IR-anregungsmodulierte Photoionisationsspektroskopie an natriumdotierten Wasserclustern

Dissertation
zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades
„Doctor rerum naturalium“
der Georg-August-Universität Göttingen

im Promotionsprogramm Chemie
der Georg-August University School of Science (GAUSS)

vorgelegt von
Florian Zurheide
aus Herford

Göttingen, 2021

Betreuungsausschuss

Prof. Dr. Thomas Zeuch

Abteilung Physikalische Chemie II, Institut für Physikalische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. Burkhard Geil

Abteilung Biophysikalische Chemie, Institut für Physikalische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen

Mitglieder der Prüfungskommission

Referent: Prof. Dr. Thomas Zeuch

Abteilung Physikalische Chemie II, Institut für Physikalische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen

Korreferent: Prof. Dr. Dietmar Stalke

Abteilung Anorganische Chemie I, Institut für Anorganische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission

Prof. Dr. Burkhard Geil

Abteilung Biophysikalische Chemie, Institut für Physikalische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen

Dr. Tim Schäfer

Abteilung Physikalische Chemie I, Institut für Physikalische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. Phillipp Vana

Abteilung Makromolekulare Chemie, Institut für Physikalische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. Thomas Waitz

Abteilung Fachdidaktik Chemie, Institut für Anorganische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen

Tag der mündlichen Prüfung: 25. März 2021

*„Das Prinzip aller Dinge ist Wasser;
aus Wasser ist alles,
und ins Wasser kehrt alles zurück.“*

– Thales von Milet –

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Wissenschaftlicher Kontext	7
2.1. Cluster als Bindeglied zwischen Gasphase und kondensierter Materie	8
2.2. Phasenänderungen in begrenzten Systemen	11
2.2.1. Der Beitrag der Phasengrenzflächen zur freien Enthalpie	12
2.2.2. Statistische Beschreibung von Phasenänderungen	20
2.3. Wasser und Wassercluster	26
2.3.1. Struktur und Eigenschaften des Wassermoleküls	26
2.3.2. Wechselwirkungen zwischen Wassermolekülen	26
2.3.3. Kristallisation in wässrigen Nanotröpfchen	27
2.3.4. Eis I	29
2.3.5. Bisherige Studien an ungeladenen Wasserclustern	31
3. Erzeugung und IR-spektroskopische Untersuchung natriumdotierter Wassercluster	41
3.1. Erzeugung ladungsfreier Wassercluster in adiabatischen Überschallexpansionen	41
3.1.1. Das Strömungsfeld	42
3.1.2. Umwandlung thermischer Energie in kinetische Energie	44
3.1.3. Kondensationsprozesse in freien Expansionen	47
3.1.4. Die Größenverteilung der gebildeten Partikel	49
3.1.5. Einfluss der Expansionsparameter auf die Kühlraten	52
3.2. Größenselektion und IR-Spektroskopie	54
3.2.1. Natriumdotierung	55
3.2.2. Photoionisation	59
3.2.3. Wirkungsspektroskopie mittels IR-Anregung	65
3.2.4. Flugzeitbasierte Massenselektion	74
3.2.5. Detektion	77
4. Versuchsaufbau und experimentelle Methoden	79
4.1. Übersicht	79
4.2. Molekularstrahlquelle	80
4.3. Pickup-Zelle	82
4.4. Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer	83
4.4.1. Aufbau der Ionenquelle	84
4.4.2. Aufbau des Reflektrons	85
4.4.3. Aufbau der Detektoreinheit	86
4.5. Vakuumsystem	88
4.5.1. Aufbau des Vakuumsystems	88

4.5.2.	Vakuumpumpen	88
4.5.3.	Druckmessung	90
4.5.4.	Betriebsparameter	90
4.6.	Infrarot-Lasersystem	92
4.6.1.	Nd:YAG-Pumplaser Powerlite Precision II 8000	92
4.6.2.	Seeding-Laser	94
4.6.3.	OPO/OPA-System	96
4.7.	UV/VIS-Lasersystem	100
4.7.1.	Nd:YAG-Pumplaser Powerlite 9010	100
4.7.2.	Farbstofflaser Cobra-Stretch	102
4.7.3.	Relay Imaging Teleskop	105
4.8.	Steuerung des Messablaufs	106
4.8.1.	Synchronisation der Lasersysteme und des Massenspektrometers . .	107
4.8.2.	Automatisierung des Messablaufs	112
5.	Datenverarbeitung	119
5.1.	Erhebung und Speicherung von Rohdaten	119
5.2.	Automatisierte Datenauswertung	120
5.2.1.	Bedienung der Auswertungssoftware	121
5.2.2.	Funktionsweise des Algorithmus	123
6.	Ergebnisse und Diskussion	135
6.1.	Wahl und Beschreibung der Expansionsbedingungen	136
6.1.1.	Clustererzeugung unter optimalen Kristallisationsbedingungen . . .	137
6.1.2.	Unterdrückung der Kristallisation	140
6.2.	Die gebundene OH-Streckschwingung als Kriterium der Phasenänderung .	141
6.3.	Der Einfluss der Kristallisation auf die Bande der freien OH-Oszillatoren .	145
7.	Zusammenfassung	159
8.	Ausblick	161
A.	Experimentelle Parameter der vorgestellten Messungen	I
B.	Liste verwendeter Chemikalien	III
C.	Schaltplan der Triggerbox	V
D.	Quelltext zur Automatisierung	VII
E.	Auswertungsskript	XXIII
	Liste der verwendeten Symbole	LIII
	Abkürzungsverzeichnis	LIX
	Literaturverzeichnis	LXXIII

1. Einleitung

H₂O – Trotz seines einfachen molekularen Aufbaus ist Wasser eine hochkomplexe Substanz, die eine Vielzahl ungewöhnlicher Eigenschaften besitzt. Das Verhalten flüssigen Wassers weicht in vielen Aspekten von dem anderer Flüssigkeiten ab^[1]: So nimmt die Dichte flüssigen Wassers bei Temperaturen unterhalb von 4°C bei weiterer Abkühlung zu; auf Druckerhöhung reagiert Wasser mit einer Abnahme der Viskosität und einer steigenden Diffusionskonstante^[1–4]. Dieses außergewöhnliche Verhalten des Wassers als Flüssigkeit sowie seine Fähigkeit, mannigfaltige Eismodifikationen auszubilden^[1,5] sind nicht allein aus den Eigenschaften eines isolierten Wassermoleküls heraus erklärbar. Sie entspringen vielmehr den Wechselwirkungen, die in der kondensierten Phase zwischen einer großen Zahl interagierender Moleküle auftreten – genauer gesagt, aus ihrer Fähigkeit, ein ausgedehntes Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, dessen Topologie sich in der flüssigen Phase innerhalb von Pikosekunden verändert^[2,3].

In der Biosphäre spielt Wasser eine Schlüsselrolle als ubiquitäres Lösungsmittel, als vielfältiger Reaktionspartner und -promotor in der belebten^[6] und unbelebten^[7] Natur, als Hauptbestandteil von Wolken und allgegenwärtiger Akteur in den vielfältigen chemischen und physikalischen Prozessen, die ursächlich für unser Wetter^[8,9] und unser Klima sind^[7]. Die ungewöhnlichen thermodynamischen Eigenschaften des Wassers sind z. B. verantwortlich dafür, dass Gewässer von der Oberfläche und nicht vom Grund her gefrieren und für die Zirkulation der Ozeane, die ebenfalls einen großen Einfluss auf das lokale und globale Klimageschehen ausübt^[1].

In der Atmosphäre können sich Eispartikel durch heterogene^[10] und homogene^[11] Nukleation innerhalb bereits bestehender, flüssiger Aerosole bilden, deren Tröpfchen Größen im Nanometerbereich besitzen und die variierende Mischungen von Schwefelsäure, Salpetersäure, Ammoniak und Wasser sowie eine große Zahl organischer Verbindungen enthalten können^[12]. Diese Partikel sind in der Lage, auf ihrer Oberfläche andere Moleküle zu adsorbieren und zu akkumulieren^[13,14], sie zu aktivieren^[15], chemische Reaktionen zu begünstigen und teilweise sogar aktiv zu katalysieren^[16].

Bei der experimentellen Charakterisierung atmosphärischer Aerosole in Höhen zwischen 5 und 20 km entsteht das Problem, dass Partikel mit einem Durchmesser unterhalb von 20 nm mit den bisher angewandten Methoden der Größenbestimmung nur schwer charakterisiert werden können. So sind die meisten derzeit zur Verfügung stehenden Verfahren ungeeignet, da sie entweder in diesem Größenbereich nicht anwendbar sind, schwach gebundene Aggregate dabei zerstört werden, oder sie das Vorliegen geladener Partikel erfordern. So ermöglicht das weit verbreitete *Scanning Mobility Particle Sizing* (SMPS) als einziges Verfahren die Größenbestimmung neutraler Aerosolpartikel im unteren, einstelligen Nanometerbereich ($r \gtrsim 1 - 2$ nm). Diese Methode liefert allerdings erstens keine Informationen über die Beschaffenheit der Partikel und ist zweitens nicht geeignet zur Untersuchung schwach gebundener Aggregate wie Wassercluster, da diese während des

Detektionsprozesses verdampfen^[17,18]. Ausgerechnet diesen kleinen Partikeln mit ihrer vergleichsweise großen relativen Oberfläche wird allerdings ein besonders großer Einfluss zugeschrieben^[11,19,20]. Umso größere Bedeutung kommt der selektiven Erzeugung kristalliner Nanopartikel im Labor^[17] sowie der Entwicklung von Methoden und Indikatoren zu, die eine Übertragbarkeit der Ergebnisse zwischen beiden Feldern ermöglichen^[20,21].

Der Abbau von Ozon durch Chlorverbindungen auf den Oberflächen nanometergroßer Eiskristalle^[22–24] ist sicherlich das bekannteste Beispiel für den großen Einfluss, den nanometergroße Eispartikel auf das Atmosphärengeschehen ausüben können. Diese Entdeckung war verbunden mit der Einsicht, dass den Prozessen auf der Oberfläche dieser Partikel ein komplexes, nur ansatzweise verstandenes Wechselspiel aus Evaporations- und Kondensationsprozessen zugrunde liegt und ist daher außerdem ein eindrucksvolles Beispiel dafür, wie ein praxisnahes Problem eine ausgesprochen stimulierende Wirkung auf den Fortschritt der Grundlagenforschung in Theorie und Experiment entfalten kann.

In lebenden Zellen ist Wasser imstande, durch seine ausgedehnten, variablen Brückennetzwerke Wechselwirkungen zwischen funktionellen Gruppen organischer Moleküle zu vermitteln, die in der Folge Wasserstoffbrückenbindungen untereinander ausbilden können. Es ermöglicht somit die Molekülerkennung über Distanzen von bis zu einem Nanometer hinweg. Damit dürfte dem Wasser als Lösungsmittel u. a. eine zentrale Rolle in der Proteinfaltung zukommen – einem Feld, das bisher weitgehend im Dunkeln liegt^[2].

Lange Zeit hat sich die Wissenschaft darauf beschränkt, das Verhalten zweier unterschiedlicher Materieformen getrennt zu beschreiben – es wurden entweder isolierte Atome bzw. Moleküle in der Gasphase betrachtet, oder das Verhalten von Feststoffen und Flüssigkeiten in der kondensierten Phase war Gegenstand der Untersuchung^[25]. In den 1980er Jahren wurde damit begonnen, die Lücke zwischen diesen beiden Betrachtungsweisen zu schließen, indem ein Fokus auf die Wechselwirkungen zwischen einer kleinen Zahl von Atomen bzw. Molekülen gelegt wurde. Ein besonders gut geeigneter Weg, um diese Wechselwirkungen zu verstehen, besteht in der Untersuchung kleiner Aggregate, sogenannter *Cluster*. Aufgrund ihrer geringen Größe im Nanometer- bzw. Subnanometerbereich besitzen derartige Aggregate einzigartige Eigenschaften, die sich weder an isolierten Atomen bzw. Molekülen noch an der kondensierten Materie beobachten lassen, die sich aber mit zunehmender Größe (bzw. wachsender Konstituentenzahl N) denen kondensierter Phasen annähern. Daher können Cluster als Bindeglied zwischen dem isolierten Atom bzw. Molekül und der kondensierten Materie betrachtet werden (siehe Abschnitt 2.1)^[25–28]. Gelingt es, die Eigenschaften von Clustern und Nanopartikeln einer bestimmten Substanz in Abhängigkeit von deren Größe zu untersuchen, können die so erhobenen Daten dazu dienen, die physikalischen Ursachen für das Verhalten der kondensierten Materie aufzuklären. Die Erforschung der Struktur- und Bindungseigenschaften kleiner Wassercluster stellt somit einen Schlüssel für das Verständnis des Verhaltens von festem und flüssigem Wasser sowie für das Verständnis von Solvatationsphänomenen dar^[1,29]. In der Vergangenheit haben die Bestrebungen, durch Untersuchungen an Wasserclustern die Entwicklung observabler Eigenschaften in der kondensierten Phase zu verfolgen, regelmäßig neue, überraschende Einblicke in die fundamentalen Eigenschaften dieser außergewöhnlichen Substanz gewährt^[30].

Eine unbedingte Voraussetzung für die Gewinnung belastbarer Daten ist die Untersuchung neutraler, d. h. elektrisch ungeladener Cluster, da aufgebrachte Ladungen die

Struktur des Clusters stark beeinflussen^[31–34]. Die Erzeugung von ungeladenen Clustern beliebiger Größe aller chemischer Elemente sowie der weitaus meisten Verbindungen stellt heutzutage kein Problem dar^[35–37]. Die hierfür zur Verfügung stehenden Verfahren (Expansionstechniken^[38–42], Kollisionskühlungszellen^[43,44] sowie Gasaggregationsquellen^[45–47]), erlauben jedoch keine strenge Größenkontrolle der erzeugten Partikel. Vielmehr wird stets eine Größenverteilung erhalten, deren Maximum beeinflusst werden kann^[36,37]. Die Präparation und größenselektive Charakterisierung solcher Aggregate bringt allerdings große Schwierigkeiten mit sich, die erst in den letzten Jahren in zunehmendem Maße überwunden wurden (vgl. Abschnitt 2.3.5).

Ein universell anwendbares Verfahren zur Größenselektion ungeladener Cluster existiert bisher nicht. Daher besteht ein großes Interesse an der Entwicklung von Methoden, die zumindest in einem begrenzten Anwendungsbereich eine Lösung für dieses Problem bieten^[48]. So besteht ein Ansatz zur Überwindung dieser Schwierigkeit in der Anlagerung eines Chromophors auf der Oberfläche eines ungeladenen Clusters, in der Hoffnung, dessen Topologie möglichst wenig zu beeinflussen. Durch selektive Photoionisation des Chromophors soll die Struktur des Clusters selbst erhalten bleiben. Anwendbar wird dieses Verfahren, sofern die ionisierende Strahlung keinen nennenswerten Energieeintrag in den Cluster selbst bewirkt, da ansonsten eine Dissoziation von Konstituenten auftreten könnte. Als Chromophore werden z. B. aromatische Verbindungen wie Benzol^[49] und Phenol^[32,50,51] verwendet. Eine akkurate Größenselektion konnte hiermit allerdings nur bis zur Clustergröße $N(\text{H}_2\text{O}) = 10$ erzielt werden. Mit moderater Größenselektion ($\Delta N(\text{H}_2\text{O}) \leq 6$) wurde der Bereich bis $N(\text{H}_2\text{O}) = 50$ vermessen^[52].

Ein mächtiges Werkzeug, das in den letzten Jahren in unserem Arbeitskreis weiterentwickelt wurde, basiert auf der Verwendung von Natrium als Chromophor^[41,53]. Im Kern besteht dieses Verfahren aus der Anlagerung eines einzelnen Natriumatoms auf der Oberfläche eines sehr kalten Clusters. Experimentelle Studien an Eis- und Methanoloberflächen legen nahe, dass Natriumatome bei Temperaturen unterhalb von 95 K auf diesen Oberflächen kinetisch stabilisiert sind^[54–56]. Die anschließende Photoionisation erfolgt durch ultraviolette (UV-)Strahlung in Form eines Laserpulses. Wird diese mit einer vorausgehenden vibronischen Anregung durch ebenfalls gepulste Infrarot- (IR-)Strahlung kombiniert, wird eine Intensitätsmodulation des Photoionisationssignals beobachtet. Der Grund hierfür ist die Erhöhung der Clustertemperatur als Folge der vibronischen Anregung. Durch Wiederholung dieses Experiments unter Variation der Wellenlänge des IR-Lasers lassen sich somit Schwingungsspektren generieren. Eine eingehende Beschreibung dieses Verfahrens findet sich in Abschnitt 3.2.

Durch systematische Variation der verschiedenen experimentellen Parameter und Interpretation der Beobachtungen in enger Kooperation mit theoretisch arbeitenden Forschungsgruppen ist es in den letzten Jahren gelungen, die diesem Verfahren zugrundeliegenden Mechanismen aufzuklären^[57–60].

Einen Durchbruch brachten die in Kapitel 4 beschriebenen apparativen Neuerungen: Die Implementierung eines neuen UV-Lasersystems und die Entwicklung einer neuen elektronischen Steuerung ermöglichen erstmals die Einbeziehung der Zeitdifferenz zwischen beiden Laserpulsen als Versuchsparameter. Es zeigte sich, dass hierdurch eine gezielte Selektion vorwiegend amorpher bzw. vorwiegend kristalliner Wasseraggregate er-

reicht werden kann, die im gleichen Experiment unter identischen Bedingungen erzeugt und nunmehr separat untersucht werden können^[61]. Zudem gelang es in diesem Zuge, den Messmodus zu verändern und damit die Qualität der erhaltenen Daten erheblich zu verbessern. Komplettiert werden die Neuerungen durch die Entwicklung zweier neuer Softwareanwendungen: Die Erste (basierend auf der Programmiersprache *C++*) ermöglicht eine weitgehende Automatisierung des Messbetriebs. Damit verbunden ist eine Erhöhung der erhobenen Datenmenge pro Zeiteinheit. Die zweite Anwendung basiert auf der quell-offenen Skriptsprache *Python 3*. Sie ermöglicht die automatisierte Auswertung der im neuen Messmodus erhaltenen Rohdaten und kann leicht an zukünftige Fragestellungen angepasst werden (siehe Kapitel 5).

Als Folge dieser Verbesserungen konnte die gut separierte, aber schwache Bande der ungebundenen OH-Gruppen auf der Clusteroberfläche erstmals mit hoher Genauigkeit vermessen werden. Diese Gruppen stellen nicht nur eine äußerst reaktive Bindungsstelle für organische^[14,62] und anorganische^[63] Moleküle in der Atmosphäre dar, sondern können auch als empfindlicher Indikator für die Stärke der Wasserstoffbrücken in ihrer Umgebung und damit für Struktur motive^[51] sowie für Ionen und Ladungen dienen^[32–34].

Zwei wichtige Fragen konnten bisher nicht endgültig geklärt werden^[64,65]: Nach welchem Mechanismus läuft die Bildung von Eis ab? Und wie viele Wassermoleküle muss ein Wassercluster enthalten, um eine kristallartige Struktur ausbilden zu können? Diese Fragen besitzen hohe Relevanz im Hinblick auf das Verständnis von Nukleationsprozessen^[39]. Auch hier besteht ein direkter Bezug zur Atmosphärenforschung, da mikrophysikalische Prozesse wie die Nukleation, die z. B. zur Bildung von Cirruswolken und anderen Eispartikelwolken führen, bisher nur unzureichend verstanden sind und daher einen großen Unsicherheitsfaktor bei der Ermittlung der globalen Strahlungsbilanz und der Vorhersage der Klimaentwicklung darstellen^[66]. Die physikalischen Eigenschaften solcher Wolken hängen stark von den vorherrschenden Nukleationsmechanismen und -raten und der resultierenden Größenverteilung der gebildeten Eispartikel ab. Besonders die Nukleation kleiner Eispartikel aus der Flüssigkeit kann die Modulation der Sonnenstrahlung und des hydrologischen Fluxes in der Atmosphäre beeinflussen^[67].

Bisherige experimentelle Arbeiten zur minimalen (kritischen) Clustergröße N^* der Nukleation in wässrigen Nanotröpfchen lieferten stark variierende Ergebnisse für N^* von $200 \leq N(\text{H}_2\text{O}) \leq 1000$ ^[38] bis hin zu $N \approx 275$ ^[41]. Diese Zahlen stellen jeweils einen oberen Grenzwert für N^* unter den im Experiment herrschenden Erzeugungsbedingungen dar. Besonderen Einfluss auf die experimentell bestimmte Größe von N^* besitzt die Kühlrate in dem Temperaturbereich, in dem der Phasenübergang auftritt^[68].

Auf Basis numerischer Simulationen wurden unterschiedliche Vorhersagen getroffen, die von $123 < N(\text{H}_2\text{O}) \leq 293$ ^[62,69], über $100 \leq N(\text{H}_2\text{O}) \leq 137$ ^[68] bis hin zu $N(\text{H}_2\text{O}) = 90$ ^[70] reichen. Zur Klärung dieser Frage ist ein kombinierter Ansatz aus Experiment und Theorie notwendig:

Zum einen sind experimentell arbeitende Forschungsgruppen auf die Unterstützung theoretisch arbeitender Gruppen angewiesen. Strukturinformationen lassen sich aus Schwingungsspektren von Wasserclustern nur indirekt entnehmen. Die Topologie der zugrundeliegenden Strukturen (meistens sind es mehrere) lässt sich daraus nicht direkt ablesen, sondern muss durch den Vergleich mit berechneten Spektren simulierter Strukturen ermittelt werden^[48,62,71].

Zum anderen sind theoretisch arbeitende Gruppen auf experimentelle Daten als Grundlage angewiesen. Die Modellierung ausreichend großer Systeme, um die Nukleation von Wasser beobachten zu können (ca. 100 Wassermoleküle), erfordert Vereinfachungen, deren Rechtfertigung nur experimentell überprüft werden kann. Die Beobachtung eines stochastischen Ereignisses wie der Nukleation in einem derart großen System, das sämtliche Wechselwirkungen mit der größtmöglichen Genauigkeit erfasst, erfordert einen rechnerischen Aufwand, der die derzeitigen Möglichkeiten übersteigt. Der Grund ist, dass die homogene Nukleation verglichen mit der Zeitskala molekulardynamischer Simulationen einen sehr langsamen Prozess darstellt^[4]. Daraus erwachsen zwei konkurrierende Anforderungen an die verwendeten *in-silico*-Modelle: Einerseits sollten sie die Wechselwirkungen zwischen Wassermolekülen mit ausreichender Genauigkeit beschreiben, um deren Verhalten realitätsnah wiederzugeben, andererseits sollten sie effizient genug sein, um die erforderlichen langen Simulationszeiten mit vertretbarem Rechenaufwand zu ermöglichen^[68]. Sowohl die theoretische als auch die experimentelle Forschung konnten in den letzten Jahren deutliche Fortschritte verzeichnen:

Auf Seiten des Experiments ermöglichte das oben erwähnte bessere Verständnis das Auffinden geeigneter Expansionsbedingungen mit niedrigen Kühlraten im Temperaturbereich knapp unterhalb von 200 K, in dem molekulardynamische Simulationen eine kritische Clustergröße von wenigen hundert Molekülen vorhersagen^[62,68].

Auf theoretischer Seite wird dieser Fortschritt durch die Entwicklung neuer Simulationstechniken flankiert: Insbesondere das neue flexible, atomistische Vielkörperpotential (genannt *MB-pol*)^[72] sagt Schwingungsspektren vorher, die ausnehmend gut mit experimentell ermittelten Spektren übereinstimmen^[73,74].

Buch et al.^[62] sagten als IR-spektroskopisches Kriterium zur Unterscheidung zwischen amorphen Clustern und solchen, die einen kristallinen Kern aufweisen, einen Übergang der maximalen Bandenintensität der gebundenen OH-Oszillatoren von 3400 cm^{-1} zu 3200 cm^{-1} voraus, der in bisherigen experimentellen Studien vielfach als Kriterium zur Unterscheidung amorpher und kristalliner Cluster herangezogen wurde^[32,41,48,75,76]. Diese Beobachtung entspricht auch dem Verhalten der kondensierten Phase in makroskopischen Wassertropfen und Eiskristallen sowie großen Nanopartikeln^[77–79]. Das komplexe Kopplungsverhalten der zahlreichen intramolekularen und intermolekularen Schwingungsmoden in großen Wasserclustern akkurat vorherzusagen, setzt jedoch eine hohe Qualität der angewandten Rechenmodelle voraus^[48]. Wenngleich auch aus der Kopplung verschiedener Schwingungsmoden neue Signalmaxima resultieren können^[62], waren *Buch et al.* gezwungen, ihr Modell an dieser Stelle einzuschränken^[62].

Methoden aus dem Kreis der Wirkungsspektroskopie, die zur simultanen Gewinnung von Größen- und Strukturinformation angewendet werden, erlauben nur eine indirekte Bestimmung der IR-Absorption der untersuchten Aggregate. Dies macht sie anfällig für spektrale Artefakte, die in der Größen- oder Strukturabhängigkeit der ausgenutzten Wirkungseffekte oder durch Fragmentierungsprozesse begründet sein können.

Um letzte, berechtigte Zweifel an diesem bisher einzigen bekannten Kriterium auszuräumen, wäre es daher zu begrüßen, auf weitere Unterschiede in den Schwingungsspektren amorpher und kristalliner Cluster zurückgreifen zu können, die als unabhängiger, komplementärer Indikator für das Aufkommen kristallartiger Strukturen dienen können.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die präzise, größenselektive Vermessung der Bande der ungebundenen OH-Oszillatoren auf der Clusteroberfläche. Auch deren Verhalten in Abhängigkeit vom Phasenzustand der gebildeten Partikel sollte näher untersucht werden. In Abschnitt 2.2 werden daher zunächst die thermodynamischen Grundlagen von Phasenübergängen umrissen. Weiterhin werden die Gründe für das Auftreten der kritischen Clustergröße N^* erläutert, bei deren Unterschreiten kristalline Strukturen thermodynamisch instabil werden. Aus einer statistischen Betrachtung geht hervor, dass der in makroskopischem Wasser beobachtete, sprunghafte Phasenübergang zu kristallinem Eis seinen diskontinuierlichen Charakter in kleinen Aggregaten verliert^[27,80,81]. Dieser Umstand ist bei der Interpretation der experimentellen Ergebnisse zu berücksichtigen. Daher werden die zugrunde liegenden Überlegungen in Abschnitt 2.2.2 kurz skizziert. Der Fokus all dieser Ausführungen liegt auf der Substanz Wasser sowie den in wässrigen Clustern und Nanopartikeln mutmaßlich vorliegenden Phasenzustände.

Gegenstand der hier vorgenommenen experimentellen Untersuchung sind amorphe und kristallartige Cluster und Nanopartikel, die aus Wassermolekülen zusammengesetzt sind. In Abschnitt 2.3 ist daher der bisherige Forschungsstand zur Bildung von kristallinem Eis sowie über die Strukturen dieser Aggregate zusammengefasst.

Die theoretischen Grundlagen der hier verwendeten experimentellen Methoden sind in Kapitel 3 dargelegt. Voraussetzung für die Durchführung der in dieser Arbeit vorgestellten Messreihen war die Weiterentwicklung der vorhandenen Molekularstrahlapparatur. Daher werden deren Aufbau sowie die daran vorgenommenen Änderungen in Kapitel 4 ausführlich dargelegt und dokumentiert. Die Verarbeitung der Messdaten zur Gewinnung von IR-Spektren mit Hilfe der neu entwickelten Auswertungssoftware ist in Kapitel 5 erläutert.

Eine Auswahl der vorgenommenen Messungen sowie deren Ergebnisse werden in Kapitel 6 vorgestellt, diskutiert und mit den Resultaten theoretisch ausgerichteter Forschungsgruppen verglichen. Es zeigte sich, dass die Entwicklung der Schwingungsbande freier OH-Oszillatoren auf der Partikeloberfläche als Funktion der Teilchengröße abhängig von deren Phasenzustand unterschiedlich verläuft. Diese Bande kann daher als komplementärer Indikator zur Unterscheidung amorpher und kristallartiger Strukturen herangezogen werden. Die gewonnenen Ergebnisse weisen deutlich darauf hin, dass in kleinen Aggregaten amorphe und kristalline Strukturen unter bestimmten Bedingungen nebeneinander im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegen könnten und der aus der kondensierten Materie bekannte Schmelzübergang in solchen Systemen seinen diskontinuierlichen Charakter verlieren könnte.

2. Wissenschaftlicher Kontext

Am Beginn dieser Arbeit soll der Versuch einer Definition des Forschungsgegenstands stehen. Während die Verbindung Wasser durch ihre chemische Formel H_2O mit hinreichender Genauigkeit beschrieben ist, bedarf der Begriff *Cluster* einer genaueren Eingrenzung. *Eugen Illenberger* verwendet sinngemäß folgende Definition:

Cluster sind eine Gruppe (oder eine Ansammlung) von Atomen oder Molekülen, die durch schwache, zwischenmolekulare Kräfte zusammengehalten werden.^[25]

Diese gute Beschreibung der qualitativen Eigenschaften von Clustern ermangelt allerdings einer Eingrenzung bezüglich ihrer Größe: Sie trifft ebenfalls auf die kondensierte Materie zu, von der der Begriff des Clusters abgegrenzt werden soll. *Jortner* schlägt vor, Cluster als endliche Aggregate mit $N = 2 - 10^4$ Konstituenten einzugrenzen^[26] und bietet an anderer Stelle^[82] eine Klassifikation anhand der Größe an:

- *Mikrocluster* ($N \lesssim 10$): Diese besitzen weitgehend diskrete Eigenschaften. Es existieren definierte Strukturisomere, die getrennte Banden im Vibrationsspektrum aufweisen.
- *Kleine Cluster* ($10 \lesssim N \lesssim 100$): Diese zeichnen sich durch eine größere Isomerenvielfalt aus. Ihre Infrarotspektren sind durch ihr komplexes Schwingungsverhalten sowie durch Beiträge zahlreicher Isomere mit diskreten, aber nah beieinanderliegenden Energiezuständen gekennzeichnet. Cluster dieser Größe besitzen häufig amorphe Strukturen.
- *Große Cluster* ($N > 100$): In diesem Größenbereich findet eine graduelle Entwicklung der Festkörperstruktur mit zunehmender Clustergröße statt. Sowohl ihre elektronische als auch die phononische Zustandsdichte nehmen mit wachsender Konstituentenzahl weiter zu und entsprechen letztlich einem *Quasikontinuum*. Dennoch bestehen Unterschiede im Vergleich zu den Eigenschaften der kondensierten Materie. Die Gründe werden in Abschnitt 2.1 erläutert.

Pauly übernimmt diese Klassifikation, fügt ihr allerdings zwei weitere Klassen an, indem er zudem zwischen *Nanoclustern* ($10^3 < N < 10^6$) *Nanopartikeln* ($N > 10^6$) unterscheidet^[83]. Diese Definition ist insofern besonders willkürlich, als sie sich allein auf die Konstituentenzahl bezieht und nicht an qualitative Unterschiede gebunden ist.

Eine für die Zwecke dieser Arbeit brauchbare Abgrenzung zwischen Clustern und Nanopartikeln schlugen *Landes et al.* vor, die als Bedingung für die Einordnung eines Aggregats als Nanopartikel einen ausgeprägten Kern fordern, dessen Konstituenten sich in ihrer Umgebung und in ihrem Verhalten von denen der Oberfläche unterscheiden^[84]. *Victoria Buch*

und *J. Paul Devlin*^[79] folgend, auf deren umfangreichen Vorarbeiten zum Verständnis der Substanz Wasser diese Arbeit aufbaut, soll diese Abgrenzung übernommen werden, da sich zeigt, dass die Ausbildung eines von der Oberfläche abzugrenzenden Clusterkerns in den Größenbereich fällt, in dem der Clusterdurchmesser den einstelligen Nanometerbereich erreicht. Daher soll im Folgenden der Begriff *Nanopartikel* für Aggregate verwendet werden, die aufgrund ihrer Größe sicher in der Lage sind, einen Kernbereich auszubilden. Für kleinere Aggregate und im Zweifelsfall wird der Begriff Cluster gewählt.

2.1. Cluster als Bindeglied zwischen Gasphase und kondensierter Materie

Seit den Arbeiten von *Johannes van der Waals*^[85] ist bekannt, dass die makroskopischen Eigenschaften der Materie auf Kräften beruhen, die zwischen den Atomen bzw. Molekülen auftreten, aus denen sie aufgebaut ist. Neben den dispersiven und elektrostatischen Wechselwirkungen, von denen die sogenannten *Van-der-Waals*-Cluster (Edelgase, aber auch organische Moleküle, I_2) zusammengehalten werden, können als attraktive Wechselwirkungen auch Wasserstoffbrücken (z. B. $(H_2O)_N$, $(CH_3OH)_N$), ionische (z. B. $(NaCl)_N$), kovalente (z. B. S_8) oder metallische (z. B. Na_N) Bindungen in Clustern auftreten^[82].

