ps-UV-Pump REMPI-Probe Spektroskopie an *trans*-Stilben van-der-Waals-Clustern im Überschalldüsenstrahl

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen

Fakultäten

der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Ute Bellahn

aus

Berlin

Göttingen 2000

D 7

Referent: Prof. Dr. J. Troe

Korreferent: Prof. Dr. M. A. Suhm

Tag der mündlichen Prüfung: 30.1.2001

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **5**

2 Zusammenfassung **7**

3 Physikalische Grundlagen **9**

3.1 Die Photophysik des *trans*-Stilbens 9

3.2 Intersystem Crossing 12

3.2.1 Schweratomeffekt 14

3.3 Resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation 14

3.4 Erzeugung eines Überschalldüsenstrahls 17

3.4.1 Die Theorie des Überschalldüsenstrahls anhand eines idealen Gases 17

3.4.2 Große Moleküle im Überschalldüsenstrahl 21

3.4.3 Erzeugung der van-der-Waals-Cluster 23

3.5 Flugzeit-Massenspektrometrie 23

3.5.1 Das Wiley-McLaren-Flugzeit-Massenspektrometer 24

4 Experimenteller Aufbau **27**

4.1 Das Nanosekunden-Lasersystem 27

4.2 Das Pikosekunden-Lasersystem 30

4.2.1 Das Lasersystem im Überblick 30

4.2.2 Energiekontrolle 35

4.2.3 Autokorrelation 36
4.2.4 Bestimmung der spektralen Laserbreite 38
4.2.5 Kreuzkorrelation 40
4.2.6 Verwendete Farbstoffe 42
4.3 Die Vakuumapparatur 42
4.3.1 Die Vakuumapparatur im Überblick 44
4.3.2 Die Stagnationskammer 47
4.3.3 Der Molekularstrahl 48
4.4 Das Flugzeit-Massenspektrometer 51
4.4.1 Die Ionenoptik 51
4.4.2 Die Elektronenstoßionisation 54
4.4.3 Der Detektor 54
4.5 Die Steuerpulse 56
4.6 Die Signalleitung und -aufnahme 57
4.6.1 Aufnahme von Spektren 60
4.6.2 Aufnahme von Dynamiken 61
4.7 Darstellung der Cluster 62
4.7.1 Dampfdruckkurve des *trans*-Stilbens 63
4.7.2 Bedeutung der Badgaszusammensetzung 64
4.7.3 Konzentration des Clusterpartners 65
4.7.4 Präparation des Trägergases/der Mischstand 65
4.8 Verwendete Chemikalien 67

5 Auswertung **69**
5.1 Das Auswerteprogramm 69
5.2 Spektren 71
5.2.1 Spektrum des isolierten *trans*-Stilbens 71
5.2.2 Spektrum des *trans*-Stilben*Xenon-Clusters 78

5.3 Die Dynamik des S_1-Zustandes 83

5.3.1 Abklingverhalten des *trans*-Stilbens 83

5.3.2 Anpassung an das Abklingverhalten des *trans*-Stilben*Xenon-Clusters 85

6 Ergebnisse 87

6.1 Dynamik des *trans*-Stilben*Xenon-Clusters bei verschiedenen Anregungsenergien 87

6.1.1 Dynamik im 0_0^0-Übergang 87

6.1.2 Dynamik im $0_0^0 + 22.6\ \mathrm{cm}^{-1}$-Übergang 89

6.1.3 Dynamik im $0_0^0 + 45.1\ \mathrm{cm}^{-1}$-Übergang 91

6.1.4 Dynamik im $0_0^0 + 199.6\ \mathrm{cm}^{-1}$-Übergang 93

6.1.5 Dynamik im $0_0^0 + 222.9\ \mathrm{cm}^{-1}$-Übergang 95

6.1.6 Dynamik im $0_0^0 + 246.2\ \mathrm{cm}^{-1}$-Übergang 97

6.2 Fehlerabschätzung 99

7 Diskussion 103

7.1 Zusammenfassung der Ergebnisse 103

7.2 Erklärungsansatz 104

7.3 Ausblick 109

8 Anhang 111

8.1 Temperaturregelung des Verdopplerkristalls des YLF-Pumplasers 111

8.2 Schaltplan der Brückenschaltung 113

8.3 Beispieldateien des Meßprogramms 114

9 Literatur 119

1 Einleitung

Unimolekulare Reaktionen stellen eine wichtige Klasse chemischer Elementarreaktionen dar. Untersuchungen zur Dynamik dieser Reaktionen liefern Rückschlüsse auf die kinetischen Mechanismen komplexer Prozesse. Als Beispiel für unimolekulare Reaktionen sind Zerfallsreaktionen und intramolekulare Umlagerungen zu nennen.

Die Molekularstrahltechnik eignet sich insbesondere für Untersuchungen extrem kalter Moleküle. Mit ihrer Hilfe wurden großen Fortschritte im Verständnis der Spektroskopie und der Dynamik großer Moleküle erlangt. Durch Kombination von Düsenstrahlexpansion mit ultrakurzen Lichtpulsen konnte in den letzten zwei Jahrzehnten eine detaillierte Charakterisierung der Dynamik der Photoisomerisierung isolierter, organischer Moleküle vorgenommen werden. So wurde auch die Photoisomerisierung des *trans*-Stilbens als ein sehr gutes Modellsystem für eine Photoisomerisierung eingehend untersucht.

Parallel wurden zahlreiche Untersuchungen der Photoisomerisierung des *trans*-Stilbens in flüssiger Phase in verschiedenen Lösungsmitteln unternommen. Diese konnten mit Hilfe der RRKM-Theorie angepasst und daraus eine Geschwindigkeitskonstante für den Hochdruckgrenzwert k_∞ abgeleitet werden. Die Experimente in Lösung zeigen, daß die Photoisomerisierung des *trans*-Stilbens in Lösung eine um eine Größenordnung höhere Reaktionsgeschwindigkeit hat, als aus den Ergebnissen des isolierten Moleküls vorhergesagt wurde. Die Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit wird auf verschiedene Weise im Zusammenhang mit dem Einfluß des Lösungsmittels diskutiert: der Einfluß der frequenzabhängigen Reibung [Rothenberger 1983], die Multidimensionalität der Potentialfläche [Schroeder 1990] und ein energetischer Einfluss des Lösungsmittels auf die Potentialfläche im Sinne einer Erniedrigung und Formänderung der Reaktionsbarriere [Schroeder 1985, 1990].

Mit Hilfe des Studiums von van-der-Waals-Clustern des *trans*-Stilbens wurde versucht,

weitere Informationen zum Verständnis des Löungsmitteleinflußes auf die unimolekulare Photoisomerisierung zu erhalten. Cluster sind eine identifizierbare Ansammlung von Atomen und/oder Molekülen, deren Eigenschaften die Lücke zwischen den Eigenschaften isolierter Teilchen und der flüssigen Phase schließen. Sie zeigen jedoch auch eine weite Palette clusterspezifischer Eigenschaften wie z.B. Schwingungsprädissoziation. Ein Vergleich des Einflusses des Clusterpartners auf die Reaktion mit den Ergebnissen der Einflüsse in flüssiger Phase kann helfen, die verschiedenen Aspekte eines Lösungsmitteleinflusses zu unterscheiden.

In dieser Arbeit war insbesondere der Einfluß des Clusterpartners auf die Dynamik des *trans*-Stilbens von Interesse. Für diese Fragestellung erschien eine Untersuchung der Reaktand/Lösungsmittel-Cluster in Anhängigkeit von der Clustergröße ein geeignetes Gebiet. Mit Hilfe dieser Untersuchung sollten mikroskopische Solvatationseffekte, durch die die zeitliche Entwicklung der Populationsdichte des angeregten Zustandes verändert wird, bestimmt werden. Das Xenon wurde als Clusterpartner gewählt, weil es bereits Voruntersuchungen an diesem Cluster gibt [Bellahn 1996] und auch Ergebnisse von Untersuchungen von *trans*-Stilben in überkritischem Xenon vorliegen [Schroeder 1990], und damit ein Vergleich der Daten möglich ist.

2 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden experimentelle Untersuchungen zur Dynamik vom 1:1 *trans*-Stilben*Xenon van-der-Waals-Cluster in einer Düsenstrahlexpansion vorgelegt.

Mit Hilfe zweier getrennt voneinander durchstimmbarer Laser werden die Cluster angeregt und ionisiert. Die Anregung erfolgt resonant. Mit einem zweiten Laserpuls werden Ionen erzeugt (resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation, REMPI), die massenselektiv über ein Flugzeit-Massenspektrometer nach dem Vorbild von Wiley und McLaren detektiert werden.

Die Anregung erfolgt im $S_1(v_0) \leftarrow S_0(v_0)$-Übergang des Clusters und für fünf höhere Anregungsenergien bis zu einer maximalen Anregungsenergie von 246.2 cm^{-1} relativ zum 0_0^0-Übergang des *trans*-Stilben*Xenon Clusters. Die Geschwindigkeitskonstante wurde im 0_0^0-Übergang zu $k(E_{excess} = 0) = (3.7 \pm 0.8) \cdot 10^9$ s^{-1} bestimmt.

Die Geschwindigkeitskonstante zeigt beim *trans*-Stilben*Xenon-Cluster im 0_0^0-Übergang gegenüber dem isolierten *trans*-Stilben ($k(E_{excess} = 0) = (3.7 \pm 0.1) \cdot 10^8$ s^{-1} eine Beschleunigung um den Faktor 9 ± 2. Im Rahmen der untersuchten Anregungsenergien kann keine Beschleunigung der Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der Anregungsenergie beobachtet werden.

Aufgrund des bekannten Schweratomeffektes des Xenons und der geringen Anregungsenergieabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wurde als Reaktion Intersystem Crossing angenommen. In der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, einen spezifischen Lösungsmitteleinfluß nachzuweisen, indem clusterpartnerspezifische Eigenschaften aufgezeigt wurden, die die Potentialfläche sehr stark beeinflussen und neue Reaktionswege eröffnen. Entsprechend konnte ein Einfluß auf die Höhe der Reaktionsbarriere der Isomerisierungsreaktion des *trans*-Stilbens nicht nachgewiesen werden.

3 Physikalische Grundlagen

3.1 Die Photophysik des trans-Stilbens

Die *trans-cis*-Isomerisierung von *trans*-Stilben gilt als Prototyp für eine photochemisch initiierte unimolekulare Isomerisierungsreaktion in der Gas- und flüssigen Phase [Waldeck 1991].

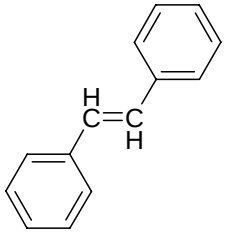


Abbildung 3.1: *trans*-Stilben (Diphenylethen)

Aus den Ergebnissen der experimentellen [Syage 1982, 1984a, 1984b, Amirav 1983, Felker 1985, Takahashi 1995] und theoretischen Arbeiten [Warshel 1975, Orlandi 1975, 1979, Troe 1985, 1988, Rabinovich 1991, Seidner 1994] wird auf folgenden Mechanismus geschlossen: In dem Chromophor ist der elektronische ($\pi\pi^\star$)-Übergang $S_0 \leftarrow S_1$, der eine Energie von 32234.744 cm^{-1} hat [Champagne 1990], photophysikalisch aktiv. Die Energie wird in Form von Fluoreszenz wieder abgegeben. Die Strahlungslebensdauer des isolierten *trans*-Stilbens beträgt $\tau = 2.6$ ns [Syage 1984]. Ein möglicher Einfluß des Triplett-Zustandes auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde ausgeschlossen, da die Quantenausbeute des isolierten Moleküls im S_0-S_1-0_0^0-Übergang 1.0 ± 0.05 beträgt [Armirav 1983].

Im S_1-Zustand tritt die Isomerisierung ab einer gewissen Überschußenergie in Konkurrenz zur Fluoreszenz auf. Die Potentialfläche des S_1-Zustandes ist nach theoretischen

Arbeiten im Einklang mit experimentellen Befunden für die Isomerisierung folgendermaßen skizziert: Der Reaktionskoordinate wird die Drehung der Phenylringe um die Doppelbindung zugeordnet. Die Isomerisierungsreaktion erfolgt im ersten angeregten Singulettzustand über eine Energiebarriere, deren Höhe E_0 ca. 1250 cm^{-1}beträgt [Syage 1984, Lienau 1991]. Eine neuere Anpassung ergibt eine Barrierenhöhe von 1150 cm^{-1} [Steinel 2000]. Der um 90° verdrillten Konfiguration wird im angeregten Zustand ein Minimum zugeordnet, in der die Ebenen der Phenylringe senkrecht zueinander stehen. In Abbildung 3.2 sind die Energiepotentialflächen des S_0- und S_1-Zustandes des *trans*-Stilbens in Abhängigkeit vom Verdrillungswinkel Θ schematisch dargestellt. Nach einer photochemischen Anregung des S_1-Zustandes mit genügend Überschußenergie existiert neben der Fluoreszenz die Isomerisierung als zweiter Reaktionskanal über die Barriere. Das Molekül befindet sich dann in dem Minimum des S_1-Zustandes mit der um 90° verdrillten Konfiguration. Aus dieser Konfiguration erfolgt eine innere Konversion (*Internal Conversion*, IC) in den S_0-Grundzustand, aus dem sich zu etwa gleichen Wahrscheinlichkeiten das *cis*- oder das *trans*- Isomer bildet. Es wird davon ausgegangen, daß die IC sehr schnell ist (< 1 ps) [Seidner 1994].

Zur Bestimmung der Barrierenhöhe im S_1-Zustand ist die Geschwindigkeitskonstante k in Abhängigkeit von der Anregungsenergie an kaltem, im Molekularstrahl präpariertem *trans*-Stilben untersucht worden. Diese spezifische Geschwindigkeitskonstante $k(E)$ der Isomerisierung des isolierten Moleküls ist für einen weiten Bereich von Anregungsenergien gemessen worden [Syage 1982, Amirav 1983]. Die erhaltenen $k(E)$-Werte lassen sich über den gesamten Energiebereich im Rahmen der RRKM-Theorie durch eine optimierte Anpassung annähernd wiedergeben [Troe 1985, Steinel 2000].

Zum Vergleich mit den gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten im thermischen Gleichgewicht kann für $k(E)$ mit Hilfe einer geeigneten Verteilungsfunktion $f(E)$ (zur Beschreibung der Besetzungsverhältnisse der Energieniveaus bei einer gegebenen Temperatur) ein oberer Grenzwert für die Geschwindigkeitskonstante aus der Theorie des Übergangszustandes (*Transition State Theory*, TST) erhalten werden [Troe 1985, Balk 1986]:

$$k_{TST} = \int_{E_0}^{\infty} k(E) f(E) dE \tag{3.1}$$

Dieser Grenzwert kann mit den experimentellen thermischen Daten $k(T)$ verglichen werden, wobei die Annahme gilt, daß es sich bei $k(T)$ um einen oberen Grenzwert handelt und der theoretische Wert k_{TST} einer oberen Grenze des Hochdruckgrenzwerts

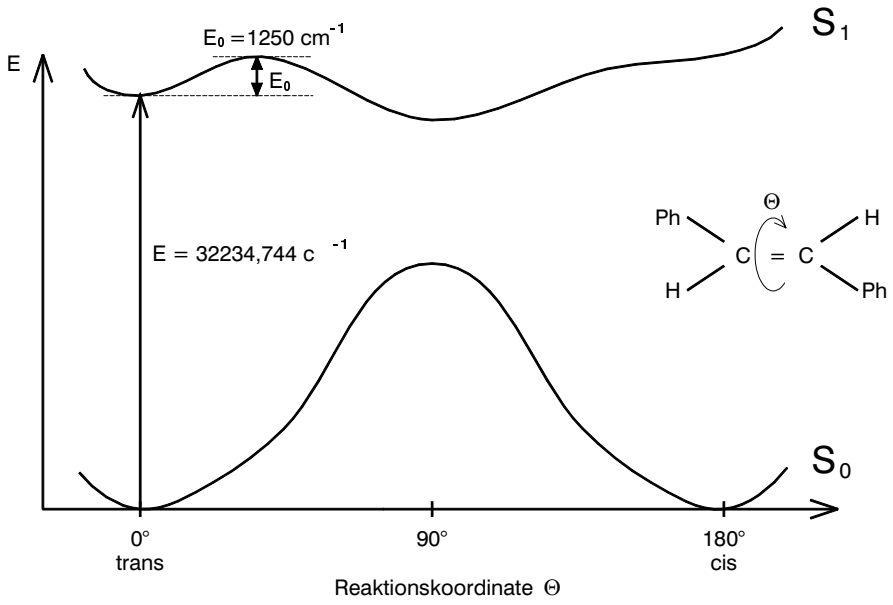


Abbildung 3.2: Schematisches Potentialflächendiagramm des *trans*-Stilbens in Abhängigkeit des Verdrillungswinkels Θ .

entspricht:

$$k_{TST} = k_\infty \geq k(T) \tag{3.2}$$

Viele Untersuchungen der *trans*-*cis*-Isomerisierungsreaktion des *trans*-Stilben wurden in flüssiger Phase in verschiedenen Lösungsmitteln vorgenommen [Felker 1983, Maneke 1985, Schwarzer 1989, Schroeder 1990, 1993, 1994, Mohrschladt 1994]. Beim Vergleich der sich aus der RRKM-Anpassung an die Molekularstrahldaten ergebende Hochdruckgrenzwerte k_∞ der Isomerisierung mit den in flüssiger Phase bestimmten Geschwindigkeitskonstanten $k_{\infty,fl}$ zeigt sich, daß die Werte von $k_{\infty,fl}$ in Lösung um mehr als eine Größenordnung über den Werten von k_∞ liegen [Maneke 1985, Troe 1985, Schwarzer 1989].

Um diesen Effekt beschreiben zu können, wurde ein Modell vorgeschlagen, in dem die Beschleunigung von $k_{\infty,fl}$ gegenüber k_∞ auf eine Erniedrigung der Potentialbarriere des *trans*-Stilbens zurückzuführen ist. Die Erniedrigung kommt durch Wechselwirkungen des *trans*-Stilbens mit Lösungsmittelmolekülen zustande. Mit Hilfe dieses Modells läßt

sich auch die Abhängigkeit der Isomerisierungsgeschwindigkeitskonstante in Lösung von der Viskosität des Lösungsmittels erklären [Schroeder 1990]. Aufgrund dieses Modells ergibt sich eine Barrierenhöhe in flüssigem Xenon von $E_{0,fl} = 500\ cm^{-1}$ [Schwarzer 1989]. Eine Übersicht der Arbeiten über *trans*-Stilben wurde von Waldeck [1991] erstellt.

3.2 Intersystem Crossing

Hier soll ein strahlungsloser Übergang näher betrachtet werden, auf den in der Diskussion eingegangen wird: der Interkombinationsübergang (*Intersystem Crossing*, ISC). Das ISC ist ein intramolekularer elektronischer Übergang, der einen Multiplizitätswechsel beinhaltet. In *trans*-Stilben ist der elektronische Übergang vom ersten angeregten Singulett-Zustand S_1 zu dem niedrigsten Triplett-Zustand T_1, von Bedeutung. Bei diesem intramolekularen strahlungslose Übergang wird unter Änderung der Spinmultiplizität elektronische Anregungsenergie in vibronische Energie umgewandelt.

Intersystem Crossing beruht auf einer Kopplung der Spin- und Bahndrehimpulse. Diese Kopplung hängt in ihrer Stärke von der Größe eines Atoms ab und macht sich bei der Beschreibung von elektronischen Zuständen von Atomen bemerkbar. Nach den Auswahlregeln sind elektronische Übergänge mit Multiplizitätswechsel verboten, d.h. für diese Übergänge gilt: $\Delta S = 0$.

Es gibt verschiedene Gründe, welche die Auswahlregeln für elektronische Übergänge aufweichen. Allgemein läßt sich zusammenfassen:

- Ein Übergang kann für elektrische Dipol-Wechselwirkungen verboten sein, für magnetische Dipol- oder Quadrupol-Wechselwirkungen kann er erlaubt sein
- Die Quantenzahl, welche die Auswahlregel beschreibt, ist keine "gute" Quantenzahl (wie z.B. S).
- Stöße oder andere von außen eingeführte Störungen, wie die Anwesenheit magnetischer oder elektrischer Felder sind bei der Aufstellung der Auswahlregeln nicht vorgesehen, da diese auf der Beschreibung des ungestörten Teilchens basiert.

Für die vorliegende Arbeit trifft der zweite und dritte Punkt zu. Physikalisch kommt diese Wechselwirkung durch den Spin des Elektrons zustande, indem das durch die Drehbewegung erzeugte magnetische Feld mit dem magnetischen Moment des Bahndrehimpulses des Elektrons wechselwirkt. Für leichte Atome kann diese Wechselwirkung

vernachlässigt werden, und die Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses eines Atoms wird berechnet, indem erst alle Spindrehimpulse s_i zu einer Gesamtspindrehimpulsquantenzahl S und dann alle Bahndrehimpulse l_i zu einer Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl L zusammengefaßt werden, aus denen sich schließlich die Gesamtdrehimpulsquantenzahl J ergibt (Russel-Saunders-Kopplung). Diese Kopplung gilt für schwere Atome nicht mehr, da hier die Kopplung zwischen Spin- und Bahndrehimpuls der einzelnen Elektronen stärker ist, als die Kopplung der Spin- oder Bahndrehimpulse zwischen verschiedenen Elektronen. Es müssen also erst alle $s_i \cdot l_i = j_i$ berechnet werden und dann alle j_i zu der Gesamtdrehimpulsquantenzahl J zusammengefaßt werden (jj-Kopplung, mit s, l, j, S, L und J als Vektoren). Die Spin-Bahndrehimpuls-Wechselwirkung wird im Spin-Bahn-Hamiltonoperator als zusätzlichen Term beschrieben:

$$\widehat{H}_{S.B.} = \frac{1}{2 \cdot m_e \cdot c^2} \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{dV}{dr} \cdot (l \cdot s) \tag{3.3}$$

mit

$$V(r) = \frac{-Z \cdot e^2}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r} \tag{3.4}$$

Dabei ist Z die Atomnummer und r der Abstand der beiden magnetischen Momente der Drehimpulse. Der radiale Mittelwert des Hamiltonoperators $\widehat{H}_{S.B.}$ ist wichtig, da er die durchschnittliche Wechselwirkungsenergie eines Elektrons in einem Orbital mit seinem eigenem Spin wiedergibt. Schreibt man die Wellenfunktion für den Zustand —nlm$_l$¿ als Produkt R(r)·Y(θ,ϕ), kann die Spin- Bahn-Kopplungskonstante ζ(r) angeben werden:

$$\zeta(r) = \frac{1}{h \cdot c} \cdot \frac{Z \cdot e^2}{8 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot m_e^2 \cdot c^2} \cdot \frac{1}{r^3} \tag{3.5}$$

Über den Abstand r, der proportional zu $\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{-3}$ ist mit a_0 als Bohrscher Atomradius, zeigt sich die Abhängigkeit der Spin-Bahn-Kopplungskonstante von der Größe des Atoms: $\zeta \propto Z^4$.

Außerdem hängt die Übergangswahrscheinlichkeit eines elektronischen Übergangs vom Quadrat des Überlapps der Wellenfunktionen der am ISC beteiligten Zustände und von der Größe der Spin-Bahn-Kopplungskonstante ab.

3.2.1 Schweratomeffekt

Der Spin-Bahn-Hamiltonoperator $\widehat{H}_{S.B.}$ beschreibt eine Störung, die in der Lage ist, Singlett- und Triplettzustände miteinander zu mischen. Ein solcher Einfluß kann über ein schweres Atom mit einer großen Spin-Bahn-Kopplungskonstante erzeugt oder verstärkt werden. Dabei spielt es keine Rolle, ob das schwere Atom als Substituent im Molekül chemisch gebunden ist (interner Schweratomeffekt) oder als Lösungsmittel über schwache Wechselwirkungen (wie van-der-Waals-Wechselwirkungen) Kontakt zum betrachteten Molekül hat (externer Schweratomeffekt).

3.3 Resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation

Die resonante Mehrphotonenionisation ist eine Technik, mit der angeregte Zustände des zu untersuchenden Systems über Ionenzustände detektiert werden. Die Aufnahme mehrerer Photonen durch ein Atom oder Teilchen ist nur bei hohen Photonendichten wahrscheinlich. Die Wirkungsquerschnitte für solche Mehrphotonenübergänge liegen meist mehrere Größenordnungen unter denen typischer Einphotonenübergänge. Man spricht von Mehrphotonenionisation, wenn durch die Absorption des letzten Photons ein ionischer Zustand erreicht wird [Johnson 1981, Yariv 1988, Ashfold 1994].

Der Wirkungsquerschnitt für die Mehrphotonenabsorption kann dadurch erhöht werden, daß das erste Photon einen stabilen Zustand resonant trifft. Man erhält ein deutlich verstärktes Ionensignal gegenüber der nicht-resonanten Anregung des ersten Photons bei gleicher Photonenflußdichte. Diese Technik heißt Resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation (*Resonance Enhanced Multiphoton Ionisation*, REMPI). Die Anzahl absorbierter Photonen bis zum stabilen Zwischenzustand und bis zur Ionisation werden zur genaueren Beschreibung vorangestellt. Die Photonen der einzelnen Anregungsschritte können gleiche (Ein-Farben-REMPI) oder unterschiedliche Energie haben [Ashfold 1994]. In dieser Arbeit wurde die REMPI-Methode mit zwei Photonen unterschiedlicher Frequenzen und damit unterschiedlicher Energie verwendet (Zwei-Farben-REMPI). In Abbildung 3.3 ist die REMPI-Technik schematisch am Beispiel des *trans*-Stilbens dargestellt.

Ein Vorteil der Ionisationstechnik besteht in der Empfindlichkeit des Nachweises der erzeugten Ionen. Nahezu alle entstehenden Ionen können durch geeignete elektrische Felder in eine Richtung konzentriert und auf einen Detektor gelenkt werden. Dadurch

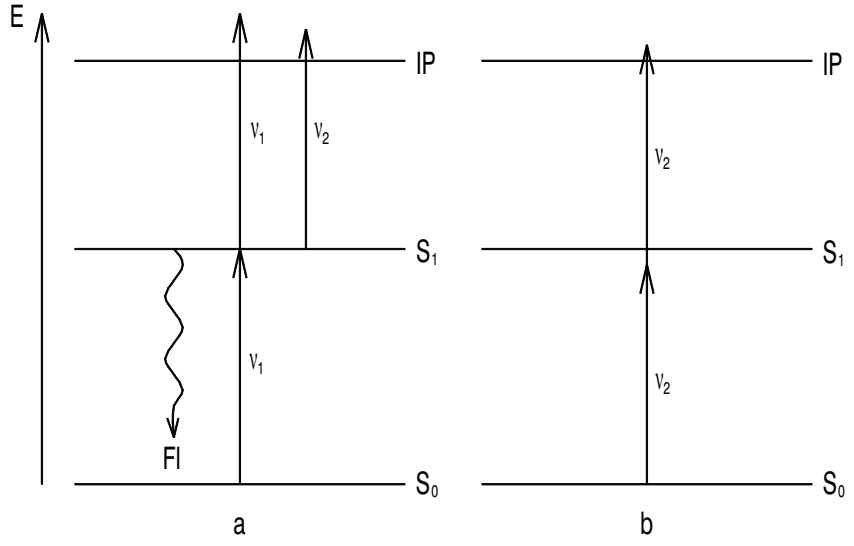


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung von a) einer resonanten Ein- und Zwei-Farben-REMPI b) nicht-resonanten Ein-Farben-REMPI anhand des *trans*-Stilben- Energieschemas: S_0: Grundzustand; S_1: angeregter Zustand; IP: Ionisationspotential; ν_1, ν_2: Anregungs- und Abfragefrequenzen mit ν_1¿ν_2.

erhöht sich die Empfindlichkeit der Detektion gegenüber der Fluoreszenzdetektion, bei der nur ein Bruchteil von ca. 10^{-3} der isotrop emittierten Fluoreszenzphotonen detektiert werden, um einen Faktor von ca. 1000.

In Hinblick auf die Anwendung der REMPI-Technik auf das *trans*-Stilben kann man folgendes zusammenfassen: Das adiabatische Ionisationspotential IP_{adiab} des isolierten *trans*-Stilbens, beträgt [Takahashi 1995]:

$$IP_{adiab} = 61748 \pm 4\,cm^{-1} \tag{3.6}$$

Die Energie für den resonanten Übergang $S_1 \leftarrow S_0$ ist [Champagne 1990]:

$$E \geq E(0) = 32234.744 \pm 0.002\,cm^{-1} \tag{3.7}$$

Das entspricht einer Wellenlänge von $\lambda \leq 310.140$ nm in Luft. Man kann das *trans*-Stilben mit zwei Photonen dieser Wellenlänge resonant anregen und ionisieren. Das Ion

enthält dann eine Überschußenergie von

$$E(\geq IP_{adiab}) \geq (2 \cdot 32235 - 61748)\ cm^{-1} \cong 2722\, cm^{-1} \tag{3.8}$$

Wird für die Ionisation ein Photon geringerer Energie (Abfragephoton) verwendet, kann die Überschußenergie reduziert werden. Dies kann durch die Zwei-Farben-REMPI-Technik realisiert werden. Zur Ionisation nach resonanter Anregung (Anregungsphoton) in den 0_0^0-Übergang bedarf es eines Photons der Energie 29613 cm^{-1}. Bei Anregung höherer Schwingungsübergänge im Anregungsspektrum kann die Energie des Abfragephotons gegenläufig gesenkt werden, so daß die Ionisationsenergie für das *trans*-Stilben$^+$ (I^+) konstant ist.

Die Potentialfläche des *trans*-Stilben$^+$-Ions ist nicht bekannt. Aus Untersuchungen mit der "zero kinetic energy electron"-Spektroskopie (ZEKE) zeigt sich, daß der Übergang vom 0_0^0-Übergang im S_1-Zustand direkt auf die Ionisatinspotentialschwelle der stärkste ist [Takahashi 1995]. Daraus folgt, daß die Franck-Condon-Bedingungen für den Übergang $I^+ \leftarrow S_1$ mit höheren Anregungsenergien nicht günstig sind: Experimentell wird damit eine Überschußenergie E ($\geq IP_{adiab}$) > 0 vermeidbar. Ist aus praktischen Gründen mit einer kürzeren Wellenlänge zu arbeiten, sollte die Energie des Ionisationsphotons unter der Energie für die nicht-resonante Ein-Farben-Zwei-Photonen-Ionisation von $\frac{1}{2} \cdot 61748$ cm^{-1}= 30874 cm^{-1} bleiben. Dann ist die nicht-resonante Zweiphotonen-Ionisation ausgeschlossen und die Intensität kann deutlich erhöht werden, um der geringen Übergangswahrscheinlichkeit entgegenzuwirken. Nicht-resonante Drei-Photonen-Prozesse haben entsprechend eine geringere Wahrscheinlichkeit und können vernachlässigt werden. Mit Einsatz unterschiedlicher Anregungs- und Abfrage-(Ionisations-)energien liegt eine spezifische Intensitätsabhängigkeit vor: die Abhängigkeit der Anregung geht linear mit der Anregungsintensität, die resonante Ein-Photonen-Ionisation mit derselben Wellenlänge hat eine quadratische Intensitätsabhängigkeit. Dieser Unterschied kann genutzt werden, um die unerwünschte resonante Ein-Farben-Ionisation zu unterdrücken, indem die Anregungsintensität entsprechend gesenkt wird.

Eine konkurrierende nicht-resonante Ein-Farben-zwei-Photonen-Ionisation ist prinzipiell nicht zu vermeiden. Diese hat eine quadratische Abhängigkeit von der Intensität und gibt die Limitation des Signal-zu-Rausch-Verhältnisss vor.

Kann die Intensität des Abfragelasers nicht weiter gesteigert werden und ist die Ausbeute an Ionen im Übergang $I^+ \leftarrow S_1$ noch immer sehr gering, kann die Energie des

Abfragephotons erhöht werden, um in Bereichen mit besseren Franck-Condon-Faktoren für die Übergangswahrscheinlichkeit zu arbeiten. Dabei muß darauf geachtet werden, daß eine nicht-resonante Zwei-Photonen-Ionisation durch den Abfragelaser ab einer Photonenenergie von 30874 cm^{-1} möglich wird. Für dieses Signal gilt dieselbe Intensitätsabhängigkeit wie für den resonanten Fall: Die nicht-resonante Zwei-Photonen-Ionisation ist quadratisch abhängig von der Intensität des Abfragelasers, die $I^+ \leftarrow S_1$-Ionisation linear.

Wird das Ionensignal in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge gemessen, erhält man, wenn die Querschnitte für die Ionisation und die Fluoreszenz gleich sind, das Äquivalent zum Fluoreszenzanregungsspektrum. Bei zeitabhängigen Messungen bekommt man einen Einblick in die zeitliche Entwicklung der Populationsdichte im angeregten Zustand. Mittels resonanzverstärkter Mehrphotonenionisation können detaillierte Informationen zur Spektroskopie und Dynamik von im Molekularstrahl präparierten schwach gebundener van-der-Waals-Cluster erhalten werden.

3.4 Erzeugung eines Überschalldüsenstrahls

Mit der Molekülspektroskopie in kalten Düsenstrahlen bietet sich die Möglichkeit, Untersuchungen an extrem kalten, freien Molekülen oder schwach gebundenen van-der-Waals-Komplexen durchzuführen. Durch die adiabatische Abkühlung der inneren Freiheitsgrade bei der Expansion kann die Besetzung der Schwingungs-Rotations-Niveaus deutlich reduziert werden. Da die Moleküle in einer Düsenstrahlexpansion auf extrem niedrige Temperaturen abgekühlt werden, sind nur wenige tief liegende Schwingungs-Rotations-Niveaus besetzt. Daher tragen in kalten Düsenstrahlen nur diejenigen Übergänge zum Molekülspektrum bei, die von diesen tief liegenden Schwingungs-Rotations-Niveaus ausgehen. Mit spektral schmalbandigen Lasern ist es möglich, sehr schmale Energieverteilungen im angeregten Zustand zu erzeugen und den Vorteil der schmalen Energieverteilung im Grundzustand in den angeregten Zustand zu übertragen.

3.4.1 Die Theorie des Überschalldüsenstrahls anhand eines idealen Gases

Die Expansion eines Edelgases kann man in guter Näherung als adiabatische Expansion eines idealen Gases beschreiben. Eine Überschallexpansion eines in einem Vorrats-

behälter unter Druck (Stagnationsdruck) stehenden Edelgases in ein Vakuumgefäß ist dann gewährleistet, wenn das Expansionsloch (Düsendurchmesser) viel größer ist als die mittlere freie Weglänge der Atome am Anfang der Expansion. In diesem Fall stoßen die Atome beim Ausströmen vielfach miteinander. Diese Stöße sind die Ursache für die Umwandlung der thermischen Energie des atomaren Gases in die Expansionsenergie einer gerichteten Strömung. Die Atome des Gases besitzen nach der Expansion eine enge Verteilung von Geschwindigkeiten um die Flußgeschwindigkeit u [Demtröder 1987, Scoles 1988]. Durch die Expansion wird die Translationsenergie im Bezugssystem, das sich mit der Flußgeschwindigkeit u bewegt, reduziert. Der Gasfluß durch die Düse ist so schnell, daß vernachlässigbar wenig Energie mit der Düsenwand ausgetauscht wird. Die Expansion ist daher adiabatisch und die Energie des Gases bleibt konstant.

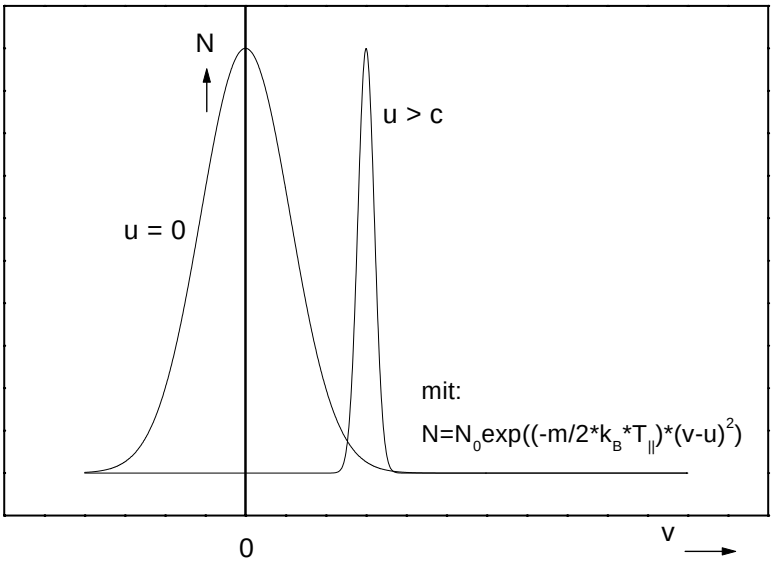


Abbildung 3.4: Geschwindigkeitsverteilungen vor und nach der Expansion. u: Flußgeschwindigkeit, c: lokale Schallgeschwindigkeit.

Die Energie des Gases setzt sich aus innerer Energie U, Kompressionsenergie $p \cdot V$ und Strömungsenergie $\frac{m \cdot u^2}{2}$ zusammen. Nach der Energieerhaltung muß gelten:

$$U_0 + p_0 \cdot V_0 + \frac{m \cdot u_0^2}{2} = U_1 + p_1 \cdot V_1 + \frac{m \cdot u_1^2}{2} \tag{3.9}$$

Man kann das Gas im Vorratsbehälter als thermisch equillibriert betrachten, da die ausströmende Menge Gas sehr klein gegenüber der Gesamtgasmenge ist und damit $u_0 = 0$ setzen. Ebenfalls gegen Null geht der Druck nach der Expansion und daher kann

$p_1 \cdot V_1$ vernachlässigt werden. Die Gleichung für die Energieerhaltung reduziert sich auf:

$$U_0 + p_0 \cdot V_0 = U_1 + \frac{m \cdot u_1^2}{2} \tag{3.10}$$

Die Strömungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit des betrachteten Gases vom Abstand z von der Düse, die sich bei $z = 0$ befindet, kann aus Gleichung 3.10 über die Enthalpie $h = \frac{U}{m} + \frac{p \cdot V}{m}$, $u(z) = [2 \cdot (h_0 - h(z))]^{\frac{1}{2}}$ und $h - h(z) = \int_{T_z}^{T_0} c_p dT = c_p(T_0 - T(z))$ folgendermaßen beschrieben werden [Demtröder 1987]:

$$u(z) = \left[\frac{2 \cdot \kappa}{\kappa - 1} \cdot \frac{k \cdot (T_0 - T(z))}{m}\right]^{\frac{1}{2}} \tag{3.11}$$

T_0 bezeichnet die Temperatur des Gases im Vorratsgefäß, k ist die Boltzmann-Konstante und κ das Verhältnis der spezifischen Wärmekapazitäten bei konstantem Druck und konstantem Volumen $\kappa = \frac{c_p}{c_v}$.

Das Verhältnis der Flußgeschwindigkeit $u(z)$ zur lokalen Schallgeschwindigkeit $c(z) = \left(\frac{\kappa \cdot k \cdot T(z)}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$ wird als Machzahl bezeichnet:

$$M(z) = \frac{u(z)}{c(z)} = u(z) \cdot \left(\frac{m}{\kappa \cdot k \cdot T(z)}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{3.12}$$

Der Abkühlungsvorgang in der adiabatischen Expansion des idealen Gases läßt sich quantitativ durch die Temperatur $T(z)$ in Abhängigkeit des Abstandes von der Düse beschreiben. Aus Gleichung 3.12 für die Machzahl ergibt sich die Temperatur für die adiabatische Expansion in Abhängigkeit des Abstandes von der Düse zu:

$$T(z) = T_0 \cdot \left(1 + \frac{\kappa - 1}{2} \cdot M^2(z)\right)^{-1} \tag{3.13}$$

Die Machzahl $M(z)$ ist die Kenngröße, welche die lokale Temperatur des Gases bestimmt. Je größer $M(z)$ ist, desto stärker ist das atomare Gas abgekühlt. Über die adiabatischen Zustandsgleichungen kann man den Druck $p(z)$ und die Dichte $\rho(z)$ in Abhängigkeit von der Machzahl beschreiben.

