
3D Velocity Mapping:
Vollständige Charakterisierung
der bimolekularen Reaktion
 $O(^1D) + N_2O \rightarrow NO + NO$

Niels Gödecke

3D Velocity Mapping:
Vollständige Charakterisierung
der bimolekularen Reaktion
 $O(^1D) + N_2O \rightarrow NO + NO$

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von Niels Gödecke
aus Wolfsburg

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2008
Zugl.: (TU) Braunschweig, Univ., Diss., 2008
978-3-86727-577-4

1. Referent: Professor Dr. Karl-Heinz Gericke
2. Referent: Professor Dr. Peter Jomo Walla
eingereicht am: 30.01.2008
mündliche Prüfung (Disputation) am: 31.03.2008

Druckjahr 2008

Diese Dissertation entstand an der Technischen Universität Braunschweig, Fakultät für
Lebenswissenschaften

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2008
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen
Telefon: 0551-54724-0
Telefax: 0551-54724-21
www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung
des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile
daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie)
zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2008
Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86727-577-4

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

L. SCHÄFER, N. GÖDECKE, O. OTT, C. MAUL, K.-H. GERICKE, P. S. SHTERNIN, E. V. ORLENKO, O. S. VASYUTINSKII: *Recoil velocity-dependent spin-orbit state distribution of chlorine photofragments*. J. Chem. Phys. (2004), 301(2-3), 213

A. I. CHICHININ, P. S. SHTERNIN, N. GÖDECKE, S. KAUCZOK, C. MAUL, O. S. VASYUTINSKII, K.-H. GERICKE: *Intermediate state polarization in multiphoton ionization of HCl*. J. Chem. Phys. (2006) 125(3), 034310/1

C. MAUL, S. KAUCZOK, N. GÖDECKE, K.-H. GERICKE, R. DELMDAHL: *Atomares 3D-Imaging mit dem gepulsten Farbstofflaser*. Physik Journal (2007) 3, 88

Tagungsbeiträge

A. I. CHICHININ, K.-H. GERICKE, N. GÖDECKE, O. OTT, C. MAUL: *Direct observation of three dimensional product momentum distribution of S₂Cl₂ and star-like molecules SOCl₂, COCl₂, S₂Cl₂ and PCl₃*. Stereodynamics of Chemical Reactions (2002) Alkmaar, Niederlande

O. OTT, N. GÖDECKE, L. SCHÄFER, J. GRUNENBERG, C. MAUL, K.-H. GERICKE, E. V. ORLENKO, O. S. VASYUTINSKII: *Population of Spin-Orbit Energy States of the Halogen Atomic Fragments in Thiophosgene Photodissociation at 235 nm*. Stereodynamics of Chemical Reactions (2002) Alkmaar, Niederlande

N. GÖDECKE, A. I. CHICHININ, K.-H. GERICKE, C. MAUL, O. OTT: *Dreidimensionale Imaging Technik zur direkten Bestimmung der vollständigen Geschwindigkeitsverteilung von Photodissoziationsprodukten*. DPG-Frühjahrstagung (2003), Hannover

N. GÖDECKE, K.-H. GERICKE, C. MAUL, O. OTT: *Vollständige Bestimmung der Geschwindigkeitsvektoren einzelner Photodissoziationsfragmente mittels 3D-Imaging*. DPG-Tagung (2004), München

N.GÖDECKE, A. I. CHICHININ, C. MAUL, K.-H. GERICKE: *Photoionization and photodissociation of HCl near 236 nm using three-dimensional ion imaging*. DPG-Tagung (2005), Berlin

S. KAUCZOK, C. MAUL, A. I. CHICHININ, N. GÖDECKE, K.-H. GERICKE: *Proton Distribution in the Photodissociation of HCl following the Two-Photon-Transition $V^1\Sigma^+(v'=12, J'=0) \leftarrow X^1\Sigma^+(v''=0, J''=0)$ - Adaption of the Einzel-Lens-Concept to the needs of 3D-Imaging*. Stereodynamics (2006), Arcachon, Frankreich

S. KAUCZOK, K.-H. GERICKE, C. MAUL, N. GÖDECKE, A. I. CHICHININ, O. OTT: *Aufklärung der Photodissoziationsdynamik von $SPCl_3$ bei 235 nm mittels 3D-Imaging*. DPG-Tagung (2006), Frankfurt

S. KAUCZOK, C. MAUL, N. GÖDECKE, A. I. CHICHININ, K.-H. GERICKE: *Investigation of Reaction Dynamics by 3D-Velocity-Mapping - State-Selective Velocity Distribution of NO from the Reaction $(N_2O)_2 \rightarrow N_2 + O(^1D) \cdot N_2O \rightarrow 2 NO + N_2$* . XXII International Symposium on Molecular Beams (2007), Freiburg

K.-H. GERICKE, N. GÖDECKE, S. KAUCZOK, C. MAUL, A. I. CHICHININ: *Reaction Dynamics by 3D-Velocity-Mapping - State-Selective Velocity Distributions of NO from the Reaction $O(^1D) + N_2O \rightarrow NO + NO$* . XXI Dynamics of Molecular Collisions Meeting (2007), Santa Fe, USA

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Stand der Technik	3
1.3 Ziel der Arbeit	7
2 Theoretischer Hintergrund	9
2.1 Spektroskopie	9
2.1.1 Molekülspektroskopie	9
2.1.2 Spektroskopie von Stickstoffmonoxid	14
2.1.3 Photoionisation	20
2.2 Photodissoziationsprozesse	22
2.2.1 Zweikörperzerfall	22
2.2.2 Anisotropie	24
2.3 Molekulare Reaktionsdynamik	27
2.3.1 Klassische Modelle	27
2.3.2 Direkte Methoden	30
2.3.3 Newton-Diagramme	34
3 Experiment	38
3.1 Überblick	38
3.2 Molekularstrahl	41
3.2.1 Prinzip	41
3.2.2 Ausführung	45
3.3 Lasersystem und optischer Aufbau	48
3.3.1 Dissoziationslaser	49
3.3.2 Nachweislaser	53
3.4 Vakuumsystem und Gaszuführung	56
3.5 Massenspektrometer	58
3.5.1 Technische Ausführung	58

3.5.2 3D Ion Imaging	60
3.5.3 3D Velocity Mapping.....	62
3.6 Detektor	63
3.6.1 Mikrokanalplatten	63
3.6.2 Delay-Line-Anode.....	65
3.7 Signalelektronik und -analyse	66
3.7.1 Elektronische Signalverarbeitung	66
3.7.2 Prinzip der Auswertung.....	68
3.7.3 Time Digitizer	70
3.7.3.1 Hardware.....	70
3.7.3.2 Software	72
3.7.4 Analog-Digital-Wandler	80
3.8 Synchronisation	81
4 Ergebnisse	84
4.1 Charakterisierung der Apparatur	84
4.1.1 Molekularstrahl	84
4.1.1.1 Translationstemperatur	84
4.1.1.2 Temperatur in Ausbreitungsrichtung	87
4.1.1.3 Pulsprofil.....	91
4.1.2 Lasersystem und Optik.....	94
4.1.2.1 Proportionalitätsfaktor	94
4.1.2.2 Kombiniertes Anregungsvolumen	96
4.1.3 Massenspektrometer.....	97
4.1.3.1 Feldhomogenität	97
4.1.3.2 3D Velocity Mapping	99
4.2 Analyse der Reaktion.....	103
4.2.1 Photodissoziation von N ₂ O	104
4.2.2 Das N ₂ O-Dimer	109
4.2.3 Relative Fokusposition.....	112
4.2.4 Massenspektrometrischer Nachweis	114
4.2.5 Spektren.....	120
4.2.6 Verteilung der Produktgeschwindigkeitsvektoren	128

Inhaltsverzeichnis	VII
4.2.7 Geschwindigkeitsverteilung der Produkte.....	137
4.2.8 Druck- und Trägergasabhängigkeit	143
4.2.9 Reaktionsmechanismus.....	150
5 Zusammenfassung	159
6 Literaturverzeichnis	162
7 Anhang	171
7.1 Experimentelle Parameter	171
7.2 Programmcode	172
7.2.1 Globale Variablen und Klassen	172
7.2.2 Analyse der Delay-Line-Laufzeiten	176
7.2.3 Positionierung des Excimerlaserfocus	181

Akronyme

ADC	Analog-to-Digital Converter
AOI	Area Of Interest
CAMAC	Computer Automated Measurement And Control
CCD	Charge-Coupled Device
CMB	Crossed Molecular Beams
CL	ChemiLumineszenz
DA	Differential Amplifier
DSO	Digital-SpeicherOszilloskop
HV	High Voltage
IR	Infrarot
IVR	Intramolecular Vibrational energy Redistribution
LIF	Laser-Induced Fluorescence
MCP	MicroChannel Plate
MPI	MultiPhotonenIonisation
MS	MassenSpektrometer / MassenSpektrometrie
Nd:YAG	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser
NIM	Nuclear Instrument Module
PC	Personal Computer
PCI	Peripheral Component Interconnect
PES	Potential Energy Surface, Hyperpotentialfläche
Photoloc	PHOTOinitiated bimolecular reactions analyzed using the Law of COSines
PI	PhotoIonisation
REMPI	Resonance Enhanced Multi-Photon Ionization
ROI	Range Of Interest
SHG	Second Harmonic Generation
TDC	Time-to-Digital Converter
TMP	TurboMolekularPumpe
TOF	Time Of Flight
UV	UltraViolett
VMI	Velocity Map Imaging
VUV	VakuumUltraViolett

1 Einleitung

1.1 Motivation

"Chemie [çe'mi:]; Zweig der Naturwissenschaften, der sich mit Eigenschaften, Zusammensetzung und Struktur von Verbindungen sowie den Änderungen, denen sie unterliegen, wenn sie sich unter spezifischen Bedingungen vereinigen oder reagieren, beschäftigt"^[1]

In den zwei Jahrhunderten, die vergangen sind, seitdem Antoine Laurent de Lavoisier 1789 mit dem Prinzip der Massenerhaltung die erste wissenschaftliche Theorie im Bereich der Chemie postulierte^[2] und damit den Grundstein für das Verständnis der Chemie als Naturwissenschaft legte, ist die Anzahl der bekannten Verbindungen von zwanzigtausend auf einunddreißig Millionen gewachsen. Parallel zu der Quantität hat auch die Qualität der Informationen stetig zugenommen: Erfolgte die Charakterisierung von Verbindungen vormals noch über rein makroskopische Eigenschaften wie Farbe, Dichte und Schmelzpunkt, kann heutzutage mit Hilfe verschiedenster Techniken wie NMR-Spektroskopie oder Röntgenbeugung der Aufbau jeder Verbindungen auf atomarer Ebene bestimmt werden.

Im Gegensatz zu diesen statischen Größen ist die chemische Reaktion, die Umwandlung einer Verbindung in eine andere, schwieriger zu erfassen. Vielleicht, weil sie aufgrund der Änderung aller physikalischen Eigenschaften des reagierenden Stoffes den größten Reiz, mit Sicherheit aber die größte wirtschaftliche Bedeutung der Chemie ausmacht, ist sie trotzdem immer Gegenstand der Forschung gewesen. Dabei stand jedoch meist, wie bei den inzwischen fünfhundert bekannten Namensreaktionen der organischen Chemie, der Weg zum Produkt im Mittelpunkt des Interesses. Die Untersuchungen über den eigentlichen Vorgang einer Reaktion, die atomare Neustrukturierung inklusive der energetischen Verhältnisse, begannen erst rund hundert Jahre nach de Lavoisier. Svante Arrhenius, 1905 in Anerkennung seiner Arbeiten auf dem Gebiet der elektrolytischen Dissoziation^[3] mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet, erkannte 1889, dass sich der Zusammenhang zwischen dem Geschwindigkeitskoeffizienten einer Reaktion und der Temperatur, bei der sie durchgeführt wird, relativ einfach beschreiben lässt. Die nach ihm benannte Gleichung kann als Grundstein der chemischen Reaktionskinetik bezeichnet werden. Indem man den Verlauf der Reaktion über die Zeit verfolgte, gelang es, Rückschlüsse über die Natur der chemischen Reaktion an sich zu

ziehen. So interpretierte Arrhenius einen Parameter in der von ihm formulierten Gleichung als die Aktivierungsenergie einer Reaktion. Das Modell hinter dieser Interpretation beschreibt im Gegensatz zur instantanen Reaktion eine zeitliche Abfolge von Reaktionsschritten, in deren Verlauf ein energetisch höher als die Reaktanden liegender Übergangszustand auftritt. Der Erfolg dieses Modells lässt sich leicht am wirtschaftlichen Gewinn, den der Einsatz von Katalysatoren in der großtechnischen Synthese erzielt, ablesen. Weitere Untersuchungen zeigten, dass die Geschwindigkeiten von Reaktionen immer in einem Zusammenhang mit den Konzentrationen der Edukte und Produkte stehen. Aus dem Vergleich von angenommenen Reaktionsmechanismen beziehungsweise den daraus folgenden Geschwindigkeitsgesetzen mit den experimentell ermittelten Werten folgt, dass viele, auch scheinbar "einfache" Reaktionen tatsächlich aus einer Abfolge von mehreren so genannten Elementarreaktionen bestehen. Das übliche Vorgehen in einem solchen Fall besteht im Aufstellen eines wahrscheinlichen Reaktionsmechanismus, also einer Abfolge von Elementarreaktionen, und der Kombination der entsprechenden einzelnen Zusammenhänge zu einem komplexen Geschwindigkeitsgesetz, das daraufhin experimentell überprüft wird. Leider bedeutet eine Übereinstimmung zwischen Geschwindigkeitsgesetz und Experiment nicht zwangsläufig, dass der angenommene Reaktionsmechanismus tatsächlich in dieser Form abläuft. Ein gutes Beispiel dafür ist die Reaktion zwischen Chlor und Brom ($\text{Cl}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{ClBr}$). Die Reaktion erfüllt das zunächst erwartete Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung. Auf molekularer Ebene zeigt sich jedoch, wie experimentell bewiesen werden konnte^[4], dass der Stoß zwischen einem Chlor- und einem Brommolekül nicht zu einer Reaktion führt. Dieser scheinbare Widerspruch klärt sich auf, wenn man berücksichtigt, dass es sich bei Experimenten auf makroskopischer Ebene immer um Vorgänge im thermischen Gleichgewicht handelt. Die dabei beobachtbaren Größen beziehen sich auf den Durchschnitt aller zugänglichen Produktzustände gewichtet mit dem Grad ihrer Besetzung. Daraus folgt, dass die klassische Reaktionskinetik trotz ihrer vielen Erfolge in den verschiedensten Teilbereichen der Chemie nicht das geeignete Mittel ist, um die fundamentalen Vorgänge einer chemischen Reaktion auf mikroskopischer Ebene zu untersuchen.

Aus den Bemühungen, diese Einschränkungen zu überwinden und den Vorgang der Reaktion an sich, also des Brechens alter und Bildens neuer chemischer Bindungen, auf elementarer Ebene zu verstehen, hat sich die molekulare Reaktionsdynamik entwickelt. Diese spezielle Disziplin der physikalischen Chemie ist aufgrund der Tatsache, dass die dazu benötigten

technischen Voraussetzungen erst in den letzten Jahrzehnten entwickelt worden sind, eine relativ junge Wissenschaft. Und doch zeichnen sich schon jetzt die Möglichkeiten ab, die sich aus einem tieferen Verständnis der elementaren Vorgänge chemischer Reaktionen ergeben. So ist es durchaus vorstellbar, dass durch die selektive Besetzung eines definierten Eduktquantenzustands eine Reaktion zu wünschenswert unkonventionellen Produkten führt. Ebenso interessant wären Reaktionssysteme, die, obwohl im thermischen Gleichgewicht initiiert, Produkte in einer nicht-Gleichgewichtsverteilung generieren. Auf diese Weise könnte chemische Energie in andere Formen umgewandelt werden. Ein prominentes Beispiel für ein solches System gibt es bereits: den chemischen Laser.

1.2 Stand der Technik

Im Gegensatz zur klassischen Reaktionskinetik, die chemische Reaktionen immer auf makroskopischer Ebene im Gleichgewichtszustand betrachtet, ist es das Ziel der molekularen Reaktionsdynamik, den Verlauf einer Reaktion auf molekularer Ebene zu verstehen. Zu diesem Zweck benötigt man die Kenntnis über die Quantenzustandspopulationen sowohl der Edukte als auch der Produkte, woraus folgt, dass reaktionsdynamische Untersuchungsmethoden sowohl Techniken zur definierten Eduktpräparation als auch zum zustandsselektiven Produktnachweis beinhalten müssen. Da die vollständige Charakterisierung einer Reaktion detaillierte Kenntnisse über ihre Potentialhyperfläche (PES, potential energy surface), welche die potentielle Energie des Systems als Funktion der Position aller an der Reaktion beteiligten Atome beschreibt, erfordert, muss ein entsprechendes Experiment zusätzlich Informationen über die räumliche Anordnung der Edukte vor beziehungsweise der Produkte nach der Reaktion liefern. Dies kann durch verschiedene Techniken realisiert werden. Insgesamt ergibt sich durch die Kombination der jeweiligen Methoden eine Vielzahl von möglichen Versuchsanordnungen, weshalb hier nur eine Auswahl von speziellen Experimenten vorgestellt werden kann.

Eine der wenigen Möglichkeiten, Reaktionen ohne den Einsatz eines Lasers zustandsselektiv zu untersuchen, besteht in der Detektion der **Chemilumineszenz**^[5-7] von Reaktionsprodukten. Die Edukte werden jeweils in einem von zwei gekreuzten Molekularstrahlen (CMB, Crossed Molecular Beams) vibronisch und rotatorisch stark abgekühlt. Die Chemilumineszenz der Produkte, die am Kreuzungspunkt der beiden Molekularstrahlen durch reaktive Stöße

entstehen, wird detektiert. Entstehen bei der Reaktion schwingungsangeregte Produktmoleküle, liegt die emittierte Strahlung aufgrund der vibronischen Relaxation im infraroten Bereich (IR-Chemilumineszenz^[8]). Im Fall von elektronisch angeregten Produkten ist die Chemilumineszenz meist stark genug, um auch die Polarisation der emittierten Photonen als Informationsquelle über die Orientierung der Produkte nutzen zu können. Grundsätzlich ist diese Methode natürlich nur zur Untersuchung von Systemen geeignet, bei denen chemilumineszierende Produkte entstehen. Zu beachten ist auch, dass durch Stoßrelaxation Produktzustände depopuliert und damit dem Nachweis verloren gehen können.

Das grundsätzliche Merkmal der **Pump-Probe-Technik** besteht aus der sukzessiven Abfolge von Eduktpräparation und Produktnachweis mittels Wechselwirkung mit einem elektromagnetischen Feld. In den ersten Experimenten kamen dabei Blitzlampen sowohl zur Eduktpräparation durch Photodissoziation als auch zur Detektion der Produkte mittels Absorption zum Einsatz^[9,10]. Diese wurden im Laufe der Zeit durch die sich immer weiter verbreitenden, in allen Belangen überlegenen Laser ersetzt. Grundsätzlich lässt sich diese Technik mit einem einzelnen oder mit zwei gekreuzten Molekularstrahlen kombinieren sowie auch in der freien Gasphase einsetzen^[11]. Im Fall eines einzelnen Molekularstrahls ergibt sich neben der Reaktion mit Edukten in der freien Gasphase^[12,13] auch die Möglichkeit, eines der beiden im Molekularstrahl vorliegenden Edukte durch Photodissoziation eines Precursormoleküls zu generieren. Die Stoßgeometrie wird bei dieser, PHOTOLOC (PHOTOinitiated bimolecular reactions analyzed using the Law of COsines) genannten Technik^[14-16] durch die Position der Laserfoki sowie der Anisotropie der Dissoziation bestimmt. Werden hingegen zwei gekreuzte Molekularstrahlen eingesetzt, können die Edukte direkt eingesetzt, durch Photodissoziation erzeugt oder gezielt vibronisch angeregt werden. Auf der Seite der Detektion ermöglicht der Einsatz eines Lasers den Nachweis durch laserinduzierte Fluoreszenz^[17,18] oder Photoionisation^[19,20].

Mit dem Einsatz absorptionspektroskopischer Detektionsmethoden und der sich daraus ergebenden Möglichkeit zur Nutzung des Doppler-Effekts besitzen die oben beschriebenen Techniken eine grundsätzlich nutzbare räumliche Auflösung. Da sich die Absorptionsfrequenz für einen gegebenen Übergang mit der Relativbewegung des absorbierenden Teilchens zum elektromagnetischen Feld ändert, verbreitern sich die Absorptionslinien zu Profilen. Die **Doppler-Spektroskopie**^[21-23] macht sich den Umstand zunutze, dass es sich bei

diesen so genannten Doppler-Profilen um die Projektion der Produktgeschwindigkeitsvektoren auf die Ausbreitungsrichtung des elektromagnetischen Feldes handelt. Für isotrope Produktverteilungen folgt daraus, dass die Besetzung der Geschwindigkeitsverteilung proportional zur Ableitung des Doppler-Profiles an der dieser Geschwindigkeit entsprechenden Frequenz ist. Die Analyse anisotroper Produktverteilungen gestaltet sich aufwendiger und benötigt auch im günstigsten Fall die Aufnahme mehrerer Doppler-Profile mit unterschiedlichen Detektionsgeometrien. Im Fall niedriger Produktgeschwindigkeiten ergibt sich das Problem, dass der Doppler-Shift sehr gering und damit nur schwer zu detektieren ist. Erschwerend kommt hinzu, dass die zur Analyse notwendige mathematische Prozedur der Ableitung eine massive Verstärkung des Rauschens zur Folge hat.

In der **Translations-Spektroskopie**^[24,25] wird die zu untersuchende Reaktion wiederum durch das Kreuzen zweier Molekularstrahlen initiiert. Die Analyse der Produkttranslation erfolgt, indem Produkte mit gegebenem Geschwindigkeitsvektor im Laborsystem durch einen beweglichen Schlitz selektiert werden und nachfolgend durch Elektronenstoß ionisiert und massenselektiv detektiert werden. Da die Schwerpunktgeschwindigkeit durch die Molekularstrahlgeschwindigkeiten und die Massen der Edukte gegeben ist, kann aus den Flugzeitprofilen auf die Geschwindigkeitsvektoren der Produkte geschlossen werden. Um die gesamte dreidimensionale Produkttranslationsverteilung rekonstruieren zu können, muss eine Vielzahl von Messungen unter verschiedenen Winkeln durchgeführt werden. Die Population der Vibrations- und Rotationsproduktzustände kann aufgrund der geringen Selektivität und molekularen Dichte mit dieser Technik nicht erfasst werden.

Die in vielen Belangen fortschrittlichste Methode zur Untersuchung von Reaktionsdynamiken basiert auf der 1987 von Chandler und Houston^[26] vorgestellten Technik des **Ion Imaging**. Obwohl sie in den letzten zwanzig Jahren in vielerlei Hinsicht weiterentwickelt wurde und inzwischen diverse Abarten existieren, ist das zu Grunde liegende Prinzip unverändert geblieben: Die Besetzung der Eduktzustände wird durch den Einsatz eines Molekularstrahls auf das unterste Schwingungsniveau und niedrige Rotationszustände beschränkt. Die Photodissoziationsfragmente oder Reaktionsprodukte werden zustandsselektiv durch resonanzverstärkte Mehrphotonenabsorption ionisiert und durch ein Time-of-Flight-Massenspektrometer auf einen positionssensitiven Detektor beschleunigt. In der ursprünglichen Form kommt eine Beschleunigungsstrecke mit einem linearen Feldgradienten zum Einsatz.

Eine Weiterentwicklung stellt das **Velocity Map Imaging** (VMI) dar. Eppink und Parker^[27] ersetzten 1997 das bisher in der Beschleunigungsstrecke erforderliche Gitter durch Ionenoptiken, wodurch es möglich wurde, Ionen mit identischen Geschwindigkeiten unabhängig vom Ionisationsort auf die gleiche Position abzulichten (velocity focusing). Auf diese Weise kann die Unschärfe als Folge der endlichen Ausdehnung des Laserfokus minimiert werden. Zusätzlich wird die durch lokale Feldinhomogenität im Bereich des Gitters gegebene Begrenzung des Auflösungsvermögens umgangen. Sowohl das Ion Imaging als auch das Velocity Map Imaging können die dreidimensionale Produktverteilung aufgrund der, auf dieser Zeitskala, langsam arbeitenden Detektoren, üblicherweise eine Kombination von MCPs, Phosphorschirm und einer CDD-Kamera, nur als zweidimensionale Projektion aufzeichnen. Die dreidimensionale Verteilung muss anschließend rekonstruiert werden^[28,29], was im Fall einer zylindersymmetrischen Verteilung über numerische Inversionsalgorithmen erreicht werden kann. Liegt eine solche Symmetrie nicht vor, muss die Rekonstruktion über eine Vorwärtsfaltung erfolgen. In diesem Fall werden die Parameter einer Computersimulation, die das Experiment nachbildet und dabei zweidimensionale Daten erzeugt, bis zur Übereinstimmung mit dem Experiment iterativ optimiert. Beide Methoden weisen Nachteile auf: Die Inversion neigt dazu, Hintergrundrauschen stark zu betonen oder Artefakte zu generieren, die Vorwärtsfaltung ist sehr rechenaufwendig und liefert im Allgemeinen nicht-eindeutige Lösungen.

In der **Slice Imaging**-Technik^[30-32], bei der es sich um eine weitere spezielle Version des Ion Imaging handelt, wird die Notwendigkeit der Rekonstruktion umgangen, indem nicht die gesamte Verteilung, sondern nur ein Ausschnitt daraus auf den Detektor projiziert wird. Diesen Ausschnitten entsprechen Schnitte durch die dreidimensionale Verteilung. Technisch lässt sich die Selektion durch das zeitlich definierte Aktivieren des Detektors erreichen. Da die benötigten Zeiten zum Schalten typischer Spannungen für die gewünschte Auflösung zu lang sind, wird die Produktverteilung durch den Einsatz entsprechender Feldgeometrien oft entlang der Detektornormalen gestreckt. Zunehmende zeitliche Auflösung geht bei dieser Technik also zwangsläufig mit abnehmender Signalstärke einher.

Eine Imaging-Technik, die es erstmals ermöglichte, die Geschwindigkeitsvektoren der gesamten Produktverteilung direkt zu bestimmen, wurde 1997 in dieser Arbeitsgruppe entwickelt^[33]. Durch den Einsatz eines schnellen Detektors, bestehend aus einer Kombination

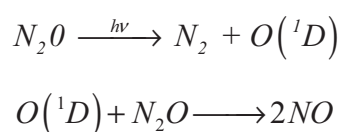
von MCPs und einer Delay-Line-Anode, kann in der **3D Imaging**-Technik neben der Trajektorie auch die Flugzeit jedes Ions bestimmt werden. Somit ist diese Technik in der Lage, für jedes detektierte Produkt den vollständigen Geschwindigkeitsvektor und somit die gesamte dreidimensionale Produktverteilung direkt zu ermitteln. Im Gegensatz zum Ion Imaging und Velocity Map Imaging besteht dabei weder eine Limitierung auf zylindersymmetrische Produktverteilungen noch die Notwendigkeit, die ursprüngliche Produktverteilung durch den Einsatz fehlerbehafteter und rechenaufwendiger Algorithmen zu rekonstruieren. Des Weiteren wird bei jeder Messung die gesamte Verteilung bestimmt und nicht wie bei Slice Imaging ein Großteil des Signals verworfen. In der bestehenden Form ist diese Methode jedoch aufgrund der eingesetzten Elektronik auf die Auswertung von maximal einem Ion pro Messvorgang beschränkt.

1.3 Ziel der Arbeit

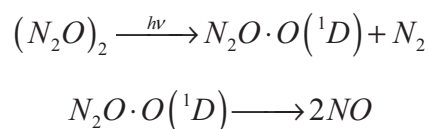
Das Ziel dieser Arbeit ist es, die 3D Imaging-Technik erstmalig zur Analyse bimolekularer Reaktionen einzusetzen und auf diese Weise die Dynamik der Reaktion $O(^1D)$ mit N_2O , die als Hauptquelle für stratosphärisches NO angesehen wird^[34] und damit eine wichtige Rolle für den natürlichen Ozonhaushalt der Atmosphäre spielt, vollständig zu charakterisieren. Bei gegebenem Verlauf ihrer Hyperpotentialfläche ist die Dynamik einer Reaktion nur von den Startbedingungen, also der Orientierung der Reaktanden sowie deren kinetischer und innerer Energie, abhängig. Durch die Bestimmung der räumlichen Verteilung sowie der Translations- und inneren Energie der Produkte kann also umgekehrt, bei definierten Startbedingungen, auf die Form der Hyperpotentialflächen geschlossen werden. Trotz intensiver Bemühungen, verschiedene Reaktionen durch Untersuchungen dieser Art aufzuklären, ist es bisher nur gelungen, die Atom-Austausch-Reaktion $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ über Isotopenmarkierung vollständig zu charakterisieren. Eine der Schwierigkeiten besteht dabei in der Bestimmung der Zustandsverteilung nicht nur für eins, sondern für alle entstehenden Produkte. Diese Informationen sind jedoch notwendig, um ein tieferes Verständnis über den Reaktionsverlauf entlang der Hyperpotentialflächen zu erlangen. Aus diesem Grund soll mit Hilfe der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Untersuchungsmethode die Verteilung der inneren Energie sowie der vollständigen Geschwindigkeitsvektoren für beide in der Reaktion gebildeten Produkte bestimmt werden. Die Besetzung der Rotations- und Vibrationsniveaus der Produkte wird dabei durch den zustandsselektiven Nachweis mittels resonanzverstärkter

Multiphotonenionisation (REMPI) ermittelt, die Bestimmung der Geschwindigkeitsvektoren erfolgt durch die Kombination der Time-Of-Flight-Technik mit einem positionsempfindlichen Detektor.

Da der Rückschluss auf die Hyperpotentialfläche nur bei bekannten Startparametern möglich ist, müssen diese bestimmt oder festgelegt werden. Eine elegante Möglichkeit die räumliche Orientierung der Edukte zueinander festzulegen, besteht in der Präparation von schwach gebundenen "Reaktandenpaaren". So können im Fall der Reaktion



durch den Einsatz der Molekularstrahltechnik van-der-Waals-gebundene N_2O -Dimere erzeugt werden, aus denen sich durch Photodissoziation das entsprechende Reaktandenpaar erzeugen lässt:



Somit sind die geometrischen Verhältnisse der Reaktion durch die Struktur des Dimers sowie der Anisotropie des Photodissoziationsprozesses gegeben. Gleichzeitig hat die Verwendung der Molekularstrahltechnik zur Folge, dass nur der Schwingungsgrundzustand der Edukte populierte und somit die innere Energie bekannt ist.

Die Realisierung der Untersuchungsmethode erfolgte auf der Grundlage des bestehenden Photodissoziationsexperiments. Die von vornherein als notwendig bekannten Modifikationen bestanden hauptsächlich in der Integration eines zweiten Lasersystems, der Umstellung des Molekularstrahls auf eine gepulste Betriebsweise sowie der Entwicklung einer neuen Elektronik zur Datenauswertung. Der grundlegende Umbau des experimentellen Ausbaus machte außerdem ausführliche Untersuchungen zur Optimierung der Betriebsparameter sowie zur Charakterisierung der Apparatur notwendig.

2 Theoretischer Hintergrund

Die in dieser Arbeit vorgestellte Methode zur Untersuchung von reaktionsdynamischen Prozessen beruht auf der Kombination verschiedener Techniken, deren zugrunde liegenden physikalischen Prinzipien im Folgenden vorgestellt werden sollen. Nach der Beschreibung der für diese Arbeit relevanten spektroskopischen Grundlagen folgt eine kurze Erläuterung von Photoionisationsprozessen. Abschließend folgt ein Überblick über die verschiedenen Konzepte der Reaktionsdynamik. Neben den klassischen Modellen zur Beschreibung reaktionsdynamischer Vorgänge werden auch die Konzepte und Methoden des aktuellen Ansatzes, also der möglichst direkten Beobachtung der Vorgänge auf molekularer Ebene, beschrieben.

2.1 Spektroskopie

2.1.1 Molekülspektroskopie

Die Detektion aller in dieser Arbeit auftretenden Photodissoziations- oder Reaktionsprodukte erfolgt massenspektrometrisch nach erfolgter resonanzverstärkter Multiphotonenionisation (s. 2.1.3). Da es sich bei den involvierten resonanten Zuständen um elektronisch angeregte Molekülzustände handelt, stellt diese Technik eine spezielle Version der elektronischen Spektroskopie dar: Die Auftragung der Ionenausbeute gegen die Anregungsfrequenz entspricht einem elektronischen Spektrum.

Die Absorptionsfrequenzen für elektronische Übergänge

$$h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} = \Delta E \quad (2.1)$$

mit: h : Plancksche Konstante
 c : Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
 λ : Wellenlänge des Photons
 $\tilde{\nu}$: Wellenzahl des Photons
 ΔE : Energiedifferenz zwischen zwei Zuständen

hängen nur von den Differenzen zwischen den jeweilig beteiligten Ausgangs- und Endzuständen ab und können daher im Gegensatz zu rotatorischen oder vibronischen Übergängen nicht analytisch beschrieben werden. Typischerweise betragen die benötigten

Energien für elektronische Übergänge einige Elektronenvolt und entsprechen somit Wellenlängen im sichtbaren oder ultravioletten Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Handelt es sich bei der absorbierenden Spezies um Moleküle, erfolgen neben elektronischen auch Rotations- und Schwingungsübergänge. Die sich dadurch ergebende Zweigstruktur tritt allerdings nur in hochaufgelösten Gasphasenspektren, wie sie beispielsweise im Rahmen dieser Arbeit aufgenommen werden, in Erscheinung.

Nach der Born-Oppenheimer-Näherung lässt sich die Bewegung der Elektronen aufgrund der großen Massendifferenz getrennt von der Bewegung der Atomkerne betrachten. Demnach ergibt sich die Wellenfunktion eines molekularen Systems aus dem Produkt einer Elektronen- und einer Kern-Wellenfunktion:

$$\Psi(r_i, R_j) = \Psi_\epsilon(r_i, R_j) \cdot \Psi_\nu(R_j) \quad (2.2)$$

mit Ψ : molekulare Wellenfunktion
 Ψ_ϵ : Wellenfunktion der Elektronen
 Ψ_ν : Wellenfunktion der Atomkerne
 r_i : Koordinaten der Elektronen
 R_j : Position der Atomkerne

Bei gegebenen Kernkoordinaten kann nun der Energieeigenwert der Elektronenwellenfunktion berechnet werden:

$$\hat{H}_\epsilon \Psi_\epsilon(r_i, R) = E_\epsilon \Psi_\epsilon(r_i, R) \quad (2.3)$$

$$\hat{H}_\epsilon = \frac{1}{2m_e} \sum_i \hat{p}_i^2 + \hat{V} \quad (2.4)$$

mit H_ϵ : Hamilton-Operator der Elektronen-Wellenfunktion
 Ψ_ϵ : Wellenfunktion der Elektronen
 E_ϵ : Energie des elektronischen Zustands
 m_e : Masse eines Elektrons
 p_i : Impulsoperator des Elektrons i
 V : potentielle Energie der Elektronen

Die wiederholte Berechnung der Energieeigenwerte der Elektronen-Wellenfunktion bei verschiedenen Kernabständen ergibt die Potentialkurve beziehungsweise -fläche des molekularen Systems. Der Übergang zwischen zwei elektronischen Zuständen wird durch

mehrere Auswahlregeln eingeschränkt, die jedoch nicht für alle Hund'schen Kopplungsfälle streng gelten müssen:

$$\Delta\Lambda = 0, \pm 1 \quad (2.5)$$

$$\Delta S = 0 \quad (2.6)$$

$$\Delta\Sigma = 0 \quad (2.7)$$

$$\Delta\Omega = 0, \pm 1 \quad (2.8)$$

(2.5) ist das Analogon zu der Auswahlregel für m_l und gilt für die am häufigsten auftretenden Hund'schen Fälle a und b . In den anderen Fällen ist Λ nicht definiert. Das Interkombinationsverbot (2.6) besagt, dass Übergänge zwischen Zuständen verschiedener Multiplizität beliebig unwahrscheinlich sind, verliert aber genau wie (2.5) mit zunehmender Spin-Bahn-Kopplung an Gültigkeit. Die Quantenzahl Σ ist nur im Hund'schen Fall a definiert. (2.8) ist im Gegensatz zu den vorausgehenden Auswahlregeln, aus denen sie auch abzuleiten ist, auch im Fall von starken Spin-Bahn-Wechselwirkungen (Fall c) gültig.

Weitere Auswahlregeln leiten sich aus den Symmetrieeigenschaften der beteiligten elektronischen Zustände ab. So weisen zweiatomige beziehungsweise polyatomare lineare Moleküle eine Symmetrieachse entlang ihrer Kernverbindungsachse auf. Führt die Spiegelung der elektronischen Eigenfunktion an einer beliebig in dieser Achse orientierten Ebene zu einem Vorzeichenwechsel, wird der betreffende Zustand mit "-", ansonsten mit "+" gekennzeichnet. Diese nur für nicht-entartete Zustände (also ausschließlich Σ -Terme) relevante Klassifizierung führt zu der streng gültigen Auswahlregel:

$$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+, \quad \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^- \quad (2.9)$$

Im Fall homoatomarer Moleküle kann außerdem das Verhalten der elektronischen Eigenfunktion hinsichtlich einer Inversion untersucht werden. Die entsprechende Auswahlregel gestattet nur Übergänge zwischen ungeraden (Vorzeichenwechsel) und geraden (kein Vorzeichenwechsel) Zuständen:

$$g \leftrightarrow u \quad (2.10)$$

Hinsichtlich der Schwingungsanregung des Ausgangs- und Endzustands eines elektronischen Übergangs bestehen keine Auswahlregeln, weshalb mit Hilfe der elektronischen Spektroskopie auch die Schwingungsfrequenzen IR-inaktiver Moleküle ermittelt werden können. Um die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei definierten Zuständen (unter Vernachlässigung der Rotationszustände) zu berechnen, kann wiederum die Näherung über die Unabhängigkeit der Bewegung von Elektronen und Kernen genutzt werden. Für das Übergangsdipolmoment

$$\mu = -e \sum_i r_i + e \sum_j Z_j R_j = \mu_e + \mu_n \quad (2.11)$$

mit μ : Übergangsdipolmoment des molekularen Systems
 e : Ladung des Elektrons
 Z : Ladung des Kerns

folgt daraus

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon'' v'' | \mu | \varepsilon' v' \rangle &= \int \psi_{\varepsilon''}^*(r, R) \psi_{v''}^*(R) (\mu_e + \mu_n) \psi_{\varepsilon'}(r, R) \psi_{v'}(R) d\tau_e \tau_n \\ &= \mu_{\varepsilon'' \varepsilon'} \int \psi_{v''}^*(R) \psi_{v'}(R) d\tau_n \end{aligned} \quad (2.12)$$

Unter der Annahme, dass das Übergangsmoment unabhängig von der Position der Atomkerne ist, kann der entsprechende Term durch die Konstante $\mu_{\varepsilon'' \varepsilon'}$ angenähert werden. Das verbleibende Integral beschreibt den Überlapp der beiden Schwingungswellenfunktionen des Ausgangs- und Endzustands. Das Quadrat des Überlappungsintegrals S wird als Franck-Condon-Faktor bezeichnet und ist ein Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit und damit die Intensität des betreffenden Übergangs:

$$|S(v'' v')|^2 = \left| \int \psi_{v''}^*(R) \psi_{v'}(R) d\tau_n \right|^2 \quad (2.13)$$

Da jeder Übergang $v' \leftarrow v''$ bei der elektronischen Anregung eine gewisse Wahrscheinlichkeit aufweist, ergibt sich im Spektrum üblicherweise eine Bande an Übergängen. Die sich im Lauf einer v' -Progression mit höheren Frequenzen verringernden Abstände zwischen den einzelnen

Linien folgen direkt aus dem Konvergieren höherer Schwingungsniveaus aufgrund der Anharmonizität.

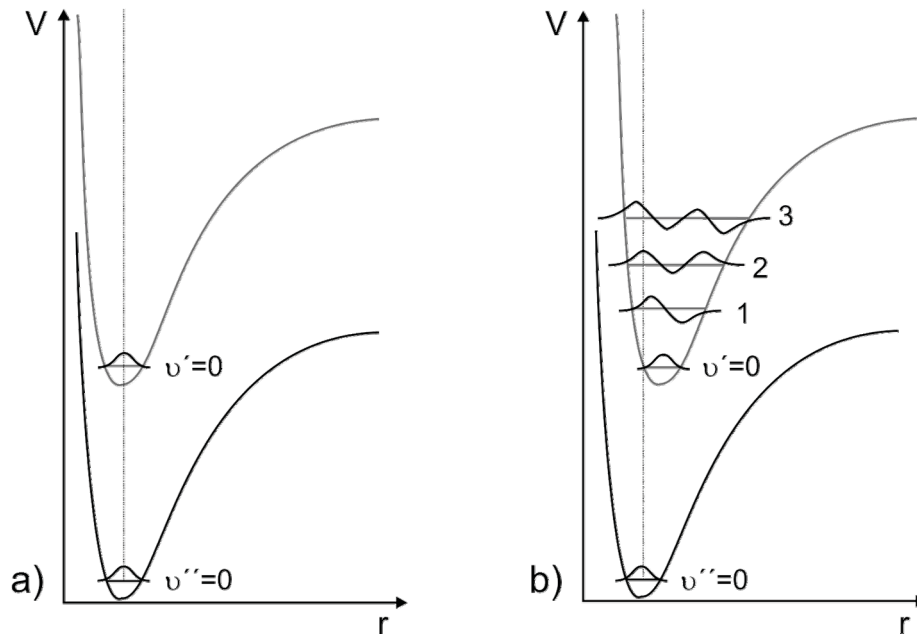


Abb.2-1: **Franck-Condon-Prinzip:** Die Übergangswahrscheinlichkeit ist proportional zum Quadrat des Überlappungsintegrals. Ist die Lage der Potentialkurven bezüglich des Kernabstands ähnlich (a) findet hauptsächlich ein Übergang in den gleichen Vibrationszustand statt. Je nach Größe der Verschiebung werden andere Schwingungsniveaus wahrscheinlicher (b).

Die in hochaufgelösten Gasphasenspektren zu Tage tretende Feinstruktur der Vibrationsbanden resultiert aus den Übergängen zwischen den Rotationsniveaus des elektronischen Ausgangs- und Endzustands. Diese können nach der Born-Oppenheimer-Näherung wiederum getrennt betrachtet werden. Im einfachsten Fall eines starren linearen Rotators ergibt sich:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}(v', v'') + B'J'(J'+1) - B''J''(J''+1) \quad (2.14)$$

mit $\tilde{\nu}$: Wellenzahl der spektroskopisch erfassbaren Spektrallinie
 $\tilde{\nu}(v', v'')$: Wellenzahl des (nicht beobachtbaren) reinen elektronisch-vibronischen Übergangs
 B : Rotationskonstante
 J : Rotationsquantenzahl

Die Auswahlregeln unterscheiden sich hinsichtlich des elektronischen Drehimpulses der beteiligten Zustände. Weist der Ausgangs- oder Endzustand einen Drehimpuls von $\Lambda \neq 0$ auf, gilt Auswahlregel (2.15). Es treten dann alle drei Zweige (P-Zweig $\Delta J = -1$, Q-Zweig $\Delta J = 0$,

R-Zweig ($\Delta J = +1$) auf. Da Übergänge zwischen Zuständen mit $J = 0$ verboten sind, treten am jeweiligen Bandenursprung (Nulllinie) keine Linien auf.

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (J' = 0 \leftrightarrow J'' = 0) \quad (2.15)$$

Im Fall von Übergängen zwischen Zuständen, die keinen elektronischen Drehimpuls in Richtung der Kernverbindungachse aufweisen ($^1\Sigma$ -Terme), existiert hingegen kein Q-Zweig:

$$\Delta J = \pm 1 \quad (^1\Sigma \leftarrow ^1\Sigma) \quad (2.16)$$

2.1.2 Spektroskopie von Stickstoffmonoxid

Bei dem diatomaren, paramagnetischen Stickstoffmonoxid handelt es sich um ein odd-Molekül. Die Elektronenkonfiguration des Grundzustands lautet

$$(1\sigma)^2(2\sigma^*)^2(3\sigma)^2(4\sigma^*)^2(5\sigma)^2(1\pi)^4(2\pi^*)^1$$

woraus $A = 1$ und $S = 1/2$ und somit der Zustandsterm $^2\Pi$ folgt. Im Fall niedriger Rotationszustände liegt eine starke Kopplung der Bahn- und Spin-Drehimpulse L und S vor (Hund'scher Fall a) und das elektronische Drehmoment Ω ist wohldefiniert. Aus den beiden möglichen Ausrichtungen der Projektionen der beiden Drehimpulse auf die Kernverbindungachse (gleich- oder entgegengesetzt zueinander) resultiert eine Aufspaltung in die beiden Zustände $^2\Pi_{1/2}$ und $^2\Pi_{3/2}$, wobei der Zustand mit $\Omega = 1/2$ rund 123 cm^{-1} niedriger liegt^[35].

Da Ω die Projektion von J auf die Kernverbindungachse darstellt, kann J keine kleineren Werte als Ω einnehmen und für erlaubte Werte für J gilt:

$$J = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \dots \quad (2.17)$$

Für die Berechnung der Energien der Rotationsniveaus gilt das Modell des symmetrischen Kreisels mit Ω als Drehmomentvektor.

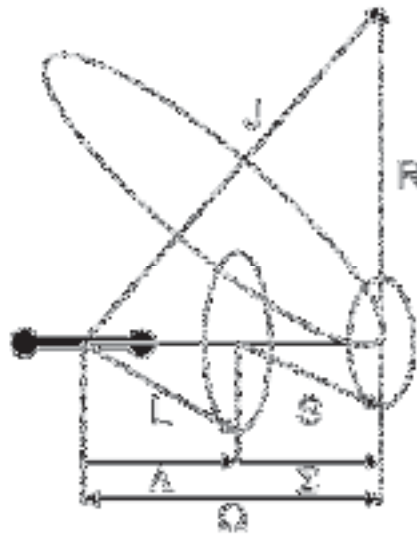


Abb.2-2: **Hund'scher Fall a:** Schematische Darstellung des Kopplungsfalls a nach Hund. Es liegt eine starke Kopplung zwischen den Bahn- und Spin-Drehimpulsen vor. Die Betragssumme der jeweiligen Projektionen ergibt Ω . Die Vektoren Ω und R rotieren um den konstanten Vektor J (Nutation).

Multiplet- Π -Zustände lassen sich nicht eindeutig einem idealisierten Kopplungsfall nach Hund zuordnen. Im Gegensatz zu Multiplet- Σ -Zuständen, die immer dem Hund'schen Kopplungsfall *b* entsprechen, wechselt das zur Beschreibung geeignete Modell für Multiplet- Π -Zustände mit zunehmender Rotationsgeschwindigkeit von *a* nach *b*. Dies lässt sich durch die abnehmende Kopplung von S mit der Molekülachse aufgrund des zunehmenden Einflusses von R erklären ("*Spin-Entkopplung*"). Daraus folgt, dass die Spin-Bahn-Aufspaltung mit steigenden J -Werten abnimmt und schließlich kleiner wird als die energetischen Abstände zwischen den einzelnen Rotationsniveaus.

Ein weiterer Effekt, der sich im Fall $\Lambda \neq 0$ durch höhere Rotationsgeschwindigkeiten ergibt, ist die Aufhebung der Entartung der J -Niveaus aufgrund der zunehmenden Kopplung von L und R . Diese Aufspaltung der sich in der Parität unterscheidenden Rotationszustände wird als *λ -type doubling* bezeichnet.

Die Vielzahl von diskreten Banden im Bereich von 230 bis 138 nm im Absorptionsspektrum des Stickstoffmonoxids resultieren aus den Übergängen aus dem $X^2\Pi$ -Grundzustand in die elektronisch angeregten Zustände $A^2\Sigma^+$ (γ -Bande, 227-196 nm), $B^2\Pi$ (β -Bande, 206-160 nm), $C^2\Pi$ (δ -Bande), $D^2\Sigma^+$ (ϵ -Bande) und $E^2\Sigma^+$ (γ' -Bande, alle 192-138 nm). Prinzipiell lässt sich jede dieser Banden zur Bestimmung der Population der einzelnen Schwingungs- und Rotationsniveaus des Grundniveaus nutzen. Um Störsignale aufgrund der bei kürzeren

Wellenlängen begünstigen Ionisation von Fremdmolekülen zu vermeiden, werden im Rahmen dieser Arbeit jedoch hauptsächlich Übergänge in den $A^2\Sigma^+$ -Zustand im Bereich von 260 bis 225 nm genutzt.

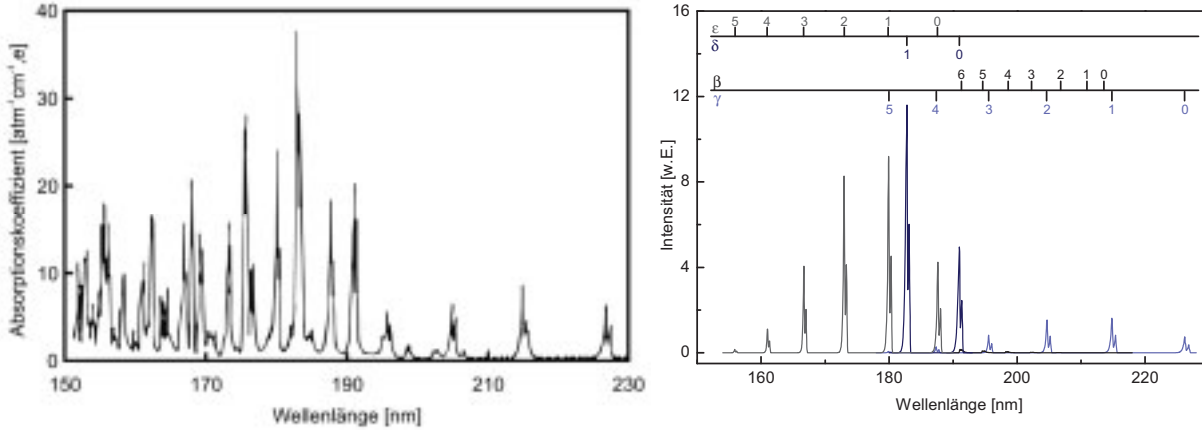


Abb.2-3: **UV-Spektrum NO:** Experimentelles^[36] (links) und simuliertes (rechts) UV-Absorptionsspektrum von Stickstoffmonoxid bei Raumtemperatur. In der Simulation wurde die γ -Bande nicht berücksichtigt.

Der $A^2\Sigma^+$ -Zustand resultiert aus der Promotion des $(2\pi^*)$ -Elektrons in das $(\sigma 3s)$ -Rydberg-Molekülorbital^[37,38]. Die Elektronenkonfiguration lautet somit:

$$(1\sigma)^2(2\sigma^*)^2(3\sigma)^2(4\sigma^*)^2(5\sigma)^2(1\pi)^4(3s\sigma)^1$$

Da in diesem Zustand kein Bahndrehimpuls ($L = 0$) vorhanden ist, gibt es keine Kopplung des Elektronenspins S mit der Molekülachse und Ω ist nicht definiert. In diesem Fall ist der Rotationsdrehimpuls R identisch mit dem Drehimpuls N , der wiederum mit dem Elektronenspin zum Gesamtdrehimpuls J koppelt (Hund'scher Fall b , s. Abb.2-4). Erlaubte Werte für J sind dann:

$$J = (N + S), (N + S - 1), (N + S - 2), \dots, |N - S| \quad (2.18)$$

Daraus folgt, dass für jedes N (außer im Fall $N < S$) eine der Multiplizität entsprechende Anzahl an J -Werten auftritt. Aufgrund der relativ schwachen Kopplung zwischen N und S liegt die Aufspaltung zwischen den mit F1 und F2 bezeichneten Zuständen energetisch unter der Spin-Aufspaltung im Hund'schen Fall a . Sie nimmt jedoch mit steigendem N zu und ist gegeben durch $\gamma(N + 1/2)$, wobei $|\gamma| = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ beträgt^[39].

Es sei noch erwähnt, dass auch im Fall von $A \neq 0$, besonders bei leichten Molekülen, der Hund'sche Kopplungsfall b gültig sein kann. Die nur leicht ausgeprägte Kopplung von S an die Molekülachse führt dazu, dass sich N aus der Kopplung von A und R ergibt.

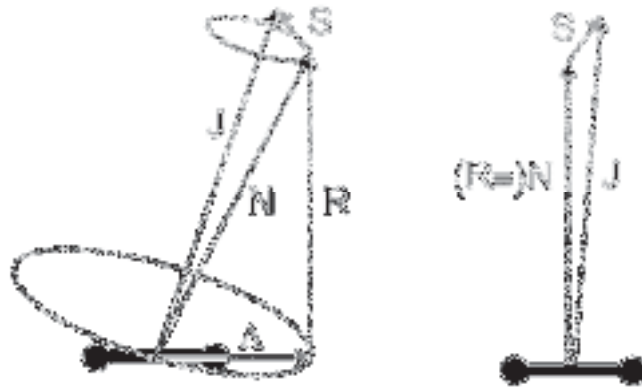


Abb.2-4: **Hund'scher Fall b:** Schematische Darstellung des Hund'schen Kopplungsfalls b . Links: $A \neq 0$, nur schwach ausgeprägte Kopplung von S an die Molekülachse. Rechts: $A = 0$, keine Kopplung von S an die Molekülachse.

Der für diese Arbeit relevante Übergang

$$A^2\Sigma^+(v', J') \leftarrow X^2\Pi_\Omega(v'', J'') \quad (2.19)$$

entspricht für niedrige Werte für J'' einem Übergang von dem Kopplungsfall a nach b .

Daraus folgt für die Auswahlregeln:

$$\Delta A = 0, \pm 1 \quad (2.20)$$

$$\Delta S = 0 \quad (2.21)$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (2.22)$$

$$+ \leftrightarrow - \quad (2.23)$$

Auswahlregel (2.20) und (2.21) sind durch den gegebenen elektronischen Übergang grundsätzlich erfüllt. Die Auswirkung des Symmetrieverbots und die Folgen der sowohl im unteren als auch im oberen Zustand auftretenden Spin-Aufspaltung lassen sich dem folgenden Schema entnehmen:

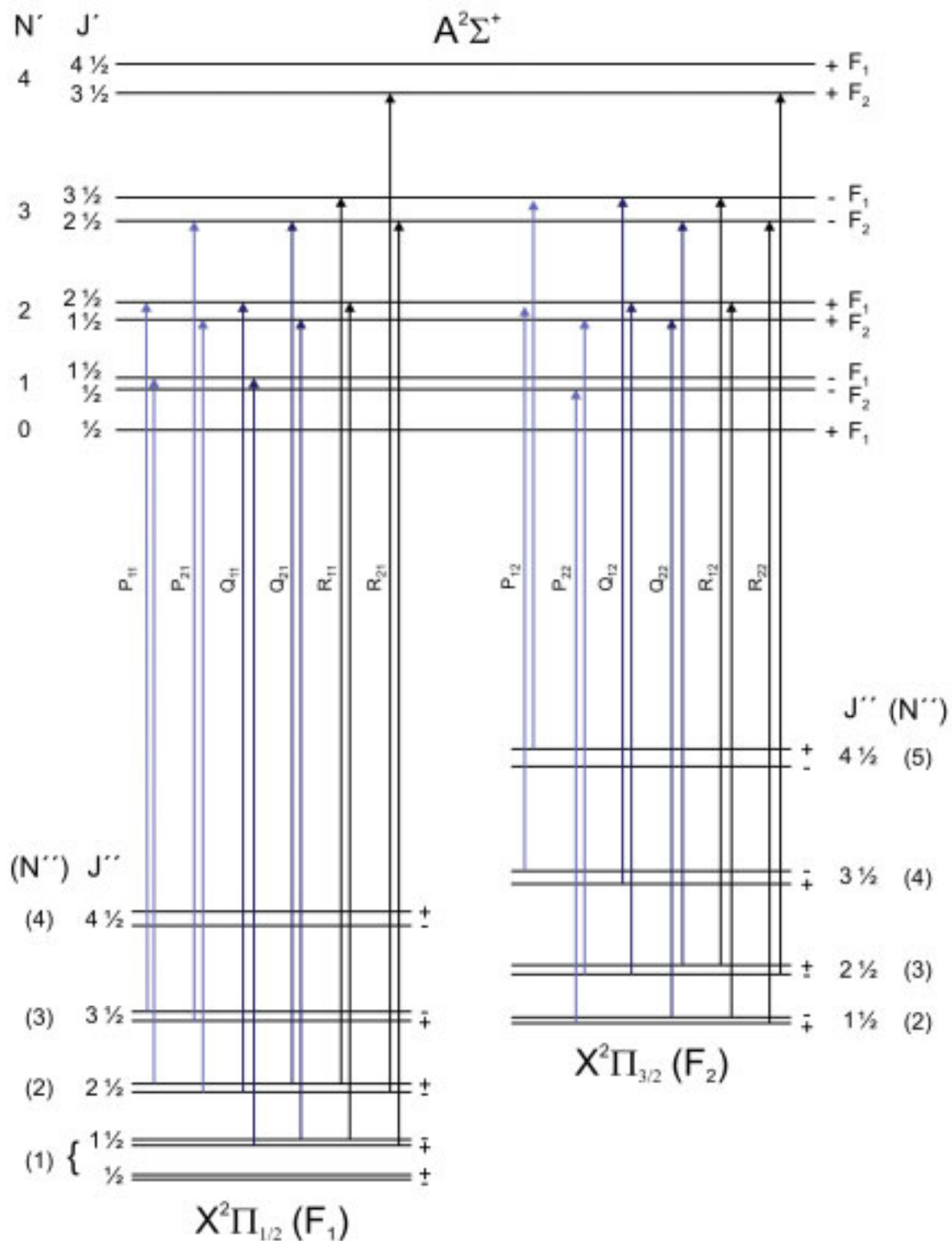


Abb.2-5: **Schema Energieniveaus NO(A-X):** Schematische Darstellung der Energieniveaus der γ -Bande (Kopplungsfall $a \rightarrow b$) und der erlaubten Übergänge. Die Abbildung ist nicht maßstabsgetreu. Tatsächlich ist die Spin-Aufspaltung des X-Zustands größer, die λ -type-Aufspaltung des X- und die Spin-Aufspaltung des A-Zustands hingegen kleiner als dargestellt.

Die erlaubten Übergänge teilen sich aufgrund der relativ großen Spin-Aufspaltung des Grundzustands in zwei Subzweige. Die Übergänge aus dem energetisch niedriger liegenden Zustand mit $\Omega = \frac{1}{2}$ erscheinen im Spektrum bei höheren Frequenzen:

$$P_{11}, P_{21}, Q_{11}, Q_{21}, R_{11}, R_{21}$$

Die zweite Subbande resultiert aus Übergängen aus dem ${}^2\Pi_{3/2}$ -Zustand und ist im Vergleich zur ersten Subbande rotverschoben:

$$P_{12}, P_{22}, Q_{12}, Q_{22}, R_{12}, R_{22}$$

Der energetische Unterschied zwischen den beiden Subbanden beträgt 15,27 meV. Entspricht die Population der Rotationszustände dem thermischen Gleichgewicht beginnen die Subbanden bei ungefähr 50 K zu überlappen. Die spektrale Verteilung der einzelnen Zweige in Abhängigkeit von dem rotatorischen Ausgangszustand lässt sich dem entsprechenden Fortrat-Diagramm entnehmen (s. Abb. 2-6).

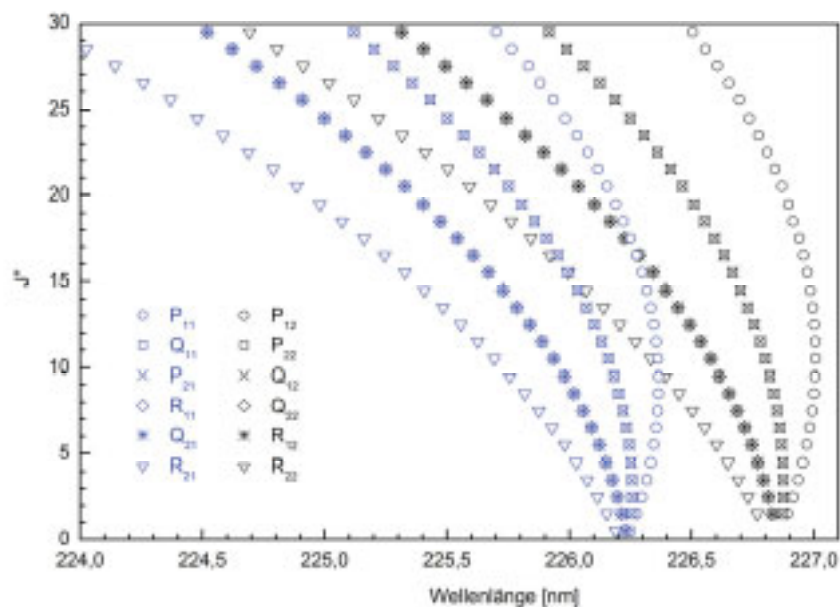


Abb. 2-6: **Fortrat-Diagramm der γ -Bande:** Auftragung der Quantenzahl J'' gegen die Wellenlänge des entsprechenden Übergangs. Es sind alle erlaubten Zweige für den Übergang vom Kopplungsfall a nach b eingetragen.

2.1.3 Photoionisation

Durch die Verwendung von Wellenlängen im Vakuumultraviolettbereich (VUV) können viele Moleküle durch die Absorption eines Photons ionisiert und somit der massenspektrometrischen Detektion zugänglich werden. Stehen Laser zur Verfügung, die in diesem Frequenzbereich durchstimbar sind, ergibt sich dadurch eine sehr direkte Methode zur Bestimmung von Ionisationspotentialen. Da die Erzeugung von Wellenlängen nahe am Röntgenbereich jedoch mit hohen Verlusten infolge der erforderlichen Frequenzvervielfachung behaftet und die Strahlführung aufgrund der in diesem Bereich auftretenden Absorption durch Stickstoff aufwendig ist, wird statt der Ionisation durch ein einzelnes Photon (Photoionisation, PI) oft die Multiphotonenionisation (MPI) eingesetzt. Dabei wird das Molekül durch die Absorption von zwei oder mehr Photonen, deren Gesamtenergie über dem Ionisationspotential des Moleküls liegt, ionisiert. Die Mehrphotonenabsorption erfolgt über virtuelle Zwischenzustände, die extrem kurzlebig sind. Stehen diese virtuellen Zwischenzustände in Resonanz mit realen Energieniveaus des Moleküls wird die Wahrscheinlichkeit der Absorption eines weiteren Photons und damit der Ionisation stark erhöht. Die resonanzverstärkte Multiphotonenionisation (REMPI) ermöglicht es somit, Moleküle in definierten elektronischen, vibronischen und rotatorischen Niveaus mit der für Ionen typischen hohen Nachweiswahrscheinlichkeit zu detektieren. Um die genaue Anzahl der an den jeweiligen Schritten beteiligten Photonen zu beschreiben, verwendet man die $[m+n]$ -Nomenklatur. m bezeichnet dabei die Anzahl der Photonen, die zum resonanten Energieniveau führen, und n die Zahl der Photonen, die das Molekül aus diesem Zustand in das Ionisationskontinuum überführen. Zur Unterscheidung von REMPI-Prozessen, in denen für die Anregung beziehungsweise für die Anregung und die Ionisation Photonen der gleichen beziehungsweise verschiedener Wellenlängen benutzt werden, wird hingegen oft die $[cp]$ -Nomenklatur verwendet: Ein $[1c2p]$ -Prozess (1 color, 2 photons) entspricht dabei einem $[1+1]$ -Prozess bei der gleichen Wellenlänge für beide Photonen, während im Fall von $[2c3p]$ -REMPI eines der drei Photonen eine andere Wellenlänge aufweist. Es sei hier jedoch ausdrücklich darauf hingewiesen, dass sich die Begriffe Ein-Farben/Zwei-Farben-Experiment in dieser Arbeit auf Dissoziation/Detektion beziehen.

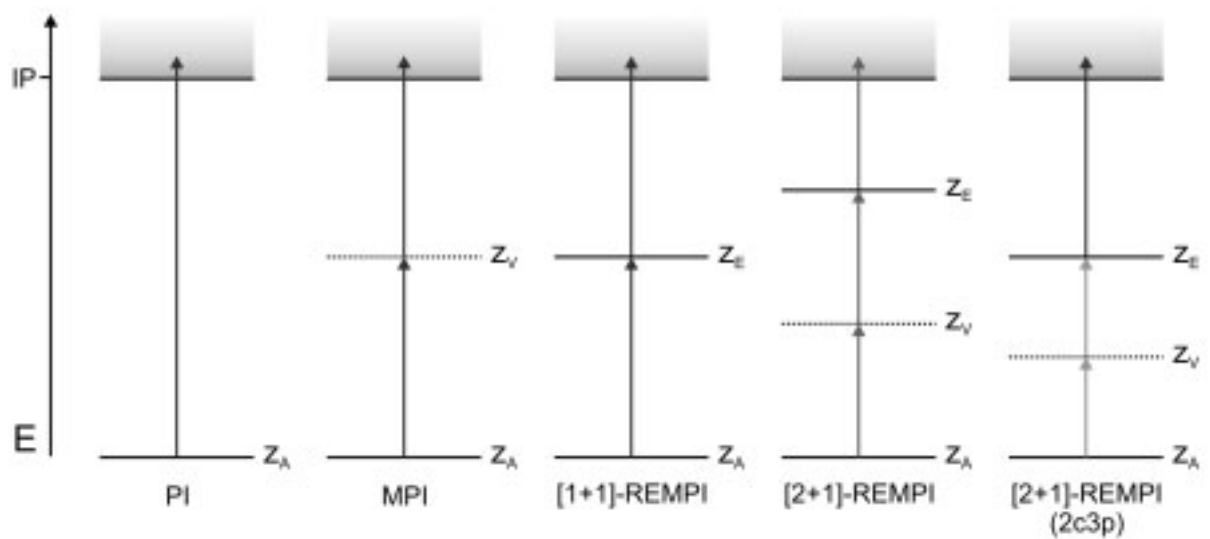


Abb. 2-7: **Photoionisation:** Die Photoionisation eines Atoms oder Moleküls kann direkt (PI), über einen virtuellen Zwischenzustand (MPI) oder über einen Zwischenzustand, der sich in Resonanz mit einem realen Zustand befindet, (REMPI) erfolgen.

Der Absorptionsquerschnitt für die Anregung in einen resonanten elektronischen Zustand mittels zwei Photonen gleicher Wellenlänge kann wie folgend beschrieben werden:

$$\sigma_{EA} \sim \left| \sum_i \frac{\langle E | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\mu} | i \rangle \langle i | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\mu} | A \rangle}{\Delta E_{V_iA} - h\nu + i(\Gamma_i/2)} \right|^2 \quad (2.24)$$

mit: σ_{EA} : Absorptionsquerschnitt für den Übergang vom Ausgangs- in den Endzustand
 ΔE_{V_iA} : Energiedifferenz zwischen virtuellem Zustand i und dem Ausgangszustand
 $\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\mu}$: Interaktionsoperator zwischen elektrischem Feld und Dipolmoment
 Γ_i : Linienbreite des virtuellen Zustands i

Das Vorhandensein eines resonanten Zustands ist eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung für die Effektivitätsverstärkung der Ionisation. Dafür ist es weiterhin notwendig, dass die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den beiden beteiligten Zuständen ungleich null ist und dass die Lebensdauer des E-Zustands lang genug ist, um eine ausreichende Wahrscheinlichkeit für die Absorption eines weiteren Photons zu gewährleisten. Sind diese Bedingungen erfüllt, zeigt der Absorptionsquerschnitt für den Ionisationsschritt eines [2+1]-REMPI-Prozesses über das dritte Photon eine nur geringe Abhängigkeit von der Photonenenergie. Für relativ enge Frequenzbereiche der Anregung ergibt sich also eine

proportionale Abhängigkeit des Absorptionsquerschnitts für den Gesamtprozess allein von σ_{EA} . Die Ionisation fungiert nur als "Detektionsschritt"^[40].

Neben der Zustandsselektivität und der hohen Nachweissensitivität bietet die REMPI-Technik weitere Vorteile: So ist es aufgrund der massenspektrometrischen Detektion auch dann möglich, rotationsaufgelöste Spektren eines Moleküls zu erhalten, wenn ebenfalls in der Probe vorliegende Moleküle bei der gleichen Wellenlänge absorbieren. Und schlussendlich eröffnet sich erst durch wellenlängenabhängige Ionisation die Möglichkeit, spektroskopische Methoden durch den Einsatz positionsempfindlicher Ionendetektoren um räumliche Auflösung zu erweitern.

2.2 Photodissoziationsprozesse

Die hier vorgestellte molekulardynamische Untersuchungsmethode nutzt als Grundlage statt der mit vielen Nachteilen behafteten Methode von gekreuzten Molekularstrahlen die Photoloc-Technik. Hierbei wird ein Reaktand durch Photodissoziation eines Precursors, der zusammen mit dem zweiten Reaktanden in einem Molekularstrahl geführt wird, generiert. Zum Verständnis der Reaktion wird auch eine genaue Kenntnis dieser unimolekularen Reaktion benötigt.

2.2.1 Zweikörperzerfall

Der Zerfall eines Moleküls nach der Anregung aus einem bindenden in einen dissoziativen Zustand wird als Photodissoziation bezeichnet. Bei dem dissoziativen Zustand kann es sich um einen Schwingungszustand eines bindenden elektronischen Zustands handeln, dessen Energie über der Dissoziationsgrenze liegt, oder um einen repulsiven elektronischen Zustand. In beiden Fällen weist das Spektrum eine kontinuierliche Absorption auf, da keine definierten Energiezustände des Moleküls besetzt werden, sondern die Energie in die ungequantelte Translation der Fragmente überführt wird. Aufgrund innerer Umwandlung, das heißt eines Übergangs von einem bindenden in einen repulsiven elektronisch angeregten Zustand gleicher Multiplizität, kann Prädissoziation auftreten. In diesem Fall verschmieren die Absorptionspeaks im Spektrum aufgrund der begrenzten Lebensdauer des Zustands. Bei höherer Energie hingegen können wieder diskrete Übergänge zu erkennen sein, da die dadurch erreichten

höheren Schwingungsniveaus keinen Schnittpunkt mit der repulsiven Potentialkurve aufweisen.

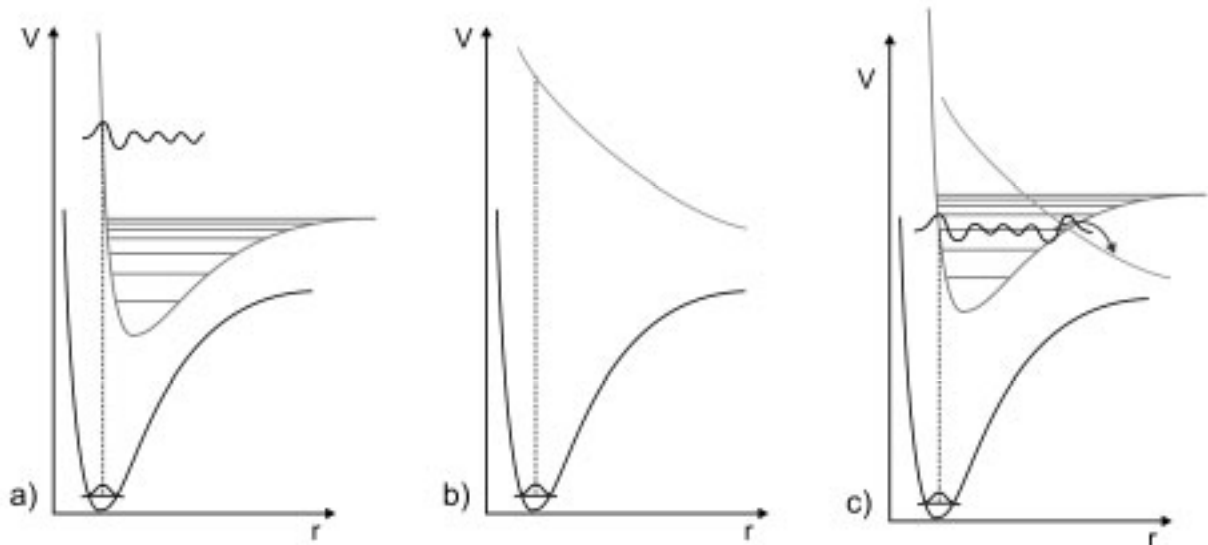


Abb.2-8: **Dissoziative Anregung:** Dissoziation kann nach Anregung in einen bindenden Zustand oberhalb der Dissoziationsenergie (a) oder in einen repulsiven Zustand (b) erfolgen. Prädissoziation kann erfolgen, wenn ein repulsiver Zustand den besetzten bindenden Zustand schneidet.

