

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	ix
1 Theoretische Grundlagen	1
1.1 Clustererzeugung	1
1.1.1 Überschallexpansion	2
1.1.2 Clusterbildung	5
1.1.3 Konische Düsen	7
1.1.4 Vorteile von Überschallstrahlen	8
1.2 Pickup-Technik	9
1.3 Massenspektrometrie	10
1.4 Flugzeitmassenspektrometrie	12
1.4.1 Grundlagen der Flugzeitmassenspektrometrie	13
1.4.2 Fehlerquellen im Flugzeitmassenspektrometer	15
1.4.3 Aufbau von Flugzeitmassenspektrometern (TOF-MS)	17
1.4.3.1 Wiley-McLaren Flugzeitmassenspektrometer (WM-TOF-MS)	17
1.4.3.2 Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer (ReTOF- MS)	19
1.4.4 Anforderungen für eine Maximierung des Auflösungsvermö- gens	20
1.5 Photoionisation	21
2 Experimentelles	25
2.1 Experimenteller Aufbau	25
2.1.1 Molekularstrahlquelle	26
2.1.2 Natrium-Pickup-Zelle	30
2.1.3 Detektionssystem	35
2.1.3.1 Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer	35
2.1.3.2 Der Detektor	37
2.1.4 Ionisationslasersystem	40
2.1.4.1 Einfluss des Ionisationsquerschnitts	44
2.1.5 Vakuumsystem	44
2.2 Erweiterungen	47
2.2.1 Doppel-Pickup-Zelle	47

2.2.2	Infrarot-Lasersystem	50
2.2.2.1	Das Doppelresonanzexperiment	51
2.2.2.2	Prinzip und Aufbau des IR-Lasersystems	52
2.2.2.3	Eichung des IR-Lasersystems	55
2.3	Verwendete Chemikalien	58
3	Messverfahren und Datenverarbeitung	59
3.1	Ablauf einer Messung	59
3.2	Auswertung der Messdaten mittels LabVIEW	62
3.2.1	LabVIEW	62
3.2.2	LabVIEW-Programm zur Auswertung der Flugzeitmassenspektren	64
3.2.2.1	Einlesen der Spektrendaten	67
3.2.2.2	Normierung der Spektren	68
3.2.2.3	Eichung und Umrechnung von der Flugzeit- in die Massendomäne	68
3.2.2.4	Integration der Massenpeaks	70
3.2.2.5	Ausgabe der Ergebnisse	74
3.3	Experimentelle Bestimmungsmethoden der Ionisationspotentiale	75
3.3.1	Methode nach Watanabe	76
3.3.2	Methode des steilsten Gradienten (Steepest Gradient)	76
4	Quantenchemische Rechnungen	77
4.1	Grundlagen	77
4.1.1	Rechenmethoden	78
4.1.2	Basissatz	79
4.1.3	Frequenzrechnung	80
4.2	Quantenchemische Berechnungen der Na(Solvens) _n -Cluster	81
4.2.1	Vertikale vs. adiabatische Ionisation	83
4.2.2	Nomenklatur für die Clusterstrukturen	86
4.2.3	Darstellung von Orbitalen	87
5	Experimentelle Ergebnisse	91
5.1	Einführung	91
5.1.1	Reaktion des Natriums	92
5.2	Methanol	92
5.2.1	Expansionsbedingungen	95
5.2.2	Bestimmung der Ionisationspotentiale	99
5.3	Ethanol	108
5.3.1	Expansionsbedingungen	108
5.3.2	Bestimmung der Ionisationspotentiale	109

5.4	<i>tert</i> -Butanol	115
5.4.1	Expansionsbedingungen	116
5.4.2	Bestimmung der Ionisationspotentiale	117
5.5	Ethanolamin	122
5.5.1	Expansionsbedingungen	122
5.5.2	Bestimmung der Ionisationspotentiale	123
5.6	Erste Versuche zur IR-Spektroskopie von Clustern	128
6	Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen	131
6.1	Na(MeOH) _n -System	132
6.1.1	Vertikale Ionisation	137
6.1.2	Adiabatische Ionisation	138
6.1.3	Vergleich mit dem Experiment	138
6.2	Na(EtOH) _n -System	142
6.2.1	Vertikale Ionisation	146
6.2.2	Adiabatische Ionisation	147
6.2.3	Vergleich mit dem Experiment	147
6.3	Na(<i>t</i> -BuOH) _n -System	150
6.3.1	Vertikale Ionisation	150
6.3.2	Adiabatische Ionisation	153
6.3.3	Vergleich mit Experiment	154
7	Diskussion und Vergleich der Ergebnisse	157
7.1	Na-dotierte Methanol-Cluster	157
7.2	Na(EtOH) _n - und Na(<i>t</i> -BuOH) _n -Cluster	163
7.3	Na-dotierte Ethanolamin-Cluster	165
8	Zusammenfassung und Ausblick	169
A	Anhang	171
A.1	Spektrenübersicht	171
A.2	Eicheinstellungen für das Auswertungsprogramm	173
A.3	Energie [eV] ↔ Wellenlängen [nm] – Umrechnungstabelle	174
A.4	Schaltplan der Heizungregelung	176
A.5	Grafische Übersicht über das Auswertungsprogramm	177
	Literaturverzeichnis	185

