

## Materiewelleninterferometrie ergänzt die Massenspektrometrie\*\*

Stefan Gerlich, Michael Gring, Hendrik Ulbricht, Klaus Hornberger,\* Jens Tüxen,  
Marcel Mayor\* und Markus Arndt\*

Die Massenspektrometrie ist eine leistungsfähige und etablierte Technik sowohl zur Bestimmung von Molekülmassen als auch zur Untersuchung von Molekülstrukturen und -eigenschaften. Bei nahezu allen Verfahren beruht dabei die Massenselektion auf der Verfügbarkeit von Ionen.<sup>[1]</sup> Wegen der schwachen Bindung vieler Moleküle und des beträchtlichen Energieeintrags während der Ionisation kann jedoch oft nicht ausgeschlossen werden, dass der Prozess der Ionisation selbst die ursprüngliche Verbindung verändert oder gar zerstört.

Es ist daher wichtig, Methoden zu entwickeln, die uns helfen, die ursprünglich neutralen Teilchen noch vor dem Ionisationsprozess in der Gasphase zu identifizieren. Für die Analyse von festen oder flüssigen Proben gibt es eine Reihe von Verfahren. Wenn aber die Möglichkeit besteht, dass im Verlauf des Verdampfungsprozesses Molekülseitenketten verloren gehen, so ist die eindeutige Identifizierung des fliegenden, neutralen Objekts mit der konventionellen Massenspektrometrie äußerst anspruchsvoll.<sup>[2]</sup>

In solchen Fällen ist die Materiewellenbeugung ein zusätzliches Hilfsmittel: Die De-Broglie-Wellenlänge  $\lambda$  eines Moleküls [Gl. (1)] ist umgekehrt proportional zu dessen Masse  $m$  und Geschwindigkeit  $v$ ; aus dem Fernfeld-Beugungsbild lässt sich daher direkt Information über die Masse gewinnen. Angewendet wurde diese Idee bereits für den Nachweis der Existenz des schwach gebundenen Heliumdimers<sup>[3]</sup> und in ähnlicher Weise auch mit heißen Fullererenen<sup>[4]</sup>

bei De-Broglie-Wellenlängen von  $\lambda = 2\text{--}5 \text{ pm}$ . Für massive Teilchen ist die Wellenlänge in der Regel allerdings zu klein, und die Anforderungen an die Strahlkollimation sind zu hoch, als dass dieser direkte Zugang noch experimentell möglich wäre.

$$\lambda = h/(mv) \quad (1)$$

Die Quantenkohärenz sehr großer und komplexer Moleküle kann jedoch auch in Nahfeldverfahren wie der Talbot-Lau-Interferometrie untersucht werden.<sup>[5,6]</sup> Eine aktuelle Erweiterung dieses Designs – das Kapitza-Dirac-Talbot-Lau-Interferometer (KDTLI) – verspricht sogar, für Teilchen von bis zu 1000000 amu anwendbar zu sein.<sup>[7]</sup>

Wir demonstrieren hier, wie dieses neue Interferometer als Ergänzung in der Massenspektrometrie in Situationen eingesetzt werden kann, in denen die Moleküle entweder in der Strahlquelle oder während der Ionisation fragmentieren können. Unsere Methode fußt auf der Tatsache, dass die Polarisierbarkeit eines Moleküls oft ein guter Indikator für die Zahl seiner Konstituenten ist. Im KDTL-Interferometer wird die Sichtbarkeit der Interferenzstreifen nicht nur vom Polarisierbarkeit/Masse-Verhältnis bestimmt, das auch klassischen Deflektometern zugänglich ist,<sup>[8]</sup> sondern zusätzlich auch von der absoluten Polarisierbarkeit. Dies ermöglicht es uns, Probleme zu studieren, die den klassischen Methoden nicht zugänglich sind. Ein Beispiel hierfür ist die Untersuchung eines Polymers, dessen Polarisierbarkeit/Masse-Verhältnis von demjenigen seiner Fragmente nicht unterscheidbar ist.

