Spaltung durch die an einem Heteroatom lokalisierte Ladung hervorgerufen. Ist die Ladung innerhalb eines Aromaten an einem π -Bindungssysteme lokalisiert, spricht man im Falle einer homolytischen Spaltung von der Benzylspaltung. Eine detaillierte Betrachtung der Spaltungsprozesse findet man bei HESSE et. al. [HESSE 2005].

Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten aromatischen Molekülsystemen ist somit sowohl durch den Primärionenbeschuss als auch durch die Wechselwirkung mit den Photonen der beiden verwendeten Wellenlängen mit vergleichbaren Fragmentierungsreaktionen und damit charakteristischen Fragmenten zu rechnen. Bei den so zu erwartenden Hauptfragmenten handelt es sich unter anderem ebenfalls um Systeme mit aromatischem Charakter. Aber auch die Fragmentierung in eher uncharakteristische Molekülsignale spielt bei der Analyse der hier betrachteten Moleküle eine Rolle.

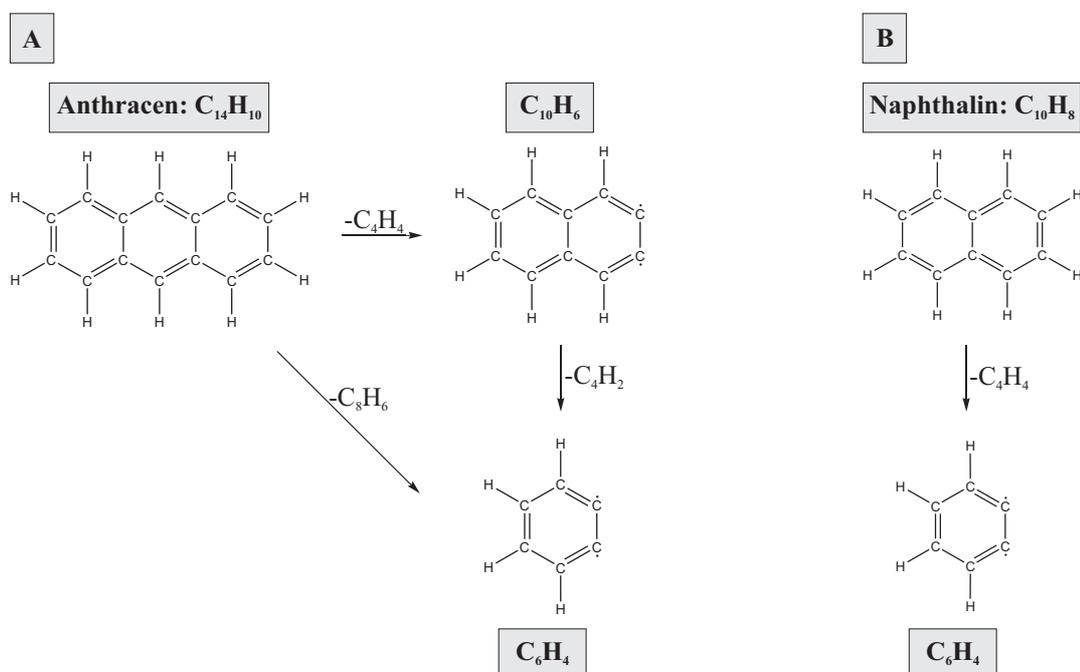


Abbildung 2.11: Mögliche Fragmentierungsmuster des Anthracen-Moleküls (A) und Naphthalin-Moleküls (B). Mögliche weitere Wasserstoffabspaltung sind hier noch nicht berücksichtigt

In Abbildung 2.10 sind die möglichen Fragmentierungsmuster des Pyrens in aromatische Fragmente dargestellt. Sowohl beim Pyren als auch für jeden der betrachteten Fragmentierungsprozesse des Anthracens in Abbildung 2.11 A und Naphthalins in Abbildung 2.11 B in aromatische Hauptfragmente ist die Spaltung von mindestens 2 C-C-Bindungen notwendig. Die Fragmentgruppe C_6H_x erfordert für ihre Bildung aus dem Pyren-Gesamtmolekül wie aus der Gruppe $C_{13}H_x$ das Aufbrechen von 3 C-C-Bindungen. Gleiches gilt für die Bildung des $C_{10}H_x$ direkt aus dem Pyren-Gesamtmolekül, welches nicht in Abbildung 2.10 eingezeichnet ist.

Man erkennt in Abbildung 2.10, dass als Quelle für das Fragment C_6H_x bei der Analyse des Pyren-Moleküls nicht nur das Gesamtmolekül, sondern auch jedes andere aromatische Fragment in Frage kommt. In der Darstellung wurde bei den Fragmentierungsprozessen eine zusätzliche Abspaltung von Wasserstoffatomen noch nicht berücksichtigt.

Auch bei der möglichen Fragmentierung des Anthracens in Abbildung 2.11 A weist die Fragmentgruppe C_6H_x zwei mögliche Ursprünge auf, wobei das Fragment erneut aus dem Gesamtmolekül aber auch aus der Fragmentgruppe $C_{10}H_x$ entstehen kann. Dieser Fragmentierungsmechanismus entspricht bereits der möglichen Fragmentierung des Naphthalins in Abbildung 2.11 B, welches einzig das Fragment C_6H_x mit aromatischem Charakter bilden kann.

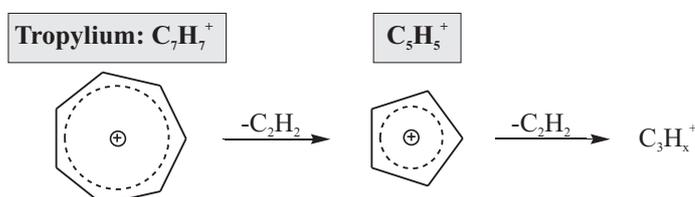


Abbildung 2.12: Mögliches Fragmentierungsverhalten eines - zuvor gebildeten - Tropylium-Ions. Mögliche weitere Wasserstoffabspaltung sind hier noch nicht berücksichtigt

Durch Benzyl-Spaltung kommt es in massenspektrometrischen Analysen von Aromaten häufig zur Bildung eines Fragmentions im Bereich um Masse 91 u. Dieses auf das Tropylium-Ion zurückzuführende $C_7H_7^+$ -Signal zeichnet sich durch eine hohe thermodynamische Stabilität aus. Im Tropylium-Ion sind sämtliche Kohlenstoff- und Wasserstoffatome jeweils untereinander äquivalent [HESSE 2005]. Durch die sukzessive Abspaltung von C_2H_2 , wie sie in Abbildung 2.12 angedeutet ist, kann dieses zunächst in das Cyclopentadienyl-Ion $C_5H_5^+$ und folgend in das bereits unspezifische Fragmention $C_3H_3^+$ übergehen.

In Abbildung 2.13 ist die Spaltung des Benzenrings, der im Bereich der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe als Fragment der untersuchten PAKs in

den Spektren auftaucht, abgebildet. Durch Verlust von C_2H_2 entsteht dabei ein Fragmention $C_4H_4^+$ im Massenbereich um 52 u. Die Fragmentpaare $C_7H_7^+/C_5H_5^+$ und $C_6H_6^+/C_4H_4^+$ stellen sich somit als typisch heraus für die Analyse von Alkyl-Aromaten, die im Bereich der Analyse von PAKs als Fragmente durchaus zu erwarten sind [HESSE 2005].

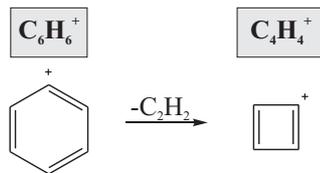


Abbildung 2.13: Mögliches Fragmentierungsverhalten eines - zuvor gebildeten - Benzenions. Mögliche weitere Wasserstoffabspaltung sind hier noch nicht berücksichtigt

3 Experimenteller Aufbau

Für die Experimente der vorliegenden Arbeit wurde ein von MÖLLER [MÖLLER 2008] entwickeltes ToF-SIMS-Instrument mit integrierter Hochvakuumkryoschnittapparatur¹ verwendet. Für die Laser-SNMS-Analysen war bereits ein UV²-Lasersystem installiert, welches durch die nicht-resonante Multiphotonenionisierung vor allem für Übersichtsanalysen eingesetzt werden kann.

- 1 Probenhalter
- 2 Ar⁺-Sputterquelle
- 3 Ga⁺-Flüssigmetallionenquelle
- 4 Sekundärionenoptik
- 5 Bergmann-Reflektron
- 6 Detektor

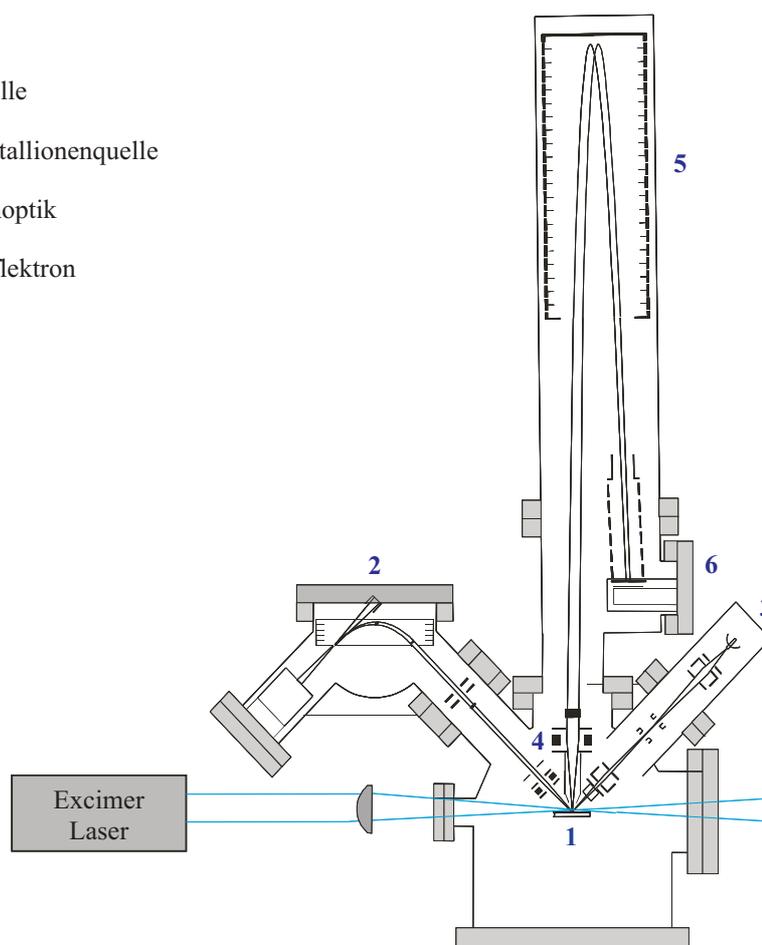


Abbildung 3.1: Schema einer kombinierte ToF-SIMS/Laser-SNMS-Anlage

¹Bal-Tec AG, Balzers, Lichtenstein

²Ultra-Violett

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein VUV³-Lasersystem an das bestehende Gerät integriert, welches mit Photonen einer Wellenlänge von 157 nm und der damit verbundenen Photonenenergie von 7,9 eV für den Nachionisierungsprozess erweiterte Möglichkeiten im Bereich der Einphotonenionisierung bietet. Die Anwendung der SPI sowohl im Bereich der Analyse atomarer als auch molekularer Probensysteme hat zudem eine deutliche Reduzierung von Photofragmentierungsprozessen bei der Molekülanalyse zur Folge, wodurch eine bessere Identifizierung molekularer Signale in massenspektrometrischen Spektren möglich wird.

In Abbildung 3.1 ist der Aufbau der verwendeten Anlage schematisch dargestellt. Die einzelnen Komponenten, die im Rahmen dieser Arbeit genutzt wurden, werden im Folgenden kurz betrachtet.

3.1 Die ToF-SIMS/Laser-SNMS-Apparatur

Bei der kombinierten ToF-SIMS/Laser-SNMS-Apparatur handelt es sich um eine UHV⁴-Anlage, in der sich der Druck durch ein differentielles Pumpsystem bis auf $1 \cdot 10^{-9}$ mbar minimieren lässt. Durch den häufigen Probenentransfer wird im Normalfall ein Druck von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar erreicht. Ein derartiger Druckbereich ist erforderlich, um eine ausreichende freie Weglänge sowohl der Primär- als auch der Sekundärionen zu gewährleisten und insbesondere für die Laser-SNMS-Analysen den Anteil der ebenfalls nachionisierten Restgas-Bestandteile möglichst gering zu halten. Diese können andernfalls zu Interferenzen mit den eigentlichen Probensignalen führen.

Um die Aufnahme von hoch aufgelösten Lateralverteilungsbildern der Oberflächen zu ermöglichen, ist der Anlagentisch durch zwei Dämpfungssysteme von den Bodenvibrationen entkoppelt. Zusätzlich sind alle Vakuumpumpen mit schwingungsdämpfenden Zwischenstücken an den jeweiligen Vakuumkammern installiert.

Für die SIMS- und Laser-SNMS-Analyse lassen sich die außerhalb des Vakuums vorbereiteten und durch flüssigen Stickstoff gekühlten Probensysteme mit Hilfe der von MÖLLER an das ToF-SIMS-Gerät integrierten Hochvakuumkryoschnittapparatur schnellstmöglich in die Vakuumkammer einschleusen [MÖLLER 2008]. Dadurch ist zu jedem Zeitpunkt eine Kühlung und Temperaturkontrolle gewährleistet, so dass ein ungewolltes Sublimieren der Probensubstanz vermieden werden kann. Ein gezieltes Abdampfen vor allem von Wasser-Adsorbatschichten ist sowohl bereits in der Schnittkammer als auch in der Analyseposition mit dem eingebauten System möglich.

³Vakuum-Ultra-Violett

⁴Ultra-Hoch-Vakuum

Für die zu untersuchenden nicht gekühlten Proben steht ein separat evakuierbares Schleusensystem zur Verfügung, mit dessen Hilfe die Probensysteme in den Hauptrezipienten eingebracht werden können. Innerhalb der Analysekammer wird die mikrometergenaue Positionierung sowohl der gekühlten als auch der ungekühlten Probensysteme mit Hilfe eines computergesteuerten Manipulators⁵ erreicht, welcher ein Verfahren der Probenhalteraufnahme in den drei Raumrichtungen, sowie ein Kippen und Rotieren ermöglicht.

3.1.1 Primärionenquellen

Zur Primärionenerzeugung ist die Apparatur mit verschiedenen Ionenquellsystemen ausgestattet. Als Analysequelle kommt im Rahmen dieser Arbeit eine zweilinige Gallium-Flüssigmetallionenquelle⁶ (LMIG)⁷ zum Einsatz. Diese kann aufgrund ihrer bei geringen Primärionenströmen guten Fokussierbarkeit für Messungen mit hoher Ortsauflösung, aber auch mit verringerter Fokussierung und höheren Strömen für die Aufnahme von Übersichtsspektren genutzt werden. Als weiteres Primärionensystem ist eine Elektronenstoß-Ionenquelle installiert, die es erlaubt mit hohen Primärionenströmen gezielt Material von der Oberfläche abzutragen. Diese wird für die Analysen dieser Arbeit mit Argon-Ionen verwendet, um auf diese Weise beim Abtragen der Probenoberfläche die Oberflächenchemie der Probe möglichst wenig zu beeinflussen.

Eine genauere Charakterisierung der unterschiedlichen Primärionenquellen-Systeme und deren Anwendungsgebiete findet man bei HELLWEG [HELLWEG 2007] und SCHRÖDER [SCHRÖDER 2006].

3.1.2 Weitere Komponenten

Für die Analyse von Probensystemen, die durch den Beschuss mit Primärionen Aufladungseffekte zeigen, besteht zudem mit Hilfe einer Niederenergie-Elektronenquelle die Möglichkeit zur Ladungskompensation. Des Weiteren kann ein Sekundärelektro-nendetektor zur Aufnahme ionen-induzierter Sekundärelektronenbilder verwendet werden, um zusätzliche Informationen zur Beschaffenheit der Probenoberfläche, wie der Topographie, erhalten zu können.

⁵Firma Raith GmbH, Dortmund

⁶Firma Ion-Tof GmbH, Münster

⁷Liquid-Metal-Ion-Gun

3.1.3 Flugzeitmassenspektrometer

Beim eigentlichen Flugzeitmassenspektrometer handelt es sich um ein System bestehend aus einer Extraktionsoptik, einer feldfreien Driftstrecke, einem Reflektron nach BERGMANN und einem Detektorsystem. Die Extraktionsoptik extrahiert und beschleunigt die durch den Zerstäubungs- oder Nachionisierungsprozess generierten Ionen in das Massenspektrometer und fokussiert diesen Ionenstrahl auf den Detektor. Das Reflektron nach BERGMANN wirkt energiefokussierend in höheren Ordnungen, so dass die Flugzeitdispersion gegenüber einstufigen Reflektorsystemen noch einmal verbessert kompensiert wird. Dies hat vor allem bei der breiteren Energieverteilung der extrahierten Sekundärteilchen bei der Laser-SNMS zu einer deutlichen Verbesserung der erzielbaren Massenauflösung geführt [KOLLMER 1997; KOLLMER 2001].

3.1.4 Detektorsystem und Registrierung

Das Detektor-System besteht aus einer Nachbeschleunigung, einer Channelplate, einem Szintillator und einem Photomultiplier. Die Nachbeschleunigung, die aus diskreten Ringen aufgebaut ist, wird benötigt, da die Elektronenausbeute, die bei der Ionen-Elektronen-Konversion an der Channelplate stattfindet, von der Geschwindigkeit der auftreffenden Ionen abhängig ist. Die Geschwindigkeit der Ionen ist dabei nach Gleichung 2.9 von der Masse abhängig. Nach DEIMEL erreicht man mit einer Nachbeschleunigung von 10 kV, dass Ionen bis zu einer Masse von 3000 u mit einer Wahrscheinlichkeit von über 50% nachgewiesen werden [DEIMEL 1989]. Da der Nachweis der direkten Ionenströme in der SIMS und Laser-SNMS aufgrund ihrer Größe ($< 10^{-15}$ A) nur schwierig möglich ist, wird eine Channelplate eingesetzt, die zum einen für die Ionen-Elektronen-Konversion und zum anderen für eine Verstärkung des Stromes sorgt. Die optische Signalauskopplung nach DALY mit Hilfe der Kombination eines Szintillators und eines außerhalb des Vakuums befindlichen Photomultipliers ermöglicht die vollständige Potentialtrennung zwischen den Hochspannungen des Ionen-Nachweissystems und den Bauteilen der Datenerfassung [OSTENDORF 2000].

Die Signalregistrierung erfolgt bei der Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie mit Hilfe eines *Constant-Fraction-Diskriminators* und eines TDC⁸s bei einer Zeitauflösung von 400 ps und einer maximalen Wiederholfrequenz von 10 kHz. Der TDC legt durch ein Triggersignal den Startzeitpunkt des Messzyklus fest und ordnet die Detektorsignale den entsprechenden Zeitkanälen zu. Der TDC registriert nur einzelne Zählereignisse, wobei bei den in der statischen SIMS verwendeten Primärio-

⁸Time-to-Digital-Converter

nenströmen innerhalb der Totzeit des Detektionssystems nur einzelne Ionen nachzuweisen sind [SCHRÖDER 2006].

Diese Einzelionenzähltechnik wird im Rahmen der Laser-SNMS-Untersuchungen, bei denen pro Zeitkanal deutlich mehr Teilchen den Detektor erreichen, durch eine Digitalisierung des analogen Photomultipliersignals ersetzt. Eine Kalibrierung des Nachweissystems über die Einzelionenantwort, die als das mittlere von einem einzelnen Ion erzeugte integrale Signal definiert ist, erlaubt die Bestimmung des in einem Zeitkanal registrierten Signals und die damit verbundene Anzahl der in diesem Zeitraum am Detektor eintreffenden Ionen. Dabei wird die Digitalisierung durch Verwendung eines *Digital-Analog-Wandler*⁹ mit einer Kanalbreite von 2 ns und einer maximalen Wandlerdynamik von 8 Bit erreicht. Aufgrund der enormen Datenmengen wird die Messfrequenz durch den Datentransfer begrenzt. So erreicht man bei der Aufnahme eines kompletten Spektrums lediglich eine Frequenz von 15-20 Hz. Durch die Reduzierung der Daten auf ausgewählte Bereiche lässt sich eine Frequenz von 50-120 Hz erreichen.

Eine intensive Untersuchung der Charakteristik des kompletten Nachweissystems wurde von OSTENDORF [OSTENDORF 2000] durchgeführt.

3.1.5 UV-Lasersystem für die nicht-resonante Multiphotonenionisierung

Zur Nachionisierung der durch den Primärionenbeschuss erzeugten Neutralteilchen existiert an der Anlage bereits ein UV-Lasersystem. Dieses kann vor allem für die nicht-resonante Multiphotonenionisierung von Atomen und Molekülen eingesetzt werden. Es handelt sich hierbei um einen Excimer-Laser des Typs LPX 120¹⁰, welcher durch eine ArF-Füllung bei einer Wellenlänge von 193 nm betrieben wird. Nach MÖLLERS ist mit einer Analyse bei 193 nm gegenüber einer Wellenlänge von 248 nm, die sich mit dem Laser bei einer KrF-Füllung ebenfalls realisieren ließe, eine erhöhte Ausbeute an intakten organischen Molekülen und molekülspezifischen Fragmenten zu erreichen [MÖLLERS 1996].

Der Strahl wird über Umlenkspiegel und eine Linse durch Raumluft des Labors zur Anlage geführt, wobei in der Anlage nur noch knapp 35 % der Laserausgangsleistung ankommen. Ein Großteil geht durch Transmissionsverluste an den optischen Komponenten und durch Absorption am Sauerstoff der Atmosphäre verloren. Innerhalb der UHV-Apparatur wird der Laserstrahl etwa 200 μm über der

⁹DA 500 A, Signatec, Incorporated, Newport Beach, Kalifornien, USA

¹⁰Coherent GmbH, Göttingen

Probenoberfläche zentral unter dem Extraktor fokussiert. Durch den Betrieb mit einem instabilen Resonator kommt es bei einer Wellenlänge von 193 nm in Kombination mit einer fokussierenden Linse zu einem Fokussdurchmesser von etwa bis zu 40 μm . Dadurch werden Laserleistungsdichten bis zu 10^{11} W/cm^2 erreicht. Die technischen Daten des verwendeten Lasers bei 193 nm sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Durch gezieltes Defokussieren und zusätzlicher Verwendung dielektrischer Abschwächer¹¹ ist zudem eine Variation der Laserleistungsdichte im Ionisierungsvolumen möglich. Eine Defokussierung wird dabei durch eine gezielte Verschiebung der fokussierenden Linse um bis zu 14 mm erzeugt, wodurch im Vergleich zum fokussierten Fall eine Vergrößerung des Ionisierungsvolumens um das 15-fache entsteht und ein Rückgang der Laserleistungsdichte von etwa drei Dekaden erzeugt werden kann. Die dielektrischen Abschwächer dagegen erreichen eine Abschwächung der Photonendichte ohne Veränderung der Strahleigenschaften. Durch eine aufgedampfte dielektrische Schicht wird dabei eine Winkelabhängigkeit der transmittierten Energie erreicht, so dass sich die Transmission im Bereich von 0% - 80% der eingestrahlten Pulsenergie einstellen lässt.

UV-Lasersystem: Excimer-Laser LPX120	
Wellenlänge	193 nm
Photonenenergie	6,4 eV
max. Pulsenergie	130 mJ
Pulslänge	10 ns
max. Leistungsdichte	$8 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$
max. Wiederholrate	200 Hz
Divergenz	0,2 x 0,2 mrad
Strahlabmessungen (V x H)	(5 - 10) x 23 mm ²

Tabelle 3.1: Kenndaten des verwendeten UV-Lasersystems für die NRMPI: Excimer-Laser LPX 120

3.1.6 Analysezyklus

Bei der SIMS-Analyse erfolgt die Ionisierung bereits während des Primärionenbeschusses der zu untersuchenden Oberfläche. Die erzeugten Ionen werden durch ein statisches Extraktionsfeld in Richtung des Analysators beschleunigt.

Der zeitliche Ablauf eines Analysezyklus bei Laser-SNMS-Untersuchungen ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Dabei sind die Zerstäubung der Sekundärteilchen und die Photoionisierung der Neutralteilchen zwei voneinander getrennte Prozesse. Um eine möglichst hohe Neutralteilchendichte im Wechselwirkungsbereich mit den Photonen zu realisieren, werden Primärionenpulslängen t_P

¹¹Laseroptik GmbH, Garbsen

von 1500 ns verwendet. Die durch den Primärionenbeschuss entstehenden positiven Sekundärionen werden durch ein repulsives Potential auf die Probe zurückgedrängt. Die entstehenden negativ geladenen Ionen gelangen durch dieses Potential zwar in den Analysator, erreichen aber aufgrund der für positiv geladene Ionen optimierten Potentiale des Reflektrons nicht den Detektor.

Im Anschluss an den Primärionenbeschuss wird ein Delay t_D eingeführt. Dieses wird derart optimiert, dass die durch den Primärionenbeschuss generierten positiv geladenen Sekundärionen auf die Oberfläche zurückgedrängt werden. Im Anschluss werden die durch den nachfolgenden Laserpuls generierten Photoionen durch die direkt da-

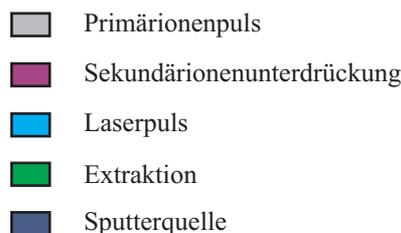


Abbildung 3.2: Schematischer Ablauf eines Analysezyklus im Rahmen der Laser-SNMS

nach eingeschaltete Extraktion in den Analysator beschleunigt. Im Falle der Analyse im *Dual-Beam-Modus* erfolgt nach der 10 μs eingeschalteten Extraktion der Einsatz der Sputterquelle, die das gezielte Abtragen von Oberflächenschichten und damit die Möglichkeit zur Tiefenprofilierung oder aber der Analyse kontaminationsfreier Oberflächen ermöglicht.

3.2 Implementierung und Inbetriebnahme des VUV-Lasersystems

Wie in Kapitel 2.1.2 dargelegt, ist beim Verfahren der Laser-SNMS bei der Analyse von atomaren und molekularen Probensystemen die Absorption einer Energiemenge in Form von Photonen notwendig, die das erste Ionisierungspotential übersteigt. Mit dem vorhandenen UV-Lasersystem lassen sich im Rahmen der nicht-resonanten Multiphotonenionisierung eine Vielzahl von Übersichtsanalysen an atomaren Probensystemen durchführen. Bei der Verwendung dieses Lasersystems ist dem Prozess der Nachionisierung molekularer Probensysteme dabei aber der Prozess der Photofragmentierung überlagert. Gerade im Bereich der Multiphotonenionisierung, die aufgrund der zur Verfügung stehenden Photonenenergie für viele molekulare aber auch atomare Substanzen notwendig ist, ist die Wahrscheinlichkeit der Photofragmentierung durch die mit der Absorption eines zweiten oder dritten Photons verbun-

denen Gesamtenergie sehr hoch. Eine Verwendung von Photonen mit einer kürzeren Wellenlänge und damit verbundenen höheren Photonenenergie würde durch die Möglichkeit der Einphotonenionisierung im Rahmen der Laser-SNMS eine Reduzierung der Laserleistungsdichte erlauben. Die dadurch verringerten Wahrscheinlichkeit zur Mehrfachabsorption von Photonen führt dabei nicht zu einer verminderten Nachionisierungswahrscheinlichkeit.

3.2.1 Auswahl des VUV-Lasersystems

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war es, an die bestehende Apparatur ein Lasersystem zu integrieren, welches mit einer Wellenlänge im VUV-Bereich die Analysemöglichkeiten deutlich auf die Einphotonenionisierung erweitert. Für das dabei zu wählende Lasersystem ergaben sich damit folgende Anforderungen:

- Um eine möglichst hohe Photonenenergie zur Verfügung zu haben, muss die verwendete Wellenlänge im VUV-Bereich liegen.
- Um durch die Fokussierung die für einen Einphotonenprozess notwendigen Photonendichten erzielen zu können, muss die Strahldivergenz und die Laserpulslänge möglichst klein sein.
- Um eine Sättigung des Nachionisierungsprozesses zu erreichen, muss die zur Verfügung stehende Laserpulsenergie möglichst hoch sein und sich für Langzeit-Messungen über einen längeren Zeitraum stabilisieren lassen.

Wenn man diese Voraussetzungen berücksichtigt, bietet ein Excimer-Laser mit einer Emissionswellenlänge von 157 nm und der damit verbundenen Photonenenergie von 7,9 eV den bestmöglichen Kompromiss. Im Bereich der Excimer-Lasersysteme ist dies die derzeit kürzeste verfügbare Wellenlänge. Zwar ließe sich mit Hilfe von Frequenzvervielfachung aus der Infrarotstrahlung eines Nd:YAG¹²-Lasers die 9. Harmonische mit einer Wellenlänge von 118 nm erzeugen, die mit einer Photonenenergie von 10,5 eV in dem Bereich nochmals eine deutliche Steigerung bedeuten würde. Allerdings ist durch die notwendige Verwendung einer mit einem Xenon-Argon-Gemisch gefüllten Gaszelle für die Frequenzvervielfachung die erzielbare Pulsenergie im Anschluss deutlich geringer [PALLIX 1989].

Die Kenndaten des neuen VUV-Lasersystems vom Typ LPF 220¹³ sind in Tabelle 3.2 aufgeführt. Im Gegensatz zu dem bereits bestehenden System zeichnet sich dieses Lasersystem vor allem durch eine Wellenlänge im VUV-Bereich aus. Zudem hat das

¹²Yttrium-Aluminium-Granat $Y_3Al_5O_{12}$

¹³Coherent GmbH, Göttingen

System eine etwas größere Pulslänge und die aufgrund des hier lediglich zu Verfügung stehenden stabilen Resonators deutlich größeren Divergenz, was die Fokussierbarkeit der Laserstrahlung deutlich einschränkt. Allerdings ist für das Ziel, diesen Laser vor allem für die Einphotonenionisierung einsetzen zu können – wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben – auch lediglich eine Laserleistungsdichte im Bereich von 10^7 W/cm^2 erforderlich.

Neben den zu erwartenden Vorteilen bei der Analyse molekularer Proben-systeme ergeben sich auch für die Untersuchung metallischer Substanzen verbesserte Möglichkeiten der Ionisierung im Einphotonenprozess. Dem Periodensystem in Abbildung 3.3 ist

VUV-Lasersystem: Excimer-Laser LPF 220	
Wellenlänge	157 nm
Photonenenergie	7,9 eV
max. Pulsenergie	30 mJ
Pulslänge	17 ns
max. Leistungsdichte	$1,4 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$
max. Wiederholrate	200 Hz
Divergenz	2 x 6 mrad
Strahlabmessungen (V x H)	(5 - 12) x 23 mm ²

Tabelle 3.2: Kenndaten des neuen VUV-Lasersystems für die SPI: LPF 200

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr															
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
				157 nm 7,9 eV			193 nm 6,4 eV										

Abbildung 3.3: Periodensystem der Elemente. Markiert sind die Elemente, die mit 157 nm bzw. mit 193 nm aufgrund ihres ersten Ionisierungspotentials im Einphotonenprozess ionisiert werden können

zu entnehmen, welche Elemente nach Integration des VUV-Lasersystems mit der Wellenlänge von 157 nm zusätzlich zu den bereits mit dem UV-Lasersystem bei einer Wellenlänge von 193 nm im Einphotonenprozess ionisiert werden können.

3.2.2 Zielsetzung für die Implementierung des VUV-Lasersystems

Hauptschwierigkeit bei der Integration des VUV-Lasersystems ist die Einstrahlung der Wellenlänge von 157 nm. Für diese Wellenlänge ist der Absorptionswirkungsquerschnitt des Schumann-Runge-Kontinuums des Sauerstoffs um knapp 5 Größenordnungen größer als der für 193 nm [HUDSON 1966]. Beim UV-Lasersystem muss man bereits für die Transmission der 193 nm-Strahlung durch Raumluft des Labors vom Lasersystem bis zur Analyseanlage mit Pulsenergieverlusten durch die optischen Komponenten und die Laufstrecke durch Luft von mehr als 60 % einplanen. Bei einer für die 157 nm-Strahlung deutlich erhöhten Absorption der Strahlung, allein durch den Sauerstoff in der Atmosphäre, ließe sich die Strahlung nicht über eine Strecke von 2 Metern oder mehr vom Lasergerät bis zum Flugzeitmassenspektrometer transmittieren. Die Verluste an optischen Komponenten lassen sich nur auf dem Weg reduzieren, dass sich gerade so wenig Optiken innerhalb des Strahlengangs befinden, wie für die optimale Einspiegelung in die Analyseapparatur notwendig sind.

Für die Integration eines solchen Laser-Systems an eine bestehende ToF-SIMS-Apparatur ergibt sich somit als Hauptaufgabe der Bau eines vollständig gekapselten Strahlengangs, in dessen Atmosphäre sich die 157 nm-Strahlung vom Laser-System bis zum Analysegerät transmittieren lässt.

Bautechnisch sollten folgende Bedingungen an die erfolgreiche Installation des Lasersystems geknüpft werden:

- Der Verlust der transmittierten Laserstrahlung im Verlauf des Strahlengangs sollte möglichst gering gehalten werden, was bei einer zu transmittierenden Wellenlänge von 157 nm vor allem die Notwendigkeit einer Atmosphäre mit niedriger Sauerstoffkonzentration erfordert.
- Das Einjustieren der Laserstrahlung durch den kompletten Strahlengang in die ToF-SIMS-Anlage sollte stets kontrollierbar sein. Zudem sollte derartige Optimieren des Strahlverlaufs möglich sein, ohne den Strahlengang bei jedem erforderlichen Service-Einsatz demontieren zu müssen. Auch sollte durch einen Service-Einsatz im Bereich des Lasers beziehungsweise des Strahlengangs nicht das UHV-System der Analyse-Apparatur beeinträchtigt werden.

- Unnötige und vor allem auch die Messungen störende Reflexion innerhalb der Anlage sowie ein Austreten der Strahlung ins Labor sollten vermieden werden. Ein gezieltes Absorbieren der Laserstrahlung lässt sich dabei durch die Installation eines Beam-Dumps auf der Laser-Austrittsseite der Anlage gewährleisten.
- Für gezielt Sättigungsmessungen sollte die Pulsenergie des Lasers bei gleichbleibenden Strahlabmessungen variabel einstellbar sein.
- Die Durchführung von Messungen mit hoher Lateralauflösung sollte auch bei Nutzung dieses VUV-Lasersystems möglichst uneingeschränkt durchführbar sein.

Folgende notwendigen Bedingungen für den erfolgreichen Analysebetrieb im Rahmen der Laser-SNMS-Untersuchungen sollten auch für dieses neue Lasersystem erfüllt bleiben:

- Um mögliche Laser-Desorption zu vermeiden und ein Ionisierungsvolumen parallel zur Oberfläche zu erzeugen, muss die Laserstrahlung parallel zur Probenoberfläche in die Anlage eingespiegelt werden.
- Um die für den Ionisierungsprozess notwendige Photonendichte im Ionisierungsvolumen zu erreichen, muss der Laserstrahl über der Probenoberfläche fokussiert werden.
- Um die exakte Position des Fokus und um unterschiedlichen Größen des Ionisierungsvolumens für die Analysen einstellen zu können, sollte die Position des Laserfokus variabel und reproduzierbar einstellbar sein.
- Um die Analyse störende, unkontrollierte Laserreflexe zu vermeiden, sollten diffuse Randstrahlen des Laserprofils ausgeblendet werden.

3.2.3 Realisierung

Für die Realisierung dieser Rahmenbedingungen, die für die Einbindung des VUV-Lasersystems an die bestehende ToF-SIMS-Apparatur erforderlich waren, wurde für den Bereich zwischen dem Lasersystem und der Analysekommer ein komplett gekapselter Strahlengang konzipiert, der eine Trennung von der Atmosphäre der Laborluft gewährleistet. Oberhalb der Konstruktionszeichnung in der Abbildung 3.4 ist in der Fotografie des Gesamtaufbaus auf der linken Seite die ToF-SIMS-Apparatur [2] und auf der rechten Seite der VUV-Excimer-Laser [1] zu sehen, welcher die Wellenlänge von 157 nm emittiert. Die Realisierung des Strahlengangs besteht aus zwei Edelstahlkammern ([3] und [4] in Abbildung 3.4), die durch ein mit zwei Wellbalgen

kombiniertes Rohr miteinander verbunden sind. Durch die Wellbalg-Konstruktion soll der gesamte Aufbau der Analyseapparatur von Schwingungen des Lasersystems entkoppelt werden, so dass die Möglichkeit bestehen bleibt, Lateralverteilungen mit hoher Ortsauflösung aufnehmen zu können. Die Ankopplung des Strahlengangs an die Anlage erfolgt über einen speziell konzipierten Adapterflansch am Eintrittsfenster. Dadurch kann die Montage oder Demontage des Strahlengangs erfolgen, ohne dass das Ultrahochvakuum der Analyseapparatur beeinflusst wird. Die zweite Kammer ist auf dem Laser-Tisch fixiert und über einen Kleinflansch-Adapter direkt an das Lasersystem angeschlossen, so dass der innerhalb des Lasers durch den Hersteller installierte Bereich des Strahlengangs ohne Unterbrechung in den neu konzipierten Bereich übergeht. Die Oberseite der Kammern ist jeweils durch eine Plexiglasplatte abgedichtet, so dass ein ständiges Beobachten der Einstellungen innerhalb des Strahlengangs sowie des Laserprofils möglich ist.

Über einen Kleinflansch im Bereich von Kammer 2 ist eine Drehschieberpumpe angeschlossen, die das Evakuieren der kompletten Konstruktion bis in einen Bereich von wenigen mbar erlaubt. Hierdurch lässt sich eine Atmosphäre mit geringem Sauerstoffpartialdruck erreichen, die die Transmission einer Wellenlänge von 157 nm ermöglicht. Über zwei vorhandene Anschlüsse zur Stickstoff-Spülung, die sich bereits innerhalb des Lasers im Bereich des laserinternen Energiemonitors direkt am Auskoppelfenster des Resonators befinden, kann der gesamte Strahlengang mit Stickstoff gefüllt werden. Eine kontrollierte und möglichst effektive Stickstoff-Spülung des gesamten Strahlengangs konnte erreicht werden, indem das im Bereich des laserinternen Energiemonitors vom Hersteller installierte Überdruckventil entfernt und ein Auslassventil im Bereich des Laser-Eintrittsfensters in die Analyse-Anlage innerhalb von Kammer 1 eingebaut wurde. Um die Durchflussmenge gezielt einstellen zu können, wurde ein Durchflussregler dem gesamten Stickstoff-Spülssystem vorgeschaltet, wodurch die Stickstoff-Spülung im Bereich von 0 bis 250 l/h variabel einstellbar ist.

Durch die so entwickelte Konstruktion sind prinzipiell mit einem möglichen Vakuumbetrieb oder aber einer Stickstoff-Atmosphäre zwei Betriebsmodi für den Strahlengang möglich. Für die verwendeten Optiken erscheint dabei eine Stickstoff-Atmosphäre gegenüber dem Vakuumbetrieb den Vorteil der längeren Lebensdauer aufgrund der geringeren Verschmutzung zu haben. Durch Laserdesorption oder aber durch Ausgasungen von eingebauten Komponenten kommt es zu Verunreinigungen der Atmosphäre des gekapselten Strahlengangs. Diese Teilchen hätten innerhalb eines Vakuums eine deutlich größere Reichweite, so dass die Wahrscheinlichkeit der Verschmutzung der Optiken durch diese Teilchen gegenüber der Stickstoff-Atmosphäre deutlich erhöht wäre.

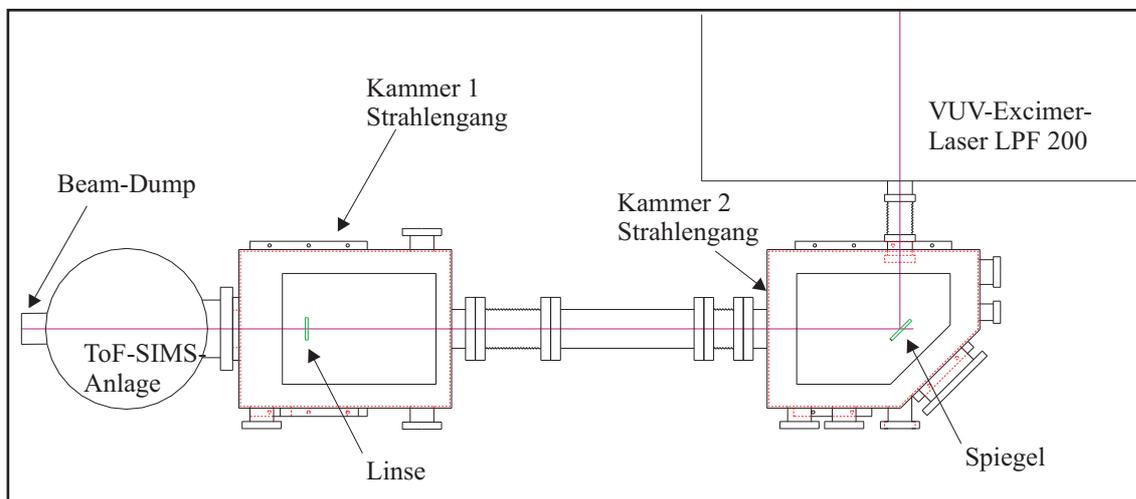
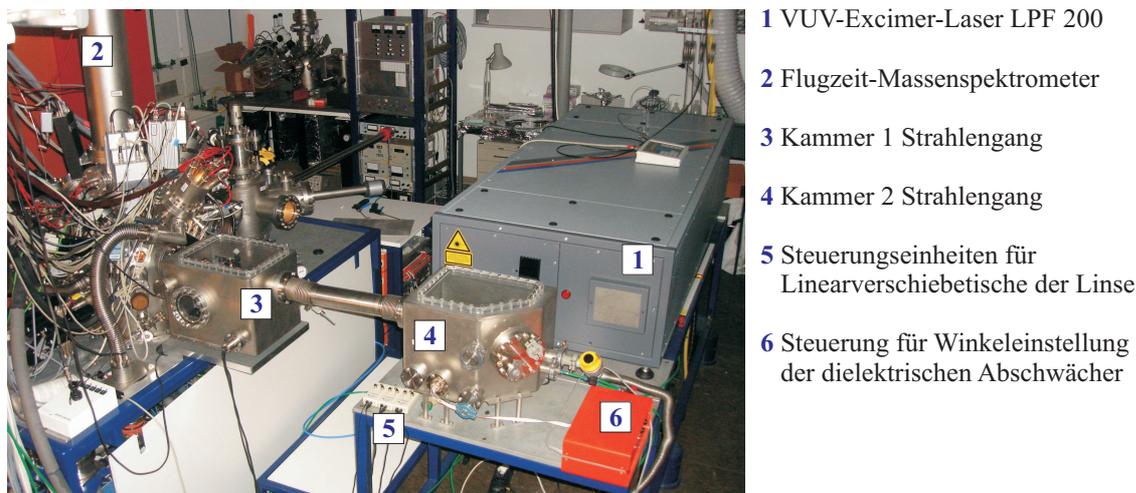


Abbildung 3.4: Integriertes VUV-Lasersystem mit gekapseltem Strahlengang an einer ToF-SIMS-Anlage. oben: Fotografie des Gesamtsystems; unten: Konstruktionszeichnung

Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich mit einer dauerhaften Stickstoff-Spülung gearbeitet. Dabei hat es sich als nützlich erwiesen, vor der ersten Inbetriebnahme nach einem Service-Einsatz oder längerer Standzeit den Strahlengang mehrmals zu evakuieren und mit Stickstoff zu füllen, bevor auf die konstante Stickstoff-Spülung umgestellt wird. So lässt sich möglichst schnell und für die Dauer des Betriebes innerhalb des gesamten Systems der Sauerstoff-Gehalt effektiv reduzieren.

Sowohl im Vakuumbetrieb als auch mittels Stickstoff-Spülung kann ebenfalls der auf der Laser-Austrittsseite angebrachte Beam-Dump betrieben werden. Dieser dient zur gezielten Absorption der Laserstrahlung, die durch ein Fenster auf der in Strahlrichtung rückwärtigen Seite der Analyseanlage austritt. Dabei handelt es sich um einen

geschlossenen Edelstahlzylinder mit integriertem Kegel, so dass eine mögliche Reflexion der eindringenden Strahlung durch diese Konstruktion vermieden wird. Er lässt sich für den Betrieb des Lasersystems vor das Anlagenfenster bauen und ist ebenfalls mit einem Anschluss zu einer Vorvakuumpumpe und einer Stickstoffspüleitung sowie einem eigenen Überdruckventil versehen.

Um die Laserstrahlung in die Analyseapparatur zu transferieren, sind verschiedene Optiken innerhalb des Strahlengangs eingebaut. Als mögliche Materialien mit geringer Absorption im UV- und VUV-Bereich zeichnen sich hierbei die Alkali- und Erdalkalifluoride wie MgF_2 , BaF_2 und CaF_2 aus. Alle Materialien zeigen laut Hersteller für eine Wellenlänge von 157 nm eine Transmission von 80 - 90 %¹⁴. Bei Untersuchungen von GÖRLING et. al. zeigte sich für BaF_2 beziehungsweise MgF_2 ein deutlich höherer Absorptionskoeffizient für die 157 nm-Strahlung als für CaF_2 [GÖRLING 2002], was sich unter anderem auf in diesen Materialien gehäuft auftretende Kristalldefekte zurückführen lässt und somit schneller zur Zerstörung der Optiken führen würde. Zudem ist CaF_2 von allen betrachteten Fluoriden am besten verfügbar, so dass auch für die in diese Anlage eingebauten Spiegel, Linsen und Fenster CaF_2 als Material verwendet wurde.