Bei Molekülen mit mehr als zwei Atomen können verschiedene Pfade entlang der mehrdimensionalen Hyperpotentialfläche repulsiv sein und somit komplexe Dissoziationsprozesse auftreten. Zur grundlegenden Beschreibung soll hier ein repulsiver Weg entlang nur einer Bindung angenommen werden. Es erfolgt ein Zweikörperzerfall



wobei A und B sowohl Atome als auch Molekülfragmente darstellen können. Die Energiebilanz des Prozesses lautet unter Berücksichtigung der Energieerhaltung:

$$E_{exc} = h\nu - D_{0(A-B)} + E_{int,AB} = E_{int,A} + E_{kin,A} + E_{int,B} + E_{kin,B} \quad (2.26)$$

mit E_{exc} : den Fragmenten zur Verfügung stehende Energie
 $h\nu$: absorbierte Energie
 D_0 : Dissoziationsenergie der betreffenden Bindung
 E_{int} : innere Energie
 E_{kin} : kinetische Energie

Durch den Einsatz eines Molekularstrahls (s. 3.2) kann das Eduktmolekül auf so geringe Temperaturen gekühlt werden, dass $E_{int,AB}$ vernachlässigt werden kann:

$$h\nu - D_{0(A-B)} = E_{int,A} + E_{kin,A} + E_{int,B} + E_{kin,B} \quad (2.27)$$

Des Weiteren gilt im Schwerpunktssystem der Impulserhaltungssatz:

$$\vec{p}_A + \vec{p}_B = 0 \quad (2.28)$$

woraus folgt

$$E_{kin,B} = \frac{m_A}{m_B} \cdot E_{kin,A} \quad (2.29)$$

mit \vec{p} : Impulsvektor
 m : Masse

Daraus ergibt sich, dass die Energiebilanz eines Zweikörperzerfalls durch die zustandsselektive (E_{int}) Bestimmung des Geschwindigkeitsvektors (E_{kin}) vollständig gelöst werden kann. Um eine vollständige Charakterisierung eines Dreikörperzerfalls zu erreichen, müssen die Geschwindigkeitsvektoren von zwei Fragmenten koinzident bestimmt werden.

2.2.2 Anisotropie

Bei der Photodissoziation eines Moleküls kann die Vektorkorrelation zwischen dem Übergangsdipolmoment des Moleküls $\vec{\mu}$ und dem Geschwindigkeitsvektor eines dabei entstehenden Fragments \vec{v} zu einer Anisotropie in der räumlichen Verteilung der Fragmente im Laborkoordinatensystem führen^[41].

Die Winkelabhängigkeit zwischen Dipolmoment und Geschwindigkeitsvektor eines Fragments im Molekülkoordinatensystem kann durch den β -Parameter beschrieben werden:

$$\beta = 2P_2(\cos \rho) \quad (2.30)$$

mit P_2 : Zweites Legendre Polynom
 ρ : Winkel zwischen Dipolmoment $\vec{\mu}$ und Fragmentgeschwindigkeitsvektor \vec{v}

Im Fall eines zweiatomigen Moleküls sind die möglichen Werte für den Winkel θ auf 0° ("parallel") und 90° ("senkrecht") beschränkt. Daraus ergibt sich für den parallelen Übergang ein β -Parameter von 2 beziehungsweise für den senkrechten Fall ein Wert von -1. Experimentellen Zugriff auf den β -Parameter erhält man durch die Überführung der Winkelabhängigkeit vom Koordinatensystem des Moleküls in das des Labors. Der Ansatz dazu besteht in der bekannten Abhängigkeit der Anregungswahrscheinlichkeit von der relativen Lage des E-Vektors des linear polarisierten Dissoziationslasers zum Übergangsdipolmoment:

$$P \propto |\vec{E} \cdot \vec{\mu}|^2 \quad (2.31)$$

mit P : Anregungswahrscheinlichkeit
 \vec{E} : elektrischer Vektor des Dissoziationslasers
 $\vec{\mu}$: Übergangsdipolmoment

Diese \cos^2 -Winkelabhängigkeit zwischen dem Erwartungswert des Dipolmoments und des elektrischen Vektors des Laserfeldes führt zur normalisierten Winkelverteilung der Photofragmente im Laborkoordinatensystem in Abhängigkeit vom β -Parameter^[42]:

$$I(\theta) = \frac{1}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos \theta)] \quad (2.32)$$

mit I : normalisierte Fragmentintensität
 θ : Winkel zwischen elektrischem Vektor \vec{E} und Fragmentgeschwindigkeitsvektor \vec{v}

Im Fall von mehratomigen Molekülen muss der Winkel α zwischen dem Dipolmoment und der brechenden Bindung berücksichtigt werden. Dadurch ergibt sich $\beta = 2P_2(\cos \alpha)$.

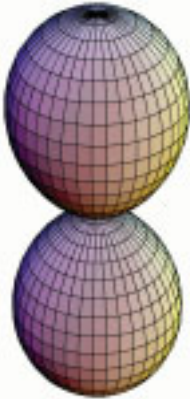
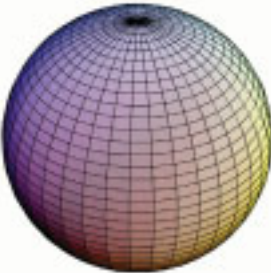
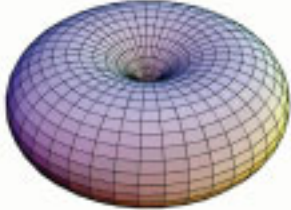
β	2	0	-1
\vec{E} ↑			
$I(\theta) \propto$	$\cos^2 \theta$	1	$\sin^2 \theta$

Abb. 2-9 **β -Parameter:** Darstellung der Photofragment- beziehungsweise Produktverteilung für drei verschiedene β -Parameter unter der Annahme einer einzig Geschwindigkeit.

Der β -Parameter lässt bei Kenntnis der Symmetrie des Ausgangszustands Rückschlüsse auf die Symmetrie des Endzustands zu. So entsprechen die beiden Extremwerte jeweils einer Beibehaltung beziehungsweise einer Änderung der Symmetrie. Allerdings werden die Extremwerte nur in seltenen Fällen erreicht. So führen gemischte Übergänge in zwei verschiedene Endzustände zu einer Verringerung der Anisotropie. In diesem Fall muss die räumliche Verteilung durch eine Linearkombination von senkrechtem und parallelem Übergang beschrieben werden, da durch die Anregung in diesem Fall zwei unterschiedliche Reaktionskanäle zugänglich werden:

$$I(\theta) = \frac{1 + \beta_{\parallel}}{4\pi} \cos^2 \theta + \frac{1 - \frac{1}{2}\beta_{\perp}}{4\pi} \sin^2 \theta \quad (2.33)$$

Die direkte Photodissoziation von zweiatomigen Molekülen, wie sie bisher für die Überlegungen angenommen wurde, ist schnell im Vergleich zur Rotation. Im Fall der Predissoziation hingegen kann das Molekül noch rotieren, bevor es in seine Fragmente zerfällt. In diesem Fall verringert sich die Korrelation des E-Vektors des Laserfeldes mit dem Fragmentgeschwindigkeitsvektor. Ist die Lebensdauer des angeregten Zustands vergleichbar mit der Rotationsperiode des Moleküls, ergibt sich:

$$\beta_{\parallel}(\tau) = 2 \frac{\omega^2 \tau^2 + 1}{4\omega^2 \tau^2 + 1} \quad (2.34)$$

beziehungsweise

$$\beta_{\perp}(\tau) = -\frac{\omega^2 \tau^2 + 1}{4\omega^2 \tau^2 + 1} \quad (2.35)$$

Die Extremwerte für sehr lange Dissoziationszeiten betragen damit 0,5 für den parallelen und -0,25 für den senkrechten Übergang, was bedeutet, dass die Verteilung selbst in diesem Fall nicht vollständig isotrop ist.

2.3 Molekulare Reaktionsdynamik

Das Ziel der molekularen Reaktionsdynamik ist es, die Vorgänge einer chemischen Reaktion auf der atomaren Ebene zu beschreiben. Da die theoretische Berechnung dieser hochkomplexen Vorgänge die zeitaufgelöste Entwicklung einer Wellenfunktion, die das Gesamtsystem ausgehend von den Edukten hin zu den Produkten beschreibt, voraussetzt, ist es notwendig, weniger komplexe Modellvorstellungen zu benutzen. Die beiden bekanntesten Modelle, die mit vereinfachenden Annahmen über die elementaren Vorgänge in vielen Fällen gute Übereinstimmungen mit den Ergebnissen kinetischer Messungen liefern, sind Thema des Kapitels 2.3.1. Durch den Einsatz der Molekularstrahltechnik ist es in den Jahrzehnten gelungen, Untersuchungsmethoden zu entwickeln, die einen direkten Zugriff auf die experimentell zugänglichen Größen erlauben. Die grundlegenden Konzepte dieser Methoden werden in 2.3.2 vorgestellt. Bedeutende grundlegende Arbeiten auf diesem Gebiet wurden von D. R. Herschbach, Y. T. Lee und J. C. Polanyi durchgeführt. In Anerkennung ihrer Leistungen wurde ihnen 1986 der Nobelpreis für Chemie verliehen.

2.3.1 Klassische Modelle

Das einfachste Modell, das die klassische Reaktionskinetik mit Vorgängen auf molekularer Ebene verknüpft, ist die Stoßtheorie. Dabei geht man von den grundlegenden Annahmen aus, dass zwei Eduktmoleküle (A, B) sich auf einen gewissen Abstand nähern und zusätzlich

genug Energie besitzen müssen, um erfolgreich miteinander reagieren zu können. Die erste Voraussetzung wird durch die Definition einer Stoßdichte berücksichtigt:

$$z_{AB} = \sigma \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} N_A^2 [A][B] \quad (2.36)$$

mit σ : Stoßquerschnitt
 k : Boltzmann-Konstante
 T : Temperatur
 μ : reduzierte Masse
 N_A : Avogadro-Konstante
 $[X]$: Konzentration des Edukts X

Unter der Berücksichtigung der Boltzmann-Verteilung für die notwendige Aktivierungsenergie ergibt sich die Möglichkeit, die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zu berechnen:

$$k = \sigma \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \cdot N_A e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (2.37)$$

mit E_A : Aktivierungsenergie
 R : Allgemeine Gaskonstante

Es ergibt sich die klassische Arrhenius-Gleichung mit einem präexponentiellen Faktor, der aus der Stoßdichte abgeleitet ist. Für einige Reaktionen liefert schon dieses einfache Modell eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment, selbst wenn zur Bestimmung des Stoßquerschnitts theoretische Molekülradien verwendet werden. In der Mehrzahl der Fälle liegt die auf diese Weise abgeschätzte Geschwindigkeitskonstante jedoch bis zu mehreren Größenordnungen über dem experimentell bestimmten Wert. Diese Abweichungen resultieren aus der vereinfachenden Annahme von strukturlosen Teilchen und der damit verbundenen Gleichwertigkeit aller möglichen Orientierungen der Edukte zueinander. Um die tatsächlich jedoch vorhandenen sterischen Anforderungen einer Reaktion zu berücksichtigen, wird der Stoßquerschnitt σ durch einen Reaktionsquerschnitt σ^* , der in den meisten Fällen wesentlich kleiner ist, ersetzt. Für den so genannten Harpunenmechanismus tritt jedoch der zunächst ungewöhnlich erscheinende Fall auf, dass der Reaktionsquerschnitt größer als der Stoßquerschnitt ist. Dies erklärt sich durch einen frühen Übergang eines Elektrons von einem Eduktmolekül

auf das andere, wodurch längerreichweitige ionische Wechselwirkungen den Reaktionsquerschnitt signifikant erhöhen.

Ein weiteres Modell zur Beschreibung von experimentell beobachtbaren Reaktionskinetiken auf der Grundlage von molekularen Vorgängen besteht in der Anwendung der statistischen Thermodynamik. In diesem Fall wird ein aktiver Komplex aus den Reaktanden als Übergangszustand postuliert und als vorgelagerte Gleichgewichtsreaktion in die Reaktionsgleichung miteinbezogen. Die Geschwindigkeitskonstante der Produktbildung ist dann von der Geschwindigkeitskonstante des aktivierten Komplexes abhängig:

$$k_2 = k^\ddagger K^\ddagger = \kappa \frac{kT}{h} \bar{K} \quad (2.38)$$

mit k_2 : Geschwindigkeitskonstante der Produktbildung
 k^\ddagger : Geschwindigkeitskonstante des aktivierten Komplexes
 K^\ddagger : Proportionalitätskonstante
 κ : Transmissionskoeffizient
 \bar{K} : Gleichgewichtskonstante des aktivierten Komplexes

Dieser als Eyring-Gleichung bekannt gewordene Zusammenhang ermöglicht es, Geschwindigkeitskonstanten direkt aus den molekularen Eigenschaften der Reaktanden und des aktivierten Komplexes zu gewinnen, da \bar{K} durch die molekularen Zustandssummen definiert ist:

$$\bar{K} = \frac{RT}{p^\ominus} \frac{N_A \bar{q}_C^\ominus}{q_A^\ominus q_B^\ominus} e^{-\frac{\Delta E_0}{RT}} \quad (2.39)$$

mit p^\ominus : Druck bei Standardbedingungen
 N_A : Avogadro-Konstante
 q : molare Zustandssumme
 E_0 : Differenz der Nullpunktenergien

Die Unsicherheit in der Anwendung der Eyring-Gleichung besteht in der Bestimmung der Zustandssumme für den aktivierten Komplex. Da die Lebensdauern solcher Übergangszustände auf sehr kleinen Zeitskalen liegen, sind spektroskopische Daten erst durch den Einsatz von Femtosekundenlasern zugänglich gemacht worden. Ohne Kenntnis über die Struktur kann die molekulare Zustandssumme allerdings nur abgeschätzt werden.

2.3.2 Direkte Methoden

Die bisher beschriebenen Modelle versuchen, makroskopische Phänomene auf der Grundlage von vereinfachten Annahmen über die Vorgänge auf molekularer Ebene zu erklären. Jedoch zeigt sich, dass diese Annäherungen in vielen Fällen nur dann mit dem Experiment übereinstimmen, wenn experimentelle Daten zur genaueren Beschreibung des betrachteten Systems in das Modell eingebracht werden (Reaktionsquerschnitt, Zustandssumme des Übergangszustands). Molekularstrahlexperimente ermöglichen es, Reaktionen sowohl für die Edukte als auch für die Produkte zustandsselektiv durchzuführen. Auf diese Weise lässt sich die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von verschiedenen Variablen, beispielsweise der kinetischen Energie oder der Schwingungsanregung der Edukte, untersuchen. Diese Informationen sind für die vollständige Aufklärung der molekularen Vorgänge unerlässlich, da es sich bei der Geschwindigkeitskonstante, die in den zuvor beschriebenen Modellen verwendet wurde, um eine makroskopische Größe und somit einen Mittelwert von Elementarereignissen bei sehr unterschiedlichen Energieverhältnissen handelt.

Durch die Möglichkeit, sowohl die Geschwindigkeit als auch den Zustand der Edukte zu präparieren und die Produkte zustandsselektiv zu detektieren, lassen sich zustandsaufgelöste Reaktionsquerschnitte $\sigma_{m'}(v)$ bestimmen. Die Mittelung über die Maxwell-Verteilung ergibt die zustandsaufgelöste Geschwindigkeitskonstanten $k_{m'}$:

$$k_{m'}(T) = \langle v \cdot \sigma_{m'}(v) \rangle_T \quad (2.40)$$

Die makroskopische Geschwindigkeitskonstante ergibt sich durch die Summation der zustandsaufgelösten Geschwindigkeitskonstanten über alle Produktzustände und die Boltzmann-gewichteten Eduktzustände:

$$k_2 = \sum_{n'} \sum_n k_{m'} f_n(T) \quad (2.41)$$

mit $f_n(T)$: Boltzmann-Faktor für Zustand n bei Temperatur T

Neben dem zustandsaufgelösten totalen Reaktionsquerschnitt lässt sich aufgrund der Möglichkeit, in Molekularstrahlexperimenten auch die Richtung der einzelnen Geschwindigkeitsvektoren vorzugeben beziehungsweise zu messen, auch der differentielle Reaktionsquer-

schnitt bestimmen. Zur Beschreibung eines Stoßes zwischen zwei Teilchen wird oft das "Spectator"-Modell benutzt: Um die Beschreibung von Wechselwirkungen zwischen den beiden Teilchen zu vereinfachen, wird nur die Relativbewegung zwischen ihnen untersucht. Aufgrund der höheren Trägheit und der damit verbundenen geringen Auswirkung von Kräften wird das massereichere Teilchen als in Ruhe befindlich angesehen. Die Beschreibung von Trajektorien erfolgt bezüglich dieses "Spectator"-Teilchens. Obwohl auch dieses Modell einer klassischen, nicht-quantenmechanischen Sichtweise entspricht, werden hierbei deutlich komplexere Zusammenhänge als im Fall der Kollision zweier harter Kugeln (s. 2.3.1) berücksichtigt. Zur Definition sei zunächst die Annäherung von zwei Teilchen ohne Wechselwirkung angenommen (s. Abb. 2-10). Das sich bewegende Teilchen nähert sich dem Spectator mit der Geschwindigkeit v von rechts. Der Vektor, der die beiden Teilchen verbindet, wird als Relativpositionsvektor R bezeichnet. Der Stoßparameter b ist die Komponente von R , die senkrecht zu v steht. Während der Annäherung ändert sich sowohl der Betrag als auch die Richtung von R bis im Fall der kleinsten Distanz zwischen beiden Teilchen $b = R$ gilt. Der Stoßparameter ist also ein Maß für die Abweichung der Annäherung von der zentralen Achse des Spectators. Ein Stoßparameter von null entspricht einer "head-on"-Annäherung.

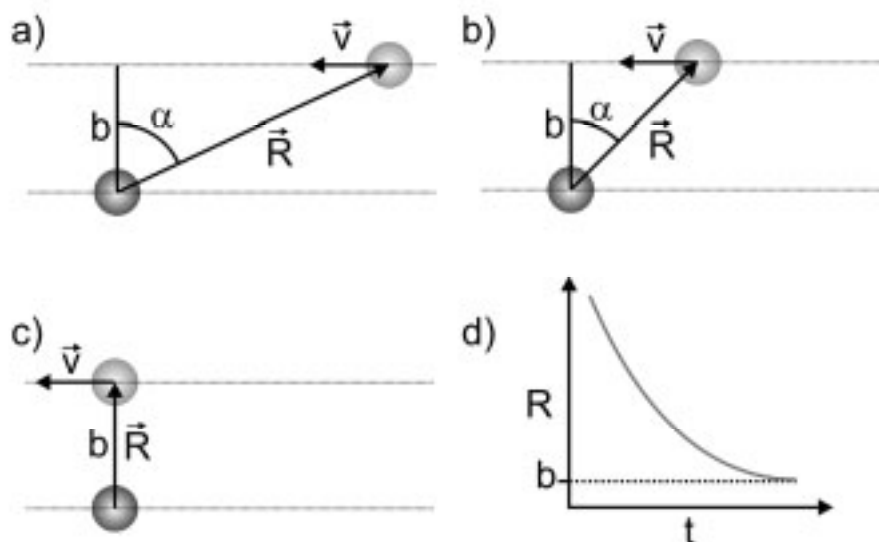


Abb. 2-10: **Stoßparameter:** Das Spectator-Modell für die Annäherung zweier strukturloser Teilchen wird durch den Relativpositionsvektor R , den Relativgeschwindigkeitsvektor v und den Stoßparameter b charakterisiert. Während der Annäherung von a nach c verändert der Vektor R sowohl seinen Betrag (d) als auch seine Richtung. Im kräftefreien Fall entspricht die geringste Distanz zwischen beiden Teilchen R_0 dem Stoßparameter b .

Während der Annäherung ändern sich der Betrag und die Richtung des Vektors R . Die Gesamtenergie des Systems, ohne Wechselwirkung zwischen den Teilchen, beträgt:

$$E_G = \frac{\mu}{2} \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 + \frac{E_G b^2}{R^2} \quad (2.42)$$

mit E_G : Gesamtenergie des Systems
 μ : reduzierte Masse

Bei großer Entfernung ($R \gg b$) entspricht die Gesamtenergie ausschließlich der Translationsenergie der Annäherung. Mit abnehmender Distanz zwischen den beiden Teilchen wird immer mehr Energie für die Drehung des Vektors R aufgewendet, bis im Fall $R = b$ die gesamte Energie nur noch durch die Rotation gegeben ist. Treten Wechselwirkungen zwischen den Teilchen auf, ergibt sich durch die Energieerhaltung

$$E_G = \frac{1}{2} \mu \dot{R}^2 + V_{\text{eff}}(R) \quad (2.43)$$

$$V_{\text{eff}}(R) = V(R) + \frac{E_G b^2}{R^2} \quad (2.44)$$

Daraus folgt für die kinetische Energie des Systems entlang der Schwerpunktsgeraden:

$$\frac{1}{2} \mu \dot{R}^2 = E_G - V_{\text{eff}}(R) = E_G \frac{1-b^2}{R^2} - V(R) \quad (2.45)$$

Die Energie, die bei kleinen R für die Rotation aufgebracht werden muss, geht zu Lasten der potentiellen und kinetischen Energie entlang der Schwerpunktsgeraden. Diese so genannte Zentrifugalbarriere nimmt mit steigendem Stoßparameter b zu. Berücksichtigt man nun reale Potentiale $V(R)$ so ergibt sich, dass nur Kollisionen mit kleinen Stoßparametern zu Annäherung auf Distanzen führen, bei denen Wechselwirkungen mit dem repulsiven Anteil von $V(R)$ auftreten. Bei größeren Stoßparametern hingegen verhindert die Zentrifugalkraft eine weitere Annäherung, so dass zwischen den Teilchen effektiv nur das attraktive Potential wirkt. Die entsprechenden Kollisionstrajektorien sind in Abb. 2-11 schematisch dargestellt.

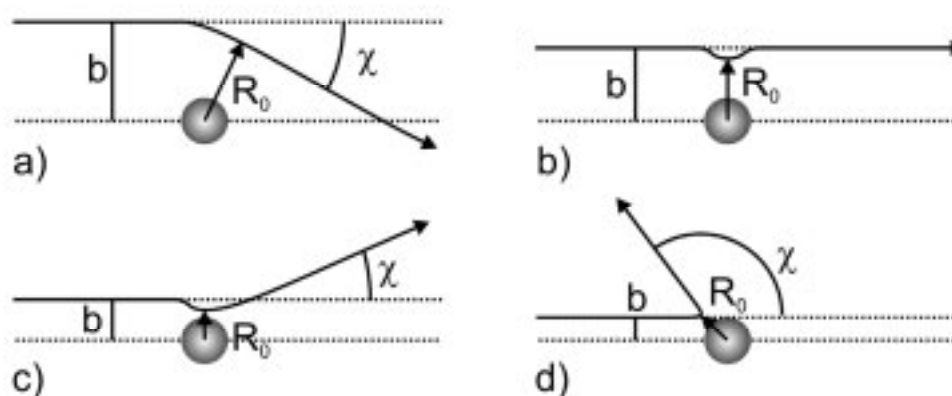


Abb. 2-11: **Kollisionstrajektorien:** für verschiedene Stoßparameter b (von a nach d abnehmend).

Wie Abb. 2-11 zeigt, ist der Streuwinkel χ bei gegebenem Potential eine Funktion des Stoßparameters. Dabei genügt schon ein einfaches Modell: Bei großen Stoßparametern wirken nur geringe attraktive Wechselwirkungen und der Geschwindigkeitsvektor wird durch den Stoß nur wenig geändert, es erfolgt eine Vorwärtsstreuung (Abb. 2-11 a-c). Im Fall eines sehr kleinen Stoßparameters ist der Geschwindigkeitsvektor identisch mit dem Relativpositionsvektor und der Stoß erfolgt praktisch "head-on", das Teilchen wird rückwärts gestreut (Abb. 2-11 d).

Ein Maß für die Wahrscheinlichkeit eines Stoßes in Abhängigkeit vom Stoßparameter stellt der differentielle Stoßquerschnitt $d\sigma$ dar. Aus einer einfachen Betrachtung (s. Abb. 2-12) zeigt sich, dass er mit dem Stoßparameter zunimmt:

$$d\sigma = 2\pi b db \quad (2.46)$$

Im Fall zufällig verteilter Stoßparameter wird der überwiegende Teil der Stöße also unter einem relativ hohen Stoßparameter erfolgen, das heißt wie oben beschrieben, unter Vorwärtsstreuung. Der totale Stoßquerschnitt ergibt sich aus der Integration des differentiellen Stoßquerschnitts $d\sigma$ über alle Werte für den Stoßparameter b :

$$\sigma = \int 2\pi b db \quad (2.47)$$

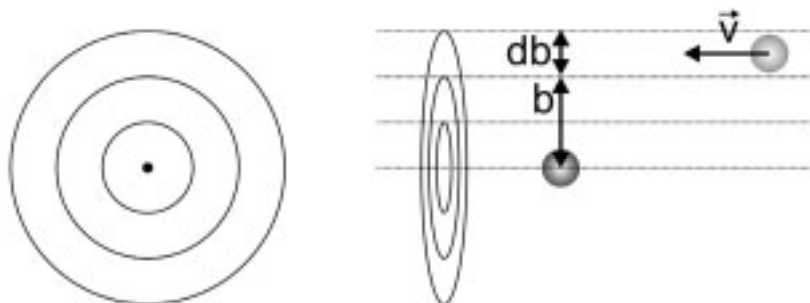


Abb. 2-12: **Differentieller Stoßquerschnitt:** Die links abgebildete Scheibe symbolisiert den Gesamtstoßquerschnitt. Die einzelnen Ringe entsprechen dem Stoßquerschnitt für einen Stoßparameter zwischen b und $b+db$.

Im Fall der Kollision zweier harter Kugeln ($b \leq d$) folgt daraus das bekannte Ergebnis:

$$\sigma = \int_0^d 2\pi b db = \pi d^2 \quad (2.48)$$

2.3.3 Newton-Diagramme

Die vollständige kinematische Beschreibung von Kollisionen und reaktiven Stößen erfordert im Laborkoordinatensystem die zeitliche Entwicklung von jeweils drei Raumkoordinaten für zwei Teilchen. Durch die Verwendung des Schwerpunktskoordinatensystems, das sich durch einen in Ruhe befindlichen Schwerpunkt (center of mass, c.m.) des Zweiteilchensystems auszeichnet, vereinfacht sich die Analyse der Kinematik, da sich in diesem Fall die Beschreibung auf die zeitliche Entwicklung des Vektors R , der beide Teilchen verbindet, beschränkt. Im Fall der Abwesenheit von externen Kräften entspricht $R(t)$ der Relativgeschwindigkeit u_r der beiden Partikel:

$$\vec{u}_r = \frac{d\vec{R}}{dt} \quad (2.49)$$

Da sich der Schwerpunkt des Systems per Definition in Ruhe befindet, ergibt sich für die Geschwindigkeit u_i der beiden Partikel relativ zum Schwerpunkt:

$$m_1 \vec{u}_1 + m_2 \vec{u}_2 = 0 \quad (2.50)$$

Wie aus Abb. 2-13 zu erkennen ist, setzt sich der Geschwindigkeit v_i eines Teilchens im Laborkoordinatensystem aus der Relativgeschwindigkeit u_i und der Schwerpunktschwindigkeit v_{cm} zusammen.

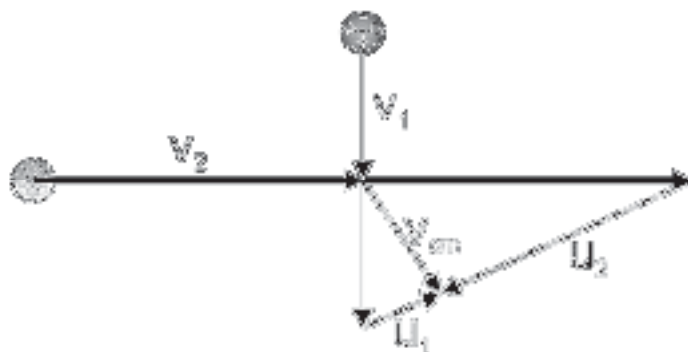


Abb. 2-13: **Konstruktion des Schwerpunktsystems:** Durch eine solche Konstruktion lassen sich die Zusammenhänge der Geschwindigkeiten im Schwerpunktskoordinatensystem (u_i) und im Labor (v_i) anschaulich darstellen.

Abb. 2-13 beschreibt die Verhältnisse vor dem Stoß, die beiden Teilchen bewegen sich im Schwerpunktskoordinatensystem mit den Geschwindigkeitsvektoren u_i aufeinander zu. Um eine experimentell im Laborkoordinatensystem bestimmte Winkelverteilung auf der Ebene des molekularen Stoßes interpretieren zu können, muss diese zunächst in das Schwerpunktskoordinatensystem übertragen werden. Dies kann durch die Konstruktion so genannter Newton-Diagramme bewerkstelligt werden. Für den einfachsten Fall der elastischen Streuung zwischen strukturlosen Partikeln ändern sich dabei die Relativimpulse durch den Stoß nicht. Bei Teilchen mit internen Freiheitsgraden hingegen kann kinetische Energie in innere Energie umgewandelt werden. In diesem Fall ist zur Analyse auch die Änderung der inneren Energie experimentell zu bestimmen. Bei reaktiven Stößen ist zusätzlich darauf zu achten, dass sich die Massen der beteiligten Teilchen ändern.

Beschränkt man sich zunächst auf den einfachen Fall der elastischen Streuung, lässt sich das entsprechende Newton-Diagramm, wie in Abb. 2-14 gezeigt, leicht konstruieren. Die Partikel bewegen sich zunächst mit den entsprechenden, hier nicht gezeigten, Schwerpunktschwindigkeitsvektoren aufeinander zu bis es zum Stoß kommt. Erfolgt dieser unter einer Reflexion von 180° , bewegen sich die beiden Teilchen danach mit den Geschwindigkeitsvektoren u_i voneinander weg. Währenddessen wandert der Schwerpunkt im Laborkoordinatensystem mit dem Geschwindigkeitsvektor $v_{c.m.}$. Als Folge werden die Partikel im Labor mit den Geschwindigkeitsvektoren v_i detektiert. Wird Partikel 1 hingegen im Schwer-

punktssystem unter dem Winkel θ gestreut, ergibt sich ein neuer Laborgeschwindigkeitsvektor:

$$\vec{v}_1^* = \vec{v}_{c.m.} + \vec{u}_1^* \quad (2.51)$$

Somit ändert sich auch der Winkel Θ , unter dem Partikel 1 im Laborkoordinatensystem detektiert werden kann. Mit Hilfe der auf diese Weise bestimmten Korrelation zwischen θ und Θ lässt sich die gemessene Winkelverteilung vom Laborkoordinatensystem in das Schwerpunktsystem übertragen.

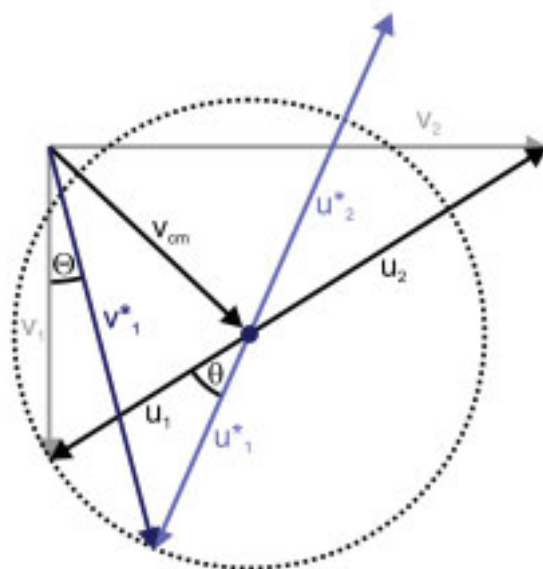


Abb. 2-14: **Newton-Diagramm:** Konstruktion eines Newton-Diagramms für den Fall der elastischen Streuung von strukturlosen Partikeln. In diesem Fall ändert sich durch die Kollision nur die Richtung von v_i , nicht aber der Betrag.

Die Verteilung der Partikel nach dem Stoß in Abhängigkeit vom Winkel θ ist durch den differentiellen Stoß-, beziehungsweise im Fall von reaktiven Stößen, Reaktionsquerschnitt gegeben:

$$I_R(\theta) = \frac{d^2 z_R(\theta, \phi)}{I_A n_B d^2 \omega} \quad (2.52)$$

mit I_R : differentieller Reaktionsquerschnitt
 I_A : Ausgangsintensität von Reaktand A
 n_B : volumenbezogene Teilchenanzahl von Reaktand B
 z_R : Anzahl reaktiver Stöße, deren Produkte in den Raumwinkel $d^2 \omega$ gestreut werden
 $d^2 \omega$: Raumwinkel $\sin \theta d\theta d\phi$

Die Bestimmung des differentiellen Reaktionsquerschnitts ermöglicht es, Aussagen über den Mechanismus der untersuchten Reaktion zu treffen. Ein Beispiel ist die Frage, ob eine Reaktion "direkt" oder über einen, auf der Zeitskala der Molekülrotation langlebigen, Zwischenkomplex abläuft. Im zweiten Fall rotiert der Komplex in der Ebene senkrecht zum Drehmoment, bevor er zerfällt. Daraus resultiert eine gleichförmige Verteilung der Produkte in dieser Ebene. Ist die Richtung des Drehmomentvektors, wie in den meisten Fällen, nicht vorgegeben, ergibt sich eine Newton-Sphere, deren Verteilung zwei Maxima an den Polen aufweist. Sie entstehen bei der Rotation des Drehmomentvektors um die Schwerpunkts-geschwindigkeit, da der Raumwinkel für Produktgeschwindigkeitsvektoren parallel zum ursprünglichen Schwerpunktsvektor ($\theta = 0$ oder π) im Vergleich zu Produkten mit Vektoren senkrecht dazu ($\theta = \pi/2$) klein ist. Reaktionen, die nicht direkt, das heißt, über einen relativ langlebigen Zwischenkomplex ablaufen, weisen also eine Vorwärts-Rückwärts-Symmetrie auf und können somit leicht von direkten Reaktionen unterschieden werden.

Ein weiteres Beispiel für den Informationsgehalt des differentiellen Reaktionsquerschnitts ist der Vergleich der Reaktionen $I_2 + K \rightarrow KI + I$ und $CH_3I + K \rightarrow KI + CH_3$. Aufgrund der höheren Masse fungieren I_2 und CH_3I jeweils als Beobachter. Die Analyse des differentiellen Reaktionsquerschnitts zeigt, dass die erste Reaktion hauptsächlich durch Rückwärtsstreuung charakterisiert ist und einen relativ geringen Gesamtreaktionsquerschnitt aufweist. Die Reaktion von Kalium mit Methyljodid hingegen führt zu starker Vorwärtsstreuung bei einem wesentlich größeren Gesamtreaktionsquerschnitt. Aus diesen Beobachtungen lässt sich schließen, dass die Reaktion mit CH_3I nach dem "Rebound"-Mechanismus abläuft: Die Reaktionswahrscheinlichkeit ist nur für kleine Stoßparameter b hoch, das heißt, die Reaktion erfolgt nur, wenn die beiden Edukte "head-on" stoßen. Die entstehenden Produkte werden dann rückwärts gestreut und der Gesamtreaktionsquerschnitt ist klein. Im Gegensatz dazu folgt die Reaktion mit I_2 dem "Stripping"-Mechanismus: Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Stoß zur Reaktion führt, ist auch für große Stoßparameter hoch. Das Kaliumatom überträgt schon bei großen Abständen ein Elektron auf ein Iod-Atom und die daraus resultierende, langreichweitige Coloumb-Kraft bewirkt eine weitere Annäherung des Ionenpaares. Es kommt zur Bildung des stabilen KI-Moleküls und Austritt des zweiten I-Atoms. Da das übertragende Elektron als "Harpune" wirkt, wird dieses Modell auch "Harpoon"-Mechanismus genannt. Es erklärt auch den großen Gesamtreaktionsquerschnitt.

3 Experiment

Das Ziel dieser Arbeit bestand in der Entwicklung einer 3D Velocity Mapping-Apparatur, die es ermöglicht, die Verteilung der Produktgeschwindigkeitsvektoren bimolekularer Reaktionen zustandsaufgelöst zu bestimmen. Als Grundlage dieser Entwicklung diente ein bestehender 3D Imaging-Aufbau, der bisher zur Untersuchung von Photodissoziationsprozessen eingesetzt wurde. Um die Zielstellung zu erfüllen, mussten verschiedene Komponenten des bestehenden Experiments ausgetauscht beziehungsweise optimiert werden. Des Weiteren war es aufgrund des andersgearteten Untersuchungsobjekts notwendig, neue Elemente, wie beispielsweise ein zweites Lasersystem zur Eduktpräparation, in das System zu integrieren. Einen nicht unerheblichen Anteil der Entwicklungszeit beanspruchten der Entwurf und die Programmierung der Software zur Datenübertragung und -auswertung sowie zur Ansteuerung der Hardware. Aus diesem Grund wird im Folgenden der experimentelle Aufbau zunächst im Überblick sowie darauf folgend im Detail beschrieben. Komponenten, die modifiziert oder integriert wurden, werden als solche gekennzeichnet und im Speziellen diskutiert. Die Charakterisierung der neuen Elemente erfolgt in Kapitel 4.1.

3.1 Überblick

Aufgrund der Komplexität des experimentellen Aufbaus soll zunächst ein Überblick über das Gesamtsystem gegeben werden. Der grundlegende Aufbau der Apparatur gliedert sich in die Teilsysteme:

- Molekularstrahl
- Lasersystem und optischer Aufbau
- Vakuumsystem
- Time-Of-Flight-Massenspektrometer
- Positionsensitiver Ionendetektor
- Signalauswertung
- Synchronisation

Zur Orientierung über das Experiment sei hier eine verkürzte Erläuterung über die Funktionsbeziehung sowie die Aufgabe der einzelnen Komponenten gegeben. Die detaillierte Beschreibung erfolgt in den jeweils angegebenen Unterkapiteln.

Der **Molekularstrahl** (s. 3.2) dient zur Präparation der Eduktmoleküle. Durch die Expansion ins Vakuum wird die innere Energie der Moleküle in eine gerichtete Translation umgewandelt, wodurch sich die Besetzung auf den Schwingungsgrund- und nur wenige, energetisch niedrig liegende Rotationsniveaus beschränkt. Des Weiteren bewegen sich nach der Expansion alle Teilchen mit einem sehr ähnlichen Geschwindigkeitsvektor und befinden sich somit in Bezug auf den Molekularstrahl in Ruhe.

Das **Lasersystem** inklusive des optischen Aufbaus (s. 3.3) dient der Präparation der Edukte beziehungsweise dem Nachweis der Produkte. Zur Eduktpräparation photodissoziiert ein Argon-Fluorid-Excimerlaser ein Vorläufer-Molekül. Die durch Reaktion entstehenden Produkte werden daraufhin durch einen Farbstofflaser, der von einem Nd:YAG-Festkörperlaser gepumpt wird, mittels REMPI ionisiert. Die optischen Elemente im Strahlengang sowohl des Excimerlasers als auch des Farbstofflasers dienen neben der Kontrolle der Polarisation und der Optimierung der Foki beider Laser auch der Frequenzverdopplung des Farbstofflasers und der Steuerung des Abstands zwischen den beiden Foki. Alle Prozesse (Dissoziation, Reaktion und Nachweis) erfolgen in der Spektrometerkammer, die durch das **Vakuumsystem** (s. 3.4) auf stoßfreie Druckbereiche evakuiert ist.

In der Kammer befindet sich das **TOF-Massenspektrometer** (s. 3.5), bestehend aus zehn Ringelektroden sowie der feldfreien Driftstrecke. Das an den Elektroden anliegende elektrische Feld beschleunigt die durch den REMPI-Prozess erzeugten Ionen auf den **positionssensitiven Detektor** (s. 3.6), einer Kombination von zwei Mikrokanalplatten und einer Delay-Line-Anode. Die dort entstehenden elektrischen Impulse werden von einer anliegenden Hochspannung entkoppelt und mittels einer **Signalelektronik** ausgelesen. Es stehen dabei zwei unterschiedliche Systeme zur Verfügung: Entweder wird die Zeitspanne zwischen Laserschuss und Delay-Line-Puls mittels **Time Digitizer**-Elektroniken (s. 3.7.3) gemessen oder der Spannungsverlauf der entkoppelten Signalleitung wird durch Analog-Digital-Wandler (s. 3.7.4) in digitale Werte umgesetzt. Schlussendlich ist aufgrund der zeitkritischen Anwendung und der Vielzahl an Komponenten die korrekte **Synchronisation** (s. 3.8) der einzelnen Elemente von immenser Bedeutung.

Ein schematischer Überblick über den experimentellen Aufbau der einzelnen Komponenten ist in Abb. 3-1 dargestellt. Dabei wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit auf die Darstellung sowohl der Signal- als auch der Synchronisationselektronik verzichtet. Das ebenfalls abgebildete Laborkoordinatensystem dient der Verdeutlichung der im Folgenden verwendeten Nomenklatur der Achsen.

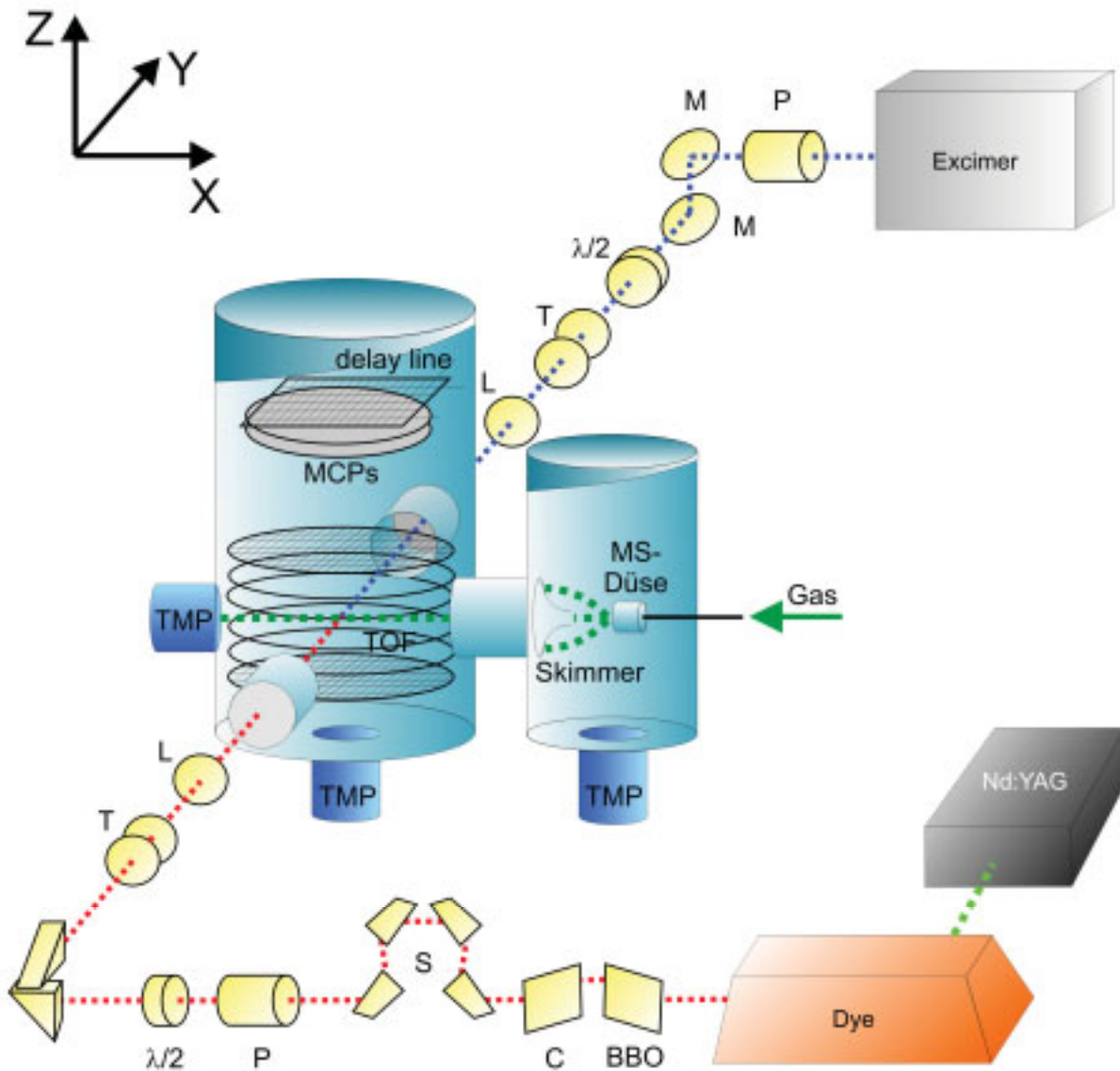


Abb. 3-1: **Gesamtsystem:** Schematischer Überblick des experimentellen Aufbaus. BBO: Beta-Bariumborat-Kristall, C: Kompensation-Kristall, S: Frequenzseparations-einheit, P: Polarisator, $\lambda/2$: $\lambda/2$ -Platte, T: Teleskop, L: Linse, M: Spiegel

3.2 Molekularstrahl

3.2.1 Prinzip

In Anlehnung an den mathematischen Begriff "Strahl" für eine Halbgerade, die einen festen Startpunkt, aber keinen Endpunkt hat, wird ein System aus Teilchen, die ausgehend von einer Quelle in eine definierte Richtung fliegen, als Molekularstrahl bezeichnet. Der grundlegende Aufbau besteht aus einem Gasreservoir, das durch eine Öffnung mit einer Vakuumkammer verbunden ist. Gas, das sich auf der Hochdruckseite mit dem Druck p_0 befindet, durchströmt die Öffnung mit dem Durchmesser D_0 und wird in das Vakuum expandiert. Die ersten systematischen Untersuchungen an Molekularstrahlen führte Otto Stern 1920 durch^[43]. Zusammen mit Walther Gerlach war er es auch, der zwei Jahre später mit dem berühmten Experiment zum Nachweis der Raumquantelung maßgeblich zu deren Verbreitung beigetragen hat. Zu dieser Zeit lag das Augenmerk auf stoßfreie Bedingungen, um eine Beeinflussung der Probe zu verhindern. Die auf diese Weise erzeugten effusiven Molekularstrahlen zeichnen sich dadurch aus, dass außer der Richtung der Teilchen die weiteren Eigenschaften beim Durchtritt durch die Öffnung nicht geändert werden^[44]. Diese Situation tritt ein, wenn die Knudsen-Bedingung ($\lambda_0 > D_0$) erfüllt ist, also der Durchmesser der Öffnung klein im Vergleich zu der mittleren freien Weglänge λ_0 der Teilchen ist. In diesem Fall wird sich ein Teilchen nach dem Durchtreten der Öffnungsfläche vollständig stoßfrei in das Vakuum ausbreiten. Die Öffnung fungiert nur als Selektionsfilter für die Richtung des Geschwindigkeitsvektors, wobei die Winkelverteilung proportional zu $\cos \theta$ ist. Die Geschwindigkeit selbst bleibt unbeeinflusst, woraus folgt, dass auch auf der Niederdruckseite die Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen der Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung bei der Temperatur T_0 entspricht.

Eine andere Situation tritt ein, wenn λ_0 klein ist im Vergleich zum Öffnungsdurchmesser D_0 : Bei diesen so genannten Düsenstrahlexpansionen finden auch hinter der Düsenöffnung noch Stöße zwischen den Teilchen statt, so dass sich eine hydrodynamische Kontinuumsströmung (Bereich I in Abb. 3-3) ausbildet. Die Winkelverteilung ist dabei annähernd proportional zu $\cos^2 \theta$, also etwas schmaler als im Fall der effusiven Expansion^[45]. Durch die adiabatische Expansion in das Vakuum sinkt die Temperatur entlang einer Stromlinie dieser Düsenströmung von T_0 auf einen Wert T ab, wobei ein Teil der (oder idealisiert die gesamte) Enthalpie in kinetische Energie umgewandelt wird^[46]. Die damit verbundene Abkühlung der Molekültemperatur führt zur Depopulation von Schwingungs- und Rotationszuständen, so

dass im Regelfall nur der Schwingungsgrundzustand und nur wenige niedrig liegende Rotationsniveaus besetzt sind. Bei Systemen mit einer großen Anzahl von Freiheitsgraden muss jedoch berücksichtigt werden, dass diese nicht gekoppelt sind und nicht unbedingt gleichmäßig betroffen sein müssen. Aus diesem Grund erfolgt die Beschreibung der lokalen Strömungsgeschwindigkeit und -temperatur oft über das Geschwindigkeitsverhältnis S

$$S = \sqrt{\left(\frac{T_0}{T} - 1\right) \frac{\gamma}{\gamma - 1}} = \sqrt{\frac{\gamma}{2}} M \quad (3.1)$$

welches im Gegensatz zur Machzahl M nicht über γ vom eventuellen "Einfrieren" von inneren Freiheitsgraden f beeinflusst wird^[47]. Düsenexpansionen weisen per Definition eine Machzahl von größer Null auf und können Werte von bis zu 80 erreichen, wobei zu berücksichtigen ist, dass hohe Machzahlen stärker auf die Abnahme der Schallgeschwindigkeit durch sinkende lokale Temperatur als auf die dabei ebenfalls erfolgende Geschwindigkeitszunahme zurückzuführen sind. Neben der Erhöhung der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit und der Vereinfachung der Zustandsbesetzungen erfolgt durch die Stöße innerhalb des hydrodynamischen Bereichs eine Abnahme der Breite oder auch "Monochromatisierung" der Geschwindigkeitsverteilung (siehe Abb.3-2). Innerhalb des Bezugsrahmens des Molekularstrahls befinden sich die Moleküle also mit wachsendem Abstand S_D von der Düsenöffnung zunehmend in Ruhe.

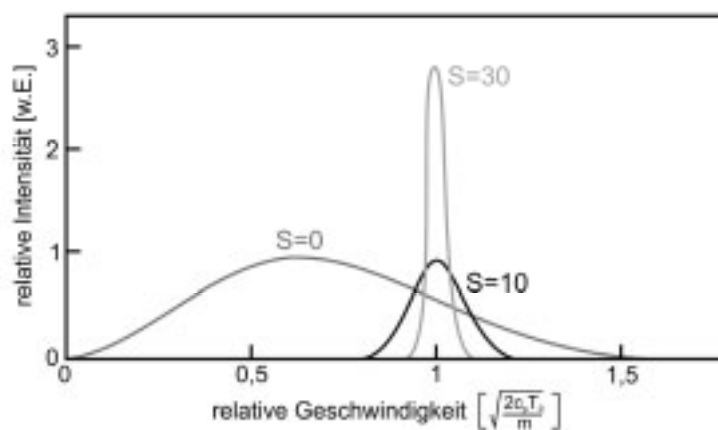


Abb.3-2: **Geschwindigkeitsverteilungen**^[48]: Theoretische Geschwindigkeitsverteilungen für Molekularstrahlen mit unterschiedlichen Geschwindigkeitsverhältnissen S (siehe Text). Für effusive Molekularstrahlen ($S=0$) geht die Geschwindigkeitsverteilung in die Maxwell-Boltzmann-Verteilung über. Die dargestellten Verteilungen sind nicht normiert.

Im einfachen Modell der zwei Zonen (s. Abb. 3-3) wird durch die mit steigendem S abnehmende Dichte sowie der immer schmaleren Geschwindigkeitsverteilung im Abstand S_E schlagartig ein Regime erreicht, in dem keine weiteren Stöße mehr erfolgen. Nach Erreichen dieses Einfrierabstands, im so genannten Bereich der Molekularströmung, erfolgt also keine weitere Veränderung der Moleküleigenschaften, außer der weiterhin erfolgenden Abnahme der zur Ausbreitungsrichtung "senkrechten Strahltemperatur T_{\perp} " durch den Übertritt stärker divergierender Einzelmoleküle in benachbarte Stromlinienbereiche.

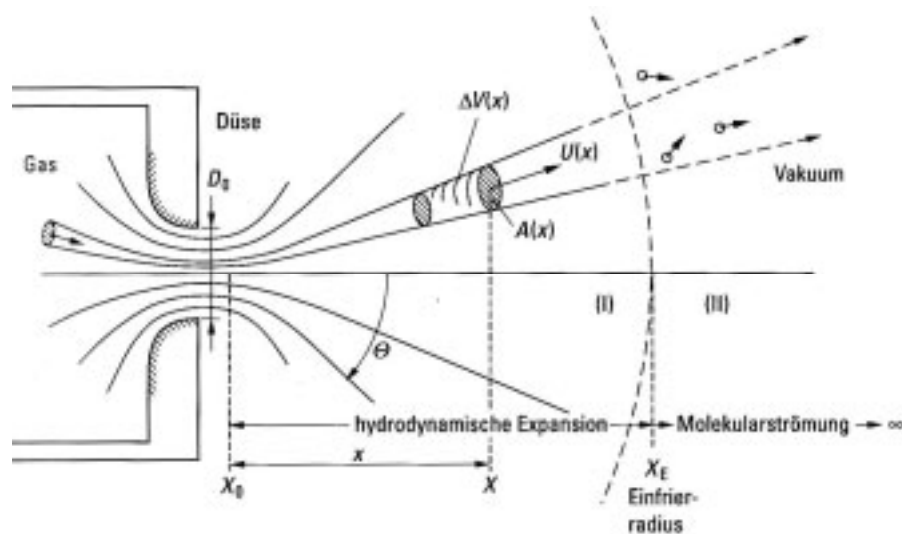


Abb. 3-3: **Schema Molekularstrahl:** Schematische Darstellung der verschiedenen Regime innerhalb eines Molekularstrahls. Nach dem Durchtritt der Düsenöffnung bildet sich ein hydrodynamischer Fluss aus (I). Hinter dem Einfrierabstand X_E beginnt der Bereich der Molekularströmung.

Die oben erwähnte Depopulation von inneren Zuständen ist einer der Gründe für den immer weiter wachsenden Einsatz der Molekularstrahltechnik. Neben der Vereinfachung der Interpretation von Schwingungsrotationsspektren ermöglicht sie es auch, eine unbekannte Größe in der Energiebilanz von Reaktionen zu eliminieren. Eine Methode, die Effizienz der dazu benötigten Abkühlung der Molekültemperatur zu steigern, besteht in dem Einsatz der "seeded beam technique": Durch das Verdünnen der im Interesse stehenden Substanz in einem Edelgas erreicht man, dass ein von der Konzentration abhängiger Anteil der Stöße im hydrodynamischen Bereich zwischen dem zu untersuchenden Molekül und dem entsprechenden Trägergasatom erfolgt. Da beide im thermischen Gleichgewicht stehen, das Atom jedoch keine inneren Freiheitsgrade besitzt, die ebenfalls abgekühlt werden müssten, verstärkt diese Technik die Abkühlung der mehratomigen Moleküle. Wie effektiv die einzelnen Freiheits-

grade dabei abgekühlt werden, hängt von den Wirkungsquerschnitten für den Energietransfer zwischen Translation, Vibration und Rotation ab. Für diese gilt allgemein:

$$\sigma_{trans \rightarrow trans} > \sigma_{rot \rightarrow trans} > \sigma_{vib \rightarrow trans}, \sigma_{vib \rightarrow rot}$$

Weiterhin ist zu beachten, dass sich die Effizienz der Energieübertragung mit zunehmender Massendifferenz zwischen mehratomigem Molekül und Trägergas verschlechtert. Dieser als "velocity-slip" bekannte Effekt^[49] ist besonders im Fall eines relativ massereichen Moleküls von Bedeutung, da sich der Wechsel zu schwereren Trägergasen aufgrund deren Tendenz zur Bildung von van-der-Waals-Komplexen oft verbietet. Denn trotz der relativ geringen Bindungsenergien solcher Komplexe sind viele Cluster bei den in Molekularstrahlen erreichten Temperaturen von unter 20 K thermisch stabil.

Neben der Senkung der Translations- und der Molekültemperatur besteht ein weiterer Vorteil der Molekularstrahltechnik in der sprunghaften Zunahme der Teilchendichte beim Übergang vom Randbereich in den axialen Bereich des Molekularstrahls. Gerade für massenspektrometrische Untersuchungen gewährleistet diese Situation eine hohe Ionisationsausbeute innerhalb des Strahls bei gleichzeitig stoßfreien Bedingungen für die Beschleunigung der Ionen auf den Detektor außerhalb. Eine große freie Weglänge innerhalb der Spektrometerkammer kann außer durch eine hohe Saugleistung des Vakuumsystems noch durch das Einführen einer differentiellen Pumpstufe zwischen Molekularstrahldüse und Kammer erreicht werden. In der Praxis wird dies durch die Verwendung eines Skimmers, der die Molekularstrahl- oder Jet-Kammer mit der Spektrometerkammer verbindet, umgesetzt. Durch die kleine Öffnung des Skimmers erreicht nur der axiale Bereich des Molekularstrahls die Spektrometerkammer und die Teilchen des abgeschalteten Randbereichs verbleiben in der Jet-Kammer. Gleichzeitig kann durch die dadurch entstehende Möglichkeit, den Abstand Düse-Ionisationspunkt bei konstanter Strahlbreite zu erhöhen, die durch geometrische Kühlung erreichte Senkung von T_{\perp} verstärkt werden. Um noch höhere Drücke bei gegebener Saugleistung der Vakuumpumpen zu realisieren, besteht die Möglichkeit, statt einer kontinuierlich arbeitenden eine gepulste Molekularstrahldüse zu verwenden. Gerade bei spektroskopischen Methoden, die mit gepulsten Lasern arbeiten, bietet es sich an, den Molekularstrahl zwischen den einzelnen Laserpulsen abzuschalten. Neben dem wesentlich geringeren Gasballast des Vakuumsystems und daraus folgend einem verbesserten Hintergrunddruck kann auf diese Weise auch eine

signifikant längere Messdauer mit einer gegebenen Menge an Probensubstanz erreicht werden.

3.2.2 Ausführung

Die von uns verwendete 3D Velocity Mapping-Apparatur wird zu reaktionsdynamischen Untersuchungen von bimolekularen Reaktionen eingesetzt. Im Gegensatz zu Experimenten, die gekreuzte Molekularstrahlen von zwei Eduktteilchen einsetzen, wird bei unserer Technik ein Edukt und der Precursor eines zweiten Edukts im gleichen Molekularstrahl expandiert. Der zweite Reaktand wird darauf durch Photodissoziation des Vorläufer-Moleküls generiert. Um eine hinreichende Ausbeute an Produkt zu erhalten, muss die Teilchendichte im Molekularstrahl möglichst hoch sein. Mit der in bisherigen Experimenten zur Untersuchung von Photodissoziation eingesetzten kontinuierlichen Düse konnten entweder nur relativ geringe Stagnationsdrücke oder Düsen mit sehr geringen Öffnungsdurchmessern benutzt werden, da aufgrund des bestehenden Vakuumsystems mit gegebener Saugleistung ansonsten Hintergrunddrücke erreicht wurden, die oberhalb des Arbeitsbereichs lagen. Aus diesem Grund wurde die kontinuierliche Molekularstrahldüse durch eine gepulste Düse inklusive der benötigten Ansteuerungselektronik ersetzt.

Die zuvor verwendete kontinuierlich arbeitende Düse besteht aus einer Stahlkappe, in der sich eine Laserbohrung mit einem Durchmesser von 20 μm befindet. Der Stagnationsdruck, mit dem ein typischer Hintergrunddruck von ca. $5 \cdot 10^{-3}$ mbar in der Jet-Kammer erreicht wird, liegt bei 3 bar. Die nun verwendete gepulste Düse (General Valve, Series 9 Pulsed Valve) kann trotz des 25-fachen Durchmessers von 500 μm bei typischen Betriebsparametern (Repetitionsrate 10 Hz, Öffnungszeit 500 μs , relative Öffnungszeit 0,5 %) mit einem Stagnationsdruck von über 5 bar betrieben werden. Dadurch ergibt sich eine Steigerung der Dichte im Strahl um den Faktor 10^2 . Die maximale Repetitionsrate, bei der die Düse betrieben werden kann, beträgt 100 Hz, die Triggerung erfolgt extern (s. 3.8). Durch das Steuergerät (General Valve, Iota One) kann die Öffnungszeit mit einer Genauigkeit von 1 μs gewählt werden, die experimentell bestimmte minimale Öffnungsdauer beträgt 350 μs (siehe 4.1.1).

Die Düse besteht aus einem metallischen Hohlkörper, in dessen Inneren sich ein durch Federn beweglich gelagerter Stift ("poppet") befindet. Im stromlosen Zustand wird die in einer aus-

tauschbaren Frontplatte vorhandene Öffnung durch diesen verschlossen. Im Betrieb wird der Schwingkörper mitsamt des aus Teflon gefertigten Poppets durch einen Elektromagneten periodisch von der Öffnung wegbewegt. Die dazu benötigten Rechteckimpulse werden mit einstellbarer Breite von der Steuereinheit erzeugt. Die Gaszufuhr erfolgt über einen rückseitigen 6 mm-Swagelok-Anschluß an die Halterung. Dieser wiederum ist über eine Durchführung mit einer außerhalb befindlichen Armatur verbunden. Über diese Armatur kann die Verbindung zu einer Vakuumpumpe oder dem Gasreservoir hergestellt werden. Erstere dient zum Evakuieren der Zuleitungen. Das Gasreservoir besteht im Regelfall aus einer kommerziell erworbenen oder eigenhändig befüllten Druckflasche, die über einen Druckminderer an das System angebunden ist. Auf diese Weise kann der Stagnationsdruck direkt eingestellt werden. Sollen flüssige Proben untersucht werden, besteht die Möglichkeit, ein vom Trägergas durchströmtes Druckgefäß anzuschließen. Die Konzentration muss dann über den Dampfdruck der Flüssigkeit gesteuert werden.

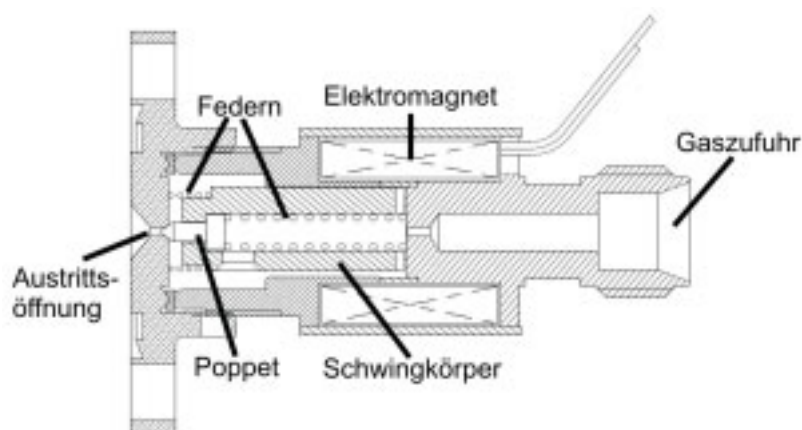


Abb. 3-4: **Molekularstrahldüse:** Schnitt durch die Molekularstrahldüse General Valve Serie 9 Pulsed Valve^[30].

Die Jet- und Spektrometerkammer sind durch einen Skimmer, der als differentielle Pumpstufe fungiert, verbunden. Gleichzeitig unterstützt er die geometrische Kühlung des Strahls. Der Abstand Düse-Skimmer kann, ebenso wie die anderen beiden Achsen, von außen über die Position der ebenfalls neu angefertigten Halterung durch Mikrometerschrauben verändert werden (siehe Abb. 3-5). Der typische Abstand im Experiment beträgt zwei bis drei Zentimeter. Der Skimmer besteht aus einem metallischen Konus, an dessen Spitze sich eine Öffnung mit einem Durchmesser von 400 μm befindet. Durch die konische Form wird verhindert, dass Teilchen, die ausselektiert werden, in Richtung der Düse reflektiert werden.

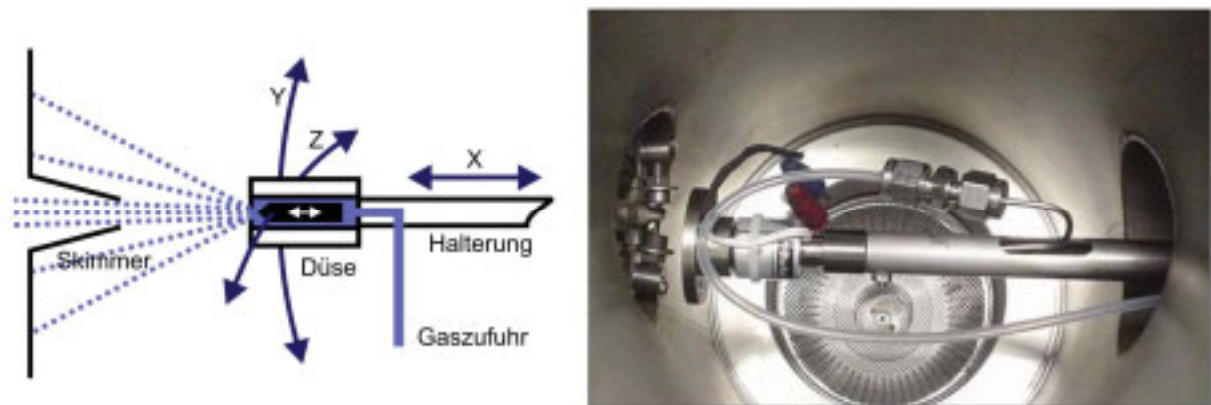


Abb. 3-5: **Molekularstrahlensystem:** Schematische Darstellung und Photographie (Ansicht von oben) des Systems Molekularstrahldüse / Skimmer. Die Position der Halterung und damit der Düse kann von außen über drei Mikrometerschrauben in allen drei Achsen bewegt werden. Im Hintergrund der Photographie sind die Rotoren der Turbomolekularpumpe zur Evakuierung der Jet-Kammer zu erkennen.

Obwohl der Skimmer durch die Selektion des axialen Bereichs des Molekularstrahls schon für eine starke Beschränkung der Winkelverteilung der Teilchen sorgt, weitet sich der Strahl aufgrund noch immer vorhandener divergierender Teilchen in der Spektrometerkammer auf. Besonders im Fall von Experimenten, bei denen der Nachweis mit [1+1]-REMPI erfolgt, das Nachweisvolumen also relativ groß ist, kann dies zu einer unerwünschten Verschmierung der Ortsauflösung führen. Um dem entgegenzuwirken wurde eine Schlitzblende entwickelt, die in die Spektrometerkammer montiert werden kann. Sie besteht aus einem Metallwinkel, in dessen einer Seite sich ein ca. 0,5 mm breiter und 2,5 cm langer Schlitz befindet. Die Befestigung in dem Verbindungsflansch der Spektrometerkammer erfolgt mit Hilfe von drei in Halterungen befindlichen Feststellschrauben. Der Abstand zum Skimmer beträgt ca. 15 cm, der Molekularstrahl ist also bereits auf eine Breite größer als 1 cm aufgeweitet. Durch die Schlitzblende werden Teilchen, die in der y-Achse um mehr als 0,25 mm vom Mittelstrahl abweichen, reflektiert. Die Abweichung in der z-Achse wird durch die schlitzförmige Öffnung nicht berücksichtigt, da der Laserfokus in dieser Dimension eine wesentlich geringere Ausdehnung aufweist und die dadurch bedingte Ortsunschärfe zu vernachlässigen ist.

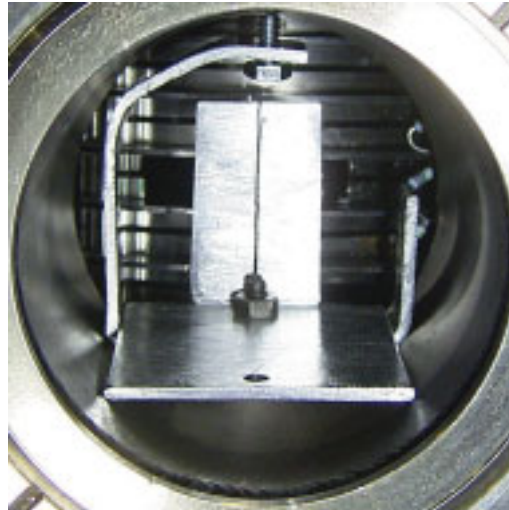


Abb. 3-6: **Schlitzblende:** Photographie in den Flansch der Spektrometerkammer aus Richtung der Jetkammer. Die Schlitzblende blockt divergierende Teilchen des Molekularstrahls in der y-Achse ab. Im Hintergrund sind die Ringelektroden des TOF-Massenspektrometers zu erkennen.

3.3 Lasersystem und optischer Aufbau

Das Lasersystem besteht aus insgesamt drei Lasern. Ein Argonfluorid-Excimerlaser wird zur Photodissoziation eingesetzt, um entweder die Untersuchung dieses Prozesses selbst zu ermöglichen oder um dadurch Fragmente zu erzeugen, die in einer sich anschließenden Reaktion als Edukt dienen. Im Strahlengang des Dissoziationslasers sind optische Elemente zur Umlenkung, Polarisierung und Fokussierung sowie, optional, zur Aufweitung vorhanden. Eine Besonderheit besteht in der Möglichkeit, die Position der Fokusslinse und somit des Fokus innerhalb der Spektrometerkammer durch motorisierte Lineartische zu steuern.

Der Nachweis der Dissoziations- oder Reaktionsprodukte erfolgt durch resonanzverstärkte Multiphotonenionisation mittels eines Farbstofflasers, der wiederum durch einen Nd:YAG-Festkörperlaser gepumpt wird. Die Aufgaben der optischen Elemente im Strahlengang umfassen Umlenkung, Frequenzverdopplung, Polarisationssteuerung und Fokussierung sowie, wiederum optional, Aufweitung.

Im Folgenden wird hauptsächlich das Excimerlasersystem beschrieben, da dieses neu in das System integriert wurde. Die Beschreibung der Kombination von Farbstoff- und Festkörperlaser sowie des entsprechenden Strahlengangs erfolgt nur kurz, da diese bereits an anderer Stelle^[51] ausführlich beschrieben worden sind.

3.3.1 Dissoziationslaser

Bei dem Dissoziationslaser handelt es sich um einen Excimerlaser (Optex 3, Lambda Physik), der mit Argonfluorid als aktivem Lasermedium betrieben wird. Das unter Standardbedingungen instabile Argonfluorid wird innerhalb des Laserkopfes durch eine Gasentladung im angeregten Zustand erzeugt. Da es sich dabei um einen Komplex und nicht um ein Dimer handelt, lautet die Bezeichnung des Lasers korrekter- aber unüblicherweise Exciplex- statt Excimerlaser (**Excited Complex, Excited Dimer**). Aufgrund der Tatsache, dass der Grundzustand von Argonfluorid eine dissoziative Potentialkurve aufweist und damit nie populiert sein kann, ist die zum Betrieb eines Lasers notwendige Besetzungsinversion grundsätzlich gegeben. Die Emissionswellenlänge beträgt dabei 193,3 nm mit einer typischen spektralen Halbwertsbreite von 0,2 pm ($0,1 \text{ cm}^{-1}$). Die typische Pulsdauer liegt im Bereich von 10 ns, die maximale Repetitionsrate beträgt 200 Hz. Das Evakuieren und Spülen sowie das Befüllen mit der erforderlichen Gasmischung (Premix, 0,106 % F_2 und 3,333 % Ar in Neon) erfolgt durch die elektronische Ansteuerung der entsprechenden Ventile beziehungsweise der Vakuumpumpe direkt aus der Steuerungssoftware heraus. Der Laser kann in zwei Modi betrieben werden. Zum einen bei konstanter Hochspannung oder, ermöglicht durch die integrierte Leistungsmesseinheit, bei konstanter Pulsenergie. Die minimal stabil zu betreibende Pulsenergie liegt bei ungefähr 1 mJ, die maximal erreichbare bei 5 mJ.