Cluster besitzen neben charakteristischen Eigenschaften isolierter Moleküle und Eigenschaften der kondensierten Phase auch Charakteristika, die sich in keiner der beiden vorgenannten Materieformen finden^[86]. In diesem Sinne stellen sie eine Brücke zwischen der Gasphase und der kondensierten Materie dar^[25,26,28]. Dabei lassen sich weitreichende Unterschiede ausmachen, die wohl die meisten Bereiche observabler Eigenschaften umfassen^[26,87]:

- **Struktureffekte:** Eine Abhängigkeit ausgebildeter Struktur motive und Strukturparameter (z. B. Koordinationszahlen) ist nur unterhalb einer bestimmten, substanzabhängigen^[88] Größe zu beobachten. In größeren Aggregaten bilden sich die regulären Strukturmerkmale der kondensierten Phase aus. Die minimale Clustergröße, ab der die Struktur des makroskopischen Feststoffs auftritt, ist abhängig von der Stärke und der Reichweite der zwischenmolekularen Wechselwirkungen. Die Größenabhängigkeit des Isomerieverhaltens von Übergängen zwischen starren und mobilen Zuständen in begrenzten Temperaturbereichen kennzeichnen Phasenänderungen¹ in Clustern.
- **Quanteneffekte:** So sind z. B. die Beträge der endlichen Energielücken zwischen elektronischen Zuständen oft vergleichbar mit der Energie thermischer Anregungen. Weiterhin rückt die effektive Wellenlänge von Elementaranregungen in die Größenordnung der Dimensionen des Clusters.
- **Größenabhängigkeit der elektronischen Struktur:** Einige Substanzen bilden in kleinen Clustern ausschließlich *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen aus, während sich mit zunehmender Größe eine metallische Bindung ausbilden kann. Mit der zunehmenden

¹Der Begriff Phasenänderung wird in Abgrenzung zum Phasenübergang der kondensierten Materie gewählt, siehe Abschnitt 2.2.2

Größe kommt es zur Ausbildung von Leitungs- und Valenzbändern, auch Übergänge zwischen metallischen und nichtmetallischen Zuständen sind möglich.

- Thermodynamische Größeneffekte: Die thermodynamischen Eigenschaften eines Clusters wie Oberflächenspannung und Dampfdruck sind stark größenabhängig, weiterhin zeigt sich abweichendes Verhalten in Bezug auf Phasenänderungen und Isomerie, die Folge der endlichen Konstituentenzahl sind (siehe Abschnitt 2.2).
- Dynamische Effekte: Die Mechanismen und Zeitskalen der Energiespeicherung, Umverteilung und Abgabe (Dissoziation und Evaporation, Relaxation, vibronische Energieumverteilung (IVR)) können ebenfalls mit der Clustergröße variieren.

Dabei lässt sich die größenabhängige Entwicklung der Clustereigenschaften in zwei Bereiche unterteilen: In kleineren Clustern nimmt diese Entwicklung einen stark nicht-monotonen Verlauf. Hier tritt aufgrund von Quanten- und Grenzflächeneffekten häufig ungewöhnliches Verhalten bei spezifischen Clustergrößen auf. Auch der Abschluss von Schalen und die Möglichkeit zur Ausbildung von Strukturen mit hoher Stabilität (sog. *magische Größen*) tragen zum vordergründig erratischen Verhalten kleiner Cluster bei. Ab einer bestimmten, substanzabhängigen Konstituentenzahl folgt ein Bereich, in dem die Messgrößen sich nicht mehr sprunghaft, sondern zunehmend kontinuierlich und skalierbar verändern, wobei sie einem Potenzgesetz der Form αN^β gehorchen und gegen den Grenzwert der kondensierten Materie konvergieren^[28,88].

Der Größenbereich, in dem die Eigenschaften amorpher Wassercluster größenabhängige, diskontinuierliche Änderungen zeigen, erstreckt sich bis $N \approx 65$. Dies zeigt sich in sprunghaften Änderungen der IR-Bandenpositionen natriumdotierter Cluster sowie in Unregelmäßigkeiten bezüglich der Neigung, ein auf der Oberfläche adsorbiertes Natriumatom zu solvatisieren, die unterhalb dieser Clustergröße auftreten^[54]. Mehrere Gruppen beobachteten im Größenbereich $50 \lesssim N \lesssim 60$ Anomalien des Photoelektronenspektrums sowie in der Lebensdauer thermalisierter, ionischer Wassercluster^[31,89,90]. Diese experimentellen Resultate deuten darauf hin, dass in diesem Bereich einige Konstituentenzahlen die Ausbildung von Wasserstoffbrückentopologien mit ausnehmend hoher thermodynamischer Stabilität ermöglichen. *Kazachenko* und *Thakkar* fanden in Übereinstimmung mit diesen Resultaten unter den Minimumstrukturen der Clustergröße $N = 51$ solche, die ein Strukturmotiv mit hoher Symmetrie und hoher Bindungsenergie aufweisen (vgl. Abschnitt 2.3.5)^[91].

Neben Struktur- und Quanteneffekten, die auf die geringe Größe zurückzuführen sind, ist ein wesentlicher Grund für die besonderen Eigenschaften von Clustern und Nanopartikeln ihre große relative Oberfläche. Für dicht gepackte metallische und *Van-der-Waals*-Cluster lässt sich leicht ein Ausdruck für den größenabhängigen Anteil der Atome herleiten, die die Clusteroberfläche bilden^[25,26]: Nimmt man sowohl die Konstituenten des Clusters als auch den Cluster selbst als sphärisch an, und weiter, dass dem sich das Volumen des Clusters additiv aus den Volumina v_{mono} der Monomere zusammensetzt, so beträgt das Volumen V eines Clusters aus N Monomeren:

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 = N v_{\text{mono}} = N \frac{4}{3}\pi r_{\text{mono}}^3 \quad (2.1)$$

Der effektive Radius eines Monomers r_{mono} lässt sich z. B. aus der Dichte der kondensierten Phase abschätzen^[92]. Der Radius r des Clusters hängt somit linear vom effektiven Monomerradius und invers von der dritten Potenz der Konstituentenzahl ab:

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 = N \frac{4}{3}\pi r_{\text{mono}}^3 \quad (2.2)$$

$$r = r_{\text{mono}} \cdot N^{1/3} \quad (2.3)$$

Durch Einsetzen dieses Ausdrucks in die Formel für die Oberfläche eines sphärischen Clusters erhält man für die Oberfläche A des Partikels:

$$A = 4\pi r^2 = 4\pi N^{2/3} \cdot r_{\text{mono}}^2 \quad (2.4)$$

Aus Glg. 2.2 und Glg. 2.4 wird ersichtlich, dass die relative Oberfläche kleiner Partikel sich invers proportional zu deren Radius r sowie zur dritten Wurzel der Konstituentenzahl N verhält:

$$\frac{A}{V} \propto \frac{r^2}{r^3} \equiv r^{-1} \propto N^{-1/3} \quad (2.5)$$

Die Anzahl N_O der Monomere auf der Clusteroberfläche ergibt sich mit dem effektiven Querschnitt des Monomers πr_{mono}^2 zu:

$$N_O = \frac{A}{\pi \cdot r_{\text{mono}}^2} = 4N^{2/3} \quad (2.6)$$

Der Anteil von N_O an der Konstituentenzahl N des Clusters beträgt folglich:

$$\frac{N_O}{N} = \frac{4N^{2/3}}{N} = 4N^{-1/3} \quad (2.7)$$

Durch ihre große relative Oberfläche eröffnen Cluster einen experimentellen Zugang zu mikrophysikalischen Oberflächenprozessen^[26]. Im Gegensatz zu makroskopischen Eiskristallen, die seit Jahrhunderten Gegenstand der Forschung sind, ist die Eisoberfläche erst seit Kurzem in den Fokus des wissenschaftlichen Interesses gerückt. Der Hauptgrund hierfür ist die schlechte experimentelle Zugänglichkeit der Oberfläche, die in makroskopischen Kristallen nur einen verschwindend geringen Anteil der untersuchten Probe ausmacht^[79].

Wie oben erwähnt, lässt sich zwischen der Konstituentenzahl eines Partikels und der Ausprägung seiner quantifizierbaren Eigenschaften ein empirischer Zusammenhang ableiten, der einem Potenzgesetz entspricht. Mit Blick auf Gleichung 2.5 wäre zu erwarten, dass alle Messgrößen, die in kausalem Zusammenhang zum Oberfläche-Volumen-Verhältnis kleiner Cluster stehen, ein entsprechendes Skalierungsverhalten zeigen. Im Falle von Wasserclustern gilt dies z. B. für den Quotienten der Bandenintensitäten freier OH-Gruppen auf der Oberfläche und gebundener OH-Gruppen im Clusterinneren^[76]. In der Literatur finden sich jedoch zahlreiche weitere Beispiele energetischer Eigenschaften, die nicht in direktem Zusammenhang mit der relativen Clusteroberfläche stehen und dennoch gemäß Gleichung 2.5 skalieren: Ein Skalierungsverhalten mit $N^{-1/3}$ wurde an adiabatischen und vertikalen Ionisationsenergien neutraler und anionischer Wasser- und Ammoniakcluster^[92–98] sowie an Solvatationsenergien von Anionen, Kationen und Elektronen^[26,30,99] beobachtet. Das vertikale Ionisationspotential (VIP) natriumdotier-

ter Wassercluster fällt im Bereich $N \leq 4$ linear mit $(N+1)^{-1/3}$ ab^[100], obgleich die sphärische Näherung hier sicherlich nicht angebracht ist. Eine Voraussetzung für solches Verhalten ist, dass die betreffende Messgröße nicht ausschließlich auf kurzreichweitigen Wechselwirkungen mit den nächsten Clusterkonstituenten beruht, sondern langreichweitige Wechselwirkungen mit jedem Atom bzw. Molekül im Cluster einen wesentlichen Beitrag leisten^[93,95,101,102]. So können Elektronen, die auf der Oberfläche eines Clusters lokalisiert sind, eine abweichende IP-Entwicklung zeigen^[94]. Gleiches gilt, wenn der Gyrationradius des Elektrons bzw. der Radius des Anions nicht deutlich kleiner ist, als der Radius des Clusters. Unter Annahme der sphärischen Näherung lässt sich die mittlere Entwicklung einer energetischen Messgröße $E(N)$, deren Wert im makroskopischen Grenzfall gegen einen endlichen Wert konvergiert, entsprechend des *Liquid-Drop*-Modells als Summe von Energiebeiträgen E_V (des Volumens), E_O (der Oberfläche) und E_{Kr} (der Oberflächenkrümmung) ausdrücken^[26,88]:

$$E(N)/N = E_V + E_O N^{-1/3} + E_{Kr} N^{-2/3} = \varphi r_{\text{mono}}^3 + \vartheta r_{\text{mono}}^2 N^{-1/3} + \varsigma r_{\text{mono}} N^{-2/3} \quad (2.8)$$

Ein diesem Potenzgesetz entsprechendes Skalierungsverhalten ist folglich durchaus auf die sphärische Symmetrie eines Clusters zurückzuführen, in dem Konstituenten mit verschiedener Koordinationsumgebung in unterschiedlichem Ausmaß zur Ausprägung einer Eigenschaft beitragen.

2.2. Phasenänderungen in begrenzten Systemen

In einem makroskopischen System findet ein Phasenübergang dann statt, wenn hierdurch eine Minimierung der freien Energie $F(T, V, N)$ bzw. der freien Enthalpie $G(T, p, N)$ erreicht werden kann. Dieses Prinzip der Minimierung stellt die Bedingung für den Verlauf der Phasengrenzlinien im (p, T) -Diagramm dar. Da es sich bei den oben genannten Zustandsgrößen um extensive Größen handelt, setzen diese sich aus den anteiligen Beiträgen der flüssigen (l) und der festen Phase (s) zusammen:

$$G = G_l + G_s \quad (2.9)$$

Unter den unabhängigen Variablen, von denen die Funktion $G_s(T, p, N_s)$ abhängt, ist nur N_s ebenfalls eine extensive Größe. Daher skaliert G_s linear mit N_s :

$$G_s = N_s g_s(T, p) \quad (2.10)$$

Hierbei stellt g_s die spezifische freie Enthalpie der festen Phase dar. Gleichung 2.10 gilt analog auch für die flüssige Phase. Die spezifische freie Enthalpie einer Substanz bzw. Phase i, d. h. die Änderung der freien Enthalpie mit deren Teilchenzahl, wird als *chemisches Potential* μ_i von i bezeichnet:

$$\mu_i(T, p) = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, p} = g_i(T, p) \quad (2.11)$$

Gleichungen 2.10 und 2.11 gelten in analoger Weise auch für die freie Energie F . Die freie Enthalpie des Gesamtsystems setzt sich additiv aus diesen Beiträgen Zusammen:

$$G(T, p, N_s, N_l) = N_s \mu_s(T, p) + N_l \mu_l(T, p) \quad (2.12)$$

Geht nun ein Teilchen von der festen in die flüssige Phase über, gilt bei $N = \text{konst.}$:

$$dN_l = -dN_s \quad (2.13)$$

$$dG = (\mu_l - \mu_s) dN_s \quad (2.14)$$

Das Gleichgewicht zwischen beiden Phasen hat sich eingestellt, sofern der Übergang weiterer Teilchen zwischen den beiden Phasen die gesamte freie Enthalpie nicht weiter vermindert. Die Bedingung für die in diesem Falle vorliegende Koexistenz zweier Phasen lautet folglich^[103]:

$$dG = 0 \quad (2.15)$$

$$G_s(T, p) = G_l(T, p) \quad (2.16)$$

Bezogen auf das chemische Potential gilt Ausdruck 2.17:

$$\mu_s(T, p) = \mu_l(T, p) \quad (2.17)$$

Diese Bedingungen sind im (p, T) -Diagramm auf der Phasengrenzlinie erfüllt (vgl. Abb. 2.1). Nähert sich der durch Druck und Temperatur definierte Zustand einer thermodynamisch stabilen Phase 1 der Phasengrenzlinie an, steigt deren freie Enthalpie (bzw. deren chemisches Potential) mit zunehmender Nähe zur Phasengrenzlinie an. Jenseits der Phasengrenzlinie übertrifft das chemische Potential von Phase 1 das Potential einer Phase 2, die in diesem Zustand thermodynamisch begünstigt ist. Eine Phasengrenzlinie im (p, T) -Diagramm markiert somit die Schar von Punkten, in denen die Werte der Freien Enthalpien zweier Phasen als Funktion der Kontrollparameter T und p den gleichen Wert besitzen. Auf dieser Linie liegen jedoch keine differenzierbaren Maxima vor. Vielmehr sind die Punkte auf der Phasengrenzlinie Singularitäten bezogen auf die freie Enthalpie des gesamten Systems, da sich die Werte dieser Größe als Funktion von Druck und Temperatur für die jeweiligen Phasen in der Phasengrenzlinie schneiden. Es ist daher nicht möglich, ein System in einem auf dieser Linie liegenden Zustand zu äquilibrieren, obwohl hier formal die Bedingungen für die Koexistenz beider Phasen erfüllt sind.²

2.2.1. Der Beitrag der Phasengrenzflächen zur freien Enthalpie

Die Koexistenz zweier räumlich getrennter Phasen in einem System geht zwangsläufig mit der Ausbildung einer Grenzfläche A zwischen diesen Bereichen einher. Mikroskopische Systeme zeichnen sich dadurch aus, dass die Anzahl der Konstituenten im Inneren dieser Grenzfläche und damit deren Beitrag zur Energie des Systems im Gegensatz zu makroskopischen Systemen nicht mehr vernachlässigbar ist (vgl. Abschnitt 2.1). Der Beitrag der Grenzfläche dürfte sich daher entsprechend Gleichung 2.7 näherungsweise proportional

²Diese Aussage gilt nur in dem Fall, dass das Volumen konstant gehalten wird. Sofern zwei unabhängige Kontrollparameter unbestimmt sind, ist das System in der Lage, seinen Gleichgewichtszustand zu finden und zwei Phasen auszubilden.

Abbildung 2.1.: (p, V, T) -Diagramm eines Einkomponentensystems; verändert nach Referenz [104].

zum Anteil der in der Grenzfläche enthaltenen Monomere und zum Quotienten A/V verhalten.

Im thermodynamischen Formalismus tritt diese Grenzfläche A als zusätzliche Variable auf, die in Form reversibler Arbeit W_{rev} einen Beitrag zum Gesamtenergiegehalt eines Systems leistet:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i + dW_{\text{rev}} \quad (2.18)$$

Dieser Größe wird als Formelzeichen der griechische Buchstabe σ zugeordnet:

$$\sigma \equiv \frac{\partial W_{\text{rev}}}{\partial A}_{S,V,p,T,N} = \frac{\partial U}{\partial A}_{S,V,N} = \frac{\partial G}{\partial A}_{T,p,N} = \frac{\partial F}{\partial A}_{T,V,N} \quad (2.19)$$

Damit lässt sich die freie Enthalpie in Glg. 2.18 als Funktion der Oberfläche ausdrücken. Im einfachsten Falle sind keine geometrischen Faktoren zu berücksichtigen:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i + \sigma dA \quad (2.20)$$

Die physikalische Bedeutung, die den in Gleichung 2.19 aufgeführten Differentialquotienten und somit der Größe σ zukommt, lässt sich aus einer Dimensionsbetrachtung ableiten: Der Ausdruck beschreibt das Verhalten einer zweidimensionalen Teilchenschicht und hat die Dimension Arbeit pro Fläche bzw. Kraft pro Länge. Im dreidimensionalen Fall (sofern A die Dimension eines Volumens hätte) würde ihm die Dimension einer Spannung (Kraft pro Fläche) zufallen. Daher wird σ als Oberflächenspannung bezeichnet^[104].

Der Flächeninhalt A der Grenzfläche kann nur eingeschränkt als extensive Variable betrachtet werden. Das Ausmaß ihrer Änderung mit der Größe des Systems hängt von dessen Geometrie ab. Im Falle eines sphärischen Systems, dem näherungsweise die im Folgenden behandelten, wässrigen Nanotröpfchen entsprechen, skaliert sie nach Gleichung 2.7 mit $N^{1/3}$. Dieses Skalierungsverhalten hat Auswirkungen auf den fest-flüssig-Phasenübergang in solchen Partikeln sowie auf deren Kondensations- und Evaporationsverhalten.

Der Einfluss des Krümmungsradius

Im Inneren eines sphärischen Tropfens mit dem Radius r , der mit der ihn umgebenden Gasphase bei gegebener Temperatur unter dem Druck p_{eq} im Gleichgewicht steht, herrscht aufgrund der Grenzflächenspannung ein höherer Druck mit dem Wert p_1 . Dieser Druck ist eine auf die Tropfenoberfläche normierte Gegenkraft, die das Tropfeninnere dem Bestreben der Oberfläche entgegensetzt, sich zu kontrahieren. Wird dem Tropfen eine Substanzmenge hinzugefügt, die dessen Radius um den Betrag dr vergrößert, so erfordert dies das Aufbringen einer Volumenarbeit. Diese setzt sich zusammen aus einem Beitrag $p_{\text{eq}}dV$, die gegen den Umgebungsdruck verrichtet wird, und einem Beitrag $(p_1 - p_{\text{eq}})dV$ gegen den im Tropfeninneren herrschenden Druck, die der aufzubringenden Oberflächenarbeit σdA äquivalent ist. Bezogen auf den Radius ändert sich die freie Enthalpie des Tropfens somit entsprechend Gleichung 2.21:

$$pdV = 4\pi r^2 (p_1 - p_{\text{eq}}) dr = 8\pi r \sigma dr = \sigma dA \quad (2.21)$$

Umformung nach p_1 liefert die *Young-Laplace*-Gleichung:

$$p_1 = p_{\text{eq}} + \frac{2\sigma}{r} \quad (2.22)$$

Der zweite Term auf der rechten Seite von Gleichung 2.22 skaliert invers proportional zum Radius des Partikels und wird als *Laplace*-Druck bezeichnet. Hierbei handelt es sich um den Betrag, um den der Druck im Inneren eines kleinen, sphärischen Partikels durch dessen Oberflächenspannung erhöht wird^[9]. Sollen beide Phasen im Gleichgewicht koexistieren, müssen wiederum die chemischen Potentiale beider Phasen identisch sein (vgl. Glg. 2.20). Da die Stoffmenge konstant bleibt, gilt Gleichung 2.13 analog. Damit lässt sich die Gleichgewichtsbedingung wie folgt ausdrücken:

$$dG_{p,T} = N(\mu_l - \mu_v) + \sigma dA \quad (2.23)$$

Aus Gleichung 2.23 geht hervor, dass der Übergang eines Monomers von der Gasphase in die flüssige Phase mit zweierlei Beiträgen zur freien Enthalpie einher geht: Der erste Beitrag ist der Energiegewinn, der aus dem Übergang eines Monomers aus der Gasphase in die flüssige Phase resultiert, sofern die flüssige Phase die Stabilere ist. Dieser Beitrag lässt sich ausdrücken als $N(\mu_l - \mu_v)$ und ist bei höherer Stabilität der Flüssigkeit negativ, da das chemische Potential der flüssigen Phase hier den niedrigeren Wert besitzt. Der zweite Beitrag besteht in der Oberflächenarbeit σdA , die bei der Vergrößerung des Tropfens aufgewendet werden muss. Letztere leistet in jedem Fall einen positiven Beitrag und setzt somit die thermodynamische Triebkraft zur Vergrößerung des Tropfens herab. Im Falle eines sphärischen Tropfens entspricht die zu leistende Oberflächenarbeit dem Beitrag $4\pi r^2 \sigma$. Unter Zuhilfenahme eines Ausdrucks für die Anzahl N der Monomere eines

Tropfens mit dem Radius r , der sich aus Gleichung 2.1 ableiten lässt,

$$N = \frac{4\pi r^3}{3v_{\text{mono}}} \quad (2.24)$$

und Einsetzen dieses Quotienten sowie des oben angegebenen Ausdrucks für die Oberflächenarbeit in Gleichung 2.23 erhält man:

$$\Delta G_{p,T} = \frac{4\pi r^3}{3v_{\text{mono}}} (\mu_l - \mu_v) + 4\pi r^2 \sigma \quad (2.25)$$

Die Konstanz der freien Enthalpie als Gleichgewichtsbedingung muss nun allerdings bei den verschiedenen Drücken erfüllt sein, die in der jeweiligen Phase herrschen. Die Druckabhängigkeit der chemischen Potentiale μ_l und μ_v muss berücksichtigt werden. Ein Ausdruck für $\mu_l - \mu_v$ ergibt sich aus Glg. 2.20 nach $d\mu_i = dg_i = v_i dp$ bzw. $dg_i = (v_{l,i} - v_{g,i}) dp$. Unter Vernachlässigung von $v_{l,i}$ und mit Hilfe des idealen Gasgesetzes lässt sich Gleichung 2.26 ableiten.

$$\mu_{p_2} - \mu_{p_1} = k_B T \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = k_B T \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \quad (2.26)$$

Durch Einsetzen in Gleichung 2.25 ergibt sich Gleichung 2.27:

$$\Delta G_{p,T} = -\frac{4\pi r^3}{3v_{\text{mono}}} k_B T \ln \Phi + 4\pi r^2 \sigma \quad (2.27)$$

Der Ausdruck Φ steht hierbei für den Quotienten aus dem Gleichgewichtsdampfdruck p_v , der sich bei einer gegebenen Temperatur in der Gasphase über einer makroskopischen kondensierten Phase einstellt, und dem Druck p_{eq} , der notwendig ist, damit ein Tropfen des Radius r mit einer ihn umgebenden Gasphase im Gleichgewicht steht. Dieser Quotient wird auch als Übersättigungsverhältnis bezeichnet:

$$\Phi \equiv \frac{p_{\text{eq}}}{p_v} \quad (2.28)$$

Bei $\Phi < 1$ tragen beide Terme positiv zu ΔG bei, sodass sich keine neue Phase bilden kann. Bei $\Phi > 1$ leistet der erste Term einen negativen Beitrag, während der Zweite weiterhin positiv bleibt und die Triebkraft für die Ausbildung der neuen Phase vermindert. Dieser Term überwiegt bei kleinen Radien r , sodass die Bildung eines sehr kleinen Partikels aus einer homogenen Gasphase thermodynamisch ungünstig wird. Erst, wenn der Radius einen kritischen Wert r^* überschreitet, wird die freie Enthalpie beim Übergang eines Monomers in die neu gebildete Phase negativ, sodass effektiv eine Barriere entsteht, die die Bildung einer neuen Phase verhindert (vgl. Abb. 2.2)^[105]. Der kritische Radius r^* ist somit durch ein Maximum sowie eine verschwindende erste Ableitung von $\Delta G_{p,T}(r)$ gekennzeichnet. Mit $\Delta G_{p,T}(r) = 0$ lässt sich aus Gleichung 2.27 der kritische Radius bei gegebener Temperatur und gegebenem Übersättigungsverhältnis ermitteln:

$$r^* = \frac{3\sigma v_{\text{mono}}}{k_B T \ln \Phi} \quad (2.29)$$

Mit der Definition des Übersättigungsverhältnisses Φ aus Gleichung 2.28 erhält man durch Umformen nach p_{eq} ^[103]:

$$p_{\text{eq}} = p_v \exp \left(\frac{3\sigma v_{\text{mono}}}{k_B T \cdot r} \right) \quad (2.30)$$

Gleichung 2.30 wird als *Kelvin*-Gleichung für sphärische Tropfen bezeichnet^[105]. Aus ihr geht hervor, dass der Dampfdruck über einer gekrümmten Flüssigkeitsoberfläche, d. h. der Druck, bei dem die Flüssigkeit mit der daran angrenzenden Gasphase im Gleichgewicht steht, sich umso stärker erhöht, je kleiner der Krümmungsradius wird. Dieser *Kelvin-Effekt* tritt allgemein über gekrümmten Oberflächen auf, die z. B. von Flüssigkeiten in Kapillargefäßen ausgebildet werden^[104] und ist u. a. auch verantwortlich für die *Ostwald-Reifung*, die darin besteht, dass in einem aus unterschiedlich großen Tropfen bestehenden Aerosol sich die kleineren Tropfen auflösen, während die Größeren an Masse gewinnen^[104].

Der *Kelvin*-Effekt tritt allgemein bei diskontinuierlichen Phasenübergängen auf, die mit einem Volumensprung verbunden sind. So bewirkt er ebenfalls eine Absenkung der Nukleationstemperatur mit abnehmendem Tropfenradius, d. h. der Temperatur, unterhalb der ein flüssiger Tropfen gefrieren kann^[39]. Weiterhin verhindert er nicht nur die Kondensation aus der Gasphase, sondern auch die homogene Nukleation einer festen oder gasförmigen Phase aus der flüssigen Phase heraus. Formuliert man die freie Enthalpie der flüssigen Phase analog zu Glg. 2.23 als Summe eines Volumen- und eines Oberflächen-terms, die unter den unterschiedlichen, im Tropfeninneren und der umgebenden Gasphase herrschenden Drücken im Gleichgewicht stehen müssen, lautet die Gleichgewichtsbedingung in Glg. 2.16 mit der Druckabhängigkeit von ΔG nach Glg. 2.26:

$$G_1^\circ + W_{\text{rev}} = G_v^\circ + RT \ln \left(\frac{p_{\text{eq}}}{p^*} \right) \quad (2.31)$$

Der Druck p^* bezeichnet hierbei den Standarddruck von 1 bar, der Kreis $^\circ$ bezeichnet eine thermodynamische Größe unter Standardbedingungen. Der Gleichgewichtsdampfdruck p_{eq} einer kondensierten Phase mit vernachlässigbarem Oberflächenbeitrag (entspricht dem Standarddampfdruck p°) ergibt sich durch Umformen von Glg. 2.31 zu:

$$p^\circ = p^* \exp \left(\frac{G_1^\circ - G_v^\circ}{RT} \right) \quad (2.32)$$

Durch Umstellen von Gleichungen 2.31 und 2.32 nach dem Ausdruck $(G_1^\circ - G_v^\circ)$ und Gleichsetzen erhält man für den Dampfdruck p_{eq} über einer gekrümmten Oberfläche:

$$p_{\text{eq}} = p^\circ \exp \left(\frac{W_{\text{rev}}}{RT} \right) \quad (2.33)$$

Ein Vergleich von Gleichung 2.33 und Gleichung 2.30 liefert für den Oberflächenbeitrag W_{rev} der freien Enthalpie Gleichung 2.34, wobei der in der Gasphase herrschende Dampfdruck p_v als Dampfdruck unter Standardbedingungen p° interpretiert wird:

$$W_{\text{rev}} = \frac{3\sigma_{l,v} \cdot v_{\text{mono},l}}{r} \quad (2.34)$$

Unter Verwendung dieses Ausdrucks für W_{rev} soll nun in Form der *Gibbs-Thomson*-Gleichung ein Ausdruck für die Änderung der Gleichgewichtsschmelztemperatur kleiner Tröpfchen hergeleitet werden: Für eine sphärische feste Phase im Inneren einer makroskopischen Flüssigkeit (d. h. bei vernachlässigbarem *Laplace*-Druck, sodass die freie Enthal-

Abbildung 2.2.: ΔG bei homogener Nukleation als Funktion des Partikelradius r bei $\Phi < 1$ und $\Phi > 1$; verändert nach [105]

pie dem Wert unter Standardbedingungen entspricht) lässt sich Gleichung 2.16 analog als Summe von Beiträgen der Enthalpie H , der Entropie S und der Oberflächenarbeit W_{rev} formulieren,

$$H_1^\circ - TS_1^\circ = H_s^\circ - TS_s^\circ + \frac{3\sigma_{s,l}v_{\text{mono},s}}{r} \quad (2.35)$$

wobei $\sigma_{s,l}$ nun die Oberflächenspannung zwischen fester und flüssiger Phase darstellt. Nun wird Glg. 2.35 nach der Temperatur umgestellt, wobei die Differenzen der Enthalpie bzw. der Entropie zwischen beiden Phasen als Schmelzenthalpie $\Delta_m H^\circ \equiv H_1^\circ - H_s^\circ$ bzw. Schmelzentropie $\Delta_m S^\circ \equiv S_1^\circ - S_s^\circ$ definiert werden:

$$\Delta_m H^\circ = T \cdot \Delta_m S^\circ + \frac{3\sigma_{s,l} \cdot v_{\text{mono},s}}{r} \quad (2.36)$$

Sofern der Radius r groß genug ist, kann der Oberflächenterm von Gleichung 2.36 vernachlässigt werden, sodass am Schmelzpunkt unter Gleichgewichtsbedingungen der bekannte Zusammenhang zwischen den thermodynamischen Größen unter Standardbedingungen gilt: $\Delta_m H^\circ = T_m^\circ \cdot \Delta_m S^\circ$. Einsetzen in Gleichung 2.36 liefert die *Gibbs-Thomson*-Gleichung, die das aufgrund des Oberflächenbeitrags abweichende Schmelzverhalten eines kleinen, sphärischen Tropfens beschreibt^[103]:

$$T_m = T_m^\circ - \frac{3\sigma_{s,l} \cdot v_{\text{mono},s}}{r \cdot \Delta_m S^\circ} \quad (2.37)$$

Mit der Definition des molaren Volumens $v_m \equiv V/n$ lässt sich Gleichung 2.37 auch in Abhängigkeit von den molaren Größen ausdrücken. Bei genauer Betrachtung müsste an dieser Stelle anstatt des molaren Volumens die relative Änderung des molaren Volumens eingesetzt werden. Damit wird deutlich, dass der im Inneren der neuen Phase herrschende *Laplace*-Druck zu einer Verschiebung der Phasenkoexistenzlinie zu höheren Drücken führt, sofern der Phasenübergang mit einer Volumenzunahme verbunden ist. Da im Falle von Wasser sowohl die Evaporation als auch die Kristallisation mit einer Zunahme des molaren

Volumens einhergehen, werden diese Phasenübergänge bei gegebener Temperatur erst bei höherem Druck, bzw. bei gegebenem Druck schon bei niedrigerer Temperatur stattfinden.

Wenngleich die *Gibbs-Thomson*-Gleichung und die *Kelvin*-Gleichung auf den ersten Blick unterschiedlich aussehen, stellen sie analoge Beschreibungen des gleichen Phänomens dar^[103]. Es ist zu beachten, dass die *Gibbs-Thomson*-Gleichung unter der Annahme von Gleichgewichtsbedingungen hergeleitet wurde und somit die Veränderung der Phasenübergangstemperatur im thermodynamischen Gleichgewicht beschreibt^[106].

Im Falle wässriger Tropfen erhält der *Kelvin*-Effekt eine signifikante Bedeutung, sofern der Tropfenradius einen Wert von ca. 50 nm unterschreitet^[105]. Nimmt der Radius weiter ab, kommt ein weiterer Effekt zum Tragen: Sinkt der Radius auf molekulare Dimensionen, kann die Dicke der Grenzschicht nicht länger vernachlässigt werden. Die Oberflächenspannung beginnt, sich in Abhängigkeit vom Radius zu verändern. *Tolman* schlug daher im Jahre 1949 die Einführung eines Korrekturterms vor, der diesen Effekt durch einen empirischen Parameter, die sogenannte *Tolman-Länge* δ_T quantifiziert^[107]:

$$\sigma_T = \frac{\sigma}{1 + \frac{2\delta_T}{r}} \quad (2.38)$$

Übliche Werte für δ_T betragen ca. 10 – 20% des Moleküldurchmessers. Negative Werte bedeuten eine steigende Oberflächenspannung mit abnehmendem Radius. Für Wasser wurde kürzlich der Wert $\delta_T \approx 0,3 \text{ nm}$ angegeben^[108]. Mit $\sigma \approx 72 \text{ mN m}^{-2}$ bei einer Temperatur von 298 K^[105] ergibt sich für einen Tropfen mit einem Durchmesser von 2 nm ein *Laplace*-Druck von ca. 110 MPa (ca. 1110 bar), der gut mit den Ergebnissen der in Referenz [108] durchgeführten Simulationen übereinstimmt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Oberflächenspannung flüssigen Wassers mit sinkender Temperatur zunimmt.