Die Machzahl $M(z)$ ist wichtig, um die thermodynamischen Größen im Molekularstrahl berechnen zu können. Sie kann theoretisch aufgrund von Modellen berechnet werden. Auf die Herleitung soll nicht weiter eingegangen werden, es sollen nur kurz zwei Modelle, die als Grundlage der Berechnung der Machzahl dienen, vorgestellt werden. In

der Nähe der Düsenöffnung kann das Verhalten des expandierenden Gases durch hydrodynamische Gleichungen für den isentropen, kompressiblen Fluß eines idealen Gases unter Vernachlässigung von innerer Reibung und Wärmeleitung modelliert werden. Eine Lösung für die resultierenden hyperbolischen partiellen Differentialgleichungen erhält man mit der Methode der Charakteristiken (*Methods Of Characteristics*, MOC). Für die axialsymmetrische dreidimensionale Expansion lautet die Gleichung für die Machzahl $M(z)$ entlang der zentralen Achse z:

für 0 ¡ z ¡ 1.0:

$$M(z) = 1 + A \cdot a^2 + B \cdot a^3$$

für z ¿ 0.5 · d:

$$M(z) = a^{(\kappa-1)} \cdot \left[C_1 + \frac{C_2}{a} + \frac{C_3}{a^2} + \frac{C_4}{a^3}\right] \tag{3.14}$$

mit: A = 3.337, B = −1.541, $\kappa = \frac{c_p}{c_v}$, $a = z/d$, d = Düsendurchmesser

und: $C_1 = 3.232$, $C_2 = -0.7563$, $C_3 = 0.3937$, $C_4 = -0.0729$

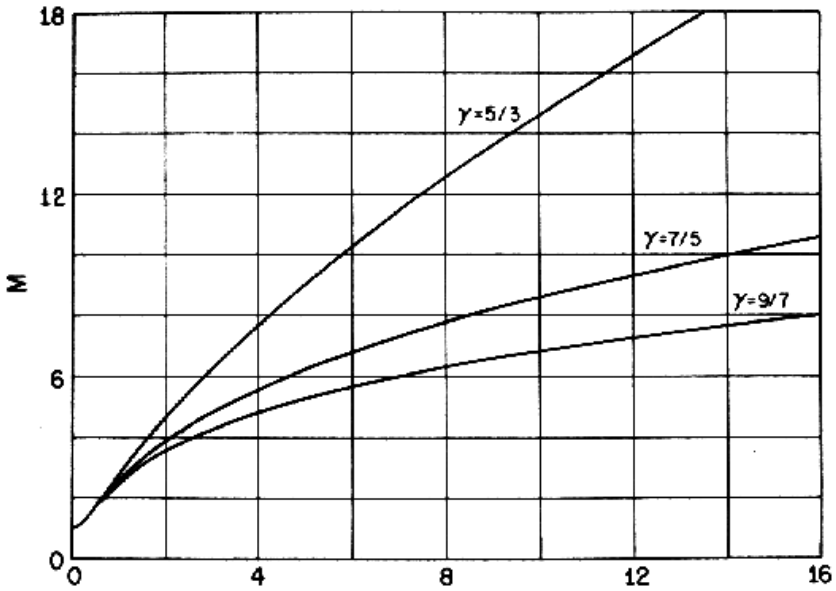


Abbildung 3.5: Verlauf der Machzahl in Abhängigkeit vom Düsenabstand (Bild aus Scoles, 1988)

Die Beschreibung der Expansion mit einem hydrodynamischen Modell ist nur gerechtfertigt, solange die relative zeitliche Änderung der Teilchendichte klein gegenüber der Stoßzahl ist. Bei geringer Stoßzahl wird sich die Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen nicht mehr ändern, d.h. die Machzahl und die Temperatur der Teilchen bleiben

konstant. Dieser Teil der Expansion wird mit einem anderen Modell beschrieben, dem "Quitting Surface Model", welches auf einer stoßfreien isothermen Ausdehnung beruht. Die Grenzfläche zwischen den beiden Gebieten wird durch die terminale Machzahl M_t bestimmt, d.h. die Machzahl $M(z)$ erreicht einen konstanten Wert [Scoles 1988]:

$$M_t = A \cdot \left[\frac{2}{\kappa}\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \left[\sqrt{2} \cdot \rho_0 \cdot d \cdot \left[\frac{53 \cdot C_6}{k \cdot T_0}\right]^{\frac{1}{3}}\right]^B \tag{3.15}$$

mit: T_0 und ρ_0 = Stagnationstemperatur und -teilchendichte, C_6 = Lennard-Jones-Parameter, d = Düsendurchmesser

Dieser stoßfreie Bereich der Expansion wird als freier Molekularstrahl bezeichnet (*Zone of Silence*). Die idealen Bedingungen der Stoßfreiheit finden ihre Begrenzung durch Stoßwellen, die sich am Rand des expandierenden Strahls durch Überexpansion ausbilden. Die Stoßwellen sind eine dünne nichtadiabatische Region hoher Dichte, die sich ausbilden, weil die Schallgeschwindigkeit eine Druckabhängigkeit aufweist, was dazu führt, daß. sie im Vakuum geringer ist als bei hohem Druck. An den Stoßwellen werden Teilchen in den Strahl reflektiert und zerstören dabei die innerhalb der Stoßwellen ausgebildete stoßfreie "Zone of Silence". Liegen zwischen der Düse und der Analyse des Molekularstrahls mehr als ca. 4 cm, muß der innere Teil des Molekularstrahls, die "Zone of Silence", vom restlichen Molekularstrahl getrennt werden. Im vorgestelltem Experiment werden zwei Teilchenblenden (*Skimmer*) benutzt, um die stoßfreie "Zone of Silence" in eine zweite und dritte Kammer zu führen, in der dann die Anregung der Moleküle erfolgt. Die Skimmer blenden außerdem transversale Bewegungsanteile aus dem Strahl aus, so daß eine seitliche Pulsanregung vollständig abgekühlte Moleküle trifft.

3.4.2 Große Moleküle im Überschalldüsenstrahl

Ein Gasstrom aus polyatomaren Molekülen würde wegen $\kappa = \frac{f+2}{f}$ bei der hohen Zahl an Freiheitsgraden f kaum eine Temperaturabsenkung erfahren. Um dennoch polyatomare Moleküle in einer Düsenstrahlexpansion abkühlen zu können, wird einem Badgas eine geringe Konzentration der zu untersuchenden Moleküle zugegeben. Als Badgas werden in Düsenstrahlexpansionen häufig Helium, Neon und Argon verwendet. Die Badgasatome erreichen wegen des kleinen Molekulargewichtes hohe Teilchengeschwindigkeiten. Durch Stöße mit den in großer Überzahl vorhandenen Badgasatomen werden die mitgeführten polyatomaren Moleküle in der adiabatischen Expansion beschleunigt und mitgekühlt.

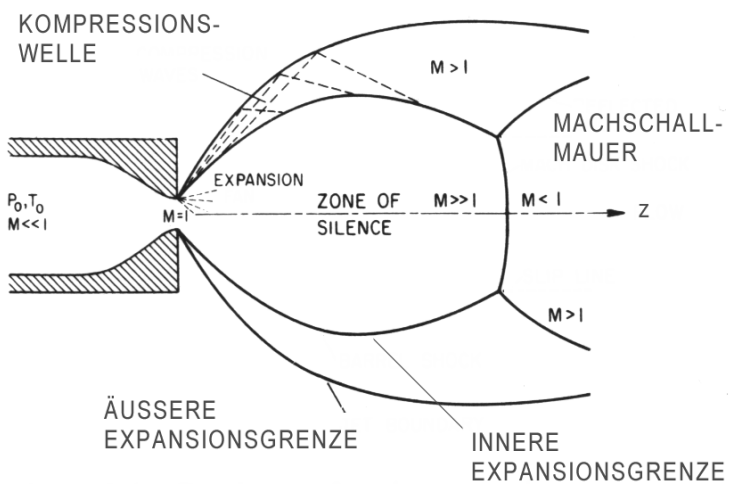


Abbildung 3.6: Entwicklung des Molekularstrahls in Abhängigkeit von der Düse (Bild aus Scoles, 1988)

Die Abkühlung des atomaren Gases wird durch die in geringer Konzentration vorliegenden polyatomaren Moleküle nur wenig beeinflußt. Durch Stöße wird die Translationsenergie, Rotationsenergie und Schwingungsenergie der mitgeführten Moleküle in die Translationsenergie der Badgasatome umgewandelt. Die Wirkungsquerschnitte für den Energietransfer aus der Rotations und aus der Schwingung in die Translation sowie die Anzahl der Stöße bestimmen die Effizienz der Abkühlung. Am Ende der Expansion besitzt das abgekühlte Molekül entsprechend der Wirkungsquerschnitte eine Translationstemperatur (T_{Trans}), eine Rotationstemperatur (T_{Rot}) und eine Schwingungstemperatur (T_{Vib}). Bei großen organischen Molekülen beobachtet man T_{Trans} ¡ T_{Rot} ¡ T_{Vib} [Scoles1988]. Handelt es sich bei den großen Molekülen unter Normalbedingungen um Festsubstanzen, die vor der Expansion zur Erhöhung des Dampfdruckes erhitzt werden müssen, kann nur mit kleinen Konzentrationen von Molekülen (ca. 0.1 %) gearbeitet werden [Lienau 1991].

Bei großen Differenzen zwischen den Molekulargewichten der organischen Moleküle und der Badgasatome reicht die Zahl der Stöße nicht aus, um die großen Moleküle auf dieselbe Geschwindigkeit zu beschleunigen. Es kommt zu einer Differenz in den Geschwindigkeiten (*Velocity Slip*). Durch diesen Effekt wird die Kühlleistung herabgesetzt.

3.4.3 Erzeugung der van-der-Waals-Cluster

Die adiabatische Abkühlung ist optimal geeignet, um mit Hilfe von Kondensation van-der-Waals-Cluster zu erzeugen. Die van-der-Waals-Custer haben eine geringe Bindungsenergie von einigen hundert Wellenzahlen. Die Bindung ist auf induzierte Dipolwechselwirkungen (auch Dispersionswechselwirkung oder Londonsche Kräfte genannt) zurückzuführen, die direkt proportional zu der Polarisierbarkeit jedes Clusterpartners sind. Nach Ionisation des van-der-Waals-Clusters hat man es mit einem Cluster zu tun, in dem ionisch-induzierte Dipolwechselwirkungen herrschen, die dann eine höhere Bindungsenergie haben.

Zur Darstellung gemischter Cluster gibt man den Komplexpartner X im Überschuß zu der Gasmischung (ca. 0.1-1 %). In der vorliegenden Arbeit handelt es sich um *trans*-Stilben, welches mit Xenon einen Cluster bildet. Im Bereich niedriger Drücke ergibt sich nach Untersuchungen für die Konzentration höherer Cluster MX_n eine Druckabhängigkeit proportional zur n-ten Potenz der Konzentration von X [Amirav 1981]. Man erhält nur eine geringe Konzentration an Cluster, so daß empfindliche Nachweismethoden verwendet werden müssen.

Damit es zur Bildung von van-der-Waals-Clustern kommen kann, muß ein *trans*-Stilbenmolekül in geeigneter Weise mit einem Xenonatom stoßen. Aufgrund der freiwerdenden Bindungsenergie der Cluster werden diese in hohen Schwingungs-Rotationszuständen dicht unterhalb der Dissoziationsgrenze gebildet. Damit es nicht wieder zur Dissoziation des Clusters kommt, muß die Bindungsenergie in einem weiteren Stoß abgegeben werden.

Die Clusterbildung wird auf die Anfangsphase der Expansion beschränkt. Um die Effektivität der Clusterbildung zu erhöhen, kann man den Vordruck verringern, so daß die Endgeschwindigkeit des Strahls geringer wird. Das führt allerdings zu einer Verringerung der Kühlleistung der Expansion.

Eine weitergehende Behandlung der Molekularstrahlexpansion ist in [Scoles 1988, Tejeda 1996] zu finden.

3.5 Flugzeit-Massenspektrometrie

Mit Hilfe der Flugzeit-Massenspektrometrie ist eine massenaufgelöste Detektion möglich, die bei der systematischen größenabhängigen Untersuchung von van-der-Waals-Clustern

hilfreich ist.

Grundlage der Massenspektrometrie ist die Detektion von Ionen. Die Massentrennung bei der Fugzeit-Massenspektrometrie erfolgt über die kinetische Energie, die den Ionen über elektrische Felder zugeführt wird und die proportional zur Masse des Teilchens entsprechend der Gleichung $E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2$ ist. Die unterschiedlichen Endgeschwindigkeiten bei gleicher zugeführter Energie ergeben unterschiedliche Flugzeiten für Ionen unterschiedlicher Masse. Die Zeit, die die Ionen zum Zurücklegen einer vorgegebenen feldfreien Strecke brauchen (*Time Of Flight*: daher auch TOF-Massenspektrometrie), kann durch Festlegung des Zeitnullpunktes und zeitlichen Vergleich mit dem Eingang der Ionensignale auf dem Detektor leicht gemessen werden. Sie liegt normalerweise im μs-Bereich.

Bei der Kombination von Massenspektrometrie mit einem Molekularstrahl werden die Ionen im allgemeinen durch eine Gleichspannung transversal zur Bewegungsrichtung des Molekularstrahls abgelenkt und beschleunigt.

3.5.1 Das Wiley-McLaren-Flugzeit-Massenspektrometer

In Massenspektrometern mit einem einzigen elektrischen Feld werden die Ionen in demselben elektrischen Feld erzeugt und beschleunigt (*Single Field Source*). Bei den hohen Spannungen, die für eine effektive Beschleunigung nötig sind (ca. 2 kV), erfahren die Ionen in Abhängigkeit von ihrer Inneren Energie unterschiedliche Beschleunigungszeiten. Dies führt zu unterschiedlichen Geschwindigkeiten eines Ionentyps und zu einer Verbreiterung der Signale, was sich in einer Abnahme der Massenauflösung äußert.

Wiley und McLaren [1955] stellten fest, daß sich kinetisch homogenere Ionenströme erzeugen lassen, wenn zwei elektrische Felder einführt werden. In der ersten benutzt man nur ein schwaches Feld zur Ablenkung der Ionen (E_{Abs}), und die Beschleunigung erfolgt in der zweiten Region mit einer höheren Feldstärke (E_{Bes}). Der Vorteil der zweistufigen Beschleunigung der Ionen zeigt sich bei Betrachtung eines größeren Ionisationsvolumens, wenn also nicht alle Ionen genau denselben Energiebetrag im Abzugsfeld aufnehmen, wie das im idealen Fall eines punktförmigen Ionisationsortes wäre. Die Ionen nehmen in Abhängigkeit vom Betrag der Wegstrecke durch das angelegte Feld unterschiedlich viel Energie auf.

Eine Kompensation verschieden langer Ionenwege kann durch die unterschiedliche Zuführung kinetischer Energie erfolgen. Beispielsweise können Ionen mit längeren Flugwegen eine erwartete längere Flugzeit durch die höhere kinetische Energie ausgleichen. Diese Kompensation wird Ortsfokussierung (*Space Focussing*) erster Ordnung genannt und kann bei gegebener Geometrie durch die richtige Einstellung des Feldstärkenverhältnisses E_{Bes}/E_{Abs} optimiert werden.

Eine weitere Verbesserung der Auflösung des Flugzeit-Massenspektrometers wird durch gepulsten Betrieb der Ablenkungspannung erreicht. Dabei bewegen sich die Moleküle nach der Ionisation feldfrei, d.h. entsprechend ihres Impulses. Durch plötzliches Anlegen der Ablenkungsspannung wird die Verbreiterung durch die unterschiedlichen Felder, die die Ionen aufgrund der unterschiedlichen Lokalisation erfahren, kompensiert. Diese Anwendung wird "Time-Lag"-Fokussierung genannt.

Wichtig für spätere Betrachungen von Fragmentierungen ist auch die Verweildauer innerhalb der beiden elektrischen Felder, was von der Geometrie und den verwendeten elektrischen Feldern abhängt. In Kapitel 4.4 (Flugzeit-Massenspektrometer) wird auf die konkrete experimentelle Situation eingegangen.

Um störende Ion-Ion Wechselwirkung im Ionenstrahl zu vermeiden, wird der Ionenstrom in einer Einzellinse erst durch ein inhomogenes Feld aufgeweitet und durch ein zweites auf den Detektor fokussiert.

4 Experimenteller Aufbau

Die wichtigsten Komponenten dieses experimentellen Aufbaus sind eine Vakuumanlage zur Erzeugung des Molekularstrahls, eine Ionisationsquelle und die Detektion. Insgesamt gibt es drei verschieden Ionisationsquellen:

- Elektronenstoßionisation zur Justage des Detektors,
- ein Nanosekunden-Lasersystem zur Aufnahme von Ein-Farben-REMPI-Spektren und
- ein Pikosekunden-Lasersystem zur Aufnahme von Zeitprofilen.

Im Rahmen dieser Arbeit ist das Pikosekunden-Lasersystem die benutzte Ionisationsquelle. Die anderen Ionisationssysteme sind für das Verständnis der Anlage und für das Verständnis der präsentierten Daten von Bedeutung und werden deshalb kurz eingeführt.

Die Detektion der Ionen erfolgt massenselektiv über ein Flugzeit-Massenspektrometer.

4.1 Das Nanosekunden-Lasersystem

Das zur Aufnahme der Ein-Farben-REMPI-Spektren verwendete Nanosekunden-Lasersystem soll hier kurz vorgestellt werden: es besteht aus einem Excimerlaser (LPX 130i, Firma Lambda Physik), der mit XeCl in dem Puffergas Helium UV-Pulse der Wellenlänge 308 nm erzeugt, und einem Farbstofflaser (Scanmate, Firma Lambda Physik), der von dem Excimerlaser gepumpt wird. Als Farbstoffe werden Rhodamin B und Sulforhodamin B (Emissionsbereich: 595 - 635 nm in Methanol) verwendet. Die vom Scanmate erzeugten Pulse können mit Hilfe eines Gitters im Emissionsbereich mit einer geringen spektralen Bandbreite durchgestimmt werden und werden mit Hilfe

eines BBO-Kristalls (BBO: β-Bariumborat) frequenzverdoppelt (Erzeugung der zweiten harmonischen Frequenz, *Second Harmonic Generation*: SHG). Die resultierende UV-Pulse haben eine sehr geringe Bandbreite von $\Delta\tilde{\nu} \leq 0.15$ cm^{-1} und eine Pulsdauer von ¡ 10 ns. Man erhält aus dem Scanmate eine Energie pro UV-Puls von bis zu 80 μJ, die durch definierte Reflexionsabschwächer verschiedener Transmissionsgrade (Firma Lambda Physik) auf die unter Wahrung der Linearität für einen photophysikalischen Übergang benötigte Energie abgeschwächt werden kann. Die Pulsfrequenz wird durch den Excimerlaser vorgegeben und beträgt 10 - 15 Hz. Das Licht wird über hochreflektierende Spiegel zur Vakuumkammer geleitet und tritt durch ein im Brewsterwinkel stehendes Quarzfenster reflexionsfrei in die Vakuumkammer ein. Durch Detektion der fundamentalen Wellenlänge nach Transmission an einem für UV-Licht hochreflektierenden Spiegel mit einer Photodiode kann der Laserpuls als Trigger für den Meßzeitpunkt genutzt werden (siehe auch Kapitel 4.5, Steuerpulse). Die Laserenergie wird parallel durch Auskopplung von 4% an einer Quarzplatte von einer integrierenden Photodiode detektiert, so daß eine Normierung des Massensignals auf die Laserleistung erfolgen kann (siehe Kapitel 4.2.1, Pikosekunden-Lasersystem im Überblick und 4.2.2, Energiekontrolle). Eine genaue Beschreibung des experimentellen Aufbaus findet sich in der Arbeit von Klöppel-Riech [2000].

Das Prinzip der Spektrenaufnahme, das Ein-Farben-REMPI ist in Kapitel 3.3 (Resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation) und Kapitel 5.2 (Spektren) näher erläutert.

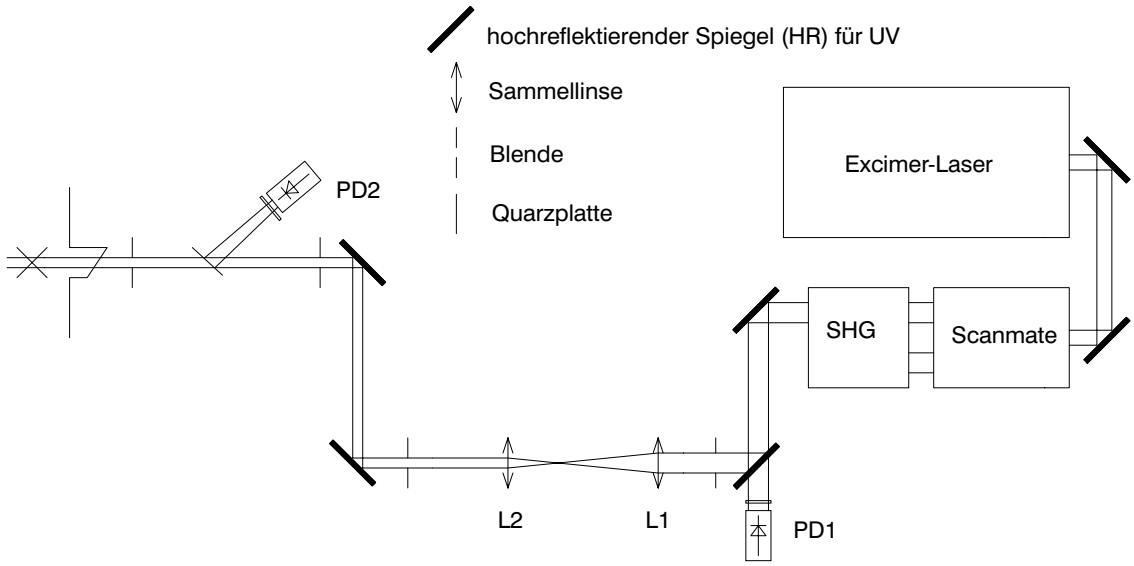


Abbildung 4.1: Das Nanosekunden-Lasersystem im Überblick: SHG: Frequenzverdopplungseinheit, L1 und L2: Sammellinsenteleskop mit dem Brennweitenverhältnis 4:1, PD1: Photodiode, mit der der Lichtpuls der Fundamentalen als Triggersignal verwendet wird; PD2: Aufnahme der Laserintensität (s. Kapitel 4.2.2, Energiekontrolle)

4.2 Das Pikosekunden-Lasersystem

Das Pikosekunden-Lasersystem dient zur Aufnahme von Zeitprofilen. Bestehend aus zwei Farbstofflasern, einem Anregungs- und einem Abfragelaser kann der Abfragelaser über eine Verzögerungsbühne zeitlich variiert werden. Beide Farbstofflaser können in der Wellenlänge durchgestimmt werden und damit unterschiedliche Anregungs- und Abfrageenergien verwendet werden. Neben den Farbstofflasern als Kernstück ist eine Verstärkerkette nötig, um ausreichend Energie zur Verfügung zu stellen und jeweils eine Frequenzverdopplung zur Erzeugung der benötigten Wellenlängen, die für *trans*-Stilben im UV-Bereich liegen.

4.2.1 Das Lasersystem im Überblick

Als Lichtquelle (Pumplaser) wird ein Nd:YLF-Laser (Antares 76-YLF, Firma Coherent) verwendet, dessen Pulse aktiv akustooptisch modengekoppelt sind und eine zeitliche Halbwertsbreite von ca. 70 ps haben. Die Repetitionsfrequenz liegt bei 76 MHz. Nach Frequenzverdopplung an einem $LiIO_3$-Kristall, dessen Phasenanpassung thermisch erfolgt, dient Licht der Wellenlänge 528 nm mit einer Leistung von 1,0 - 1,3 W als synchrone Pumpquelle für zwei Farbstofflaser derselben Resonatorlänge, indem der Strahl mit Hilfe eines 50:50 Strahlteilers aufgeteilt wird. Die Heizung für die thermische Phasenanpassung ist auf thermische Stabilität optimiert und in Anhang A näher beschrieben. Die Resonatoren der Farbstofflaser sind im Aufbau identisch. Sie sind jeweils um den Verstärkerjet gefaltet (und eine zweite Faltung ist aus Gründen der Kompaktheit des zwei Meter langen Resonators eingefügt). Innerhalb der Resonatoren befindet sich jeweils ein Lyot-Filter, um die Wellenlängen durchstimmen zu können.

Für den Anregungslaser wird der Farbstoff Sulforhodamin B (1,1 g/l in Ethylenglycol) verwendet, der mit Hilfe eines Dreiplatten-Lyotfilterelements im Wellenlängenbereich 608 - 640 nm befriedigende Ausgangsleistungen von ca. 30 mW zur Verfügung stellt. Der zweite Farbstofflaser, der als Abfragelaser benutzt wird, hat als Medium den Farbstoff DCM_{sp} (2 g/l in Benzylalkohol/Ethylenglycol (0.6:0.4)), der mittels eines Zweiplatten-Lyotfilters den Wellenlängenbereich von 625 - 655 nm mit einer Ausgangsleistung von ca. 70 mW abdeckt. Innerhalb dieses Bereichs ist die Leistung des jeweiligen Lasers konstant, es wird aber über diesen Bereich hinaus Laserleistung zur Verfügung gestellt, die zur Verstärkung ausreichend ist. Die spektrale Breite der Anregungslaserpulse wurde mit Hilfe des elektrooptischen Effekts ausgemessen. Eine genauere Beschreibung befindet

sich in Kapitel 4.2.4, Bestimmung der spektralen Laserbreite.

Varianzen in der Laserleistung der Farbstofflaser, die von unterschiedlichen Leistungen des Pumplasers herrühren, können über die Verstärkung nivelliert werden, d.h. nach Durchlaufen der Verstärkerkette haben beide Laserstrahlen reproduzierbare Pulsenergien.

Beide Farbstofflaser werden unabhängig voneinander in jeweils drei Verstärkerzellen verstärkt. Die sogenannten Verstärkerketten sind optisch gleich aufgebaut, nur die Farbglasfilter und Farbstoffe sind dem jeweiligen Wellenlängenbereich angepasst. Die ersten beiden Verstärkerzellen werden transversal angeregt, als jeweils letzte Verstärkerzelle wird eine Bethunezelle eingesetzt. Für eine effektive Verstärkung wird der jeweils kolineare Farbstofflaserstrahl 15 cm vor der ersten Zelle durch eine Sammellinse (f = 150 mm) geführt. 15 cm nach der Zelle wird der Laser von einer Sammellinse gleicher Brennweite wieder kollimiert. Vor der zweiten Verstärkerzelle durchlaufen beide Farbstofflaser je einen Farbglasfilter, der im Fokus von je zwei kurzbrennweitigen Linsen senkrecht zur Strahlrichtung steht. Dieser Farbglasfilter funktioniert als sättigbarer Absorber, um die in der ersten Verstärkerzelle erzeugte spontane Emission zu absorbieren, da diese in der nächsten Verstärkerstufe effektiver als das Laserlicht verstärkt würde (Entstehung von ASE: *Amplified Spontaneous Emission*). Der Farbglasfilter rotiert um die Strahlachse, um eine Schädigung des Glasmaterials zu vermeiden. Dabei wird die Lage des sättigbaren Absorbers zur ersten Fokussierlinse für das beste Verhältnis von verstärktem Signal zu spontaner Emission (Rauschen) über eine Translationsbühne optimiert. Es werden für den Anregungslaser als sättigbarer Absorber ein 2 mm dicker Langpassfilter RG 665 und für den Abfragelaser ein 1 mm dicker Langpassfilter RG 695 verwendet.

Der Farbstofflaserstrahl hat beim Durchgang durch die zweite Verstärkerzelle einen Strahldurchmesser von ca. 2 mm. Vor der dritten Verstärkerzelle befindet sich eine weitere Anordnung zur Filterung der ASE, die auf einer Tiefpassfilterung durch Fourier-Transformation mit Hilfe einer Lochblende (*Pinhole*) beruht. Dazu wird der Farbstoffstrahl durch ein Sammellinsenteleskop geleitet. Im Fokus der ersten Linse (f = 50 mm) steht das Pinhole (Durchmesser: 100 μm). Mit Hilfe der zweiten Linse dieser Anordnung wird der Farbstofflaserstrahl wieder auf den für die Bethunezelle erforderlichen Strahldurchmesser kollimiert (Anregungslaser: f = 150 mm, Abfragelaser: f = 100 mm). Dieser beträgt ca. 3 mm. Die Bethunezelle wurde gewählt, weil sie aufgrund ihrer geometrischen Anordnung eine doppelt so hohe Verstärkungsleistung hat, wie eine transversal

oder longitudinal gepumpte Verstärkerzelle [Bethune 1981]. Die in diesem System benutzten Linsen bestehen aus BK7 Glas, die Spiegel (Firmen Laser Components GmbH, Laseroptik) sind alle hochreflektierend für die jeweiligen Wellenlängenbereiche.

Die Verstärkerzellen werden durch einen gütegeschalteten, frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser (Surelite, Firma Continuum) angeregt (zweite harmonische Frequenz: λ=532 nm, Pulse: 3-4 ns, Wiederholrate: 10-20 Hz, Ausgangsleistung: 140 mJ/Puls). Beiden Verstärkerketten wird die Laserenergie über einen 50:50 Strahlteiler zur Verfügung gestellt. Innerhalb einer Verstärkerkette erfolgt die Verteilung der Lichtintensität auf die einzelnen Verstärkerzellen über weitere für die Verstärkerketten identische Strahlteiler. Der Strahlteiler für die erste Verstärkerzelle hat einen Reflexionsgrad von 4%, der Strahlteiler für die zweite von 25%. Die dritte Verstärkerstufe erhält die restliche Lichtintensität, die noch 23% der YAG-Ausgangsleistung beträgt. Für die erste Stufe wird das Licht des YAG-Laser durch eine Zylinderlinse auf den Strahl des Farbstofflasers in der ersten Verstärkerzelle als Strich fokussiert. Die Optimierung der Pumpenergie für die ersten zwei Verstärkerzellen jeder Kette erfolgt über die Fokusgröße des Lichts des YAG-Laser auf der Verstärkerzelle, die über die Entfernung auf einer Translationsbühne stehenden Zylinderlinse eingestellt wird.

Abbildung 4.2 stellt das Pikosekunden-Lasersystem im Überblick dar.

Zur Verstärkung in der zweiten Verstärkerzelle wird das YAG-Licht zunächst über ein zylindrisches Galileiteleskop (Zerstreuungslinse f = -40 mm, Sammellinse f = 100 mm) in der Horizontalen vergrößert und dann über eine Zylinderlinse (f = 100 mm) auf die Verstärkerzelle fokussiert. Man erhält so eine gute räumliche Überlappung mit dem anregenden Strahl des Nd:YAG-Lasers und dem Strahl des Farbstofflasers, der in der Horizonalelebene senkrecht dazu durch die Zelle läuft.

Für die dritte Verstärkerzelle, die Bethunezelle [Behune, 1981], wird der Strahl des Nd:YAG-Lasers jeweils durch eine zylindrische Zerstreuungslinse (f=-50 mm) aufgeweitet. Die Entfernung der Linse ist so gewählt, daß die Einstrahlfläche der Bethunezelle optimal ausgeleuchtet ist. Nach der Verstärkung liegt die Laserenergie für den Pumplaser bei 200-250 μJ/Puls, für den Probelaser bei 300-350 μJ/Puls.

Aufgrund der in den Verstärkerzellen verwendeten Farbstoffe wird der Wellenlängenbereich nach der Verstärkerkette eingeschränkt. Hier kann für den Anregungslaser noch der Wellenlängenbereich 610-643 nm und für den Abfragelaser der Wellenlängenbereich 622-652 nm mit befriedigender Energie zur Verfügung gestellt werden. Die Ergebnisse

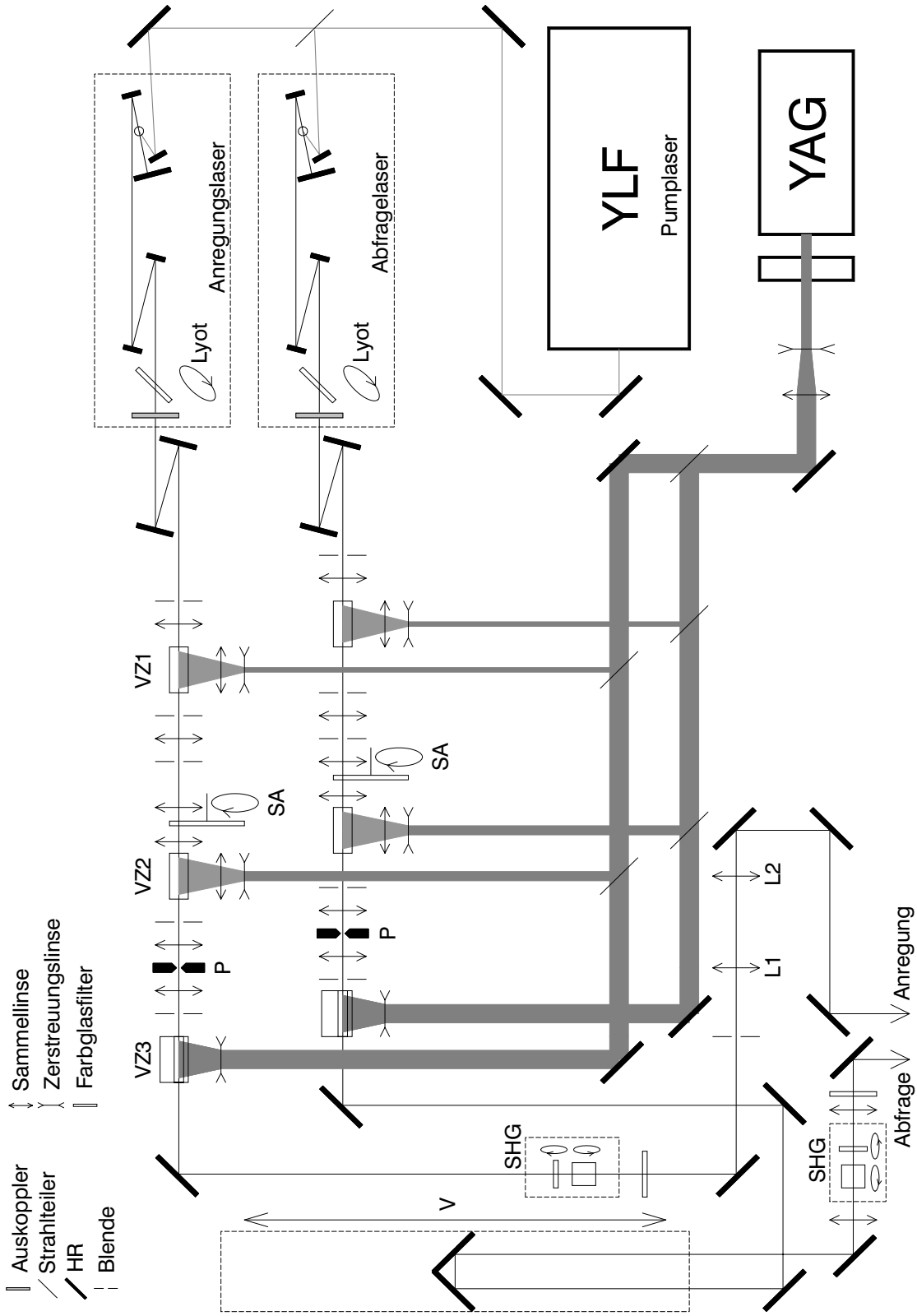


Abbildung 4.2: Das Pikosekunden-Lasersystem im Überblick: Lyot: Lyotfilter, VZ1-3: Verstärkerzellen 1-3, SA: sättigbarer Absorber, P: Pinhole, SHG: Frequenzverdopplungseinheit, V: Verzögerungsbühne, L1 und L2: Sammellinsensystem mit einer Brennweite von 3 m.

dieser Arbeit wurden bei einer konstanten Abfragewellenlänge von 645 nm erlangt. Für Wellenlängen außerhalb dieser Bereiche wären andere Farbstoffe nötig. Dabei ist zu beachten, daß eine Zusammenstellung geeigneter Farbstoffe für eine dreistufige Verstärkerkette je nach Zentralwellenlänge sehr schwierig sein kann, da die Fluoreszenzeffizienz ausreichend groß sein muß.

Die begleitend auftretende ASE wird über eine geeignete Justage der Verstärkerzellen und Zylinderlinsen niedrig gehalten. Dabei werden die Verstärkerzellen im Strahlengang gekippt und die Zylinderlinsen direkt vor den Verstärkerzellen so in der Linsenebene angeordnet, daß der zu einem Strich fokussierte YAG-Laser ein wenig gekippt auf dem Farbstoffstrahl liegt. Die ASE bekommt dadurch eine andere Vorzugsrichtung als das verstärkte Laserlicht und ist damit räumlich und über Blenden leicht abtrennbar.

Beide Farbstofflaserstrahlen werden nach der Verstärkung mit Hilfe von BBO-Kristallen frequenzverdoppelt. Die Phasenanpassung erfolgt hier über die Winkeleinstellung der optischen Achse des Verdopplerkristalls zum einfallenden Strahl. Der Lichtstrahl ist auf optimale Verdopplungseffektivität justiert. Experimentell hat sich gezeigt, daß für den Anregungslaser eine Fokussierung des Lichts eine Verschlechterung der Verdopplereffektivität zu Folge hat, beim Abfragelaser ein Teleskop aber von Vorteil ist. Das Teleskop besteht aus einer Sammellinse vor dem Verdopplerkristall (f = 150 mm) und einer zweiten Sammellinse derselben Brennweite hinter dem Verdopplerkristall. Die noch vorhandene ASE nach der dritten Verstärkerstufe ist gering und muß nicht mehr abgetrennt werden, da das nicht-kohärente Licht der ASE anschließend nicht effizient frequenzverdoppelt wird.

Der Abfragelaser wird vor der Frequenzverdopplung über eine Verzögerungsbühne geführt. Die Weglänge des Anregungslasers ist dabei so eingestellt, daß sich die Laserpulse der beiden Laser am Ionisationsort zeitlich genau dann überlappen ($t_0 = 0$, Zeitnullpunkt), wenn die Verzögerungsbühne, über die der Abfragelaser läuft, einen Vorlauf von 4.5 cm (das entspricht einer Vorlaufzeit von $t_{vor} = -300$ ps) zurückgelegt hat. Zur Vermeidung systematischer Fehler hat der Anregungslaser am Ionisationsort einen größeren Durchmesser als der Abfragelaser (siehe auch Kapitel 6.2, Fehlerabschätzung). Die Strahlaufweitung wird mit einem Teleskop realisiert, mit dessen Hilfe der kolineare Lichtstrahl des frequenzverdoppelten Anregungslasers um den Faktor 2 vergrößert und leicht fokussiert wurde. Nach der Frequenzverdopplung beider Laserstrahlen werden diese auf die Höhe des Molekularstrahls gebracht.

Der Abfragelaser wird mit einer langbrennweitigen Sammellinse (f = 500 mm) leicht

fokussiert und über einen Strahlteiler mit dem Anregungslaser räumlich übereinander gelegt. Anregungs- und Abfragelaser durchlaufen die Vakuumkammer und entsprechend den Molekularstrahl senkrecht auf derselben Achse. Steht die Verzögerungsbühne am Zeitnullpunkt, dann laufen die Laserpulse auf dieser Achse zeitgleich. Der Eintritt der Laserpuls erfolgt reflexionsfrei über ein im Brewsterwinkel stehendes Quarzfenster.

Die Energieverluste des Laserlichts an Spielgelflächen und insbesondere am Strahlteiler sind recht groß. Dennoch muß das Laserlicht zur Wahrung der Linearität der photophysikalischen Übergänge noch weiter abgeschwächt werden. Insbesondere der Anregungslaser muß zur Vermeidung von Ein-Farben-REMPI weiter abgeschwächt werden. Dies geschieht mit Hilfe definierter Reflexionsabschwächer verschiedener Transmissionsgrade (Firma Lambda Physik). Die Lichtenergie vor Eintritt in die Vakuumkammer beträgt dann ca. 5 μJ pro Puls.