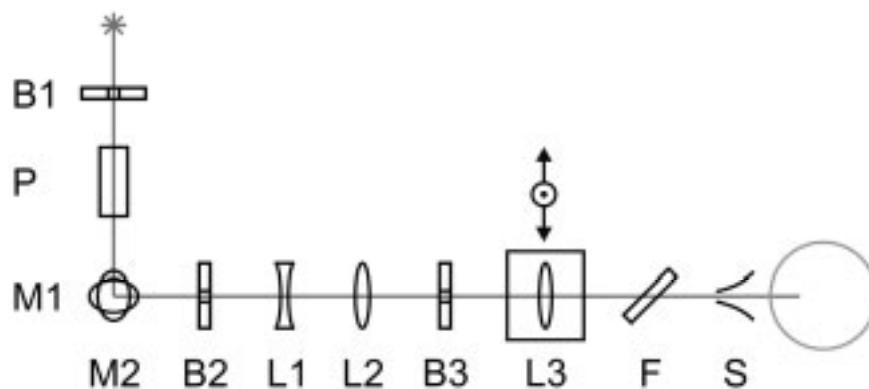


Abb. 3-7: **Schema Strahlengang Dissoziationslaser:** In der Abbildung sind die im Strahlengang des Excimerlasers befindlichen optischen Elemente dargestellt. B: Irisblende, P: Polarisator, M: Spiegel, L: Linse, F: Eintrittsfenster, S: Skimmer

Im Gegensatz zur Serienausstattung des Optex 3 kommt in dem von uns eingesetzten System ein instabiler Resonator zum Einsatz, wodurch Strahlen, die nicht exakt parallel zur Haupt-

achse des Resonators verlaufen, aus dem Strahlengang abgelenkt werden und somit nicht mehr am Laserprozess der stimulierten Emission teilnehmen können. Auf diese Weise wird sowohl die Divergenz des Strahls als auch die Güte des Strahlprofils verbessert. Da neben dem Strahlprofil Satelliten auftreten, werden diese zunächst durch eine im Strahlengang befindliche Irisblende (Abb. 3-7, B1) ausgeblendet. Die Strahlung liegt, wie für Excimerlaser typisch, unpolarisiert vor. Da jedoch sowohl für die Untersuchung von Photodissoziationsprozessen als auch von Reaktionen der E-Vektor bekannt sein muss, folgt als nächstes Element ein Plattenpolarisator (P, 10 Platten, CaF_2), der mit ca. 95-prozentiger Effizienz je nach Stellung eine der beiden Polarisationsrichtungen von der Strahlenachse ablenkt. Um eine noch höhere Polarisationsreinheit zu erreichen, kann an dieser Position ein zusätzlicher Polarisator in den Strahlengang eingebracht werden. In diesem Zusammenhang ist zu berücksichtigen, dass aufgrund der vorgegebenen Stellung des Eintrittsfensters (F) nur eine der beiden Polarisierungen (in der aktuellen Konfiguration senkrecht zur Spektrometerachse) ohne Reflexionsverluste in die Kammer gelangen kann. Im Verlauf des Strahlengangs folgen dem Polarisator zwei Spiegel (M3, M4, UV fused silica), die für eine Wellenlänge von 193 nm ein Reflexionsvermögen von ca. 97 % aufweisen. Durch zweimalige Reflexion unter einem Winkel von 45° wird der Strahl Richtung Spektrometerkammer gelenkt. Die Spiegel sind dabei in der Höhe verstell- und in der Ebene verkipptbar, so dass eine volle Kontrolle über die Strahlrichtung gegeben ist. Es folgen zwei weitere Irisblenden (B2, B3), die hauptsächlich der Justage des Laserstrahls dienen, jedoch auch zum Abschwächen der eingestrahlten Energie eingesetzt werden können. Zwischen diesen beiden Blenden kann optional ein Teleskop eingesetzt werden. Es besteht aus einer Streulinse (L1, $f=-10$ cm, Suprasil) sowie einer Sammellinse (L2, $f=40$ cm, Suprasil). Auf diese Weise kann eine Aufweitung des Laserstrahls um den Faktor vier erreicht werden. Die letzte Sammellinse (L3, $f=45$ cm, Suprasil) fokussiert den Laserstrahl innerhalb der Kammer, wobei eine vorübergehende Aufweitung in einer kleineren Ausdehnung des Anregungsvolumens resultiert. Die Linse ist auf einer Kombination aus zwei motorisierten Positioniertischen (LTM 80, Owis). Diese Anordnung ermöglicht es, den Fokus in eine definierte Position auf der y,z-Ebene zu bewegen. Das Eintrittsfenster (F) in die Spektrometerkammer ist, wie oben bereits kurz erwähnt, im Brewster-Winkel angeordnet, so dass Strahlung mit der entsprechenden Ausrichtung des E-Vektors ohne Reflexionsverluste in die Kammer eintreten kann. Sollte die Notwendigkeit bestehen, die Polarisation des Dissoziationslasers mittels des Polarisators zu drehen, kann das Fenster, allerdings nur bei belüfteter Kammer, ebenfalls entsprechend

gedreht werden. Um zu verhindern, dass eventuell hinter dem Fenster gestreute oder reflektierte Strahlung die aus Metall gefertigten TOF-Elektroden trifft und durch Reflexion den Detektor erreicht, befindet sich innerhalb der Kammer ein Skimmer (S) mit einem Öffnungsdurchmesser von ca. 1 cm.

Die Fokussierung des Dissoziationslasers ist nicht für alle Arten von Untersuchungen zwangsläufig notwendig, jedoch ergibt sich dadurch neben der stark erhöhten Energiedichte auch ein räumlich definiertes Anregungsvolumen. Letzteres ist unabdingbar, wenn mittels der Photoloc-Technik die räumliche Produktverteilung bimolekulare Reaktionen untersucht werden soll. Zur Beschreibung der von Lasern emittierten elektromagnetischen Felder ist das Konzept der so genannten Gauss-Strahlen besonders geeignet (Beugungsmaßzahl $M^2 \approx 1$). Für den räumlichen Intensitätsverlauf ergibt sich im Rahmen der paraxial genährten Helmholtz-Gleichung:^[52]

$$I(r, z) = \frac{2}{\pi w(z)^2} e^{\frac{-2r^2}{w(z)^2}} \quad (3.2)$$

mit z : Koordinate in Strahlrichtung
 r : Radius senkrecht zu z
 w : Radius der Fläche mit $I \geq I_e$

$$w(z) = \sqrt{w_0^2 + \left(\frac{\lambda z}{\pi w_0}\right)^2} \quad (3.3)$$

Der beugungsbegrenzte Radius im Fokus w_0 hängt von der Wellenlänge λ , der Brennweite f der Linse sowie des Eingangsradius w_l ab und ist gegeben durch:

$$w_0 = \frac{\lambda f}{\pi w_l} \quad (3.4)$$

Eine übliche Definition der Begrenzung des Anregungsvolumens in z -Richtung ist die Annahme, dass eine Anregung sehr unwahrscheinlich ist, wenn die Querschnittsfläche im Fokus um einen Faktor e^2 im Vergleich zur Position $z = 0$ angewachsen ist. Es ergibt sich ein ellipsoides Anregungsvolumen mit den Hauptachsen a_0 und w_0 :

$$a_0 = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} (\sqrt{e^2 - 1}) \quad (3.5)$$

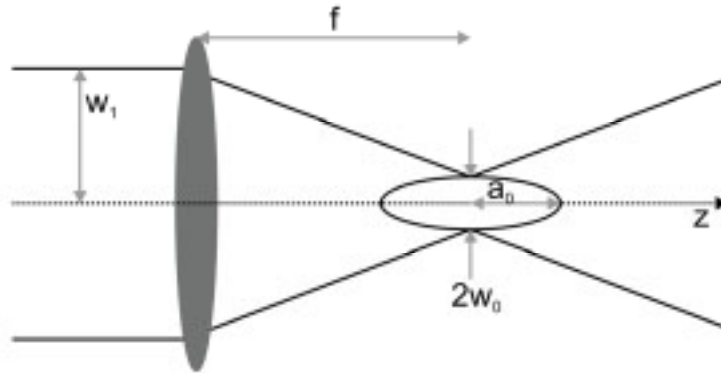


Abb. 3-8: **Schema Anregungsvolumen:** Nach dem im Text vorgestellten Modell ergibt sich als Anregungsvolumen ein Rotationsellipsoid mit den Hauptachsen a_0 und w_0 .

Im konkreten Fall einer Linse mit einer Brennweite von $f = 45$ cm und einer Wellenlänge von 193,3 nm ergeben sich für zwei unterschiedliche Eingangsradien w_1 im Fall idealer Gaussstrahlen folgende Werte:

w_1 [mm]	w_0 [μm]	a_0 [mm]	V [mm^3]
2	13,8	7,8	$62,9 \cdot 10^{-4}$
5	5,5	1,2	$1,6 \cdot 10^{-4}$

Tab. 3-1: **Anregungsvolumen Dissoziation** Für ideale Gauss'sche Bündel berechnete Parameter des Anregungsvolumens für zwei verschiedene Eingangsradien. Aufgrund der nicht-idealen Strahlqualität ($M^2 > 1$) werden die tatsächlich auftretende Werte hierbei unterschätzt.

Das Experiment erfordert, dass die Anregungsvolumina des Dissoziations- und des Nachweislasers in eine definierte Position zueinander gebracht werden können. Grundsätzlich ist es zunächst nicht von Belang, welcher der beiden Foki in der Position geändert wird. Da jedoch die Wellenlänge des Nachweislasers während des Experiments durchgestimmt wird und dabei grundsätzlich die Möglichkeit besteht, dass sich der Strahlengang ändert, wird dessen Fokus räumlich stabil gehalten, da so eine eventuell auftretende Strahldrift leichter erkannt werden kann. Der erste Versuchsaufbau zur kontrollierten Bewegung des Excimerfokus bestand aus drei kombinierten, manuell per Mikrometerschraube verstellbaren Lineartischen. Obwohl gezeigt werden konnte^[53], dass dieser Aufbau prinzipiell die an ihn

gestellte Aufgabe erfüllt, zeigte sich schnell, dass ein effektives Arbeiten auf diese Weise nicht möglich ist. Neben der Tatsache, dass aufgrund wiederholter manueller Justage der drei Achsen der Strahlengang über einen längeren Zeitraum verändert wird, bleibt die Genauigkeit sowie die Reproduzierbarkeit hinter den theoretisch erreichbaren Werten zurück. Aus diesem Grund wurden zwei der Positionierungstische durch motorisierte Versionen ersetzt. Der Lineartisch (LTM 80, Owis) bewegt die Linse und damit den Fokus auf der y-Achse, der Hubtisch (HVM 60, Owis) kann ihre Position entlang der z-Achse variieren. Die Lage auf der x-Achse (Strahlrichtung), die prinzipiell nur einmalig optimiert werden muss, kann weiterhin manuell verändert werden. Die Ansteuerung der beiden Schrittmotoren erfolgt über eine Steuerkarte mit PCI-Bus. Auf die zu diesem Zweck entwickelte Software wird in 3.7.3 eingegangen.

3.3.2 Nachweislaser

Der Nachweis der Dissoziations- oder Reaktionsprodukte erfolgt über resonanzverstärkte Multiphotonenionisation mittels eines Farbstofflasers (Scanmate 2, Lambda Physik). Bei dem aktiven Lasermedium handelt es sich um fluoreszierende Farbstoffmoleküle in flüssiger Lösung. Diese werden durch den Pumplaser in einen angeregten Zustand gehoben. Durch stimulierte Emission wird die kohärente Strahlung erzeugt. Über ein Beugungsgitter wird eine Frequenz des breiten Emissionsspektrums des jeweiligen Farbstoffs selektiert und nachfolgend verstärkt. Auf diese Weise kann der Laser in einem vom Fluoreszenzfarbstoff abhängigen Bereich durchgestimmt werden. In den hier vorgestellten Arbeiten kamen hauptsächlich zwei Farbstoffe zum Einsatz: Coumarin 47 mit einem Emissionsmaximum bei 460 nm (Einsatzbereich 450 - 475 nm) sowie Coumarin 102 mit einem Maximum bei 480 nm (465 - 495 nm). Der Pumplaser besteht aus einem Nd:YAG-Festkörperlaser (Infinity 40-100, Coherent), dessen Emissionswellenlänge von 1064 nm durch Frequenzverdreifung mittels einer internen nichtlinearen Optik auf 335 nm reduziert wird. Die Pumpleistung (IR) kann im Bereich von 50 - 300 mJ variiert werden. Die in dieser Arbeit zur Multiphotonenionisation genutzten resonanten Übergänge liegen im Bereich zwischen 230 - 240 nm. Aus diesem Grund wird die Frequenz der Farbstofflaseremission durch einen Beta-Bariumborat-Kristall verdoppelt. Da der korrekte Auftreffwinkel zwischen Laserstrahl und Kristall wellenlängenabhängig ist und der Farbstofflaser während des Experiments durchgestimmt wird, wird zur Frequenzverdopplung ein Autotracker eingesetzt. Das externe Gerät besteht aus mehreren Komponenten: Neben dem beweglich gelagerten Verdopplungskristall (Abb.

3-9, BBO) sowie dem entsprechend positionierbaren Kompensationskristallen (C) sind vier Prismen (S) zur Separation der zweiten Harmonischen von der Grundwellenlänge vorhanden. Der korrekte Winkel des BBO-Kristalls und des symmetrisch nachgeführten Kompensators wird durch den Signalvergleich zweier Photodioden, die von einem ausgekoppelten Teil der verdoppelten Strahlung beleuchtet werden, gewährleistet. Die manuelle Nachführung und die Einstellung der Empfindlichkeit der automatischen Nachführung werden über ein externes Steuergerät vorgenommen. Die Synchronisation erfolgt über ein TTL-Signal von der Elektronik des Pumplasers. Die Effizienz der Frequenzverdopplung beträgt bis zu 10 %.

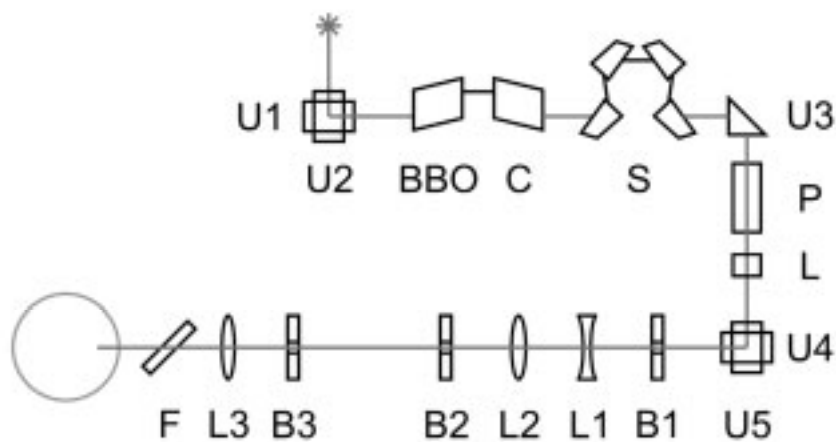


Abb. 3-9: **Schema Strahlengang Nachweislasers:** Darstellung des Strahlengangs des Farbstofflasers durch die optischen Elemente. U: Umlenkprisma, BBO: Verdopplerkristall, C: Kompensator, S: Separationsprismen, P: Polarisator, L: $\lambda/2$ -Platte, B: Irisblende, L: Linse, F: Fenster

Die Strahlung eines Farbstofflasers ist aufgrund dessen Funktionsweise schon zu ca. 95 % polarisiert. Benötigt man Strahlung höherer Polarisationsreinheit kann nach dem Autotracker ein Rochon-Polarisator (P) in den Strahlengang eingebracht werden. Die Lage des E-Vektors kann mit durch die darauf folgende $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte (L) beliebig im Raum gedreht werden, wobei nur die beiden Fälle "parallel" und "senkrecht" zur Spektrometer-(z)-Achse für das Experiment von Bedeutung sind. Nach der Umlenkeinheit aus zwei in Höhe und Neigung beweglichen Prismen (U4, U5), folgen insgesamt drei Irisblenden (B1-3), die der Justage des Laserstrahls beziehungsweise der Überprüfung des Überlapps mit dem Dissoziationslaser dienen. Optional kann ein Teleskop aus einer Streulinse (L1) und Sammellinse (L2) verwendet werden, um den Eintrittsradius w_1 zu vergrößern. Die Fokusslinse (L3) hat eine Brennweite von 30 cm und ist zur exakten Positionierung des Fokus in den Molekularstrahl (x-Achse) auf einem manuellen Lineartisch befestigt. Das nachfolgende Brewster-Fenster ist in einem 45°

Winkel befestigt, um den Grad der Reflexion für beide Polarisationssebenen identisch zu halten.

Der Nachweis der NO-Produkte aus der in 4.2 vorgestellten Reaktion von O(¹D) mit N₂O erfolgt über einen [1+1]-REMPI-Prozess bei einer Wellenlänge um 226 nm. Das Anregungsvolumen für eine solche Zwei-Photonen-Absorption besitzt wiederum eine rotationsellipsoide Form, ist jedoch bedeutend kleiner. Die Hauptachsen berechnen sich zu:

$$a_0 = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} (\sqrt{e} - 1) \quad (3.6)$$

$$b_0 = \frac{w_0}{\sqrt{2}} \quad (3.7)$$

Analog zu Tab. 3-1 ergeben sich unter der Annahme idealer Gauss-Strahlen bei einer Wellenlänge von 226 nm, einer Brennweite von 30 cm und zwei unterschiedliche Eintrittsradien w_1 folgende Parameter für einen [1+1]-REMPI-Prozess:

w_1 [mm]	b_0 [μm]	a_0 [mm]	V [mm ³]
1	15,5	2,1	$2,0 \cdot 10^{-3}$
5	3,1	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$

Tab. 3-2: **Nachweisvolumen für [1+1]-REMPI** Berechnete Parameter des Anregungsvolumens nach dem Modell der Zwei-Photonen-Absorption bei 226 nm. Die tatsächlich auftretenden Werte liegen auch hier aufgrund $M^2 > 1$ über den angegebenen.

3.4 Vakuumsystem und Gaszuführung

Das gesamte Experiment, sowohl die Erzeugung des Molekularstrahls in der Jet-Kammer als auch der Nachweis der Produkte in der Spektrometerkammer, benötigt zum optimalen Betrieb einen möglichst niedrigen Hintergrundsdruck. Im Fall der Jet-Kammer bestimmt der vorliegende Druck die Güte des Molekularstrahls, da Stöße mit Teilchen aus dem Hintergrund die gerichteten Geschwindigkeitsvektoren ändern und somit den Strahl wieder aufheizen. In der Spektrometerkammer wird durch eine möglichst geringe Anzahl an Teilchen in dem gegebenen Volumen garantiert, dass weder die Edukte im Molekularstrahl noch die Produkte nach der Ionisation durch Stöße mit Hintergrundteilchen einer Änderung ihrer Trajektorie unterworfen sind. In der bisherigen Form bestand das System zur Erzeugung des Vakuums in einer Kombination mehrerer Teilsysteme. Im Laufe des Umbaus zum Velocity Mapping-Experiment wurde dieses System optimiert und vereinfacht. Ein schematischer Überblick ist in Abb. 3-10 dargestellt.

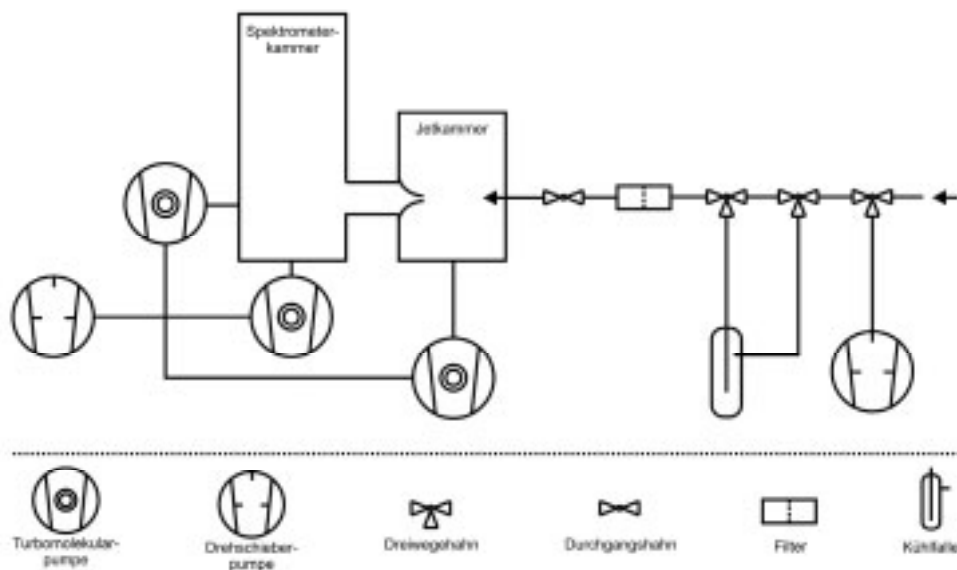


Abb. 3-10: **Vakuumsystem:** Schematischer Überblick über das Vakuumsystem. Die drei vorhandenen Turbomolekularpumpen werden über eine zweistufige Drehschieberpumpe vorgepumpt. Rechts ist das System zu Gaseinspeisung abgebildet.

Die Jetkammer wird von einer Turbomolekularpumpe (TMU 521 P, Pfeiffer) mit einem Durchmesser von 160 mm evakuiert. Als Vorpumpe dient eine zweistufige Öldrehschieberpumpe (Trivac D25BCS, Leybold). Die Saugleistung der TMP beträgt 520 l/s für Helium

(500 l/s für Argon), der maximal zulässige Arbeitsdruck einige Millibar. Der tatsächliche integrale Arbeitsdruck variiert mit Stagnationsdruck, Düsenöffnungszeit sowie Repetitionsrate, übersteigt aber nie 10^{-2} mbar. Bei typischen Betriebsparametern $p_S \approx 5$ bar, $t_D \approx 500$ μ s und $f_{Rep} = 10$ Hz ergibt sich ein integraler Wert von $1 \cdot 10^{-3}$ bis $5 \cdot 10^{-3}$ mbar. Ohne Gasballast liegt der Enddruck im Rezipienten bei $1 \cdot 10^{-7}$ mbar.

Zur Evakuierung der Spektrometerkammer, die über einen Skimmer mit der Jetkammer verbunden ist, dienen zwei Turbomolekularpumpen mit einem Öffnungsdurchmesser von 100 mm (TMU 260 P, Pfeiffer). Die Saugleistung einer TMP beträgt 220 l/s. Als Vorpumpe kommt wiederum die oben genannte Drehschieberpumpe zum Einsatz. Der Druck im Rezipienten ohne Gasballast liegt bei $1 \cdot 10^{-7}$ mbar, unter Last bei maximal $2,5 \cdot 10^{-7}$ mbar. Die sich bei diesen Drücken ergebende mittlere freie Weglänge liegt drei Größenordnungen über der von den Teilchen nach der Ionisation zurückzulegende Strecke, weshalb von stoßfreien Bedingungen ausgegangen werden kann.

Die drei vorhandenen Turbomolekularpumpen sind mit Flutventilen ausgestattet und über diese mit einer Stickstoffeinspeisung verbunden. Es zeigt sich, dass die Belüftung der Apparatur mit Stickstoff eine darauf folgende wiederholte Evakuierung stark beschleunigt sowie die Gefahr der Kondensation von Luftfeuchtigkeit in den Kanälen der Mikrokanalplatten verringert.

Die Einspeisung der Probesubstanz erfolgt über eine Anordnung von Dreiwegehähnen, die es ermöglicht, die Düse entweder mit einer Drehschieberpumpe (RV12, Edwards) oder mit dem entsprechenden Vorratsbehälter zu verbinden. Neben der direkten Einspeisung über Druckminderer aus Gasflaschen können auch flüssigkeitsgefüllte Druckbehälter angeschlossen werden. In diesem Fall wird die Probesubstanz von dem Trägergas durchspült. Die Einstellung der Konzentration erfolgt über die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks. Werden kondensierbare Flüssigkeiten eingesetzt, können diese bei Evakuieren der Leitungen durch eine zuschaltbare Kühlfalle auskondensiert werden. Bis auf Kühlfallenschleife sind alle Leitungen aus Metall gefertigt, so dass auch mit hohen Stagnationsdrücken gearbeitet werden kann.

3.5 Massenspektrometer

Nachdem die Dissoziations- oder Reaktionsprodukte gebildet und durch den Nachweislaser ionisiert worden sind, müssen sie aus dem Molekularstrahl extrahiert und in Richtung Detektor beschleunigt werden. Dies geschieht durch eine an den Elektroden des Massenspektrometers anliegende Beschleunigungsspannung. Nach der Phase der Beschleunigung passieren sie den Bereich der feldfreien Driftstrecke, bevor sie abschließend kurz vor dem Erreichen des Detektors nochmals stark beschleunigt werden, um die für den Nachweis benötigte kinetische Energie zu erhalten. Das Spektrometer kann dabei in zwei verschiedenen Modi betrieben werden: Durch den Einsatz eines Feldes mit konstantem Potentialgradienten ergeben sich die Bedingungen für 3D Ion Imaging, während ein spezieller, inhomogener Potentialverlauf 3D Velocity Mapping-Experimente erlaubt. Der Aufbau des Spektrometers (s. Abb.3-11) ist für beide Betriebsarten gleich, die entsprechenden Spannungen an den Elektroden können durch eine externe Box angelegt werden.

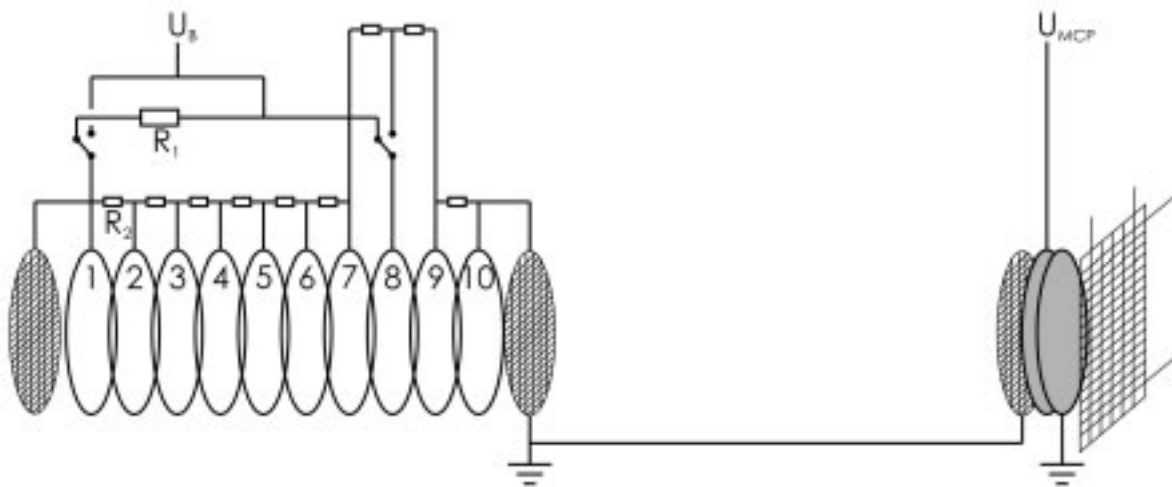


Abb.3-11: **Massenspektrometer:** Schematischer Aufbau des Massenspektrometers. Der Potentialverlauf der Beschleunigungsstrecke kann durch eine externe Schaltung geändert werden. Die Driftstrecke ist von einem ebenfalls geerdeten Rohr ummantelt, welches aus Gründen der Übersicht hier nicht dargestellt ist.

3.5.1 Technische Ausführung

Das Massenspektrometer ist in einem Edelstahlrohr mit einem Durchmesser von 160 mm untergebracht. Die gesamte Konstruktion ist hängend an der Detektoreinheit befestigt und kann zusammen mit dieser aus dem Rohr entnommen werden. Die Beschleunigungsstrecke

besteht aus 10 Ringelektroden und zwei Gittern, die die Strecke an den Enden abschließen und an denen jeweils die gleiche Spannung wie an den ihnen benachbarten Elektroden anliegt. Die Elektroden selbst bestanden bis zum Zeitpunkt des Umbaus aus 1 mm dicken Ringscheiben, die zur Abschirmung vor äußeren Feldern von einem geerdeten Blech ummantelt waren. Eine genaue Analyse der Flugtrajektorien von Ionen bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen zeigte, dass das Feld trotz der Abschirmung von außen gestört wurde. Um dies zu verhindern, wurde eine neue Elektrodengeometrie entwickelt. Bei den nun eingesetzten Elektroden handelt es sich im Grundsatz weiterhin um Ringscheiben (Innendurchmesser 110 mm, Außendurchmesser 130 mm, Dicke 1 mm) aus Edelstahl, an deren Innenseite sich ein "Kragen" (Wandstärke 2 mm, Höhe 9 mm) befindet. Der Abstand zwischen zwei Elektroden hat sich auf diese Weise von 9 mm auf 1 mm reduziert, die Beschleunigungsstrecke bildet nun annähernd ein geschlossenes Rohr mit neun 1 mm breiten Spalten. Die Verbesserung hinsichtlich der Feldhomogenität wird in 4.1.3.1 diskutiert. Zum Ein- und Austritt der Laserpulse und des Molekularstrahls sind in den Kragen der fünften und sechsten (s. Abb.3-11) Elektrode vier, im Winkel von 90 Grad liegende Öffnungen vorhanden. Bei den beiden abschließenden Elektroden sind die Kragen nur halb ausgeführt, um den direkten Kontakt mit den beiden Abschlussgittern, die ein Austreten von Feldlinien aus der Beschleunigungsstrecke sicherstellen, zu garantieren.

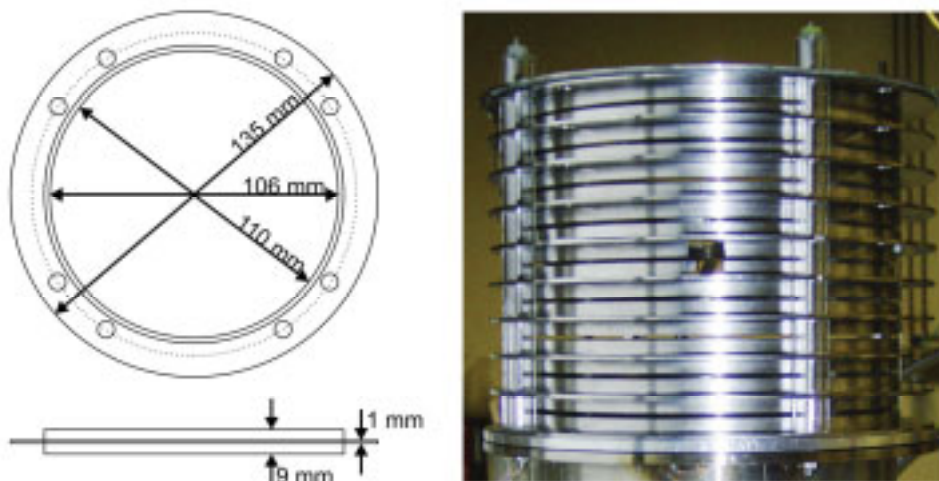


Abb.3-12: **Beschleunigungsstrecke:** Links: Aufsicht und Seitenansicht einer Ringelektrode Rechts: Fotografie der Beschleunigungsstrecke, zusammengesetzt aus 10 Ringelektroden. In der Mitte ist die Öffnung für den Laser zu erkennen.

3.5.2 3D Ion Imaging

Wird das Massenspektrometer im 3D Ion Imaging-Modus, also mit einem homogenen Potentialverlauf, betrieben, bleiben die ursprünglichen Geschwindigkeitsvektoren der Teilchen bis auf die Addition einer Komponente in z-Richtung konserviert. Die x,y-Position des Partikels auf dem Detektor ist in diesem Fall direkt proportional zu den Komponenten des Geschwindigkeitsvektors in dieser Ebene. Die z-Komponente kann aus der Flugzeit des Teilchens berechnet werden, da aufgrund des geometrischen Verhältnisses zwischen Beschleunigungs- und Driftstrecke ein linearer Zusammenhang zwischen Flugzeit und Anfangsgeschwindigkeit in z-Richtung besteht. Die Bedingungen für diese so genannte Ortsfokussierung liegen vor, wenn die Driftstrecke d doppelt so lang ist wie die Beschleunigungsstrecke s . Mathematisch ergibt sich dieser Zusammenhang, wenn man zunächst die Strecke z , die ein Teilchen, das zum Zeitpunkt der Ionisation ($t = 0$) die Geschwindigkeitskomponente v_{z0} in dieser Achse aufweist, beschreibt:

$$z(t) = \frac{1}{2} \underbrace{e \cdot |E|}_{a} t^2 + v_{z0} t \quad (3.8)$$

mit e : Elementarladung
 E : Feldstärke
 m : Masse des beschleunigten Ions

Für die Beschleunigungszeit t_B folgt daraus:

$$t_B = -\frac{v_{z0} m}{eE} + \sqrt{v_{z0}^2 + \frac{2seE}{m}} \quad (3.9)$$

Führt man die Geschwindigkeit v_0 eines zum Zeitpunkt $t = 0$ in der z-Achse ruhendes Teilchen ein, ergibt sich:

$$t_B = \frac{2s}{v_0} \left(-\frac{v_{z0}}{v_0} + \sqrt{1 + \frac{v_{z0}^2}{v_0^2}} \right) \quad (3.10)$$

Nach Entwicklung des Wurzelausdrucks und Abbruch nach dem quadratischen Glied, was aufgrund der im Vergleich zur Geschwindigkeit nach der Beschleunigung kleinen Anfangsgeschwindigkeit v_0 legitim ist, resultiert daraus:

$$t_B = \frac{2s}{v_0} \left(1 - \frac{v_{z0}}{v_0} + \frac{v_{z0}^2}{2v_0^2} \right) \quad (3.11)$$

Die Geschwindigkeit, mit der das Ion in den Driftbereich eintritt, ergibt sich zu:

$$v_{zD} = \frac{v_0^2}{2s} t_B + v_{z0} \Rightarrow v_{zD} = v_0 \sqrt{1 + \frac{v_{z0}^2}{v_0^2}} \quad (3.12)$$

Für die Zeit t_D , die das Ion zum Durchqueren der Driftstrecke benötigt, folgt:

$$t_D = \frac{d}{v_{zD}} = \frac{d}{v_0 \sqrt{1 + \frac{v_{z0}^2}{v_0^2}}} \quad (3.13)$$

Erneute Entwicklung mit Abbruch nach dem quadratischen Glied führt zu:

$$t_D = \frac{d}{v_0} \left(1 - \frac{v_{z0}^2}{v_0^2} \right) \quad (3.14)$$

Für die Gesamtflugzeit t_{of} ergibt sich also:

$$t_{of} = \frac{1}{v_0} \left((2s + d) - \frac{2sv_{z0}}{v_0} + (2s - d) \frac{v_{z0}^2}{2v_0^2} \right) \quad (3.15)$$

Ist die Bedingung $2s = d$ erfüllt, kommt der quadratische Term nicht zum Tragen und die Flugzeit des Ions ist ausschließlich linear von dessen Anfangsgeschwindigkeit in z-Richtung abhängig. In der hier beschriebenen Apparatur beträgt das tatsächliche Verhältnis aufgrund der technischen Ausführung bei $s = 0,475 d$. Es zeigt sich jedoch, dass erst bei sehr hohen

Partikelgeschwindigkeiten Abweichungen auftreten und diese auch dann in einem im Vergleich zur Genauigkeit des Gesamtsystems vernachlässigbaren Bereich liegen.

3.5.3 3D Velocity Mapping

Im Idealfall eines unendlich kleinen Anregungsvolumens für den Ionisationsprozess besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der x,y-Position des detektierten Partikels und den entsprechenden Komponenten des ursprünglichen Geschwindigkeitsvektors. Aufgrund des realen, endlichen Volumens kann jedoch der Fall eintreten, dass zwei Ionen, die mit zwei unterschiedlichen Geschwindigkeiten an zwei verschiedenen Orten gebildet werden, nicht unterschieden werden können, da sie auf der gleichen Detektorposition auftreffen. Um diese Unschärfe in der Bestimmung der Geschwindigkeitsvektoren zu vermeiden, kann das Spektrometer im 3D Velocity Mapping-Modus betrieben werden. In diesem Fall wird durch die Schaltung der anliegenden Spannungen ein Potential erzeugt, das einer Überlagerung des linearen Feldverlaufs mit dem Potential einer Einzellinse entspricht. Effektiv hat das Profil des Potentials weiterhin die Form einer Rampe, jedoch mit einer Erhöhung der Feldstärke an der achten Elektrode (siehe Abb. 3-13).

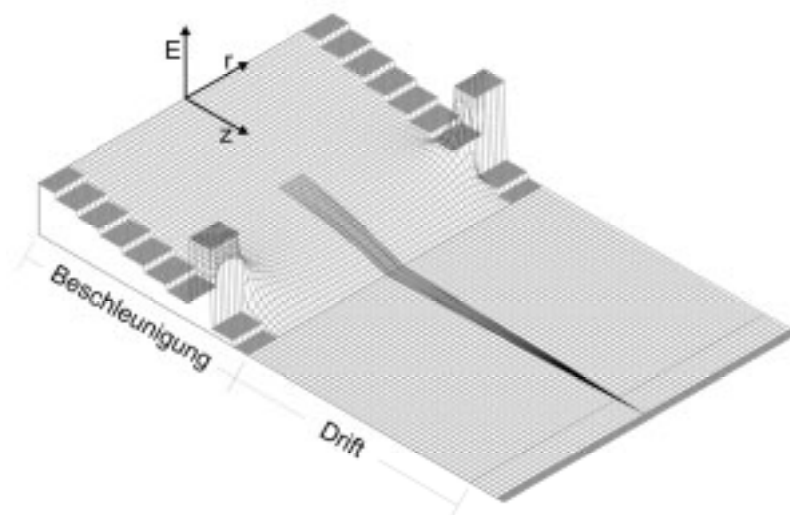


Abb. 3-13: **TOF-Potentialverlauf:** Schematischer Verlauf des elektrischen Feldes im 3D Velocity Mapping-Modus. Das Potential zwischen Abschlussgitter der Driftstrecke und Detektor ist aus Gründen der Übersicht nicht berücksichtigt. Die Linien in der Mitte der Abbildung symbolisieren die Trajektorien von Ionen mit dem gleichen Geschwindigkeitsvektor aber unterschiedlichen Ursprungspositionen. Durch den speziellen Feldverlauf werden alle Ionen auf die gleiche Detektorposition fokussiert.

Die sich ergebenden Feldlinien wirken auf Ionen mit ansteigender radialer Entfernung von der Spektrometerachse zunehmend repulsiv. Daraus folgt, dass zwei Ionen, die den gleichen Geschwindigkeitsvektor besitzen, auf die gleiche Detektorposition fokussiert werden, unabhängig von dem Ort ihrer Erzeugung. Dabei ist jedoch zu beachten, dass der lineare Zusammenhang sowohl der x,y-Detektorposition als auch der Flugzeit von den Komponenten des ursprünglichen Geschwindigkeitsvektors nicht mehr besteht. Aus diesem Grund müssen die Geschwindigkeitsvektoren durch einen Algorithmus aus den Rohdaten rekonstruiert werden. Eine entsprechende Software wurde, genau wie das gesamte Konzept inklusive der Parameterbestimmung durch Simulation von Ionentrajektorien mittels "SimIon 8"^[54], von S. Kauczok entwickelt.

3.6 Detektor

Der Detektor besteht aus einer Kombination von zwei Mikrokanalplatten und einer Delay-Line-Anode. Hier soll nur kurz der Aufbau und die grundlegende Funktionsweise beschrieben werden, da eine detaillierte Beschreibung^[33] bereits veröffentlicht ist. Die Einheit befindet sich am Kopfende der Massenspektrometerkammer und dient gleichzeitig als Halterung für das sich darunter befindliche Massenspektrometer. Die Ausleseelektronik beziehungsweise die Spannungsversorgung sowohl der Delay-Line-Anode als auch der MCPs befinden sich außerhalb der Vakuumkammer und sind über Vakuumstromdurchführungen mit diesen verbunden. Innerhalb der Kammer befindet sich kein elektronisches Bauelement.

3.6.1 Mikrokanalplatten

Die Aufgabe einer Mikrokanalplatte besteht in der Erzeugung eines messbaren Signals in Form einer großen Anzahl von Elektronen bei Auftreffen eines mikroskopischen Partikels. Im Gegensatz zu einem nach dem gleichen Prinzip arbeitenden Photomultiplier^[55] bleibt dabei die Information über den Ort des Auftreffens erhalten. Mikrokanalplatten bestehen aus einer typischerweise 1-2 mm starken Scheibe aus nichtleitendem Material, häufig Bleiglas. In dieser Matrix befindet sich eine große Anzahl kleiner Kanäle, die die Matrix, oft unter einem kleinen Winkel, vollständig durchstoßen. Die Innenseiten der Kanäle sind mit einem Halbleitermaterial ausgekleidet, das durch eine metallische Beschichtung auf der Vor- und Rückseite der MCP mit einem elektrischen Potential verbunden ist. Trifft ein Partikel mit ausreichender kinetischer Energie auf die MCP, wird aus der Innenverkleidung des dort

befindlichen Kanals eine Anzahl Elektronen herausgelöst. Diese werden aufgrund des anliegenden Feldes weiter in den Kanal hinein beschleunigt, wo jedes selbst eine Anzahl weiterer Elektronen erzeugt. Diese Elektronenkaskade erreicht typischerweise einen Verstärkungsfaktor von 10^3 bis 10^4 .

In der hier beschriebenen Apparatur kommen in der Detektoreinheit zwei gestaffelte MCPs (Galileo) mit einem Durchmesser von 8 cm zum Einsatz. Die parallel angeordneten Kanäle mit einem Durchmesser von $25\ \mu\text{m}$ stehen unter einem Winkel von 7° zur Oberfläche. Die beiden MCPs sind durch eine Halterung mit einem sehr kleinen Abstand so übereinander positioniert, dass die Kanäle einer Platte einen Winkel von 14° zu denen der zweiten Platte bilden. Eine solche, "Chevron-Konfiguration" benannte Anordnung, wird genutzt, um „ion feedback“ zu verhindern^[56]. Dieser Effekt tritt auf, wenn am Ausgang eines Kanals im Bereich hoher Ladungsdichte positive Ionen durch die Kollision von Elektronen mit Hintergrundmolekülen entstehen. Diese Ionen können aufgrund des anliegenden Potentials rückwärtig in die Kanäle beschleunigt werden und dort wiederum Sekundärelektronen erzeugen, was zu einer feedback-Schleife führt. Schon durch die leichte Neigung der Kanäle einer MCP wird die durchschnittliche Beschleunigungsstrecke der Ionen und damit deren kinetische Energie verringert. Der doppelt so große Winkel zwischen den beiden MCPs einer Chevron-Konfiguration unterbindet eine weitere Beschleunigung noch effektiver.

Durch die Kombination von zwei MCPs erhöht sich der Verstärkungsfaktor auf 10^6 bis 10^7 . Der so entstehende Elektronenpuls setzt seine Flugbahn auf der Rückseite der zweiten MCP, dem Auftreffpunkt des Partikels gegenüberliegend, mit der durch das Beschleunigungsfeld erreichten Geschwindigkeit Richtung Delay-Line-Anode fort.

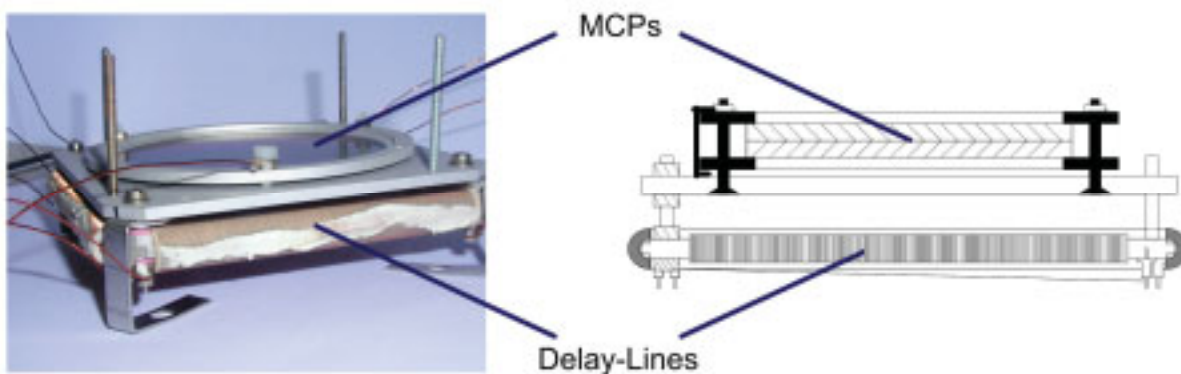


Abb. 3-14: **Detektoreinheit:** Fotografie und schematische Abbildung der Detektoreinheit, bestehend aus zwei Mikrokanalplatten in Chevron-Konfiguration und der Delay-Line-Anode. Die schematische Abbildung ist nicht maßstäblich.

3.6.2 Delay-Line-Anode

Die Aufgabe der Delay-Line-Anode besteht in der zeit- und orts aufgelösten Detektion des durch das Auftreffen eines Ions auf die MCPs erzeugten Elektronenpulses. Die Funktionsweise beruht dabei auf der Bestimmung der Laufzeiten eines durch den Elektronenpuls in eine Transmissionsleitung induzierten Signals zu deren Enden. Zur Erhöhung der effektiven Fläche liegt an der Leitung ein positives Potential an. Das Verhältnis der Laufzeiten t_1 und t_2 entspricht der Entfernung des Pulses von den beiden Enden. Das Signal, das von einem Puls exakt in der Mitte der Delay-Line induziert wird, erreicht die Enden zum gleichen Zeitpunkt ($t_1 = t_2$). Die Summe der beiden Laufzeiten ist konstant ($t_1 + t_2 = k_{const}$) und hängt nur von der Länge der Delay-Line ab. Der Mittelwert der Laufzeiten entspricht dem Zeitpunkt des Auftreffens (unter Berücksichtigung eines konstanten Offsets). Um Störungen durch externe elektromagnetische Felder zu verhindern, ist die Transmissionsleitung als so genannte "Lecher-Leitung" ausgeführt: Neben der eigentlichen Signalleitung wird ein zweiter Draht, die Referenzleitung, mit einem etwas geringeren Potential geführt. Die von Störfeldern induzierten Signale liegen im Gegensatz zum Elektronensignal auf beiden Leitungen vor und können durch Differenzbildung eliminiert werden. Die zweidimensionale Auflösung wird durch eine zweite helikale Wicklung senkrecht zur ersten erreicht. Die Laufzeitdifferenz einer Leitung entspricht dann der Position senkrecht zu deren Wicklungsrichtung. Der Änderung der Laufzeit aufgrund der Position entlang der Wicklung muss bei der Auswertung durch eine gewisse Unschärfe bei dem Verifizierungskriterium (s. 3.7.3) berücksichtigt werden.

Die Kantenlänge der von uns eingesetzten Delay-Line-Anode (DLD80, RoentDek) beträgt 100 mm, die aktive Detektorfläche ist durch den Durchmesser der MCPs von 80 mm gegeben. Die helikalen Wicklungen der zwischen 125 bis 250 μm dicken Kupferdrähte der Lecher-Leitung bilden ein Gitter mit einer Rastergröße von 1 mm. Die Propagationsgeschwindigkeit wird vom Hersteller mit $0,95 \text{ ns} \pm 5 \%$ pro mm (senkrecht zur Wicklung) angegeben. Eigene Messungen ergaben einen Wert von 1 ns/mm.

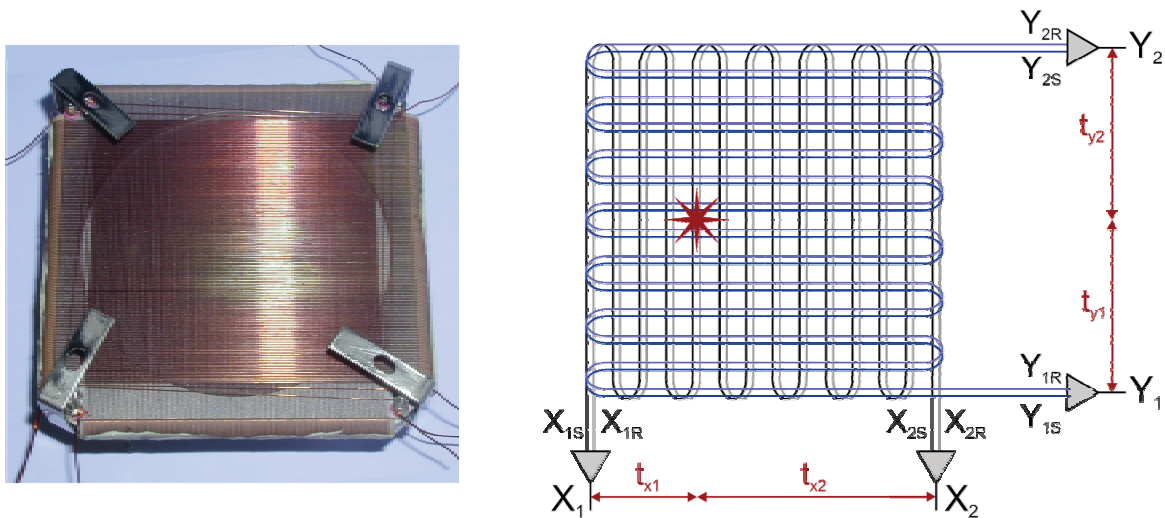


Abb. 3-15: **Delay-Line**: Fotografie und schematische Abbildung der Delay-Line-Anode. Die beispielhaften Laufzeiten t für ein auftreffendes Ion stellen nur die relativen Verhältnisse zueinander dar.

3.7 Signalelektronik und -analyse

Die von der Delay-Line-Anode gelieferten Informationen über das detektierte Ion liegen in Form eines zeitlichen lokalisierten Spannungsabfalls auf der Transmissionsleitung vor. Um die interessierenden Größen, Auftreffposition und -zeitpunkt zu erhalten, muss dieses an den Enden der Verzögerungsleitungen auftretende Signal zunächst von der anliegenden Hochspannung abgekoppelt und verstärkt werden. Die Bestimmung der Laufzeiten sowie die Analyse der so gewonnenen digitalen Daten kann über zwei verschiedene Systeme erfolgen. Im Folgenden soll ein Überblick sowohl der zu diesem Zweck eingesetzten Hardware als auch über die zur Analyse der Signale entwickelten Software gegeben werden.

3.7.1 Elektronische Signalverarbeitung

Die tatsächliche Messgröße des Experiments ist die Zeit $t_{E,L}$, die das letztendlich von einem Ion generierte Signal auf einer Delay-Line (L:[S,R]) benötigt, um eines der beiden Enden (E:[1,2]) zu erreichen. Der aus dem MCP-Stack austretende Elektronenpuls mit endlicher Ausdehnung trifft eine Fläche der Delay-Line-Anode und induziert auf mehreren, nebeneinander liegenden Signalleitungen einen Abfall in der anliegenden Spannung von 300 V. Die so entstandenen, lokalisierten Elektronensenken wandern zum Ladungsausgleich entlang beider Richtungen zur Spannungsquelle, wobei sie sich aufgrund der endlichen Dämpfung der

Transmissionsleitung zeitlich verbreiten und schließlich überlappen. Nach Abtrennung der Hochspannung durch eine Entkopplungselektronik, bestehend aus der Kombination eines Widerstandes ($1\text{ M}\Omega$) und eines Kondensators (470 pF), tritt die Superposition der einzelnen Signale am Ende einer Leitung als negativer Spannungspuls auf. Um Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Enden zu vermeiden, sind die acht Entkopplungseinheiten jeweils in einem eigenen elektromagnetisch abgeschirmten Gehäuse untergebracht. Durch externe elektromagnetische Felder induzierte Signale liegen, im Gegensatz zum tatsächlichen Ionen-signal, nicht nur auf der Signal- sondern auch auf der Referenzleitung vor. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, das eigentliche Signal durch einen Differentialverstärker zu erhöhen und gleichzeitig die Störsignale zu eliminieren. Jeder der vier genutzten Kanäle des Differentialverstärkers (DLA800, KSU EDL) kann sowohl in der Verstärkung als auch in dem Verhältnis der Differenzbildung individuell geregelt werden. Die Auswirkungen der entsprechenden Einstellungen wurden an einem Oszilloskop in Echtzeit kontrolliert und auf Signalstärke und Rauschfreiheit optimiert. Bei dieser Gelegenheit hat sich herausgestellt, dass die signal-führenden Leitungen außerhalb der Apparatur trotz Verwendung geschirmter Kabel anfällig gegen externe Störfelder sind und einer weiteren Abschirmung bedürfen.

Das bisherige Setup bedurfte weiterer Schritte der elektronischen Signalbearbeitung durch verschiedene CAMAC-Module: Zunächst wurde durch ein Time-Gate-Modul (TG, 7145, Phillips Scientific) ein variabler Zeitbereich selektiert. Die in diesem Zeitfenster auftretenden Pulse wurden darauf durch zwei Constant-Fraction-Diskriminatoren (CFD, 7115, Phillips Scientific) in NIM-Pulse definierter Form umgewandelt. Ein Time-to-Digital-Konverter (TDC, 7182, Phillips Scientific) gab darauf die Zeitspanne, die von seiner Aktivierung bis zum Eintreffen eines Pulses auf einem Kanal verstrich, als Digitalwert an ein CAMAC-PC-Interface (CC16, Wiener) weiter. Dieses ermöglichte das Auslesen der Verzögerungszeiten als Integer-Wert durch einen handelsüblichen PC, auf dem die Analyse erfolgte.

Sowohl das CFD- als auch das TDC-Modul weisen eine intrinsische Totzeit bei der Signalbearbeitung auf. Dadurch ergibt sich eine Signal-zu-Signal-Auflösung, die eine Analyse von Ereignissen im Fall von Multi-Hit-Events unmöglich macht. Aus diesem Grund musste bisher unter Bedingungen gearbeitet werden, bei denen Mehrfachereignisse sehr unwahrscheinlich sind (typischerweise ein Event pro 10 Laserschüssen). Da sich diese Bedingungen für reaktionsdynamische Untersuchungen nicht aufrecht erhalten lassen, wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei Methoden zur Datenanalyse entwickelt, die nicht auf eine weitere elektronische Bearbeitung der Signale angewiesen sind (s. Abb. 3-16).

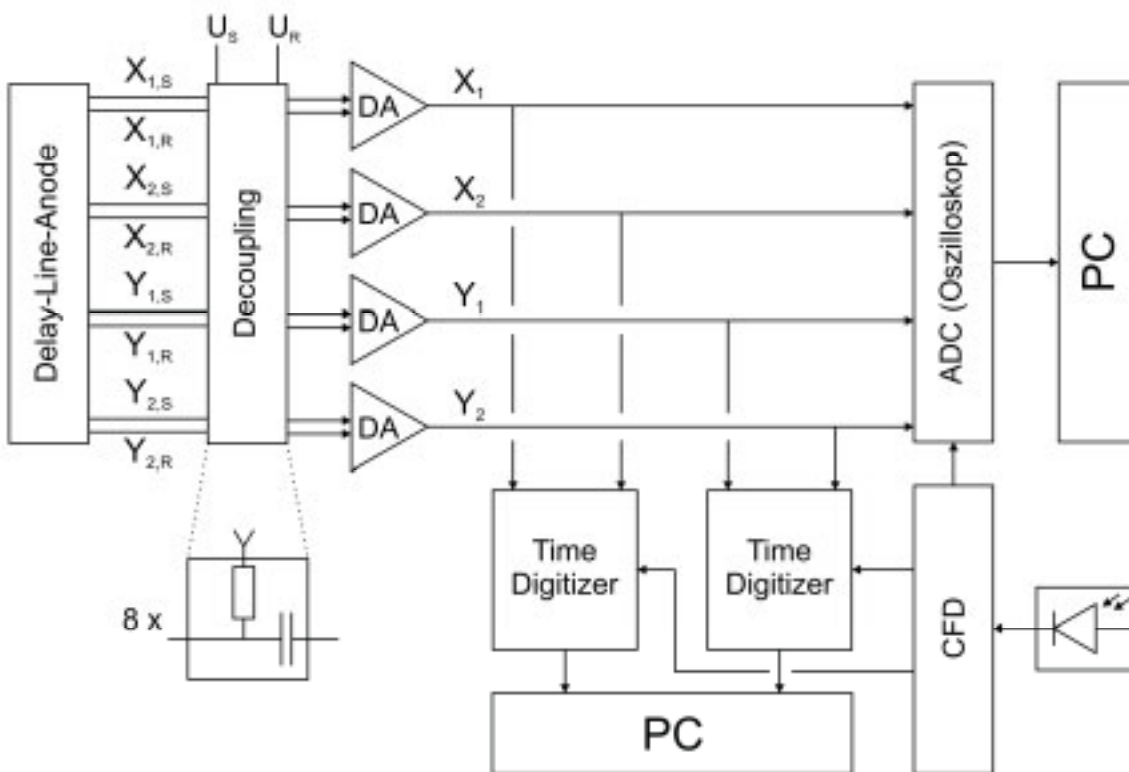


Abb. 3-16: **Schema Signalelektronik:** Schematische Darstellung der elektronischen Signalverarbeitung. Die Signale auf den vier Signal- und vier Referenzleitungen werden von der Hochspannung abgekoppelt (acht getrennte Einheiten) und durch einen Differentialverstärker (DA) unter Bereinigung von Störsignalen verstärkt. Die Signale können dann mit einer der beiden Analysetechniken ausgewertet werden. Das dazu notwendige Triggersignal stammt von einer Photodiode, deren Pulse durch einen Constant Fraction Diskriminator in NIM-Pulse umgewandelt werden.

Die beiden Methoden zur Analyse der Pulslaufzeiten beruhen auf unterschiedlicher Hardware und weisen jeweils spezifische Vorteile auf. Das Wechseln zwischen beiden Techniken benötigt keine Änderung der Verschaltung und kann auch parallel betrieben werden. Da das Prinzip der Auswertung unabhängig von der Auswertungsmethode ist, soll dies zunächst gesondert besprochen werden.

3.7.2 Prinzip der Auswertung

Nach der Ionisation des Produkts durch den Nachweislasers zum Zeitpunkt $t = 0$ wird das nun geladene Teilchen von dem elektrischen Feld Richtung Detektor beschleunigt. Nach der Flugzeit t_{TOF} , die von der Stärke des Beschleunigungsfeldes sowie der Masse des Teilchens abhängig ist, erreicht es den MCP-Stack und löst eine Elektronenkaskade aus. Nach einer Verzögerung t_{Dek} im Bereich von Nanosekunden, die die Elektronen benötigen, um die Delay-Line-Anode zu erreichen, wird in deren beiden Lecher-Leitungen ein Puls induziert. In

Abhängigkeit von der Position der Induktion benötigt der superpositionierte Puls nun die Zeiten $t_{D,1}$, beziehungsweise $t_{D,2}$, um die beiden Enden der Delay-Line (D:[X,Y]) zu erreichen. Bis der Puls die Messelektronik, die die Ankunftszeit relativ zu einem definierten Zeitpunkt in einen digital zu verwendenden Wert umwandelt, erreicht, verstreicht eine weitere unbekannte Verzögerungszeit t_{Trans} . Wird als Referenzpunkt der Laserschuss zum Zeitpunkt $t = 0$ gewählt, ergibt sich unter Berücksichtigung der Zeit t_{Laser} , die der Laserstrahl von Photodiode bis in die Kammer benötigt, wobei bedacht werden muss, dass auch das Triggersignal eine endliche Zeit zum Erreichen der Elektronik benötigt:

$$t_{abs,D,E} = t_{Laser} - t_{Trigger} + t_{TOF} + t_{Det} + t_{D,E} + t_{Trans} \quad (3.16)$$

Alle konstanten Größen können in einer Offset-Zeit t_{Offset} zusammengefasst werden:

$$t_{abs,D,E} = t_{TOF} + t_{D,E} + t_{Offset} \quad (3.17)$$

Da die Summe der Laufzeiten nur von der Gesamtlänge der Delay-Line abhängt und somit konstant ist,

$$t_{D,1} + t_{D,2} = t_{const} \quad (3.18)$$

kann die Flugzeit t_{TOF} , die für die Pulse eines Ions natürlich konstant ist, wie folgt ermittelt werden:

$$t_{TOF} = \frac{t_{abs,i,D,1} + t_{abs,i,D,2}}{2} - (t_{Offset} + t_{const}) \quad (3.19)$$

Da (3.19) sowohl für X- als auch Y-Delay-Line gelten muss, kann ein Kriterium zur Verifizierung von Ereignissen aufgestellt werden:

$$\frac{t_{abs,i,X,1} + t_{abs,i,X,2}}{2} \stackrel{!}{=} \frac{t_{abs,i,Y,1} + t_{abs,i,Y,2}}{2} (= t_{TOF} + t_{Offset} + t_{const}) \quad (3.20)$$

Die Summe der apparativen Verzögerungen t_{Offset} kann unter Zuhilfenahme des Streulichtsignals bestimmt werden. Sie liegt deutlich unter 50 ns und kann, da sie somit im Vergleich zu t_{TOF} klein ist, vernachlässigt werden. t_{const} hängt von der Länge der Delay-Line ab und beträgt im Fall der "DLD80" $100 \text{ ns} / 2 = 50 \text{ ns}$.

Die Bestimmung der Position für eine Achse erfolgt über die Differenz der Laufzeiten zu den beiden Enden der entsprechenden Delay-Line (hier beispielhaft für die X-Koordinate):

$$\begin{aligned} X [mm] &= (t_{i,X,1} - t_{i,X,2}) [ns] \cdot 0,5 [ns/mm] \\ \Delta t_{i,X} (\Delta t_{i,Y} = 0) &= \{-80, \dots, 80\} \end{aligned} \quad (3.21)$$

Die im Vergleich zur physikalischen halb so große "effektive" Geschwindigkeit des Signals folgt aus der Differenzbildung.

Da, wie oben beschrieben, für ein Ion alle Zeiten außer den Laufzeiten auf der Delay-Line konstant sind, kann die Bestimmung der Position ebenso über die Absolutzeiten erfolgen:

$$X [mm] = \Delta t_{i,X} [ns] \cdot 0,5 [ns/mm] \quad (3.22)$$

3.7.3 Time Digitizer

3.7.3.1 Hardware

Eine der beiden im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Techniken zur Analyse der Laufzeitdifferenzen beruht auf der Verwendung eines Multiscalers ("Vielfachzähler"). Eine solche Messelektronik erfasst die zeitliche Verteilung von so genannten "Stop-Events" in Bezug zu einem "Start-Event". Im normalen Multiscaler-Betriebsmodus werden Stopp-Ereignisse der zeitlichen Auflösung der Hardware entsprechenden "bins" zugeordnet. Üblicherweise werden die Messungen zyklisch wiederholt, so dass die Besetzung der bins und damit die Verteilung der Ereigniszeitpunkte als statistisch angesehen werden kann.

Die Auswertung der Delay-Line-Signale beruht jedoch auf der Korrelation der Stopp-Ereignisse, also der an den Enden der Delay-Leitungen auftretenden Pulse, zum jeweiligen Start-Ereignis (Laser). Aus diesem Grund wird die verstrichene Zeit zwischen Start- und dem

jeweiligen Stopp-Ereignis direkt aus dem Speicher der von uns eingesetzten Elektronik ausgelesen. Die Elektronik fungiert als Mehrkanal-TDC ohne Totzeit (Time Digitizer).

In dem Experiment kommen zwei 2-GHz-Multiscaler (P7888, FAST Comtec) im PCI-Format zum Einsatz. Die nominelle Zählrate verteilt sich auf die Zahl der aktiven Eingangskanäle, von denen maximal vier pro Elektronik zur Verfügung stehen. Um die gewünschte Zeitauflösung von 1 ns zu realisieren, werden jeweils nur zwei Eingangskanäle der in einem Master-Slave-Verbund zusammengefassten Multiscaler genutzt. Die hardwareseitige Synchronisation ermöglicht die Nutzung einer gemeinsamen Zeitbasis und verhindert somit eine zeitliche Drift. Der Threshold für die Triggerung auf die Start- und Stopp-Ereignisse kann für jeden Kanal separat in einem Bereich von +3 bis -3 Volt gewählt werden.

In den ersten Experimenten wurden die Signale von den Delay-Leitungen über ein CFD-Modul in den NIM-Standard überführt. Es zeigt sich jedoch, dass auch die unbearbeiteten Pulse zur Triggerung geeignet sind, da die Profile der Laufzeitpulse eines Events sehr ähnlich sind und somit Triggerdifferenzen aufgrund unterschiedlicher Flanken für die verschiedenen Signalleitungen nicht zu erwarten sind. Auf diese Weise kann die intrinsische Totzeit eines CF-Diskriminators vermieden werden, wodurch die Analyse von Multi-Hit-Ereignissen wesentlich vereinfacht beziehungsweise erst ermöglicht wird. Des Weiteren entfällt dadurch die zeitaufwendige hardwareseitige Einstellung der Schwellenwerte für die Constant Fraction Diskriminierung. Stattdessen kann bei veränderten Bedingungen der Threshold jedes Kanals in Echtzeit verändert werden. Auch eine automatisierte Optimierung dieser Parameter durch einen entsprechenden Software-Algorithmus ist realisierbar.

Die Analyse der Laufzeiten erfolgt durch eine zu diesem Zweck in C++ entwickelte Software, da das üblicherweise zum Betrieb des Multiscalers eingesetzte Programm nicht in der Lage ist, die Zeitspanne vom Start-Signal zu den einzelnen Stopp-Signalen direkt zur Verfügung zu stellen oder auszuwerten. Der Zugriff auf diese low-level-Informationen erfolgt über eine undokumentierte Entwicklerversion der C-Funktionsbibliothek.

Da die Elektronik vor einer Messung initialisiert werden muss und dieser Vorgang eine gewisse, wenn auch kurze Zeit («1 s) in Anspruch nimmt, wird eine variable Zahl von Messungen ("sweeps") in einem Durchgang aufgenommen. Da die Analyse der Laufzeit-

differenzen und damit die Zeit- und Positionsbestimmung der Ionen zwischen zwei Zyklen erfolgt, muss bei der Wahl der sweep-Anzahl ein Kompromiss zwischen Verlustzeit und Aktualisierungsrate der Darstellung gefunden werden: Ein möglichst gutes Verhältnis zwischen Verlustzeit (Initialisierung der Elektronik) und tatsächlicher Messzeit bedeutet für den Experimentator eine verzögerte Kontrolle der Messergebnisse, wodurch die Optimierung der experimentellen Parameter erschwert wird. Als praktikabel haben sich Werte von 25 bis 50 sweeps pro Messzyklus herausgestellt.

3.7.3.2 Software

Im Folgenden soll kurz die Funktionsweise der Software vorgestellt werden. Da es sich um mehrere tausend Zeilen Code handelt, kann hier natürlich nur auf die wichtigsten Punkte eingegangen werden. Das Projekt wurde in der Programmiersprache C++ unter Windows erstellt. Neben den üblichen Standardbibliotheken wurden die kommerziell erworbenen DLLs zur Ansteuerung der Time Digitizer-Elektroniken und den motorisierten Positioniertischen eingebunden. Neben der reinen Datenaufnahme sind über die Entwicklungszeit zahlreiche weitere Funktionen integriert worden. Besonders hervorzuheben sind dabei die Möglichkeiten, während der Signalaufzeichnung den Fokus des Dissoziationslasers nach verschiedenen Mustern (und mit verschiedenen Schrittweiten) zu bewegen sowie die Anbindung des Nachweislasers, so dass auch die Aufnahme von Spektren vollautomatisiert durchgeführt werden kann.

Der Start des Programms führt auf den Hauptbildschirm (s. Abb. 3-17), von dem aus alle relevanten Einstellungen vorgenommen sowie alle Funktionen gestartet werden können. Durch die Buttons in der rechten oberen Ecke (1) können gemessene Daten gespeichert, gespeicherte Dateien geladen und verschiedene Untermenüs aufgerufen werden. "Positioning" führt zu der schon kurz erwähnten Möglichkeit des zweidimensionalen Abrasterns der Fokusebene durch den Dissoziationslaser. Mittels des Menüs "Parameters" können die Parameter zur Analyse der Laufzeitdifferenzen geändert werden. Um die Auswirkungen verschiedener Parameterwerte zu untersuchen, besteht über den Menüpunkt "Analyse Raw-file" die Möglichkeit, während einer Messung protokollierte Rohdaten gesondert zu analysieren.

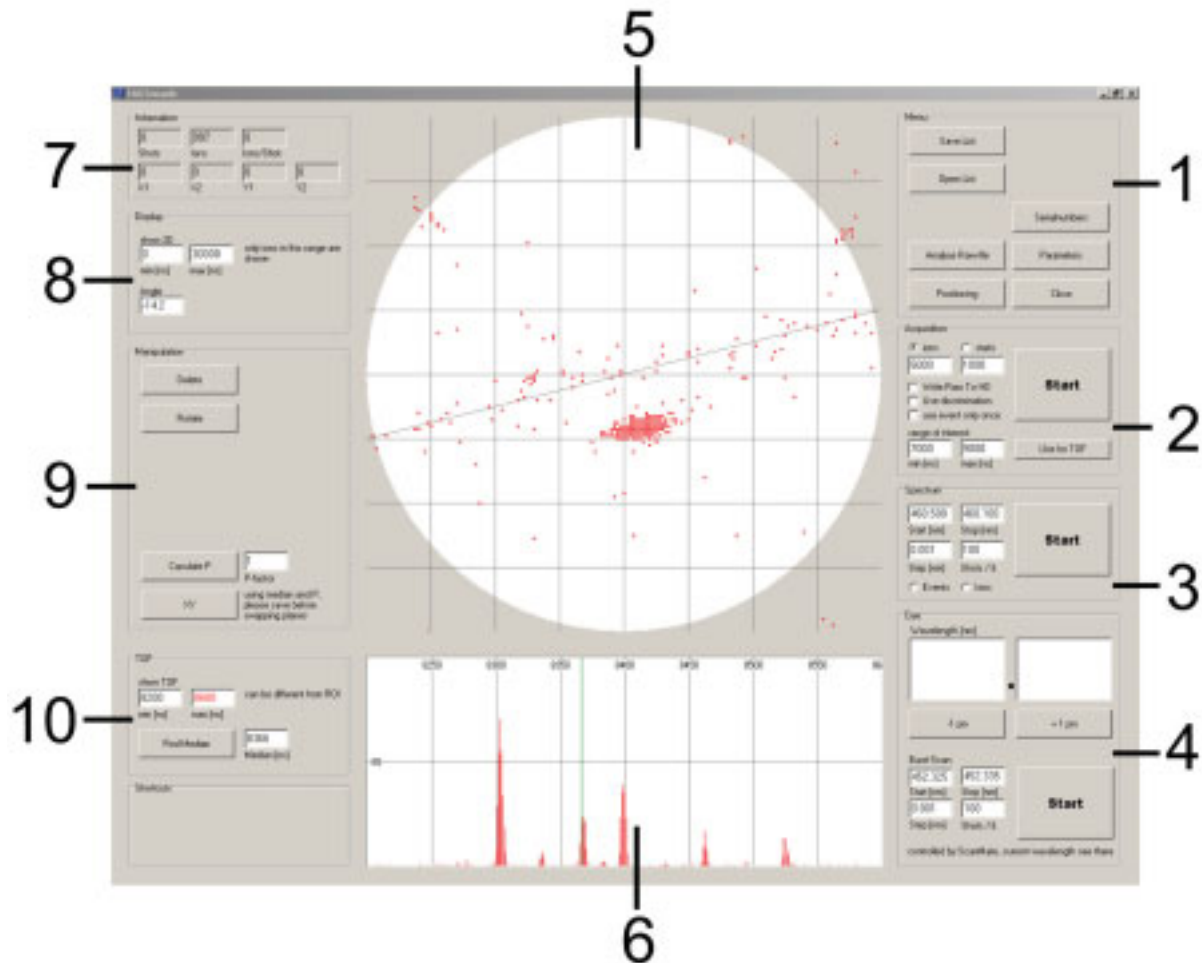


Abb. 3-17: **Screenshot Datenauswertung:** Die einzelnen Bereiche des Hauptbildschirms der Datenauswertungssoftware sind nummeriert und werden im Text näher erläutert. Der Screenshot zeigt eine Aufnahme eines Photoionizations-experiments. Bei den dargestellten Ionen handelt es sich um Xe^+ -Ionen. Die verschiedenen Isotope sind anhand der unterschiedlichen TOF-Peaks unter (6) zu identifizieren.

Im Bereich (2) können die Parameter für eine durchzuführende Messung eingestellt werden. Dazu gehören neben dem zu untersuchenden Zeitfenster (ROI, Range of Interest) diverse Optionen, wie beispielsweise die Einstellung, ob eine gemessene Laufzeit mehr als einmal zur Konstruktion eines Ions verwendet werden darf. Mit Hilfe von (3) kann eine automatisierte Aufnahme eines Spektrums durchgeführt werden. Dazu wird die Kontrollsoftware des Nachweislasers über eine serielle Verbindung angesteuert. Während der Aufnahme wird das Spektrum in (6) angezeigt, wobei die Skala natürlich während der Messung laufend auf die entsprechenden Maximalwerte skaliert wird. Die Kontrollen im Bereich (4) steuern den Farbstofflaser direkt an. Auf diese Weise kann der Benutzer alle relevanten Einstellungen von diesem Programm aus vornehmen und muss nicht zwischen der Bedienung verschiedener PCs wechseln. Im Bereich (5) werden nach dem Durchgang eines Messzyklus die aus den

Laufzeitdifferenzen konstruierten Ionen ihrer berechneten Position entsprechend dargestellt. Dadurch kann der Benutzer eventuell auftretende Probleme frühzeitig erkennen und die Messung gegebenenfalls vorzeitig abbrechen. Gleiches gilt für die Verteilung der Flugzeiten, die in (6) dargestellt wird. Der dargestellte Bereich muss dabei nicht mit der ROI (range of interest) übereinstimmen. Ionen, deren Flugzeit außerhalb des eingestellten Bereichs liegen, werden in (5) durch eine andere Farbe markiert. Die unter (7) ebenfalls während der Messung ständig aktualisierten Informationen geben Auskunft über die Anzahl der bisher erfolgten Laserschüsse, die Anzahl der bisher erfassten Ionen sowie das sich daraus ergebende Verhältnis. Die gesonderte Angabe der detektierten Pulse jedes Delay-Line-Ende hilft Störungen, wie beispielsweise hohe Dämpfung durch fehlerhafte Kontaktstellen, aufzudecken. Die Parameter unter (8), (9) und (10) dienen der Darstellung, Bearbeitung oder Analyse der gemessenen Daten. Um die Bedienung des Programms sicher und komfortabel zu gestalten, wurden diverse Hilfestellungen integriert. So werden beispielsweise Änderungen von Parameterwerten, die noch nicht bestätigt worden sind, wie unter (10) zu sehen ist, farblich hervorgehoben.

Die wichtigste Aufgabe der Software besteht natürlich in der Aufnahme und der Auswertung der Laufzeiten des induzierten Pulses zu den vier Enden der beiden Delay-Leitungen. Nach der Eingabe der für das Experiment relevanten Parameter kann die Messung durch einen einfachen Klick auf den entsprechenden Button gestartet werden. Die Methode, die dadurch aufgerufen wird, ist in Abb. 3-18 vereinfacht als Flussdiagramm dargestellt. Wie zu erkennen ist, wird die eigentliche Aufnahme von einer weiteren Methode ("Messung") ausgeführt. Ein Aufruf dieser Methode startet einen Messzyklus mit der entsprechenden Anzahl einzelner sweeps. Während der Messung nimmt das Programm aufgrund der zeitkritischen Anwendung keine weiteren Benutzerkommandos entgegen. Dies geschieht erst nach Abschluss eines Zyklus durch `ProcessMessages()`.