Premelting – Mobilere Phasenzustände der Oberfläche

Nicht jeder diskontinuierliche Phasenübergang setzt das Eintreten eines Nukleationseignisses voraus. So lässt sich der Zustand einer metastabilen Flüssigkeit oberhalb der Siedetemperatur insbesondere im Falle von Wasser leicht herstellen. Hingegen ist es nicht möglich, den entsprechenden Festkörper zu überhitzen, ohne ihn zu verflüssigen. *Gustav Tammann* postulierte daher im Jahr 1910 die Existenz eines Flüssigkeitsfilms auf der Festkörperoberfläche bei Temperaturen unterhalb der Phasenübergangstemperatur^[109], die als Nukleationskeim der flüssigen Phase dienen kann. Eine direkte Beobachtung einer solchen Schicht gelang erstmals durch *Frenken et al.* im Jahr 1985 auf einer Bleioberfläche^[110]. Im Falle von Wasser gilt die Existenz einer Schicht aus ungeordneten Molekülen auf der Oberfläche kristallinen Eises mittlerweile als gesichert^[39,68,111,112]. Der Grad der Mobilität dieser Moleküle hängt naturgemäß von der Temperatur ab. *Devlin et al.* fanden in den äußersten Wassermolekülen bereits bei Temperaturen oberhalb von 60 K populierte Rotationszustände^[79].

Zur freien Enthalpie eines festen Körpers, der von einer flüssigen Schicht umgeben ist (oder einer Flüssigkeit, auf deren Oberfläche sich eine feste Phase befindet), tragen zwei gespannte Oberflächen bei, deren Beitrag jeweils positiv ist. Die doppelte Grenzfläche kann jedoch nur stabil sein, wenn dadurch die freie Enthalpie des Systems insgesamt nicht erhöht wird, d. h. sofern die mit dem Vorliegen einer zweiten kondensierten Phase verbundene Erhöhung der freien Enthalpie durch die Herabsetzung der Grenzflächenener-

gie kompensiert wird. Für einen Feststoff, der von einem Flüssigkeitsfilm überzogen ist, lässt sich dieser Beitrag als Differenz der Oberflächenspannungen ausdrücken, sofern die Dicke des Films den Durchmesser eines Moleküls deutlich übersteigt:

$$\Delta\sigma \equiv \sigma_{s,l} + \sigma_{l,v} - \sigma_{s,v} \leq 0 \quad (2.39)$$

Die Ursache für die Oberflächenspannung besteht darin, dass die Summe der Kräfte, die auf die Moleküle in der Oberfläche wirken, sich von der Summe der Kräfte im Inneren einer Phase unterscheidet^[113]. Vermindert sich die Dicke d der Grenzschicht soweit, dass sie molekulare Dimensionen erreicht, wird sich daher auch das Kräftegleichgewicht und somit auch die Spannung beider Oberflächen verändern^[111]. Der Gesamtbeitrag der Oberflächenspannung ist daher eine Funktion der Dicke d der Grenzschicht. *Dash et al.* definierten daher einen Grenzflächenkoeffizienten $\sigma(d)$, um dieses Verhalten zu beschreiben:

$$\sigma(d) = \Delta\sigma \cdot f(d) + \sigma_{s,v} \quad (2.40)$$

Der Wert des Oberflächenpotentials $f(d)$ nimmt bei $d = 0$ den Wert 0 an und konvergiert bei $d \rightarrow \infty$ gegen den Wert 1. Der Wert des Grenzflächenkoeffizienten ändert sich entsprechend vom Wert der unbenetzten Oberfläche $\sigma_{s,v}$ bei $d = 0$ auf $\sigma_{s,l} + \sigma_{l,v}$ bei $d \rightarrow \infty$. Die exakte funktionelle Abhängigkeit von der Filmstärke d , insbesondere bei sehr kleinem d , ist substanzabhängig und entzieht sich der analytischen Beschreibung, sodass hier auf empirisch erhaltene Werte oder Modellrechnungen zurückgegriffen werden muss.

In den gebogenen Grenzflächen kleiner Partikel verkomplizieren sich die Verhältnisse weiter, da hier eine Änderung der Filmdicke d stets mit einer Änderung des Krümmungsradius r sowie des Flächeninhalts A der Grenzfläche verbunden ist. An dieser Stelle soll daher ein einfaches Modell beschrieben werden, das die Verhältnisse sphärischer Nanopartikel beschreibt^[114]:

Ein sphärischer Partikel mit dem Radius r besitze einen festen Kern mit dem Radius r_K . Dieser Partikel befinde sich im Gleichgewicht mit der umgebenden Gasphase. Der Beitrag der Grenzfläche zur Energie dieses Systems beträgt dann:

$$W_{\text{rev}} = 4\pi r^2 \left[\sigma_{s,l} \left(\frac{r_K}{r} \right)^2 + \sigma_{l,v} + \Delta\sigma \cdot f(r - r_K) \right] \quad (2.41)$$

Der Gewinn der freien Enthalpie durch die Bildung der flüssigen Phase auf der Oberfläche hängt dabei von den unterschiedlichen Krümmungsradien der beiden Oberflächen ab:

$$\Delta\sigma = \sigma_{s,v} - \left[\sigma_{l,v} + \sigma_{s,l} \left(\frac{r_K}{r} \right)^2 \right] \quad (2.42)$$

Das Oberflächenpotential $f(r - r_K)$ nimmt bei $r = r_K$ den Wert 1 und bei $r_K = 0$ den Wert 0 an. Im Falle eines komplett flüssigen Tropfens ($r_K = 0$) wird W_{rev} zu:

$$W_{\text{rev}}(r_K = 0) = 4\pi r^2 \sigma_{l,v} \quad (2.43)$$

Im Falle eines komplett festen Partikels wird W_{rev} zu:

$$W_{\text{rev}}(r_K = r) = 4\pi r^2 \sigma_{\text{s, v}} \quad (2.44)$$

Falls nur kurzreichweitige Wechselwirkungen zwischen den Atomen oder Molekülen an der Oberfläche vorliegen (wie es bei kleinen Metall- oder *Van-der-Waals*-Clustern der Fall ist), lässt sich $f(d)$ durch einen Exponentialterm der Form $f(d) = \exp^{-d/\xi}$ annähern^[114]. Im Falle von Wasser dürfte zur Beschreibung der Wechselwirkungen eine komplexere Funktion notwendig sein^[62,108].

2.2.2. Statistische Beschreibung von Phasenänderungen

Auf der Theorieebene stellt die *statistische Mechanik* die eingangs erwähnte Brücke zwischen der mikroskopischen und der makroskopischen Physik dar. Die unter diesen Begriff fallenden Modelle basieren auf der Idee, dass die Kenntnis des Zustandes eines jeden Atoms bzw. Moleküls nicht notwendig ist, um das mittlere Verhalten eines aus diesen Teilchen bestehenden Systems zu beschreiben, das sich im thermischen Gleichgewicht befindet. Die mittleren Eigenschaften eines solchen Systems konvergieren im Grenzfall unendlicher Teilchenzahl gegen die Eigenschaften der kondensierten Materie. Abweichungen einzelner Teilchen von diesen Mittelwerten fallen aufgrund der hohen Teilchenzahl in makroskopischen Systemen (sie liegt in der Größenordnung 10^{20}) nicht ins Gewicht. Eine wesentliche Anwendung der statistischen Mechanik ist die Ableitung thermodynamischer Zustandsgrößen makroskopischer Systeme wie dem Druck p , der Temperatur T oder der Entropie S , die nunmehr einer direkten mechanistischen Interpretation zugänglich werden^[104].

Die charakteristischen Eigenschaften eines Phasenübergangs erster Ordnung in der kondensierten Materie, d. h. ein unstetiges Verhalten der thermodynamischen Funktionen, die den Zustand eines aus N Konstituenten bestehenden Systems beschreiben (insbesondere der spezifischen Freien Energie sowie der spezifischen Entropie), sind die Folge des asymptotischen Grenzfalls eines unendlich großen Systems ($N \rightarrow \infty$).

Van Hove zeigte erstmals, dass die Singularitäten dieser Zustandsgrößen als Funktion der Temperatur verschwinden, sofern die Konstituentenzahl N und das Volumen V eines Systems als endlich betrachtet werden, und dass alle thermodynamischen Funktionen eines endlich großen Systems sich stetig verhalten und stetige Ableitungen besitzen müssen^[115]. Die Singularitäten, die im Grenzfall $N \rightarrow \infty$ am Punkt des Phasenübergangs auftreten, verändern sich demnach in endlich großen Systemen zu integrierbaren Maxima, die sich über einen endlichen Bereich des variierten Kontrollparameters erstrecken^[116].

Das Verhalten von Clustern ($N \lesssim 100$) lässt sich nicht mehr durch eine klassische thermodynamische Beschreibung erfassen, da sich ihr Verhalten nicht länger zuverlässig auf das Vorliegen eines einzigen Makrozustands reduzieren lässt, dessen statistisches Gewicht das aller anderen möglichen Makrozustände bei weitem übersteigt. *R. Stephen Berry* führte eine quantenstatistische Argumentationslinie ein^[27,80,81,86], die das abweichende Phasenverhalten kleiner Cluster und Nanopartikel in der Nähe der Phasenübergangstemperatur (im Folgenden T_{eq}) im Vergleich zur kondensierten Materie qualitativ beschreibt. Diese soll im Folgenden möglichst anschaulich skizziert werden:

Im ersten Schritt werden die Zustandsdichten des feststoffartigen sowie des flüssigkeitsartigen Phasenzustands abgeschätzt. Mit dieser Information lassen sich die jeweiligen Zustandssummen $Z(T)$ als Funktion der Temperatur T aufstellen, aus denen wiederum nach Gleichung 2.45 deren Freie Energie $F(T)$ ermittelt werden kann^[104].

$$F = -k_B T \ln(Z) \quad (2.45)$$

Der feststoffartige Phasenzustand wird als fast gänzlich starres, strukturiertes und konventionelles Molekül angenommen. Der flüssigkeitsartige Phasenzustand sei ein mobiles Gebilde, ähnlich einem beweglichen Molekül. Ist eine dieser Formen thermodynamisch stabil, so bildet sie (sowohl bei quantenmechanischer als auch bei klassischer Betrachtung) einen wohldefinierten Zustand aus. So kann die feststoffartige Phase z. B. durch ein *Einstein*-Modell^[104] beschrieben werden, in dem sämtliche internen Bewegungsfreiheitsgrade als harmonische Oszillatoren mit gleicher Grundfrequenz beschrieben werden. Diesem lässt sich die Annahme hinzufügen, dass diese Frequenz von der Größe des Systems abhängt. Als stark vereinfachtes Modell zur Beschreibung flüssigkeitsartiger Cluster eignet sich z. B. das *Gartenhaus-Schwartz*-Modell^[117], das alle internen Freiheitsgrade als harmonische Oszillatoren mit gemeinsamer Grundfrequenz behandelt, wobei im Gegensatz zu Einsteins Modell keine ausgewiesenen Rotationsfreiheitsgrade angenommen werden. Auch komplexere, realitätsnähere Modelle sind denkbar, die z. B. die für Flüssigkeiten charakteristischen, niederfrequenten und hochamplitudigen Bewegungsmoden einbeziehen.

Nach *Berry* lassen sich die Zustandssummen sowie die freien Energien dieser beiden Zustände korrelieren, sodass deren Änderung beim Übergang zwischen beiden Zuständen quantifiziert werden kann^[27]. In der mathematischen Beschreibung der Zustandsänderung wird daher die freie Energie (bzw. die freie Enthalpie, sofern der Druck konstant gehalten wird) nicht nur als Funktion der Temperatur T und der Teilchenzahl N , sondern auch als Funktion eines Mobilitätsparameters γ ausgedrückt, der als Maß für die jeweiligen Anteile beider Zustände am Gesamtbild aufgefasst werden kann. Dieser Parameter kann auf unterschiedlichen Wegen formuliert werden. Eine mikroskopische Definition von γ stellt die normierte Defektdichte dar: *Stillinger* und *Weber* gelang es, die Zustandssumme eines Kristalls als Funktion der Anzahl an Kristallgitterdefekten auszudrücken^[118]. Dieses Resultat wurde von *Wales* und *Berry* generalisiert, sodass der Wert von γ sich nach Normierung auf die Anzahl der Gitterplätze im Intervall $[0 \leq \gamma \leq 1]$ bewegt^[27].

Besitzt das System eine niedrige innere Energie, so weist die feststoffartige Form eine höher Zustandsdichte auf, als die flüssigkeitsartige Form: Der Wert ihrer Zustandssumme ist größer und die freie Energie damit niedriger, als die Werte der flüssigkeitsartigen Phase. Die feststoffartige Phase stellt somit den thermodynamisch stabilen Zustand dar. Wird dem System Energie zugeführt, erhöhen sich die Zustandsdichten beider Formen. Erfordert die Erzeugung von Defekten in der flüssigartigen Form einen Energieeintrag, wird deren Zustandsdichte den Wert 0 allerdings auch beibehalten, sofern das System bezogen auf die Nullpunktsenergien beider Formen bereits eine geringfügig höhere innere Energie besitzt, und erst später ansteigen, als die Zustandsdichte der feststoffartigen Form. Die Anzahl der zugänglichen Zustände und damit die Zustandsdichte der flüssigkeitsartigen Phase nimmt allerdings deutlich schneller zu, als die der feststoffartigen Phase. Als Folge der unterschiedlich schnell ansteigenden Entropiebeiträge zur jeweiligen freien Energie beider phasenartiger Zustände wird schließlich die freie Energie der feststoffartigen Phase die freie Energie der flüssigkeitsartigen Phase übersteigen.

Die Anzahl der möglichen Zustände, die ein aus N Konstituenten bestehender Cluster einnehmen kann, steigt näherungsweise faktoriell mit dessen Konstituentenzahl^[104]. Für ein makroskopisches System mit $N \rightarrow \infty$ bedeutet dies, dass die Anzahl der in beiden Aggregatzuständen erreichbarer Zustände und damit ebenfalls die Beträge der freien Energie $F(T)$ in den jeweiligen Aggregatzuständen divergieren. Bei der Temperatur des Phasenübergangs T_{eq} ändert sich deren Verhältnis nahezu unstetig: Das statistische Gewicht der einen Phase wird das statistische Gewicht der anderen Phase schlagartig um einen Betrag übersteigen, der ebenfalls gegen unendlich strebt. Ein Cluster mit einer *endlichen* Konstituentenzahl kann hingegen nur eine *endliche* Anzahl möglicher Zustände einnehmen. Dies führt zu einer *endlichen* Differenz der freien Energien beider möglicher Zustände $F_l - F_s$.

Abbildung 2.3 a) zeigt die Konsequenzen, die sich daraus für den Verlauf der freien Energie eines sehr kleinen, endlichen Systems als Funktion von T und γ ergeben: Bei niedrigen Temperaturen zeigt die freie Energie $F(T, N, \gamma)$ zwischen einem Wert nahe $\gamma \approx 0$ und einem Wert $\gamma \approx 1$ ein monoton ansteigendes Verhalten.

Bei steigender Temperatur wird der Beitrag des Energieterms beider Formen linear (falls $C_v = \text{konst.}$) bzw. schneller (falls C_v ebenfalls zunimmt) ansteigen. Sowohl in feststoffartigen als auch in flüssigkeitsartigen Clustern wird der Anstieg des Entropieterms diesen Anstieg überkompensieren, sodass die freie Energie in beiden Fällen mit steigender Temperatur abnimmt. Der Abfall der freien Energie wird im flüssigkeitsartigen Cluster signifikant stärker ausfallen, da hier die Zustandsdichte mit zunehmender Energie schneller wächst, als die des feststoffartigen Clusters. Daher wird die zuvor monoton ansteigende Kurve der freien Energie als Funktion von γ zusehends abflachen, bis ihre erste Ableitung bei einer Temperatur T_f für $\gamma \rightarrow 1$ den Wert 0 annimmt.

Ein weiterer Temperaturanstieg führt zur Ausbildung zweier Minima. Dieser Umstand impliziert das Vorliegen zweier lokal stabiler Zustände, die der Cluster einnehmen kann. Er stellt allerdings lediglich ein notwendiges und kein hinreichendes Kriterium für das Vorliegen dieses Sachverhaltes dar. Eine weitere Voraussetzung ist, dass diese Formen lang genug existieren, um für den jeweiligen phasenartigen Zustand charakteristische Gleichgewichtseigenschaften auszubilden. Die Frage, ob diese Voraussetzung in einem System erfüllt ist, lässt sich ausschließlich durch Untersuchung seines dynamischen Verhaltens beantworten: Wechselt das System zu schnell zwischen den verschiedenen Minima, (d. h. auf einer Zeitskala, die nicht ausreichend lang im Vergleich zu den Schwingungsperioden der Konstituenten ist), ist es nicht in der Lage, sich in einem der beiden Zustände zu äquilibrieren.

Bei der Temperatur T_{eq} hat die Zustandsdichte der flüssigkeitsartigen Phase infolge weiterer Temperaturerhöhung den gleichen Wert wie die der feststoffartigen Phase eingenommen. Wird schließlich die Temperatur T_m erreicht, verschwindet das Minimum in der Nähe von $\gamma = 0$ und wird zu einem Wendepunkt. Diese Temperatur stellt die obere Grenze für die thermodynamische Stabilität des feststoffartigen Zustands dar. Bei höheren Temperaturen weist die Freie Energie nur ein einziges Minimum als Funktion von γ auf, das auf Seiten der flüssigartigen Phase liegt.

Nach diesem Modell existiert für ein kanonisches Ensemble von Clustern mit einer definierten und konstanten Konstituentenzahl N ein Temperaturfenster zwischen T_m und T_f , in dem die Koexistenz feststoffartiger und flüssigkeitsartiger Zustände thermodynamisch möglich ist. Innerhalb dieses Koexistenzbereiches lässt sich der Anteil des jeweiligen Zu-

Abbildung 2.3.: Teil a): Qualitative Visualisierung der freien Energie als Funktion des Parameters γ bei unterschiedlichen Temperaturen; Teil b): Qualitativer Verlauf der Gleichgewichtsverteilungsfunktion D_{eq} für einen kleinen (I), einen mittleren (II) sowie einen großen Cluster (III), verändert nach Referenz [81].

stands am Gesamtbild bezogen auf die Anzahl N der Clusterkonstituenten durch die wohlbekannte Gleichgewichtskonstante K_{eq} ausdrücken:

$$K_{eq} \equiv \frac{[\text{flüssig}]}{[\text{fest}]} = e^{\frac{-(F_l - F_s)}{k_B T}} = e^{-\frac{N \Delta \mu}{k_B T}} \quad (2.46)$$

Hierbei stellt $\Delta \mu$ die Differenz der mittleren chemischen Potentiale der beiden Zustände dar. Am Punkt der Gleichgewichtstemperatur $T = T_{eq}$ ändert diese Größe entsprechend Gleichung 2.17 ihr Vorzeichen. Unter Bedingungen, die eine höhere thermodynamische Stabilität der flüssigkeitsartigen Phase bewirken, gilt somit:

$$\mu_l < \mu_s \quad (2.47)$$

Aus der obigen Argumentation folgt, dass der Wert von K_{eq} bei $T < T_f$ den Wert 0 annehmen und gleichsam bei $T > T_m$ gegen unendlich streben muss. Im Intervall dazwischen wird K_{eq} kontinuierlich ansteigen. Sofern das betrachtete System als ergodisch betrachtet werden kann, wird ein einzelner Cluster im Laufe seiner zeitlichen Entwicklung sämtliche Zustände mit der gleichen mittleren Wahrscheinlichkeit einnehmen, die dem über ein entsprechendes Ensemble gemittelten Durchschnittswert entsprechen würde. Folglich würde die Beobachtung bzw. die Simulation eines einzigen Clusters über einen ausreichend langen Zeitraum genügen, um den Wert von K_{eq} näherungsweise zu ermitteln.

Das Erreichen einer näherungsweise als ergodisch zu betrachtenden Simulation birgt im Fall von Wasser allerdings eine Reihe von Problemen: Erstens ist der Phasenraum aufgrund der starken intermolekularen Wechselwirkungen durch hohe Barrieren gekennzeichnet, zwischen denen das System wechseln muss^[62,91,119]. Zweitens erweitert sich der Phasenraum, dessen Dimensionalität bereits durch die Orts- und Impulskoordinaten der Monomere exponentiell mit deren Anzahl N anwächst, aufgrund der

Anisotropie der Wechselwirkungen um eine ebenfalls exponentiell anwachsende Anzahl von Orientierungskordinaten^[48,120]. Während dem ersten Problem eine Erhöhung der Temperatur in den Simulationen entgegengesetzt werden kann^[62], kann das zweite Problem dazu führen, dass die relative Wahrscheinlichkeit für das Auffinden eines nahe-liegenden Minimums aufgrund der großen Anzahl von Konfigurationsmöglichkeiten stark herabgesetzt wird. Zerfällt der Phasenraum aus diesen Gründen in mehrere Bereiche, zwischen denen das System quasi nicht wechseln kann, bezeichnet man die berechnete Trajektorie als *quasi-ergodisch*. Innerhalb eines solchen Bereiches kann das Kriterium der Ergodizität gut erfüllt sein, während sich das System bezogen auf den gesamten Phasenraum ausgesprochen nicht-ergodisch verhält.

Insbesondere in der Nähe diskontinuierlicher Phasenübergänge wird dieses Problem akut, da die beiden Phasen unterschiedlichen Bereichen des Zustandsraumes (bzw. Phasenraumes) zugeordnet werden müssen, zwischen denen relativ wenige Verbindungs-kanäle existieren. So erfordert die *in-silico*-Beobachtung von Nukleationsereignissen in Wasserclustern äußerst lange Simulationszeiten und daher hohe Rechenkapazitäten. Eine Beschneidung des Phasenraumes durch Implementierung eines starken elektrischen Feldes oder durch Reduktion des Systems auf eine Doppelschicht aus Wassermolekülen erhöht die Wahrscheinlichkeit eines Phasenübergangs deutlich^[4].

Dennoch konnte die von *Berry* vorgebrachte, oben beschriebene analytische Argumentationslinie durch eine Reihe von Simulationen gestützt werden (vgl. Ref. [81] und Referenzen darin). *Johnston et al.* beobachteten die Auflösung und Neubildung eines kristallinen Kernes im Inneren eines Wasserclusters aus 137 Monomeren in auf dem mW-Wassermmodell basierenden MD-Simulationen^[68]. *Kastelowitz et al.* wiederum beobachteten in ihren MD-Simulationen zahlreiche Oszillationen des Phasenzustands in einer Doppelschicht aus Wassermolekülen, die ebenfalls durch das mW-Modell repräsentiert waren^[121]. Beide Arbeiten bestärken nicht nur die These, dass der fest-flüssig-Phasenübergang in kleinen Wasserclustern seinen diskontinuierlichen Charakter verliert, sondern legen auch nahe, dass die Koexistenz beider Phasen nicht räumlich, sondern durch zeitliche Oszillationen realisiert ist. Als Grund wird von *Kastelowitz et al.* unter Anderem explizit der Beitrag der Grenzfläche zwischen beiden Phasen angegeben, der das gleichzeitige Vorliegen beider Phasen ungünstig macht und somit die von *Berry* geforderte Barriere darstellt. Eine weitere Barriere, die geeignet ist, um einen Phasenzustand über einen ausreichend langen Zeitraum zu stabilisieren, könnte sich aus der oben beschriebenen geringen Wahrscheinlichkeit für einen Phasenübergang ergeben.

Extrapolation auf große Systeme

Um die Entwicklung des oben beschriebenen Phasengleichgewichtes mit steigender Konstituentenzahl N zu betrachten, ist der Übergang zu einer Größe D_{eq} hilfreich, die nach Gleichung 2.48 aus der Gleichgewichtskonstanten K_{eq} abgeleitet werden kann und einer Verteilung der Konstituenten auf die beiden betrachteten Zustände entspricht. Im Temperaturintervall zwischen T_f und T_m wird D_{eq} wie folgt definiert^[81]:

$$D_{\text{eq}} \equiv \frac{K_{\text{eq}} - 1}{K_{\text{eq}} + 1} = \frac{[\text{flüssig}] - [\text{fest}]}{\text{Gesamtmenge}} \quad (2.48)$$

Im Gegensatz zu K_{eq} besitzt die Größe D_{eq} einen eingeschränkten Wertebereich zwischen $D_{\text{eq}} = -1$ (feststoffartiges System) und $D_{\text{eq}} = +1$ (flüssigkeitsartiges System) und ist neben der Temperatur T und der Konstituentenzahl N auch eine Funktion des im System herrschenden Druckes p , da die Temperaturwerte T_f und T_m druckabhängig sind. Der Druck soll daher als konstant angenommen werden. In einem kleinen System wird D_{eq} bei Temperaturen unterhalb von T_f den Wert von -1 annehmen (siehe Abbildung 2.3 b)). Wird die Temperatur T_f erreicht, ändert sich der Wert von D_{eq} unstetig auf einen Wert zwischen 0 und -1 . Ein weiterer Temperaturanstieg führt wiederum zu stetigen Änderungen von D_{eq} , die dem Verlauf einer Sigmoidalfunktion entsprechen. Bei $T = T_m$ zeigt sich eine weitere Unstetigkeit, da D_{eq} auf den Wert von $+1$ springt. Die Frage, ob unterkühlte Flüssigkeiten bzw. überhitzte Feststoffe an den Temperaturen T_f bzw. T_m durch thermische Fluktuationen soweit destabilisiert werden, dass diese Unstetigkeiten in kleinen Systemen beobachtet werden können, ist noch nicht endgültig beantwortet^[81].

Innerhalb des Koexistenzbereiches ändern sich die Werte von K_{eq} und D_{eq} für einen kleinen Cluster ($10 \lesssim N \lesssim 100$) kontinuierlich. Die Sigmoidalkurve wird dabei umso steiler, je mehr Teilchen das betrachtete System enthält. Im Grenzfall eines sehr großen Systems ändert sich der Wert von D_{eq} innerhalb eines unmessbar kleinen Temperaturintervalls, das im Bereich von T_{eq} liegt, von einem Wert, der mit steigender Clustergröße gegen -1 konvergiert, auf einen Wert, der ebenso nah an $+1$ liegt. Die beiden Unstetigkeiten, die in kleinen Clustern an den Temperaturen T_f und T_m auftreten, verbinden sich zu einer einzigen Unstetigkeit bei $T = T_{\text{eq}}$. Der Bereich zwischen T_f und T_m , der sich im (p, T) -Diagramm eines mikroskopischen Systems als Phasenkoexistenzfläche darstellen würde, geht in die bekannte, unendlich schmale Phasengrenzlinie über, auf der ein System nicht äquilibriert werden kann (vgl. S. 12). Nach dieser Betrachtung stellt der fest-flüssig-Phasenübergang eines makroskopischen Systems als Phasenübergang erster Ordnung (d. h. mit unstetiger Ableitung bei $T = T_{\text{eq}}$) den Grenzfall des Verhaltens eines großen Systems mit $N \rightarrow \infty$ dar.

Die stetigen Phasenänderungen kleiner Nanopartikel sind hingegen keine Phasenübergänge erster Ordnung, sondern vielmehr der mikroskopische Grenzfall eines auf quantenstatistischen Effekten beruhenden Phänomens, das sich in makroskopischen Systemen als diskontinuierlicher Phasenübergang äußert. In ausreichend kleinen Systemen sollte demnach ein scharf abgrenzbarer Temperaturbereich bestehen, dessen Grenzen T_f und T_m unterscheidbar werden und Funktionen des Drucks sind. Innerhalb dieses Temperaturbereiches können zwei phasenartige Zustände koexistieren. Außerhalb dieses Bereiches ist jeweils nur eine einzige Phase thermodynamisch stabil.

2.3. Wasser und Wassercluster

2.3.1. Struktur und Eigenschaften des Wassermoleküls

Das Wassermolekül (siehe Abb. 2.4) mit der chemischen Formel H_2O gilt als besonders einfach aufgebaute und thermodynamisch stabile Verbindung. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die Substanz Wasser weit davon entfernt ist, als inert gelten zu können^[2]. Die ungewöhnlichen Eigenschaften von Wasser können qualitativ bereits durch Betrachtung der Elektronenverteilung im Wassermolekül verstanden werden: Die Ladungsdichte ist hauptsächlich in vier Bereichen lokalisiert, die sich tetraedrisch um das Sauerstoffatom verteilen: Die beiden Wasserstoffatome (im Folgenden kurz H-Atome) bilden zwei Bereiche mit positiver Partialladung, während sich die negative Partialladung am Sauerstoffatom (im Folgenden kurz O-Atom) auf die beiden Molekülorbitale der nicht-bindenden Elektronenpaare verteilt. Diese Elektronenverteilung führt zu einem H—O—H-Gleichgewichtsbindungswinkel von $104,5^\circ$, einem Dipolmoment von 1,83 D, das sich entlang der Symmetrieachse erstreckt, und einer nahezu tetraedrischen Koordinationsgeometrie des H_2O -Moleküls in der kondensierten Phase^[1,2].

Abbildung 2.4.: Struktur (l) und Elektronendichteverteilung (r) des H_2O -Moleküls; aus Ref. [1]

2.3.2. Wechselwirkungen zwischen Wassermolekülen

Die dominierende Wechselwirkung zwischen Wassermolekülen stellen Wasserstoffbrückenbindungen (im Folgenden kurz H-Brücken) dar^[1]. Diese setzen sich aus mehreren Beiträgen unterschiedlichen physikalischen Ursprungs zusammen, die nur schwer voneinander zu trennen sind und deren Anteile in Abhängigkeit von der chemischen Umgebung sowie vom Abstand der Bindungspartner variieren^[1,122,123]: Im Einzelnen sind dies die Delokalisationsenergie durch Ladungstransfer (engl. *Charge Transfer*, CT), elektrostatische Wechselwirkungen, Dispersionswechselwirkungen und Austauschrepulsion^[124]. Als Folge entsteht eine Bindung mit kovalenten Anteilen, die ihrer Stärke nach zwischen der kovalenten Bindung und den *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen einzuordnen ist. Die Bildungsenthalpie einer H-Brücke variiert zwischen ca. 0,1 eV und ca. 0,7 eV^[2]. Die IUPAC empfiehlt seit 2011 folgende Definition einer Wasserstoffbrückenbindung^[123]:

Abbildung 2.5.: Tetraedrisches Walrafen-Pentamer; aus Ref. [1]

“The hydrogen bond is an attractive interaction between a hydrogen atom from a molecule or a molecular fragment $X-H$ in which X is more electronegative than H , and an atom or a group of atoms in the same or a different molecule, in which there is evidence of bond formation.”

Die übliche Darstellung erfolgt in der Form $X-H \cdots Y-Z$, wobei X ein Atom mit hoher Elektronenaffinität darstellt. $X-H$ wird als Wasserstoffbrückendonator bezeichnet, während $Y-Z$ Akzeptor genannt wird. Der Akzeptor Y kann ein polares Molekül, eine funktionelle Gruppe oder ein Anion sein, besitzt aber in jedem Fall eine hohe Elektronendichte bzw. ein elektronenreiches, nicht-bindendes Orbital oder auch ein π -Elektronensystem^[2,123,125].

Unter zwei Wassermolekülen bilden sich H-Brücken zwischen einem H-Atom des Donors und einem freien Elektronenpaar am O-Atom des Akzeptors aus, sodass jedes Wassermolekül maximal vier H-Brücken ausbilden kann. Abbildung 2.5 zeigt das sogenannte *Walrafen*-Pentamer, das prototypisch für die tetraedrische Koordination eines Wassermoleküls in der kondensierten Phase ist. Die *Van-der-Waals*-Radien der beteiligten Gruppen summieren sich zu einem $O \cdots O$ -Abstand von 3,65 Å. Der $O \cdots O$ -Abstand innerhalb einer H-Brücke variiert hingegen je nach Stärke der Bindung von ca. 2,98 Å (im Dimer), über ca. 2,85 Å (in der Flüssigkeit) bis auf ca. 2,74 Å (in Eis I_h), das als raumerfüllende Anordnung von *Walrafen*-Pentameren aufgefasst werden kann^[1]. Diese Verkürzung des $O \cdots O$ -Abstands in der kondensierten Phase beruht auf kooperativen Effekten, die zwischen mehreren H-Brücken auftreten und deren gegenseitige Verstärkung bewirken^[51]. Hierbei wird die Ladungsverteilung in zwei beteiligten Wassermolekülen derart verschoben, dass die Donorwirkung des Protonendonors sowie die Akzeptorwirkung des Protonenakzeptors verstärkt werden. Folge dieser sich gegenseitig verstärkenden CT-Wechselwirkungen ist eine Aufweitung der kovalenten OH-Bindung bei gleichzeitiger Verkürzung der intermolekularen $O-H \cdots O$ -Brücke und daher einem verkürzten $O \cdots O$ -Bindungsabstand^[1].

Seine elektronische Struktur befähigt das Wassermolekül somit, Netzwerke aus sich gegenseitig verstärkenden H-Brücken auszubilden, die für die hohe Schmelz- und Siedetemperatur, Viskosität, Oberflächenspannung und die gesamte makroskopische Erscheinung der kondensierten Phase verantwortlich ist^[1,126]. Die H-Brücken, die zwischen Wassermolekülen und Proteinen sowie DNA-Molekülen ausgebildet werden, sind Voraussetzung für deren strukturelle Stabilität^[2].

2.3.3. Kristallisation in wässrigen Nanotröpfchen

In sämtlichen Experimenten zur Erzeugung und Untersuchung kristalliner Nanopartikel wurde zunächst die Bildung eines unterkühlten, flüssigen Partikels beobachtet, der im Anschluss kristallisierte^[39,65,75,78].