4.2.2 Energiekontrolle

Die Energie pro Puls beider Laser wird nach der Frequenzverdopplung detektiert. Dies geschieht jeweils über eine integrierende Photodiode, die einen Verstärker enthält. Die Photodiode, die den Anregungslaser detektiert, erhält das Licht duch Auskopplung von 4% des Laserlichtes mit Hilfe einer 15 mm dicken Quarzplatte. Die Photodiode für den Abfragelaser wird nach der Frequenzverdopplung mit Restlicht, das durch einen hochreflektierenden 45°-Spiegel gelangt, beleuchtet. Vor beiden Photodioden ist ein UV-Kantenfilter (UG11, Firma Schott) angebracht, um ausschließlich UV-Licht durchzulassen. Direkt danach wird das Licht mit Hilfe eines Quantenkonverters (Schreibpapier) zu Licht im sichtbaren Bereich (blau), umgewandelt und abgeschwächt. Die Einstellung der Abschwächung erfolgt auf die Empfindlichkeit der Photodiode in Abhängigkeit von der vorhandenen Lichtintensität. Das integrierte Signal ist proportional zur Energie pro Puls bis zu Energien von 1 μJ/Puls. Die Proportionalität kann über einen empfindlichen Energiemeßkopf (4,8 V/mJ, Eigenbau, Dr. Dirk Schwarzer) überprüft werden. Die Photodiode muß ca. 1 μs vor Eingang des nächsten Signales wieder auf Null zurückgesetzt werden. Das Integrationsfenster beträgt ca. 100 μs, so daß die Signale der Photodiode sowohl direkt auf einem Oszilloskop betrachtet werden, als auch durch eine Sample-and-Hold-Schaltung in den Meßcomputer über eine WIN30-A/D-Wandlerkarte eingelesen werden können (siehe auch Kapitel 4.6, Signalleitung und -aufnahme). Dort kann innerhalb des Meßprogramms eine Diskriminierung der Meßwerte durch Angabe von minimal bzw. maximal zulässigen Energiewerten erfolgen. Die Energien der Laserpulse, die in-

nerhalb der Diskriminierungsschwellen liegen, werden in einer .pd-Datei abgespeichert. Diese Einrichtung soll dazu dienen, die Genauigkeit der Messung von der Qualität der Laserstatistik zu entkoppeln. Dies ist aber durch andere Faktoren begrenzt, die in Kapitel 6.2 (Fehlerabschätzung) näher erläutert werden.

4.2.3 Autokorrelation

Die Halbwertsbreiten der Pikosekunden-Laserpulse geben die zeitliche Auflösung der Laserpulse wieder. Diese kann annähernd mit Hilfe der Autokorrelationsfunktion (AKF) eines Laserpulses gemessen werden. Die Autokorrelationsfunktion besteht aus der Faltung des Signales mit sich selbst und anschließender Mittelung.

$G(\tau) = \int R(t) * R(t + \tau)dt$

Die Optimierung der synchron gepumpten Farbstofflaser erfolgt über die Resonatorlänge, die jeweils möglichst genau mit der Resonatorlänge des Pumplasers übereinstimmen muß. Die Autokorrelationsfunktion wird mit Hilfe eines schnellen Scanautokorrelators aufgenommen. Das experimentelle Prinzip des Autokorrelators wurde von Harde und Burggraf [1981] übernommen, indem ein Pulszug eines Farbstofflasers über ein Strahlteiler in einen Referenz- und einen Meßstrahl geteilt wird. Abbildung 4.3 zeigt den optischen Aufbau des Autokorrelators.

Der Referenzstrahl wird über eine stationäre Spiegelkombination höhenversetzt reflektiert. Der Messstrahl läuft über eine Kombination aus einer horizontal versetzender Spiegelkombination und einem höhenversetzendem Prisma, die jeweils als Retroreflektor funktionieren. Die horizontal versetzende Spiegelkombination wird über einen Dreharm auf einer Kreisbahn bewegt und mit Hilfe dieser Bewegung die Länge des Laserpulsweges zeitlich variiert. Der Lichtweg geht nach Auftreffen auf die bewegliche Spiegelkombination über das Prisma dieser Einheit wieder über die bewegliche Spiegelkombination, nur dieses Mal höhenversetzt. Der Lichtstrahl wird von einem Spiegel parallel zur Achse auf eine kurzbrennweitige Sammellinse gelenkt, auf die auch der Referenzstrahl parallel zum Meßstrahl fällt. Die Foki beider Strahlen können so übereinander gelegt werden. Im Fokus der Strahlen steht ein KDP-Kristall (KDP: Kaliumdiphosphat) als Verdoppler. Die erzeugte Summenfrequenz ist nur dem Produkt der beiden Strahlintensitäten proportional und wird durch einen UV-empfindlichen Photomultiplier, der mit der Sammellinse auf einer Achse steht, detektiert. Dieser Aufbau hat den Vorteil, daß die frequenzverdoppelten Photonen der einzelnen Laser in Verlängerung zum Strahlengang des einfallenden

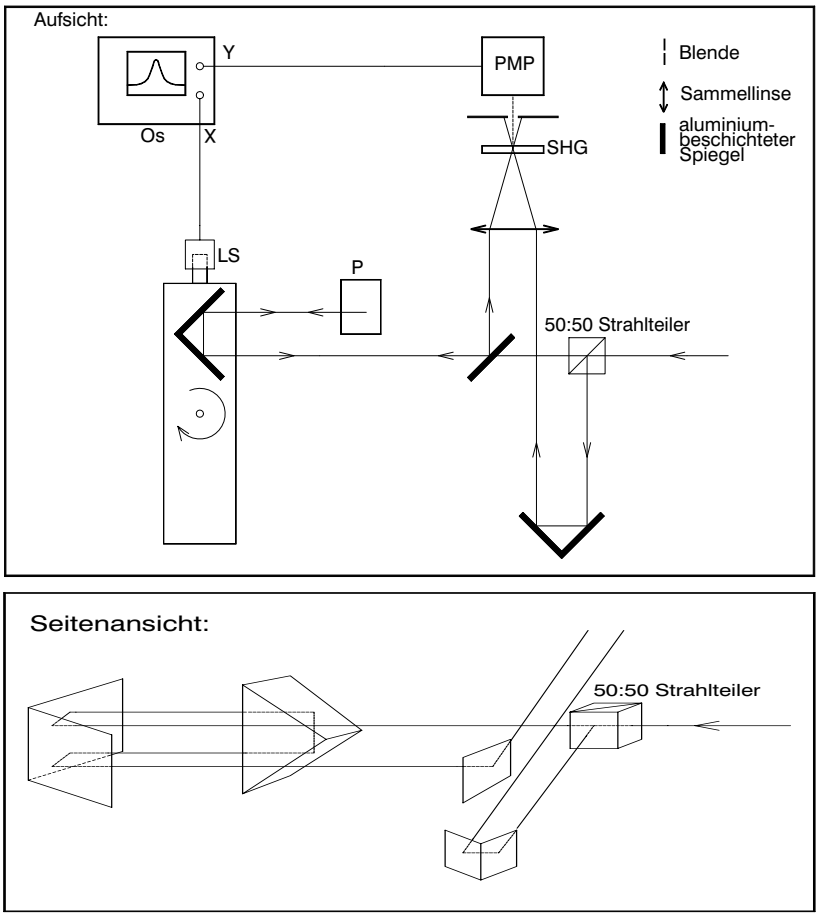


Abbildung 4.3: Der optische Aufbau des Autokorrelators: P: Prisma, LS: Lichtschranke, SHG: Frequenzverdopplungskristall, PMP: Photomultiplier, Osc: Oszilloskop, X: Trigger für das Oszilloskop, Y: Signaleingang.

Strahls austreten, die gekreuzt frequenzverdoppelten bei zeitlicher Überlagerung beider Laserpulse aber in Richtung der Achse, d.h. in der Winkelhalbierenden. So lassen sich die drei verschiedenen Frequenzen leicht räumlich voneinander trennen.

Bei der Bestimmung der Autokorrelationsfunktion geht die Phaseninformation über den Puls verloren. Es kann also nicht auf die Pulsform des Lasers geschlossen werden. Nur unter Annahme einer Pulsform kann von der Halbwertsbreite der AKF, $\Delta\tau_{AKF}$ auf die Halbwertsbreite des Laserpulses, $\Delta\tau_L$ rückgeschlossen werden. In Tabelle 4.1 sind die Faktoren für zwei relevante Pulsformen angegeben. Unter Annahme eines Gaußprofils ergeben sich für die Pulsdauern der Farbstofflaserpulse 9 ps für den Anregungslaser und 3 ps für den Abfragelaser.

	Pulsform	
	Rechteck	Gauß
$\frac{\Delta\tau_{AKF}}{\Delta\tau_L}$	1	$\sqrt{2}$

Tabelle 4.1: Tabelle zur Berechnung der Halbwertsbreite des Laserpulses aus der AKF.

4.2.4 Bestimmung der spektralen Laserbreite

Die spektrale Breite der Farbstofflaser ist durch die Lyotfiter vorgegeben und kann berechnet werden [Demtröder 1991]. Es ergibt sich für einen Zweiplatten-Lyotfilter eine spektrale Laserbandbreite von 15 cm^{-1} bei einer Pulsdauer von 3 ps. Der Dreiplatten-Lyotfilter erzeugt eine Laserbandbreite von 4 cm^{-1} bei einer Pulsdauer von 10 ps. Detailiertere Information werden experimentell erhalten. Die spektrale Breite des Pumplasers wurde im Vorversuch mit Hilfe des elektrooptischen Effekts [King 1978, Goldsmith 1981] an einem Übergang des Neons bestimmt. Dafür wird eine Neonlampe mit dem Farbstofflaserlicht bestrahlt. Als Meßgröße dient die Spannungsänderung, die in einer Neon-Gasentladung auftritt, wenn sich die Besetzungsdichte ändert. Beim Durchstimmen der Wellenlänge ändern sich die Besetzungsverhältnisse, wenn das Laserlicht resonant einen Neon-Übergang anregt. Die Spannungsänderung liegt bei einigen 100 Mikrovolt. Diese kann als Differenzspannung über eine Brückenschaltung entsprechend empfindlich gemessen werden. Dafür wird ein einfaches Multimeter verwendet. Ein Schaltplan befindet sich im Anhang8.2. Die Spannung wird gegen die Schrittmotorstellung aufgenommen und diese anhand einer Schritt-Wellenlängen-Eichung umgerechnet. Die sich daraus ergebende spektrale Breite liegt bei 618.2 nm mit 2 ± 1 cm^{-1} unter dem theoretisch für einen Dreiplatten-Lyotfilter ermittelten Wert.

Es wird eine weitere Methode zur Bestimmung der spektralen Laserbandbreite angewendet. Da die Bande des 0_0^0-Schwingungsübergangs des *trans*-Stilbens mit ¡1 cm^{-1} spektral schmaler ist als die spektrale Bandbreite der Pulse, wird die Form der Bande bei der Faltung der beiden Bandenformen die Laserbandbreite wiedergeben. Dieser Wert ist auch der experimentell wichtigere, da er die spektrale Laserbreite nach der Frequenzverdopplung angibt. Diese Methode ergab eine spektrale Bandbreite von 5.7 ± 0.5 cm^{-1}. Ein Fehler kann in dieser Größenordnung mit angegeben werden, da diese Messung regelmäßig durchgeführt wurde. Abbildung 4.5 zeigt den *trans*-Stilben$_0^0$-Schwingungsübergang.

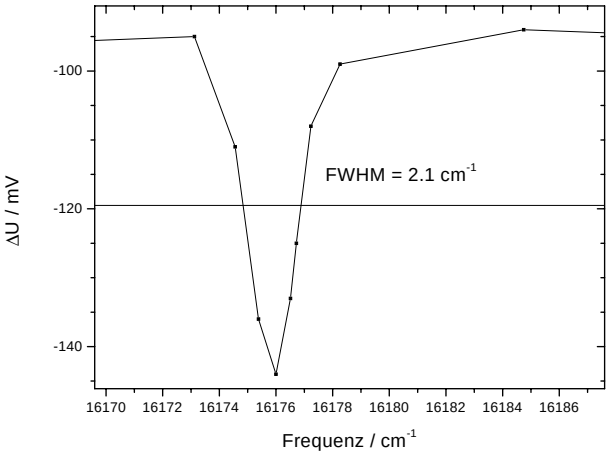


Abbildung 4.4: Neonlinie aufgenommen mit dem Anregungslaser, FWHM: *full width at half maximum*

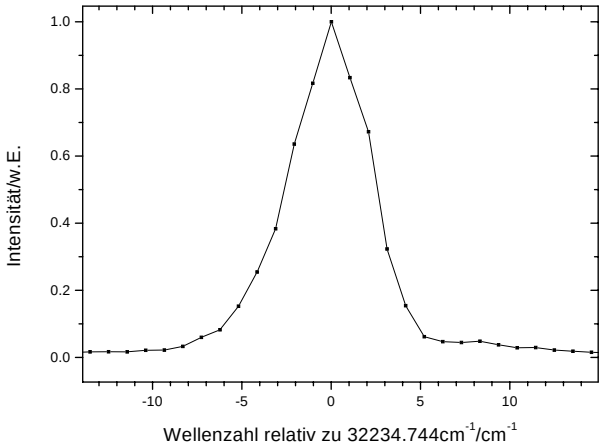


Abbildung 4.5: *trans*-Stilben$^0_0$-Übergang aufgenommen mit Ein-Farben-REMPI

4.2.5 Kreuzkorrelation

Es wurde eine Kreuzkorrelation durchgeführt, um das zeitliche Auflösungsvermögen des Pikosekunden-Pump-Probe-Experiments festzustellen. Experimentell werden dafür die beiden Laserstrahlen parallel zur optischen Achse einer Sammellinse durch diese geführt, so daß die Foki übereinander liegen. An diese Stelle wird ein Verdopplerkristall (KDP) gestellt. Dieser Aufbau hat den Vorteil, daß die frequenzverdoppelten Pulse der einzelnen Laser in Verlängerung zum Strahlengang des einfallenden Strahls austreten, die gekreuzt frequenzverdoppelten aber in Richtung der optischen Achse, d.h. in der Winkelhalbierenden. So lassen sich die drei verschiedenen Frequenzen leicht räumlich voneinander trennen. Die Lichtintensität der gekreuzten Frequenzverdopplung wird mit einer integrierenden Photodiode gemessen. Die zeitliche Varianz eines Laserstrahls wird durch Verschieben der Verzögerungsbühne erreicht, über den dieser Laser geführt wird. Die Werte der Photodiode werden mit einem Oszilloskop ausgelesen und für jede Weglängenänderung (Schrittmotorstellung) protokolliert. Die Kreuzkorrelationsfunktion (KKF) ist die zeitliche Pulsform der Faltung der beiden einzelnen Farbstofflaser inklusive des zeitlichen Jitters, der sich hauptsächlich aus dem Jitter der Laserpulse des YLF-Lasers und den Abweichungen der Resonatorlängen der einzelnen Farbstofflaser von der exakten Resonatorlänge des Pumplasers zusammensetzt. In Abbildung 4.6, 4.7 sind der experimentell Aufbau und das Ergebnis dargestellt.

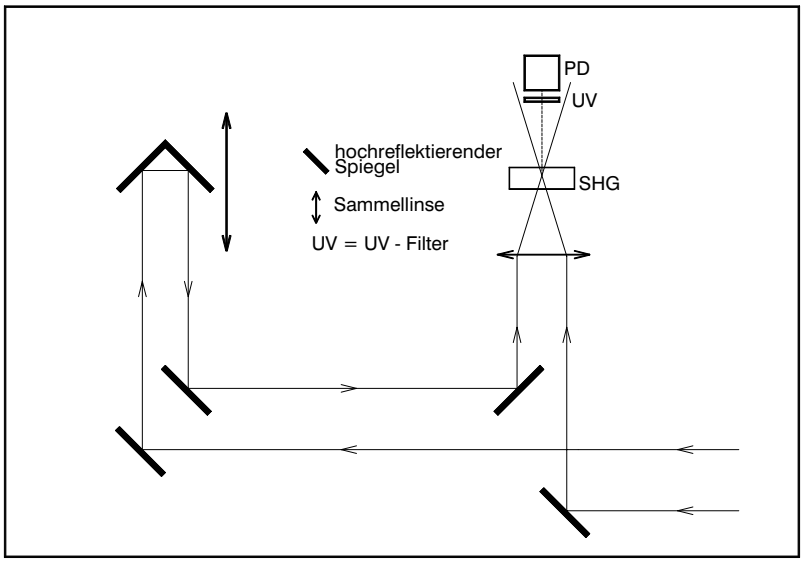


Abbildung 4.6: Der optische Aufbau der Kreuzkorrelation: PD: Photodiode, UV: UV-Filter, SHG: Frequenzverdopplungskristall

Die durchgeführte Kreuzkorrelation ergab eine Pulsdauer von 16 ps.

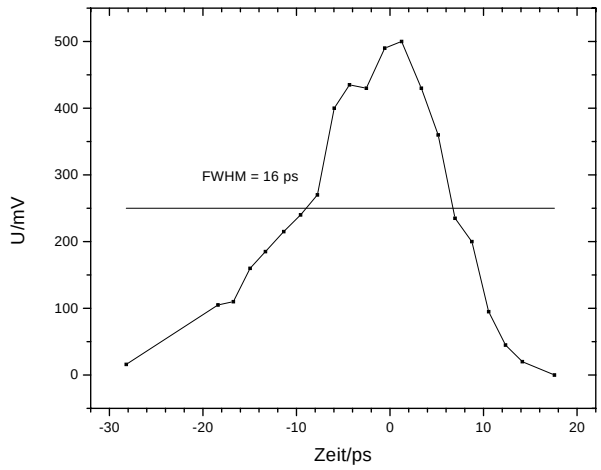


Abbildung 4.7: Das Ergebnis der Kreuzkorrelation der beiden Farbstofflaserpulse: FWHM: *Full Width at Half Maximum,* Halbwertsbreite

4.2.6 Verwendete Farbstoffe

Die Laserfarbstoffe sind von Lambda Physik bezogen, die Lösungsmittel sind von Merck oder Fluka mit einer Reinheit von $\geq 99.5\%$. Als Farbstoffe werden eingesetzt:

Anregungslaser	Abfragelaser	Verstärkerzelle 1	Verstärkerzelle 2	Verstärkerzelle 3
Srh B (1.1g/l in EG)		DCM_{sp} (0.26g/l in MeOH)	Rh101 (0.26g/l in MeOH)	Rh101 (0.26g/l in MeOH)
	DCM_{sp} (2g/l in EG/BZ in EG/BZ 0.6:0.4)	DCM_{sp} (0.2g/l in MeOH)	DCM (0.13g/l in MeOH)	DCM_{sp} (0.26g/l in MeOH)

Tabelle 4.2: Verwendete Laserfarbstoffe und ihre Konzentrationen

Abkürzungen:

Srh: Sulforhodamin; DCMsp: DCM spezial; Rh: Rhodamin; EG: Ethylenglykol; BZ: Benzylalkohol

4.3 Die Vakuumapparatur

Die Vakuumapparatur zur Erzeugung des Molekularstrahls besteht aus drei Kammern, die verschiedene Funktionen erfüllen: in Kammer 1 befindet sich eine an den Stagnationsbereich angeschlossene Düse, aus der ein Gasstrom bestehend aus Trägergas und Clusterpartner austritt, der sich zum Molekularstrahl entwickelt. Hier entsteht die größte Gaslast, der zur Aufrechterhaltung eines bestmöglichen Vakuums entfernt werden muß. Der Molekularstrahl gelangt durch einen Skimmer in Vakuumkammer 2, in der an einem zweiten Skimmer wiederum Gaslast anfällt. In Kammer 3 treffen Molekularstrahl und Laserlicht rechtwinklig aufeinander. Es folgt die Ionisation und die Bewegung der Ionen zu einem Detektor, der sich wiederum auf einer Achse senkrecht zu Molekularstrahl- und Laserstrahlebene befindet. Die Vakuumkammer 1 beinhaltet den Stagnationsbereich, in dem das Gasgemisch mit einem wählbarem Stagnationsdruck vorliegt. Ebenfalls Bestandteil der Vakuumanlage sind das Flugzeit-Massenspektrometer, die Elektronenstoßionisation und der Detektor. Abbildung 4.8 zeigt eine Aufsicht auf die gesamte Vakuumapparatur.

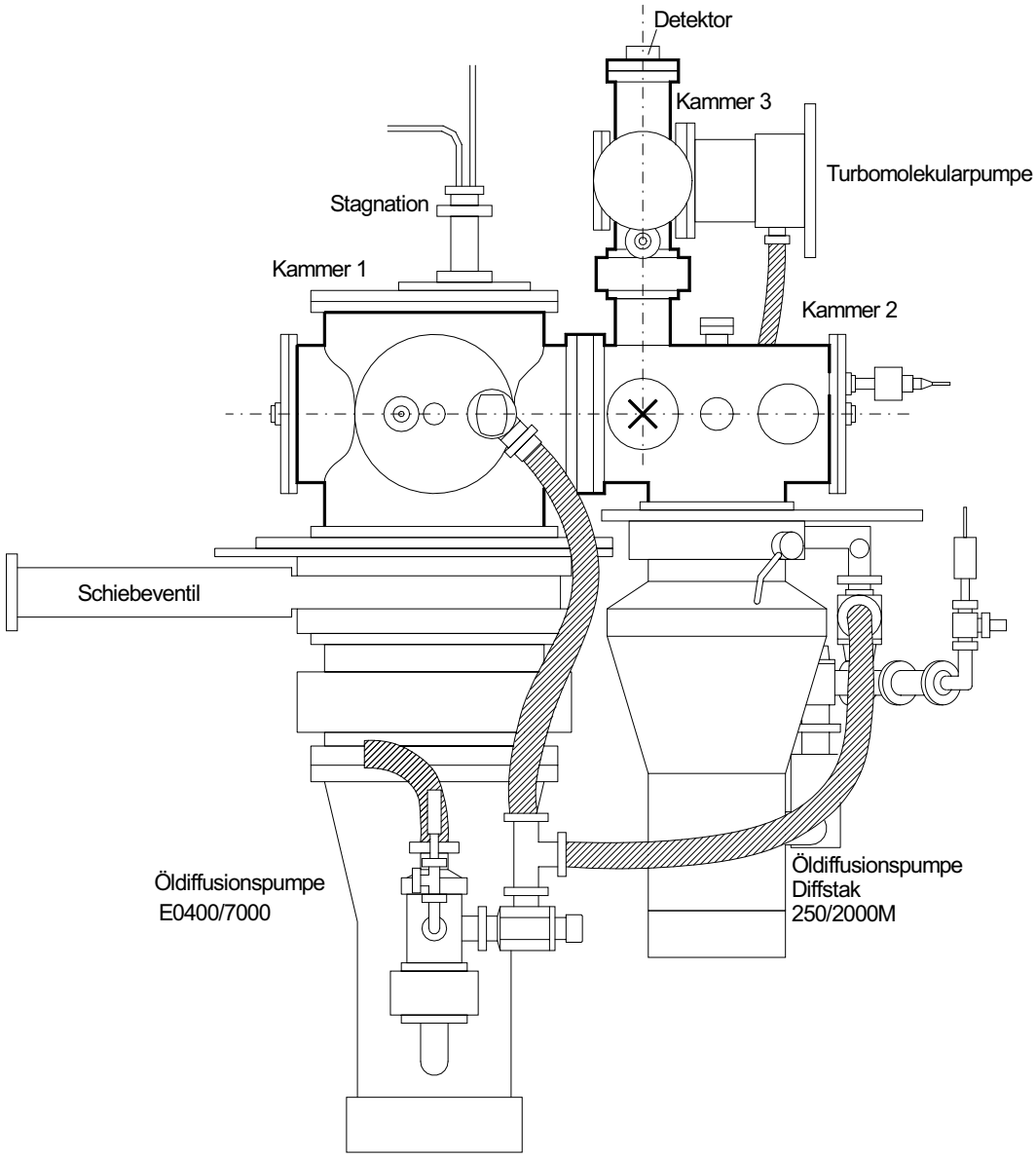


Abbildung 4.8: Die Vakuumapparatur in der Aufsicht ohne die Pumpenstände. Das Kreuz in Kammer 2 markiert die Laserachse.

4.3.1 Die Vakuumapparatur im Überblick

Die drei Kammern der Vakuumanlage werden hier näher beschrieben. In Kammer 1 wird das Vakuum von einer Öldiffusionspumpe (Modell EO400/7000, Firma Edwards High Vacuum International; verwendetes Öl: Santovac 5) erzeugt, die an eine Pumpenkombination aus einer Verdichterpumpe (Modell EH250, Firma Edwards) und einer zweistufigen Öldrehschieberpumpe (Modell E2M40, Firma Edwards, Öldrehschieberpumpe 1) angeschlossen ist. Die Öldiffusionspumpe hat ein nominelles Saugvermögen von $S_0 = 7500$ l/s. Zwischen Vakuumkammer und Öldiffusionspumpe ist eine Kühlfalle (chevron baffle CB 400/400, Firma Edwards) geschaltet, um das Vakuum von verdampfenden Öl freizuhalten. Diese Öldampfrückflußsperre reduziert das Saugvermögen der Öldiffusionspumpe auf 3500 l/s. Die Kühlfalle wird mit Hilfe einer Kältemaschine (Firma R.Wiese) auf -18 °C gehalten. Direkt oberhalb dieser Kühlfalle sitzt ein pneumatisch betriebenes Schiebeventil mit der Nennweite DN400 (Reihe 14, Firma VAT). Es wird bei geschlossener Düse ein Druck von ca. 10^{-4} Pa erzeugt.

In Verlängerung der Molekularstrahlachse liegt die Vakuumkammer 2. Das Vakuum wird hier von einer weiteren, kleineren Öldiffusionspumpe (Modell Diffstak 250/2000M der Serie Mk2, Firma Edwards; verwendetes Öl: Santovac 5), die an eine Öldrehschieberpumpe (Modell E2M40, Firma Edwards, Öldrehschieberpumpe 2) angeschlossen ist, erzeugt. Die zweite Öldiffusionspumpe hat ein Plattenhebelventil und eine Düsenhutdampfsperre integriert, die ebenfalls von der oben erwähnten Kältemaschine versorgt wird. Das Saugvermögen beträgt inklusive der integrierten Bestandteile $S_0 = 2000$ l/s. Es wird ein Druck von weniger als 10^{-4} Pa (bei geschlossener Düse) erreicht.

Die dritte Vakuumkammer steht senkrecht auf der Kammer 2 über dem Ionisationsort. Sie ragt weit in die zweite Kammer hinein und umschließt die Ionenoptik, das Flugrohr und den Detektor. Die Grundfläche dieser Kammer beträgt 90 mm^2 (siehe Kapitel 4.4.1, Ionenoptik). Der Molekularstrahl passiert diese Kammer durch zwei Blenden (Durchmesser 20 mm). Es befinden sich auf der Achse des Laserstrahls, der für die Ionisation des Molekularstrahls diese Kammer in derselben Höhe durchlaufen muß, ebenfalls eine Ein- und Austrittsblende. Seitlich an der dritten Kammer wird mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe (Modell STP-400, Firma Seiko Seiki) mit der Saugleistung $S_0 = 400$ l/s evakuiert. Diese ist ebenfalls an die Öldrehschieberpumpe 2 angeschlossen. Es wird ein Druck von ca. 10^{-5} Pa erreicht.

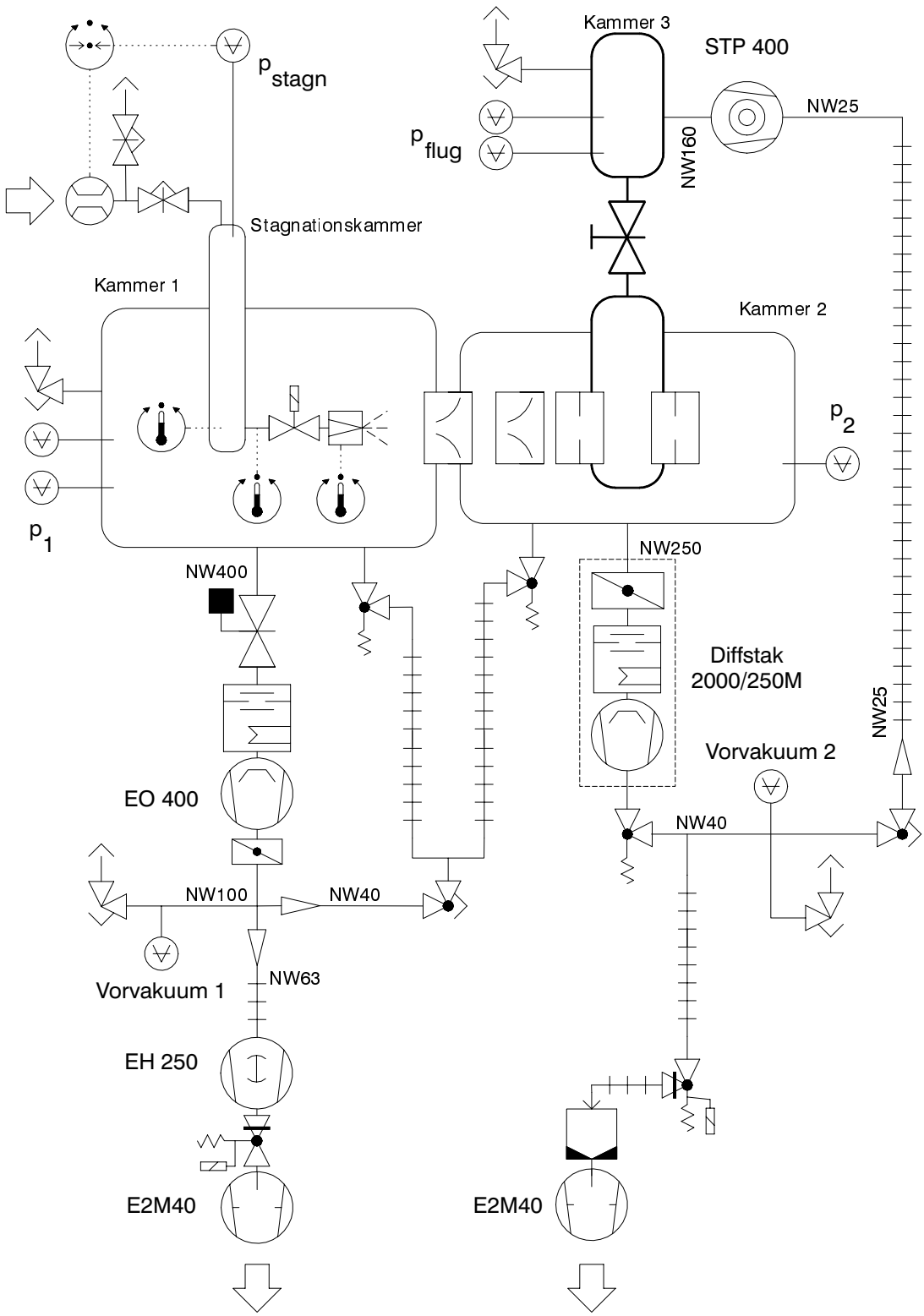


Abbildung 4.9: Der Schaltplan der Vakuumapparatur schematisch.

Die Druckkontrolle innerhalb der Vakuumanlage erfolgt über zwei verschiedene Systeme. Einmal gibt es ein Meßsystem für den Vordruck, der durch die Öldrehschieberpumpen gewährleistet wird. Die Drücke liegen dabei zwischen Atmosphärendruck und 10^{-1} Pa. Dafür werden drei Wärmeleitvakuumsonden (Typ PRE 10K, Messgerät Pirani 501, Firma Edwards bzw. PGK020, Firma Balzers) verwendet. Kontrollpunkte befinden sich in der Vakuumkammer 3, der Vorleitung der Öldrehschieberpumpe 2, sowie in der Abluftleitung der Öldiffusionspumpe EO400/7000. Die Wärmeleitvakuumsonden sind vor allem für die Kontrolle des Vorvakuums von Bedeutung. Das zweite System besteht aus drei Kaltionisationssonden (Penning, Sonde CP25-EK, Messgerät Penning 505, Firma Edwards), die einen Meßbereich von 10^{-1}-10^{-5} Pa haben. Mit ihrer Hilfe wird das Hochvakuum in den 3 Kammern kontrolliert. Dabei ist zu beachten, daß die Druckangaben der Penningsonden eine starke Gasabhängigkeit zeigen. Daraus ergibt sich eine gewisse Messungenauigkeit. Außerdem liegen die in den Kammern 2 und 3 gemessenen Vakuumdrücke an der Grenze des Druckbereichs, was eine weitere Ungenauigkeit darstellt. Die Größenordnung des Meßfehlers ist nicht bekannt. In Abbildung 4.9 ist der Schaltplan der Vakuumapparatur vollständig dargestellt.

4.3.2 Die Stagnationskammer

Die Stagnationskammer ragt als Rohr von oben in die erste Kammer hinein. Sie beinhaltet einen Stagnationsbereich mit konstantem Druck, aus dem heraus das Trägergas, das Stilben und der Komplexpartner durch die Düse in die Vakuumkammer 1 unter Bildung des Molekularstrahls diffundiert. Zur Montage und Justage sind an das Rohr oben und unten je ein Flansch geschweißt. An dem unteren Flansch ist über eine Klemmflanschdichtung ein Faltenbalg montiert. Dieser ist wiederum an einen größeren verschiebbaren Flansch befestigt, der die Vakuumkammer begrenzt. Zwischen diesem Flansch und dem oberen am Rohr festgeschweißten Flansch außerhalb des Vakuums sind Stellschrauben zur genauen Ausrichtung und Justage angebracht. Im Stagnationsbereich, unterhalb der Molekularstrahlachse, befindet sich eine in einen massiven Kupferblock eingelassene Vertiefung, die als Vorratsbehälter der festen Probesubstanz *trans*-Stilben dient. Der Kupferblock wird über Heizpatronen (Firma Hotset) und ein Thermoelement (Typ K), die in passgenaue Bohrungen in den massiven Kupferblock eingelassen sind und an das eine Zweipunkttemperaturregelung mit ca. 0.1 °C Genauigkeit angeschlossen ist, auf ca. 100 °C thermostatiert (maximal 130 °C).

Wie man Abbildung 4.10 entnehmen kann, ist der Stagnationsbereich am unteren Teil abgewinkelt und liegt in der Molekularstrahlachse. An einer Druckzuleitung, die aus einem Faltenbalg besteht, befindet sich die Düse. Sowohl die Zuleitung als auch die Düse sind von massiven Kupfermanschetten mit Heizpatronen und Thermoelement wie oben beschrieben umgeben, so daß jeweils eine unabhängige Thermostatierung erfolgen kann. Allgemein wird ein Temperaturgradient eingestellt (Druckzuleitung ca. 120 °C, Düse ca. 150 °C), um eine Kondensation der Probesubstanz zu vermeiden. Die Beheizbarkeit dieser Teile ist wichtig, da der Dampfdruck der Probesubstanz, hier *trans*-Stilben, gegenüber dem Dampfdruck bei Normaltemperatur erhöht werden muß, um eine ausreichend hohe Konzentration in der Gasphase zu erhalten (siehe Kapitel 4.7.1, Stilbendampfdruck). Der gasförmige Komplexpartner wird mit einem Trägergas gemischt über die Festsubstanz geleitet. Durch die Beimischung des Komplexpartners zu einem Trägergas kann die Konzentration des Komplexpartners variiert werden. Als Trägergas wird Helium oder eine Mischung aus Helium:Neon 1:1 benutzt. Eine genaue Beschreibung befindet sich in Kapitel 4.7, Darstellung der Cluster. Eine Glasfritte direkt hinter dem Vorratsgefäß mit einer Porengröße von 0.2 μm verhindert das Mitreißen von Stilbenkristallen. Die Gase werden in einem Behälter über ein Druckverhältnis vorgemischt (siehe Kapitel 4.7.4, Präparation des Trägergases).

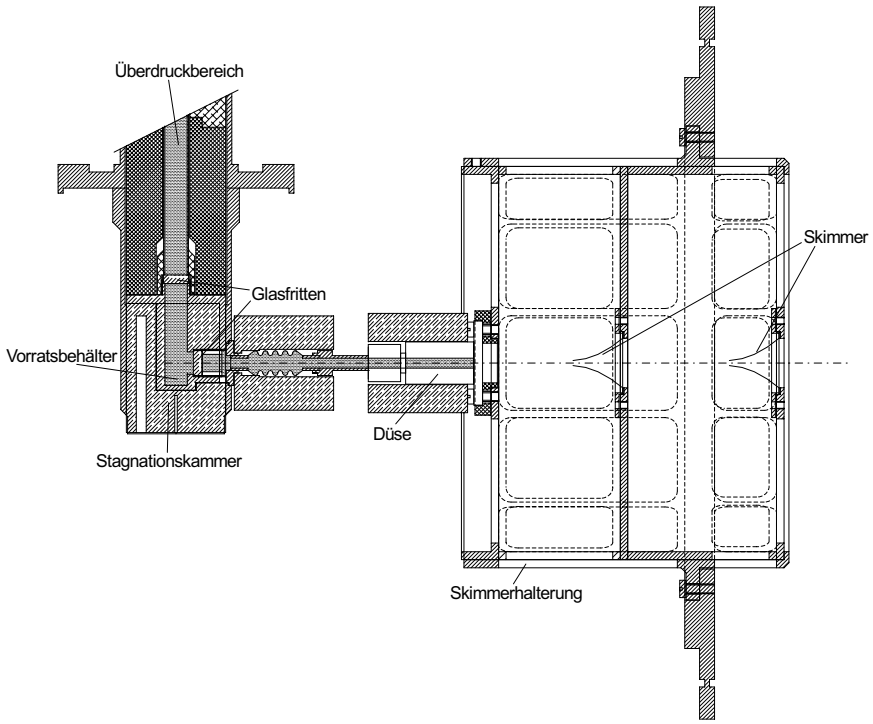


Abbildung 4.10: Die Stagnationskammer und die Skimmerhalterung, an der die Düse befestigt ist (siehe auch Kapitel 4.3.3, Molekularstrahl).

Als Stagnationsdruck werden $3 \cdot 10^5$ Pa verwendet. Dieser Druck wird direkt im Bereich der Stagnationskammer mit einem kapazitiven Absolutdruckmessgerät (Typ 813 der Firma Henschen) aufgenommen, das einen Meßbereich von $10^3 - 10^6$ Pa hat. Es ist über einen Datenausgang mit einer Zweipunktregelung verbunden, die den Trägergaszufluß über einen Durchflußregler (flow controller, Typ RO32, Firma Tylan) steuert. Mit dieser Konstruktion werden eine gleichmäßige Gasversorgung und damit konstante Druckbedingungen im Stagnationsbereich gewährleistet.

4.3.3 Der Molekularstrahl

In Abbildung 4.11 sind alle Elemente zu sehen, die in diesem Experiment auf der Molekularstrahlachse liegen. Die wichtigsten Elemente sind die Düse und zwei Teilchenblenden (*Skimmer*), zur Erzeugung und Bewahrung des Molekularstrahls. Um diese drei Elemente auf die Molekularstrahlachse legen zu können, sind sie auf einen Edelstahleinsatz, die Skimmerhalterung, montiert.

Die Düse (Serie 9, Firma General Valve-Corporation) hat einen beidseitig konisch

geformten Öffnungsdurchmesser von 200 μm. Sie wird mit einer Treiberelektronik (IotaOne, Firma General Valve) gepulst betrieben. Das Öffnen und Schließen der Düsenöffnung erfolgt elektromagnetisch, indem ein Magnet, der sich bei Anlegen einer Spannung gegen eine starke Feder bewegt, einen kleinen Kunststoffstöpsel (*Poppet*, Material: PPS, Firma General Valve) mitbewegt, der dann die Düse öffnet. Die Materialien der Düse sind alle bis 200 °C temperaturbeständig. Die Düse ist an einen Keramikeinsatz montiert, mit dem sie dann in einer Edelstahlhalterung befestigt wird. Der Keramikeinsatz dient der thermischen Isolierung der ca. 150 °C heißen Düse gegen die Edelstahlhalterung.