In Abbildung 3.5 ist der innere Aufbau von Kammer 2 des gekapselten Strahlengangs zu sehen. In dieser Kammer, die sich direkt am Laser befindet (4 in Abbildung 3.4), wird über einen hochreflektierenden Spiegel der Laserstrahl aus dem Laser kommend um 45° in Richtung der Analyseapparatur umgelenkt. Für die exakte Einstrahlung des Laserlichtes parallel zur Probenoberfläche ist die Manipulationsmöglichkeit von insgesamt zwei Rotations- und zwei Transmissionsfreiheitsgraden notwendig, damit ein Desorbieren der Probensubstanzen durch die Laserstrahlung vermieden und das Ionsierungsvolumen parallel zur Probenoberfläche eingestellt werden kann. Durch den Aufbau des Spiegels in einer auf einem Linearverschiebetisch montierten Dreipunktspiegelhalterung, die ein Verkippen des Spiegels in zwei Ebenen ermöglicht, sind drei der notwendigen Freiheitsgrade bereits kontrollierbar. Der noch fehlende Freiheitsgrad der Höhenre-

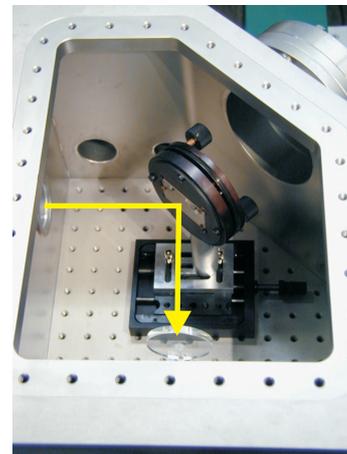


Abbildung 3.5: Blick in Kammer 2 des Strahlengangs: Aufbau der Dreipunkt-Spiegelhalterung auf einem Linearverschiebetisch. Der gelbe Pfeil deutet die Laserstrahl-Richtung an.

¹⁴Korth Kristalle GmbH, Altenholz

gelung lässt sich durch ein gezieltes Verstellen der Lasertischhöhe erreichen. Dies ist aber für die optimalen Einstellungen der unkritischste Punkt, da zunächst ein paralleler Strahlverlauf eingestellt werden kann, um dann mit Hilfe der Linse die Höheneinstellung der Fokusposition zu optimieren.

Abbildung 3.6 zeigt den inneren Aufbau der Kammer 1 des gekapselten Strahlengangs. Für die Fokussierung der Laserstrahlung befindet sich auf einer dreiaxialen Verschiebetischeinheit in dieser Kammer ([3] in Abbildung 3.4) direkt vor dem Eintritt der Strahlung in die Analyseapparatur eine Linse. Vor dieser wurde noch zusätzlich eine Spaltblende eingebaut, um diffuse Randstrahlen auszublenden. Die Brennweite der verwendeten Linse lässt sich konstruktionsbedingt nicht kürzer als 320 mm wählen, so dass sich bei der durch den Laser vorgegebenen Divergenz eine geringste Ausdehnung des Ionisierungsvolumens von ungefähr $600\ \mu\text{m}$ in der Höhe und knapp 1,8 mm in der Breite einstellen lässt. Die Linear-Verschiebetische lassen sich durch Steuerungseinheiten ([5] in Abbildung 3.4) über Gleichstrom-Motoren von außerhalb der Kammern bewegen und sind zusätzlich mit mechanischen Messuhren ausgestattet. Dieser Aufbau gestattet ein reproduzierbares Einstellen der Linsenposition auf $10\ \mu\text{m}$. Plant man für

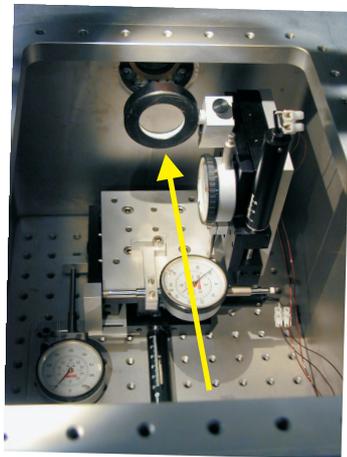


Abbildung 3.6: Blick in Kammer 1 des Strahlengangs: Aufbau der dreiaxialen Verschiebetischeinheit mit montierter Linse zur Fokussierung der Laserstrahlung. Der gelbe Pfeil deutet die Laserstrahl-Richtung an.

die Höheneinstellung bei einem Abstand zwischen Probe und Extraktionsoptik von 2,7 mm einige Millimeter zusätzlichen Fahrweg ein und berücksichtigt dabei noch mögliche unterschiedliche Grundhöhen des Anlagenaufbaus und der Linsenposition in Kammer 1, so ergibt sich für den zu wählenden Linearverschiebetisch ein Fahrweg von $\pm 12,5\ \text{mm}$. Die Querausdehnung des Laserprofils im Fokus beträgt 1,8 mm. Plant man für diese Richtung ebenfalls notwendige Fahrwege für die optimale Fokuspositionierung und die mögliche Vergrößerung des Profils im Falle einer gezielten Defokussierung ein, ist auch für diese Richtung ein möglicher Fahrweg von $\pm 12,5\ \text{mm}$ sinnvoll. Um die Position in Strahlrichtung optimal einstellen zu können und ein gezieltes Defokussieren und somit ein Vergrößern des Ionisierungsvolumens über einen großen Bereich zu ermöglichen, wurde für die Einstellungen in Strahlrichtung ein Fahrweg von $\pm 25\ \text{mm}$ gewählt. Zusätzlich lassen sich so Einflüsse der Laserleistungsdichte und

die Höheneinstellung bei einem Abstand zwischen Probe und Extraktionsoptik von 2,7 mm einige Millimeter zusätzlichen Fahrweg ein und berücksichtigt dabei noch mögliche unterschiedliche Grundhöhen des Anlagenaufbaus und der Linsenposition in Kammer 1, so ergibt sich für den zu wählenden Linearverschiebetisch ein Fahrweg von $\pm 12,5\ \text{mm}$. Die Querausdehnung des Laserprofils im Fokus beträgt 1,8 mm. Plant man für diese Richtung ebenfalls notwendige Fahrwege für die optimale Fokuspositionierung und die mögliche Vergrößerung des Profils im Falle einer gezielten Defokussierung ein, ist auch für diese Richtung ein möglicher Fahrweg von $\pm 12,5\ \text{mm}$ sinnvoll. Um die Po-

der Verteilung desorbiertes Neutralteilchen auf die Analyse atomarer oder molekularer Probensysteme untersuchen.

Um die Pulsenergie gezielt abschwächen zu können, lassen sich in den Strahlengang innerhalb von Kammer 2 zusätzliche dielektrische Abschwächer integrieren. Bei derartigen Abschwächern ist der Transmissionsanteil winkelabhängig. Der beim Durchgang durch eine planparallele Platte hervorgerufene Strahlversatz wird meist durch eine entgegengesetzt verkippte Kompensatorplatte wieder korrigiert. Hier wurde anstelle der Kompensatorplatte eine zweite Abschwächerplatte eingebaut, um den Transmissionsanteil bereits durch geringe Winkelveränderungen weiter verringern zu können. Die Winkeleinstellung der Spiegel kann motorgetrieben mit Hilfe einer Steuerungseinheit ([6] in Abbildung 3.4) von außerhalb der Kammern mit einer Genauigkeit von 5° vorgenommen werden.

Eine sichtbare Kontrolle der Einstellungen der 157 nm-Strahlung ist innerhalb dieses gekapselten Strahlengangs aufgrund der Wellenlänge im VUV-Bereich nicht möglich. Das Einjustieren der Laserstrahlung erfolgt mit Hilfe eines bei 532 nm emittierenden Diodenlasers¹⁵, der über Lochblenden mittig durch den Laserresonator in den Strahlengang eingestrahlt wird und somit den zentralen Verlauf der VUV-Strahlung des Excimer-Lasers repräsentiert.

¹⁵LG-Laser Technologies GmbH, Kleinostheim

4 Charakterisierung des neuen VUV-Lasersystems

Die Transmission der 157 nm-Strahlung vom Lasersystem bis zum Wechselwirkungsbereich mit den zerstäubten Neutralteilchen stellt bei der Integration des VUV-Lasersystems die größte Herausforderung dar. Durch gezielte Voruntersuchungen lässt sich diese charakteristische Größe des konstruierten Strahlengangs und somit die optimalen Einstellungen für die folgenden Analysen an den zu untersuchenden Probensystemen bestimmen. Um Aussagen über die erzielbaren Transmissionswerte der Pulsenergie des VUV-Lasersystems machen zu können, wurden einige Experimente durchgeführt, bei denen, unter Variation vor allem der atmosphärischen Bedingungen innerhalb des Strahlengangs, die Pulsenergie unter Verwendung eines Joulemeters¹ mit einer Genauigkeit von 5 % bestimmt wurde.

4.1 Transmissionsuntersuchungen in Abhängigkeit vom N₂-Durchfluss

Um die Effektivität der Stickstoff-Spülung beurteilen und die notwendige Menge an Stickstoff für eine optimale Stickstoff-Atmosphäre innerhalb des Strahlengangs bestimmen zu können, wurde der Stickstoff-Durchfluss mit Hilfe eines Durchflussreglers im Bereich von 0 bis 250 l/h variiert, so dass die Pulsenergie in Abhängigkeit von der N₂-Spülung registriert werden konnte.

Prinzipiell lässt sich diese Messung an jeder Stelle des Strahlengangs durchführen. In Abbildung 4.1 ist die Pulsenergie gegen die Stickstoff-Spülung aufgetragen, die bis zur eingebauten Linse und somit bis kurz vor das Eintrittsfenster der Analyseapparatur transmittiert wird. So lässt sich eine Aussage über die Transmission des gesamten Strahlengangs machen. In unterschiedlichen Farben dargestellt sind dabei die verschiedenen Hochspannungseinstellungen des Laserresonators und damit unterschiedliche Pulsenergie-Ausgangsleistungen, die im Rahmen dieser Untersuchungen verwendet worden sind.

¹Modell ED-200, Gentec Electro-Optics, Incorporation, Quebec, Kanada

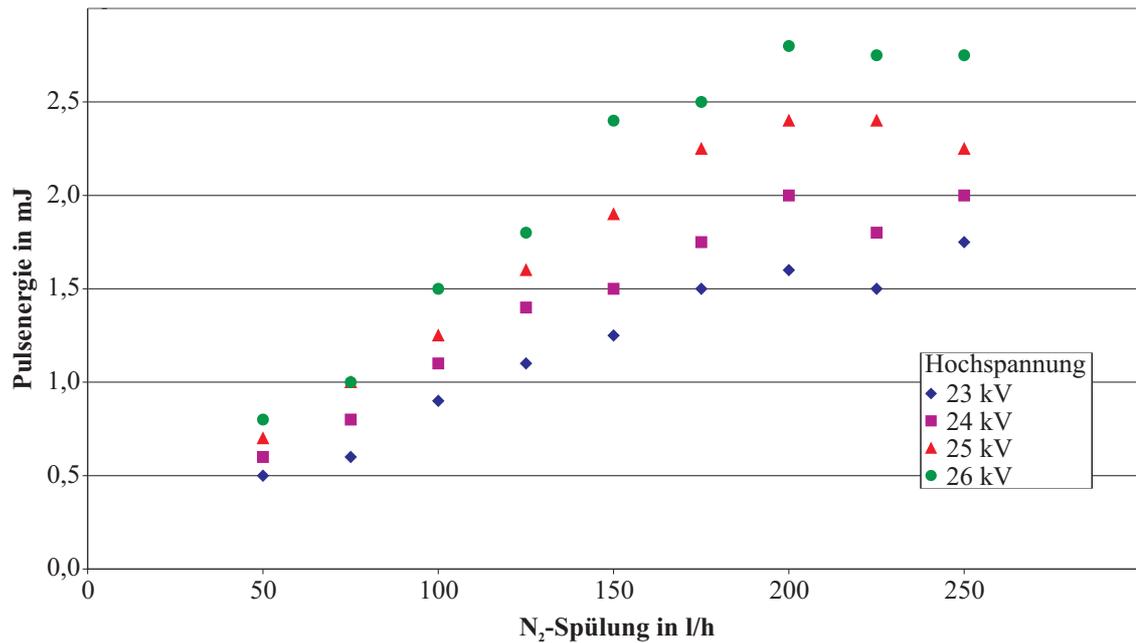


Abbildung 4.1: Transmittierte Pulsenergie bei verschiedenen Hochspannungseinstellungen des VUV-Lasersystems in Abhängigkeit vom N₂-Durchfluss durch den gekapselten Strahlengang

Dem Diagramm ist deutlich zu entnehmen, dass mit zunehmender Stickstoff-Spülung die gemessene Pulsenergie im Bereich der Linse ansteigt, bis sie ab einer Spülung von 175-200 l/h in eine Sättigung übergeht. Ab einer Spülung von 200 l/h erhält man somit die mit dieser Anordnung maximal erreichbare Transmission. Bei geringerem N₂-Durchfluss scheint der Sauerstoff-Anteil im Strahlengang noch zu einer deutlichen Absorption zu führen.

Der ermittelte Wert liegt in einem vergleichbaren Bereich zu den Angaben des Herstellers, der 130 l/h als notwendigen N₂-Durchfluss im Handbuch empfiehlt. Im Gegensatz zum Hersteller, der einen Reinheitsgrad des verwendeten Stickstoffs von 99,999 % vorschlägt, wurde bei diesen Untersuchungen ein N₂-Gas mit einem Reinheitsgrad von 99,998 % verwendet, was einem um den Faktor 2 bis 3 erhöhten Anteil an O₂ und H₂O entspricht, wodurch eine erhöhte Absorption der Strahlung erklärbar ist.

Die eingebauten Linearverschiebetische und andere Optikhalterungen scheinen zudem bei den Bedingungen vor allem, wenn sie bewegt werden, Ausgasungen in die Atmosphäre des gekapselten Strahlengangs hervorzurufen. Dies konnte durch eine deutlich schlechter werdende Transmission nach Abschalten des N₂-Durchflusses festgestellt werden. Diese zusätzliche Verunreinigung der Atmosphäre führt somit zu einer höheren notwendigen Spülleistung.

Ähnliche Untersuchungen wurden ebenfalls unternommen, indem bei der Analyse von Reinmetall-Probensystemen das detektierte Laser-SNMS-Signal in Abhängigkeit von der N_2 -Spülung registriert wurde. Die Ausbeuten dieser Untersuchungen decken sich mit den in Abbildung 4.1 dargestellten Ergebnissen.

4.2 Transmissionsverluste im Verlauf des Strahlengangs

Bei optimierter Spülung des Strahlengangs mit Stickstoff lässt sich im Folgenden durch Energiemessungen an einzelnen Stellen des Strahlengangs die bis dorthin transmittierte Energie registrieren. Zum einen gewinnt man einen Eindruck über die Transmissionsverluste an den einzelnen Optiken und zum anderen lassen sich Aussagen über die Pulsenergie machen, die noch bis in die UHV-Apparatur transmittiert und dort mittels der CaF_2 -Linse fokussiert wird. Mit diesen Informationen lässt sich dann die für die Analyse zur Verfügung stehende Laserleistungsdichte im Ionisierungsvolumen berechnen.

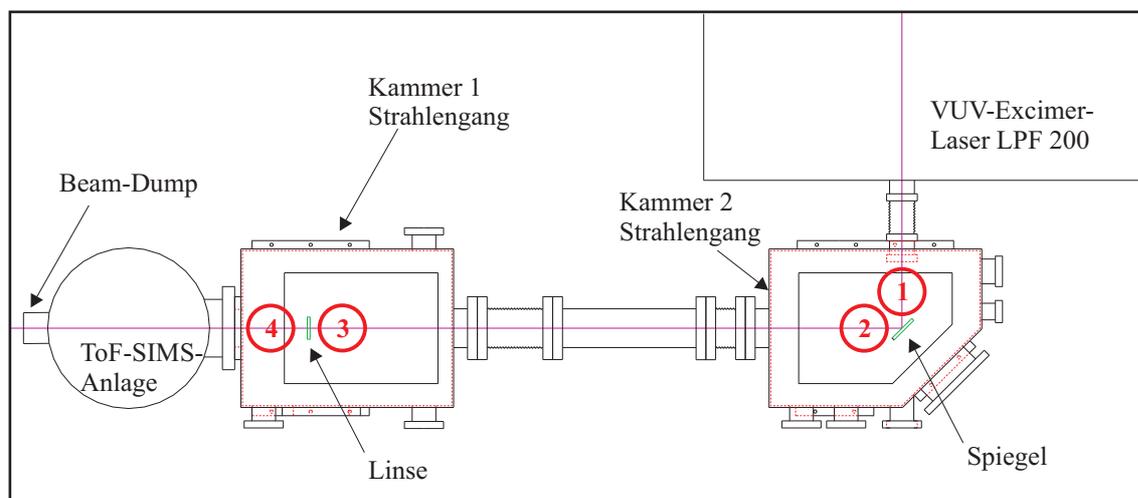


Abbildung 4.2: Konstruktionszeichnung des kompletten Strahlengangs. Markiert sind die Messpunkte, an denen die bis dahin transmittierte Pulsenergie bestimmt wurde.

Die Messungen wurden an den vier in Abbildung 4.2 markierten Positionen innerhalb des Strahlengangs durchgeführt. Messpunkt 1 befindet sich direkt am Laserausgang. Die dort gemessene Pulsenergie wird als Bezugsgröße für die Transmission verwendet, da diese Energie auch für die Kalibration des laser-internen Energiemonitors benutzt wird. Da dieser Messpunkt auch direkt vor dem 90° -Umlenkspiegel liegt, kann durch Messpunkt 2 direkt hinter dem Umlenkspiegel der Transmissionsverlust

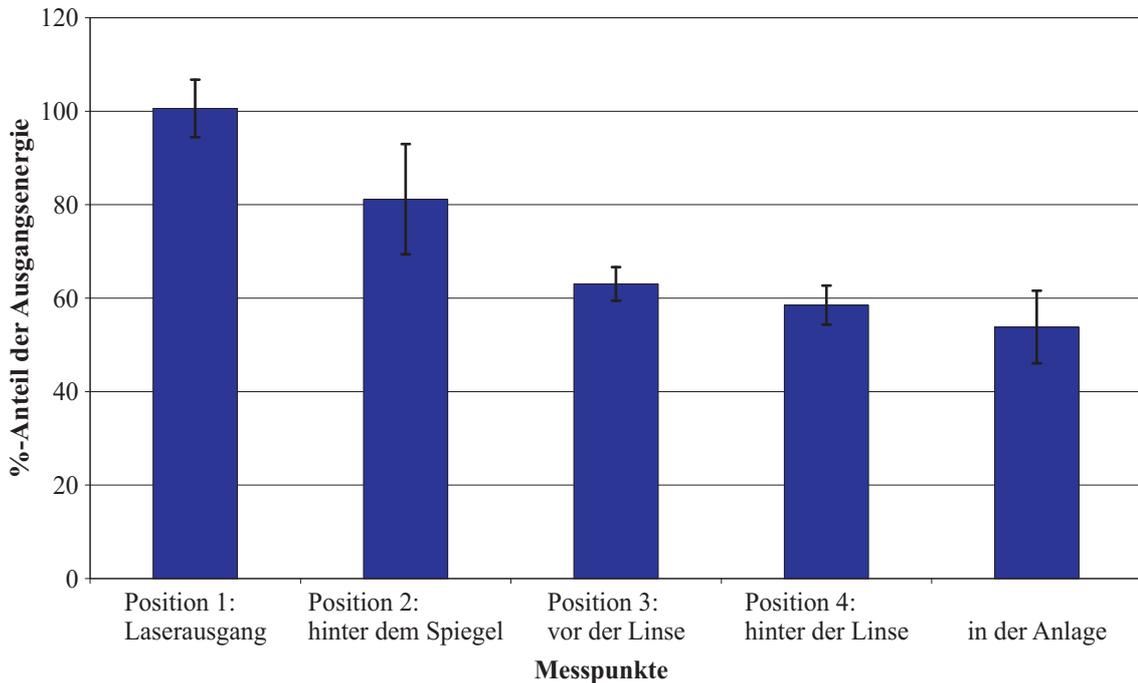


Abbildung 4.3: Anteil der transmittierten Pulsenergie in Abhängigkeit von der Position innerhalb des Strahlengangs

dieser optischen Komponente bestimmt werden. Messpunkt 3 befindet sich direkt vor der Linse, so dass hier – bezogen auf Messpunkt 2 – der Transmissionsverlust durch die ca. 1 m-lange N_2 -Atmosphäre berechnet werden kann. Als letzter Messpunkt innerhalb des Strahlengangs wird die Energie hinter der Linse bestimmt, wodurch sich die Transmissionsverluste der Linse bestimmen lassen. Der Energieanteil, der innerhalb der UHV-Apparatur nach der Transmission durch das Eintrittsfenster vorhanden ist, ergibt sich dann aus dem Wert hinter der Linse und den Transmissionsverlusten durch das CaF_2 -Fenster.

Bei den im Balkendiagramm in Abbildung 4.3 dargestellten Werten handelt es sich um Mittelwerte von 14 eingestellten Hochspannungswerten am Laserresonator. Den Ergebnissen ist zu entnehmen, dass man bereits am Umlenkspiegel knapp 20% der Pulsenergie verliert. Diese erhöhten Verluste, die deutlich über dem vom Hersteller² angegebenen Wert von 5-10% bei einem Einfallswinkel von 45° liegen, lassen sich vor allem durch Empfindlichkeit der Winkeleinstellung dieser speziell für die verwendete Wellenlänge beschichteten Spiegel erklären. Ein exakter 45° -Winkel lässt sich bei der starren Konstruktion des Strahlengangs nicht realisieren, da für die spätere Analyse der exakte Strahlverlauf durch die Anlage für eine leichte Verstellung des Spiegelwinkels verantwortlich sein kann. Weitere 22%-Transmissionsverlust ergeben sich durch die ca. 1 m-langen N_2 -Atmosphäre. An der Linse kommt es noch-

²Laseroptik GmbH, Garbsen

mals zu einem Verlust der transmittierten Pulsenergie von nicht ganz 10 %. Dieser Wert liegt im Bereich dessen, was man nach Herstellerangaben³ auch für das CaF₂-Fenster annehmen muss, so dass man innerhalb der UHV-Apparatur zu einem Wert von ungefähr 54 % der Laserausgangsleistung kommt.

Die Transmissionsverluste im Verlaufe dieses Strahlengangs liegen somit deutlich unter denen, die man beim Transfer der 193 nm-Strahlung über eine vergleichbar lange Strecke durch die normale Raumluft des Labors in Kauf nehmen muss. Eine weitere Verbesserung der transmittierten Energiewerte ließe sich noch bei der Verwendung eines Spülgases mit höherem Reinheitsgrad und einer besseren Abdichtung vor allem der Plexiglasplatten realisieren. Die verwendeten Gummi-Dichtungen reagieren mit dem sich teilweise bildenden Ozon und weisen so nach einiger Zeit Undichtigkeiten auf. Nach HERMAN lassen sich durch hochreine Gase und einen gut abgedichteten Strahlengang die Transmissionverluste der 157 nm-Strahlung sogar auf weniger als 1 % pro Meter und pro ppm Sauerstoff reduzieren [HERMAN 2005]. Allerdings sollte dafür das gesamte Volumen des gekapselten Strahlengangs möglichst klein gehalten werden und die eingebauten Komponenten sollten keine zusätzlichen Verunreinigungen der Atmosphäre innerhalb des Strahlengangs verursachen. Für die regelmäßig notwendigen Service-Einsätze innerhalb des gekapselten Strahlengangs hat sich das so gewählte System bewährt.

4.3 Stufenlose Abschwächung der Pulsenergie

Für eine gezielte Abschwächung der Laserpulsenergie bei ansonsten gleichbleibenden Abmessungen des Laserprofils und somit gleicher Ausdehnung des verwendeten Ionisierungsvolumens wurden Untersuchungen mit den in den Strahlengang integrierten dielektrischen Abschwächern⁴ vorgenommen.

In Abbildung 4.4 ist der transmittierte Anteil der eingestrahlten Laserpulsenergie gegen den Winkel zwischen den beiden Abschwächerplatten aufgetragen. In blau dargestellt sind die Werte, die sich aus Messungen unter Verwendung des Joulemeters als Differenz zwischen der Pulsenergie vor und hinter den dielektrischen Abschwächern bei den unterschiedlichen Winkeleinstellungen ergeben haben. Aufgrund der Empfindlichkeit des verwendeten Joulemeters konnte die geringen transmittierten Energiewerte bei Winkeleinstellungen $> 50^\circ$ nicht bestimmt werden. Aus den Transmissionswerten für einen dielektrischen Abschwächer, die sich aus dem Datenblatt des Herstellers entnehmen lassen, wurden die zu erwartenden Werte bei Verwendung

³Korth Kristalle GmbH, Altenholz

⁴Laseroptik GmbH, Garbsen

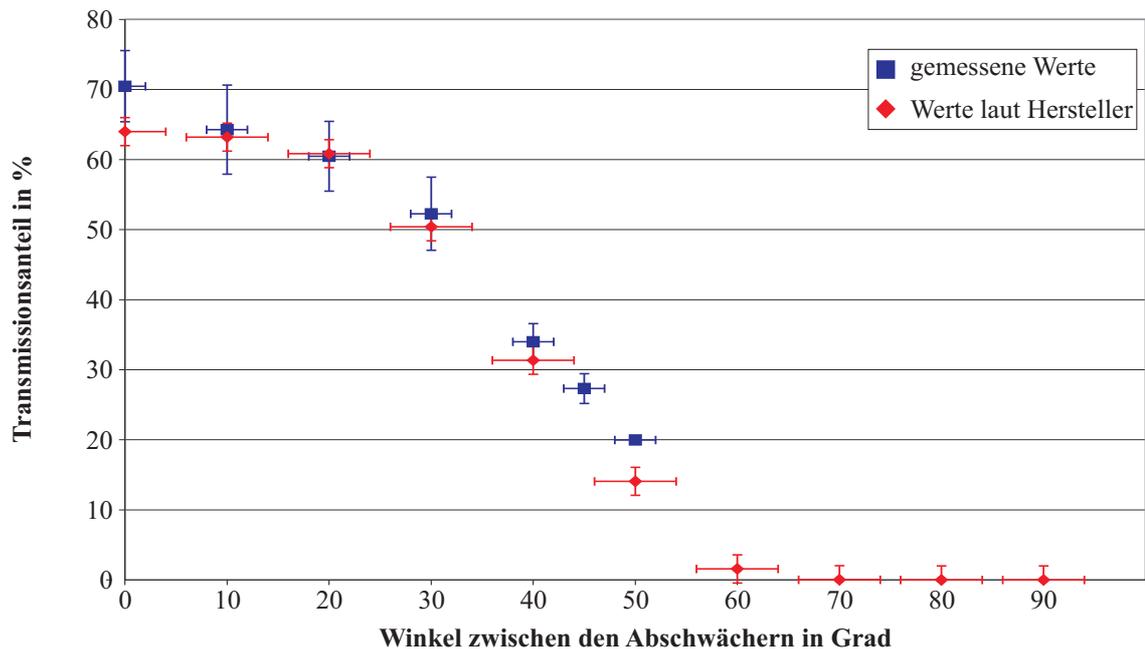


Abbildung 4.4: Anteil der transmittierten Pulsenergie in Abhängigkeit von der Winklereinstellung der dielektrischen Abschwächer, gemessen unter Verwendung des Joulemeters (blau), Herstellerangaben (rot)

von zwei dielektrischen Abschwächern errechnet und in rot in das Diagramm 4.4 eingetragen. Es lässt sich entnehmen, dass die gemessenen Werte im Bereich kleiner Winkel sehr gut mit den theoretischen Werten aus den Hersteller-Angaben übereinstimmen. Selbst bei einer völlig parallelen Einstellung der Abschwächerplatten werden nur noch 70% der eingestrahelten Pulsenergie transmittiert. Im Bereich kleiner Winkel ist kaum eine Veränderung der Transmissionsanteile feststellbar. Erst ab einem Winkel von 25° (d.h. 50° zwischen den beiden Spiegeln) nimmt die Transmission deutlich ab. Bei einem Winkel von 50° sinkt sie bis auf unter 20% ab. Mit Hilfe dieser Daten lässt sich die Pulsenergie gezielt im Bereich von ungefähr einer Größenordnung variabel einstellen und somit für Sättigungsmessungen nutzen.

5 Ergebnisse und Diskussion

Laser-SNMS-Analyse mit dem UV-Lasersystem bei einer Wellenlänge von 193 nm sind im Rahmen der nicht-resonanten Multiphotonenionisierung vor allem bei Untersuchungen an metallischen Probensystemen erfolgreich angewendet worden [KOLLMER 2001]. Aufgrund der für diesen Nachionisierungsprozess notwendigen hohen Laserleistungsdichten sind Analysen an organischen Probensystemen nur sehr eingeschränkt möglich. Mit der Integration des VUV-Lasersystems an die Apparatur steht den massenspektrometrischen Untersuchungen nun ein Instrument zur Verfügung, um die parallele Analyse von metallischen und organischen Komponenten in einem Probensystem erfolgreich anzuwenden.

Gerade bei Systemen mit geringsten Mengen an Probenmaterial wie den Aerosol-Partikeln ist eine getrennte Analyse häufig nicht möglich. Eine Optimierung der sensitiven Analysemöglichkeiten im Rahmen der Laser-SNMS mit dem VUV-Lasersystem verlangt zunächst gezielte Experimente an metallischen und organischen Modellsystemen, um die Vor- und Nachteile des VUV-Lasersystems gegenüber dem UV-Lasersystem zu bestimmen. Im Anschluss können die optimalen Analysebedingungen für die Untersuchung an den Partikeln gewählt werden.

Dabei erlauben Experimente im Rahmen der Laser-SNMS die Entkopplung des Ionisierungs- vom Zerstäubungsprozess. Somit lassen sich im Vergleich zu den Analysen der ToF-SIMS beide Prozesse getrennt voneinander untersuchen. Eine Optimierung des Nachionisierungsprozesses setzt ein Verständnis sowohl der Photoionisierung als auch der Photofragmentierung voraus. So lässt sich eine Ausbeutensteigerung großer Moleküle und Cluster im Rahmen der Laser-SNMS nicht unbedingt mit einer Erhöhung der Laserleistungsdichte erreichen, da derartige Versuche meist in einer gesteigerten Photofragmentierung enden.

5.1 Analyse metallischer Modellsysteme

Durch die Inbetriebnahme eines VUV-Lasersystems mit einer Wellenlänge von 157 nm für die Laser-Nachionisierung ergibt sich für die Analyse metallischer Spezies der große Vorteil, dass ungefähr 2/3 der Elemente des Periodensystems sich mit

einer Photonenenergie von 7,9 eV im Einphotonenprozess nachionisieren lassen. Dies kann dem Periodensystem in Abbildung 3.3 entnommen werden. Hierdurch sollten für den Nachionisierungsprozess bei gleicher Laserleistungsdichte deutliche Unterschiede in den Ausbeuten bei Verwendung der beiden Lasersysteme sichtbar werden. Für die Nachionisierung im Einphotonenprozess sollten geringere Photonendichten im Ionisierungsvolumen für eine Sättigung des Ionisierungsprozesses ausreichen, um somit eine optimale Ausbeute an Elementsignalen zu erzielen. Die geringeren Laserleistungsdichten haben zudem einen Einfluss auf die Ausbeute an metallischen Clustern, über die durch gezielte Untersuchungen ebenfalls eine Aussage zum Bildungsmechanismus und zum Fragmentierungsverhalten gemacht werden kann.

5.1.1 Präparation der metallischen Probensysteme

Für die Beschreibung des effektiven Nachweises desorbiert metallischer Sekundärteilchen von homogenen und reproduzierbar herstellbaren Probensystemen bietet sich die saubere metallische Oberfläche an. Um eine reproduzierbare Präparation zu gewährleisten, wurde anhand eines ToF-SIMS-Tiefenprofils die benötigte Primärionendosisdichte bestimmt, um eine kontaminationsfreie Oberfläche der einzelnen Metalle zu erhalten. Hierdurch wird insbesondere eine erhöhte Ausbeute der Sekundärionen von oxidierten Oberflächen, die einen direkten Vergleich des Nachweisprozesses erschweren würden, vermieden. Um eine Abhängigkeit von Substratmaterialien zu verhindern, wurden für die Analyse die Substanzen nicht als aufgedampfte Dünnschicht sondern als Volumenprobe untersucht.

Zum gezielten Abtrag der Oberflächenkontaminationen wurde mit Hilfe von 3 keV Ar^+ -Ionen eine Fluenz von $3 \cdot 10^{16}$ bis $2 \cdot 10^{17}$ PI^1/cm^2 auf einer Fläche von $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ aufgebracht. Um eine während der Analyse dauerhaft adsorbatfreie Oberfläche zu gewährleisten, wurden die Untersuchungen im Dual-Beam-Modus durchgeführt, bei dem es zwischen den einzelnen Analysezyklen mit Hilfe der Sputter-Quelle zu einem regelmäßigen Probenabtrag kommt.

Die Analysen erfolgten durch den Beschuss der Metalloberflächen mit 25 keV Ga^+ -Ionen bei Verwendung einer Analysefläche von $50 \times 50 \mu\text{m}^2$. Die SIMS-Analysen wurden mit einer Primärionenpulslänge t_P von 15 ns und einem statischen Primärionenstrom von $I_{DC} = 1,0 \text{ nA}$ durchgeführt, wodurch bei den Analysen eine maximale Fluenz von $3 \cdot 10^{13}$ PI/cm^2 aufgebracht wurden. Für die Laser-SNMS-Analysen wurde bei gleichem statischen Primärionenstrom für eine möglichst gute Neutralteilchendichte im Ionisierungsvolumen eine Primärpulslänge von 1500 ns gewählt, was einer maximalen Fluenz von $2 \cdot 10^{12}$ PI/cm^2 entspricht.

¹Primärionen

Für das Delay zwischen dem Ende des Primärionenpulses und dem Laserpuls t_D wurde für die optimale Sekundärionenunterdrückung ein Wert von 700 ns genutzt. Dieser Wert ließe sich mit der derzeitigen elektronischen Ansteuerung nur noch geringfügig verringern. Um Diskriminierungs- und Sättigungseffekte der Registrierung im Laser-SNMS Betrieb zu minimieren, wurden die Detektoreinstellungen bei jeder Messung in der Weise gewählt, dass die Pulshöhenverteilung des jeweiligen Hauptisotops möglichst vollkommen erfasst wird. Zur quantitativen Auswertung ist es daher erforderlich, die jeweilige Einzelionenantwort des Detektors für die Signalintensität zu berücksichtigen.

5.1.2 Vergleich der Ausbeute atomarer Neutralteilchen

Als Maß für die Empfindlichkeit der verwendeten Verfahren wurde der *detected yield* und der *useful yield* sowohl für die ToF-SIMS als auch für die durchgeführten Laser-SNMS Untersuchungen an 11 Reinmetallproben bestimmt. Vor allem durch den *useful yield* lässt sich die Empfindlichkeit des verwendeten Verfahrens bestimmen, da bei der Berechnung des *useful yields* der jeweilige *sputter yield* der untersuchten Probenoberflächen berücksichtigt wird. Mithilfe eines empirischen Formalismus nach YAMAMURA lassen sich mit der IONSPEC-Software² die winkelabhängigen *sputter yields* monoatomarer Oberflächen beim Beschuss verschiedener Primärionenparameter berechnen [YAMAMURA 1984].

In Abbildung 5.1, auf die linke y-Achse beziehend, sind die *detected yields* der atomaren Signale der untersuchten metallischen Probensysteme innerhalb der ToF-SIMS und Laser-SNMS Messungen dargestellt. Aufgetragen ist hier der *detected yield*, da die relativen Verhältnisse beim *useful yield* durch Berücksichtigung der unterschiedlichen *sputter yields* keine Veränderung zeigen. Zusätzlich sind, auf die rechte y-Achse bezogen, die wahrscheinlichsten Geschwindigkeiten der desorbierten Neutralteilchen, die sich nach Formel 2.4 aus den Oberflächenbindungsenergien ergeben, aufgetragen.

Im Diagramm zeigt sich eine gegenläufige Tendenz der *detected yields* zu den wahrscheinlichsten Geschwindigkeiten. Lediglich für die Metalle mit den geringsten wahrscheinlichsten Geschwindigkeiten – Zink, Silber, Zinn und Blei – ist unter den vorgegebenen Messbedingungen eine deutliche Ausbeutensteigerung – mit Ausnahme des Zinks – mit dem Verfahren der Laser-SNMS gegenüber den SIMS-Untersuchungen festzustellen. Für die anderen untersuchten Metalle zeigen die Laser-SNMS-Analysen lediglich kleine Steigerungen der Ausbeute gegenüber den positiv geladenen Sekundärionen.

²Version 4.1.0.1 ©ION-TOF GmbH

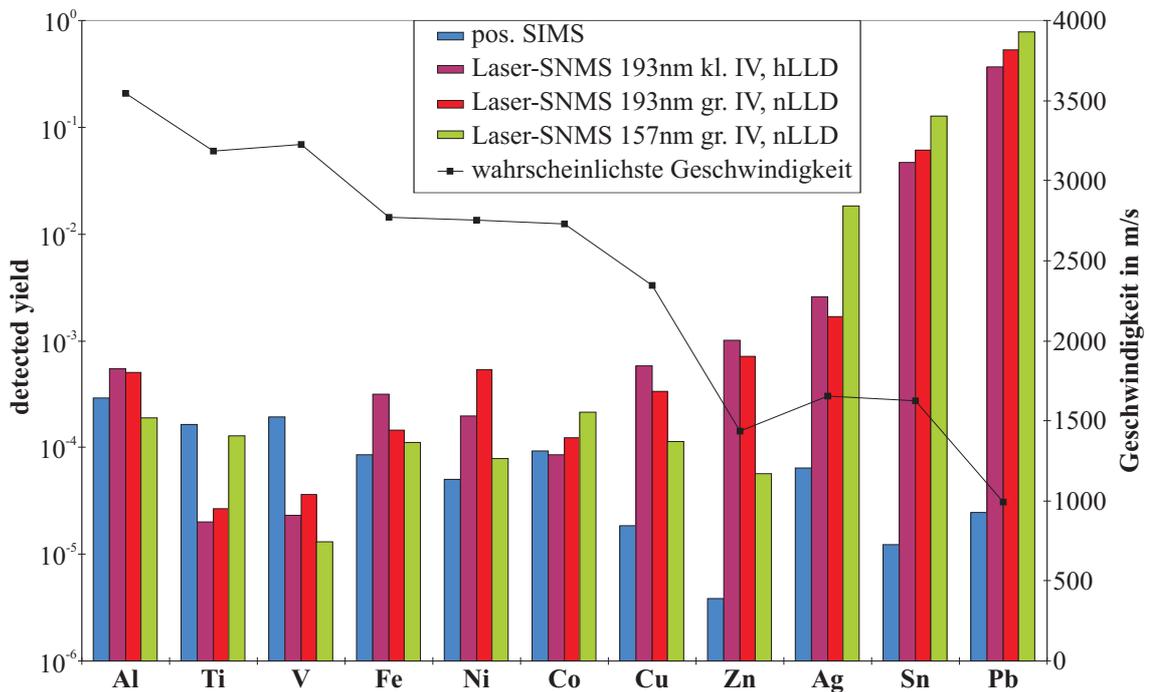


Abbildung 5.1: Ausbeuten und wahrscheinlichste Geschwindigkeiten untersuchter Reinelementproben von kontaminationsfreien Oberflächen. *Detected yields* der Verfahren der ToF-SIMS und Laser-SNMS mit 157 nm und 193 nm bei großem und kleinem Ionisierungsvolumen (gr. IV bzw. kl. IV) und entsprechend niedriger und hoher Laserleistungsdichte (nLLD bzw. hLLD)

Bei Vergleich der Ausbeuten innerhalb der Laser-SNMS-Untersuchungen zeigen die Metalle kein einheitliches Verhalten. Vor allem im Massenbereich ≤ 70 u treten zum Teil höhere Ausbeuten mit einer Wellenlänge von 193 nm als bei denen einer Wellenlänge 157 nm auf. Der *detected yield* der untersuchten metallischen Probensysteme zeigt bei den Laser-SNMS-Untersuchungen mit 157 nm im Vergleich zu den anderen Analyseverfahren – ToF-SIMS und Laser-SNMS mit 193 nm – dennoch hohe Werte, obwohl hierbei eine geringere Laserleistungsdichten verwendet wurde als bei der Nachionisierung mit 193 nm. Für die Photonachionisierung mit 157 nm handelt es sich für alle untersuchten Elemente mit Ausnahme des Zinks um einen Einphotonenprozess. Für die Nachionisierung mit 193 nm ist mit Ausnahme des Aluminiums für alle Elemente ein Zweiphotonenprozess notwendig. Die zum Teil dennoch höheren Ausbeuten im Rahmen der Laser-SNMS bei einem Nachionierungsprozess mit 193 nm gegenüber dem Einphotonenprozess mit 157 nm könnten durch eine Fragmentierung von gebildeten Clustern hervorgerufen sein, die im Rahmen der Analyse mit 157 nm nicht fragmentiert sind und somit als Cluster nachgewiesen werden. Aber auch eine Sättigung des Nachionierungsprozesses, die mit 193 nm für die verwendeten Laserleistungsdichten für den Zweiphotonenprozess bereits erreicht aber

mit 157 nm für den Einphotonenprozess noch nicht erreicht sein könnte, würde ein derartiges Verhalten erklären können.

Die *yields* in den SIMS-Untersuchungen treten für alle untersuchten Elemente in einer vergleichbaren Größenordnung auf, da hier mit einer statischen Extraktionsspannung gearbeitet wurde und somit die Driftzeit der desorbierten Teilchen zu keinem Intensitätsverlust führt. Schwankungen in den *detected yields* der Metalle in den einzelnen SIMS-Untersuchungen lassen sich aufgrund von unterschiedlichen *sputter yields* und vor allem intrinsischen Ionisierungseffekten erklären.

Die Ortsdichte der gebildeten Neutralteilchen innerhalb des Ionisierungsvolumens nach einem Primärionenpuls der Dauer t_P und einem Delay bis zum Laserpuls der Dauer t_D ist von den Geschwindigkeiten der desorbierten Neutralteilchen abhängig. Wie in Kapitel 2.1.1.1 beschrieben, lässt sich durch Integration über die raumzeitliche Neutralteilchendichte, die sich unter der Annahme einer kosinusförmigen Winkelverteilung sowie einer *Thompson*-Energieverteilung ergibt, die geometrische Ausbeute berechnen [KOLLMER 1997]. Diese ist ausschlaggebend für den Nachionisierungsprozess und somit für den *detected yield* im Falle der Laser-SNMS-Untersuchungen. Berücksichtigt man die verwendeten Zeitspanne zwischen dem Auftreffen des Primärionenpulses auf der Probenoberfläche und dem Laserpuls sowie die Ausdehnung des Ionisierungsvolumens, lassen sich bereits erste Abschätzung und Schlussfolgerungen für die erzielbaren Ausbeuten bei der Elementanalyse treffen. TERHORST hat bereits gezeigt, dass durch geeignete Wahl von Primärionenpulslänge t_P und Delay zwischen Primärionenpuls und Laserpuls t_D ein Arbeitspunkt für die Analyse eines Elements mit optimaler Ausbeute gefunden werden kann [TERHORST 1989]. Diese Untersuchungen zeigen aber auch, dass bei einer Übersichtsanalyse mit nicht-resonanter Nachionisierung aufgrund der unterschiedlichen Oberflächenbindungsenergien der einzelnen Elemente, die für die Geschwindigkeit der desorbierten Teilchen ausschlaggebend ist, nicht unbedingt für alle Substanzen gleichzeitig eine optimale Ausbeute erzielt werden kann.

Eine Optimierung des *Timings* beinhaltet bei der Laser-SNMS-Analyse vor allem eine Variation der Primärionenpulslänge t_P und der zeitlichen Verzögerung des Laserpulses t_D . Innerhalb der Zeitspanne t_D dehnt sich die durch den Primärionenpuls erzeugte Neutralteilchenwolke aus. Ein Großteil dieser Zeitspanne wird durch Anlegen eines positiven Spannungspotentials an den Extraktor zur Unterdrückung der ebenfalls desorbierten positiv geladenen Sekundärionen genutzt. Die negativ geladenen Ionen werden dabei zwar in den Analysator beschleunigt, erreichen aber aufgrund der für positiv geladene Ionen optimierten Potentiale des Reflektrons nicht den Detektor. Die Zeitspanne t_D wurde für die Analysen in dieser Arbeit so gewählt, dass die während des Primärionenpulses erzeugten Sekundärionen vollständig durch

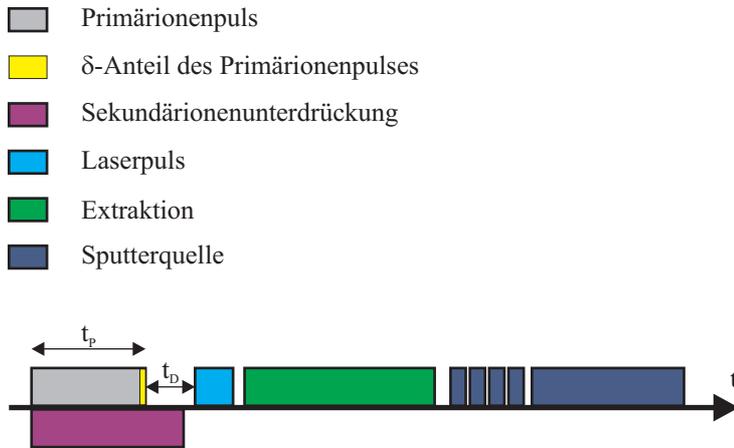


Abbildung 5.2: Schematischer Ablauf des Laser-SNMS-Analysezyklus mit δ -förmigem Anteil am Ende des Primärionenpulses

das vorhandene Gegenfeld unterdrückt werden und die Spektren nur das Signal der nachionisierten Neutralteilchen liefern.