Den allgemeinen experimentellen Aufbau haben wir bereits in einer früheren Publikation ausführlich beschrieben.<sup>[7]</sup> Wie in Abbildung 1 gezeigt, wird in einer effusiven Quelle ein Molekularstrahl erzeugt, dessen Geschwindigkeit durch die Begrenzung seiner Flugbahn auf eine festgelegte Wurfsparabel eingeschränkt wird. Die Detektion erfolgt in einem Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) durch Elektronenstoßionisation.

Der Eintritt in das Interferometer wird durch das  $\text{SiN}_x$ -Nanogitter G1 definiert, dessen 100 nm schmalen Öffnungen sich mit einer Periode von 266 nm wiederholen. Darauf folgt das von einer stehenden Lichtwelle gebildete Gitter G2. Zur Erzeugung des Lichtgitters dient ein grüner Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm, der auf eine elliptische Strahltaille von  $850 \times 20 \mu\text{m}^2$  (Höhe  $\times$  Breite) fokussiert wurde. Die Beugung innerhalb der Spalte von G1 führt zu einer Delokalisierung der molekularen Schwerpunktswellenfunktion über einen Bereich von ungefähr 1  $\mu\text{m}$  am Ort des Gitters G2 – so, wie es für die Vielstrahlinterferenz erforderlich ist. Die stehende Lichtwelle fungiert dabei als Phasengitter für die

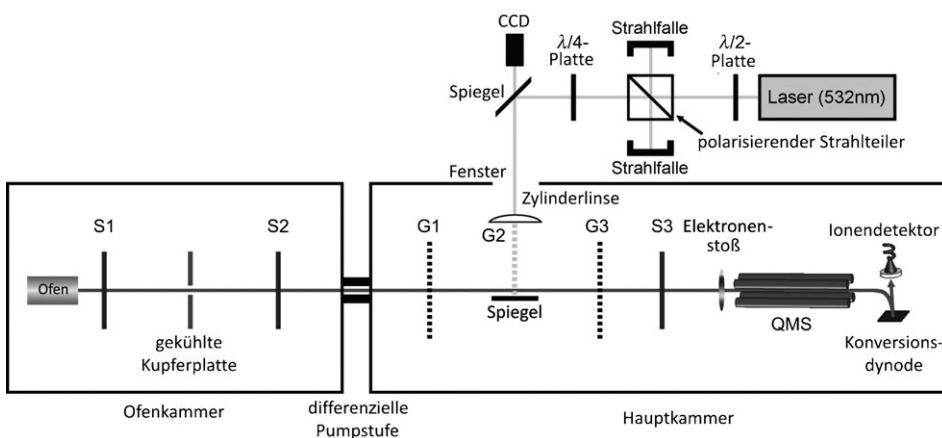
[\*] Dr. K. Hornberger  
Arnold Sommerfeld Center for Theoretical Physics  
Ludwig-Maximilians-Universität München  
Theresienstraße 37, 80333 München (Deutschland)  
Fax: (+49) 89-2180-4154  
E-Mail: klaus.hornberger@physik.lmu.de

J. Tüxen, Prof. M. Mayor  
Departement Chemie, Universität Basel  
St. Johannsring 19, 4056 Basel (Schweiz)  
Fax: (+41) 61-267-1016  
E-Mail: marcel.mayor@unibas.ch

Prof. M. Mayor  
Forschungszentrum Karlsruhe (Deutschland)  
S. Gerlich, M. Gring, Dr. H. Ulbricht, Prof. M. Arndt  
Fakultät für Physik, Universität Wien  
Boltzmanngasse 5, 1090 Wien (Österreich)  
Fax: (+43) 1-4277-9512  
E-Mail: markus.arndt@univie.ac.at  
Homepage: <http://www.quantum.at>

Dr. H. Ulbricht  
University of Southampton (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde unterstützt vom FWF im Rahmen der Programme SFB F15, START Y177 und COQUIS, dem Schweizerischen Nationalfonds und dem ESF-EuroQuasar-Programm MIME.