Der Edelstahleinsatz, die sogenannte Skimmerhalterung, besteht aus einem Zylinder, die von der ersten Kammer in die zweite reicht und am Zwischenflansch befestigt ist. In diesem Zylinder sind passgenau drei Flansche und zwei Abstandshalter eingefügt. Auf den ersten Flansch ist die Düse montiert, auf den zwei weiteren jeweils einen Skimmer. Die Skimmerhalterung dient der mechanischen Stabilität, die eine verläßliche Ausrichtung des Molekularstrahls auf die Skimmer und den nachfolgenden Kreuzungspunkt mit dem Laserlicht gewährleistet. Die Justage dieser Ausrichtung erfolgt mit Hilfe eines HeNe-Lasers, der die zentrale Achse über zwei speziell dafür eingesetzte Blenden, die den Durchgang durch die Vakuumkammer 3 definieren, festlegt. Die Skimmer und die Düse werden dann auf diese Lichtachse nacheinander feinjustiert. Ebenfalls zu beachten ist, daß die Halterung und die Abstandshalter möglichst optimale Durchlässigkeit besitzen, um der besonders an dem ersten Skimmer anfallenden Gaslast kein Hindernis beim Abtransport in die Pumpe zu bieten. Dieser Skimmer ist nötig, um die im Molekularstrahl ausgebildete "Zone-of-Silence" (siehe auch Kapitel 3.4, Erzeugung eine Überschalldüsenstrahls) über Entfernungen größer als einige Zentimeter zu erhalten. Der zweite Skimmer ist kurz vor der dritten Kammer lokalisiert. An diesem werden noch vorhandene Teilchen mit einer Bewegungskomponente quer zur Strahlachse abgetrennt. Dies führt zu einer weiteren Verschmalerung der translatorischen Strahltemperatur.

Die Abstand zwischen der Düse und dem ersten Skimmer beträgt 3.1 cm, 6 cm zwischen den Skimmern und 6.5 cm bis zum Kreuzpunkt mit dem Laserstrahl (Ionisationsort) in der Ionenoptik.

Hinter der dritten Kammer liegt auf der Molekularstrahlachse eine schnelle Ionisationsvakuumröhre (*Fast Ionisation Gauge*: FIG, Firma Beam Dynamics). Mit ihrer Hilfe wird der Molekularstrahlpuls täglich in seinem zeitlichen Verlauf kontrolliert. Die Antwortzeit der Röhre beträgt wenige Mikrosekunden.

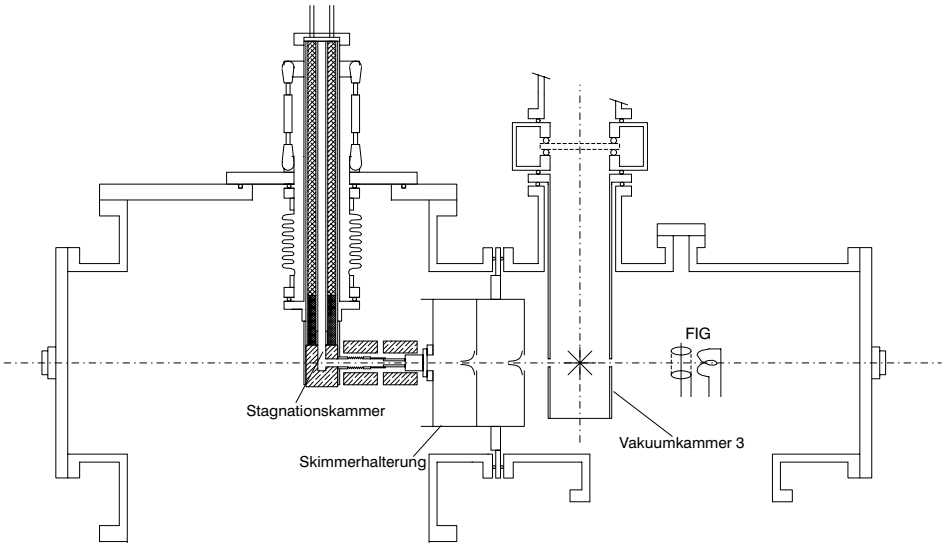


Abbildung 4.11: Darstellung aller Elemente, die auf der Molekularstrahlachse liegen: von links nach rechts: Stagnationskammer, Skimmerhalterung mit Düse und zwei Skimmern, dritte Vakuumkammer und schnelle Ionisationsvakuumröhre (FIG).

Die von der Düse erzeugte Form des Molekularstrahls und die einströmende Gasmenge haben einen großen Einfluß auf die Temperatur des Molekularstrahls. Deshalb ist eine Charakterisierung wichtig. Die bestimmende Größe ist dabei das zeitliche Antwortverhalten des Düsensystems. Dieses besteht aus einem federstabilisierten elektromechanischen System, welches ab einer Düsenöffnungszeit von 2 ms ein proportionales Verhalten mit der eingestrahlten Gaslast zeigt. Die Treiberelektronik verwendet zum Öffnen der Düse einen steilflankigen Hochspannungspuls mit einer Dauer von 165 μs, der Düsenöffnungszeiten von einigen hundert Mikrosekunden erlaubt. Dann wird zum Offenhalten der Düse die Spannung auf eine 12 V-Haltespannung geschaltet. Mit Düsenöffnungszeiten, die unter 2 ms liegen, kann die einströmende Gasmenge zwar verkleinert werden, die Gasmenge ist aber der Öffnungszeit der Düse nicht mehr proportional. Das erfordert eine regelmäßige Kontrolle und Optimierung des Molekularstrahls in Abhängigkeit von der Düsenöffnungszeit, da sich zusätzlich Form und Dauer des Pulses mit Gebrauch des Stöpsels deutlich ändern und sich die optimale Öffnungszeit in Bezug auf eine gute Pulsform zu längeren Öffnungszeiten verschiebt. Die Öffnungszeiten liegen zwischen 250-550 μs. In Abbildung 4.12 sind Aufnahmen des Molekularstrahlpulses mit

unterschiedlichen Badgasen und unterschiedlichen Stagnationsdrücken, aufgenommen mit der schnellen Ionisationsvakuumröhre, dargestellt.

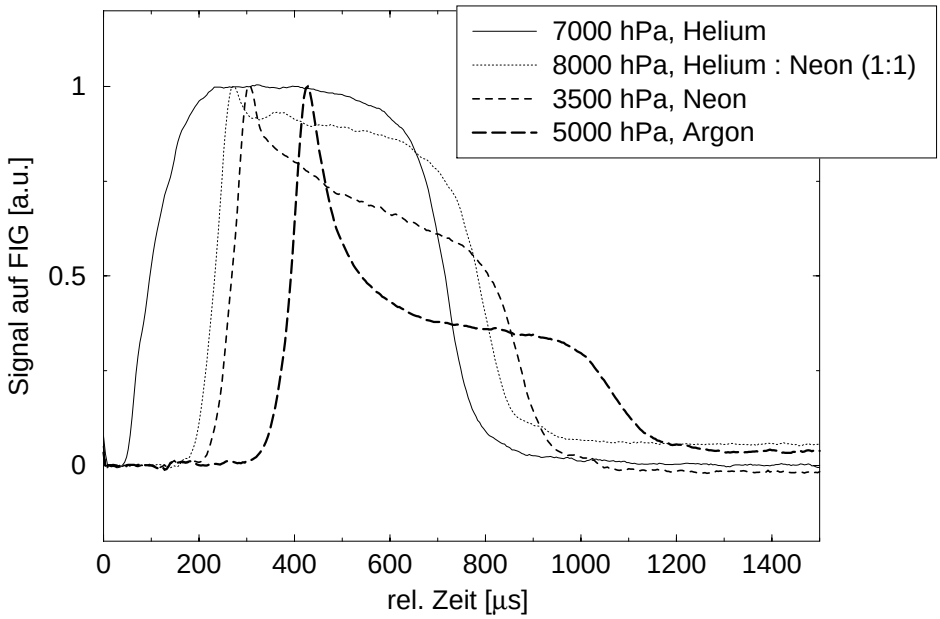


Abbildung 4.12: Molekularstrahlpulse mit verschiedenen Badgasen und bei verschiedenen Stagnationsdrücken.

Wichtig ist auch der mechanische Zusammenbau der Düse im Hinblick auf eine optimalen Einstellung der Federspannung. Dieser erfolgt unter Atmosphärendruck und dem gewünschtem Stagnationsdruck, da im Vakuum keine Änderungen mehr möglich sind.

4.4 Das Flugzeit-Massenspektrometer

Das Flugzeit-Massenspektrometer (*Time-Of-Flight*, TOF) befindet sich in der dritten Kammer, welche die Ionenoptik, die feldfreie Flugregion und den Detektor beinhaltet. Die Achse dieser Kammer steht senkrecht auf der Ebene, die durch den Molekularstrahl und durch das Laserlicht definiert ist. Sie entspricht der Driftrichtung der erzeugten Ionen. Die Flugstrecke der Ionen beträgt ca. 55 cm.

4.4.1 Die Ionenoptik

Die Ionenoptik wurde in Eigenarbeit [Nörenberg, 1995] mit einem zweistufigen Feldstärkenprofil nach Wiley und McLaren [1955] konstruiert. Es besteht aus hinter-

einander geschalteten Hochspannungselektroden, die auf vier Gewindestangen gestapelt sind, wobei die Abstandsregelung und Isolation über Keramikhülsen erfolgt. Die Elektroden bestehen aus Metallplatten (Maße: 60 mm Radius × 1 mm Stärke) mit einer zentralen Loch von 15 mm Durchmesser. Drei dieser Elektroden (TOF-Elektroden) sind mit einem Edelstahlnetz bespannt, um optimal homogene Felder bei optimaler Teilchendurchlässigkeit zu erzeugen. Die Spannungen zum Aufbau der elektrischen Felder werden direkt über elektrische Durchführungen durch die Bodenplatte geführt und an die Metallplatten angelegt. Nach Zusammentreffen von Molekularstrahl und Laserlicht (der Ionisationsort) zwischen der Ionenabstoßungselektrode und der -ablenkungselektrode erfahren die dabei entstandenen Ionen ein Abzugsfeld E_{Ab} von 220 - 280 V (erste Stufe). Nach Durchqueren dieses Feldes schließt sich unmittelbar das Beschleunigungsfeld E_{Be} (zweite Stufe) an, an dem die Differenzspannung von 2000 V - (220 - 280) V anliegt. In Abbildung 4.13 sind die Abstände der Elektroden und die angelegten Spannungen aufgeführt.

Es schließen sich zwei Plattensätze mit elektrischen Feldern jeweils senkrecht zur Flugrichtung an, um eine Richtungskorrektur ohne Beschleunigungsverlust vornehmen zu können.

Anschließend folgt eine Einzellinse, die aus drei Lochelektroden besteht und als ionenfokussierendes Element (*space focussing*) dient. Den Abschluß bildet die netzbespannte Austrittselektrode auf Massepotential, die den anschließenden freien Driftraum abschirmt. Die Ionen erreichen dann den Bereich der ca. 48 cm langen feldfreien Flugregion. Der Zeitnullpunkt wird bei der Laserionisation durch den synchonisierten Lasertrigger plus der Ankunft des Laserpulses definiert. (siehe auch Kapitel 4.5, Steuerpulse)

Durch experimentelle Vorversuche kann die Verweilzeit der Ionen im Abzugsfeld und Beschleunigungsfeld relativ mit 7 % im Abzugsfeld und 1 % im Beschleunigungsfeld angegeben werden [Klöppel-Riech 2000] . Für typische Massen von 200 - 300 amu entspricht das der Größenordnung von 1 μs im Abzugsfeld und 0.1 μs im Bschleunigungsfeld. Eine präzise Massenskala , d.h. die Abhängigkeit der Masse von der Flugzeit muß regelmäßig experimentell neu ermittelt werden.

Im vorliegendem experimentellen Aufbau ist die Ionenoptik so ausgelegt, daß die *trans*-Stilben-Ionen einmal über Elektronenstoßionisation (siehe Kapitel 4.4.2, Elektronenstoßionisation) oder durch Laseranregung erzeugt werden können.

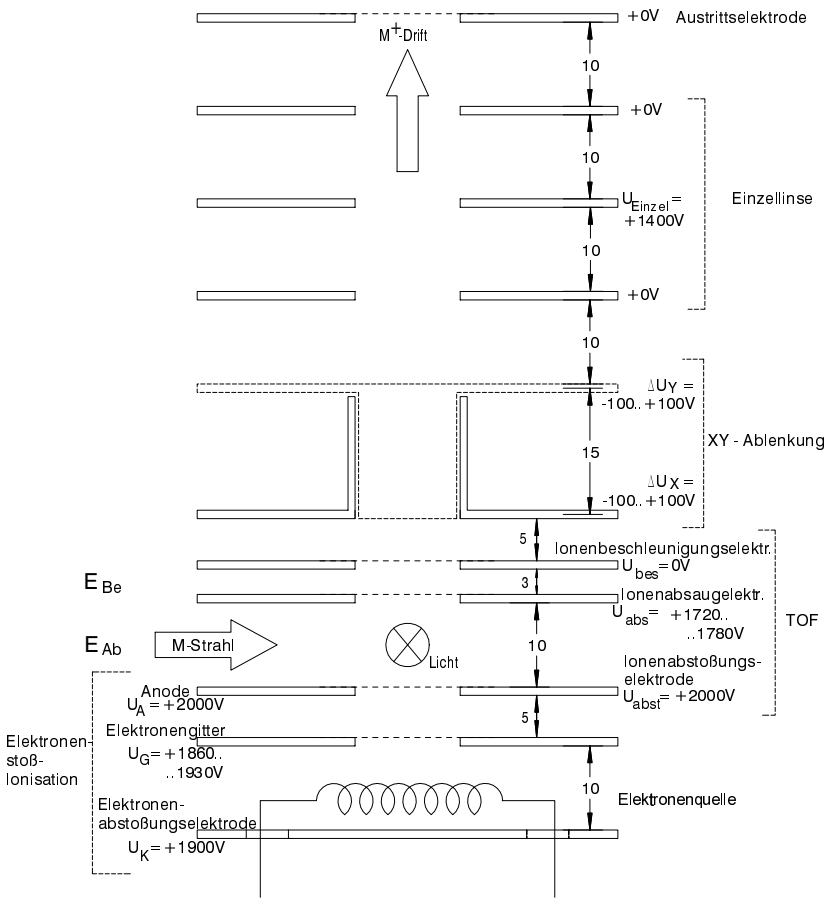


Abbildung 4.13: Schematische Darstellung der Ionenoptik inklusive der Elektronenstoß-ionisationseinheit; Angaben der Abstände in mm, Angaben der an den Elektroden anliegenden Spannnungen in V.

4.4.2 Die Elektronenstoßionisation

Für die Elektronenstoßionisation (*Electron Impact*) ist als Elektronenquelle ein Glühdraht enthalten, der zwischen einer Elektronenabstoßungs- und einer Elektronengitterplatte liegt. Der Aufbau entspricht einer planaren Triode mit heizbarer Wolframkathode; die Anode ist die Ionenabstoßungselektrode, eine netzbespannte Lochelektrode wie auch das dazwischenliegende Elektronengitter. Die Elemente für die Elektronenstoßionisation sind an ein von der Ionenoptik getrenntes Netzgerät angeschlossen. Die Spannungen werden während der Elektronenionisation so geschaltet, daß in dem Bereich des Molekularstrahls feldfreie Bedingungen herrschen. Dafür wird das Potential der Ionenablenkungselektrode auf den Wert der Ionenabstoßungselektrode angehoben. Die Elektronen erreichen den Molekularstrahl aber erst, wenn das Potential des Elektronengitters größer ist als das Potential der Kathode, so daß die Elektronen passieren können. Der gepulste Betrieb, der für das Flugzeitmassenspektrometer nötig ist, wird über das "Freischalten" des Elektronengitters gesteuert und der Zeitnullpunkt mit der abfallenden Flanke dieses Pulses definiert. Das Zeitfenster von 250 μs dieses Gitterpulses ist die Zeit der Elektronenstoßionisation, in der die Ionen durch Stöße mit den Elektronen entstehen. Die Massenauflösung ist durch die Flankensteilheit des Pulses definiert, der die feldfreien Bedingungen in der Molekularstrahlregion wieder aufhebt (Abfallzeit ca. 20 ns) und die entstandenden Ionen einer Abzugsspannung aussetzt.

Quantitative Angaben zu den Spannungen befinden sich in Abbildung 4.13. Die Bedeutung der Elektronenquelle als Ionisationsmöglichkeit liegt vor allem in der Justage des Flugzeitmassenspektrometers. Nähere Betrachtungen zu den Vor- und Nachteilen dieser Elektronenquelle finden sich bei Klöppel-Riech [2000].

4.4.3 Der Detektor

Der hier verwendete Ionendetektor ist im Eigenbau erstellt worden. Vor dem Detektor befindet sich eine Gitterelektrode, welche die Feldlinien der Detektoreinheit von der feldfreien Flugregion abschirmt. Der Detektor selbst ist aus zwei hintereinander liegenden Vielkanalplatten (*Multi Channel Plate*s, MCP, Typ: extendet dynamic range; Firma Galileo/Burle) in der sogenannten Chevron-Anordnung aufgebaut. Die Chevron-Anordnung beinhaltet, daß die innerhalb der Platten schräg ausgerichteten Kanäle (für optimalen Kontakt der Eingangsladung mit dem Medium) in Relation zueinander ge-

genläufig ausgerichtet sind. Abschließend folgt eine vergoldete Kupferanode. Die Isolation der MCPs zur Anode und die Fixierung der Abstände erfolgt über Teflonringe. Die Spannung wird an die MCPs über Kupferelektroden angelegt, die im direkten Kontakt mit der jeweiligen Seite des MCP stehen. Die Kupferringe sind mit Laschen versehen, an denen die Hochspannungsleitung mit einer Kupferschraube befestigt werden kann. An der Vorderseite der ersten Platte wird eine Spannung von maximal -2000 V angelegt, an der Rückseite derselben Platte liegt eine Spannung von -1000 V an. Beim Auftreffen der energiereichen Ionen (4 keV) auf die Vorderseite der ersten Vielkanalplatte wird eine Elektronenlawine ausgelöst, so daß auf der Rückseite dieser Platte pro auftreffendem Ion ca. 1000 Elektronen mit konstanter Geschwindigkeit austreten. Dieser Vorgang wird an der zweiten Platte wiederholt. Dort liegt an der Vorderseite eine Spannung von -1000 V an, die Rückseite ist spannungsfrei (0 V). Dieser negative Ladungsimpuls wandert zur Anode und lädt den Koppelkondensator, der aus der Rückseite des zweiten MCPs und Vorderseite der Anode besteht, auf. Der Kondensator (C = 2,8 pF) wandelt die Ladung in einen negativen Spannungsimpuls um. Es erfolgt eine Impedanzanpassung an ein 50 Ω-Koaxialkabel. Weitere elektronische Anpassung erfolgte, um das Einkoppeln von resonanten Schwingungssignalen zu vermeiden. Dies erfolgt über eine möglichst kurze Schwingungsperiode und eine geeignete Dämpfung. Ein elektronisches Überschwingen nach dem Signal ließ sich nicht vollständig vermeiden. Weitere Details finden sich bei Klöppel-Riech [2000] und im Grundlagenbuch der Firma Hamamatsu [1994]. Abbildung 4.14 gibt die Anordnung der Elemente im Detektor wieder.

Die gesamte Detektoranordnung ist in einen isolierenden Keramiktopf gebettet und wird mit Hilfe von Gewindestangen gehalten. Oberhalb des ersten MCPs liegt ein aus glasfaserverstärktem Teflon bestehender Abschlußring, der über einen Viton-O-Ring gefedert wird. Die Gitterelektrode liegt oberhalb dieses Abschlußringes. Der Keramiktopf ist über die Gewindestangen mit dem Grundflansch verschraubt. Er sitzt auf einer Stahlplatte, die über einen Stahlring geerdet ist, so daß eine konzentrische Abschirmung und der Massebezug für das Signal gewährleistet ist. Die Hochspannungsversorgung von variablen maximalen -2000 V für den MCP-Detektor stellt ein Netzgerät (PS 350, Firma Stanford Research Systems) bereit. Ein Spannungsteiler, der über eine Zener-Schaltung stabilisiert ist, stellt fixierte -1000V für das zweite MCP zur Verfügung, das erste MCP wird mit der Differenzspannung versorgt. Die Verstärkung des ersten MCPs ist also direkt über die Hochspannungsversorgung steuerbar, so daß eine optimale Aussteuerung des Detektors möglich ist, ohne die Linearitätseigenschaften des Detektors als Ganzes zu beeinflussen. Der MCP-Detektor ermöglicht die Detektion einzelner Ionenereignisse mit

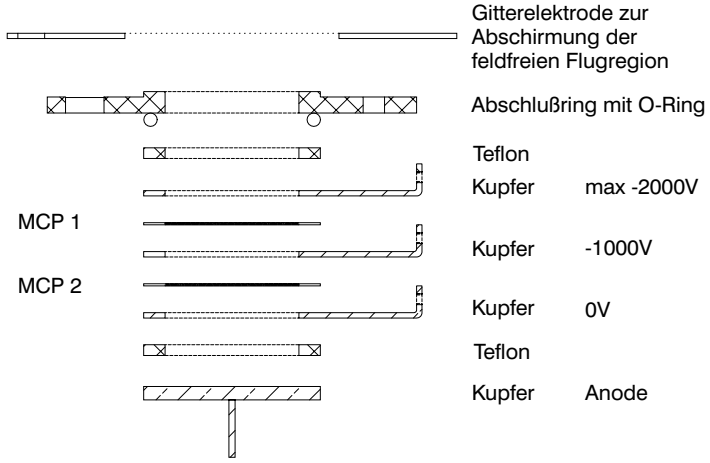


Abbildung 4.14: Anordnung der Elemente innerhalb des Detektors

einem Verstärkungsfaktor 10^6- 10^7. Er wurde im Hinblick auf seinen Dynamikbereich und die Linearität bei hohen Ionenraten optimiert (siehe [Klöppel-Riech, 2000]).

4.5 Die Steuerpulse

Die Steuerung des gesamten Meßprozesses umfasst drei Hauptgebiete:

1. die Steuerung der Düse als Taktgeber
2. die Steuerung der Ionisationstechnik (hier Pikosekunden-Lasersystem) in Abhängigkeit von der Düse
3. die Ansteuerung des Meßrechners zur Aufnahme des Meßsignales und der Lichtintensitäten.

Die Abhängigkeit des Laserlichtes bezieht sich auf die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Molekularstrahls und die Bereitstellung des Laserlichts am Ionisationsort zum richtigem Zeitpunkt. Dabei ist die Vorlaufzeit des Nd:YAG-Lasers zur Erzeugung eines Lichtpulses und die Wegstrecke, die das Licht vom Entstehungsort bis zum Ionisationsort zurückzulegen hat, zu berücksichtigen. Für den Trigger des Meßrechners ist noch die

Flugzeit der Ionen bis zum Detektor mit einzubeziehen. Als Zeitnullpunkt ist das Ereignis der Ionisation gewählt.

Nanosekunden-Lasersystem

Zur Steuerung und Koordination aller Geräte wurden zwei Verzögerungsgeneratoren (DG535, Firma Stanford Research Systems) benutzt. Die Molekularstrahldüse wird von einem mit 15 Hz intern getriggerten Verzögerungsgenerator (VG1) und einem Vorlauf von 500 μs angesteuert. Davon abgeleitet erfolgt die Triggerung des Excimerlasers, dessen Thyratron ca. 1 μs später zündet und das Excimerlaserlicht erzeugt. Da der Zündzeitpunkt des Thyratron eine Ungenauigkeit von $\pm$20 ns aufweist, wird der Trigger für den Start der Flugzeit (Meßrechner oder Oszilloskop) direkt über eine Photodiode auf den Lichtpuls bezogen.

Pikosekunden-Lasersystem

Für das Pikosekunden-Lasersystem sind drei Verzögerungsgeneratoren im Einsatz. Der Hauptverzögerungsgenerator (VG 1) wird intern mit einer Repetitionsfrequenz von 15 Hz gesteuert und erzeugt ein externes Triggersignal für den zweiten Verzögerungsgenerator (VG 2), nachdem der Triggerpuls eine Synchronisationseinheit durchlaufen hat. Diese Einheit synchronisiert die Triggerpulse des Verzögerungsgenerators mit dem YLF-Pumplaser. Von der Einheit werden nur dann Pulse abgegeben, wenn gleichzeitig auch ein Signal von dem frequenzstabilen Modenkopplertreiber des Nd:YLF-Lasers vorliegt, der mit 76 MHz betrieben wird. Vom VG 1 wird außerdem die Düse angesteuert.

An den VG 2, der mit dem von der Synchronisationseinheit kommenden Triggerpuls betrieben wird, sind der Nd:YAG-Laser (Lampenzündung und Güteschaltung) und wahlweise der Meßrechner oder das Oszilloskop angeschlossen. An den VG 3 sind weitere Geräte, wie die Photodioden, ein Photomulitplier für ein Spektrometer und verschiedene Energiemeßköpfe angeschlossen. Die zeitliche Abfolge der wichtigsten Geräte, die über einen synchronen Trigger gesteuert werden, ist in Abbildung 4.15 gezeigt.

4.6 Die Signalleitung und -aufnahme

Das Meßsignal läuft nach der Umwandlung in ein negatives Spannungssignal über eine "Floating-Shield"-Durchführung in einen Vorverstärker, der außerhalb des Vakuumbe-

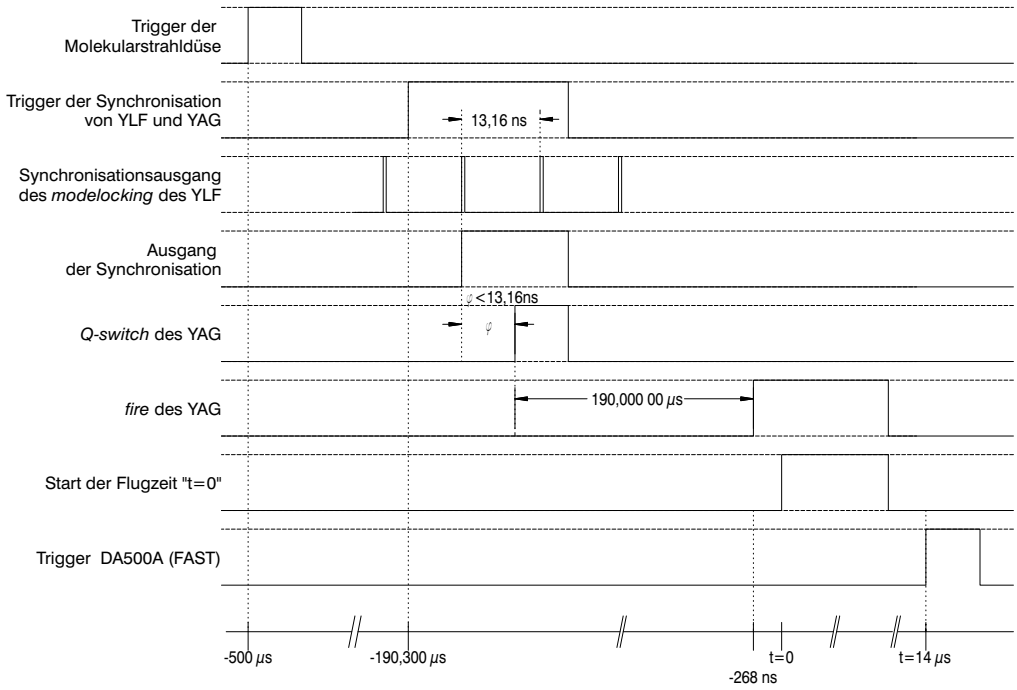


Abbildung 4.15: Darstellung der vom Trigger der Düse abhängigen Triggerkaskade

reichs liegt. Der Vorverstäker (VV100B, Firma LeCroy) hat eine Bandbreite von mehr als 200 MHz, einen Verstärkungsfaktor von 15 und jeweils einen 50 Ω-Ein- und Ausgang. Zur Abschirmung von Störimpulsen befindet sich der Vorverstärker in einem Kupferbehälter, alle Zuleitungen werden über einen Hohlleiter geführt. Das sich anschließende 14 m lange Signalkabel hat eine doppelte Abschirmung (Typ RG142B) und mündet in einem Dämpfungsglied (1...12 dB, Firma Hewlett Packard). Dann wird das Signal auf das Meßgerät, einen schnellen Transientenrekorder (DA500A, Firma Signatec/Fast Comtec), der sich als A/D-Wandler-Einschubkarte im Meßrechner befindet, gegeben. Der Transientenrekorder hat eine interne Abtastrate von maximal 500 MHz, eine analoge Bandbreite von 500 MHz und wird extern getriggert. Die A/D-Wandelgeschwindigkeit von 500 MHz entspricht einer zeitlichen Auflösung eines Massenspektrums von 2 ns.

Alternativ kann man das Signal auch auf ein digitales Oszilloskop geben, dafür wird das Signalkabel vor dem Dämpfungsglied abgetrennt und direkt nach der Vorverstärkung auf das Oszilloskop gegeben.

Die in Kapitel 4.2.2 (Energiekontrolle) beschriebene Detektion und Protokollierung der Laserintensitäten, erfolgt über zwei integrierende Photodioden, deren Werte von der

Sample-and-Hold-Schaltung verlängert und einer im Meßcoputer befindlichen Multi-IO-Karte (WIN30D, Firma Meilhaus/UEI) bereitgestellt werden, die die A/D-Wandlung vornimmt. Aufgrund der Einlesegeschwindigkeit der Karte von wenigen Millisekunden ist die verlängerte stabile Bereitstellung des Photodiodensignals durch die Sample-and-Hold-Schaltung nötig. Dieselbe Karte steuert auch alle Schrittmotoren der Pikosekundenlaseranlage mit einer Frequenz von 800 Hz an, die für die Aufnahme von Spektren bzw. Dynamiken nötig sind. Die Frequenz der WIN30D-Karte wurde auf eine zuverlässige Reaktionsgeschwindigkeit der Schrittmotoren angepasst.

Der Meßprozess ist durch ein Meßprogramm weitestgehend automatisiert. Das Programm wurde auf einem Personalcomputer in der Sprache C++ (Version 5.01, Firma Borland) unter dem Betriebssystem Windows 95 entwickelt. Das Kernstück des Programms besteht aus der eigentlichen Messung, der Aufnahme von einem Massenspektrum ausgelöst durch einen externen Trigger (siehe auch Kapitel 4.5, Steuerpulse), und der parallelen Aufnahme der Laserintensitäten. In einer inneren Iteration erfolgt die Wiederholung der gleichen Messung. Die Mittelwertbildung folgt, einmal von den direkt gemessenen Massenspektren oder von den einzeln auf die Laserleistung normierten Massenspektren. Über eine äußere Iteration wird der Meßparameter variiert. Das Ergebnis ist ein Protokoll über die Variation dieses Meßparameters, in dem zu jedem Variablenwert ein nicht normiertes gemitteltes Massenspektrum (*.ms), ein aus normierten Einzelmassenspektren gemitteltes Massenspektrum (*.msi) und die mittleren Werte der Lichtintensitäten existieren. In eigenen Dateien (.pd) werden zu jedem Variablenwert alle Einzellichtintensitäten protokolliert. Beispieldateien befinden sich im Anhang B.

Die Struktur des Datenfeldes ist insgesamt dreidimensional. Es werden grundsätzlich Signalintensitäten in Abhängigkeit von der Masse (Flugzeit) aufgenommen. Die dritte Dimension ist der Meßparameter: die Wellenlänge oder die Zeitverzögerung. Je Meßparametereinstellung wird ein gemitteltes Massenspektrum abgelegt. Die Einzelspektren werden nicht gespeichert, es würde für diese Datenmenge eine zu große Speicherkapazität benötigt.

Das negative Ionensignal ist von einem Gleichspannungsanteil (*Offset*) überlagert, der bei der optimalen Aussteuerung der A/D-Wandlerkarte technisch bedingt erzeugt wird. Dieser Offset ist über die Zeit nicht konstant, was vermutlich in thermischen Einflüssen im Hochspannungsnetzgerät zur Versorgung des MCP-Detektors begründet liegt. Man kann ebenfalls ein Digitalisierungsmuster in den Rohdaten erkennen, welches eine Eigenheit des verwendeten Transientenrekorders ist. Im Kapitel 5.1 (Auswerteprogramm)

wird auf die Methoden eingegangen, das Muster und den Offset herauszufiltern.

4.6.1 Aufnahme von Spektren

Die Aufnahme von Spektren erfolgt mit dem ps-Lasersystem zur Vorbereitung einer Kinetikmessung, um sicher zu stellen, daß die Kinetik auch in Anregung eines resonanten Überganges gemessen wird. Da die spektrale Bandbreite (5.7 cm^{-1}, siehe auch Kapitel 4.2.4) der Laser deutlich die spektrale Breite eines resonanten Überganges ($\geq$ 1 cm^{-1}) überschreitet, ist das System nicht geeignet, Spektroskopie zu betreiben, aus der man mehr Information entnehmen könnte, als die energetische Lage eines Überganges bzw. die Lage der Maximums dieses Überganges. Es wird ein spektraler Übergang aufgenommen, dessen Lage aus spektroskopischen Untersuchungen gut bekannt ist [Klöppel-Riech 2000], mit einer Wellenlängenauflösung, die der Hälfte der spektralen Breite des Anregungslasers entspricht. Dies entspricht einer Kontrolle der Wellenlänge in Abhängigkeit von der Achsenlage des Lyotfilters und des SHG-Kristalls. Auf der dem Spektrum entnommenen Wellenlänge wird das Signal optimiert und dann die Kinetik gemessen. Schwankungen in der Laserleistung spielten keine Rolle, da der dadurch erzeugte Fehler im Verhältnis zur Größe des Signales klein genug blieb, um die gewünschte Information zu entnehmen.

Schrittmotorkontrolle

Die Lyot-Filter und SHG-Kristalle sind in durch Mikrometerschrauben verstellbare Halterungen eingebaut, die mit Hilfe von Schrittmotoren (Modelle SMK 02-Z, SMA 05-Z, Firma Owis) angetrieben werden. Die Schrittmotoren können über Computer angesteuert werden. Die Steigungen (z.B. bei einem Lyotfilter: Schrittmotorschritte pro Wellenlänge) werden experimentell ermittelt und und in den Computer eingegeben. Diese Steigungen sind nicht für den gesamten Wellenlängenbereich linear. Es wurde eine Anpassung mit einer Funktion dritten Grades gewählt, die zu einer guten Steigungsbeschreibung führte. Die Reproduktion war aber nicht zuverlässig genug, da es bei leichten Nullpunktsverschiebungen zu großen Abweichungen kam. Deshalb ist als Näherung die Steigung für einen kleinen Ausschnitt des Wellenlängenbereichs als linear angenommen und entsprechend angepasst worden. Diese Methode führte zu einer deutlich besseren Reproduzierbarkeit. Dennoch ist eine regelmäßige Überprüfung der Steigungsparameter nötig. Die Verzögerungsbühne wird für die Aufnahme von Spektren auf den maxima-

len zeitlichen Überlapp der Laserpulse anhand des Massensignals optimiert und bleibt während der Messung stationär.

Strahlversatzausgleich bei SHG

Die SHG-Kristalle werden bei der Aufnahme von Spektren zur Phasenanpassung gedreht und ändern dabei die geometrische Weglänge des Laserlichts. Dies führt zu einem Strahlversatz, der sich während der Aufnahme eines Spektrums ändert. Um diesen Strahlversatz soweit wie möglich zu vermeiden, wird dieser kompensiert, indem über ein zahnradgekoppeltes System mit derselben Mikrometerschraube ein zweites Element gegenläufig zum SHG-Kristall bewegt wird. Es wird dafür eine Quarzplatte gewählt, deren Dicke so bestimmt wurde, daß das Laserlicht darin in annähernd die gleiche optische Weglänge in gegenläufiger Richtung durchläuft.

4.6.2 Aufnahme von Dynamiken

Die Verzögerungsbühne wird bei den zeitaufgelösten Messungen ebenfalls mit Hilfe eines Schrittmotors über den Computer angesteuert. Hier liegt eine lineare Steigung vor. Es wird auf der Bühne ein Retroreflektor bewegt, eine Kombination aus drei Spiegelflächen, die alle mit dem gleichen Winkel zueinander gekippt sind. Dadurch wird ein parallel zur Achse einfallender Strahl nach drei Reflexionen höhenversetzt parallel wieder herausreflektiert. Die veränderliche Lichtweglänge beträgt so den doppelten Weg des Spiegelweges. Der Retroreflektor ist aluminiumbeschichtet (Reflexionseffektivität: 90 %), was bei dreifacher Reflexion zu einem deutlichen Intensitätsverlust führt.

Für die Aufnahme der Dynamik wurde eine der Stabilität des Lasersystems angepasste Meßtechnik entwickelt. Die Meßzeit einer Einzelmessung wurde möglichst kurz gehalten und mehrere Messungen in Serie gemessen. Zur Verkürzung der Meßzeit tragen vor allen zwei Faktoren bei: erstens wird die Zeitachse mit einem exponentiellen Faktor aufgeteilt, so daß die Punktedichte pro Zeiteinheit nicht konstant ist. Der Vorlauf wird dabei linear aufgenommen, der Beginn der Kinetik mit einer hohen Meßpunktdichte, die zu längeren Verzögerungszeiten abnimmt. Dieser Modus hat im Meßprogramm drei Wahleinstellungen: eine lineare und zwei exponentielle Einstellungen. Der hier gewählte exponentielle Faktor beträgt 1.03. Die Aufteilung der Zeitachse mit dem exponentiellen Faktor hat den Vorteil, die Anzahl der Meßpunkte ohne nennenswerten Informationsverlust zu verringern und damit die Meßzeit zu verkürzen.

Zweitens wird in jeder einzelnen Kinetik jeder Meßpunkt nur wenige Male gemittelt (typischerweise 40 Mittelungen), damit eine einzelne Messung möglichst kurz ist (¡10 min), ein kontantes Laserverhalten während der Messung vorausgesetzt werden kann und systematische Fehler durch langsame Energieschwankungen vermieden werden. Es werden dann Serien von Messungen durchgefürt, d.h. dieselbe Messung wird direkt hintereinander mehrmals wiederholt. Der Startpunkt wurde vor jeder Messung kontrolliert (Schrittmotorstellung der Verzögerungsbühne). Die einzelnen Messungen wurden nachträglich nach der Auswertung beurteilt und die als gelungen bewerteten Messungen mit Hilfe einer Datenbearbeitungssoftware (Origin, Version 5.0, Firma Microsoft) gemittelt. Dieses Vorgehen hat sich als sinnvoll erwiesen, da auch innerhalb von Serien einzelne Messungen mißlungen sind, was bedeutet, daß keine Kinetik erkennbar ist. Die einzelnen Messungen haben ein ungünstiges Signal-zu-Rausch-Verhältnis, was sich durch die Mittelungen bessert.

Bei der Verwertung von Kinetikdaten ist zu beachten, daß sich bei einem festen Lichtweg für den Anregungspuls der Ionisationszeitpunkt bei variablem Lichtweg für den Abfragepuls analog diesem Wegbereich verschiebt. Das bedeutet hier einen Zeitbereich von 0...5 ns, um den sich der Ionisationszeitpunkt und entsprechend auch die Massenlinie auf der Flugzeitskala verschiebt. Die maximale Verzögerung von 5 ns entspricht dabei der Größenordnung einer Massenlinienbreite. Um eine fehlerhafte Integration in Bezug auf das elektrische Überschwingen auszuschließen, ist eine spezifische Korrektur der Flugzeitachse nötig. Diese wird in Kapitel 5.1 (Auswerteprogramm) näher beschrieben.

Es hat sich als nötig erwiesen, die Schrittmotoren noch einmal elektronisch voneinander zu entkoppeln, da bei der Ansteuerung eines Schrittmotors alle anderen einen kurzen Fehlpuls von der WIN30-Karte bekommen, der sich bei häufiger Ansteuerung zu einem deutlichen Fehler summieren kann. Deshalb ist für die WIN30-Karte in jeder Zuleitung jeweils ein Ein-/Ausschalter eingebaut.

4.7 Darstellung der Cluster

Zur Darstellung eines Clusters ist es von Bedeutung, die Clusterkomponenten im Stagnationsbereich in ihrer Zusammensetzung zu kennen und optimal einstellen zu können. Dazu ist es wichtig, die Konzentration der einzelnen Komponenten bestimmen zu können.