Betrachtet man am Ende des Primärionenpulses einen δ -förmigen Anteil, wie dies im zeitlichen Ablauf einer Laser-SNMS-Analyse in Abbildung 5.2 angedeutet ist, so kann man unter Berücksichtigung der unterschiedlichen wahrscheinlichsten

Geschwindigkeiten der desorbierten Neutralteilchen den Einfluss der Delayzeit t_D auf die maximal mögliche Neutralteilchendichte im Ionisierungsvolumen abschätzen.

Die für diese Abschätzungen zu berücksichtigenden Ausdehnungen und Positionen der Ionisierungsbereiche innerhalb des Extraktionsbereichs der in Kapitel 3 beschriebenen Anlage sind in Abbildung 5.3 vergrößert dargestellt. Die Ausdehnung der jeweiligen Volumina sind für alle untersuchten Substrate gleich gewählt worden. Entscheidend für die erzielten *detected yields* sind die geometrischen Ausbeuten. Unter Betrachtung lediglich der radialen Dichteverteilung desorbierter Neutralteilchen sind bei konstant gewählter Primärpulslänge t_P und konstantem Delay t_D somit die Geschwindigkeiten der Neutralteilchen ausschlaggebend. Um den Einfluss des *effektiven Io-*

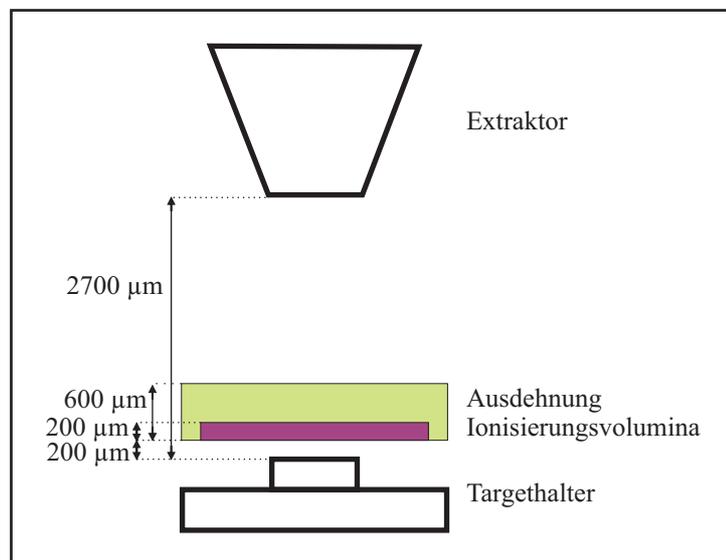


Abbildung 5.3: Abmessungen der Ionisierungsbereiche im Extraktionsbereich der in Kapitel 3 beschriebenen Apparatur. Ausdehnungen des kleinen Ionisierungsvolumens für 193 nm mit 200 μm Höhe (lila), das große Ionisierungsvolumen für 193 nm und 157 nm mit 600 μm Höhe (grün)

nisierungsvolumens nicht berücksichtigen zu müssen, wird diese Betrachtung hier hauptsächlich auf den Prozess der Einphotonenionisierung mit 157 nm und die damit verbundene Ausdehnung des Ionisierungsvolumens von 600 μm Höhe beschränkt.

Betrachtet man diesen δ -förmigen Puls am Ende des Primärionenpulses für unterschiedliche Delay-Zeiten t_D , so ergeben sich für die dadurch desorbierten Teilchen der untersuchten Elemente Grenzenergien, um sich nach diesem Delay im Ionisierungsvolumen zu befinden. Zum einen müssen sie eine gewisse Energie E_{min} besitzen, um in der Zeitspanne t_D zumindest die untere Kante des Ionisierungsvolumens in ca. 200 μm Höhe erreicht zu haben. Zum anderen darf ihre Geschwindigkeit und somit ihre Energie einen Energiewert E_{max} nicht überschreiten, da sie damit bereits die obere Kante des Ionisierungsvolumens in ca. 800 μm Höhe über der Probenoberfläche überwunden haben. Unter der Annahme einer *Thompson*-Energieverteilung nach Gleichung 2.3 lässt sich so der maximale Anteil χ_{max} der desorbierten Neutralteilchen abschätzen, der sich von diesem δ -förmigen Primärionenpuls maximal innerhalb des Ionisierungsvolumens von 600 μm Höhe befinden kann. Der tatsächliche Anteil fällt dabei geringer aus, da bei dieser Abschätzung lediglich die Emission von Teilchen in radialer Richtung betrachtet wird und auch der Akzeptanzbereich des Extraktors unberücksichtigt bleibt.

$$\chi_{max} = \int_{E_{min}}^{E_{max}} \frac{dN}{dE} dE = \int_{E_{min}}^{E_{max}} 2 E_B \frac{E}{(E + E_B)^3} dE \quad (5.1)$$

Dieser maximale Anteil an Teilchen im Ionisierungsvolumen zum Zeitpunkt des Laserpulses wurde für jedes Element nach Formel 5.1 mit Hilfe von MATLAB³ berechnet. In Tabelle 5.1 sind die so berechneten Werte für die untersuchten Elemente für verschiedene Delayzeiten aufgeführt.

Dabei ist der Tabelle zu entnehmen, dass alle untersuchten Elemente mit Ausnahme des Bleis bereits einen sinkenden Anteil an desorbierten Neutralteilchen im Ionisierungsvolumen nach 250 ns gegenüber dem kürzeren Delay von 100 ns aufweisen. Dies lässt sich vor allem darauf zurückführen, dass die jeweiligen Neutralteilchen mit wahrscheinlichster Geschwindigkeit und somit aus dem Maximum der Energieverteilung desorbiertes Teilchen das Ionisierungsvolumen bereits wieder verlassen haben.

Die berechneten Daten des Bleis zeigen bei dem kürzesten gewählten Delay von 100 ns einen geringeren Anteil im Ionisierungsvolumen als bei einem Delay von 250 ns. Dies lässt sich bei diesem Element darauf zurückführen, dass die desorbierten Teilchen mit ihren – im Vergleich zu den anderen Elementen – geringen wahrscheinlichsten Geschwindigkeiten das Ionisierungsvolumen nach 100 ns noch nicht erreicht

³Version 7.0.4.365, The Mathworks Inc., Natick, Massachusetts, USA

	Atomgewicht in u	wahrscheinlichste Geschwindigkeit \hat{v} in m/s	Delay-Zeiten t_D in ns			
			100	250	500	750
Al	26,98	3497	50,4 %	8,6 %	1,0 %	0,2 %
Ti	47,87	3199	54,7 %	11,0 %	1,2 %	0,3 %
V	50,94	3226	54,4 %	10,8 %	1,2 %	0,3 %
Fe	55,85	2775	60,7 %	15,8 %	2,0 %	0,5 %
Ni	58,69	2738	61,2 %	16,3 %	2,1 %	0,5 %
Co	58,93	2732	61,3 %	16,4 %	2,1 %	0,5 %
Cu	63,55	2347	65,7 %	22,9 %	3,5 %	0,8 %
Zn	65,41	1410	63,5 %	50,0 %	15,3 %	4,9 %
Ag	107,87	1668	67,2 %	40,9 %	9,9 %	2,8 %
Sn	118,71	1616	66,7 %	42,7 %	10,7 %	3,2 %
Pb	207,20	982	48,8 %	64,6 %	31,9 %	13,6 %

Tabelle 5.1: Atomgewicht und wahrscheinlichste Geschwindigkeit der untersuchten metallischen Probensysteme und der sich daraus ergebende maximaler Anteil der desorbierten Neutralteilchen im Ionisierungsvolumen von $600 \mu\text{m}$ Höhe eines δ -förmigen Primärionenpuls bei unterschiedlichen Delay-Zeiten t_D

haben. Dieser Effekt lässt sich allerdings im Rahmen der Laser-SNMS Analyse durch lange Primärionenpulsdauern t_P in der Größenordnung von $1-2 \mu\text{s}$ beheben. Auf diesem Weg haben für jedes Element einige Teilchen mit wahrscheinlichster Energie das Ionisierungsvolumen zumindest erreicht. Im Gegensatz zu einem δ -Puls erreicht man durch die langen Primärionenpulsdauern somit für die Teilchen jedes Elements im Ionisierungsvolumen ein Gemisch aller Energien desorbierter Teilchen. Es muss aber verhindert werden, dass selbst die durch den letzten Teil des Primärionenpulses generierten Neutralteilchen das Ionisierungsvolumen bereits überwunden haben.

Die im Rahmen dieser Arbeit aufgrund der Sekundärionenunterdrückung verwendete Delay-Zeit von 700 ns lässt somit keine höheren Ausbeuten an Neutralteilchen für die untersuchten Elemente mit einer Masse $< 70 \text{ u}$ zu, als die in Abbildung 5.1 dargestellten. Bei diesem Delay befindet sich nur noch ein geringer Anteil der desorbierten Neutralteilchen im Bereich der Wechselwirkung mit den Photonen. Durch das für die optimale Sekundärionenunterdrückung experimentell eingestellte Delay lässt sich somit nicht mehr für alle Elemente eine optimale Neutralteilchendichte im Ionisierungsvolumen erreichen. Anhand der Daten in Tabelle 5.1 lässt sich aber auch bereits erkennen, dass eine optimale Delayeinstellung für die Nachionisierung desorbierter Neutralteilchen bei den in Abbildung 5.3 dargestellten Abmessungen des Ionisierungs- und Extraktionsbereichs ein Delay von $t_D < 250 \text{ ns}$ für das große

Ionisierungsvolumen von $600\ \mu\text{m}$ Höhe erfordern würde. Das deutlich kleinere Ionisierungsvolumen von $200\ \mu\text{m}$ Höhe im Falle der stark fokussierten Strahlung von $193\ \text{nm}$ wäre von den Neutralteilchen bereits bei noch kürzeren Delayzeiten zum großen Teil überwunden. Für ähnliche Abschätzungen, wie sie hier für das große Ionisierungsvolumen durchgeführt wurden, bedeutet dies bei dem kleineren Ionisierungsvolumen vor allem, dass für ein gegebenes Delay t_D bereits deutlich geringere Energie E_{max} ausreichen, mit der emittierte Neutralteilchen nach dem Delay bereits die obere Kante des Ionisierungsvolumens erreicht hätten. Dadurch fiel der Anteil desorbiertter Neutralteilchen im Ionisierungsvolumen nochmals deutlich geringer aus.

Für eine optimale Ausbeute im Rahmen der Laser-Nachionisierung sind für das große und erst recht für kleinere Ionisierungsvolumen deutlich geringere Delaywerte t_D zu wählen. Dies lässt sich mit der derzeitigen Steuerungselektronik nicht erreichen, mit der sich das Delay lediglich um maximal $200\ \text{ns}$ auf $500\ \text{ns}$ reduzieren lässt, was nach den obigen Überlegungen nicht ausreichen würde.

Der Effekt einer unzureichenden Neutralteilchendichte im Ionisierungsvolumen, wie er hier bei der Analyse metallischer Probensysteme auftritt, wird sich bei der Analyse molekularer Probensysteme nicht derart deutlich feststellen lassen. Aufgrund der deutlich geringeren wahrscheinlichsten Energien desorbiertter Moleküle im Bereich $< 1\ \text{eV}$ [KOLLMER 2001] besitzen diese selbst in Bereichen vergleichbarer Masse eine deutlich geringere Geschwindigkeit. Dadurch benötigen sie deutlich länger, um die hier diskutierten Strecken zurückzulegen, wodurch zum Zeitpunkt des Laserpulses sich für den Nachionisierungsprozess eine ausreichende Anzahl an neutralen Molekülen im Wechselwirkungsbereich mit dem Photonen befinden.

5.1.3 Vergleich der Ausbeute diatomarer metallischer Cluster

Neben der Zerstäubung von Atomen ist der Anteil an Clustern unter den von sauberen Metall- und Legierungsoberflächen desorbierten neutralen und geladenen Sekundärteilchen nicht zu vernachlässigen. BETZ hat bei der Simulation des Zerstäubungsprozesses einer Kupferoberfläche für den Beschuss mit $5\ \text{kV-Ar}^+$ -Ionen einen Anteil der Dimere von $21\ \%$ berechnet. VERING zeigte bei Analysen an metallischen Oberflächen, dass die Photofragmentierung molekular desorbiertter Teilchen bei der Analyse mit einem Excimerlaser mit einer Wellenlänge von $193\ \text{nm}$ je nach Zusammensetzung der Probenmatrix einen deutlichen Einfluss auf die Ausbeute monoatomarer Ionen besitzt [VERING 2008]. Der Einfluss der verwendeten Nachionisierungswellenlänge auf die Ionisierung und Fragmentierung desorbiertter Metall-Cluster und auch auf die Ausbeute atomarer Signale lässt sich gut anhand der verwendeten Ionisierungsvolumina vergleichen. Sowohl experimentelle Untersuchungen von SAPPEY et. al. [SAPPEY 1989] und BEUTEL et. al. [BEUTEL 1991]

als auch theoretische Berechnungen von GUTSEV et. al. [GUTSEV 2003] haben ergeben, dass sich bei der Bildung der zweiatomigen Cluster das Ionisierungspotential dieser Dimere im Vergleich zum Ionisierungspotential der jeweiligen Atome meist nur geringfügig verändert. Für die Dimere der Modellsysteme, die in dieser Arbeit untersucht wurden, sollte mit den hier zur Verfügung stehenden Photonenenergien ein Ein- beziehungsweise Zweiphotonenprozess vorliegen, deren Atome ebenfalls im Ein- beziehungsweise Zweiphotonenprozess ionisiert werden können.

Die Auswertungen der atomaren Signale der metallischen Probensysteme deuteten bereits an, dass die für den Nachionisierungsprozess gewählte Wellenlänge und auch die Laserleistungsdichte einen Einfluss auf die Ausbeute von metallischen Clustern hat. Die Untersuchungen der desorbierten Atome zeigen in Abbildung 5.1 für die Laser-SNMS-Untersuchungen mit unterschiedlichen Wellenlängen bei gleicher Laserleistungsdichte zum Teil nur geringe Unterschiede in den Ausbeuten. Dabei handelt es sich bei der Nachionisierung der meisten untersuchten Elemente mit 157 nm um einen Einphotonenprozess und mit einer Wellenlänge von 193 nm um einen Zweiphotonenprozess. Dies sollte zu einer deutlich höheren Ausbeute im Falle der Einphotonenionisierung führen. Als eine mögliche Erklärung hierfür und für die teilweise sogar höheren Intensitäten bei einer Nachionisierung im Zweiphotonenprozess wurde oben bereits die Fragmentierung von metallischen Clustern erwähnt.

Um eine Aussage über die Ionisierungs- und Fragmentierungsprozesse von Clustern machen zu können, werden für die Laser-SNMS-Untersuchungen die Ausbeuten der Dimer-Signale im Folgenden genauer betrachtet.

5.1.3.1 Untersuchungen an Reinmetallen

In Abbildung 5.4 sind die *detected yields* der Dimere der Reinmetallproben aus den Laser-SNMS-Untersuchungen aufgetragen. Die *detected yields* der Dimere wurden dabei aus den selben Messungen bestimmt wie die Ausbeuten der atomaren Signale und ermöglichen somit einen direkten Vergleich.

Die Metalle Silber, Zinn und Blei zeigen die mit Abstand höchsten Dimer-Ausbeuten. Die *detected yields* zeigen mit 157 nm immer größere Werte als mit 193 nm, mit Ausnahme der Elemente Zink und Aluminium. Nickel und Titan zeigen keine, beziehungsweise nur bei einer Wellenlänge von 157 nm Ausbeuten an Dimeren. Die bei einer Wellenlänge von 193 nm unterschiedlich großen Ionisierungsvolumina zeigen jeweils nahezu identische Ergebnisse.

Alle untersuchten Elemente, deren Atome mit 157 nm in einem Einphotonenprozess und mit 193 nm in einem Zweiphotonenprozess nachionisiert werden – alle mit Ausnahme von Aluminium und Zink –, weisen bei den Dimeren für die Analyse mit der

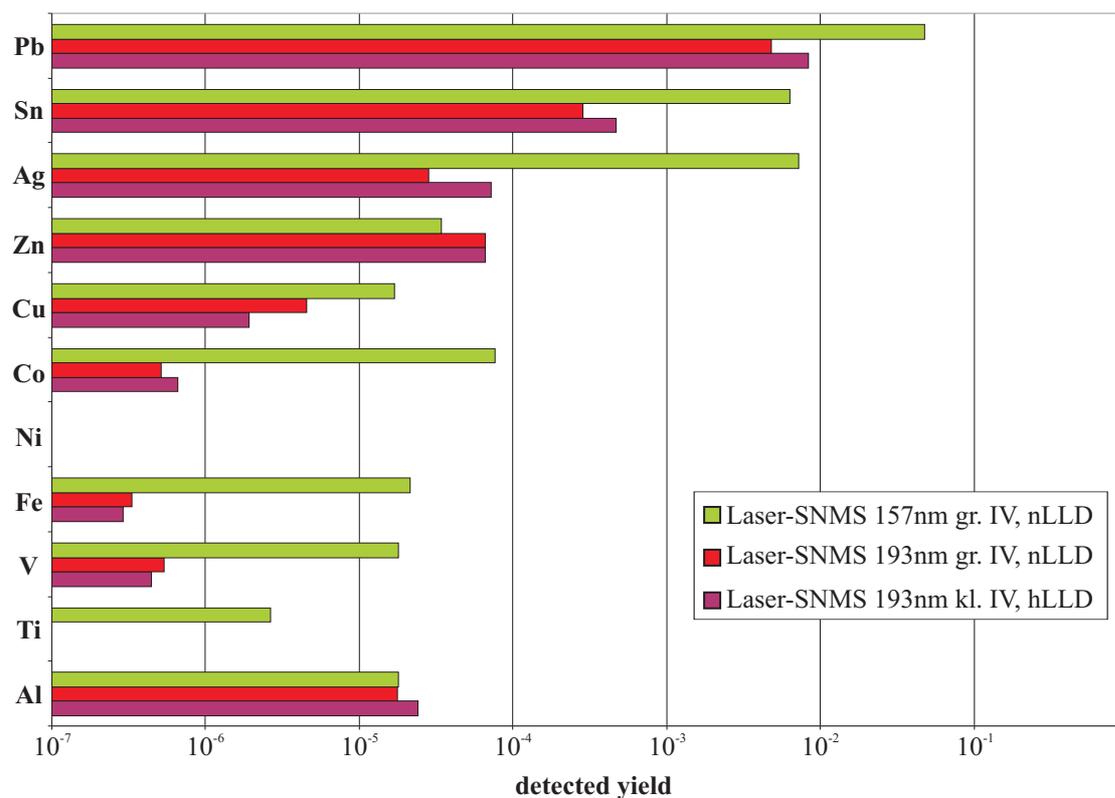


Abbildung 5.4: Ausbeuten untersuchter Dimer-Signale der Reinmetallproben von kontaminationsfreien Oberflächen mit bei der Laser-SNMS-Analyse mit 157 nm und 193 nm bei großem und kleinem Ionisierungsvolumen (gr. IV bzw. kl. IV) und entsprechend niedriger und hoher Laserleistungsdichte (nLLD bzw. hLLD)

157 nm-Strahlung die intensivsten Signale auf. Die Intensität ist dabei um bis zu 2 Größenordnungen größer als bei einer Nachionisierung mit 193 nm. Die Metalle Zink und Aluminium zeigen für die Laser-SNMS-Untersuchungen jeweils nahezu identische Ausbeuten. Die Ionisierung der Zinkatome erfordern für beide Wellenlängen einen Zweiphotonenprozess und die der Aluminiumatome in beiden Fällen einen Einphotonenprozess.

Dass auch die detektierten Cluster-Signale für die Metalle Blei, Zinn und Silber eine deutlich höhere Ausbeute als für alle anderen Metalle mit einer Masse < 70 u aufweisen, lässt sich aufgrund der in Kapitel 5.1.2 diskutierten, unzureichenden Neutralteilchendichte im Ionisierungsvolumen nur mit der Theorie des *Atomic Combination Model* (ACM) erklären, wie es in Kapitel 2.1.1.2 beschrieben wurde. Eine direkte Emission von Dimeren würde für die Elemente mit einer Masse < 70 u zu einem Sekundärteilchen führen, welches im Massenbereich von Silber und Zinn liegt. Die Dichte derartiger Neutralteilchen im Ionisierungsvolumen sollte aufgrund der geringeren Geschwindigkeiten deutlich größer sein und zu einem deutlich intensiveren Signal führen. Unter diesen Voraussetzungen sollte zwischen den Dimer-Signalen

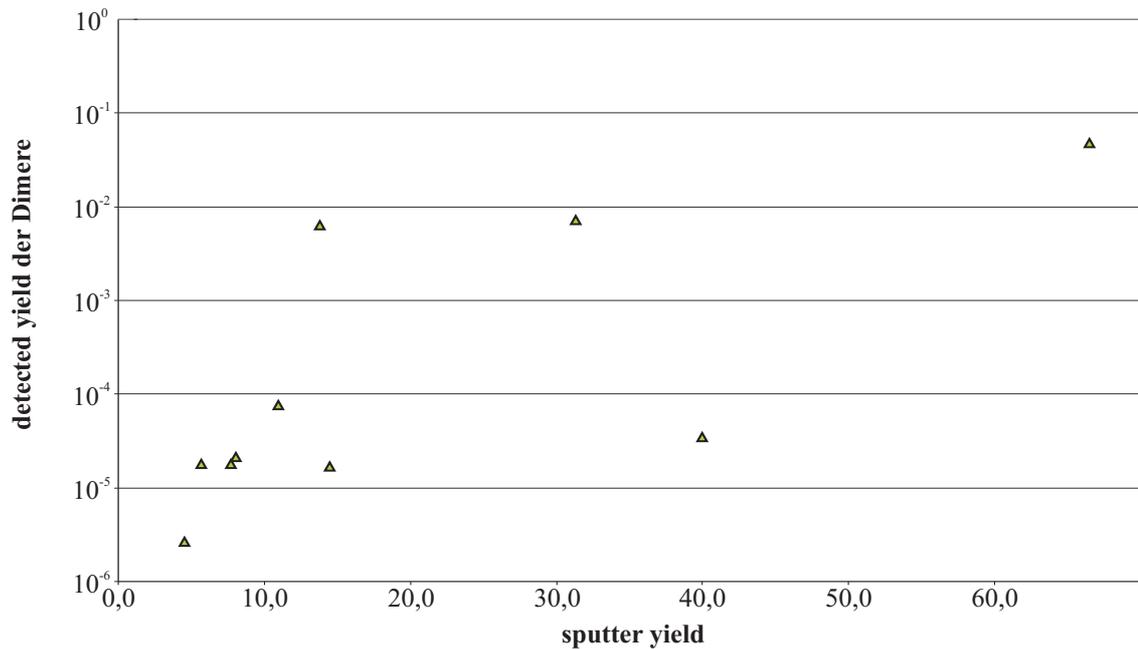


Abbildung 5.5: Ausbeuten untersuchter Dimer-Signale der Reinmetallproben bei der Laser-SNMS-Analyse mit 157 nm als Funktion der jeweiligen *sputter yields*

der Elemente Zink und Silber nicht ein derartiger Einbruch der Intensität auftreten. Kommt die Bildung der Dimere und auch der anderen Cluster durch die Kombination von desorbierten Atomen oberhalb der Oberfläche zustande, behalten die dann gebildeten Cluster ungefähr die gleiche Geschwindigkeit wie die atomaren Teilchen. Dadurch entspricht die Verteilung an neutralen Clustern im Ionisierungsvolumen der der atomaren Neutralteilchen. Auf diesem Weg wird der gleiche Effekt der erzielbaren Ausbeuten deutlich, wie dies auch bei den atomaren Signalen der Fall war.

Ein Vergleich der Ausbeute der Dimer-Signale im Falle der Nachionisierung bei einer Wellenlänge von 157 nm mit den *sputter yields* der untersuchten Elemente zeigt in Abbildung 5.5, dass die Ausbeute der Dimere mit steigendem *sputter yield* um mehrere Größenordnungen ansteigt. Dies lässt sich im Rahmen des ACM mit einer erhöhten Wahrscheinlichkeit zur Kombination von Atomen oberhalb der Oberfläche erklären. Zink mit einem *sputter yield* im Bereich von 40, fällt hier deutlich aus der Reihe heraus, da es sich um die Nachionisierung im Rahmen eines Zweiphotonenprozesses handelt. WUCHER et al. stellten bei den Untersuchungen zur Emission von Silber-Clustern fest, dass die Signale von Clustern, die mit Hilfe von Mehrphotonenprozessen ionisiert werden müssen, aufgrund der zwangsläufig ablaufenden Photofragmentierung nicht den tatsächlichen Neutralteilchenfluss repräsentieren [WUCHER 1993]. Für die Analyse des Zinks bedeutet dies eine vermutlich

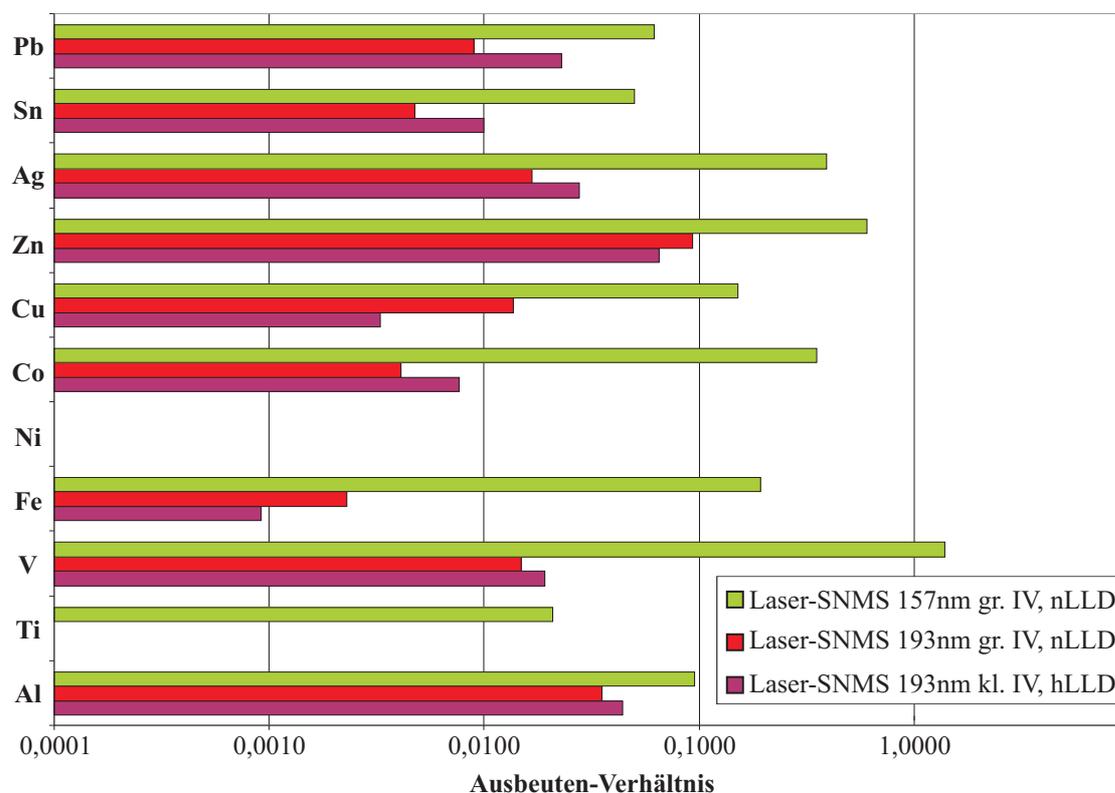


Abbildung 5.6: Verhältnis der registrierten Dimer-Signale zu den atomaren Signalen bei der Untersuchung der Reinmetallproben mit dem Verfahren Laser-SNMS mit 157 nm und 193 nm bei großem und kleinem Ionisierungsvolumen (gr. IV bzw. kl. IV) und entsprechend niedriger und hoher Laserleistungsdichte (nLLD bzw. hLLD)

höhere Anzahl gebildeter Cluster, die durch den notwendigen Zweiphotonenprozess nicht effektiv nachgewiesen werden.

Durch die bisherigen Erkenntnisse kann man davon ausgehen, dass das Verhältnis der Dimere und Atome im Ionisierungsvolumen aufgrund der gleichen Geschwindigkeitsverteilung dem tatsächlichen Verhältnis entspricht. Durch einen Vergleich der registrierten Intensitätsverhältnisse bei den Laser-SNMS-Untersuchungen mit verschiedenen Wellenlängen lassen sich Rückschlüsse über den Anteil fragmentierter Cluster erzielen. In Abbildung 5.6 ist das jeweils ermittelte Verhältnis der Dimere zu den atomaren Signalen dargestellt.

Deutlich ist zu erkennen, dass bei einer Laser-SNMS-Analyse mit einer Wellenlänge von 157 nm der relative Anteil an nachgewiesenen Cluster-Ionen deutlich größer ist als bei der Analyse mit einer Wellenlänge von 193 nm. Während mit 193 nm bis zu 1000 mal so viele Atome wie Dimere nachgewiesen werden, erhält man mit einer Wellenlänge von 157 nm für fast alle Elemente Dimer/Atom-Verhältnisse im Bereich von 0,1 - 1. Lediglich Aluminium zeigt für alle drei Untersuchungen nahezu identische

Werte, die aufgrund des Einphotonenprozesses für beide Wellenlänge in dieser Form erklärbar sind. Diese Ergebnisse bestätigen auch die Beobachtungen von VERING, dass es im Rahmen der Analysen, bei denen ein Zweiphotonenprozess erforderlich ist, zu einer vermehrten Fragmentierung der Cluster und somit zur Bildung atomarer Ionen und Neutralteilchen kommt [VERING 2008].

Die Untersuchungen desorbierteter Atome und Dimere von sauberen metallischen Oberflächen im Rahmen der Laser-SNMS zeigen, dass der Einphotonenprozess für die Nachionisierung eine gesteigerte Nachweiswahrscheinlichkeit der Neutralteilchen zur Folge hat. Die atomaren Signale weisen für den Einphotonenprozess im Vergleich zum Zweiphotonenprozess zum Teil vergleichbare oder aber nur geringfügig höhere *yields* auf. Die Untersuchungen an den Dimeren zeigen, dass im Falle eines Einphotonenprozesses mit einem deutlichen Rückgang an Fragmentierungsprozessen der gebildeten Dimere und somit einer höheren Ausbeute dieser Cluster zu rechnen ist. Die Ergebnisse der Dimere-Signale zeigen auch, dass die erzielten Ausbeuten der atomaren Signale für den Zweiphotonenprozess mit 193 nm zum Teil auf die Fragmentierung der Cluster zurückzuführen ist. Da die Unterschiede für die Untersuchungen mit 157 nm und 193 nm jeweils auch bei Ionisierungsvolumina vergleichbarer Größe und somit übereinstimmenden Laserleistungsdichte durchgeführt wurden, können bei identischer Neutralteilchendichte nicht unterschiedliche Sättigungseffekte des Nachionisierungsprozesses zu diesen Ergebnissen der atomaren Signale führen.

5.1.3.2 Untersuchungen an Kupfer-Legierungen

Um zum Vergleich der Clusterbildung an Reinmetall-Substanzen den Einfluss von Fremdatomen auf die Bildung von Clustern und deren Fragmentierung untersuchen zu können, wurden neben den Analysen an den Reinmetallen gezielt Messungen an drei verschiedenen Kupfer-Legierungen vorgenommen. Um eine direkte Gegenüberstellung mit der reinen Kupfer-Probe zu ermöglichen, wurden hierfür identische Messbedingungen gewählt.

In Abbildung 5.7 sind die erzielten Ausbeuten der kupferhaltigen Signale bei der Analyse der verschiedenen Legierungen dargestellt. Dabei wurden die atomaren Kupfersignale (Cu), die Kupfer-Dimere (Cu₂) und die Mischcluster (CuX) betrachtet und nach Legierungen getrennt abgebildet. Für die Ausbeute der Cluster-Signale ist dabei der prozentuale Anteil an Oberflächenatomen der jeweiligen Komponente berücksichtigt worden, so dass ein direkter Vergleich erlaubt ist.

Die Wahrscheinlichkeit eines Zusammentreffens zweier Atome und der damit verbundenen Möglichkeit zur Clusterbildung nach der Theorie des ACM ist abhängig von der partiellen Zerstäubungsausbeute und diese wiederum von der Oberflächen-

konzentration der jeweiligen Komponenten. Die Signalintensität für jeden auf den untersuchten Probensubstanzen gebildeten Cluster aus zwei Atomen ist bei der Untersuchung mit 157 nm deutlich am intensivsten, während die Ausbeute an atomaren Kupfer-Signalen bei den Untersuchungen bei Verwendung der Wellenlänge 193 nm zur Nachionisierung die höchsten Werte aufzeigt. Die Ausbeutensteigerung mit

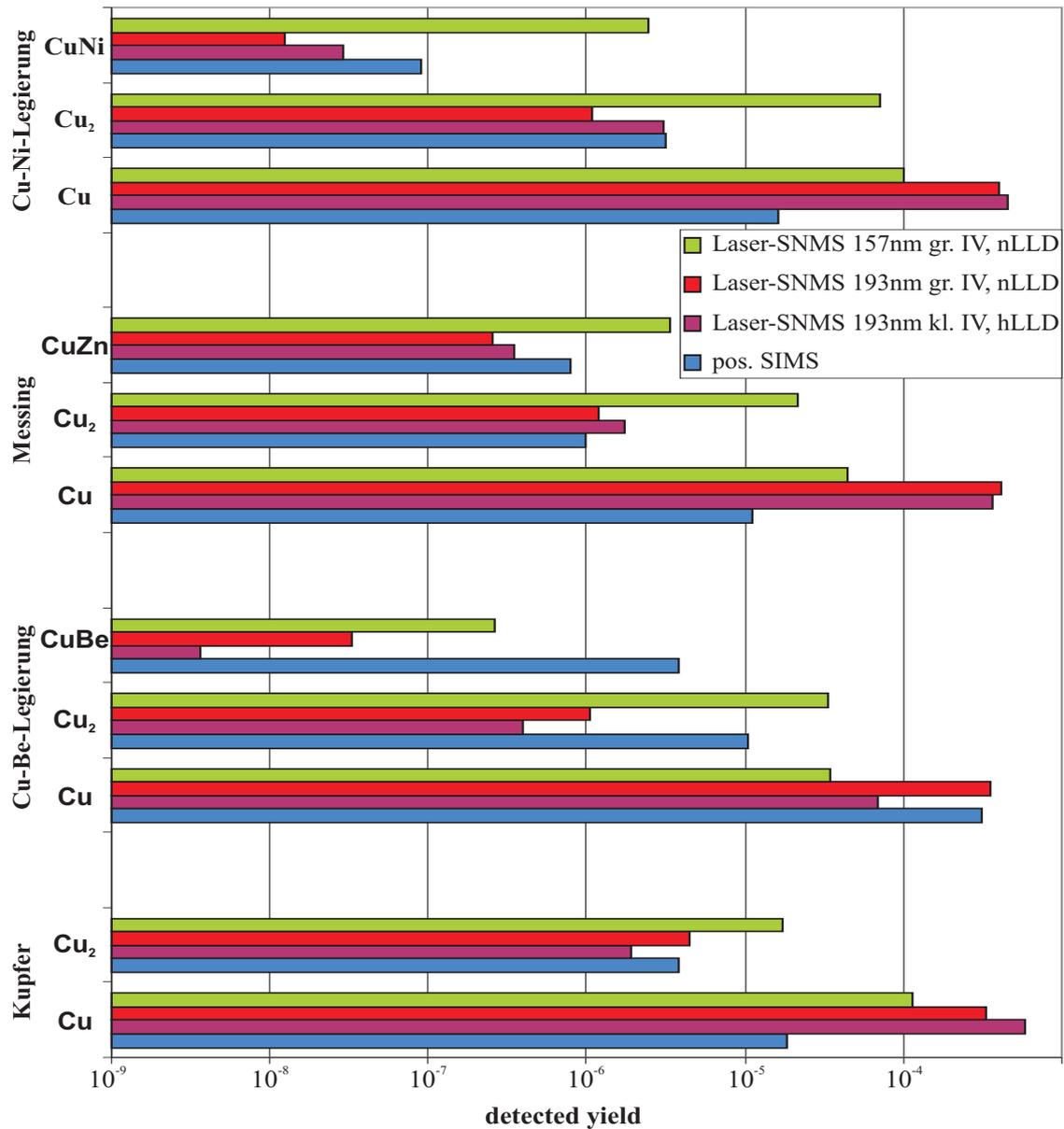


Abbildung 5.7: Ausbeute an Kupfer und kupferhaltigen Cluster-Signalen aus verschiedenen Kupfer-Legierungen. Normierung auf den jeweiligen prozentualen Anteil an Atomen (CuBe: 87,5:12,5; CuZn 63,3:36,4; CuNi 92:8). Ergebnisse von SIMS und Laser-SNMS-Untersuchungen mit 157 nm und 193 nm bei großem und kleinem Ionisierungsvolumen (gr. IV bzw. kl. IV) und entsprechend niedriger und hoher Laserleistungsdichte (nLLD bzw. hLLD)

157 nm gegenüber der 193 nm-Strahlung fällt dabei sowohl bei den reinen Kupferclustern als auch bei den Mischclustern annähernd gleich aus.

Hierdurch bestätigt sich das im vorigen Kapitel bereits erhaltene Ergebnis, dass Cluster, wenn sie mit Hilfe eines Zweiphotonenprozesses ionisiert werden, aufgrund der so erhaltenen Überschussenergie schneller zur Fragmentierung neigen. Deutlich wird dies auch daran, dass die Ausbeute an atomaren Kupfersignalen in allen betrachteten Probensystemen bei einer Nachionisierung mit 193 nm größer ausfällt als mit 157 nm. Die Ausbeute an Cu_2 -Signalen ist in jeder der untersuchten Legierungen höher als die jeweiligen zweikomponentigen Cluster, was aufgrund der Tatsache, dass Kupfer in allen untersuchten Legierungen mit deutlich höherer Konzentration vorhanden ist, erwartet werden konnte. Die Ausbeute an Cu_2 -Clustern fällt unter der Berücksichtigung der Oberflächenkonzentration der Kupferatome in allen vier untersuchten Probensystemen nahezu gleich aus.

Auffällig ist, dass die Konzentration der CuX -Cluster in der Kupfer-Beryllium-Legierung um eine Größenordnung geringer ausfällt als in den beiden anderen untersuchten Legierungen. Der Bereich, in dem Kupfer- und Beryllium-Neutralteilchen in Wechselwirkung treten können, um auf diese Weise eine Bindung einzugehen, ist nach den Überlegungen in Kapitel 2.1.1.2 aufgrund des deutlich kleineren Atomradius des Berylliums kleiner als bei den anderen untersuchten Probensystemen, so dass es hier zu einer geringeren Anzahl an gebildeten Clustern kommt.

Ein weiterer Grund für die Bildung der Cluster ist dabei neben dem ursprünglichen Abstand der beteiligten Atome auch die Geschwindigkeit, mit der die Teilchen die Oberfläche verlassen. Zu einer Kombination nach der Theorie des ACM von zerstäubten Sekundärteilchen im Halbraum oberhalb der Probenoberfläche kann es aufgrund des gerichteten Sekundärteilchenflusses nur innerhalb einer sehr kurzen Zeitspanne, in einem kleinen Bereich direkt über der Probe kommen [HOFER 1991]. Aufgrund der Oberflächenbindungsenergie und der Masse der desorbierten Atome liegen die wahrscheinlichsten Geschwindigkeit der Kupfer-, Zink- und Nickel-Atome in einem vergleichbaren Bereich, wohingegen die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der emittierten Beryllium-Atome deutlich größer ist als die der Kupfer-Atome. Der kleine Bereich, in dem es oberhalb der Probenoberfläche überhaupt durch Kombination von desorbierten Atomen zur Cluster-Bildung kommt, ist von den Beryllium-Teilchen somit deutlich schneller überwunden, wodurch es zu einer im Vergleich zu den anderen Legierungen – oder aber auch im Vergleich zur Bildung von Cu_2 -Clustern – deutlich geringeren Bildungsrate von CuBe -Clustern kommt.

Die Untersuchungen an den metallischen Probensystemen haben gezeigt, dass sich mit dem Verfahren der Laser-SNMS insbesondere bei optimiertem Delay t_D höhere Ausbeuten erzielen lassen als mit der Sekundärionenmassenspektrometrie. Bei

Verwendung eines Nachionisierungsschemas der Einphotonenionisierung lassen sich gegenüber der nicht-resonanten Multiphotonenionisierung nochmals deutliche Steigerungen der Ausbeute erzielen. Dabei lässt sich eine erhöhte Ausbeute der atomaren Signale im Falle der Zweiphotonenionisierung vor allem auf die Fragmentierung der gebildeten Cluster zurückführen. Die Detektierung von intakten metallischen Clustern wird mit der SPI aufgrund der geringeren Anzahl an Fragmentierungsprozessen in deutlich größerem Ausmaß erreicht als mit der Mehrphotonenionisierung. Die Bildung der Cluster lässt sich aufgrund der hier gezeigten Ergebnisse am besten mit dem *atomic combination model* erklären, bei dem es zu einer Kombination von desorbierten Atomen oberhalb der Oberfläche kommt.

5.2 Analyse organischer Modellsysteme

Laser-SNMS-Analysen an metallischen Probensystemen zeigen mit steigender Laserleistungsdichte im allgemeinen einen Anstieg der Signalintensitäten bis der Bereich der vollständigen Ionisierung der im Wechselwirkungsbereich mit der Laserstrahlung befindlichen Neutralteilchen erreicht ist. Bei der Analyse an molekularen Probensystemen ist ein Anstieg der Laserleistungsdichte mit einer erhöhten Wahrscheinlichkeit zur Absorption mehrerer Photonen verbunden, die zu einer Fragmentierung des Moleküls führen. Die mit dem VUV-Lasersystem verbundene höhere Photonenenergie ermöglicht auch für die Analyse vieler molekularer Probensysteme eine Nachionisierung im Einphotonenprozess. Auf diesem Weg sollte bei geringeren Photonendichten im Vergleich zum UV-Lasersystem die Wahrscheinlichkeit zur Fragmentierung deutlich reduziert werden können.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit analysierten aromatischen Modellsystemen handelt es sich um drei Verbindungen, die sich als Bestandteile der Aerosol-Partikel in den Analysen von ROGGE et. al. als eine typische Gruppe von Molekülsubstanzen herausgestellt haben [ROGGE 1993]. Dabei unterscheiden sich die drei Moleküle in der Anzahl der Benzenringe und somit in der Größe ihres π -Elektronensystems.

Pyren	→	4 kondensierte Benzenringe
Anthracen	→	3 kondensierte Benzenringe
Naphthalin	→	2 kondensierte Benzenringe

Ziel der Analysen war es, durch die Untersuchungen an den Modellsystemen eine hohe Ausbeute an molekularen Signalen zu erhalten, über die eindeutige Rückschlüsse

auf die untersuchten Substanzen möglich sind. Auf diesem Weg soll eine Identifizierung der sich chemisch stark ähnelnden Verbindungen, selbst in Gemischen oder auf Aerosol-Partikeln, ermöglicht werden. Dabei sollte es nicht nur von Interesse sein, inwieweit sich das Gesamtmolekül ionisieren lässt. Auch durch das Fragmentierungsverhalten und die daraus entstehenden charakteristischen Molekülfragmente lassen sich viele Informationen über die untersuchten Moleküle gewinnen, solange es nicht zum Zerfall bis in den Bereich kleinster, uncharakteristischer Fragmente kommt. Hierzu werden zum einen Messungen mit unterschiedlichen Wellenlängen durchgeführt, die Aufschluss über das Verhalten im Ein- und Mehrphotonenprozess liefern. Zum anderen werden Messungen bei einer Wellenlänge mit unterschiedlicher Laserleistungsdichte durchgeführt und ausgewertet. Diese liefern durch die dadurch variierte Wahrscheinlichkeit zur Mehrphotonenabsorption zusätzlichen Aufschluss über das Fragmentierungsverhalten.

Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit der untersuchten organischen Molekülsubstanzen war es das Ziel, anhand von Experimenten die optimalen Analysebedingungen für die höchstmöglichen Ausbeuten mit den Verfahren der ToF-SIMS und Laser-SNMS zu bestimmen. Durch einen Vergleich der Signalintensitätsverhältnisse zwischen den gewählten Analyseverfahren lassen sich Aussagen über das bevorzugte Fragmentierungsverhalten der Moleküle machen. Um eine mögliche Identifizierung einzelner Substanzen - selbst in sich überlappenden Massenbereichen charakteristischer Fragmente - zu erhalten, lassen sich die Molekül- und Fragmentpattern der einzelnen Substanzen genauer betrachten. Mit Hilfe statistischer Verfahren sollen zusätzlich die Analysen an den Molekülsubstanzen ausgewertet werden, da eine Anwendung in anderen Bereichen bereits gezeigt hat, dass hierüber eine eindeutige Zuordnung der Signale möglich ist [BRÜNING 2006].