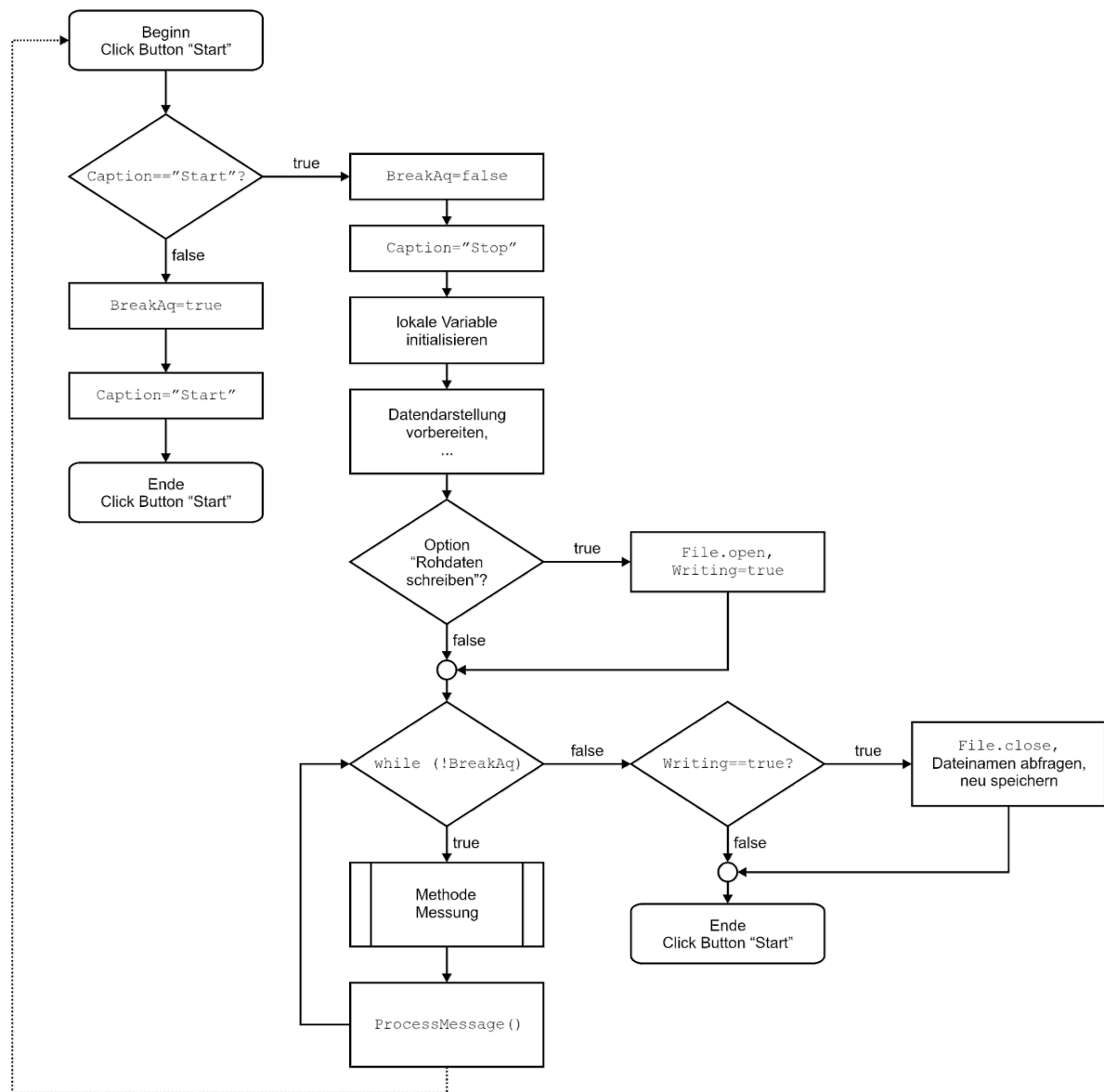


Abb. 3-18: **Flussdiagramm "Start"**: Vereinfachte Darstellung des chronologischen beziehungsweise kausalen Ablaufs der Methode, die die Aufnahme und Auswertung einleitet. Die eigentliche Prozedur, hier mit "Messung" bezeichnet, wird später detaillierter beschrieben.

Der schematische Ablauf innerhalb der Methode "Messung" ist in Abb. 3-19 dargestellt. Die einzelnen Schritte der tatsächlichen Datenaufnahme sind relativ detailliert ausformuliert. Die weiteren, grau hinterlegten Schritte stehen nur stellvertretend für weitaus komplexere Abläufe, die hier nicht in allen Details beschrieben werden können. Nach der Deklaration beziehungsweise Initialisierung lokaler Variablen werden die Speicher der beiden Elektro- niken explizit gelöscht. Nach dem Starten der Aufnahme durch `P88Start` wird in einer while-Schleife der Status der Aufnahme abgefragt. Die Methode `MYCHECK` liefert `true` solange sich die Karte im Aufnahmemodus befindet. Dieser wird hardwareseitig unterbrochen, sobald die

durch P88Set übergebene Anzahl an zu durchlaufenden sweeps erreicht wird. Die Übergabe der Parameter mittels P88Set erfolgt durch die selbstdefinierte Methode SetCard.

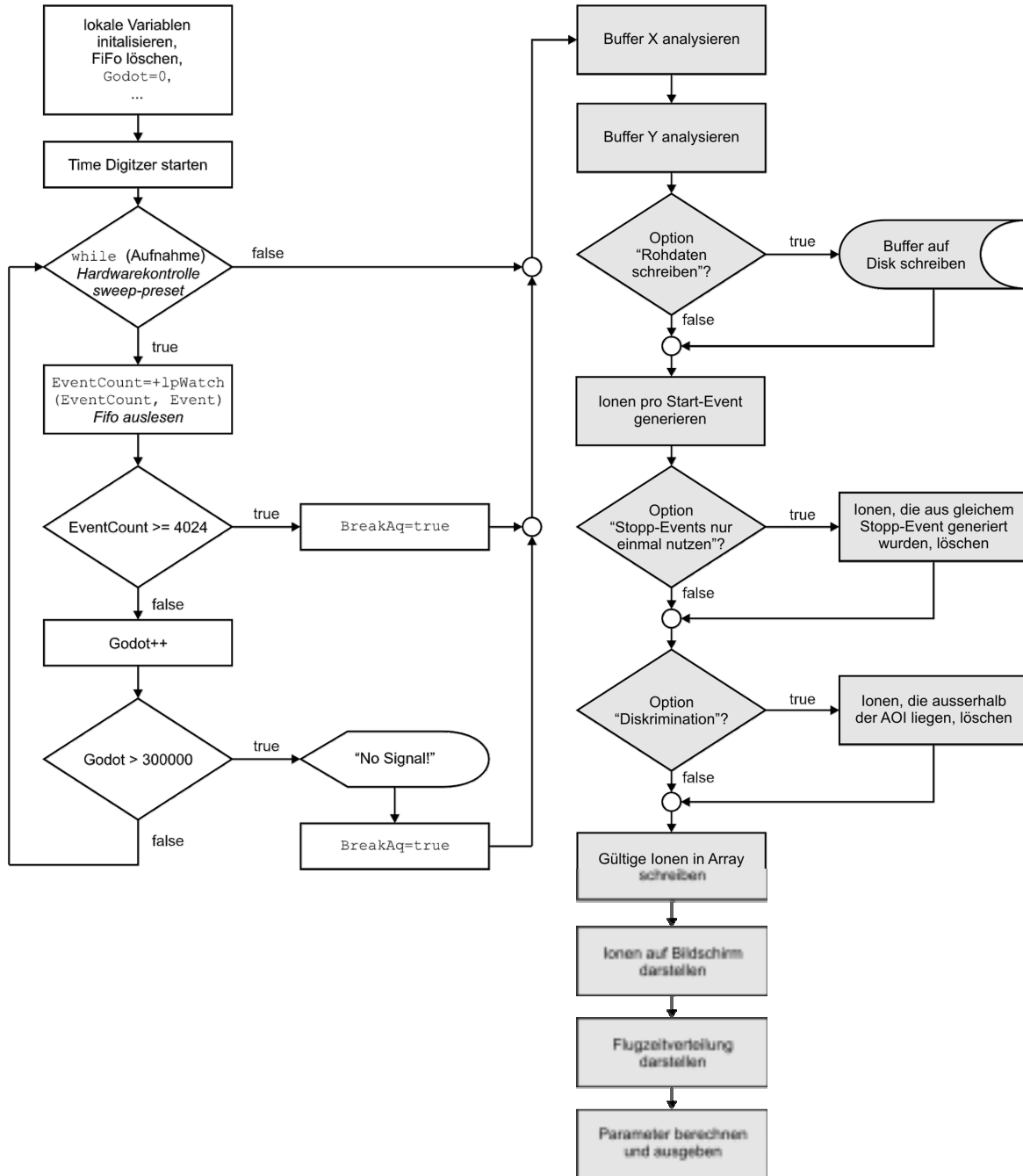


Abb. 3-19: Flussdiagramm Messung: Schematische Struktur der Methode, die für die Messung und die Analyse der Laufzeiten verantwortlich ist. Die grau hinterlegten Elemente sind nicht ausformuliert und geben nur ihre übergeordnete Funktion an.

Statt der üblichen Betriebsweise der Elektroniken, also der Auswertung des über mehrere sweeps gefüllten Speichers, werden die Laufzeiten während des Messzykluses ständig aus diesem aktiv ausgelesen und in einem Buffer gespeichert. Es handelt sich dabei um einen FiFo-Speicher (First In, First Out), auf den über die Methode `MYWATCH`, die in der Dynamic Link Library "P7888Lib" definiert ist, zugegriffen werden kann. Der Aufruf erfolgt in Form einer Instanz (`lpWatch1` bzw. `lpWatch2`) der Klasse `MYWATCH`, wobei die Nummer für die Systemadresse der Karte steht (Karte 1 ist mit den X-Enden, 2 mit den Y-Enden der Delay-Line verbunden):

```
EventCountX += (*lpWatch1) (EventCountX, EventX);
```

Bei den Datentypen von `EventCountX` und `EventX` handelt es sich um Integer beziehungsweise um ein Array von Integer-Werten. Ist nur das oberste der 32 Bits des (long integer) Event-Wertes gesetzt, handelt es sich bei dem Event um ein Start-Ereignis. Sind mehr Bits gesetzt, entspricht ein nicht gesetztes oberstes Bit einem Ereignis auf Kanal 1, ein gesetztes entsprechend Kanal 2. Vor der Auswertung des Wertes muss ein eventuell gesetztes oberstes Bit durch eine UND-Bitoperation mit dem entsprechenden Ausdruck gelöscht auf Null gesetzt werden. Diese Analyseprozedur wird nach dem Ende des Messzykluses für die beiden Buffer `EventX` und `EventY` in zwei getrennten Schleifen durchgeführt (siehe Sourcecode im Anhang). Entsprechend der Nummer des Buffers und dem obersten Bit werden die Laufzeiten dabei in eines von vier dynamischen, dreidimensionalen Arrays von unsigned short-Integervariablen geschrieben. Tritt im Buffer ein Start-Event auf, wird die erste Dimension beider Arrays um Eins vergrößert, bei jeder nachfolgenden Laufzeit entsprechend die zweite Dimension des betreffenden Arrays. Die tatsächliche Laufzeit wird nun als erstes Element der dritten Dimension eingefügt (siehe Abb. 3-20). Die prinzipiell nicht notwendige dritte Arraydimension wird benutzt, um hier neben der eigentlichen Laufzeit auch die laufende Nummer aller Ionen zu speichern, die mit der betreffenden Laufzeit generiert worden sind. Auf diese Weise ergibt sich die Möglichkeit, nachträglich alle Ionen zu ignorieren, bei deren Rekonstruktion diese Laufzeit verwendet wurde.

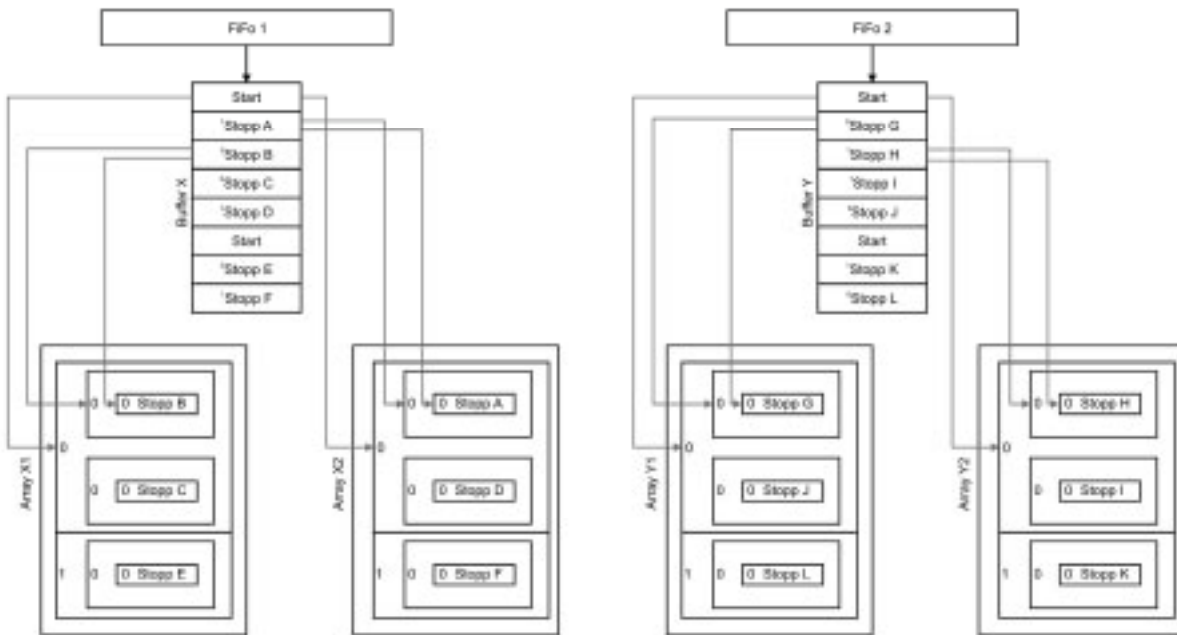


Abb. 3-20: **Schema Datenstruktur:** Schematische Darstellung der Umstrukturierung Start- und Stopp-Ereignisse in Vorbereitung zur Analyse. Zu diesem Zeitpunkt ist eine der drei Dimensionen der Listen-Arrays noch redundant. Im nächsten Schritt nimmt sie jedoch weitere Elemente auf.

Nach der Analyse der beiden Buffer-Arrays und der sich daraus ergebenden Zuordnung der Laufzeiten in das jeweilige Listen-Array, werden in einer vierfach verschachtelten Schleife alle Laufzeiten, die zu einem Start-Event gehören, sukzessiv auf die Kriterien

$$|t_{abs,X,1,i} - t_{abs,X,2,j}| \leq t_{Paar} \quad (3.23)$$

$$|t_{abs,Y,1,k} - t_{abs,Y,2,l}| \leq t_{Paar} \quad (3.24)$$

$$|t_{abs,X,1,i} + t_{abs,X,2,j} - t_{abs,Y,1,k} - t_{abs,Y,2,l} + t_{CritOffset}| \leq t_{CritWidth} \quad (3.25)$$

überprüft. t_{Paar} in den Kriterien (3.23) und (3.24) gibt die maximal mögliche Differenz in den Laufzeiten eines zusammengehörigen Pulspaars an. Das ebenfalls gültige und strengere Kriterium, dass die Summe der beiden Laufzeiten exakt t_{Paar} entsprechen muss, kann nicht angewandt werden, da nur die absoluten Flugzeiten, nicht aber die eigentlichen Laufzeiten auf der Delay-Line bekannt sind. Aufgrund der sukzessiven Prüfung wird die Auswertung erheblich beschleunigt, da die Analyse von Laufzeitkombinationen, die aus den Pulsen

verschiedener Ionen bestehen, bei dem ersten nicht erfüllten Kriterium abgebrochen wird. Durch $t_{CritOffset}$ kann ein Offset in den Absolutwerten berücksichtigt werden. $t_{CritWidth}$ muss nach (3.20) einen Wert von null aufweisen. Durch einen höheren Wert können eventuell auftretende, technisch bedingte Abweichungen berücksichtigt werden. Die Praxis zeigt jedoch, dass ein Wert von einer Nanosekunde ausreichend ist.

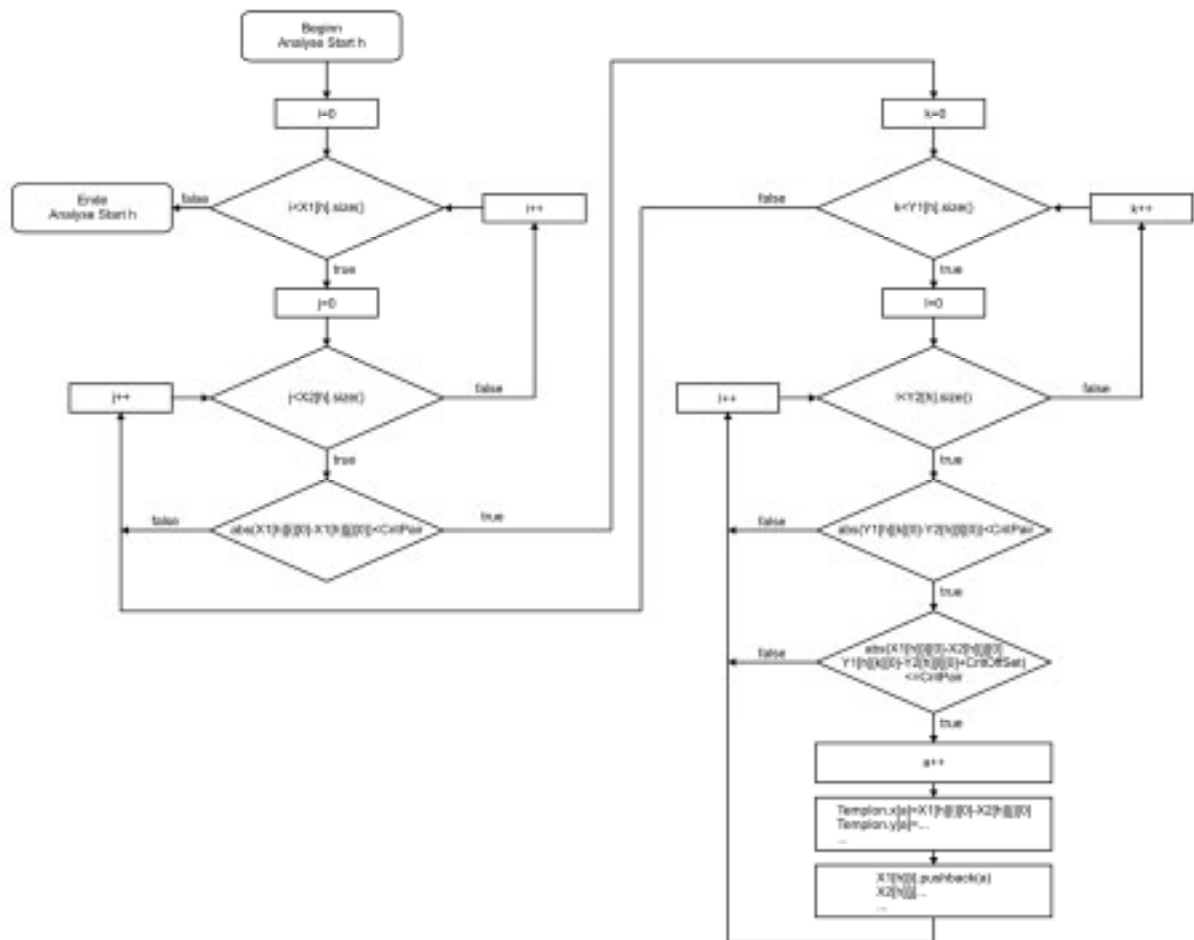


Abb. 3-21: **Flussdiagramm Analyse:** Schematischer Ablauf der Rekonstruktion von Ionen aus den gemessenen Laufzeiten für ein Start-Ereignis. Der gesamte Ablauf ist wiederum Teil einer Schleife, die über alle erfassten Start-Ereignisse läuft. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf ihre Darstellung verzichtet.

Erfüllt eine Laufzeitenkombination die drei erwähnten Kriterien, wird das somit als gültig klassifizierte Ion in ein sich dynamisch erweiterndes, temporäres Array geschrieben. Gleichzeitig wird die laufende Nummer des mit den aktuellen Laufzeiten gebildeten Ions in die dritte Dimension der entsprechenden Laufzeitlisten gespeichert. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, die Laufzeitlisten auf Elemente zu durchsuchen, die zu der Rekonstruktion von

mehr als einem Ion verwendet wurden. Ist die entsprechende Option im Programm gesetzt, werden alle Ionen, an deren Rekonstruktion eine solche mehrfach verwendete Laufzeit beteiligt war, gelöscht. Auf diese Weise wird zwar auch die Zahl der tatsächlich aufgetretenen Ereignisse reduziert (da eine der möglichen Kombinationen ja korrekt ist), jedoch gleichzeitig verhindert, dass fehlerhafte Kombinationen als gültige Ionen gewertet werden.

Eine weitere Option besteht in der Überprüfung, ob die rekonstruierten Ionen in einer definierten AOI liegen. Ist das Array hinsichtlich beider Kriterien bereinigt worden, werden die verbleibenden Ionen in das Ergebnisarray übertragen und die Position sowie die Flugzeit auf dem Bildschirm dargestellt.

3.7.4 Analog-Digital-Wandler

Die zweite realisierte Methode zur Auswertung der Delay-Line-Informationen beruht auf der Umwandlung der analogen Spannungspulse in digitale Werte durch vier Analog-Digital-Wandler. Aus den Parametern der an die einzelnen Pulse angepassten Gauss-Funktionen können die entsprechenden Laufzeiten bestimmt werden. Das Besondere an der von uns entwickelten Methode besteht in der kostengünstigen Umsetzung dieser Vorgehensweise. Kommerziell erhältliche, separate AD-Wandler, die den Anforderungen, insbesondere hinsichtlich der Umsetz- sowie Datentransfergeschwindigkeit, genügen, erfordern hohe Investitionen. Unsere Methode verwendet hingegen die internen AD-Wandler des schon vorhandenen Digitaloszilloskops.

Das bislang zur Kontrolle sowie Justage eingesetzte Vier-Kanal-Oszilloskop (Waverunner 6050, LeCroy) besitzt eine Eingangsbandbreite von 500 MHz, was einer Eigenanstiegszeit von 700 ps entspricht. Die vertikale Auflösung der internen AD-Wandler beträgt 8 Bit. Die Übertragung der digitalisierten Werte erfolgt in Form von Wellenzügen ("Waveforms"), die von dem Digital-Speicheroszilloskop (DSO) zwischengespeichert und nach einem durchlaufenden Messzyklus an die von DR. A. I. CHICHININ (Institute of Chemical Reaction and Combustion, Novosibirsk, Russische Föderation) entwickelte Software zur Auswertung übertragen werden. Es handelt sich dabei um eine modifizierte Version des Programms "Alenka", das schon zur Auswertung der Signale des Photodissoziations-Setups genutzt wurde. Die wesentliche Änderung besteht in der Form, in der die Laufzeiten geliefert werden.

In der vormals benutzten elektronischen Konfiguration wurden diese vom TDC als Integer-Werte über ein CAMAC-Interface übermittelt. In der aktuellen Version werden über ein spezielles Ethernetprotokoll die Wellenzüge übertragen. Darauf passt ein Algorithmus Gauss-Funktionen an die einzelnen Pulse an, wobei auch Doppelpulse analysiert werden können. Der Anpassungsparameter für die Lage der Glockenkurve liefert die Laufzeit des entsprechenden Pulses. Die Analyse der Laufzeitkombinationen erfolgt ähnlich wie im Fall der Time Digitizer-Elektroniken (s. 3.7.3).

3.8 Synchronisation

Zur erfolgreichen Durchführung des Experiments ist eine exakte zeitliche Abstimmung der einzelnen Komponenten notwendig. So muss beispielsweise der Dissoziationslaser zu einem Zeitpunkt aktiviert werden, an dem sich die Teilchen aus dem Molekularstrahlpuls am Ort des Anregungsvolumens befinden. Die Zeitspanne bis zum Auslösen des Nachweislasers muss wiederum auf die Entfernung seines Anregungsvolumens zu dem des Dissoziationslasers sowie auf die Geschwindigkeit des Molekularstrahls angepasst werden. Auf der Seite der Datenverarbeitung kann die Laufzeit nur dann sinnvoll bestimmt werden, wenn der Zeitpunkt der Ionisation korrekt definiert ist. Sollen spezielle Messvorgänge, wie beispielsweise die Spektrenaufnahme oder das Abrastern des Reaktionsvolumens, automatisiert durchgeführt werden, kommt noch die Synchronisation zwischen der Auswertungssoftware und dem Nachweislaser beziehungsweise den motorisierten Positionstischen hinzu. Abb. 3-22 gibt einen schematischen Überblick über die Abhängigkeiten zwischen den einzelnen Elementen.

Die zeitlich exakt definierte Ansteuerung der einzelnen Komponenten wird durch die Verwendung von zwei Delay-Generatoren (PS 350, Stanford Research Systems) erzielt. Diese Vier-Kanal-Geräte können zu einem definierten Zeitpunkt nach einem internen oder externen Triggersignal Rechteckpulse erzeugen. Werden Pulse definierter Breite benötigt, können die Kombinationskanäle (AB, CD) benutzt werden, wodurch sich jedoch die Anzahl der verfügbaren Kanäle von vier auf zwei verringert. Im Experiment sind die beiden Geräte in einem Master-Slave-Verbund zusammengefasst. Der Delay-Generator α fungiert als Master und wird intern getriggert. Der in der zeitlichen Abfolge als erstes erzeugte Puls (Kanal AB, positive Flanke) steuert das Kontrollgerät der Molekularstrahldüse an. Dies ist notwendig, da die Moleküle zunächst die Strecke von der Düsenöffnung durch den Skimmer in die

Spektrometerkammer zurücklegen müssen, bevor dort eine Reaktion initiiert werden kann. Der zweite Puls (Kanal CD, positive Flanke) dient der Ansteuerung des Generators β . Über dessen T_0 -Kanal wird der Puls direkt an die Elektronik des Nd:YAG-Lasers weitergeleitet, um die Blitzlampe zu zünden. Der nächste Puls (Kanal A) triggert den Excimerlaser, der die Reaktion einleitet. Das Auslösen des Nachweislasers erfolgt über den dritten Puls (Kanal B), der den Q-Switch des Nd-YAG-Lasers aktiviert. In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, dass der zeitliche Abstand zwischen beiden Laserpulsen durch den Zeitpunkt des Triggersignals für den Excimerlaser eingestellt werden muss, da die Zeitspanne zwischen der Aktivierung der Blitzlampe und des Q-Switches aufgrund der Funktionsweise des Festkörperlasers in einem definierten Bereich liegen muss. Durch die Aktivierung des Q-Switches wird auch der Autotracker zur Frequenzverdopplung über einen von der Elektronik des YAG-Lasers generierten TTL-Puls getriggert. Zeitgleich wird durch das dabei auftretende Streulicht in einer Photodiode (PD) ein Spannungspuls erzeugt, der von einem Constant-Fraction-Diskriminator in den NIM-Standard überführt wird. Dieser Rechteckpuls wiederum triggert die Auswertungselektronik, indem der Puls auf die beiden Start-Eingänge der P7888-Elektroniken beziehungsweise den externen Trigger-Eingang des Oszilloskops geführt wird.

Beide Auswertungselektroniken senden die Daten jeweils an einen PC, auf dem die Software zur Analyse der Laufzeiten ausgeführt wird. Im Fall der Time Digitizer erfolgt die Kommunikation über den PCI-Bus (PC 1), das Oszilloskop hingegen sendet die Daten über ein Ethernetkabel (PC 2). Für die automatisierte Aufnahme von Spektren ist eine zusätzliche Synchronisation mit dem PC zur Steuerung des Farbstofflasers (PC 3) notwendig. Über die serielle Verbindung zwischen PC 1 und PC 3 kann der Nachweislaser durch den Auswertungscomputer angesteuert werden. Die Synchronisation mit dem Rechner, der für die AD-Methode zuständig ist, erfolgt indirekt über das Oszilloskop. In diesem Fall wird nicht aktiv die Wellenlänge geändert, sondern das Triggersignal durch das Oszilloskop durchgeschleift und an den PC 3 weitergeleitet. Durch vorheriges Abgleichen der Anzahl an Schüssen pro Wellenlänge in der Auswertungs- und Steuerungssoftware kann auf diese Weise ebenfalls eine automatisierte Spektrenaufnahme erreicht werden.

Bei der letzten hier aufgeführten Komponente handelt es sich um die über den PCI-Bus an den Auswertungsrechner PC 1 angeschlossene Schrittmotorkarte (SM32), die die beiden

motorisierten Positionstische für das automatisierte Abrastern der Fokusebene mittels des Dissoziationslaserfokus ansteuert.

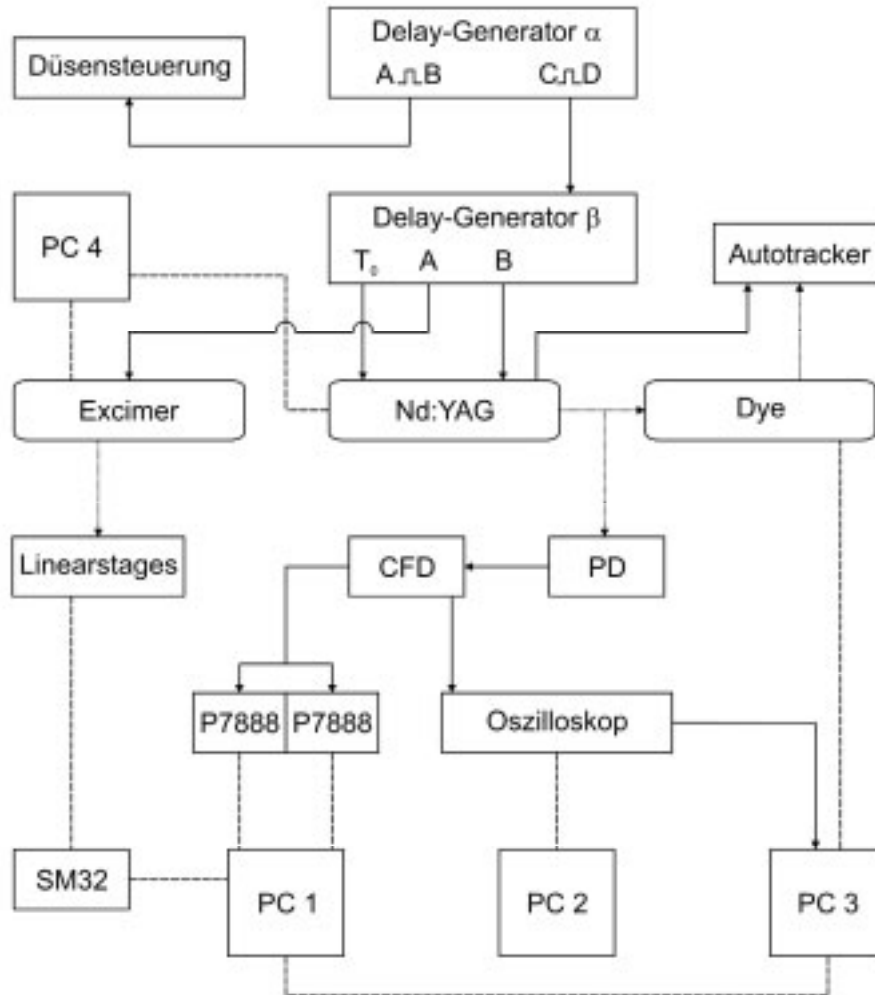


Abb. 3-22: **Schema der Synchronisation:** Die Synchronisation erfolgt über TTL- oder frei definierte Pulse. Die entsprechenden Triggerleitungen werden in der Darstellung durch durchgezogene Linien symbolisiert. Dabei geben die Pfeile die Richtung vom Master- zum Slave-Gerät an. Gestrichelte Linien stellen Kommunikationsleitungen (serielle Verbindung, Glasfaserkabel oder Netzwerkverbindung) dar. Zur Veranschaulichung sind zusätzlich Teile des Laserstrahlenganges (gepunktete Linien) abgebildet.

4 Ergebnisse

4.1 Charakterisierung der Apparatur

Im Folgenden werden die Messungen und deren Ergebnisse zur Charakterisierung der neu in die Apparatur integrierten Komponenten vorgestellt. Handelt es sich um die optimierte Version einer bereits vorher vorhandenen Komponente, wird ein Vergleich und dessen Beurteilung angeführt. Im Fall von zuvor auch nicht in anderer Form vorhandenen Elementen erfolgt die Beurteilung in Hinblick auf die zu erwartenden Anforderungen.

4.1.1 Molekularstrahl

4.1.1.1 Translationstemperatur

Zur Beurteilung der Qualität des neu aufgebauten Molekularstrahlsystems können mehrere experimentell zugängliche Größen mit den theoretisch zu erwartenden Werten verglichen werden. Die anschaulichste Größe stellt dabei die von den Teilchen im Molekularstrahl erreichte Geschwindigkeit dar. Die Zunahme der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit ergibt sich aus der Umwandlung eines Teils der Enthalpie

$$H(T) = C_p T \quad (4.1)$$

mit $H(T)$: Enthalpie bei der Temperatur T
 C_p : Wärmekapazität bei konstantem Druck

in kinetische Energie, während die Temperatur von T_0 auf T sinkt

$$H_0(T_0) = \frac{1}{2} m u^2 + H(T) \quad (4.2)$$

Die maximal erreichbare (wahrscheinlichste) Translationsgeschwindigkeit ergibt sich im Fall der vollständigen Umwandlung der Enthalpie ($H(T) = 0$). Dabei ist die Abhängigkeit der Wärmekapazität von der Anzahl f der vorhandenen aktiven Freiheitsgrade zu berücksichtigen:

$$C_p = \frac{1}{2}(2 + f)k \quad (4.3)$$

woraus folgt:

$$u_{max} = \sqrt{\frac{(2 + f)kT}{m}} \quad (4.4)$$

Unter Verwendung des Adiabatenkoeffizienten $\gamma = C_p/C_v$ ergibt sich:

$$u_{max} = \sqrt{\frac{2\gamma kT_0}{\gamma - 1 m}} \quad (4.5)$$

Der Adiabatenkoeffizient beträgt in guter Näherung für Atome 5/3 und für zweiatomige Moleküle 7/5. Die Werte für polyatomare Moleküle können Tabellenwerken entnommen werden (z.B. $\gamma(\text{N}_2\text{O})=1,3$).

Für drei beispielhafte Gase ergeben sich, ausgehend von einer Ausgangstemperatur von 22°C, folgende Werte:

Gas	Ar	N ₂ O	He
u _{max} [m/s]	554	695	1750

Tab. 4-1: **Maximalgeschwindigkeiten:** Nach (4.5) berechnete Werte für die maximal erreichbare (wahrscheinlichste) Geschwindigkeit im Molekularstrahl für drei verschiedene Trägergase.

Um die mit der gepulsten Düse erreichbare Effektivität zu bestimmen, werden diese theoretischen Werte mit den experimentell bestimmten Geschwindigkeiten für zwei unterschiedliche Gase verglichen. Als Testsystem für einen reinen He-Molekularstrahl wird eine Mischung aus Helium mit 0,05 % NO verglichen. Das NO liegt in einer solch geringen Konzentration vor, dass die Eigenschaften des Molekularstrahls einem reinen Helium-Molekularstrahl entsprechen. Die Bestimmung der Molekularstrahlgeschwindigkeit erfolgt über die Korrelation zwischen der Flugzeit und der Flugstrecke in der y-Achse der durch [1+1]-REMPI erzeugten NO⁺-Ionen bei unterschiedlichen Beschleunigungsspannungen. Die dazu

notwendige Bearbeitung der Rohdaten ist in Kap. 4.1.1.2 beschrieben. Bei dem zweiten untersuchten System handelt es sich um eine ca. 0,5-prozentige Mischung von NO in N₂O. Dieses System wurde gewählt, da N₂O als dreiatomiges Molekül weniger effektiv gekühlt werden kann als ein Edelgas und es in den tatsächlichen reaktionsdynamischen Untersuchungen zum Einsatz kam. Die Bestimmung der Geschwindigkeit verläuft analog zu der Helium-Mischung.

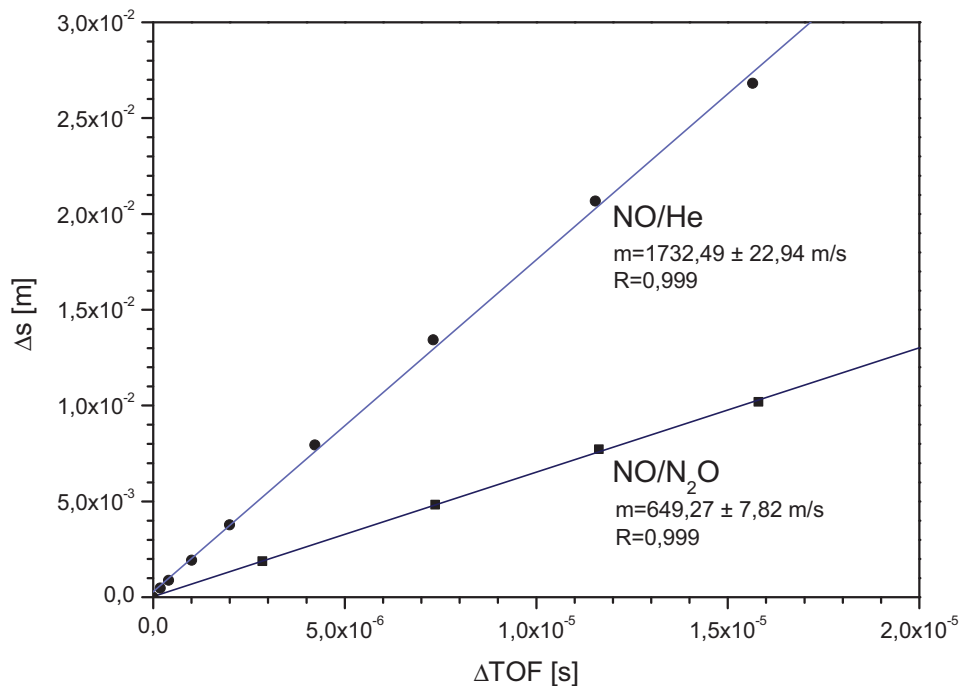


Abb. 4-1: **Molekularstrahlgeschwindigkeiten:** Auftragung der Flugstreckendifferenz gegen die Flugzeitdifferenz für verschiedene Beschleunigungsspannungen. Experimentelle Daten für 0,05 % No in Helium und 0,5 % NO in Distickstoffoxid.

Die Berechnung der theoretischen erreichbaren Maximalgeschwindigkeit erfolgte unter der Voraussetzung, dass die gesamte (ungerichtete) Translations- und Rotationsenergie in die Kollektivbewegung umgewandelt wird. Ausgehend von dieser Annahme lässt sich die experimentell bestimmte Abweichung von diesem Maximalwert Temperatur T_T berechnen:

$$T_T = T_0 \left[1 - \left(\frac{u_{exp}}{u_{max}} \right)^2 \right] \quad (4.6)$$

Mit den in Tabelle Tab. 4-1 angegebenen Werten für u_{max} sowie den experimentell bestimmten tatsächlichen Geschwindigkeiten (siehe Abb. 4-1) ergibt sich für den Helium-Molekularstrahl eine Temperatur von 6 ± 8 K ($T_T \leq 14$ K), für Distickstoffoxid 38 ± 6 K ($T_T \leq 44$ K).

4.1.1.2 Temperatur in Ausbreitungsrichtung

Als ein weiteres Maß für die Güte des Strahls kann die Breite der Geschwindigkeitsverteilung in Ausbreitungsrichtung angesehen werden. Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, erfolgt durch die Expansion ins Vakuum neben der Erhöhung der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit auch eine Monochromatisierung der Geschwindigkeitsverteilung. Um diese zu bewerten, kann die Ausdehnung der Ionenwolke in Strahlrichtung bei abnehmender Beschleunigungsspannung und damit mit zunehmender Flugzeit untersucht werden. Zu diesem Zweck werden die Rohsignale im Detektorkoordinatensystem in der Weise verschoben, dass der, mit Hilfe der oben ermittelten Geschwindigkeit berechnete, Ionisationsort auf den Ursprung fällt. Darauf erfolgt eine Drehung um den Winkel γ . Dieser Winkel beschreibt die Abweichung des Detektorkoordinatensystems von der durch den Molekular- und Laserstrahl aufgespannten Ebene und kann einfach aus dem Molekularstrahlgeschwindigkeitsvektor erhalten werden. Bei gegebener Justage der Apparatur ist γ konstant und liegt im Bereich von 13 bis 15°. Da das Detektorkoordinatensystem nach den vorgenommenen Operationen deckungsgleich mit dem Laborkoordinatensystem ist, besteht eine Korrelation zwischen der y-Koordinaten-Verteilung der Daten und der Geschwindigkeitsverteilung in Ausbreitungsrichtung.

Es zeigt sich, dass die Verteilung der y-Koordinaten der Events ein Gauss-Profil aufweist:

$$W(y) \propto e^{-\frac{4 \ln 2 (\bar{y} - \Delta y)^2}{W_y^2}} \quad (4.7)$$

mit \bar{y} : Mittelwert der y-Koordinaten aller Events
 Δy : Abweichung eines Events vom Mittelwert
 W_y : volle Halbwertsbreite des Profils

Nach Maxwell wird eine eindimensionale Geschwindigkeitsverteilung durch eine Temperatur T_Y charakterisiert:

$$\frac{dN(u)}{N} \propto e^{-\frac{m(u_i - u_{exp})^2}{2k_B T_Y}} \quad (4.8)$$

mit m : Masse des Moleküls
 u_i : Geschwindigkeit des Ions i
 u_{exp} : Kollektivgeschwindigkeit im Molekularstrahl
 k_B : Boltzmann-Konstante
 T_Y : Temperatur in Ausbreitungsrichtung

Der Zusammenhang zwischen der Koordinatenverteilung der Events und der Geschwindigkeitsverteilung ist gegeben durch:

$$u_i - u_{exp} = \frac{(\bar{y} - \Delta y)}{t_0} \quad (4.9)$$

Durch den Vergleich von (4.7) und (4.8) ergibt sich der Zusammenhang zwischen W_Y und T_Y :

$$T_Y = \frac{m}{8k_B \ln 2} \left(\frac{dW_Y}{dt_0} \right)^2 \quad (4.10)$$

Aus der Änderung der vollen Halbwertsbreite mit der absoluten Flugzeit lässt sich also eine Temperatur T_Y berechnen, die die Abkühlung des Molekularstrahls in der Ausbreitungsrichtung beschreibt. Sowohl für NO in Helium als auch für NO in Distickstoffoxid wurden entsprechende Beschleunigungsspannungsreihen aufgenommen und entsprechend der oben beschriebenen Prozedur ausgewertet. In Abb. 4-2 und Abb. 4-3 sind jeweils die Verteilung der y -Koordinaten sowie die Auftragung der Halbwertsbreite gegen die Flugzeit abgebildet.

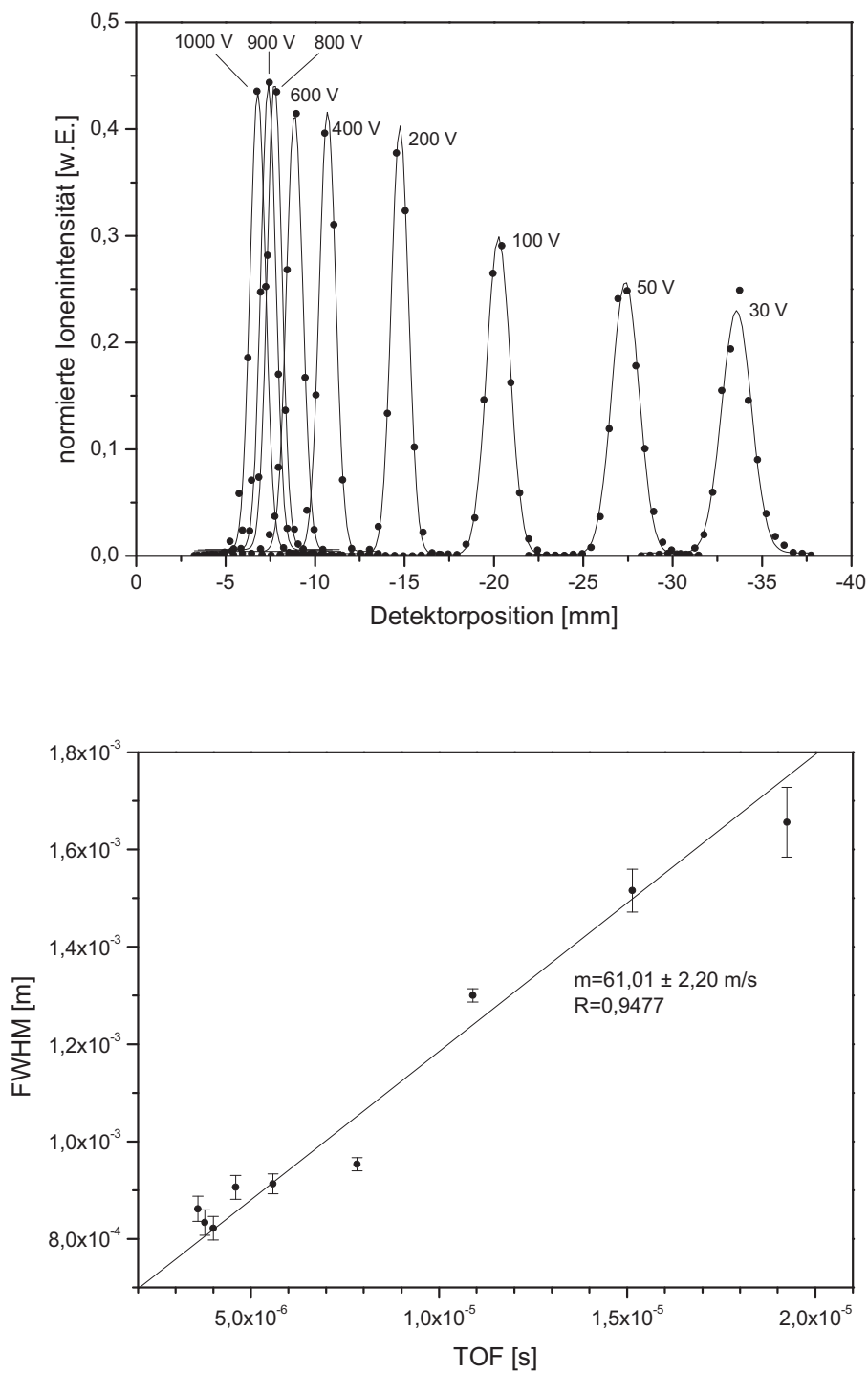


Abb. 4-2: **Temperatur in Ausbreitungsrichtung NO/He:** Oben: Darstellung der y-Koordinatenverteilungen für verschiedene Beschleunigungsspannungen. Unten: Auftragung der vollen Halbwertsbreiten gegen die absolute Flugzeit.

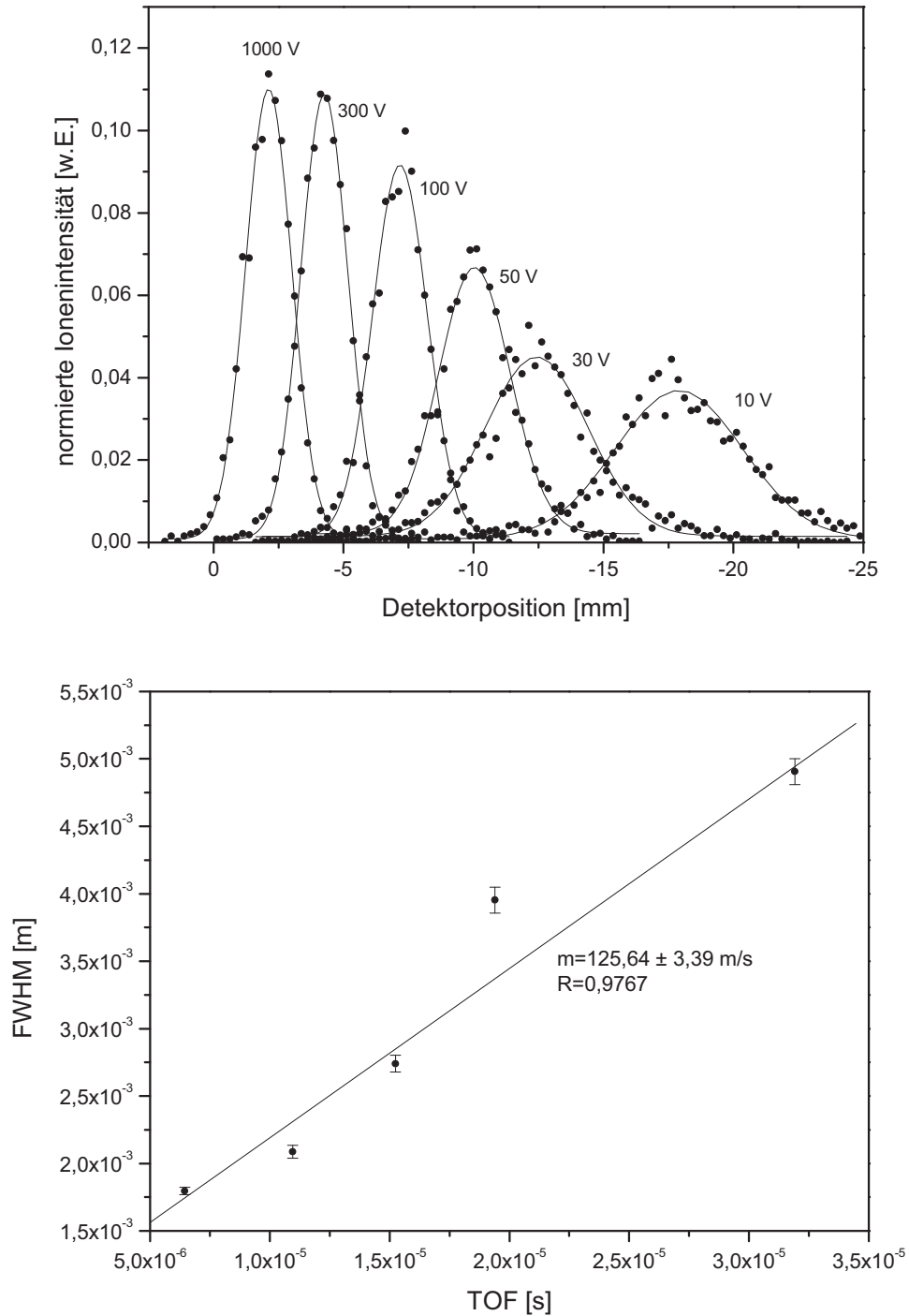


Abb. 4-3: **Temperatur in Strahlrichtung NO/N₂O**: Oben: Verteilung der y-Koordinaten. Unten: Bestimmung der Änderung der Halbwertsbreiten mit der Flugzeit.

Die für die Bestimmung von T_Y wichtige Größe, die Änderung der Halbwertsbreite mit der absoluten Flugzeit ergibt sich aus der jeweiligen Regression der Daten. Mit dem Wert aus

Abb. 4-2 von $61,0 \pm 2,2 \text{ ms}^{-1}$ ergibt sich für NO in Helium nach (4.10) eine Temperatur in Ausbreitungsrichtung von $T_Y = 2,4 \pm 0,2 \text{ K}$. Analog erhält man mit dem Wert von $125,6 \pm 3,4 \text{ ms}^{-1}$ (s. Abb. 4-3) für NO in Distickstoffoxid eine Temperatur T_Y von $10,3 \pm 0,6 \text{ K}$.

Der Vergleich mit der in 4.1.1.1 berechneten Translationstemperatur T_T zeigt, dass in beiden Fällen die NO/He-Mischung eine niedrigere Temperatur aufweist. Im Fall von T_T liegt die Helium-Temperatur um einen Faktor von 4,3 unter der des Distickstoffoxids, für T_Y ergibt sich ein Faktor von 6,3. Auch die Absolutwerte unterscheiden sich um einen Faktor 2,5 beziehungsweise 3,5 wobei T_Y unter T_T liegt. Diese Abweichungen erklären sich, wenn man berücksichtigt, dass die beiden berechneten Temperaturen aus sehr unterschiedlichen Modellen abgeleitet worden sind und im Fall der Translationstemperatur Näherungen, wie beispielsweise die Temperaturunabhängigkeit der Wärmekapazität, verwendet worden sind. Unter diesen Gesichtspunkten stimmen T_T und T_Y sehr gut überein.

Die höheren Temperaturen für die Mischung mit Distickstoffoxid als Trägergas lassen sich gut durch die Tatsache erklären, dass N_2O als dreiatomiges Molekül im Gegensatz zum Edelgas Helium innere, ebenfalls zu kühlende Freiheitsgrade besitzt. Somit ist der Einsatz eines polyatomaren Gases in der "seeded beam technique" wenig sinnvoll. Allerdings war es auch nicht das Ziel, Effizienz der Kühlung von Distickstoffoxid als Trägergas zu untersuchen. Vielmehr wurde NO als Probemolekül eingesetzt, um die Temperatur eines reinen N_2O -Molekularstrahls zu ermitteln.

Der Vergleich mit der zuvor eingesetzten kontinuierlich arbeitenden Molekularstrahldüse zeigt, dass die neue Konfiguration mit der gepulsten Düse einen Molekularstrahl höherer Güte erzeugt. So wurden in vorherigen Arbeiten für NO/He-Mischungen Temperaturen von $T_T = 30 \pm 7 \text{ K}$ und $T_Y = 3,7 \pm 1,2 \text{ K}$ ^[57] beziehungsweise $T_T = 12,3 \pm 2 \text{ K}$ und $T_Y = 11 \pm 5 \text{ K}$ ^[58] gemessen. Es zeigt sich also, dass die Vorteile einer gepulsten Düse, speziell der höhere mögliche Druck im Molekularstrahl, nicht mit Nachteilen hinsichtlich der Molekularstrahlgüte verbunden ist.

4.1.1.3 Pulsprofil

Schon aufgrund der Technik, die zur Erzeugung gepulster Molekularstrahlen genutzt wird, ist es offensichtlich, dass die Eigenschaften des Molekularstrahls nicht über die gesamte Länge

homogen sein können. So muss sich der hydrodynamische Fluss nach Öffnen der Düse erst stabilisieren und wird während des Schließvorganges sicherlich Störungen unterworfen sein. Das bedeutet, dass es mit abnehmender Öffnungszeit der Düse von zunehmender Bedeutung ist, durch die richtige Wahl der Verzögerungszeit zwischen Düse und Laser, natürlich innerhalb eines Bereiches, der durch die spezifische Geschwindigkeit des gewählten Trägergases bestimmt ist, den Bereich optimaler Güte zu erreichen. Mit zunehmender Öffnungszeit wird dieser Parameter weniger kritisch, jedoch widerspricht dieser Weg dem Ziel einen möglichst geringen Hintergrunddruck in der Jet-Kammer zu generieren. Um das Verhalten der Düse in Abhängigkeit von den beiden Parametern Öffnungs- und Verzögerungszeit zu charakterisieren, wurden im Arbeitskreis bereits systematische Untersuchungen^[53] durchgeführt. Diese Ergebnisse sind in Tab. 4-2 und Tab. 4-3 zusammengefasst.

Verzögerungszeit [ms]	1,40	1,60	1,85
T_T	59 ± 53	43 ± 21	49 ± 19
T_Y	$4,2 \pm 3,3$	$3,5 \pm 0,9$	$7,1 \pm 2,6$

Tab. 4-2: **Molekularstrahltemperaturen bei verschiedenen Verzögerungszeiten:** Ermittelte Temperaturen für verschiedene Bereiche in einem gepulsten NO/Helium-Molekularstrahl bei einer konstanten Öffnungszeit von 500 μs .

Öffnungszeit [μs]	250	300	500	1000
T_T	121 ± 42	52 ± 20	43 ± 21	48 ± 31
T_Y	$20,4 \pm 2,1$	$8,0 \pm 2,4$	$3,5 \pm 0,9$	$3,4 \pm 5,0$

Tab. 4-3: **Molekularstrahltemperaturen bei verschiedenen Öffnungszeiten:** Temperaturen in einem NO/Helium-Molekularstrahl analog zu Tab. 4-2. In diesem Fall variiert die Öffnungszeit, es wurde jeweils der zeitliche Mittelpunkt des Pulses untersucht.

Die Ergebnisse bestätigen die Erwartungen: Sowohl im Anfangs- als auch im Endbereich eines Pulses liegen im Vergleich zum Mittelbereich höhere Temperaturen vor. Diese ändern sich auch bei verschiedenen Öffnungszeiten nicht signifikant. Allerdings scheint es eine minimale Öffnungszeit zu geben, unter der die Güte des Molekularstrahls stark abnimmt. Es ist anzunehmen, dass zu kurze Rechteckpulse aufgrund der mechanischen Eigenschaften der Düse zu keiner vollständigen Öffnung mehr führen. Durch die Untersuchung der Dichte beziehungsweise der Signalintensität bei verschiedenen Öffnungszeiten zeigt sich, dass die Dichte ab 400 μs nicht weiter ansteigt.

Um die Antwortfunktion der gepulsten Düse unter realistischen Bedingungen zu untersuchen, wurde die Signalintensität der durch Reaktion entstandenen NO^+ -Ionen (siehe 4.2) in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen der Düsenöffnung und den Laserpulsen aufgezeichnet (siehe Abb. 4-4).

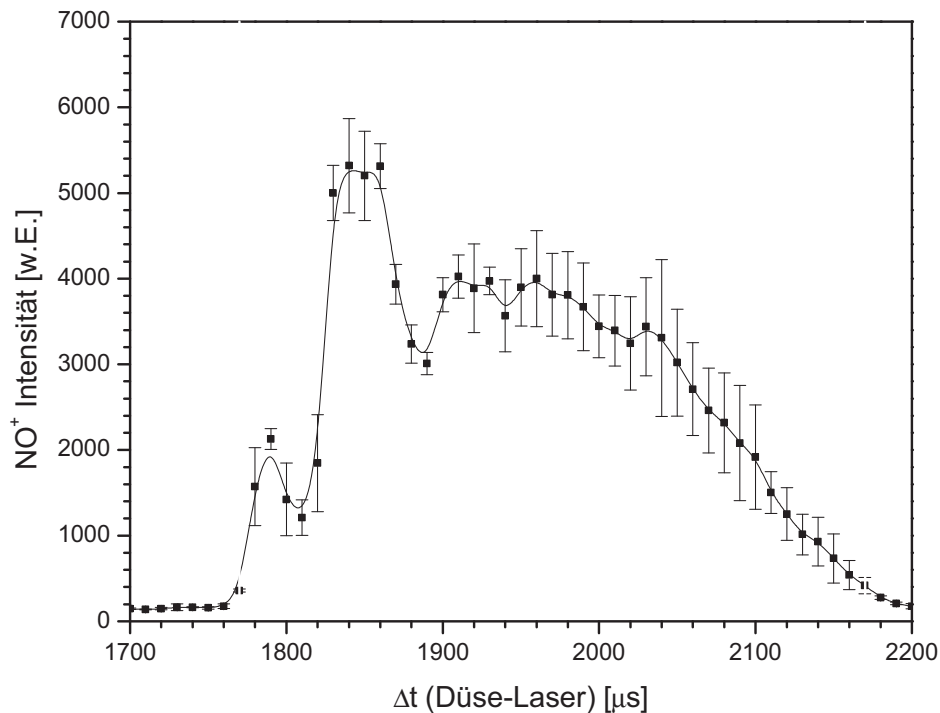


Abb. 4-4: **Antwortfunktion der Molekularstrahldüse:** Auftragung der Signalintensität NO^+ -Ionen aus der untersuchten Reaktion gegen die Verzögerungszeit zwischen Düsenöffnung und den Laserpulsen mit konstantem $400 \mu\text{s}$ -Rechteckimpuls.

Die Dauer des Rechteckimpulses zur Ansteuerung der Düse betrug dabei $400 \mu\text{s}$. Wie die Darstellung der Antwortfunktion zeigt, scheint der Puls vier unterschiedliche Regime aufzuweisen. Zunächst zeigt sich ein geringes Plateau, woraufhin ein Maximum an Signalintensität auftritt. Danach ist ein weiteres Plateau geringerer Intensität zu erkennen, bevor der kontinuierliche Abfall des Signals eintritt. Aus weiteren Untersuchungen zeigt sich, dass bei zunehmender Öffnungszeit der Bereich des zweiten Plateaus zeitlich gestreckt wird. Es ist davon auszugehen, dass es sich hierbei um den Bereich stabiler Betriebsbedingungen handelt. Da sich zeigte, dass auch in diesem Regime keine höheren Cluster auftreten (s. 4.2.2), wurde in allen folgenden Experimenten darauf geachtet, in diesem Regime zu arbeiten.

4.1.2 Lasersystem und Optik

Um eine exakte räumliche Positionierung der beiden Foki (Dissoziations- und Nachweislaser) zu ermöglichen, ist die Fokulinse, wie in 3.3 beschrieben, auf einer Kombination von drei Lineartischen befestigt. Zwei dieser Tische, zuständig für die Bewegung in y und z, sind mit Schrittmotoren ausgestattet und lassen sich über eine zu diesem Zweck entwickelte Software ansteuern. Neben der auf manuelle Weise nicht zu erreichenden Reproduzierbarkeit und der hohen Genauigkeit ermöglicht es diese Methode, die Suche nach dem optimalen Überlapp zu automatisieren.

4.1.2.1 Proportionalitätsfaktor

Eine Interpretation der in einem Zwei-Farben- oder Reaktionsexperiment gewonnenen Daten, erfordert die Kenntnis über den absoluten Abstand zwischen den beiden Laserfoki. Zu diesem Zweck muss der Proportionalitätsfaktor zwischen einer Bewegungseinheit des jeweiligen Schrittmotors und der daraus resultierenden Bewegung des Laserfokus ermittelt werden. Zu diesem Zweck kann die, in 4.1.1.1 ermittelte, Molekularstrahlgeschwindigkeit genutzt werden: In einer Zwei-Farben-Reaktion hängt die Signalstärke bei gegebener Verzögerungszeit Δt_L zwischen den beiden Lasern von dem Abstand zwischen beiden Foki ab. So wird bei einer zeitlichen Überlagerung beider Pulse das aus der Reaktion resultierende Ionensignal am stärksten sein, wenn das Nachweisvolumen räumlich exakt mit dem Dissoziationsvolumen überlagert ist, da sich in diesem Fall die entstehenden Produkte noch am Ort der Reaktion befinden. Um diese Abhängigkeit zu untersuchen, wurde in die Software zur Steuerung und Auswertung die Möglichkeit integriert, das Integral über die Signale der vier Delay-Line-Enden bei sich ändernder Position der Lineartische aufzuzeichnen. Die Ergebnisse für die Dimer-Reaktion von N_2O sind in Abb. 4-5 (oben) abgebildet. Neben der Ausdehnung der Produktwolke, erkennbar durch die Zunahme der vollen Halbwertsbreite, zeigt sich ein Shift der Zentren mit steigendem Δt_L in Richtung kleiner Werte für die y-Position des Lineartisches. Diese Verschiebung folgt aus der endlichen Kollektivgeschwindigkeit der Edukte im Molekularstrahl. Mit zunehmendem Δt_L fliegt die Produktwolke mit der Geschwindigkeit u_{exp} Richtung Nachweislaser. Da dieser im Raum fixiert ist, muss der Dissoziationslaser entsprechend strahlaufwärts bewegt werden.

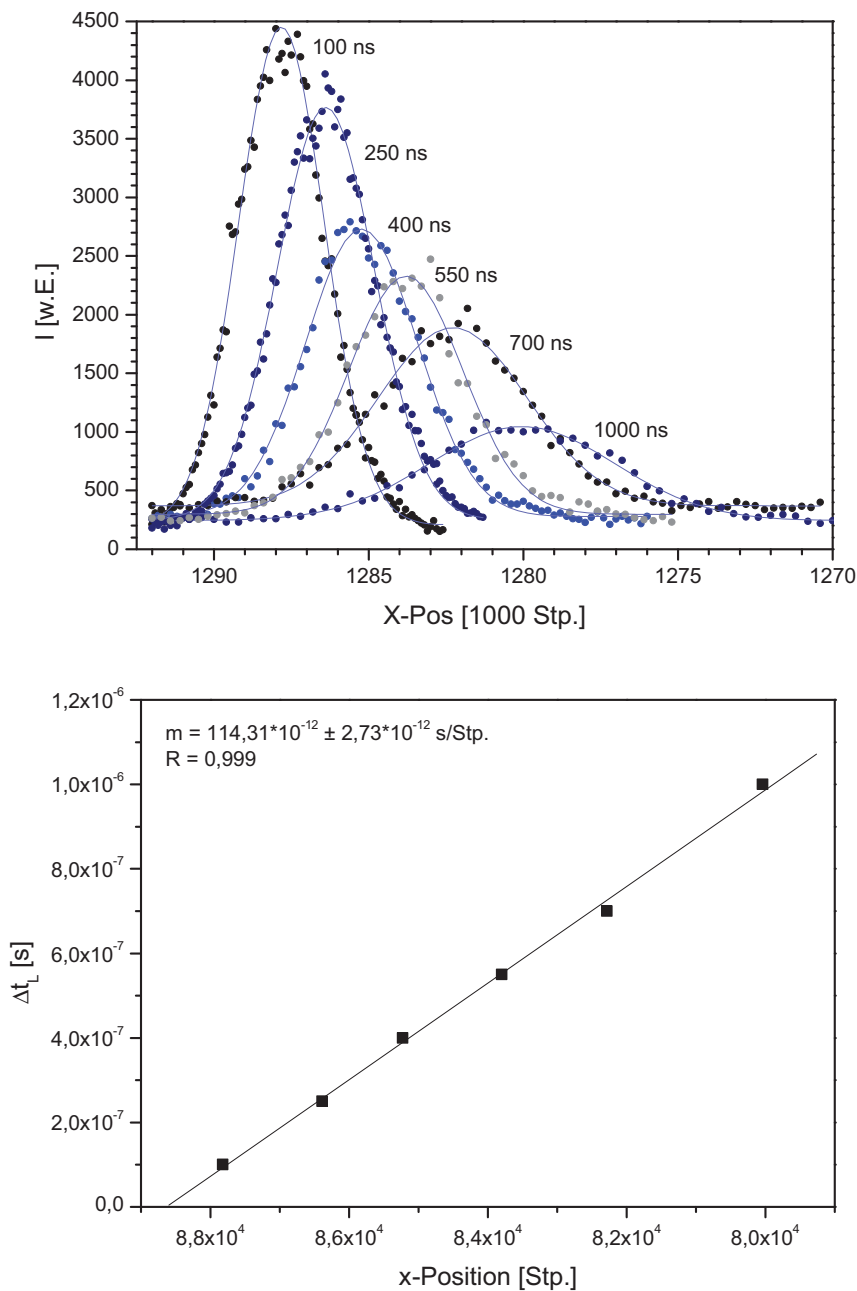


Abb. 4-5: **Proportionalitätsfaktor:** Bestimmung des Proportionalitätsfaktors zwischen der Bewegung des Lineartisches und der Bewegung des Fokus. Oben: Auftragung der Signalintensität gegen die Position des Lineartisches bei unterschiedlichen Verzögerungszeiten Δt_L . Unten: Auftragung der Verzögerungszeiten gegen die Zentren der Gauss-Funktionen.

Da der Shift der Zentren, in Motorschritteinheiten Steps, aus der bekannten Molekularstrahlgeschwindigkeit u_{exp} resultiert, kann der Proportionalitätsfaktor f berechnet werden. Mit der für N_2O in 4.1.1.1 experimentell ermittelten Geschwindigkeit von $u_{\text{exp}} = 649,3 \pm 7,8 \text{ ms}^{-1}$ und einem aus der Regression des Shifts erhaltenen Wert von $(114,31 \pm 2,73) \cdot 10^{-12} \text{ s/Step}$, ergibt sich ein Proportionalitätsfaktor von $(74 \pm 2) \cdot 10^{-9} \text{ m/Step}$ beziehungsweise $74 \text{ } \mu\text{m}$ pro

1000 Motorschritteinheiten. Zu beachten ist, dass dieser Umrechnungsfaktor nur für die x-Bewegung der Linse gültig ist, da der zweite Lineartisch, verantwortlich für die z-Bewegung, einen anderen Antrieb einsetzt. Der entsprechende Faktor für diese Achse kann aus der Änderung der Flugzeit der Ionen mit der z-Position ermittelt werden^[53]. Da bei der Verwendung der z-Achse zur Vorgabe einer definierten Position bei unterschiedlichen Delayzeiten jedoch jeweils die Molekularstrahlgeschwindigkeit durch gleichzeitige Bewegung auf der y-Achse kompensiert werden muss, bietet es sich an, sich auf diese zu beschränken. So wurden im Rahmen dieser Arbeit eventuell einzustellende Abstände immer durch Verschiebung auf der y-Achse erreicht, weshalb die Ermittlung des z-Proportionalitätsfaktors nicht weiter beschrieben wird.

4.1.2.2 Kombiniertes Anregungsvolumen

Die Messung der Signalprofile bei verschiedenen Verzögerungszeiten ermöglicht neben der Bestimmung von f auch Aussagen über die Produktgeschwindigkeiten sowie die Größe der Laserfoki. Trägt man die vollen Halbwertsbreiten der Gauss-Fitfunktionen gegen die Verzögerungszeit Δt_L auf (Abb. 4-6), so kann durch Extrapolation von Δt_L auf einen Wert von null die Größe der beiden überlappenden Anregungsvolumina abgeschätzt werden.

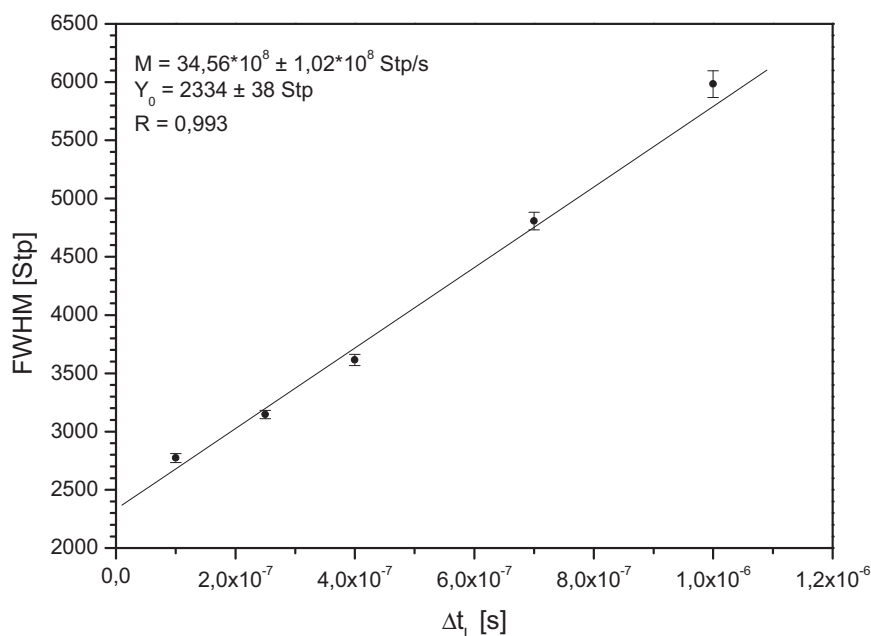


Abb. 4-6: **Signalprofile:** Änderung der vollen Halbwertsbreiten der Signalprofile mit der Verzögerungszeit zwischen den beiden Laserpulsen. Aus der Steigung der Regression ergibt sich die Produktgeschwindigkeit, aus dem extrapolierten Wert für $x=0$ die Größe des Laserüberlapps.

Mit einem f -Faktor von $(74 \pm 2) \cdot 10^{-9}$ m/Step ergibt sich für die Halbwertsbreite des Signalprofils für $\Delta t_L = 0$ ein Wert von $(172 \pm 5) \cdot 10^{-6}$ m. Der Vergleich des auf diese Weise ermittelten kombinierten Volumens beider Laserfoki mit den berechneten Werten aus 3.3 zeigt eine gute Übereinstimmung. Der maximale Durchmesser der beiden kombinierten Laserfoki bei minimaler Überlappung beträgt für kleine Eingangsdurchmesser (2 mm bzw. 1 mm) auf den Fokallinsen theoretisch $59 \mu\text{m}$. Die Abweichung zum experimentell ermittelten Wert von $172 \mu\text{m}$ erklärt sich hauptsächlich durch Annahme von idealen Gauss-Strahlen sowie die, mit einer Abnahme der Intensität auf $1/e^2$ willkürlich gewählte, Definition der Anregungsvolumina.