4.7.1 Dampfdruckkurve des trans-Stilbens

Zur Bestimmung der *trans*-Stilbenkonzentration in der Dampfphase in Abhängigkeit von der Temperatur wurde mit Hilfe eines Literaturwertepaares p(T) und der Sublimationsenthalpie die Stilbendampfdruckkurve über die Gleichung von Clausius-Clapeyron berechnet. Es wurden für den hier interessanten Temperaturbereich folgende Werte verwendet: p(T = 386.4K) = 13.3 bar, $\Delta H = 90.79 \cdot 10^3$ J/(mol*K) [Landold-Börnstein 1960, Wolf, Weghofer 1938]. Es handelt sich dabei mehr um eine Abschätzung der Stilbendampfkonzentration, da sich das Stilben in diesen Fall nicht unter Normaldruck befindet, sondern unter verschiedenen Stagnationsdrücken. Dennoch ist diese Dampfdruckkurve eine wertvolle Hilfe zu Abschätzung der Stilbenkonzentration. Abbildung 4.16 zeigt den thermodynamischen Zusammenhang zwischen dem Stilbendampfdruck und der Temperatur bei Normaldruck graphisch. Es ergibt sich bei einer *trans*-Stilben-Temperatur von 100 °C (entspricht ca. 50 Pa) und einem Stagnationsdruck von 3 bar ein *trans*-Stilbenpartialdruck von ca. 0.02%.

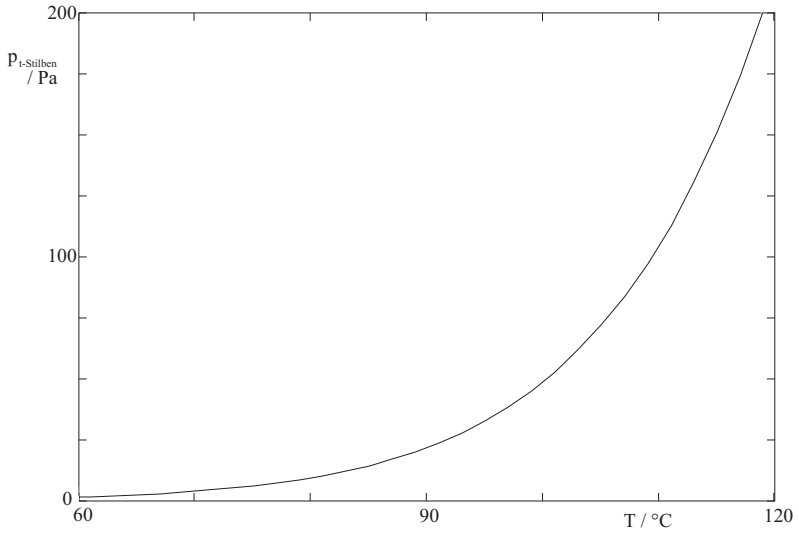


Abbildung 4.16: Dampfdruckkurve des *trans*-Stilbens bei Normaldruck (1.013 bar)

4.7.2 Bedeutung der Badgaszusammensetzung

Das Badgas ist zur Verdünnung der Konzentration großer Moleküle notwendig, damit die Anzahl der Teilchen, die viel Schwingungs- und Rotationsenergie abgeben können, klein bleibt, da diese Energieabgabe das Expansionsgemisch aufheizt, d.h. die Translationstemperatur erhöht. Dasselbe gilt für die Bindungsenergie, die bei der Bildung der van-der-Waals-Cluster frei wird. Für die Abkühlung und Stabilisierung von van-der-Waals-Clustern ist die Zusammensetzung des Badgasgemisches ein wichtiger Parameter. Allgemein läßt sich sagen, daß, je kleiner das Badgasatom ist, desto elastischer werden die Söße und ebenso uneffektver die Energieübertragung. Aber je größer die Badgasatome und effektiver die Stöße sind, desto leichter bilden sich van-der-Waals-Cluster mit dem Badgas, die die Bildung des gewünschten van-der-Waals-Cluster durch Konkurrenz stören. Es kann dann passieren, daß ein höherer Cluster des Badgases genau die Masse des gesuchten van-der-Waals-Clusters hat und damit die eindeutige Zuordnung der Massen unmöglich macht. Insbesondere, wenn man es mit einem Massenbereich durch verschiedene Isotope wie beim Xenon (128-136 amu) zu tun hat, kann eine Masse ebenfalls von einem Fremdcluster besetzt sein.

Es wurden Vorversuche mit reinem Helium, einer Helium-Neon-Mischung zu verschiedenen Anteilen, reinem Neon und versuchsweise Argon als Badgas durchgeführt. Es zeigt sich deutlich, daß die Clusterbildung mit Argon und auch Neon als Konkurrenz für den *trans*-Stilben*Xenon-Cluster angesehen werden muß. Neon clustert schon sehr effektiv mit *trans*-Stilben und es bilden sich leicht höhere Cluster. Die besseren Abkühlbedingungen, die das Neon als größeres Atom bietet, dienen aber auch der Darstellung des *trans*-Stilben*Xenon-Clusters, so daß Vor- und Nachteile nicht nur gut gegeneinander abgewogen, sondern auch experimentell ermittelt werden müssen. Hier wurden die Edelgase Helium und Neon im Verhältnis (1:1) verwendet. Dabei spielt für die Abkühlbedingungen auch der Stagnationsdruck eine große Rolle (siehe auch Kapitel 3.4, Erzeugung eines Überschalldüsenstrahls) der in den Vorversuchen zwischen 1 und $8 \cdot 10^5$ Pa Absolutdruck variiert wurde. Für diese Arbeit wurde die Badgaszusammensetzung mit (1:1) Helium:Neon bei einem Stagnationsdruck von $3 \cdot 10^5$ Pa verwendet. Eine gute experimentelle Abschätzung der Parameter zur Clusterdarstellung findet sich auch bei Klöppel-Riech [2000].

4.7.3 Konzentration des Clusterpartners

Die Konzentration des Xenons ist ebenfalls von Bedeutung. Einerseits kann es auch als Stoßgas zur Abkühlung beitragen, andererseits kann man durch eine geringe Konzentration des Clusterpartners gerade beim 1:1 Cluster andere Clustergrößen unterdrücken. Da die Ionisierungsschwelle des Clusters nicht bekannt ist und im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden konnte, kann keine Aussage darüber gemacht werden, wieviel Überschußenergie der Cluster nach der Ionisation beinhaltet. Optimal ist deshalb eine Vermeidung höherer Cluster, um eine Fragmentierung von höheren mitangeregten Clustern ausschließen zu können. Diese fragmentierten Cluster können, je nach Zeitpunkt ihres Entstehens, auf der Masse der Fragmente detektiert werden und dann die Signalintensität verfälschen (siehe auch Kapitel 6.2, Fehlerabschätzung). Nach einer Reihe von Vorversuchen, in denen die Xenonkonzentration zwischen 0.05 % und 5 % bezogen auf den Gesamtdruck variiert wurde, wurde hier mit einer Konzentration von 0.5 % Xenon gearbeitet. Diese Zusammensetzung zeigt für die Praxis das beste Verhältnis von Abkühlungseffizienz und *trans*-Stilben*Xenon-Clusterkonzentration, bei nur geringen Anteilen höherer Cluster.

4.7.4 Präparation des Trägergases/der Mischstand

Das Badgasgemisch Helium/Neon wird mit einer definierten Menge Komplexgas versetzt. Dies erfolgt über einen dafür konstruierten Mischstand, der es ebenfalls ermöglicht, Komplexpartner, die in flüssiger Phase vorliegen, über den Dampfdruck dem Badgasgemisch beizusetzen. Als Mischgefäße dienen konventionelle 10 l Gasflaschen. Die Gasversorgung erfolgt aus konventionellen Gasflaschen mit Standardreduzierarmaturen, die einen Absolutdruck im Bereich von $(0 - 11) \cdot 10^5$ Pa zulassen, wodurch der maximale Grenzwert für den präparierbaren Druck festgelegt ist. Aufgrund dieses Drucklimits ist es aber möglich, für den Mischstand ISO 10/16 Klammer-Kleinflanschverbindungen mit außenzentrierten O-Ringen und einfache Stahlwellschläuche für die Druckzuleitungen einzusetzen. Der Mischstand besteht im Prinzip aus vier untereinander verbundenen, mit Ventilen abtrennbaren Anschlüssen und einem kapazitvem Absolutdruckmessgerät (Baratron, Typ 870; Firma MKS), welches über einen Druckbereich von $10^1 - 17 \cdot 10^5$ Pa präzise einsetzbar ist. An den Anschlüssen befinden sich die Mischflasche, eine dreistufige Drehschieberpumpe (Trivac D16B, Firma Leybold), der eine mit flüssigen Stickstoff gekühlte Kühlfalle vorgeschaltet ist und die Gasflasche des gewünschten Gases. An den

vierten Anschluß kann für die Präparation von Füssigkeitsdämpfen eine mit Stickstoff gekühlte Kühlfalle direkt angeschlossen werden. Über Einfrieren des Lösungsmittels, Wiederauftauen nach Anschluß an den Mischstand und Abpumpen der Dampfphase kann Lösungsmittel als Komplexpartner in einer definierten Konzentration vorbereitet werden.

Sauberes Arbeiten mit jeweiligem Evakuieren der Zuleitungen bei Neuanschluß von Versorgungskomponenten erlaubt die Herstellung von Gasmischverhältnissen von minimal 0.2%-Anteilen,was einem Partialdruck von 20 mbar auf 11 bar Gesamtdruck entspricht. Für kleinere Partialdruckanteile besteht die Möglichkeit einer zweistufigen Präparation mit einem zweiten Mischgefäß.

In Abbildung 4.17 ist der Mischstand im Überblick dargestellt.

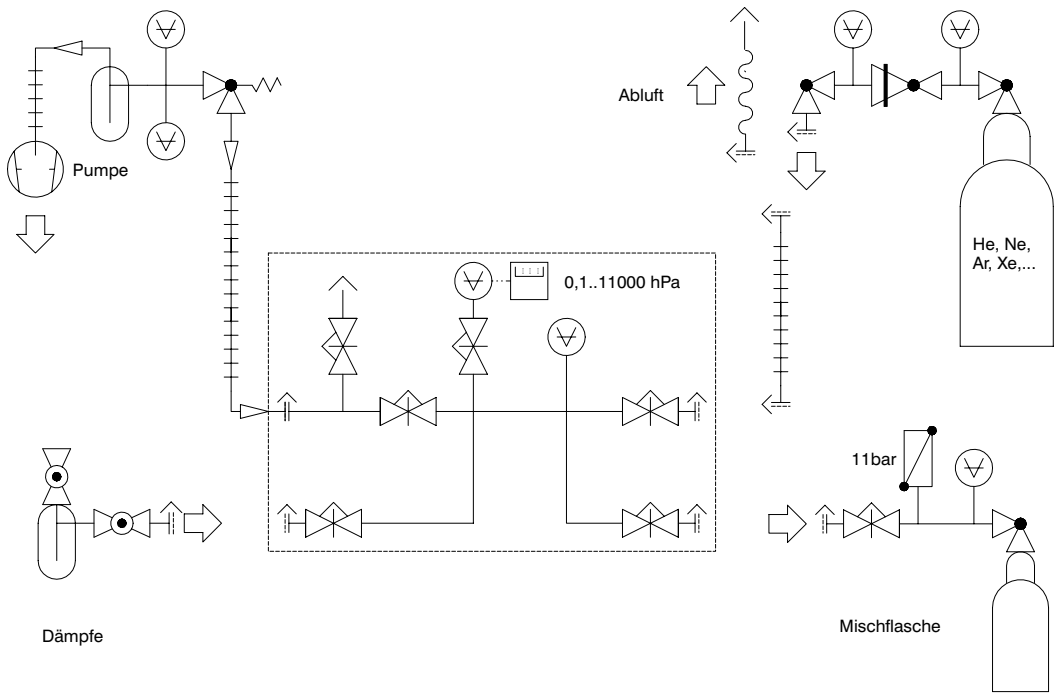


Abbildung 4.17: Schematische Darstellung des Mischstandes

4.8 Verwendete Chemikalien

Das Ausgangsmolekül ist *trans*-Stilben (*trans*-Diphenylethen). Es ist bei Raumtemperatur fest und schmilzt bei 124.5 °C. Als Trägergase werden Helium und Neon verwendet, als Komplexpartner Xenon. Das Xenon liegt in seiner natürlichen Isotopenverteilung vor, die fünf wesentliche Massen (129, 131, 132, 134 und 136 amu) und weitere Massen mit vernachlässigbarer Bedeutung beinhaltet. Auch vom *trans*-Stilben gibt es Moleküle unterschiedlicher Massen. Durch das natürlich Vorkommen des ^{13}C- Isotops mit ca. 1%, gibt es ca. 12% *trans*-Stilben mit einem ^{13}C und einer Masse von 181 amu und ca. 1% *trans*-Stilben mit einer Masse von 182 amu. Letztere können jedoch im Massenspektrum aufgrund des geringen Vorkommens nicht mehr detektiert werden. 87% des *trans*-Stilbens haben eine Masse von 180 amu.

Die Tabelle 4.3 beinhaltet alle verwendeten Chemikalien und ihren Reinheitsgrad.

Substanz	Hersteller	Reinheit
t-Stilben	Fluka	97%, nachgereinigt, Spuren von Phenylinden
Helium	Messer-Griesheim	4.6
Neon	Messer-Griesheim	4.0
Xenon	Messer-Griesheim	4.0

Tabelle 4.3: Verwendete Chemikalien und ihre Reinheit.

5 Auswertung

5.1 Das Auswerteprogramm

Die Bearbeitung des gewonnenen Rohdatenfeldes zur weiteren Auswertung erfolgt durch ein hier für entwickeltes Auswerteprogramm. Die verwendete Software (pv-wave, Firma Visual Numerics: VNI) kann mit einfachen Befehlsfolgen schnell umfangreiche Datenmengen bearbeiten. Ihre Teilroutinen basieren auf den bekannten IMSL-Numerikbibliotheken. Mit Hilfe dieses Programms ist es möglich, die Datenfelder zwischen den einzelnen Bearbeitungsschritten zu visualisieren und die notwendige Interaktion zur Bearbeitung zu realisieren.

Nach der Einleseroutine wird das Datenfeld zweidimensional dargestellt, so daß in einer grafischen Interaktion Flugzeitbereiche ohne Ionenereignisse ausgewählt werden können. Anhand dieser Bereiche können der Mittelwert (der Gleichspannungsanteil, *Offset*) und die Standardabweichung, also die Rauschamplitude bestimmt werden. Der Programmteil DC-Filterung zieht den zu jedem Massenspektrum spezifischen Gleichspannungsanteil ab und invertiert das Datenfeld. Das Ergebnis ist das Datenfeld befreit von thermischen Schwankungen und untergrundfrei, also vorbereitet für eine direkte Integration. Eine weitere Vorbehandlung kann mit Hilfe des nächsten optionalen Programmteils, Filterung des Digitalisierungsmusters, durchgeführt werden. Die Daten weisen eine Serie periodischer Störungen auf, die von dem Transientenrekorder verursacht werden. Die Störung ist stabil über die Zeit. Zur Reduktion dieses Störsignalmusters wird vor und nach der Messung ein ereignisfreies Massenspektrum aufgenommen, d.h. ohne Anlegen der Hochspannung an die MCPs. Aus den ereignisfreien Massenspektren wird ein Mittelwert gebildet und damit die Meßdaten gefiltert. Die Signal-zu-Rausch Qualität wird mit dieser Methode bei schwachen Signalen, wenn der Transientenrekorder intern auf hohe Empfindlichkeit geschaltet ist, um 5-10 dB verbessert.

Nach dieser Bearbeitung, die auf eine Vorbereitung und Verbesserung des Datenfeldes abzielt, folgt nun die eigentliche Auswertung. Dazu wird in einer grafischen Interaktion eine Massenlinie ausgewählt. Die Massenskala wird vorher eingelesen, so daß man die Signale auch einer Masse zuordnen kann. In Abbildung 5.1 ist ein Massenspektrum zweidimensional dargestellt.

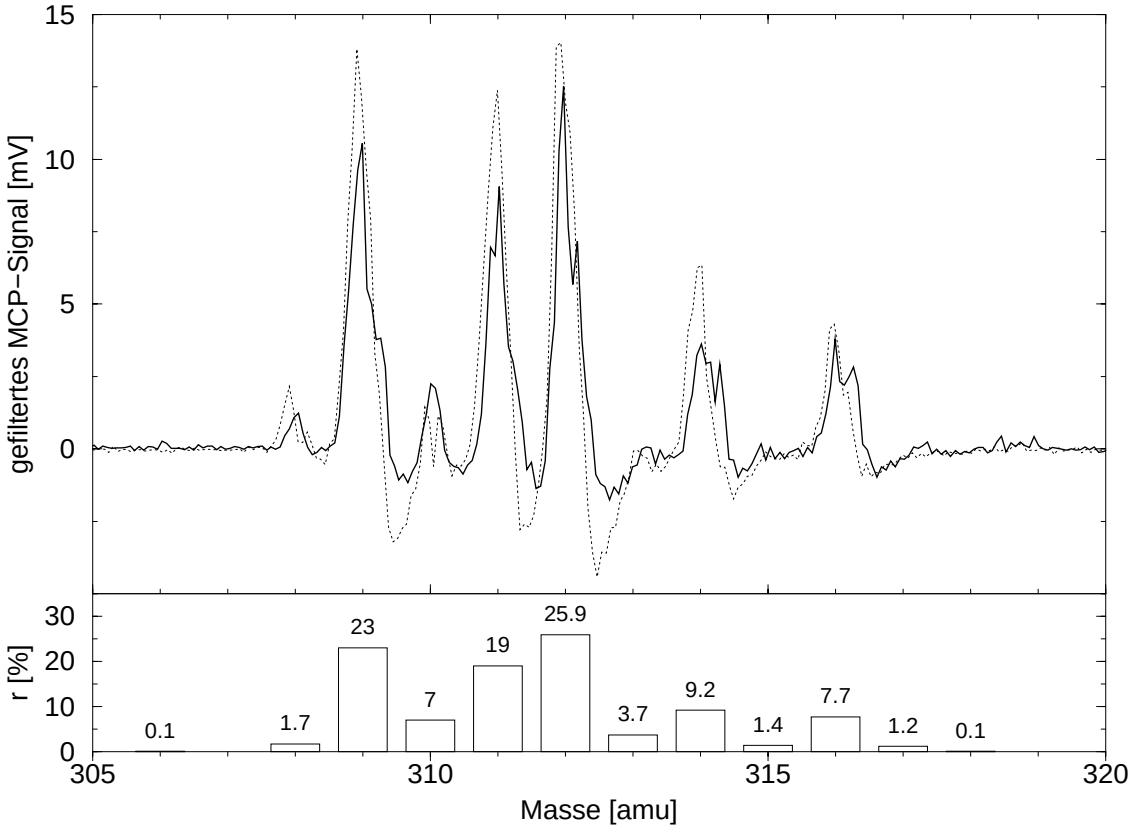


Abbildung 5.1: Ausschnitt eines Massenspektrums mit *trans*-Stilben*Xenon-Cluster-Massen zweidimensional.

Nach Wahl der Massenlinie erfolgt die Auswahl eines Ausschnittes um diese Linie, in dem die Integrationsgrenzen links und rechts der Massenlinie oder Massenlinien (Gruppe von Isotopen) ausgewählt werden können. Diese gelten für das gesamte Datenfeld. Es folgt dann die numerische Integration von jedem einzelnen Massenspektrum, d.h. für jede einzelne Variablenstellung wird die Voltzeitfläche eines Massensignales berechnet. Diese Voltzeitfläche wird als Intensität bzw als Integral einer Massenlinie (oder eines Massenbereichs) in Abhängigkeit der Variablen dargestellt.

Für die Dynamiken wird bei der Auswertung eine Korrektur der Verschiebung des Ionisationszeitpunktes von 5 ns, die durch die Bewegung des Abfragelasers über die

Verzögerungsbühne entsteht, über die Integrationsgrenzen durchgeführt. Bei der Auswertung der Kinetiken ist die zeitliche Integrationsgrenze nicht nach dem Anfangszeitnullpunkt konstant für alle Massenspektren, sondern passt sich der Verschiebung des Massensignales um eine Massenlinienbreite an. (Siehe auch Kapitel 4.6.2, Aufnahme von Dynamiken.)

5.2 Spektren

Es werden hier die mit verschiedenen Lasersystemen gemessenen Spektren vorgestellt und miteinander verglichen. Es gibt dabei drei verschiedene Methoden zur Gewinnung von Spektren: Ein-Farben-REMPI mit dem Nanosekunden-Lasersystem, Ein-Farben-REMPI mit dem Pikosekunden-Lasersystem und Zwei-Farben-REMPI mit dem Pikosekunden-Lasersystem.

Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei unterschiedlichen Bedingungen, je nachdem ob das *trans*-Stilben oder der *trans*-Stilben*Xenon-Cluster untersucht wurden und ebenfalls abhängig von der Ionisationsmethode.

5.2.1 Spektrum des isolierten trans-Stilbens

trans-Stilben-Spektrum mit Nanosekunden-Lasersystem

Es soll kurz das von Klöppel-Riech [2000] aufgenommene Stilbenspektrum vorgestellt werden. Die Molekularstrahlbedingungen sind: $T_{t-Stilben} = 100\,°\mathrm{C}$, $p_{Stagnation}/p_{Kammer1} = 2 \cdot 10^5/1 \cdot 10^{-3}$ Pa. Als Badgas wurde reines Helium verwendet. Es ist ein Ein-Farben-REMPI-Absorptionsspektrum, welches mit dem in Kapitel 4.1 beschriebenen Nanosekunden-Lasersystem aufgenommen wurde. Im Vergleich zu dem mit der Nachweistechnik des Single-Photon-Counting [Syage 1984, Zwier 1983, Lienau 1991] aufgenommenen Floureszenzspektrum weist es keine signifikanten Unterschiede auf (siehe Abbildung 5.2). Charakteristisch in diesem Spektrum ist die dominante Hauptprogression mit der Grundfrequenz 197,8 cm^{-1}, die der C_e=C_e-C-Deformationsschwingung ν_{25} zugeordnet wird, in der sich die beiden Phenylringe innerhalb der Molekülebene in Phase bewegen.

Bei den Wellenzahlen 83 cm^{-1} und 95 cm^{-1} oberhalb des Stilben$^0_0$-Überganges liegt ein Dublett. Nach Suzuki et al. [1985] kann es Torsionsmoden längs der Ethenbindungsach-

se zugeordnet werden: $36_0{}^1 37_0{}^1$ und $37_0{}^2$. Dabei bewegen sich die Phenylringe außer Phase und aus der Molekülebene heraus. Die spektrale Breite des Stilben$_0^0$-Überganges konnte mit Hilfe des schmalbandigen Nanosekunden-Lasersystems auf etwas unter 1 cm^{-1} bestimmt werden. Die Aufnahme des Spektrums ermöglicht den Vergleich mit dem Ein-Farben-REMPI-Spektrum des Pikosekunden-Lasersystems.

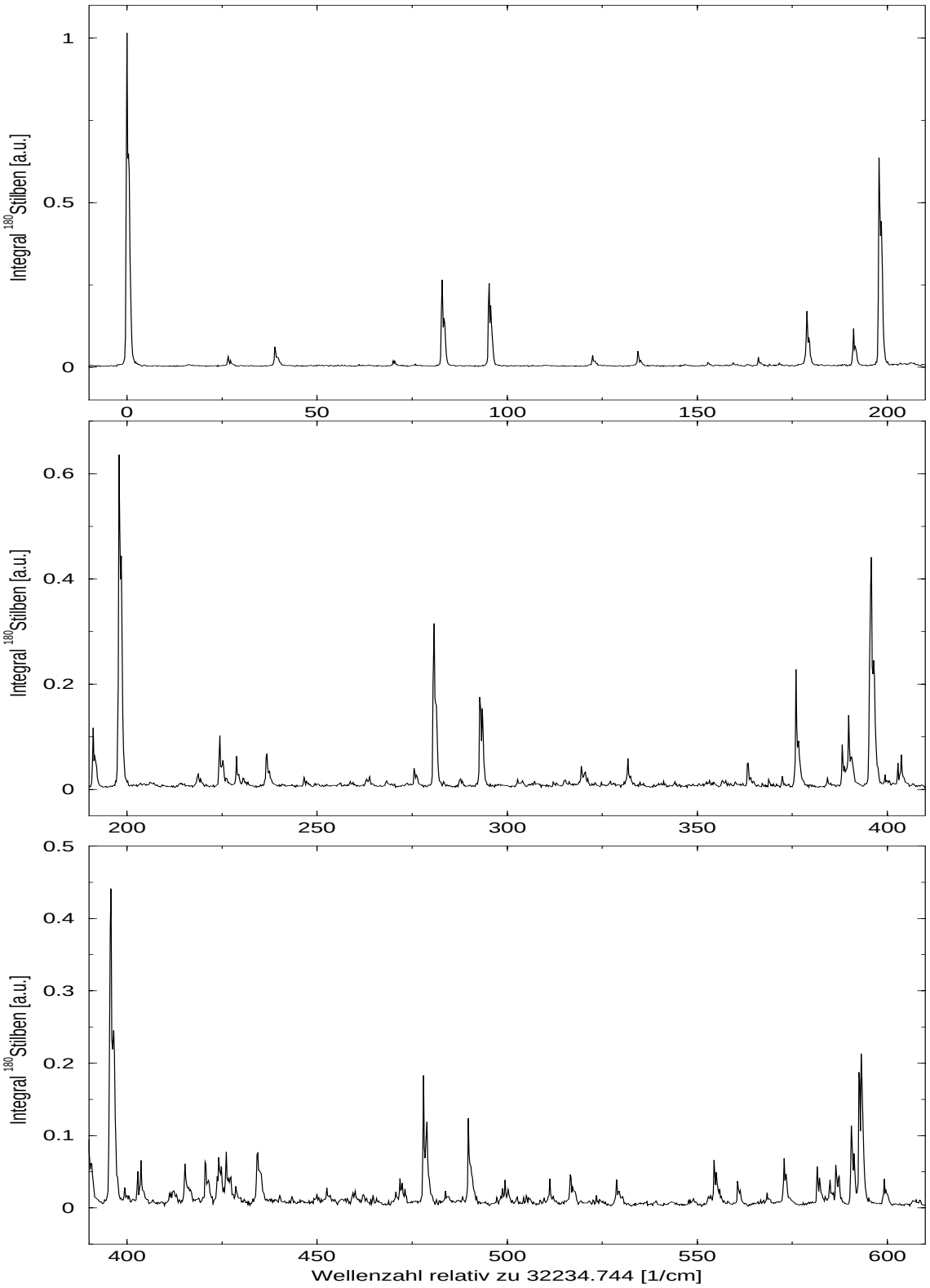


Abbildung 5.2: Das *trans*-Stilben-Spektrum aufgenommen mit dem Nanosekunden-Lasersystem.

Bestimmung der Schwingungs-Temperatur

Anhand des Nanosekunden-*trans*-Stilben-Spektrums kann die Schwingungstemperatur des trans-Stilbens im Molekularstrahl abgeschätzt werden. Diese Temperatur gibt einen Hinweis auf die Abkühlungseffizienz der Molekularstrahlexpansion.

Zur Abschätzung benötigt man das Besetzungszahlenverhältnis von nicht vollständig eingefrorenen Schwingungen im elektronischen Grundzustand S_0 zur Besetzung des Schwingungsgrundzustandes $S_{0,\nu=0}$. Es kann aus den Absorptionsstärken einer heißen Bande und des 0_0^0-Überganges gewonnen werden. Allerdings sind die Franck-Condon-Faktoren für die Übergänge zu berücksichtigen. Für eine heiße Absorptionsbande, deren Übergangsendzustand der schwingungslose $S_{1,\nu=0}$-Zustand ist, folgt aus Fluoreszenzspektren genau das benötigte Franck-Condon-Faktoren-Verhältnis. Von den beobachtbaren heißen Banden bietet sich bei -19 cm^{-1} der 37_2^0-Übergang an, für den der Franck-Condon-Faktor mit 0.26 angegeben wird [Syage 1984, Spangler 1987, Lienau 1991]. Die experimentellen Daten ergeben in diesem Fall ein Absorptionsstärkeverhältnis von:

$$\frac{I_{Rempi,max}(37_2^0)}{I_{Rempi,max}(0_0^0)} = 0.010 \pm 0.003 \tag{5.1}$$

Damit folgt für das Besetzungszahlenverhältnis:

$$\frac{n(37_2^0)}{n(0_0^0)} = 0.01 \cdot \frac{1}{0.26} = 0.04 \pm 0.01 \tag{5.2}$$

Die Schwingungstemperatur T_{vib} erhält man aus:

$$\frac{n(37_2^0)}{n(0_0^0)} = exp\left(\frac{-h \cdot c \cdot \tilde{\nu}}{k_B \cdot T_{vib}}\right) \tag{5.3}$$

mit $\tilde{\nu} = 19$ cm^{-1}. Sie beträgt $T_{vib} = 8 \pm 2$ K.

trans-Stilben-Spektrum mit Pikosekunden-Lasersystem

Mit dem Pikosekunden-Lasersystem wurde mit der Ein-Farben-REMPI-Technik ein Absorptionsspektrum aufgenommen. Die Molekularstrahlbedingungen entsprechen denen bei der Aufnahme des Nanosekunden-*trans*-Stilben-Spektrums. Aufgrund der spektralen Bandbreite des Pikosekunden-Lasersystems gegenüber dem Nanosekunden-Lasersystem können hier feinere Strukturen nicht aufgelöst werden (siehe Abbildung 5.3). Die im

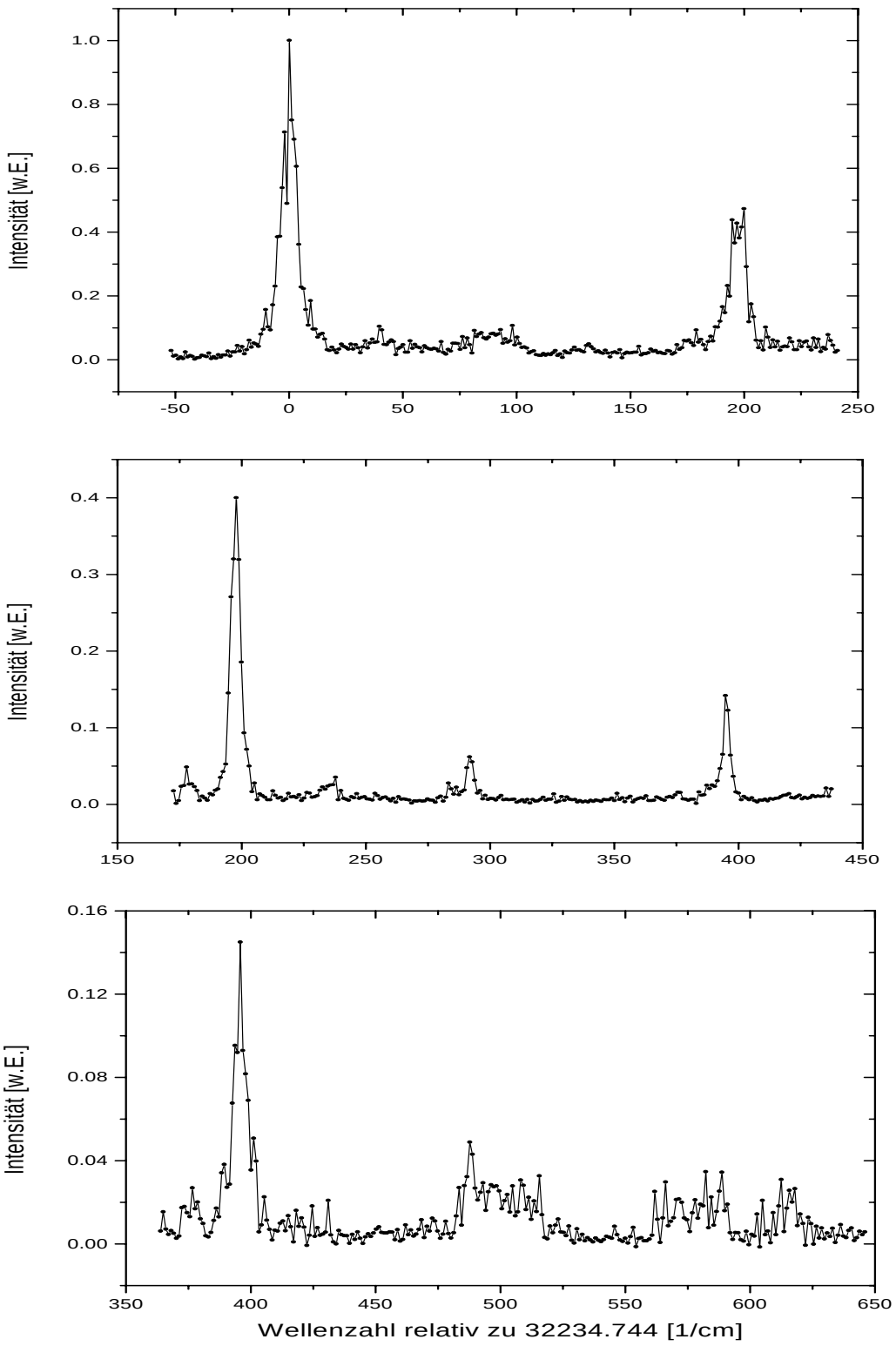
vorherigen Absatz beschriebenen charakteristischen Merkmale sind alle reproduzierbar. Was jedoch auffällt, ist eine viel kleinere Signalintensität. Obwohl die Laserintensität im Pikosekunden-Laserpuls bei vergleichbarer Energie aufgrund der zeitlichen Dauer der Laserpulse ist, spiegelt sich das nicht in einem höheren Massensignal wider. Es gilt dabei die Lichtintensität zu berücksichtigen: darin geht die Energie E, die Fläche des Laserstrahls A und die zeitliche Dauer des Pulses Δt ein:

$$I = \frac{E}{A \cdot \Delta t} \tag{5.4}$$

Ebenfalls zu berücksichtigen ist, wieviel der zu Verfügung gestellten Energie überhaupt vom System absorbiert werden kann. Betrachtet man den Stilben$^0_0$-Übergang, so ist die Signalbreite bei halber Höhe (FWHM) des Übergangs um den Faktor 6 schmaler als der Pikosekunden-Laserpuls. Dies bedeutet, daß abgeschätzt nur $\frac{1}{12}$ der eingebrachten Laserleistung tatsächlich von diesem Übergang absorbiert werden kann, wogegen das Laserlicht des Nanosekunden-Lasersystems spektral deutlich schmaler als der Übergang ist, so daß hier das Licht vollständig absorbiert werden kann. Dennoch liegt bei gleicher Energie/Puls eine um den Faktor 1000 höhere Lichtintensität aufgrund der um den Faktor 1000 kürzeren Lichtpulse im Pikosekunden-Laserpuls vor, die sich im Ein-Farben-REMPI-Absorptionsprozeß sogar quadratisch bemerkbar macht (siehe Kapitel 3.3, resonant verstärkte Mehrphotonenionisation). Daß die Signalintensität hier nur in der Größenordnung der Signalintensität des Nanonsekunden-Lasersystems liegt, muß noch andere, nicht geklärte Ursachen haben. Regelmäßig wird in einem Ausschnitt der Stilben$^0_0$-Übergang spektral aufgenommen. und an diesem Übergang die Wellenlängeneichung überprüft. Aufgrund des spektral schmalen Überganges kann an diesem Übergang auch die spektrale Bandbreite des Pumplasers überprüft werden (siehe Abbildung 4.5, Aufnahme eines Überganges).

Die Lage der Banden ist auf der gemessenen Wellenlängenskala nicht genau im Einklang mit den Lagen in dem Nanosekunden-Stilben*Xenon-Spektrum. Diese Abweichung beträgt bis zu 10,9 cm^{-1} und ist einer Abweichung der Wellenlängenskala des Spektrometers im Vergleich zu der Wellenlängenskala des Scanmate zuzurechnen. Das Spektrometer (Typ 500M, Firma Spex Industries Inc.) wird benutzt, um die Steigungen Schrittmotorschritte/Wellenlängeneinheit für die Schrittmotoren der Lyotfilter zu bestimmen. Außerdem ergibt sich ein Fehler der Bestimmung der exakten energetischen Lage einer Bande bei diesem Lasersystem durch die spektrale Laserbandbreite von 5.7 $\pm$ 0.5 cm^{-1}, die die Genauigkeit der absoluten Bandenlage schon um ca. $\pm$3 cm^{-1} beschränkt.

Die Energie des Anregungslasers ist zu höheren Anregungsenergien nicht mehr konstant, sondern nimmt ab 612 nm (das entspricht einer Anregungswellenlänge von 306 nm und einer Anregungsenergie von 32679 cm^{-1}) ab. Dadurch wird das Signal-zu-Rausch - Verhältnis ab einer Anregungsüberschußenergie von 400 cm^{-1} im Spektrum deutlich größer.



.

Abbildung 5.3: Das *trans*-Stilben-Spektrum aufgenommen mit dem Pikosekunden-Lasersystem als Ein-Farben-REMPI-Spektrum.

5.2.2 Spektrum des trans-Stilben*Xenon-Clusters

trans-Stilben*Xenon-Spektrum mit dem Nanosekunden-Lasersystem

Das trans-Stilben*Xenon-Spektrum wurde ebenfalls mit dem Nanosekunden-Lasersystem als Ein-Farben-REMPI-Spektrum aufgenommen. Die Molekularstrahlbedingungen sind: $T = 100$ °C, $p_{Stagnation}/p_{Kammer1} = 8 \cdot 10^5/4 \cdot 10^{-3}$ Pa. Als Badgas wurde ein 1:1 Helium:Neon-Gemisch mit einem Anteil von 0.325 % Xenon verwendet. Es wurden höhere Lichtintensitäten als beim reinen Stilben verwendet, da sich eine deutlich geringere Absorption zeigt. Abbildung 5.4 zeigt das REMPI-Spektrum. Die Breite der Banden ist mit einer halben Wellenzahl nur halb so breit, wie die entsprechenden Banden im Stilben-Spektrum. Eine Begründung für die Abnahme der spektralen Breite der Übergänge im Cluster bietet Klöppel-Riech [2000]: durch Anlagerung des Xenon-Atoms seitlich an die Molekülebene erhält der Cluster drei gleich große Trägheitsmomente, die so in allen drei Achsen effektiv gekühlt werden können und der Cluster dadurch im Gegensatz zum reinen Stilben eine geringere Rotationstemperatur besitzt.

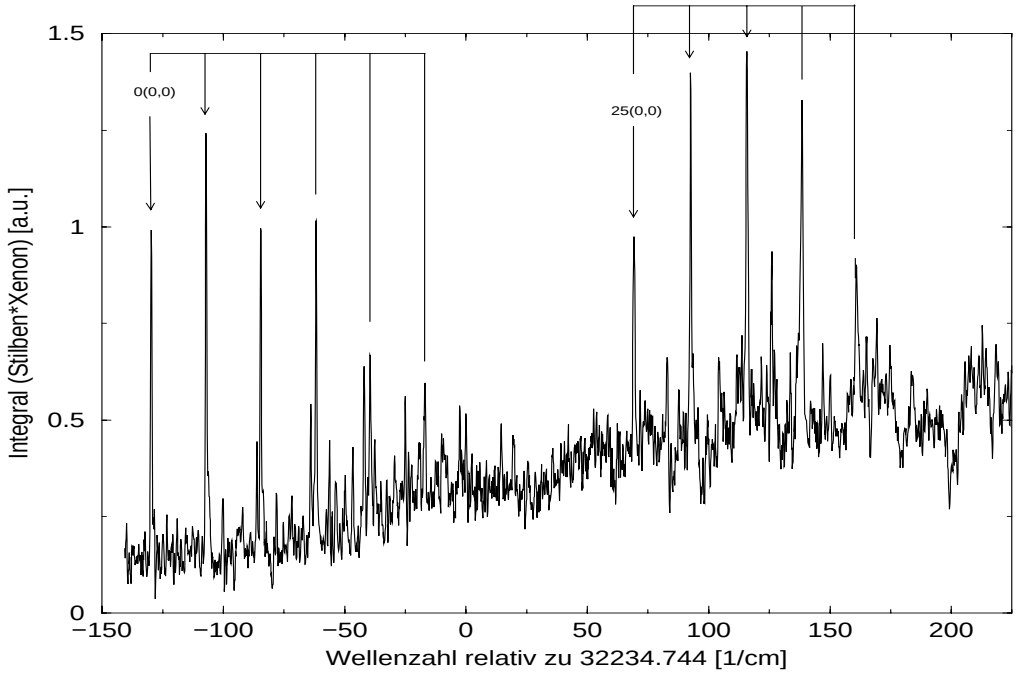


Abbildung 5.4: Das *trans*-Stilben*Xenon-Cluster Spektrum aufgenommen mit dem Nanosekunden-Lasersystem. Die kinetisch untersuchten spektralen Übergänge sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

Für die geringe Signalintensität gibt es nach Klöppel-Riech [2000] drei Ursachen, die im einzelnen in ihrem Beitrag nicht näher quantifiziert werden konnten: erstens ist von

einem deutlich kleineren Clusterensemble im Gegensatz zum reinen Stilben-Ensemble auszugehen. Zweitens zeigt sich in dem Spektrum, daß es statt des einen Schwingungsübergangs der Hauptprogression fünf praktisch gleich starke Übergange gibt. Drittens kann die Schlußfolgerung eines kleineren Absorptionskoeffizienten gemacht werden, auch wenn physikalische Gründe dafür nicht angeboten werden können. Möglicherweise spielt eine induzierte Absorption $S_0 \rightarrow T_1$ eine Rolle. Wichtige Charakteristika des Spektrums sind:

1. Eine Rotverschiebung des 0_0^0-Überganges und des gesamten Spektrums gegenüber dem Spektrum des reinen Stilbens um -129.8 ± 0,3 cm^{-1}.