5.2.1 Präparation der aromatischen Probensysteme

Eine nicht nur für das Verhalten in der Umwelt sondern auch für die Präparation wichtige physikalische Eigenschaft der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAKs) ist deren Dampfdruck. Die in Tabelle 2.4 angegebenen Werte für die Analysen an den untersuchten Molekülen dieser Arbeit zeigen, dass ToF-SIMS und Laser-SNMS-Untersuchungen unter UHV-Bedingungen bei Raumtemperatur nicht möglich sind, da die Substanzen in der Analysekommer sublimieren würden.

Für die Analyse der in Tabelle 2.2 aufgelisteten Molekülsubstanzen wurden aus diesem Grund jeweils 12 μl einer nahezu gesättigten Lösung (Lösungsmittel: Ethanol, absolut) auf ein Aluminiumsubstrat pipetiert. Dieses wurde in flüssigen Stickstoff eingetaucht und anschließend dort gelagert, bis es mit Hilfe der Schleusen- und Transportbox in die Hochvakuumkryoschnittapparatur eingeschleust wurde.

In dieser wurde die Probe bei einer Temperatur von $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einem Druck von $5\cdot 10^{-7}$ mbar für zirka 10 Minuten gelagert, um das durch den Transport adsorbierte Wasser vollständig zu entfernen. Die Analyse wurde im Anschluss in der Hochvakuumanlage bei einem Druck von ungefähr $1\cdot 10^{-8}$ mbar und einer Temperatur von $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Die Analysetemperatur wurde dabei so gewählt, dass zum einen die Adsorption von im Restgas befindlicher Teilchen und zum anderen die Sublimation der Molekülsubstanzen minimiert wird. Grundlage für diese Temperaturen spielte eine von MÖLLER entwickelte Prozedur zur Minimierung von Wasseradsorption bei der Untersuchung von biologischen Probensystemen. Demnach kann das durch die Präparation adsorbierte Wasser im Ultrahochvakuum im Temperaturbereich von $-115\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ von Probensystemen entfernt werden. Zudem konnte er zeigen, dass es in dem Temperaturbereich nicht bereits zu einer deutlichen Neuadsorption von Wasser an der Oberfläche kommt [MÖLLER 2008].

Die Molekülsysteme wurden unter $^{69}\text{Ga}^+$ -Primärionen-Beschuss von der Probenoberfläche zerstäubt und sowohl im Rahmen einer SIMS-Analyse – positiv und negativ geladener Sekundärionen – als auch mit Hilfe der Nachionisierung bei Wellenlängen von 157 nm und 193 nm im Zuge der Laser-SNMS-Analyse untersucht. Als Analysefläche wurde in allen Fällen eine Fläche von $75 \times 75\ \mu\text{m}^2$ verwendet. Sowohl die ToF-SIMS als auch die Laser-SNMS Messungen erfolgten dabei unter statischen Bedingungen. Für die SIMS-Analysen wurde analog zu den Messbedingungen der metallischen Probensysteme mit einer Primärionepulslänge t_P von 15 ns und einem statischen Primärionenstrom von $I_{DC} = 1,0\ \text{nA}$, was einer maximalen Fluenz von $7,5\cdot 10^{12}$ PI/cm² entspricht. Für die Laser-SNMS-Analysen wurde bei gleichem statischen Primärionenstrom und einer Primärpulslänge von 1500 ns eine maximale Fluenz von $6\cdot 10^{11}$ PI/cm² aufgebracht.

Für das Delay zwischen dem Ende des Primärionenpulses und dem Laserpuls t_D wurde auch hier ein Wert von 700 ns genutzt. Um Diskriminierungs- und Sättigungseffekte der Registrierung im Laser-SNMS Betrieb zu minimieren, wurden die Detektoreinstellungen bei jeder Messung in der Weise gewählt, dass die Pulshöhenverteilung des jeweiligen Hauptisotops möglichst vollkommen erfasst wird. Zur quantitativen Auswertung ist es daher erforderlich, die jeweilige Einzelionenantwort des Detektors für die Signalintensität zu berücksichtigen.

5.2.2 SIMS-Analysen an Pyren, Anthracen und Naphthalin

Durch die Untersuchungen der positiv und negativ geladenen molekularen Sekundärionen lassen sich Rückschlüsse auf die Ionenbildungs- und Fragmentierungsprozesse während der Desorption ziehen. Bei der späteren Auswertung der Laser-SNMS-Analysen, bei denen der Ionisierungs- vom Desorptionsprozess getrennt ist,

kann so der Einfluss der Photonen bei der Wechselwirkung mit den desorbierten Neutralteilchen herausgestellt werden.

Die Unterschiede der *detected yields* interessieren nicht nur innerhalb der Laser-SNMS-Untersuchungen mit verschiedenen Wellenlängen. Der Vergleich zur Ausbeute und zum Fragmentierungsverhalten der Sekundärionen positiver und negativer Polarität führt zu Informationen über das Verhalten der desorbierten Moleküle vor allem während des Zerstäubungsprozesses.

Spektren der Analyse positiv und negativ geladener Sekundärionen der gekühlten aromatischen Probensysteme sind in Abbildung 5.8 dargestellt. Einzelne Peakgruppen C_yH_x kennzeichnen Molekül- oder Fragmentensignale, die sich durch eine unterschiedliche Anzahl von Wasserstoffatomen auszeichnen. Nur durch das Hochskalieren einzelner Bereiche des Spektrums in der Darstellung lassen sich einige charakteristische Peakgruppen sichtbar machen. Zudem wird die deutlich geringere Ausbeute des Gesamtmolekülsignals im Vergleich zu den kleinen Fragmentensignalen im Bereich von unter 30 u deutlich. Vor allem bei der Analyse der negativ geladenen Sekundärionen ist vom Gesamtmolekül bei allen drei untersuchten Substanzen kein Signal detektierbar.

Durch eine Hochskalierung um bis zu 3 Größenordnungen im Massenbereich oberhalb von 100 u wird deutlich, dass die dort registrierten Signale sich kaum vom Rauschen der Registrierung unterscheiden lassen. Für ein negativ geladenes Gesamtmolekülsignal $C_{16}H_{10}^-$, $C_{14}H_{10}^-$ oder $C_{10}H_8^-$ müsste während des Desorptionsprozesses ein Elektron aufgenommen werden. Aufgrund des ausgedehnten π -Elektronensystems der aromatischen Probensysteme könnte diese negative Ladung sich über das gesamte Molekül verteilen und somit stabilisiert werden. Aber durch die Präparation des Einfrierens sind die Moleküle an der Substratoberfläche lediglich physisorbiert und somit existiert keine direkte feste Bindung mit dem Substrat. Dadurch kommt es nicht zur Übertragung eines Elektrons an das die Oberfläche verlassende Molekül, so dass dieses als negativ geladene Spezies nicht gebildet und detektiert wird. Bei den Analysen von GALLA, der im Rahmen seiner Diplomarbeit als SAM⁴ präparierte Carbonsäuremonolagen bei Raumtemperatur analysiert hat, war die Anbindung der Carbonsäuremoleküle an die Oberfläche durch Verlust des Wasserstoffatoms der Carboxylgruppe erfolgt. Moleküle, die nach Aufbrechen der Bindung zur Substratoberfläche unfragmentiert von der Oberfläche desorbiert wurden, konnten als negativ geladene Ionen im Sekundärteilchenfluss registriert werden [GALLA 2006]. Lediglich einige durch den Zerstäubungsprozess erzeugte Fragmente der PAKs lassen sich hier als negativ geladene Sekundärionen detektieren. Hierbei kommt der negativ geladene Zustand des Molekülfragments vermutlich durch eine heterolytische Spaltung während des Desorptionsprozesses einzelner Bindungen im Molekül zustande.

⁴Self-Asseblly-Monolayer

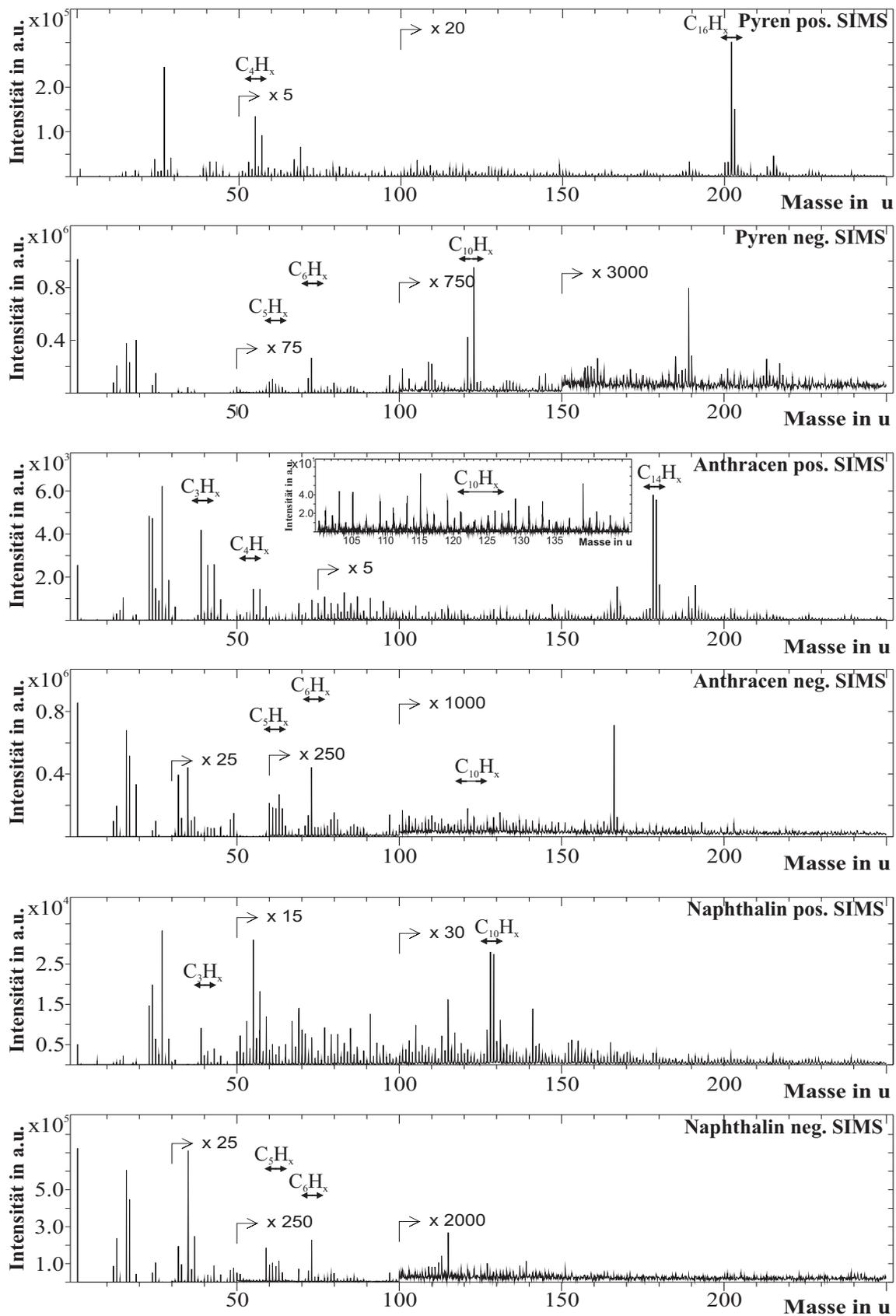


Abbildung 5.8: ToF-SIMS-Spektren von Analysen an Pyren ($C_{16}H_{10}$), Anthracen ($C_{14}H_{10}$) und Naphthalin ($C_{10}H_8$); jeweils oben: positive geladene Sekundärionen; unten negativ geladene Sekundärionen; Doppelpfeile markieren auffällige Fragmentgruppen (C_yH_x), die sich durch eine unterschiedliche Anzahl an Wasserstoffatomen auszeichnen

Bei der Analyse der positiv geladenen Sekundärionen ist eine gegenüber den großen Fragmenten deutlich erhöhte Ausbeute des Gesamtmoleküls detektierbar. Die Bildung des $C_{16}H_{10}^+$, $C_{14}H_{10}^+$ oder $C_{10}H_8^+$ -Ions während des Zerstäubungsprozesses durch Verlust eines Elektrons ist somit wahrscheinlicher als eine Fragmentierung des zerstäubten Moleküls in große, positiv geladene Molekülfragmente. Das ausgedehnte π -Elektronensystem des Pyrens, Anthracens und Naphthalins ist in der Lage, diese positive Ladung zu stabilisieren und somit eine weitere Fragmentierung des durch den Zerstäubungsprozess angeregten Moleküls zu vermeiden.

5.2.3 Laser-SNMS-Analysen an Pyren, Anthracen und Naphthalin

Die Photoionisierung der untersuchten Probensubstanzen mit der verwendeten Photonenenergie von 7,9 eV bei 157 nm erfolgt für Pyren und Anthracen aufgrund der ersten Ionisierungspotentiale von 7,43 eV beziehungsweise 7,44 eV im Einphotonenprozess. Mit einer Photonenenergie von 6,4 eV bei 193 nm ist für beide Moleküle ein Zweiphotonenprozess notwendig. Bei der Analyse des Naphthalin-Moleküls mittels Laser-SNMS ist aufgrund der ersten Ionisierungsenergie von 8,14 eV zunächst für beide Wellenlängen ein Zweiphotonenprozess für die Ionisierung zu erwarten.

Abbildung 5.9 zeigt die Laser-SNMS-Spektren von Pyren, Anthracen und Naphthalin jeweils für eine Nachionisierung mit 157 nm und 193 nm. Die Intensitäten lassen in dieser Darstellung keinen direkten Vergleich zwischen den einzelnen Messungen zu. Um Diskriminierungs- und Sättigungseffekte der Registrierung zu vermeiden, wurde hier mit leichten Unterschieden in den Detektoreinstellungen gearbeitet, was einen Einfluss auf die Einzelionenantwort des Detektors und somit die dargestellte Intensität zur Folge hat.

Im Vergleich zu den Spektren der SIMS-Untersuchungen in Abbildung 5.8 lassen sich bereits hier deutlich mehr charakteristische Peakgruppen darstellen. Das Signal des Gesamtmoleküls zeigt für die Analysen des Pyrens und Anthracens jeweils das höchste Signal des gesamten Spektrums. Aus diesem Grund wurden hier einige Teile des Spektrums mit geringerer Masse hochskaliert, damit auch die hier registrierten Peakgruppen deutlich gezeigt werden konnten. Auch im Falle des Naphthalins ist das Gesamtmolekül das intensivste Signal im Massenbereich ≥ 70 u, allerdings zeigen die kleinen Fragmentensignale hier im Vergleich zum Gesamtmolekül eine deutlich größere Intensität als bei den Analysen des Pyrens oder Anthracens.

Die Laser-SNMS-Analysen von GALLA an den Carbonsäuremonolagen bei Raumtemperatur zeigten vor allem für die Fragmentgruppen mit Massen < 50 u eine hohe – und vor allem das Molekülsignal um Größenordnungen übersteigende – Intensität

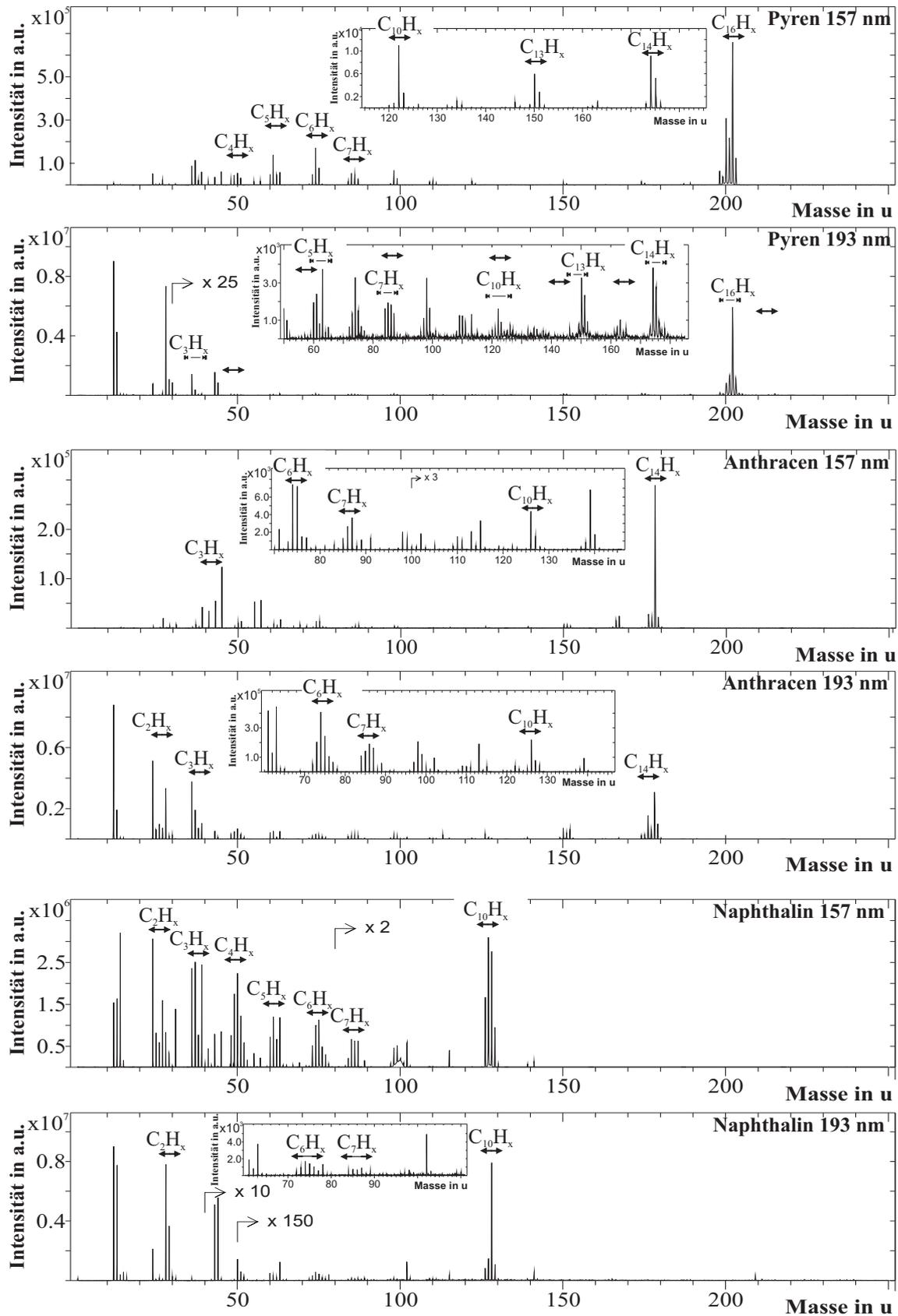


Abbildung 5.9: Laser-SNMS-Spektren von Analysen an Pyren ($C_{16}H_{10}$), Anthracen ($C_{14}H_{10}$) und Naphthalin ($C_{10}H_8$); jeweils oben: 157 nm Photoionisierung; unten 193 nm Photoionisierung; Doppelpfeile markieren auffallende Fragmentgruppen (C_yH_x), die sich durch eine unterschiedliche Anzahl an Wasserstoffatomen auszeichnen

[GALLA 2006]. Bei den hier durchgeführten Analysen ist deutlich zu erkennen, dass die Peakgruppen einzelner charakteristischer Fragmentsignale, die in den Spektren in Abbildung 5.9 markiert wurden, in der Intensität deutlich kleiner sind als das Gesamtmolekülsignal. Im Falle der Nachionisierung mit 193 nm zeigt sich allerdings im niedrigen Massenbereich unterhalb von 30 u bei den eher uncharakteristischen Fragmenten anhand der für dieses Spektrum intensivsten Signale ein Fragmentkanal in kleinste Molekülfragmente, der sich auch bereits bei den Analysen von GALLA angedeutet hatte. Der große Unterschied bei den Ergebnissen lässt sich dabei vor allem auf die verwendete Probenpräparation zurückführen, da es durch die direkte Anbindung der Carbonsäuren an eine Oberfläche, wie es bei GALLA der Fall war, bereits durch den Zerstäubungsprozess zu einer bevorzugten Abspaltung der Carboxylgruppe kommt, wodurch das jeweilige Gesamtmolekül dem Nachionisierungsprozess nicht mehr zur Verfügung steht und dessen Ausbeuten dadurch geringer ausfallen. Für beide zur Analyse verwendeten Wellenlängen gilt, dass in den Spektren kaum Signale mit Massen auftreten, die größer sind als die Masse des jeweiligen Gesamtmoleküls. Es lassen sich somit weder Signale von oxidierten Molekülen noch von irgendwelchen Clustern nachweisen.

Die Analyse des Naphthalins zeigt im Gegensatz zu den Untersuchungen an Pyren und Anthracen selbst mit 157 nm, dass der Bereich unterhalb von 30 u intensitätsstärker ist als die Molekülgruppe $C_{10}H_x$. Bei der Nachionisierung mit 193 nm ist im Spektrum die Intensität des Gesamtmoleküls sogar um mehr als 2 Größenordnungen niedriger als die im unteren Massenbereich, was sich durch den Skalierungsfaktor von 100 ausdrückt, durch den die Signale im oberen Massenbereich überhaupt erst sichtbar werden. Als mögliches Hauptfragment mit aromatischem Charakter lässt sich bei der Analyse des Naphthalins nur noch ein Signal im Bereich von C_6H_x erwarten, wie man Abbildung 2.11 B entnehmen kann. Diese Peakgruppe lässt sich auch in beiden Fällen der Laser-Nachionisierung im Massenbereich um 74 u bereits im Spektrum identifizieren.

Bei den Analysen der metallischen Spezies führt eine hohe Laserleistungsdichte im Ionisierungsvolumen zu einem optimalen *yield*. Da im Rahmen der Analyse von Aerosol-Partikeln der parallele Nachweis von metallischen und organischen Substanzen erforderlich ist, kann durch eine Variation der Laserleistungsdichte auch Einfluss auf die Ausbeuten bei der Analyse der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe untersucht werden.

Exemplarisch ist am Beispiel der Pyrenanalyse in Abbildung 5.10 die Intensität der Signalgruppen des Gesamtmoleküls und der charakteristischen Fragmente gegen die Laserleistungsdichte bei einer Wellenlänge von 157 nm aufgetragen. Dabei handelt es sich bei den Fragmentgruppen um die aufintegrierten Intensitäten der Signale, die sich durch Abspaltung oder Anlagerung von einzelnen Wasserstoffatomen ergeben.

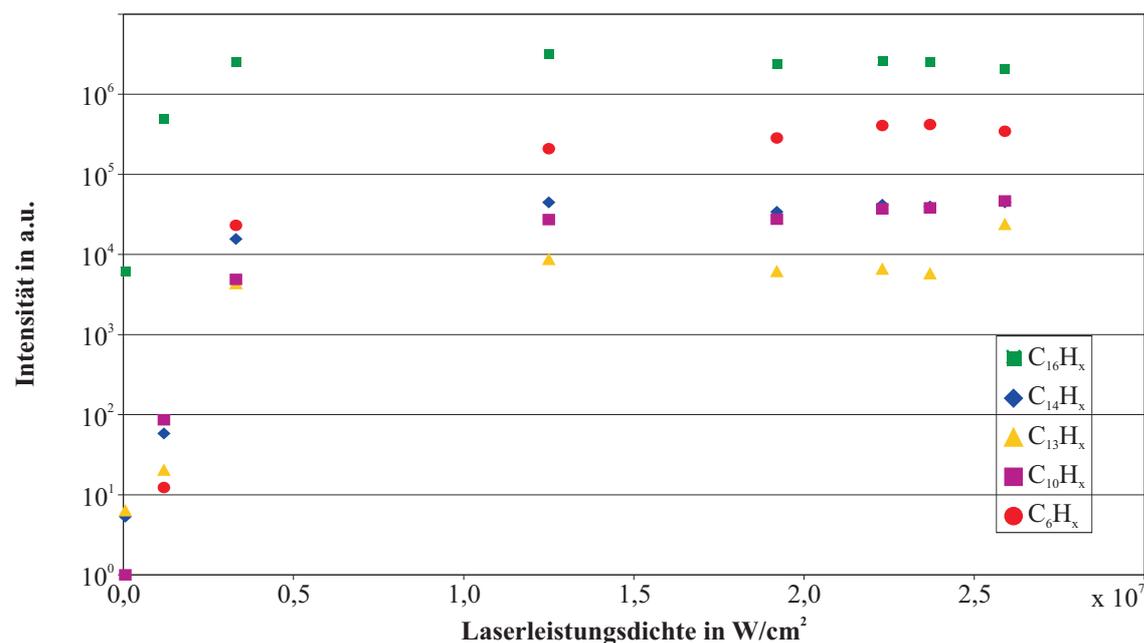


Abbildung 5.10: Verhalten typischer Fragmentgruppen des Pyren-Moleküls ($C_{16}H_{10}$) im Verlauf der Laserleistungsdichte bei einer Wellenlänge von 157 nm. Die aufgetragene Intensität der Fragmentgruppen entspricht jeweils den aufsummierten Einzelintensitäten C_yH_x mit $y \in \{16, 14, 13, 10, 6\}$

Das Gesamtmolekül weist die mit Abstand höchste Signalintensität auf. Das zweitintensivste Signal der betrachteten, für die Analyse dieser organischen Moleküle charakteristischen Fragmente zeigt die Molekülgruppe C_6H_x . Diese Molekülgruppe kann durch Fragmentierung eines Pyren-Moleküls gleich zweimal entstehen, wohingegen die anderen betrachteten Fragmentgruppen jeweils einmal pro Pyrenmolekül entstehen können. Das Fragment $C_{13}H_x$ scheint mit der geringsten Wahrscheinlichkeit gebildet zu werden, was sich durch die mit Abstand geringsten Ausbeuten zeigt.

Es zeigt sich ein Anstieg der Intensität mit zunehmender Laserleistungsdichte. Die Intensität des Gesamtmoleküls $C_{16}H_{10}$ beziehungsweise der Molekülgruppe $C_{16}H_x$ zeigt bei einer Laserleistungsdichte von $3,3 \cdot 10^6$ W/cm² ein Maximum. Bis zu dieser Laserleistungsdichte ist die Zahl an gebildeten $C_{16}H_x$ -Ionen größer als die Zahl der fragmentierten Ionen. Bei höheren Laserleistungsdichten ist lediglich eine weitere Zunahme bei den Fragmentierungsprozessen festzustellen. Dies drückt sich durch einen leichten Rückgang der Intensität des $C_{16}H_x$ -Signals aus, was sich auf die steigende Wahrscheinlichkeit zur Absorption mehrerer Photonen und der damit verbundenen erhöhten Wahrscheinlichkeit zur Dissoziation in kleinere Fragmente zurückführen lässt. Bestätigt wird diese Annahme dadurch, dass die hier betrachteten Fragmentensignale erst bei höheren Laserleistungsdichten ihr Maximum und somit den Bereich maximaler Ionenbildung erreichen, bevor auch sie wieder einen leichten Rückgang aufzeigen, auch aufgrund einer zunehmenden Dissoziationsrate.

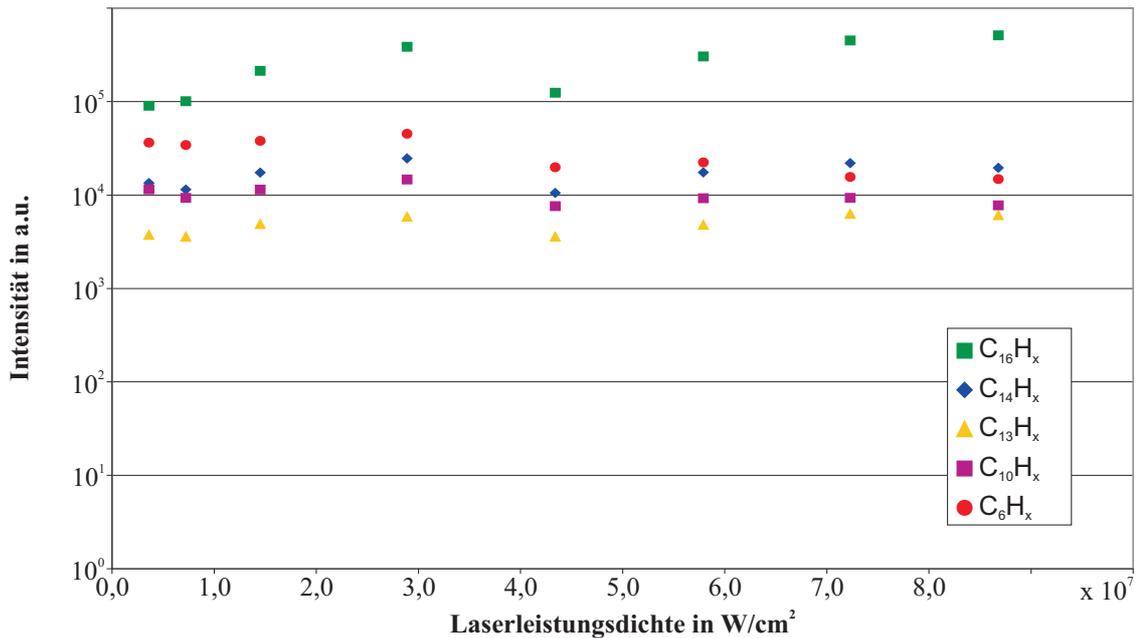


Abbildung 5.11: Verhalten charakteristischer Fragmentgruppen des Pyren-Moleküls ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}$) im Verlauf der Laserleistungsdichte bei einer Wellenlänge von 193 nm. Die aufgetragene Intensität der Fragmentgruppen entspricht jeweils den aufsummierten Einzelintensitäten C_yH_x mit $y \in \{16, 14, 13, 10, 6\}$

Ein vergleichbares Verhalten zeigten sowohl Anthracen als auch Naphthalin, wobei vor allem bei der Analyse des Anthracens das Maximum im Verlauf der Laserleistungsdichte nicht derart ausgeprägt nachzuweisen war. Die Molekülgruppe C_{13}H_x , die bei der Analyse von Pyren noch einen recht bedeutenden Anteil an auffallenden Fragmentensignalen ausgemacht hat, lässt sich bei der Untersuchung von Anthracen nicht registrieren. Die Bildung dieses Fragments aus dem Anthracen würde eine völlige Umlagerung der Kohlenstoffe bedeuten, was nach den Überlegungen in Kapitel 2.2.2.2 nicht geschieht. Im Falle des Naphthalins lässt sich die Fragmentgruppe C_6H_x auch pro Molekül nur noch einmal bilden, was durch Fragmentierungsprozesse bei den anderen betrachteten Molekülen noch doppelt möglich gewesen ist.

In Abbildung 5.11 ist die Intensität der Molekülgruppe und charakteristischer Fragmentgruppen des Pyrens gegen die Laserleistungsdichte bei einer Wellenlänge von 193 nm aufgetragen. Hier zeigt sich für den gesamten untersuchten Bereich bei allen drei untersuchten Probensystemen von $3,6 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$ bis hin zu $8,9 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ ein nahezu konstantes Signal – der Bereich $> 9 \cdot 10^7 \text{ W/cm}^2$ ist nicht mit abgebildet. Dieser große Bereich der Laserleistungsdichte lässt sich dabei neben der Nutzung dielektrischer Abschwächer nur durch die Verwendung von unterschiedlich großen Ionisierungsvolumina (siehe Abbildung 5.3) erreichen.

Das Verhalten lässt sich zurückführen auf eine ungefähr gleiche Rate der Ionenbildung und Dissoziation. Selbst bei Verwendung der zwei unterschiedlich großen Ionisierungsvolumina, deren Laserleistungsdichten einen deutlichen Bereich des Überlapps aufweisen, erkennt man kein deutliches Sättigungsverhalten in den detektierten Signalen. Lediglich bei den geringsten Werten der verwendeter Laserleistungsdichte lässt sich ein leichter Anstieg der Signalrate bei der Analyse der organischen Moleküle vermuten. Aus diesem Grund wird bei der weiteren Betrachtung der Molekülsignale auf eine Unterscheidung der beiden betrachteten Bereiche mit unterschiedlich großen Ionisierungsvolumina bei der Analyse mit 193 nm verzichtet. Für die weiteren Betrachtungen wird stets ein Ionisierungsvolumen gewählt, welches der Größe des Ionisierungsvolumens bei der Analyse mit 157 nm entspricht.

5.2.4 Vergleich der Ausbeuten der molekularen Probensysteme

Das Verhalten der detektierten Intensitäten bei der Analyse der aromatischen Modellsysteme mit dem Verfahren der Laser-SNMS hat gezeigt, dass es Laserleistungsdichten gibt, bei denen die Ausbeute des intakten Molekülsignals maximal ist. Um Aussagen über die Effizienz des Nachweises machen zu können, werden Vergleiche dieser optimalen Signalausbeuten mit denen der ToF-SIMS-Analysen gezogen.

Der *detected yield* des Pyren-Moleküls ($C_{16}H_{10}$) und der aufsummierten Ausbeuten sowohl charakteristischer als auch unspezifischer Fragmentgruppen des Pyrens sind in Abbildung 5.12 gegenübergestellt. Dabei sind neben den Ausbeuten der SIMS-Analyse positiv und negativ geladener Sekundärionen auch die der Laser-SNMS-Analyse bei Verwendung jeweils optimierter Einstellungen der Laserleistungsdichte dargestellt. Als optimale Laserleistungsdichten wurde hier die Einstellung gewählt, bei der man die höchste Ausbeute des Gesamtmolekülsignals erhält.

Es wird deutlich, dass die Ausbeute mit einer Nachionisierung mit 157 nm bei allen betrachteten Signalen die höchsten Werte aufweist. Die Laser-SNMS-Untersuchungen mit 193 nm und die Analysen positiver Sekundärionen zeigen eine vergleichbar hohe Ausbeute in allen betrachteten Signalen. Negativ geladene Sekundärionen werden von den großen, charakteristischen Fragmenten mit geringster Ausbeute nachgewiesen. Die uncharakteristischen, kleinen Fragmente werden auch unter den negativ geladenen Sekundärionen mit ähnlicher Effizienz wie die positiv geladenen Sekundärionen registriert.

Zu berücksichtigen ist bei diesen Analysen, dass im Gegensatz zu den SIMS-Untersuchungen, bei denen mit einem möglichst kurzen Primärionenpuls gemessen wurde, die Laser-SNMS-Analysen mit einem um den Faktor 100 längeren Primärionenpuls durchgeführt wurde, um das Ionisierungsvolumen möglichst zu sättigen.

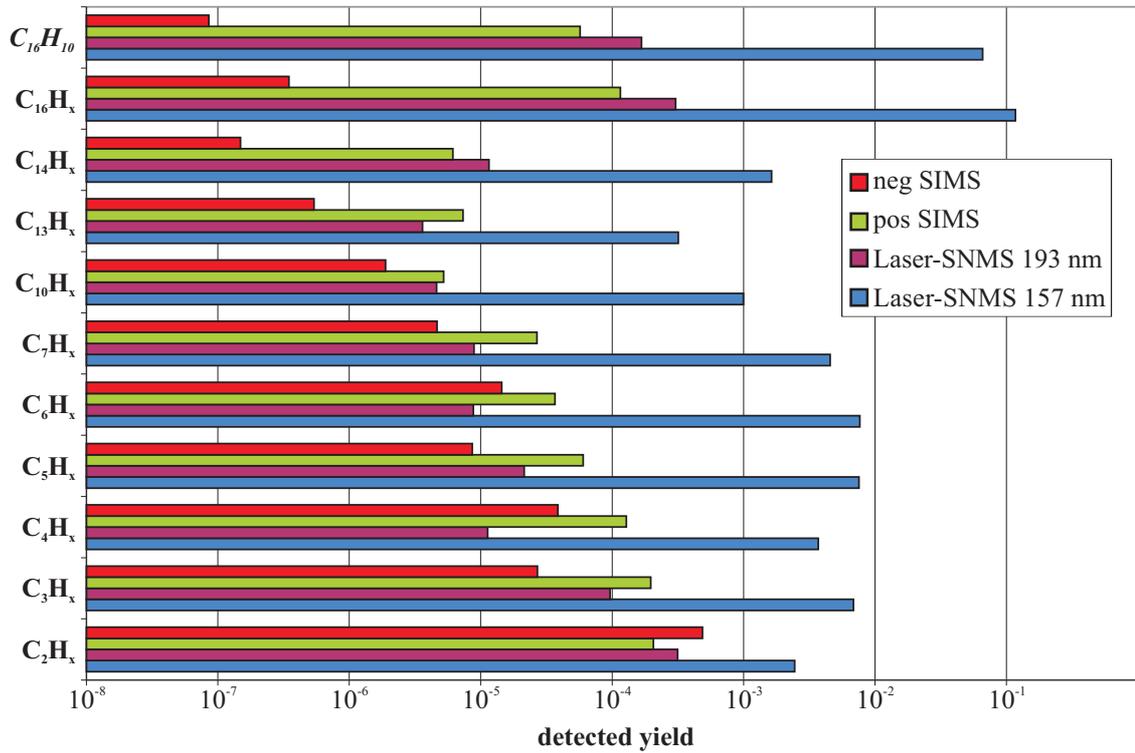


Abbildung 5.12: *Detected yields* charakteristischer Fragmentgruppen des Pyren-Moleküls ($C_{16}H_{10}$) positiver und negativer Sekundärionen und der nachionisierten Neutralteilchen bei Nutzung der Wellenlängen von 157 nm und 193 nm

Bei einer derartigen Einstellung entgeht dem Wechselwirkungsbereich mit der Laserstrahlung ein Großteil der erzeugten Neutralteilchen. Der prozentuale Anteil der nachionisierten Ionen am gesamten Neutralteilchenfluss in der Sekundärteilchenwolke ließe sich durch eine Verkürzung des Primärionenpulses steigern, wodurch aber die absolute Anzahl an detektierbaren Teilchen sinkt. Durch eine Optimierung auf ein Maximum am erzielbaren *detected yield* durch eine Variation der Primärpulslänge ließe sich eine weitere Steigerung des hier dargestellten Laser-SNMS-Ausbeuten um den Faktor 2-3 gegenüber den SIMS-Untersuchungen erreichen.

Auch ohne diese Berücksichtigungen übersteigt der *detected yield* des Gesamtmolekülsignals bei 157 nm die Ausbeute der anderen Analysetechniken um deutlich mehr als 2 Größenordnungen. Die Photonenenergie von 157 nm liegt mit 7,9 eV oberhalb der ersten Ionisierungsenergie von Pyren (7,43 eV), so dass die Ionisierung hier im Einphotonenprozess erfolgt, während die 6,4 eV-Photonen bei 193 nm einen Mehrphotonenprozess erfordern. Dadurch kommt es zu einer erhöhten Anregung in den Molekülen in Form von innerer Energie, was zu einer Zunahme an Fragmentierungsprozessen führt. Dies zeigt sich vor allem im Bereich kleinerer Fragmente, wo der Ausbeutenunterschied bei den unspezifischen Fragmenten auf unter eine Größenordnung abnimmt. Man erkennt durch einen Vergleich der *yields*, dass

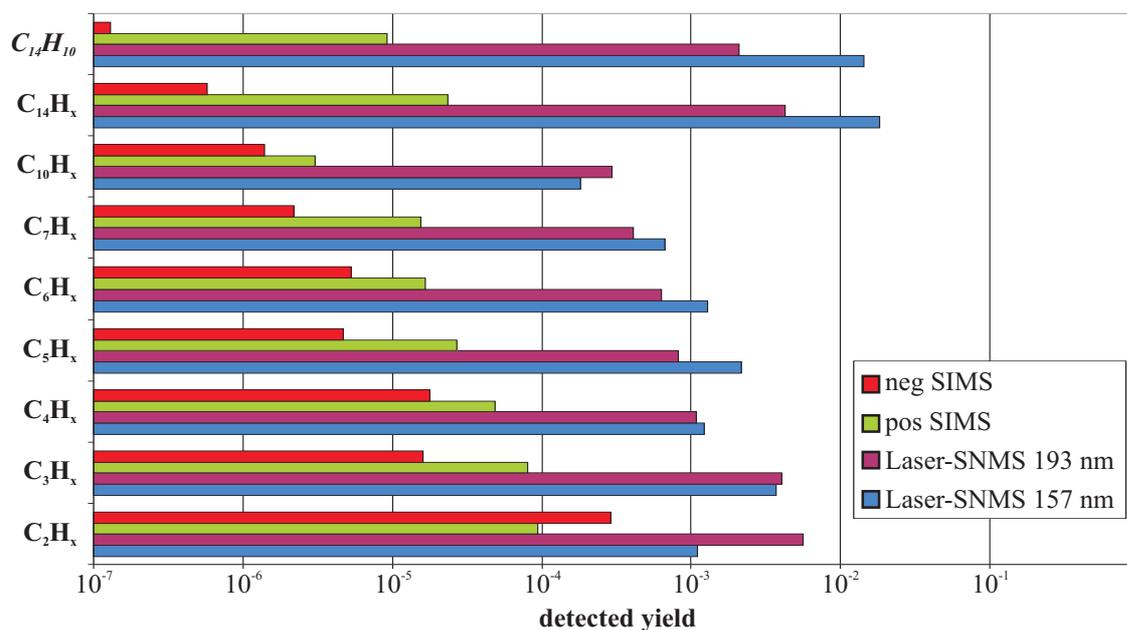


Abbildung 5.13: *Detected yields* charakteristischer Fragmentgruppen des Anthracen-Moleküls ($C_{14}H_{10}$) positiver und negativer Sekundärionen und der nachionisierten Neutralteilchen bei Nutzung der Wellenlängen von 157 nm und 193 nm

der Anteil des Gesamtmolekülsignals $C_{16}H_{10}$ an der Gruppe $C_{16}H_x$ für die Laser-SNMS-Untersuchungen und die Analyse positiver Sekundärionen sehr groß ausfällt, was im folgenden Kapitel noch detaillierter ausgewertet wird.

Eine analoge Betrachtung der *detected yields* bei der Analyse des Moleküls Anthracen ist in Abbildung 5.13 dargestellt. Die Intensitäten der meisten betrachteten Signale zeigen bei einer Nachionisierung mit 157 nm die höchsten Ausbeuten. Allerdings ist der Unterschied zu den Analysen mit 193 nm nicht so deutlich, wie dies noch bei der Untersuchung des Pyrens der Fall gewesen ist. Gleichwohl liegt auch hier die Photonenenergie von 157 nm mit 7,9 eV oberhalb der ersten Ionisierungsenergie von Anthracen (7,44 eV), so dass die Ionisierung hier ebenfalls im Einphotonenprozess erfolgt, während die 6,4 eV-Photonen bei 193 nm einen Zweiphotonenprozess erfordern. Die kleinsten betrachteten Fragmente zeigen bei der Analyse mit 193 nm die höchsten Ausbeuten, was die Annahme der weiteren Fragmentierung charakteristischer Signale bekräftigt. Die Ausbeuten der Analyse positiv und negativ geladener Sekundärionen zeigen bei fast allen betrachteten Signalen im niedrigen Massenbereich vergleichbar hohe Werte. Die Signale des Gesamtmoleküls und die der großen charakteristischen Fragmente werden analog zu den Messungen am Pyren im Rahmen der Analyse der negativ geladenen Sekundärionen quasi gar nicht nachgewiesen. Die *detected yields* der SIMS-Analysen liegen aber gegenüber den Laser-SNMS-Analysen um bis zu 2 Größenordnung niedriger. Dies zeigte sich bei der Pyren-Analyse nicht, wo die positiv geladenen Sekundärionen einen ähnlich hohen *yield* wie die Laser-

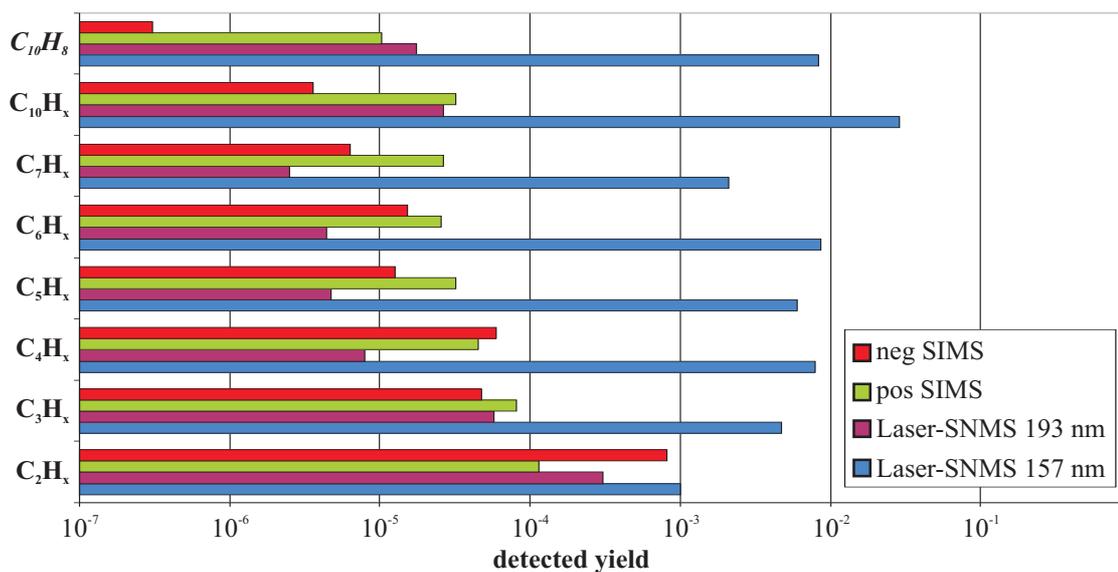


Abbildung 5.14: *Detected yields* charakteristischer Fragmentgruppen des Naphthalin-Moleküls ($C_{10}H_8$) positiver und negativer Sekundärionen und der nachionisierten Neutralteilchen bei Nutzung der Wellenlängen von 157 nm und 193 nm

SNMS-Analysen mit 193 nm aufwiesen. Auch bei den Analysen des Anthracens ist bereits der enorm hohe Anteil des Gesamtmoleküls $C_{14}H_{10}$ an der Signalgruppe $C_{14}H_x$ erkennbar.