4.1.3 Massenspektrometer

Das Massenspektrometer wurde im Zuge des Umbaus in zwei Hinsichten modifiziert: Um das Beschleunigungsfeld möglichst gut gegen äußere Einflüsse abzuschirmen und damit eine hohe Homogenität zu erreichen, wurde die Geometrie der bisher verwendeten Ringelektroden verändert. Des Weiteren wurde ein Potentialverlauf entwickelt, der es ermöglicht, die Apparatur unter Velocity Mapping-Bedingungen zu betreiben. Zu diesem Zweck musste die entsprechende Schaltung in die Apparatur integriert sowie die Parameter zur Rekonstruktion der Geschwindigkeitsvektoren durch Simulation und Kalibrierung an einem Testsystem ermittelt werden.

4.1.3.1 Feldhomogenität

Um einen möglichst kleinen relativen Fehler bei der Bestimmung der Geschwindigkeitsvektoren von Reaktionsprodukten zu erzielen, bietet es sich an, die Messgröße, in diesem Fall die Flugstrecke der Ionen, zu vergrößern, indem man bei möglichst großen Flugzeiten arbeitet. Die prinzipielle Begrenzung ist dabei durch mögliches Fly-Out, also das Austreten von Ionen aus dem Massenspektrometer, gegeben. Technisch stellt sich neben der Stabilität einer niedrigen Beschleunigungsspannung das Problem von Feldinhomogenitäten: Sowohl die Geometrie des Massenspektrometers selbst als auch die Störung durch externe elektromagnetische Felder können dazu führen, dass die Trajektorien der Ionen beeinflusst werden. Eine Möglichkeit die Güte der Feldhomogenität zu beurteilen, besteht in der Beobachtung der Flugbahnen von Teilchen, die sich, abgesehen vom Elektronenrückstoß der Ionisation,

unbeeinflusst mit dem kollektiven Geschwindigkeitsvektor des Molekularstrahls durch das Massenspektrometer bewegen. Zu diesem Zweck kann beispielsweise ein Molekularstrahl von NO in Helium eingesetzt werden. Durch einen [1+1]-REMPI-Prozess bei 226,2 nm ($A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(0,0)$ -Übergang) werden die NO-Moleküle ionisiert, jedoch aufgrund des Massenverhältnisses von Elektronen- zu Molekülmasse praktisch nicht in ihrer Flugbahn beeinflusst. In Abhängigkeit von der Stärke des Beschleunigungsfeldes können die Ionen nun eine entsprechende Strecke mit ihrem ursprünglichen Geschwindigkeitsvektor zurücklegen, bevor sie den Detektor erreichen. Im Fall eines ideal homogenen Beschleunigungsfeldes beziehungsweise einer ideal feldfreien Driftstrecke liegen alle Ionen, unabhängig von der Flugzeit, auf einer Geraden, deren Richtung sich aus einer Projektion des kollektiven Geschwindigkeitsvektors auf die Detektorebene ergibt. Experimente dieser Art zeigten für hohe Flugzeiten eine deutliche Abweichung von einer Geraden. Da die Driftstrecke durch ein massives, geerdetes Metallrohr abgeschirmt ist, muss das Feld der Beschleunigungsstrecke inhomogen gewesen sein. Aus diesem Grund wurde die in 3.5.3 vorgestellte Elektrodengeometrie entwickelt, die sowohl sicherstellt, dass die Feldlinien zwischen zwei Elektroden weniger stark gekrümmt sind als auch garantiert, dass externe elektromagnetische Felder wirkungsvoll abgeschirmt werden.

Das Ergebnis eines wie oben beschriebenen Experiments unter Verwendung der neuen Ringelektrode ist in Abb. 4-7 dargestellt. Die x,y-Koordinaten der Ionen für eine gegebene Beschleunigungsspannung liegen in einem Bereich, dessen Ausdehnungen durch die Größe des Anregungsvolumens und die Breite der Geschwindigkeitsverteilung gegeben sind. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind hier nur die Schwerpunkte aller Verteilungen für jeweils eine Beschleunigungsspannung aufgetragen. Die höchste angelegte Spannung beträgt 1000 V (entspricht einer Feldstärke von 11000 V/m), die niedrigste 30 V (330 V/m). Eine Regressionsgerade durch die Schwerpunkte als Maß für die Güte der Feldhomogenität weist mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,9998 eine sehr gute Übereinstimmung auf. Die größte Abweichung tritt bei der geringsten Beschleunigungsspannung auf. Sie entspricht einer Abweichung der Flugbahn um 2,3 mrad. Wie in Abb. 4-7 ebenfalls gut zu erkennen ist, befindet sich das Detektorkoordinatensystem nicht im rechten Winkel zum Molekularstrahl. Aufgrund technischer Gegebenheiten bilden die Delay-Lines einem Winkel von ca. 15 bzw. 105° zu den Achsen des Laborkoordinatensystems.

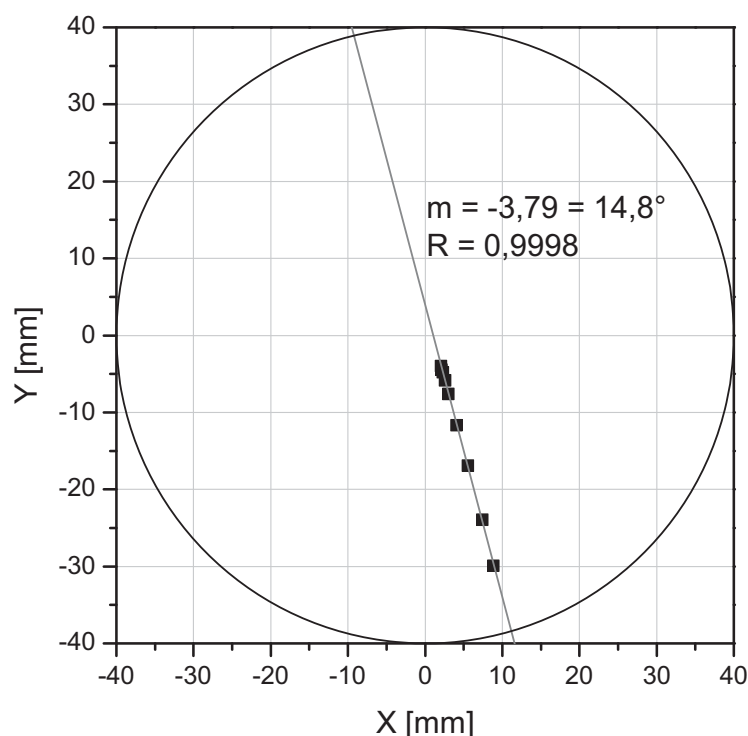


Abb. 4-7: **Feldhomogenität:** Auftragung der Schwerpunkte der NO^+ -Ionen bei unterschiedlichen Beschleunigungsspannungen. Die Regressionsgerade stimmt in ihrer Lage mit der Projektion des Molekularstrahlgeschwindigkeitsvektors überein.

4.1.3.2 3D Velocity Mapping

Im Velocity Mapping-Modus werden Ionen mit dem gleichen Geschwindigkeitsvektor durch ein spezielles Potentialprofil unabhängig von ihrem Entstehungsort auf die gleiche x,y-Detektorposition fokussiert. Auf diese Weise wird die Auflösungsbegrenzung, die sich aus dem endlichen Anregungsvolumen ergibt, umgangen. Die Verbesserung der Auflösung lässt sich am deutlichsten an einer Produktverteilung, die eine deutliche Struktur besitzt, veranschaulichen. Ein Prozess, der sich aufgrund mehrerer Zerfallskanäle mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten für die Produkte eignet, ist die Ein-Farben-Photodissoziation von angeregtem $\text{HCl}^{[59]}$. Da es hinsichtlich der Ausleuchtung des Detektors vorteilhaft ist, die räumliche Verteilung von Fragmenten mit möglichst hohen Geschwindigkeiten zu untersuchen, beschränkt sich die Beschreibung und Untersuchung des Dissoziationsprozesses auf die Kanäle, die zur Bildung von Wasserstoff-Ionen führen.

Chlorwasserstoff $\text{HCl}(X^1\Sigma^+, v'=0, J'=0)$ im elektronischen Grundzustand kann durch die resonante Absorption von zwei Photonen der Wellenlänge 236.000 nm in den elektronisch

angeregten $\text{HCl}^*(V^1\Sigma^+, v'=0, J'=12)$ -Zustand promoviert werden. Die Absorption eines weiteren Photons kann nun in verschiedene Zustände führen. Aus dem $\text{HCl}^+(X^2\Pi)$ -Zustand, der auf diesem Weg erreicht werden kann, führt die Absorption eines vierten Photons nach Zustandskreuzung zu dem Zerfall in H^+ und Cl (I). Ein anderer Kanal führt durch die Absorption des dritten Photons zunächst in den $\text{HCl}(^3\Pi_0)$ -Zustand. Von dort können nun über nicht-adiabatische Kreuzung entweder Cl^- - und H^+ -Ionen (II) oder, über eine Reihe von Rydberg-Zuständen ($^1\Sigma^+$), Cl^- - und $\text{H}^*(n=2)$ -Atome (III) gebildet werden. Letztere können dann durch die Absorption eines vierten Photons wiederum ionisiert werden.

Die in den verschiedenen Zerfallskanälen gebildeten H-Fragmente besitzen neben einer jeweils spezifischen räumlichen Verteilung (s. Abb. 4-10) auch unterschiedliche kinetische Energien. Die Untersuchungen, die in unserer Arbeitsgruppe mit der damals ausschließlich vorhandenen Ion Imaging-Technik durchgeführt wurden, ermöglichten die deutliche Unterscheidung der schnelle H^+ -Ionen aus dem Kanal (I) von einer weiteren, signifikant langsameren Verteilung. Doch erst durch den Einsatz der Velocity Mapping-Methode gelang es, auch zwischen den verschiedenen kinetischen Energien aus Kanal (II) und (III) zu differenzieren.

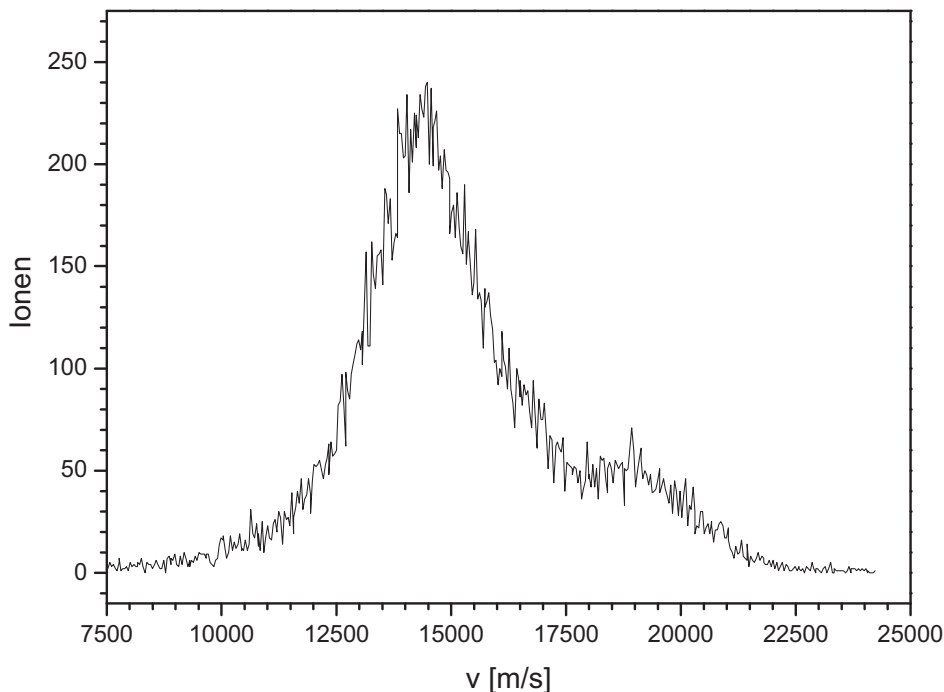


Abb. 4-8: **Geschwindigkeitsverteilung H^+ , Ion Imaging:** Die mit der Ion Imaging-Technik aufgenommene Geschwindigkeitsverteilung der aus den verschiedenen Prozessen stammenden H^+ -Ionen

Die deutliche Erhöhung des experimentellen Auslösungsvermögens durch den Einsatz einer Ionenlinse führt zu einer Auftrennung der mit der Ion Imaging-Technik ermittelten Geschwindigkeitsverteilung (s. Abb. 4-8) in drei unterscheidbare Einzelverteilungen^[60]. Ionen mit Geschwindigkeiten zwischen 13000 ms^{-1} bis 17500 ms^{-1} (s. Abb. 4-9) stammen aus den Kanälen (II) und (III): Die langsamen H^+ -Ionen (um 14500 ms^{-1}) werden dabei durch Photoionisation der in (III) gebildeten elektronisch angeregten Wasserstoffatome ($n=2$) erzeugt, während die etwas schnelleren H^+ -Ionen um 16000 ms^{-1} dem Ionenpaar-Kanal (II) zuzuordnen sind. Die Verteilung im Bereich von 17500 ms^{-1} bis 22000 ms^{-1} , deren steigende Flanke in den Ion Imaging-Experimenten aufgrund der niedrigeren Auflösung von der langsameren Verteilung überlagert ist, wird von Ionen gebildet, die aus der Photodissoziation von vibrationsangeregtem HCl^+ stammen (I). Die 3D Velocity Mapping-Technik ist im Gegensatz zum Ion Imaging in der Lage, eine entsprechende Vibrationsstruktur des HCl^+ -Molekülions in der Geschwindigkeitsverteilung der über diesen Kanal entstandenen H^+ -Ionen aufzulösen.

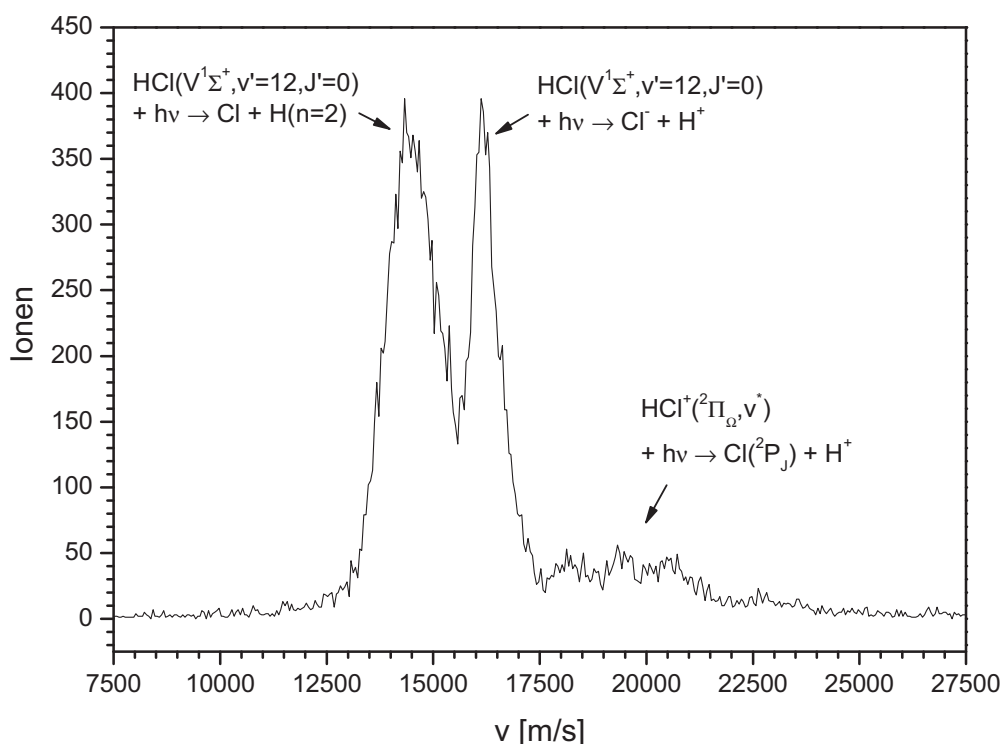


Abb. 4-9 **Geschwindigkeitsverteilung H^+ , Velocity Mapping:** Die Velocity Mapping-Methode führt zu einer signifikant höheren Auflösung. Die den einzelnen Mechanismen zuzuordnenen Verteilungen sind deutlich getrennt und zeigen für den Zerfallskanal (I) eine Vibrationsstruktur.

Besonders anschaulich ist die Auflösungsverbesserung in den Meridian-Projektionen der H^+ -Produktverteilung zu erkennen (s. Abb. 4-10). Während in der Projektion der Ion Imaging-Daten maximal die Unterscheidung zwischen einer ausgeprägten langsamen und einer zweiten, schnelleren Verteilung getroffen werden kann, sind im Fall des Velocity Mappings die weiter innen liegenden, also langsameren Verteilungen klar voneinander unterscheidbar. Zusätzlich ist in der räumlichen Verteilung der schnellsten H^+ -Ionen, wie schon in der Geschwindigkeitsverteilung (Abb. 4-9), eine mit der HCl^+ -Schwingungsanregung korrelierende Struktur zu erkennen.

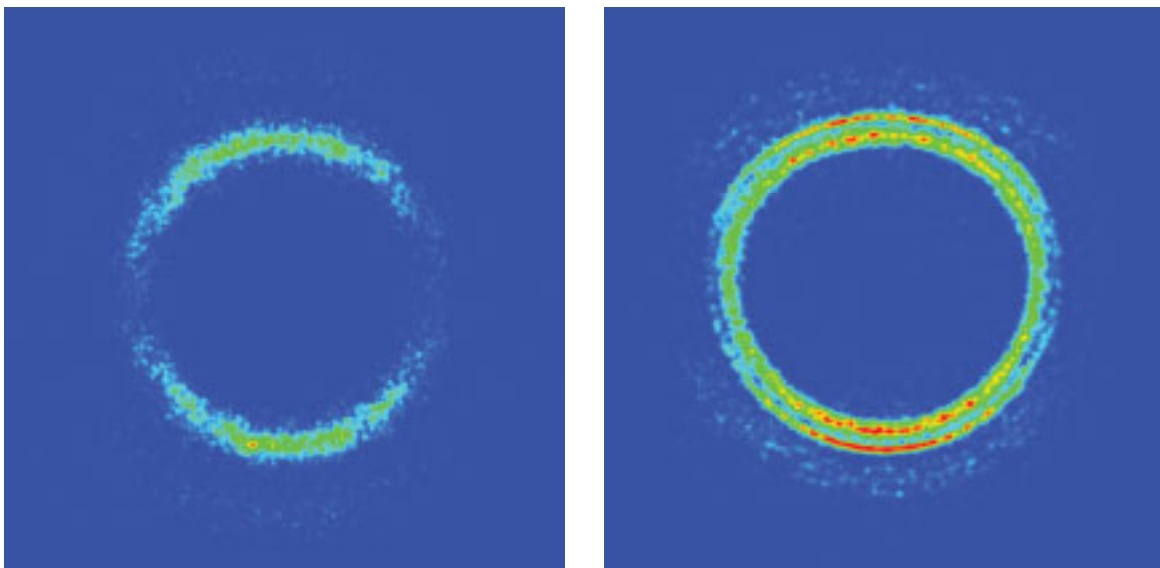
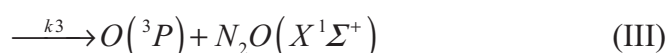
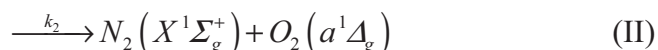
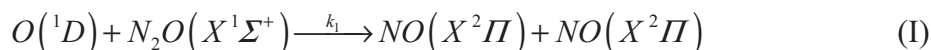


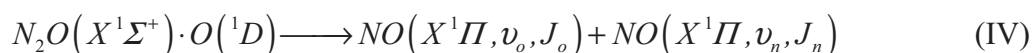
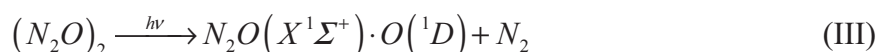
Abb. 4-10: **Vergleich der Auflösung:** Meridian-Projektionen der räumlichen Verteilung der H^+ -Ionen aus der Photodissoziation von HCl ($X^1\Sigma^+, v''=0, J''=0$). Links: Messung unter 3D Ion Imaging-Bedingungen Rechts: Aufnahme der gleichen Verteilung im 3D Velocity Mapping-Modus.

4.2 Analyse der Reaktion

Die Reaktion von elektronisch angeregtem Sauerstoff (1D) mit Stickstoffmonoxid kann über drei verschiedene Kanäle zu unterschiedlichen Produkten führen:



Alle Reaktionskanäle verlaufen mit $\Delta H_f^0 = -342,6$ (I), $-428,3$ (II) und $-190,1$ kJmol^{-1} exotherm^[61]. Die im Bereich von 200 - 350 K ermittelten^[62] Geschwindigkeitskonstanten $k_1 = 7,2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $k_2 = 4,4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ liegen nahe am gaskinetischen Grenzfall und ergeben ein Verzweigungsverhältnis von $k_1/k_2 = 1,6$. Reaktion (III) spielt mit einer Geschwindigkeitskonstante von $k_3 < 1 \cdot 10^{-12}$ eine nur untergeordnete Rolle. Reaktion (I) besitzt als Hauptquelle für stratosphärisches Stickstoffmonoxid, das sehr effektiv mit Ozon reagiert und dieses somit abbaut, eine große Relevanz für die Chemie der Atmosphäre^[63]. Nicht zuletzt deshalb ist es das Ziel dieser Arbeit, den Mechanismus dieser Reaktion vollständig zu charakterisieren. Dies lässt sich nur durch die gleichzeitige Bestimmung der Quantenzustandspopulation sowie der kinetischen Energie der Produkte erreichen. Die Verteilung der Energie auf die gebildeten Produkte und die Kenntnis über die Winkelverteilung ermöglicht es, Aussagen über den Reaktionsmechanismus zu treffen. Durch den Einsatz von Distickstoffmonoxid als Quelle für $O(^1D)$ -Atome ergibt sich die Möglichkeit, die räumliche Orientierung der beiden Reaktanden durch die Präparation von van-der-Waals-Komplexen zu fixieren ("constrained geometry"):



4.2.1 Photodissoziation von N₂O

Distickstoffmonoxid im elektronischen Grundzustand ($X^1\Sigma^+$) ist linear. Die Atomabstände betragen $r(\text{NN}) = 112,6$ pm und $r(\text{NO}) = 118,6$ pm. Die Bindungsenergien werden mit $D_0(\text{NN-O}) = 1,672 \pm 0,005$ eV und $D_0(\text{N-NO}) = 4,992 \pm 0,005$ eV angegeben. Eine signifikante Absorption von Licht tritt erst unterhalb von 240 nm auf, das Maximum wird bei einer Wellenlänge von 182 nm erreicht. Der Absorptionsquerschnitt für die hier verwendete Wellenlänge von 193 nm wurde von SELWYN und JOHNSTON bei einer Temperatur von 148 K zu $8 \cdot 10^{-20}$ cm²molec⁻¹ bestimmt^[64]. Aufgrund der im Molekularstrahl vorherrschenden tieferen Temperaturen ist zu erwarten, dass dieser Wert im Experiment unterschritten wird.

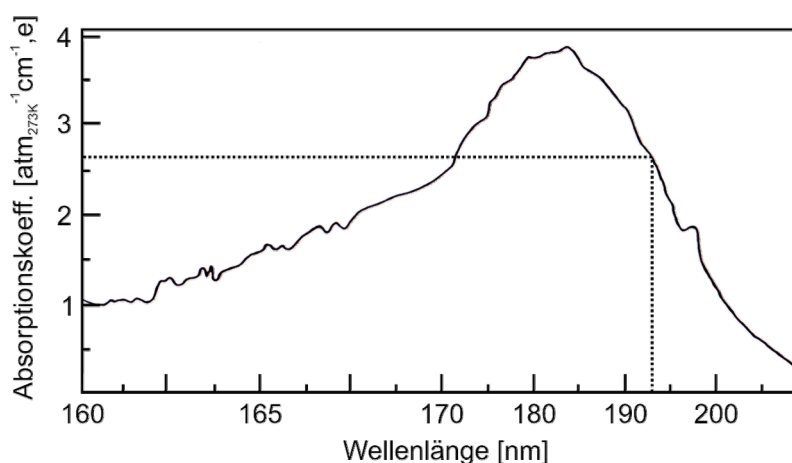
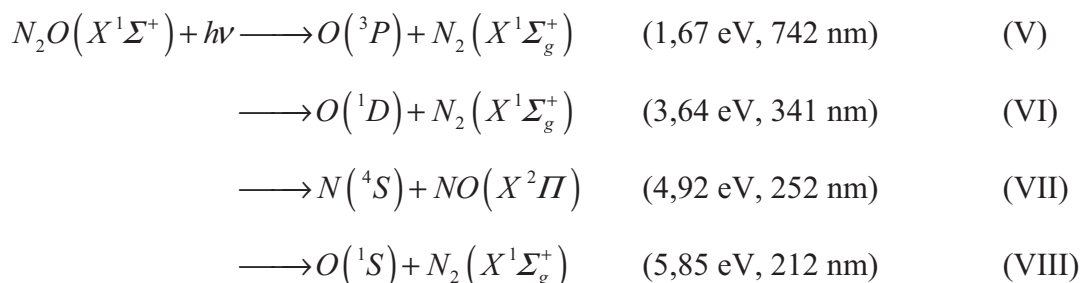


Abb. 4-11: **Absorptionsspektrum N₂O^[65]**: Absorptionskoeffizient in atm⁻¹cm⁻¹ bei Raumtemperatur zur Basis e. Die gestrichelten Linien markieren die in dieser Arbeit verwendete Dissoziationswellenlänge von 193 nm sowie den dazugehörigen Absorptionskoeffizienten.

In diesem Wellenlängenbereich sind die folgenden Dissoziationskanäle energetisch möglich:



Die in den Klammern gesetzten Angaben sind die minimal notwendigen Energien sowie die entsprechenden Wellenlängen für den jeweiligen Kanal. Wie verschiedene Untersuchungen

zeigten, ist (VI) bei einer Wellenlänge von 193 nm der Kanal mit der weitaus höchsten Quantenausbeute^[66-69]. SIMONAITIS *et al.* geben die Quantenausbeute von (V) mit $< 0,02 \pm 0,02$ ^[69] an, FELDER *et al.* schließen auf einen vernachlässigbaren Wert^[67]. Für den Kanal (VII) geben PRESTON und BARR eine Ausbeute von $< 1\%$ ^[70] und NAKAYAMA *et al.* von $(2,1 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$ ^[71] an. Für die energetisch ebenfalls mögliche Bildung von Sauerstoffatomen im 1S -Zustand geben FELDER *et al.* einen Maximalwert von 4 % an. SIMONAITIS *et al.* gehen davon aus, dass dieser Kanal wahrscheinlich nicht durchlaufen wird, die Quantenausbeute jedoch sicher unter 0,05 liegt. Mit diesen Werten ergibt sich eine minimale Quantenausbeute für den in dieser Arbeit relevanten Kanal (VI) von 94,98. Somit ist N_2O eine sehr effektive Quelle für $O(^1D)$ -Atome.

Die energetisch am tiefsten liegenden elektronisch angeregten Singlet-Zustände von N_2O sind der $A^1\Sigma^-$ - und der $B^1\Delta$ -Zustand. Aufgrund der Auswahlregeln sind Übergänge aus dem Grundzustand ($X^1\Sigma^+$) in diese Zustände in der linearen Geometrie verboten (\leftrightarrow bzw. $\Delta\Lambda=2$). Durch den Übergang von der linearen in die gewinkelte Geometrie ($C_{\infty V} \rightarrow C_S$) werden die $^1\Sigma$ -Zustände in $1^1A'$ ($^1\Sigma^+$)- beziehungsweise $1^1A''$ ($^1\Sigma^-$) überführt. Des Weiteren spaltet der $^1\Delta$ -Zustand in das Renner-Teller-Paar $2^1A'$ und $2^1A''$ auf. Alle Terme bezeichnen Singlet-Zustände, die sich in ihrer Symmetrierrasse durch die Spiegelung an der horizontalen Spiegelebene unterscheiden.

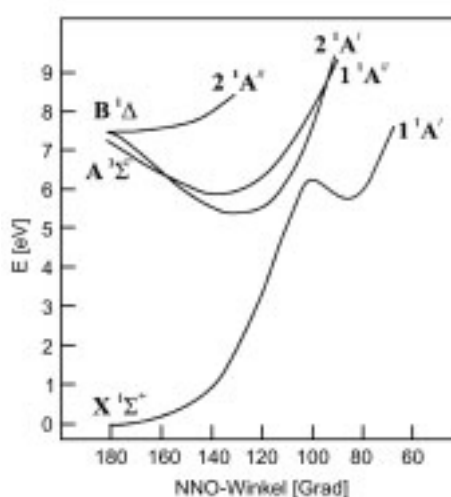


Abb. 4-12: **Walsh-Diagramm** N_2O ^[72]: Verlauf der elektronischen Zustände in Abhängigkeit vom Bindungswinkel NNO (Übergang von der $C_{\infty V}$ - in die C_S -Symmetriegruppe).

Durch den Übergang in die C_s -Symmetrie werden also Übergänge aus dem Grundzustand in die elektronisch angeregten Zustände möglich. Theoretische Berechnungen von Hopper^[72] deuten darauf hin, dass die Dissoziation hauptsächlich über den $2^1A'$ -Zustand erfolgt, wobei auch der $1^1A''$ -Term beteiligt sein kann. Die adiabatische Korrelation dieser Zustände mit den Produkten des Hauptkanals (VI) unterstützt diese Annahme.

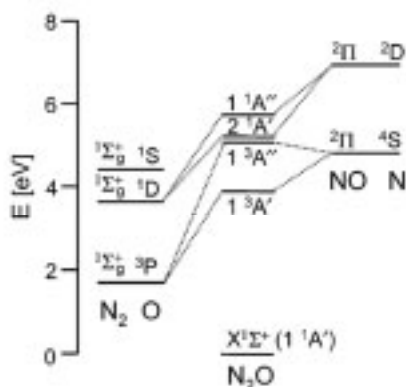


Abb. 4-13: **Termkorrelationsdiagramm** N_2O ^[72]: Die Terme $2^1A'$ und $1^1A''$ des N_2O in der C_s -Konfiguration korrelieren mit den Produkten $O(^1D)+N_2$. Der Übergang aus dem Grundzustand in die mit Produkte $O(^3P)+N_2$ korrelierenden Terme ist interkombinationsverboten.

Neuere ab-initio-Berechnungen der beteiligten Potentialflächen von TEULE *et al.* ergeben allerdings eine nur geringe Beteiligung des senkrechten Übergangs in den $1^1A''$ -Zustand (~3 %). Die Korrelation der Produkte des Kanals (V) mit N_2O -Triplet-Zuständen (s. Abb. 4-13) erklärt dessen geringe Quantenausbeute, da der direkte Übergang aus dem Grundzustand interkombinationsverboten ist. Neben der direkten Anregung besteht allerdings auch die Möglichkeit der Zustandsbesetzung durch intersystem crossings^[73].

Die für die untersuchte Reaktion relevanten Parameter des Dissoziationsprozesses sind die kinetische Energie der $O(^1D)$ -Atome sowie die Anisotropie des Zerfalls. Die Geschwindigkeitsverteilung der Sauerstoff-Fragmente wurde von verschiedenen Gruppen untersucht, wobei jedoch zumeist Ein-Farben-Experimente bei der Detektionswellenlänge von $O(^1D)$ im Bereich von 203 - 205 nm durchgeführt wurden^[74-77]. Verteilungen für eine Dissoziationswellenlänge von 193 nm wurden von FELDER *et al.* mittels der PTS-Technik^[67] sowie von SPRINGSTEEN *et al.* und AHMED *et al.* in Zwei-Farben-Experimenten^[78,79] bestimmt. Die

einzelnen Ergebnisse stimmen sehr gut überein. In Abb. 4-14 ist die Verteilung mit der höchsten Auflösung der drei Quellen exemplarisch abgebildet.

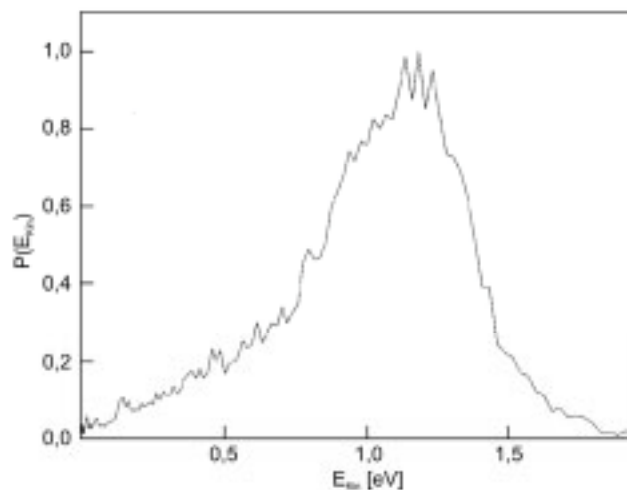


Abb. 4-14: **Geschwindigkeitsverteilung $O(^1D)$ bei 193,3 nm**: Die dargestellte Geschwindigkeitsverteilung der $O(^1D)$ -Fragmente der Photodissoziation von N_2O bei einer Wellenlänge von 193 nm wurde von Ahmed et al. mittels Zwei-Farben-Velocity Map Imaging ermittelt^[79].

Die wahrscheinlichste Translationsenergie der $O(^1D)$ -Fragmente nach der 193,3 nm-Photodissoziation beträgt rund 1,2 eV, was einer Geschwindigkeit von 3800 ms^{-1} entspricht. Die maximale Geschwindigkeit liegt mit 1,8 eV bei 4670 ms^{-1} . Der Vergleich mit der von NISHIDE und SUZUKI bei einer Dissoziationswellenlänge von 203,8 nm bestimmten Geschwindigkeitsverteilung zeigt, dass nur rund ein Drittel des bei 203,8 nm kleineren Werts für die verfügbare Energie ($E_{Av} = 0,31 \text{ eV}$) zu Lasten der Translation geht, also hauptsächlich die N_2 -Rotation weniger stark angeregt wird.

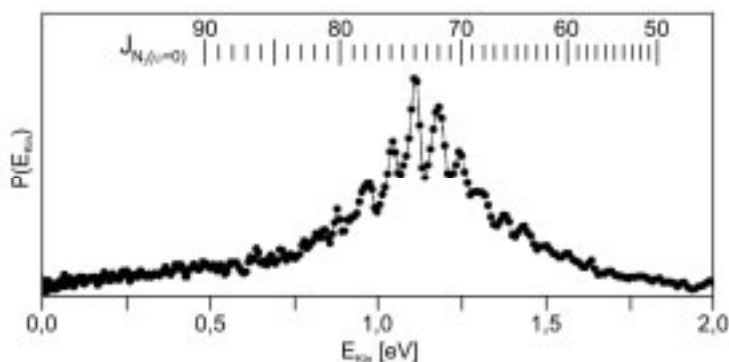
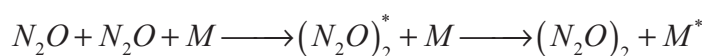


Abb. 4-15: **Geschwindigkeitsverteilung $O(^1D)$ bei 203,8 nm**: Oberhalb der Geschwindigkeitsverteilung sind die energetisch korrelierenden Rotations-niveaus des N_2 -Partnerfragments dargestellt^[77].

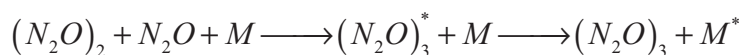
Die bemerkenswert hohe Rotationsanregung des N_2 -Partnerfragments kann erklärt werden, wenn man die zeitliche Entwicklung des Bindungswinkels des N_2O -Moleküls im Laufe des Dissoziationsprozesses betrachtet. Der energetische Abstand zwischen Grundzustand $1^1A'(^1\Sigma^+)$ und angeregtem Zustand $2^1A'(^1\Delta)$ von 6,39 eV, der Anregungsenergie bei 193,3 nm entspricht, stellt sich nach Berechnungen von Hopper bei einem Bindungswinkel von 160° ein. Somit werden bevorzugt N_2O -Moleküle angeregt, die zum Zeitpunkt der Absorption diese Konfiguration einnehmen. Dies wird durch Experimente bekräftigt, die eine deutlich ausgeprägte lineare Abhängigkeit der $O(^1D)$ -Ausbeute von dem Besetzungsverhältnis der Biegeschwingung ν_2 $N(\nu_2=1)/N(\nu_2=0)$ des N_2O -Moleküls zeigen^[80]. Neben einer tatsächlichen Anregung dieses Schwingungszustands besteht auch die Möglichkeit, die benötigte Konfiguration durch eine diffuse Schwingung infolge der Nullpunktenergie einzunehmen. In dem Impulsmodell wirken nun bei Bruch der NO-Bindung Kräfte entlang dieser Achse auf beide Fragmente. Da der Schwerpunkt des zweiatomigen Fragments aufgrund des vorliegenden Winkels nicht auf dieser Achse liegt, wird es in Rotation versetzt. Dieses für viele gewinkelte dreiatomige Moleküle benutzte Modell muss im vorliegenden Fall allerdings um eine dynamische Komponente erweitert werden, da die Potentialfläche des angeregten Zustands ein Minimum bei einem Winkel von 130° aufweist. Das erweiterte Modell erlaubt es dem Molekül, nach Erreichen des angeregten Zustands zunächst den energetisch günstigsten Winkel einzunehmen, bevor es zum Bindungsbruch mit den damit verbundenen Impulsen kommt. Die Kombination der Bewegung des terminalen Stickstoffs aufgrund der Verringerung des Winkels von 160° auf 130° und dem Impuls, der auf das zentral liegende Stickstoffatom wirkt, führt zu noch mal deutlich höherer Rotationsanregung. Für die untersuchte Reaktion ist dieses Modell relevant, da sich daraus auch die Anisotropie der Dissoziation ableiten lässt. Die von TEULE *et al.* durchgeführten ab-initio-Rechnungen zeigen, dass das Übergangsdipolmoment für die $2^1A' \leftarrow 1^1A'$ -Anregung bis zu einem Jacobi-Winkel von 45° (entspricht einem Bindungswinkel von 107°) bis auf wenige Grad Abweichung parallel zur NO-Bindung orientiert ist. Im Zusammenhang mit dem dynamischen Modell der Rotationsanregung erklärt dies die experimentell bestimmte Reduzierung des β -Parameters mit zunehmendem Rotationszustand des N_2 -Fragments von 0,96 bei $J(N_2) = 66$ auf 0,44 im Fall $J(N_2) = 78$ ^[76]. Daraus folgt, dass der Anteil der zur ehemaligen NO-Bindung senkrechten Komponente der $O(^1D)$ -Geschwindigkeitsvektoren mit abnehmenden $J(N_2)$ -Werten und damit zunehmender kinetischer Energie wächst.

4.2.2 Das N₂O-Dimer

Das Dimer des Distickstoffoxids kann als erstes Glied einer Reihe von van-der-Waals-gebundenen Clustern (N₂O)_N angesehen werden. Die übliche Technik zur Erzeugung von Gasphasenclustern besteht in der Kondensation der Monomere durch Abkühlung mittels der Molekularstrahl-Technik (s. 3.2). Dabei sinkt die thermische Energie unter die Bindungsenergie des entsprechenden Dimers, so dass es zu dessen Stabilisierung durch Dreikörperstöße kommen kann.



Ist der Partialdruck des Monomers im Strahl nach der Bildung des Dimers weiterhin hoch genug, kann der Komplex durch weitere Dreikörperstöße zu einem Cluster um weitere Einheiten wachsen.



Trotz langjähriger Bemühungen ist es noch nicht gelungen, ein Modell zur Beschreibung der, insbesondere im Fall von Molekularstrahlen des reinen Gases zu erwartenden, Verteilung der Clustergröße zu entwickeln^[81]. Ein von HAGENA entwickelter Ansatz für die quantitative Behandlung mittlerer und großer Cluster beruht auf der Behandlung der Clusterbildung als Phasenübergang^[82]. Daher sind nur die grundlegendsten der in diesem Zusammenhang aufgestellten Skalierungsgesetze auf kleine Cluster übertragbar. So skaliert die Wahrscheinlichkeit für Dreikörperstöße und damit für das Clusterwachstum quadratisch mit dem Gesamtstagnationsdruck p_0 und linear mit dem Düsendurchmesser D . Im Fall der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten seeded beams von wenigen Prozent N₂O in Argon beziehungsweise Helium hängt die Wahrscheinlichkeit für Dreikörper unter Beteiligung von zwei Monomeren quadratisch von N₂O-Partialdruck ab, während das Trägergas im Überschuss vorliegt. Da eine effektive Verringerung des Clusterwachstums über N=2 über die Partialdrücke auch zu Lasten der Konzentration des Dimers geht, bietet sich eine weitere Möglichkeit zur Selektion der Clustergröße an. Bei Verwendung einer gepulsten Düse kann die Frontflanke

des Molekularstrahlpulses als Arbeitsregime genutzt werden, da die zur Bildung höherer Cluster erforderliche Anzahl mehrfacher sukzessiver Stöße dort unwahrscheinlicher ist.

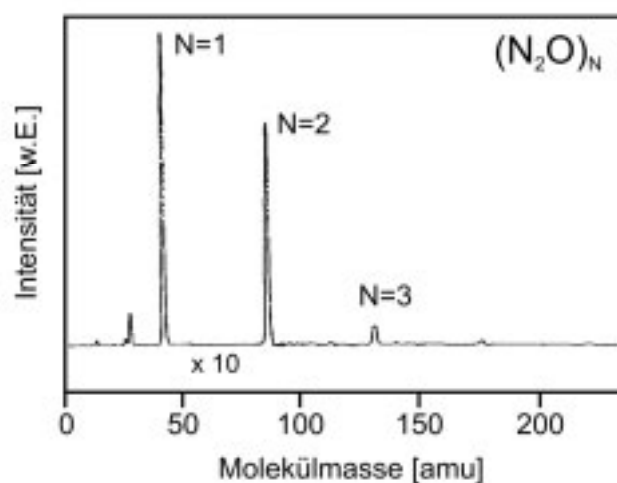


Abb. 4-16: **Typische Verteilung der Clustergröße:** Die Abbildung stellt eine massenspektrometrisch bestimmte Verteilung der Clustergröße N bei folgenden Bedingungen dar: 2 % N_2O in He, Stagnationsdruck $p_0 = 11,2$ bar, Düsendurchmesser $D = 35 \mu m$ ^[83].

Durch die Analyse der Intensitätsverteilung in den Infrarotspektren der Dimers ^{14}NNO und des Isotopen-dotierten ^{15}NNO gelang es HUANG und MILLER, eine der möglichen Strukturen als die experimentell beobachtbare zu identifizieren^[84]. Weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen bestätigten die ermittelte $(N_2O)_2$ -Struktur^[85-89]. Da die veröffentlichten Strukturberechnungen mit relativ kleinen Basisparametersätzen durchgeführt wurden und sich, mit der Ausnahme der von HECKER *et al.* berechneten Torsionsschwingung^[90], auf die statistische Struktur beschränken, wurden in einer Kooperation mit GRUNENBERG ab-initio-Berechnungen der dynamischen Struktur mittels *Gaussian* unter Verwendung des Basissatzes Aug-CC-pVTZ (5D, 7F) durchgeführt^[91]. Die Ergebnisse stimmen mit den experimentell bestimmten Werten sehr gut überein. Demnach liegen die beiden N_2O -Moleküle antiparallel zueinander, wobei die Sauerstoffatome zum Inneren der Struktur zeigen. Diese um etwas weniger als drei Viertel der Moleküllänge gegeneinander verschobene Anordnung lässt sich anschaulich durch die elektromagnetische Wechselwirkung zwischen den unterschiedlich partialgeladenen Atomen erklären.

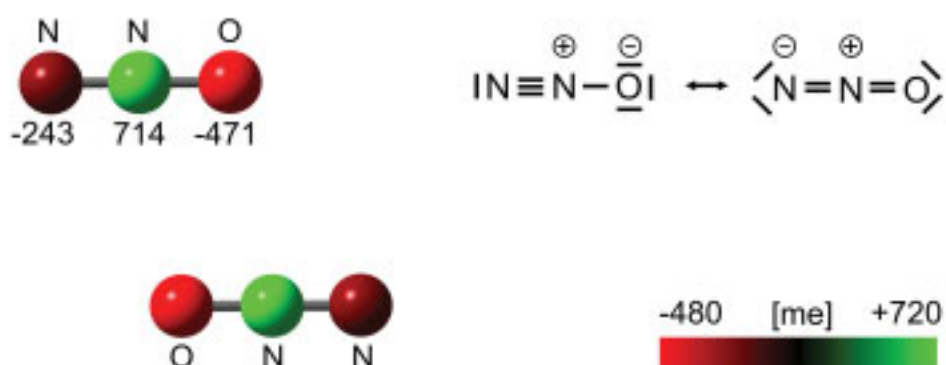


Abb. 4-17: **Ladungsverteilung im Dimer:** Die nach dem APT-Verfahren berechneten Partialladungen entsprechen dem Ergebnis klassischer Mesomerie-Betrachtungen und können somit eine anschauliche Erklärung für die energetische Stabilisierung der Dimerstruktur liefern.

Das Dimer gehört zu der C_{2h} -Symmetriegruppe und wird meist durch den Abstand R zwischen den Schwerpunkten der Monomere sowie dem Winkel Θ , den R mit den Monomerachsen bildet, beschrieben.

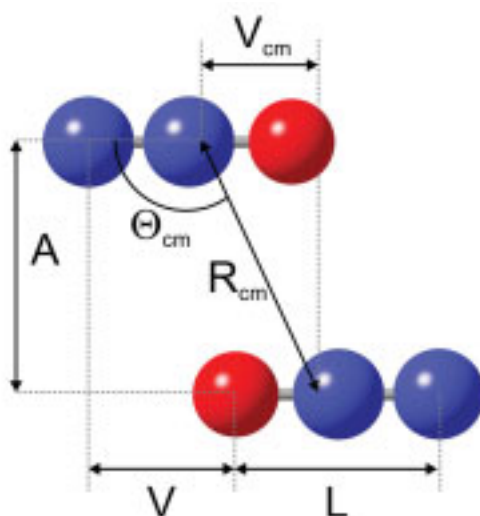


Abb. 4-18: **Struktur des Dimers:** Die N_2O -Monomere sind im Dimer antiparallel angeordnet. Dabei weisen die Sauerstoffatome ins Innere der Struktur.

	Θ_{cm} [°]	R_{cm} [pm]	A [pm]	V_{cm}	V [pm]	L [pm]
Theo.	119,6	336,3	292,4	166,1	169,3	233,7
Exp. ^[92]	119	342,3	299,4	165,9		

Tab. 4-4: **Strukturparameter:** Als Vergleich sind neben den berechneten Werten die Strukturparameter angegeben, die DEGHANI et al. aus Infrarotspektren abgeleitet haben.

4.2.3 Relative Fokusposition

Bei der üblichen Photoloc-Technik ist der Stoßparameter der zu untersuchenden Reaktion nur durch die Position der beiden Laserfoki zueinander definiert. Die Edukte verlassen das Dissoziationsvolumen entsprechend der Anisotropie des Dissoziationsprozesses. Um eine möglichst hohe Produktausbeute zu erreichen, wird das Nachweisvolumen in Richtung der höchsten Eduktdichte positioniert. Da auch im günstigsten Fall eines Anisotropie-Parameters von $\beta=2$ nicht eine einzige Richtung, sondern eine Verteilung von Geschwindigkeitsvektoren vorliegt, wirkt sich eine möglichst große Distanz vorteilhaft hinsichtlich des Winkelbereichs des Eduktgeschwindigkeitsvektors aus. Neben der Tatsache, dass sich dadurch wiederum die Anzahl des einen Reaktanden, die das Nachweisvolumen erreichen, verringert, tritt bei der Analyse der Messdaten zusätzlich das Problem auf, dass alle Edukte entlang ihrer Flugbahn Reaktionen mit dem zweiten Reaktanden eingehen können und die dabei gebildeten Produkte im Fall eines entsprechenden Geschwindigkeitsvektors das Nachweisvolumen erreichen können. Probleme dieser Art entfallen im Fall von Reaktandenpaar-Reaktionen. In diesem Fall muss allerdings sichergestellt sein, dass das Nachweisvolumen innerhalb des Dissoziationsvolumens liegt (für $\Delta t = 0$). Im Fall eines gegebenen zeitlichen Delays ($\Delta t > 0$) zwischen beiden Laserpulsen muss die Position des Dissoziationslasers hingegen so gewählt werden, dass die Bewegung der Produktwolke mit der Molekularstrahlgeschwindigkeit kompensiert wird (s.a. 4.1.2.1) Ist diese Voraussetzung nicht erfüllt, können Produkte, die einen Geschwindigkeitsvektor besitzen, der vom Anregungsvolumen des Farbstofflasers wegzeigt, dem Nachweis verloren gehen. Die Folge wäre eine nicht aus dem eigentlichen Prozess der Reaktion resultierende Anisotropie der Produktverteilung. Um dies auszuschließen, wurde vor jedem durchgeführten Experiment die Signalintensität von NO im jeweils zu untersuchenden Schwingungszustand in Abhängigkeit von der Position des Dissoziationslasers aufgenommen. Eine typische Messung dieser Art ist in Abb. 4-19 dargestellt.

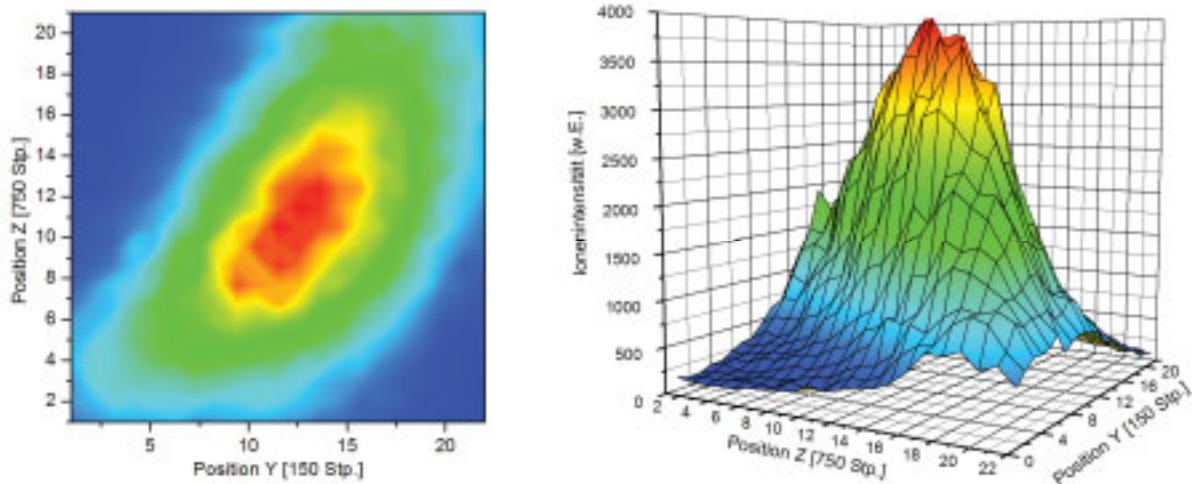


Abb. 4-19: **Fokusüberlapp**: Farbcodierte Darstellung der NO^+ -Intensität in Abhängigkeit von der Position des Excimerlaserfokus in der Draufsicht (links) und in der Seitenansicht (rechts).

Durch die Wahl der Produktteilchendichte als abhängige Größe ist garantiert, dass der relative Abstand der beiden Laserfoki für das eigentliche Experiment optimal eingestellt ist. Allerdings können mit dieser Methode aufgrund der endlichen Produktgeschwindigkeit keine qualitativen Aussagen über die Ausdehnung der Laserfoki getroffen werden. Eine Abschätzung ist jedoch über Experimente, wie sie in 4.1.2.2 vorgestellt wurden, möglich.

Mit einem untersuchten Bereich von ca. 230 mm pro Dimension stellen die Messdaten aus Abb. 4-19 eine weiträumige Übersicht dar, die zeigt, dass die Annahme einer ellipsoiden Form der Anregungsvolumina nicht für beide Laserfoki gültig sein kann. In diesem Fall müsste bei der Faltung der beiden Querschnittsflächen die radiale Symmetrie erhalten bleiben. Die beobachtete Form der kombinierten Anregungsvolumina lässt sich durch das rechteckige Pulsprofil des Excimerlasers erklären, dessen Seitenverhältnis vom Hersteller mit 1,75 angegeben wird. Auch solche, in der Praxis oft vernachlässigten, Abweichungen von den idealisierten Modellvorstellungen werden durch die hier eingesetzte, direkte Bestimmung der relativen Position der beiden Laserfoki berücksichtigt.

4.2.4 Massenspektrometrischer Nachweis

Bevor tiefer gehende Untersuchungen begonnen werden können, muss zunächst grundsätzlich verifiziert werden, ob die Reaktion wie gewünscht in einem Zwei-Farben-Experiment initiiert werden kann. So darf das zu erwartende Produkt NO nur zu detektieren sein, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

- beide Laser aktiv
- definierte relative Position der Laserfoki in Abhängigkeit von Δt_L
- Stagnationsdruck hoch genug für Dimerbildung
- definierte Verzögerung zwischen Düsenöffnung und Laserpulsen
- Nachweiswellenlänge resonant mit NO-Energieniveau

Da die 3D Velocity Mapping-Technik auf einer massenspektrometrischen Grundlage beruht, besteht die Möglichkeit, mittels REMPI ionisierte Teilchen anhand ihrer Flugzeit im Massenspektrometer zu identifizieren. Zu diesem Zweck kann der von auf den MCPs auftreffenden Ionen induzierte Spannungsabfall in der Delay-Line an einem Oszilloskop direkt beobachtet werden. Die obigen Punkte können also anhand des Signals, das bei der zu erwartenden Flugzeit eines Teilchens mit der Masse von 30 amu auftritt, überprüft werden, indem jeweils eine der notwendigen Bedingungen vorsätzlich nicht erfüllt wird. Exemplarisch sei hier die grundlegende Abhängigkeit des Signals von der Pulsenergie des Dissoziationslasers bei konstanter Leistung des Nachweislasers gezeigt (s. Abb. 4-20). Dabei ist anzumerken, dass alle im Folgenden angegebenen Werte für die eingesetzten Laserenergien über die zuvor bestimmten typischen Verluste aus den eingestellten Pumpenergien berechnet wurden. Die weiteren Parameter wurden vor dem eigentlichen Experiment optimiert und während der Messreihen konstant gehalten. Die Verzögerungszeit zwischen beiden Lasern beträgt dabei 100 ns. Die daraus resultierende optimale Position des Excimerlaserfokus wurde wie 4.2.3 beschrieben ermittelt. Der Stagnationsdruck beträgt 2,5 bar (abs.) und die Wellenlänge des Nachweislasers ist mit 226,200 nm (exp.) auf den Bandenkopf des Übergangs $\text{NO } A^2\Sigma^+(v=0) \leftarrow X^2\Pi_{1/2}(v=0)$ justiert. Durch die gewählte Verzögerungszeit zwischen Molekularstrahldüse und Excimerlaserpuls ist gewährleistet, dass der Gaspuls in seiner zeitlichen beziehungsweise räumlichen

Mitte getroffen wird. Diese frühen Experimente wurden mit reinem N_2O (99,999 %, Westfalen AG) durchgeführt, da hiermit eine im Vergleich zu "seeded beams" höhere Produktdichte zu erwarten ist.

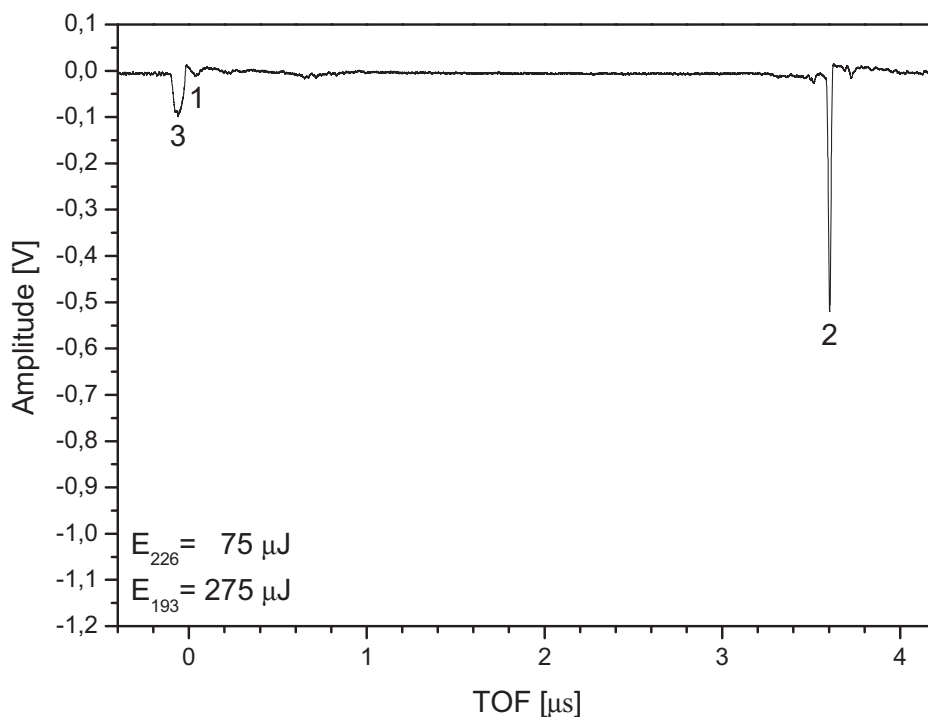


Abb. 4-20: **TOF-Spektrum 75/275 µJ**: Time-of-Flight-Massenspektrum bei 75 µJ Pulsenergie des Nachweislasers (226 nm) und 275 µJ Pulsenergie des Dissoziationslasers (193 nm).

Das unter diesen Bedingungen erhaltene Massenspektrum weist drei Peaks auf: Die Peaks 1 und 3 stammen von 193 beziehungsweise 226 nm-Photonen, die trotz in der Kammer installierten Blenden durch Reflexion die MCPs erreichen. Der schwächere Peak 1 gehört dabei zum Nachweislaser und tritt, da die Datenaufnahme auf einen Reflex dieses Lasers getriggert wird, immer bei $t_{TOF} = 0$ auf. Die Zeitdifferenz zwischen Peak 1 und 3 entspricht genau der eingestellten Verzögerungszeit von $\Delta t_L = 100$ ns. Die Flugzeit des größeren Peaks 2 entspricht mit 3,6 ms einer Masse von 30 amu und damit dem erwarteten Reaktionsprodukt NO.

Ein unter gleichen Bedingungen durchgeführtes Experiment, jedoch ohne Einsatz des Dissoziationslasers, führt zu dem in Abb. 4-21 abgebildeten Massenspektrum. Das NO^+ -Signal ist fast auf Null abgefallen. Das sehr geringe Restsignal resultiert, wie man mit der räumlich aufgelösten Messmethode feststellen kann, ausschließlich aus thermischem Hintergrund und kann in 3D-Messungen abgetrennt werden.

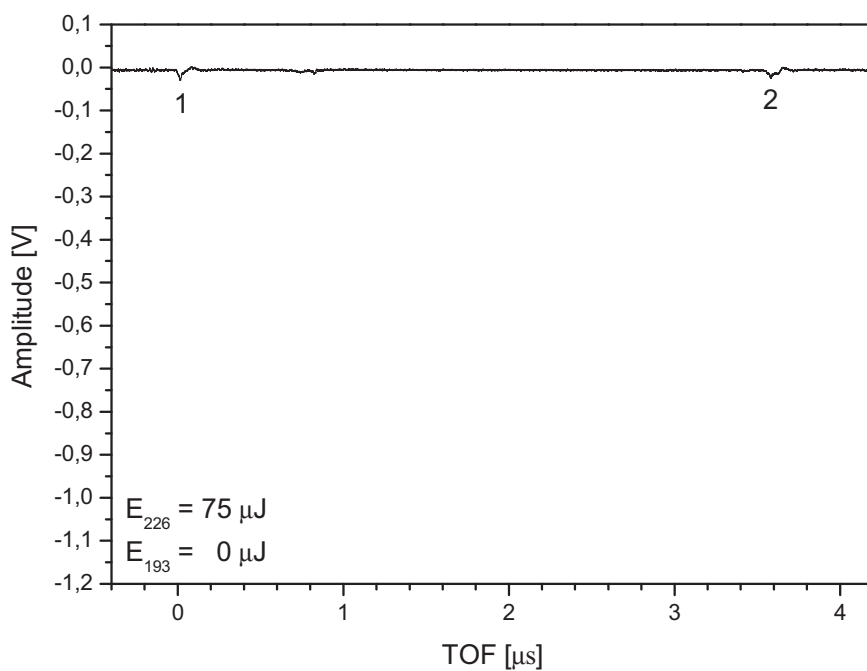


Abb. 4-21 **TOF-Spektrum 75/0 μJ**: Unter gleichen Bedingungen wie Abb. 4-20 aufgenommenes TOF-Massenspektrum, jedoch mit deaktiviertem Dissoziationslaser.

Wird der Dissoziationslaser in diesem Experiment mit maximal möglicher Pulsenergie betrieben, treten weitere Peaks auf:

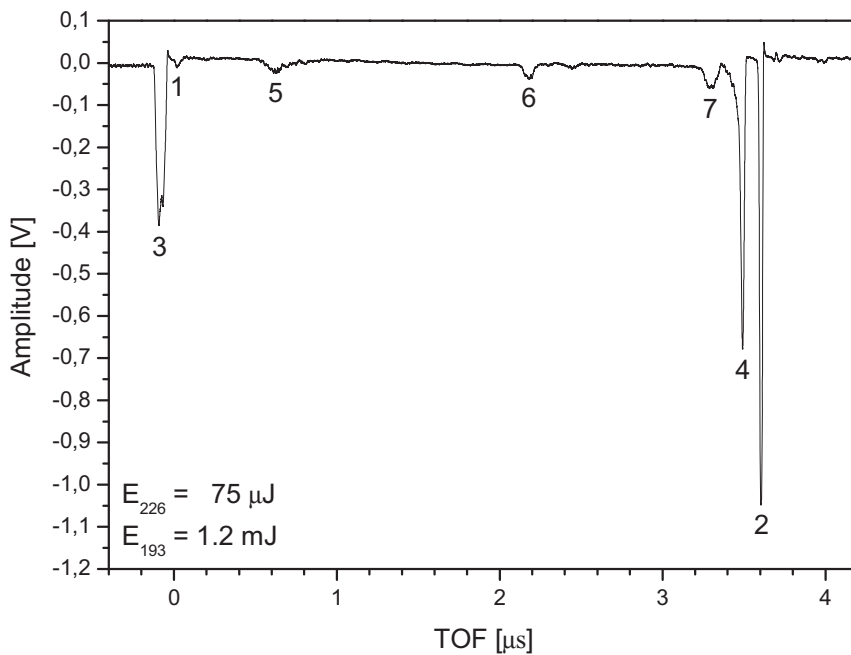


Abb. 4-22: **TOF-Spektrum 75 mJ/1,2 mJ**: TOF-Massenspektrum mit Pulsenergien von 75 μJ (226 nm) und 1,2 mJ (193 nm).

Alle Peaks außer 1 und 2 lassen sich durch die Variation von Δt_L auf der Zeitskala verschieben und können somit der Ionisation von Teilchen entsprechender Massen durch den Dissoziationslaser zugeordnet werden. Die unter Berücksichtigung von Δt_L ermittelten Flugzeiten der Peaks 5-7 lassen darauf schließen, dass es sich in der entsprechenden Reihenfolge um nicht-resonant ionisiertes H^+ , C^+ und N_2^+ handelt. Während die Wasserstoff- und Kohlenstoffionen dem Hintergrundgas (Pumpenöl) zuzuordnen sind, stammen die Stickstoffmolekülionen wahrscheinlich aus der Photodissoziation von Distickstoffoxid. Bei Peak 4 handelt es sich, wie auch deutlich an der Zeitdifferenz von $\Delta t_L = 100 \text{ ns}$ zu Peak 2 zu erkennen ist, ebenfalls um NO^+ . Die im Vergleich zu den nicht-resonant ionisierten Massen höhere Amplitude dieses Signals erklärt sich aus der Resonanz der Excimerwellenlänge von 193,3 nm mit dem Übergang $D^2\Sigma^+(v=1) \leftarrow X^2\Pi_{1/2}(v=2)$. Da die folgenden Experimente zur Bestimmung der Geschwindigkeitsvektoren jedoch bei wesentlich niedrigeren Pulsenergien des Excimerlasers und somit einer stark unterdrückten resonanten Ionisation durch den Excimerlaser durchgeführt werden, kann diese NO-Quelle, die zu Fehlern in der Datenanalyse führen würde, vernachlässigt werden. Dies wurde für jedes Experiment bestätigt, indem die entsprechende Aufnahme ohne aktivierten Nachweislaser wiederholt wurde. Zum Vergleich wurde auch die Abhängigkeit des NO^+ -Signals von der Pulsenergie des Nachweislasers untersucht (Abb. 4-23). Dabei wurde eine relativ hohe Pulsenergie des Dissoziationslasers verwendet, um Sättigungseffekte durch eine zu niedrige NO-Teilchendichte auszuschließen. Wiederum sei darauf hingewiesen, dass die 3D-Experimente bei wesentlich niedrigeren Energien durchgeführt werden.

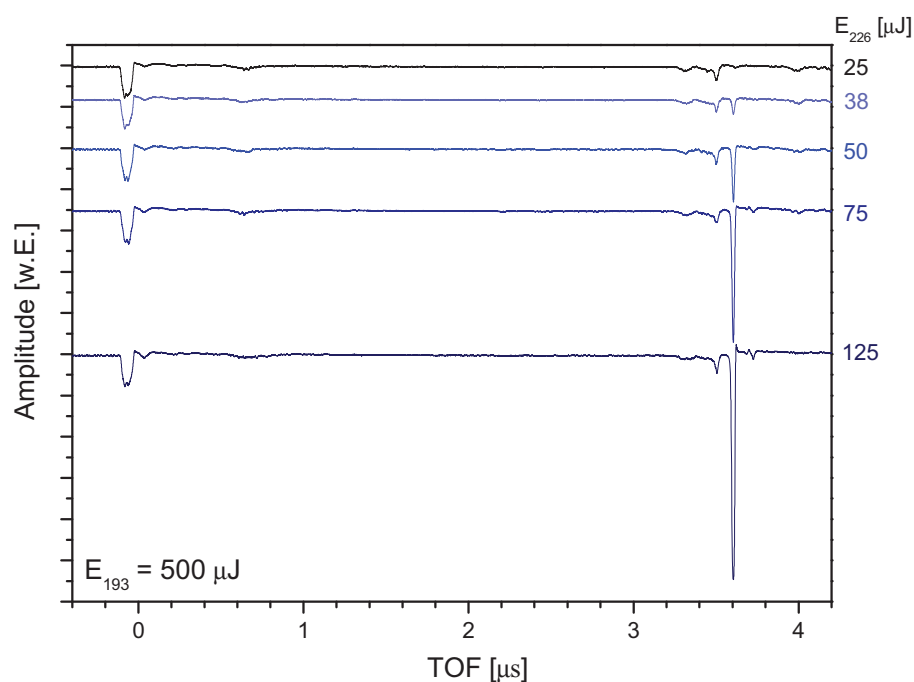


Abb. 4-23: **TOF-Spektren X/500 μJ** : TOF-Massenspektren bei konstanter Energie des Dissoziationslasers und verschiedenen Pulsenergien des Nachweislasers.

Um die oben getroffenen Annahmen zu überprüfen, kann die Korrelation zwischen dem integralen NO^+ -Ionensignal, das durch die Flugzeit einem der beiden Laser zugeordnet werden kann, und den Pulsenergien des jeweiligen Lasers untersucht werden. Die entsprechenden Daten sind in Abb. 4-24 dargestellt. Die Auftragung erfolgt im Fall des Nachweislasers linear, während für den Dissoziationslaser eine doppellogarithmische Skala gewählt wurde. Der lineare Zusammenhang zwischen der Pulsenergie des Nachweislasers und des Signalintegrals ist klar zu erkennen und wird durch den sehr guten Korrelationskoeffizienten der linearen Regression bestätigt. Auch für die Daten des Dissoziationslasers liefert die lineare Regression eine sehr gute Übereinstimmung, wobei aus der Steigung der Regressionsgeraden von $m = 2,05 \pm 0,10$ ein quadratischer Zusammenhang folgt. Demnach ist in beiden Fällen die Anregung in den resonanten Zustand gesättigt und die beobachteten Abhängigkeiten folgen aus der Ionisation mittels des zweiten Photons beziehungsweise aus der Kombination des Dissoziations- und Ionisationsschritts. Eine Abschätzung der Sättigungsgrenze der Dissoziation unter der Annahme, dass der Absorptionsquerschnitt des Dimers die gleiche Größenordnung wie das Monomer besitzt, bestätigt dies. Ein weiterer Hinweis auf die Richtigkeit dieser Annahme folgt aus der Tatsache, dass auch das durch den Nachweislaser erzeugte Ionensignal eine lineare Abhängigkeit von der Pulsenergie des Dissoziationslasers

aufweist. Dies kann nur durch die oben gemachte Annahme, dass die Photodissoziation und damit die Initiierung der Reaktion im untersuchten Bereich nicht gesättigt sind, erklärt werden.

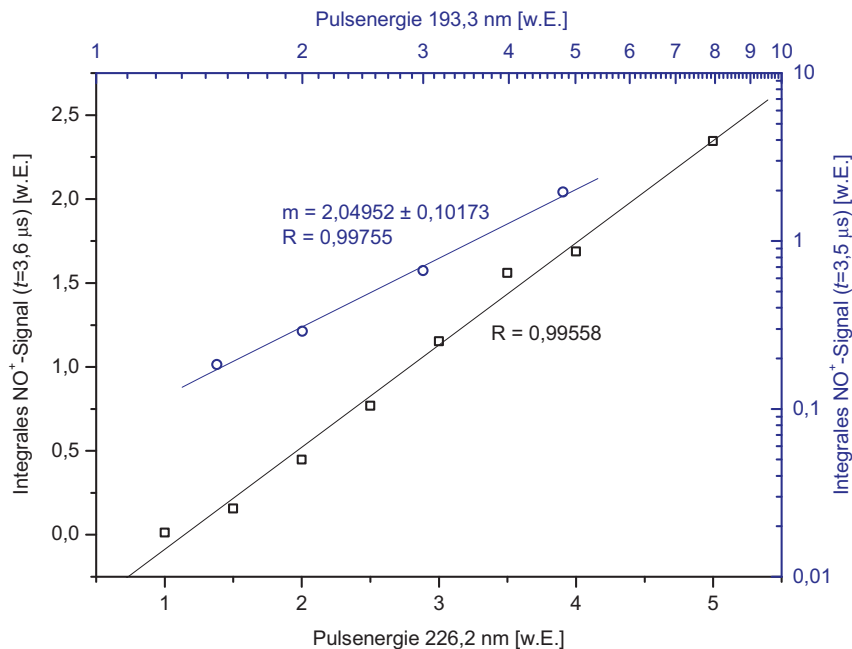


Abb. 4-24: **Abhängigkeiten der integralen Ionensignale von den Pulsenergien:** Die Auftragung des jeweilig einem Laser zuzuordnenden, integralen Ionensignals gegen die Pulsenergie zeigt für den Nachweislaser eine lineare und für den Dissoziationslaser (doppellogarithmische Skala) eine quadratische Abhängigkeit.

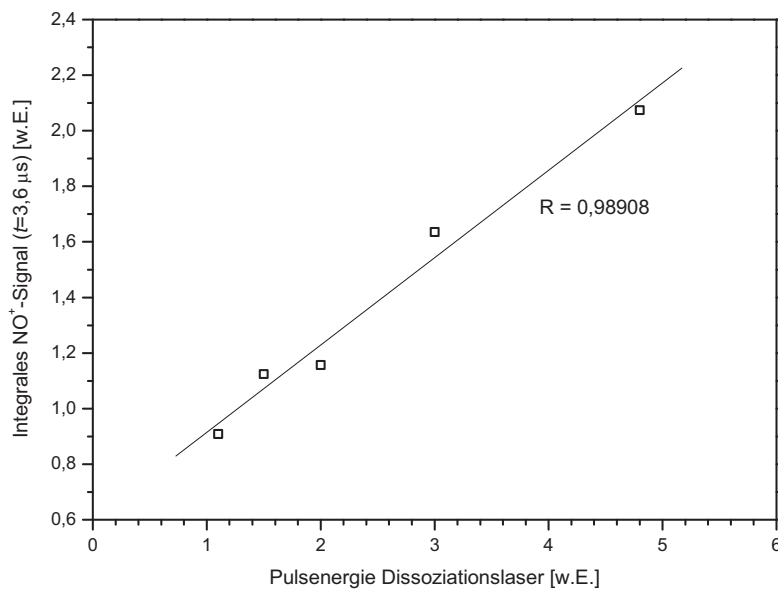


Abb. 4-25: **Abhängigkeit des 226 nm-Ionensignals von der Energie des Dissoziationslasers:** Im Gegensatz zu der vorhergehenden Abbildung ist hier die Signalstärke der durch den Nachweislaser ionisierten Produkte gegen die Pulsenergie des Dissoziationslasers aufgetragen.