2. Dem 0_0^0-Übergang kann eindeutig eine Serie von fünf van-der-Waals-Moden zugeordnet werden. Diese ist streng harmonisch und hat die Grundfrequenz 22.59 ± 0,03 cm^{-1}.

3. Auch der zweiten Bande der Hauptprogression, 25_0^1, lässt sich eindeutig eine Serie von vier van-der-Waals-Moden zuordnen, die eine Grundfrequenz von 23.14 ± 0,09 cm^{-1} mit einem Trend zur anharmonischen Abnahme bei höheren Energien zeigt.

Für die kinetischen Arbeiten ist aufgrund der abnehmenden Signalintensitäten besonders der Energiebereich vom $_0^0$-Übergang bis zur zweiten Hauptprogression 0_0^0 + 199.5 cm^{-1} und deren van-der-Waals-Moden interessant.

Die für die kinetischen Untersuchungen interessanten Übergänge sind in Tabelle5.1 zusammengefaßt.

Frequenz/cm^{-1} relativ zum Ursprung des *trans*-Stilben	Frequenz/cm^{-1} relativ zum Ursprung des *trans*-Stilben*Xenon-Clusters
-129.8	0
-107.2	22.6
-84.7	45.1
69.2	199.5
92.2	222.9
115.8	246.2

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der für die kinetischen Untersuchungen relevanten Übergänge im *trans*-Stilben*Xenon-Cluster.

trans-Stilben*Xenon-Spektrum mit dem Pikosekunden-Lasersystem

Mit der Zwei-Farben-REMPI-Technik wurden Ausschnitte des Stilben*Xenon-Spektrums gemessen, um die genaue Lage einer Bande innerhalb der Wellenlängenskala des Pikosekunden-Lasersystems zu ermitteln und darüber eine genaue Kontrolle über die zugeführte Energie zu haben. Wie bei den Pikosekunden-Stilben-Spektren ist die Lage der Banden auf der angegebenen Energieskala nicht genau im Einklang mit den Lagen in dem Nanosekunden-Stilben*Xenon-Spektrum. Diese Abweichung ist den beschriebenen Ungenauigkeiten zuzuordnen, so daß der Fehler bei Festlegung der Startwellenlänge mit 0.027 nm (ca. 3 cm^{-1}) angenommen werden muß. Der Abweichung der Wellenlängenskala des Spektrometers vom Scanmate-Laser kann durch Aufnahme der Pikosekunden-Spektren entgegengewirkt werden. Die Ungenauigkeit bei der Festlegung der Startwellenlänge ist jedoch nicht zu vermeiden. Dies spielt bei der Aufnahme der Spektren keine Rolle, da es hier mittels Durchstimmen des Lasers zu einer vollständigen Anregung des vibratorisch aufgelösten elektronischen Übergangs kommt. Die Ungenauigkeit wird erst bei Festlegen der Wellenlänge für eine Kinetikmessung wichtig und dort besprochen.

Aufgrund der geringeren Absorption eines Überganges und der Verteilung auf fünf Übergänge muß die Anzahl der Mittelungen erhöht werden, um ein vernünftiges Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten. Wenn für die Aufnahme der Stilben-Ein-Farben-REMPI-Spektren 100 Mittelungen pro Meßpunkt ein zufriedenstellendes Signal-zu-Rausch-Verhältnis ergeben, sind für ein Stilben*Xenon-Zwei-Farben-REMPI-Spektrum 500 Mittelungen gerade ausreichend. Die Anzahl der Mittelungen kann nicht beliebig erhöht werden, da die Langzeitstabilität des Pikosekunden-Lasersystems nicht zuverlässig genug ist. Da die Spektren nur ein Hilfsmittel zur Bestimmung der genauen Wellenlängeneichung waren und dafür ihren Zweck erfüllten, wurde auf eine Optimierung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses verzichtet.

Die Aufnahme der Spektren wurde auf diejenigen Übergänge beschränkt, auf denen Kinetiken gemessen wurden. Das sind der 0_0^0-Übergang des Stilben*Xenon-Spektrums und die ersten zwei van-der-Waals-Moden der van-der-Waals-Moden-Progression dieses Überganges, als auch der zweite Übergang der Hauptprogression beim 0_0^0+199.5 cm^{-1}-Übergang und deren erste van-der-Waals-Mode.

Alle Clustermessungen haben gemeinsam, daß die Massensignale einen gewissen Anteil von resonantem Ein-Farben-REMPI-Signal beinhalten. Die Photonendichte für den ersten Absorptionsschritt (Anregungslaser) hat keine genügend hohe Konzentration an an-

geregtem Cluster für den zweiten Absorptionsschritt (Abfragelaser) bereitgestellt, wenn sie so weit abgeschwächt wurde, daß kein Ein-Farben-REMPI-Signal mehr meßbar war. Das Verhältnis von Ein-Farben- zu Zwei-Farben-Signal lag im resonanten Übergang typischerweise bei 1:2. Nicht-resonantes Probesignal gab es nur vereinzelt und konnte über die Mittelungen vernachlässigt werden. Abbildung 5.5 zeigt die aufgenommenen Ausschnitte des trans-Stilben*Xenon-Cluster-Spektrums.

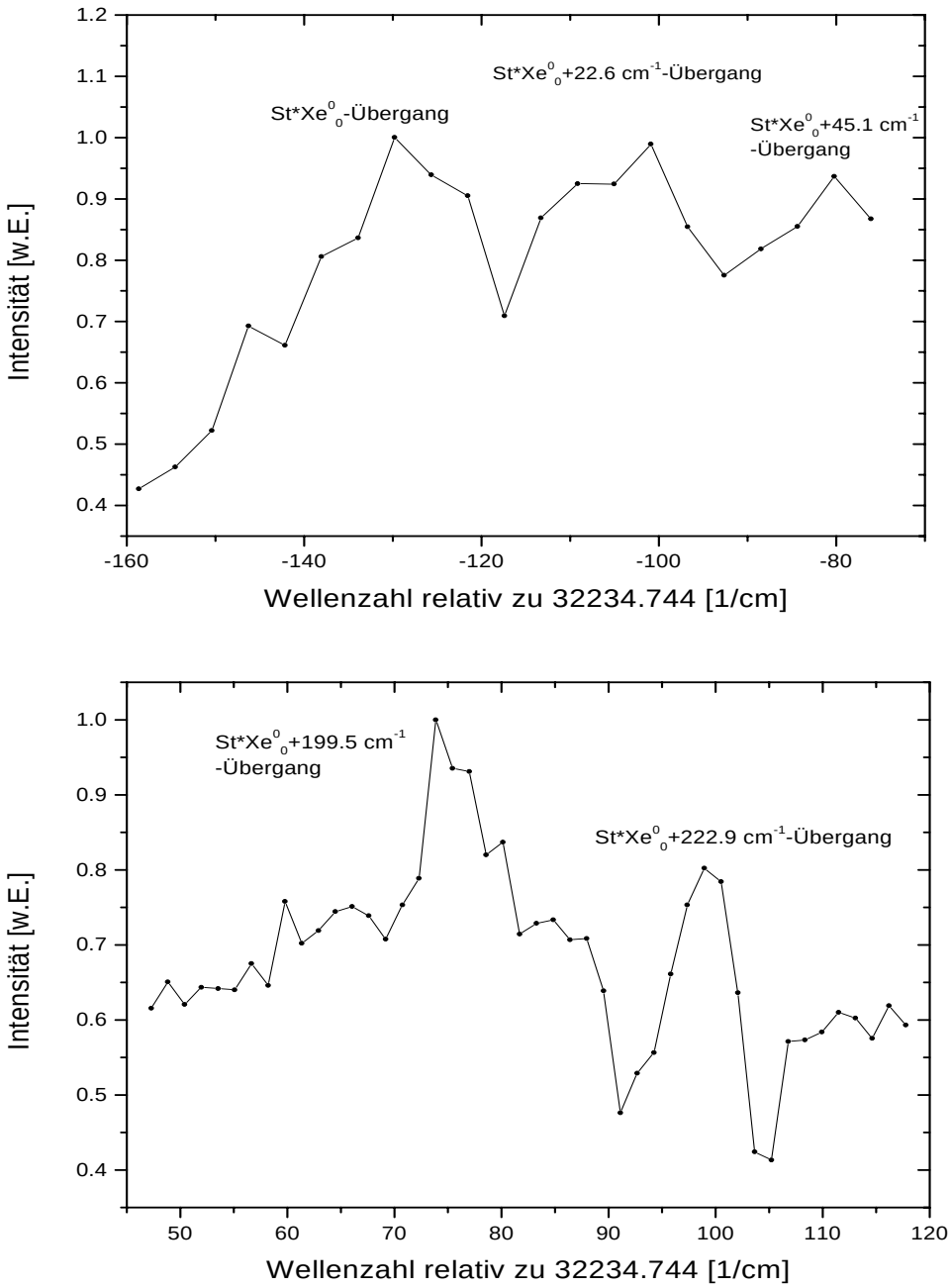


Abbildung 5.5: Ausschnitte aus dem *trans*-Stilben*Xenon-Cluster-Spektrum mit dem Pikosekundenlaser als Zwei-Farben-REMPI-Spektrum.

5.3 Die Dynamik des S_1-Zustandes

5.3.1 Abklingverhalten des trans-Stilbens

Die Dynamik des *trans*-Stilbens konnte innerhalb der Genauigkeit des Experiments reproduziert werden. Aufgrund der hohen Absorption im 0_0^0-Übergang kann die Intensität des Pumplasers stark verringert werden, so daß nur ein gerade meßbares Ein-Farben-REMPI-Pumpsignal übrig bleibt. Um die Laser-und Meßbedingungen auch auf ein kleines Signal zu optimieren, wurden Dynamiken in verschiedenen Banden des Stilbenspektrums aufgenommen. Der Übergang bei 122 cm^{-1} entspricht vom Laserintensität-zu-Signalhöhe-Verhältnis am besten dem Verhältnis beim Stilben*Xenon-Clusters. Deshalb soll hier diese Messung vorgestellt werden.

Die Auswertung der Abklingzeit erfolgt mit einer monoexponentiellen Anpassungsfunktion in der Datenbearbeitungssoftware Origin (Version 5.0, Firma Microsoft). Da ein von der Zeitverzögerung unabhängiges Pumpsignal vorhanden ist, muß eine Verschiebung der Basislinie (*Offset*) berücksichtigt werden. Für die Auswertung der *trans*-Stilben-Dynamik kommt aufgrund der Tatsache, daß das *trans*-Stilbenmassensignal innerhalb der Verzögerungszeit von Anregungs- und Abfragelaser nicht vollständig abklingt, zur Bestimmung der Basislinienverschiebung nur der Vorlauf in Frage. Dieser wurde statistisch ausgewertet und der Offset sowie der Anstiegszeitpunkt für die Anpassung konstant gehalten. Der Anstiegszeitpunkt wird dabei manuell bestimmt. Es werden also nur die Amplitude und die Abklingkonstante variiert.

Selbst bei einem Molekül wie *trans*-Stilben mit einem hohen Absortionskoeffizienten im 0_0^0-Übergang ist der Fehler der Abklingzeit bei dieser Meßmethode größer als bei einer Fluoreszenzmessung. Der Fehler wird für diese Dynamik über die 1/e-Methode bestimmt und beträgt für die Lebensdauer $\tau = (2.6 \pm 0.2)$ ns. Das entspricht einem Fehler von weniger als 10%. Deutlich größer wird der Fehler bei Anregungsenergien mit geringen Absorptionskoeffizienten. Hier wurde die Bande, die bei +122 cm^{-1} relativ zum *trans*-Stilbenursprung liegt, ausgewählt. Diese Bande hat noch ca. 0.04% der Absorptionsstärke relativ zum *trans*-Stilben$_0^0$-Übergang. Hier ist der Offset ebenfalls stark verrauscht, was die Qualität der Anpassung zusätzlich verschlechtert.

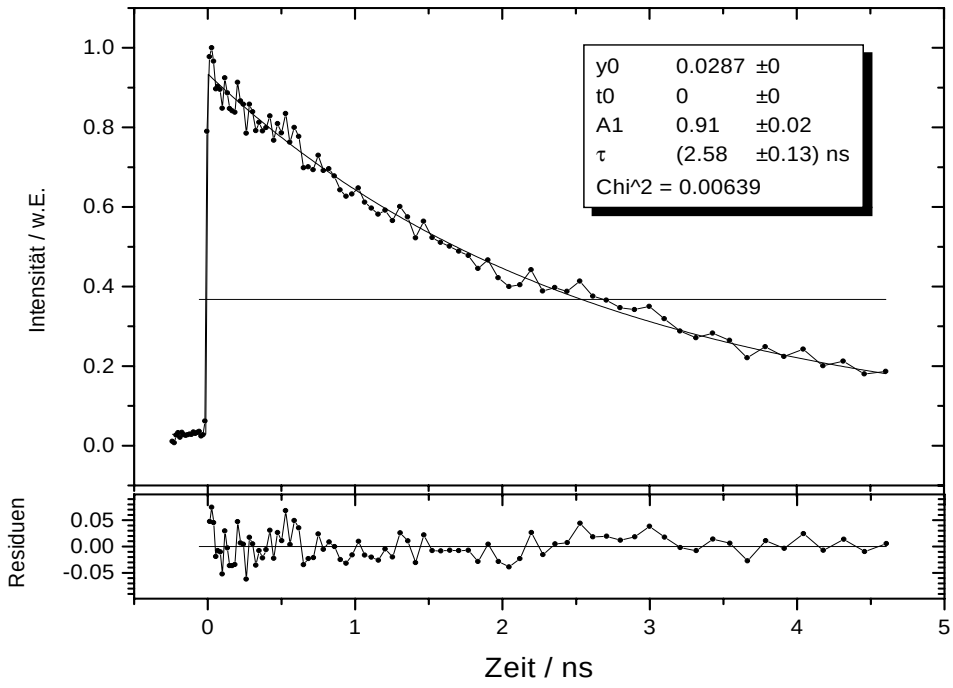


Abbildung 5.6: Dynamik im 0_0^0-Übergang des *trans*-Stilben.

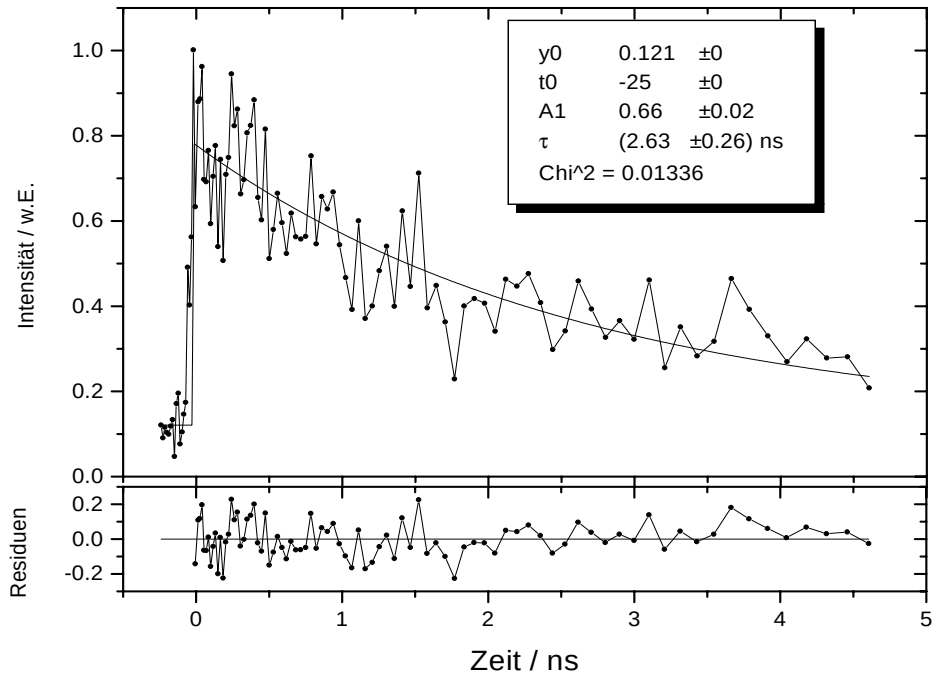


Abbildung 5.7: Dynamik im 0_0^0+122 cm^{-1}-Übergang des *trans*-Stilben.

5.3.2 Anpassung an das Abklingverhalten des trans-Stilben*Xenon-Clusters

Es wurden Dynamiken mit Anregungsenergien resonant zu einzelnen Schwingungsübergängen aufgenommen. Aufgrund der Abnahme der Signalintensität zu höheren Anregungsenergien konnten nur wenige Übergänge kinetisch untersucht werden. Es wurde dabei der *trans*-Stilben*Xenon$_0^0$-Übergang sowie zwei van-der-Waals-Moden bei relativen Energien von +22.6 cm^{-1} und +45.1 cm^{-1} aufgenommen. Weiterhin konnte der Übergang der Hauptprogression bei +199.5 cm^{-1} und zwei weitere van-der-Waals-Moden bei 222.9 cm^{-1} und 246.2 cm^{-1} untersucht werden. Das Vorgehen bei der Datenverarbeitung ist dasselbe wie für die *trans*-Stilben-Dynamiken.

Für jede Kinetikmessung wurden Einzelmessungen mit 40 Mittelungen pro Datenpunkt aufgenommen. Von einer Meßserie wurden dann nach der Auswertungsroutine mit Origin die Einzelmessungen beurteilt und die als gelungen bewerteten Messungen nochmals miteinander gemittelt. Da es eine recht hohe Quote von Messungen gibt, die aufgrund von systematischen Fehlern nicht auswertbar sind, liegen den hier dargestellten Abklingkurven eine unterschiedliche Anzahl von Einzelmessungen zugrunde. Für die Anpassungen wird eine monoexponentielle Anpassungsgleichung gewählt:

$$y = y_0 + A \cdot exp\left(\frac{t - t_0}{\tau}\right) \tag{5.5}$$

Für die Anpassung werden die Signalamplitude und die Abklingkonstante variiert. Der Wert für den Zeitnullpunkt t_0 wird für alle Messungen manuell ausgewertet. Es hat sich gezeigt, daß der Vorlauf oft stark von dem Offset, auf den das Signal nach Abklingen der Reaktion zurückfällt, abweicht. Es wird folgende Prozedur für die Anpassung durchgeführt: Da die Reaktionsgeschwindigkeit in Relation zu den beobachteten 4 ns kurz ist, wird der Offset y_0 aus dem statistischen Mittelwert der Basislinie verwendet, indem die Meßpunkte ab 1800 ps als Offset ausgewertet werden.

Der Fehler der Anpassung an die Abklingkurven, der von dem Programm Origin direkt ausgegeben wird, erscheint unverhältnismäßig klein, da die Vorgabe des Offsets aufgrund des geringen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses in einem großen Bereich möglich ist. Zur Ermittlung eines realistischen Fehlers werden deshalb zwei weitere Anpassungen durchgeführt, in denen der Offset um die Standardabweichung des Mittelwertes variiert wird. Wie bei der ersten Anpassung werden nur die Amplitude und die Abklingkonstante variiert.

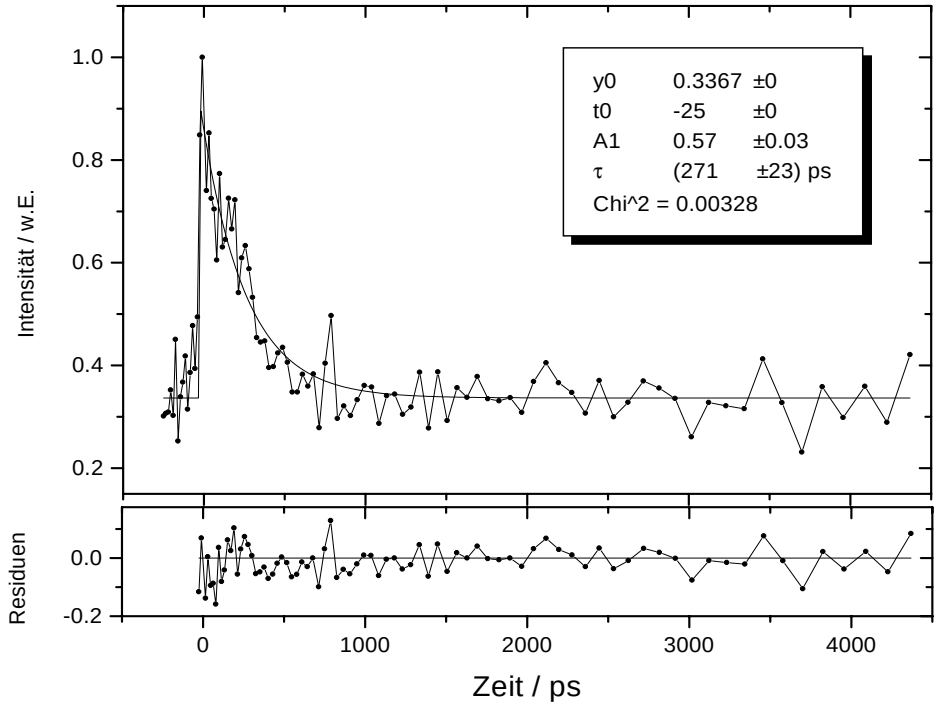
6 Ergebnisse

6.1 Dynamik des trans-Stilben*Xenon-Clusters bei verschiedenen Anregungsenergien

6.1.1 Dynamik im 0_0^0-Übergang

Die Dynamikmessung des *trans*-Stilben*Xenon$_0^0$-Übergangs war wegen der in Relation zum *trans*-Stilben$_0^0$-Übergang kurzen Lebensdauer am interessantesten und wurde am häufigsten durchgeführt. So liegen der hier dargestellten Abklingkurve 20 Einzelmessungen mit je 40 Mittelungen pro Meßpunkt zugrunde. Insgesamt liegen also 800 Messungen pro Meßpunkt vor. Es handelt sich bei diesem Übergang um die Anregung einer reinen *trans*-Stilben-Schwingung innerhalb des Clusters.

Die Anpassung an die *trans*-Stilben*Xenon$_0^0$-Dynamik ergibt eine Abklingzeit von 270 ± 60 ps. Es handelt sich um eine deutlich schnellere Abklingzeit, als beim unkomplexierten *trans*-Stilben, die im Ursprung mit 2.65 ns gemessen wurde. Trotz der großen Meßungenauigkeit kann der Unterschied der Abklingzeiten auf einen Faktor 9 ± 2 quantifiziert werden.



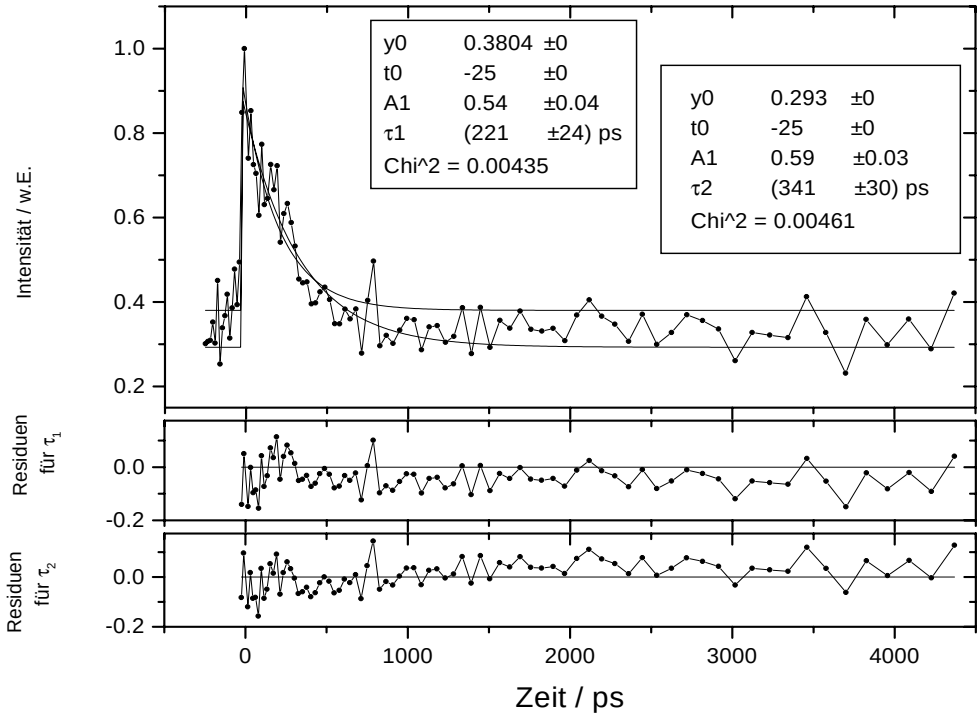


Abbildung 6.1: Dynamik im 0_0^0-Übergang des *trans*-Stilben*Xenon-Clusters mit Anpassungen zur Bestimmung der Abklingkonstanten und zur Fehlerbestimmung.

6.1.2 Dynamik im 0_0^0 + 22.6 cm^{-1}-Übergang

Bei diesem Übergang handelt es sich um die Anregung einer van-der-Waals-Schwingung zwischen *trans*-Stilben und Xenon als Clusterpartner. Die Anpassung an diese Dynamik ist schwieriger, da hier weniger Mittelungen pro Meßpunkt vorliegen. Insgesamt wurden nur 5 Messungen gemittelt, was einer Mittelung von 200 Messungen pro Meßpunkt entspricht. Die Anpassung ergibt eine Abklingzeit von 310 ± 230 ps.

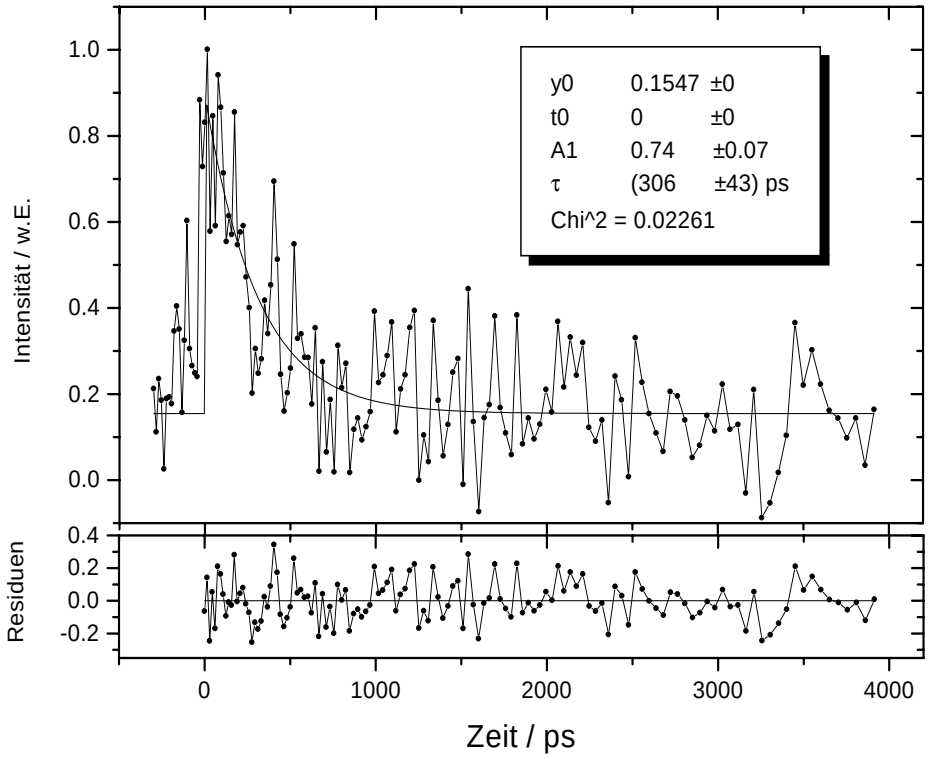


Abbildung 6.2: Dynamik im 0_0^0 + 22.6 cm^{-1}-Übergang des *trans*-Stilben*Xenon-Clusters.

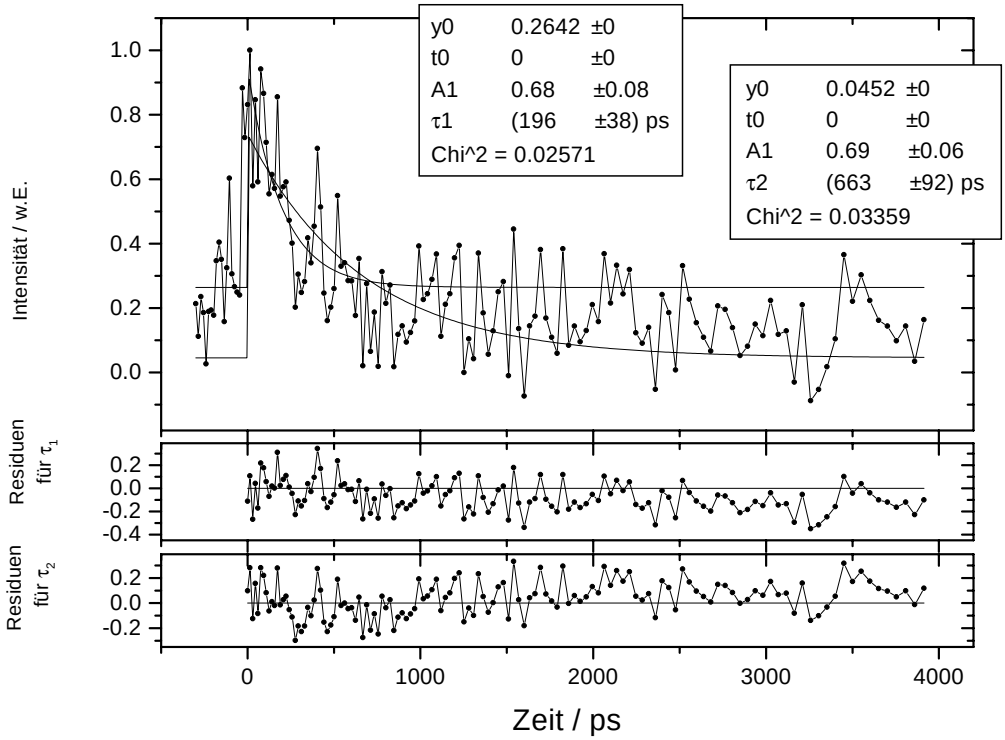


Abbildung 6.3: Dynamik im $0_0^0 + 22.6\ \mathrm{cm}^{-1}$-Übergang des *trans*-Stilben*Xenon-Clusters mit Anpassungen zur Fehlerbestimmung.

6.1.3 Dynamik im 0_0^0 + 45.1 cm^{-1}-Übergang

Bei diesem Übergang handelt es sich um dieselbe van-der-Waals-Schwingung zwischen dem *trans*-Stilben und dem Xenon als Clusterpartner wie bei dem Übergang bei 0_0^0 + 22.6 cm^{-1}, aber mit einer höheren Anregung. Dieser Anpassung liegen 7 Einzelmessungen zugrunde, insgesamt also 280 Messungen pro Meßpunkt. Es ergibt sich eine Abklingzeit von 260 ± 120 ps.

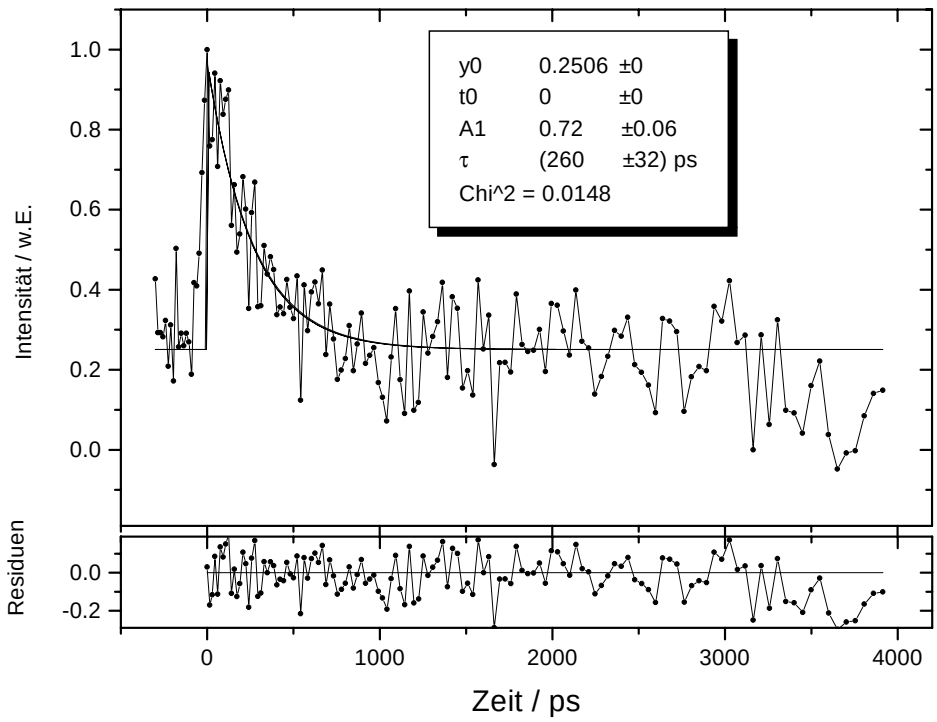


Abbildung 6.4: Dynamik im 0_0^0 + 45.1 cm^{-1}-Übergang des *trans*-Stilben*Xenon-Clusters.

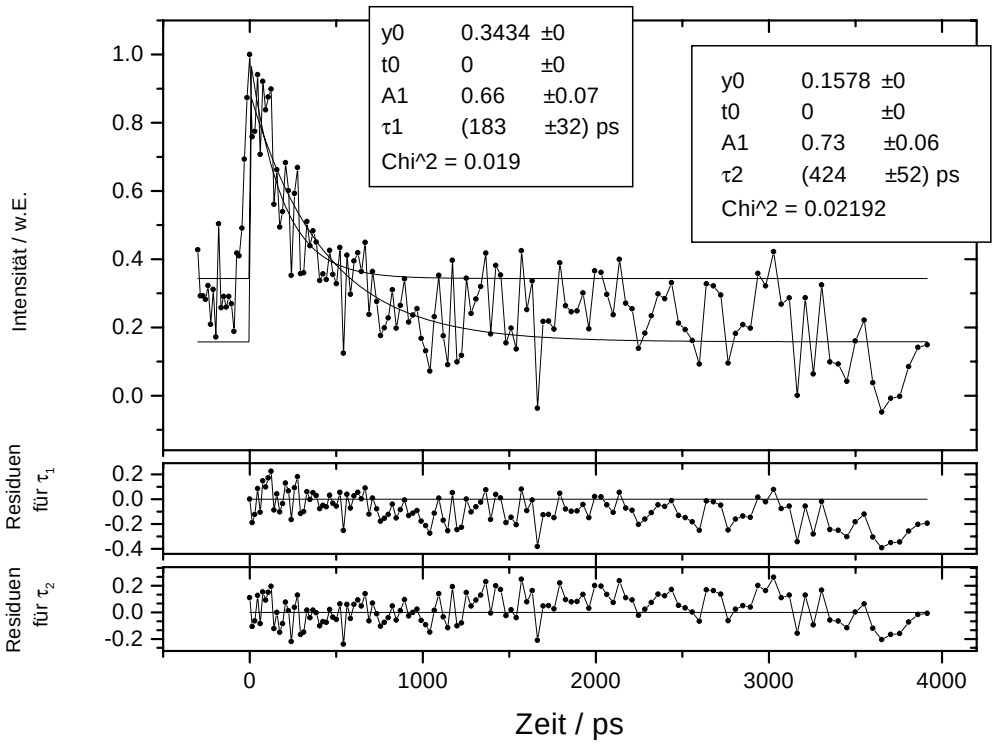


Abbildung 6.5: Dynamik im $0_0^0 + 45.1\ \mathrm{cm}^{-1}$-Übergang des *trans*-Stilben*Xenon-Clusters mit Anpassungen zur Fehlerbestimmung.

6.1.4 Dynamik im 0_0^0 + 199.6 cm^{-1}-Übergang

Es handelt sich bei diesem Übergang wie dem 0_0^0-Übergang um die Anregung der reinen *trans*-Stilben-Schwingung ν_{25} innerhalb des Clusters. Dieser Anpassung liegen 14 Einzelmessungen zugrunde, insgesamt also 560 Messungen pro Meßpunkt. Es ergibt sich eine Abklingzeit von 330 ± 170 ps.

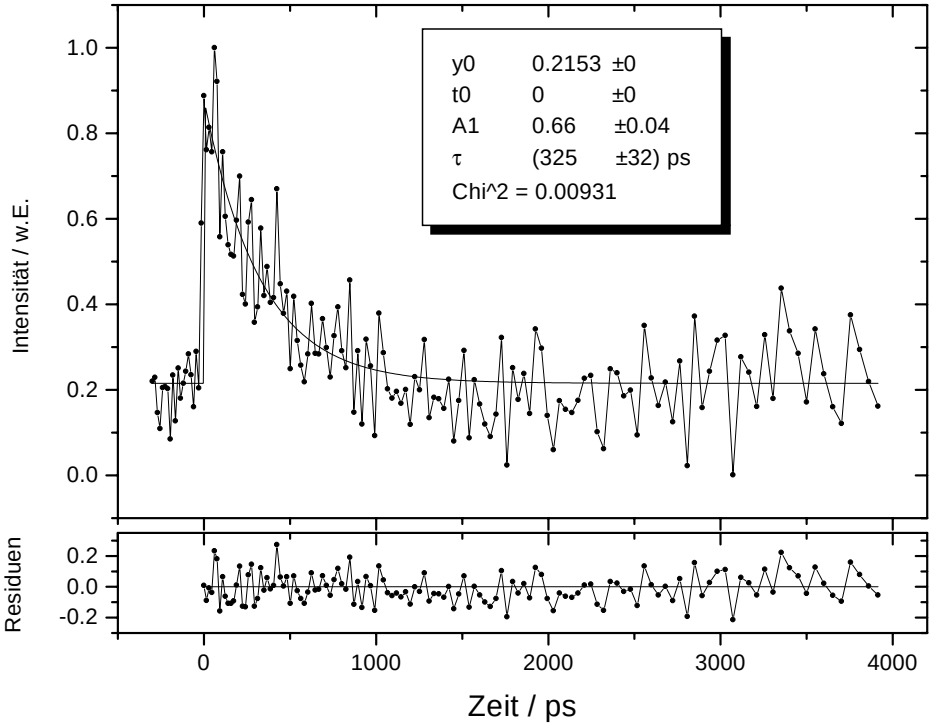


Abbildung 6.6: Dynamik im 0_0^0 + 199.6 cm^{-1}-Übergang des *trans*-Stilben*Xenon-Clusters.