Flüssiges Wasser besteht aus einem dynamisch fluktuierenden Netzwerk von H-Brücken, das sich auf einer Pikosekundenzeitskala ständig von neuem arrangiert. In diesem Zuge treten neben der vierfachen, zur Bildung von Sechsringen führenden Koordinationsgeometrie auch dreifach koordinierte Wassermoleküle sowie Fünfringe auf^[48]. Dabei bilden in flüssigem Wasser zu jedem Zeitpunkt weit mehr als 99% aller OH-Gruppen eine H-Brücke aus. Dennoch führt die im Rahmen der hochamplitudigen Librationsbewegungen der Flüssigkeit auftretende Verzerrung der Koordination oberhalb des Gefrierpunktes zu einer deutlich dichteren Struktur, als dies in kristallinem Eis der Fall ist^[2].

Bei Temperaturen unterhalb von 0°C wird die flüssige Phase zum metastabilen Zustand^[2]. Aus den in Abschnitt 2.2.1 erläuterten Gründen lässt sich die Temperatur extrem reinen Wassers weiter senken, ohne dass ein Phasenübergang stattfindet. Die Amplituden der Librationsbewegungen sowie die Dichte nehmen dabei kontinuierlich ab, bis

der Phasenübergang durch homogene Nukleation bei $T_H \approx 232\text{ K}^{[64]} - 235\text{ K}^{[75]}$ unweigerlich eintritt. T_H wird daher als homogene Nukleationstemperatur bezeichnet. Fällt die Temperatur auf einen Wert knapp oberhalb von T_H , so nehmen die Abweichungen von der idealen, tetraedrischen Koordinationsgeometrie sowie die Anzahl dreifach koordinierter Wassermoleküle stark ab, sodass eine vierfach koordinierte Flüssigkeit vorliegt, die große strukturelle Ähnlichkeit mit Eis I aufweist. Daraus wiederum folgt eine erhebliche Herabsetzung der Nukleationsbarriere, sodass sich die Flüssigkeit in diesem Zustand nicht äquilibrieren kann, da die Kristallisation schneller voranschreitet. Die Kristallisationsgeschwindigkeit erreicht bei dieser Temperatur ein Maximum. Bei höheren Temperaturen stellt die Bildung kritischer Nuclei den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar, bei niedrigeren Temperaturen ist die Geschwindigkeit des Kristallwachstums der limitierende Faktor^[64].

Speedy und *Angell* schlugen daher vor, dass die Eisbildung bei Temperaturen unterhalb von T_H das Ergebnis einer spinodalen Entmischung sein könnte^[127]. Kennzeichnend für diesen Mechanismus ist die komplette Abwesenheit einer thermodynamischen Barriere für den Phasenübergang. Dennoch setzt in Nanotröpfchen, die durch Überschall-expansionen in *Laval*-Düsen erzeugt wurden, die Kristallisation erst bei Temperaturen knapp oberhalb von 200 K ein^[75,128]. In diesem Zusammenhang ist zu berücksichtigen, dass der hohe *Laplace*-Druck die homogene Nukleationstemperatur absenken kann (vgl. Abschnitt 2.2.1)^[39,67,75]. *Manka et al.* beobachteten den Beginn der Kristallisation bei Temperaturen zwischen 215 K ($\langle r \rangle = 5,8\text{ nm}$) und 202 K ($\langle r \rangle = 3,2\text{ nm}$). Die homogene Nukleationstemperatur T_H der kleinsten Tropfen wurde von ihnen hingegen zu $T_H = 228\text{ K}$ berechnet. Der Anteil wässriger Nanotröpfchen, der bei einer gegebenen Temperatur unterhalb von T_H in einer bestimmten Zeit kristallisiert, ist dabei sowohl von der Temperatur als auch von der Partikelgröße abhängig^[67,75]. Wird die Nukleation gehindert, findet ein Glasübergang statt, der größenabhängig bei $T_G \gtrsim 115\text{ K}$ auftritt^[129].

Die kombinierten experimentellen Ergebnisse sprechen damit für einen stochastischen Prozess als Nukleationsmechanismus bei Temperaturen um 200 K : Je weniger Moleküle in einer Probe vorhanden sind, desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich eine ausreichende Anzahl von Wassermolekülen zu einem kritischen Nukleus zusammenfindet. Die Nukleationswahrscheinlichkeit wird dabei nicht allein durch den *Laplace*-Druck, sondern auch durch die geringe Größe der Tropfen herabgesetzt. Hinzu kommt, dass die Anzahl der Moleküle N_{krit} , die zur Bildung eines kritischen Nukleus erforderlich ist, stark von der thermodynamischen Triebkraft abhängt. So nimmt sie mit steigender Temperatur zu^[64]. Liegt die Temperatur des Partikels nur knapp oberhalb von T_H , so kann durch die oben beschriebene strukturelle Reorganisation hin zu stärkerer tetraedrischer Koordination ein kritischer Nukleus stabilisiert werden^[64,130]. Auch mit abnehmendem Partikelradius steigt der Wert von N_{krit} an^[67]. Die in einer Überschall-expansion beobachtete kritische Clustergröße N_{krit} , d. h. die kleinste Größe, die zur Bildung eines kristallinen Kerns in der Lage ist, stellt daher jeweils sowohl eine neue Obergrenze für die Konstituentenzahl N^* als auch für den größen- und temperaturabhängigen Wert von N_{krit} dar.

Weiterhin hängt seine Größe von der Geometrie ab: Je kompakter die Anordnung ist, desto weniger Moleküle sind erforderlich, um die Barriere zu überwinden^[130].

Die homogene Nukleation einer unterkühlten Flüssigkeit stellt keinen Gleichgewichtsprozess dar. Dementsprechend ist die sich bildende Eismodifikation durch kinetische Einflüsse determiniert (vgl. Abschnitt 2.3.4).

Abbildung 2.6.: Stapelfolge von Eis I_h (Teil a)) und Eis I_c (Teil b)), H-Atome sind nicht dargestellt; entnommen aus Referenz [131].

2.3.4. Eis I

Derzeit sind sechzehn Eismodifikationen (Eis I bis Eis XVI) bekannt^[5], von denen als Einzige Eis I durch Kristallisation von Wasser unter den relativ niedrigen, in der Atmosphäre herrschenden Drücken gebildet wird^[79].

Makroskopisches, flüssiges Wasser kristallisiert unter Gleichgewichtsbedingungen zur weitverbreiteten, bei niedrigen Drücken thermodynamisch stabileren hexagonalen Form Eis I_h ^[62]. Im Jahr 1943 wurde jedoch erstmals eine weitere kubische Eismodifikation (Eis I_c) beschrieben^[132], die der hexagonalen Form stark ähnelt: Sowohl kubisches als auch hexagonales Eis I bestehen aus Stapeln von Doppelschichten, die aus gefalteten Sechsringen bestehen^[112]. Im Eis I_h weisen die Ringe eine Bootkonformation auf^[62]. Jede Schicht ist dabei spiegelbildlich zu den ihr benachbarten Schichten orientiert^[133]. Im Eis I_c liegen die Sechsringe in Sesselkonformation vor^[62], wobei die Schichten jeweils um einen halben Durchmesser eines Sechsrings versetzt sind (vgl. Abb. 2.6)^[133].

Ideal strukturierte Kristalle beider Formen folgen den Eisregeln (*Bernal-Fowler-Regeln*): Jedes O-Atom weist vier nächstgelegene O-Atome auf, von denen es in tetraedrischer Geometrie umgeben ist. Zwischen den Sauerstoffatomen befindet sich jeweils ein Wasserstoffatom. Jedes Sauerstoffatom ist an zwei der vier Wasserstoffatome, von denen es umgeben ist, chemisch gebunden, zu den zwei übrigen Wasserstoffatomen bildet es eine Wasserstoffbrückenbindung aus. Die molekulare Integrität des Wassermoleküls bleibt dabei folglich erhalten^[79]. Die lokale Koordinationsgeometrie eines einzelnen Wassermoleküls ist in beiden Formen identisch, entsprechend lassen sie sich durch Methoden der Infrarotspektroskopie nicht unterscheiden^[62].

Im Rahmen dieser Eisregeln bilden allerdings nur die Sauerstoffatome ein periodisches Kristallgitter aus, während die Orientierung der Wassermoleküle und damit die Lage der Wasserstoffatome keiner periodischen Gesetzmäßigkeit unterliegt. Diese Abwesenheit einer weitreichenden Korrelation der Orientierungen wird als *Protonenunordnung* bezeichnet^[79,134]. Innerhalb eines makroskopischen Eiskristalls ergibt sich somit eine Vielzahl möglicher Strukturen mit unterschiedlichen Orientierungen der darin enthaltenen Wassermoleküle, die einen annähernd identischen Energiegehalt besitzen^[62,112].

Bis vor wenigen Jahren herrschte Konsens darüber, dass Eis I ausschließlich in Form zweier periodischer Modifikationen (Eis I_h und Eis I_c) auftritt. Dementsprechend wurde in zahlreichen experimentellen Studien, die die Untersuchung der gebildeten Eismodifikation einbezogen, nur zwischen diesen beiden Formen entschieden. Das Vorliegen von Eis I_c wurde berichtet, sofern die erhobenen Beugungsdaten eher den für Eis I_c Erwarteten als denen von Eis I_h entsprachen^[38,39,78,135]. *Malkin et al.* wiesen im Jahr 2012 darauf hin, dass die erhaltenen Beugungsmuster nicht vollständig durch die Struktur von Eis I_c erklärbar sind^[136]. Sie zeigten, dass die Ergebnisse vielmehr im Einklang mit einer Hybridstruktur stehen, die aus einer zufälligen Abfolge kubisch und hexagonal strukturierter Doppelschichten besteht, deren Anordnung von den Bildungsbedingungen bzw. der Temperaturhistorie des Eiskristalls abhängt (vgl. Abb. 2.7). Entsprechend schlugen sie die Bezeichnung *stacking disordered ice* bzw. Eis I_{sd} für alle Eisphasen vor, die mehr als 1% der weniger häufigen Schichten enthalten^[131,136].

Die homogene Nukleation einer unterkühlten Flüssigkeit findet grundsätzlich unter Vorliegen eines großen thermodynamischen Ungleichgewichts statt. Daher ist das Kristallwachstum stark durch kinetische Einflüsse geprägt^[39]: Eis I_h weist im Vergleich mit Eis I_c und Eis I_{sd} eine relativ hohe Oberflächenenergie auf, sodass die Energiebarriere für die Bildung eines Eis I_h -Nukleus höher liegt, als die der Bildung der beiden übrigen Eis I-Modifikationen. Hingegen besitzt Eis I_h ebenfalls eine hohe Oberflächenentropie, was die Ausbildung einer entsprechenden Oberfläche bei hohen Temperaturen begünstigt^[137,138]. Dementsprechend treten Abweichungen von der Eis I_h -Struktur immer bei der Kristallisation unterkühlter flüssiger Phasen auf. Bereits Eis I, das bei Temperaturen $\lesssim 257$ K entstanden ist, besitzt eine messbare, wenn auch transiente, Stapelunordnung^[131].

Auch in Nanotröpfchen, die naturgemäß erst bei niedrigeren Temperaturen gefrieren (vgl. Abschnitt 2.2.1), weicht die Struktur des gebildeten Eises von Eis I_h ab. *Johari* berechnete auf Basis der klassischen Nukleationstheorie (d. h. unter Nutzung der Grenzflächenspannungen von Eis I_h und Eis I_c) den Radius, unterhalb dessen die Bildung von Eis I_c gegenüber der Bildung von Eis I_h begünstigt ist, auf $r = 15$ nm^[68,139]. Wenngleich diese scharfe Unterscheidung im Lichte der oben beschriebenen, neueren Erkenntnisse nicht aufrechterhalten werden kann, lässt sie doch erwarten, dass wässrige Nanopartikel, wie sie im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, nicht zu Eis I_h kristallisieren, sondern entsprechend der oben beschriebenen experimentellen Resultate und der numerischen Simulationen von *Johnston et al.*^[68] stattdessen eine Form von Eis I_{sd} gebildet wird.

Abbildung 2.7.: Stapelfolge von Eis I_{sd} , H-Atome sind nicht dargestellt; entnommen aus Ref. [131]

In der Atmosphäre scheint Eis I_c wenn überhaupt nur sehr selten vorzukommen: *Murray et al.* führen aus, dass Kristalle von Eis I_{sd} im Gegensatz zu den hexagonalen Kristallen von Eis I_h und den oktaedrischen Kristallen von Eis I_c eine trigonale Symmetrie aufweisen und sich bei niedrigen Temperaturen vielerorts in der Atmosphäre nachweisen lassen. Bei Temperaturen $\gtrsim 368$ K beginnen diese, sich zu Eis I_h umzulagern^[133]. In der tropischen Tropopause bei Temperatur von 193 K besaßen 50% aller beobachteten Kristalle eine dreizählige Symmetrie. Es ist daher zu erwarten, dass kalte Eiswolken in der Troposphäre, Stratosphäre und Mesosphäre hauptsächlich aus Eis I_{sd} bestehen. Auch in polaren stratosphärischen Wolken (*Polar Stratospheric Clouds*, PSC) vom Typ II, die nur bei $T < 188$ K entstehen, dürfte Eis I_{sd} häufig auftreten. Grund ist, dass die Geschwindigkeit der Umwandlung in Eis I_h bei diesen Temperaturen nicht ins Gewicht fällt und Eis I_{sd} als kinetisch stabil betrachtet werden kann^[133,140]. Eines der wenigen Indizien für die das Auftreten von Eis I_c in der Atmosphäre stellt ein seltenes Phänomen namens *Scheiners Halo* dar, das durch Reflektion des Lichtes der Sonne bzw. des Mondes in einem Winkel von 28° entsteht, der für das Vorliegen oktaedrischer Kristalle spricht^[131,137].

2.3.5. Bisherige Studien an ungeladenen Wasserclustern

Ladungsfreie Wasseraggregate vom Dimer^[141] über kleine Cluster^[142] bis hin zu Filmen^[77] und mikrometergroßen Eiskristallen^[78] waren in den letzten vierzig Jahren Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Forschungsarbeiten. An dieser Stelle soll der bisherige Forschungsstand kurz vom experimentellen Standpunkt aus zusammengefasst werden. Motivation all dieser Studien war unter anderem der Wunsch, Informationen über die zwischenmolekularen Wechselwirkungen zwischen Wassermolekülen zu erhalten. Kleine Aggregate mit definierter Konstituentenzahl sollen als größenbegrenztes und damit vereinfachtes Modell dienen, um beim Dimer beginnend und sukzessive zu größeren Clustern fortschreitend ein genaues Bild der Wasserstoffbrückenbindung, ihres Einflusses auf das einzelne Wassermolekül und über das Zusammenwirken mehrerer Wasserstoffbrückenbindungen im Verbund zu erhalten. Erklärtes Ziel ist dabei, ein besseres Verständnis von der kondensierten Phase zu erhalten^[1,62,134]. Eine Voraussetzung für die Eignung eines Clusters als Modell für die kondensierte Phase ist das Vorliegen der Spezies darin, aus der diese in kristallinem und flüssigem Aggregatzustand fast ausschließlich aufgebaut ist – eines vierfach koordinierten Wassermoleküls in annähernd tetraedrischer Koordinationsgeometrie (vgl. Abb. 2.5 in Abschnitt 2.3.2)^[2,134]. Kleine Cluster, die hauptsächlich aus drei- bis fünfzähligen Ringen bestehen, sind weder als Modell für Eis I noch als Modell für flüssiges Wasser geeignet^[134]. Dennoch bildet das Wissen über die Eigenschaften dieser Systeme von geringerer Komplexität die Basis, um auch größere Cluster und Nanopartikel in den Fokus nehmen zu können.

Kleine Cluster $N(\text{H}_2\text{O}) \leq 10$

Die Cluster im Größenbereich $2 \leq N(\text{H}_2\text{O}) \leq 10$ sind vergleichsweise leicht zugänglich und wurden unter Anwendung einer Vielzahl spektroskopischer Methoden untersucht, so dass mittlerweile ein konsistentes Bild aus experimentellen und theoretischen Ergebnissen entstanden ist^[91,143–145]. Ein Überblick über die wichtigsten, experimentell nachgewiesenen Strukturen ist in Abbildung 2.8 dargestellt.

Die Struktur des Wasserdimers wurde erstmals 1974 durch *Dyke et al.* experimentell vermessen. Methode der Wahl war hier die Mikrowellenspektroskopie von Dimeren, die in Überschallexpansionen erzeugt worden waren^[141,146]. Die Spektren der kleinsten Cluster weisen erwartungsgemäß die stärksten größenabhängigen Änderungen auf^[147]. Sie überschneiden sich nicht, sodass hier auch ohne strikte Größenselektion bei entsprechend hoher Auflösung konsistente Ergebnisse erhalten werden konnten. *Saykally et al.* nutzten die gute Unterscheidbarkeit der Rotationskonstanten kleiner Cluster aus und untersuchten das Dimer sowie die Oligomere bis $N = 6$ mit Hilfe der von ihnen entwickelten Schwingungs-Rotations-Tunnelspektroskopie (engl. *vibration-rotation tunneling spectroscopy*, VRT)^[148–152]. Diese Daten belegten erstmals, dass die Clustergrößen $3 \leq N \leq 5$ in Form quasiplanarer Ringe vorliegen^[153]. Weiterhin gestatteten sie eine akkurate Bestimmung der O—H $\cdots$ O-Abstände in diesen Spezies. Sämtliche Untersuchungen deuten auf eine exponentielle Abnahme dieses Abstands mit zunehmender Konstituentenzahl hin. Diese Verkürzung kann als Maß für die Stärke der kooperativen Wechselwirkungen zwischen mehreren H-Brücken im Verbund betrachtet werden. In großen Clustern konvergiert der O—H $\cdots$ O-Abstand gegen den vom Eis I_h bekannten Wert von 2,74 Å^[1]. *Huiskens et al.* veröffentlichten im Jahr 1996 erstmals vollständig größen aufgelöste Schwingungsspektren der Clustergrößen $2 \leq N \leq 5$ ^[29]. Die Größenselektion war durch die von *Buck* und *Meyer* entwickelte kinematische Methode^[154] erreicht worden. Diese Spektren belegten ebenfalls die ringförmige Struktur dieser Cluster^[143].

Suhm et al. publizierten im Jahr 2014 erstmalig die *Raman*-Spektren der Spezies $2 \leq N(\text{H}_2\text{O}) \leq 5$, die eine zunehmende *Fermi*-Resonanz mit steigender Clustergröße belegten^[155].

Das Wasserhexamer gilt als Prüfstein für theoretische Methoden, da es die kleinste Clustergröße darstellt, die ein Wasserstoffbrückennetzwerk mit dreidimensionaler Struktur und dreifach koordinierten Wassermolekülen auszubilden vermag. Zudem sind bei dieser Clustergröße mehrere Isomere unterschiedlicher Topologie im Bereich des Möglichen, deren statistisches Gewicht von der Clustertemperatur abhängt: Bei niedrigen Temperaturen werden aus enthalpischen Gründen Strukturen bevorzugt, in denen die Summe der Bindungsenergien der Wasserstoffbrücken maximiert ist. Bei höheren Temperaturen nimmt das Gewicht der entropischen Beiträge aller möglichen Strukturen zu, sodass eine Reihe energetisch ungünstigerer Strukturen mit verzerrter Geometrie zum Gesamtbild beiträgt^[156]. Das Hexamer stellt somit das kleinste System dar, an dem sich die Modellierung dieser Eigenschaften, die auch für die Beschreibung größerer Cluster relevant ist, erproben lässt^[157]. Bei Temperaturen von ca. 40 K zeigten Schwingungsspektren von *Steinbach et al.*, die durch eine Kombination aus kinematischer Größenselektion und vibronischer Prädissoziation erhalten worden waren, konsistent mit den Arbeiten von *Saykally et al.*^[152,153] eine käfigartige Struktur mit acht Wasserstoffbrücken. Bei einer Temperatur von ca. 60 K waren hingegen Beiträge eines weiteren Isomers nachweisbar, das als buchartig beschrieben wird und sieben Wasserstoffbrücken aufweist^[158,159]. Diese Resultate zeigen gute Übereinstimmung mit kürzlich veröffentlichten MD-Simulationen von *Brown et al.* auf Basis des *MB-pol*-Potentials, die das statistische Gewicht verschiedener Isomere des Hexamers als Funktion der Temperatur untersuchten: Hier zeigte sich ein erstes Aufkommen des buchartigen Isomers im Temperaturintervall zwischen 40 K und 60 K^[156]. Die zu den planaren Ringen kleinerer Cluster analoge Sechsringstruktur mit nur sechs Wasserstoffbrücken ist hingegen trotz der für kooperative Verstärkung günstigen

Abbildung 2.8.: Strukturen experimentell nachgewiesener, kleiner Wassercluster mit $N(\text{H}_2\text{O}) \leq 10$; entnommen aus Referenz [51].

Geometrie energetisch ungünstiger und wurde lediglich in flüssigen Heliumtröpfchen beobachtet, in denen sie durch Insertion von Wassermolekülen in kleinere Ringstrukturen gebildet wird^[160].

Spektrale Informationen über ladungsfreie, undotierte Cluster mit $7 \leq N \leq 10$ wurden erstmals von *Buck* und Mitarbeitern unter Anwendung der oben erwähnten kinematischen Größenselektion in Kombination mit vibronischer Prädissoziation erhalten^[161,162]. Hierbei wurden die Cluster in einer Überschallexpansion erzeugt und ihre Flugbahnen in Abhängigkeit von ihrer Masse (genauer: ihrem Impuls) durch einen im rechten Winkel auftreffenden Molekularstrahl aus Heliumatomen um einen charakteristischen Winkel abgelenkt, sodass sie anschließend größenselektiv untersucht werden konnten^[29,143,163]. Als Methode kam hier die vibronische Prädissoziation zum Einsatz^[40,142,143]. Dieses Verfahren stellt bisher den einzigen experimentellen Ansatz dar, der geeignet ist, um größenselektive Strukturinformationen ladungsfreier, undotierter Cluster mit $N > 6$ zu erhalten^[51].

Bei niedrigen Temperaturen werden Strukturen gebildet, die sich formal durch Hinzufügen bzw. Entfernen von Monomereinheiten von der würfelförmigen Struktur des Oktamers ableiten lassen^[40,134,143]. Bei der Clustergröße $N = 9$ konnte erstmals der temperaturabhängige Übergang von einer starren Konformation mit klar strukturiertem Schwingungsspektrum bei $T \approx 70 \text{ K}$ zu einer beweglichen Konformation mit einem relativ strukturlosen Schwingungsspektrum bei $T \approx 190 \text{ K}$ nachgewiesen werden^[164]. Letztere besitzt genug innere Energie, um zwischen verschiedenen energetisch ungünstigeren, lokalen Minima zu wechseln.

Auch die Dotierung von Wasserclustern mit aromatischen Chromophoren wie Benzol^[49] oder Phenol^[50,51,165] und anschließende Zweiphotonenionisation lieferte im Bereich $N \leq 10$ Schwingungsspektren bei scharfer Größenselektion.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei kleinen Clustern die Größenselektion entweder über die unterschiedlichen Rotationskonstanten ($2 \leq N \leq 6$), durch Strahlablenkung ($2 \leq N \leq 10$) oder durch Dotierung mit aromatischen Chromophoren ($1 \leq N \leq 10$) erreicht wurde. Allen Strukturen in diesem Größenbereich ist gemeinsam, dass sie Käfige aus mehr oder weniger gespannten Ringen darstellen, die maximal dreifach koordinierte Wassermoleküle enthalten. Eine ausgeprägte Protonenunordnung, wie in Abschnitt 2.3.4 beschrieben, existiert nicht, da unterschiedliche Orientierungen der Wassermoleküle in diesen kleinen Clustern zu relativ großen Energieunterschieden führen^[134].

Mittelgroße Cluster $10 < N(\text{H}_2\text{O}) < 90$

Während im Größenbereich bis $N(\text{H}_2\text{O}) = 10$ mehrere unterschiedliche experimentelle Ansätze zu gesicherten Ergebnissen geführt haben, war es lange Zeit nicht möglich, größenselektive Strukturinformationen für größere Cluster zu erhalten, da die Größenabhängigkeit der Merkmale, anhand derer die Größenselektion für Cluster mit $N(\text{H}_2\text{O}) \leq 10$ vollzogen wurde (Rotationskonstanten, Photoionisationswellenlängen bzw. Ablenkwinkel) mit wachsender Konstituentenzahl abnimmt. *Hamashima et al.* untersuchten die Schwingungsspektren phenoldotierter Cluster im Bereich $20 \lesssim N \lesssim 50$ mit moderater Größenselektion ($0 \leq \Delta N \leq 6$) und fanden eine relative Abnahme freier OH-Gruppen auf der Oberfläche, die einer relativen Zunahme vierfach koordinierter Moleküle im Clusterinneren entspricht. Die kleinste Clustergröße, die ein vierfach koordiniertes Wassermolekül im Clusterinneren aufweist, verorteten sie im Bereich $20 \leq N \leq 30$ ^[51,52]. Weitere experimentelle Arbeiten, die ungeladene Wassercluster bzw. Nanopartikel zum Gegenstand haben^[38–40,44,78,79,143,166], beschränken sich darauf, die gemittelten Eigenschaften der erzeugten Größenverteilung zu behandeln.

Kennzeichnend für diesen Größenbereich ist die wachsende Isomerenvielfalt mit zunehmender Clustergröße, die spätestens ab dem mittleren, zweistelligen Bereich die Ermittlung globaler Minimumstrukturen obsolet macht: Numerische Simulationen von *Buch et al.* ergaben, dass die Struktur dreidimensionaler H-Brückennetzwerke formal als Ergebnis eines zweistufigen Prozesses aufgefasst werden kann. Die erste Stufe besteht in der Festlegung der Netzwerktopologie bezüglich der Sauerstoffatome. Diese bestimmt die Form des Clusters und die Anzahl der gebildeten H-Brücken. In der zweiten Stufe wird die Orientierung der Wassermoleküle festgelegt. Hier entscheiden sich die Positionen der H-Atome innerhalb der H-Brücken. Auf jeder der beiden Stufen ergeben sich bereits bei $N = 6$ mehrere Variationsmöglichkeiten, deren Anzahl mit steigender Konstituentenzahl in beiden Fällen exponentiell ansteigt^[62,69,120]. Die Energiedifferenzen zwischen den isomeren Strukturen vermindern sich mit steigender Clustergröße, sodass zunehmend mehr Strukturen zu einem Spektrum beitragen^[48].

Die akkurate quantenchemische Behandlung H-brückengebundener Netzwerke gestaltet sich äußerst schwierig, da einerseits die Bindungsenergien eine Größenordnung kleiner sind, als die kovalenter Bindungen, aber sie andererseits die Form der Molekülorbitale beeinflussen, sodass sie nicht als reine *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen aufgefasst werden können^[2]. Weitere Fehlerquellen entstehen beim Einbezug der Schwingungsnulldpunktsenergie und des temperaturabhängigen Entropieterms, sodass die Frage nach der energie-

tischen Staffelung und nach dem statistischen Gewicht der möglichen isomeren Strukturen ab einer bestimmten Clustergröße nicht mehr mit vertretbarem Aufwand zuverlässig beantwortet werden kann. Bei der Suche nach Minimumstrukturen zeigt sich jedoch, dass diese zum Teil hohe Ähnlichkeit aufweisen, sodass die Suche nach Familien aus nahezu identischen Strukturen oder Strukturmotiven in diesem Größenbereich mehr Erfolg verspricht, als die Suche nach einer globalen Minimumstruktur^[48].

Auf theoretischer Seite wurde dennoch eine Reihe von Studien durchgeführt, die zum Teil in sehr überzeugenden Strukturvorhersagen mündeten: Erste Vorhersagen wurden von *Whales* und *Hodges* im Bereich bis $N = 21$ auf Basis des TIP4P-Potentials getroffen, das allerdings nur im Bereich $N \leq 12$ verlässliche Strukturvorhersagen ermöglicht. *Bandow* und *Hartke* verwendeten komplexere Potentiale der TTM-Serie^[167], um Minimumstrukturen bis $N = 100$ zu ermitteln, die sie im Bereich $N \leq 34$ als zuverlässig einstufen. Diese Vorhersagen wurden im Bereich $N \leq 21$ auf MP2-Niveau bestätigt^[168]. Später erweiterten *Kazachenko* und *Thakkar* den Bereich ernstzunehmender Vorhersagen für globale Minimumstrukturen auf $N \leq 55$ ^[91].

Auch einige experimentelle Studien an ionischen Clustern, die nicht die Gewinnung von Strukturinformation sondern die relative Stabilität und die thermodynamischen Eigenschaften der Cluster in den Fokus nahmen, lieferten Ergebnisse, die möglicherweise auf ladungsfreie Cluster übertragbar sind. Ein Aspekt, der sowohl experimentell als auch theoretisch arbeitende Gruppen beschäftigt, ist die mögliche Existenz von Konstituentenzahlen, die zur Bildung von Strukturen mit ausnehmend hoher thermodynamischer Stabilität führen (sogenannte *magische Größen*). Beide Seiten fanden in den letzten Jahren zahlreiche Hinweise auf solche Strukturen:

Knapp et al. publizierten im Jahr 1987 erstmals die Beobachtung ausnehmend hoher Signalabundanzen im Massenspektrum anionischer Wassercluster der Größen $N = 51$, 53, 55 und 57. Die Cluster waren in einer ungeseedeten Überschallexpansion gasförmigen Wassers erzeugt und durch Anlagerung thermischer Elektronen ionisiert worden^[89]. Anlagerung von Elektronen höherer kinetischer Energie ergab keine derartige Beobachtung. Auch Massenspektren in Koexpansion mit Argon ($p = 9$ bar) erzeugter, in gleicher Weise ionisierter Wassercluster zeigten keine Auffälligkeiten^[169]. *Schindler et al.* fanden erhöhte thermische Stabilitäten der Größen $N = 53$ und $N = 55$ bei der Beobachtung der durch die thermische Hintergrundstrahlung in ihrem *Ion Cyclotron Resonance* (ICR)-Massenspektrometer induzierten Evaporation protonierter Wassercluster. Als mögliche Erklärungen führten sie entweder eine erhöhte thermodynamische Stabilität oder eine verminderte IR-Absorbanz durch hohe Symmetrie dieser Strukturen (oder eine Kombination beider Faktoren) an^[90]. *Zurheide et al.* fanden später in ladungsfreien, natriumdotierten Clustern keine im Ganzen herabgesetzte IR-Absorbanz der fraglichen Clustergrößen, vielmehr manifestierte sich deren abweichendes Verhalten in einer erhöhten Absorbanz der freien OH-Gruppe bei kleineren Wellenzahlen. Weiterhin fanden sie eine erhöhte Absorbanz der freien OH-Streckschwingung der ungeraden Clustergrößen im Bereich zwischen $N = 49$ und $N = 55$ ^[54]. Eine derartige Rotverschiebung bedeutet eine herabgesetzte Elektronendichte in der OH-Bindung, die durch stärkere H-Brücken in der unmittelbaren Umgebung dieser Gruppe verursacht wird^[51]. *Ma et al.* fanden erhöhte Abundanzen der geradzahigen Clustergrößen im Bereich von $N = 50$ bis $N = 58$ an anionischen Wasserclustern, die durch Kollisionen auf eine Temperatur von 121 K thermalisiert worden waren^[31]. Diese Temperatur führt zu Evaporation von Konstituenten auf der Zeitskala

des Experiments^[170]. Weiterhin zeichnen sich die betreffenden (hier die geradzahligen) Clustergrößen durch ein erhöhtes vertikales IP aus^[31]. *Kazachenko* und *Thakkar* sagten für die Clustergröße $N = 51$ die Existenz einer Minimumstruktur mit ausnehmend hoher Symmetrie und thermodynamischer Stabilität voraus^[91]. Zusammenfassend lässt sich daher folgendes Bild zeichnen: Die Existenz thermodynamisch besonders stabiler Strukturen ist durch mehrere unabhängige Arbeiten belegt. Ihre Stabilität ist ausreichend hoch, um eine Protonierung des Clusters zu überleben. Eine erhöhte Abundanz lässt sich jedoch nur beobachten, wenn im Cluster erstens genug thermische Energie vorhanden ist, um auf der Zeitskala des Experiments Evaporationsereignisse auszulösen und zweitens die Detektion der Cluster nicht durch Fragmentierung gestört ist. In den Cluster eingebrachte Elektronen verändern dessen Struktur bei ausreichend hoher Clustertemperatur (z. B. in IRPD-Experimenten) insofern, als sie ein Wassermolekül ersetzen, sodass die Strukturen erhöhter Stabilität bei um den Wert 1 verminderten Clustergrößen auftreten^[31].

Die IR-anregungsmodulierte Photoionisationsspektroskopie natriumdotierter Cluster ermöglicht eine zuverlässige Separation von Clustern in diesem Größenbereich (vgl. Abschnitt 3.2). Auf Basis der mit dieser Methode erhaltenen Schwingungsspektren konnten einigen Clustergrößen versuchsweise Strukturen zugeordnet werden. So scheinen für die Clustergröße $N = 20$ zwei nahezu isoenergetische Minimumstrukturen zu existieren – ein trigonales Pentaprisma, in dem alle Wassermoleküle auf der Oberfläche lokalisiert sind, und eine tropfenartige Struktur, die ein nahezu tetraedrisch koordiniertes Molekül im Zentrum aufweist (vgl. Abb. 2.9)^[71]. Der Cluster $N = 25$ scheint bevorzugt eine einzige Struktur auszubilden. Die experimentellen Spektren der Größen $N = 24$ und $N = 32$ konnten nur durch Überlagerung simulierter Spektren mehrerer Strukturen zufriedenstellend reproduziert werden^[48]. Die Auswahl und Gewichtung der simulierten Spektren für diese Zuordnung beinhaltet viele Freiheitsgrade, die nur durch hohe Qualität der Messdaten und der simulierten Spektren eliminiert werden können. Daher können bisherige Strukturzuordnungen, die auf einer Kombination mehrerer simulierter Spektren beruhen, nicht als gesichert betrachtet werden.