In Abbildung 5.14 sind die Ausbeuten der charakteristischen Signale für die Analyse des Naphthalin-Moleküls der verwendeten Analysetechniken aufgetragen. Bei der Untersuchung der Ausbeuten der Naphthalin-Analyse fällt auf, dass der *detected yield* bei der Analyse mit einer Nachionisierungswellenlänge von 157 nm um mehr als 2 Größenordnungen die Ausbeuten der anderen Analysetechniken übersteigt. Die Ausbeuten bei einer Laser-SNMS-Untersuchung mit 193 nm und die der positiv geladenen Sekundärionen zeigen vergleichbar hohe Intensitäten. Das Ergebnis ist somit mit dem des Pyrens vergleichbar.

Dies ist zunächst deshalb verwunderlich, da aufgrund der ersten Ionisierungsenergie von 8,14 eV für die Laser-SNMS-Analyse mit 157 nm genau wie für die Nachionisierung mit 193 nm ein Zweiphotonenprozess zu erwarten wäre. Der Anteil des Gesamtmolekülsignals $C_{10}H_8$ an der Gruppe $C_{10}H_x$ scheint im Vergleich zu den Analysen an Pyren und Anthracen geringer auszufallen. Eine detailliertere Untersuchung hierzu und zu den Fragmentierungsverhalten der Moleküle erfolgt im nächsten Abschnitt.

Bei dem Verfahren der Laser-SNMS mit dem VUV-Lasersystem und einer Wellenlänge zur Nachionisierung von 157 nm lassen sich bei den Analysen an Pyren, Anthracen und Naphthalin jeweils die höchsten *detected yields* erzielen. Die Steigerung der Ausbeute ist dabei nicht nur für das jeweilige Gesamtmolekül zu registrie-

ren, sondern die charakteristischen Fragmentgruppen zeigen auch bei diesem Verfahren die höchsten Signale. Nur bei den kleinen, uncharakteristischen Fragmenten zeigen auch die positiv geladenen Sekundärionen und die mit einer Wellenlänge von 193 nm erzeugten Photoionen vergleichbare Ausbeuten, was auf erhöhte Fragmentierungswahrscheinlichkeiten während des Zerstäubungsprozesses beziehungsweise der Multiphotonenionisierung deutet.

5.2.5 Untersuchungen zum Fragmentierungsverhalten

Um Aussagen über die besten Analysebedingungen machen zu können, ist es nicht nur von Bedeutung, ein Maximum in der Signalintensität durch die verwendeten Analysebedingungen zu erzielen. Um eindeutige und aussagekräftige Ergebnisse bei der Analyse organischer Probensysteme zu erzielen, ist eine möglichst hohe Ausbeute am Gesamtmolekül oder zumindest an großen, charakteristischen Molekülfragmenten erforderlich.

Um das Fragmentierungsmuster der untersuchten Moleküle Pyren, Anthracen und Naphthalin durch die Wechselwirkung mit den Photonen besser verstehen zu können, wird zunächst eine Betrachtung der Signale durchgeführt, die innerhalb der charakteristischen Peakgruppen die höchste Intensität besitzen. Im Anschluss erfolgt eine Betrachtung der Ausbeuten der einzelnen Peakgruppen im Verhältnis zum jeweiligen Gesamtmolekül, um auf diesem Weg bevorzugte Fragmentkanäle darzustellen.

5.2.5.1 Vergleich maximaler Signale innerhalb charakteristischer Peakgruppen

Die intensivsten Signale der einzelnen charakteristischen Peakgruppen bei den Laser-SNMS-Analysen der aromatischen Verbindungen sind zusammen mit der Anzahl der π -Elektronen in dem jeweiligen System in Tabelle 5.2 aufgeführt. Auffällig dabei ist, dass mit Ausnahme der Naphthalin-Analyse mit 157 nm alle signalintensivsten Fragmentationen eine ungerade Anzahl Elektronen in ihrem π -Elektronensystem aufweisen.

Für die Bildung von Molekülen und Molekülfragmenten mit aromatischen Anteilen kommt es somit scheinbar stets zu einer intensiven Ausbildung eines π -Elektronensystems mit einer geraden Anzahl an Elektronen, wie dies durch den Prozess der Benzylspaltung zu erwarten ist. Von diesen wird im Anschluss eines durch den Nachionisierungsprozess entfernt. In Anlehnung an die *Hückel-Regel* für vor allem monozyklische Kohlenwasserstoffe zeigen die Fragmentationen mit einer geraden Anzahl an kondensierten Benzenringen eine π -Elektronenzahl, die sich gemäß der Formel $(4N + 3)$ mit $N = \{0, 1, 2, \dots\}$ ergibt. Tabelle 5.2 ist zu entnehmen, dass die signalintensivsten Fragmentationen mit einer ungeraden Anzahl an kondensierten

Pyren (C ₁₆ H ₁₀)		Anthracen (C ₁₄ H ₁₀)		Naphthalin (C ₁₀ H ₈)	
Fragment-ion	Anzahl der π -Elektronen	Fragment-ion	Anzahl der π -Elektronen	Fragment-ion	Anzahl der π -Elektronen
C ₁₆ H ₁₀ ⁺	15				
C ₁₄ H ₆ ⁺	17	C ₁₄ H ₁₀ ⁺	13		
C ₁₃ H ₇ ⁺	13				
C ₁₀ H ₂ ⁺	15	C ₁₀ H ₆ ⁺	11	* ¹ C ₁₀ H ₇ ⁺	10
				* ² C ₁₀ H ₈ ⁺	11
C ₆ H ₂ ⁺	9	C ₆ H ₂ ⁺	9	* ¹ C ₆ H ₃ ⁺	8
				* ² C ₆ H ₂ ⁺	9
Fragment-ion	Anzahl der Benzenringe	Fragment-ion	Anzahl der Benzenringe	Fragment-ion	Anzahl der Benzenringe
C ₁₆ H _x ⁺	4	C ₁₃ H _x ⁺	3	C ₆ H _x ⁺	1
C ₁₄ H _x ⁺	3	C ₁₀ H _x ⁺	2		

Tabelle 5.2: Intensivste Signale nachionisierter charakteristischer Fragmente und deren π -Elektronenanzahl im ionisierten Zustand (oberer Tabelle). Nur beim Naphthalin Unterschiede in den intensivsten Signalen bei Messung mit 157 nm (*¹) und Messung mit 193 nm (*²); Charakteristische Fragmentionen mit zugehöriger Anzahl an Benzenringen (untere Tabelle)

Benzenringen stets $(4N + 1)$ mit $N = \{0, 1, 2, \dots\}$ π -Elektronen aufweisen. Ausnahme bildet hier die Analyse des Naphthalins, bei einer Wellenlänge von 157 nm, bei der stets eine gerade Anzahl an π -Elektronen in den signalintensivsten Fragmentionen vorhanden ist.

Die Naphthalin-Analyse mit 157 nm zur Nachionisierung der desorbierten Neutralteilchen zeigt neben einer geraden Anzahl an π -Elektronen auch als einzige Untersuchung nicht das Gesamtmolekülsignal mit höchster Intensität. Abbildung 5.15 ist zu entnehmen, dass bei einer Nachionisierung mit 193 nm das Gesamtmolekül C₁₀H₈ und bei einer Nachionisierung mit 157 nm das um ein Wasserstoffatom reduzierte Radikal C₁₀H₇ die signalintensivsten Signale im Bereich der Gruppe C₁₀H_x sind.

Die erste Ionisierungsenergie für Naphthalin liegt mit 8,14 eV leicht oberhalb der Photonenenergie für 157 nm. Somit würde der Nachionisierungsprozess hier einen Zweiphotonenprozess erfordern, wie dies auch bei der Analyse mit Hilfe von 193 nm der Fall ist. Das Ionisierungspotential des Naphthylradikals C₁₀H₇ wurde mit Hilfe von DFT⁵-Berechnungen mit dem Hybrid-Funktional PBE0 und dem Basissatz TZVPP bestimmt und liegt danach um 0,23-0,26 eV niedriger

⁵Density Functional Theory

als das Ionisierungspotential des Naphthalinmoleküls⁶. Eine Ionisierung des Naphthylradikals erfolgt somit bei der Analyse mit 157 nm im Einphotonenprozess. Auch wenn im Neutralteilchenfluss mehr desorbierte Moleküle $C_{10}H_8$ gegenüber $C_{10}H_7$ vorhanden sind,

was durch die Analyse mit 193 nm durch die erhöhte Ausbeute ersichtlich ist, wird das Molekül $C_{10}H_7$ mit deutlich erhöhter Wahrscheinlichkeit aufgrund des nun möglichen Einphotonenschrittes durch die Laserstrahlung von 157 nm ionisiert. Geht man davon aus, dass es bei der Analyse des Naphthalins zunächst zur Ionisierung und im Anschluss durch weite-

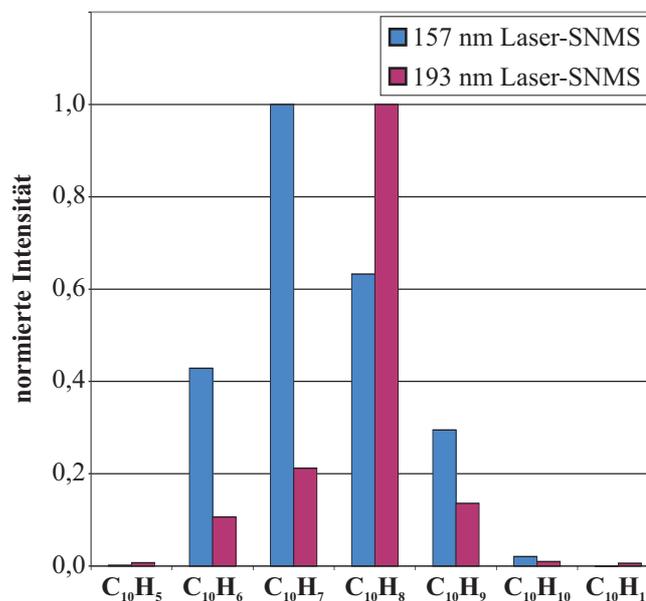


Abbildung 5.15: Peakpattern $C_{10}H_x$ der Naphthalin-Analyse mit Laser-SNMS bei den Wellenlängen 157 nm und 193 nm

re Absorption von Photonen zur Fragmentierung kommt, lässt sich für die Analyse mit 157 nm das intensivste Signal beim Hauptfragment C_6H_x über die zunächst erfolgte Einphotonenionisierung des Naphthylradikals erklären. Auch hier tritt mit der Nachionisierung bei einer Wellenlänge von 157 nm mit dem Fragment C_6H_3 ein System mit einer geraden Anzahl an π -Elektronen am intensivsten in Erscheinung.

5.2.5.2 Ausbeuten der einzelnen Peakgruppen im Vergleich zum Gesamtmolekül

Das Verhältnis des Gesamtmolekülsignals zu typischen Fragmenten kann zusätzlich Aufschlüsse darüber liefern, ob bei den auftretenden Fragmentierungsprozessen bevorzugte Fragmentkanäle gebildet werden. Dabei werden hier nicht nur die vermuteten Ringsysteme, die man durch Abspaltung einzelner Bestandteile der organischen Moleküle erwarten kann, sondern auch kleinstmögliche, uncharakteristische Molekülfragmente wie C_2H_x oder C_3H_x in die Vergleiche mit einbezogen.

⁶Die DFT-Berechnungen wurden von Dipl. chem. Lars Goerigk, Arbeitsgruppe Prof. Stefan Grimme, Organisch-Chemisches Institut, Corrensstrasse 40, 48149 Münster durchgeführt.

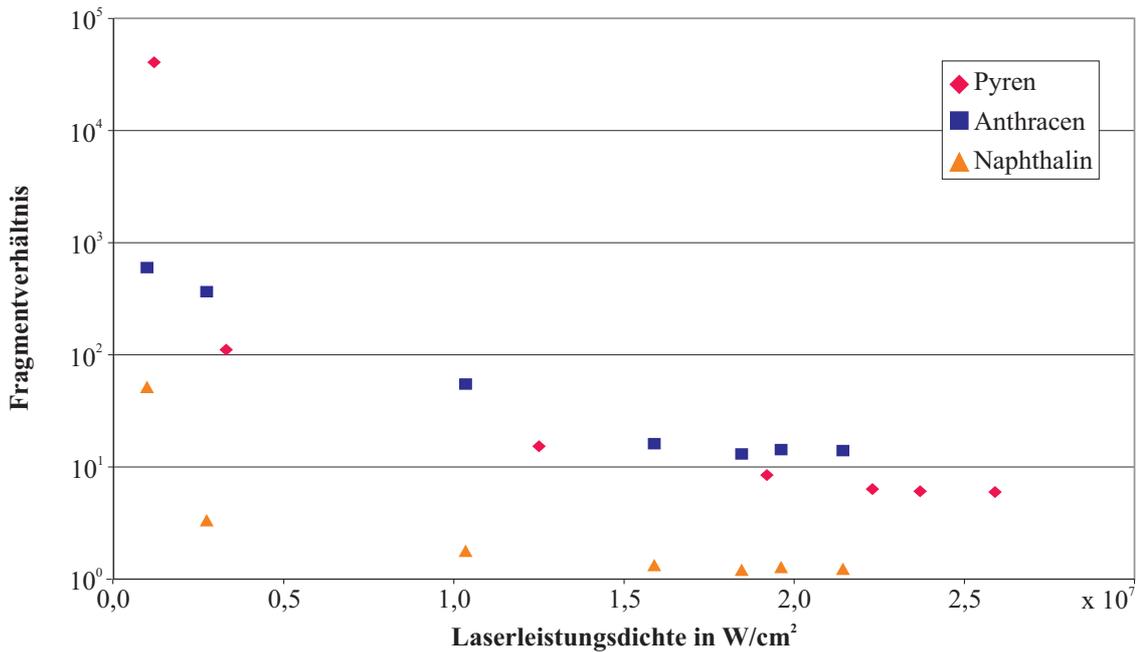


Abbildung 5.16: Verhältnisse der jeweiligen Peakgruppe des Gesamtmoleküls zur Fragmentgruppe C_6H_x im Verlauf der Laserleistungsdichte bei 157 nm

Dabei erfolgt zunächst eine Betrachtung des Verhältnisses der Gesamtmolekülsignale zur Fragmentgruppe C_6H_x bei Variation der Laserleistungsdichte sowohl für 157 nm als auch für 193 nm. Die Gruppe C_6H_x wurde gewählt, weil es sich dabei nach den Überlegungen in Kapitel 2.2.2.2 um ein für alle untersuchten Probensubstanzen typisches Fragment handelt. Im Weiteren werden bei optimierter Einstellung der Laserleistungsdichten die Verhältnisse des jeweiligen Gesamtmoleküls zur einzelnen charakteristischen und uncharakteristischen Fragmentgruppen bei den Laser-SNMS-Messungen mit denen der SIMS-Analysen verglichen.

Im Diagramm in Abbildung 5.16 sind die Verhältnisse der untersuchten Gesamtmoleküle zur Fragmentgruppe C_6H_x gegen die Laserleistungsdichte bei der Analyse mit einer Wellenlänge von 157 nm aufgetragen. Dabei sind Verhältnisse der Moleküle Pyren, Anthracen und Naphthalin in unterschiedlichen Farben im Diagramm dargestellt, wobei für die Gesamtmoleküle jeweils die komplette Peakgruppe C_yH_x mit $y \in \{10, 14, 16\}$ betrachtet wird.

Bei den geringsten Laserleistungsdichten zeigen die dargestellten Verhältnisse die größten Werte. Mit steigender Laserleistungsdichte fallen die Werte um zwei, im Falle des Pyrens sogar um mehr als drei Größenordnungen ab und zeigen dann ein nahezu konstantes Verhältnis. Dieses Verhalten bestätigt sich auch in den anderen hier nicht dargestellten Verhältnissen zu charakteristischen wie auch zu den kleinen und uncharakteristischen Fragmenten und lässt sich über die stattfindende Einphotonenionisierung erklären.

Bei geringen Laserleistungsdichten ist die Wahrscheinlichkeit zur Absorption eines zweiten Photons deutlich reduziert. Dadurch wird die Anzahl der Moleküle, die mehr als ein Photon absorbieren, stärker reduziert als die Anzahl der Moleküle, die bereits im Einphotonenprozess ionisiert werden. Nur bei der Absorption von zwei oder mehr Photonen kommt es durch die zu hohe Überschussenergie zur Fragmentierung der Moleküle. Das mit der Laserleistungsdichte abfallende Verhalten der Molekül-zu-Fragment-Verhältnisse in Abbildung 5.16 lässt sich somit vor allem durch einen überdurchschnittlich starken Anstieg der Fragmentsignale erklären.

Kann man ein derartiges Verhalten für die Moleküle Pyren und Anthracen aufgrund ihrer Ionisierungspotentiale direkt verstehen, überrascht das Verhalten fürs Naphthalin zunächst. Obwohl die erste Ionisierungsenergie des Naphthalins mit 8,14 eV über der Photonenenergie der 157 nm-Strahlung liegt, zeigt auch das Verhältnis der Peakgruppe des Gesamtmoleküls $C_{10}H_x$ zur Peakgruppe C_6H_x einen Anstieg mit sinkender Laserleistungsdichte. Da hierbei die komplette Peakgruppe $C_{10}H_x$ betrachtet wird, lässt sich dieses Verhalten mit der deutlich erhöhten Ausbeute des Naphthylradikals erklären. Dieses besitzt eine geringere Ionisierungsenergie und wird somit bereits im Einphotonenprozess ionisiert.

Es zeigt sich somit, dass der Fragmentierungsprozess der Moleküle bei der Analyse mit 157 nm stark durch den Zerfall bereits gebildeter Photoionen geprägt ist, was im Rahmen der Mehrphotonenabsorption nach dem in Kapitel 2.1.2.2 beschriebenen Modell von GEDANKEN et. al. dem Verhalten von Molekülen der Molekülklasse A entsprechen würde. Dieses *ladder switching* und die damit verbundene Bildung von Fragmenten lässt sich somit durch eine Reduzierung der Laserleistungsdichte minimieren. Da es aber auch bereits durch den Primärionenbeschuss zu Fragmentierungsreaktionen der Moleküle kommt, werden auch im Bereich geringer Laserleistungsdichte noch Signale der typischen Molekülfragmente registriert.

Das mit zunehmender Laserleistungsdichte zu erwartende Verhalten für einen Mehrphotonenprozess kann man bei der vergleichbaren Untersuchung mit Laser-SNMS mit einer Wellenlänge von 193 nm in Abbildung 5.17 erkennen. Auch hier ist das Verhältnis der untersuchten Gesamtmoleküle zur für alle Moleküle typischen Fragmentgruppe C_6H_x gegen die Laserleistungsdichte dargestellt. Zur Darstellung der einzelnen Moleküle sind dabei die gleichen Farben wie in Abbildung 5.16 verwendet worden.

Es ist für alle betrachteten Moleküle ein Anstieg des Molekül-zu-Fragment-Verhältnisses um bis zu eine Größenordnung mit steigenden Laserleistungsdichte festzustellen. Während der Anstieg im Falle des Pyrens deutlich ausfällt, zeigt sich beim Anthracen und Naphthalin nur eine geringe Zunahme der Werte.

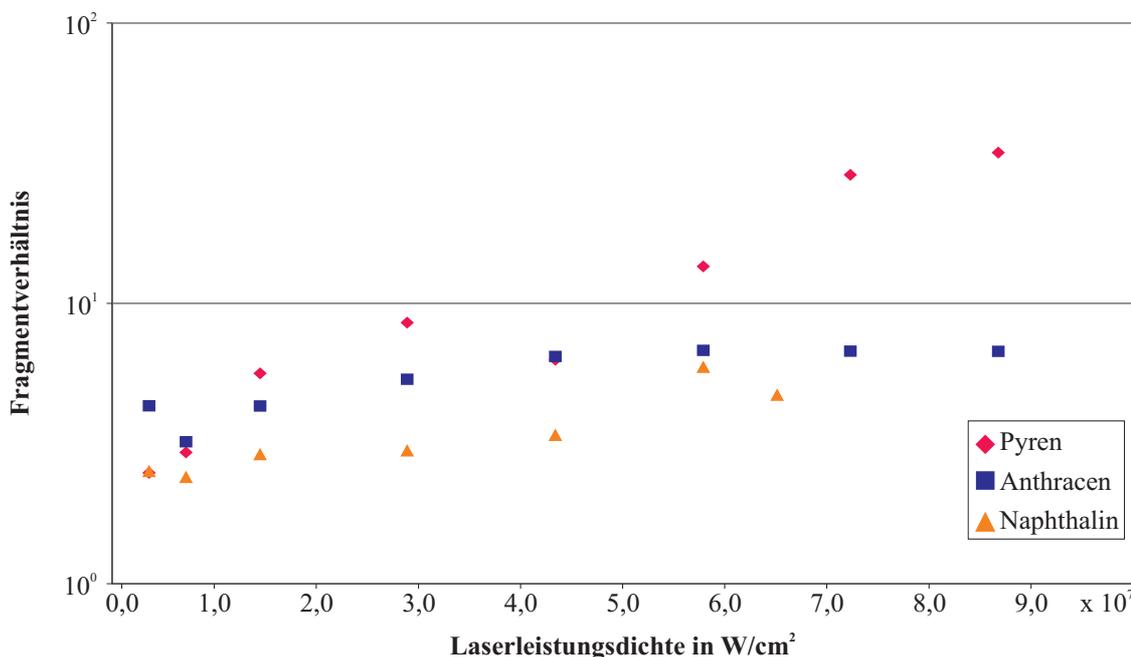


Abbildung 5.17: Verhältnisse der jeweiligen Peakgruppe des Gesamtmoleküls zur Fragmentgruppe C_6H_x im Verlauf der Laserleistungsdichte bei 193 nm

Im Gegensatz zur Analyse mit 157 nm sind für die Nachionisierung mit 6,4 eV für alle drei untersuchten Probensubstanzen zwei Photonen notwendig. Eine steigende Laserleistungsdichte erhöht die Wahrscheinlichkeit für das Stattfinden dieser Doppelabsorption und somit die Wahrscheinlichkeit zur Ionisierung. Der Anstieg des Molekül-zu-Fragment-Verhältnisses lässt sich somit vor allem auf den Anstieg des Gesamtmolekülsignals zurückführen und wird sowohl für die charakteristischen Signale als auch für die uncharakteristischen, kleineren Fragmenten beobachtet.

Der Fragmentierungsprozess, der auch bei geringer Laserleistungsdichte noch deutlich durch die nachgewiesenen Fragmentationen zum Ausdruck kommt, lässt sich auf die Fragmentierung des neutralen Moleküls und die damit verbundene Zugehörigkeit zu der von GEDANKEN et. al. definierten Molekülklasse B zurückführen (Kapitel 2.1.2.2). Lediglich für das Verhältnis des Gesamtmoleküls zur Fragmentgruppe C_2H_x konnte ein umgekehrtes Verhalten festgestellt werden, also einen Anstieg des Molekül-Fragment-Verhältnisses zur kleinsten verwendeten Laserleistungsdichte hin. Dieses hier nicht dargestellte Verhalten kann als weiteres Indiz dafür gesehen werden, dass diese Molekülgruppe als Fragmentierungsprodukt durch die hohe Absorptionswahrscheinlichkeit weiterer Photonen vor allem durch die Gruppe C_6H_x entsteht.

Über eine detailliertere Betrachtung der Fragmentensignale im Vergleich zum Gesamtmolekülsignal sollen im Folgenden Aussagen über bevorzugte Fragmentierungskanäle gemacht werden. Ein Vergleich der Fragmentverhältnisse bei maximaler Ausbeute

des Moleküls Pyren im Rahmen der Laser-SNMS-Untersuchungen mit den Fragmentverhältnissen in den ToF-SIMS-Untersuchungen ergibt die in Tabelle 5.3 aufgeführten Werte. Die analogen Werte für die Untersuchung von Anthracen befinden sich in Tabelle 5.4 und für Naphthalin in Tabelle 5.5.

	Laser-SNMS		ToF-SIMS	
	157 nm	193 nm	positiv	negativ
$C_{16}H_{10}/C_2H_x$	26,9	0,5	0,3	0,0
$C_{16}H_{10}/C_3H_x$	9,6	1,7	0,3	0,0
$C_{16}H_{10}/C_4H_x$	17,8	14,8	0,4	0,0
$C_{16}H_{10}/C_5H_x$	8,7	7,8	1,0	0,0
$C_{16}H_{10}/C_6H_x$	8,6	19,0	1,6	0,0
$C_{16}H_{10}/C_7H_x$	14,4	18,8	2,1	0,0
$C_{16}H_{10}/C_{10}H_x$	66,1	36,2	10,9	0,0
$C_{16}H_{10}/C_{13}H_x$	206,8	46,3	7,8	0,2
$C_{16}H_{10}/C_{14}H_x$	40,3	14,4	9,3	0,6
$C_{16}H_{10}/C_{16}H_x$	0,6	0,6	0,5	0,3

Tabelle 5.3: Pyren-Fragmentverhältnisse bei optimierter Laser-SNMS-Einstellung für 157 nm und 193 nm sowie bei der ToF-SIMS-Untersuchungen positiv und negativ geladener Sekundärionen

Untersuchungen machen diese Anteile sogar 60 % - 80 % der gesamten betrachteten Peakgruppe aus. Beim Naphthalin hingegen ist der Wert für die Analyse mit 157 nm mit gerade einmal 30 % vergleichsweise klein. Hier bleibt aber wieder zu berücksichtigen, dass nicht das Gesamtmolekül $C_{10}H_8$ den Hauptanteil an der Peakgruppe $C_{10}H_x$ bei der Analyse mit 157 nm ausmacht, sondern dass das Radikal $C_{10}H_7$ das mit Abstand höchste Signal ist. Berücksichtigt man, dass die Intensität des Naphthylradikals um einen Faktor 2-3 mal größer ist als die des Naphthalin-Moleküls, so erhält man auch hier Werte, die mit denen beim Pyren und Anthracen vergleichbar sind.

Die bei den Laser-SNMS-Untersuchungen erzielten Werte der betrachteten Verhältnisse des Gesamtmoleküls zu den betrachteten Fragmentgruppen sind für Pyren und Anthracen deutlich größer als die der SIMS-Analysen. Der Unterschied in der Analyse des Naphthalins ist zwar auch vorhanden, fällt aber deutlich geringer aus. Vergleicht man die Werte, die die Laser-SNMS-Analyse mit 157 nm für die untersuchten Molekülsubstanzen aufweisen, so fallen die Werte für Pyren und Anthracen

Am Verhältnis $C_{16}H_{10}/C_{16}H_x$ beim Pyren, beziehungsweise $C_{14}H_{10}/C_{14}H_x$ beim Anthracen und $C_{10}H_8/C_{10}H_x$ beim Naphthalin lässt sich jeweils der Anteil des kompletten Moleküls an der Gesamtmolekül-Peakgruppe erkennen. Die ToF-SIMS-Untersuchungen haben für Pyren und Anthracen gezeigt, dass diese Anteile des Gesamtmoleküls für die positiv geladenen Sekundärionen bei zirka 50 % liegen. Bei den Laser-SNMS-

um einen Faktor 10 größer aus als die bei der Untersuchung des Naphthalins. Nach BECKER können große Moleküle innere Energie besser stabilisieren, ohne dabei zu fragmentieren [BECKER 1991]. Es zeigt sich zudem deutlich, dass mit Ausnahme des Verhältnis zur Molekülgruppe C_6H_x die höchsten Werte bei der Laser-SNMS-Analyse mit 157 nm erreicht werden.

Die Nachionisierung mittels des Einphotonenprozesses bei einer Wellenlänge von 157 nm ist für die Moleküle sehr effektiv, was hier durch die höchsten Werten für die betrachteten Verhältnisse zum Ausdruck kommt. Die Emission von neutralen Molekülen der untersuchten Substanzen zeigt sich deutlich intensiver als die Emission positiv oder negativ geladener Ionen. Dies lässt sich vor allem an den höheren

	Laser-SNMS		ToF-SIMS	
	157 nm	193 nm	positiv	negativ
$C_{14}H_{10}/C_2H_x$	13,0	0,4	0,1	0,0
$C_{14}H_{10}/C_3H_x$	3,9	0,5	0,1	0,0
$C_{14}H_{10}/C_4H_x$	11,8	1,9	0,2	0,0
$C_{14}H_{10}/C_5H_x$	6,7	2,6	0,3	0,0
$C_{14}H_{10}/C_6H_x$	11,2	3,3	0,6	0,0
$C_{14}H_{10}/C_7H_x$	21,5	5,1	0,6	0,1
$C_{14}H_{10}/C_{10}H_x$	78,6	7,1	3,0	0,1
$C_{14}H_{10}/C_{14}H_x$	0,78	0,5	0,4	0,2

Tabelle 5.4: Anthracen-Fragmentverhältnisse bei optimierter Laser-SNMS-Einstellung für 157 nm und 193 nm sowie bei der ToF-SIMS-Untersuchungen positiv und negativ geladener Sekundärionen

Werten für die betrachteten Verhältnisse bei den Laser-SNMS-Untersuchungen erkennen. Im Gegensatz dazu scheint es eine Bildung von Fragmentionen durch den Zerstäubungsprozess zu geben, wodurch neben der geringen Anzahl intakter Moleküle die betrachteten Verhältnisse im Falle positiver Sekundärionen fast ausschließlich mit Werten < 1 auftreten.

Die Werte bei der Analyse von negativ geladenen Sekundärionen sind für jedes betrachtete Verhältnis bei allen drei Molekülen nahezu Null, da die Emission von negativ geladenen Gesamtmolekülen verschwindend geringe Intensität aufweist. Die Werte sind hier nur der Vollständigkeit halber mit aufgeführt.

Die Analysen bei Verwendung einer Nachionisierungswellenlänge von 193 nm für die Untersuchung des Naphthalins zeigen in Tabelle 5.5 dagegen höhere Werte als die bei 157 nm. Die Ionisierung des Moleküls $C_{10}H_8$ verlangt bei einem Ionisierungspotential von 8,14 eV für beide Wellenlängen einen Zweiphotonenprozess zur Ionisierung. Wie im vorherigen Kapitel gezeigt wurden, übersteigt die Intensität des Naphthylradikals $C_{10}H_7$ bei Analysen mit 157 nm die des Gesamtmolekülsignals $C_{10}H_8$ um

einen Faktor 2-3. Berücksichtigt man dies für die Verhältnisse in Tabelle 5.5 zu den einzelnen Fragmentgruppen, so zeigt sich auch für die Analyse des Naphthalins eine deutlich effektivere Nachionisierung mit geringeren Fragmentanteilen bei einer Wellenlänge von 157 nm.

	Laser-SNMS		ToF-SIMS	
	157 nm	193 nm	positiv	negativ
$C_{10}H_8/C_2H_x$	8,3	0,1	0,1	0,0
$C_{10}H_8/C_3H_x$	1,8	0,3	0,1	0,0
$C_{10}H_8/C_4H_x$	1,0	2,2	0,2	0,0
$C_{10}H_8/C_5H_x$	1,4	3,7	0,3	0,0
$C_{10}H_8/C_6H_x$	1,0	3,9	0,4	0,0
$C_{10}H_8/C_7H_x$	3,9	7,1	0,4	0,1
$C_{10}H_8/C_{10}H_x$	0,3	0,7	0,3	0,1

Tabelle 5.5: Naphthalin-Fragmentverhältnisse bei optimierter Laser-SNMS-Einstellung für 157 nm und 193 nm sowie bei der ToF-SIMS-Untersuchungen positiv und negativ geladener Sekundärionen

Das Molekül Benzen für 193 nm einen hohen Absorptionskoeffizienten aufweist [MÖLLERS 1996]. $C_6H_x^+$ -Ionen treten bei den Analysen der hier untersuchten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe nach den in Kapitel 2.2.2.2 betrachteten Fragmentierungsmechanismen als mögliche Fragmentesignale auf. Durch eine weitere Absorption von Photonen kann es zu weiteren Fragmentierungen dieses Moleküls kommen. Dies lässt sich auf eine vergleichsweise geringe Ausbeute an photoionisierten $C_6H_x^+$ -Ionen zurückführen, die sich durch eher geringe Verhältnisse der Gesamtmoleküle zur Fragmentgruppe C_6H_x ausdrücken. Nach den Überlegungen für die Fragmentierungsreaktionen zeigten sich zudem häufig C_3H_x oder C_2H_x als mögliche Spaltungsprodukte, so dass eine erhöhte Ausbeute dieser Signale im Vergleich zur Analyse mit 157 nm als weiterer Anhaltspunkt für verstärkt auftretende Fragmentierungen angesehen werden kann.

In den Betrachtungen für Pyren und Anthracen hat sich gezeigt, dass das Gesamtmolekül in der jeweiligen Peakgruppe den größten Anteil ausmacht. Bei der Laser-SNMS-Analyse mit 157 nm des Naphthalins zeigt dagegen das um ein Wasserstoffatom reduzierte Naphthylradikal aufgrund des dann möglichen Einphotonenprozesses die höchsten Ausbeuten. Die bei der Laser-SNMS im Vergleich zu den SIMS-Untersuchungen deutlich höheren Anteile des Gesamtmoleküls an der jewei-

Vor allem die Verhältnisse der Gesamtmoleküle zu den eher uncharakteristischen Fragmenten C_3H_x und C_2H_x weisen in den Untersuchungen mit 193 nm deutlich kleinere Werte auf als bei einer Nachionisierung mit 157 nm (Tabelle 5.3 - 5.5). Durch Werte <1 wird der erhöhte Anteil dieser Fragmentationen bei der Analyse mit 193 nm deutlich. MÖLLERS zeigte bereits, dass vor allem

ligen Peakgruppe deuten an, dass die Emission von intakten neutralen Molekülen die von geladenen Molekülen übersteigt. Eine Nachionisierung mit einer Wellenlänge von 157 nm führt für jedes der betrachteten Verhältnisse des Gesamtmoleküls zu einer Fragmentgruppe zu den höchsten Werten. Aufgrund der Tatsache, dass mit dem VUV-Lasersystem auch die Fragmentensignale mit höherer Intensität nachgewiesen werden konnten als mit dem UV-Lasersystem, wird die effiziente Nachionisierung im Rahmen eines Einphotonenprozesses deutlich. Vor allem durch die vergleichsweise niedrigen Werte zu den Fragmentgruppen C_3H_x und C_2H_x bei den Analysen mit 193 nm wird der erhöhte Fragmentierungsanteil innerhalb des Multiphotonenprozesses deutlich.

5.2.6 Identifizierung der einzelnen aromatischen Probensysteme

Um gezielt Aussagen machen zu können, ob sich die drei untersuchten kondensierten aromatischen Probensysteme durch die Laser-SNMS-Analyse trotz der zu erwartenden vergleichbaren Fragmentmuster unterscheiden lassen, wurden weitere Vergleiche angestellt. Hierzu wurden Messungen bei zwei unterschiedlichen Laserleistungsdichten im Rahmen von Laser-SNMS-Untersuchungen mit einer Wellenlänge von 157 nm an den Reinsubstanzen und jeweils an Gemischen zweier Substanzen durchgeführt. Dabei wurde das Mischungsverhältnis der untersuchten Probengemische jeweils so eingestellt, dass der Molekül-Konzentrationsverhältnis 1:1 betrug.

Aufgrund der Ähnlichkeit der Probensysteme und vor allem der zu erwartenden Molekül- und Fragmentensignale bieten sich zur Unterstützung der Auswertung statistische Methoden wie die PCA an, um Gemeinsamkeiten und vor allem Unterschiede der bei der Analyse auftretenden Signale besser erkennen zu können. Durch die anschließende Betrachtung der einzelnen Peakverteilungen in charakteristischen Fragmentgruppen soll untersucht werden, ob sich signifikante Unterschiede zwischen den untersuchten Probensubstanzen auch direkt in diesen Signalen feststellen lassen.

5.2.6.1 Auswertung der Molekülgemische mittels statistischer Methoden

Wie bei BRÜNING beschrieben ist, lassen sich bei der statistischen Auswertung der massenspektrometrischen Daten mit der *Principle Component Analysis* (PCA) durch Auftragen der *Scores* Messungen klassifizieren [BRÜNING 2004]. Demnach sollte es also möglich sein, die Messungen, die an den unterschiedlichen Probensystemen durchgeführt wurden, anhand der von der Hauptkomponentenanalyse berechneten *Scores* voneinander zu trennen.

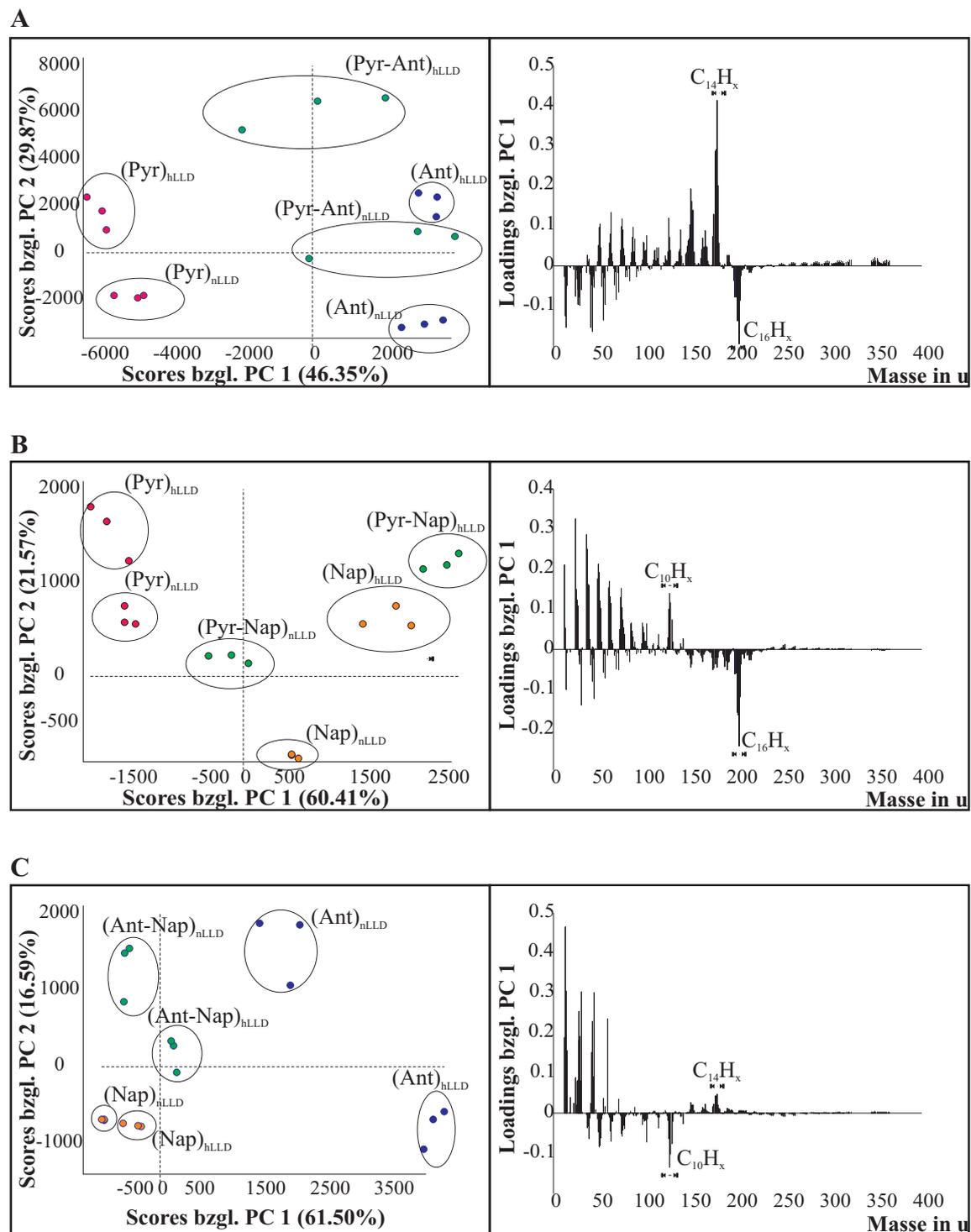


Abbildung 5.18: PCA-Auswertung an molekularen Modellsystemen, A: Pyren+Anthracen; B: Pyren+Naphthalin; C: Anthracen+Naphthalin

Zur Berechnung der Hauptkomponenten wurden die Intensitäten von 300 nahezu ausschließlich organischen, im Spektrum auftretenden Signalen bis hin zu einer Masse von 365 u herangezogen. Aufgrund der besseren Interpretationsmöglichkeiten bietet es sich an, die Messdaten vorbereitenden Berechnungen zu unterziehen [BRÜNING 2004]. Zum einen wurde ein *Mean-Centering* durchgeführt, wodurch der Mittelpunkt der gesamten Datenpunkte auf den Nullpunkt des Koordinatensystems gelegt wird, so dass bereits die erste Hauptkomponente eine Aussage über die Varianz der Messungen macht. Des Weiteren wurde eine Normierung auf die Quadratwurzel des Mittelwertes eines Intervalls durchgeführt, da die Unsicherheit der Signalintensität in jedem Peak mit der Wurzel der Zählraten verknüpft ist [TYLER 2007].

In Abbildung 5.18 sind die *Scores* bezüglich der ersten und zweiten Hauptkomponente (PC 1 und PC 2) für die drei möglichen Kombinationen der untersuchten Molekülsubstanzen gegeneinander aufgetragen. Die eingeklammerte Zahl in der Achsenbeschriftung gibt dabei die Varianz der untersuchten Probenkombination an, die von der jeweiligen Hauptkomponente erfasst wird. In den Diagrammen sind die Messungen, die an der jeweils gleichen Probensubstanz durchgeführt worden sind, durch gleichfarbige Kreise markiert. Dabei werden Analysen an Pyren immer in rot, an Anthracen immer in blau, an Naphthalin immer in orange und an den jeweiligen Gemischen immer in grün dargestellt. Die Beschriftung an den einzelnen auftretenden Punktgruppen zeigt in Klammern jeweils die untersuchte Probensubstanz. Im Index ist die verwendete Laserleistungsdichte im Rahmen der Lasernachionisierung angegeben, wobei hier nur zwischen einer hohen (hLLD) und einer niedrigen (nLLD) Laserleistungsdichte im Bereich von 10^7 W/cm² unterschieden wird.

Man kann in allen drei Teilen der Abbildung 5.18 deutlich erkennen, dass es mit Hilfe der Hauptkomponentenanalyse möglich ist, den jeweiligen Eingangsdatensatz von 300 Koordinaten bei jeweils 18 Analysen mit nur zwei neuen Vektoren gut zu beschreiben. Auf diese Weise gelingt es, Messungen, die unter gleichen Bedingungen an derselben Substanz durchgeführt worden sind, zu gruppieren. Somit lassen sich bei den hier durchgeführten Analysen die Messungen voneinander trennen, nicht nur nach den Molekülsubstanzen sondern auch nach den verwendeten unterschiedlichen Laserleistungsdichte. Die erste Hauptkomponente, die schon 46-60% der Informationen des jeweiligen gesamten Messsystems enthält, drückt dabei den Hauptanteil für die Trennung der Molekülsysteme aus. Mit der zweiten Hauptkomponente lassen sich weitere 16-30% der Informationen der jeweiligen Messsysteme beschreiben, so dass mit Hilfe der ersten beiden neuen Vektoren bereits mehr als 3/4 der gesamten Informationen der untersuchten Systeme abgedeckt sind.

In Abbildung 5.18 A zeigen die Analysen am Probensystem Pyren negative und die am Probensystem Anthracen positive *Scores* bezüglich der ersten Hauptkomponente. Im rechten Teil der Abbildung sind die *Loadings* bezüglich der ersten Hauptkompo-

nente, die die Unterschiede der untersuchten Probensysteme ausdrücken, aufgetragen. Hierbei wird Pyren aufgrund der negativen Scores bezüglich PC 1 hauptsächlich durch die Massen identifiziert, die in PC 1 ein negatives *Loading* aufweisen. Negative *Loadings* im Bereich der hohen Massen zeigen vor allem die Signale des Gesamtmoleküls Pyren mit der Peakgruppe $C_{16}H_x$ im Bereich um Masse 202 u. Das Molekül Anthracen mit seinen positiven Scores bezüglich PC 1 wird dementsprechend durch die Massen charakterisiert, die positive *Loadings* in der ersten Hauptkomponente aufweisen, was deutlich für die Peakgruppe des Gesamtmoleküls $C_{14}H_x$ um Masse 178 u, aber auch für viele kleinere Signale zutrifft.

Für die beiden anderen Kombinationen der untersuchten Probensubstanzen in Abbildung 5.18 B und C zeigt sich ein vergleichbares Bild. Der jeweils deutlichste Anteil im Massenbereich der charakteristischen Fragmente, der zur eindeutigen Trennung der Reinsubstanzen führt, wird durch die Signale in den Bereichen des jeweiligen markierten Gesamtmoleküls hervorgerufen.