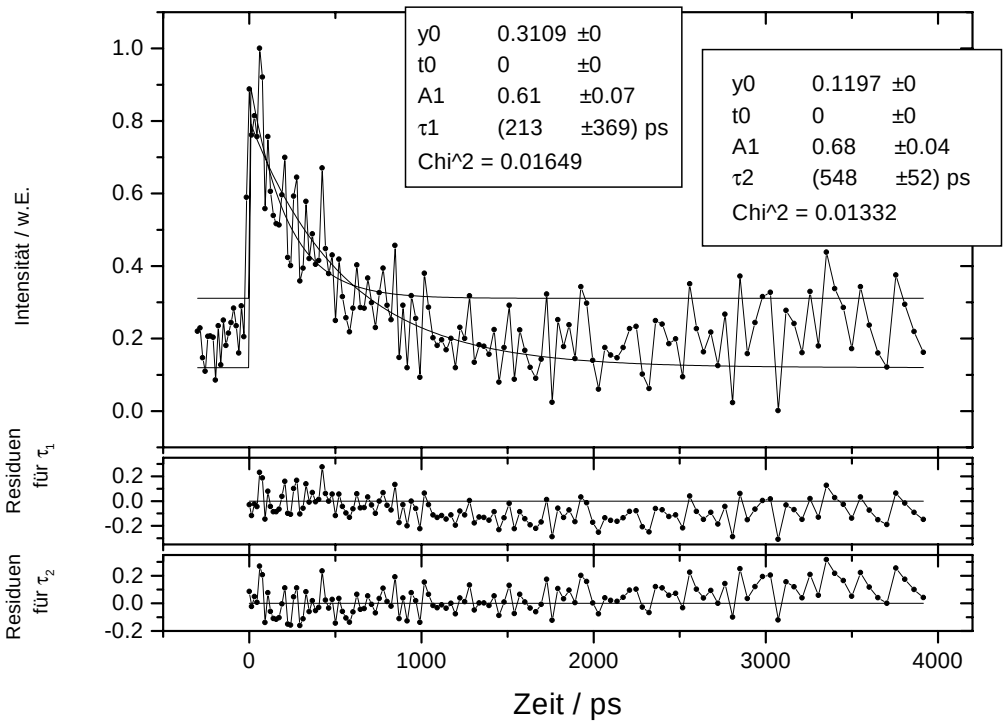


Abbildung 6.7: Dynamik im 0_0^0 + 199.6 cm^{-1}-Übergang des *trans*-Stilben*Xenon-Clusters mit Anpassungen zur Fehlerbestimmung.

6.1.5 Dynamik im 0_0^0 + 222.9 cm^{-1}-Übergang

Bei diesem Übergang handelt es sich um die Anregung einer Interkombinationsschwingung zwischen der Schwingung ν_{25} des *trans*-Stilbens und der van-der-Waals-Schwingung des Clusters. Dieser Anpassung liegen 10 Einzelmessungen zugrunde, insgesamt also 400 Messungen pro Meßpunkt. Es ergibt sich eine Abklingzeit von 180 ± 50 ps.

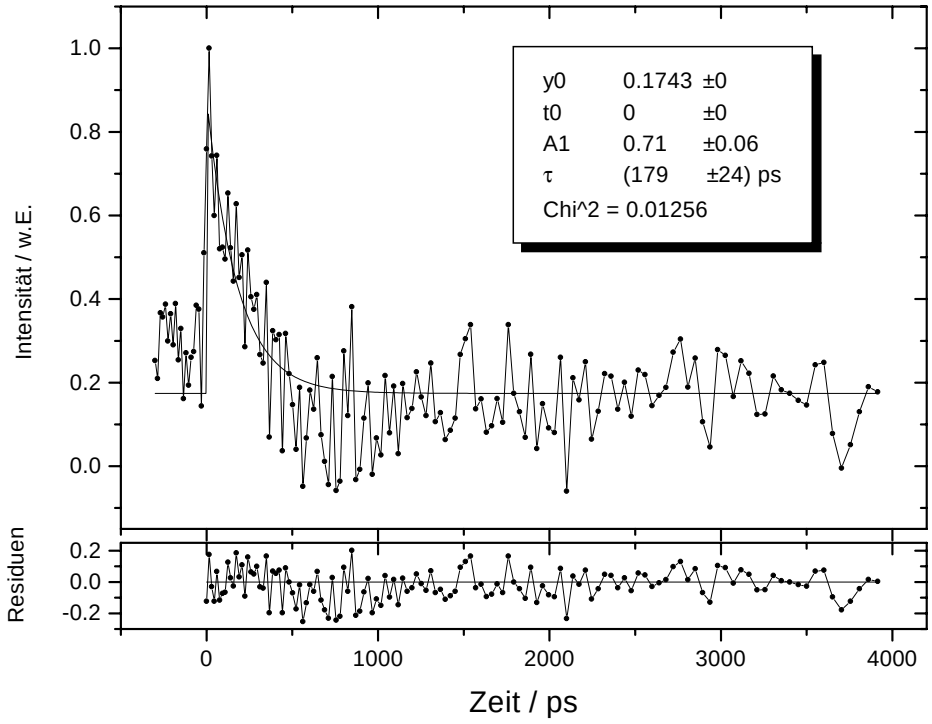


Abbildung 6.8: Dynamik im 0_0^0 + 222.9 cm^{-1}-Übergang des *trans*-Stilben*Xenon-Clusters.

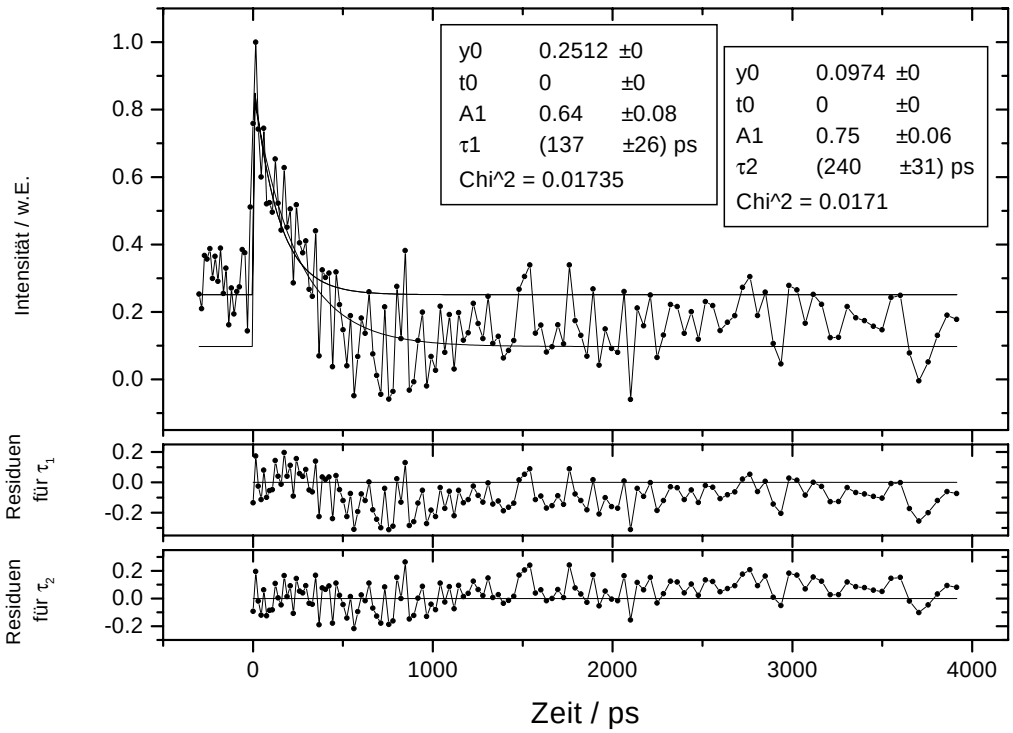


Abbildung 6.9: Dynamik im 0_0^0 + 222.9 cm^{-1}-Übergang des *trans*-Stilben*Xenon-Clusters mit Anpassungen zur Fehlerbestimmung.

6.1.6 Dynamik im 0_0^0 + 246.2 cm^{-1}-Übergang

Bei diesem Übergang handelt es sich um dieselbe Interkombinationsschwingung zwischen dem *trans*-Stilben und dem Xenon als Clusterpartner wie bei dem Übergang bei 0_0^0 + 222.9 cm^{-1}, aber mit einer höheren Anregung. Dieser Anpassung liegen 10 Einzelmessungen zugrunde, insgesamt also 400 Messungen pro Meßpunkt. Es ergibt sich eine Abklingzeit von 410 ± 250 ps.

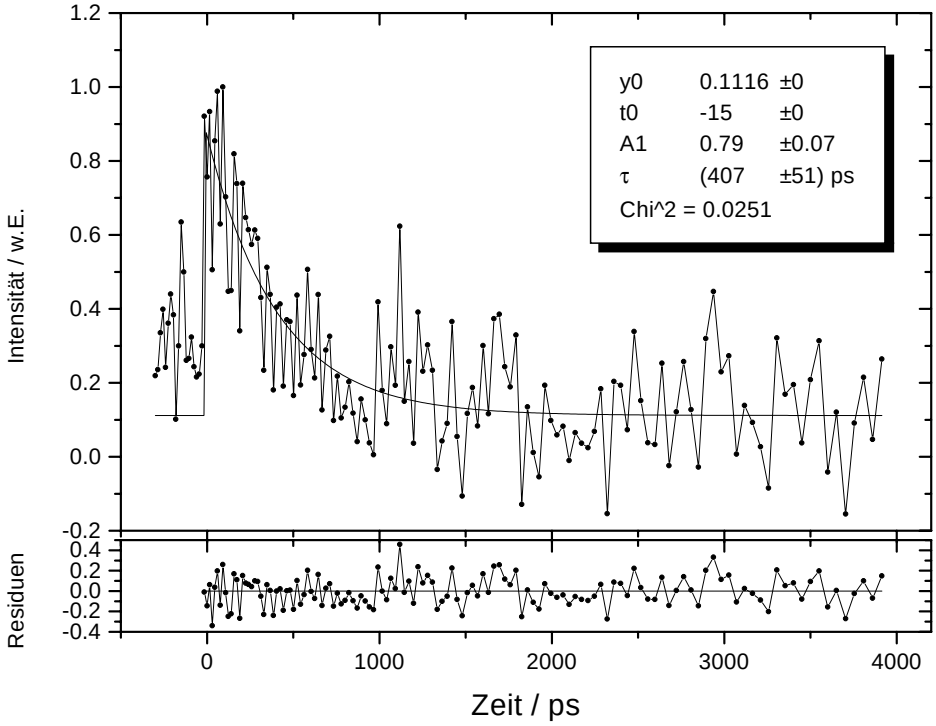


Abbildung 6.10: Dynamik im 0_0^0 + 246.2 cm^{-1}-Übergang des *trans*-Stilben*Xenon-Clusters.

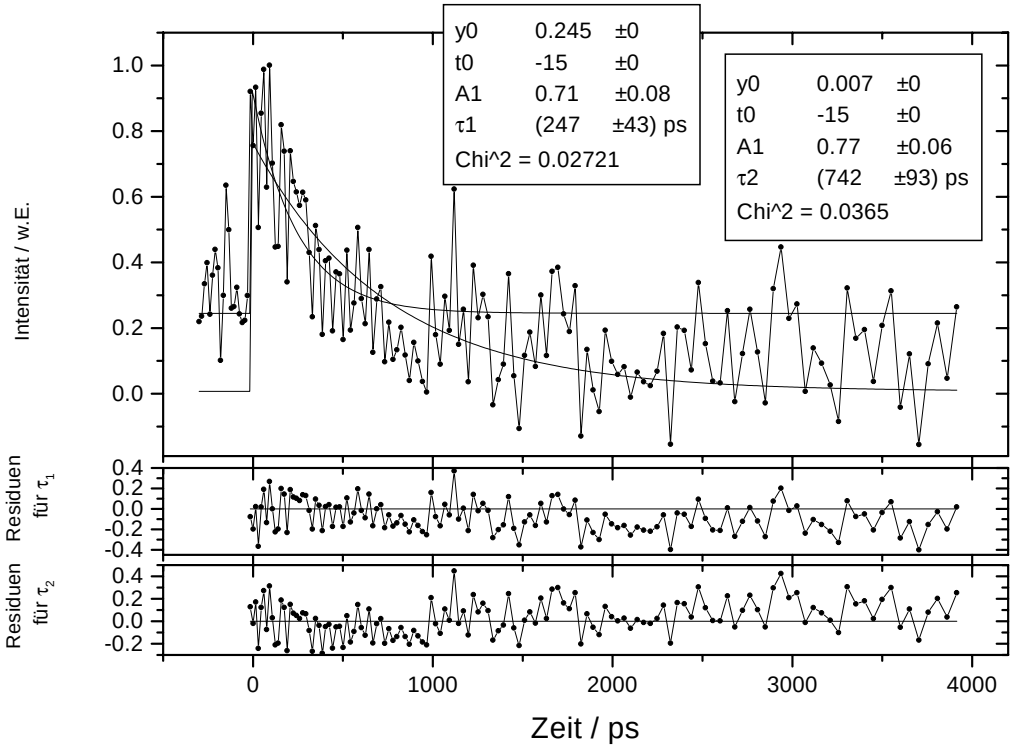


Abbildung 6.11: Dynamik im 0_0^0 + 246.1 cm^{-1}-Übergang des *trans*-Stilben*Xenon-Clusters mit Anpassungen zur Fehlerbestimmung.

6.2 Fehlerabschätzung

Aufgrund der geringen *trans*-Stilben-Clusterkonzentration und der geringen Absorption des Clusters ist dieses photophysikalische System eine große Herausforderung für den experimentellen Aufbau. Optimale Leistungen in Bezug auf die Clusterdarstellung und die Eigenschaften des Laserlichts sind gefordert, um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis in akzeptablen Grenzen zu halten. Nicht immer ist beides unter den gegebenen Bedingungen erreichbar. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis ist ungünstig, weil die Ionenereignisse durch Zwei-Farben-REMPI selten sind, insbesondere im Vergleich zu spontanen Ionisationen, resonantem Ein-Farben-REMPI-Signal und nicht-resonantem Ein-Farben-REMPI-Signal.

Die geringe Signalstärke des trans-Stilben*Xenon-Ionensignales hat mehrere Schwierigkeiten zur Folge. Die geringe Ionenausbeute äußert sich in einer niedrigen Intensität von Einzelschußsignalen, auf die eine Optimierung der Justage schwierig war. Es ist daher besonders schwierig, die optimale Einstellung aller Parameter zu beurteilen. Dies betrifft insbesondere die optimale Wellenlänge eines resonanten Überganges. Es muß bei der Einstellung der Wellenlänge von einem Fehler der halben spektralen Laserbreite ausgegangen werden, das sind $\pm$ 3 cm^{-1}. Eine Reduktion des Meßsignales in der Praxis um die Hälfte eines optimalen Signales wäre damit in Bezug auf diesen Parameter möglich.

Der zeitliche Überlapp ($t_0 = 0$) von Anregungs- und Abfragelaser ist für die Messung von Dynamiken unkritisch, da die Zeit mit dem Vorlauf über den Zeitnullpunkt hinaus variiert wird und der Anstieg damit sicher erfaßt wird. Die Einstellung der Wellenlänge wird jedoch durch eine Abweichung von $t_0 = 0$ wiederum erschwert.

Die Energiestabilität der Laser in Form der Reproduzierbarkeit der Laserleistung von Laserpuls zu Laserpuls ist in der Praxis begrenzt und liegt normalerweise bei 80%. Aus nicht geklärten Gründen war der Fehler mitunter deutlich höher. Da die Intensität der Einzelschußsignale schon sehr niedrig ist, erschwert eine statistische Schwankung der Lichtintensität die Signaloptimierung sehr und beeinflußt das Signal-zu-Rausch-Verhältnis einer Messung negativ. Damit die Messung nicht deutlich verlängert werden muß, kann die Diskriminierung auf die Laserenergien nicht sehr eng gehalten werden, wodurch ihre Funktion einer Entkopplung der Signalestatistik von der Energiestabilität der Laser nur eingeschränkt gewährleistet war (siehe auch Kapitel 4.2.2, Energiekontrolle).

Wie in Kapitel 5.2.2 (Spektrum des *trans*-Stilben*Xe-Clusters) erwähnt, liegt der Kine-

tikmessung ein Anteil resonanten Ein-Farben-REMPI-Signals des Anregungslasers zugrunde, was sich aufgrund der geringen Absorption des Clusters nicht vermeiden ließ. Dieses Ein-Farben-REMPI-Signal hat einen Anteil von $\frac{1}{3}$ des Gesamtsignals. Das hat auf die Messung folgenden Einfluß: der Zeitnullpunkt für die Flugzeit wird durch den Probelaser, durch den die Ionisation erfolgen soll, bestimmt. Dadurch, daß die Laser zeitlich gegeneinander verzögert sind, haben die unterschiedlich erzeugten Ionen unterschiedliche Flugstartzeiten, wobei die Diskrepanz der verschiedenen Flugstartzeiten über die Aufnahme der Kinetik durch die Zunahme der Verzögerung des Abfragelasers auf maximal 5 ns zunimmt. Damit treffen die Ionen des resonanten Ein-Farben-REMPI auf unterschiedlichen Massenkanälen auf (Massenauflösung der A/D-Wandlerkarte 2 ns), und können so das Signal verfälschen. Da aufgrund der Massenvielfalt der Xenonisotope ein großer Massenbereich integriert wird, wird diese Verzerrung hier keine Rolle spielen. Das resonante Ein-Farben-REMPI-Signal liegt somit als konstanter Offset unter der Kinetik des Zwei-Farben-REMPI-Signales und kann vernachlässigt werden. Allerdings ist anzunehmen, daß sich auf diesem Signal die Schwankungen der Lichtintensität besonders bemerkbar machen, da das resonante Ein-Farben-REMPI-Signal quadratisch von der Intensität des Anregungslaser abhängt, und damit das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zusätzlich negativ beeinflußt wird.

Das nicht-resonante Ein-Farben-REMPI-Signal des Abfragelasers ist kaum meßbar gewesen und beschränkte sich auf vereinzelte Einzelschußereignisse. (2-4 Ionenereignisse auf 512 Laserpulse) und kann damit vernachlässigt werden.

Eine starke Fokussierung des Anregungslasers wurde bewußt vermieden, um systematische Fehler durch Justageungenauigkeiten des Abfragelasers beim Weg über die Verzögerungsbühne ausgleichen zu können. Die Justageungenauigkeiten des Abfragelasers beim Weg über die Bühne äußern sich in einer räumlichen Verschiebung des Fokus des Abfragelasers am Ionisationsort. Wenn beide Laser die gleiche Fokusgröße haben, kommt es bei einer räumlichen Änderung der Position des Fokus eines Lasers sofort zu einer Verkleinerung des Überlapps und damit zu einer Veränderung des Ionisationsvolumens. Das würde die Abklingzeit einer Kinetik zu schnelleren Abklingzeiten verfälschen. Ist aber einer der Foki größer als der andere, und sind die räumlichen Verschiebungen der
Fokuslage klein gegenüber dem Größenunterschied, kann diese Fehlerquelle ausgeschlossen werden.

Die Veränderung der Laserleistung mit der Zeit kann zu großen systematischen Fehlern

führen. Quellen für eine Abnahme der Laserleistung sind z.B. leichte Änderungen des Strahlenganges des YLF-Pumplasers, die durch thermische Effekte bedingt sind oder durch leichte Resonatorlängenverstimmungen im Pumplaser, die ebenfalls thermisch bedingt sind. Dies hätte zur Folge, daß die Farbstofflaserjustage nicht mehr optimal wäre. Eine weitere Änderung kommt durch eine Verstimmung der optimalen Zeitsynchronisation zwischen YLF-und YAG-Pulsen zustande, die wahrscheinlich durch thermische Einflüsse auf die Synchronisationseinheit bedingt ist. Alle Veränderungen bewirken in der Praxis immer eine Verringerung der Laserleistung, womit eine dadurch verursachte Verfälschung zu einer Verringerung der Abklingkonstante führen würde. Dieses Problem wird vermieden, indem die Meßzeit möglichst kurz gehalten wird, wie es in Kapitel 4.6.2 (Aufnahme von Kinetiken), beschrieben ist, und dafür die Anzahl der Messungen erhöht wird, um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu verbessern.

Außerdem hat die Schwankung der Laserintensität einen starken Einfluß auf die Signalamplitude. Die Stabilität der Laserintensität war sehr unterschiedlich. Ein großes Problem, welches durch die Laser verursacht wurde, sind Intensitätsschwankungen aufgrund von Modeninstabilitäten. Meistens war die Mode des Anregungslasers räumlich sehr instabil. Die Ursache für diese Instabilitäten konnten nicht lokalisiert werden. Es wurde versucht, das Problem der Modenstabilität mit einem Teleskop zu umgehen, mit dessen Hilfe der kolineare Lichtstrahl des frequenzverdoppelten Anregungslasers leicht fokussiert wurde. Das hatte einerseits den Vorteil, daß über die Wahl von Linsen verschiedener Brennweiten die Fokusgröße und damit die Intensität geändert werden konnte, andererseits konnten die räumlichen Schwankungen des Anregungslasers vermieden werden, indem man sich in der Brennebene befand. In der Praxis hat das keine sichtbare Verbesserung gezeigt. Möglicherweise war die Reproduzierbarkeit der Brennebene nicht ausreichend.

Eine weitere Fehlerquelle sind Fragmentierungen von Clustern aufgrund der Überschußenergie, die je nach Zeitpunkt der Dissoziation aufgrund der zugeführten kinetischen Energie die Flugzeiten der ursprünglichen Clustermasse, die der Fragmente oder eine dazwischen liegende haben können. Entscheidend für eine Abschätzung ist die Verweilzeit der Ionen innerhalb der einzelnen elektrischen Felder. Die in Kapitel 4.4 (Flugzeit-Massenspektrometer) abgeleitete Verweilzeit im Ablenkungsfeld ist mit 100 ns kurz gegenüber der Verweilzeit von 1000 ns im Beschleunigungsfeld. Zerfällt der Cluster in der Ionenoptik vor dem Beschleunigungsfeld, werden die Massen der Fragmente beschleunigt und dort detektiert. Findet der Zerfall während der Beschleunigung statt, werden erst der Cluster und dann die leichteren Fragmente beschleunigt und die Fragmente

werden nach keiner für sie charakteristischen Flugzeit am Detektor auftreffen, sondern zeitlich zwischen dem Ausgangscluster und den Fragmenten. Findet die Dissoziation jedoch erst in der flugfreien Region des Flugzeit-Massenspektrometers statt, findet die Beschleunigung aufgrund der Ausgangsclustermasse statt und die Fluggeschwindigkeit der Teilchen ändert sich nicht mehr. Die Fragmente treffen auf der Ausgangsclustermasse ein. Ein Argument gegen eine Photodissoziierung des Clusters ist die Ladung, die der van-der-Waals-Cluster nach der Ionisation trägt. Die Ladung führt zu einer starken Stabilisierung des Clusters, da die Wechselwirkung in diesem Fall eine induzierte Dipol-ionische Wechselwirkung ist und die Bindungsenergie damit zunimmt. Die Fragmentierung erfordert demnach nach der Ionisation eine höhere Energie als im angeregten van-der-Waals-Cluster.

Da über den Zeitpunkt der Dissoziation hier keine Aussage gemacht werden kann, werden zur Fehlerreduktion Fragmentierungen experimentell vermieden. Einmal wird die Clusterpartnerkonzentration (die des Xenons), auf eine Clustergröße optimiert. Auch die Molekularstrahlbedingungen, wie Größe der Düsenöffnung, das zeitliche Detektionsfenster innerhalb eines Molekularstrahlpulses und der Stagnationsdruck können auf eine Clustergröße optimiert werden. Das Ziel ist dabei, eine Clusterbildung höherer Cluster zu vermeiden (siehe auch Kapitel 4.7, Darstellung der Cluster). Eine Fragmentierung des *trans*-Stilben*Xe-Clusters kann auch durch Optimierung der Abfragewellenlänge vermieden werden. Es wird daher davon ausgegangen, daß Fragmentierungen in den vorgestellten Messungen keine nennenswerte Fehlerquelle darstellen.

In den dargestellten Messungen sind ebenfalls Fehler zu beobachten, z.B. Unterschiede in den Werten des Offsets im Vorlauf einer Messung und nach Abklingen des Ionensignales. Ebenso sind trotz Mittelungen Abweichungen von den Residuen in der Basislinie zu sehen. Eine Reduktion der systematischen Abweichungen ist möglicherweise durch eine höhere Anzahl von Mittelungen zu erhalten. Mögliche Ursachen für solche Fehler wurden nicht gefunden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Stabilität der Laserintensität ein wichtiger Parameter ist, der sich nicht nur auf die Gesamtintensität, sondern auch auf die räumliche Verteilung innerhalb der Mode bezieht und sich nur sehr schwer ausgleichen läßt.

7 Diskussion

7.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

In Tabelle 7.1 werden die gemessenen Abklingzeiten des *trans*-Stilben*Xenon-Clusters als Geschwindigkeitskonstanten dargestellt. Der angegebene Fehler ist als maximaler Fehler bestimmt, wie es aus den Anpassungen zur Bestimmung des Fehlers (siehe Kapitel 5.3.2, Dynamiken des *trans*-Stilben*Xenon-Clusters und Kapitel 6, Ergebnisse) ersichtlich wird.

Anregungsenergie / cm^{-1} relativ zum 0_0^0-Übergang des *trans*-Stilben*Xenon-Clusters	Geschwindigkeits-konstante k / 10^9 s^{-1}
0	3.7 ± 0.8
22.6	3 ± 2
45.1	4 ± 2
199.5	3 ± 2
222.9	6 ± 2
246.2	2 ±1

Tabelle 7.1: Zusammenfassung der Geschwindigkeitskonstanten des *trans*-Stilben*Xenon-Clusters bei den verschiedenen Anregungsenergien.

7.2 Erklärungsansatz

In Abbildung 7.1 sind die Geschwindigkeitskonstanten logarithmisch in Abhängigkeit von der Überschußenergie E_{excess} relativ zum 0_0^0-Übergang des *trans*-Stilben*Xenon-Clusters aufgetragen. Bemerkenswert ist insbesondere die schnelle Abklingzeit des angeregten Clusters bereits im 0_0^0-Übergang gegenüber der Geschwindigkeitskonstanten des isolierten *trans*-Stilbens: In dem untersuchten Energiebereich ist die Geschwindigkeitskonstante des *trans*-Stilbens konstant und beträgt $k(E_{excess} = 0) = (3.77 \pm 0.01) \cdot 10^8$ s^{-1} [Schroeder 1997]. Die Beschleunigung beträgt also einen Faktor 9 ± 2 für den Cluster. Ein Lösungsmitteleffekt, der schon im 0_0^0-Übergang eine Beschleunigung um einen Faktor 10 erzeugt, ist bislang nicht beobachtet worden. Es zeigt sich keine signifikante Änderung der Geschwindigkeitskonstanten mit der Überschußenergie im Rahmen der Fehlerbreite. Die monoexponentielle Auswertung deutet darauf hin, daß es keine Konkurrenzmechanismen gibt, sondern daß die Depopulation des S_1-Zustandes über einen einzigen Mechanismus geschieht.

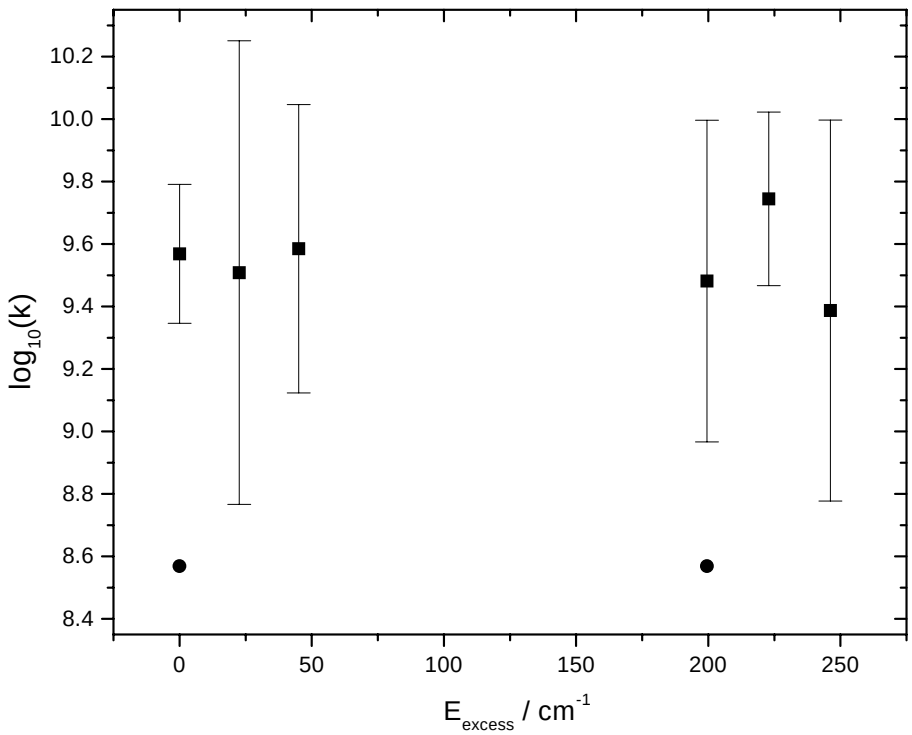


Abbildung 7.1: Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten *k(E)* in Abhängigkeit von der Überschußenergie E_{excess} des *trans*-Stilben*Xenon-Clusters (Quadrate) bzw. des isolierten *trans*-Stilbens (Kreise).

Ein Vergleich mit Geschwindigkeitskonstanten, die im 1:1 *trans*-Stilben*Hexan-Cluster gemessen wurden, zeigen deutliche Unterschiede: Die Geschwindigkeitskonstante des *trans*-Stilben*Hexan-Clusters beträgt $k(E_{excess} = 0) = (3.58 \pm 0.03) \cdot 10^8$ s^{-1} im 0_0^0-Übergang des Clusters [Lienau 1993] und steigt ab einer Anregungsenergie von ca. 900 cm^{-1} [Heikal 1995, Lienau 1997] an. Es zeigt sich also ein prinzipiell gleiches Verhalten wie im isolierten *trans*-Stilben, wie auch aus Abbildung 7.2 hervorgeht. Die geringfügigen Änderungen der Strahlungslebensdauer im 0_0^0-Übergang und die Beschleunigung der Geschwindigkeitskonstanten schon bei niedrigeren Überschußenergien lassen sich mit Hilfe von mikroskopischen Lösungsmitteleinflüssen erklären: Das erste Phänomen steht im Einklang mit einer Absenkung des 0_0^0-Übergangs im *trans*-Stilben-Hexan-Cluster gegenüber dem isolierten *trans*-Stilben um 396 cm^{-1}, die auf elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dem Clusterpartner und dem *trans*-Stilben zurückzuführen ist. Das zweite Phänomen wird als ein Einfluß des Clusterpartners auf die Potentialfläche entlang der Reaktionskoordinate angesehen, indem die Barrierenhöhe abgesenkt wird ($E_0 \approx 950$ cm^{-1}) [Lienau 1997]. Ein ähnliches Erklärungsmodell bietet sich für den *trans*-Stilben*Xenon-Cluster nicht an, da trotz einer Rotverschiebung des 0_0^0-Übergangs um 129.8 cm^{-1} gegenüber dem 0_0^0-Übergangs des isolierten *trans*-Stilbens eine Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante um den Faktor 10 zu beobachten ist.

Bei dem *trans*-Stilben*Xenon-Cluster ist zu berücksichtigen, daß das Xenon ein schweres Atom ist. Die Beschleunigung der Dynamik um den Faktor 9 im 0_0^0-Übergang des *trans*-Stilben*Xenon-Clusters gegenüber dem isolierten *trans*-Stilben kann aus dem Schweratomeffekt des Xenons abgeleitet werden. Das Xenonatom kann in anderen Molekülen eine Spin-Bahn-Kopplung induzieren oder verstärken. Ein Beispiel für den starken Einfluß des Xenons auf die Spin-Bahn-Kopplungskonstante eines Atoms haben bereits 1983 Lund und Mitarbeiter an einem Lithiumatom nachgewiesen. Dort nahm die Spin-Bahn-Kopplungskonstante eines Lithiumatoms in einer Edelgasmatrix im angeregten ^{2}P-Zustand von $\zeta = +0.23$ cm^{-1} im isolierten Lithiumatom über $\zeta = -16$ cm^{-1} in einer Argonmatrix und $\zeta = -70$ cm^{-1} in einer Kryptonmatrix nach $\zeta = -147$ cm^{-1} in einer Xenonmatrix zu.

Es zeigen sich also in Gegenwart eines Xenonatoms nicht nur Dispersionseffekte, sondern auch ein relativistischer Effekt im beobachteten System. Der Einfluß der Spin-Bahn-Wechselwirkung erhöht die Interaktion zwischen dem S_1-Zustand und dem energetisch nächstliegenden Triplettzustand und hebt das Verbot für diesen Übergang auf. Für diesen Prozess ist ebenfalls der Franck-Condon-Faktor F der beiden involvierten

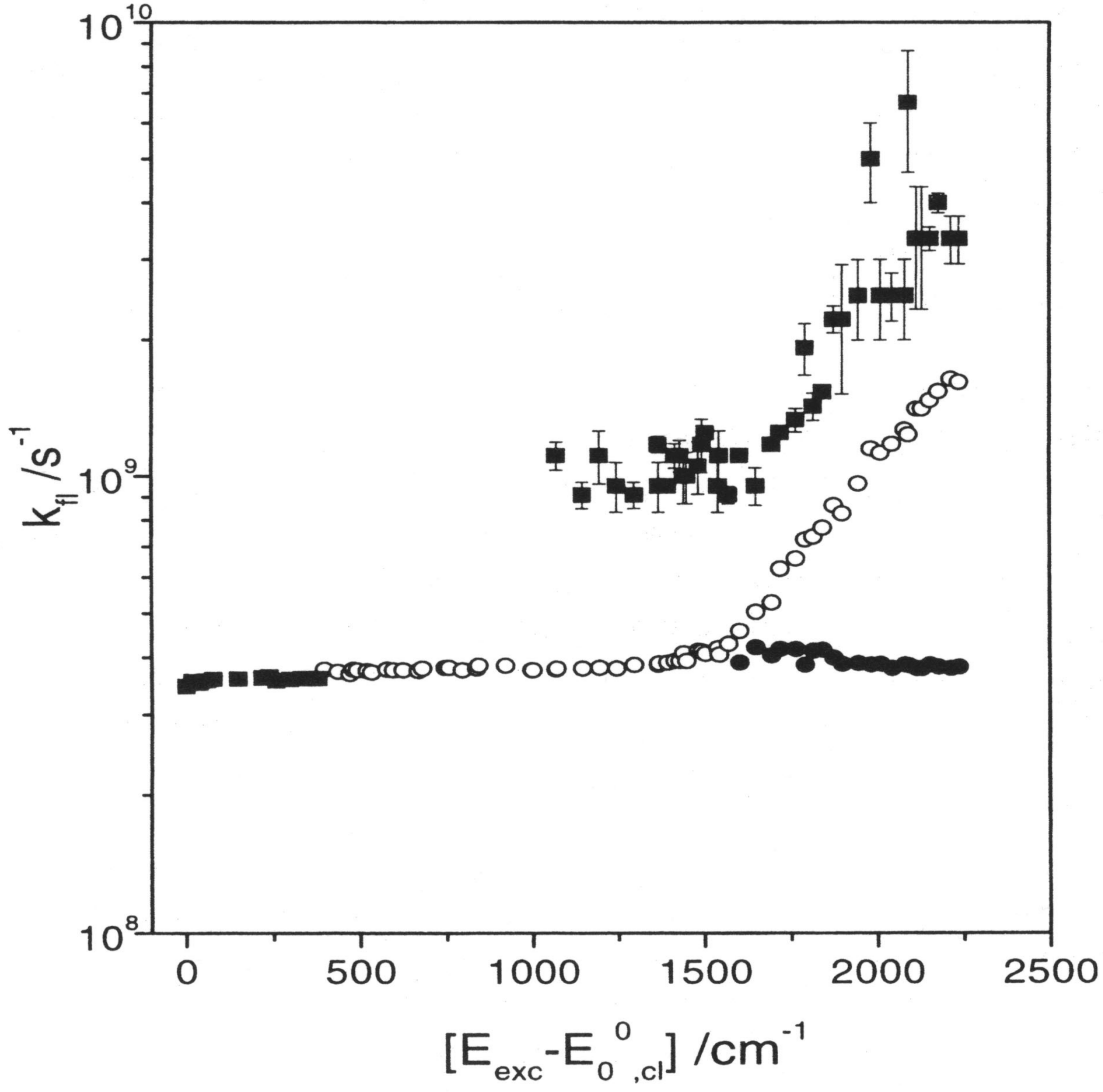


Abbildung 7.2: Darstellung der Fluoreszenzabklingraten *k(E)* in Abhängigkeit von der Überschußenergie E_{excess} des *trans*-Stilben*Hexan-Clusters (Quadrate). Die ungefüllten Kreise stellen die Fluoreszenzabklingraten des isolierten *trans*-Stilbens dar. Die gefüllten Kreise zeigen Fluoreszenzabklingraten des *trans*-Stilbens nach Zerfall des Komplexes [Lienau 1997]

vibronischen Zustände relevant. Aus Strahlungsprozessen wurde bei kalten Temperaturen ($\sim$ 77 K) für das Intersystem Crossing der allgemeine Ausdruck formuliert: $k_{ISC} = c \cdot C_{ISC} \cdot F_{ISC}$. c ist eine temperatur- und lösungsmittelabhängige Konstante. C_{ISC} beschreibt einen elektronischen Faktor, in den die induzierte Spin-Bahn-Kopplung eingeht, und F_{ISC} ist der Franck-Condon-Faktor für den Übergang. Für das isolierte *trans*-Stilben ist der Einfluß des Triplett-Zustandes im 0_0^0-Übergang ausgeschlossen worden (siehe Kapitel 3.1, Photophysik des *trans*-Stilbens).

Untersuchungen des internen Schweratomeffekts an Naphthalin durch Substitution eines H-Atoms gegen ein I-Atom zu 1-Iodnaphthalin offenbarten beide Effekte: Ein Ansteigen des Spin-Bahn-Hamiltonoperators $\widehat{H}_{S.B.}$ um eine Größenordnung und eine Verringerung der Energielücke zwischen den elektronischen π-Zuständen um $\sim$ 1700 cm^{-1} [Birks 1970]. Die Verschiebung der elektronischen Zustände könnte zu einem größeren Franck-Condon-Faktor führen. Schon seit Jahrzehnten ist Xenon als guter Fluoreszenzlöscher bekannt, was auf eine Zunahme der Intersystem Crossing Rate zurückzuführen ist [Birks 1973, Horrocks 1966].

Ähnliche Untersuchungen wurden an einem Anthrazenderivat durchgeführt: 9-Methylanthrazen [Tanaka 1996] wurde in einer Düsenstrahlexpansion mit Ar, Kr und Xe als Badgas mit der Laser-induzierten Fluoreszenz-Spektroskopie (*Laser-Induced Flourescence Spectroscopy*: LIF) untersucht. Es erfolgte Intersystem Crossing zwischen dem S_1- und dem T_2-Zustand. Es wird aber auch der Lösungsmitteleinfluß auf die energetische Lage des S_1-Zustandes deutlich, indem bei höheren Clustern keine Abnahme der Fluoreszenzlebensdauer zu beobachten war sondern wieder eine Zunahme. Das Phänomen wurde mit einer Erniedrigung der Energie des S_1-Zustandes erklärt, die stärker war als die Energieerniedrigung des T_2-Zustandes, so daß bei höheren Clustern der S_1-Zustand energetisch unter dem T_2-Zustand lag und ein Wechsel zwischen den beiden Zuständen energetisch nicht mehr möglich war.

Die deutliche Beschleunigung der Geschwindigkeitskonstante k im untersuchten *trans*-Stilben*Xenon-Cluster schon in 0_0^0-Übergang ist ein Hinweis darauf, daß durch die vom Xenon induzierte Spin-Bahn-Wechselwirkung im *trans*-Stilben der S_1-Zustand effzient durch Kopplung an einen Triplettzustand entvölkert wird. Bei der Erhöhung der Anregungsenergien zeigt sich keine weitere Beschleunigung. Wird von einem $T_1 \leftarrow S_1$-Übergang ausgegangen, ist eine Erklärung, daß der Übergang von dem vibratorisch aufgelöstem S_1-Zustand in einen Bereich des Triplettzustandes erfolgt, in dem die Zustandsdichte als ein Kontinuum betrachtet werden kann und der Franck-Condon-Faktor

daher eine unkritische Größe wird. Der Ursprung des T_1-Zustandes liegt *bei trans*-Stilben 17750 cm^{-1} über dem Ursprung des S_0-Zustandes [Birks 1970], die Energielücke beträgt also 14484 cm^{-1} und ist damit recht groß. Ein Übergang in den energetisch höherliegenden T_2-Zustand ist jedoch nicht auszuschließen. Unklar bleibt auch, inwiefern ein Solvateinfluß zu berücksichtigen ist.