**Abbildung 1.** Die Moleküle werden in einem Ofen (links) sublimiert, um einen Molekularstrahl zu bilden. Sie fliegen durch das Kapitza-Dirak-Talbot-Lau-Interferometer, das aus einem optischen (G2) und zwei mechanischen Gittern (G1, G3) besteht. Die Spalte S1, S2 und S3 beschränken die Höhe des Molekularstrahls und fungieren als vibrationsfreie Geschwindigkeitsfilter. Die Moleküle werden durch Elektronenstoß ionisiert und in einem Quadrupol-Massenspektrometer gezählt.

Moleküle.<sup>[9]</sup> Das elektrische Feld  $E$  [Gl. (2)] erzeugt ein positionsabhängiges Potential  $W$  [Gl. (3)], das der transmittierten Materiewelle wiederum eine positionsabhängige Phasenmodulation aufprägt. Unter unseren experimentellen Bedingungen entwickelt sich das an G2 erzeugte molekulare Phasenmuster bis zum dritten Gitter G3 in ein sinusförmiges Dichtemuster  $S(x)$ . Dieses wird dann nachgewiesen, indem man die Nanomaske G3 über den strukturierten Molekularstrahl fährt und dabei alle transmittierten Moleküle im QMS-Detektor zählt. Die Sichtbarkeit (Kontrast)  $V$  der Interferenzstreifen wird aus der Modulation des transmittierten Signals entsprechend Gleichung (4) bestimmt. Der absolute Wert und insbesondere die funktionale Form des Interferenzkontrasts in Abhängigkeit von der Laserleistung werden durch die Masse und die skalare optische Polarisierbarkeit  $\alpha_L$  des interferierenden Teilchens bestimmt.

$$E = E_0 \sin^2(x) \quad (2)$$

$$W = -1/2\alpha_L E^2(x) \quad (3)$$

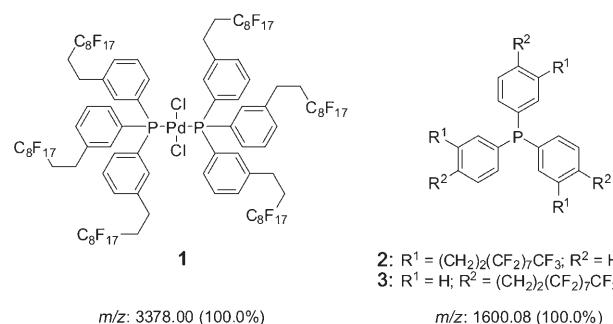
$$V = (S_{\max} - S_{\min}) / (S_{\max} + S_{\min}) \quad (4)$$

Wir nutzten diesen Zusammenhang, um eine Fragmentanalyse des in Abbildung 2 dargestellten perfluoralkylierten Palladiumkomplexes **1** ( $C_{96}H_{48}Cl_2F_{102}P_2Pd$ ; CAS-Nr.: 343343-17-9, Reinheit 90 %) vorzunehmen. Dieser wurde als Pd-Katalysator für Kreuzkupplungen in fluorierten Medien entwickelt.<sup>[10,11]</sup> Das intakte Molekül hat eine Masse von 3378.5 amu. Im Quadrupol-Massenspektrometer finden wir jedoch hauptsächlich eine Verbindung der Masse 1601 amu, was auch der Masse des Triphenylphosphinliganden **2** ( $C_{48}H_{24}F_{51}P$ ) entspricht.

KDTLI-Interferometrie ermöglicht uns nun die Beantwortung der Frage, ob die offensichtliche Fragmentierung schon in der Quelle stattfindet oder ob sie erst durch die Elektronenstoßionisation verursacht wird. Unsere Anord-

nung ermöglicht die Bestimmung der dynamischen Polarisierbarkeit  $\alpha$ , die für die intakten Moleküle um einen Faktor zwei größer ist als für das Fragment, während  $\alpha/m$  weitestgehend gleich bleibt.