Große Cluster und Nanopartikel

Der Fokus bisheriger Studien an mikroskopischen Proben kristallinen Eises im Labor^[15,21,22,44,78,79,125] und in der Atmosphäre^[12,19,20,133] lag meist auf dünnen Filmen oder Partikeln mit Größen im Mikrometerbereich oder im dreistelligen Nanometerbereich. Der Grund hierfür ist die schlechte experimentelle Zugänglichkeit kleinerer Partikel^[17,20].

Ein erster Anlauf zur Gewinnung größenabhängiger, spektraler Informationen an wässrigen Nanopartikeln im Bereich oberhalb von $N = 10$ wurde von *Devlin et al.* unternommen. Zur Erzeugung der Partikel kam eine von *Bauerecker et al.* entwickelte, heliumgekühlte Kollisionskühlungszelle^[43] zum Einsatz, die für die Erzeugung möglichst kleiner Aggregate optimiert war. Die Größenbestimmung wurde durch Adsorption einer Monolage von CF_4 -Molekülen auf der Partikeloberfläche und anschließende Vermessung der relativen Bandenintensität im Vergleich zur Bande der gebundenen OH-Oszillatoren erreicht. Wie einleitend bereits erwähnt, war eine Größenselektion lediglich durch Variation der mittleren Partikelgröße möglich. Die kleinste, in diesen Experimenten erreichbare Clustergröße war $\langle N \rangle = 130$ ^[44,62,79]. *Andersson et al.* publizierten Schwingungsspektren ladungsfreier Aggregate im Größenbereich $\langle N \rangle = 20$ bis $\langle N \rangle = 2000$, die mit Hilfe der Photofragment-spektroskopie erhalten worden waren. Diese Methode, die auf der Detektion von Dissozi-

Abbildung 2.9.: Minimumstrukturen von $(\text{H}_2\text{O})_{20}$; entnommen aus Ref. [59].

ierten Oligomeren nach IR-Anregung basiert, liefert allerdings selektiv Spektren amorpher Aggregate, da Partikel mit kristallinem Kern eine deutlich geringere Neigung zur Abspaltung von Oligomeren zeigen^[40,166]. Neben der in dieser Arbeit verwendeten Methode der Größenselektion sind die in diesen Veröffentlichungen beschriebenen Verfahren die einzigen geeigneten Ansätze, um größenabhängige, spektrale Informationen über ladungsfreie Wassercluster im Größenbereich $N \lesssim 50 \lesssim 1000$ zu erhalten^[52,78].

Wasseraggregate dieser Größe lassen sich in zwei Gruppen unterteilen: Einerseits in Partikel mit kristallinem Kern, andererseits in große amorphe Cluster, deren Kern keine ausgeprägten Unterschiede zu den äußeren Schichten aufweist^[79]. Die in amorphen Clustern gebildeten H-Brückennetzwerke bestehen aus drei- bis fünfzähligen Ringen, sodass deren Dichte über der kristallinen Partikel liegt^[134]. Letztere besitzen im Kern ein Kristallgitter entsprechend Abschnitt 2.3.4, das in den kleinsten Partikeln nicht ideal relaxiert ist, sondern von der optimalen Geometrie abweicht und daher unter Spannung steht^[79].

Der Grund für diese Abweichung liegt in einer energetischen Konkurrenz zwischen Kern und Oberfläche: Simulationen von *Buch et al.* zeigten, dass die Fortsetzung der für das Kristallgitter charakteristischen Ringstruktur bis zur Partikeloberfläche dort zu zahlreichen freien OH-Gruppen führt, die nicht in eine H-Brücke eingebunden sind. Diese Situation ist energetisch und entropisch ungünstig, sodass die Moleküle der Oberfläche eine amorphe Struktur aus verzerrten Ringen unterschiedlicher Größe ausbilden, die einen Kompromiss zwischen einer maximalen Anzahl ausgebildeter H-Brücken und einer optimalen Koordinationsgeometrie möglichst vieler Wassermoleküle darstellt. Daher weisen die Oberflächen kristalliner Partikel ebenso wie die amorpher Cluster keine periodische Ordnung der Sauerstoffatome auf. Auch die Oberflächen größerer Nanokristalle, in denen eine ungeordnete Sauerstoffstruktur nahezu isoenergetisch mit einer geordneten Struktur zu sein scheint, dürften aufgrund der höheren Entropie bei Abwesenheit einer periodischen Ordnung amorph sein^[62,68,79]. Laut *Buch* und *Devlin* setzt auch eine vollständig geordnete, durch eine Doppelschicht von Wassermolekülen abgeschlossene Kristalloberfläche mindestens eine Doppelschicht darunter unter Spannung. Die Unordnung einer amorphen Oberfläche setzt sich ein bis zwei Doppelschichten ins Partikelinnere fort, sodass sich als Summe von Oberfläche und Suboberfläche eine Schicht mit einer Stärke von ca. 5 Å ausbildet^[62,79]. *Johnston et al.* fanden in neueren Rechnungen lediglich eine Stärke von ca. 2,6 Å, entsprechend einer Monolage von Wassermolekülen^[68].

JAHR	N^*	SPEZIES	ANSATZ	REFERENZ
1983	200-1000	$(\text{H}_2\text{O})_N$	experimentell	<i>Torchet et al.</i> ^[38]
2000	≈ 500	$(\text{H}_2\text{O})_N$	experimentell	<i>Devlin et al.</i> ^[44]
2003	123–293	$(\text{H}_2\text{O})_N$	theoretisch	<i>Kazimirski; Buch</i> ^[69]
2006	≈ 90	$(\text{H}_2\text{O})_N$	theoretisch	<i>Badow; Hartke</i> ^[70]
2010	≈ 100	$\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_N$	experimentell	<i>Mizuse et al.</i> ^[32]
2012	100–137	$(\text{H}_2\text{O})_N$	theoretisch	<i>Johnston; Molinero</i> ^[68]
2012	275 ± 25	$\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_N$	experimentell	<i>Pradzynski et al.</i> ^[41]
2014	< 200	$\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_N$	experimentell	<i>Buck et al.</i> ^[48]
2015	< 150	$\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_N$	experimentell	<i>Gimelshein et al.</i> ^[59]
2016	≈ 375	$\text{La}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_N$	experimentell	<i>Cooper et al.</i> ^[76]
2019	90 ± 10	$\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_N$	experimentell	<i>Dierking</i> ^[61]

Tabelle 2.1.: Übersicht über bisherige experimentelle und theoretische Arbeiten zur kritischen Clustergröße für die Ausbildung eines kristallartigen Kerns. Der Vollständigkeit halber sind auch ionische Spezies aufgeführt.

Ein Nanotropfen muss folglich eine bestimmte Mindestzahl N^* von Wassermolekülen enthalten, um sowohl einen kristallartigen Kern als auch eine amorphe Oberfläche ausbilden zu können, die die Kristallstruktur energetisch stabilisiert. Abbildung 2.10 visualisiert qualitativ die größenabhängige Entwicklung der Clusterstrukturen bis hin zur Ausbildung einer Kristallstruktur. Der genaue Wert von N^* war bisher Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Arbeiten an elektrisch neutralen und ionischen Spezies.

Tabelle 2.1 enthält (ohne Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben) einen Überblick über den bisherigen Forschungsstand. Dabei ist zu beachten, dass jeder der publizierten, experimentellen Werte von N^* einen oberen Grenzwert darstellt.

Abgesehen von den Arbeiten von *Cooper et al.* und *Devlin et al.*, die ihre Partikel durch Elektrosprayionisation^[76] bzw. in einer Kollisionskühlungszelle^[44] erzeugten, kamen in sämtlichen experimentellen Arbeiten Expansionstechniken zum Einsatz. Sämtliche Werte für N^* , die an natriumdotierten Clustern ermittelt wurden, kamen unter Verwendung der adiabatischen Überschallexpansion (vgl. Kap. 3) und unter Nutzung derselben Versuchsaapparatur (vgl. Kap. 4) zustande.

Es ist ersichtlich, dass die in Tabelle 2.1 zusammengefassten Werte für die kritische Clustergröße N^* stark variieren, sodass die zugrundeliegenden Arbeiten sich nur schlecht miteinander vergleichen lassen. Die Teilchengröße, oberhalb der im Experiment die Bildung eines kristallartigen Kerns nachweisbar ist, hängt stark von den Bedingungen ab, unter denen die Cluster erzeugt wurden^[48,59]. Der Grund ist, dass die Relaxation möglichst vieler Partikel in ihre globale Minimumstruktur gewährleistet sein sollte, um auch den kleinsten Aggregaten, in denen ein Phasenübergang thermodynamisch möglich ist, ausreichend Zeit hierfür einzuräumen. Da die Länge des Zeitfensters, das einem Cluster zum Auffinden seines globalen Minimums zur Verfügung steht, von der Geschwindigkeit seiner Abkühlung abhängt^[68] und die Wahrscheinlichkeit eines Nukleationsereignisses mit der Partikelgröße abnimmt^[9], besitzt die Kühlrate einen besonders großen Einfluss auf den experimentell beobachteten Wert von N^* . Der hauptsächliche Grund für die schlechte Vergleichbarkeit verschiedener experimenteller Studien liegt folglich in den variierenden

Abbildung 2.10.: Größenabhängige Strukturentwicklung ladungsfreier Wassercluster nach *Buch et al.*^[62]; bei $N = 293$ und $N = 931$ ist jeweils nur ein zentraler Schnitt gezeigt, der den Blick auf eine kristalline Schicht ermöglicht. Im Kern des Clusters mit $N = 293$ deutet sich die Herausbildung einer kristallinen Struktur in Form verzerter Sechsringe an. Die konzentrischen Kreise bei $N = 931$ kennzeichnen die Bereiche der Oberfläche, Suboberfläche und des kristallinen Kerns; verändert nach Referenz [48].

Kühlraten (vgl. Kap. 3.1)^[59]. Ein weiterer Grund ist die limitierte Größenselektion früherer Arbeiten. In diesen wurde die Größe publiziert, ab der sich die experimentelle Signatur kristalliner Partikel eindeutig von der Signatur ebenfalls in der erzeugten Größenverteilung vorhandener amorpher Partikel unterscheiden ließ.

Eine parallele Argumentationslinie lässt sich auf Basis der Ausführungen in Abschnitt 2.2.2 für die theoretische Seite aufstellen: Voraussetzung für die verlässliche Vorhersage einer Minimumstruktur ist zunächst eine akkurate Parametrisierung des Modells, sodass das subtile energetische Gleichgewicht zwischen optimaler Geometrie und maximaler H-Brückenzahl korrekt wiedergegeben wird. Diese Anforderung bedingt einen hohen Rechenaufwand für das Auffinden und die Optimierung möglicher Minimumstrukturen. Die Potentialhyperfläche, die aus einer Vielzahl lokaler Minima getrennt von hohen Barrieren besteht^[62,69], sowie der hochdimensionale Phasenraum^[48,120,171] verlängern hier analog zum Experiment die zur optimalen Relaxation eines Clusters benötigte Zeit.

Die Ausbildung eines kristallinen Kerns in Abgrenzung zur amorphen Oberfläche stellt dabei längst nicht den Endpunkt der größenabhängigen Strukturmodulation wässriger Nanopartikel dar. Zahlreiche Arbeiten belegen, dass die Eigenschaften der kleinsten kristallinen Eispartikel sich mit steigendem Durchmesser stark verändern, bis sie im Größenbereich um 20 nm gegen konstante Werte streben^[15,20,44,48,62,77].

Es zeigt sich eine größenabhängige Verschiebung IR-Absorptionsbanden, weiterhin ändert sich deren Form. Mit zunehmendem Verlust des kristallinen Charakters bei Durchmessern unterhalb von 4 nm verbreitert sich die Bande der gebundenen OH-Streckschwingung und das Maximum bei 3220 cm^{-1} beginnt zu verschwinden. Die kleinsten kristallartigen Aggregate besitzen IR-Spektren mit ausgeprägter Bandenstruktur^[48]. *Buch et al.* fanden in diesen Partikeln eine verminderte Oszillatorstärke der freien OH-Gruppen im Vergleich zu ihrer Neigung, CF_4 zu adsorbieren^[62]. Beide Befunde deuten darauf hin, dass diese Partikel eine charakteristische Oberflächenbeschaffenheit besitzen, die sich sowohl von der Oberfläche amorpher Cluster als auch von der größerer, kristalliner Nanopartikel unterscheidet.

3. Erzeugung und IR-spektroskopische Untersuchung natriumdotierter Wassercluster

Es existiert eine Reihe experimenteller Studien über die Kristallisation ungeladener Wassertropfen (vgl. z. B. [38, 39, 44, 62, 65, 67, 75, 78, 106, 139, 147, 172, 173]). Die meisten dieser Arbeiten befassen sich mit Kristallen im Mikrometer- bzw. im dreistelligen Nanometerbereich. Der Grund hierfür sind die Schwierigkeiten, die bei der Präparation und der Charakterisierung kleinerer Partikel entstehen^[170]. Auf den folgenden Seiten soll dargelegt werden, wie diese Hürden in der vorliegenden Arbeit überwunden wurden.

3.1. Erzeugung ladungsfreier Wassercluster in adiabatischen Überschallexpansionen

Becker et al. beobachteten im Jahr 1956 in der Ausstoßfahne einer Lavaldüse erstmals die Phänomene, die eine adiabatische Überschallexpansion auszeichnen: Die Einengung der Geschwindigkeitsverteilung, homogene Kondensationsvorgänge aus der Gasphase und eine z. T. bimodale Größenverteilung^[174]. Seither haben Überschallexpansionen in der Erzeugung von Clustern und Nanopartikeln weite Verbreitung gefunden^[42,83,175–177].

Partikel, die durch Expansionsmethoden erzeugt wurden, bewegen sich frei im Vakuum. Im Vergleich zu anderen experimentellen Zugängen wie der Bildung von Emulsionen^[106] oder der Größenbegrenzung durch Nanoporen (vgl. Ref. [139] und Referenzen darin) bieten diese Techniken den Vorteil, dass die gebildeten Partikel keine Wechselwirkungen mit einer Oberfläche eingehen, die den Nukleationsprozess beeinflussen könnte^[39].

Bei Verwendung einer *Laval*-Düse findet die Expansion kontrolliert statt, sodass die darin auftretenden Phasenübergänge unter Gleichgewichtsbedingungen und bei gleichzeitiger Bestimmung von Nukleationsraten und Temperatur beobachtet werden können^[75]. Der große Nachteil der *Laval*-Düsen besteht in deren hohem Gasdurchsatz, weshalb sie erstens gepulst betrieben werden müssen^[59] und sich zweitens Schwierigkeiten bei der Kombination mit der *Pickup*-Technik (vgl. Abschnitt 3.2.1) ergeben.

Demgegenüber kann die Expansion bei Verwendung einer sehr kleinen, konischen Düse kontinuierlich betrieben werden. Derartige Expansionen werden in der Literatur in Abgrenzung zu *Laval*-Düsen als *freie* Expansionen (engl. *free jet expansions*) bezeichnet^[178]. Nachteilig wirkt sich hier der schlecht definierte thermodynamische Zustand der gebildeten Partikel aus^[59,87]. Da die Kondensation aus einer stark übersättigten Gasphase im thermodynamischen Ungleichgewicht stattfindet, stellt die Bestimmung der Temperatur eine nicht-triviale Aufgabe dar: Eine nachträgliche Thermalisierung ist nur mit geladenen Partikeln in Ionenfallen möglich^[31,129]. Die in Abschnitt 2.3.5 erwähnte VRT

zur Charakterisierung der kleinsten, ringförmigen Cluster eröffnete in diesen Experimenten einen eleganten, spektroskopischen Zugang zur Temperatur über die Messung der Rotationskonstanten^[148–150,152]. Im Falle größerer Aggregate muss die Temperatur hingegen aus den Expansionsbedingungen abgeschätzt werden^[164]. Aufgrund der damit verbundenen Unsicherheit wurden in der Vergangenheit meist allenfalls relative Temperaturangaben publiziert^[59,166].

Da die im vorliegenden Experiment verwendeten, konischen Düsen eine kontinuierliche Expansion ermöglichen, lässt sich der Nachteil des schlecht definierten thermodynamischen Zustands ausgleichen, sofern (wie im vorliegenden Fall) eine akkurate Vermessung der Größenverteilung möglich ist. Diese Daten wurden von *Gimelshein et al.* als Referenz zur Konstruktion eines numerischen Modells verwendet, mit dessen Hilfe die Temperatur präzise ermittelt werden kann^[36,59,92,179].

Das oben erwähnte Ungleichgewicht manifestiert sich erstens darin, dass in der Expansion ablaufende, reversible Prozesse wie die Addition und Evaporation von Monomeren während des gesamten Expansionsvorgangs nicht ihren Gleichgewichtszustand erreichen und zweitens im Temperaturunterschied zwischen dem Trägergas und den gebildeten Aggregaten, der durch die Kollisionsprozesse nicht vollständig ausgeglichen wird^[59]. Dieses Ungleichgewicht ist einer der Gründe dafür, dass die klassische Nukleationstheorie auf freie Überschallexpansionen nicht angewandt werden kann: Die Nukleationsrate, die zentrale Größe dieser Theorie, wurde unter Annahme von Gleichgewichtsbedingungen definiert. Ein weiterer Grund ist die zunehmende Größenabhängigkeit der Oberflächenspannung in sehr kleinen Clustern und bei niedrigen Temperaturen. Weiterhin verlieren unter Annahme eines Kontinuums definierte physikalische Größen bei der Beschreibung kleiner Cluster mit Konstituentenzahlen im unteren zweistelligen Bereich ihre Gültigkeit^[180].

3.1.1. Das Strömungsfeld

Die komplexen Prozesse in wenig kontrollierten, freien Expansionen lassen sich nur näherungsweise analytisch behandeln. Eine exakte Beschreibung ist nur durch Monte Carlo- bzw. MD-Simulationen möglich^[42,59]. Unter Annahme einiger Näherungen lässt sich jedoch ein grundlegendes Verständnis über die in solchen Strömungsfeldern ablaufenden Vorgänge erlangen. Diese Näherungen sind im Einzelnen zunächst ein ideales Verhalten der beteiligten Gase sowie die Abwesenheit von Impuls- und Wärmeleitung, d. h. es wird ein adiabatischer Prozess angenommen. Diese Annahmen sind bei den in der Expansion auftretenden, hohen Flussgeschwindigkeiten und auf der kurzen Zeitskala des Experiments gut erfüllt^[175]. Hinzu kommt die Näherung eines kontinuierlichen (d. h. kollisionskontrollierten^[181]) Flusses, die weniger gut erfüllt sein dürfte^[175]. Weiterhin wird eine konstante und (bei Expansionen von Gasmischungen) annähernd gleiche Wärmekapazität aller Komponenten im fraglichen Temperaturbereich angenommen^[175].

Abbildung 3.1 zeigt einen Querschnitt durch das komplexe Strömungsfeld einer axial-symmetrischen, kontinuierlichen, freien Überschallexpansion. Die Strömungsfelder dieses Expansionstyps weisen eine hohe symmetrische Ähnlichkeit auf^[182], was die Ableitung verallgemeinerter Aussagen ermöglicht.

Das Gas strömt mit zunächst niedriger Geschwindigkeit von einem Bereich hohen Drucks und hoher Temperatur (p_0 , T_0 , den *Stagnationsbedingungen*) und angetrieben durch die Druckdifferenz ($p_0 - p_1$) zum Hintergrunddruck p_1 in die äußere Kammer, wo-

Abbildung 3.1.: Kontinuierliche, freie Überschallexpansion; verändert nach Ref. [175].

bei sich die Flussgeschwindigkeit v_F erhöht. Überschreitet der Quotient (p_0/p_1) einen nach Gleichung 3.1 zu berechnenden Wert, der für alle Gase den Betrag von 2,1 unterschreitet, entspricht die Flussgeschwindigkeit v_F des Gases in der engsten Stelle der Düse der lokalen Schallgeschwindigkeit a und wird diese nach dem Durchtritt durch diesen Düsenhals überschreiten, da es nach dessen Passage weiter expandieren kann.

$$p_0/p_1 = \frac{\gamma + 1}{2}^{\gamma/\gamma-1} \quad (3.1)$$

Die Größe $\gamma = C_p/C_V$ bezeichnet hier den Quotienten aus den Wärmekapazitäten bei konstantem Druck C_p und bei konstantem Volumen C_V . Tritt das Gas nach der Passage einer beliebig geformten Düse in das Vakuum der Expansionskammer mit dem Druck p_1 ein, reduziert sich sein Druck zunächst auf ca. $p_0/2$. Bei ausreichend großem Verhältnis von p_0/p_1 übersteigt dieser Wert weiterhin den Hintergrunddruck p_1 , sodass das Gas weiter expandieren und seine Flussgeschwindigkeit erhöhen kann. Diese übersteigt nunmehr die lokale Schallgeschwindigkeit a . Der Quotient aus der Flussgeschwindigkeit v_F und der lokalen Schallgeschwindigkeit a wird als Machzahl M bezeichnet:

$$M = v_F/a \quad (3.2)$$

Die Machzahl ist ein universelles Charakteristikum des Expansionsexperiments und ist allein Funktion des reduzierten Düsenabstands $x_{\text{red}} = x/d_D$ sowie des Quotienten γ , d. h. einer Eigenschaft des Strömungsfeldes und einer Eigenschaft des expandierenden Gases^[175,181]. Hierbei bezeichnet x den absoluten Abstand von der Düse, d_D bezeichnet deren Durchmesser. Bei Kenntnis der lokalen Machzahl werden sämtliche weiteren thermodynamischen Größen des expandierenden Gases an diesem Ort zugänglich (vgl. Abschnitt 3.1.2).

Im Zuge der Expansion nimmt die Machzahl weiter zu. Diese Eigenschaft ist der entscheidende Vorteil einer Überschall-expansion gegenüber einer *effusiven* Expansion ($M < 1$): Ein expandierendes Gas wird unweigerlich auf eine Barriere treffen (die Behälterwand oder, wie in Abb. 3.1, das Hintergrundgas in der Expansionskammer mit dem Druck p_1 , sobald der Druck im Inneren der *zone of silence* sich diesem Wert annähert). Die Information über die durch den Wert von p_1 vorgegebenen Randbedingungen des Strömungsfeldes kann sich maximal mit Schallgeschwindigkeit darin ausbreiten. Sofern die Gasmoleküle sich mit einer Geschwindigkeit $v_F < a$ fortbewegen, wird deren Ausbreitung beeinflusst, da das Strömungsfeld sich den durch den Hintergrunddruck p_1 vorgegebenen Grenzen anpassen muss. Im Falle von $v_F > a$ ($M > 1$) wird das expandierende Gas nicht durch eine stromabwärts liegende Barriere beeinträchtigt. Sinkt der Druck des expandierenden Gases auf den Wert von p_1 ab, treten stationäre Schockwellen (schmale, nicht-adiabatische Regionen mit hohen Werten von Temperatur, Druck und Dichte sowie hohen Geschwindigkeitsgradienten) auf, die eine Anpassung des Strömungsfeldes erzwingen: Die Expansionswellen werden an einer durch p_1 vorgegebenen Fläche reflektiert. Es folgt eine Änderung der Strömungsrichtung (und z. T. auch der Machzahl, sofern die Richtungsänderung zur Anpassung an die Randbedingungen nicht ausreicht), sodass sich das Strömungsfeld den durch den Hintergrunddruck p_1 vorgegebenen Randbedingungen anpasst^[175]. Der Winkel, in dem das expandierende Gas anfangs divergieren kann, ist dabei umso größer, je kleiner der Wert von p_1 wird. Da sich innerhalb der *zone of silence* keine Informationen über die Randbedingungen fortsetzen, kann das Gas über-expandieren, bis sein Druck unter den Wert von p_1 abfällt. Als Folge wird das Gas durch die reflektierten Expansionswellen rekomprimiert^[177]. Diese Wellen verringern den Expansionsquerschnitt von neuem und führen zu einer gebogenen, lateralen Grenzfläche der Expansion, die aufgrund ihrer fassförmigen Anmutung als *Barrel Shock* bezeichnet wird. Am Schnittpunkt der Kompressionswellen x_M wird der anfängliche Druck durch eine senkrecht zur Zentralachse stehende Schockwelle, die sogenannte *Machscheibe*, wieder hergestellt^[177]. Deren Position ist unabhängig von den Eigenschaften des expandierten Gases und lässt sich aus der empirischen Gleichung $x_M/d_D = 0,67^{p_0/p_1}$ ableiten^[175,177]. Um zu verhindern, dass sich in der Expansion gebildete Aggregate bei der Passage der Machscheibe aufheizen, wird innerhalb der Distanz x_M ein *Skimmer* platziert, der den Aggregaten den Übergang in eine weitere Kammer niedrigeren Drucks ermöglicht.

3.1.2. Umwandlung thermischer Energie in kinetische Energie

Unter adiabatischen Bedingungen bleibt die Enthalpie¹ H des expandierenden Gases auf einer Strömungslinie konstant^[175]. Unter Annahme konstanter Wärmekapazität folgt daraus ein Zusammenhang zwischen der lokalen Temperatur und der Flussgeschwindigkeit^[42]:

$$H_0(p_0, T_0) = H + \frac{1}{2}mv_F^2 = C_p T_0 \quad (3.3)$$

Nach Einführung der spezifischen Enthalpie $h = H/m$ und der spezifischen Wärmekapazität $c_p = C_p/m$ ergibt sich für die Flussgeschwindigkeit Gleichung 3.4.

¹Die Enthalpie ist deshalb die relevante Größe, da das expandierende Gas Strömungsarbeit (bzw. Druckänderungsarbeit p/ρ) verrichtet^[175]

Abbildung 3.2.: Eigenschaften des frei expandierten Gases auf der Zentralachse: Normierte Parameter Flussgeschwindigkeit $v/v_{F,\infty}$, Temperatur T/T_0 , Dichte n/n_0 und Stoßfrequenz ν/ν_0 für $\gamma = 5/3$; verändert nach Referenz [175].

$$v_F^2 = 2(h_0 - h) = 2 \int_T^{T_0} c_p dT \approx 2c_p (T_0 - T) \quad (3.4)$$

Unter Annahme einer konstanten Wärmekapazität im fraglichen Temperaturbereich ergibt sich:

$$v_F = \sqrt{2c_p (T_0 - T)} \quad (3.5)$$

Unter der Annahme einer effektiven Kühlung während der Expansion ($T \ll T_0$) lässt sich ein Ausdruck für die endgültige Expansionsgeschwindigkeit $v_{F,\infty}$ ableiten. Für ideale Gase gilt der Ausdruck $c_p = k_B/m [\gamma/(\gamma - 1)]$. Gleichzeitiges Einsetzen dieses Ausdrucks für c_p liefert eine Abschätzung des oberen Grenzwertes für die Flussgeschwindigkeit, wenn sämtliche thermische Energie in Flussenergie des Molekularstrahls umgewandelt worden ist:

$$v_{F,\infty} = \sqrt{\frac{2k_B}{m} \frac{\gamma}{\gamma - 1} T_0} \quad (3.6)$$

Durch Einsetzen der Formel für die lokale Schallgeschwindigkeit a

$$a = \sqrt{\frac{\gamma k_B T_1}{m}} \quad (3.7)$$

und mit der Definition der Machzahl aus Gleichung 3.2 lässt sich Gleichung 3.4 umstellen, sodass die thermodynamischen Größen des Gases als alleinige Funktion der Machzahl ausgedrückt werden können (vgl. Abbildung 3.2)^[175]:

$$\frac{T}{T_0} = \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2\right)^{-1} \quad (3.8)$$

$$v_F = \sqrt{\frac{\gamma k_B T}{m}} M \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \right)^{-1/2} \quad (3.9)$$

Für adiabatische Zustandsänderungen eines idealen Gases gilt die Adiabatengleichung^[104]:

$$p \cdot V^\gamma = p_0 \cdot V_0^\gamma \quad (3.10)$$

Unter Nutzung von Gleichung 3.10 sowie des Idealen Gasgesetzes $pV = nRT$ lassen sich weitere nützliche Ausdrücke für den Druck und die Dichte des expandierenden Gases formulieren:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{T^{\gamma/\gamma-1}}{T_0} = \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \right)^{-\gamma/\gamma-1} \quad (3.11)$$

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \frac{n}{n_0} = \frac{T^{1/\gamma-1}}{T_0} = \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \right)^{-1/\gamma-1} \quad (3.12)$$

Auf mikroskopischer Ebene wird die aus Gleichung 3.6 und Abbildung 3.2 ersichtliche, unvollständige Umwandlung thermischer Energie in die Expansionsenergie eines gerichteten Molekularstrahls durch Kollisionen ermöglicht. Im Bereich hoher Teilchendichte kurz nach der Düsenengstelle können die Teilchen durch Drei- oder Mehrfachstöße ihre Geschwindigkeiten angleichen. Die Translationstemperatur $T_{\parallel}$ im Bezugssystem, das sich mit der Flussgeschwindigkeit v_F bewegt, wird reduziert. Solange Kollisionen auftreten können, kann ein Teil der in den Rotations- und Schwingungsfreiheitsgraden der Moleküle gespeicherten Energie an dieses durch Reduktion der Translationsenergie entstandene Kältebad abgegeben werden. Als Maß für die Effektivität der Depopulierung verschiedener angeregter Freiheitsgrade dient der Wirkungsquerschnitt σ_S des Energietransfers. Dieser nimmt i. A. in der Reihenfolge $\sigma_S(E_{\text{trans}} \rightarrow E_{\text{trans}}) > \sigma_S(E_{\text{rot}} \rightarrow E_{\text{trans}}) > \sigma_S(E_{\text{vib}} \rightarrow E_{\text{trans}})$ ab^[183]. Diese Abstufung ist eine Folge der Zustandsdichten der jeweiligen Freiheitsgrade: Während die bei einem Stoß übertragbare Translationsenergie jeden beliebigen Wert annehmen kann, ist die Depopulierung angeregter Rotations- und Schwingungszustände nur durch die Abfuhr diskreter Energiebeträge möglich. Die Wahrscheinlichkeit für die Depopulierung eines Zustands während eines Stoßes steigt dabei mit der Zustandsdichte bzw. mit einem geringeren Abstand zwischen den Energieniveaus^[184]. Daher sind für die Ableitung einer bestimmten Energiemenge aus großen Molekülen bzw. für die Relaxation von Rotationsfreiheitsgraden mit höherer Zustandsdichte durchschnittlich weniger Stöße notwendig, als für die Energieabfuhr aus kleinen Molekülen bzw. die Relaxation von Schwingungsfreiheitsgraden, zwischen deren Energieniveaus größere Abstände vorliegen^[175,184].

Sobald die Dichte, die mit dem Quadrat von x abnimmt, soweit abgesunken ist, dass keine Stöße mehr auftreten, enden die Angleichung der Geschwindigkeiten und der Temperaturabfall^[183]. Diese Angleichung erfolgt aufgrund der rasch abnehmenden Kollisionswahrscheinlichkeit nicht vollständig^[59,185], sodass im Strahl eine thermische Restgeschwindigkeit α verbleibt, die der Strömungsgeschwindigkeit v_F überlagert ist^[185]:

Abbildung 3.3.: Geschwindigkeitsverteilungen monoatomarer Gase mit zugehörigen Machzahlen M ; verändert nach [185].

$$\alpha = \sqrt{\frac{2k_B T_{\parallel}}{m}} \quad (3.13)$$

$T_{\parallel}$ stellt die kinetische Resttemperatur nach der Expansion dar. Es handelt sich hierbei um die Translationstemperatur, die in einem Bezugssystem herrscht, das sich mit der mittleren Flussgeschwindigkeit $\bar{v}_F$ parallel zur Strömungsrichtung bewegt. Sie ergibt sich mit $T_1 = T_{\parallel}$ nach Gleichung 3.11^[185,186]. Die resultierende Geschwindigkeitsverteilung ist abhängig von der Machzahl (vgl. Abb. 3.3) und wird gewöhnlich als eine der mittleren Flussgeschwindigkeit $\bar{v}_F$ überlagerte *Maxwell*-Verteilung beschrieben^[42]:

$$f(v) = \left(\frac{v_F}{\alpha}\right)^3 \exp \left[- \left(\frac{v_F - \bar{v}_F}{\alpha} \right)^2 \right] \quad (3.14)$$

Experimentell ist die Machzahl somit über die Bestimmung der Flussgeschwindigkeit $\bar{v}_F$ des Strahles sowie der Translationstemperatur $T_1 = T_{\parallel}$ aus dessen Geschwindigkeitsverteilung zugänglich^[187].