Ein Vergleich mit den Geschwindigkeitskonstanten, die von *trans*-Stilben in flüssigem Xenon aufgenommen wurden, bietet sich an. Die Geschwindigkeitskonstante $k(p)$ von *trans*-Stilben wurde in überkritischem Xenon bei verschiedenen Drücken gemessen [Schroeder 1990]. Bei dem geringsten gemessenen Druck von $9.5 \cdot 10^6$ Pa ergibt sich eine Geschwindigkeitskonstante von $k(p) = 4.8 \cdot 10^{10}$ s^{-1}. Es zeigt sich eine leichte Abnahme der Geschwindigkeitskonstante auf $k(p) = 3.0 \cdot 10^{10}$ s^{-1} mit Zunahme des Drucks beim höchsten gemessenen Druck von $1.6 \cdot 10^{12}$ Pa. Die Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten mit dem Druck wird mit einsetzenden Reibungseffekten erklärt. Beim Vergleich der drei Geschwindigkeitskonstanten des isolierten *trans*-Stilbens: $k(E_{excess} = 0) = (3.77 \pm 0.01) \cdot 10^8$ s^{-1}, des *trans*-Stilben*Xenon-Clusters: $k(E_{excess} = 0) = (3.7 \pm 0.8) \cdot 10^9$ s^{-1} und der Geschwindigkeitskonstanten des *trans*-Stilbens in überkritischem Xenon: $k(p = 9.5 \cdot 10^6\, Pa) = 4.8 \cdot 10^{10}$ s^{-1} wird jeweils ein Anstieg um etwa den Faktor 10 beobachtet. Hier zeigt sich eine Übereinstimmung mit der Meinung [Hirayama 1988], daß sich der Schweratomeffekt additiv mit der Anzahl der externen Schweratome verhält, wie sich aus Untersuchungen an 9-Methoxyanthrazen in einer Düsenstrahlexpansion mit Xenon als Badgas ergibt. In diesen Untersuchungen wird eine Beschleunigung der Geschwindigkeitskonstanten im 9-Methoxyanthrazen*Xenon-Cluster auf $k(E_{excess} = 0) = (1.6 \pm 0.3) \cdot 10^8$ s^{-1} um den Faktor 4 im 0_0^0-Übergang in Relation zum isolierten Molekül ($k(E_{excess} = 0) = (4.22 \pm 0.2) \cdot 10^7$ s^{-1}) beobachtet. Im nächsthöheren 9-Methoxyanthrazen*$Xenon_2$-Cluster liegt die Geschwindigkeitskonstante deutlich über $k(E_{excess} = 0) = 3.3 \cdot 10^8$ s^{-1}. Additiv würde eine Geschwindigkeitskonstante von $k(E_{excess} = 0) = 6.7 \cdot 10^8$ s^{-1} erwartet. Ist die Zunahme der Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der Anzahl der Xenonatome so richtig verstanden, können Rückschlüsse auf die mittlere Besetzung des *trans*-Stilbens bei $9.5 \cdot 10^6$ Pa gemacht werden. Das bedeutet, daß bei diesem Druck im Mittel 1:2 *trans*-Stilben*Xenon-Cluster vorliegen.

Abschließend läßt sich zusammenfassen, daß die Effekte des Lösungsmittels nicht nur vielseitig sind, sondern auch von den besonderen Eigenschaften des Lösungsmittels abhängen, so daß spezielle Depopulationsmöglichkeiten entstehen können. In diesem

Fall verliert die ursprüngliche Reaktionskoordinate der Isomerisierung ihre Dominanz, und die Depopulation des S_1-Zustandes erfolgt schneller über einen strahlungslosen intramolekularen Prozess mit Multiplizitätswechsel in einen T-Zustand, der "traditionell" als Intersystem Crossing beschrieben wird.

7.3 Ausblick

Es zeigt sich, daß der *trans*-Stilben*Xenon-Cluster für die Untersuchung des Solvateffekts auf die *trans*-Stilben-Isomerisierungsreaktion mehrere Nachteile hat. Erstens hat der Vorteil der Polarisierbarkeit und damit der leichten Komplexierbarkeit des Xenons die nachteilige Konsequenz, daß der eigentlich interessante Prozess der Isomerisierung nicht mehr beobachtbar ist. Zweitens hat Xenon durch die hohe Anzahl an Isotopen und deren gleichmäßiges Vorkommen den weiteren Nachteil, daß sich das Signal über einen großen Massenbereich verteilt. Dies führt zu einem sehr schwer justierbaren Signal bestehend aus ionischen Einzelereignissen am Detektor und der Integration über einen großen Massenbereich bei der Auswertung, was zu Amplitudenverlusten führt. Spektroskopisch läßt sich das System möglicherweise nutzen, um Triplett-Spektroskopie zu betreiben.

Anhand des vielseitigen Materials von Untersuchungen des *trans*-Stilbens in Lösung lassen sich sicherlich bessere Clusterpartner zur Untersuchung dispersiver Lösungsmitteleinflüsse auf die Isomerisierungsreaktion finden. Es ergeben sich dann allerdings sofort experimentelle Schwierigkeiten, die beim *trans*-Stilben*Xenon-Cluster schon deutlich waren und von denen zu erwarten ist, daß sie mit weniger polarisierbaren Clusterpartnern deutlich größer werden. Das Problem bei den vorliegenden Experimenten ist das ungünstige Signal-zu-Rausch-Verhältnis, das aus vielerlei Gründen zustande kommt. Zwei sind insbesondere zu erwähnen: Um den Vorteil der Massenselektivität nutzen zu können, muß man mit der REMP-Ionisationsmethode arbeiten. Cluster haben den Nachteil, in geringen Konzentrationen aufzutreten. Aufgrund dieser ungünstigen Voraussetzung müssen weitere Verluste der Signalintensität unbedingt vermieden werden. Das heißt, es bedarf eines sehr stabilen Lasersystems, welches sehr gut reproduzierbare und gleichmäßige Strahlprofile aufweist. Dann könnten auch Messungen mit einer größeren Anzahl von Mittlungen durchgeführt werden, was das Signal-zu-Rausch-Verhältnis positiv beeinflussen würde. Ein weiterer Nachteil der die Grenzen des experimentellen

Aufbaus aufzeigt, ist die Tatsache, daß die Clusterkonzentration mit Zunahme der Clusterpartneranzahl kleiner werden wird. Es ist zu erwarten, daß sich der experimentelle Aufbau trotz des für clustergrößenspezifische Untersuchungen einmaligen Vorteils der Massenselektion aufgrund der angeführten Beschränkungen nicht durchsetzen wird. Von Vorteil ist der Aufbau eindeutig bei der Untersuchung schwach fluoreszierender Systeme, die sich in ausreichender Konzentration im angeregten Zustand darstellen lassen.

8 Anhang

8.1 Temperaturregelung des Verdopplerkristalls des YLF-Pumplasers

In Abbildung 8.1 ist der Schaltplan der Temperaturregelung für den Verdopplerkristall des YLF-Pumplasers dargestellt, dessen Phasenanpassung über die Temperatureinstellung erfolgt. Für den stabilen Betrieb ist es erforderlich, daß diese Temeraturregelung nicht von der Raumtemperatur beeinflußt wird. Die vorherige Temperaturregelung hat die Kristalltemperatur nicht ausreichend konstant halten können, was sich in deutlichen Intensitätsschwankungen im frequenzverdoppelten Laserlicht äußerte. Einige elektronische Änderungen waren nötig, um mit dieser Temperaturregelung eine Konstanz der Kristalltemperatur von 160 ± 1 °C bei Raumtemperaturschwankungen von mehr als 5 °C zu gewährleisten. Damit war ein stabiler Betrieb des YLF-Pumplasers möglich.

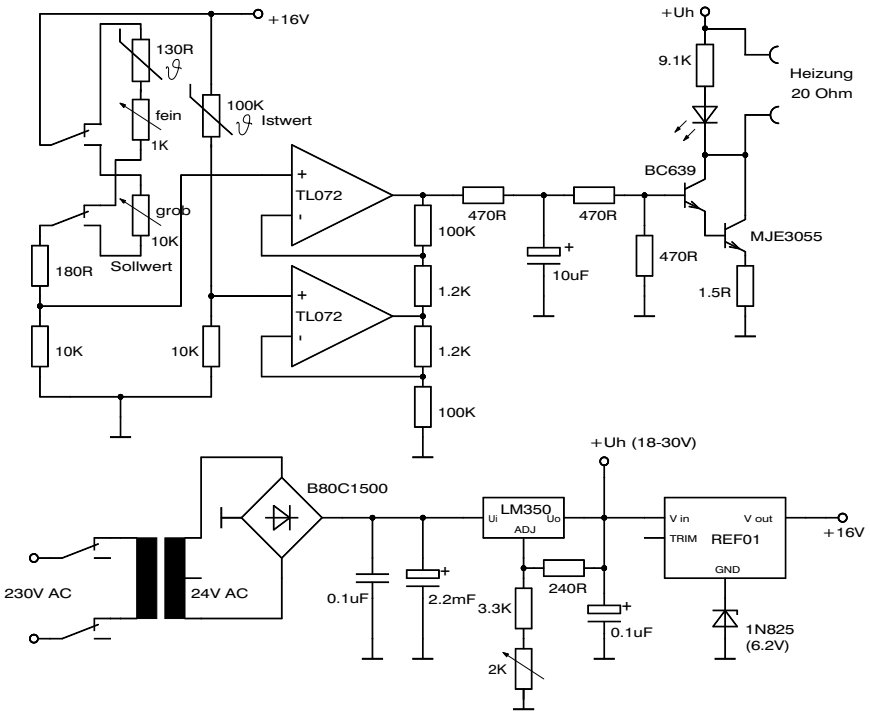


Abbildung 8.1: Schaltplan der Temperaturregelung.

8.2 Schaltplan der Brückenschaltung

Die Schaltung, mit der die Neonlampe in Kapitel 4.2.4 beschaltet wurde, um die spektrale Breite der Farbstofflaser auszumessen, ist in Abbildung 8.2 schematisch dargestellt.

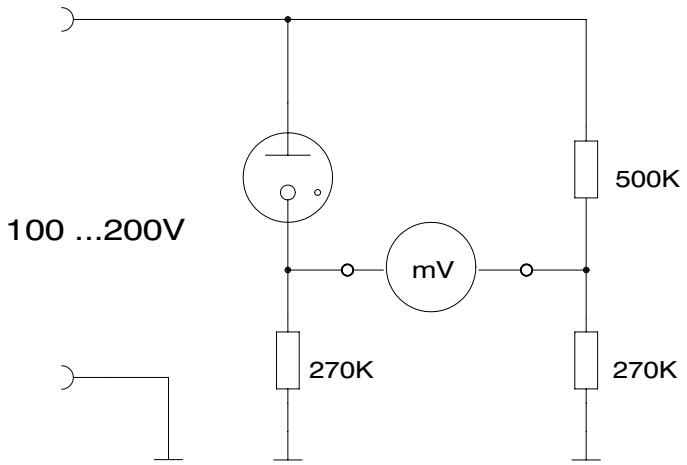


Abbildung 8.2: Schaltplan der Neonlampe

8.3 Beispieldateien des Meßprogramms

Es werden eine typische Meßdatei einer Kinetikmessung (Beispiel: k0479.fst) und eine .pd-Datei, die die relativen Werte der einzelnen Laserintensitäten enthält, gezeigt.

```
Programm  : FAST
Version   : 4.5
Datum     : 07.04.00
#
Art der Messung    : Kinetik
Name der Messung   : st
Nummer der Messung : 0479
#
Expansionsbedingungen
Substanz       : Stilben, +122/cm
Komplexpartner : -
Traegergas     : Helium
Hintergrunddruck Strahl : 10e-6 hPa
Vordruck                : 2000 hPa
Duesentemperatur        : 147 C
Substanztemperatur      : 100 C
#
Detektionsbedingungen
Hintergrunddruck Flugrohr : 2.0e-7 hPa
Vorspannung MCP           : 2000V=x+1018PAmp
Flugzeitbereich           : 1000 ns
Flugzeitaufloesung        : 2 ns
Trigger-Delay MCP         : 13700 ns
Abzugsspannung            : 275 V
Beschleunigungsspannung   : 1722 V
Ionenoptik x              : -60 V
Ionenoptik y              : 100 V
Ionenoptik Einzel         : 1394 V
Anzahl der Mittelungen    : 40
minimale Intensitaet Pump : 1.50 V
maximale Intensitaet Pump : 2.70 V
minimale Intensitaet Probe: 1.40 V
maximale Intensitaet Probe: 2.40 V
#
Startwert  :  -240.0 ps
Stoppwert  :  4605.3 ps
Inkrement  :  13 ps
Inkrementmodus        : exponentiell 1
Anzahl der Messpunkte : 102
#
Spalte 1 : Wellenlaenge Pump [nm]
Spalte 2 : Wellenlaenge Probe [nm]
Spalte 3 : mittlere Intensitaet Pump [V]
Spalte 4 : mittlere Intensitaet Probe [V]
Spalte 5 : Delay [steps]
Spalte 6 : Delay [ps]
Spalte 7 : Zeit [hh.nnnnn]
Spalte 8 : Datei des Massenspektrums
Spalte 9 : Datei der Laserimpulsstatistik
Spalte10 : Datei des normierten Massenspektrums (Sgn/I^2)
#
```

Abbildung 8.3: Kopf der Beispieldatei einer Meßaufnahme.

```
310.1400 315.0000 2.204 1.863 -1431 -240.0 14.60889 "ms0000.ms" "pd0000.pd" "ms0000.msi"
310.1400 315.0000 2.232 1.847 -1351 -227.0 14.61000 "ms0001.ms" "pd0001.pd" "ms0001.msi"
310.1400 315.0000 2.180 1.828 -1272 -214.0 14.61083 "ms0002.ms" "pd0002.pd" "ms0002.msi"
310.1400 315.0000 2.151 1.828 -1192 -201.0 14.61194 "ms0003.ms" "pd0003.pd" "ms0003.msi"
310.1400 315.0000 2.104 1.898 -1113 -188.0 14.61278 "ms0004.ms" "pd0004.pd" "ms0004.msi"
310.1400 315.0000 2.128 1.861 -1033 -175.0 14.61361 "ms0005.ms" "pd0005.pd" "ms0005.msi"
310.1400 315.0000 2.119 1.894  -954 -162.0 14.61472 "ms0006.ms" "pd0006.pd" "ms0006.msi"
310.1400 315.0000 2.172 1.898  -874 -149.0 14.61556 "ms0007.ms" "pd0007.pd" "ms0007.msi"
310.1400 315.0000 2.151 1.886  -795 -136.0 14.61667 "ms0008.ms" "pd0008.pd" "ms0008.msi"
310.1400 315.0000 2.168 1.923  -715 -123.0 14.61750 "ms0009.ms" "pd0009.pd" "ms0009.msi"
310.1400 315.0000 2.143 1.900  -636 -110.0 14.61833 "ms0010.ms" "pd0010.pd" "ms0010.msi"
310.1400 315.0000 2.208 1.902  -556  -97.0 14.61944 "ms0011.ms" "pd0011.pd" "ms0011.msi"
310.1400 315.0000 2.149 1.861  -477  -84.0 14.62028 "ms0012.ms" "pd0012.pd" "ms0012.msi"
310.1400 315.0000 2.138 1.875  -397  -71.0 14.62139 "ms0013.ms" "pd0013.pd" "ms0013.msi"
310.1400 315.0000 2.225 1.883  -318  -58.0 14.62222 "ms0014.ms" "pd0014.pd" "ms0014.msi"
310.1400 315.0000 2.189 1.894  -238  -45.0 14.62333 "ms0015.ms" "pd0015.pd" "ms0015.msi"
310.1400 315.0000 2.200 1.850  -159  -32.0 14.62417 "ms0016.ms" "pd0016.pd" "ms0016.msi"
310.1400 315.0000 2.213 1.865   -79  -19.0 14.62500 "ms0017.ms" "pd0017.pd" "ms0017.msi"
310.1400 315.0000 2.111 1.883     0   -6.0 14.62611 "ms0018.ms" "pd0018.pd" "ms0018.msi"
310.1400 315.0000 2.149 1.918    79   12.9 14.62694 "ms0019.ms" "pd0019.pd" "ms0019.msi"
310.1400 315.0000 2.148 1.916   161   26.3 14.62806 "ms0020.ms" "pd0020.pd" "ms0020.msi"
310.1400 315.0000 2.093 1.875   245   40.1 14.62889 "ms0021.ms" "pd0021.pd" "ms0021.msi"
310.1400 315.0000 2.098 1.883   332   54.3 14.62972 "ms0022.ms" "pd0022.pd" "ms0022.msi"
310.1400 315.0000 2.126 1.854   422   69.0 14.63083 "ms0023.ms" "pd0023.pd" "ms0023.msi"
310.1400 315.0000 2.062 1.893   514   84.0 14.63167 "ms0024.ms" "pd0024.pd" "ms0024.msi"
310.1400 315.0000 2.101 1.878   609   99.6 14.63278 "ms0025.ms" "pd0025.pd" "ms0025.msi"
310.1400 315.0000 2.233 1.904   707  115.6 14.63361 "ms0026.ms" "pd0026.pd" "ms0026.msi"
310.1400 315.0000 2.223 1.956   807  131.9 14.63472 "ms0027.ms" "pd0027.pd" "ms0027.msi"
310.1400 315.0000 2.152 1.984   911  148.9 14.63556 "ms0028.ms" "pd0028.pd" "ms0028.msi"
310.1400 315.0000 2.130 1.940  1018  166.4 14.63667 "ms0029.ms" "pd0029.pd" "ms0029.msi"
310.1400 315.0000 2.102 1.948  1128  184.4 14.63778 "ms0030.ms" "pd0030.pd" "ms0030.msi"
310.1400 315.0000 2.143 1.901  1241  202.9 14.63861 "ms0031.ms" "pd0031.pd" "ms0031.msi"
310.1400 315.0000 2.170 1.957  1358  222.0 14.63972 "ms0032.ms" "pd0032.pd" "ms0032.msi"
310.1400 315.0000 2.084 1.925  1478  241.6 14.64056 "ms0033.ms" "pd0033.pd" "ms0033.msi"
310.1400 315.0000 2.117 1.940  1602  261.9 14.64167 "ms0034.ms" "pd0034.pd" "ms0034.msi"
310.1400 315.0000 2.132 1.892  1730  282.8 14.64250 "ms0035.ms" "pd0035.pd" "ms0035.msi"
310.1400 315.0000 2.142 1.895  1861  304.3 14.64361 "ms0036.ms" "pd0036.pd" "ms0036.msi"
310.1400 315.0000 2.176 1.949  1997  326.5 14.64472 "ms0037.ms" "pd0037.pd" "ms0037.msi"
310.1400 315.0000 2.112 1.913  2136  349.2 14.64556 "ms0038.ms" "pd0038.pd" "ms0038.msi"
310.1400 315.0000 2.164 1.920  2280  372.8 14.64667 "ms0039.ms" "pd0039.pd" "ms0039.msi"
310.1400 315.0000 2.170 1.933  2428  397.0 14.64750 "ms0040.ms" "pd0040.pd" "ms0040.msi"
310.1400 315.0000 2.101 1.921  2580  421.8 14.64861 "ms0041.ms" "pd0041.pd" "ms0041.msi"
310.1400 315.0000 2.072 1.947  2737  447.5 14.64972 "ms0042.ms" "pd0042.pd" "ms0042.msi"
310.1400 315.0000 2.105 1.912  2898  473.8 14.65083 "ms0043.ms" "pd0043.pd" "ms0043.msi"
310.1400 315.0000 2.176 1.910  3065  501.1 14.65194 "ms0044.ms" "pd0044.pd" "ms0044.msi"
310.1400 315.0000 2.149 1.954  3236  529.1 14.65306 "ms0045.ms" "pd0045.pd" "ms0045.msi"
310.1400 315.0000 2.186 1.929  3413  558.0 14.65389 "ms0046.ms" "pd0046.pd" "ms0046.msi"
310.1400 315.0000 2.170 1.952  3595  587.8 14.65500 "ms0047.ms" "pd0047.pd" "ms0047.msi"
310.1400 315.0000 2.154 1.975  3782  618.3 14.65611 "ms0048.ms" "pd0048.pd" "ms0048.msi"
310.1400 315.0000 2.143 1.970  3975  649.9 14.65722 "ms0049.ms" "pd0049.pd" "ms0049.msi"
310.1400 315.0000 2.123 2.003  4174  682.4 14.65833 "ms0050.ms" "pd0050.pd" "ms0050.msi"
310.1400 315.0000 2.129 1.917  4379  715.9 14.65944 "ms0051.ms" "pd0051.pd" "ms0051.msi"
310.1400 315.0000 2.180 1.927  4590  750.4 14.66056 "ms0052.ms" "pd0052.pd" "ms0052.msi"
310.1400 315.0000 2.110 1.938  4807  785.9 14.66167 "ms0053.ms" "pd0053.pd" "ms0053.msi"
310.1400 315.0000 2.124 1.926  5031  822.5 14.66278 "ms0054.ms" "pd0054.pd" "ms0054.msi"
310.1400 315.0000 2.178 1.981  5261  860.1 14.66389 "ms0055.ms" "pd0055.pd" "ms0055.msi"
310.1400 315.0000 2.148 1.942  5499  899.1 14.66500 "ms0056.ms" "pd0056.pd" "ms0056.msi"
310.1400 315.0000 2.174 1.979  5743  939.0 14.66611 "ms0057.ms" "pd0057.pd" "ms0057.msi"
310.1400 315.0000 2.194 1.979  5995  980.2 14.66722 "ms0058.ms" "pd0058.pd" "ms0058.msi"
310.1400 315.0000 2.155 1.938  6254 1022.5 14.66861 "ms0059.ms" "pd0059.pd" "ms0059.msi"
310.1400 315.0000 2.238 1.986  6521 1066.2 14.66972 "ms0060.ms" "pd0060.pd" "ms0060.msi"
310.1400 315.0000 2.216 1.944  6797 1111.3 14.67083 "ms0061.ms" "pd0061.pd" "ms0061.msi"
310.1400 315.0000 2.198 1.920  7080 1157.5 14.67194 "ms0062.ms" "pd0062.pd" "ms0062.msi"
```

Abbildung 8.4: Beispieldatei einer Meßaufnahme.

```
310.1400 315.0000 2.098 1.977  7372 1205.3 14.67333 "ms0063.ms" "pd0063.pd" "ms0063.msi"
310.1400 315.0000 2.182 1.944  7673 1254.5 14.67444 "ms0064.ms" "pd0064.pd" "ms0064.msi"
310.1400 315.0000 2.102 1.929  7982 1305.0 14.67583 "ms0065.ms" "pd0065.pd" "ms0065.msi"
310.1400 315.0000 2.177 1.977  8301 1357.2 14.67694 "ms0066.ms" "pd0066.pd" "ms0066.msi"
310.1400 315.0000 2.123 1.946  8630 1411.0 14.67806 "ms0067.ms" "pd0067.pd" "ms0067.msi"
310.1400 315.0000 2.147 1.917  8968 1466.2 14.67944 "ms0068.ms" "pd0068.pd" "ms0068.msi"
310.1400 315.0000 2.131 2.014  9317 1523.3 14.68056 "ms0069.ms" "pd0069.pd" "ms0069.msi"
310.1400 315.0000 2.087 1.972  9676 1582.0 14.68194 "ms0070.ms" "pd0070.pd" "ms0070.msi"
310.1400 315.0000 2.138 1.959 10046 1642.5 14.68333 "ms0071.ms" "pd0071.pd" "ms0071.msi"
310.1400 315.0000 2.143 1.931 10427 1704.8 14.68444 "ms0072.ms" "pd0072.pd" "ms0072.msi"
310.1400 315.0000 2.139 1.941 10819 1768.9 14.68583 "ms0073.ms" "pd0073.pd" "ms0073.msi"
310.1400 315.0000 2.140 1.963 11223 1834.9 14.68722 "ms0074.ms" "pd0074.pd" "ms0074.msi"
310.1400 315.0000 2.157 1.894 11639 1902.9 14.68861 "ms0075.ms" "pd0075.pd" "ms0075.msi"
310.1400 315.0000 2.120 1.931 12068 1973.1 14.68972 "ms0076.ms" "pd0076.pd" "ms0076.msi"
310.1400 315.0000 2.160 1.920 12510 2045.3 14.69139 "ms0077.ms" "pd0077.pd" "ms0077.msi"
310.1400 315.0000 2.112 1.922 12964 2119.5 14.69278 "ms0078.ms" "pd0078.pd" "ms0078.msi"
310.1400 315.0000 2.132 1.911 13433 2196.2 14.69417 "ms0079.ms" "pd0079.pd" "ms0079.msi"
310.1400 315.0000 2.138 1.957 13915 2275.0 14.69556 "ms0080.ms" "pd0080.pd" "ms0080.msi"
310.1400 315.0000 2.167 1.924 14412 2356.3 14.69694 "ms0081.ms" "pd0081.pd" "ms0081.msi"
310.1400 315.0000 2.098 1.919 14924 2440.0 14.69833 "ms0082.ms" "pd0082.pd" "ms0082.msi"
310.1400 315.0000 2.185 1.931 15452 2526.3 14.69972 "ms0083.ms" "pd0083.pd" "ms0083.msi"
310.1400 315.0000 2.173 1.887 15995 2615.1 14.70139 "ms0084.ms" "pd0084.pd" "ms0084.msi"
310.1400 315.0000 2.109 1.965 16554 2706.5 14.70278 "ms0085.ms" "pd0085.pd" "ms0085.msi"
310.1400 315.0000 2.082 1.894 17130 2800.7 14.70444 "ms0086.ms" "pd0086.pd" "ms0086.msi"
310.1400 315.0000 2.126 1.869 17724 2897.8 14.70583 "ms0087.ms" "pd0087.pd" "ms0087.msi"
310.1400 315.0000 2.143 1.874 18335 2997.7 14.70750 "ms0088.ms" "pd0088.pd" "ms0088.msi"
310.1400 315.0000 2.121 1.860 18964 3100.5 14.70917 "ms0089.ms" "pd0089.pd" "ms0089.msi"
310.1400 315.0000 2.089 1.807 19613 3206.6 14.71083 "ms0090.ms" "pd0090.pd" "ms0090.msi"
310.1400 315.0000 2.215 1.875 20281 3315.8 14.71222 "ms0091.ms" "pd0091.pd" "ms0091.msi"
310.1400 315.0000 2.090 1.863 20969 3428.3 14.71389 "ms0092.ms" "pd0092.pd" "ms0092.msi"
310.1400 315.0000 2.216 1.857 21677 3544.1 14.71583 "ms0093.ms" "pd0093.pd" "ms0093.msi"
310.1400 315.0000 2.174 1.831 22407 3663.4 14.71750 "ms0094.ms" "pd0094.pd" "ms0094.msi"
310.1400 315.0000 2.047 1.795 23159 3786.4 14.71917 "ms0095.ms" "pd0095.pd" "ms0095.msi"
310.1400 315.0000 2.187 1.794 23933 3912.9 14.72083 "ms0096.ms" "pd0096.pd" "ms0096.msi"
310.1400 315.0000 2.190 1.792 24731 4043.4 14.72278 "ms0097.ms" "pd0097.pd" "ms0097.msi"
310.1400 315.0000 2.193 1.768 25552 4177.6 14.72444 "ms0098.ms" "pd0098.pd" "ms0098.msi"
310.1400 315.0000 2.154 1.790 26398 4315.9 14.72639 "ms0099.ms" "pd0099.pd" "ms0099.msi"
310.1400 315.0000 2.196 1.754 27270 4458.5 14.72833 "ms0100.ms" "pd0100.pd" "ms0100.msi"
310.1400 315.0000 2.154 1.740 28167 4605.2 14.73000 "ms0101.ms" "pd0101.pd" "ms0101.msi"
```

Abbildung 8.5: Beispieldatei einer Meßaufnahme.

```
Programm  : FAST
Version   : 4.5
Datum     : 07.04.00
#
Art der Messung    : Laserpulsstatistik
Name der Messung   : st
Nummer der Messung : 0479
#
mittlere Intensitaet Pump alle Versuche [V]  : 2.204
mittlere Intensitaet Probe alle Versuche [V] : 1.859
Standardabweichung Pump  alle Versuche [V] :  0.25
Standardabweichung Probe alle Versuche [V] :  0.16
mittlere Intensitaet Pump  diskriminiert [V] : 2.204
mittlere Intensitaet Probe diskriminiert [V] : 1.863
Standardabweichung Pump  diskriminiert [V] :  0.20
Standardabweichung Probe diskriminiert [V] :  0.16
Anzahl der Messpunkte : 41
#
Spalte 1 : Pump-Photodiode [V]
Spalte 2 : Probe-Photodiode [V]
#
 1.801  1.595
 2.682  1.891
 2.214  2.029
 2.401  1.945
 2.368  1.802
 2.457  1.896
 2.239  1.705
 2.278  1.652
 1.223  1.678
 2.069  1.873
 2.386  1.691
 2.020  2.017
 2.083  1.836
 2.240  2.123
 2.183  1.702
 2.336  1.860
 2.228  1.838
 2.065  1.918
 2.211  1.713
 1.930  2.003
 2.114  2.083
 2.445  1.974
 1.953  1.594
 2.090  1.855
 2.278  2.013
 1.880  1.666
 2.051  1.624
 1.982  1.682
 2.300  2.108
 2.035  1.991
 1.875  2.067
 2.407  2.090
 2.402  2.001
 2.207  1.846
 2.445  1.829
 2.528  1.981
 2.012  1.951
 2.479  1.763
 2.308  1.797
 2.104  1.531
 2.090  2.006
```

Abbildung 8.6: Beispieldatei der einzelnen Laserwerte.

9 Literatur

Amirav A., Jortner J.

Chem. Phys. Lett. 95 (1983), 295

Amirav A., Jortner J.

J. Chem. Phys. 75 (1981), 2489

Ashfold M. N. R., Howe J. D.

Annu. Rev. Phys. Chem. 45 (1994), 57

Atkins P. W.

Molecular Quantum Mechanics, Second Edition, Oxford UniversityPress, 1983

Bacic Z., Miller R. E.

J. Phys. Chem. 100 (1996), 12945

Baskin J.S., Semmes D. H., Zewail A. H.

J. Chem. Phys 85 (1986), 7488

Bellahn U.

Diplomarbeit 1996

Birks J. B.

Photophysics of Aromatic Molekules, Wiley-Interscience, 1970

Birks J. B.

Organic Molekular Photophysics, Volume 1, John Wiley &Sons, 1973

Birks J. B.

Organic Molekular Photophysics, Volume 2, John Wiley &Sons, 1975

Champagne B.B., Pfanstiel J.F., Plusquellic D. F., Pratt D.W., vanHerpen W. M., Meerts W. L.

J. Phys. Chem. 94 (1990), 6

DeHaan D. O., Holton A. L, Zwier T. S.

J. Chem. Phys. 90 (1989), 3952

Demtröder W.

Laserspektroskopie, Springer-Verlag, 1991

Demtröder W., Foth H.-J.

Phys. Bl. 43 (1987), 7

Felker P. M., Zewail A. H.

Chem. Phys. Lett. 94 (1983), 454

Felker P. M., Zewail A. H.

J. Phys. Chem. 89 (1985), 5402

Gershinsky G., Pollak E.

Chem. Phys. 105 (1996), 4388

Goldsmith J. E. M., Lawlwe J. E.

Comtemp. Physics 22 (1981), 235

Harde H.,Burggraf H.

Optics Communications 38 (1981), 211

Heikal A. A., ChongS. H., Baskin L. S., Zewail A. H.

Chem. Phys. Lett.242 (1995), 380

Heikal A., Banares L., Semmes D. H., Zewail A. H.

Chem. Phys. 157 (1991), 231

Hirayama S., Tanaka F., Shobatake K.

Chem. Phys. Lett. 153 (1988), 112

Johnson P. M., Otis C. E.

Annu. Rev. Phys. Chem. 32 (1981), 139

Khundkar L. R., Marcus R. A., Zewail A. H.

J. Phys. Chem. 87 (1983), 2473

King D. S., Schenck P. K.

Laserfokus 14 (1978), 50

Klöppel-Riech M.

Dissertation 2000, Göttingen

Kopecky J.

Organic Photochemistry, VCH 1992

Landold-Börnstein

6II, 2a (1960)

Levine I. N.

Quantum Chemistry, Fourth Edition, Prenticen Hall, 1991

Linau, Ch.

Dissertation 1991, Göttingen

Lienau C., Heikal A. A., Zewail A. H.

Chem. Phys. 175 (1993), 171

Linau C.,Schroeder J., Troe J., Wack K.

Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 101, 614-624 (1997) No.3

Maier J. P., Turner D. W.

J. Chem. Soc. Faraday Transaction II, 69 (1973), 196

Majors T. J., Even U., Jortner J.

J. Chem. Phys. 81 (1984), 2330

Maneke G., Schroeder J., Troe J., Voß F.

Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 89 (1985), 896

Marcus R. A.

Chem. Phys. Lett. 244 (1995), 10

McLynn S.P., Azumi T., Kasha M.

J. Chem. Phys. 40 (1964), 507

Mohrschladt R., Schroeder J., Schwarzer D., Troe J., Vöhringer P.

J.Chem. Phys. 101 (1994), 7566

Nesbitt D. J., Field R. W.

J. Phys. Chem. 100 (1996), 12735

Nordholm S.

Chem. Phys. 137 (1989), 109

Nörenberg R.

Dissertation 1996, Göttingen

Orlandi G., Palmieri P., Poggi G.

J. Am. Chem. Soc. 101 (1979), 3495

Orlandi G., Siebrand W.

Chem. Phys. Lett. 30 (1975), 352

Rabinovich S., Agmon N.

Chem. Phys. Lett. 182 (1991), 336

Reichardt C.

Solvents and Solvent Effekts in Organic Chemistry, VCH, 1988

Richards W. G., Trivedi H. P., Cooper D. L.

Spin-orbit coupling in molecules,Clarendon Press, 1981

Rothenberger G., Negus D. K., Hochstrasser R.M.

J. Chem. Phys. 79 (1983), 5360

Scherer N. F., Sheparski J. F., Zewail A.H.

J. Chem. Phys. 81 (1984), 2181

Schroeder J., Schwarzer D., Troe J., Voß F.

J. Chem. Phys. 93 (1990), 2393

Schroeder J., Troe J.

Reaction Dynamics in Clusters and Condensed Phases,J. Jortner et al.(eds.), 1994,

Kluver Academic Publishers, 361

Schroeder J., Troe J., Vöhringer P.

Chem. Phys. Lett. 203 (1993), 255

Schwarzer D.

Dissertation 1989, Göttingen

Scoles G.

Atomic and Molecular Beam Methods, Oxford University Press,NY, 1988

Seidner L., Domcke W.

Chem. Phys. 186 (1994), 27

Semmes D. H. , Spencer Baskin J., Zewail A.H.

J. Am. Chem. Soc. 109 (1987), 410

Semmes D. H., Spencer Baskin J., Zewail A.H.

J. Chem. Phys 92 (1990), 3359

Shalev E., Jortner J.

Chem. Phys. Lett. 178 (1991), 31

Shepanski J. F., KeelanB. W., Zewail A.H.

Chem. Phys. Lett. 103 (1983), 9

Spangler L. H., van Zee R., Zwier T. S.

J. Phys. Chem. 91 (1987), 2782

Steinel T.

Dissertation 2000

Steinfeld

Molekules and Radiation, Second Edition, The MIT Press, 1993

Syage A., Lambert W. R., FelknerP. M., Zewail A. H., Hochstrasser R.M.

Chem. Phys. Lett. 88 (1982), 266

Syage J. A., FelknerP. M., Zewail A. H.

J. Chem. Phys. 81 (1984), 4685

Syage J. A., Felkner P. M., Zewail A. H.

J. Chem. Phys. 81 (1984), 4706

Takahashi M., Kimura K.

J. Phys. Chem. 99 (1995), 1628

Tanaka F., Tanaka Y., Hirayama S., Kono M., Shobatake K.

Chem. Phys.Lett. 252 (1996), 258

Tavan P., Schulten K.

Chem. Phys. Lett. 56 (1978), 200

Tejeda G., Maté B., Fernández-Sánchez J. M., Montero S.

Phys. Rew.Lett. 76 (1996), 34

Troe J.

Chem. Phys. Lett. 114 (1985), 241

Troe J., Weitzel K.-M.

J. Chem. Phys. 88 (1988), 7030

Waldeck H.

Chem. Rev. 91 (1991), 415

Warshel A. J.

Chem. Phys. 62 (1975), 214

Wayne R. W.

Photochemistry, Butterworths, 1970

Weiss R. M., Warshel A.

J. Am. Chem. Soc. 101 (1979), 6131

Wiley W. C., McLaren L. H.

Rev. Sci. Inst. 26 (1955), 1150

Wolf K. L., Weghofer H.

Z. physik. Chemie B, 39 (1938), 194-198

Yariv A.

Quantum Electronics, Third Edition, John Wiley & Sons, 1988

Zwier T.

J. Chem. Phys. 90 (1989), 3967

Zwier T. S., Carrasquillo E., Levy D. H.

J. Chem. Phys. 78 (1983), 5493

Zwier T. S.

J. Chem. Phys. 90 19(1989), 3967

Danksagung

Mein Dank gilt:

Herrn Professor Dr. J. Troe für die Themenstellung und Förderung dieser Arbeit,

Herrn Professor Dr. J. Schroeder für sein großes Interesse und die gute Betreuung,

Herrn Privatdozent Dr. D. Schwarzer für viele technische Diskussionen und Hinweise,

Dr. M. Klöppel-Riech für die gute Zusammenarbeit im Labor und die vielen anregenden Diskussionen im praktischen und theoretischen Bereich,

Herrn H. Meyer für die Unterstützung bei allen elektronischen Themen, der Ausarbeitung des Meßprogramms und der bereitwilligen Hilfe beim Herstellen vieler Bilder,

meinen Kollegen Dr. C. Hanisch, Dipl.-Chem. P. Kutne, Dipl.-Chem. C. Schröder für das gute Klima in der Arbeitsgruppe und meinen Kollegen von der Abteilung Prof. Dr. J. Troe an der Georg-August-Universität, insbesondere Dipl.-Phys. M. Kling, Dipl.-Chem. T. Steinel, Dr. D. Ernst und Dipl.-Chem. L. Rupp für viele Anregungen und viel Spaß. Ebenso möchte ich Dipl.-Phys. M. Kling und Dr. J. Dyckmanns für die prompten und sorgfältigen Korrekturarbeiten danken.

Weiterhin gilt mein Dank allen Mitarbeitern der Abteilung für Spektroskopie, besonders den Herren M. Schmidt und B. Wallmann und ihren Mitarbeitern in den Werkstätten, die immer hilfsbereit und hilfreich bei der Lösung technischer Probleme waren.

Ganz besonderen Dank möchte ich meiner Familie und meinen FreundInnen für die übergreifende Unterstützung aussprechen.

Lebenslauf

Ich wurde am 16.11.1970 in Berlin als deutsche Staatsbürgerin geboren. Nach Abschluß des Besuchs der Clemens-von-Brentano-Grundschule und der Orientierungsstufe an der Kronachschule zog ich nach Wolfenüttel. Dort besuchte ich das Gymnasium Große Schule am Rosenwall und beendete meine Schulkarriere im Mai 1990 mit der allgemeinen Hochschulreife.

Im Oktober 1990 begann ich das Chemiestudium an der Georg-August-Universität in Göttingen. Im Februar 1994 legte ich das Vordiplom am Fachbereich Chemie ab. Vom September 1994 bis Juni 1995 studierte ich in Sheffield, England und begann Anfang 1996 meine Diplomarbeit unter Leitung von Professor Dr. J. Troe über das Thema: Spektroskopie und Dynamik von *trans*-Stilben-Komplexen in einer Düsenstrahlexpansion. Im Februar 1997 bestand ich die Diplomprüfung. Im Anschluß beschäftigte ich mich mit weiteren Aspekten der Dynamik von van-der-Waals-Clustern im Düsenstrahl. Als Ergebnis dieser Tätigkeit entstand die vorliegende Arbeit.