Bei einer Wellenlänge weitab jeglicher optischen Resonanz kann die dynamische Polarisierbarkeit gut durch die statische Polarisierbarkeit angenähert werden. Eine numerische Hartree-Fock-Simulation mit Gaussian 03W,V6<sup>[12]</sup> und dem Basissatz 3-21G ergibt eine statische Polarisierbarkeit von  $66 \text{ \AA}^3$  für den fluoralkylfunktionalisierten Triphenylphosphinliganden **2** bei 1601 amu.



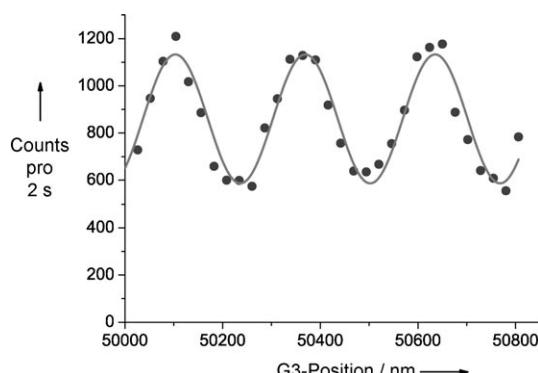
**Abbildung 2.** Strukturformeln des Pd-Komplexes **1** ( $C_{96}H_{48}Cl_2F_{102}P_2Pd$ ; 3378.52 amu) sowie der Liganden **2** und **3** ( $C_{48}H_{24}F_{51}P$ ; 1600.60 amu).

Wir erwarten in etwa den doppelten Wert für den intakten Pd-Komplex **1** bei 3379 amu.

Ein intensiver Molekularstrahl wird typischerweise bei einer Temperatur von  $237^\circ\text{C}$  erzeugt. Etwa 200 mg der Verbindung verdampfen in sechs Stunden durch einen  $0.2 \times 2 \text{ mm}^2$  großen Spalt. Abbildung 3 zeigt ein typisches Quanteninterferogramm, das bei einer mittleren Geschwindigkeit der Moleküle von  $116 \text{ m s}^{-1}$  und einer Geschwindigkeitsbreite  $\Delta v/v = 18\%$  (Standardabweichung) aufgenommen wurde.

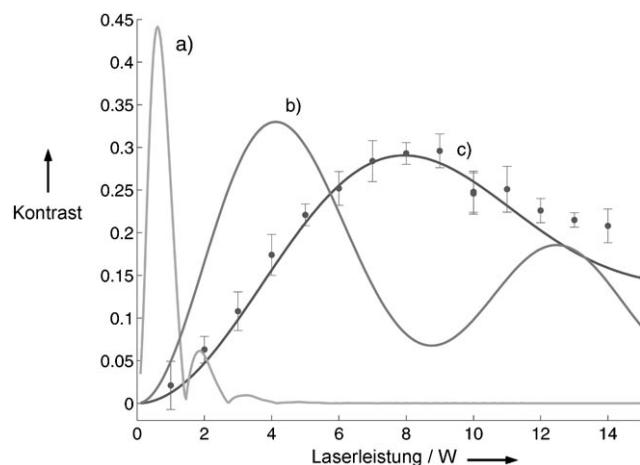
Die Quanteneigenschaften des Pd-Komplexes **1** sind auch deshalb von besonderem Interesse, weil die Masse von 3379 amu etwa doppelt so groß ist wie die des fluorierten Buckminster-Fulleren-Derivats  $C_{60}F_{48}$  (1632 amu) – dies ist der bisherige Massenrekord bei Materiewellenexperimenten.<sup>[13]</sup> Bereits Interferenz mit **2** (1601 amu) alleine käme bereits gut an die bestehende Bestmarke heran, dies aber mit nun deutlich verbessertem Kontrast. Eine Polarisierbarkeitsanalyse kann also auch entscheiden, ob unsere Interferenzbilder den bisherigen Massenrekord egalisieren oder gar verdoppeln.

Anders als bei der Fernfeldbeugung<sup>[2]</sup> sind die Abstände der Beugungsstreifen in einem Talbot-Lau-Interferometer



**Abbildung 3.** Quanteninterferogramm von **1**, aufgenommen bei einer Masse von 1601 amu.

ausschließlich durch den experimentellen Aufbau vorgegeben und enthalten keine Information über die Masse. Der Interferenzkontrast hingegen ist ein klarer Indikator für Masse und Polarisierbarkeit, besonders dann, wenn die Sichtbarkeit in Abhängigkeit von der Leistung  $P$  des beugenden Lasers aufgetragen wird (Abbildung 4).



