

Die Welleneigenschaft schwerer Moleküle – und ihre Anwendung in der Massenspektrometrie

Karl-Otto Greulich*

Massenspektrometrie · Materiewellen ·
Welle-Teilchen-Dualismus

Atome, Moleküle oder sogar ganze Festkörper sind nicht so starr, wie dies oft angenommen wird. Ihre quantenmechanische Beschreibung als Oszillatoren ist nicht nur ein mathematischer Kniff – sie ist vielmehr physikalische Realität. Ein beeindruckendes Beispiel hierfür ist die Tatsache, dass eine Kupferoberfläche, wenn sie durch einen Ring (Koralle) von 48 Eisenatomen eingeschlossen wird, deutliche Welleneigenschaften zeigt (Abbildung 1).^[1]

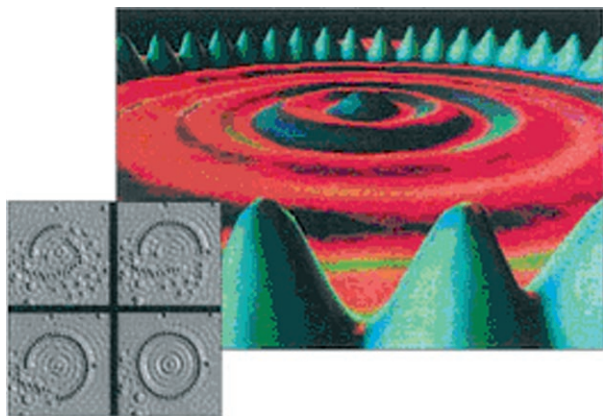


Abbildung 1. Die Welleneigenschaften einer Kupferoberfläche. Mit einer Nanospitze wird ein Ring („Quantenkoralle“) aus 48 Eisenatomen aufgebaut. Die Kupfer(111)-Oberfläche zeigt eindeutig Wellencharakter. Die Schwarzweißaufnahmen stammen von einem Rastertunnelmikroskop; das Farbbild ist eine graphische Veranschaulichung. Wiedergabe aus Lit. [1].

Welleneigenschaften konnten nicht nur für Atome, sondern auch, in einer Art Doppelspaltexperiment, z. B. für C₆₀-Fullerene nachgewiesen werden.^[2,3] Überraschenderweise ist dies nicht lediglich eine quantenmechanische Kuriosität, sondern hat auch eine praktische Anwendung in der Massenspektrometrie eines perfluoralkylierten Palladiumkomplexes gefunden.^[4] Die Nutzung der Welleneigenschaften von Molekülen ist dann besonders sinnvoll, wenn man bei mas-

senspektrometrischen Untersuchungen ohnehin nur Fragmente, nicht aber das intakte Molekül findet. In der konventionellen Massenspektrometrie ist dann oft nicht klar, ob die Fragmentierung während der Präparation des Molekularstrahls oder in einem späteren Stadium erfolgt ist, z. B. nach der Massenselektion, wenn das Molekül für die nachfolgende Bestimmung im Ionendetektor ionisiert wird.

Die (De-Broglie-)Wellenlänge eines Objekts mit der Masse m ergibt sich aus Gleichung (1), wobei h die Planck-Konstante und v und m seine Geschwindigkeit bzw. Masse sind. Eine Folge der De-Broglie-Welleneigenschaften ist, dass Atome oder Moleküle gebeugt werden, wenn sie ein Gitter durchlaufen. In der Praxis ist es aber schwierig, ein geeignetes Gitter zu bauen, da typische De-Broglie-Wellenlängen für große Moleküle im Pikometerbereich liegen.

$$\lambda = h/(v m) \quad (1)$$

Es gibt aber einen Weg aus diesem Dilemma: die Nahfeldbeugung. Diese lässt sich im Talbot-Lau-Interferometer (TLI) realisieren, das im Wesentlichen eine Kombination aus drei identischen Gittern darstellt. In einem solchen Nahfeldinterferometer können Gitterkonstanten von einigen hundert Nanometern (hier 266 nm) verwendet werden, um De-Broglie-Welleneigenschaften im Pikometerbereich zu messen. Ein solches Interferometer kann in einen Molekularstrahl eingebracht werden und kann dann die Welleneigenschaften des entsprechenden Moleküls anzeigen. Allerdings ist der Bereich der De-Broglie-Wellenlängen, den man mit drei mechanischen Gittern messen kann, sehr eng.