3.1.3. Kondensationsprozesse in freien Expansionen

Sämtliche bisherigen Betrachtungen gelten bei Expansion einer einzelnen Gaskomponente ohne Einbeziehung von Kondensationsprozessen. Sie lassen sich allerdings auf Bedingungen ausweiten, solche Prozesse möglich sind. Wie bereits erwähnt, ist die klassische Nukleationstheorie zur Beschreibung der in freien Expansionen stattfindenden Prozesse nur bedingt geeignet, da der Phasenübergang hier nicht im thermodynamischen Gleichgewicht erfolgt. Die Prinzipien, auf denen diese Theorie fußt, behalten jedoch auch in freien Expansionen ihre Gültigkeit:

Voraussetzung für die Stabilität einer kondensierten Phase ist das Vorliegen einer Übersättigung $\Phi \geq 1$. An diesem Punkt entspricht der Dampfdruck der kondensierten Phase einer Substanz definitionsgemäß ihrem Partialdruck in der umgebenden Gasphase. Dieser Dampfdruck ist jedoch abhängig vom Krümmungsradius der Oberfläche (vgl. Abschnitt 2.2.1). Die Lage der Kurve mit $\Phi = 1$ in Abbildung 3.4 entspricht der Übersättigung gegenüber dem Dampfdruck einer planaren Oberfläche^[42]. Ist der Zustand des expandierten Gases auf dieser Kurve zu verorten, werden Kondensationsprozesse aus thermodynamischer Sicht möglich. Aufgrund der in Abschnitt 2.2.1 beschriebenen Barriere sind sie bei $\Phi = 1$ allerdings derart unwahrscheinlich, dass sie unter diesen Bedingungen auf der Zeitskala des Experiments nicht auftreten. Im weiteren Verlauf der Überschall-expansion sinkt nicht nur der Druck des expandierenden Gases, sondern als Folge der Geschwindigkeitsangleichung auch die Translationstemperatur $T_{\parallel}$ ab. Der Zustand des Gases bewegt sich entlang der in Abb. 3.4 eingezeichneten Adiabaten. Diese besitzt eine geringere Steigung als die ebenfalls eingezeichneten Dampfdruckkurven, sodass das Übersättigungsverhältnis Φ , nachdem es im Punkt A den Wert $\Phi = 1$ erreicht hat, weiter ansteigt und schließlich einen Wert Φ_k (Punkt B) erreicht, an dem die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Kondensationskeimen soweit angestiegen ist, dass auf der Zeitskala des Experiments die Bildung von Partikeln stattfinden kann. Die Lage von Punkt B hängt von thermodynamischen (z. B. Temperatur und Druck in Punkt A) sowie kinetischen Aspekten (Düsenform, Kühlrate, Stoßzahl) ab^[188]. Durch die freigesetzte Kondensationswärme erfolgt ein Temperaturanstieg. Der in Abbildung 3.4 dargestellte Temperatursprung zu Punkt C bei $\Phi \gtrsim 1$ entspricht einem Kondensationsprozess, der sich so lange fortsetzt, bis sich ein Gleichgewicht von Kondensations- und Evaporationsereignissen zwischen der Gasphase und einer Anzahl von Partikeln hinreichender Größe einstellt, sodass deren Dampfdruck durch den *Kelvin*-Effekt nur geringfügig beeinflusst wird. Der weitere Kurvenverlauf in Abb. 3.4 parallel zu den Dampfdruckkurven visualisiert den Fortbestand dieses dynamischen Gleichgewichtes.

In einer freien Expansion wird dieses idealisierte Verhalten nicht vollständig eintreten. Das Zeitfenster, in dem die Gasdichte ausreichend hoch ist, um durch Kollisionen eine Angleichung der Temperaturen der Gasphase und der gebildeten Aggregate zu ermöglichen, reicht nicht aus, um einen Gleichgewichtszustand herzustellen. Die gebildeten Partikel verzeichnen einen starken Temperaturanstieg, der deren Zustand bei der Koagulation größerer Tröpfchen auch in den Bereich mit $\Phi < 1$ versetzen kann. Im Gegensatz dazu verzeichnet die Gasphase lediglich einen geringeren Temperaturanstieg, der durch die teilweise Aufnahme dieser Kondensationswärme begründet ist, bevor die Aggregate in den stoßfreien Bereich eintreten. Die Kühlrate, d. h. das Ausmaß, in dem das Trägergas die Kondensationswärme aufnehmen kann, hängt von den Expansionsbedingungen ab. Im stoßfreien Bereich kann eine weitere Abkühlung der gebildeten Aggregate ausschließlich durch evaporative Kühlung erfolgen^[39,59,189–191]. Übersteigt die Temperatur eines frisch gebildeten Partikels einen bestimmten, substanz- und größenabhängigen Wert T_{evap} , stellt dieser ein *evaporatives Ensemble*^[192] dar, das in signifikantem Ausmaß Monomereinheiten verlieren wird, bis seine Temperatur auf einen Wert von ca. 20 K unterhalb von T_{evap} abgesunken ist^[170].

Abbildung 3.4.: Zustandsänderung einer gasförmigen Substanz während der Überschall-expansion; entnommen aus Referenz [42].

3.1.4. Die Größenverteilung der gebildeten Partikel

Aus Gleichungen 3.10 und 3.11 wird ersichtlich, dass verschiedene Kombinationen der Stagnationsparameter p_0 und T_0 zu Zuständen führen, die im (p, T) -Diagramm (vgl. Abb. 3.4) auf der gleichen Adiabaten verortet sind, sodass sich die Dichte, die Relativgeschwindigkeit und das Übersättigungsverhältnis Φ mit der Temperatur in gleicher Weise ändern. Wird ein höherer Stagnationsdruck eingestellt, lässt sich folglich das Übersättigungsverhältnis bei gegebener Temperatur konstant halten, wenn die Stagnationstemperatur soweit abgesenkt wird, dass sich der Wert des Produktes $p_0 T_0^{\gamma/(1-\gamma)}$ nicht ändert. Auf diese Beobachtung stützt sich das *Prinzip der übereinstimmenden Strahlen*. Dieses kombiniert das thermodynamisch vergleichbare Verhalten bestimmter Gase in übereinstimmenden Zuständen mit der gaskinetischen Ähnlichkeit von Strömungsfeldern, die durch Düsen mit vergleichbarem äquivalentem Durchmesser erzeugt wurden. Eine Folge dieses Prinzips ist, dass in Gasen mit ähnlichen thermodynamischen Eigenschaften (Wärmekapazität, Wechselwirkungspotentiale) ähnliche Größenverteilungen der gebildeten Partikel auftreten, sofern diese unter identischen Stagnationsbedingungen expandiert wurden. Der Wert des oben genannten Produktes kann dabei als Spezialfall eines sogenannten Skalierungsparameters aufgefasst werden. Derartige Parameter stellen Produkte mehrerer experimenteller Größen dar, die jeweils mit substanzspezifischer Potenz in das Ergebnis einfließen. Die veränderte Kombination aus Temperatur und Druck führt allerdings zu einem veränderten Temperaturgradienten und einer veränderten Flussgeschwindigkeit^[193]. Diese Diskrepanz eröffnet die Möglichkeit, die für die Nukleation entscheidende Kühlrate (vgl. Abschnitt 3.1.5) bei gegebener Temperatur zu variieren.

Auf Basis dieses Prinzips erarbeitete *Otto Hagena* ein Skalierungsgesetz, das einen Zusammenhang zwischen der mittleren Konstituentenzahl der in der Expansion gebildeten Aggregate und den Stagnationsparametern aufzeigt. Dieses Gesetz wurde zunächst für Edelgascluster entwickelt^[188] und später auf kondensierende Metaldämpfe erweitert^[180].

Bobbert et al. erweiterten dessen Gültigkeitsbereich abermals auf mehratomige Moleküle, indem sie deren größere Anzahl innerer Freiheitsgrade berücksichtigten, sodass auf dieser Grundlage nunmehr auch Größenverteilungen von Ammoniak- und Wasserclustern vorhergesagt werden können^[36,40,62].

In der ursprünglichen Version wird ein Parameter ψ definiert. Dieser ist ein Maß für den Temperaturabfall, den ein expandierendes Gas bei gegebenen Ausgangswerten für Temperatur und Teilchendichte (T_0, n_0) sowie gegebenem Düsendurchmesser d_D erfährt. Er verknüpft unter der Näherung, dass nur bimolekulare Stöße stattfinden und keine Kondensationsprozesse auftreten, die final erreichbare Temperatur T_∞ mit den Expansionsbedingungen. Der genaue Zusammenhang zwischen T_∞ und ψ ist vom Wechselwirkungspotential der Monomere abhängig. In Gleichungen 3.15 und 3.16 wird als Näherung ein Hartkugelpotential angenommen. In diesem Fall ist das Produkt aus mittlerer freier Weglänge λ_M und Teilchendichte n unabhängig von der Temperatur, sodass die Anzahl der Stöße allein Funktion von n ist. Damit ergibt sich ein einfacher Zusammenhang zwischen ψ und T_∞ über eine substanzspezifische Konstante K ^[180]:

$$\psi = n_0 d T_0^{-1.25} \quad (3.15)$$

$$T_\infty = K \psi^{-0.8} \quad (3.16)$$

Der erweiterte Parameter Γ beschreibt das Expansionsverhalten bei gleichzeitig stattfindenden Kondensationsprozessen. Er entspricht einer auf die Partikeloberfläche normierten Anzahl kollidierender Monomere und ist unabhängig von der Masse der Gasmoleküle, jedoch nicht von deren Durchmesser. Alle Expansionen eines gegebenen Gases, deren Expansionsparameter zum gleichen Wert von Γ führen, liefern eine vergleichbare Clustergrößenverteilung^[36,188]:

$$\Gamma = n_0 d^q \cdot T_0^{sq-f/2} \quad 0 < q \leq 1 \quad (3.17)$$

Der Exponent q ist eine empirisch ermittelte Größe, die dem langsameren Fluss bei größerem Düsendurchmesser Rechnung tragen soll. Er wird durch wiederholte Messungen unter Variation des Düsendurchmessers bei ansonsten identischen Bedingungen bestimmt^[36]. Der Exponent der Temperatur setzt sich aus der Anzahl der zugänglichen Freiheitsgrade f und der Konstanten s zusammen, die für axialsymmetrische Strömungsfelder durch den Ausdruck $s = (f - 2)/4$ definiert ist^[188]. Im Falle eines einatomigen Gases ist $f = 3$, für lineare bzw. nichtlineare mehratomige Gase ergibt sich die Anzahl der Freiheitsgrade unter Berücksichtigung der Rotationsfreiheitsgrade zu $f = 5$ bzw. $f = 6$.

Auch zwischen Düsen mit unterschiedlicher Geometrie lässt sich einer Vergleichbarkeit herstellen, indem statt des absoluten Durchmessers d_D der *äquivalente Durchmesser* $d_{D,eq}$ verwendet wird, der sich nach Gleichung 3.18 berechnen lässt. Dieser Größe liegt die Idee zugrunde, dass die Strömungsfelder einer Lochdüse und einer konisch divergenten Düse genau dann identische Ausmaße annehmen, wenn die Innenwand der konischen Düse mit dem äquivalenten Durchmesser $d_{D,eq}$ parallel zu einer Strömungslinie der aus einer Loch-

düse mit äquivalentem, absolutem Durchmesser d_D austretenden Gasfahne verläuft^[194].

$$d_{D, \text{eq}} \equiv K(\gamma) \cdot d \cdot \cot \Theta \quad (3.18)$$

Die Konstante $K(\gamma)$ ist abhängig von der Geometrie des Strömungsfeldes (axial oder planar) und den inneren Freiheitsgraden des expandierenden Gases. Im Falle axialer Symmetrie nimmt sie für einatomige Gase den Wert $K(\gamma = \frac{5}{3}) = 0.736$ und für zweiatomige Moleküle den Wert $K(\gamma = \frac{7}{5}) = 0.866 \text{ an}^{[188,194]}$. Die Kotangensfunktion besitzt im Definitionsbereich des halben Öffnungswinkels Θ ($0 < \Theta \leq \frac{\pi}{2}$) positive Funktionswerte. Daher wird sie den kleinen Wert der Konstanten $K(\gamma)$ ausgleichen, sofern der Winkel Θ im Bereich $\Theta \leq 36.13^\circ$ bzw. $\Theta \leq 40.69^\circ$ liegt. In diesem Falle überschreitet der äquivalente Düsendurchmesser den absoluten Durchmesser.

Diese beiden anhand von einatomigen Gasen abgeleiteten Skalierungsgesetze können auf weitere Substanzen übertragen werden. Voraussetzung hierfür ist die Normierung der Skalierungsparameter ψ und Γ auf die Eigenschaften der untersuchten Substanzen und somit die Ermittlung dem *Theorem übereinstimmender Zustände* entsprechender, dimensionsloser, reduzierter Größen ψ^* und Γ^* . Zu diesem Zwecke wurden von *Hagena* die charakteristische Temperatur $T_{\text{ch}} = \Delta h_0^0 / k_B$, der charakteristische Radius $r_{\text{ch}} = (m/\rho)^{\frac{1}{3}}$, sowie der charakteristische Druck $p_{\text{ch}} = k_B T_{\text{ch}} / r_{\text{ch}}^3$ eingeführt. Der Parameter ρ bezeichnet hier die Dichte des Festkörpers, Δh_0^0 steht für die atomare Sublimationsenthalpie bei 0 K^[180]. Für nichtlineare Moleküle mit sechs aktiven Freiheitsgraden ergibt sich der reduzierte Skalierungsparameter Γ^* nach folgender Gleichung^[36]:

$$\Gamma^* = \Gamma / \Gamma_{\text{ch}} = \Gamma \cdot r_{\text{ch}}^{3-q} \cdot T_{\text{ch}}^{3-q} \quad (3.19)$$

Aus dem Wert des reduzierten Skalierungsparameters Γ^* kann nach Gleichung 3.20 der Mittelwert $\langle N \rangle$ der resultierenden Größenverteilung abgeleitet werden:

$$\langle N \rangle = D \left(\frac{\Gamma^*}{1000} \right)^a \quad (3.20)$$

Die beiden Regressionsparameter D und a in Gleichung 3.20 sowie der Parameter q in Gleichung 3.19 (bzw. wahlweise ein Parameter $\alpha = q - 3, 3$) wurden von *Bobbert et al.* durch experimentelle Bestimmung der mittleren Clustergröße $\langle N \rangle$ unter variierenden Expansionsbedingungen und anschließende Regressionsrechnung empirisch ermittelt^[36].

Die beobachteten Größenverteilungen lassen sich anhand ihrer Form und ihres Entstehungsmechanismus in drei Klassen einteilen:

- Unter Bedingungen, die die Produktion kleiner Partikel ($\langle N \rangle \approx 80$) begünstigen (niedriger Stagnationsdruck, hohe Düsentemperatur), wird die Größenverteilung durch exponentiell abfallendes Verhalten dominiert.
- Expansionsbedingungen, die zur Bildung sehr großer Partikel ($\langle N \rangle \approx 700$) führen (niedrige Temperatur, hoher Druck), ergeben eine Verteilung, die durch eine log-Normalkurve beschrieben werden kann.
- Verminderung des Druckes bzw. Erhöhung der Temperatur ausgehend von diesem Zustand führt zur Ausbildung einer bimodalen Verteilung, deren zwei Maxima jeweils für sich durch eine log-Normalverteilung beschrieben werden können.

Die Ursache für dieses Verhalten liegt in zwei parallel ablaufenden Mechanismen der Clusterbildung: Ein Maximum bei kleineren Clustergrößen kommt durch die Addition von Monomeren und kleineren Oligomeren (Dimeren, Trimeren) an den Cluster zustande (vgl. Abbildung 6.1 a). Ein weiteres Maximum bei größeren Werten kann bei ausreichender Teilchendichte durch spätere Koagulation größerer Partikel entstehen (vgl. Abbildung 6.1 b). Die hierbei freiwerdende Kondensationswärme kann zur zwischenzeitlichen Verflüssigung führen, bis sie durch evaporative Kühlung weitgehend wieder abgegeben wurde^[36,40].

3.1.5. Einfluss der Expansionsparameter auf die Kühlraten

Wasser ist eine der wenigen Substanzen, die eine Kontrolle des Aggregatzustandes von in Überschallexpansionen gebildeten Partikeln erlauben^[39]. Sofern die Partikelgröße die Unterscheidung verschiedener Phasenzustände zulässt (vgl. Abschnitt 2.3.5), hängt der finale Zustand von der Verweilzeit in dem Temperaturfenster ab, in dem der Phasenübergang sowohl thermodynamisch als auch kinetisch möglich ist, da mit der Länge dieser Zeitspanne die Wahrscheinlichkeit für ein Nukleationsereignis steigt (vgl. Abschnitt 2.3.3). Die Kristallisation der zuvor gebildeten, flüssigen Nanotröpfchen kann dabei die Temperatur der Partikel nachträglich erhöhen^[48]. Die Dauer dieses Zeitfensters lässt sich im Experiment durch Variation der Kühlrate im fraglichen Temperaturintervall beeinflussen^[59].

Abbildung 3.5 visualisiert den Einfluss verschiedener Parameter auf die Kühlrate ein-komponentiger Expansionen: Die höchsten Kühlraten treten in nahezu allen Fällen direkt nach der Düsenengstelle auf, wo die relative Geschwindigkeit und die Teilchendichte am höchsten sind. Dabei verhält sich die initiale Kühlrate invers proportional zum äquivalenten Düsendurchmesser und kann für die kleinsten, gebräuchlichen Düsen Werte in der Größenordnung von 10^{11} K s^{-1} erreichen. Sie steigt annähernd exponentiell mit der Stagnationstemperatur T_0 . Gase mit niedrigerem Molekulargewicht führen dabei zu höheren Kühlraten^[181] (vgl. Abb. 3.5 a). Die Wegstrecke, die das Gas während der Passage eines gegebenen Temperaturintervalls ΔT zurücklegen muss, erhöht sich allerdings ebenfalls mit der Stagnationstemperatur (vgl. Abb. 3.5 b). Die durch die Temperaturerhöhung ebenfalls erhöhte Strömungsgeschwindigkeit kompensiert diesen Effekt nicht vollständig, sodass in der Summe eine geringfügig erhöhte Transitzeit durch das Temperaturintervall ΔT mit $T_0^{1/4}$ für Edelgase bzw. $T_0^{3/4}$ für zweiatomige Gase mit $\gamma = 7/5$ die Folge ist^[193].

Unter Annahme einer sich ideal verhaltenden Mischung können in Gleichung 3.5 bzw. 3.6 die Masse m bzw. die Wärmekapazität c_p durch molar gemittelte Größen entsprechend der Stoffmengenanteile X_i der verschiedenen Komponenten i eines expandierten Gasgemisches ersetzt werden: Man erhält $\bar{c}_p = \sum X_i \cdot c_{p,i} = \sum X_i \cdot R [\gamma_i / (\gamma_i - 1)] m_i^{-1}$ bzw. $\bar{m} = \sum X_i m_i$. Die sich aus Gleichung 3.3 ergebende, maximal mögliche kinetische Energie ist in Wahrheit Durchschnittswert, von dem einzelne Teilchen in der Expansion in Abhängigkeit von ihrer Masse abweichen können. Können die Werte von $c_{p,i}$ bzw. γ_i aller Komponenten als annähernd gleich und konstant angenommen werden, ergibt sich aus Gleichung 3.6 ein invers proportionaler Zusammenhang zwischen der mittleren Strömungsgeschwindigkeit $\bar{v}_F$ und der über die Stoffmengenanteile aller Komponenten gemittelten Masse der Teilchen in der Expansion. Da sich deren Geschwindigkeiten in einer Überschallexpansion wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben angleichen, ist die Geschwindigkeit aller Teilchen vom Molekulargewicht der Hauptkomponente in der Expansion abhängig: Schwerere Teilchen können durch Verdünnung in einem leichteren Trägergas beschleu-

Abbildung 3.5.: a): Berechnete, maximale Kühlraten $\frac{dT}{dt}$ verschiedener expandierter Gase als Funktion des Düsendurchmessers d_D , bei verschiedenen Stagnationstemperaturen T_0 ; entnommen aus Ref. [181]. b): Gastemperaturen als Funktion des absoluten Abstands x vom Düsenhals, berechnet für eine konische Düse und ein Gas mit $\gamma = 7/5$ bei verschiedenen Temperaturen; entnommen aus Ref. [193].

nigt werden^[175]. Somit erhöht sich die Zeit, die das Gas für die Passage eine Strecke Δx benötigt, mit dem Molekulargewicht des Trägergases. Die auf ein Zeitintervall bezogene Kühlrate nimmt dementsprechend ab.

Die aus Abbildung 3.5 a) ersichtlichen, höheren anfänglichen Kühlraten in Gasen mit geringerem Molekulargewicht sind daher hauptsächlich auf deren höhere Strömungsgeschwindigkeit (vgl. Glg. 3.6) zurückzuführen. Aus diesen Werten lässt sich keine Aussage über die endgültige Temperatur der gebildeten Cluster ableiten. So zeigt sich, dass Argon als Trägergas bei vergleichbaren Stagnationsbedingungen zu kälteren Wasserclustern führt, als Helium bzw. Neon^[48,195]. Dabei verhalten sich der Anteil des Trägergases und die Endtemperatur der gebildeten Cluster umgekehrt proportional. Die Gründe sind erstens eine effektivere Kühlung, da mehr Stöße mit dem Trägergas erfolgen, und zweitens eine Verminderung der freiwerdenden Kondensationswärme bei geringerem Stoffmengenanteil der aggregierenden Substanz^[59,176].

Die Kühlrate eines Clusters verhält sich proportional zum Produkt aus dem Stoßquerschnitt σ_S , der thermischen Relativgeschwindigkeit $v_{F, \text{rel}}$ und der Teilchendichte n ^[59]. Der Stoßquerschnitt wiederum ist proportional zu r^2 . Da die innere Energie eines Clusters bei gegebener Temperatur mit dessen Volumen und daher mit r^3 skaliert, fällt die Temperatur kleiner Cluster anfangs schneller ab. Nach *Gimelshein et al.* gleichen sich die Temperaturen der Cluster allerdings innerhalb von $50 \mu\text{m}$ nach dem Durchtritt durch den Düsenhals an, sodass sie letztendlich nahezu unabhängig von der Clustergröße werden. Die Gasphase wird hingegen entsprechend den obigen Ausführungen auf eine deutlich niedrigere Temperatur abgekühlt^[59].

3.2. Größenselektion und IR-Spektroskopie

Wie in der Einleitung erwähnt, ist die Erzeugung ungeladener Cluster heutzutage problemlos möglich^[35–37]. Soll anschließend eine größenselektive Untersuchung stattfinden, gilt es eine Reihe von Herausforderungen zu überwinden.

Die erste Herausforderung betrifft die Grenzen der verfügbaren Methoden: Sämtliche Verfahren, die zur Erzeugung neutraler Cluster zur Verfügung stehen, insbesondere auch diejenigen, die zur Produktion neutraler Wassercluster verwendet werden (Expansionstechniken^[42], Kollisionskühlungszellen^[44] sowie Gasaggregationsquellen^[45]), erlauben keine streng größenselektive Clustererzeugung. Vielmehr wird stets eine Größenverteilung erhalten, deren Maximum kontrolliert werden kann^[36,37].

Eine allgemeine Methode zur Massenselektion neutraler Cluster wurde erstmals im Jahr 1984 von *Buck et al.* vorgestellt: Die kinematische Größenselektion durch Streuung an Heliumatomen stellte einen ersten Durchbruch in der Charakterisierung neutraler, schwach gebundener Spezies dar. Hierbei werden die Cluster in einer Überschallexpansion erzeugt. Anschließend werden sie an einem gekreuzten Strahl aus Heliumatomen gestreut und in Abhängigkeit von ihrem Impuls (und somit ihrer Masse) in unterschiedlichen Winkeln abgelenkt, sodass sie separat vermessen werden können^[154]. Auf Basis dieser Methode konnten die Schwingungsspektren neutraler, undotierter Wassercluster bis $N = 10$ erhalten und die Strukturen im Bereich $7 \leq N \leq 10$ aufgeklärt werden (vgl. Abschnitt 2.3.5)^[40,143].

Spätestens ab einer Clustergröße von $N = 10$ wird zur Größenselektion die Anwendung massenspektrometrischer Verfahren unter Ionisation der Cluster notwendig^[41,51,143,161], die zwei weitere Herausforderungen mit sich bringt:

Erstens führt der naheliegende Ansatz, wasserstoffbrückengebundene Cluster zu ionisieren, zwangsläufig zu Fragmentierungsprozessen. Grund ist die thermische Energie, die auf das System übertragen wird, während der Cluster von seiner neutralen Gleichgewichtsgeometrie zu der des ionischen Systems übergeht. Diese Überschussenergie führt zur Dissoziation von Konstituenten^[42,163,196].

Das zweite Problem ist der Einfluss, den die Ladung während des Experiments auf den Cluster ausübt: Eine aufgebrachte Ladung führt zu einer Änderung der Clusterstruktur, sofern diese nicht durch eine ausnehmend niedrige Temperatur kinetisch gehindert ist^[31,34]. Soll im Experiment ein Schwingungsspektrum durch IR-induzierte Photodissoziation (IRPD) aufgenommen werden, ist hierfür eine Temperaturerhöhung bis hin zur Evaporationsschwelle erforderlich^[31,51,197]. Dies stellt auch für Verfahren, die geladene Cluster durch Nanosprayionisation^[33,34] oder durch Anlagerung langsamer Elektronen an ausreichend kalte Cluster^[89] herstellen, ein Hindernis dar, da deren Ergebnisse im Größenbereich $N(\text{H}_2\text{O}) \lesssim 50$ durch ladungsinduzierte Strukturumlagerungen beeinträchtigt werden können^[31] und durch weitere experimentelle Befunde an möglichst ungestörten Clustern abgesichert werden müssen: Werden Cluster von Beginn an mit einer Ladung versehen, so ist nicht klar, ob die an den geladenen Spezies beobachteten Eigenschaften auch denen der neutralen Spezies entsprechen^[189].

Eine ausreichende Vergleichbarkeit von auf diese Weise erhaltenen IR-Spektren mit denen neutraler Cluster, die durch die weiter unten beschriebenen Methoden erhalten wurden, konnte bisher ab $N(\text{H}_2\text{O}) = 250$ gezeigt werden^[71]. Die Schaffung eines experimentellen Zugangs zu neutralen Clustern im Größenbereich zwischen $N(\text{H}_2\text{O}) = 10$ und $N(\text{H}_2\text{O}) = 250$ ist unbedingt wünschenswert, um valide Ergebnisse zu erhalten.

Zur Untersuchung ungeladener Wassercluster braucht es daher geeignete Verfahren der Erzeugung, Größenselektion und Detektion, die darüber hinaus miteinander kombinierbar sein müssen: Als naheliegende, struktursensitive Detektionsverfahren kommen Beugungsmethoden unter Verwendung von Elektronen, Neutronen oder Röntgenstrahlen in Betracht. Diese scheiden jedoch aus zwei Gründen aus: Erstens ist hier keine kombinierte Größenselektion möglich. Zweitens können im Falle von Röntgen- oder Neutronenbeugung aufgrund der geringen Teilchendichte der in der Gasphase vorliegenden Cluster keine Messdaten in ausreichender Qualität erhalten werden^[37].

Die Methode der Wahl zur Strukturbestimmung ist daher die Schwingungsspektroskopie: Die OH-Bindungen des Wassermoleküls erfahren durch die Einbindung in eine Wasserstoffbrückenbindung in Abhängigkeit von deren Stärke eine enorme Rotverschiebung ihrer Schwingungswellenzahl um bis zu 800 cm^{-1} ^[143]. Die Bindungsstärke einer Wasserstoffbrücke wiederum hängt empfindlich von der eigenen (lokalen) Geometrie sowie von der Stärke benachbarter Wasserstoffbrücken ab^[51,62]. Somit stellt das Schwingungsspektrum eines Wasserclusters eine wertvolle Quelle indirekter Strukturinformation dar.

3.2.1. Natriumdotierung

Schulz *et al.* berichteten im Jahr 1986 erstmals die Erzeugung ungeladener Wassercluster, an die in einem Kreuzstrahlexperiment mit einem Strahl aus Natriumatomen^[198] je ein einzelnes Na-Atom angelagert worden war. Nachdem bekannt war, dass das adiabatische IP dieser Spezies nach Übertragung des 3s-Elektrons vom Na-Atom auf den Wassercluster abfällt, im Größenbereich $N \geq 4$ einen konstant niedrigen Wert bei 3,17 eV annimmt und somit eine weitgehend fragmentierungsfreie Ionisation dieser Cluster möglich ist (vgl. Abschn. 3.2.2), schlugen sie im Jahr 1988 Natrium als Chromophor für die Untersuchung neutraler Wassercluster vor^[199]. In der Folge wurde die Methode neben Wasserclustern auch zur fragmentierungsfreien Größenbestimmung von Ammoniak^[36] und Edelgasclustern^[179] angewandt.

Wenngleich auch andere Alkali^[198,200] und Erdalkalimetalle^[201] ähnlich reagieren, sind unter diesen Elementen nur Natrium, Cäsium und Beryllium von Natur aus isotoopenrein^[202] und daher als Chromophor in der Massenspektrometrie gut geeignet. Die Verwendung von Cäsium wird durch dessen hohe Reaktivität erschwert. Beryllium scheidet aufgrund seiner hohen Schmelztemperatur von über 1200°C aus^[202,203].

Um Natrium als Chromophor anwenden zu können, müssen chemische Reaktionen mit Bestandteilen des Clusters ausgeschlossen sein (vgl. Abschnitt 3.2.1). Diese Voraussetzung bedeutet eine starke Einschränkung des Anwendungsbereiches, da ein einzelnes Molekül einer unverträglichen Substanz ausreicht, um die Detektion zu verhindern^[204]. Zusammenfassend lassen sich folgende Voraussetzungen für die Anwendbarkeit dieser Methode formulieren:

1. Es muss sichergestellt sein, dass im Zuge des *Pickup*-Prozesses die chemische Zusammensetzung des Clusters nicht durch Folgereaktionen verändert wird. Gleiches gilt für die anschließende Photoionisation. Chemische Reaktionen in Folge der Natriumdotierung könnten erstens zu einem Energieeintrag und anschließender Fragmentierung führen und zweitens die bezweckte Absenkung des Ionisationspotentials verhindern^[204,205].

2. Auf der Zeitskala des Experiments darf es dem Elektron nicht möglich sein, einen molekularen Bindungszustand einzunehmen, der thermodynamisch günstiger ist, als die Bindung im 3s-Orbital des Natriumatoms, da andernfalls das IP des Clusters ebenfalls erhöht wird^[206,207].

Sofern die obigen Voraussetzungen erfüllt sind, bietet die Methode folgende Vorteile:

1. Das Ionisationspotential natriumdotierter Cluster liegt mit einem Wert von $\leq 5,14$ eV sehr niedrig und weit unterhalb der Energie, die zur Ionisation der meisten kovalent gebundenen Moleküle aufgebracht werden muss^[36,92].
2. Strahlung dieser Energie ist durch kommerziell erhältliche UV-Lasersysteme leicht zugänglich (vgl. Abschnitt 4.7).
3. Aufgrund der strukturellen Besonderheiten natriumdotierter Cluster wird die ansonsten omnipräsente Fragmentierung weitgehend vermieden (vgl. Abschnitt 3.2.2).
4. Natrium ist als Chromophor über mehrere Größenordnungen vom Dimer bis hin zu Aggregaten mit Radien von 20 nm anwendbar^[208].

Der Pickup-Prozess

Christof Steinbach konstruierte im Rahmen seiner Promotion^[209] eine Kollisionszelle, die eine effizientere Dotierung bei niedrigerem Druck ermöglichte, als ein gekreuzter Molekularstrahl^[36,210,211], und die bis dato Anwendung findet (vgl. Abschnitt 4.3). Soll die Methode der Natriumdotierung zur Vermessung der Größenverteilung, d. h. zur Ermittlung relativer Clusterabundanzen eingesetzt werden, muss die Größenabhängigkeit der zugrundeliegenden Prozesse berücksichtigt werden: Falls die Wahrscheinlichkeit für die Aufnahme eines Natriumatoms nicht von der Anzahl bereits aufgenommener Atome abhängt, lässt sich die Wahrscheinlichkeit für die Aufnahme von k Na-Atomen durch eine *Poisson*-Verteilung ausdrücken^[212]:

$$P(k, n) = \frac{l \cdot n \cdot \sigma_s}{k!} \exp -l \cdot n \cdot \sigma_s \quad (3.21)$$

Hierbei steht n für die Teilchendichte in der Gasphase, l bezeichnet die Länge der *Pickup*-Zelle und σ_s den Stoßquerschnitt des Clusters. Letzterer kann für sehr kleine Cluster ($r \lesssim 0,5$ nm) durch ein *Langevin*-Modell beschrieben werden, während oberhalb dieses Wertes ein Hartkugelmodell angewandt werden sollte. Die Clustergröße, bei der der Übergang zwischen beiden Modellen stattfindet, hängt von der Polarisierbarkeit und den resultierenden Dispersionswechselwirkungen ab und ist folglich substanzabhängig^[208].

Während des *Pickup*-Prozesses können weiterhin Intensitätsverluste auftreten, da die Cluster durch elastische Stöße mit Natriumatomen gestreut oder im Zuge des Natriumeinfangs durch den zusätzlichen Impuls des Natriumatoms abgelenkt werden können^[213]. Diese Effekte können die Detektionswahrscheinlichkeit leichter Cluster herabsetzen.

Die Adsorptionseffizienz, d. h. die Wahrscheinlichkeit, mit der das gebildete Natriumaddukt auf der Zeitskala des Experiments intakt bleibt, ist hingegen unabhängig von der Clustergröße: Um den gebildeten Komplex zu stabilisieren, ist die Umverteilung der Kollisionsenergie erforderlich. Der langsamste Schritt dieses Vorgangs ist die intramolekulare

Energieumverteilung in den unmittelbar an der Kollision beteiligten Clusterkonstituenten, während die anschließende Umverteilung der Energie auf die übrigen Moleküle im Cluster deutlich schneller verläuft. Da der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ein lokaler Prozess ist, kann er in guter Näherung als größenunabhängig angenommen werden^[208]. Im Falle von Wasser sind darüber hinaus starke, nicht-monotone Änderungen der Detektionswahrscheinlichkeit im Größenbereich $N \lesssim 65$ zu berücksichtigen^[54].

Die oben genannten Prozesse spielen im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur eine untergeordnete Rolle, da im Rahmen der Auswertung die Abundanzen unterschiedlicher Clustergrößen niemals miteinander verrechnet werden. Relevant hingegen ist die Frage, inwiefern die in den Cluster eingetragene Kollisionsenergie zur Evaporation führen könnte.