**Abbildung 4.** Abhängigkeit des Kontrastes  $V$  der Interferenzstreifen von der Leistung des Gitterlasers. ●: experimentelle Werte; a) klassische Erwartung für  $m = 1601$  und  $\alpha = 66 \text{ \AA}^3$ ; b) Vorhersage für  $m = 3378$  amu und  $\alpha = 132 \text{ \AA}^3$ ; c) Vorhersage für  $m = 1601$  amu und  $\alpha = 66 \text{ \AA}^3$ . Die gute Übereinstimmung zwischen der quantenmechanischen Erwartung und dem Experiment ermöglicht eine eindeutige Zuordnung des Moleküls.

Die Messpunkte sind mit gefüllten Kreisen gekennzeichnet, wobei jeder Punkt dem Mittelwert von drei aufeinander folgenden Messungen und der Fehlerbalken der Standardabweichung entspricht. In derselben Abbildung ist das Ergebnis einer rein klassischen Simulation für das Fragment aufgetragen. Dabei werden die Moleküle als Billardkugeln im Einfluss eines äußeren Potentials betrachtet (a). Dieses Modell kann die experimentellen Resultate nicht erklären. Das Gleiche gilt für ein Quantenmodell, das die Masse und Polarisierbarkeit des intakten Moleküls zugrunde legt (b). Verwendet man dagegen die Masse und Polarisierbarkeit des Liganden **2** – das wahrscheinlichste Fragment des Pd-Komplexes **1** –, so stimmt das Quantenmodell (c) sehr gut mit den experimentellen Daten überein. Dies bedeutet, dass sich die Fragmente bereits vor dem ionisierenden Elektronenstoß gebildet haben müssen, und lässt auf eine Fragmentierung von **1** schon während der Strahlbildung schließen.

Zur Bestätigung der Hypothese, derzufolge die Fragmentierung des Pd-Komplexes **1** schon in der Quelle erfolgt, wurden zwei experimentelle Ansätze verfolgt: Beim ersten Ansatz wurden der intakte Pd-Komplex **1** sowie die bereits sublimierten und an einer gekühlten Kupferplatte aufgefangenen Teilchen chemisch analysiert (siehe Abbildung 1); gründliches Waschen der Kupferplatten mit Hexafluorbenzol lieferte das Material dafür. Eine qualitative Analyse wurde mit  $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie sowie mit MALDI-ToF-Massenspektrometrie durchgeführt. Während die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren beider Proben einander glichen und uns nur die Feststellung des Vorhandenseins der  $1\text{H}, 1\text{H}, 2\text{H}, 2\text{H}$ -Tetrahydroperfluordekanetten ermöglichten, deuteten geringfügige Variationen in der aromatischen Region der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bereits darauf hin, dass es sich um zwei verschiedene Verbindungen handelt. Ausgeprägte Unterschiede wurden schließlich in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren beider Proben beobachtet: Während bei **1** das  $^{31}\text{P}$ -Signal bei  $\delta = 20.9$  ppm lag,<sup>[10]</sup> wies die mit der Kupferplatte aufgefangene Probe einen Wert von  $\delta = 10.8$  ppm auf. Folglich handelt es sich bei den sublimierten Teilchen der Materiewelle nicht um den intakten Pd-Komplex **1**, sondern vielmehr um ein Fragment davon. Beide Proben lieferten ein zusätzliches Signal bei  $\delta = -79.2$  ppm, das von einer leichter sublimierbaren Verunreinigung stammt. Eine weitere Analyse des aufgefangenen Materials mit MALDI-ToF-Massenspektrometrie ergab ein starkes Signal bei  $m/z = 1618$  amu, was dem Wasseraddukt des Triphenylphosphinliganden **2** entspricht. Die chemische Analyse untermauert somit die Vermutung, dass **1** schon während der Sublimation fragmentiert.