Es wird eine Modifikation benötigt: Das mittlere mechanische Gitter wird durch ein Gitter aus Licht ersetzt. Dieses wird als stehende Welle mit einer Periode von 266 nm von einem Laser mit einer Arbeitswellenlänge von 532 nm erzeugt. Die stehende Welle entspricht einem periodischen Potential, das auf polarisierbare Moleküle als Beugungsgitter wirkt, und beruht auf dem Kapitza-Dirac-Effekt; daher heißt das komplette System Kapitza-Dirac-Talbot-Lau-Interferometer.^[5] Das Lichtgitter bewirkt eine Phasenverschiebung von Φ_{\max} der De-Broglie-Materiewelle [Gl. (2), α_L : Polarisier-

$$\Phi_{\max} \approx \alpha_L P/v_z \quad (2)$$

erbarkeit des Moleküls, P : Leistung des Lichtgitter erzeugenden Lasers, v_z : Geschwindigkeit des Moleküls durch das

[*] K.-O. Greulich
Fritz-Lipmann-Institut
Beutenbergstraße 11, 07745 Jena (Deutschland)
E-Mail: kog@fli-leibniz.de

Interferometer]. Kenntnis von Φ_{\max} würde Information über die Größen α_L und v_z geben, die beide mit dem Molekulargewicht zusammenhängen. Leider kann die Phase Φ_{\max} allerdings nicht direkt gemessen werden; sie kann aber in Intensität umgewandelt werden, die periodisch mit dem Abstand L zwischen dem zweiten (Licht-)Gitter und dem dritten, mechanischen Gitter variiert, ähnlich wie bei der Phasenkontrastmikroskopie. Das Intensitätssignal S folgt einem recht komplexen Gesetz (der Phasenraumtheorie des Talbot-Lau-Interferometers). Wenn aber nur schwache Absorption auftritt, vereinfacht sich dieses näherungsweise aber zu Gleichung (3).

$$S \approx (1 - \Phi_{\max} \sin L) J_2(P) \quad (3)$$

Hierbei ist J_2 eine Bessel-Funktion. Anders als bei Fernfeld-Beugungsexperimenten^[6] wird bei der Talbot-Lau-Interferometrie der Beugungsringabstand, d.h. im Wesentlichen die Wellenlänge L des Sinus, durch Apparateparameter bestimmt und gibt keine Information über die Masse des gebeugten Moleküls. Dagegen gibt die Sichtbarkeit der Beugungsringe (Kontrast), berechenbar aus Minima und Maxima der Sinusfunktion als $(S_{\max} - S_{\min}) / (S_{\max} + S_{\min})$, Information über die Masse und die Polarisierbarkeit. Der Kontrast kann aus einem S - L -Diagramm (Abbildung 2, oben) bestimmt werden. Nachfolgend liefert ein Kontrast-Leistungs-Diagramm des Lasers für das Lichtgitter G2 (Abbildung 2, unten) die gesuchte Information über das Molekül.

In Lit. [4] wird dies genutzt, um den perfluoralkylierten Palladiumkomplex $[\text{PdC}_{96}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{F}_{102}\text{P}_2]$ (3378.5 amu) zu analysieren. Der obere Teil von Abbildung 2 zeigt die sinusförmige Abhängigkeit der Zählrate von der Position des mechanischen Gitters G3. Der untere Teil von Abbildung 2 gibt die theoretische Abhängigkeit des Kontrasts von der Laserleistung für Lichtgitter G2 für drei Fälle: a) klassische Berechnung unter der Annahme, dass die Moleküle harte Kugeln sind für $m = 1600$ amu und $\alpha_L = 66 \text{ \AA}^3$; b) Berechnung mit der Phasenraumtheorie des Talbot-Lau-Interferometers für 3378.5 amu und $\alpha_L = 132 \text{ \AA}^3$. Keine der beiden Rechnungen stimmt mit den experimentellen Daten überein. Dagegen erhält man eine gute Übereinstimmung mit 1601 amu und $\alpha_L = 66 \text{ \AA}^3$ (c). Diese Masse gilt für $\{\text{C}_{48}\text{H}_{24}\text{F}_{51}\text{P}\}$, ein Fragment des ursprünglichen Moleküls. Eine Masse von 1601 amu war auch mit konventioneller Massenspektrometrie gefunden worden – dort konnte aber nicht lokalisiert werden, wo im Experiment die Fragmentierung aufgetreten war. Bei der Materiewellen-Massenspektrometrie ist dagegen klar, dass die Fragmentierung bereits früh während der Präparation der Molekularstrahls aufgetreten sein muss, bevor der Komplex das massenseparierende Dreifachgitter erreicht hat, und nicht während der Ionisierung nach Durchlaufen des Massenseparators.