4.2.5 Spektren

Wird das Ionensignal gegen die Nachweiswellenlänge aufgetragen, ergibt sich ein klassisches Rotationsvibrationsspektrum des betreffenden elektronischen Übergangs. Eine Übereinstimmung der auf diese Weise ermittelten Linienpositionen mit den theoretisch zu erwartenden Werten entspricht dem Nachweis von NO-Molekülen in dem jeweiligen Vibrationszustand. Die Identifikation der einzelnen Absorptionslinien erfolgt durch den Vergleich der gemessenen Spektren mit berechneten Werten. Entsprechende Simulationen wurden mit der Software "LIFBASE"^[93] in der Version 2.0.55 durchgeführt. Dabei fällt zunächst auf, dass die experimentellen Daten um einen konstanten Betrag in der Frequenz verschoben sind. Ein genauer Vergleich zeigt, dass der Skalenwert des vom Farbstofflaser generierten Lichts im gesamten Bereich 260 pm über der vorgegebenen Wellenlänge liegt und damit auf die Relativposition der einzelnen Linien keinen Einfluss hat. Im Folgenden sind alle dargestellten Daten entsprechend korrigiert.

In Abb. 4-26 sind zunächst das experimentelle und das simulierte Spektrum für den Übergang $A^2\Sigma^+(v'=0, J') \leftarrow X^2\Pi_{\Omega}(v''=0, J'')$ dargestellt, wobei die Simulation mit einer $P(J)$ -Verteilung, die einer Temperatur von 150 K entspricht, durchgeführt wurde. Aufgrund der sehr guten Übereinstimmung der Linienpositionen in den experimentellen und simulierten Daten kann es als bestätigt gelten, dass es sich bei den detektierten Ionen um NO^+ im Schwingungszustand $v = 0$ handelt. Die exakte Bestimmung von T_R erfolgt wie üblich über die Besetzungszahlen, die man durch die Wichtung der einzelnen Übergangsintensitäten mit den Hönl-London-Faktoren erhält:

$$P(J) \propto (2J+1) \cdot e^{\frac{-hcBJ(J+1)}{k_B T_R}} \quad (4.11)$$

Voraussetzung für diese Methode ist jedoch, dass möglichst wenige Absorptionslinien des gewählten Zweigs von weiteren Übergängen überlagert werden. Wie in Abb. 4-26 zu erkennen ist, beschränkt sich die Auswahl aus diesem Grund hauptsächlich auf die Zweige P_{12} und R_{21} . Da jedoch der P_{12} -Zweig schon bei relativen kleinen J -Werten konvergiert und der Beginn des R_{21} -Zweigs von anderen Zweigen überlagert ist, sind auch hier Fehler in der Intensitätsbestimmung nicht vollständig zu vermeiden.

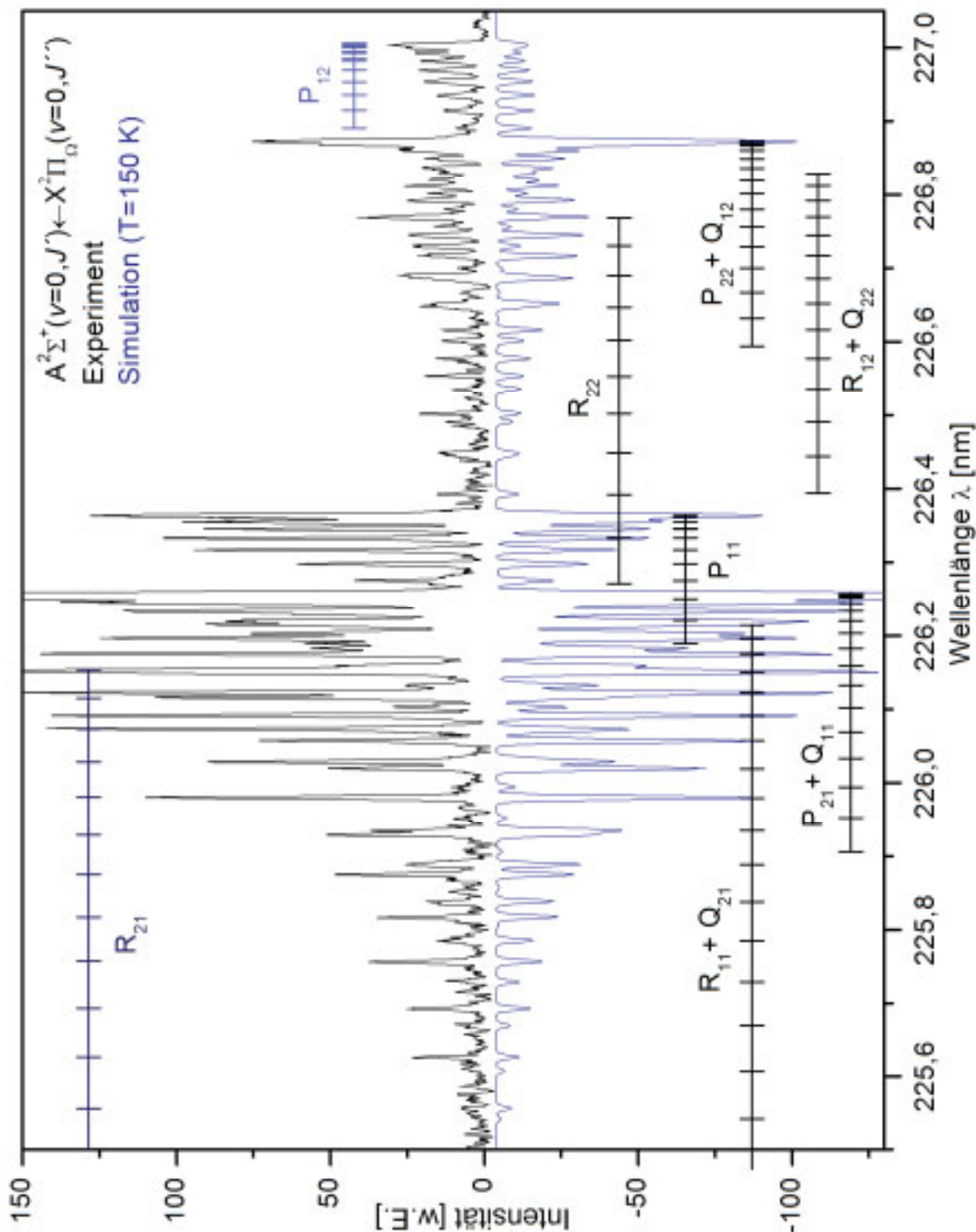


Abb. 4-26 **Experimentelles und simuliertes Spektrum NO(0,0):** Gegenüberstellung des experimentell bestimmten Spektrums und des mittels LIFBASE für eine Rotationstemperatur von $T = 150\text{ K}$ simulierten Spektrums für den Übergang $A^2\Sigma^+(v'=0, J') \leftarrow X^2\Pi_{1/2}(v''=0, J'')$. Zusätzlich sind die Linienpositionen aller relevanten Zweige eingetragen.

Die zur Bestimmung der Besetzungszahlen benötigten Hönl-London-Faktoren wurden aus folgenden analytischen Funktionen^[94,95] ermittelt:

$$S_J^{R_{12}} = \frac{(2J+1)^2 \pm (2J+1)U(4J^2 + 4J + 1 - 2\lambda)}{32(J+1)} \quad (4.12)$$

$$S_J^{R_{21}} = \frac{(2J+1)^2 \pm (2J+1)U(4J^2 + 4J + 1 - 2\lambda)}{32J} \quad (4.13)$$

λ stellt dabei einen von den beteiligten Zuständen abhängigen Parameter dar und beschreibt die Lage zwischen den idealisierten Hund'schen Fällen a und b . U ist definiert über:

$$U = \frac{1}{\sqrt{\lambda^2 - 4\lambda + (2J+1)^2}} \quad (4.14)$$

Die Verteilungen der Rotationszustandsbesetzung (Abb. 4-27) zeigen Maxima bei $J=4,5$ bzw. $J=3,5$, wobei der Zustand $J=4,5$ für den R_{21} -Zweig nicht untersucht werden konnte.

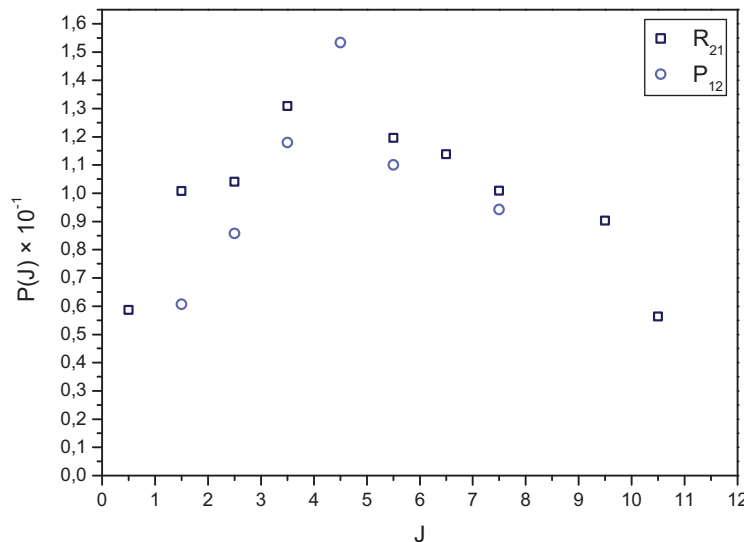


Abb. 4-27 **Rotationsbesetzung der Banden P_{12} und R_{21}** : Auftragung der Hönl-London-gewichteten Besetzung $P(J)$ gegen J für die Banden P_{12} sowie R_{21} .

Eine signifikante Besetzung lässt sich im Fall des R_{21} -Zweigs bis $J=10,5$ feststellen. Für den P_{12} -Zweig konnten die Intensitäten von Übergängen mit $J > 7,5$ aufgrund der auftretenden Konvergenz nicht bestimmt werden. Aus der Abwesenheit entsprechender Übergänge kann jedoch auf $J_{max} < 12,5$ geschlossen werden.

Die Auftragung nach (4.11) ist für den P_{12} -Zweig in Abb. 4-28 und für den R_{21} -Zweig in Abb. 4-29 dargestellt. Die Rotationstemperaturen ergeben sich dabei jeweils aus den Steigungen der Ausgleichsgeraden. Die für beiden Zweige berechneten Werte betragen $T_R(P_{12}) = (147 \pm 28)$ K beziehungsweise $T_R(R_{21}) = (133 \pm 10)$ K, woraus sich ein fehlergewichteter Mittelwert von $T_R = 136,75$ K ergibt. Der Korrelationskoeffizient R kann in beiden Fällen als gut angesehen werden, wobei die auftretenden Abweichungen hauptsächlich aus der fehlerbehafteten Bestimmung von $P(J)$ resultieren.

Der Vergleich des unter der Annahme einer statistischen Besetzung der Rotationsniveaus simulierten Spektrums mit den experimentellen Daten (Abb. 4-30) zeigt, dass die Rotationsanregung der gebildeten NO-Produkte gut durch den ermittelten Wert von $T_R = 136,75$ K beschrieben wird. Auftretende Abweichungen in den Intensitäten einzelner Übergänge sind wahrscheinlich experimenteller Natur und insbesondere in Anbetracht der guten Übereinstimmung bezüglich des höchsten noch signifikant besetzten Rotationszustands zu vernachlässigen.

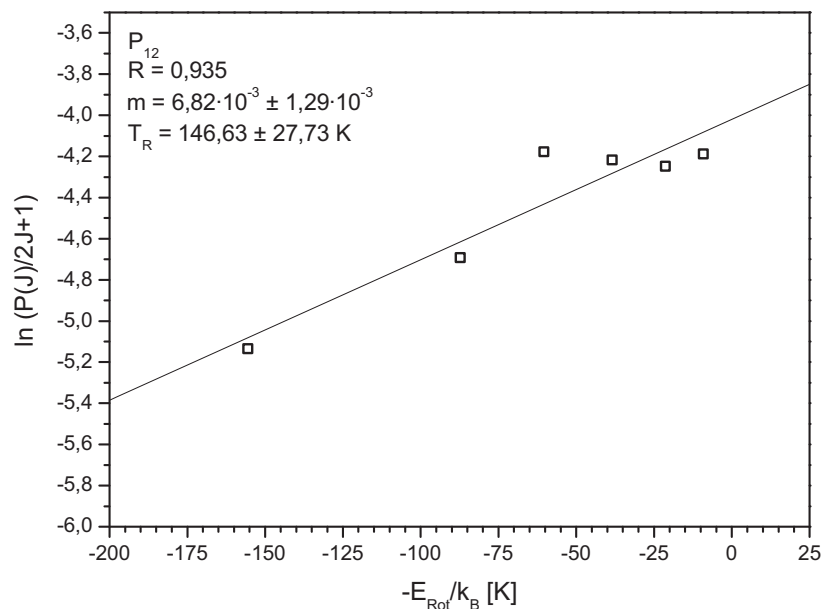


Abb. 4-28: P_{12} -Rotationstemperatur: Auftragung der Besetzungszahlen (Intensität gewichtet mit der Entartung und den Hönl-London-Faktoren) für den Zweig P_{12} .

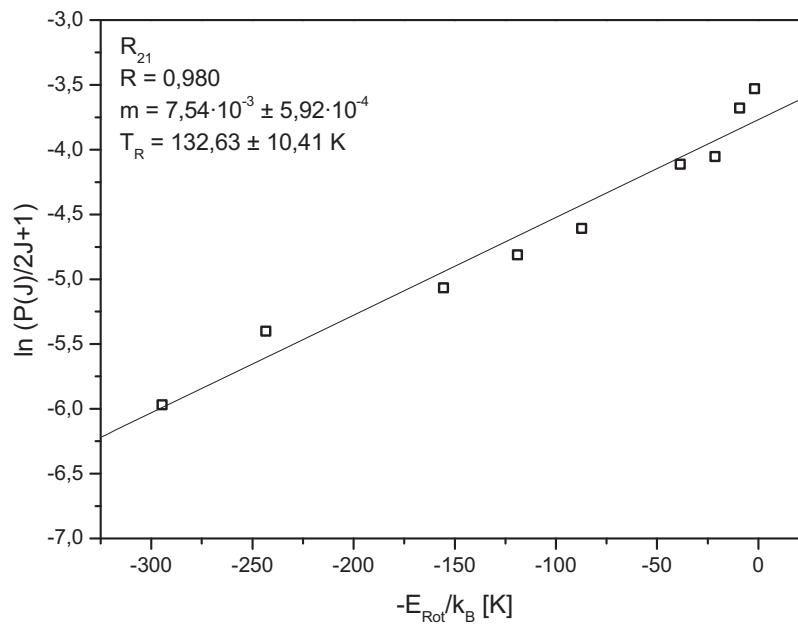


Abb. 4-29: **R_{21} -Rotationstemperatur:** Ermittlung der Rotationstemperatur analog zu Abb. 4-28 für den Zweig R_{21} .

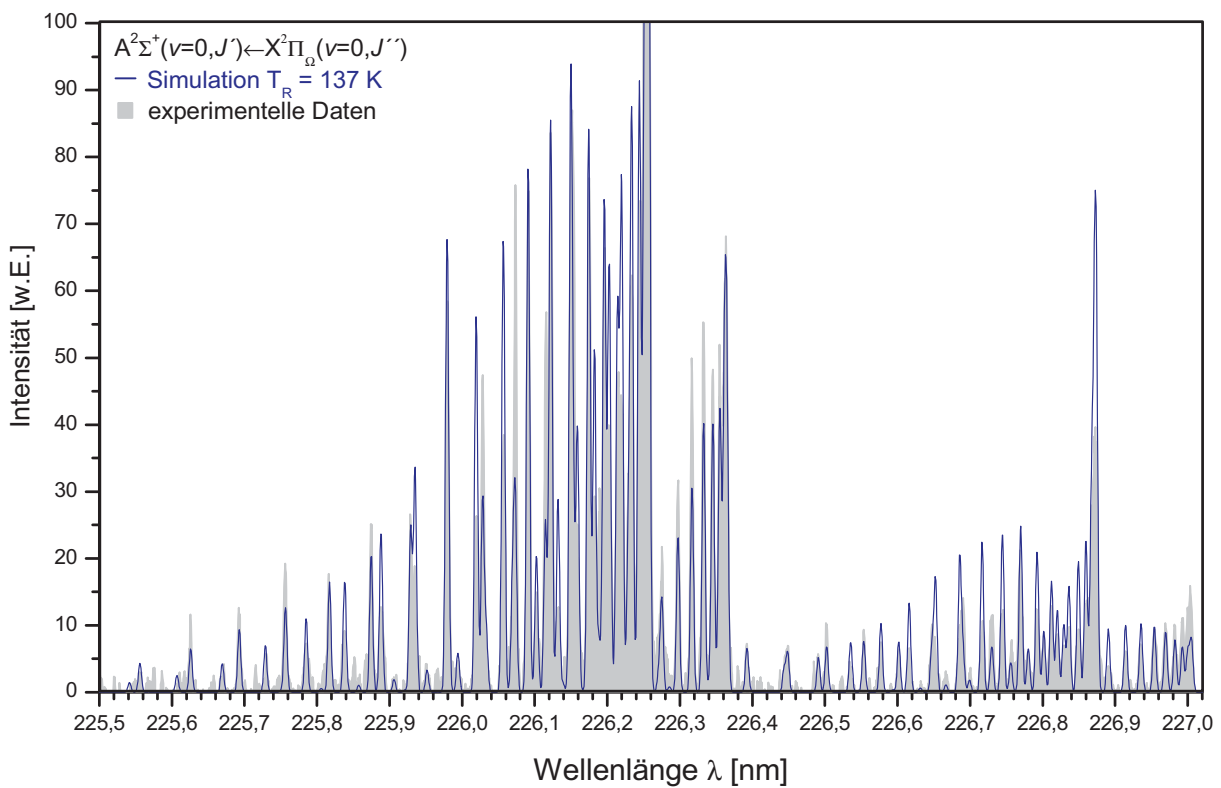


Abb. 4-30 **Simuliertes Spektrum $T_R=137 \text{ K}$:** Vergleich des experimentell bestimmten und des simulierten Spektrums für eine Rotationstemperatur von $T_R = 137 \text{ K}$.

Unabhängig davon, dass das NO^+ -Ionensignal nur bei gleichzeitig aktiviertem Dissoziationslaser sowie unter weiteren, weiter oben beschriebenen Bedingungen existiert, ist die somit auf diese Weise bestimmte Rotationstemperatur ein weiterer Hinweis darauf, dass die beobachteten Ionen aus der Reaktion stammen. NO -Moleküle, die als Verunreinigung im Molekularstrahl vorliegen, würden aufgrund der im Strahl erfolgten Abkühlung eine weitaus geringe Rotationstemperatur aufweisen. In Vorexperimenten betrug der durchschnittliche Wert $T_R = 6$ K. Andererseits kann es sich nicht um Stickstoffoxid aus dem Hintergrund handeln, da dieses im thermischen Gleichgewicht mit der Apparatur stehen würde und sich somit ein Raumtemperaturspektrum ergeben würde. Ist es trotz dieser Überlegungen im Fall von $\nu = 0$ zumindest noch grundsätzlich möglich, dass die NO -Moleküle aus einer thermischen Quelle stammen, so kann der Schwingungszustand $\nu = 3$, dessen Existenz durch das in Abb. 4-31 dargestellte Spektrum bewiesen wird, nicht durch eine thermische Anregung erklärt werden: Mit einer Schwingungsenergie von ca. 6800 cm^{-1} erfolgt eine signifikante Besetzung dieses Zustands im thermischen Gleichgewicht erst bei Temperaturen von über 1000 K .

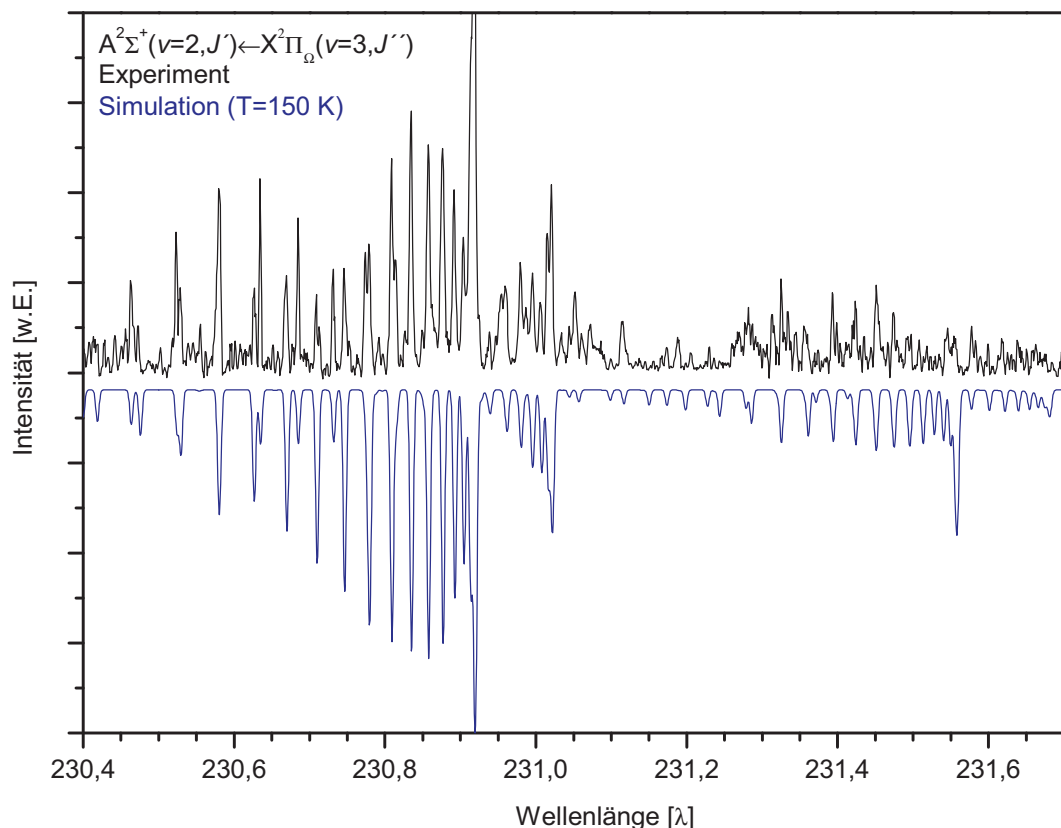


Abb. 4-31: **NO(2,3)-Spektrum:** Gegenüberstellung des experimentellen und simulierten Spektrums für den Übergang $\text{NO } A^2\Sigma^+(\nu'=2, J') \leftarrow X^2\Pi_\Omega(\nu''=3, J'')$.

Das im Vergleich zum (0,0)-Spektrum schlechtere Signal-Rausch-Verhältnis des (2,3)-Spektrums kann nicht allein durch das etwas geringere Überlappungsintegral der beiden Vibrationswellenfunktionen erklärt werden. Der entsprechende Franck-Condon-Faktor beträgt für den Übergang aus dem $X(v''=3)$ - in den $A(v''=2)$ -Zustand $q_{2,3} = 7,4 \cdot 10^{-2}$ (im Gegensatz zu $q_{0,0} = 1,7 \cdot 10^{-1}$)^[96]. Da mehrere experimentelle Parameter zur Aufnahme des Spektrums optimiert wurden (Laserenergie, Stagnationsdruck, Düsendelay) ist ein quantitativer Vergleich nicht möglich. Es scheint jedoch offensichtlich, dass das Schwingungsniveau $v'' = 3$ wesentlich geringer populiert ist als $v'' = 0$. Aufgrund der sehr guten Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment, sowohl hinsichtlich der Linienpositionen als auch, zumindest im Bereich der Übergänge aus dem F1-Niveau, der Intensitäten kann der genannte Übergang und somit die Bildung von NO im Vibrationszustand $v'' = 3$ als Produkt der Reaktion als bewiesen gelten. Die schon erwähnte gute Übereinstimmung der Intensitäten im Bereich der F1-Zweige zeigt außerdem, dass die Besetzung der Rotationsniveaus wiederum einer relativ geringen Rotationstemperatur von ca. 150 K entspricht.

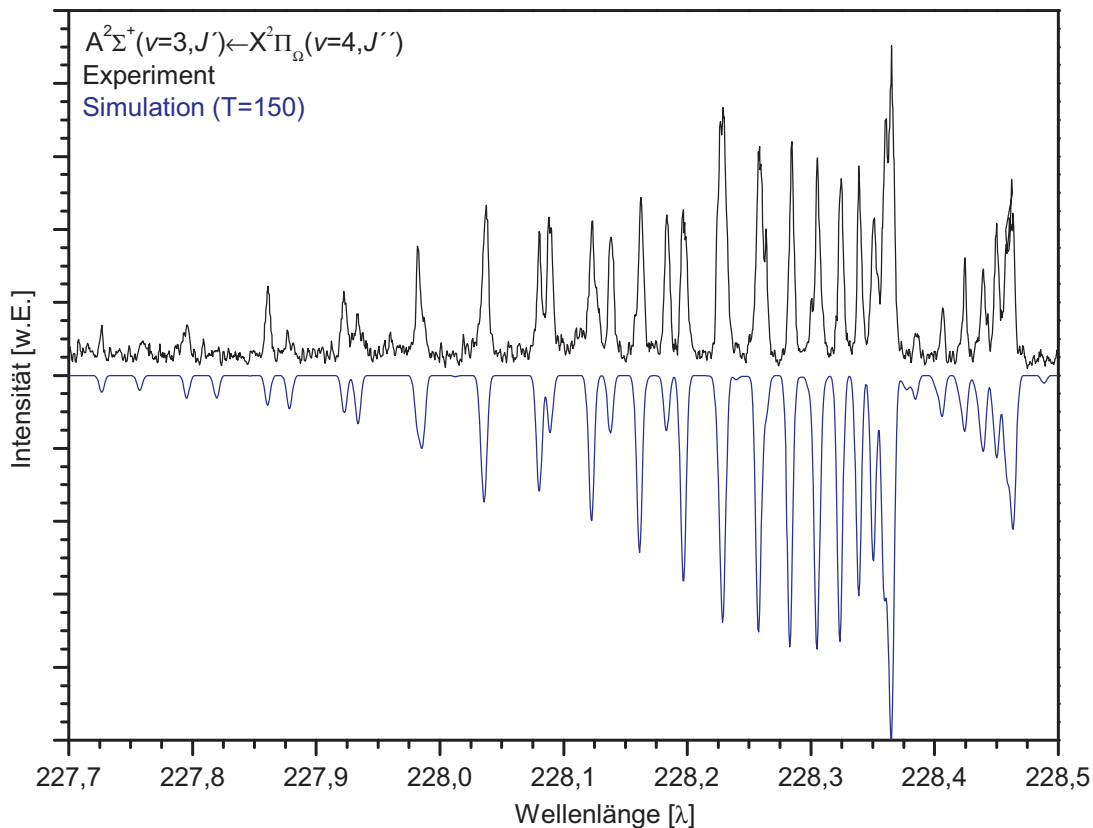


Abb. 4-32 **NO(3,4)-Spektrum**: Vergleich zwischen dem experimentell bestimmten und dem für eine Temperatur von $T_R = 150$ K simulierten Spektrums des Übergangs $NO A^2\Sigma^+(v'=3, J') \leftarrow X^2\Pi_\Omega(v''=3, J')$.

Aus den Spektren der Übergänge $A^2\Sigma^+(v'=3, J') \leftarrow X^2\Pi_\Omega(v''=4, J'')$ sowie $A^2\Sigma^+(v'=5, J') \leftarrow X^2\Pi_\Omega(v''=7, J'')$ (Abb. 4-32 und Abb. 4-33), sind sehr ähnliche Schlüsse wie für die zuvor untersuchten Übergänge zu ziehen. Das jeweilige Signal-Rausch-Verhältnis resultiert wiederum aus der unterschiedlich guten Überlappung der beteiligten Schwingungswellenfunktionen ($q_{3,4} = 1,1 \cdot 10^{-1}$, $q_{5,7} = 6,6 \cdot 10^{-2}$) sowie einer deutlich geringeren Population des entsprechenden Schwingungszustands. Die Intensitätsverteilungen innerhalb der verschiedenen Zweige lassen auf eine relativ geringe Rotationsanregung schließen und zeigen keine signifikanten Abweichungen von den Spektren der anderen untersuchten Schwingungszustände. Alle bisher gezeigten Spektren resultieren aus der Anregung der NO-Moleküle aus dem Grundzustand $X^2\Pi_\Omega$ in den ersten elektronisch angeregten Zustand $A^2\Sigma^+$. Versuche, vibrationsangeregte Produkte über den D-Zustand (${}^2\Sigma^+$) nachzuweisen, führten zu keinem Ergebnis.

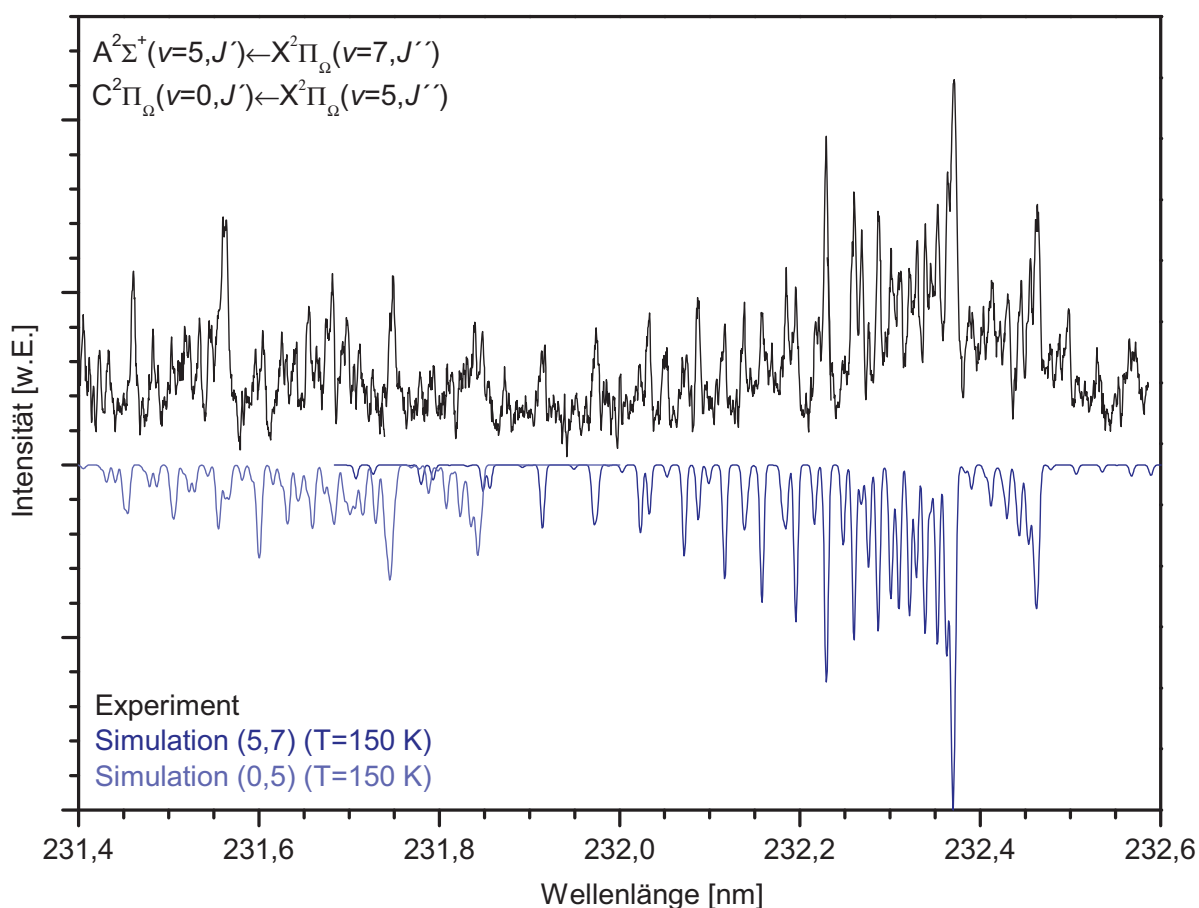


Abb. 4-33 **NO(5,7)-und (0,5)-Spektrum:** Darstellung des im Bereich von 231,4 bis 232,6 nm gemessenen NO-Spektrums. Wie die berechneten Daten zeigen, setzt sich das Spektrum aus den Übergängen $A^2\Sigma^+(v'=5, J') \leftarrow X^2\Pi_\Omega(v''=7, J'')$ und $C^2\Pi_\Omega(v'=0, J') \leftarrow X^2\Pi_\Omega(v''=5, J'')$ zusammen.

Am hochfrequenten Ende des $A(v=5) \leftarrow X(v=7)$ -Spektrums treten jedoch Absorptionspeaks auf, die sich, wie die Übereinstimmung in den Linienpositionen mit der Simulation in Abb. 4-33 eindeutig zeigt, aus der Anregung in den $C^2\Pi_{\Omega}$ -Zustand ergeben. Obwohl aufgrund des Signal-Rausch-Verhältnisses eine Auswertung der Intensitäten hinsichtlich der Rotationsanregung nicht sinnvoll ist, kann aufgrund der eindeutigen Zuordnung zumindest auf die Existenz von NO-Produkten im Schwingungszustand $v=5$ geschlossen werden.

4.2.6 Verteilung der Produktgeschwindigkeitsvektoren

Wie ausführlich in Kapitel 3 beschrieben, ist es durch die 3D Velocity Mapping-Technik möglich, den Geschwindigkeitsvektor, den das detektierte Teilchen vor der Ionisation besessen hat, vollständig zu ermitteln. Da die Ionisation über einen resonanten Zustand erfolgt, kann die Verteilung der Produktgeschwindigkeitsvektoren für jeden nachweisbaren rovibronischen Zustand selektiv bestimmt werden. Aufgrund der geringen Energiedifferenz zwischen den einzelnen Rotationszuständen eines gegebenen Schwingungszustands ist jedoch kein signifikanter Unterschied in den rotationsaufgelösten Verteilungen der Geschwindigkeitsvektoren zu erwarten. Aus diesem Grund wird, nach durchgeführter Kontrolle der eben gemachten Annahme, für jeden Schwingungszustand eine möglichst intensitätsstarke Absorptionsbande ausgewählt, um Moleküle in dem betreffenden Vibrationsniveau zu untersuchen. Dabei handelt es sich meist um einen Peak, der sich aus mehreren, aufgrund der energetischen Abfolge des betreffenden Zweigs konvergierenden Übergängen zusammensetzt.

Die Auswertung der Laufzeitdifferenzen liefert für jedes Ion drei Integerwerte, die die Auftreffposition in der X- und Y-Dimension sowie die Flugzeit des Ions repräsentieren. Die TOF-Werte beziehen sich im Fall der Auswertung mittels der ADC-Technik auf den Beginn des gesetzten Zeitfensters, im Fall der Time-Digitizer-Methode wird die absolute Flugzeit ausgegeben. Eine Schwierigkeit besteht in der Präsentation der auf diese Weise gewonnenen Daten. Während der Messung werden die Daten auf einer Repräsentation der Detektorfläche sowie durch ein TOF-Profil dargestellt. Als Beispiel für diese Form der Darstellung ist in Abb. 4-34 eine Messung von NO-Molekülen, die als Produkt der Reaktion im Schwingungszustand $v=0$ entstehen, gezeigt. Die zweite, schwächer ausgeprägte Verteilung oberhalb der Reaktionsprodukte stammt von NO-Molekülen aus dem Hintergrund und ist räumlich

deutlich vom eigentlichen Messsignal abgetrennt, da sich die betreffenden Moleküle nicht mit der Molekularstrahlgeschwindigkeit bewegen.

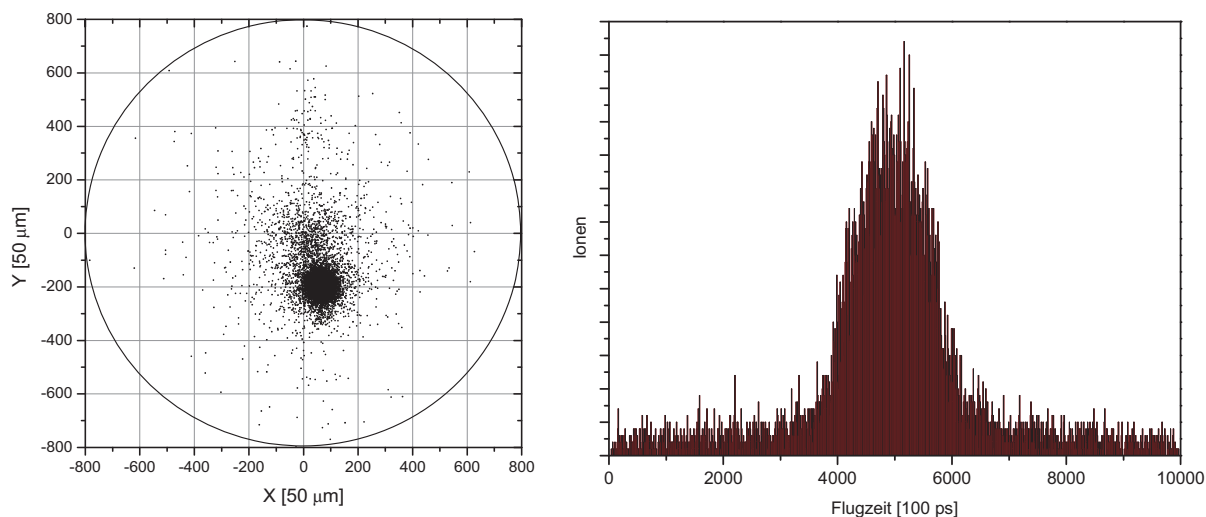


Abb. 4-34 **Darstellung der Rohdaten:** Beispielhafte Darstellung der zweidimensionalen Verteilung sowie des Flugzeitprofils für NO-Moleküle, die in der Reaktion im Schwingungszustand $v=0$ gebildet werden.

Wird die Ion Imaging-Technik eingesetzt, verhalten sich Integerwerte direkt proportional zu den drei Raumkomponenten des jeweiligen Geschwindigkeitsvektors und die Daten können direkt analysiert werden. Im Fall des Velocity Mapping muss der Geschwindigkeitsvektor zunächst durch einen Algorithmus rekonstruiert werden. Die entsprechende Software ermittelt eindeutig den ursprünglichen Geschwindigkeitsvektor mit Hilfe der numerischen Abhängigkeit, die durch eine Vielzahl von simulierten Ionentrajektorien ermittelt wurde.

Eine Möglichkeit, die Verteilung der Geschwindigkeitsvektoren darzustellen, besteht in der Auftragung der Endpunkte aller Vektoren in einem dreidimensionalen Koordinatensystem. Der Geschwindigkeitsvektor ergibt sich dabei aus der Position des Datenpunktes zum Ursprung des Koordinatensystems. Diese Form der Darstellung ist anschaulich, aber nicht sonderlich informativ: Die zweidimensionale Darstellung ermöglicht es kaum, die exakte Position des Datenpunktes im Raum zu erkennen. Des Weiteren überlagern sich die typischerweise mehrere zehntausend Datenpunkte so stark, dass sich für den Betrachter eine einheitliche Dichte der Datenpunkte innerhalb der gesamten Verteilung ergibt (s. Abb. 4-35).

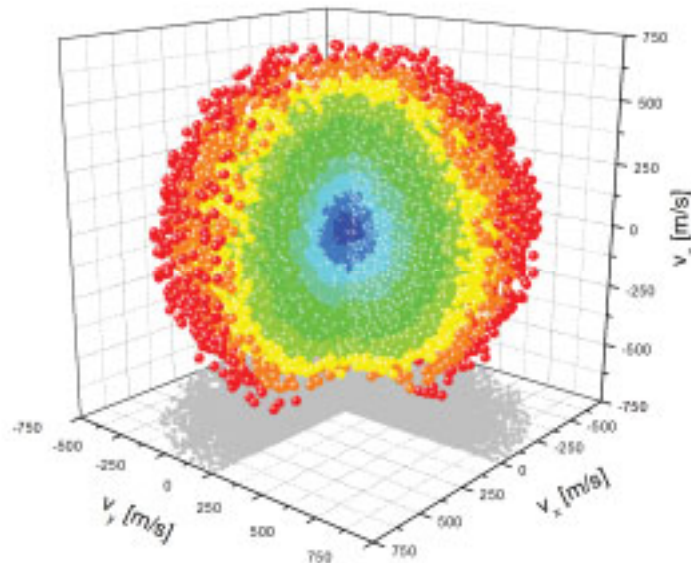


Abb. 4-35 **Darstellung der Datenpunkte im 3D-Koordinatensystem:** Auftragung der Geschwindigkeitsvektoren für NO($v=0$) in einem dreidimensionalen Koordinatensystem. Um einen Blick auf die innen liegenden Datenpunkte zu ermöglichen, wurde das vordere Viertel der kugelförmigen Verteilung entfernt.

Eine weitere, in der Literatur übliche Methode zur Darstellung von dreidimensionalen Daten besteht in der Projektion der Verteilung auf eine Ebene. Da sich der ursprüngliche Vektor aus seiner Projektion jedoch nicht eindeutig rekonstruieren lässt, ist auch diese Art der Darstellung für die Untersuchung von Vektorverteilungen nicht geeignet. Aus diesem Grund werden im Folgenden alle dreidimensionalen Verteilungen als "Meridian-Projektionen" dargestellt. Die Konstruktion erfolgt durch Definition eines sphärischen Koordinatensystems, wodurch die Projektionsebene gewählt wird. Der Endpunkt jedes Geschwindigkeitsvektors wird auf den entsprechenden Meridian projiziert, indem bei konstant gehaltenem Radius R und Azimutwinkel φ der Polarwinkel auf den Wert $\vartheta = \pi/2$ gesetzt wird.

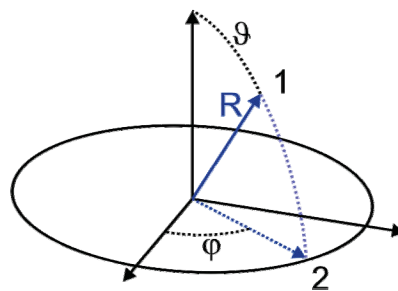


Abb. 4-36 **Konstruktion Meridian Projektion:** Veranschaulichung der im Text beschriebenen Konstruktion von Meridian Projektionen zur Darstellung der dreidimensionalen Geschwindigkeitsvektoren.

In Abb. 4-37 sind die drei Meridian-Projektionen der Geschwindigkeitsvektoren für das Reaktionsprodukt NO im Schwingungszustand $v = 0$ dargestellt. Die Experimente wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 80 Volt durchgeführt, was in einer mittleren Flugzeit von $15,5 \mu\text{s}$ resultiert. Diese niedrige Spannung führt zu einer relativ großen Ausdehnung der Produktwolke, so dass die intrinsische Auflösung des Detektors möglichst gut genutzt wird. Der E-Vektor des Dissoziationslasers liegt parallel zur Spektrometerachse. Als Trägergas wurde aufgrund der Massenähnlichkeit und der damit verbundenen effektiveren Abkühlung Argon eingesetzt, die Konzentration von Distickstoffoxid betrug 5 Volumenprozent.

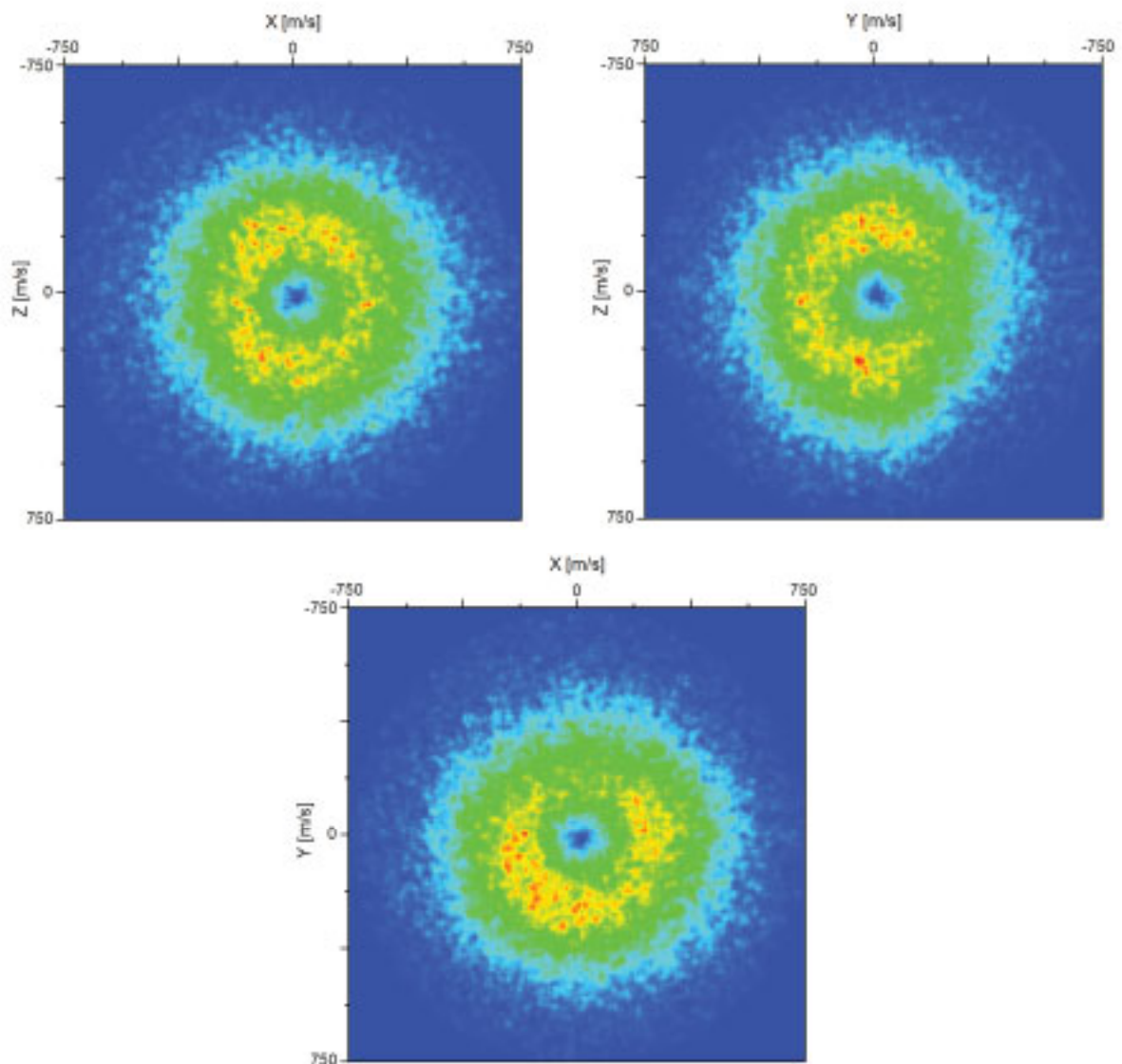


Abb. 4-37 **Meridian-Projektionen $v=0$, $E \perp Z$** : Farbcodierte Meridian-Projektionen in die Ebenen XZ (links oben), YZ (rechts oben) und XY (unten) der Geschwindigkeitsvektoren der NO-Reaktionsproduktmoleküle in $v=0$.

Die Meridian-Projektionen stellen eine zweidimensionale Verteilung der Geschwindigkeitsvektoren dar, wobei die Farbe des Datenpunkts als Besetzung des jeweiligen, auf seinen Meridian projizierten Vektors angesehen werden kann. Alle drei Ebenen zeigen eine weitestgehend radialsymmetrische Verteilung, wobei die Besetzung, ausgehend vom Ursprung, ein Maximum durchläuft und danach wieder abfällt. Die Abweichungen in den zwei Projektionen YZ und XY zeigen, dass die Verteilung für Geschwindigkeitsvektoren, deren Betrag der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit entspricht, eine Unterbrechung der Radialsymmetrie aufweist. Übertragen ins Laborsystem entspricht dies einer etwas geringeren Anzahl an detektierten Ionen mit einem Geschwindigkeitsvektor, der hauptsächlich in Richtung der Molekularstrahlquelle zeigt ("upstream"). Die Besetzung in diesem Bereich beträgt rund 80 % des mittleren Werts für den restlichen Winkelbereich. Da sich diese Anisotropie zu keiner Achse rotationssymmetrisch verhält, kann es sich um keinen Effekt handeln, der direkt oder indirekt mit einer gegebenenfalls vorhandenen Anisotropie des Dissoziationsprozesses in Zusammenhang steht. Dies zeigt sich auch direkt durch die Verteilung, die sich bei der Wiederholung des Experiments mit einem parallel zur Spektrometerachse ausgerichteten E-Vektor des Dissoziationslasers ergibt (Abb. 4-38).

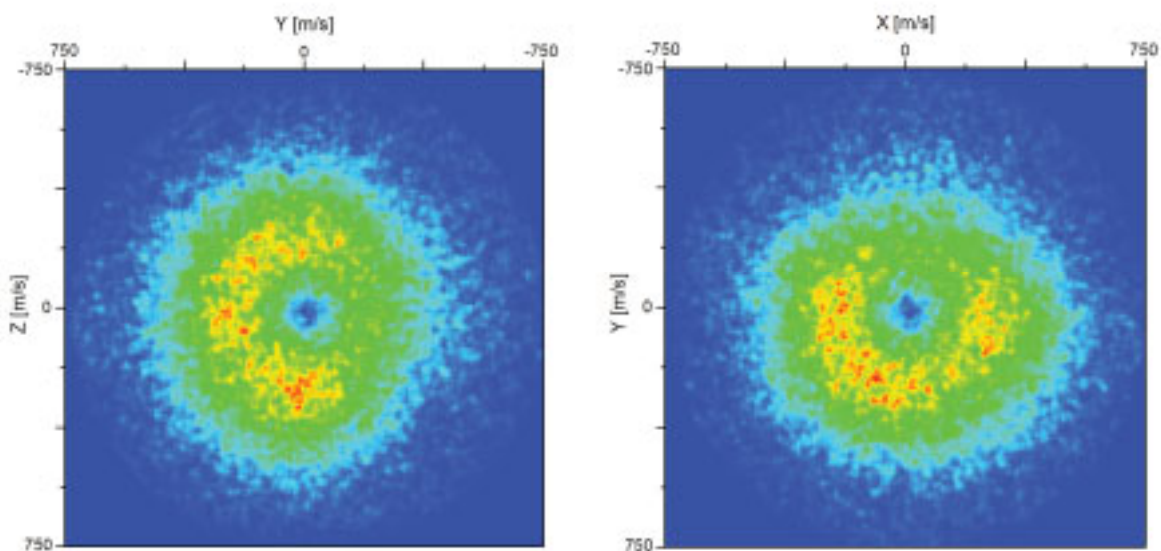


Abb. 4-38 **Meridian-Projektionen $v=0$, $E \parallel Z$** : Meridian-Projektionen der Ebenen YZ (links) und XY (rechts) für $NO(V=0)$ bei einer parallelen Orientierung des E-Vektors des Dissoziationslasers zur Detektornormalen. Die Ursache der von der Polarisation unabhängigen Asymmetrie wird im Text erläutert.

Schon durch einen direkten Vergleich ist zu erkennen, dass sich die Verteilung durch die Drehung des E-Vektors um 90° nicht ändert. Im Fall einer aus dem Dissoziationsprozess resultierenden Anisotropie muss hingegen eine Änderung in der projizierten Verteilung

auftreten. Die Analyse des geschwindigkeitsabhängigen β -Parameters bestätigt die zuvor getroffene Aussage: Im Fall der senkrechten Orientierung des E-Vektors ergibt sich für den Bereich signifikant besetzter Geschwindigkeitsbereiche ein negativer, für den parallelen Fall ein leicht positiver Anisotropieparameter.

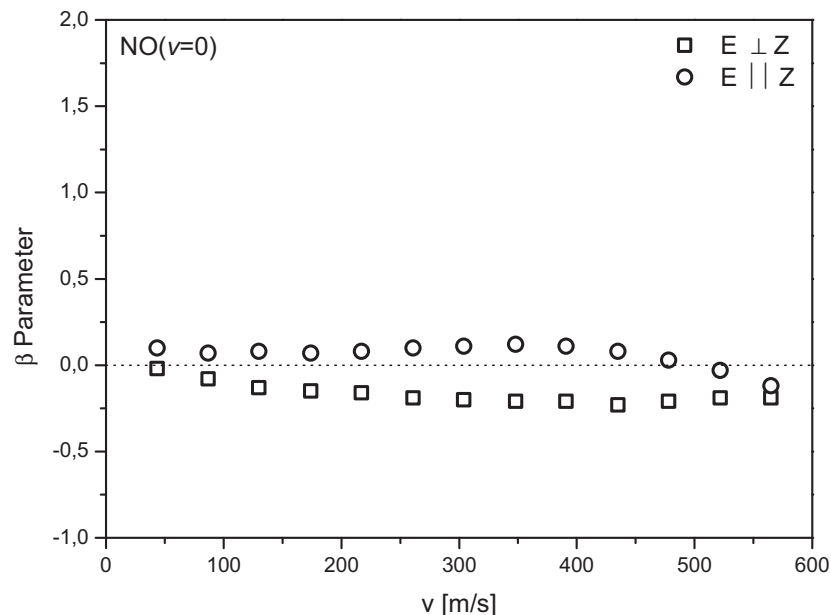


Abb. 4-39 **Geschwindigkeitsabhängiger β -Parameter für $NO(v=0)$:** Auftragung des Anisotropieparameters β gegen den Betrag der Geschwindigkeitsvektoren. Für $E \perp Z$ ergeben sich negative, für $E \parallel Z$ leicht positive Werte.

Dieses Ergebnis stimmt mit der Annahme über die Unabhängigkeit der Anisotropie von der Lage des E-Vektors überein. Bei einer konstanten unterdurchschnittlichen Besetzung eines Raumwinkels in Richtung Molekularstrahldüse ergibt die Bestimmung des β -Parameters unter der Annahme eines senkrecht stehenden elektrischen Vektors einen positiven Wert, da der ausgezeichnete Bereich in diesem Fall auf der Vektorachse liegt, während er sich unter der Voraussetzung eines parallel stehenden Vektors hauptsächlich in einer zu diesem senkrecht angeordneten Ebene befindet. Aus den absoluten Werten des β -Parameters für die beiden Orientierungen kann geschlossen werden, dass die zugrunde liegende Verteilung der Geschwindigkeitsverteilung sehr nahe am Grenzfall der vollständigen Isotropie liegt.

Abb. 4-40 zeigt die v -Vektorenverteilung für NO -Moleküle, die das Reaktionssystem im Schwingungszustand $v = 4$ verlassen. Der erste optische Eindruck lässt auf eine sehr ähnliche Verteilung wie für den Fall $NO(v=0)$ schließen. Allerdings tritt die dort vorhandene Abwei-

chung in Richtung negativer Y-Geschwindigkeitskomponenten nicht oder wesentlich weniger stark ausgeprägt auf.

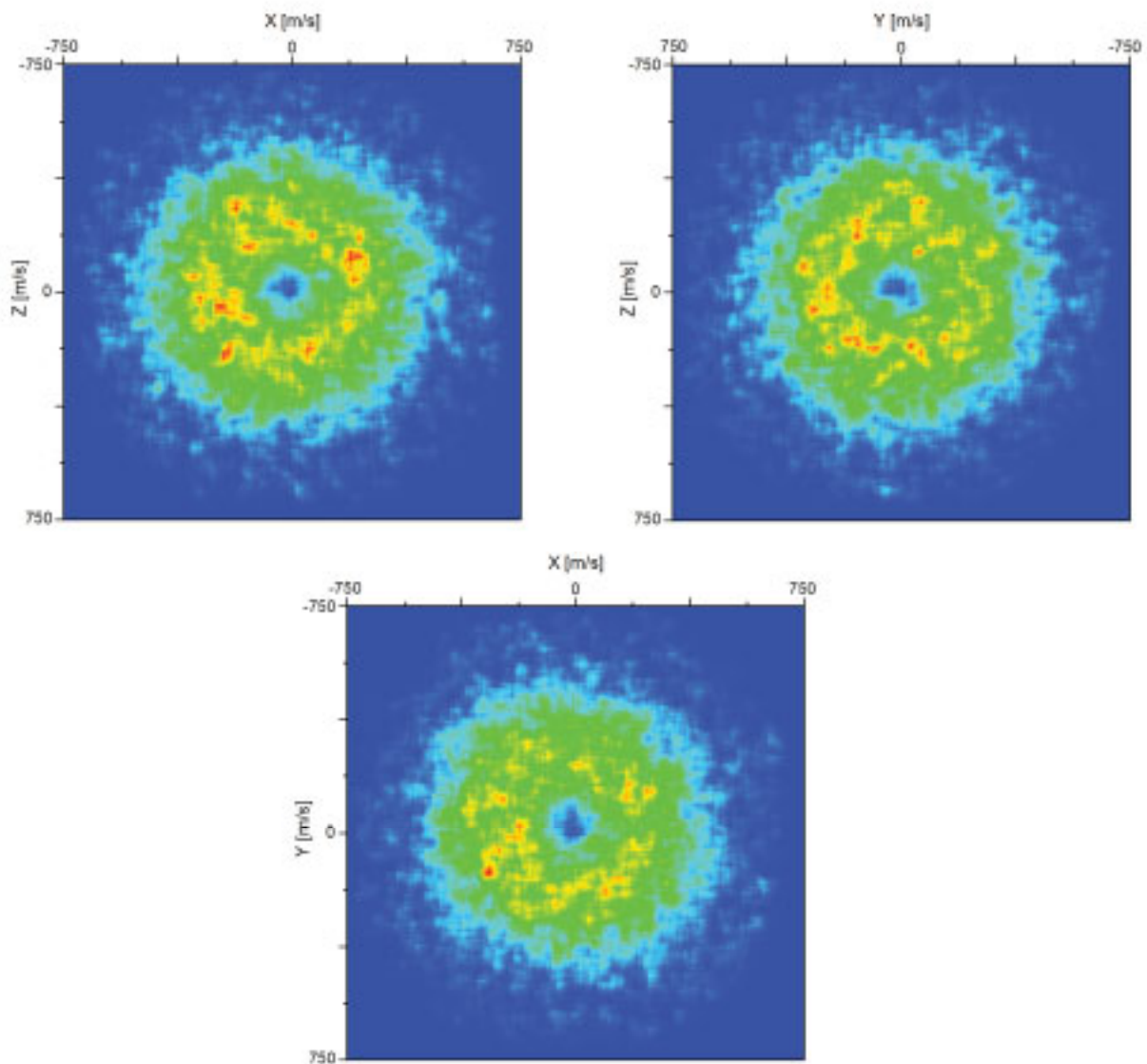


Abb. 4-40 **Meridian-Projektionen** $v=4$, $E \perp Z$: Meridian-Projektionen für das Reaktionsprodukt $NO(v=4)$.

Dieser Eindruck wird durch den geschwindigkeitsabhängigen β -Parameter (Abb. 4-41) bestätigt: Im Bereich sehr kleiner Geschwindigkeiten ergeben sich für β leicht negative Werte, die jedoch mit zunehmend besetzten Geschwindigkeiten schnell gegen Null gehen. Für diesen Fall kann also ohne Beeinträchtigung durch eine unsymmetrische Abweichung direkt auf eine isotrope Verteilung geschlossen werden.

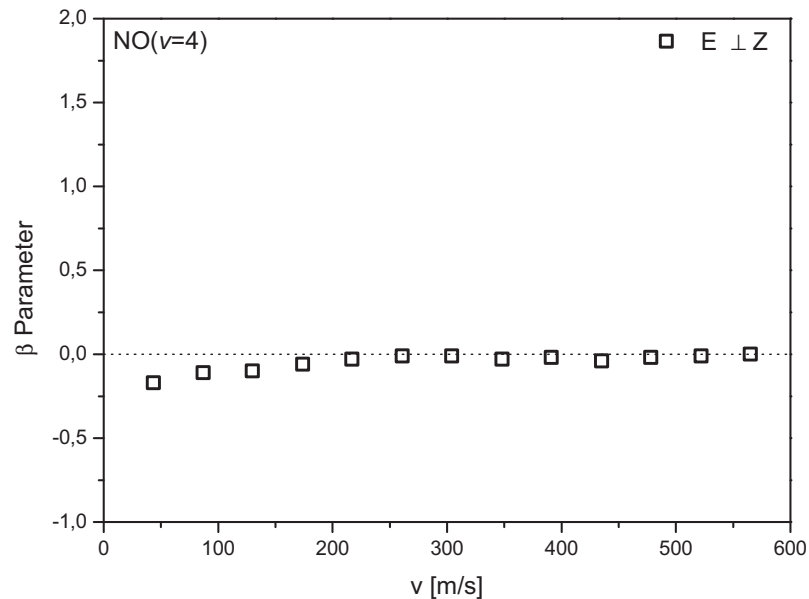


Abb. 4-41 **Geschwindigkeitsabhängiger β -Parameter für $\text{NO}(v=4)$:** Abhängigkeit des Anisotropieparameters β von der Produktgeschwindigkeit. Der E-Vektor des Dissoziationslasers steht senkrecht zur Spektrometerachse.

Obwohl die Meridian-Projektionen die Verteilung der Produktgeschwindigkeitsvektoren sehr anschaulich darstellen, sind sie nicht geeignet, nahe am Grenzfall der Isotropie liegende Verteilungen zu beurteilen. Aus diesem Grund sind die weiteren Ergebnisse bezüglich der Anisotropie in Form der geschwindigkeitsabhängigen β -Parameter dargestellt:

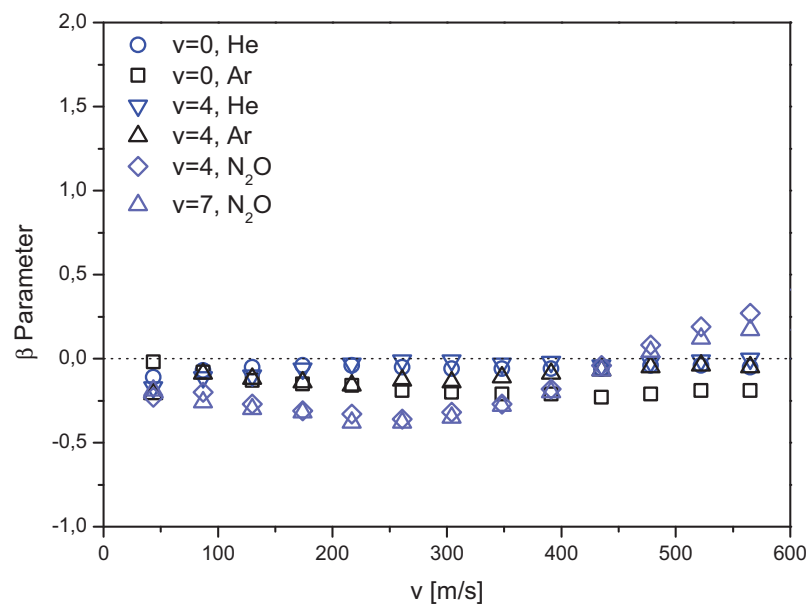


Abb. 4-42 **Übersicht $\beta(v)$ -Parameter:** Geschwindigkeitsabhängige β -Parameter für verschiedene Schwingungszustände und Trägergase.

Wie Abb. 4-42 zeigt, besteht offensichtlich ein Zusammenhang zwischen den Werten für den Anisotropieparameter b und dem verwendeten Trägergas. Eine Analyse der Anisotropie analog zu dem Fall $v = 0$ zeigt, dass die negativen Werte für β wiederum aus einer asymmetrischen Abweichung der Verteilung Richtung Molekularstrahlquelle folgen. Da es sich somit auch in diesen Fällen nicht um einen Effekt handelt, der aus einer Anisotropie des Reaktionsprozesses folgt, muss es sich um ein experimentelles Artefakt handeln. Die Analyse der in Abb. 4-42 dargestellten Werte zeigt, dass die Ausprägung dieses Effekts mit zunehmender Masse der Trägergases und somit abnehmender Molekularstrahlgeschwindigkeit an Stärke gewinnt. Für das Experiment bedeutet eine höhere Trägergasmasse, dass die zusätzliche Geschwindigkeitskomponente der NO-Moleküle in Y-Richtung, die aus der Molekularstrahlgeschwindigkeit folgt, kleiner wird. Die Verteilung ist demnach weniger stark von der Achse des Nachweislasers verschoben. Die Ionen aus dem thermischen Hintergrund, die gerade bei, aufgrund der kleineren Franck-Condon-Faktoren für den Nachweis schwingungsangeregter Produkte benötigten, höheren Laserenergien unvermeidlich sind, erreichen den Detektor hauptsächlich auf dieser Achse. Aus einem geringeren räumlichen Shift der Verteilung folgt also eine stärkere Überlappung des Messsignals mit thermischem Hintergrund. Dies erklärt zunächst nicht das beobachtete Phänomen: Der Hintergrund überlappt gerade im Bereich der Verteilung, die in Richtung Molekularstrahlquelle zeigt, weshalb dort eine überdurchschnittliche Besetzung zu erwarten ist. Dabei ist jedoch nicht berücksichtigt, dass die aus den Laufzeitdifferenzen erhaltenen Geschwindigkeitsvektoren sich zunächst auf den Ursprung des Detektors beziehen und erst im Laufe der Auswertung in das Ursprungssystem der beobachteten Verteilung transferiert werden. Dies geschieht über die Bestimmung des Schwerpunkts aller Geschwindigkeitsvektoren, wobei zunächst der Hintergrund aus den Daten entfernt wird. Ist der Hintergrund jedoch räumlich nicht deutlich von der Produktverteilung getrennt, ergibt sich eine Abweichung des berechneten Schwerpunkts vom tatsächlichen Ursprung der Verteilung in Richtung Molekularstrahlquelle. Eine solche Abweichung führt im Fall einer isotropen Verteilung zu der beobachteten Anisotropie. Die systematische Vorgehensweise zur Korrektur dieser Abweichung bestünde in einer Optimierung des anzunehmenden Ursprungs anhand der Güte des Fits der jeweils resultierenden Produktverteilung mit der Verteilungsfunktion. Ein solcher Algorithmus ist in der bisherigen Auswertung jedoch noch nicht implementiert. Durch eine manuelle Bestimmung des korrekten Schwerpunkts über eine schrittweise Optimierung kann jedoch gezeigt werden, dass die Abweichungen in den vorlie-

genden Verteilungen aus dem beschriebenen Effekt resultieren und die zugrunde liegenden Produktverteilungen tatsächlich isotrop sind (s. Abb. 4-43).

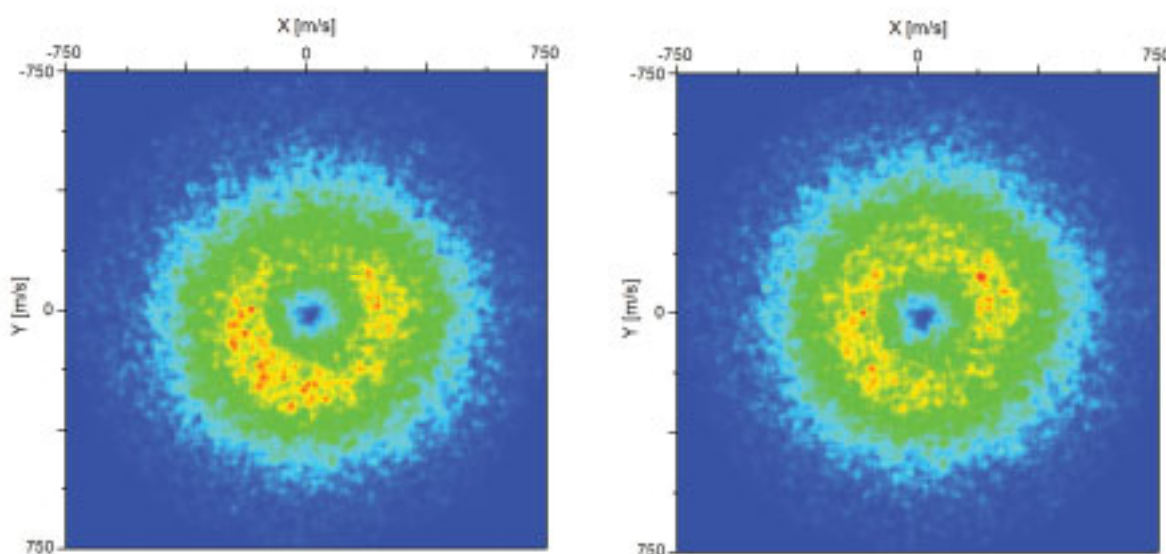


Abb. 4-43 **Korrektur des Schwerpunkts:** Vergleich der Meridian-Projektionen XY für die Produktverteilung $\text{NO}(v=0)$ im Trägergas Argon mit rechnerisch bestimmtem (links) und manuell korrigiertem (rechts) Schwerpunkt der Geschwindigkeitsvektoren.

4.2.7 Geschwindigkeitsverteilung der Produkte

Durch die Kenntnis der vollständigen dreidimensionalen Produktgeschwindigkeitsvektoren wird neben der Bestimmung der Winkelverteilung auch eine, im Vergleich zu anderen Methoden wie der Dopplerspektroskopie wesentlich genaueren, Untersuchung der Geschwindigkeitsverteilung der Produkte ermöglicht. Diese ist neben der Kenntnis über die Besetzung der inneren Energieniveaus (Rotation und Vibration) für das Aufstellen der Energiebilanz unerlässlich. Die Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilung erfolgt durch die statistische Auswertung der im Float-Format vorliegenden Geschwindigkeitsvektoren nach dem Satz des Pythagoras im dreidimensionalen Raum. Anschaulich ergibt sie sich aus der Integration der in den Meridian-Projektionen gegebenen zweidimensionalen Geschwindigkeitsvektoren über den vollständigen Zentriwinkel.

Abb. 4-44 zeigt die normierten Geschwindigkeitsverteilungen für $\text{NO}(v=0)$ -Moleküle, die aus Experimenten mit einer senkrechten bzw. parallelen Orientierung des E-Vektors des Dissoziationslasers extrahiert wurden.

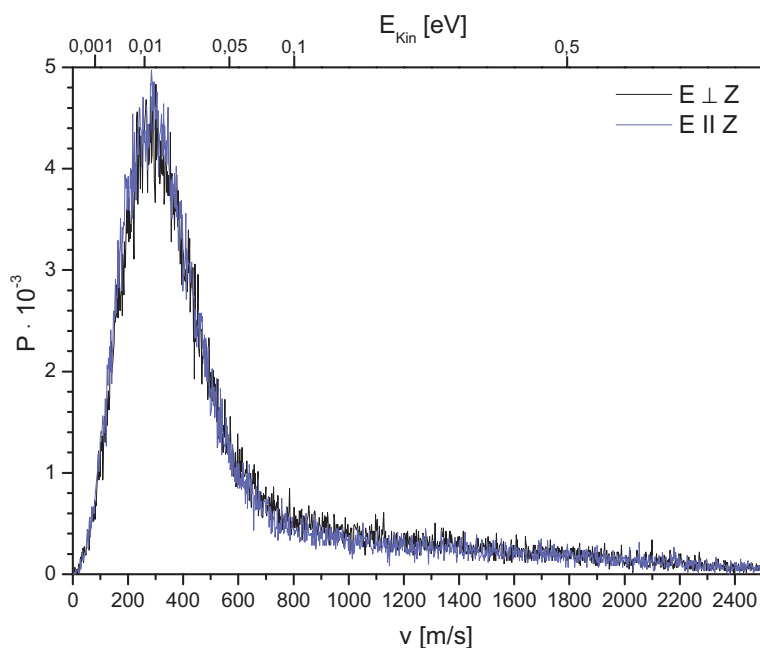


Abb. 4-44 **Geschwindigkeitsverteilungen $v=0$, beide Polarisierungen:** Vergleich der Geschwindigkeitsverteilungen für NO-Produkte im Schwingungszustand $v=0$ aus zwei Experimenten mit unterschiedlicher Lage des E-Vektors.

In beiden Fällen wird nach einem relativ schnellen Ansteigen der Besetzung ein Maximum durchlaufen, das bei einer Geschwindigkeit von 290 ms^{-1} liegt. Dieser Wert entspricht einer kinetischen Energie von 13 meV . Die Flanke zu höheren Geschwindigkeiten verläuft weniger steil. Nach Erreichen eines Wertes von ca. 700 ms^{-1} beginnt ein Regime, in dem die Besetzung nur langsam gegen einen Wert von Null geht. Die Übereinstimmung zwischen den Daten für die unterschiedlichen Polarisierungen ist sehr gut. Dies entspricht der Erwartung, da die Velocity Mapping-Technik die gesamte, dreidimensionale Verteilung untersucht und somit selbst im Fall eines stark anisotropen Prozesses für beide E-Orientierungen zu dem gleichen Ergebnis führen muss.

Abb. 4-45 zeigt ebenfalls die Geschwindigkeitsverteilungen für $v=0$, jedoch für unterschiedliche Rotationsniveaus des detektierten Stickstoffoxids. Die zur Detektion genutzten Absorptionspeaks resultieren aus einer Überlappung von Übergängen aus den Niveaus $J'' = 0,5 - 4,5$ beziehungsweise aus dem Übergang aus $J'' = 9,5$, wobei auch hier ein weiterer Übergang aus $J = 5,5$ angeregt wird. Dieser besitzt jedoch eine weitaus geringere Intensität und dürfte daher die gemessene Geschwindigkeit nur geringfügig beeinflussen. Zur besseren Übersicht ist die X-Achse im Bereich der signifikant besetzten Geschwindigkeiten gestreckt. Beide Verteilungen zeigen einen im Rahmen der Messgenauigkeit identischen Verlauf.