Die Analysen an dem Probengemisch lassen sich mit ihren *Scores* ebenfalls eindeutig gruppieren, wobei die *Scores* trotz einer gewählten Molekül-Konzentration von 1:1 auf der Achse von PC 1 nicht exakt mittig zwischen den Gruppierungen der Reinsubstanzen liegen. Diese Beobachtungen decken sich mit den Messungen von BRÜNING an Konzentrationsreihen von Fibronectin und Kollagen [BRÜNING 2004]. Auch SCHWEDE konnte bei Konzentrationsuntersuchungen an PMMA⁷ und PS⁸ keinen linearen Zusammenhang zwischen den *Scores* und den gewählten Konzentrationen feststellen, was er auf einen *Matrixeffekt* bei der Mischung von PMMA und PS, also auf einen nichtlinearen Zusammenhang zwischen der Konzentration der Oberflächenatome und der gemessenen Signalintensität zurückführt [SCHWEDE 1998]. Bei den in Abbildung 5.18 untersuchten Gemischen von jeweils zwei aromatischen Molekülen ist zu beobachten, dass die *Scores* der Gemische in der ersten Hauptkomponente immer deutlich mehr denen der Reinsubstanz mit dem geringeren Molekulargewicht ähneln. Dieser Effekt könnte mit dem von SCHWEDE beschriebenen *Matrixeffekt* beim Mischen der Substanzen zusammenhängen, so dass es bei der Präparation auf den Aluminiumsubstraten zu einer Konzentrationsverschiebung der Oberflächenkonzentration der Moleküle zugunsten des Aromaten mit geringerem Molekulargewicht kommt.

Durch die zweite Hauptkomponente kommt ein weiterer Unterschied der untersuchten Probensysteme zum Ausdruck. Man kann bei der Betrachtung in allen drei Diagrammen der Abbildung 5.18 erkennen, dass die einzelnen Gruppierungen des gleichen Probensystems, die mit unterschiedlichen Laserleistungsdichten vermessen wurden, immer übereinander angeordnet sind. In Abbildung 5.18 A und B sind

⁷Polymethylmethacrylate

⁸Polystyrole

die Messungen eines Probensystems mit hoher Laserleistungsdichte (hLLD) immer oberhalb der Messungen mit niedriger Laserleistungsdichte (nLLD) angeordnet. In Abbildung 5.18 C zeigt sich ein umgekehrtes Bild. PC 2 beschreibt somit eindeutig bei allen drei untersuchten Systemen die Trennung nach der verwendeten Laserleistungsdichte.

Die Auswertungen zeigen, dass sich mit Hilfe der Hauptkomponentenanalyse selbst stark ähnelnde Daten der massenspektrometrischen Untersuchungen einer eindeutigen Klassifizierung unterziehen lassen. Dadurch wird ein Trennen und Identifizieren von unterschiedlichen aromatischen Probensystemen sowie deren Gemische möglich.

5.2.6.2 Vergleich der Peakpattern von Pyren, Anthracen und Naphthalin

Die Auswertung mit Hilfe der PCA deutet erkennbare Unterschiede in den Spektren der untersuchten Moleküle und Molekülgemische an. Dabei zeigten sich vor allem großen Intensitätsunterschiede in den Gesamtmolekülsignalen. Aufgrund der Ähnlichkeit der untersuchten Molekülsysteme ist aber durch die oben untersuchten Signale bereits deutlich geworden, dass für einzelne Fragmentgruppen unterschiedliche Moleküle als Ausgangssubstanz in Frage kommen.

Da bei der Analyse der molekularen Modellsysteme keinerlei Signale von oxidierten Molekülen oder gebildeten Molekülclustern registriert wurden, ist ein Vergleich der Signalintensitäten in den einzelnen Fragmentgruppen nur in den Bereichen sinnvoll, wo mindestens von zwei Substanzen Signale des Gesamtmoleküls oder der Molekülfragmente zu erwarten sind. Die Peakgruppe $C_{16}H_x$ macht als Signalgruppe des Pyren-Gesamtmoleküls den höchsten untersuchten Massenbereich aus und die Fragmentgruppe $C_{13}H_x$ tritt lediglich bei der Analyse des Pyrens signifikant auf. Von daher scheidet diese beiden Gruppen bei einer derartigen, vergleichenden Betrachtung für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Moleküle aus.

Die Auswertungen konzentrieren sich hier auf die charakteristischen Fragmentgruppen $C_{14}H_x$, $C_{10}H_x$ und C_6H_x . Die Vergleiche wurden erneut anhand der Laser-SNMS-Messungen mit einer Nachionisierungswellenlänge von 157 nm durchgeführt, die für das jeweilige Molekül einen maximalen *yield* des jeweiligen Gesamtmoleküls aufzeigten. Es ließ sich aber bei den Analysen auch feststellen, dass es in den Signalintensitäten in den einzelnen Peakgruppen nur zu leichten Verschiebungen durch Veränderung der Laserleistungsdichte kam. Auch die Analysen mit 193 nm zeigten eine vergleichbare Verteilung der Signalintensitäten, werden hier aufgrund der vorher bestimmten geringeren Ausbeuten aber nicht detailliert betrachtet.

In Abbildung 5.19 sind die Intensitäten im Massenbereich um 178 u, die der Molekülgruppe $C_{14}H_x$ zugeordnet werden können, jeweils auf die maximale Signalin-

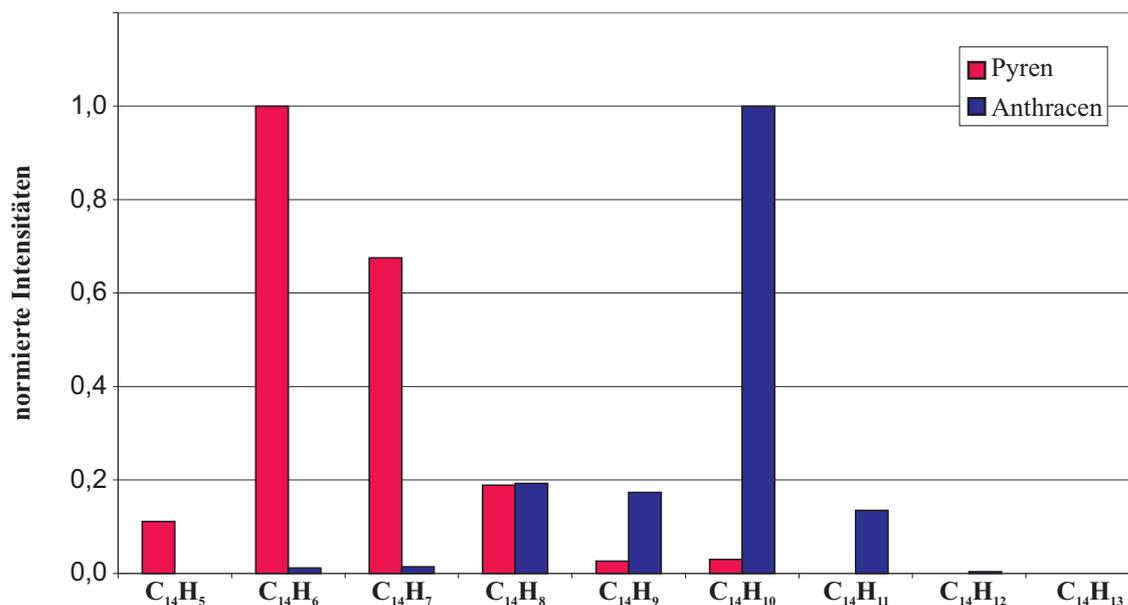


Abbildung 5.19: Peakpattern der Peakgruppe $C_{14}H_x$ der Molekülreinsubstanzen Pyren und Anthracen, analysiert mit Laser-SNMS bei 157 nm. Die Signale sind normiert jeweils auf die maximale Intensität innerhalb der Peakgruppe.

intensität normiert dargestellt. Diese Peakgruppe kann sich zum einen als Anthracenmolekül aber auch als Fragmentgruppe des Pyrens bilden. Aufgrund der erzielten Massenauflösung lassen sich hier keine Trennungen der Moleküle $C_{14}H_{11}$, $^{13}CC_{13}H_{10}$ und $C_{14}^2HH_9$ vornehmen, die alle auf der Nominalmasse von 179 u vorliegen. Molekülzusammensetzungen aufgrund von eingebundenen Isotopen sind in den Abbildungen nicht explizit markiert, tragen aber immer zum Signal mit bei.

Zwischen den Peakpattern der beiden möglichen Ursprünge der Signale ist ein deutlicher Unterschied sichtbar. Während bei der Analyse des Anthracens das Signal des Gesamtmoleküls $C_{14}H_{10}$ die mit Abstand höchsten Intensitäten aufweist, zeigt das Fragmentensignal des Pyrens bei $C_{14}H_6$ die intensivsten Signale. $C_{14}H_{10}$ zeigt als Fragment des Pyrens gerade mal noch 3% der Signalintensität des $C_{14}H_6$. Des Weiteren ist auffällig, dass die Signale mit den nächst intensivsten Intensitäten beim Anthracen eine geringere Anzahl an Wasserstoffatomen aufweisen ($C_{14}H_9$ und $C_{14}H_8$) als das intensivste Signal, während bei den Fragmentensignalen des Pyrens die zweit- und drittintensivsten Signale mit sieben, beziehungsweise acht Wasserstoffatomen gegenüber dem $C_{14}H_6$ eine erhöhte Anzahl an Wasserstoffatomen besitzen. Im Falle des Anthracens führt die Absorption der Photonenenergie neben der Ionisierung zur Spaltung einer oder zweier Bindungen zwischen den Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen und somit zur Abspaltung einzelner Wasserstoffatome. Durch die Fragmentierung des Pyrens würde nach den Überlegungen in Kapitel 2.2.2.2 ohne zusätzliche Wasserstoff-Abspaltung das Fragment $C_{14}H_8$ entstehen. Die bevorzugte Bildung des

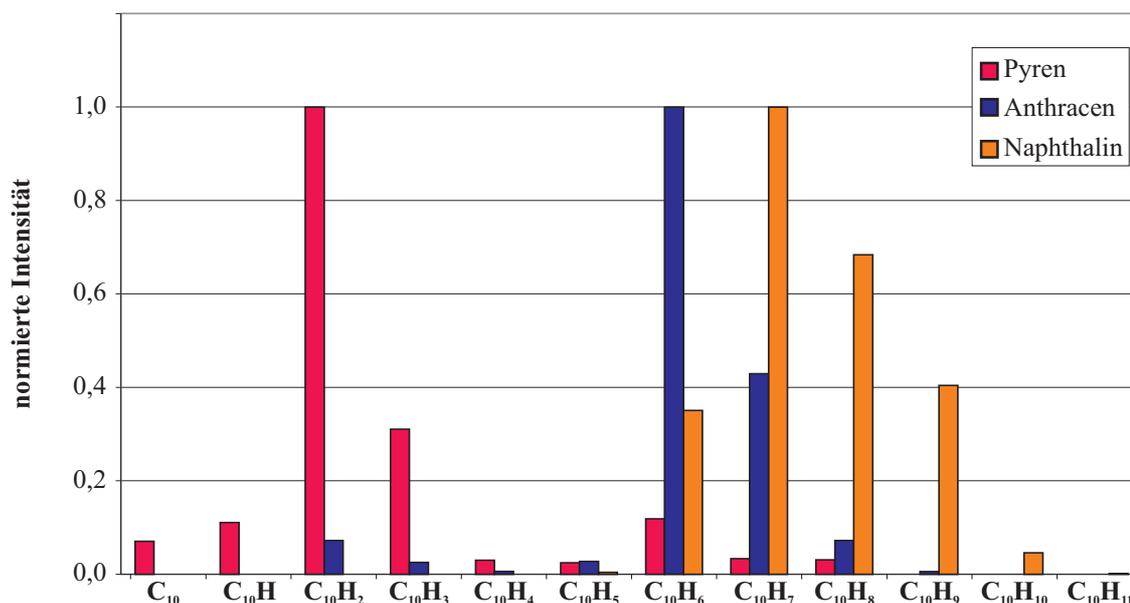


Abbildung 5.20: Peakpattern der Peakgruppe $C_{10}H_x$ der Molekülreinsubstanzen Pyren, Anthracen und Naphthalin, analysiert mit Laser-SNMS bei 157 nm. Die Signale sind normiert jeweils auf die maximale Intensität innerhalb der Peakgruppe.

Fragments $C_{14}H_6$ zeigt, dass es neben der Fragmentierung des Moleküls zu einer Abspaltung von Wasserstoffatomen kommt, wobei die Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen nach den Überlegungen in Kapitel 5.2.5.1 zu einer stabileren Konfiguration führt.

In Abbildung 5.20 sind die Signale im Massenbereich bei 128 u, die sich der Molekülgruppe $C_{10}H_x$ zuordnen lassen, zu sehen. Diese Signale können sich zum einen als das komplette Naphthalin-Molekül darstellen, aber auch als Fragmente des Anthracens oder des Pyrens gebildet werden. In Abbildung 5.20 sind die Peakverteilungen der drei untersuchten organischen Moleküle in diesem Massenbereich erneut jeweils auf das Maximum der Signalverteilungen normiert dargestellt.

Während das Naphthalin mit dem Signal des Naphthylradikals $C_{10}H_7$ die maximale Intensität zeigt, sind die intensivsten Signale in diesem Massenbereich als Fragmente des Anthracens bei $C_{10}H_6$ und des Pyrens bei $C_{10}H_2$ feststellbar. Während im Falle des Naphthalins die Signale der Peakgruppe im Bereich von $C_{10}H_5$ bis $C_{10}H_{11}$ zu finden sind, treten die Fragmentensignale des Pyrens eher im Bereich mit niedriger Anzahl an Wasserstoffatomen auf. Lediglich der Unterschied zwischen Anthracen und Naphthalin ist nicht ganz so deutlich, da sich die Peakgruppen mehr überlagern. Dennoch weist das Fragment $C_{10}H_7$ im Falle des Anthracens nur noch knapp 40 % der Intensität des hier maximalen Fragmentensignals $C_{10}H_6$ auf, so dass der Unterschied selbst hier feststellbar ist.

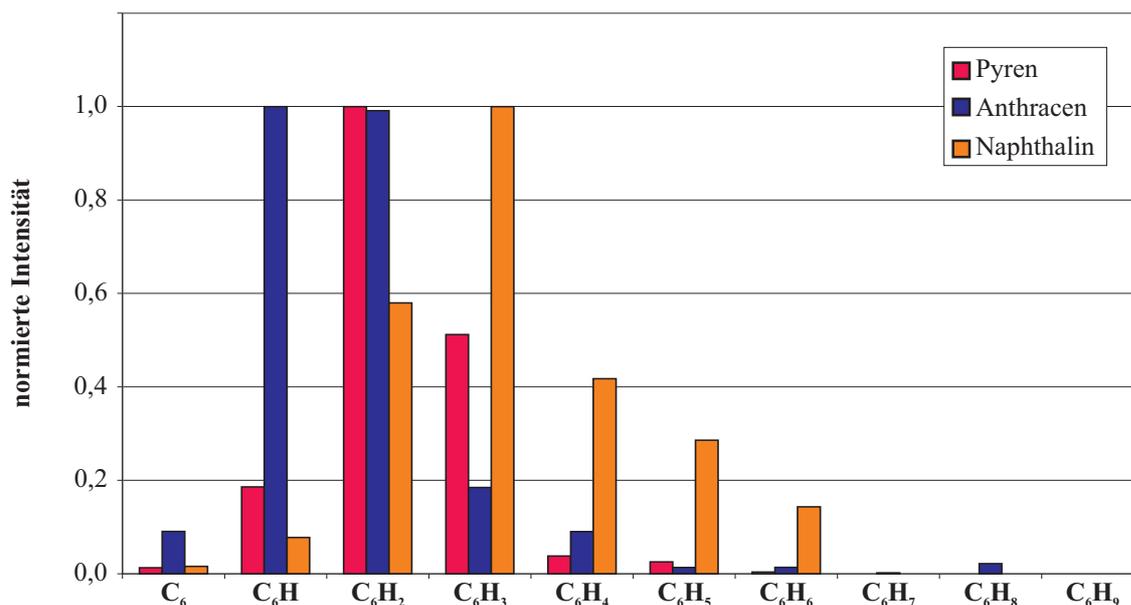


Abbildung 5.21: Peakpattern der Peakgruppe C_6H_x der Molekülreinsubstanzen Pyren, Anthracen und Naphthalin, analysiert mit Laser-SNMS bei 157 nm. Die Signale sind normiert jeweils auf die maximale Intensität innerhalb der Peakgruppe.

Abbildung 5.21 zeigt die Signale im Massenbereich um 74 u, die zur Molekülgruppe C_6H_x gehören. Diese können dabei als Fragment ursprünglich sowohl vom Pyren als auch vom Anthracen oder Naphthalin stammen. Die Peakverteilungsmuster der drei Moleküle in diesem Massenbereich sind in Abbildung 5.21 wie in den anderen vergleichenden Abbildungen auf das Maximum der jeweiligen Peakverteilung normiert dargestellt.

Obwohl dieses Fragment von allen drei betrachteten Molekülen gebildet werden kann, lassen sich noch Unterschiede in der Intensitätsverteilung feststellen. Bei Naphthalin zeigt das Fragment mit drei Wasserstoffatomen die höchste Intensität. Im Gegensatz dazu weisen Anthracen und Pyren bei ihrem signalintensivsten Fragment innerhalb dieser Peakgruppe lediglich zwei Wasserstoffatome auf. Naphthalin bildet zudem noch einen deutlichen Anteil an Fragmenten mit vier und fünf Wasserstoffatomen, die als Fragmente des Pyrens und Anthracens keine Rolle mehr spielen.

Die hier genauer betrachteten Peakverteilungen in den Abbildungen 5.19 - 5.21 zeigen, dass eine Unterscheidung der untersuchten Moleküle in einzelnen Peakverteilungen möglich ist. Die Unterschiede zwischen den Peakpattern der einzelnen Moleküle beim kleinsten betrachteten Fragment C_6H_x fallen dabei am geringsten aus. Bei den Verteilungen im Bereich $C_{10}H_x$ in Abbildung 5.20 sind die Unterschiede dabei größer als für die Gruppe C_6H_x in Abbildung 5.21, aber deutlich geringer als für die Gruppe $C_{14}H_x$ in Abbildung 5.19. Je kleiner das Fragment wird, beziehungsweise je

mehr Fragmentierungsschritte dieser Fragmentbildung vorausgegangen sind, desto ähnlicher werden sich die einzelnen Peakverteilungen der betrachteten Moleküle. Des Weiteren fällt auf, dass die signalintensivsten Fragmente, je mehr Fragmentierungsschritte für ihre Bildung notwendig gewesen sind, eine immer geringerer Anzahl an Wasserstoffatomen aufweisen.

Mit diesen Ergebnissen ist es somit möglich, anhand der Intensitätsverteilungen – selbst bei Molekülgemischen – entscheiden zu können, welche der betrachteten Molekülsubstanzen an dem jeweiligen Gemisch beteiligt sind. Erkenntnisse hierzu ließen sich vor allem sukzessive gewinnen, indem man bei dem höchsten vorhandenen Gesamtmolekülsignal beginnt. Beim anschließenden Auswerten der einzelnen Fragmentpattern lässt sich dann anhand der Peakverteilung entscheiden, ob es sich nur um das zuerst identifizierte Molekül handelt, oder ob hier eine weitere Substanz mit in die Betrachtung einbezogen werden muss. Lassen sich auf diesem Wege durch die Betrachtung einzelner Peakpattern einige Moleküle in Gemischen identifizieren, wirken sich bei einer Auswertung mit PCA selbst geringste Unterschiede bei gleichzeitiger Auswertung aller im Spektrum auftretenden Signale deutlich aus.

Die Grundlagen für eine Identifizierung von Pyren, Anthracen und Naphthalin mittels statistischer Methoden aber auch einer Betrachtung der Peakverteilungen selbst in Molekülgemischen ist somit vorhanden. Diese können im Folgenden für die Auswertung der Spektren und Lateralverteilungsbilder auf den Aerosol-Partikeln genutzt werden.

5.3 Analysen an Aerosol-Partikeln

Bei der Analyse an Aerosol-Proben ist nicht nur die Zusammensetzung der gesammelten Partikel von Interesse. Speziell die chemische Zusammensetzung der Oberfläche von einzelnen Partikeln ist wichtig, um deren Auswirkungen auf das Klima oder die menschliche Gesundheit bestimmen zu können. In diesem Zusammenhang sind zum einen die an den einzelnen Partikeln gebundenen organischen Bestandteile, aber auch die anorganischen Komponenten von Interesse.

Die einzelnen Partikel stellen dem Analyseverfahren dabei nur eine geringe Menge an Probenmaterial zur Verfügung, aus dem Informationen über die chemische Beschaffenheit gewonnen werden können. Für eine sensitive Analyse von geringsten Anteilen anorganischer und organischer Bestandteile der Aerosol-Partikel ist nach den Untersuchungen an den Modellsystemen das Verfahren der Laser-SNMS bei einer Nachionisierung mit Hilfe einer Wellenlänge von 157 nm am geeignetsten. Die deutlich gesteigerten Ausbeuten sowohl im Bereich metallischer als auch organischer Modellsysteme sind der Grund, die Untersuchungen an den Aerosol-Partikeln

lediglich mit diesem Verfahren durchzuführen, da sowohl mit SIMS als auch mit Laser-SNMS bei einer Nachionisierung von 193 nm nur deutlich geringere Nachweiswahrscheinlichkeiten möglich sind.

5.3.1 Präparation der Aerosol-Proben

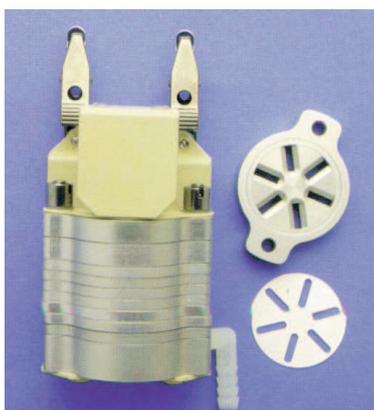


Abbildung 5.22: Marpel model 296 cascade impactor

Aerosol-Partikel wurden mit Hilfe des in Abbildung 5.22 dargestellten Kaskaden Impaktors, der die Partikel aufgrund ihrer aerodynamischen Durchmesser trennt, auf Aluminiumfolie präpariert. Je nach untersuchter Kaskade hat man Partikel der in Tabelle 5.6 aufgelisteten Größe auf der Aluminiumfolie vorliegen.

Die Partikel wurden für mehrere Stunden auf dem Dach des Physikalischen Instituts, Wilhelm-Klemm-Straße 10, 48149 Münster in unmittelbarer Nähe einer vielbefahrenen Hauptverkehrsstraße der Stadt gesammelt und danach bei Temperaturen von -80°C gelagert, um ein Sublimieren der leicht

flüchtigen, vor allem organischen Stoffe zu minimieren.

Für die Analyse der an die Oberfläche der Partikel angebotenen organischen Bestandteile wurde die Aluminiumfolie auf einem Probenhalter montiert und mit flüssigem Stickstoff weiter heruntergekühlt. Mit Hilfe der Schleusen- und Transportbox wurde das Probensystem in die Hochvakuumkryoschnittapparatur eingeschleust und dort analog zu den Analysen an den polzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen bei einer Temperatur von -80°C und einem Druck von $5 \cdot 10^{-7}$ mbar für zirka 10 Minuten gelagert, um das durch den Transfer zur Anlage adsorbierte Wasser vollständig zu entfernen. Die Analyse erfolgte im Anschluss unter analogen Bedingungen wie die Untersuchungen an den molekularen Modellsystemen in der Hoch-

Kaskade	Partikelgröße in μm
Stufe 8	0,5
Stufe 7	0,9
Stufe 6	2,0
Stufe 5	3,5
Stufe 4	6,0
Stufe 3	10,0

Tabelle 5.6: Größe der Partikel in den einzelnen Kaskaden des Impaktors aus Abbildung 5.22

vakuumanlage bei einem Druck von ungefähr $1 \cdot 10^{-8}$ mbar und einer Temperatur von -100 °C.

Um die anorganischen Komponenten besser bestimmen zu können, wurden Partikelproben gezielt auf Raumtemperatur erwärmt, damit unter UHV-Bedingungen ein Teil der organischen Bestandteile aufgrund des Dampfdrucks sublimieren konnten und somit die anorganischen Anteile der Partikel dem oberflächensensitiven Analyseverfahren der Laser-SNMS zugänglich gemacht werden.

Die Laser-SNMS-Analysen erfolgten an den durch $^{69}\text{Ga}^+$ -Primärionen von der Probenoberfläche zerstäubten Neutralteilchen. Dabei wurde auch hier mit einem statischen Primärionenstrom von $I_{DC} = 1,0$ nA und einer Primärpulslänge von 1500 ns gearbeitet. Das Delay zwischen dem Ende des Primärionenpulses und dem Laserpuls t_D wurde auch hier auf ein Wert von 700 ns gestellt, um die gleichen *Timing*-Einstellungen zu verwenden, die auch bei den Analysen an den Modellsystemen genutzt worden sind. Die Größe der untersuchten Analyseflächen variiert ein wenig und ist bei den entsprechenden Lateralverteilungsbildern angegeben.

5.3.2 Bestimmung anorganischer Bestandteile der Aerosol-Partikel

Der Nachweis anorganischer Bestandteile innerhalb einer Analyse an Aerosol-Partikeln ist mit einem oberflächensensitiven Verfahren wie der Laser-SNMS nur möglich, wenn diese Bestandteile nicht durch Schichten adsorbierter Moleküle bedeckt sind.

5.3.2.1 Lateralverteilungsbilder der Partikel-Analyse

Abbildung 5.23 zeigt die Lateralverteilungsbilder einer Partikel-Analyse, die gezielt bei Raumtemperatur mit Laser-SNMS bei einer Wellenlänge von 157 nm durchgeführt worden ist. Die Ergebnisse zeigen in den Abbildungen deutliche Verteilungen von anorganischen, vor allem metallischen Signalen.

Die Abbildung des Aluminiums repräsentiert das Substrat, auf dem die Partikel präpariert wurden. Man erkennt durch einen Einbruch in der Aluminium-Intensität deutlich die Stellen, an denen sich in der hier gezeigten Analysefläche Partikel befinden. Die meisten identifizierten Partikel haben eine Größe von 2-3 μm , was der erwarteten Größe einer Probe von Stufe 6 des verwendeten Kaskaden Impaktors entspricht. Von der Zusammensetzung her sind auf der analysierten Fläche verschiedene Partikel zu erkennen. Viele Partikel zeigen sowohl im Natrium- und Kalium- als

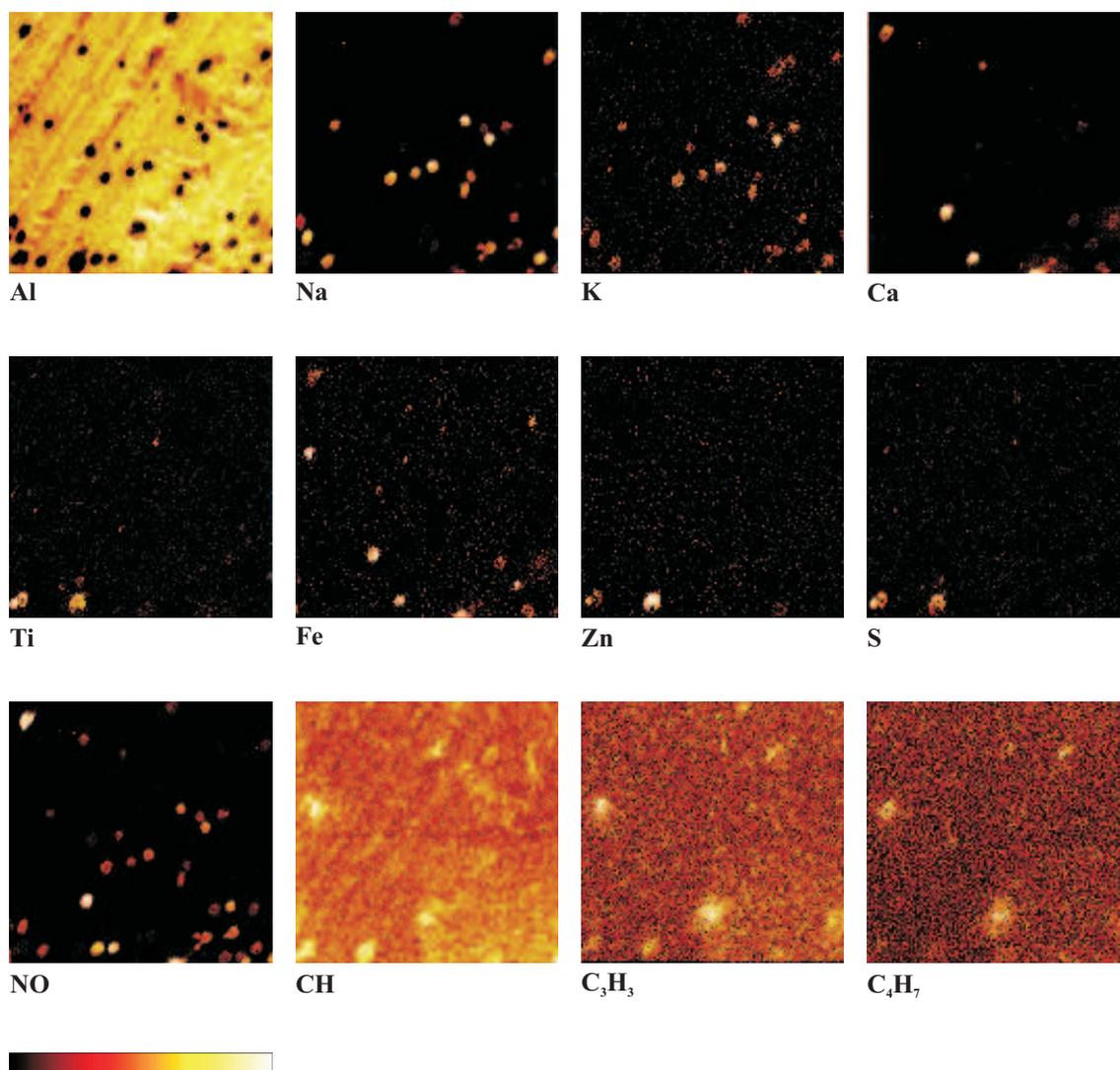


Abbildung 5.23: Laser-SNMS-Analyse mit 157 nm an Aerosol-Partikel bei Raumtemperatur; Analysefläche: $80 \cdot 80 \mu\text{m}^2$

auch im NO-Signal deutlich erhöhte Ausbeuten. Die Proben wurden in knapp 200 m Entfernung zu einer vielbefahrenen, zweispurigen Hauptverkehrsstraße der Stadt Münster eingesammelt, so dass mit einem deutlichen NO-Signal, das den größten Teil an Stickoxiden in Abgasen ausmacht, gerechnet werden konnte. Als Hauptquelle des Natriums wurde bei Analysen von SVANE et. al. das im Meer befindliche Salz ausgemacht [SVANE 2005]. Zwar wurden die Untersuchungen von SVANE et. al. in Göteborg und somit in direkter Nähe zur Nordsee durchgeführt, allerdings lässt sich ein hoher Natrium-Gehalt in der gesamten Atmosphäre aufgrund der atmosphärischen Zirkulation erklären. Eine weitere Gruppe von Partikeln zeichnet sich durch eine Zusammensetzung von Eisen und Kalzium aus, während zwei Partikel in der unteren linken Ecke der Abbildung 5.23 ein Vorkommen von Titan, Zink und Schwefel

aufweisen. Das Schwefel-Signal lässt sich als Anteil von Stickoxiden, Eisen und Zink auf die durch den Straßenverkehr verursachte Luftverschmutzung zurückzuführen.

Es lassen sich unter diesen Analysebedingungen keine Signale von großen Fragmenten der auf den Partikel zu erwartenden polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe innerhalb von Lateralverteilungen abbilden, da diese aufgrund ihres Dampfdruckes unter den Analysebedingungen innerhalb des UHV sublimieren. Es sind lediglich ein paar Signale von eher unspezifischen Kohlenwasserstofffragmenten im Massenbereich < 60 u abbildbar.

5.3.2.2 Auswertung der Partikel-Analyse mittels statistischer Methoden

Wie die Bestimmung der Alkalimetall-Anteile in individuellen Aerosol Partikeln von SVANE et al. gezeigt hat, handelt es sich bei Partikeln, die einen Durchmesser von mehr als 300 nm haben, nur in einem Prozent der natriumhaltigen Aerosole um reine Natrium-Salz-Partikel [SVANE 2005]. In allen anderen Fällen ist selbst bei den anorganischen Komponenten einzelner Partikel eine komplexe Mischung zu erwarten.

Um diese Unterschiede in der Zusammensetzung einzelner Partikel der Lateralverteilungen aus Abbildung 5.23 deutlicher hervorzuheben, bieten sich auch hier für die Auswertung die Verwendung multivariater Statistiken an. Wie im Kapitel 2.1.5 angedeutet, lässt sich für die Auswertung von Lateralverteilungsbildern im Rahmen der Massenspektrometrie die Analyse des *Maximum Autocorrelation Factors* (MAF) durchführen.

In Abbildung 5.24 sind die *Scores* einiger Hauptkomponenten mit den dazugehörigen *Loadings* der Messung dargestellt. Ausgewählt wurden hier die Hauptkomponenten, deren MAF-Bilder Informationen über die chemischen Unterschiede der einzelnen Partikel-Strukturen aufzeigen. Die hier nicht gezeigten MAF-Bilder (MAF 3, MAF 5, MAF 7 und MAF 9) zeigten eher Strukturunterschiede des Aluminium-Substrates auf und sind somit für eine Betrachtung der Partikelzusammensetzung nicht weiter hilfreich.

Jedem Bild in Abbildung 5.24 ist eine eigene Farbkodierung zugeteilt, so dass man die Bereiche unterschiedlichen *Scores* zuordnen kann. Analog zu den Betrachtungen bei der Anwendung der PCA auf die Molekülgemische in Kapitel 5.2 werden auch für die Interpretation der MAF-Bilder die jeweiligen *Loadings* benötigt. Bereiche mit negativen beziehungsweise positiven *Scores* werden dominiert durch die Signale, die bezüglich dieser Hauptkomponente ein negatives, respektive positives *Loading* aufweisen.

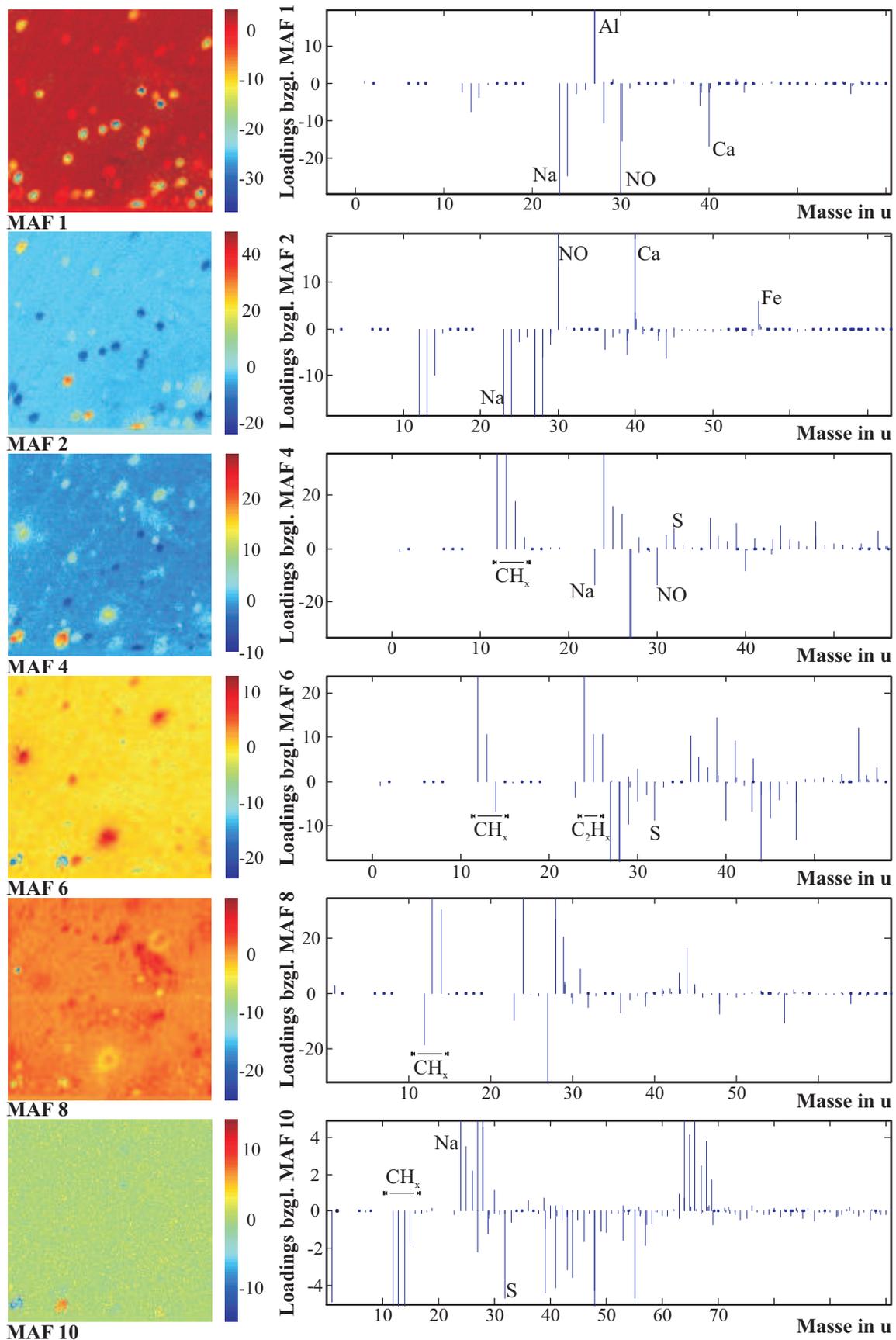


Abbildung 5.24: Auswertung mit MAF: Laser-SNMS-Analyse mit 157 nm an Aerosol-Partikeln bei Raumtemperatur, Analysefläche: $80 \cdot 80 \mu\text{m}^2$

Durch den ersten neuen Basisvektor (MAF 1) wird der Unterschied zwischen dem Substrat und den einzelnen Partikeln hervorgehoben. Der gesamte Bereich positiver *Scores* ist durch das Aluminium-Signal geprägt (dunkelrot), während die identifizierten Partikel alle mit negativen *Scores* dargestellt werden (hellrot - dunkelblau). Diesen lassen sich nur in Einzelfällen bereits in dieser Hauptkomponente durch die stark negativen *Loadings* von Natrium, Kalzium und NO zuweisen. Anhand des MAF-Faktors 2, in dem das Aluminium-Substrat sich durch negative *Scores* auszeichnet (blau), lassen sich einige Partikel durch ihre positiven *Scores* NO, Kalzium und Eisen zuordnen (gelb - rot). Einige Partikel weisen hier zudem negativere *Scores* als das Substrat auf, die durch Natrium und kleine Kohlenwasserstoffverbindungen geprägt sind (dunkelblau). Im MAF-Faktor 4 wird bereits angedeutet, dass die beiden Partikel in der unteren linken Ecke aus einer größeren Mischung von Bestandteilen besteht. Der MAF-Faktor 10 verdeutlicht vor allem die Unterschiede dieser beiden Partikel, da hier ein Partikel sich durch negative *Scores* (blau) und der andere sich durch positive *Scores* (rot) auszeichnet. Der MAF-Faktor 6 zeigt durch die positiven *Scores* (rot) an, dass einige Partikel von Kohlenwasserstoffen umgeben sind, was durch den MAF-Faktor 4 bereits durch einen schwer zu interpretierenden Bereich der *Scores* um Null (türkis) angedeutet wird. Diese Umrandungen werden nochmals in dem MAF-Faktor 8 in gelb hervorgehoben, lassen sich aufgrund des *Score*-Wertes allerdings nicht so einfach zuordnen, da andere Unterschiede für die Farbgebung dieses Bildes ausschlaggebender sind.

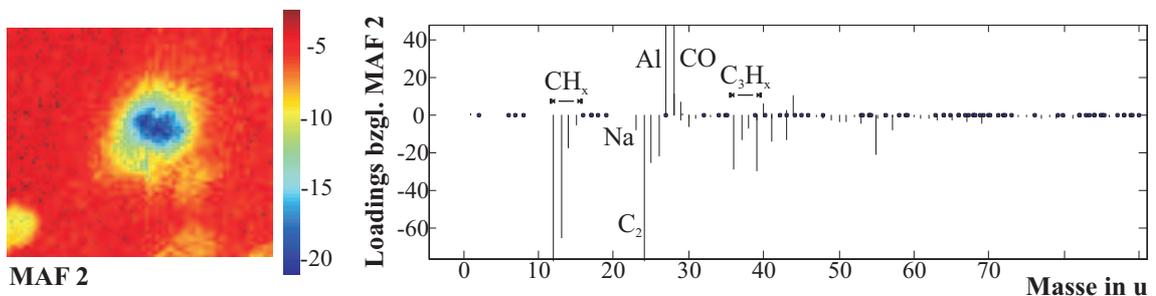


Abbildung 5.25: Ausschnitt aus der Laser-SNMS-Analyse mit 157 nm an Aerosol-Partikeln bei Raumtemperatur. Auswertung mit MAF, Ausschnittgröße: $22 \cdot 28 \mu\text{m}^2$

In Abbildung 5.25 ist der Ausschnitt aus der Aerosol-Partikel-Analyse aus Abbildung 5.23 dargestellt, der sich in der vorherigen Auswertung mit MAF vor allem im Faktor 8 durch einen nur schwer zu interpretierenden Ring um einen Partikel mittig im unteren Bereich auszeichnete. Durch eine gezielte Anwendung der MAF-Analysen auf diesen Bereich kommen im neuen MAF-Faktor 2 die unterschiedlichen Regionen dieses Partikels zum Vorschein. Neben dem Bild sind erneut die zugehörigen *Loadings* dargestellt, so dass eine Zuordnung und Identifizierung der einzelnen Bereiche möglich ist.

Vor allem der Zentralbereich dieses Partikels (in Abbildung 5.25 blau und grün) zeichnet sich durch das Vorhandensein von kleinen Kohlenwasserstoffen aus. Die Peakgruppen CH_x , C_2H_x und C_3H_x sind aufgrund ihrer negativen Werte in den Loadings diesem Bereich zuzuordnen. In den Randbereichen des Partikels nehmen die Werte der *Scores* ab, so dass in diesem Bereich der Einfluss dieser Gruppen nicht mehr derart groß ist wie im Zentralbereich. Aluminium und Kohlenmonoxid (CO) zeigen hier mit ihren positiven Loadings lediglich den Bereich des Substrates auf (in Abbildung 5.25 rot - dunkelrot).

Es wird insgesamt deutlich, dass sich trotz der begrenzten Ortsauflösung aus den mit dem Verfahren der Laser-SNMS gewonnenen Daten – unter Nutzung multivariater Statistiken für die Auswertung – Informationen über die Zusammensetzung einzelner Partikel bestimmen lassen, die mit herkömmlichen Auswertungen der Lateralverteilungsbilder nicht sichtbar geworden sind.

5.3.3 Identifizierung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen auf Aerosol-Partikeln

Der Nachweis und die Identifizierung der anorganischen, vor allem metallischen Bestandteile von Aerosol-Partikel konnte im vorherigen Kapitel durch eine Laser-SNMS-Analyse gezeigt werden, die bei Raumtemperatur durchgeführt worden ist. Größere Kohlenwasserstoffe konnten bei diesen Analysen allerdings nicht in ausreichendem Maße nachgewiesen und abgebildet werden. Für den Nachweis und die Identifizierung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe auf einzelnen Partikeln ist eine Analyse an einer gekühlten Aerosol-Partikel-Probe durchzuführen, um ein Sublimieren der Molekülsubstanzen zu verhindern.

5.3.3.1 Lateralverteilungsbilder der Partikel-Analyse

In Abbildung 5.26 sind Lateralverteilungsbilder einer Laser-SNMS-Analysen bei Verwendung der 157 nm-Strahlung für den Nachionisierungsprozess dargestellt. Im Totalionenbild erkennt man einige einzelne aber auch gruppierte Aerosol-Partikel auf dem Probensubstrat. Als einzige deutlich abzubildende anorganische Substanzen lassen sich hier im gekühlten Zustand der Probe Natrium und Kalium ausmachen, wobei die Verteilungen dieser Elemente sich nahezu überdecken, so dass hier ein Bild der aufaddierten Intensitäten abgebildet ist. Deutlich zu erkennen sind auf den analysierten Partikeln Signale, die den aus Kapitel 5.2 für die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe charakteristischen Molekül- und Fragmentensignalen zugeordnet werden können (Abbildung 5.26, untere Reihe). Dargestellt sind hier die

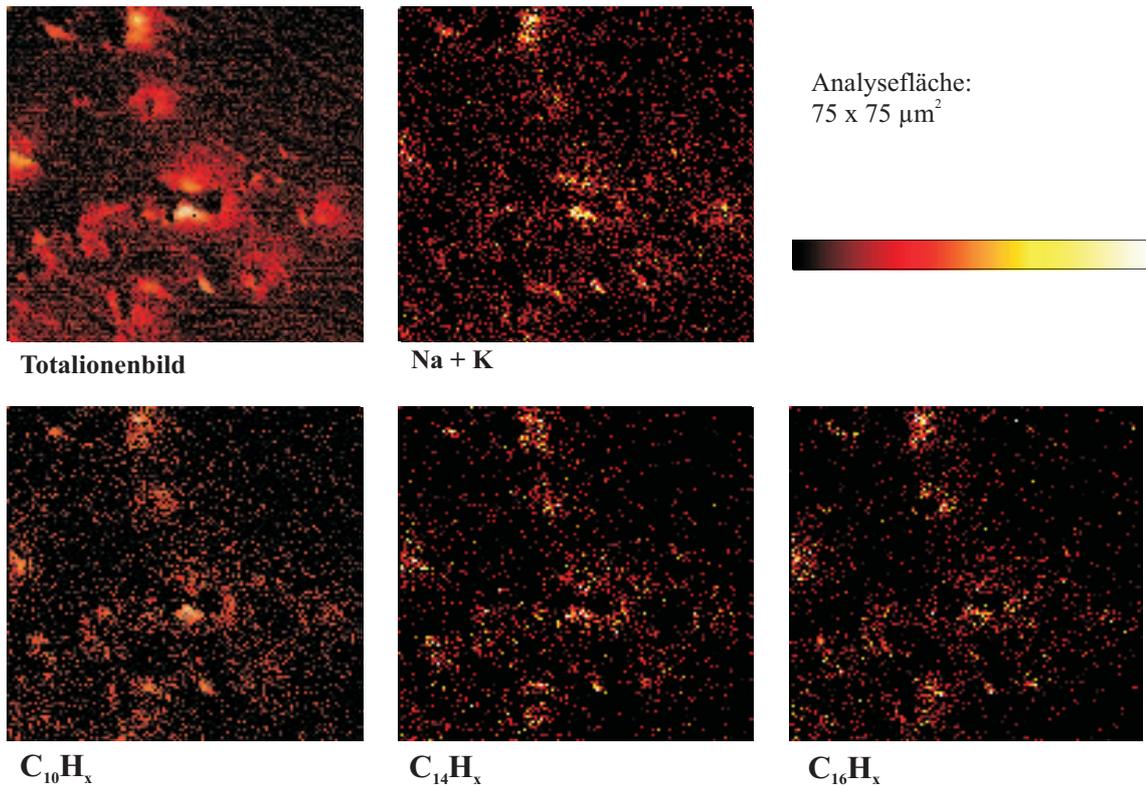


Abbildung 5.26: Laser-SNMS-Analyse mit 157 nm an gekühlten Aerosol-Partikel

aufsummierten Intensitäten der aus den vorherigen Kapiteln bekannten Signale des jeweiligen Massenbereichs.