Diese Arbeit erweitert um einen die analytischen Möglichkeiten der Massenspektrometrie; zum anderen zeigt sie, dass Anwendungen auf der Grundlage der Welleneigenschaften von Materie (die für viele noch eher in der Nähe der Philosophie angesiedelt sein mögen) nun nicht mehr fern

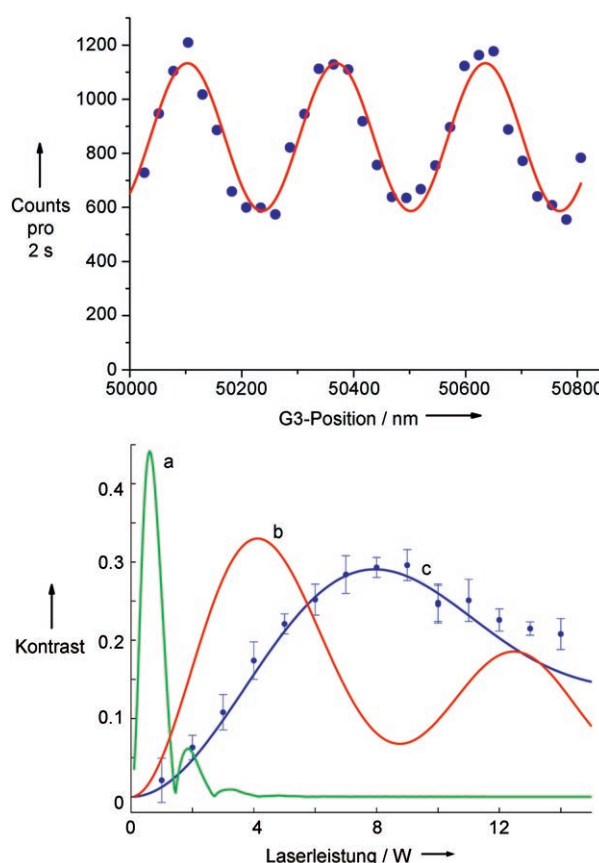


Abbildung 2. Oben: Intensität S (Zählrate) als Funktion des Abstands L der beiden Gitter G2 und G3 des Dreigitter-Interferometers. Die Achse für die G3-Position umfasst nur 800 nm. Aus den Minima und Maxima der Sinusfunktion kann die Sichtbarkeit V (Kontrast) berechnet werden. Unten: Kontrast als Funktion der Laserleistung für Gitter G2. Kurve (a), die sich ergibt, wenn man die Moleküle als harte Kugeln betrachtet, ist weit entfernt von den experimentellen Daten. Nur Kurve (c) für $\text{C}_{48}\text{H}_{24}\text{F}_{51}\text{P}$ als De-Broglie-Welle ist in Einklang mit den experimentellen Daten.

sind. Sogar ein kommerziell erhältliches De-Broglie-Materiewellen-Massenspektrometer ist denkbar.

Online veröffentlicht am 11. September 2008

- [1] D. Eigler IBM <http://www.almaden.ibm.com/vis/stm/stm.htm>. Druckversion in: R. F. Service, *Science* **2000**, 290, 1524–1531. Originalarbeit: M. F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. Eigler, *Science* **1993**, 262, 218–220.
- [2] M. Arndt, O. Nairz, J. Vos-Andrae, C. Keller, G. van de Zouw, A. Zeilinger, *Nature* **1999**, 401, 680–682.
- [3] K. O. Greulich, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4412–4414; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4242–4244.
- [4] S. Gerlich, M. Gring, H. Ulbricht, K. Hornberger, J. Tüxen, M. Mayor, M. Arndt, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 6290–6293; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6195–6198.
- [5] 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.
- [6] R. Antoine, P. Dugourd, D. Rayane, E. Benichou, M. Broyer, F. Chandezon, C. Guet, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 9771–9772.