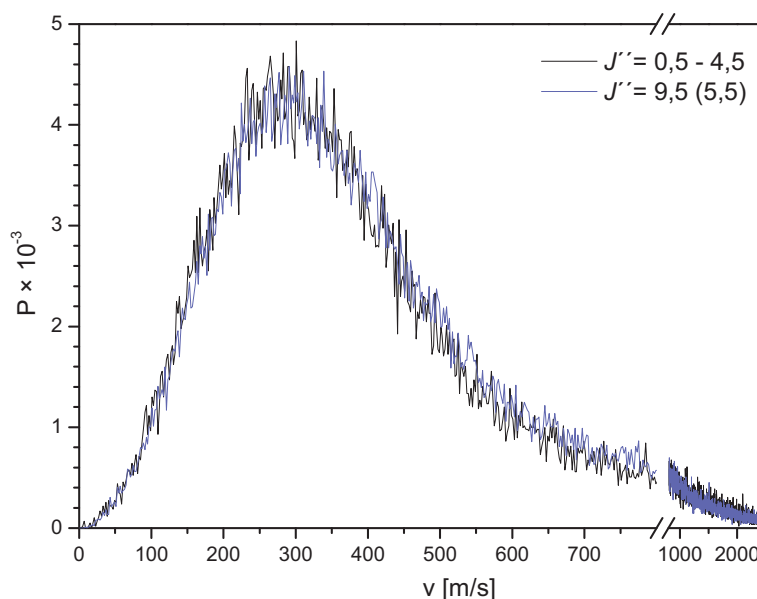


Abb. 4-45 **Geschwindigkeitsverteilungen $v=0$, $J = 4,5 / 9,5$** : Vergleich der Geschwindigkeitsverteilungen der NO-Produkte im gleichen Schwingungszustand ($v=0$), aber unterschiedlichen Rotationsniveaus. Die Geschwindigkeitsachse ist in zwei Bereiche mit unterschiedlicher Skalierung unterteilt.

Die Differenz zwischen den Energien der Rotationsniveaus

$$E_{rot}(J, v) = B_v \cdot \left[\left(J + \frac{1}{2} \right)^2 - 1 \right] - D_v \cdot \left[\left(J + \frac{1}{2} \right)^4 - \left(J + \frac{1}{2} \right)^2 + 1 \right] \quad (4.15)$$

beträgt mit einer Rotationskonstanten von $B_0 = 1,69607 \text{ cm}^{-1}$ und einer Zentrifugal-Dehnungskonstanten von $D_0 = 5,472 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ minimal ($J = 4,5 \leftrightarrow 9,5$) $\Delta E_{rot} = 127 \text{ cm}^{-1}$, also rund 17 meV. Dieser Betrag liegt über der kinetischen Energie des Maximums der Geschwindigkeitsverteilung. Daraus folgt, dass die Rotation von der Translation entkoppelt ist und die Energiedifferenz, die sich aus der unterschiedlichen Rotationsanregung ergibt, vom zweiten Produktmolekül aufgenommen werden muss. Da es sich dabei ebenfalls um ein NO-Molekül handelt und in der Geschwindigkeitsverteilung keine Moleküle mit hinreichend hoher kinetischer Energie auftreten, um die Energiebilanz zu erfüllen, muss dieses in einem höheren Schwingungszustand gebildet werden. Die Geschwindigkeitsverteilung für $v = 4$, wie sie in Abb. 4-46 abgebildet ist, weist wiederum ein Maximum bei einer relativ geringen Geschwindigkeit ($\sim 310 \text{ ms}^{-1}$) auf. Allerdings tritt hier eine im Vergleich zu $v = 0$ stärkere Besetzung bei höheren Geschwindigkeiten auf. Es zeigt sich, dass der Ursprung dieses Phänomens in der im Vergleich zu $v = 0$ benutzten, höheren Energie des Dissoziationslaser

liegt. Der Effekt tritt erst bei höheren Schwingungszuständen in Erscheinung, da die für deren Anregung kleineren Franck-Condon-Faktoren im Experiment unter anderem durch eine höhere Energie des Excimer-Lasers kompensiert worden.

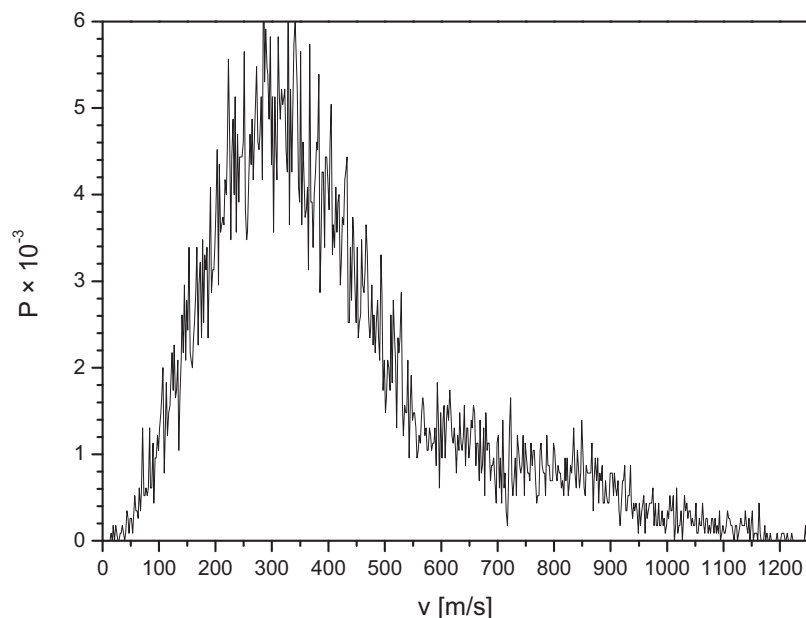


Abb. 4-46 **Geschwindigkeitsverteilungen $v=4$, A:** Verteilung der Geschwindigkeiten für NO-Moleküle im Schwingungszustand $v=4$. Die Energie des Dissoziationslasers liegt dabei über typischen Werten für Experimente mit NO($v=0$).

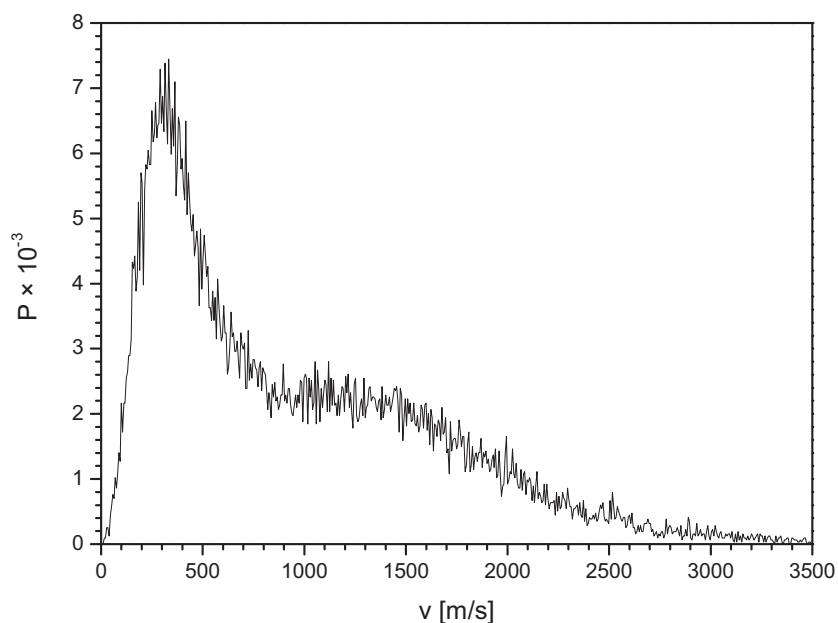


Abb. 4-47 **Geschwindigkeitsverteilungen $v=4$, B:** NO-Geschwindigkeitsverteilung mit einer im Vergleich zu Abb. 4-46 nochmals gesteigerten Pulsenergie des Dissoziationslasers.

Die nähere Untersuchung dieses Phänomens zeigt, dass mit zunehmender Energie des Dissoziationslasers ein zweiter Peak in einem Geschwindigkeitsbereich zwischen rund 1000 und 3000 ms^{-1} auftritt (s. Abb. 4-47). Dieser zweite Peak ist ausschließlich von der Energie des Dissoziationslasers abhängig. Es sei darauf hingewiesen, dass die Ionen trotz der anzunehmenden nicht-resonanten Erzeugung durch ihre Flugzeit als NO zu identifizieren sind.

Experimente ohne Beteiligung des Nachweislasers zeigen, dass bei überdurchschnittlichen Werten für die Pulsenergie des Dissoziationslasers eine ähnliche Geschwindigkeitsverteilung erhalten wird. Diese Experimente werden dadurch erschwert, dass bei hohen Energien auch NO-Ionen aus dem Hintergrund erzeugt werden können. Diese treten zwar auf der Laserachse auf, da sie nicht aus dem Molekularstrahl stammen, können jedoch trotzdem nicht wie üblich vom eigentlichen Signal abgetrennt werden, da die nun auftretenden "schnellen" NO-Moleküle eine genügend hohe Geschwindigkeit besitzen, um die Molekularstrahlgeschwindigkeit zu kompensieren und somit mit den Hintergrund-Ionen überlappen. Um diese Fehlerquelle auszuschließen, wurden bei der in Abb. 4-48 dargestellten Geschwindigkeitsverteilung nur Geschwindigkeitsvektoren berücksichtigt, deren Y-Komponente einen positiven Wert aufweist. Anschaulich bedeutet dies, dass nur die Halbkugel der Verteilung untersucht wurde, die "downstream" vom Molekularstrahl auftritt. Die auf diese Weise erhaltene Geschwindigkeitsverteilung weist zwei deutlich getrennte Maxima bei ca. 320 ms^{-1} und 1590 ms^{-1} auf. Bei den Ionen des ersten Peaks handelt es sich um NO-Produktmoleküle im Schwingungszustand $v = 2$, die bei einer Wellenlänge von 193,3 nm mittels des $D(v=1) \leftarrow A(v=2)$ -Übergangs resonant ionisiert werden können^[97]. Der Besetzung der Geschwindigkeiten zeigt eine gute Übereinstimmung mit den oben vorgestellten Daten. Der zweite, bei höheren Geschwindigkeiten liegende Peak tritt in den Experimenten, die mit relativ geringer Dissoziationslaserenergie und einem resonanten Nachweis durch den Farbstofflaser durchgeführt wurden, nicht auf. Da die direkte Dissoziation von N_2O nach (VII) bei einer Wellenlänge von 193 nm energetisch möglich ist, muss diese Möglichkeit trotz der erwießenmaßen äußerst geringen Quantenausbeute als dessen Ursprung in Betracht gezogen werden. Die für diesen Prozess notwendige Energie beträgt 4,92 eV, woraus sich bei einer Photonenenergie von 6,39 eV für die maximal zur Verfügung stehende Energie ein Wert von 1,47 eV ergibt. Im Fall von NO-Fragmenten, die sich im rovibronischen Grundzustand befinden, entspricht dies einer Geschwindigkeit von rund 1730 ms^{-1} . Die abfallende Flanke des beobachteten Peaks erreicht jedoch Werte von bis zu 2800 m/s. Die Besetzung dieser

Geschwindigkeitswerte kann somit nicht durch angenommene NO-Fragmente aus der direkten Dissoziation erklärt werden. Des Weiteren erlaubt die zur Verfügung stehende Energie von 1,47 eV eine Rotationsanregung der NO-Moleküle von $\nu = 0 - 5$. Die Untersuchungen bei den entsprechenden, in Resonanz stehenden Wellenlängen zeigten jedoch keine signifikante Besetzung der Geschwindigkeitsverteilung oberhalb von 800 ms^{-1} .

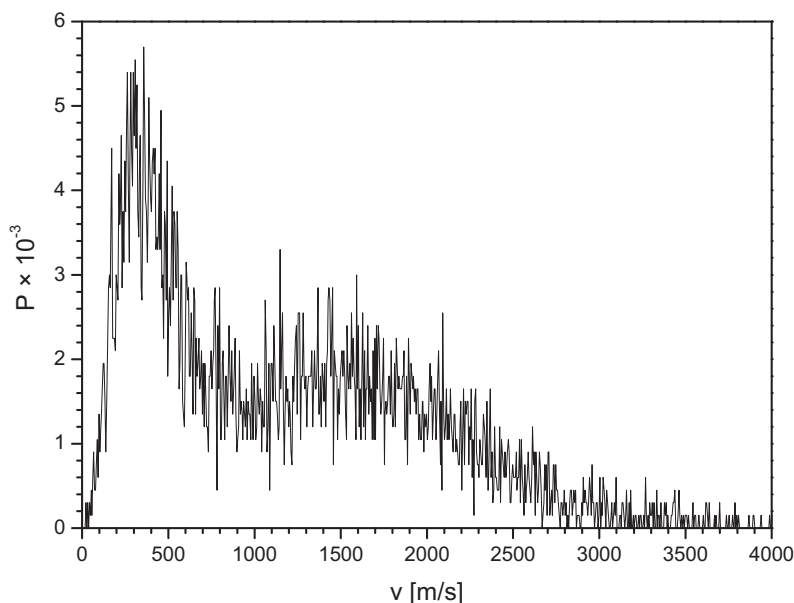


Abb. 4-48 **Geschwindigkeitsverteilung 193,3 nm:** Die dargestellte Geschwindigkeitsverteilung wurde aus 3D-Daten extrahiert, die ohne Beteiligung des Nachweislasers aufgenommen worden sind.

Es zeigt sich, dass für die korrekte Interpretation der Geschwindigkeitsverteilungen für Reaktionsprodukte eine andere Vorgehensweise als im Fall einer Dissoziation gewählt werden muss. Im Fall von Dissoziationsprozessen liegt der Startpunkt aller Geschwindigkeitsvektoren im Fokus des Lasers und die Geschwindigkeitsverteilung ergibt sich direkt aus der Verteilung der Vektorbeträge. Im Fall einer Reaktion tritt jedoch zusätzlich eine Schwerpunktschwindigkeit auf, die den Ursprung der Produktvektoren aus dem Laserfokus verschiebt. Die Lage der Schwerpunktschwindigkeit wird im Experiment durch die Anisotropie der die Reaktion initiiierenden Photodissoziation bestimmt. Im vorliegenden Fall lassen sich die beiden Maxima der beobachteten Geschwindigkeitsverteilung durch die nicht weit von der Isotropie abweichende Dissoziation des Precursors N_2O sowie einer anzunehmenden Vorwärts-/Rückwärtsstreuung der Reaktionsprodukte erklären.

Zur Veranschaulichung sei zunächst ein einzelnes Dimer (N_2O)₂ angenommen, welches eine Orientierung im Raum besitzt, aus der eine parallele Ausrichtung des Übergangsdipolmoments eines der beiden Monomere zum E-Vektor des Dissoziationslasers resultiert. Die durch diese Lage sehr wahrscheinliche Anregung des Monomers führt zur Dissoziation und damit der Bildung eines Sauerstoffatoms im Zustand ¹D. Es sei weiterhin angenommen, dass die Orientierung von \vec{v}_O zu einer reaktiven Wechselwirkung mit dem zweiten Monomer führt. Andere Orientierungen treten zwar auf, werden im Experiment jedoch nicht beobachtet und beeinflussen das Ergebnis somit nicht. Der Geschwindigkeitsvektor des Schwerpunkts \vec{v}_{cm} ergibt sich, da sich das N_2O -Molekül in Ruhe befindet, alleine aus \vec{v}_O sowie dem Massenverhältnis O / N_2O . Nach erfolgter Reaktion bewegen sich die beiden NO-Produkte mit den Geschwindigkeitsvektoren \vec{u}_{NO} bzw. $\vec{u}_{NO'}$. Aufgrund der Impulserhaltung besitzen diese im Schwerpunktssystem den gleichen Betrag, liegen jedoch antiparallel zueinander. Im Grenzfall der exakten Vorwärts-/Rückwärtsstreuung liegen die Vektoren \vec{v}_{NO} und $\vec{v}_{NO'}$, die sich aus der Addition des jeweiligen Vektors \vec{u} mit \vec{v}_{cm} ergeben, parallel bzw. antiparallel zu \vec{v}_O . Übersteigt der Betrag von \vec{u}_{NO} den des Schwerpunktsvektors \vec{v}_{cm} , ergibt sich im Laborkoordinatensystem ein negativer Wert, der im Rahmen der Auswertung prinzipiell nicht existiert. Statt des tatsächlichen Geschwindigkeitsvektors wird als Geschwindigkeitsvektor der Betrag von $\vec{v}_{cm} - \vec{u}_{NO}$ beobachtet. Erweitert man dieses Modell auf die tatsächlich beobachtete Verteilung im dreidimensionalen Raum, zeigt sich, dass die zu erwartende starke Besetzung bei Werten von $v \rightarrow 0$ aufgrund der Integration bei konstantem Radius nicht auftritt. Die daraus folgende Verzerrung der Geschwindigkeitsverteilung erschwert die Bestimmung der Verteilung von \vec{u}_{NO} . Die sich daraus ergebende Unsicherheit bei der Bestimmung von E_{Kin} wirkt sich jedoch nicht signifikant auf die aufzustellende Energiebilanz aus (s. 4.2.9).

4.2.8 Druck- und Trägergasabhängigkeit

Obwohl sich die beobachteten relativ geringen Geschwindigkeiten der Produkte im Laborkoordinatensystem, wie im vorhergehenden Kapitel erläutert, sehr gut mit dem Modell einer Vorwärts/Rückwärtsstreuung erklären lässt und diese Interpretation zusätzlich durch die nicht-resonant bestimmten, höheren Produktgeschwindigkeiten gestützt wird, müssen, auch aufgrund der zunächst ungewöhnlich erscheinenden, niedrigen Rotationsanregung zwei weitere mögliche Ursachen ausgeschlossen werden. So ist es vorstellbar, dass die Produkte entweder nach erfolgter Reaktion aufgrund einer zu hohen globalen Dichte im Molekular-

strahl durch Stöße relaxieren oder dass die Reaktion nicht in einem isolierten Reaktionspaar, sondern in Clustern $(\text{N}_2\text{O})_2 \cdot \text{X}_n$ mit $\text{X} = \text{He}, \text{Ar}, \text{N}_2\text{O}$ erfolgt. Die Existenz von größeren Clustern könnte zu zwei Effekten führen: Lokal, das heißt, in unmittelbarer Umgebung des Reaktionsortes würde, trotz eines im Durchschnitt wesentlich geringeren Wertes, Dichten vorliegen, die keine stoßfreien Bedingungen garantieren und somit die Relaxation durch Stöße möglich machen würden. Der zweite Effekt bestünde in der Möglichkeit, dass der Reaktionsprozess durch die Wechselwirkungen mit den nicht direkt an der Reaktion beteiligten Cluster-Komponenten beeinflusst wird und somit als Dreikörperprozess betrachtet werden muß. Diese Beeinflussung ist jedoch aufgrund der typischerweise sehr geringen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Monomeren eines Van-der-Waals-Moleküls eher unwahrscheinlich. Da sich die im Folgenden vorgestellten Untersuchungen jedoch auf das grundsätzliche Auftreten von relaxierenden Stößen beziehen, ist eine Unterscheidung zwischen den Ursachen globale oder lokale Dichte nicht notwendig.

Für die Dichte innerhalb des Molekularstrahls ist neben den schon genannten Größen Stagnationsdruck p_0 , Düsenöffnungsdurchmesser d und Entfernung zwischen Probevolumen und Düsenöffnung x_p der Expansionswinkel α entscheidend. Da dieser experimentell nur schwer zugänglich ist, sind die absoluten Dichten in Molekularstrahlexperimenten im Allgemeinen nicht bekannt. Im vorliegenden Fall kann die Wahrscheinlichkeit für Stoßrelaxation der Produkte jedoch aufgrund einer einfachen Überlegung abgeschätzt werden. Dabei zieht man Nutzen aus der Tatsache, dass neben der "intramolekularen" Reaktion im Reaktandenpaar auch die "intermolekulare" Reaktion zwischen isolierten N_2O -Molekülen stattfinden kann. Liegt die mittlere freie Weglänge aufgrund einer zu hoher Dichte unter dem Radius des Molekularstrahls, so dass in einem Reaktions- oder Dissoziationsprozess gebildete Produkte mit anderen Teilchen stoßen, muss im Fall eines unverdünnten N_2O -Strahls auch die intermolekulare Reaktion zu beobachten sein. Dem steht die reproduzierbare Beobachtung gegenüber, dass das NO-Signal unabhängig von der Art des Trägergases erst bei einem Stagnationsdruck oberhalb von 200 kPa zu detektieren ist. Dieses auch in Abb. 4-50 dargestellte Schwellenverhalten deutet auf hin, dass die Dimerbildung erst oberhalb der aus diesem Druck resultierenden Dichte im Bereich der Düsenöffnung einsetzt. Eine andere Erklärung besteht in der Kombination der für reines N_2O zu erwartenden quadratischen Abhängigkeit von der N_2O -Teilchendichte (Dissoziation / Reaktion) mit einer unvermutet hoch liegenden Detektionsgrenze. Allerdings ist schon in Abb. 4-49 zu erkennen, dass die mit zunehmendem Druck vermehrt auftretenden NO-Ionen ein TOF-Profil bilden, das dem aus Experimenten mit

verdünnten Molekularstrahlen entspricht und somit auf die intramolekulare Reaktion schließen läßt.

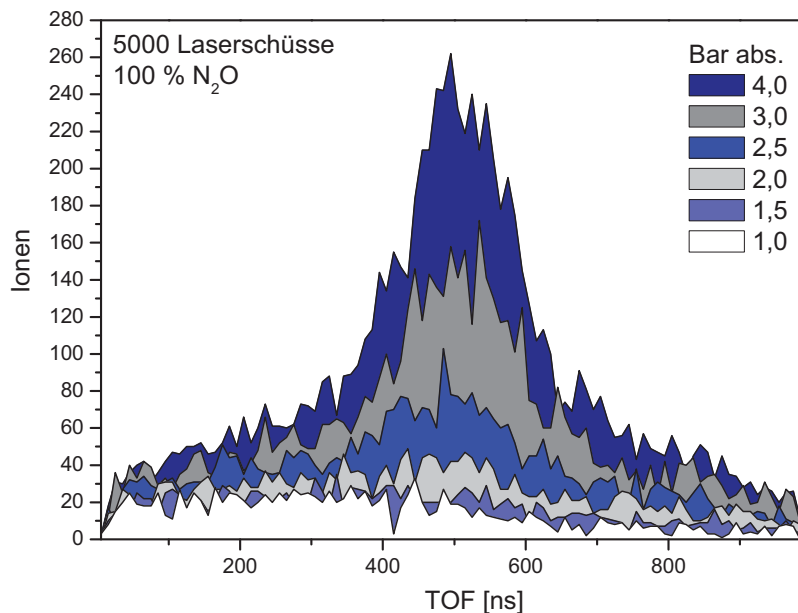


Abb. 4-49 **Druckabhängigkeit des NO-Signals:** Auftragung der detektierten Ionen gegen ihre Flugzeit bei verschiedenen Stagnationsdrücken p_0 . Die Experimente wurden mit reinem N_2O und einer konstanten Anzahl an Laserschüssen durchgeführt.

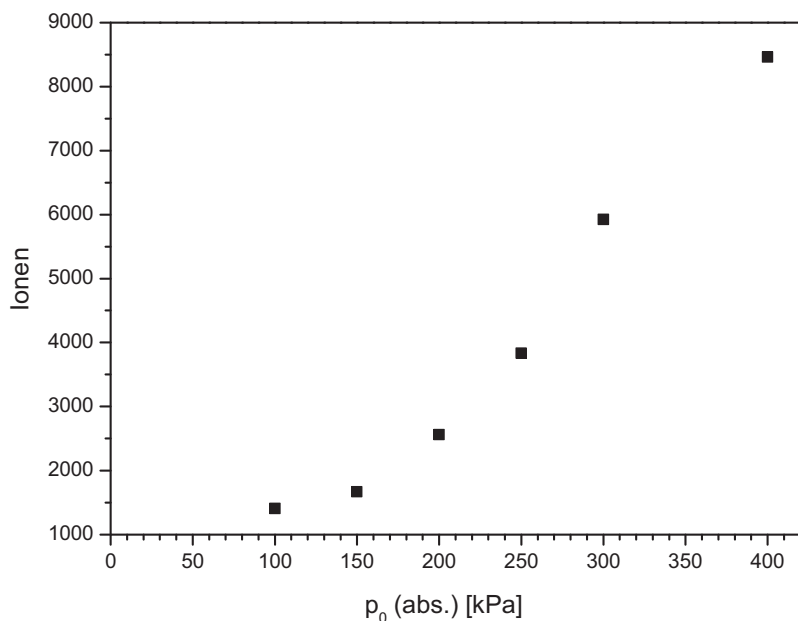


Abb. 4-50 **Druckabhängigkeit des NO-Signals II:** Die aufgetragene Ionenanzahl ergibt sich über die Integration über den gesamten Flugzeitbereich aus Abb. 4-49.

Unter der Annahme, dass der Verlauf in Abb. 4-50 aus der Druckabhängigkeit der intermolekularen Reaktion folgt, sollten die entsprechenden Geschwindigkeitsverteilungen deutlich von denen der Cluster-Reaktion abweichen. Dies ist, wie in Abb. 4-51 gezeigt, nicht der Fall. Vielmehr zeigt die für reines N_2O bestimmte Geschwindigkeitsverteilung eine sehr gute Übereinstimmung mit den Daten für 5 % Distickstoffoxid in Helium beziehungsweise Argon. Des Weiteren kann die Tatsache, dass der im Fall verdünnter Molekularstrahlen ebenfalls beobachtete Schwellenwert von 200 kPa nur unter der Annahme erklärt werden, dass bei diesen Druckverhältnissen die Zahl der Drei-Körper-Stöße ausreicht, um eine signifikante Anzahl von Dimeren zu bilden. Eine für die obige Erklärung vorausgesetzte Detektionsgrenze muss aufgrund der Konzentration von 5 % N_2O unterschritten sein. Der daraus zwingend folgende Schluss, dass das beobachtete NO-Signal der Reaktion des Reaktandenpaars zuzuordnen ist und somit die intermolekulare Reaktion nicht erfolgt, kann als Bestätigung stoßfreier Bedingungen angesehen werden.

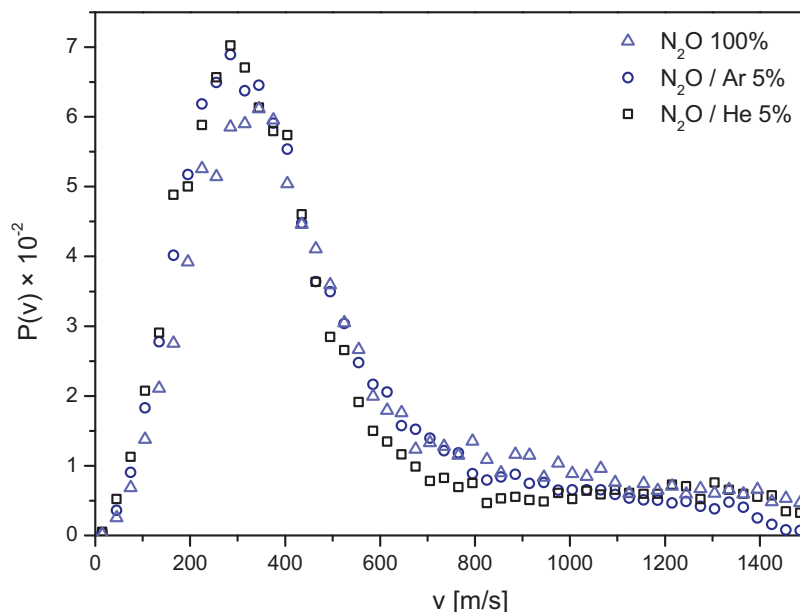


Abb. 4-51 **Geschwindigkeitsverteilung mit verschiedenen Trägergasen:** Die ermittelten Geschwindigkeitsverteilungen für NO-Produkte im Schwingungszustand $v''=0$ sind unabhängig vom eingesetzten Trägergas.

Die in Abb. 4-51 dargestellten Ergebnisse können auch hinsichtlich einer möglichen Bildung von höheren bzw. gemischten Clustern $(\text{N}_2\text{O})_2 \cdot \text{X}_n$ ($\text{X} = \text{N}_2\text{O}/\text{Ar}/\text{He}$) diskutiert werden: Aufgrund der verschieden stark ausgeprägten Stabilisierungsenergien der hypothetischen Cluster

ist zu erwarten, dass bei gleichen experimentellen Bedingungen unterschiedliche Clustergrößenverteilungen auftreten. Insbesondere Helium-Cluster können, bedingt durch die geringe Wechselwirkungsenergie zwischen den Monomeren von max. $0,15 \mu\text{eV}^{[98]}$ ($\approx 14 \text{mJ mol}^{-1}$), üblicherweise nur unter extremen Bedingungen erzeugt werden. Schon vor diesem Hintergrund kann eine Einlagerung eines N_2O -Dimers in einen Helium-Cluster als sehr unwahrscheinlich angesehen werden. Doch selbst unter der Annahme, dass gemischte $\text{N}_2\text{O}/\text{X}$ -Cluster unter den experimentellen Bedingungen existieren, muss deren durchschnittliche Größe im Fall von Helium deutlich kleiner sein als für die anderen Trägergase. Da die Geschwindigkeitsverteilungen jedoch für alle drei Gase sehr ähnlich sind, kann nur der Schluss gezogen werden, dass unter den gewählten Bedingungen ausschließlich das N_2O -Dimer vorliegt.

Obwohl schon die vorhergehende Überlegung auch die Existenz von höheren Clustern $(\text{N}_2\text{O})_N$ ($N > 2$) ausschließt, wurden zusätzlich Experimente mit einem direkteren Zugang zu dieser Fragestellung durchgeführt. Unter der Annahme, dass das Maximum der Größenverteilung N oberhalb von $N = 2$ liegt, ist es vorstellbar, dass sich das beobachtete NO-Signal integral aus den Reaktionsprodukten aus Clustern verschiedener Größen $N > 2$ zusammensetzen. Obwohl das Maximum der Verteilung bei steigendem Druck den Wert $N = 2$ durchlaufen muss, besteht die Möglichkeit, dass die Produktausbeute der Dimer-Reaktion unterhalb des experimentellen Detektionslimits liegt und somit der mit einem solchen Maximum bei $N=2$ korrespondierende Druck im Experiment unwissentlich überschritten wird. Um diese Hypothese zu untersuchen, wurden Experimente mit einer stark verringerten Distanz zwischen Molekularstrahlquelle und Nachweisort x_p durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde die üblicherweise in der Jetkammer befindliche Molekularstrahldüse in die Spektrometerkammer integriert. Indem zusätzlich auf den Einsatz eines Skimmers verzichtet wurde, konnte x_p von 250 mm auf 50 mm verringert werden, wodurch sich eine am Nachweisort um den Faktor 25 erhöhte Dichte ergibt. Die damit ebenfalls um diesen Faktor verstärkte Produktausbeute ermöglicht es, die druckabhängige Untersuchung trotz eines (hypothetischen) Detektionslimits mit erhöhter Sensitivität durchzuführen. Allerdings können entsprechende Experimente aufgrund der Verwendung eines freien Strahls und der damit verbundenen starken Erhöhung des Hintergrunds nicht orts aufgelöst durchgeführt werden. Die Detektion und Identifizierung von NO-Ionen ist jedoch problemlos anhand des TOF-Signals möglich. Neben dem NO-Peak bei einer Flugzeit von $3,6 \mu\text{s}$ tritt noch eine weitere Verteilung auf, deren Mittelpunkt bei ca.

3,45 μs liegt. Die damit korrespondierende Masse von 28 amu lässt auf nicht-resonant ionisiertes N_2 aus der Photodissoziation von N_2O schließen.

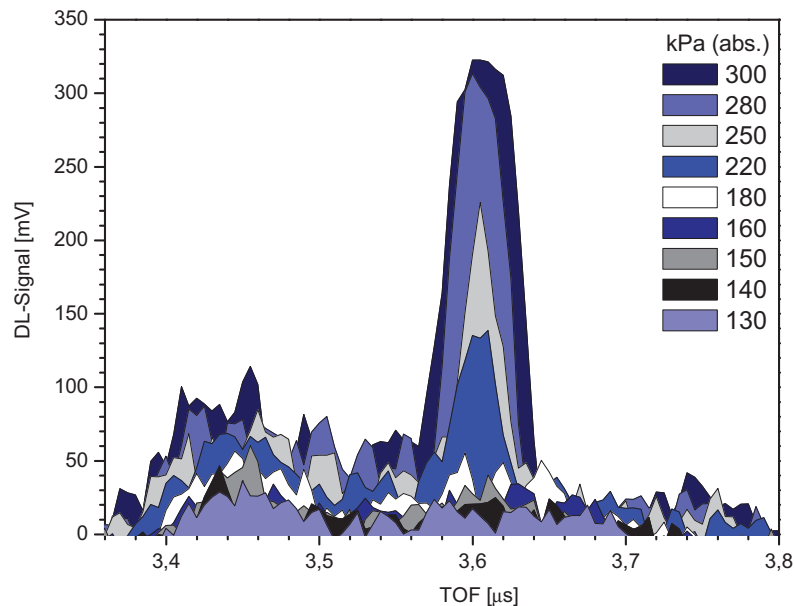


Abb. 4-52 **TOF-Profile $x_p = 50\text{mm}$** : TOF-Profile für verschiedene Stagnationsdrücke p_0 bei einer konstanten Anzahl an Laserschüssen. Die Distanz Molekularstrahldüse - Probevolumen betrug $\Delta x = 50\text{ mm}$. Es wurde kein Skimmer verwendet.

Aufgrund des relativen starken Hintergrunds lassen sich die in Abb. 4-52 dargestellten Daten nur bedingt quantitativ auswerten. Jedoch zeigt sich für NO auch hier das schon beobachtete Schwellenverhalten hinsichtlich des gewählten Stagnationsdrucks p_0 . Im Gegensatz zu dem N_2 -Peak, der schon im Bereich von 100 bis 180 kPa anwächst, ist im Fall der NO-Ionen erst oberhalb von 180 kPa eine deutliche Zunahme erkennbar. Unter Berücksichtigung, dass bei diesem Experiment am Nachweisort eine 25fachen höhere Dichte vorliegt, kann die Beobachtung, dass der Schwellenwert mit dem aus der zuvor beschriebenen Untersuchung übereinstimmt, nur durch eine an diesem Punkt einsetzende Dimerbildung erklärt werden. Ebenso zeigt die in Abb. 4-53 gegebene Gegenüberstellung der für die beiden Abstände ($x_p = 250$ bzw. 50 mm) ermittelten Druckabhängigkeiten eine sehr gute Übereinstimmung. Die Darstellung der druckabhängigen Signalstärke für N_2 in Abb. 4-54 bestätigt hingegen die, unter der Annahme der Dissoziation als Quelle, erwartete lineare Korrelation.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass durch die Ergebnisse der hier beschriebenen Untersuchung die Beeinflussung der Messergebnisse sowohl durch Stoßrelaxation als auch

durch die Existenz von Clustern des Typs $(\text{N}_2\text{O})_{n>2}$ beziehungsweise $(\text{N}_2\text{O})_2 \cdot \text{X}_N$ ($\text{X} = \text{Ar}/\text{He}$) auszuschließen ist.

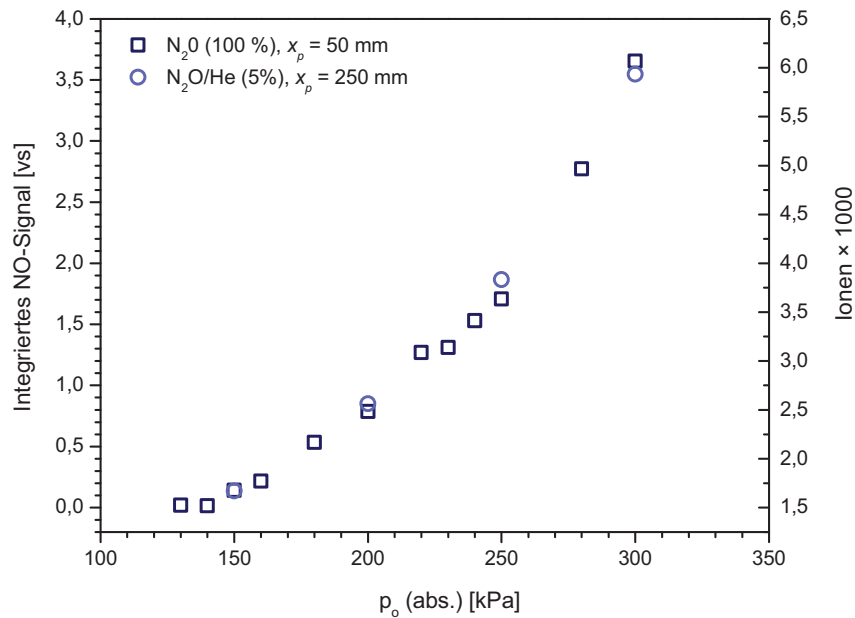


Abb. 4-53 **Druckabhängigkeit NO, $x_p = 50/250$ mm:** Vergleich der Abhängigkeit des NO-Signals vom Stagnationsdruck p_0 bei zwei verschiedenen Werten von x_p . Im Fall von $x_p = 50$ ist das über das Zeitfenster integrierte DL-Signal, für $x_p = 250$ mm die Anzahl der im Zeitfenster detektierten Ionen aufgetragen.

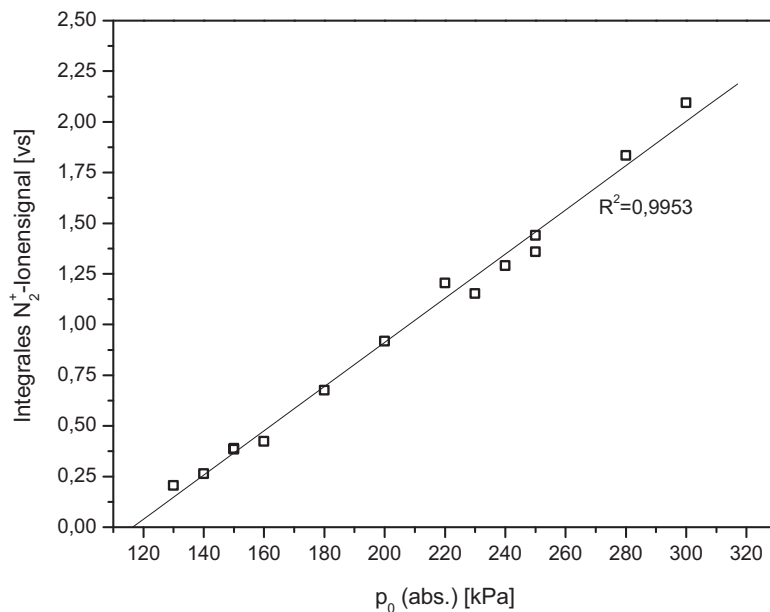
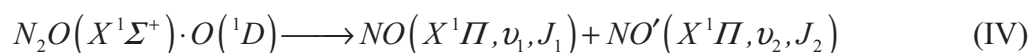
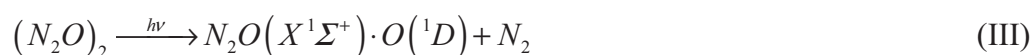


Abb. 4-54 **Druckabhängigkeit N_2 :** Das integrierte DL-Signal zeigt eine lineare Abhängigkeit von dem gewählten Stagnationsdruck p_0 . Dies unterstützt die Annahme, dass es sich bei den N_2 -Molekülen um Produkte der N_2O -Photodissoziation handelt.

4.2.9 Reaktionsmechanismus

Die Ergebnisse der in den vorhergehenden Kapiteln beschriebenen Untersuchungen geben eindeutige Hinweise auf den Mechanismus der Reaktion. Insbesondere die Geschwindigkeitsverteilungen der NO-Produkte sowie deren beobachtete geringe Rotationsanregung ermöglichen es, die tatsächlich nur durch die Quantenmechanik exakt zu beschreibenden Prozesse durch ein klassisches Modell anzunähern. So lässt sich insbesondere aus der experimentell bestimmten hohen Besetzung niedriger Schwingungszustände sowie den Hinweisen auf ein zweites Maximum in der Geschwindigkeitsverteilung, die Produkten in hohen Vibrationszuständen zuzuordnen sind, der Schluss ziehen, dass die intramolekulare Reaktion



über einen "Stripping"-Mechanismus verläuft. Dies lässt sich gut mit der "constrained geometry" des Reaktandenpaars erklären: Wie in 4.2.2 beschrieben, nehmen die beiden Monomere eines N_2O -Dimers eine parallele, zueinander verschobene Orientierung ein, wobei die Sauerstoffatome aufgrund der in den Monomeren vorliegenden Partialladungen (s. Abb. 4-17) in entgegengesetzte Richtungen zeigen. Alle bisher veröffentlichten Untersuchungen (s. 4.2.1) bezüglich der Anisotropie bzw. der Dynamik des Photodissoziationsprozesses von N_2O kommen zu dem Ergebnis, dass das $O(^1D)$ -Fragment das Molekül unter einem Winkel von $45-50^\circ$ zur ursprünglichen Molekülachse verlässt. Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass der angeregte Zustand gewinkelt ist. Somit hängt der effektive Stoßwinkel von der Lage des dissozierenden Monomers ab. Da die zum Erreichen des energetisch günstigsten Winkel ausgeführte Beugeschwingung symmetrisch verläuft und die stabilisierenden Wechselwirkungen zwischen den beiden Monomeren aufgrund der ebenfalls symmetrisch verteilten Partialladungen sehr gering ist, reduziert sich der effektive Winkel zwischen dem $O(^1D)$ -Geschwindigkeitsvektor und der Molekülachse des zweiten, nicht dissozierenden Monomer auf einem Wert von 25° .

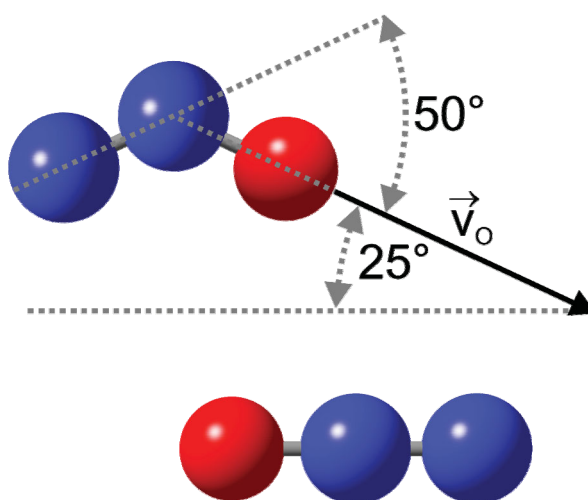


Abb. 4-55 **Effektiver Stoßwinkel:** Der Winkel zwischen dem Geschwindigkeitsvektor des $O(^1D)$ -Fragments und der Molekülachse des zweiten N_2O -Monomers ergibt sich aus dem β -Parameter des Zerfalls sowie der Orientierung des angeregten, gewinkelten Moleküls.

Aufgrund der relativen Orientierung des O-Geschwindigkeitsvektors zum zweiten N_2O -Molekül ist die reaktive Wechselwirkung mit dem terminalen Stickstoffatom im Vergleich zum innen liegenden Stickstoff begünstigt. Die dabei entstehende Bindung zwischen O und N führt zu der Bildung eines NO-Moleküls, das im Folgenden als "neues" NO' bezeichnet wird. Im Gegensatz dazu bleibt die Bindung, die schon im N_2O -Molekül zwischen N und O existiert, im "alten" NO erhalten. Die Bindungsenergie des Übergangszustands $(NO)_2$ ist mit $86 \text{ meV}^{[99]}$ sehr gering. Das entsprechende Minimum auf seiner Hyperpotentialfläche wird daher nur sehr schwach ausgeprägt sein. Es ist daher zu erwarten, dass die PES der Reaktion, insbesondere in Anbetracht der sehr starken Exothermizität $\Delta H_f^0 = -342,6 \text{ [61]}$, attraktiv ist. In einem solchen Fall wird die Reaktionsenthalpie typischerweise in einem frühen Stadium der Annäherung freigesetzt und die Trajektorien auf der Hyperpotentialfläche durchlaufen das Gebiet der Wechselwirkungen aller vier Atome sehr schnell. Anders ausgedrückt bedeutet dies, dass die Lebensdauer des Übergangszustands sehr kurz ist und somit eine interne Energieumverteilung praktisch nicht stattfinden kann. Die Folge davon ist, dass der Großteil der zur Verfügung stehenden Energie ausschließlich im "neuen" NO' lokalisiert ist, während das "alte" NO nur als Betrachter fungiert. Aufgrund der zwar kurzen, aber doch endlichen Lebensdauer wird die intramolekulare Schwingungsenergieumverteilung (IVR) allerdings

nicht vollständig unterbunden, so dass auch einige "alte" NO-Moleküle die Reaktion schwingungsangeregt verlassen können.

Obwohl kinematische Betrachtungen die tatsächlich stattfindenden Vorgänge oft nur unzureichend beschreiben, lassen sich doch einige Phänomene durch eine solche Modellvorstellung gut erklären: Durch die frühe Freisetzung der Reaktionsenthalpie während der Wechselwirkung des Sauerstoffatoms mit dem terminalen Stickstoffatom bleibt das "alte" NO-Produkt von der Reaktion relativ unbeeinflusst. In diesem Zusammenhang ist auch zu beachten, dass der Abstand zwischen den Elektronen der N-N-Bindung und dem sich unter einem, relativ zu dieser Bindung betrachtet, steilen Winkel annähernden Sauerstoffatom sehr gering ist und die Umverteilung der Elektronendichte deshalb sehr schnell erfolgen kann. Im kinematischen Modell ist aufgrund der sehr früh ausgebildeten Wechselwirkung außerdem zu erwarten, dass der sich auf dem Annäherungswinkel ergebende Drehimpuls auf das "neue" NO'-Fragment übertragen wird, während das aufgrund der Impulserhaltung rückwärts gestreute "alte" NO davon nur wenig beeinflusst wird. Die sich dabei ergebende Verteilung des Streuwinkels ist ebenfalls aufgrund des relativ stark fixierten Stoßwinkels vergleichsweise schmal. Als Folge dieses "Stripping"-Mechanismus besitzen die hoch vibrations- und moderat rotationsangeregten, "neuen" NO-Moleküle einen Geschwindigkeitsvektor in Richtung der Schwerpunktschwindigkeit, während sich die "alten", rotatorisch und vibronisch kalten NO-Moleküle entgegen des Schwerpunktvektors bewegen.

In der in Abb. 4-56 dargestellte Produktgeschwindigkeitsverteilung kann klar zwischen den neu gebildeten und den schon im N₂O vorhandenen NO-Moleküle unterschieden werden. Die das angreifende Sauerstoff enthaltene NO'-Moleküle weisen, da sie vorwärts gestreut werden, eine Laborgeschwindigkeit auf, die sich aus der Summe der Schwerpunkts- (\vec{v}_{cm}) und der Produktgeschwindigkeit ($\vec{u}_{NO'}$) ergibt. Die "alten" NO-Moleküle werden hingegen rückwärts gestreut, woraus folgt, dass sich ihre Laborgeschwindigkeitsvektoren aus der Differenz von \vec{v}_{cm} und \vec{u}_{NO} ergeben, was für den Fall $\vec{u}_{NO} > \vec{v}_{cm}$ auch in "negativen" Laborgeschwindigkeiten resultieren kann.

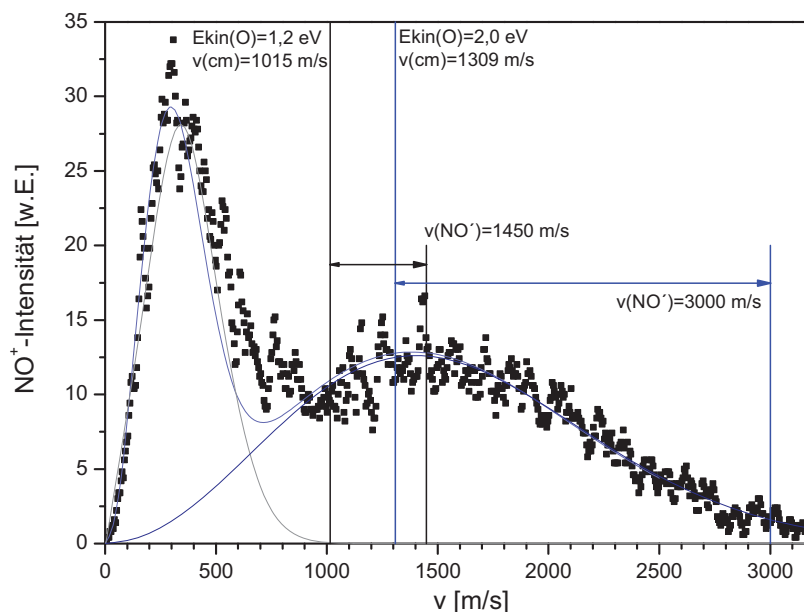


Abb. 4-56 **Analyse der Geschwindigkeitsverteilung:** Abbildung der sich aus der Vorwärts/Rückwärtsstreuung für das Laborkoordinatensystem ergebenden NO-Geschwindigkeitsverteilung. Die Ursache der deutlichen Unterschiede zwischen den beiden zu Grunde liegenden Verteilungen wird im Text erläutert.

Um die Unterschiede zwischen den Laborgeschwindigkeitsverteilungen für vorwärts beziehungsweise rückwärts gestreute Produkte (s. Abb. 4-56) verstehen zu können, müssen mehrere Faktoren berücksichtigt werden: Zum einen kann die Ionisation der vorwärts gestreuten NO-Moleküle nicht resonant erfolgen, da im Wellenlängenbereich des Nachweislasers keine Übergänge existieren, die es ermöglichen würden, hohe NO-Schwingungszustände zu ionisieren. Die gezeigte NO'-Geschwindigkeitsverteilung stellt also eine integrale Aufnahme über mehrere, höhere Schwingungszustände dar. Aufgrund der Energiebilanz sind die Translationsgeschwindigkeiten für gebildete Paare $\text{NO}(v_1)$ und $\text{NO}'(v_2)$ unterschiedlich, weshalb die integrale Bestimmung über mehrere v_2 verbreitert sein wird.

Ein weiterer Grund für die Unterschiede ergibt sich aus der Kombination von zwei Effekten, die sich insbesondere auf die Verteilung der rückwärts gestreuten NO-Moleküle auswirken: So erfolgt die Streuung in den seltensten Fällen unter einem Winkel von 0° bzw. 180° . Vielmehr wird der Streuwinkel eine Verteilung aufweisen, die sich sowohl bei der Vorwärts- als auch bei der Rückwärtsstreuung auf die resultierenden Laborgeschwindigkeitsvektoren auswirkt.

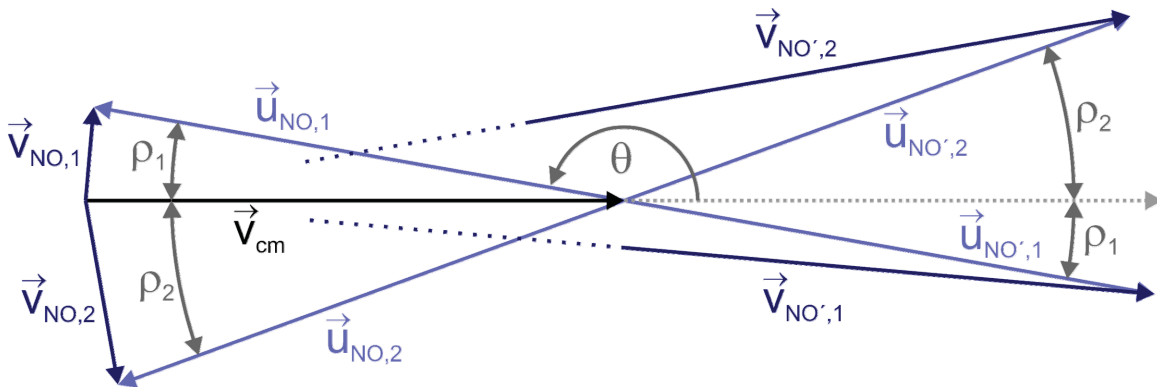


Abb. 4-57 **Auswirkungen des Streuwinkels auf die Laborgeschwindigkeit:** Konstruktion der Laborgeschwindigkeitsvektoren für die Vorwärts-(NO') und Rückwärtsstreuung (NO) unter der Annahme, dass die Produktgeschwindigkeit der Schwerpunktschwindigkeit entspricht. θ gibt dabei den absoluten und ρ den relativen Streuwinkel zur Vorzugsachse an.

Für den Fall $|\vec{u}_{NO}| = |\vec{v}_{cm}|$ ergeben sich die experimentell beobachtbaren Laborgeschwindigkeiten aus:

$$|\vec{v}_{NO}| = 2 \cdot \sin\left(\frac{\rho}{2}\right) \cdot |\vec{u}_{NO}| \quad (4.16)$$

$$|\vec{v}_{NO'}| = 2 \cdot \cos\left(\frac{\rho}{2}\right) \cdot |\vec{u}_{NO'}| \quad (4.17)$$

Betrachtet man die Differenz der sich daraus ergebenden Laborgeschwindigkeiten zu den theoretischen Werten für die ideale Vorwärts/Rückwärtsstreuung ($|\vec{v}_{theo}| = 0$ bzw. $2|\vec{v}_{cm}|$) in Abhängigkeit vom Streuwinkel ρ , zeigt sich, dass die Auswirkungen der Streuung für die rückwärts gestreuten NO-Produkte signifikant größer ist. Eine entsprechende Darstellung ist in Abb. 4-58 gegeben. Die Berechnung erfolgte mit Werten von $|\vec{u}_{NO}| = |\vec{v}_{cm}| = 1000 \text{ ms}^{-1}$. Für einen Streuwinkel von $\rho = 30^\circ$ ($\theta = 30^\circ$ bzw. 150°) beträgt die Abweichung zum Grenzfall ($\theta = 0^\circ$ bzw. 180°) für die Vorwärtsstreuung $\Delta v = 68 \text{ ms}^{-1}$, für die Rückwärtsstreuung hingegen $\Delta v = 518 \text{ ms}^{-1}$.

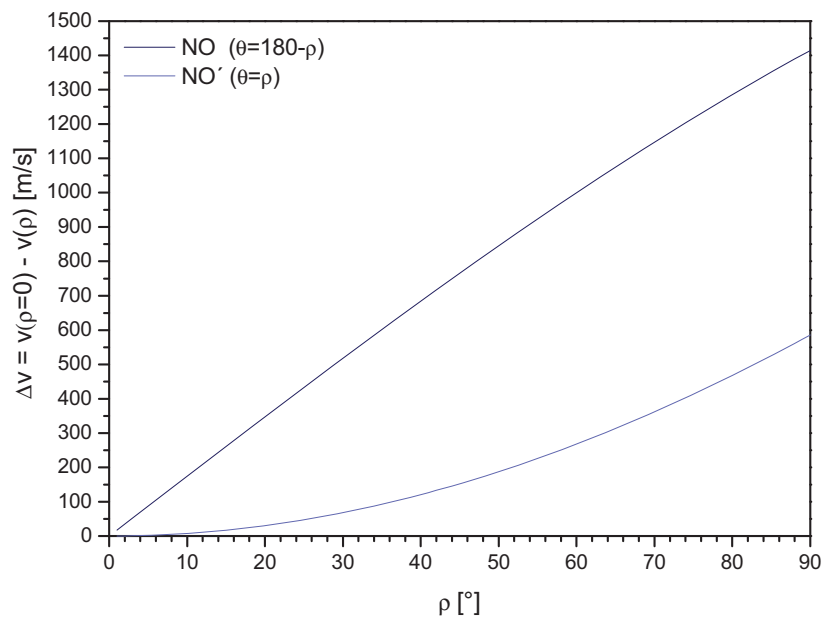


Abb. 4-58: **Abweichung von der idealen Vorwärts-/Rückwärtsstreuung:** Dargestellt ist die Winkelabhängigkeit der Abweichung vom Grenzfall der idealen Vorwärts-/Rückwärtsstreuung. Sowohl für die Schwerpunkts- als auch die Produktgeschwindigkeit wurde ein Wert von 1000 ms^{-1} angenommen.

Diese Transformation der Winkelverteilung in eine Geschwindigkeitsverteilung führt also zu einer Verteilung der gemessenen Laborgeschwindigkeiten auch für gleiche Produktgeschwindigkeiten \vec{u}_{NO} . Für die experimentell beobachtete Geschwindigkeitsverteilung hat dies aufgrund eines zweiten Effekts stärkere Auswirkungen als nur eine zusätzliche Verbreiterung der Verteilung: Die vom Stoßwinkel abhängige Abweichung des Detektionsortes für rückwärts gestreute Produkte führt zu einer "Homogenisierung" der Produktdichte um den Ursprung. Da die bei der Auswertung zum Einsatz kommenden Integrationsvolumina quadratisch vom Radius abhängen, hat dies zur Folge, dass die Zahl von Produkten mit einer Laborgeschwindigkeit von $|\vec{v}_{cm}| - |\vec{u}_{NO}| \rightarrow 0$ unterschätzt wird. Stattdessen ergibt sich ein Maximum in der Geschwindigkeitsverteilung, dessen Lage sowohl von der Winkel- als auch der Produktgeschwindigkeitsverteilung abhängt. Die Verteilung der Produktgeschwindigkeit hat außerdem eine zusätzliche Auswirkung: Produkte, die sich aufgrund $\vec{u}_{NO} > \vec{v}_{cm}$ über den Ursprung des Laborkoordinatensystems hinausbewegen, also eine im Laborkoordinatensystem negative Geschwindigkeit besitzen, werden bei der Detektion mit einem positiven Geschwindigkeitsvektorbetrag gewertet und tragen somit zu einer Überschätzung der Besetzung niedriger Geschwindigkeiten bei.

Um die bisher entwickelten Überlegungen und die Auswirkungen der weiter oben beschriebenen Effekte auf die experimentell beobachtbare Geschwindigkeitsverteilung zu verifizieren, wurden die Laborgeschwindigkeitsvektoren der rückwärts gestreuten NO-Produkte mit Hilfe der Monte-Carlo-Methode simuliert. In der ersten Simulation wurden als Startparameter lediglich eine Gauss-Verteilung der O(¹D)-Geschwindigkeitsvektoren (Erwartungswert $\mu = 3700 \text{ ms}^{-1}$, Standardabweichung $\sigma = 472 \text{ ms}^{-1}$ sowie eine Verteilung der Produktgeschwindigkeiten ($\mu = 1000 \text{ ms}^{-1}$, $\sigma = 250 \text{ ms}^{-1}$) verwendet, der Streuwinkel wird mit einem Wert von $\theta = 180^\circ$ konstant gehalten. Die sich ergebende Geschwindigkeitsverteilung (Abb. 4-59, $\theta = 180^\circ$) zeigt das erwartete Maximum bei $v = 0$, da im Laborkoordinatensystem Geschwindigkeitsvektoren mit einem negativen Betrag im Schwerpunktssystem nicht von $|\vec{v}_{NO}| > 0 \text{ ms}^{-1}$ unterschieden werden. Für die zweite Simulation wurden wiederum die genannten Geschwindigkeitsverteilungen sowie zusätzlich eine Verteilung des Streuwinkels von $P(\theta) \sim \cos(\theta)^{20}$ im Wertebereich von $90 \leq \theta \leq 180$ angenommen. Auch hier zeigt sich, dass die theoretischen Überlegungen durch die Simulation bestätigt werden: Die aus der Winkelverteilung resultierenden Abweichungen Δv führen dazu, dass das Maximum zu höheren Geschwindigkeiten verschoben wird. Dabei stimmt der aus verwendeten Verteilungsparametern resultierende Wert von $\hat{v} \approx 250 \text{ ms}^{-1}$ mit einer relativen Abweichung von 16 % gut mit dem Experiment überein.

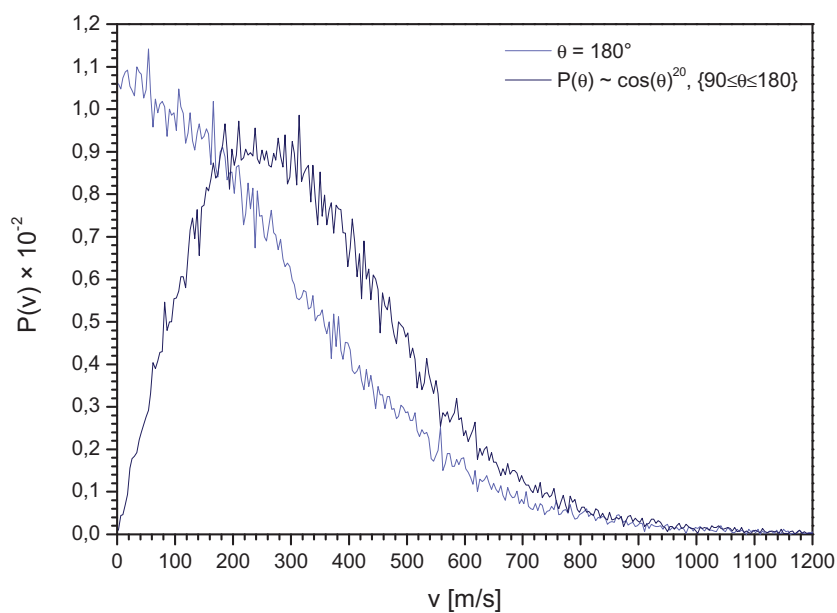


Abb. 4-59 **Simulierte Geschwindigkeitsverteilungen:** Darstellung der aus Monte-Carlo-Simulationen gewonnenen Laborgeschwindigkeitsverteilungen für rückwärts gestreute NO-Produkte.

Die Tatsache, dass die beobachtete Geschwindigkeitsverteilung aus der Faltung der Geschwindigkeitsverteilungen von \vec{v}_{cm} und $\vec{u}_{NO'}$ sowie einer Verteilung des Streuwinkels resultiert, erschwert die analytische Untersuchung der Daten erheblich. So sind insbesondere über die Form der Produktgeschwindigkeitsverteilung der Produkte Aussagen nur schwer möglich. Aus diesem Grund seien hier zwei markante Punkte herausgegriffen: Das Maximum der NO'-Verteilung bei einer Laborgeschwindigkeit von 1450 ms^{-1} muss sich aus der Addition der wahrscheinlichsten Schwerpunktschwindigkeit ($\vec{v}_{cm} = 1015 \text{ ms}^{-1}$) sowie der mittleren Produktgeschwindigkeit $\vec{u}_{NO'}$ ergeben. In diesem Fall erhält man einen Wert von $\vec{u}_{NO'} = 435 \text{ ms}^{-1}$, was einer kinetischen Energie von 30 meV entspricht. Der andere Grenzfall stellt die maximale Schwerpunktschwindigkeit von 1309 ms^{-1} dar, woraus sich mit einer Laborgeschwindigkeit von 3000 ms^{-1} ein Wert von $\vec{u}_{NO'} = 1691 \text{ ms}^{-1}$ ergibt (440 meV). Die Reaktionsenthalpie beträgt 3,55 eV, die Stoßenergie E_C ist von der kinetischen Energie des O(^1D)-Atoms abhängig:

$E_{Kin}(\text{O})$ [eV]	v_{cm} [ms^{-1}]	E_C [eV]	E_{Av} [eV]	u_{NO} [ms^{-1}]	$2 \cdot E_{Kin}(\text{NO})$ [eV]	$E_{Av} - E_{Kin}$ [eV]	max v_2
1,2	1015	0,88	4,43	435	0,06	4,37	21
2,0	1309	1,47	5,02	1691	0,88	4,14	20

Tab. 4-5: **Energiebilanz für die Grenzfälle der Produktgeschwindigkeiten:** Energiebilanz für die aus den experimentellen Daten ermittelte wahrscheinlichste beziehungsweise maximale Produktgeschwindigkeit sowie der höchste energetisch mögliche Schwingungszustand des Partnerfragments.

Es zeigt sich, dass die Differenz in den kinetischen Energien zwischen den beiden Grenzfällen der mittleren und der maximalen Produktgeschwindigkeit weniger als 1 eV beträgt und dies, berücksichtigt man noch die mittlere und maximal mögliche Stoßenergie, im Bereich der Energiedifferenz zwischen zwei Schwingungsniveaus liegt.

Obwohl sich die auf diese Weise ermittelten Werte von $\hat{u}_{NO} \approx 450 \text{ ms}^{-1}$ und $u_{NO,max} \approx 1700 \text{ ms}^{-1}$ nicht durch eine Gauss-Verteilung beschreiben lassen, sind entsprechende Simulationen durchaus in der Lage, die Gültigkeit des beschriebenen Modells zu verifizieren und die tatsächlich auftretende Verteilung abzuschätzen. Zu diesem Zweck wurden mehrere Monte-Carlo-Simulationen der Produktvektoren mit unterschiedlichen Produktgeschwindigkeitsverteilungen durchgeführt. Dabei wurde für den Stoßwinkel wiederum eine $\text{Cos}(\theta)^{20}$ -

Verteilung und für die $O(^1D)$ -Geschwindigkeit eine an die experimentellen Daten der Photo-
dissoziation angepasste Gauss-Verteilung ($\mu = 3700 \text{ ms}^{-1}$, $\sigma = 472 \text{ ms}^{-1}$) angenommen. Wie
Abb. 4-60 zeigt, führt die Annahme über die gaussförmige Verteilung der Produktgeschwin-
digkeiten mit einem Erwartungswert von 1000 ms^{-1} und einer Standardabweichung von
 500 ms^{-1} zu einer in Anbetracht der Näherungen sehr guten Übereinstimmung mit den experi-
mentellen Daten. Dabei kann insbesondere die Tatsache, dass die experimentell bestimmten
unterschiedlichen Auswirkungen des Reaktionsmechanismus auf die Geschwindigkeits-
verteilungen für vorwärts und rückwärts gestreute Produkte von der Simulation mit hoher
Genauigkeit abgebildet werden, als Bestätigung des aufgestellten Reaktionsmechanismus
angesehen werden.

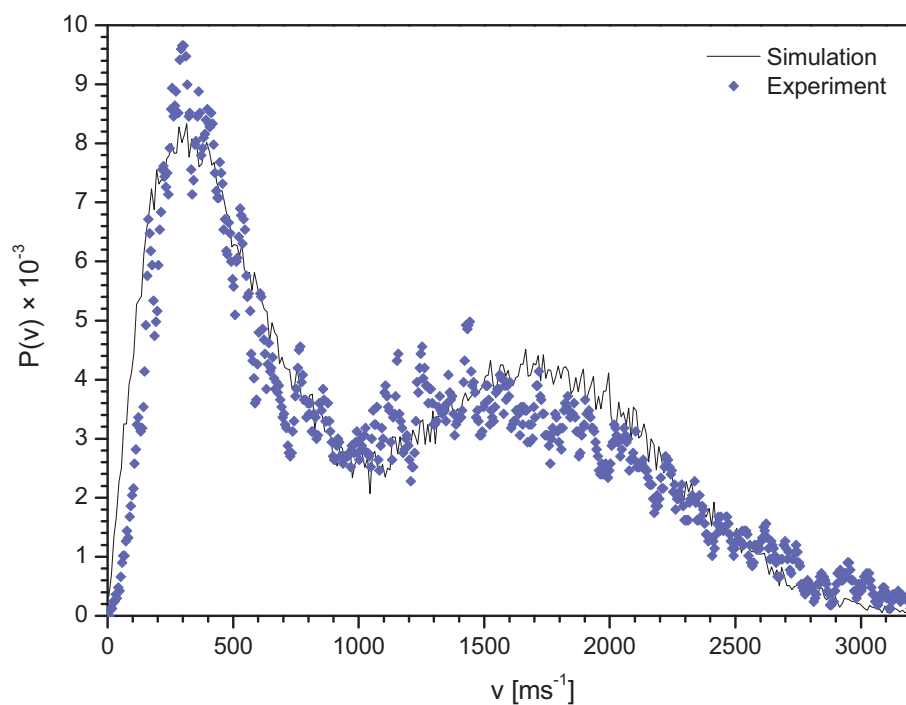


Abb. 4-60 **Experimentelle und simulierte Geschwindigkeitsverteilung:** Darstellung der experimentell bestimmten und der sich aus der Simulation ergebenden Geschwindigkeitsverteilung im Laborkoordinatensystem.

5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde erstmalig die 3D Imaging-Technik zur Aufklärung einer bimolekularen Reaktion eingesetzt. Durch den Einsatz einer neuartigen Untersuchungsmethode gelang es, die vollständige Geschwindigkeitsvektorenverteilung der in der Reaktion von $O(^1D)$ mit N_2O gebildeten $NO(v,J)$ -Moleküle selektiv für einzelne Quantenzustände zu bestimmen. Aus den auf diese Weise gewonnenen Informationen über die Verteilung der kinetischen sowie inneren Energie kann auf den dabei ablaufenden Mechanismus geschlossen werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte und apparativ umgesetzte 3D Velocity Mapping-Technik zeichnet sich durch die bekannten Vorteile des 3D Imagings, auf dessen Grundlage sie basiert, aus. So erfolgt der Nachweis der Reaktionsprodukte massenspektrometrisch nach resonanzverstärkter Multiphotonenionisation, wodurch sich eine zustands- und massenselektive Detektion mit einer Nachweiswahrscheinlichkeit nahe Eins ergibt. Da die Bestimmung der Geschwindigkeitsvektoren direkt erfolgt, entfällt die Notwendigkeit eines fehlerbehafteten Rekonstruktionsalgorithmus. Des Weiteren ist die innere Energie der Edukte durch den Einsatz der Molekularstrahltechnik festgelegt, wodurch die Energiebilanz des Systems zugänglich wird.

Die Anwendung der 3D Imaging-Technik auf reaktionsdynamische Fragestellungen konnte durch die Weiterentwicklung der Methode erreicht werden. Zu den wichtigsten Erweiterungen zählen die neuartige Signalauswertung, die das System um Multi-Hit-Fähigkeit erweitert, und die Integration einer gepulsten Molekularstrahldüse, die den für die Bildung des Reaktandenpaars notwendigen Dichtebereich zugänglich gemacht hat. Ebenso musste ein zweites Lasersystem zur Initialisierung der Reaktion sowie eine Möglichkeit zur exakten Positionierung des entsprechenden Anregungsvolumens integriert werden. Eine weitere zur Charakterisierung der Reaktion unerlässliche Optimierung besteht in der durch den Einsatz einer Ionenoptik erreichten Auslösungsverbesserung.

Um die einzelnen Komponenten zu charakterisieren wurde eine Vielzahl von Voruntersuchungen durchgeführt: Anhand von Photodissoziationsexperimenten mit verschiedenen Trägergasen wurde die Qualität des Molekularstrahls sowie die Homogenität des TOF-

Beschleunigungsfeldes charakterisiert. Weiterhin wurden diese Versuche genutzt, um die optimalen Parameter zum Betrieb des Gesamtsystems zu ermitteln. Beispielhaft seien hier die Synchronisation der gepulsten Molekularstrahldüse sowie die Optimierung der in der neu entwickelten Analysesoftware verwendeten Parameter genannt.

Des Weiteren wurden Photodissoziationsexperimente zur Charakterisierung der Ionenlinse durchgeführt. Anhand der Fragmentierung von HCl konnte bestätigt werden, dass der Detektionsort eines Ions im Velocity Mapping-Modus ausschließlich von dessen Geschwindigkeitsvektor abhängig ist, die Position des Teilchens zum Zeitpunkt der Ionisation also keinen Einfluss hat. Wie gezeigt werden konnte, führt die auf diese Weise erreichte Kompensation des endlichen Anregungsvolumens zu einer signifikanten Erhöhung der Auflösung.

Die Charakterisierung der bimolekularen Reaktion von $O(^1D)$ mit N_2O konnte durch eine Vielzahl von Messungen erfolgreich durchgeführt werden. Die Rotationsanregung der gebildeten NO-Produkte in Abhängigkeit von ihrem Schwingungszustand konnte durch die Aufnahme der entsprechenden Spektren erreicht werden. Auf diese Weise gelang es auch, die Bildung von Produkten in den Niveaus $\nu = 0,3,4,5,7$ eindeutig zu bestätigen. Unter Berücksichtigung der entsprechenden Frank-Condon-Faktoren lässt sich aus den relativen Intensitäten für die verschiedenen Schwingungsübergänge der Schluss ziehen, dass $\nu = 0$ im Vergleich zu den höheren Zuständen wesentlich stärker populiert ist.

Durch eine Reihe von 3D-Messungen wurden die Produktgeschwindigkeitsvektoren im Laborkoordinatensystem für einzelne rovibronische Zustände bestimmt. Die daraus ermittelten dreidimensionalen Verteilungen zeigen keine Anisotropie und unterscheiden sich, genau wie die aus ihnen extrahierten Geschwindigkeitsverteilungen, für die einzelnen Zustände nur sehr wenig. Vergleichsmessungen mit signifikant höheren Pulsenergien der Dissoziationswellenlänge ermöglichten es, eine zweite Geschwindigkeitsverteilung nicht-resonanter Produktzustände zu bestimmen.