Für eine detaillierten Auswertung der Peakpattern der Kohlenwasserstoffverbindungen auf der Oberfläche der Partikelproben lassen sich interessante Bereiche der Analysefläche (ROI⁹) auswählen. Diese können mit den bereits durch die Analyse der Modellsysteme gewonnenen Intensitätsverteilungen einzelner Moleküle verglichen werden, um die Moleküle somit auf den Partikeloberflächen zu identifiziert.

In Abbildung 5.27 sind die Bereiche der Partikelanalyse aus Abbildung 5.26, deren Auswertung im Folgenden detaillierter durchgeführt werden soll, durch grüne Um-

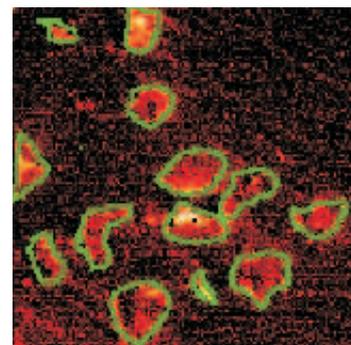


Abbildung 5.27: Totalionenspektrum der Partikelanalyse aus Abbildung 5.26. Die grünen Umrandungen kennzeichnen ausgewählte Bereiche, deren Zusammensetzung detaillierter analysiert wird.

⁹Region of interest

randungen markiert. Ausgewählt wurde hierzu anhand des Totalionenbildes in Abbildung 5.26 (oben links) die Bereiche, die zum Teil einzelnen Partikeln oder aber Gruppen von Partikeln zugeordnet werden können.

Abbildung 5.28 zeigt die Intensitätsverteilung der in der Peakgruppe $C_{16}H_x$ registrierten Signale der ausgewählten Bereiche der Partikelanalyse aus Abbildung 5.27 und im Vergleich dazu die Intensitätsverteilung dieser Peakgruppe bei den Untersuchungen am Modellsystem Pyren. Die Intensität in der Signale wurde dabei über alle ausgewählten Bereich aufintegriert. Die durchgeführte Normierung bezieht sich dabei jeweils auf die gesamte Intensität dieser Peakgruppe.

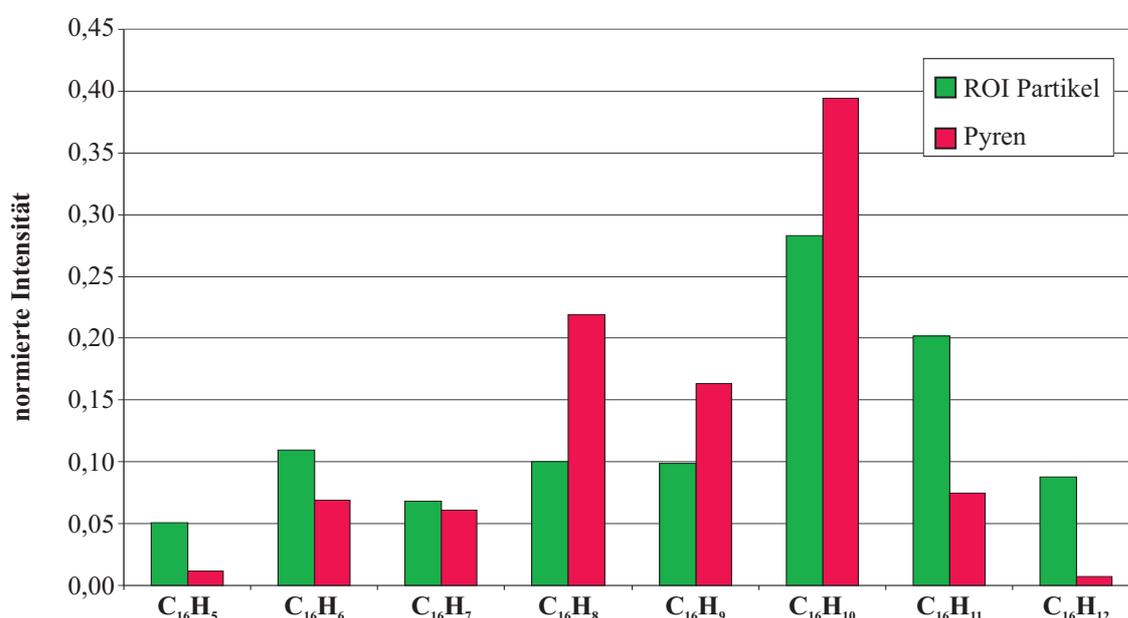


Abbildung 5.28: Integrierte Intensitätsverteilung der registrierten Signale der Peakgruppe $C_{16}H_x$ in allen ausgewählten Bereichen der Partikelanalyse aus Abbildung 5.27 (grün) im Vergleich zu der Analyse an dem Modellsystem Pyren (rot), normiert jeweils auf die Intensität der gesamten Peakgruppe

Beim Vergleich der relativen Intensitätenanteile innerhalb der Peakgruppe $C_{16}H_x$ lässt sich eine Ähnlichkeit deutlich feststellen. Dabei handelt es sich bei der Analyse auf den Partikeln allerdings in diesem Massenbereich nicht ausschließlich um Signale des Pyrens, was vor allem an den Signalen $C_{16}H_{11}$ auf Masse 203 u und $C_{16}H_{12}$ auf Masse 204 u durch höhere Signalanteile bei der Partikelanalyse deutlich wird. Bei der Analyse der Reinsubstanz ist in diesem Bereich lediglich das natürliche Isotopieverhältnis des Moleküls $C_{16}H_{10}$ zu erkennen. Bei der Pyren-Reinsubstanz handelt es sich somit nicht um $C_{16}H_{11}$ beziehungsweise $C_{16}H_{12}$ sondern um Molekülecombinationen mit $^{13}CC_{15}H_{11}$ beziehungsweise $^{13}C_2C_{14}H_{11}$. Auch Moleküle mit einem Deuterium anstelle eines Wasserstoffatoms sind in diesen Peaks der Reinsubstanz-

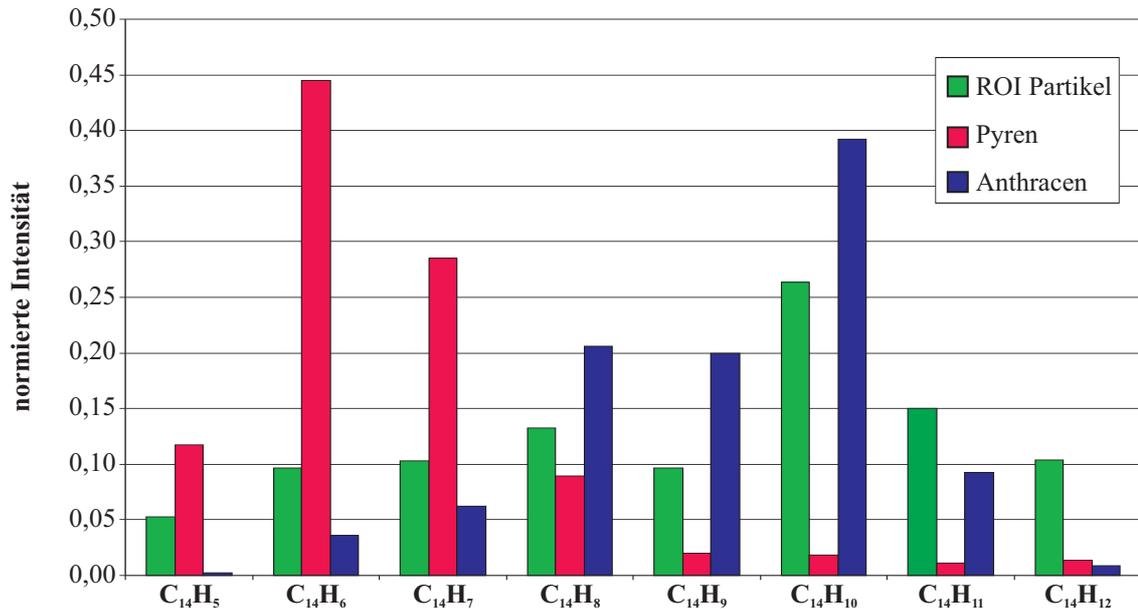


Abbildung 5.29: Integrierte Intensitätsverteilung der registrierten Signale der Peakgruppe $C_{14}H_x$ in allen ausgewählten Bereichen der Partikelanalyse aus Abbildung 5.27 (grün) im Vergleich zu der Analyse an dem Modellsystem Pyren (rot) und Anthracen (blau), normiert jeweils auf die Intensität der gesamten Peakgruppe

Verteilung vorhanden. Eine Überlagerung im Falle der Analysen auf den Partikeln mit weiteren Substanzen erscheint nicht ungewöhnlich. Die Beobachtung deckt sich mit den Analysen von ROGGE et. al.. Sie identifizierten an Aerosol-Partikeln mehr als 100 organische Komponenten, zu denen, neben denen im Rahmen dieser Arbeit analysierten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, vor allem n-Alkane, Alkan- und Benzoesäuren, Benzaldehyde und andere organische Substanzen gehören [ROGGE 1993], deren mögliche Fragmentierungsprodukte hier zu Interferenzen führen.

Abbildung 5.29 zeigt die Intensitätsverteilung der in der Peakgruppe $C_{14}H_x$ registrierten Signale in den ausgewählten Bereichen der Partikelanalyse aus Abbildung 5.27 und im Vergleich dazu die Intensitätsverteilung dieser Peakgruppe bei den Untersuchungen der Modellsysteme Pyren und Anthracen. Die Signale der Partikelanalyse wurden über alle ausgewählten Bereiche aufintegriert. Die Normierung bezieht sich dabei jeweils auf die gesamte Intensität dieser Peakgruppe.

Aufgrund der Identifizierung des Moleküls Pyren durch die Peakgruppe $C_{16}H_x$ sind innerhalb der Peakgruppe $C_{14}H_x$ Signale des Pyren aus dem bekannten Fragmentpattern der Analysen des Modellsystems zu erwarten. Ein Vergleich der relativen Intensitätsverhältnisse der Partikelanalyse mit den zu erwartenden Signalen des Pyren-Fragments in diesem Bereich zeigt deutliche Unterschiede auf. Aufgrund der Tatsache, dass das Signal $C_{14}H_{10}$ in den interessanten Bereichen der Partikelanalyse

die für diesen Massenbereich höchste Intensität aufweist, lässt sich ein ebenfalls auf der Oberfläche der Partikel angebundenes Molekül Anthracen durch einen Vergleich der relativen Intensitäten der Anthracen-Reinsubstanz identifizieren. Erneut ist im Massenbereich oberhalb der Masse des Gesamtmoleküls, wo bei der Analyse der Reinsubstanz das typische Isotopiepattern des $C_{14}H_{10}$ -Signals vorzufinden ist, eine deutliche Abweichung zu registrieren. Die Unterschiede zwischen den Analysen an den Partikeln und am Anthracen-Modellsystem im Bereich $C_{14}H_5$ bis $C_{14}H_7$ lassen sich mit den registrierten Fragmenten des Pyren-Moleküls erklären. Im Idealfall sollte sich das Peakpattern der hier somit auf den Aerosol-Partikeln nachgewiesenen Mischung der Moleküle Pyren und Anthracen nach Formel 5.2 als Linearkombination der Modellsysteme ergeben.

$$Peakpattern_{Partikel} = \eta_{Pyr} \cdot c_{Pyr} \cdot Peakpattern_{Pyr} + c_{Anth} \cdot Peakpattern_{Anth} \quad (5.2)$$

Dabei geht neben den Konzentrationen c_{Pyr} und c_{Anth} von Pyren und Anthracen zusätzlich ein Quotient η_{Pyr} in die Berechnung ein, der den Bruchteil der Moleküle des Pyrens angibt, der durch Fragmentierungsprozesse in den Massenkanal zum Fragmentpattern $C_{14}H_x$ beiträgt. Dieser Anteil lässt sich aus den Messungen der

Reinsubstanzen in Kapitel 5.2.5 bestimmen und im Folgenden bei der Berechnung der Konzentrationsverhältnisse der Moleküle auf den Partikel berücksichtigen.

	rel. Anteil
c_{Pyr}	$(84,5 \pm 7,5) \%$
c_{Anth}	$(15,5 \pm 7,5) \%$

Tabelle 5.7: Relative Anteile des Moleküls Pyren und Anthracen am Peakpattern der Partikelanalyse im Bereich der Fragmentgruppe $C_{14}H_x$

Unter der Annahme, dass es sich bei den Signalen in dem Bereich $C_{14}H_x$ nur um die Moleküle Pyren und Anthracen handelt, lässt sich auf diesem Weg die relative Intensitätsverteilung der Signale auf den ausgewählten Bereichen der Partikelanalyse abschätzen. Man erhält bei den Berechnungen die minimalsten Abweichungen von den auf den Partikeln nachgewiesenen

Intensitäten für die Anteile von Pyren (c_{Pyr}) und Anthracen (c_{Anth}), die in Tabelle 5.7 aufgeführt sind.

In Abbildung 5.30 sind zum Vergleich die gemessene, über alle ausgewählten Bereiche aufintegrierte Intensitätsverteilungen der Partikelanalyse mit drei ausgewählten Konzentrationsverhältnissen, die nach Formel 5.2 berechnet wurden, aufgetragen. Auch hier wurde eine Normierung auf die jeweilige Intensität der gesamten Peakgruppe durchgeführt.

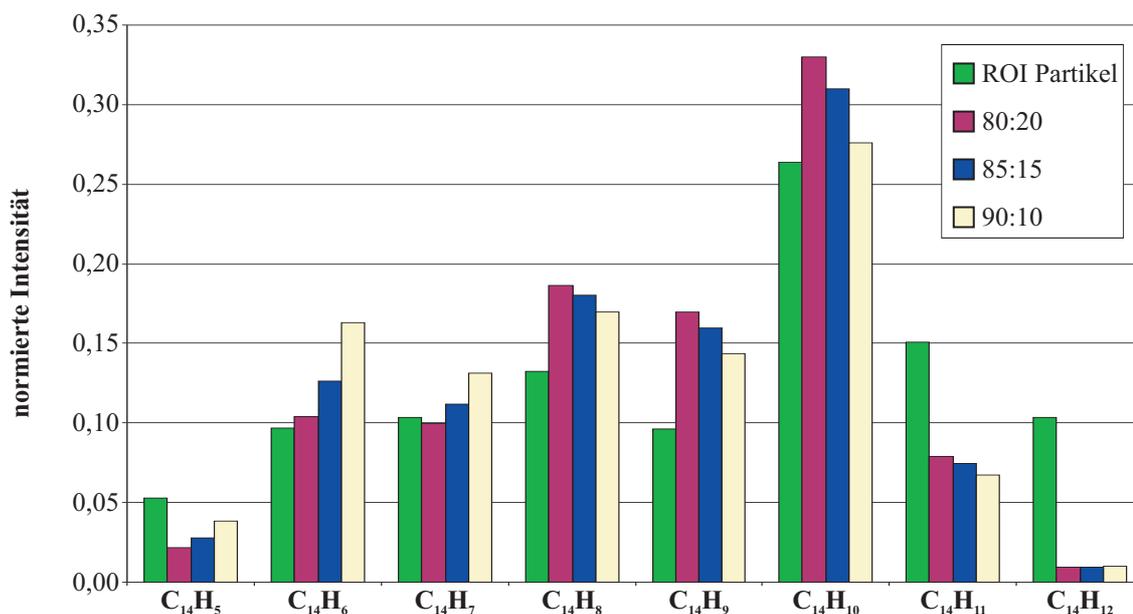


Abbildung 5.30: Integrierte Intensitätsverteilung der registrierten Signale der Peakgruppe C₁₄H_x in allen ausgewählten Bereichen der Partikelanalyse aus Abbildung 5.27 (grün) im Vergleich zu der nach Formel 5.2 berechneten Zusammensetzungen von Pyren zu Anthracen, normiert jeweils auf die Intensität der gesamten Peakgruppe

Es ist erneut zu erkennen, dass vor allem der Bereich oberhalb des Gesamtmoleküls bei den Signalen C₁₄H₁₁ auf Masse 179 u und C₁₄H₁₂ auf Masse 180 u trotz Annäherung die größte Abweichung aufweist. Diese lässt sich aber wieder vor allem auf die oben bereits diskutierten Überlagerungen mit Fragmentensignalen weiterer auf den Partikeln befindlicher Substanzen zurückführen.

In Abbildung 5.31 ist die Intensitätsverteilung der Peakgruppe C₁₀H_x für die registrierten Signale der Partikelanalyse aus Abbildung 5.27 und der Modellsysteme Pyren, Anthracen und Naphthalin dargestellt. Die Signale der Partikelanalyse wurden über allen ausgewählten Bereiche aufintegriert. Die Normierung bezieht sich dabei auf die jeweilige Intensität dieser gesamten Peakgruppe.

In der Peakgruppe C₁₀H_x lassen sich Fragmentensignale der bereits nachgewiesenen Moleküle Pyren und Anthracen wiederfinden. Betrachtet man die relativen Intensitätsverteilungen der Modellsysteme Pyren und Anthracen und die der Signale in den ausgewählten Bereichen der Partikelanalyse, so lässt sich neben einer Mischung dieser beiden Moleküle auch das um einen Benzenring kleinere Naphthalin auf den Partikeln nachweisen. Vor allem das Auftreten des mit Abstand intensivsten Signals C₁₀H₈, welches dem Gesamtmolekül des Naphthalins entspricht, und die in den folgenden Massen vorhandene natürliche Isotopieverteilung des Moleküls sind deutliche Anzeichen für ein ebenfalls auf den Partikeln vorhandenes Naphthalin-Vorkommen.

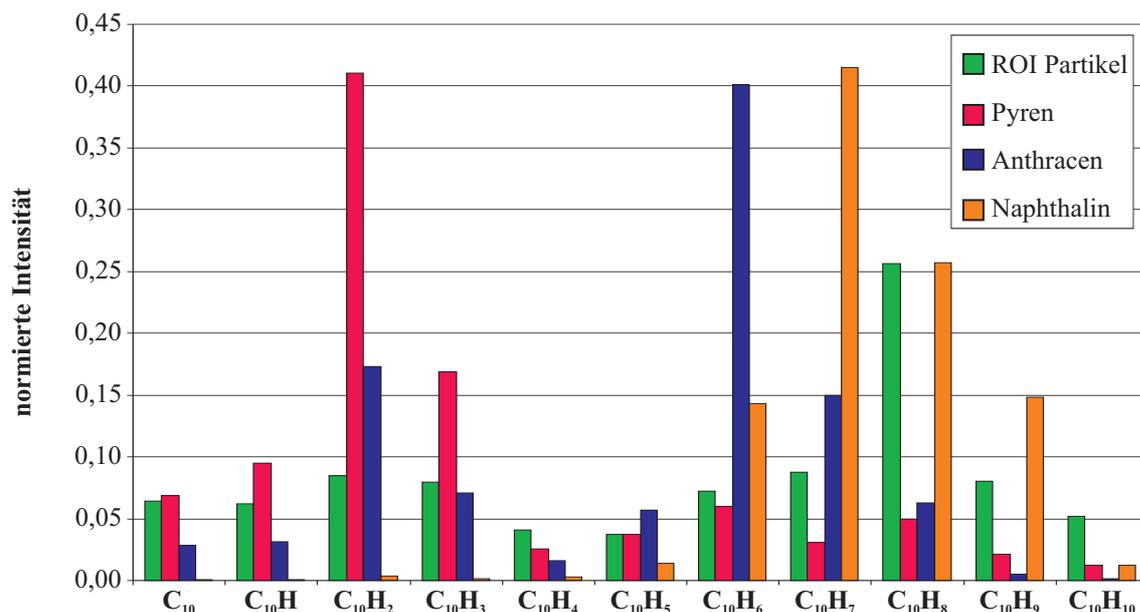


Abbildung 5.31: Integrierte Intensitätsverteilung der registrierten Signale der Peakgruppe C₁₀H_x in allen ausgewählten Bereichen der Partikelanalyse aus Abbildung 5.27 (grün) im Vergleich zu der Analyse an dem Modellsystem Pyren (rot), Anthracen (blau) und Naphthalin (orange), normiert jeweils auf die Intensität der gesamten Peakgruppe

Auffällig ist die Tatsache, dass auf den Partikeln nicht – wie bei der Analyse der Modellsystems Naphthalin – das Radikal C₁₀H₇, sondern hier das Gesamtmolekül C₁₀H₈ die höchste Intensität aufweist. Dies lässt sich nicht durch das ebenfalls Vorhandensein der beiden anderen aromatischen Molekülsysteme erklären, da deren Anteil in dem Massenkanal nach der Untersuchung an den Modellsystemen verschwindend gering ausfällt. Eine mögliche Ursache für dieses Bild könnten die unterschiedlichen Bindungsmechanismen an den untersuchten Oberflächen sein. Während Naphthalin als Modellsystem durch das Einfrieren der Ethanol-Lösung lediglich an der Aluminiumoberfläche physisorbiert, kommt es in der Atmosphäre möglicherweise zu einer Bindung der Moleküle an die Oberfläche der Partikel. Werden die auf den Partikeln chemisorbierten Moleküle durch den Primärionenbeschuss von der Oberfläche desorbiert, kommt es möglicherweise durch diesen Sputterprozess zu einer höheren inneren Anregung, so dass das Gesamtmolekül des Naphthalins im Anschluss durch die Absorption eines 157 nm-Photons ionisiert werden kann.

Der durch die obige Abschätzung festgestellte kleine Anthracen-Anteil – im Verhältnis zum Pyren – ist Grund dafür, dass das Signal C₁₀H₆ auf den Partikeln vergleichsweise gering nachgewiesen werden kann. Die Fragmente des Pyrens lassen sich aber deutlich im Bereich C₁₀ bis C₁₀H₃ erkennen. Auch hier sollte sich das Peakpattern auf den Partikeln aus einer Kombination der drei untersuchten Moleküle ergeben. Aufgrund der Tatsache, dass bei der Ionisierung des Naphthalins neben Ein- vor

allem auch Zweiphotonenprozesse eine Rolle spielen können, die anderen betrachteten Moleküle aber im Einphotonenprozess ionisieren lassen, ist eine Berechnung der Konzentrationsverhältnisse, wie sie im Falle des $C_{14}H_x$ angestellt wurde, für diesen Fall schwierig.

5.3.3.2 Auswertung der Partikel-Analyse mittels statistischer Methoden

Mit Hilfe eines Vergleichs von Intensitätsverteilungen in gezielt ausgewählten Bereichen des Spektrums konnten auf diesem Wege die Moleküle Pyren, Anthracen und Naphthalin auf den Aerosol-Partikeln identifiziert werden. Wie im Kapitel 5.2.6.1 an zweikomponentigen Molekülgemischen erfolgreich demonstriert, lassen sich mit der PCA durch Auftragen der *Scores* Messungen klassifizieren. Das Spektrum der ausgewählten Bereichen der Partikelanalyse stellt ein Gemisch aus vielen Molekülsubstanzen dar, deren Identifizierung mit Hilfe der PCA vorgenommen werden kann.

Für die Berechnung der Hauptkomponenten wurden die Intensitäten von jeweils 200 Signalen bis hin zur Masse 364 u herangezogen. Hierzu wurden aus den Messungen der Modellsysteme Pyren, Anthracen und Naphthalin und der ausgewählten Bereiche der Partikelanalyse aus Abbildung 5.27 die gleichen Intervalle betrachtet. Zur

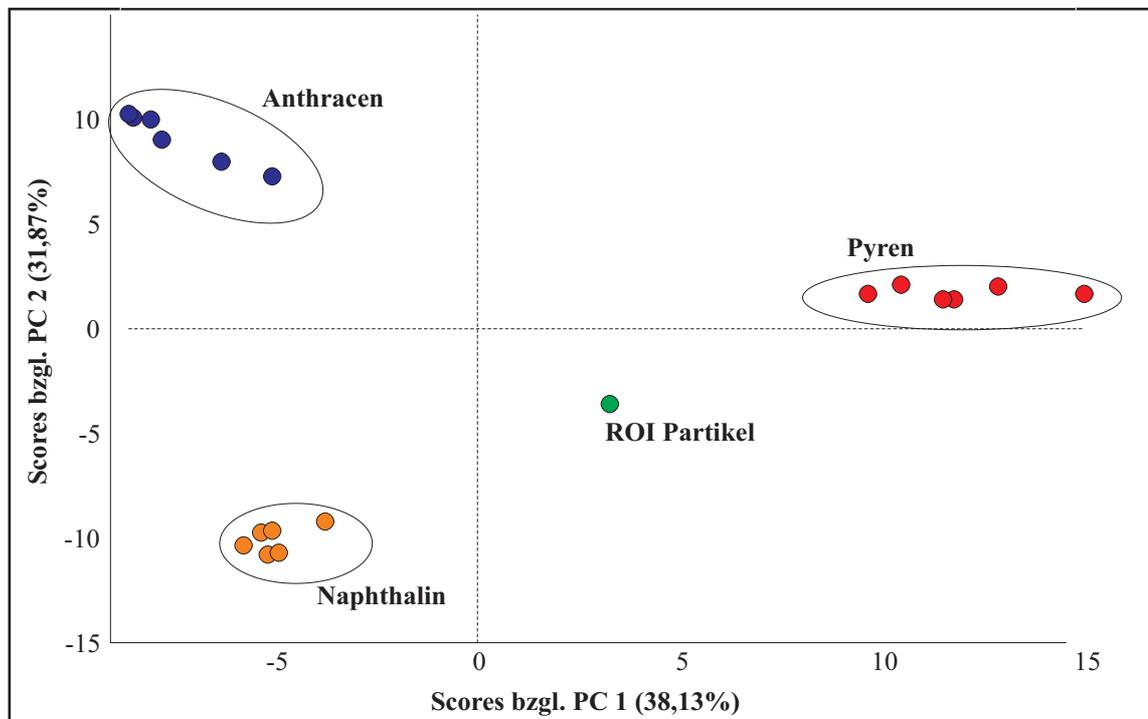


Abbildung 5.32: PCA-Auswertung der ausgewählten Bereiche der Partikelanalyse (ROI) aus Abbildung 5.27 (grün) und den Modellsystemen Pyren (rot), Anthracen (blau) und Naphthalin (orange)

Vorbereitung der Daten wurde erneut ein *Mean Centering* und eine Normierung auf die Quadratwurzel durchgeführt.

In Abbildung 5.32 sind die *Scores* bezüglich der ersten und zweiten Hauptkomponente (PC 1 und PC 2) gegeneinander aufgetragen. Auch hier geben die in Klammern stehenden Werte in der Achsenbeschriftung dabei die von dieser Hauptkomponente erfasste Varianz an. In den Diagramm sind die Messungen, die an der jeweils gleichen Probensubstanz durchgeführt worden sind, durch gleichfarbige Kreise markiert. Dabei werden Analysen an Pyren immer in rot, an Anthracen immer in blau, an Naphthalin immer in orange und die Analyse in den ausgewählten Bereichen der Partikelanalyse in grün dargestellt.

Deutlich ist in Abbildung 5.32 zu erkennen, dass es mit Hilfe der zwei neu berechneten Vektoren der Hauptkomponentenanalyse möglich ist, die drei untersuchten Modellsysteme eindeutig zu gruppieren. Naphthalin und Anthracen zeigen bezüglich der ersten Hauptkomponente noch beide negative *Scores* und lassen sich bezüglich PC 1 somit lediglich vom Modellsystem Pyren mit den positiven *Scores* trennen. Die zweite Hauptkomponente beschreibt die Varianz der Modellsysteme Anthracen und Naphthalin. Pyren hat auf PC 2 nur geringsten Einfluss, was durch die *Scores* um Null zum Ausdruck kommt. Durch die zweite Hauptkomponente wird somit eine Trennung der beiden Systeme Anthracen und Naphthalin eindeutig möglich, da bezüglich PC 2 die Naphthalin-Analysen negative und die Anthracen-Analysen positive *Scores* aufweisen. Das auf den ausgewählten Bereichen der Partikelanalyse generierte Spektrum wird durch die Auswertung der PCA mittig zwischen den drei Gruppierungen angeordnet.

Die Messung in den ausgewählten Bereichen der Partikelanalyse innerhalb dieses zweidimensionalen Diagramms deutet an, dass sich auf den Partikeln Eigenschaften aller drei untersuchten Modellsysteme wiederfinden lassen. Bezüglich der ersten Hauptkomponente wird durch die Lage zwischen den Gruppierungen deutlich, dass sowohl das Spektrum des Pyrens, als auch des Anthracens und/oder Naphthalins mit dem Spektrum der Partikel Gemeinsamkeiten aufweist. Durch die Lage bezüglich der zweiten Hauptkomponente, durch die hier nur die Varianz zwischen Anthracen und Naphthalin ausgedrückt wird, wird gezeigt, dass das Spektrum der Partikel sowohl typische Anzeichen des Anthracens als auch des Naphthalins besitzt.

Die PCA-Auswertungen bestätigen somit die durch die Betrachtung der Intensitätsverteilungen anhand ausgewählter Bereiche des Spektrums gewonnene Erkenntnis, dass alle drei untersuchten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe sich auf den Partikeln wiederfinden lassen. Die Möglichkeiten der Auswertung mittels statistischer Methoden wie der PCA deuten hier aber auch an, dass sich auf diesem Wege weitere Molekülsysteme durch eine Auswertung auf den Partikeln nachweisen

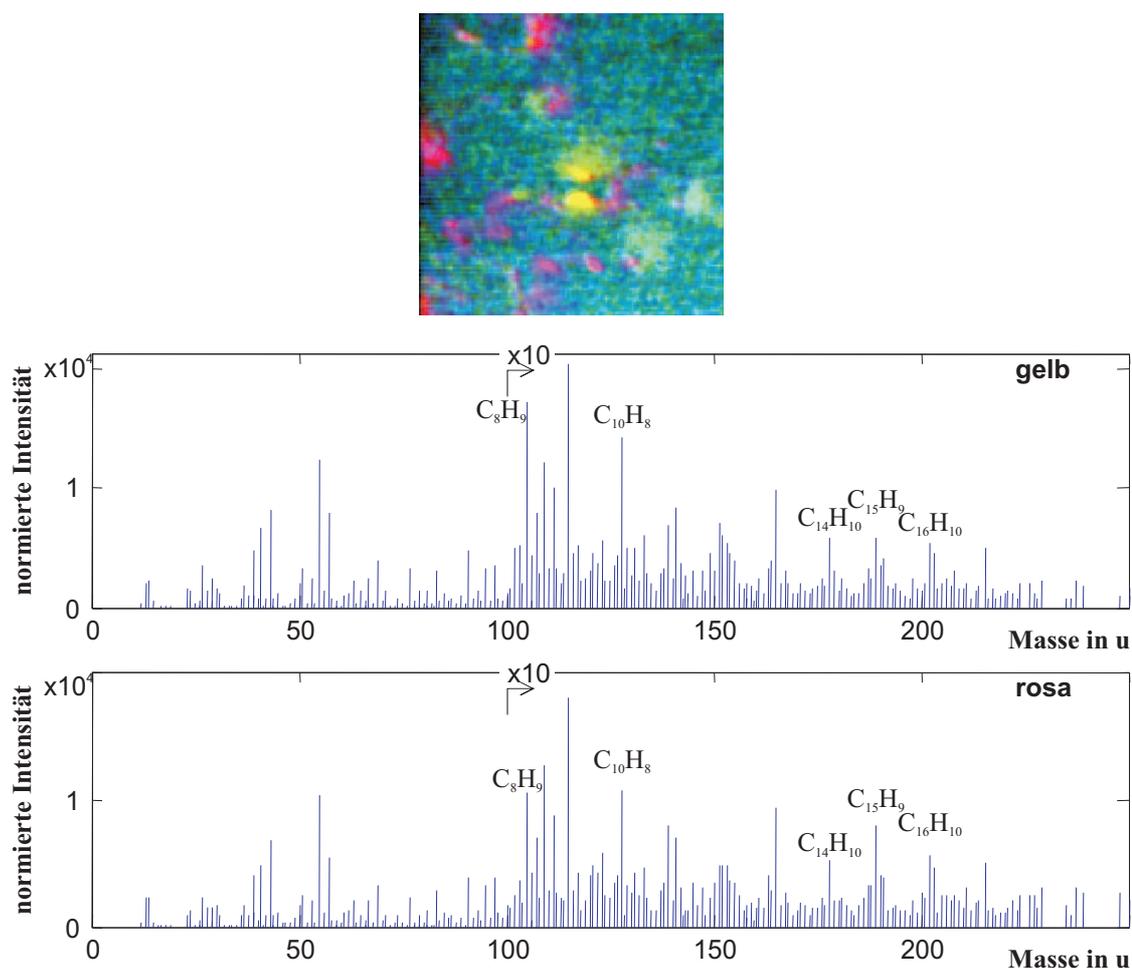


Abbildung 5.33: Überlagerungsbild der ersten drei MAF-Faktoren der gleichen Partikel-Analyse von Abbildung 5.26. Generierte Spektren in den gelb (oberes Spektrum) und rosa (unteres Spektrum) dargestellten Partikel. Die Spektren sind auf die jeweilige Fläche normiert.

lassen sollten. Eine mögliche Bestimmung von Konzentrationsverhältnissen ist aber nach den hier gemachten Beobachtungen mit der PCA weiterhin schwierig.

Gemeinsamkeiten und Unterschiede einzelner Partikel lassen sich in dem komplexen Probensystem erneut durch die Auswertung des *Maximum Autocorrelation Factors* (MAF) sichtbar machen. Von besonderem Interesse ist hier das Überlagerungsbild, erstellt aus den ersten drei MAF-Bildern. In Abbildung 5.33 ist dieses Überlagerungsbild und die zugehörigen rekonstruierten Spektren der Partikel, die durch die MAF-Analyse deutliche Unterschiede aufweisen, dargestellt. Die Spektren wurden dabei auf ihre jeweilige Fläche normiert, was einen direkten Intensitätsvergleich zwischen den Bereichen erlaubt.

Zu erkennen sind neben den türkis-blauen Bereichen, die das Substrat widerspiegeln, vor allem zwei Sorten an Partikel, die hier in gelb beziehungsweise rosa abgebildet werden. Offensichtlich handelt es sich um Bereiche mit signifikanten Unterschieden in den Intensitätsverhältnissen. Eine Betrachtung der genau in diesen Bereichen rekonstruierten Massenspektren ist im unteren Teil der Abbildung 5.33 möglich. Dabei entspricht das obere Spektrum den in gelb dargestellten Partikeln in der Mitte der Analysefläche und das unteren den in rosa abgebildeten Partikeln.

In beiden Partikel-Sorten ist die Ausbeute an Signalen, die den Molekülen Pyren ($C_{16}H_{10}$) und Anthracen ($C_{14}H_{10}$) zugeordnet werden können, in einer vergleichbaren Intensität feststellbar. Eindeutige Unterschiede zwischen den Partikel-Sorten zeigen in geringem Ausmaß Naphthalin ($C_{10}H_8$) und vor allem die Signale auf Masse 105 u (C_8H_9) und auf Masse 189 u ($C_{15}H_9$). Während Naphthalin und das Signal (C_8H_9) im Bereich der zwei Partikel in der Mitte der Analysefläche (gelb) im Vergleich zu den anderen Signalen erhöht ist, zeigt $C_{15}H_9$ in den vielen anderen Partikel (rosa) eine deutlich höhere Signalintensität.

Bei den beiden Signalen handelt es sich um Moleküle oder Fragmente, die nicht den Molekülen Pyren, Anthracen oder Naphthalin entstammen. Aufgrund der Tatsache, dass die drei PAKs in beiden Partikel-Sorten in nahezu vergleichbarer Intensität nachgewiesen werden konnten, spricht für einen anderen Ursprung. Ansonsten hätte auch die Signale C_8H_9 und $C_{15}H_9$ ebenfalls in beiden Bereichen mit gleicher Intensität auftreten müssen. Bei der Untersuchung der Modellsysteme in Kapitel 5.2 konnten zudem diese Signale bei keinem der untersuchten Moleküle als charakteristische Fragmente identifiziert werden. Die beiden Signale können zwar einer organischen Zusammensetzungen innerhalb des Spektrums zugeordnet werden, eine eindeutige Identifizierung ihres Ursprungs ist aber nur anhand dieser Analyse so nicht möglich. Dies bedarf einer detaillierten Untersuchung an Modellsystemen weiterer Moleküle, von denen ROGGE et. al. bereits eine Vielzahl als Bestandteile von Aerosol-Partikeln nachweisen konnte [ROGGE 1993].

Die Analysen an den Partikeln haben gezeigt, dass es mit einem hochempfindlichen Verfahren wie der Laser-SNMS möglich ist, anorganische wie auch organische Bestandteile auf einzelnen Partikel nachzuweisen. Ein Vergleich mit Ergebnissen der Modellsystemen erlaubt es zudem, Konzentrationsabschätzungen für die an den Oberflächen der Partikel angebondenen organischen Moleküle vorzunehmen. Durch die Auswertung mit Hilfe statistischer Methoden lassen sich die Bestandteile der Partikelanalyse identifizieren und selbst geringste Unterschiede zwischen einzelnen Partikeln deutlich herausstellen und abbilden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die ToF-SIMS wird seit Jahren in vielen Bereichen der Oberflächenanalyse erfolgreich eingesetzt. Allein eine Analyse von geringsten Konzentrationen und eine mögliche Quantifizierung sind durch die Analyse der Sekundärionen aufgrund des *Matrixeffekts* nur schwer durchführbar. Durch den Zerstäubungsprozess kommt es sowohl zur Desorption von atomaren als auch molekularen Sekundärteilchen, die nicht alle mit der gleichen Wahrscheinlichkeit der massenspektrometrischen Analyse zugänglich gemacht werden können. Insbesondere die neutralen Sekundärteilchen müssen durch Wechselwirkung mit Photonen erst ionisiert werden, wobei es bei der Wechselwirkung molekularer Sekundärteilchen mit der Laserstrahlung zusätzlich zu Photofragmentierungsprozessen bis hin zur Atomisierung kommt.

Die Anwendung der flugzeitmassenspektrometrischen Analyse auf Probensysteme aus den Bereichen *Life Science*, genetische Diagnostik oder Umweltforschung erfordert meist ein paralleles Identifizieren von atomaren und molekularen Probenbestandteilen. So sind für eine Analyse von Aerosol-Partikeln nicht nur die anorganischen Komponenten der Partikel, sondern vor allem auch die an den Partikeln gebundenen organischen Moleküle aufgrund ihres ökotoxikologischen Gefährdungspotentials von Interesse.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, durch die Implementierung eines kurzwelligen Lasersystems die Nachionisierungsmöglichkeiten der bestehenden ToF-SIMS/Laser-SNMS-Apparatur auf den Prozess der Einphotonenionisierung zu erweitern. Hierdurch kann nicht nur der effiziente Nachweis atomarer Probenbestandteile im Vergleich zur NRMPI erhalten oder gar verbessert werden. Auch die Analyse molekularer Probensysteme lässt sich aufgrund der reduzierten Photofragmentierungsprozesse effizienter und parallel zur Analyse atomarer Teilchen durchführen. Für die dadurch notwendigen konstruktionsbedingten Veränderungen an der Anlage war dabei zu berücksichtigen, dass die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten der bestehenden ToF-Apparatur nicht zu sehr eingeschränkt werden.

Die Integration eines Lasersystems mit einer Wellenlänge im VUV-Bereich verlangte aufgrund der hohen Absorptionswahrscheinlichkeit durch den Sauerstoff die Konstruktion eines vollständig gekapselten Strahlengangs, um die Laserstrahlung in einer Atmosphäre geringster Sauerstoffkonzentration vom Lasersystem zur Analyseappa-

ratur zu transferieren. Hierfür wurde ein aus zwei Kammern bestehender Aufbau gewählt, der auf der einen Seite an die ToF-Apparatur und auf der anderen Seite an das Lasergerät angeschlossen ist. Die beiden Kammern sind durch ein mit zwei Wellbalg-Konstruktionen versehenes Edelstahlrohr verbunden, um so die Schwingungen des Lasersystems von der Analyseapparatur zu entkoppeln. Für die Reduzierung der Sauerstoffkonzentration lässt sich der gesamte Aufbau des Strahlengangs unabhängig von den Vakuumbedingungen in der Analysekammer durch eine Drehschieberpumpe bis in den Vorvakuumbereich evakuieren und durch ein Spülsystem gezielt mit Stickstoff fluten. Über elektrische Steuerungseinheiten lassen sich die Position der zur Fokussierung notwendigen Linse und der dielektrischen Abschwächer zur gezielten Variation der Pulsenergie motorgetrieben einstellen, ohne die Atmosphäre des Strahlengangs zusätzlich zu beeinflussen.

Im Rahmen von einigen Experimenten, die das hier entwickelte System charakterisieren, konnte gezeigt werden, dass abhängig von der Durchflussmenge an N_2 mit dem vollständig gekapselten Strahlengang mehr als 50 % der Laserausgangsenergie bis in die UHV-Apparatur transmittiert werden kann. Die Transmissionsverluste innerhalb dieses Strahlengangs liegen somit deutlich unter denen des bisherigen, bereits an der Anlage installierten UV-Lasersystems, welches aufgrund der Wellenlänge von 193 nm oder 248 nm vor allem für die nicht-resonante Multiphotonenionisierung von Neutralteilchen genutzt werden kann. Die vom jeweiligen Hersteller vorgegebenen Angaben für die Transmissionsverluste der verwendeten Optiken konnten in dem entwickelten Strahlengang eingehalten werden, so dass die Zusammensetzung der Atmosphäre innerhalb der Konstruktion ausschlaggebend für den Anteil der transmittierten Pulsenergie ist.

Mit Hilfe der Einphotonenionisierung sollte im Rahmen der Laser-SNMS-Analyse an Aerosol-Partikeln der Nachweis von sowohl metallischen als auch organischen Bestandteilen geführt werden. Hierzu wurden zunächst Untersuchungen an Modellsystemen der zu erwartenden Substanzen durchgeführt, um auf diesem Weg das Nachweisverfahren im Vergleich zur bisher verwendeten nicht-resonanten Multiphotonenionisierung mit dem UV-Lasersystem charakterisieren zu können.

Die Laser-SNMS-Experimente an den metallischen Modellsystemen zeigten eine Steigerung der nachionisierten Neutralteilchen bei einem Wechsel von dem UV-Lasersystem (193 nm \Leftrightarrow 6,4 eV) zu dem VUV-Lasersystem (157 nm \Leftrightarrow 7,9 eV). Erklären lässt sich dies durch den Prozess der Einphotonenionisierung, der aufgrund der Photonenenergie mit der VUV-Lasersystem für mehr als 2/3 aller Elemente des Periodensystems möglich ist. Für viele der untersuchten Modellsysteme ist bei einer Photonenenergie von 6,4 eV noch ein Zweiphotonenprozess notwendig, für den dabei deutlich höhere Laserleistungsdichten erforderlich sind.

Die Ergebnisse zeigten, dass eine für alle Elemente gleichzeitig optimierte Einstellung der Analysebedingungen aufgrund der enormen Unterschiede in den Geschwindigkeiten desorbiertener Neutralteilchen nicht möglich ist. Diese Geschwindigkeit ergibt sich dabei aus der jeweiligen Bindungsenergie und der Masse des desorbierten Teilchens. Im zeitlichen Ablauf des Analyseprozesses im Rahmen der Laser-SNMS entfernen sich die desorbierten Teilchen aufgrund ihrer Geschwindigkeit innerhalb der Zeitspanne zwischen dem Zerstäubungsprozess und dem Laserpuls von der Probenoberfläche. Nur die Neutralteilchen, die sich zum Zeitpunkt des Laserpulses innerhalb des Ionisierungsvolumens – dem Wechselwirkungsbereich der Neutralteilchen mit den Photonen innerhalb des Akzeptanzbereichs des Extraktors – befinden, können im Anschluss massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Bei fester Zeitspanne zwischen dem Primärionenpuls und dem Laserpuls t_D kommt es somit zu unterschiedlichen Driftstrecken der Neutralteilchen und somit unterschiedlichen Teilchendichten im Ionisierungsvolumen, was einen höchstmöglichen Nachweis atomarer Neutralteilchen aller Elemente bei gleichem Analyseschema unmöglich macht.