Bei Annahme einer Strahlgeschwindigkeit von 1400 m s^{-1} und unter Vernachlässigung der thermischen Geschwindigkeit des Natriumatoms wird durch die Kollision zwischen Cluster und Natriumatom eine Energie von $0,23 \text{ eV}$ übertragen. Da die Dissoziationsenergie eines Monomers mindestens $0,42 \text{ eV}$ beträgt^[170,214], kann davon ausgegangen werden, dass die Kollision im Rahmen des *Pickup*-Prozesses nur in wenigen Fällen die Dissoziation eines Monomers bewirkt.

Chemische Reaktionen des Natriums mit Wasser und anderen Clusterkonstituenten

Metallisches Natrium geht als Alkalimetall eine stark exotherme Reaktion mit Wasser ein, die nach Gleichung 3.22 abläuft^[203,215]. Diese Reaktion tritt im Experiment nach Addition eines einzelnen Na-Atoms oder -Dimers an einen Wassercluster nicht auf, da sie aus zwei Gründen kinetisch gehindert ist: Der Erste ist die niedrige Temperatur der Cluster. Der Zweite ist die hohe Energiebarriere der Reaktion von Na oder Na_2 mit den Molekülen des Clusters^[40,211,216]: MD-Simulationen von *Mercuri, Mundy et al.* aus den Jahren 2000 und 2001 legen nahe, dass die Reaktion nach Gleichung 3.22 aus entropischen Gründen unwahrscheinlich ist, da hierfür eine Polarisierung des Na-Dimers erfolgen muss^[217]. Wurde zuvor ein Na-Atom vom Cluster aufgenommen, das bereits sein $3s$ -Elektron auf die Wassermoleküle übertragen hat (vgl. hierzu Abschn. 3.2.1), liegt im Cluster eine asymmetrische Ladungsverteilung vor, die die Reaktionswahrscheinlichkeit erhöht^[204,218].

Folglich ist für diese Reaktion die sequentielle Addition eines Na-Monomers und eines Na_2 -Dimers erforderlich. Ein entsprechender Mechanismus nach Gleichungen 3.23 und 3.24 war bereits im Jahr 1998 von *Buck* und *Steinbach* vorgeschlagen worden^[210]:

Die zweite Reaktion lässt sich als Abfolge dreier Teilschritte auffassen^[217]:

Nach diesem Mechanismus wird das Na-Dimer zunächst polarisiert. Das Natriumatom, das in diesem Zuge eine negative Partialladung erhält, abstrahiert ein Proton eines Wassermoleküls, sodass ein Hydroxid-Anion gebildet wird. Dieses bildet ein NaOH-Addukt mit dem positiv geladenen Natriumion aus. Das reaktive Natriumhydrid bewirkt die Spaltung eines weiteren Wassermoleküls. Als Folge bildet sich ein zweites Äquivalent NaOH. Im gleichen Schritt wird ein H₂-Molekül freigesetzt. Die Spaltung des ersten Wassermoleküls stellt hierbei den geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt dar^[40,211,217,218]. Die Reaktion ist insgesamt stark exotherm. Die Umsetzung zweier Natriumatome zu Natriumhydroxid setzt eine Energiemenge von 8,9 eV frei, sodass sie die Evaporation zahlreicher Wassermoleküle zur Folge haben dürfte^[204].

Enthält der Cluster ein Molekül wie z. B. HNO₃^[206] oder NO₂^[207], das ein unvollständig besetztes, energetisch niedrig liegendes Orbital aufweist, wird das Elektron diesen Zustand besetzen. Einige organische Moleküle führen zur Bildung radikalischer Spezies. Entstehen im ersten Schritt derart reaktive Intermediate durch Aufnahme des vom Natriumatom freigesetzten Elektrons, wird hierdurch eine komplexe Folgechemie initiiert, die nicht nur die Zusammensetzung des Clusters grundlegend verändert, sondern ebenfalls eine beträchtliche Reaktionsenergie freisetzt und somit dessen Fragmentierung bewirkt^[205].

Die chemische Beschaffenheit natriumdotierter Wassercluster

Ein einzelnes angelagertes Natriumatom kann bei ausreichend hoher Temperatur von den Molekülen eines Wasserclusters solvatisiert werden^[199], wobei das 3s-Elektron des Na-Atoms auf das H-Brückennetzwerk übertragen wird. Hier kann das Elektron zunächst einen schwach gebundenen Zustand einnehmen, sodass das Ionisationspotential (IP) eines Na(H₂O)_N-Adduktes im Vergleich zu den Reinsubstanzen (IP(H₂O) = 12,61 eV^[219]; IP(Na) = 5,139 eV^[220]) herabgesetzt ist: So sinkt das adiabatische IP (vgl. Abschnitt 3.2.2) mit zunehmender Konstituentenzahl mit $(N + 1)^{-1/3}$ bis es bei $N = 4$ einen zunächst konstanten Wert von 3,17 eV erreicht^[100]. Eine vergleichbare IP-Entwicklung wurde bei anderen Alkalimetallen beobachtet^[200,221]. Als Grund für die Konstanz der Ionisationspotentiale solcher Cluster im Größenbereich $N \geq 4$ wird die Vervollständigung der Solvationshülle des resultierenden Alkali-Kations angenommen^[57,199–201,221].

Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu den adiabatischen und vertikalen Ionisationspotentialen anionischer Wassercluster, in denen dem solvatisierten Elektron kein Kation gegenübersteht: Diese Werte skalieren (soweit bekannt) linear mit $N^{-1/3}$, wobei die Proportionalitätskonstante vom Bindungszustand des Elektrons (Oberfläche vs. Kern) abhängig ist^[93,94,97,102] und konvergieren gegen die entsprechenden Werte an der Oberfläche bzw. im Volumen lokalisierter, solvatisierter Elektronen in der kondensierten Materie^[222,223].² Aus den Erläuterungen in Abschnitt 2.1 ergibt sich, dass die mit $N^{-1/3}$ bzw. r^{-1} abnehmende Ionisationsenergie anionischer Wassercluster eine Folge der Wechselwirkungen des solvatisierten Elektrons mit allen Konstituenten des Clusters ist, während dessen Bindungszustand in Na(H₂O)_N-Clustern durch lokale Wechselwirkungen dominiert wird, bzw. beide Beiträge sich ausgleichen. Im Falle anionischer Cluster konnte gezeigt werden, dass der schwächer gebundene Zustand entsprechend den thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten dem stärker gebundenen Zustand gegenüber metastabil ist^[31,99,225,226].

²Der exakte Wert der Bindungsenergie eines solvatisierten Elektrons in makroskopischem Wasser ist Gegenstand eines andauernden Diskurses^[224]

An $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_N$ -Clustern beobachteten *Forck et al.* im Größenbereich $11 < N < 15$ eine weitere Absenkung der Erscheinungsionisationsenergie auf einen Wert von 2,8 eV. Als Erklärung führten sie das Aufkommen eines weiteren, schwächer gebundenen Zustands des solvatisierten Elektrons in diesen Clustern an, der bei $N \geq 15$ vollständig ausgebildet ist. Dieser Zustand wird nicht in allen beobachteten Clustern erreicht, sondern koexistiert mit Clustern gleicher Größe, die ein höheres Ionisationspotential aufweisen. Als Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten führten sie Unterschiede in der räumlichen Trennung zwischen der Ladungsverteilung des Elektrons und dem Natriumion an, die von variierenden Positionen des Na-Ions im Cluster herrührten. Sie klassifizierten dieses Bindungsmotiv als solvenssepariertes Ionenpaar, in Abgrenzung von den zuvor beobachteten, fester gebundenen Zuständen, die als Kontaktionenpaar eingeordnet wurden. Die breiten Flanken der aufgenommenen Photoionisationskurven deuteten auf das Vorliegen einer Vielzahl ähnlicher Bindungsmotive hin, deren geringfügig verschiedene Ionisationspotentiale sich im Photoionisationsspektrum als nicht auflösbares Kontinuum darstellten. Daher wurden die zwei verschiedenen Bindungsmotive als Prototypen zweier verschiedener Isomerklassen aufgefasst, wobei die Cluster mit fester gebundenen Elektronen als Isomerkategorie I bezeichnet wurden, während die leichter ionisierbaren Cluster als Isomerkategorie II eingeordnet wurden^[57]. *Dierking et al.* führten erstmals eine vollständige und größenabhängige Untersuchung der Photoionisationskurven im Größenbereich $2 \leq N \leq 90$ durch. Aus den Stufen und Wendepunkten der Kurven ergaben sich Hinweise auf zahlreiche Isomere, in denen das solvatisierte Elektron in unterschiedlich fest gebundenen Zuständen vorliegt. MD-Simulationen ergaben eine starke Korrelation zwischen dem Ionisationspotential des Clusters und dem Gyrationsradius des solvatisierten Elektrons. Demnach liegt ein schwach gebundenes Elektron in einem stark delokalisierten Zustand vor, während ein fest gebundenes Elektron einen lokalen Bindungszustand einnimmt^[60]. Dabei verläuft die Solvation des Natriumions keinesfalls immer vollständig, sondern ist kinetisch gehindert: In Abhängigkeit von der Clustertemperatur kann ein großer Teil der natriumdotierten Cluster Konfigurationen einnehmen, in denen das Natrium unvollständig solvatisiert ist^[60] oder auf der Oberfläche des Clusters verbleibt, ohne dessen Wasserstoffbrückentopologie zu verändern^[41]. In den letztgenannten Strukturen ist das Natriumion einfach oder zweifach koordiniert. Sie besitzen die höchste Ionisationsenergie mit Werten im Bereich $\gtrsim 3,9 \text{ eV}$ ^[60]. Solche Cluster stellen bei ausreichend niedrigen Temperaturen die größte Fraktion des Molekularstrahls dar^[41,60,71]. Im Größenbereich $N \geq 9$ tritt die Sättigung des Ionensignals größenunabhängig bei 4,1 eV ein^[60].

3.2.2. Photoionisation

Das Franck-Condon-Prinzip: Vertikale vs. adiabatische Ionisation

Der Begriff Photoionisation beschreibt das Herauslösen von Elektronen aus Atomen oder Molekülen (bzw. in diesem Falle aus Clustern) durch elektromagnetische Strahlung ausreichend hoher Frequenz^[202]. Die Energie des absorbierten Photons (bzw. der absorbierten Photonen) wird dabei aufgewendet, um die Bindungsenergie des Elektrons zu überwinden. Übersteigt die auf das Elektron übertragene Energie die aufzuwendende Austrittsarbeit, entspricht die Differenz dieser Energiebeiträge der kinetischen Energie des emittierten Elektrons^[104].

Die ionisierte Spezies geht folglich in einen Bindungszustand über, in dem sie eine höhere innere Energie besitzt, als vor der Ionisation. Die Elektronenstruktur ist verändert, sodass auf die Atomkerne nunmehr ein verändertes Kraftfeld wirkt. Dieses muss nicht notwendigerweise entlang jeder Bindungsachse ein Minimum aufweisen: Das neue Kraftfeld kann ein repulsives Potential darstellen, in dem es zur Spaltung einer (oder mehrerer) Bindungen kommt^[104].

Liegt auch nach der Ionisation ein bindendes Potential vor, so sind die Gleichgewichtspositionen der Atomkerne in der Regel gegenüber dem neutralen Zustand verschoben. In diesem Falle ergeben sich aus dem neuen, ionischen Zustand veränderte Randbedingungen für die Schwingungseigenfunktionen Ψ des Systems. Wie im elektronischen Grundzustand $\Psi_{v''}$ kann das System im elektronisch angeregten Zustand $\Psi_{v'}$ nur diskrete Schwingungszustände einnehmen. Die Frage, in welchen Schwingungszustand des angeregten elektronischen Zustands das System nach der Ionisation am wahrscheinlichsten übergehen wird, lässt sich anhand des *Franck-Condon-Prinzips* beantworten. Dieses besagt, dass die Wahrscheinlichkeit für den Übergang zwischen zwei Zuständen proportional zum Quadrat des Überlappungsintegrals der zugehörigen Schwingungseigenfunktionen ist^[227]:

$$S_{\text{FC},v'',v'}^2 = \left(\int \Psi_{v''}(\vec{R}) \Psi_{v'}(\vec{R}) d\tau \right)^2 \quad (3.28)$$

Die Größe $\vec{R}$ bezeichnet hier die generalisierte Ortskoordinate. Die Größe $S_{\text{FC},v'',v'}^2$ wird *Franck-Condon-Faktor* genannt. Die Überlegungen von *Edward Condon* aus dem Jahr 1928 beruhen auf der *Born-Oppenheimer-Näherung*, die besagt, dass die Zeitskala, auf der die elektronische Anregung stattfindet, kurz gegenüber einer Schwingungsperiode der Atomkerne ist^[228]. Daher können für Gleichung 3.28 die Schwingungseigenfunktionen ausgehend von den Gleichgewichtsgeometrien beider Zustände herangezogen werden. Nimmt man weiter an, dass die elektronische Anregung aus dem Schwingungsgrundzustand heraus erfolgt ($v'' = 0$), lassen sich bei Kenntnis der Potentialhyperflächen beider elektronischer Zustände und der zugehörigen Schwingungseigenfunktionen die Übergangswahrscheinlichkeiten $S_{\text{FC},0,v'}^2$ berechnen^[104]. Ein beispielhaftes Resultat für ein zweiatomiges Molekül ist in Abbildung 3.6 dargestellt, wobei das Potential entlang der Bindungscoordinate als harmonischer Oszillator angenähert wurde^[229]. Demnach erfolgt der wahrscheinlichste Übergang bei stark unterschiedlichen Potentialhyperflächen in einen schwingungsangeregten Zustand des oberen elektronischen Zustands (Panel c in Abb. 3.6).

Ein reales, anharmonisches Potential weist im Gegensatz hierzu einen Bereich in $\vec{R}$ auf, in dem es keinen bindenden Charakter besitzt, da sein Wert der potentiellen Energie $E_{\text{pot}}(\vec{R})$ bei $|\vec{R}| \rightarrow \infty$ gegen einen endlichen Wert konvergiert. Oberhalb dieses Energiewertes liegen in Ermangelung limitierender Randbedingungen keine diskreten Eigenfunktionen mehr vor: Das System kann ein Kontinuum möglicher Zustände annehmen. Besitzt die Schwingungseigenfunktion des elektronischen Grundzustands $\Psi_{v''}(\vec{R})$ Intensität in einem Bereich von $\vec{R}$, in dem der Wert von $E_{\text{pot},v'}(\vec{R})$ den Wert von $E_{\text{pot},v'}(|\vec{R}| \rightarrow \infty)$ übersteigt (und ist dieser Bereich durch die eingebrachte Photonenenergie erreichbar), kann die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang in diesen Bereich folglich nicht mehr durch die Berechnung von Überlappungsintegralen gelöst werden. Gleiches gilt für ein repulsives Potential, das kein Minimum besitzt^[35]. In diesem Falle behilft man sich mit der „*Reflektionsnäherung*“^[230]: Die Funktion $\Psi_{v''}^2(\vec{R})$ wird orthogonal zu allen Komponenten

Abbildung 3.6.: Qualitative Visualisierung des *Franck-Condon*-Prinzips anhand der Potentialkurven eines zweiatomigen Moleküls bei harmonischer Näherung bei a) identischen, b) leicht verschiedenen und c) stark verschiedenen Gleichgewichtsabständen der Atomkerne. Im unteren Teil sind die *Franck-Condon*-Faktoren der einzelnen vibronischen Übergänge dargestellt; verändert nach Referenz [229].

von $\vec{R}$ auf den Graphen von $E_{\text{pot},v'}(\vec{R})$ projiziert. Die erneute Projektion dieses Bildes auf die Energiekoordinate liefert relative Ionisationsquerschnitte. Diese Näherung wird auch zur Vorhersage der Photoionisationsspektren von Spezies mit flachen Potentialkurven und einer entsprechend hohen Zahl erreichbarer Schwingungszustände im ionisierten Zustand angewandt, obwohl das ionische Potential bindend ist. Beispiele sind durch *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrücken gebundene, flexible Systeme wie z. B. Wassercluster^[98]. Dieses Vorgehen ist in Abbildung 3.7 graphisch dargestellt.

Da die oben beschriebenen Prozesse zu einer Verbreiterung der gemessenen Ionisationsenergie führen, werden zur Interpretation von Photoionisationsprozessen isolierter Spezies in der Gasphase vier verschiedene energetische Größen herangezogen^[60,87,93]:

- *Adiabatische Ionisationsenergie (AIE)*: Diese Größe bezeichnet die Energiedifferenz zwischen den Schwingungsgrundzuständen des elektronischen Grundzustands und des ionischen Zustands. Ein Übergang zwischen diesen beiden Zuständen führt nicht zur vibronischen Anregung der ionisierten Spezies.
- *Vertikale Ionisationsenergie (VIE)*: Der Begriff „vertikal“ ist der (semi-)klassischen (und nicht korrekten) Betrachtung des Photoionisationsvorgangs entlehnt, bei der die Atomkerne explizit als Teilchen betrachtet werden. Er entspringt der Vorstellung, dass sich die Atomkerne nach der Ionisation an dem Punkt der Potentialkurve wie-

derfinden, der im Energiediagramm vertikal über ihrer Ausgangsposition liegt^[229]. Dieser Punkt wird zum neuen Umkehrpunkt ihrer Schwingung. In der Literatur wird die „vertikale“ IE häufig dem Übergang mit der höchsten Wahrscheinlichkeit nach Gleichung 3.28 gleichgesetzt. Dieser findet zwischen den beiden Zuständen statt, die bei vertikaler Ionisation (d. h. bei konstant gehaltenen Positionen der Atomkerne) das größte Überlappungsintegral der Schwingungseigenfunktionen in den Gleichgewichtsgeometrien der beiden elektronischen Zustände aufweisen. Die VIE ist die Größe, die üblicherweise als Maximum eines Photoelektronenspektrums erhalten wird. Die Differenz zwischen AIE und VIE wird als Reorganisationsenergie bezeichnet. Bei klassischer Betrachtung ist dies die Energie, die aufgebracht werden muss, um von der Gleichgewichtsgeometrie der ionisierten Spezies die räumliche Anordnung der Atomkerne herzustellen, in der sie nach der vertikalen Ionisation vorliegen. In der quantenmechanischen Betrachtungsweise entspricht sie bei Ionisation aus dem Grundzustand der durch das Photon eingetragenen Energiemenge, die aufgrund der vibronischen Anregung im Cluster verbleibt.

- *Erscheinungsionisationsenergie (EIE)*: Diese ist die niedrigste Energie, die im Experiment ausreicht, um eine Ionisation herbeizuführen. Sofern die Ionisation ausschließlich aus dem Schwingungsgrundzustand heraus erfolgt und das Überlappungsintegral der Schwingungseigenfunktionen beider Schwingungsgrundzustände nicht verschwindet (d. h. die Gleichgewichtsabstände nicht zu sehr variieren und ein Übergang zwischen diesen Zuständen möglich ist, vgl. Abb. 3.6), entspricht sie in guter Näherung der AIE.
- *Sättigungsionisationsenergie (SIE)*: Die Energie, die maximal notwendig ist, um sämtliche Vertreter einer Spezies zu ionisieren. Weitere Erhöhung der Energie führt nicht zur Steigerung der Anzahl gebildeter Ionen.

Experimentelle Ermittlung von Ionisationsenergien

Zur experimentellen Bestimmung von Ionisationsenergien und -wahrscheinlichkeiten dieser Spezies haben sich zwei Verfahren etabliert. Eine häufig angewandte Methode ist die Photoelektronenspektroskopie, bei der die kinetische Energie des emittierten Elektrons gemessen wird. Dessen Bindungsenergie bzw. die Arbeit, die zur Herauslösung dieses Elektrons aufzuwenden ist, ergibt sich aus dem *Einstein'schen Frequenzgesetz*. Aus der Verteilung der kinetischen Energie der emittierten Elektronen nach Photoionisation durch monochromatische Laserstrahlung einer einzelnen Frequenz ergibt sich somit direkt die Verteilung der Bindungsenergien der untersuchten Spezies^[104].

Ein zweiter Ansatz besteht in der Ermittlung der Ionisationseffizienz: Hier erfolgt die Ionisation mit Hilfe eines durchstimmbaren UV/VIS-Lasersystems. Nach der Ionisation findet eine Massenselektion der gebildeten Ionen statt. Da nicht die Elektronen, sondern die gebildeten Ionen detektiert werden, ermöglicht dieses Verfahren die gleichzeitige, größenselektive Vermessung von Clustern unterschiedlicher Masse. Durch Messung der (auf die Strahlungsintensität normierten) Ionenausbeute als Funktion der verwendeten Photonenenergie lassen sich die Ionisationsquerschnitte der untersuchten Spezies berechnen^[87]. Das adiabatische Ionisationspotential wird durch Extrapolation des ersten linearen Anstiegs der Ionenausbeute und Bestimmung von dessen Schnittpunkt mit der Achse der Photo-

Abbildung 3.7.: Schematische Visualisierung der Reflektionsnäherung: Das Betragsquadrat der Eigenfunktion des elektronischen Grundzustands wird unter der Annahme einer vertikalen Ionisation auf die Potentialkurve des elektronisch angeregten (bzw. ionischen) Zustands projiziert. Erneute Projektion dieses Bildes auf die Energieachse liefert eine genäherte Verteilung der Ionisationsenergien, die sich als Funktion der tatsächlich im Moment der Ionisation vorliegenden Geometrien ergeben. E_{pot} bezeichnet die potentielle Energie, E die Photonenenergien, R steht für die Ortskoordinate; der tiefgestellte Index e bezeichnet Werte in der Gleichgewichtsgeometrie, σ_{PI} bezeichnet den relativen Photoionisationsquerschnitt; die Abkürzungen AIE, VIE, EIE und SIE bezeichnen die adiabatische, die vertikale, die Erscheinungs- bzw. die Sättigungsionisationsenergie; verändert nach Referenz [98].

nenenergie ermittelt^[57,87]. Die resultierende Kurve kann näherungsweise als integriertes Photoelektronenspektrum betrachtet werden, da Maxima eines solchen Spektrums hier durch Stufen bzw. Wendepunkte erkennbar werden^[60].

Photoionisation natriumdotierter Wassercluster

Cluster, die durch Wasserstoffbrücken, *Van-der-Waals*- oder ionische Wechselwirkungen gebunden sind, weisen nach der Ionisation gewöhnlich deutlich stärkere Bindungen auf, als im neutralen Zustand. Daher sind die Gleichgewichtsabstände der Atomkerne nach der Ionisation zu signifikant kleineren Werten verschoben^[35,36,53,231]. Die Anwendung eines gängigen Ionisationsverfahrens auf solche Systeme führt daher zwangsläufig zu ausgeprägter Fragmentierung, die im Falle von Wasserclustern zudem von schnell ablaufenden chemischen Reaktionen begleitet ist^[40,143,232].

Aus den Ausführungen in Abschnitt 3.2.2 folgt, dass eine vibronische Anregung und eventuell dadurch bedingte Fragmentierungsprozesse vermieden werden können, wenn sichergestellt ist, dass die Ionisation in den Schwingungsgrundzustand des ionischen Niveaus erfolgt^[58,92]. Voraussetzung hierfür ist allerdings, dass die Änderung der Gleichgewichtskernpositionen so gering ausfällt, dass die bei der vertikal stattfindenden Ionisation in den Cluster eingetragene Energie nicht zur Auslösung von Fragmentierungsereignissen ausreicht^[143]. Sofern die adiabatische Ionisationsenergie und die vertikale Ionisationsenergie nahe beieinander liegen, ist diese Bedingung mit hoher Wahrscheinlichkeit erfüllt. Eine Reihe quantenchemischer Rechnungen sagt eine vollständige Delokalisation des solvatisierten Elektrons und (unter dieser Voraussetzung) nahezu identische Bindungslängen in kleinen ($1 \leq N \leq 6$), neutralen und kationischen, natriumdotierten Wasserclustern vorher^[95,198,199,217,233]. Allerdings deuten breite Flanken in gemessenen Photoionisationsspektren darauf hin, dass dieses einfache Bild die realen Verhältnisse nicht korrekt wiedergibt. Diese Ergebnisse legen vielmehr Beiträge von Strukturen nahe, deren *Franck-Condon*-Faktoren die Wahrscheinlichkeit einer adiabatischen Ionisation vermindern^[60,199]. Eine Reihe neuerer theoretischer Arbeiten legen nahe, dass diese Beobachtung das Resultat einer Vielzahl unterschiedlich fest gebundener Elektronen mit unterschiedlichen Gyrationsradien in den untersuchten Clustern ist (vgl. Abschnitt 3.2.1). Die geringsten Änderungen der Gleichgewichtsabstände und damit die niedrigsten Reorganisationsenergien treten in solchen Clustern auf, in denen das Elektron größtmöglich delokalisiert ist, sodass diese Cluster besonders leicht ionisiert werden können^[58,60,225,234]. Eine weitgehend fragmentierungsfreie Ionisation lässt sich somit durch Wahl von Ionisationsbedingungen sicherstellen, unter denen ausschließlich Cluster ionisiert werden, die stark delokalisierte, schwach gebundene Elektronen aufweisen^[17].

Als Obergrenze der Photonenenergie für eine sicher fragmentierungsfreie Ionisation wurden bisher Werte von 3,7 eV (*Dierking et al.*^[60]) bzw. 3,9 eV (*Huang et al.*^[196]) gefunden. Einige Autoren argumentieren, dass auch die überschüssige Energie noch energiereicherer Photonen nahezu vollständig in kinetische Energie der freigesetzten Elektronen umgewandelt wird und daher nicht zur thermischen Anregung der Cluster führt^[205,208,235].

Die im Experiment beobachtete EIE kann auch niedriger als die AIE ausfallen, sofern die Ionisation aus einem vibronisch angeregten Zustand heraus erfolgt. Da die Geometrien der Grundzustände neutraler und ionischer Cluster sich gewöhnlich stark unterscheiden, kann eine höhere thermische Energie der Cluster somit zur Absenkung der EIE unter den Wert der AIE führen^[53,87]. Grund ist eine stärkere Überlappung der Wellenfunktion des kationischen Grundstands mit der eines neutralen, vibronisch angeregten Zustands. Die Intensität Letzterer ist in jedem Falle über einen weiteren Bereich von $\vec{R}$ verteilt, da die Potentialminima sich zu höheren Energien weiten. Sinkt die beobachtete EIE unter den Wert der AIE, wurde die im Cluster vorhandene thermische Energie aufgewendet, um das solvatisierte Elektron zu dissoziieren. Abbildung 3.8 stellt diesen Sachverhalt graphisch

Abbildung 3.8.: Absenkung der EIE in vibronisch angeregten Clustern; verändert nach Ref. [53]

dar. Im klassischen bzw. semi-klassischen Bild des Photoionisationsprozesses befähigt die zusätzliche thermische Energie den neutralen Cluster, im Zuge seiner Schwingungsdynamik eine Geometrie einzunehmen, die der Geometrie des kationischen Grundzustands ähnlicher ist als die Gleichgewichtsgeometrie seines vibronischen Grundzustands, wodurch die zusätzlich für die Reorganisation der Atomkerne aufzuwendende Energiemenge sinkt. Der Cluster liegt nach der Ionisation in einem niedrigeren Schwingungszustand vor.

3.2.3. Wirkungsspektroskopie mittels IR-Anregung

IR-anregungsmodulierte Photoionisation

Buck und *Steinbach* beobachteten im Jahr 2006, dass die Natriumdotierung sich nicht allein zur Größenbestimmung von Clustern bestimmter Substanzen durch fragmentierungsfreie Photoionisation eignet, sondern die Ionenausbeute solcher Cluster auch durch deren vibronische Anregung moduliert werden kann^[53]. Wird die vibronische Anregung kontrolliert mit Hilfe eines durchstimmbaren IR-Lasers durchgeführt, kann diese Signalmodulation zur Aufnahme von Schwingungsspektren genutzt werden.

Abbildung 3.9 veranschaulicht schematisch die Vorgänge, die diesem Experiment zugrunde liegen: Variation der Frequenz der IR-Strahlung bewirkt eine unterschiedlich effektive IR-Anregung, da die Oszillatorstärke der mit der jeweiligen IR-Strahlung resonanten Schwingungsmoden im Cluster variiert. Das Ausmaß der vibronischen Anregung einer Spezies zeigt sich in Form einer erhöhten Signalintensität im Massenspektrum, da die Anzahl der Cluster steigt, deren IP unter die verwendete Photonenenergie sinkt. Liegt die verwendete Photonenenergie nur geringfügig oberhalb der EIE, kann das Massensignal durch IR-Anregung um einen Faktor von mehr als zwei erhöht werden. Dieser hohen Signalzunahme liegt nicht allein die in Abschnitt 3.2.2 beschriebene Verbesserung der *Franck-Condon*-Faktoren zugrunde. Simulierte Verteilungen der Ionisationsenergien natriumdotierter Methanolcluster von *Forck et al.* deuten auf das Vorliegen eines weiteren Mechanismus hin: Durch thermische Anregung wird die Geschwindigkeit der in kalten Clustern kinetisch gehinderten Solvation des Natriumatoms und der damit verbundenen Delokalisation des auf das Wasserstoffbrückennetzwerk übertragenen 3s-Elektrons erhöht^[236]. Im Falle von Wasserclustern laufen analoge Vorgänge ab^[41,48,60,92]. Die EIE natriumdotierter Wassercluster bleibt im gesamten, bisher untersuchten Größenbereich mit $N \geq 15$ nahezu konstant (vgl. Abschnitt 3.2.1). Als ungefähre Obergrenze für die Anwendbarkeit dieses Verfahrens lässt sich die Konstituentenzahl $N \approx 600$ angeben^[54]. Im Größenbereich zwischen diesen beiden Werten können die Schwingungsspektren sämtlicher Wasseraggregate simultan unter Verwendung der gleichen Ionisationswellenlänge aufgenommen werden^[48,92]. Aufgrund dieses Vorteils erscheint das hier vorgestellte Verfahren zur Untersuchung von Wasseraggregaten besonders geeignet.

Das Ausmaß der beobachteten Signalzunahme hängt dabei nicht allein von der Energie der ionisierenden UV-Photonen ab, sondern auch von der Zeit, die zwischen der vibronischen Anregung der Cluster und der Ionisation vergangen ist^[61,237–239]. Nach der IR-Anregung erfolgt eine instantane Signalzunahme, deren Maximum ca. 7 ns nach dem Eintreffen des IR-Pulsmaximums beobachtet wird³. Darauf folgt ein exponentieller Abfall

³Es muss berücksichtigt werden, dass die Auflösung derart kurzer Zeitintervalle im Experiment durch die Pulslängen der eingesetzten Lasersysteme limitiert ist (vgl. Abschnitte 4.6 und 4.7)

der Signalzunahme, der mit dem in Kapitel 4 beschriebenen Aufbau bisher über einen Zeitraum von ca. 250 ns verfolgt werden konnte. *Daniel Becker* konnte im Rahmen seiner Bachelorarbeit zeigen, dass dieser Abfall zum überwiegenden Teil auf die Signalabnahme detektierbarer, amorpher Cluster zurückzuführen ist und durch ein exponentielles Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung beschrieben werden kann. Unter Bedingungen und in Größenbereichen, in denen kristalline Nanopartikel die überwiegende Fraktion der ionisierbaren Spezies stellen, fällt der exponentielle Signalabfall deutlich geringer aus. Die Lebensdauern der Partikel, deren Signal abnimmt, liegen abhängig von der Größe und den Expansionsbedingungen im Bereich von $3 \cdot 10^{-8}$ s bis $9 \cdot 10^{-8}$ s^[61,238]. Als Ursache für diesen Signalabfall kommen zwei Prozesse infrage: Der Erste besteht in der Evaporation von Konstituenten aufgrund der IR-induzierten Temperaturerhöhung, der Zweite in einer Erhöhung des IP, sofern das solvatisierte Elektron letztlich einen thermodynamisch stabileren Bindungszustand einnimmt. Die Relaxation eines solvatisierten Elektrons sollte auf einer wesentlich kürzeren Zeitskala im Femtosekundenbereich (bzw. maximal im Pikosekundenbereich) stattfinden, sofern der Cluster eine thermodynamische Senke enthält, die das Elektron aufnehmen kann^[99,207,224,225,240]. Daher könnte die Einnahme eines stärker gebundenen Zustands (wie z. B. in einer lokalen Kavität) durch das solvatisierte Elektron als Ursache für den langsamen Signalabfall nur infrage kommen, sofern dessen Ausbildung kinetisch gehindert ist. Für die Evaporation sagen die meisten experimentellen und theoretischen Arbeiten hingegen Lebensdauern voraus, die die von *Becker* ermittelten Werte um mehrere Größenordnungen übertreffen^[34,90,235,241]. Zwei theoretische Arbeiten berichten jedoch Lebensdauern, die den von *Becker* bestimmten Werten ähneln. So fanden *Klots et al.* Werte von $\tau \approx 2 \cdot 10^{-8}$ s ($k \approx 5 \cdot 10^7$ s⁻¹) für ungeladene Wassercluster mit $N = 100$ bei Temperaturen um 230 K^[189]. Somit wird als Ursache des Signalabfalls eine Erhöhung der EIE infolge der evaporativen Kühlung angenommen.

In den vergangenen Jahren wurde ein hoher Aufwand betrieben, um den Einfluss eventuell störender Faktoren auf das Experiment zu quantifizieren. Der Fokus lag dabei hauptsächlich auf zwei Fragen:

1. In welchem Ausmaß können evtl. im Zuge der Natriumaddition und -solvatation, der thermischen Anregung oder der Photoionisation auftretende Fragmentierungs- bzw. Evaporationsprozesse die ermittelte Clustergröße verfälschen?
2. In welchem Ausmaß beeinflusst das angelagerte Natriumatom die Topologie des Wasserstoffbrückennetzwerks?