Um diese Befunde unabhängig zu bestätigen, wurde das Interferenzexperiment mit dem Triphenylphosphinderivat **3** wiederholt (CAS-Nr.: 325459-92-5, Reinheit 97%), einem kommerziell verfügbaren Strukturisomer von **2**. Dabei wurden die gleichen Einstellungen der Quelle, der Ionisation und des Spektrometers wie beim vorhergehenden Interferenzexperiment verwendet. Das Molekül wurde bei seiner vollen Masse von 1601 amu detektiert. Als Strukturisomer von **2** zeigte **3**, wie erwartet, die gleichen Interferenzkurven und dieselbe Abhängigkeit von der Laserleistung wie das detektierte Molekül des ursprünglichen Experiments, bei dem **1** als Quellenmaterial verwendet wurde. Wir können daraus eindeutig auf den Zerfall der Moleküle schon vor oder während der Verdampfung folgern und den Elektronenstoß als Ursache ausschließen.

Unsere Experimente demonstrieren die analytischen Möglichkeiten des neuen Kapitza-Dirac-Talbot-Lau-Interferometers. Das Instrument ermöglicht die Untersuchung der Eigenschaften neutraler Teilchen im freien Flug, noch bevor sie dem möglicherweise störenden Nachweis- und Ionisationsprozess ausgesetzt werden. Es kann daher als eine interessante Ergänzung in der Massenspektrometrie dienen. Zukünftige Arbeiten werden darauf abzielen, derartige Experimente auf weitere, noch komplexere Moleküle auszudehnen,

und sich dabei auch mit der Untersuchung der Rolle anderer Moleküleigenschaften befassen. Dazu gehören z. B. all diejenigen Eigenschaften, die mit verschiedenen strukturellen oder räumlichen Isomeren, aber auch mit elektrischen oder magnetischen Momenten verknüpft sind.

Eingegangen am 24. April 2008  
Online veröffentlicht am 15. Juli 2008

**Stichwörter:** Fluorierte Liganden · Interferometrie · Laserspektroskopie · Massenspektrometrie · Molekulare Quantenoptik

- 
- [1] E. de Hoffmann, V. Stroobant in *Mass Spectrometry: Principles and Applications*, Wiley, Chichester, **2007**.
  - [2] R. Antoine, I. Compagnon, D. Rayane, M. Broyer, P. Dugourd, N. Sommerer, M. Rossignol, D. Pippen, F. C. Hagemeister, M. F. Jarrold, *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 5512–5516.
  - [3] W. Schöllkopf, J. P. Toennies, *Science* **1994**, *266*, 1345–1348.
  - [4] M. Arndt, O. Nairz, J. Voss-Andreae, C. Keller, G. V. der Zouw, A. Zeilinger, *Nature* **1999**, *401*, 680–682.
  - [5] J. F. Clauser, S. Li, *Phys. Rev. A* **1994**, *49*, R2213.
  - [6] B. Brezger, L. Hackermüller, S. Uttenthaler, J. Petschinka, M. Arndt, A. Zeilinger, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 100404.
  - [7] S. Gerlich, L. Hackermüller, K. Hornberger, A. Stibor, H. Ulbricht, M. Gring, F. Goldfarb, T. Savas, M. Müri, M. Mayor, M. Arndt, *Nat. Phys.* **2007**, *3*, 711–715.
  - [8] R. Antoine, P. Dugourd, D. Rayane, E. Benichou, M. Broyer, F. Chandeson, C. Guet, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 9771–9772.
  - [9] O. Nairz, B. Brezger, M. Arndt, A. Zeilinger, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 160401.
  - [10] S. Schneider, W. Bannwarth, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4293–4296; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4142–4145;
  - [11] S. Schneider, W. Bannwarth, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 735–742.
  - [12] Gaussian03 (Revision A.1), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **2003**.
  - [13] L. Hackermüller, S. Uttenthaler, K. Hornberger, E. Reiger, B. Brezger, A. Zeilinger, M. Arndt, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 090408.