Durch die Kombination der einzelnen Ergebnisse gelang es, einen Reaktionsmechanismus für die Reaktion von $O(^1D)$ mit N_2O in der "constrained geometry" des Reaktandenpaars zu bestimmen. Die bei dem vorgeschlagenen Stripping-Mechanismus auftretende Vorwärts-/

Rückwärtsstreuung der NO-Produkte führt zu den gleichen Ergebnissen wie die Transformation der experimentell bestimmten Geschwindigkeitsvektorenverteilung vom Labor- in das Schwerpunktskoordinatensystem. Sowohl die isotrope Produktverteilung als auch die ermittelte Geschwindigkeitsverteilung für die resonanten Schwingungszustände stimmen mit den Erwartungen für diesen Reaktionsablauf überein. Eine nach dem Monte-Carlo Verfahren durchgeführte Simulation konnte durch die sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten die Gültigkeit des vorgeschlagenen Modells bestätigen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Untersuchungsmethode des 3D Velocity Mappings erfolgreich auf reaktionsdynamische Fragestellungen angewendet werden kann. Die Versuche zur Charakterisierung der einzelnen Komponenten zeigten, dass die Leistungsfähigkeit der Methode für Photofragmentationen in allen Bereichen über der des 3D Imaging liegt, während bimolekulare Reaktionen erst durch die neue Methode zugänglich geworden sind. Die erfolgreiche Charakterisierung der untersuchten Reaktion ist ein Beweis für die Fähigkeit der 3D Velocity Mapping-Technik, bimolekulare Reaktionen unter definierten Bedingungen zu induzieren und die dabei entstehenden Produkte sowohl hinsichtlich ihrer rovibronischen Anregung als auch bezüglich ihrer Winkel- und Geschwindigkeitsverteilung und somit vollständig zu untersuchen.

6 Literaturverzeichnis

- [1] *The Columbia Encyclopedia*; 6th ed.; Columbia University Press: New York, 2001.
- [2] LAVOISIER, A.-L.: *Traité élémentaire de chimie*: Paris, 1789.
- [3] ARRHENIUS, S. A.: Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes, Dissertation, Academy of Sciences, Stockholm, 1884.
- [4] KING, D. L.; DIXON, D. A.; HERSCHBACH, D. R.: Molecular Beam Chemistry. Facile Six-Center Reactions of Dimeric Chlorine with Bromine and with Hydrogen Iodide, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3328
- [5] MCKINLEY, J. D.; GARVIN, D.; BOUDART, M. J.: Production of Excited Hydroxyl Radical in the Hydrogen Atom-Ozone Reaction, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 784
- [6] BASCO, N.; NORRISH, R. G. W.: Vibrationally Excited Nitric Oxide Produced in the Flash Photolysis of Nitrosyl Chloride, *Nature* **1961**, *189*, 455
- [7] PRISANT, M. G.; RETTNER, C. T.; ZARE, R. N.: A direct interaction model for chemiluminescent reactions, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 2699
- [8] CASHION, J. K.; POLANYI, J. C.: Infrared Chemiluminescence from the Gaseous Reaction Atomic H Plus NO; HNO in Emission, *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 317
- [9] PORTER, G.; NORRISH, R. G. W.: Flash photolysis and spectroscopy: A new method for the study of free radical reactions **1949**.
- [10] LIPSCOMB, F. J.; NORRISH, R. G. W.; THRUSH, B. A.: The study of energy transfer by kinetic spectroscopy. I. The Production of vibrationally excited oxygen, *Proc. R. Soc. A* **1956**, *233*, 455
- [11] BRECKENRIDGE, W. H.; MALMIN, O. K.; NIKOLAI, W. L.; OBA, D.: A Rapid "Pump-And-Probe" Laser Technique For Determining State-Resolved Product Distributions, *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *59*, 38
- [12] EBATA, T.; ZARE, R. N.: Vibrational Dependence of the $\text{NH}_3^+(\nu_2)+\text{NO}$ and $\text{NO}^+(\nu_2)+\text{NH}_3$ Charge Transfer Cross Sections, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *130*, 467.
- [13] YANG, B.; CHIU, Y.-H.; ANDERSON, S. L.: The effects of reactant vibrational, fine structure, and collision energy on the reactions of OCS^+ with C_2H_2 , *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6460.

- [14] ORR-EWING, A. J.; ZARE, R. N. In *Chemical dynamics and kinetics of small free radicals*; Liu, K., Wagner, A. L., Eds.; World Scientific: Singapore, 1995; Vol. 6.
- [15] ALEXANDER, A. J.; ZARE, R. N.: Anatomy of elementary chemical reactions, *J. Chem. Educ.* **1998**, *75*, 1105.
- [16] SIMONS, J. P.: Stereochemistry and control in molecular reaction dynamics, *Faraday Disc.* **1999**, *113*, 1.
- [17] DAGDIGIAN, P. J.; ZARE, R. N.: Tunable Laser Fluorescence Method for Product State Analysis, *Science* **1974**, *185*, 793
- [18] KINSEY, J. L.: Laser-induced Fluorescence, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1977**, *28*, 349
- [19] MARINERO, E. E.; RETTNER, C. T.; ZARE, R. N.: H+D₂ reaction dynamics. Determination of the product state distributions at a collision energy of 1.3 eV, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4142.
- [20] ASHFOLD, M. N. R.; HOWE, J. D.: Multiphoton Spectroscopy of Molecular Species, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1994**, *45*, 57.
- [21] MURPHY, E. J.; BROPHY, J. H.; ARNOLD, G. S.; DIMPFL, W. L.; KINSEY, J. L.: Velocity and angular distributions of reactive collisions from Fourier transform Doppler spectroscopy: First experimental results, *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 5910.
- [22] KATZ, B.; PARK, J.; SATYAPAL, S.; TASAKI, S.; CHATTOPADHYAY, A.; YI, W.; BERSOHN, R.: Exchange Reactions of Hydrogen Atoms with SiD₄: An Inversion Mechanism?, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1991**, *91*, 73.
- [23] CHE, D.-C.; LIU, K.: Reactive scattering of O(1D)+HD: Product speed and angle distributions, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 5164.
- [24] DIESEN, R. W.; WAHR, J. C.; ADLER, A. E.: Photochemical Recoil Spectroscopy, *J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 3635.
- [25] RILEY, S. J.; WILSON, K. R.: Excited Fragments from Excited Molecules: Energy Partitioning in the Photodissociation of Alkyl Iodides, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1972**, *53*, 132.
- [26] CHANDLER, D. W.; HOUSTON, P. L.: Two-Dimensional imaging of state-selected photodissociation products detected by multiphoton ionization, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 1445.

- [27] EPPINK, A. T. J. B.; PARKER, D. H.: Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses: Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen, *Rev. Sci. Instrum.* **1997**, *68*, 3477.
- [28] WHITAKER, B. J. In *Research in Chemical Kinetics*; Compton, R. G., Hancock, G., Eds.; Elsevier: New York, 1993; Vol. 1.
- [29] HECK, A. J. R.; CHANDLER, D. W.: Imaging Techniques for the Study of Chemical Reaction Dynamics, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1995**, *46*, 335.
- [30] KINUGAWA, T.; ARIKAWA, T.: Three-dimensional velocity analysis combining ion imaging with Doppler spectroscopy: Application to photodissociation of HBr at 243 nm, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1801.
- [31] TOWNSEND, D.; MINITTI, M. P.; SUITS, A. G.: Direct current slice imaging, *Rev. Sci. Instrum.* **2003**, *74*, 2530.
- [32] REICHERT, E. L.; THURAU, G.; WEISSHAAR, J. C.: Velocity map imaging of ion-molecule reaction products: $\text{Co}^+(\text{}^3\text{F}_4) + \text{isobutane}$, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 653.
- [33] CHICHININ, A. I.; EINFELD, T.; MAUL, C.; K.-H.GERICKE: Three-dimensional imaging technique for direct observation of the complete velocity distribution of state-selected photodissociation products, *Rev. Sci. Instrum.* **2002**, *73*, 1856.
- [34] WARNECK, P.: *Chemistry of the Natural Atmosphere*; Academic Press: San Diego, 1999.
- [35] DANIELAK, J.; DOMIN, R.; RYTEL, M.; ZACHWIEJA, M.: Reinvestigation of the emission g band system (A₂S⁺ - X₂P) of the NO molecule, *J. Mol. Spectr.* **1997**, *181*, 394.
- [36] MARMO, F. F.: Absorption coefficients of nitrogen oxide in the vacuum ultraviolet, *L. Opt. Soc. Am.* **1953**, *43*, 1186.
- [37] RABADAN, I.; TENNYSON, J.: Ab initio potential energy curves of Rydberg, valence and continuum states of NO, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **1997**, *30*, 1975.
- [38] BRUNGER, M. J.; CAMPBELL, L.; CARTWRIGHT, D. C.; MIDDLETON, A. G.; MOJARRABI, B.; TEUBNER, P. J. O.: Electron-impact excitation of Rydberg and valence electronic states of nitric oxide: I. Differential cross sections, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **2000**, *33*, 783.
- [39] CROSLEY, J.; ZARE, R. N.: Molecular level-crossing spectroscopy: the g value for an excited state of nitric oxide, *Phys. Chem. Lett.* **1967**, *18*, 942.

- [40] KVARAN, A.; LOGADOTTIR, A.; WANG, H.: (2+1) REMPI spectra of $\Omega=0$ states of the hydrogen halides: Spectroscopy, perturbations and excitation mechanisms, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 5856.
- [41] ZARE, R. N.; HERSCHBACH, D. R.: Doppler line shape of atomic fluorescence excited by molecular photodissociation, *Proc. IEEE* **1963**, *51*, 173
- [42] ZARE, R. N.: Photoejection dynamics, *Mol. Photochem.* **1972**, *4*, 1.
- [43] STERN, O.: A direct measurement of the thermal molecular velocity, *Zeitschrift fuer Physik* **1920**, *2*, 49.
- [44] HAYES, J. M.: Analytical Spectroscopy in Supersonic Expansions, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 745.
- [45] ASHKENAS, H.; SHERMAN, F. S. In *Rarefied Gas Dynamics*; Academic Press: New York, 1966; Vol. 2.
- [46] THOMPSON, P. A.: *Compressible Fluid Dynamics*; McGraw-Hill: New York, 1972.
- [47] HESS, S.; FAUBEL, M. In *Lehrbuch der Experimentalphysik*; Walter de Gruyter: Berlin, 2006; Vol. 5.
- [48] BERGMANN, L.; SCHAEFER, C.: *Gase, Nanosysteme, Flüssigkeiten*; Walter de Gruyter: Berlin, 2006.
- [49] LARSEN, R. A.; NEOH, S. K.; HERSCHBACH, D. R.: Seeded supersonic alkali atom beams, *Rev. Sci. Instrum.* **1974**, *45*.
- [50] *Data Sheet Serie 9 Pulsed Valve*, General Valve Corp.
- [51] EINFELD, T.; CHICHININ, A.; MAUL, C.; GERICKE, K.-H.: Photodissociation dynamics of phosgene: New observations by applying a three-dimensional imaging technique, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 2803.
- [52] GU, M.: *Advanced optical imaging theory*; Springer: Berlin, 2000.
- [53] KAUCZOK, S.: Charakterisierung der dreidimensionalen räumlichen Produktverteilung chemischer Elementarprozesse, Diplomarbeit, Universität Braunschweig, Braunschweig, 2005.
- [54] *SimIon 8*, Scientific Instrument Services, 2007.
- [55] LAMPTON, M.; SIEGMUND, O.; RAFFANTI, R.: Delay line anodes for microchannel-plate spectrometers, *Rev. Sci. Instrum.* **1987**, *58*, 2298.

- [56] WIZA, J. L.: Microchannel plate detectors, *Nucl. Instrum. Meth.* **1979**, *162*, 587.
- [57] GÖDECKE, N.: Dreidimensionale Produktverteilung laserinduzierter Molekülfragmentierungen, Diplomarbeit, Technische Universität, Braunschweig, 2002.
- [58] EINFELD, T.: Photodissociation Dynamics of Chlorine Containing Molecules: First Application of a Novel 3D Imaging Technique, Dissertation, Technische Universität, Braunschweig, 2002.
- [59] CHICHININ, A. I.; MAUL, C.; GERICKE, K.-H.: Photoionization and photodissociation of HCl($B^1\Sigma^+, J=0$) near 236 and 239 nm using three-dimensional ion imaging, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 224324.
- [60] MAUL, C.; KAUCZOK, S.; GÖDECKE, N.; GERICKE, K.-H.; DEMDAHL, R.: Atomares 3D-Imaging mit dem gepulsten Farbstofflaser, *Physik Journal* **2007**, *3*, 88.
- [61] CHASE, M. W.; DAVIES, C. A.; DOWNEY, J. R.; FRURIP, D. J.; McDONALD, R. A.; SYVERUD, A. N.: JANAF Thermochemical Tables, 3rd ed., *J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl.* **1985**, *14*, 1.
- [62] ATKINSON, R.; BAULCH, D. L.; COX, R. A.; CROWLEY, J. N.; HAMPSON, R. F.; HYNES, R. G.; JENKIN, M. E.; ROSSI, M. J.; TROE, J.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I – gas phase reactions of Ox, HOx, NOx and SOx species, *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 1461.
- [63] BRASSEUR, G. P.; ORLANDO, J. J.; TYNDALL, G. S.: *Atmospheric Chemistry and Global Change*; Oxford Univ. Press: New York, 1999.
- [64] SELWYN, G. S.; JOHNSTON, H. S.: Ultraviolet absorption spectrum of nitrous oxide as function of temperature and isotopic substitution, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 3791.
- [65] ZELIKOFF, M.; WATANABE, K.; INN, E. C. Y.: Absorption coefficients of gases in the vacuum ultraviolet. II. Nitrous oxide, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1643.
- [66] WINE, P. H.; RAVISHANKARA, A. R.: Ozone photolysis at 248 nm and oxygen(1D_2) quenching by water, methane, molecular hydrogen, and nitrogen oxide (N_2O): oxygen(3P_J) yields, *Chem. Phys.* **1982**, *69*, 365.
- [67] FELDER, P.; HAAS, B. M.; HUBER, J. R.: The photoreaction nitrous oxide \rightarrow atomic oxygen + molecular nitrogen ($N_2O \rightarrow O(^1D) + N_2(^1S)$) at 193 nm studied by photofragment translational spectroscopy, *Phys. Chem. Lett.* **1991**, *186*, 177.
- [68] SANDER, S. P.; FRIEDL, R. R.; GOLDEN, D. M.; KURYLO, M. J.; HUIE, R. E.; ORKIN, V. L.; MOORTGAT, G. K.; RAVISHANKARA, A. R.; KOLB, C. E.; MOLINA, M. J.;

- FINLAYSON-PITTS, B. J.: *Chemical Kinetics and Photochemical Data for the Use in Atmospheric Studies, Evaluation Number 14*; JPL Publications: Pasadena, 2003.
- [69] SIMONAITIS, R.; GREENBERG, R. I.; HEICKLEN, J.: Photolysis of nitrous oxide at 2139 Ang. and 1849 Ang., *Int. J. Chem. Kinet.* **1972**, *4*, 197.
- [70] PRESTON, K. F.; BARR, R. F.: Primary Processes in the Photolysis of Nitrous Oxide, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 3347.
- [71] NAKAYAMA, T.; TAKAHASHI, K.; MATSUMI, Y.; TANIGUCHI, N.; HAYASHIDA, S.: Quantum yield for N(⁴S) production in the ultraviolet photolysis of N₂O, *J. Geophys. Res.* **2003**, *108*, 4668.
- [72] HOPPER, D. G.: Ab initio multiple root optimization MCSCF study of the C_{00v}/C_s excitation spectra and potential energy surfaces of nitrous oxide, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4290.
- [73] BROUARD, M.; CLARK, A. P.; VALLANCE, C.; VASYUTINSKII, O. S.: Velocity-map imaging study of the O(³P) + N₂ product channel following 193 nm photolysis of N₂O, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 771
- [74] SUZUKI, T.; KATAYANAGI, H.; MO, Y.; TONOKURA, K.: Evidence for multiple dissociation components and orbital alignment in 205 nm photodissociation of N₂O, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 90.
- [75] NEYER, D. W.; HECK, A. J. R.; CHANDLER, D. W.; TEULE, J. M.; JANSSEN, M. H. M.: Speed-Dependent Alignment and Angular Distributions of O(¹D₂) from the Ultraviolet Photodissociation of N₂O, *J. Chem. Phys. A* **1999**, *103*, 10388.
- [76] TEULE, J. M.; GROENENBOOM, G. C.; NEYER, D. W.; CHANDLER, D. W.; JANSSEN, M. H. M.: State-to-state photodynamics of nitrous oxide and the effect of long-range interaction on the alignment of O(¹D), *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *320*, 177.
- [77] NISHIDE, T.; SUZUKI, T.: Photodissociation of Nitrous Oxide Revisited by High-Resolution Photofragment Imaging: Energy Partitioning, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 7863.
- [78] SPRINGSTEEN, L. L.; SATYAPAL, S.; MATSUMI, Y.; DOBECK, L. M.; HOUSTON, P. L.: Anisotropy and energy disposal in the 193-nm nitrous oxide photodissociation measured by VUV laser-induced fluorescence of oxygen atom (¹D), *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 7239.
- [79] AHMED, M.; WOUTERS, E. R.; PETERKA, D. S.; VASYUTINSKII, O. S.; SUITS, A. G.: Atomic orbital alignment and coherence in N₂O photodissociation at 193.3 nm, *Faraday Disc.* **1999**, *113*, 425.

- [80] HANISCO, T. F.; KUMMEL, A. C.: State-resolved Photodissociation of N_2O , *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 7242
- [81] HILLENKAMP, M.; HEINAN, S.; EVEN, U.: Condensation limited cooling in supersonic expansions, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 8699.
- [82] HAGENA, O. F., *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, *63*, 2374.
- [83] MILLER, R. E.; WATTS, R. O.; DING, A.: Rotational Structure in the Infrared Spectra of Carbon Dioxide and Nitrous Oxide Dimers, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *104*, 409.
- [84] HUANG, Z. S.; MILLER, R. E.: The structure of the nitrous oxide dimer from sub-Doppler resolution infrared spectroscopy, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 5408
- [85] MOGI, K.; KOMINE, T.; HIRAO, K.: A theoretical study on the dipole moment of N_2O and the weakly bound complexes formed by N_2O , *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 8999.
- [86] GAIGEOT, M.-P.; PUJO, P. D.; BRENNER, V.; MILLIÉ, P.: Diffusion and clustering of N_2O molecules in argon clusters: A theoretical approach by molecular dynamics simulations, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 9155
- [87] QIAN, H.-B.; HERREABOUT, W. A.; HOWARD, B. J.: Infrared diode laser jet spectroscopy of the van der Waals complex $(N_2O)_2$, *Mol. Phys.* **1997**, *91*, 689.
- [88] KUDOH, S.; ONODA, K.; TAKAYANAGAI, M.; NAKATA, M.: N_2O clusters in a supersonic jet studied by matrix-isolation infrared spectroscopy and density functional theory calculation, *J. Mol. Struct.* **2000**, *524*, 61
- [89] VALDES, H.; SORDO, J. A.: The $N_2O \cdot N_2O$, $N_2O \cdot SO_2$, and $(N_2O)_2 \cdot SO_2$ van der Waals Complexes: An ab Initio Theoretical Analysis, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2062.
- [90] HECKER, A.; SCHEELE, I.; HAVENITH, M.: IR-High resolution spectroscopy of the N_2O dimer: The torsional mode, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 2333
- [91] GRUNENBERG, J., private Mitteilung.
- [92] DEGHANI, M.; AFSHARI, M.; ABUSARA, Z.; MOAZZEN-AHMADI, N.; MCKELLAR, A. R. W.: Nitrous oxide dimer: Observation of a new polar isomer, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 164310.
- [93] LUQUE, J.; 2.0.55 ed.; SRI International, 2005.
- [94] KOVACS, I.: *Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules*; Adam Hilger LTD: London, 1969.

- [95] EARLS, L. T.: Intensities in ${}^2\Pi$ - ${}^2\Sigma$ Transitions in Diatomic Molecules, *Physical Review* **1935**, *48*, 423.
- [96] LUQUE, J.; CROSLEY, D. R.: Transition probabilities and electronic transition moments of the $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ and $D^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ systems of nitric oxide, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 7405
- [97] HONMA, K.; FUJIMURA, Y.; KAJIMOTO, O.: Laser-initiated half-reaction. Vibrational and rotational state distribution of NO produced from the reactant pair $0({}^1D) * N_2O$, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 4739
- [98] WANG, J.; SHAMAMIAN, V.; THOMAS, B. R.; WILKINSON, J. M.; RILEY, J.; GIESE, C. F.; GENTRY, W. R.: Speed Ratios Greater than 1000 and Temperatures Less than 1mK in a Pulsed He Beam, *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *60*, 696.
- [99] DKHISSI, A.; SOULARD, P.; PERRIN, A.; LACOME, N.: The NO dimer I. Analysis of the ν_5 band, *J. Mol. Spectr.* **1997**, *183*, 12.

7 Anhang

7.1 Experimentelle Parameter

Delay-Generators α

Kanal	Verzögerung	Output	Funktion
A	T + 1,5 ms		
B	A + 0,5 ms		
C	A + 1,6 ms		
D	C + 0,1 ms		
AB positiv		HighZ, TTL	Düsensteuerung
CD positiv		50 Ω , TTL	Delay-Generator β

Delay-Generators β

Kanal	Verzögerung	Output	Funktion
T	-	HighZ, TTL inverted	Nd:YAG-Blitzlampe
A	T + 338,250 μ s	50 Ω ; Var; 1,5 V; 0,0 V	Trigger Excimer
B	T + 338,350 μ s	HighZ, TTL inverted	Nd:YAG-Q-Switch

Düsensteuerung

Eingang	Mode	ON Time Range	ON Time
TTL	External, One Shot	microsecond	> 350

Stromversorgung

Komponente	Spannung [V]
TOF	max. 1000
MCPs	max. 2000
DL-Signal	300
DL-Referenz	270

Nd:Yag-Laser

Variable	Wert
Pre-Trigger	250,1 μ s
Coarse	2 μ s
Vernier	128 counts
Q-Switch Input Delay	128 counts

Variable	Wert
Lamp Pulse Width	220 μ s
Q-Switch Delay	250 μ s
Gain	35
DPSS	65

7.2 Programmcode

7.2.1 Globale Variablen und Klassen

Zum Verständnis der im Code der Aufnahme- und Analysesoftware verwendeten Variablen sowie selbstdefinierter Klassen sind im Folgenden die Header- und CPP-Dateien der Unit "FASTVarU" wiedergegeben. Aus der Methode "SaveParameters" lässt sich die Bedeutung der Zahlenwerte in der Konfigurationsdatei "Parameters.cfg" erkennen.

"FASTVarU.h"

```
//-----
#ifndef FASTVarUH
#define FASTVarUH
//-----
#include <Classes.hpp>
#include <Controls.hpp>
#include <StdCtrls.hpp>
#include <Forms.hpp>
//-----
class TVarForm : public TForm
{
  __published: // Von der IDE verwaltete Komponenten
private: // Anwender-Deklarationen
public: // Anwender-Deklarationen
    __fastcall TVarForm(TComponent* Owner);
    void SaveParameters(void);
    void LoadParameters(void);
};
//-----
extern PACKAGE TVarForm *VarForm;
//-----
#endif

//--- My classes -----

struct Ion
{
  int x;
  int y;
  unsigned int t;
};

struct ScanArray
{
  int x;
  short y;
  unsigned short e;
};

struct Spec
{
  short c; //counts
  short s; //starts (only temp controlling)
  long double w; //wavelength
};

/*struct Ion_Raw
{
  unsigned short mean;
  unsigned short X1;
```

```

    unsigned short X2;
    unsigned short Y1;
    unsigned short Y2;
};*/

struct Temp          //temp for testing
{
    unsigned short mean;
    unsigned short from1;
    unsigned short from2;
};
//-----

//--- My type-defintions -----

typedef unsigned short int ushort; //often used -> shorter
//-----

//--- My global variables -----

//--- arrays for storing data

(...,"EXTERN"-Definition der Variablen in"FASTVarU.cpp")

//-----

"FASTVarU.h"

//-----

#include <vcl.h>
#include <vector.h>
#include <fstream.h>
#pragma hdrstop

#include "FASTVarU.h"
#include "FASTMainU.h"
#include "FASTSaveU.h"
#include "FASTParaU.h"

//-----
#pragma package(smart_init)
#pragma resource "*.dfm"
TVarForm *VarForm;
//-----
__fastcall TVarForm::TVarForm(TComponent* Owner)
    : TForm(Owner)
{
}
//-----

//--- My type-defintions -----

typedef unsigned short int ushort; //often used -> shorter
//-----

//--- My global variables -----

//--- arrays for storing data
vector<Ion> IonList;          //vector of generated ions, number of elements=max number of ions
int TOF[30000]={0};          //TOF-Spektrum, number of elements=max. TOF
vector<Spec> SpecList;

//--- variables used for measurements

```

```

int StartCounter;           //number of all starts of one measurement
bool BreakAq;              //true if measurement is aborted
bool BreakSpec;           //true if spectrum is aborted
ushort MaxTOF=150;        // max. measured value for TOF -> scaling Overview
float FaktorY=16;
float FaktorSpec=16;
ushort ThresholdStart, ThresholdX1, ThresholdX2, ThresholdY1, ThresholdY2;
ushort CritOffSet, CritWidth, CritPair, DelayX, DelayY;
signed short FlipX, FlipY, ShiftX, ShiftY;
bool Drawing=false;
int Xk,Yk,Xka,Yka,R;

//--- variables for user-settings
int unsigned myRoiMin;      //min. time of flight to be taken into account
int unsigned myRoiMax;
unsigned int ShowRoiMin;   //min. tof to be shown on detector
unsigned int ShowRoiMax;   //max. tof to be shown on detector
ushort CritIon;           //differnce [ns] for two events to be still valid

//--- variables for file-operations
fstream RawFile;          //only handle
String RawFileName;      //filename for raw-file
String ExePath;          //Path of the executable
String LastDir;

//--- other variables
long Serial0, Serial1;    //serialnumbers of both boards
int AverageEvents[4]={0};
bool IsList;

//--- variables for parameter-saving
long MotorPosLR, MotorPosUD; //last know position of linar-stages
long MotorPosLR_A, MotorPosUD_A, MotorPosLR_B,
    MotorPosUD_B, MotorPosLR_C, MotorPosUD_C; //Experimental Positions
int PTOFMin, PTOFMax;     //last used TOFMin/max
float Winkel;

//--- variables for manipulation
int Median;              //Median of TOF

//--- variables for Dye-Laser
bool DyeControl;
short WavelengthH;
short WavelengthL;
float ScanStart,ScanStop,ScanStep;
short ScanShots;

//-----

//-----
void TVarForm::SaveParameters(void)
{
    String ParaFileName=ExePath+"Parameters.cfg";
    fstream file;
    char* Buffer;

    file.open(ParaFileName.c_str(),ios::out);
    file<<LastDir.c_str()<<endl;      // letztes benutztes Verzeichnis
    file<<MotorPosLR<<endl;           // Position Motor Links/Rechts
    file<<MotorPosUD<<endl;           // Position Motor Hoch/Runter
    file<<MotorPosLR_A<<endl;         // Memory A Positon Motor L/R
    file<<MotorPosUD_A<<endl;         // Memory A Positon Motor H/R
    file<<PTOFMin<<endl;              // ROI Aufnahme Limit Minimum
    file<<PTOFMax<<endl;              // ROI Aufnahme Limit Maximum
    file<<myRoiMin<<endl;             // ROI Anzeige Limit Minimum
    file<<myRoiMax<<endl;            // ROI Anzeige Limit Maximum
    file<<ShowRoiMin<<endl;          // Anzeige Ionen 2D Minimum
    file<<ShowRoiMax<<endl;          // Anzeige Ionen 2D Maximum
}

```

```

file<<CritOffSet<<endl;           // Offset für Ionen-Kriterium
file<<CritWidth<<endl;           // Breite für Ionen-Kriterium
file<<CritPair<<endl;           // Laufzeitdifferenz für 2 Events
file<<DelayX<<endl;             // Gesamtlaufzeit für X-Dimension
file<<DelayY<<endl;             // Gesamtlaufzeit für Y-Dimension
file<<FlipX<<endl;              // X-Achse gespiegelt
file<<FlipY<<endl;              // Y-Achse gespiegelt
file<<ShiftX<<endl;             // X-Achse geshiftet
file<<ShiftY<<endl;             // Y-Achse geshiftet
file<<ThresholdStart<<endl;     // Treshold für Start
file<<ThresholdX1<<endl;        // Treshold für X1
file<<ThresholdX2<<endl;        // Treshold für X2
file<<ThresholdY1<<endl;        // Treshold für Y1
file<<ThresholdY2<<endl;        // Treshold für Y2
file<<Winkel<<endl;            // Winkel für Laserachse
file<<WavelengthH<<endl;       // Wellenlänge Vorkommastellen
file<<WavelengthL<<endl;       // Wellenlänge Nachkommastellen
file<<ScanStart<<endl;
file<<ScanStop<<endl;
file<<ScanStep<<endl;
file<<ScanShots<<endl;
file.close();
}
//-----

//-----
void TVarForm::LoadParameters(void)
{
    String ParaFileName=ExePath+"Parameters.cfg";
    fstream file;
    char Buffer[256];

    if (FileExists(ExePath+"Parameters.cfg"))
    {
        file.open(ParaFileName.c_str(),ios::in);
        file.getline(Buffer,256);
        LastDir=Buffer;
        file>>MotorPosLR;

        (..., siehe Methode "SaveParameters")

        file>>ScanShots;
        file.close();
    }
    else
    {
        MessageDlg("No 'parameters.cfg'-file!", mtWarning,
            TMsgDlgButtons() << mbOK, 0);
        Application->Terminate();
    }
}
//-----

```


7.2.2 Analyse der Delay-Line-Laufzeiten

Bei dem folgenden Code handelt es sich um die für die eigentliche Aufnahme und Analyse der Laufzeiten zuständige Methode (im Text mit dem Namen "Messung" bezeichnet). Es handelt sich dabei um einen Auszug aus der Datei "FASTMainU.cpp".

```
//--- Start -----
void TMainForm::Start(void)
{
    extern int TOF[30000];

    long EventCountX=0, EventCountY=0;

    int EventX[10000]={0};
    int EventY[10000]={0};

    unsigned long inputmask, cinputmask;
    unsigned long starts, val=0;
    WORD input;
    float Q;
    int akut;

    signed short X,Y;
    float DecWidth = MainForm->Img_Detec->ClientWidth;
    float DecHeight = MainForm->Img_Detec->ClientHeight;
    float ShiftX=0, ShiftY=0, FaktorX;
    int temp1,temp2,T;
    int TOFWidth = MainForm->Img_Multi->ClientWidth;
    int TOFHeight = MainForm->Img_Multi->ClientHeight;
    int TOFRange = (StrToInt(MainForm->Ed_TOF_max->Text) -
                   StrToInt(MainForm->Ed_TOF_min->Text));
    TColor Farbe;

    vector< vector< vector<ushort> > > vCX1;
    vector< vector< vector<ushort> > > vCX2;
    vector< vector< vector<ushort> > > vCY1;
    vector< vector< vector<ushort> > > vCY2;

    vector<Ion> TempIonList;
    TempIonList.resize(0);

    inputmask = 0x80000000;
    cinputmask = ~inputmask;

    (*lpErase)(0); // Erase spectra of both cards
    (*lpErase)(1);

    (*lpMyStart)(1, 0); // Start card(s) -> isys = 1 by def.

    unsigned long int Godot = 0;

    while ((*lpCheck)(0)) //while running = sweeppreset not reached
    {
        //Watch both FiFos, fill buffer
        EventCountX += (*lpWatch1)(EventCountX, EventX);
        EventCountY += (*lpWatch2)(EventCountY, EventY);

        //Danger of Buffer-overflow
        if ((EventCountX >= 4024) || (EventCountY >= 4024))
        {
            BreakAq=true;
            break;
        };

        //Not waiting for Godot...
        Godot++;
    }
}
```

```

    if (Godot > 300000)
    {
        MessageDlg("Plug in the cable, stupid! (´No Data´)", mtError,
            TMsgDlgButtons() << mbOK, 0);
        BreakAq=true;
        break;
    }
} //while-runnig-end

//Analysing Buffer X

for (int j=0; j<EventCountX; j++)
{
    val = EventX[j];
    input = HIWORD(val & inputmask);
    if (val==inputmask)
    {
        vCX1.push_back();
        vCX2.push_back();
    }
    else
    {
        val &= cinputmask;
        if (val>myRoiMin)
            switch(input)
            {
                case 0:
                {
                    vCX1[vCX1.size()-1].push_back();
                    vCX1[vCX1.size()-1][vCX1[vCX1.size()-1].size()-1].push_back(val);
                    AverageEvents[0]++;
                    break;
                };
                case 0x8000:
                {
                    vCX2[vCX2.size()-1].push_back();
                    vCX2[vCX2.size()-1][vCX2[vCX2.size()-1].size()-1].push_back(val);
                    AverageEvents[1]++;
                    break;
                };
            }
    }
} // for Buffer X - end

//Analysing Buffer Y

for (int j=0; j<EventCountY; j++)
{
    val = EventY[j];
    input = HIWORD(val & inputmask);
    if (val==inputmask)
    {
        vCY1.push_back();
        vCY2.push_back();
    }
    else
    {
        val &= cinputmask;
        if (val>myRoiMin)
            switch(input)
            {
                case 0:
                {
                    vCY1[vCY1.size()-1].push_back();
                    vCY1[vCY1.size()-1][vCY1[vCY1.size()-1].size()-1].push_back(val);
                    AverageEvents[2]++;
                    break;
                };
                case 0x8000:
                {

```

```

        vCY2[vCY2.size()-1].push_back();
        vCY2[vCY2.size()-1][vCY2[vCY2.size()-1].size()-1].push_back(val);
        AverageEvents[3]++;
        break;
    };
}
}
} // for Buffer Y - end

// writing raw-data if checked
if (Ch_RawWrite->Checked)
    for (unsigned int i=0; i<vCX1.size(); i++)
    {
        for (unsigned int j=0; j<vCX1[i].size(); j++)
            RawFile<<vCX1[i][j][0]<<" ";
        RawFile<<"-1 ";

        for (unsigned int j=0; j<vCX2[i].size(); j++)
            RawFile<<vCX2[i][j][0]<<" ";
        RawFile<<"-1 ";

        for (unsigned int j=0; j<vCY1[i].size(); j++)
            RawFile<<vCY1[i][j][0]<<" ";
        RawFile<<"-1 ";

        for (unsigned int j=0; j<vCY2[i].size(); j++)
            RawFile<<vCY2[i][j][0]<<" ";
        RawFile<<"-1 ";
    } //end writing raw-data

//analysing the event-vector, writing to temp-vector
for (unsigned int j=0; j<vCX1.size(); j++)
{
    for (unsigned int k=0; k<vCX1[j].size(); k++)
    {
        for (unsigned int l=0; l<vCX2[j].size(); l++)
        {
            if (abs(vCX1[j][k][0]-vCX2[j][l][0])<=CritPair)
            {
                for (unsigned int m=0; m<vCY1[j].size(); m++)
                {
                    for (unsigned int n=0; n<vCY2[j].size(); n++)
                    {
                        if (abs(vCY1[j][m][0]-vCY2[j][n][0])<=CritPair)
                            if (abs(vCX1[j][k][0]+vCX2[j][l][0]-vCY1[j][m][0]-vCY2[j][n][0]+
                                CritOffSet)<=CritWidth)
                            {
                                akut = TempIonList.size();
                                TempIonList.resize(akut+1);
                                TempIonList[akut].x=((vCX1[j][k][0]-vCX2[j][l][0])+ShiftX)*FlipX);
                                TempIonList[akut].y(((vCY1[j][m][0]-vCY2[j][n][0])+ShiftY)*FlipY);
                                TempIonList[akut].t(((vCX1[j][k][0]+vCX2[j][l][0]+vCY1[j][m][0]
                                    +vCY2[j][n][0])/4));

                                vCX1[j][k].push_back(akut);
                                vCX2[j][l].push_back(akut);
                                vCY1[j][m].push_back(akut);
                                vCY2[j][n].push_back(akut);
                            }
                    }
                }
            }
        }
    }
} // end analysing-temp for one start event (vCX1.size)

// if event-only-once-used, mark in temp-vector all more often used

```

```

if (Ch_OnlyOnce->Checked)
{
  for (unsigned int p=0; p<vCX1[j].size(); p++)
    if (vCX1[j][p].size()>2)
      for (unsigned int q=1; q<vCX1[j][p].size(); q++)
        TempIonList[vCX1[j][p][q]].x=9999;

  for (unsigned int p=0; p<vCX2[j].size(); p++)
    if (vCX2[j][p].size()>2)
      for (unsigned int q=1; q<vCX2[j][p].size(); q++)
        TempIonList[vCX2[j][p][q]].x=9999;

  for (unsigned int p=0; p<vCY1[j].size(); p++)
    if (vCY1[j][p].size()>2)
      for (unsigned int q=1; q<vCY1[j][p].size(); q++)
        TempIonList[vCY1[j][p][q]].x=9999;

  for (unsigned int p=0; p<vCY2[j].size(); p++)
    if (vCY2[j][p].size()>2)
      for (unsigned int q=1; q<vCY2[j][p].size(); q++)
        TempIonList[vCY2[j][p][q]].x=9999;
} //end use-only-once

} // end analysing one start event

if (Check_Dscr->Checked)
  for (unsigned int dscr=0; dscr<TempIonList.size(); dscr++)
  {
    int TRx=((TempIonList[dscr].x*(DecWidth/DelayX))+(DecWidth/2));
    int TRy=((TempIonList[dscr].y*-1*(DecWidth/DelayY))+(DecHeight/2));
    int testt=abs(pow((TRx-Xka),2));
    int testtt=abs(pow((TRY-Yka),2));
    int testttt=sqrt( testt + testtt );
    if (testttt>R) TempIonList[dscr].x=9999;
  }

// start generating and drawing ionlist
for (unsigned int o=0; o<TempIonList.size(); o++)
  if (TempIonList[o].x!=9999)
  {
    akut = IonList.size();
    IonList.resize(akut+1);
    IonList[akut].x=TempIonList[o].x;
    IonList[akut].y=TempIonList[o].y;
    IonList[akut].t=TempIonList[o].t;
    TOF[(IonList[akut].t)++];

    //2D - show ions only if in ROI
    if ((IonList[akut].t>ShowRoiMin) && (IonList[akut].t<ShowRoiMax))
    {
      MainForm->Img_Detec->Canvas->Pen->Color=clRed;
      MainForm->Img_Detec->Canvas->Brush->Color = clRed;
      MainForm->Img_Detec->Canvas->Rectangle(((IonList[akut].x*(DecWidth/DelayX))
        +(DecWidth/2))-1, ((IonList[akut].y*-1*(DecWidth/DelayY))
        +(DecHeight/2))-1, ((IonList[akut].x*(DecWidth/DelayX))
        +(DecWidth/2))+2, ((IonList[akut].y*-1*(DecWidth/DelayY))
        +(DecHeight/2))+2);
    } //end 2D show ions

    //TOF - use grey if out of ROI, red if in
    if ((IonList[akut].t>ShowRoiMin) && (IonList[akut].t<ShowRoiMax))
    {
      MainForm->Img_Multi->Canvas->Pen->Color=clRed;
      MainForm->Img_Multi->Canvas->Brush->Color = clRed;
    }
  }

```

```

else
{
    MainForm->Img_Multi->Canvas->Pen->Color=c1DkGray;
    MainForm->Img_Multi->Canvas->Brush->Color = c1DkGray;
} //end TOF decide color

//TOF - if height of TOF is higher than canvas, rescale
if ((TOF[IonList[akut].t]*FaktorY)>=(TOFHeight-20))
{
    FaktorY*=0.5;
    ClearTOF();
    MainForm->Img_Multi->Canvas->Pen->Color=c1Red;
    MainForm->Img_Multi->Canvas->Brush->Color =c1Red;
    for (int z=StrToInt(Ed_TOF_min->Text); z<StrToInt(Ed_TOF_max->Text); z++)
    {
        if (TOF[z]!=0)
        {
            X=RoundTo(((static_cast<float>(TOFWidth)/static_cast<float>(TOFRange))
                *(z-StrToInt(Ed_TOF_min->Text))),0);
            MainForm->Img_Multi->Canvas->MoveTo(X,TOFHeight);
            MainForm->Img_Multi->Canvas->LineTo(X,TOFHeight-(TOF[z]*FaktorY));
        }
    }
} // end TOF rescale

//TOF - draw ions if in range of TOF
if ((IonList[akut].t>=(unsigned)StrToInt(Ed_TOF_min->Text)) &&
    (IonList[akut].t<=(unsigned)StrToInt(Ed_TOF_max->Text)))
{
    T=IonList[akut].t;
    X=RoundTo(((static_cast<float>(TOFWidth)/static_cast<float>(TOFRange))
        *(T-StrToInt(Ed_TOF_min->Text))),0);
    MainForm->Img_Multi->Canvas->MoveTo(X,TOFHeight);
    MainForm->Img_Multi->Canvas->LineTo(X,TOFHeight-(TOF[IonList[akut].t]*FaktorY));
} // end TOF draw TOF

} //end analysing temp-vector, generating ionlist and show ions

StartCounter+=vCX1.size();
Q=(static_cast<float>(IonList.size())/static_cast<float>(StartCounter));
Ed_Ions->Text=IntToStr(IonList.size());
Ed_ShowStarts->Text=IntToStr(StartCounter);
Ed_ShowQ->Text=FloatToStr(Q);
Ed_aeX1->Text=FloatToStrF((AverageEvents[0]/static_cast<float>(StartCounter)), ffFixed, 4,
2);
Ed_aeX2->Text=FloatToStrF((AverageEvents[1]/static_cast<float>(StartCounter)), ffFixed, 4,
2);
Ed_aeY1->Text=FloatToStrF((AverageEvents[2]/static_cast<float>(StartCounter)), ffFixed, 4,
2);
Ed_aeY2->Text=FloatToStrF((AverageEvents[3]/static_cast<float>(StartCounter)), ffFixed, 4,
2);

TempIonList.resize(0); //delete temp-vector

vCX1.resize(0); //delete eventlist
vCX2.resize(0);
vCY1.resize(0);
vCY2.resize(0);

(*lpHalt)(1); // stop acquisition finally
}
//-----

```

7.2.3 Positionierung des Excimerlaserfocus

Die Positionierung des Excimerlaserfokus erfolgt über die Verschiebung der Fokuslinse in zwei Dimensionen. Dies wird durch zwei, von einem PC angesteuerte, motorisierte Positionierungstische realisiert. Bei dem hier abgedruckten Code handelt es sich um eine eigenständig lauffähige Version der Positionierungssoftware. Die gleichen oder sehr ähnliche Methoden werden auch im Code der in der Analysesoftware eingebundenen Version verwendet, allerdings ist diese aufgrund von Verweisen auf andere Units im Auszug schlechter lesbar und besitzt keine Implementierung einer Schnittstelle zur A/D-Analysesoftware.

"MainUnit.cpp"

```

/*
*****
                                     *** KIDD ***
                               motorised stages control and scanning program

                               Version 1.0
                               26. March 2007

the main structure and functions are also used in "FASTenade"

William Kidd (* 1645 in Greenock; † 23. May 1701 in London)

*****
*/

//-----
#include <Math.h>
#include <vcl.h>
#include <vector.h>
#include <fstream.h>
#pragma hdrstop

#include "MainUnit.h"
#include "sm32.h"

//-----

#pragma package(smart_init)
#pragma resource "*.dfm"
TMainForm *MainForm;

//-----

//-----
__fastcall TMainForm::TMainForm(TComponent* Owner)
: TForm(Owner)
{
}
//-----

```

```

/***/ VARIABLES *****/
/***/

tSM32Motor Motor_X, Motor_Z;           //handle to motors
long Data_X, Data_Z;                   //data for motors
long MotorPos_X, MotorPos_Z,           //actual position
    MotorMemA_X, MotorMemA_Z,         //memory A
    MotorMemB_X, MotorMemB_Z,         //...
    MotorMemC_X, MotorMemC_Z;

int NormalSpeed;                       //default speed for driving
int ScanWidth, ScanHeight;             //width and heights of scanimage
//int result;                          //given result from LeCroy

bool UserBreak, ScanBreak;             //stop driving, stop scanning
bool Drawing=false;                    //?
bool First=true;                       //?

vector <ScanArray> SA;                 //vector of struct (s. header)
//results of scanning

int XStart, YStart;                    //?
unsigned short Xs, Ys, Xa, Ya;         //?

String ExePath;                        //path of the executable
String LastDir;                        //last used directory

boolean Second;

//-----

/***/ AUXILIARY FUNCTIONS *****/
/***/

//--- COM-Port Variable -----
HANDLE hComPort;
//-----

//--- OpenComm -----
HANDLE OpenComm(char* Port)
{
    HANDLE hCom = CreateFile(Port, GENERIC_READ|GENERIC_WRITE, 0, 0, OPEN_EXISTING, 0, 0);
    if (hCom == INVALID_HANDLE_VALUE)
        MessageDlg("Error opening COM-Port ", mtWarning, TMsgDlgButtons() << mbOK, 0);
    return hCom;
}
//-----

//--- SetDCB -----
void SetDCB(HANDLE hCom)
{
    DCB dcb;
    BOOL fSuccess = GetCommState(hCom, &dcb);
    if (!fSuccess) MessageDlg("Error reading COM-DCB", mtWarning,
        TMsgDlgButtons() << mbOK, 0);
    dcb.BaudRate = 19200;
    dcb.ByteSize = 8;
    dcb.Parity = NOPARITY;
    dcb.StopBits = ONESTOPBIT;

    fSuccess = SetCommState(hCom, &dcb);
    if (!fSuccess) MessageDlg("Error setting COM-DCB", mtWarning,
        TMsgDlgButtons() << mbOK, 0);
}
//-----

```

```

//--- SetReadTimeouts-----
void SetReadTimeouts(HANDLE hCom)
{
    COMMTIMEOUTS t;
    t.ReadIntervalTimeout=100;
    t.ReadTotalTimeoutMultiplier=0;
    t.ReadTotalTimeoutConstant=1;
    t.WriteTotalTimeoutMultiplier=0;
    t.WriteTotalTimeoutConstant=0;
    if (!SetCommTimeouts(hCom,&t)) MessageDlg("Error setting COM-Timeouts", mtWarning,
        TMsgDlgButtons() << mbOK, 0);
}
//-----

//--- SendData -----
int SendData(char Data[], int n)
{
    DWORD NumberOfBytesWritten;
    bool b=WriteFile(hComPort, Data, n, &NumberOfBytesWritten, 0);
    if (!b) MessageDlg("Error writting COM-Port", mtWarning,
        TMsgDlgButtons() << mbOK, 0);
    return NumberOfBytesWritten;
}
//-----

//--- ReceiveData -----
DWORD ReceiveData(char* Data, int n)
{
    DWORD NumberOfBytesRead;
    bool b=ReadFile(hComPort, Data, n, &NumberOfBytesRead, 0);
    if (!b)MessageDlg("Error reading COM-Port", mtWarning,
        TMsgDlgButtons() << mbOK, 0);
    return NumberOfBytesRead;
}
//-----

//*** DATA HANDLEING FUNCTIONS *****
//*****

//--- Loading Parameters -----
void TMainForm::LoadParameters(void)
{
    String ParaFileName=ExePath+"Parameters.cfg";
    ifstream file;
    char Buffer[256];

    if (FileExists(ExePath+"Parameters.cfg"))
    {
        file.open(ParaFileName.c_str(),ios::in);
        file.getline(Buffer,256);
        LastDir=Buffer;
        file>>MotorPos_X;
        file>>MotorPos_Z;
        file>>MotorMemA_X;
        file>>MotorMemA_Z;
        file>>MotorMemB_X;
        file>>MotorMemB_Z;
        file>>MotorMemC_X;
        file>>MotorMemC_Z;
        file.close();
    }
    else
    {
        MessageDlg("No 'parameters.cfg'-file!", mtWarning,
            TMsgDlgButtons() << mbOK, 0);
        Application->Terminate();
    }
}
//-----

//--- Saving Parameters -----

```



```

void TMainForm::SaveParameters(void)
{
    String ParaFileName=ExePath+"Parameters.cfg";
    fstream file;
    char* Buffer;

    file.open(ParaFileName.c_str(),ios::out);
    file<<LastDir.c_str()<<endl;        // last used directory
    file<<MotorPos_X<<endl;            // last known position X
    file<<MotorPos_Z<<endl;            // last known position Z
    file<<MotorMemA_X<<endl;           // memory A positon X
    file<<MotorMemA_Z<<endl;           // memory A positon Z
    file<<MotorMemB_X<<endl;           // ...
    file<<MotorMemB_Z<<endl;
    file<<MotorMemC_X<<endl;
    file<<MotorMemC_Z<<endl;
    file.close();
}
//-----

//--- Saving Scan Array -----
void __fastcall TMainForm::But_Scan_SaveClick(TObject *Sender)
{
    String SaveFileName;
    String TempString;

    MySaveDialog->InitialDir=LastDir;
    if (MySaveDialog->Execute())
    {
        String SaveName;
        fstream file;
        int Punkt=MySaveDialog->FileName.Pos(".");

        if (Punkt!=0) SaveName=MySaveDialog->FileName.SubString(0,Punkt-1);
        else SaveName=MySaveDialog->FileName;
        SaveName=SaveName+".map";
        file.open(SaveName.c_str(),ios::out);
        for (unsigned int i=0; i<SA.size(); i++)
            file<<SA[i].x<<' '<<SA[i].y<<' '<<SA[i].e<<endl;
        if (file.good()) MessageDlg("Successfully saved", mtInformation,
            TMsgDlgButtons() << mbOK, 0);
        file.close();
        LastDir=ExtractFileDir(MySaveDialog->FileName);
    }
}
//-----

//*** MAIN FUNCTIONS *****
//*****

//--- On SHOW of MainForm -----
void __fastcall TMainForm::FormShow(TObject *Sender)
{
    // --- Load cfg-file ---
    ExePath=ExtractFileDir(Application->ExeName)+"\\";
    LoadParameters();

    // --- initialize motors ---
    if (SM32Init(&Motor_X,1,1)!=mcrOk)
        MessageDlg("Motor 1 not found",mtError,TMsgDlgButtons() << mbOK, 0);
    NormalSpeed=500;
    SM32Write(&Motor_X,mcPosMode,mmPos);
    SM32Write(&Motor_X,mcF,NormalSpeed);

    if (SM32Init(&Motor_Z,2,1)!=mcrOk)
        MessageDlg("Motor 2 not found",mtError,TMsgDlgButtons() << mbOK, 0);
    NormalSpeed=500;
    SM32Write(&Motor_X,mcPosMode,mmPos);
    SM32Write(&Motor_X,mcF,NormalSpeed);

    SM32Write(&Motor_X,mcPower,1);
}

```

```

do SM32Read(&Motor_X,mcPower,&Data_X);
while (Data_X!=mpOn);

SM32Write(&Motor_Z,mcPower,1);
do SM32Read(&Motor_Z,mcPower,&Data_Z);
while (Data_Z!=mpOn);

// --- Enable timer ---
MyTimer->Enabled=true;

// --- set data ---
SM32Write(&Motor_X,mcPosition,MotorPos_X*-1);
SM32Write(&Motor_Z,mcPosition,MotorPos_Z*-1);
SM32Read(&Motor_X,mcPosition,&Data_X);
Ed_Pos_X->Text=IntToStr(Data_X*-1);
SM32Read(&Motor_Z,mcPosition,&Data_Z);
Ed_Pos_Z->Text=IntToStr(Data_Z*-1);
Ed_Goto_X->Text=IntToStr(Data_X*-1);
Ed_Goto_Z->Text=IntToStr(Data_Z*-1);

// --- generate color legend ---
int FarbWert;
float ColorDistance=1020.0/Img_ColorBar->ClientHeight;

for (int k=1; k<Img_ColorBar->ClientHeight; k++)
{
    FarbWert=RoundTo(ColorDistance*k,0);

    if (FarbWert<=255)
    {
        Img_ColorBar->Canvas->Pen->Color=StringToColor("0x00"+IntToHex(255,2)
            +IntToHex(FarbWert,2)+IntToHex(0,2));
    }

    if ((FarbWert>255) && (FarbWert<=510))
    {
        FarbWert=FarbWert-255;
        Img_ColorBar->Canvas->Pen->Color=StringToColor("0x00"+IntToHex(255-FarbWert,2)
            +IntToHex(255,2)+IntToHex(0,2));
    }

    if ((FarbWert>510) && (FarbWert<=765))
    {
        FarbWert=FarbWert-510;
        Img_ColorBar->Canvas->Pen->Color=StringToColor("0x00"+IntToHex(0,2)
            +IntToHex(255,2)+IntToHex(FarbWert,2));
    }

    if (FarbWert>765)
    {
        FarbWert=FarbWert-765;
        Img_ColorBar->Canvas->Pen->Color=StringToColor("0x00"+IntToHex(0,2)
            +IntToHex(255-FarbWert,2)+IntToHex(255,2));
    }

    Img_ColorBar->Canvas->MoveTo(0,Img_ColorBar->ClientHeight-k);
    Img_ColorBar->Canvas->LineTo(Img_ColorBar->ClientWidth,Img_ColorBar->ClientHeight-k);
}

// --- generate scan image ---
ScanWidth = MainForm->Img_Scan->ClientWidth;
ScanHeight = MainForm->Img_Scan->ClientHeight;

MainForm->Img_Scan->Canvas->Pen->Color=clBtnFace;
MainForm->Img_Scan->Canvas->Brush->Color = clBtnFace;
MainForm->Img_Scan->Canvas->Rectangle(0,0,ScanWidth, ScanHeight);

int akutX=RoundTo((static_cast<float>(ScanWidth)/2),0);
int akutY=RoundTo((static_cast<float>(ScanHeight)/2),0);

MainForm->Img_Scan->Canvas->Pen->Color=clBlack;
MainForm->Img_Scan->Canvas->Brush->Color = clBlack;
MainForm->Img_Scan->Canvas->Rectangle(akutX,akutY,akutX+3,akutY+3);

```

```

// --- Init COM-Port ---
hComPort=OpenComm("COM1");
SetDCB(hComPort);
SetReadTimeouts(hComPort);

}
//-----

//--- On CLOSE of MainForm -----
void __fastcall TMainForm::FormClose(TObject *Sender, TCloseAction &Action)
{

// --- disable timer ---
MyTimer->Enabled=false;

// --- turn off motors ---
SM32Write(&Motor_X,mcPower,-1);
do SM32Read(&Motor_X,mcPower,&Data_X);
  while (Data_X!=mpOff);
SM32Write(&Motor_Z,mcPower,-1);
do SM32Read(&Motor_Z,mcPower,&Data_Z);
  while (Data_Z!=mpOff);
SM32Read(&Motor_X,mcPosition,&Data_X);
MotorPos_X=(Data_X*-1);
SM32Read(&Motor_Z,mcPosition,&Data_Z);
MotorPos_Z=(Data_Z*-1);
SM32Read(&Motor_X,mcPower,&Data_X);
if (Data_X==mpOn) SM32Write(&Motor_X,mcPower,-1);
  SM32Done(&Motor_X);
SM32Read(&Motor_Z,mcPower,&Data_Z);
if (Data_Z==mpOn) SM32Write(&Motor_Z,mcPower,-1);
  SM32Done(&Motor_Z);

// --- save cfg-file ---
SaveParameters();
}
//-----

//--- Timer Event -----
void __fastcall TMainForm::MyTimerTimer(TObject *Sender)
{
// --- update position and staus of motor X ---
SM32Read(&Motor_X,mcPosition,&Data_X);
Ed_Pos_X->Text=IntToStr(Data_X*-1);
SM32Read(&Motor_X,mcState,&Data_X);
if (Data_X==0)
  Ed_Status_X->Text="Doin´ Nothing";
else
  Ed_Status_X->Text="Moving";

// --- update position and staus of motor Z ---
SM32Read(&Motor_Z,mcPosition,&Data_Z);
Ed_Pos_Z->Text=IntToStr(Data_Z*-1);
SM32Read(&Motor_Z,mcState,&Data_Z);
if (Data_Z==0)
  Ed_Status_Z->Text="Doin´ Nothing";
else
  Ed_Status_Z->Text="Moving";
}
//-----

//*** MOVING MOTORS FUNCTIONS *****
//*****

// *** Motor X ***

//-----

```

```

void __fastcall TMainForm::But_X_D_LeftClick(TObject *Sender)
{
    SM32Write(&Motor_X,mcPosMode,mmMove);
    while (SM32Post(&Motor_X,mcF, -1*StrToInt(Ed_Speed->Text))==mcrBusy)
        Sleep(1);
}
//-----

//-----
void __fastcall TMainForm::But_X_D_RightClick(TObject *Sender)
{
    SM32Write(&Motor_X,mcPosMode,mmMove);
    while (SM32Post(&Motor_X,mcF, StrToInt(Ed_Speed->Text))==mcrBusy)
        Sleep(1);
}
//-----

//-----
void __fastcall TMainForm::Scr_X_DChange(TObject *Sender)
{
    Scr_X_D->Position=(Scr_X_D->Position / 10)*10;
    Ed_Speed->Text=Scr_X_D->Position;
}
//-----

//-----
void __fastcall TMainForm::But_X_StopClick(TObject *Sender)
{
    SM32Write(&Motor_X, mcBreak, 0);
    UserBreak=true;
}
//-----

//-----
void __fastcall TMainForm::But_X_GotoClick(TObject *Sender)
{
    UserBreak=false;
    SM32Write(&Motor_X,mcPosMode,mmPos);
    SM32Write(&Motor_X,mcAbsRel,mmAbs);
    SM32Write(&Motor_X,mcF,1000);
    while (SM32Post(&Motor_X,mcGo,-1*StrToInt(Ed_Goto_X->Text))==mcrBusy)
        Sleep(1);
    do
    {
        SM32Read(&Motor_X,mcState,&Data_X);
        Application->ProcessMessages();
    }
    while (Data_X!=0);
    if (UserBreak==true) MessageDlg("Aborted by user!",
        mtError,TMsgDlgButtons() << mbOK, 0);
}
//-----

//-----
void __fastcall TMainForm::But_X_HomeClick(TObject *Sender)
{
    UserBreak=false;
    SM32Write(&Motor_X,mcGoHome,1000);
    do
    {
        SM32Read(&Motor_X,mcState,&Data_X);
        Application->ProcessMessages();
    }
    while (Data_X!=0);
    if (UserBreak==false) SM32Write(&Motor_X,mcPosition,0);
}
//-----

//-----

```

```

void TMainForm::StepLeft(void)
{
    SM32Write(&Motor_X,mcPosMode,mmPos);
    SM32Write(&Motor_X,mcAbsRel,mmRel);
    while (SM32Post(&Motor_X,mcGo,-1*StrToInt(Ed_Step->Text))==mcrBusy)
        Sleep(1);
}
//-----

//-----
void TMainForm::StepRight(void)
{
    SM32Write(&Motor_X,mcPosMode,mmPos);
    SM32Write(&Motor_X,mcAbsRel,mmRel);
    while (SM32Post(&Motor_X,mcGo,StrToInt(Ed_Step->Text))==mcrBusy)
        Sleep(1);
    Beep();
}
//-----

//-----
void __fastcall TMainForm::Scr_X_SChange(TObject *Sender)
{
    Ed_Step->Text=Scr_X_S->Position;
}
//-----

//-----
void __fastcall TMainForm::But_X_S_LeftClick(TObject *Sender)
{
    StepLeft();
}
//-----

//-----
void __fastcall TMainForm::But_X_S_RightClick(TObject *Sender)
{
    StepRight();
}
//-----

// *** Motor Z ***

//-----
void __fastcall TMainForm::But_Z_D_UpClick(TObject *Sender)
{
    SM32Write(&Motor_Z,mcPosMode,mmMove);
    while (SM32Post(&Motor_Z,mcF, -1*StrToInt(Ed_SpeedL->Text))==mcrBusy)
        Sleep(1);
}
//-----

//-----
void __fastcall TMainForm::But_Z_D_DownClick(TObject *Sender)
{
    SM32Write(&Motor_Z,mcPosMode,mmMove);
    while (SM32Post(&Motor_Z,mcF, StrToInt(Ed_SpeedL->Text))==mcrBusy)
        Sleep(1);
}
//-----

//-----
void __fastcall TMainForm::Scr_Z_DChange(TObject *Sender)
{
    Scr_Z_D->Position=(Scr_Z_D->Position / 10)*10;
    Ed_SpeedL->Text=Scr_Z_D->Position;
}
//-----

```

```
//-----  
void __fastcall TMainForm::But_Z_StopClick(TObject *Sender)  
{  
    SM32Write(&Motor_Z, mcBreak, 0);  
    UserBreak=true;  
}  
//-----  
  
//-----  
void __fastcall TMainForm::But_Z_GotoClick(TObject *Sender)  
{  
    UserBreak=false;  
    SM32Write(&Motor_Z, mcPosMode, mmPos);  
    SM32Write(&Motor_Z, mcAbsRel, mmAbs);  
    SM32Write(&Motor_Z, mcF, 1000);  
    while (SM32Post(&Motor_Z, mcGo, -1*StrToInt(Ed_Goto_Z->Text)) == mcrBusy)  
        Sleep(1);  
    do  
    {  
        SM32Read(&Motor_Z, mcState, &Data_Z);  
        Application->ProcessMessages();  
    }  
    while (Data_Z!=0);  
    if (UserBreak==true) MessageDlg("Aborted by user!",  
        mtError, TMsgDlgButtons() << mbOK, 0);  
}  
//-----  
  
//-----  
void __fastcall TMainForm::But_Z_HomeClick(TObject *Sender)  
{  
    UserBreak=false;  
    SM32Write(&Motor_Z, mcGoHome, 1000);  
    do  
    {  
        SM32Read(&Motor_Z, mcState, &Data_Z);  
        Application->ProcessMessages();  
    }  
    while (Data_Z!=0);  
    if (UserBreak==false) SM32Write(&Motor_Z, mcPosition, 0);  
}  
//-----  
  
//-----  
void TMainForm::StepUp(void)  
{  
    SM32Write(&Motor_Z, mcPosMode, mmPos);  
    SM32Write(&Motor_Z, mcAbsRel, mmRel);  
    while (SM32Post(&Motor_Z, mcGo, -1*StrToInt(Ed_StepL->Text)) == mcrBusy)  
        Sleep(1);  
    Beep();  
}  
//-----  
  
//-----  
void TMainForm::StepDown(void)  
{  
    SM32Write(&Motor_Z, mcPosMode, mmPos);  
    SM32Write(&Motor_Z, mcAbsRel, mmRel);  
    while (SM32Post(&Motor_Z, mcGo, StrToInt(Ed_StepL->Text)) == mcrBusy)  
        Sleep(1);  
    Beep();  
}  
//-----  
  
//-----  
void __fastcall TMainForm::Scr_Z_SChange(TObject *Sender)  
{
```

```

    Ed_StepL->Text=Scr_Z_S->Position;
}
//-----

//-----
void __fastcall TMainForm::But_Z_S_UpClick(TObject *Sender)
{
    StepUp();
}
//-----

//-----
void __fastcall TMainForm::But_Z_S_DownClick(TObject *Sender)
{
    StepDown();
}
//-----

//*** SCANNING FUNCTIONS ****
//*****

//--- Stop Scan -----
void __fastcall TMainForm::But_Scan_StopClick(TObject *Sender)
{
    ScanBreak=true;
}
//-----

//--- Get Data from LeCroy -----
int TMainForm::GetSerial(void)
{
    DWORD NumberOfBytesRead;
    const int BufSize=20;
    char Buffer[BufSize];
    AnsiString LeCroy;
    int result;
    boolean End;

    LeCroy="";
    result=0;
    NumberOfBytesRead=0;
    End=false;
    MainForm->Counted->Color=clRed;
    while ((NumberOfBytesRead < 1) & (!ScanBreak))
    {
        NumberOfBytesRead=ReceiveData(Buffer, BufSize);
        Application->ProcessMessages();
    }
    if (NumberOfBytesRead > 0)
    {
        for (DWORD i=0; i < NumberOfBytesRead; i++)
            if ((Buffer[i]!='D') && (!End))
                LeCroy=LeCroy+Buffer[i];
            else
                if (!End) End=true;
                else Second=true;
            result=StrToInt(LeCroy);
    }
    MainForm->Counted->Color=clBtnFace;
    return result;
}
//-----

//--- Choose Color -----
void TMainForm::ChooseColor(int number)
{
    int oben=StrToInt(Ed_Color1->Text);

```

```

int unten=StrToInt(Ed_Color2->Text);
int farbwert;
int dif=oben-unten;
float farbfaktor=1020.0/dif;

number=number-unten;
if (number<0) number=0;
farbwert=RoundTo(number*farbfaktor,0);
if (farbwert>1020) farbwert=1020;

if (farbwert<=255)
{
  Img_Scan->Canvas->Pen->Color=StringToColor("0x00"+IntToHex(255,2)
    +IntToHex(farbwert,2)+IntToHex(0,2));
  Img_Scan->Canvas->Brush->Color=StringToColor("0x00"+IntToHex(255,2)
    +IntToHex(farbwert,2)+IntToHex(0,2));
}

if ((farbwert>255) && (farbwert<=510))
{
  farbwert=farbwert-255;
  Img_Scan->Canvas->Pen->Color=StringToColor("0x00"+IntToHex(255-farbwert,2)
    +IntToHex(255,2)+IntToHex(0,2));
  Img_Scan->Canvas->Brush->Color=StringToColor("0x00"+IntToHex(255-farbwert,2)
    +IntToHex(255,2)+IntToHex(0,2));
}

if ((farbwert>510) && (farbwert<=765))
{
  farbwert=farbwert-510;
  Img_Scan->Canvas->Pen->Color=StringToColor("0x00"+IntToHex(0,2)
    +IntToHex(255,2)+IntToHex(farbwert,2));
  Img_Scan->Canvas->Brush->Color=StringToColor("0x00"+IntToHex(0,2)
    +IntToHex(255,2)+IntToHex(farbwert,2));
}

if (farbwert>765)
{
  farbwert=farbwert-765;
  Img_Scan->Canvas->Pen->Color=StringToColor("0x00"+IntToHex(0,2)
    +IntToHex(255-farbwert,2)+IntToHex(255,2));
  Img_Scan->Canvas->Brush->Color=StringToColor("0x00"+IntToHex(0,2)
    +IntToHex(255-farbwert,2)+IntToHex(255,2));
}
}
//-----

//--- Start Scanning -----
void __fastcall TMainForm::But_Scan_StartClick(TObject *Sender)
{
  int ScanX, ScanZ, UmdrehenX, UmdrehenZ, Zulu, help, jetzt;
  int akutX=RoundTo((static_cast<float>(ScanWidth)/2),0);
  int akutY=RoundTo((static_cast<float>(ScanHeight)/2),0);
  int breit=akutX;
  int hoch=akutY;
  int PixelSize=StrToInt(Ed_PixelSize->Text);
  int LeCroy;

  SM32Read(&Motor_X,mcPosition,&Data_X);
  SM32Read(&Motor_Z,mcPosition,&Data_Z);

  XStart=Data_X*-1;
  YStart=Data_Z*-1;

  SM32Write(&Motor_X,mcPosMode,mmPos);
  SM32Write(&Motor_X,mcAbsRel,mmRel);
  SM32Write(&Motor_Z,mcPosMode,mmPos);
  SM32Write(&Motor_Z,mcAbsRel,mmRel);

  ScanWidth = MainForm->Img_Scan->ClientWidth;
  ScanHeight = MainForm->Img_Scan->ClientHeight;
  MainForm->Img_Scan->Canvas->Pen->Color=clBtnFace;
  MainForm->Img_Scan->Canvas->Brush->Color = clBtnFace;

```



```

MainForm->Img_Scan->Canvas->Rectangle(0,0,ScanWidth, ScanHeight);
MainForm->Img_Scan->Canvas->Pen->Color=c1Black;
MainForm->Img_Scan->Canvas->Brush->Color = c1Black;
MainForm->Img_Scan->Canvas->Rectangle(akutX,akutY,akutX+5,akutY+5);

//result=0;
ScanBreak=false;

if ((Data_X<-10000)&&(Data_Z<-10000))
{
    But_Scan_Stop->Enabled=true;
    But_Scan_Start->Enabled=false;
    But_Scan_Save->Enabled=false;
    But_LoadScan->Enabled=false;
    SA.resize(0);
    Second=false;
    UmdrehenX=1;
    UmdrehenZ=1;

    switch (RadGrp_Mode->ItemIndex)
    {
        case 0:
            ScanX=1;
            ScanZ=1;
            break;
        case 1:
            ScanX=1;
            ScanZ=0;
            break;
        case 2:
            ScanX=1;
            ScanZ=StrToInt (Ed_StripeHeight->Text);
    }
}

do
{
    Zulu=0;

    while ((Zulu<ScanX)&&(ScanBreak==false))
    {
        Application->ProcessMessages();

        LeCroy=GetSerial();

        Counted->Text=IntToStr(LeCroy);

        SA.push_back();
        jetzt=SA.size()-1;
        SA[jetzt].x=StrToInt (Ed_Pos_X->Text);
        SA[jetzt].y=StrToInt (Ed_Pos_Z->Text);
        SA[jetzt].e=LeCroy;

        ChooseColor(LeCroy);
        MainForm->Img_Scan->Canvas->Rectangle(akutX,akutY,akutX+PixelSize, akutY+PixelSize);

        while (SM32Post(&Motor_X,mcGo,StrToInt (Ed_Scan->Text)*UmdrehenX)==mcrBusy)
            Sleep(1);

        akutX=akutX+(UmdrehenX*PixelSize);

        Application->ProcessMessages();
        Zulu++;
    }

    Zulu=0;

    while ((Zulu<ScanZ)&&(ScanBreak==false))
    {
        LeCroy=GetSerial();

        Counted->Text=IntToStr(LeCroy);

        SA.push_back();
        jetzt=SA.size()-1;

```

```

SA[jetzt].x=StrToInt (Ed_Pos_X->Text);
SA[jetzt].y=StrToInt (Ed_Pos_Z->Text);
SA[jetzt].e=LeCroy;

ChooseColor (LeCroy);
MainForm->Img_Scan->Canvas->Rectangle (akutX,akutY,akutX+PixelSize, akutY+PixelSize);

while (SM32Post (&Motor_Z,mcGo,StrToInt (Ed_Scan_y->Text) *UmdrehenZ)==mcrBusy)
    Sleep (1);

akutY=akutY+(UmdrehenZ*PixelSize);

Application->ProcessMessages ();
Zulu++;
}

switch (RadGrp_Mode->ItemIndex)
{
case 0:
    ScanX++;
    ScanZ++;
    UmdrehenX=UmdrehenX*-1;
    UmdrehenZ=UmdrehenZ*-1;
    break;
case 1:
    //no change
    break;
case 2:
    UmdrehenZ=UmdrehenZ*-1;
    break;
}

Application->ProcessMessages ();
SM32Read (&Motor_X,mcPosition,&Data_X);
SM32Read (&Motor_Z,mcPosition,&Data_Z);
}
while ((Data_X<-10000)&&(Data_X>-1800000)&&(Data_Z<-10000)&&(Data_Z>-800000)&&
(ScanBreak==false));

// after stop
But_Scan_Stop->Enabled=false;
But_Scan_Start->Enabled=true;
But_Scan_Save->Enabled=true;
But_LoadScan->Enabled=true;
if (ScanBreak==true)
if (!Second) MessageDlg ("Scan stopped!", mtInformation,TMsgDlgButtons() << mbOK, 0);
else MessageDlg ("Scan stopped! At least once there was a second signal!!",
mtError,TMsgDlgButtons() << mbOK, 0);

}

else MessageDlg ("Can't scan at this position!", mtError,TMsgDlgButtons() << mbOK, 0);
}
//-----

/** E O F !!! *****
/*******

```


Danksagung

Mein besonderer Dank geht an Herrn Prof. Dr. Karl-Heinz Gericke für die Möglichkeit, an diesem interessanten Thema zu arbeiten, seine stets kompetente und freundschaftliche Art der Betreuung sowie seine fortwährende Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. Peter Jomo Walla danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Bei Herrn Dr. Christof "Don" Maul bedanke ich mich insbesondere für seine stetige Geduld, Bereitschaft und Fähigkeit, auch komplexe Zusammenhänge verständlich zu erläutern, sowie die unterhaltsamen Gespräche während den Nachtschichten und seine magische Wirkung auf störrische Experimente.

Meinem Büro-, Labor- und Leidensgenossen Sebastian Kauczok danke ich für die entspannte Zusammenarbeit, seinen guten Musikgeschmack und vor allem für seine ständige Hilfsbereitschaft, unabhängig davon, ob es sich um mathematische, mechanische oder mechanistische Probleme handelte.

Herrn Dr. Alexey Chichinin danke ich für die gute und fruchtbare Zusammenarbeit, die vielen unkonventionellen Ideen und die interessanten Diskussionen, durch die ich gelernt habe, wie sehr ich von Europa geprägt bin.

Dem gesamten Arbeitskreis inklusive einigen inzwischen ehemaligen Mitgliedern danke ich für die beständige Hilfsbereitschaft, die entspannten Umgangsformen und das hervorragende Arbeitsverhältnis, dass in vielen Fällen eher als Freundschaft zu bezeichnen ist.

Frau Heidemarie Volkert danke ich für die vielen Erläuterungen und Erleichterungen im Kampf mit der Bürokratie.

Für die ausgeführten Elektronik- und Mechanikarbeiten bedanke ich mich bei Herrn Bernd Sladeczek sowie allen Mitarbeitern der Werkstatt unter Herrn Karl-Peter Ahrens.

Ein spezieller Dank geht an meine Eltern Rainer und Bärbel Gödecke und meine Frau Ineke für ihre beständige Unterstützung und den vorbehaltlosen Rückhalt, den sie mir geben. Meiner Frau danke ich außerdem für das Verständnis, mit dem sie klaglos viele Abende ohne mich verbracht hat.