Eine gleichzeitige höchstmögliche Teilchendichte aller Elemente im Wechselwirkungsbereich mit den Photonen würde einen quantitativen Nachweis der Elemente ermöglichen. Durch Untersuchungen an Vergleichsproben könnte man dies über relative Empfindlichkeitsfaktoren erreichen und somit indirekt eine quantitative Analyse durchführen. Die für die Sättigung eines nicht-resonanten Multiphotonenprozesses notwendigen höheren Laserleistungsdichten lassen sich dabei nur durch deutlich stärkere Fokussierung erzielen. Die dadurch um einen Faktor 3-4 reduzierte vertikale Ausdehnung des Wechselwirkungsbereichs der Photonen mit den desorbierten Neutralteilchen im Vergleich zum Ionisierungsvolumen der SPI erfordert für die optimale Analyse grundverschiedene Zeiteinstellungen. Dadurch war ein quantitativer Vergleich mit den Untersuchungen bei einem vergrößerten Ionisierungsvolumen nicht möglich.

Die Analysen, die mit dem neuen VUV-Lasersystem durchgeführt wurden, enthielten neben den gesteigerten Ausbeuten der atomaren Signale auch einen erhöhten Anteil an Clustern. Diese fragmentierten durch den Nachionisierungsprozess aufgrund der geringeren Laserleistungsdichte mit deutlich geringerer Wahrscheinlichkeit, als dies bei der Analyse mit dem UV-Lasersystem der Fall war. Hierdurch wird der höchst effiziente Nachweis im Rahmen der Einphotonenionisierung nochmals verstärkt sichtbar. Durch einen möglichen Fragmentierungsprozess von Clustern zeigten sich zum Teil hohe Ausbeuten an atomaren Signalen im Rahmen der NRMPI. Die Ausbeute der Cluster im Zuge der NRMPI war deutlich erniedrigt gegenüber dem Verfahren der SPI. Die direkt durch einen nicht-resonanten Mehrphotonenprozess nachionisierten atomaren Signalintensitäten sind also nochmals deutlich geringer als die tatsächlich nachgewiesenen Atome, da hier zusätzlich noch die durch Fragmentierungsprozesse entstandenen Ionen nachgewiesen werden.

Neben den registrierten Cluster-Signalen an den Reinmetall-Probensystemen konnten auch die im Rahmen der Untersuchung an verschiedenen Legierungen registrierten Signale von verschiedenen Clustern durch das ACM (*Atomic Combination Model*) erklärt werden. Hierbei geht man von einer Bildung der Cluster als zufälligem Agglomerationsprozess von zerstäubten Atomen oberhalb der Proben aus. Atome, deren Geschwindigkeiten nach dem Zerstäubungsprozess in einer vergleichbaren Größenordnung liegen, können sich dabei eher oberhalb der Probenoberfläche zu einem Cluster verbinden als Atome, deren Geschwindigkeit durch den Desorptionsprozess große Unterschiede aufweisen. Aus diesem Grund treten unter Berücksichtigung der Zusammensetzung der Probenoberfläche immer die diatomaren Cluster eines Elements mit größerer Wahrscheinlichkeit auf als die diatomaren Cluster zweier unterschiedlicher Elemente.

Die Ergebnisse der Laser-SNMS-Untersuchungen an den organischen Modellsystemen zeigten ebenfalls eine deutlich größere Ausbeute der Molekülsignale von Pyren, Anthracen und Naphthalin bei den Nachionisierungen mit Hilfe des neuen VUV-Lasersystems. Für Pyren und Anthracen war dabei das Signal des Gesamtmoleküls das mit Abstand intensivste Signal des gesamten Spektrums, da für diese beiden Moleküle ein Einphotonenprozess zur Ionisierung ausreicht. Im Falle des Naphthalins zeigte sich das Signal des Gesamtmoleküls, welches eine erste Ionisierungsenergie oberhalb der Photonenenergie von 7,9 eV besitzt, nicht als das intensivste Signal sondern das um ein Wasserstoffatom verminderte Naphtylradikal. Dabei ist die Ionisierung des Naphtylradikals aufgrund des etwas niedrigeren Ionisierungspotentials, welches durch DFT-Berechnungen bestimmt worden ist, im Einphotonenprozess bei Verwendung einer Wellenlänge von 157 nm möglich.

Die Untersuchungen mit dem UV-Lasersystem bei einer Wellenlänge von 193 nm bedeutete für alle untersuchten Molekülsubstanzen für die Ionisierung einen Mehrphotonenprozess. Dabei kommt es zu einer vermehrten Fragmentierung, was durch die deutlich niedrigeren Verhältnissen des Gesamtmoleküls zu einzelnen Fragmenten ausgedrückt werden konnte. Die erzielten Ausbeuten bei einer Nachionisierung im Einphotonenprozess liegen um Größenordnungen höher als bei Verwendung der 193 nm-Strahlung, wobei die Analysen von MÖLLERS bereits für 193 nm eine hohe Absorptions- und somit Nachweiswahrscheinlichkeit für aromatische Molekülsysteme vorhergesagt hatten.

Für die Bildung homozyklischer Aromaten erlaubt die *Hückel-Regel* Vorhersagen für Systeme mit besonderer Stabilität. Durch den Ionisierungs- und Fragmentierungsprozess bei der Wechselwirkung mit Photonen kommt es in jedem Peakpattern zur Ausbildung besonders intensiver Fragmentensignale. Eine Betrachtung der signalintensivsten Fragmente bei den Analysen an den aromatischen Probensystemen zeigte, dass Fragmente mit einer geraden Anzahl an Benzenringen stets ei-

ne π -Elektronenanzahl aufweisen, die dem Zusammenhang $(4N + 3)$ mit $N = \{0, 1, 2, \dots\}$ folgt. Fragmente mit einer ungeraden Anzahl an Benzenringen besaßen stets $(4N + 1)$ mit $N = \{0, 1, 2, \dots\}$ π -Elektronen. Dadurch bestätigt sich für die sich bildenden Fragmente, dass es durch die Benzylspaltung zunächst stets zu einer Paarung von einzelnen Elektronen kommt. Durch den Nachionisierungsprozess wird dem Fragment ein Elektron entfernt, so dass es zu einer ungeraden Anzahl an π -Elektronen im Fragment-Ion kommt. Als einzige Ausnahme zeigte sich hier das Naphthalin bei einer Nachionisierung mit der 157 nm-Strahlung. Hier kam es durch den Wechsel des Ionisierungsschematas vom Mehrphotonenprozess beim Naphthalin-Molekül zum Einphotonenprozess beim Naphthylradikal zu einer erklärbaren Abweichung dieser Beobachtungen.

Mit statistischen Auswertemethoden – wie der PCA – war es möglich, bei Analysen an Molekülgemischen sowohl eine Trennung von den jeweiligen Reinsubstanzen als auch eine deutliche Identifizierung der unterschiedlichen verwendeten Laserleistungsdichten hervorzuheben. Bei einer genaueren Betrachtung ausgewählter Peakpattern im Bereich charakteristischer Fragmente konnten zudem deutliche Unterschiede der untersuchten Moleküle aufgezeigt werden, die sich über Benzyl-Spaltungsreaktionen der Gesamtmoleküle erklären lassen.

Im Bereich der Analyse an Aerosol-Partikel-Proben konnten mit den an den Modellsystemen gewonnenen Erkenntnissen im Rahmen von Laser-SNMS-Analysen mit dem VUV-Lasersystem unterschiedlichste anorganische und einige organische Fragmente nachgewiesen werden. Da die organischen Komponenten die Partikel bedecken, konnten detaillierte Untersuchungen beider Substanzklassen nicht in einer Analyse unternommen werden. Durch gezieltes Erwärmen der Probensysteme auf Raumtemperatur konnten die organischen Anteile größtenteils sublimiert werden, so dass der anorganische Rest der Analyse zugänglich wurde. Hier konnten unterschiedlichste metallische Bestandteile der Partikel identifiziert werden. Auswertungen mit Hilfe des statistischen Verfahrens des MAF haben gezeigt, dass einzelne Partikel häufig aus einem Agglomerat verschiedenster anorganischer Komponenten bestehen. Derartige Informationen konnten vor allem durch die Auswertung mit Hilfe statistischer Auswerteverfahren, nicht aber mit der Auswertung der Lateralverteilungsbilder erreicht werden.

Bei einer Aerosol-Analyse im gekühlten Zustand konnten auf den Partikeln verschiedene organische Substanzen nachgewiesen werden. Durch eine detaillierte Auswertung einiger ausgewählter Regionen der Analysefläche konnten durch den Vergleich der Peakpattern mit denen der Modellsysteme die drei untersuchten Molekülsysteme Pyren, Anthracen und Naphthalin auf den Partikeln identifiziert werden. Ein direkter Vergleich der Intensitäten im Bereich der Peakgruppe $C_{14}H_x$ ermöglichte es, unter Berücksichtigung des Anteils fragmentierter Pyren-Moleküle zusätzlich

eine Abschätzung des Intensitätsverhältnisses zwischen Pyren und Anthracen durchzuführen.

Die PCA erlaubte durch die Auswertung des Spektrums, welches in der Partikel-Analyse auf ausgewählten Bereichen generiert worden ist, im Vergleich zu den Spektren der Modellsysteme ebenfalls eine Identifizierung der drei polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe – Pyren, Anthracen und Naphthalin – auf den Partikeln. MAF-Auswertungen der Lateralverteilung zeigten zudem deutliche Unterschiede in der molekularen Zusammensetzung einzelner Partikel auf. Durch eine Ausweitung der Analyse auf weitere Modellsysteme könnte eine Identifizierung weiterer organischer Aerosol-Bestandteile vor allem durch die statistischen Auswerteverfahren möglich werden.

Es konnte somit sowohl im Rahmen der Analysen an anorganischen und organischen Modellsystemen als auch bei der Untersuchung an Aerosol-Probensystemen gezeigt werden, dass mit dem neu integrierten VUV-Lasersystem bei einer Wellenlänge von 157 nm im Bereich der Einphotonenionisierung eine deutlich bessere Analysemöglichkeit im Bereich der parallelen Molekül- und Übersichtsanalysen besteht. Der Intensitätsrückgang der organischen Signale bei den höchsten verwendeten Laserleistungsdichten war gegenüber den maximalen Ausbeuten sehr gering. Da für die Ausbeute anorganischer Substanzen bei hohen Laserleistungsdichten ihr Maximum zu erwarten ist, bietet sich für die Analyse an Probensystemen, in denen beide Substanzklassen untersucht werden sollen, die Verwendung des VUV-Lasersystems mit hohen Laserleistungsdichten an. Auf diesem Weg lassen sich durch den Prozess der Einphotonenionisierung die maximalen Intensitäten der metallischen Proben-substanzen erzielen, ohne dabei einen starken Rückgang der molekularen Signale in Kauf nehmen zu müssen.

Die derzeit noch feststellbaren Beschränkungen einer optimalen Laser-SNMS-Analyse liegen vor allem im elektronischen Bereich. Bei den jetzigen Steuerungseinrichtungen ist es nicht möglich, die Delayzeiten – und hier vor allem das für die Laser-SNMS-Untersuchungen entscheidende Delay zwischen dem Primärionenpuls und dem Laserpuls t_D – in jedem Bereich frei wählen zu können. Eine Verbesserung der elektronischen Ansteuerungsmöglichkeiten könnte dazu führen, dass sich eine deutlich höhere Neutralteilchendichte insbesondere für atomare Neutralteilchen im Wechselwirkungsbereich mit den Photonen erreichen ließe. Dadurch könnte der Nachionisierungsprozess sowohl für die SPI aber auch für die NRMPI optimiert werden. Des Weiteren stößt die Dynamik der verwendete Registrierung deutlich an ihre Grenzen, was vor allem bei den Analysen der organischen Moleküle deutlich wurde. Die sehr intensiven Signale der Moleküle verlangen derzeit eine Einstellung der Registrierung, durch die sehr kleine Signale diskriminiert werden und der Auswertung damit verloren gehen.

Als zusätzliche Primärionenquelle ist an dem Analysegerät eine dreilinsige Bismuth-Flüssigmetallionenquelle integriert, bei der neben Bi^+ verschiedene Bismuth-Cluster (Bi_2^+ bis Bi_7^+) sowie mehrfach geladene Cluster als Primärion ausgewählt werden können. Im Rahmen von ToF-SIMS-Untersuchungen konnten mit einer derartigen Quelle deutlich gesteigerte Ausbeuten an Sekundärionen insbesondere bei der Analyse molekularer Oberflächen festgestellt werden [HELLWEG 2007]. Durch die Nutzung dieser Primärionenquelle im Rahmen von Laser-SNMS-Untersuchungen sollte eine Steigerung auch neutral emittierter Moleküle möglich sein, wodurch die Ausbeuten in Kombination mit der Einphotonenionisierung nochmals deutlich verbessert werden könnten. So kann die Technik der Laser-SNMS mit dem Nachionisierungsprozess der Einphotonenionisierung als leistungsstarkes Analyseinstrument – unter anderem auch im Bereich der Nanoökotoxikologie – eingesetzt werden.

7 Summary

For many years ToF-SIMS has been used as an analytical technique in determining the chemical composition of surfaces. In contrast to the secondary ions, which can be analyzed directly (SIMS), the majority of secondary particles sputtered from solid surfaces under primary ion bombardment are neutral. These particles have to be ionized before mass separation, e.g. by the interaction with photons of a laser-beam (laser-SNMS). For sputtered molecules photo-ionization is possible as well, but – as a competitive process – also photo-fragmentation occurs during the interaction with the photons. These fragmentation-processes can result in the generation of smaller characteristic as well as uncharacteristic fragments. For applications in chemistry, biology, medicine or atmospheric research and material science the sensitive detection of small concentrations of atoms and molecules is necessary. Therefore a reduction of photo-fragmentation processes is required for laser-SNMS analysis of sample systems like aerosol-particles.

In order to achieve the analysis of elemental as well as molecular particles of the same sample by using laser-SNMS technique, the aim of this work was to implement a new VUV excimer laser-system in an existing mass-spectrometer. By using wavelength of the VUV region more than 2/3 of the elements of the periodic table and also many molecules can be ionized in a single-photon-process (SPI). The single-photon-process permits one to use lower laser power densities for the saturation of the ionization process. Even by analyzing molecules via laser-SNMS this leads to a lower probability of photo-fragmentation and as a consequence a higher yield of characteristic signals of the analyzed molecules.

Because of the high absorption potential of oxygen the implementation of the 157 nm-radiation requires a beam line with very low oxygen concentrations. Therefore a custom apparatus of two special chambers was built between the laser-system and the chamber of the mass spectrometer. Reduction of the oxygen concentration could be achieved by evacuating the complete beam-line apparatus as well as by flooding the complete system with nitrogen. Changing the atmospheric condition of the beam-line is thereby possible without affecting the vacuum of the analysis chamber.

Investigations for characterizing the new designed beam-line were carried out in terms of specifying the transmission potential for the 157 nm-radiation. The optical components utilized within the beam-line exhibited the absorption characteristics specified by the manufacturer. With an optimized nitrogen-flooding a transmission of more than 50% of the laser-pulse energy could be transferred into the analysis chamber.

By analyzing aerosol-particles with laser-SNMS single-photon-ionization (SPI) should allow ionization inorganic as well as organic compounds within the same measurement. For getting optimized conditions for the aerosol-analysis detailed studies on model systems were carried out.

Because of the different velocities of desorbed atoms getting an optimized setting for analyzing all elements wasn't possible. During the laser-SNMS analysis desorbed atoms and molecules depart from the surface within the delay t_D between the primary ion pulse and the laser pulse. Only those particles could be post-ionized which are inside the ionization volume during the laser pulse. A fixed delay t_D results in different densities of desorbed atoms within the ionization volume dependent on the analyzed element. The effective detection of all elements with the same timing-schema is not possible. In particular, changing the dimension of the ionization volume a complete different timing-schema is necessary for an optimized elemental analysis.

Of the higher intensity of the analyzed atoms sputtered from metallic surfaces by using the new VUV excimer laser-system the yield of the detected dimers post-ionized by 157 nm exceeded the dimer-signals of the 193 nm-analysis. Because of the possible single-photon-process and therefore lower laser-densities utilized the probability of fragmentation processes is reduced. This results indicates that the detected yield of the atoms post-ionized within a multi-photon-process by 193 nm originate partly from desorbed dimers which have been fragmented during the interaction with the photons.

In addition to the pure metals some alloys containing copper were analyzed. By the detected signals the accumulation of the dimers of the pure metals as well as the alloys could be explained using the *atomic combination model* (ACM). The discussed model assumes cluster formation as a statistical agglomeration process of independently sputtered atoms. Clusters of atoms which are desorbed with nearly the same velocity from the surface are combined more often than atoms with great differences of their velocities.

The potential of the new VUV excimer laser for ionizing organic model-systems was demonstrated. This laser-system showed the highest yields, in comparison to the UV-laser-system or ToF-SIMS analysis, which showed much lower values and an

enhanced probability of photo-fragmentation. The molecules pyrene and anthracene could be ionized in a single-photon-process by using the 157 nm-radiation. Calculation by *density function theory* (DFT) showed that for the molecule naphthalene the naphthyl-radical is also able to be ionized via SPI whereas the complete molecule has a ionization potential greater than the photon-energy of 157 nm.

A detailed analysis of the most intense fragment signals within typical peak-groups which could be allocated to aromatic fragments was performed. According to the *Hückel-rule* which allows a declaration of the stability of mono-cyclic aromatic molecules the most intense fragments showed a specific number of π -electrons in conjunction with the number of benzene rings within the fragment. If the fragment contained an even number of benzene rings the number of π -electrons was $(4N + 3)$ with $N = \{0, 1, 2, \dots\}$ whereas fragments with a odd number of benzene rings contained $(4N + 1)$ with $N = \{0, 1, 2, \dots\}$ π -electrons.

Additionally the intensities of the complete laser-SNMS spectrum of the molecules were used to demonstrate the high potential of PCA calculations. It was shown that PCA could clearly distinguish the various poly-aromatic hydrocarbons and their mixtures. The analysis of the same substance with different laser-power-densities could also be separated. A detailed analysis of the spectrum where more than one of the analyzed molecules had a typical peak-pattern showed characteristic differences between pyrene, anthracene and naphthalene.

Analysis on the aerosol-particles were carried out with laser-SNMS using the new VUV excimer laser-system. The particles are coated by the organic molecules so that a parallel analysis of the organic compounds and the inorganic inner parts of the particles isn't practicable. For getting the inorganic components the samples were analyzed at room temperature in order to volatilize the organic coverage. A number of inorganic components could be detected from the particles. Using *maximum autocorrelation factor* (MAF) it was possible to show that the analyzed particles mostly consist of a mixture of inorganic compounds.

In order to detect the organic molecules of the aerosol-particles laser-SNMS analysis with the VUV excimer laser-system were carried out on cold samples. Pyrene, anthracene and naphthalene could be identified on the surface of the particles. By making a direct comparison of the detected signals on the surface of the particles with the peak-pattern of the model-systems the concentrations of pyrene and anthracene were able to be estimated. Using statistical methods for analysis it was possible to identify pyrene, anthracene and naphthalene as components of the particle coverage by PCA. MAF-analysis was able to visualize differences in the composition of different particles.

It was possible to demonstrate that the laser-SNMS analysis with the VUV excimer laser-system resulted in the highest yields of the systems compared, by analyzing inorganic as well as organic model-systems. A parallel analysis of many substances within one sample-system should be possible by using SPI. There was only a small decrease in the intensity of organic molecules with increasing laser power density. For an optimized analysis of inorganic species a laser power density as high as possible is required. Thus the use of high power densities should result in sensitive detection in samples which contain both, organic and inorganic compounds.

There is still room for improvement in getting an optimized laser-SNMS analysis using this ToF mass spectrometer. At this time it is not possible to vary the timing of the analysis process at all points. In particular, the delay t_D between the primary ion-pulse and the laser-pulse can't be chosen for every time-interval. An improvement in this case would result in much higher density of sputtered neutrals inside the ionization volume - especially in analyzing atoms. This would lead to an optimized ionization process in SPI as well as in NRMPI and result in much higher detected yields of the postionized neutrals. Furthermore the registration unit of the laser-SNMS-system is not able to detect all signals with the same sensitivity. Settings to optimize high signals as the molecule pyrene resulted in discrimination against low signals for fragment and molecular signals.

The additional installed Bismuth liquid-metal-ion-gun has shown already higher yields in SIMS analysis of organic surfaces [HELLWEG 2007]. By using this primary ion gun for the sputter process also an enhanced sputter yield of neutrals should lead to a much higher density of neutrals inside the ionization volume and therefore an enhanced detected yield for all laser-SNMS analytes.

Literaturverzeichnis

[ANDERSEN 1979]

H. H. Andersen

The Depth Resolution of Sputter Profiling

Applied Physics **18** (1979), Seite 131

[ARLINGHAUS 1990]

H. F. Arlinghaus, M. T. Spaar, N. Thonard

Sputter-initiated resonance ionization spectroscopy: A matrix-independent sub-parts-per billion sensitive technique applied to diffusion studies in SiO₂-InP interfaces

Journal of Vacuum Science and Technology **A8** (1990), Seite 2318

[ARLINGHAUS 1997]

H. F. Arlinghaus, M. T. Spaar, R. C. Switzer, G. W. Kabalka

Imaging of Boron in Tissue at the Cellular Level for Boron Neutron Capture Therapy

Analytical Chemistry **69** (1997), Seite 3169

[ARLINGHAUS 2002]

H. F. Arlinghaus

Laser-SNMS

Surface and Thin Film Analysis (Hrsgb.: H. Bubert, H. Janett), Wiley-VCH, (2002), Seite 132

[BECKER 1991]

C. H. Becker

Laser Resonant and Nonresonant Photoionization of Sputtered Neutrals

Ion Spectroscopies for Surface Analysis (Hrsgb: A.W. Czanderna und D.M. Hercules), Plenum Press, New York (1991), Seite 273

[BENNINGHOVEN 1983]

A. Benninghoven

Some aspects of Secondary Ion Mass Spectrometry of organic compounds

International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics **53** (1983), Seite 85

[BENNINGHOVEN 1987]

A. Benninghoven, F. G. Rüdener & H. W. Werner

Secondary Ion Mass Spectrometry: Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications and Trends

Chemical Analysis **86**, John Wiley & Sons, New York (1987)

[BETZ 2004]

G. Betz and W. Husinsky

Modelling of cluster emission from metal surfaces under ion impact

Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A **362** (2004),

Seite 177

[BEUTEL 1991]

V. Beutel, G.L. Bahle, M. Kuhn and W. Demtröder

The ionization potential of Ag₂

Chemical Physics Letters **185** (1991), Seite 313

[BOESL 1982]

U. Boesl, H. J. Neusser, E. W. Schlag

Secondary excitation of ions in a multiphoton mass spectrometer

Chemical Physics Letters **87** (1982), Seite 1

[BREITMAIER 1994]

E. Breitmaier und G. Jung

Organische Chemie I - Grundlagen, Stoffklassen, Reaktionstypen

3. Auflage, Thieme-Verlag, Stuttgart (1994)

[BRÜNING 2004]

C. Brüning

Anwendung der Hauptkomponentenanalyse zur Auswertung massenspektrometrischer Untersuchungen an Proteinproben

Diplomarbeit im Fach Physik, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster (2004)

[BRÜNING 2006]

C. Brüning, S. Hellweg, S. Dambach, D. Lipinsky and H. F. Arlinghaus

Improving the interpretation of ToF-SIMS measurements on adsorbed proteins using PCA

Surface and Interface Analysis **38** (2006), Seite 191

[DAMBACH 2002]

S. Dambach

Analyse von gefriergebrochenen und gefriergetrockneten Zellkulturen mit TOF-SIMS und Laser-SNMS

Diplomarbeit im Fach Physik, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster (2002)

[DEIMEL 1989]

M. Deimel

Messung an einem Detektor zur Bestimmung von Nachweiswahrscheinlichkeiten hochmolekularer Polymerionen

Diplomarbeit im Fach Physik, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster (1989)

[DEMTRÖDER 1996]

W. Demtröder

Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle und Festkörper

Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1996)

[DENNIS 1972]

E. Dennis, R. J. Mac Donald

The energy spectra of sputtered ions

Radiation Effects **13** (1972), Seite 243

[GALLA 2006]

S. Galla

Einfluss unterschiedlicher Laserparameter auf die Photoionisierung und Photofragmentierung von Carbonsäuren in der Gasphase und nach Zerstäubung von Ag-Oberflächen

Diplomarbeit im Fach Physik, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster (2006)

[GEDANKEN 1982]

A. Gedanken, M. B. Robin, N. A. Kuebler

Nonlinear photochemistry in organic, inorganic, and organometallic systems

The Journal of Physical Chemistry **86** (1982), Seite 4096

[GÖRLING 2002]

C. Görling, U. Leinhos, K. Mann

Comparative studies of absorptance behaviour of alkaline-earth fluorides at 193 nm and 157 nm

Applied Physics B **74** (2002), Seite 259

[GUTSEV 2003]

G. L. Gutsev and C. W. Bauschlicher, Jr.

Chemical Bonding, Electron Affinity, and Ionization Energies of the Homonuclear 3d Metal Dimers

Journal of Physical Chemistry A **107** (2003), Seite 4755

[HAGENHOFF 1993]

B. Hagenhoff

Sekundärionenmassenspektrometrie an molekularen Oberflächenstrukturen

Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster (1993)

[HELD 2002]

A. Held, K.-P. Hinz, A. Trimborn, B. Spengler, O. Klemm

Chemical classes of atmospheric aerosol particles at a rural site in Central Europe during winter

Journal of Aerosol Science **33** (2002), Seite 581

[HELLWEG 2007]

S. Hellweg

Einfluss unterschiedlicher Primärionenparameter auf den Nachweis hybridisierter, markierungsfreier DNA mit der Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie

Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster (2007)

[HERMAN 2005]

P. R. Herman

F₂-Laser Microfabrication for Photonics and Biophotonics

Excimer Laser Technology (Hrsgb: D. Basting und G. Marowsky), Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg (2005), Seite 221

[HESSE 2005]

M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh

Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie

7. Auflage, Thieme-Verlag, Stuttgart (2005)

[HILDEMANN 1991]

L. M. Hildemann, F. R. Markowski, and G. R. Cass

Chemical Composition of Emission from Urban Sources of Fine Organic Aerosol

Environmental Science & Technologie **25** (1991), Seite 744

[HOFER 1991]

W. O. Hofer

Angular, Energy, and Mass Distribution of Sputtered Particles

Topics in Applied Physics: Sputtering by Particle Bombardment III (Hrsgb.: R. Behrisch, K. Wittmaack), Springer-Verlag, (1991), Seite 15

[HUDSON 1966]

R. D. Hudson, V. L. Carter, and J. A. Stein

An Investigation of the Effect of Temperatur on the Schumann-Runge Absorption Continuum of Oxygen, 1580-1950 Å

Journal of Geophysical Research **71**, 9 (1966), Seite 2295

[KAMPWERTH 1992]

G. Kampwerth

Flugzeit-Massenspektrometrie zerstäubter Atome und Moleküle mit Multiphotonenionisierung

Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster (1992)

[KOLLMER 1997]

F. Kollmer

Aufbau und Erprobung eines Flugzeitmassenspektrometers mit gitterlosem Reflexion

Diplomarbeit im Fach Physik, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster (1997)

[KOLLMER 2001]

F. Kollmer

Abbildende Nanobereichsanalyse mit der Flugzeitmassenspektrometrie zerstäubter Ionen (TOF-SIMS) und Neutralteilchen (Laser-SNMS)

Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster (2001)

[LANGEWISCH 2008]

G. Langewisch

Einsatz der Femtosekunden-Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie zur Bestimmung der Energieverteilung zerstäubter Neutralteilchen

Diplomarbeit im Fach Physik, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster (2008)

[LIPINSKY 1995]

D. Lipinsky

Sekundärionen- und Neutralteilchenmassenspektrometrie an oxidischen Dünnschichtsystemen

Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster (1995)

[MORENO 2006 A]

T. Moreno, X. Querol, A. Alastuey, M. Viana, P. Salvador, A. S. de la Campa, B. Artinano, J. de la Rosa, W. Gibbons

Variations in atmospheric PM trace metal content in Spanish towns: Illustrating the chemical complexity of the inorganic urban aerosol cocktail

Atmospheric Environment **40** (2006), Seite 6791

[MORENO 2006 B]

T. Moreno, X. Querol, A. Alastuey, S. Garcia dos Santos, W. Gibbons

Controlling influences on daily fluctuations of inhalable particles and gas concentrations: Local versus regional and exotic atmospheric pollutants at Puerollano, Spain

Atmospheric Environment **40** (2006), Seite 3207

[MORENO 2007]

T. Moreno, X. Querol, A. Alastuey, F. Ballester, W. Gibbons

Airborne particulate matter and premature death in urban Europe: the new WHO guidelines and the challenge ahead as illustrated by Spain

European Journal of Epidemiology **22** (2007), Seite 1

[MORTIMER 2003]

C. E. Mortimer, U. Müller

Chemie - Das Basiswissen der Chemie

8. Auflage, Thieme-Verlag, Stuttgart (2003)

[MÖLLER 2008]

J. Möller

Analysen kryopräparierter nicht-dehydrierter Probensysteme mit Hilfe eines neu entwickelten ToF-SIMS-Instruments mit integrierter Hochvakuumkryoschnittapparatur

Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster (2008)

[MÖLLERS 1996]

R. Möllers

Flugzeitmassenspektrometrische Untersuchungen zur Zerstäubung und Photoionisierung organischer Moleküle

Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster (1996)

[NIST 2008]

National Institute of Standards and Technology

Chemistry Webbook

Internet: <http://webbook.nist.gov/chemistry/> [07.11.2008]

[OSTENDORF 2000]

R. Ostendorf,

Quantitativer Nachweis in der Flugzeitmassenspektrometrie

Diplomarbeit im Fach Physik, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster (2000)

[PALLIX 1989]

J. B. Pallix, U. Schühle, C. H. Becker, and D. L. Huestis

Advantages of Single-Photon Ionization over Multiphoton Ionization for Mass Spectrometric Surface Analysis of Bulk Organic Polymers

Journal of Analytical Chemistry **61** (1989), Seite 805

[PETERSON 2002]

R. E. Peterson, B. J. Tyler

Analysis of organic and inorganic species on the surface of atmospheric aerosol using time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS)

Atmospheric Environment **36** (2002), Seite 6041

[PETERSON 2006]

R. E. Peterson, A. Nair, H. Shi, S. Dambach, H. Arlinghaus and B. J. Tyler

Characterization of Individual Atmospheric Aerosol Particles with SIMS and Laser SNMS

Applied Surface Science **252** (2006), Seite 7006

[ROGGE 1993]

W. F. Rogge, L. M. Hildemann, M. A. Mazurek, B.R.T. Simoneit, and G. R. Cass

Source of Fine Organic Aerosol. 3. Road Dust, Tire Debris, and Organometallic Brake Lining Dust: Roads as Sources and Sinks

Environmental Science & Technologie **27** (1993), Seite 1892

[RUTHERFORD 2008]

Rutherford: Erste Ionisierungsenergie

Internet: http://www.uniterra.de/rutherford/tab_liong.htm [26.11.2008]

[SAPPEY 1989]

A. D. Sappey, J. E. Harrington, and J. C. Weisshaar

Resonant two-photon ionization-photoelectron spectroscopy of Cu_2 : Autoionization dynamics and Cu_2^+ vibronic states

Journal of Chemical Physics **91** (1989), Seite 3854

[SCHNIEDERS 1999]

A. Schnieders

Quantitative Surface Analysis by Laser Postionization of Sputtered Neutrals
Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster (1999)

[SCHRÖDER 2006]

M. Schröder

Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie an Thiol self assembly Monolagen auf Gold
Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster (2006)

[SCHWEDE 1998]

B.-C. Schwede

Rechnerunterstützte Interpretation von SIMS-Spektren - Mustererkennende Bewertung von Spektrenähnlichkeit, Klassifizierung und Quantifizierung in korrelierten Systemen
Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster (1998)

[SCHWIENING 1998]

S. Schwiening

Mikrobieller Abbau von ^{14}C -markiertem Benz[a]pyren durch PAK-adaptierte Bakterienmischkulturen
Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen (1998)

[SOHN 2003]

S. Sohn

Untersuchung von auf Gold präparierten Alkanthiol-Self-Asseby-Schichten und ihrer Alterung mittels Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie
Diplomarbeit im Fach Physik, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster (2003)

[STIFTUNG WARENTEST 2006]

Stiftung Warentest

Ab(fall)verkauf
test 4 (2006), Seite 75

[SVANE 2005]

M. Svane, S. Janhäll, M. Hagström, M. Hallquist, J. B. C. Pettersson
On-line alkali analysis of individual aerosol particles in urban air
Atmospheric Environment **39** (2005), Seite 6919

[TERHORST 1989]

M. Terhorst

Aufbau und Erprobung eines Flugzeitmassenspektrometers für die Massenspektrometrie zerstäubter Neutralteilchen mit nicht-resonanter Laser-Nachionisierung

Diplomarbeit im Fach Physik, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster (1989)

[TERHORST 1994]

M. Terhorst

Laserionisierung und Flugzeitmassenspektrometrie zerstäubter Neutralteilchen: Grundlagen, Geräteentwicklung und Anwendung in der Oberflächen- und Mikrobereichsanalytik

Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster (1994)

[THOMPSON 1968]

M. W. Thompson

The Energy Spectrum of ejected Atoms during the High Energy Sputtering of Gold

Philosophical Magazine **18** (1968), Seite 377

[TYLER 2007]

B. J. Tyler, G. Rayal, D. G. Castner

Multivariate analysis strategies for processing Tof-SIMS images of biomaterials
Biomaterials **28** (2007), Seite 2412

[URBASSEK 2001]

H. M. Urbassek

Status of Cascade Theory

ToF-SIMS: Surface analysis by mass spectrometry (Hrsgb.: J.C. Vickerman, D. Briggs) IM Publications and Surface Spectra (2001), Seite 139

[VERING 2008]

G. Vering

Entwicklung einer Methodik zur Charakterisierung der Zusammensetzung des ionenbeschussinduzierten Sekundärteilchenflusses durch den Vergleich der Ausbeuteanteile photoinduzierter Ionenbildungsprozesse

Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster (2008)

[WAGNER 2004]

M. S. Wagner, D. J. Graham, B. D. Ratner, D. G. Castner

Maximizing information obtained from secondary ion mass spectra of organic thin films using multivariate analysis

Surface Science **570** (2004), Seite 78

[WITTMACK 1992]

K. Wittmaack

Basic Aspects of Sputter Depth Profiling

Practical Surface Analysis Volume 2 - Ion and Neutral Spectroscopy (Hrsgb.: D. Briggs, M. P. Seah) John Wiley & Sons (1992), Seite 105

[WUCHER 1993]

A. Wucher, M. Wahl and H. Oechsner

The mass distribution of sputtered metal clusters I. Experiment

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **83** (1993), Seite 73

[WUCHER 2001]

A. Wucher

Laser Postionization: Fundamentals

ToF-SIMS: Surface analysis by mass spectrometry (Hrsgb.: J.C. Vickerman, D. Briggs) IM Publications and Surface Spectra (2001), Seite 347

[WUCHER 2002]

A. Wucher

Formation of Clusters in Sputtering

Bulletin of the Russian Academy of Sciences **66** (2002), Seite 539

[YAMAMURA 1984]

Y. Yamamura

An empirical formula for angular dependence of sputtering yields

Radiation Effects **80** (1984), Seite 57

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schema der massenspektrometrischen Verfahren ToF-SIMS- und Laser-SNMS	6
2.2	Bereiche der chemischen Bindung zweier Atome	10
2.3	Energieverteilung an der Oberfläche als Funktion des Abstandes r . .	12
2.4	Ionisierungsschemata: RMPI, NRMPI, SPI	13
2.5	Elektronenübergänge innerhalb eines Moleküls	16
2.6	Jablonski-Diagramm	17
2.7	Molekülklassen nach GEDANKEN	18
2.8	PCA: zweidimensionaler Datensatz	24
2.9	π -Elektronensystem und Grenzstrukturen des Benzen-Moleküls	28
2.10	Fragmentierungsmuster des Pyrens	30
2.11	Fragmentierungsmuster des Anthracens und Naphthalins	31
2.12	Fragmentierungsmuster des Tropylium-Ions	32
2.13	Fragmentierungsmuster des Benzens	33
3.1	Schemazeichnung der Apparatur	34
3.2	Schematischer Ablauf des SNMS-Analysezyklus	40
3.3	Ionisierung der Elemente des Periodensystems durch SPI	42
3.4	Fotographie und Konstruktionszeichnung des Gesamtaufbaus	46
3.5	Fotographie: Kammer 2 des Strahlengangs	47
3.6	Fotographie: Kammer 1 des Strahlengangs	48
4.1	Diagramm: Transmittierte Pulsenergie in Abhängigkeit zum N_2 -Durchfluss	51
4.2	Messpunkte innerhalb des Strahlengangs	52
4.3	Diagramm: Transmittierte Energie an verschiedenen Positionen des Strahlengangs	53
4.4	Diagramm: Transmittierte Energie an dielektrischen Abschwächern .	55
5.1	Diagramm: <i>Detected yield</i> und wahrscheinlichste Geschwindigkeit untersuchter metallischer Modellsysteme	59
5.2	Laser-SNMS-Analysezyklus mit δ -Anteil des Primärionenpulses	61
5.3	Ionisierungsbereiche innerhalb des Extraktionsbereichs	61

5.4	Diagramm: Ausbeuten der Dimer-Signale der metallischen Modellsysteme	66
5.5	Diagramm: Ausbeute der Dimere als Funktion der <i>sputter yields</i>	67
5.6	Diagramm: Verhältnis der Dimere zu den atomaren Signalen	68
5.7	Diagramm: Ausbeute an Kupfer und kupferhaltigen Cluster-Signalen aus verschiedenen Kupfer-Legierungen	70
5.8	ToF-SIMS-Spektren an Pyren, Anthracen und Naphthalin	76
5.9	Laser-SNMS-Spektren an Pyren, Anthracen und Naphthalin	78
5.10	Diagramm: Pyren-Signale im Verlauf der Laserleistungsdichte bei 157 nm	80
5.11	Diagramm: Pyren-Signale im Verlauf der Laserleistungsdichte bei 193 nm	81
5.12	Diagramm: <i>Detected yields</i> der Pyren-Analysen	83
5.13	Diagramm: <i>Detected yields</i> der Anthracen-Analysen	84
5.14	Diagramm: <i>Detected yields</i> der Naphthalin-Analysen	85
5.15	Diagramm: Peakpattern $C_{10}H_x$ der Naphthalin-Analyse mit Laser-SNMS	88
5.16	Diagramm: Verhältnisse des Gesamtmoleküls zu C_6H_x bei 157 nm	89
5.17	Diagramm: Verhältnisse des Gesamtmoleküls zu C_6H_x bei 193 nm	91
5.18	Diagramm: PCA-Auswertung an molekularen Modellsystemen	96
5.19	Diagramm: Peakpattern $C_{14}H_x$ der Modellsysteme Pyren und Anthracen	100
5.20	Diagramm: Peakpattern $C_{10}H_x$ der Modellsysteme Pyren, Anthracen und Naphthalin	101
5.21	Diagramm: Peakpattern C_6H_x der Modellsysteme Pyren, Anthracen und Naphthalin	102
5.22	Marpel model 296 cascade impactor	104
5.23	Laser-SNMS-Analyse mit 157 nm an Aerosol-Partikel bei Raumtemperatur	106
5.24	MAF-Auswertung der Laser-SNMS-Analyse mit 157 nm an Aerosol-Partikel bei Raumtemperatur	108
5.25	MAF-Auswertung eines Ausschnitt der Laser-SNMS-Analyse mit 157 nm an Aerosol-Partikel bei Raumtemperatur	109
5.26	Laser-SNMS-Analyse mit 157 nm an gekühlten Aerosol-Partikel	111
5.27	ROIs der Partikelanalyse	111
5.28	Diagramm: Intensitätsverteilung der Peakgruppe $C_{16}H_x$ auf Partikeln	112
5.29	Diagramm: Intensitätsverteilung der Peakgruppe $C_{14}H_x$ auf Partikeln	113
5.30	Diagramm: Abgeschätzung der relative Anteile von Pyren und Anthracen an den Partikeln	115
5.31	Diagramm: Intensitätsverteilung der Peakgruppe $C_{10}H_x$ auf Partikeln	116

5.32 Diagramm: PCA-Auswertungen an molekularen Modellsystemen und ROIs auf Partikeln	117
5.33 MAF-Überlagerungsbild der Partikel-Analyse	119

Tabellenverzeichnis

2.1	Metallische Modellsysteme	26
2.2	Molekulare Modellsysteme	27
2.3	Mesomerieenergien der Aromaten	29
2.4	Chemisch-physikalische Eigenschaften der untersuchte molekulare Probensysteme	29
3.1	Kenndaten des UV-Lasersystems: Excimer-Laser LPX 120	39
3.2	Kenndaten des VUV-Lasersystems: Excimer-Laser LPF 200	42
5.1	Abschätzung maximaler Anteile im Ionisierungsvolumen	63
5.2	Intensivste Signale nachionisierter charakteristischer Fragmente und deren π -Elektronenanzahl	87
5.3	Pyren-Fragmentverhältnisse	92
5.4	Anthracen-Fragmentverhältnisse	93
5.5	Naphthalin-Fragmentverhältnisse	94
5.6	Größe der Partikel in den einzelnen Kaskaden des Impaktors	104
5.7	Abgeschätzte der relative Anteile von Pyren und Anthracen an den Partikeln	114

Danksagung

An dieser Stelle gilt mein Dank all denen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn PROF. DR. H. F. ARLINGHAUS danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit im Rahmen der Arbeitsgruppe anfertigen zu können, sowie die Bereitstellung der dafür erforderlichen umfangreichen finanziellen Mittel.

Frau PROF. DR. B. J. TYLER und DR. R. PETERSON von der Universität der West-Indis, Trinidad und Tobago, danke ich für die Anregungen zur Aufgabenstellung dieser Arbeit und die Präparation der Aerosol-Partikel.

Bei meinen Laborkollegen Herrn DR. J. MÖLLER, Herrn C. KRIEGESKOTTE und Herrn S. GALLA bedanke ich für die jahrelange freundschaftliche Zusammenarbeit.

Herrn DR. G. VERING danke ich für die vielen anregenden Diskussionen über Fragestellungen aller Art im Bereich der Laser-SNMS.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Arlinghaus danke ich für die kollegiale und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre. Besonderer Dank gilt hierbei den Kollegen Herrn DR. J. MÖLLER, Herrn DR. D. LIPINSKY, Herrn C. BRÜNING, Herrn S. GALLA, Herrn S. SOHN und Herrn T. RIETMANN für die ausführlichen Diskussionen und wertvollen Ratschläge bei allen Themen dieser Arbeit.

Ein besonderer Dank gilt dem gesamten Team der Feinmechanische Werkstatt unter der Leitung von Herrn W. DAVID und Herrn W. SPIEKERMANN, die durch ihre hervorragende Arbeit bei der Herstellung und Reparatur der mechanischen Gerätekomponenten einen großen Anteil am Gelingen meiner Arbeit hatten.

Der Elektronikwerkstatt ,insbesondere Herrn W. MAI, danke ich für die regelmäßigen Reparaturen aller elektronischer Komponenten.

Herrn H. WENSING danke ich für die stete Hilfsbereitschaft bei apparativen Problemen aller Art.

Frau Dr. A. Schmidt aus Arbeitsgruppe Oberflächenmagnetismus danke ich für ihre hilfreichen Kommentare.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinem gesamten Freundeskreis, insbesondere Herrn J. KORTMANN, Herrn U. STEINKAMP, Herrn DR. J. MÖLLER und Herrn C. BRÜNING für die stets freundschaftliche und moralische Unterstützung während des gesamten Studiums.

Meiner Freundin KATHRIN danke ich vor allem für das aufgebrachte Verständnis und die geduldige Unterstützung.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern sowie meiner Schwester MAIKE und meinem Schwager SASCHA, die mich während des gesamten Studiums jederzeit in jeder denkbaren Weise unterstützt haben.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Steffen Dambach
Geburtstag	28. September 1975
Geburtsort	Ankum
Eltern	Hans Dambach Elisabeth Dambach, geb. Pohlmann
Familienstand	ledig

Schulbildung

1981 – 1986	Grundschule Alfhausen
1986 – 1988	Orientierungsstufe Bersenbrück
1988 – 1995	Gymnasium Bersenbrück Abitur 1995

Zivildienst

Juli 1995 – Juli 1996	Malteser Hilfsdienst e.V. in Alfhausen
-----------------------	--

Studium

September 1996 – Februar 2002	Diplom-Studium im Fach Physik an der Universität Münster
20.02.2002	Physik-Diplom
seit März 2002	Promotionsstudium im Fach Physik an der Universität Münster

Berufliche Tätigkeiten

02.10.2000 – 28.02.2002	Studentische Hilfskraft am Physikalischen Institut der Universität Münster
01.03.2002 – 30.04.2005	Wissenschaftliche Hilfskraft der Klinik und Poliklinik für Mund- und Kiefer- Gesichtschirurgie des Universitätsklinikums Münster
01.05.2005 – 30.09.2008	Wissenschaftliche Hilfskraft am Physikalischen Institut der Universität Münster