Der Verlust von H₂O-Monomeren aufgrund der Kollision mit Na-Atomen bzw. im Zuge der Photoionisation wurde in den Abschnitten 3.2.1 und 3.2.2 diskutiert und als vernachlässigbar eingeschätzt. Die Arbeiten von *Schulz et al.* legen nahe, dass in kleinen Clustern ein großer Teil der im Zuge der Solvatation des Natriumions frei werdenden Bindungsenergie aufgewendet wird, um die potentielle Energie des solvatisierten Elektrons zu erhöhen^[199]. Nach *Jortner* entspricht die Solvatationsenthalpie genau der adiabatischen Bindungsenergie des Elektrons^[26]. Ein Verlust einzelner Monomere aufgrund der Solvatationsenergie ist nicht auszuschließen, auch dieser Effekt wird jedoch als gering eingeschätzt^[36,196,242]. Auch die durch den IR-Laser eingetragene Energie trägt zur Temperaturerhöhung des Clusters bei und kann die Evaporation von Monomeren bewirken. Daher muss die Pulsenergie so gewählt werden, dass dieser Effekt minimiert wird. Einen

Abbildung 3.9.: Graphische Darstellung der Vorgänge im Experiment: Die IR-Anregung bewirkt eine Solvation des Natrium-3s-Elektrons im H₂O_N-Cluster, die mit einer IE-Senkung einhergeht. Durch größenselektive Detektion der ionisierten Cluster in Abhängigkeit von der eingestrahlten IR-Wellenlänge werden Massenspektren aufgenommen, aus denen IR-Spektren generiert werden; verändert nach Ref. [48].

Anhaltspunkt für die Änderung der Größenverteilung durch die Vorgänge, die nach IR-Anregung der Cluster ausgelöst werden, bietet der Vergleich einer Verteilung, die ohne IR-Anregung aufgenommen wurde, mit einer Verteilung, die durch nachträgliche thermische Anregung ionisierter Cluster erhalten wurde. Hier sind die oben diskutierten Zunahmeeffekte unterdrückt, sodass allein die zahlenmäßige Zunahme kleinerer Cluster auf Kosten der Abundanz größerer Aggregate betrachtet werden kann^[61].

Pradzynski et al. sowie *Dierking et al.* zeigten, dass der größte Teil der Aggregate im Molekularstrahl eine hohe Ionisationsenergie besitzt. Hierbei handelt es sich um Strukturen, in denen das Natriumion nicht solvatisiert und über eine oder zwei Bindungen an dessen Oberfläche gebunden ist^[41,60]. *Pradzynski et al.* nahmen darüber hinaus einen Vergleich der IR-Spektren des natriumdotierten Clusters $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{19}$ und des phenoldotierten Clusters $\text{Phenol}-(\text{H}_2\text{O})_{19}$ vor. Die hohe Übereinstimmung dieser Spektren legt nahe, dass ein angelagertes Natriumatom die Topologie des Wasserstoffbrückennetzwerks ab dieser Clustergröße nicht stärker stört, als eine Phenylgruppe, die aufgrund ihrer geringen Polarität auf der Clusteroberfläche lokalisiert ist^[41]. Die zusätzlich gebildeten O—Na-Bindungen erzeugen allenfalls eine weitere IR-Bande um 3640 cm^{-1} ^[53].

Eine entsprechende Vergleichbarkeit ionischer Cluster der Zusammensetzung $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_N^+$ bzw. $\text{I}(\text{H}_2\text{O})_N^-$ konnte bisher lediglich oberhalb von $N = 250 \pm 5$ gezeigt werden: Das IR-Spektrum neutraler, natriumdotierter Wassercluster mit $\bar{N} = 225$ ($N = 200 - 250$, bei $T = 70\text{ K}$) von *Pradzynski et al.*^[41] zeigt gute Übereinstimmung mit den Spektren ionischer Cluster mit $N \approx 250$ aus Referenz [34]. Sowohl die Einhüllende als auch die subtile Bandenstruktur im Bereich der gebundenen OH-Bande sind fast identisch, obwohl beide Spektren unter Ausnutzung stark unterschiedlicher Effekte (Natriumdotierung bzw. Ensemble-IRPD) erhalten wurden. Unterschiede zeigen sich allerdings bei der Absorption der ungebundenen OH-Oszillatoren auf der Clusteroberfläche, deren Bande sich in Abhängigkeit von der Ladung linear verschiebt^[34,48,71].

Wird die Photoionisation schwelennah (d. h. mit möglichst niedriger Photonenenergie) durchgeführt, lässt sich der Mechanismus, der der Signalverstärkung zugrunde liegt, aus vier Gründen besonders effizient ausnutzen: Erstens minimiert die schwelennahe Photoionisation das Auftreten von Fragmentierungsereignissen, zweitens maximiert die hohe Abundanz von Isomeren mit hoher Ionisationsenergie die zur Ausnutzung des Zunahmeeffekts verfügbare Absorbanz. Drittens minimiert die geringe Abundanz von Clustern mit niedriger Ionisationsenergie spektrale Artefakte durch Strukturen mit bereits solvatisierten Elektronen. Viertens wird die IR-induzierte Signalzunahme vermutlich durch den großen UV-Absorptionsquerschnitt der schwach gebundenen, delokalisierten Elektronen verstärkt^[41,48].

Schwingungsfrequenzen unterschiedlich koordinierter Wassermoleküle

Das Schwingungsspektrum von verfestigtem Wasser kann in vier Regionen unterteilt werden: Einen Nahinfrarotbereich, der die Oberton- und Kombinationsbanden enthält; den Bereich der OH-Streckschwingungen um $\tilde{\nu}_{\text{IR}} \approx 2800\text{ cm}^{-1} - 3800\text{ cm}^{-1}$; den Bereich der fundamentalen Biegeschwingung um 1650 cm^{-1} (ca. $6,5\text{ }\mu\text{m}$) sowie den Bereich des fernen Infrarot, in dem Gitterschwingungen sowie bei ca. 800 cm^{-1} (ca. $12\text{ }\mu\text{m}$) die Librationsmoden zu beobachten sind^[79]. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung der OH-Streckschwingungen, insbesondere der durch die freien OH-Oszillatoren auf der Oberfläche verursachten Bande bei ca. 3700 cm^{-1} .

Das Wassermonomer besitzt zwei fundamentale Streckschwingungen: Eine Symmetrische bei einer Wellenzahl von 3657 cm^{-1} und die antisymmetrische Streckschwingung bei 3756 cm^{-1} . Innerhalb einer Wasserstoffbrückenbindung wird eine Rotverschiebung der OH-Streckschwingungsfrequenz beobachtet, wobei aufgrund des Symmetrieverlustes nicht mehr zwischen den beiden Fundamentalschwingungen unterschieden werden kann. Der Grund für diese Rotverschiebung ist eine im Zuge der Ausbildung einer H-Brückenbindung auftretende Verlängerung der OH-Bindungslänge bei gleichzeitiger Verkürzung der zugehörigen Wasserstoffbrücke. Diese bewirkt wiederum eine Zunahme der Anziehung zwischen dem vom Donormolekül stammenden H-Atom und dem O-Atom des Akzeptormoleküls durch attraktive elektrostatische, induktive und dispersive Wechselwirkungen. Die Folge ist eine Absenkung des Potentialminimums der OH-Bindung im vibronisch angeregten Zustand^[40]. Der Gradient der Potentialhyperfläche entlang der O—H $\cdots$ O-Koordinate und folglich auch die Schwingungsfrequenz der OH-Bindung stehen somit in reziprokem Zusammenhang zur Stärke der zugehörigen H-Brückenbindung. Deren Stärke wiederum wird hauptsächlich durch zwei Faktoren beeinflusst:

- Die Kooperativität der Wasserstoffbrücken: Die mittlere Stärke aller Wasserstoffbrücken eines Netzwerkes nimmt mit dessen Größe zu. Hauptgrund ist der Beitrag von induktiven Wechselwirkungen zwischen den Wassermolekülen, der bei größeren Clustern umso stärker ausfällt^[51,62].
- Die Koordinationsgeometrie der Wassermoleküle: Die Stärke einer Wasserstoffbrückenbindung zeigt eine starke Abhängigkeit von den Winkeln, die zwischen den Bindungen eines Wassermoleküls bestehen, und von den Abständen zwischen den Sauerstoffatomen, zwischen denen die H-Brücke ausgebildet ist. Insbesondere in kleinen Clustern und in der Nähe der Clusteroberfläche kollidieren die Bestrebungen, die potentielle Energie der Struktur einerseits durch maximale Wasserstoffbrückenanzahl und andererseits durch optimale Koordinationsgeometrie zu erreichen, sodass viele Moleküle hier nur schwache Wasserstoffbrücken ausbilden können^[51,62,143,243].

Diese beiden Beiträge können nicht unabhängig voneinander betrachtet werden, da die kooperativen Wechselwirkungen sich bei optimaler Koordinationsgeometrie der beteiligten Wassermoleküle maximieren. Die resultierende Rotverschiebung der OH-Streckschwingungen kann bis zu 800 cm^{-1} betragen, sodass die Schwingungsfrequenz der OH-Bindung ein direktes Maß für die Stärke der assoziierten H-Brücke darstellt^[40,143].

Als Folge der zahlreichen Wasserstoffbrücken besitzt flüssiges Wasser eine breite Bande mit einem Maximum um 3450 cm^{-1} , die den gebundenen OH-Oszillatoren der vorwiegend vierfach koordinierten Moleküle im Inneren der flüssigen Phase entspringt^[40,143]. Die Ableitung des Dipolmoments entlang der O—H $\cdots$ O-Bindung wird im Vergleich zum Monomer stark verändert, da das Dipolmoment aus Symmetriegründen verschwinden muss, sofern sich das H-Atom in der Mitte zwischen den O-Atomen befindet^[244]. Im Zuge einer OH-Schwingung der darin enthaltenen OH-Bindung ändert es sich folglich derart stark, dass diese Bande eine um den Faktor 17 erhöhte Intensität im Vergleich zur OH-Streckschwingung des Wassermonomers besitzt^[2].

Verfestigtes Wasser besitzt im Vergleich zum Monomer eine um das ca. 28-fache erhöhte Intensität der gebundenen OH-Streckschwingungen^[62,77,79,244,245], wobei die Bandenintensitäten amorpher und kristalliner Phasen sich nicht merklich unterscheiden^[245].

Der Absorptionsbereich dieser Oszillatoren ist ebenfalls stark verbreitert. Die Ursache sind die in festphasigen Systemen auftretenden, intermolekularen Kopplungen der Übergangsdipolmomente. Als Folge lassen sich in Abhängigkeit von der Struktur Bandenmaxima zwischen 3000 cm^{-1} und 3400 cm^{-1} beobachten^[79]. Weiterhin tragen die in Abschnitt 2.3.4 beschriebene Protonenunordnung^[77] und die sogenannte *Fermi*-Resonanz zur Verbreiterung der Absorptionsbanden bei. Letztere entsteht durch die Kopplung des Obertons der OH-Biegeschwingung mit der Fundamentalfrequenz der symmetrischen OH-Streckschwingung: In isolierten Wassermolekülen liegt die Wellenzahl des ersten Obertons der OH-Biegeschwingung um mehr als 500 cm^{-1} unterhalb der Fundamentalen der symmetrischen Streckschwingung. Werden die Schwingungsfrequenzen von OH-Oszillatoren durch kooperative Wechselwirkungen gesenkt, verringert sich der energetische Abstand zwischen beiden Schwingungsmoden, die in der Folge in Resonanz treten können^[2,155,156,246].

Im optimal relaxierten Eiskristall führen die ausgeprägten kooperativen Wechselwirkungen zahlreicher H-Brücken zwischen nahezu ideal tetraedrisch koordinierten Wassermolekülen zu einer deutlichen Rotverschiebung der gebundenen OH-Oszillatoren und zur Ausbildung einer charakteristischen IR-Bande bei ca. 3220 cm^{-1} , die den Kristall vom amorphen Feststoff und von flüssigem Wasser unterscheidbar macht^[62,143].

Die IR-Spektren kleiner Wassercluster hingegen werden durch den Einfluss der Oberfläche auf die lokale Umgebung der Wassermoleküle bestimmt: Moleküle, die an der Oberfläche liegen, verfügen zwangsläufig nicht alle über die notwendigen Partner, um vier Wasserstoffbrücken auszubilden. Hier dominieren dreifach koordinierte Wassermoleküle, die in Abhängigkeit von der koordinierenden Funktionalität als zweifacher Donor oder zweifacher Akzeptor als DDA- bzw. DAA-koordiniert bezeichnet werden (vgl. Abschnitt 2.3.2)⁴. Abbildung 3.10 liefert einen qualitativen Überblick über die Beiträge unterschiedlich koordinierter Wassermoleküle zum IR-Spektrum eines Wasserclusters: In der IR-Bande der gebundenen OH-Oszillatoren zeigt sich der Beitrag unterkoordinierter Wassermoleküle in den Randbereichen. Daher besitzen kleine Cluster ein breites Absorptionsspektrum^[40,79]. DDA-koordinierte Moleküle dominieren dabei den Hochfrequenzbereich dieser Bande, da die Ausbildung zweier Wasserstoffbrücken als Donoren meist mit einer Deformation des H—O—H-Winkels einhergeht. Die Folge sind im Mittel schwächere H-Brückenbindungen. DAA-koordinierte Moleküle hingegen besitzen eine freie OH-Gruppe. Als Folge geringerer Deformation des H—O—H-Winkels^[40] und der über die doppelte Donor-Koordination abfließenden Elektronendichte^[51] absorbieren sie am niederfrequenten Ende der Bande. Vierfach koordinierte Moleküle absorbieren im Zentrum der Bande der gebundenen OH-Streckschwingungen^[62]. In den IR-Spektren amorpher Cluster zeigt sich die wachsende Anzahl vierfach koordinierter Moleküle im Clusterinneren als Zunahme der relativen Bandenintensität im Bereich zwischen 3300 cm^{-1} und 3400 cm^{-1} ^[51] auf Kosten der Randbereiche, wobei sich das Maximum amorpher, DDAA-koordinierter Moleküle aufgrund der zunehmenden Kooperativität von 3400 cm^{-1} langsam zu kleineren Wellenzahlen verschiebt^[166].

IR-Spektren kristalliner Nanopartikel weisen im Bereich der OH-Streckschwingungen eine für kristallines Eis charakteristische, zentrale Bande mit zwei Schultern auf, die einer kollektiven, gleichphasigen antisymmetrischen Streckschwingungsmode entspringt^[77]. Die

⁴DA-koordinierte Wassermoleküle kommen nur in sehr kleinen Clustern vor (vgl. Abschnitt 2.3.5) und sind auf der Oberfläche größerer Cluster und Nanopartikel nur bei Temperaturen unterhalb von 80 K stabil^[15]

Abbildung 3.10.: Berechnetes Schwingungsspektrum des Clusters $(\text{H}_2\text{O})_{48}$ nach Ref. [62], aufgeteilt nach den Beiträgen unterschiedlich koordinierter H_2O -Moleküle: Dünne, durchgezogene Linie: DDAA-Koordination; dicke, durchgezogene Linie: DDA-koordinierte Moleküle (freies Elektronenpaar am Sauerstoffatom); schwarze, unterbrochene Linie: DAA-koordinierte Moleküle (freies H-Atom); graue, unterbrochene Linie: Beitrag DDAA-koordinierter Moleküle, die als Donoren eine Wasserstoffbrücke mit einem DDA-koordinierten Molekül ausgebildet haben; entnommen aus Ref. [239].

kleinsten Partikel mit kristallartigem Kern zeigen eine Bande um 3250 cm^{-1} ^[75]. Mit zunehmender Partikelgröße zeigt sich eine graduelle Rotverschiebung auf ca. 3220 cm^{-1} bei einem Radius von ca. 5 nm ^[20]. Buch *et al.* interpretierten diesen Punkt als einen Schwellenwert, oberhalb dem das Bestreben der Oberfläche zur Maximierung der Wasserstoffbrückenanzahl dem Energiegewinn des relaxierenden kristallinen Kerns unterliegt^[62]. Da die Eigenfrequenz einer Schwingung von der lokalen Koordinationsumgebung des Wassermoleküls abhängt, die in Eis I_c , Eis I_h , und Eis I_{sd} identisch ist, können diese Modifikationen durch IR-spektroskopische Methoden nicht unterschieden werden^[62].

Im Zuge der Kristallisation findet folglich ein Übergang der Bandenintensität hin zu kleineren Wellenzahlen statt. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen, graduellen größen- und temperaturabhängigen Verschiebungen der Bandenmaxima tritt hier ein isosbestischer Punkt bei $\tilde{\nu}_{\text{IR}} \approx 3370\text{ cm}^{-1}$ auf, der auf eine stöchiometrische Umwandlung ohne intermediär auftretende Übergangsformen hindeutet^[75].

Um 3700 cm^{-1} findet sich die Bande der frei schwingenden OH-Oszillatoren DAA-koordinierter Moleküle auf der Clusteroberfläche, die in den kleinsten Clustern mit zweistelliger Konstituentenzahl bei 3710 cm^{-1} verortet ist und sich mit zunehmender Partikelgröße zu Werten von 3692 cm^{-1} ^[62] in kristallinem Eis I bzw. 3696 cm^{-1} ^[15] in amorphen Filmen verschiebt^[51,52,243]. Die Ursache dieser Rotverschiebung ist der Abzug von Elektronendichte aus der OH-Bindung durch die benachbarten, als H-Brückendonor fungierenden Wassermoleküle. Dieser Effekt nimmt mit der Stärke der H-Brücken in unmittelbarer Umgebung der frei schwingenden OH-Gruppe zu^[15,40,51,62,79].

In IR-Spektren von Wasserclustern mit dreidimensionalen Wasserstoffbrückennetzwerken werden die Linienbreiten und -formen durch ein Wechselspiel aus der Verteilung der Bindungsstärken und den dynamischen Kopplungen der Schwingungsmoden zwischen verschiedenen OH-Bindungen bestimmt. Diese Kopplungen führen darüber hinaus zur Anregung kollektiver Schwingungsmoden mit Phasenbeziehungen, die durch die jeweils angewandte Messmethode begünstigt sein können. Daher spiegelt die Intensität einer Bande nicht notwendigerweise die bei einer bestimmten Anregungsfrequenz vorliegende Oszillatordichte wider. Eine Ausnahme bilden die freien OH-Gruppen auf der Clusteroberfläche: Diese treten nicht mit den übrigen Schwingungsmoden in Resonanz, sodass die Intensität ihrer Bande allein Funktion ihrer Anzahl und ihres Übergangsdipolmoments ist^[62]. *Fujii et al.* beobachteten eine Abnahme der relativen Bandenintensität der freien OH-Streckschwingung entsprechend dem sinkenden Anteil oberflächlich lokalisierter Wassermoleküle mit zunehmender Clustergröße^[51].

Auch die Tatsache, dass die Stärke der IR-Absorption durch Methoden der Wirkungsspektroskopie nur indirekt bestimmt wird, kann das gemessene Schwingungsspektrum beeinflussen: Die von den verschiedenen wirkungsspektroskopischen Methoden ausgenutzten Effekte (IR-induzierte Photodissoziation^[34,52] bzw. IR-anregungsmodulierte Photoionisation^[41,53]) könnten nach Anregung oberflächennaher Wassermoleküle, die IR-Photonen höherer Energie absorbieren, mit gesteigerter Effizienz auftreten. Dies könnte zu einer leichten Verzerrung des gesamten Spektrums im Vergleich zu direkten Absorptionmessungen führen^[54].

Unterschiedliche Messmethoden mit verschiedenen systematischen Fehlern und unterschiedlich akkurate Verfahren der Größenselektion führen bereits in den IR-Spektren kleiner Cluster zu widersprüchlichen Literaturangaben bezüglich der Schwingungswellenzahlen: So fanden *Buck et al.* für die gebundene OH-Streckschwingung DA-koordinierter Moleküle bei $N = 4$ einen Wert von 3416 cm^{-1} ^[143,247], wohingegen *Otto et al.* einen Wert von 3401 cm^{-1} ^[155] ermittelten. Weitere Angaben in diesen Referenzen zeigen einen systematischen Versatz der publizierten Wellenzahlen von 5 cm^{-1} . Die Wellenzahl der freien OH-Streckschwingung von $N = 8$ wurde von *Buck et al.* mit 3727 cm^{-1} angegeben. *Grunloh* fand an benzoldotierten Clustern einen Wert von $3713,5\text{ cm}^{-1}$ ^[49]. Daher können die Wellenzahlen unterschiedlich koordinierter Moleküle nur in Form allgemeiner Tendenzen und Richtwerte angegeben werden, die in Tabelle 3.1 zusammengefasst sind.

Wie oben erwähnt, führt eine Wasserstoffbrückenbindung zur Abnahme der Schwingungswellenzahl der zugehörigen OH-Bindung. Die Stärke der H-Brücke ist dabei nicht nur von der lokalen Koordinationsgeometrie und vom Ausmaß der kooperativen Wechselwirkungen, sondern auch von der Temperatur der Partikel abhängig: Bei niedriger Temperatur nimmt die Intensität in den Randbereichen der Bande der gebundenen OH-Oszillatoren ab, sodass das Bandenmaximum in deren Zentrum schärfer hervortritt.

Grösse	DA	DAA	DDAA	DDA	Freie OH
3	3353 ^[155]	—	—	—	3726 ^[143]
4	3401 ^[155]	—	—	—	3714 ^[143]
5	3355 ^[155]	—	—	—	3714 ^[143]
8	—	3087 ^[247]	—	3557 ^[247]	3727 ^[247]
8 ¹	—	3092–3203 ^[49]	—	3446–3568 ^[49]	3713, 5 ^[49]
amorphe Cluster	—	—	3400–3280 ^{2[41,48,62]}	—	3700–3710 ^{2, 3[51,52,243]}
kleinste Kristalle	—	—	3250 ^[75]	—	—
kondensierte Materie, kristallin	—	2800–3150 ^[48]	3218 (30 K) ^[20]	3350–3600 ^[40,62,161]	3692 ^[62,125]
kondensierte Materie, kristallin	—	—	3253 (209 K) ^[20]	—	3696 ^[15,125]
kondensierte Materie, amorph	—	—	3260 ^[40]	—	—
kondensierte Materie, flüssig	—	—	3450 ^[143]	—	—

Tabelle 3.1.: Exemplarische IR-Absorptionsbereiche unterschiedlich koordinierter Wassermoleküle in Aggregaten unterschiedlicher Größe ($\tilde{\nu}_{\text{IR}}$ in cm^{-1}). Die Werte sind abhängig von der Messmethode, der Temperatur sowie der exakten Größe des Aggregats und können daher nicht als absolut betrachtet werden. ¹Chromophor: Benzol; ²Größenabhängiges Maximum: Abnehmende Wellenzahl mit steigender Konstituentenzahl; ³Chromophor: Phenol

Weiterhin erfolgt eine Rotverschiebung des Maximums. Für dieses Verhalten können drei Ursachen ausgemacht werden: Erstens führt eine Verminderung der Temperatur zu einer reduzierten Population hochfrequenter Schwingungsmoden. Zweitens bewirkt eine Kontraktion des Kristallgitters eine Stärkung der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen unter Verringerung der Bindungslänge, die mit einer weiteren Schwächung der zugehörigen OH-Bindungen einhergeht. Drittens führt die thermisch induzierte Gitterkontraktion zusätzlich zu einer verstärkten Modenkopplung, wodurch die Rotverschiebung des Bandenmaximums weiter begünstigt wird. Insgesamt ergeben diese Effekte eine lineare Abnahme der Schwingungswellenzahl von $0,20 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [20,79].

3.2.4. Flugzeitbasierte Massenselektion

Die Methode der Massenspektrometrie wird angewandt, um geladene Partikel in der Gasphase anhand des Quotienten (m/z) aus ihrer Masse m und ihrer Ladungszahl z zu trennen. Diese Trennung erfolgt dadurch, dass geladene Teilchen beim Durchqueren eines elektrischen oder magnetischen Feldes eine Kraft erfahren, die sich proportional zu ihrer Ladung verhält. Die daraus resultierende Beschleunigung ist umgekehrt proportional zur Masse dieser Partikel, sodass als Folge eine räumliche Trennung von Ionen mit verschiedenen m/z -Werten eintritt^[248].

Der Vorzug der Flugzeitmassenspektrometrie (engl. *time-of-flight mass spectrometry*, kurz TOF-MS) besteht darin, dass in Abhängigkeit vom apparativen Aufbau ein weiter Massenbereich simultan erfasst wird. Eine Massentrennung über Massenfilter, die eine sequentielle Selektion von Ionen verschiedener m/z -Verhältnisse vornehmen, geht zwangsläufig mit einem hohen Signalverlust einher, was insbesondere bei einer diskontinuierlichen Ionenquelle die Messzeit vervielfacht, da jede Ionenmasse separat erfasst werden muss. Daher stellt ein TOF-Massenspektrometer eine sinnvolle Kombination mit einer gepulsten Ionenquelle dar, wie sie in der vorliegenden Arbeit verwendet wird^[249].

Die gleichzeitige Erfassung aller in der Quelle gebildeten Ionen wird erreicht, indem all diesen Teilchen zum gleichen Zeitpunkt die gleiche kinetische Energie zugeführt wird. Dies geschieht, indem diese gleichzeitig einem elektrischen Feld ausgesetzt werden. Die kinetische Energie E_{kin} , die auf ein Ion mit der Ladung $q = z \cdot e$ übertragen wird, das am Ort x_0 einem elektrischen Feld der Spannungsdifferenz ΔU ausgesetzt wird, beträgt:

$$E_{\text{kin}} = q \cdot \Delta U(x_0) = \frac{1}{2} m v_D^2 \quad (3.29)$$

Dabei stellt $\Delta U(x_0)$ die Spannungsdifferenz zwischen dem Ort x_0 und der Beschleunigungselektrode in Abzugsrichtung dar, z bezeichnet die Ladungszahl und e die Elementarladung. Die Zeitspanne t_D , die ein Ion mit der Driftgeschwindigkeit v_D benötigt, um die Driftstrecke der Länge Δx zurückzulegen, wird als Driftzeit bezeichnet. Sie berechnet sich aus der Geschwindigkeit nach $v_D = \frac{\Delta x}{t_D}$. Die Kenntnis des Zusammenhangs zwischen dem m/z -Verhältnis und der Zeitspanne, die zwischen Ionisation und Detektion eines Ions vergeht, ist Voraussetzung für die Bestimmung von dessen Masse. Sie setzt sich additiv aus dieser Driftzeit im feldfreien Bereich, seiner Beschleunigungszeit und der Zeitspanne zusammen, die es im Reflektoren verbringt. Die letzteren Beiträge fallen kaum ins Gewicht. Für die Flugzeit im feldfreien Bereich ergibt sich aus Gleichung 3.29:

Abbildung 3.11.: Einflüsse, die eine Verminderung der Massenauflösung bewirken: (a): Ionisation zu unterschiedlichen Zeitpunkten; (b): variierende Anfangspositionen; (c): abweichende Ausgangsgeschwindigkeiten; (d): unterschiedliche Flugrichtungen vor der Ionisation; entnommen aus Referenz [250].

$$\frac{m}{z} = \frac{2 \cdot e \cdot \Delta U(x_0)}{(\Delta x)^2} (t_D)^2 \quad (3.30)$$

Die Zeitspanne t_D beginnt an einem Zeitpunkt t_0 , der aufgrund des veränderlichen Strahlwegs des UV-Lasers und der Signallaufzeiten in den elektronischen Schaltungen variiert und somit aus einer Regressionsrechnung bestimmt werden muss. Aufgrund von Inhomogenitäten der elektrischen Felder und der sich daraus von diesen vereinfachten Annahmen ergebenden Abweichungen der Ionenflugbahnen im Reflektrom ist Gleichung 3.30 insgesamt nur näherungsweise gültig. Der Quotient aus Ladung, Spannung und Flugstrecke wird in eine Apparatekonstante c einbezogen, sodass sich der Zusammenhang zwischen Masse und Flugzeit eines Ions als Funktion der beiden Regressionsparameter t_0 und c darstellen lässt, die nach Aufnahme einer Größenverteilung aus deren Maxima durch eine Regressionsrechnung bestimmt werden können^[251]:

$$\frac{m}{z} = \frac{(t_D - t_0)^2}{c} \quad (3.31)$$

Die entscheidende Kenngröße eines Massenspektrometers ist sein Auflösungsvermögen. Die Unterscheidbarkeit zweier Ionen unterschiedlicher Masse mit der Massendifferenz Δm beruht auf dem relativen Unterschied ihres Verhaltens im Massenanalysator. Diese Größe verhält sich umgekehrt proportional zur absoluten Ionenmasse. Daher wird die gerade noch unterscheidbare Massendifferenz Δm zur absoluten Masse ins Verhältnis gesetzt^[248]:

$$R_m = \frac{m}{\Delta m} \quad (3.32)$$

Die Signalbreiten und somit die im Experiment erzielbare Auflösung werden durch eine Reihe von Faktoren beeinflusst, die in Abbildung 3.11 dargestellt sind:

- Der von der Quelle ausgehende Ionenpuls besitzt grundsätzlich eine endliche Dauer, die sich im vorliegenden Fall aus der Länge des Laserpulses ergibt. Daher beginnt die Beschleunigung der entstandenen Ionen zu unterschiedlichen Zeitpunkten.
- Die räumliche Ausdehnung des Ionisationsbereichs bedingt unterschiedliche Anfangspunkte der Beschleunigungsstrecke. Ionen, die somit einen längeren Weg durch

das Beschleunigungsfeld zurücklegen, besitzen anschließend eine höhere kinetische Energie und legen die Driftstrecke in kürzerer Zeit zurück.

- Wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben, besitzen die Aggregate zum Zeitpunkt ihrer Ionisation nicht alle die gleiche kinetische Energie, wodurch sich die Geschwindigkeitsvarianz weiter vergrößert.
- Die Varianz der Flugrichtung, bis hin zu der Möglichkeit, dass sich einzelne Partikel zum Zeitpunkt der Ionisation in Gegenrichtung bewegen und Zeit benötigen, um ihre Flugrichtung zu ändern, bewirkt ebenfalls eine Verbreiterung der Massensignale. Die hierfür benötigte Zeitspanne wird als *turn-around-Zeit* bezeichnet. Dieser Einfluss fällt im vorliegenden Experiment jedoch kaum ins Gewicht.

Fokussierung der erzeugten Ionen

Um den oben beschriebenen Einflüssen entgegenzuwirken und die Massenauflösung zu erhöhen, wird eine Fokussierung der untersuchten Ionen bezüglich des Ortes und der kinetischen Energie vorgenommen. Teilchen gleicher Masse, die an verschiedenen Orten der Ionisationszone ionisiert wurden, verlassen das Beschleunigungsfeld zu unterschiedlichen Zeitpunkten. Dieser Effekt wird jedoch kompensiert, da Ionen in Abhängigkeit vom Ort ihrer Entstehung aufgrund des Feldgradienten zwischen Repeller- und Extraktorelektrode unterschiedlich stark beschleunigt werden. Es existiert folglich ein Punkt, an dem die Ionen, die das Beschleunigungsfeld zu einem späteren Zeitpunkt, aber mit höherer Geschwindigkeit verlassen haben, die Ionen einholen, die eine geringere Geschwindigkeit aufweisen. Dieser Punkt wird *Ortsfokus 1. Ordnung* genannt. Wird an diesem Ort der Detektor positioniert, kann die aus der Startortvarianz resultierende Signalverbreiterung minimiert und die Auflösung verbessert werden. Dieser Punkt liegt jedoch nah bei der Ionenquelle, sodass Ionen mit unterschiedlicher Masse auf dieser kurzen Driftstrecke kaum separiert werden. Daher bleibt das Auflösungsvermögen einer solchen Anordnung niedrig.

Wird das Beschleunigungsfeld um ein weiteres elektrisches Feld (das sogenannte *Abzugsfeld*) ergänzt, kann durch Variation von dessen Stärke der Ortsfokus erster Ordnung verschoben und somit die Massenauflösung verbessert werden. Ein TOF-Massenspektrometer dieser Bauart wird als *Wiley-McLaren-Flugzeitmassenspektrometer* bezeichnet^[252]. Das Abzugsfeld besitzt jedoch keinen Einfluss auf die *turn-around-Zeit*, sodass der Fokussierung der Ionen durch Variation des Abzugsfeldes Grenzen gesetzt sind.

Eine weitere Erhöhung des Auflösungsvermögens kann durch den Einsatz eines *Reflektrons* erzielt werden. Hier findet eine Fokussierung von Ionen gleicher Masse statt, deren kinetische Energie variiert. Ein Reflektron besteht aus einer Anordnung von mehreren elektrischen Feldern, deren Richtung dem Beschleunigungsfeld entgegengesetzt ist. Diese Felder vermindern somit zunächst die Geschwindigkeit der Ionen, während diese in das Reflektron eintreten. Da die Feldstärken des Reflektrons so gewählt sind, dass die kinetische Energie der Ionen nicht ausreicht, um das Reflektron vollständig zu durchqueren, werden diese anschließend erneut beschleunigt, wobei sie ihren anfänglichen Impuls zurück erhalten. Der Winkel des Reflektrons ist dabei so gewählt, dass eine Umlenkung der Ionen um ca. 180° erreicht wird^[253]. Da Ionen mit hoher Geschwindigkeit weiter in die elektrischen Felder des Reflektrons eindringen und somit einen längeren Weg zurückle-

Abbildung 3.12.: Funktionsweise eines Reflektrons, verändert nach Referenz [251].

gen müssen, werden Unterschiede in der kinetischen Energie dieser Teilchen ausgeglichen (vgl. Abbildung 3.12). Es entsteht ein weiterer Ortsfokus, der sich durch Variation der Spannung an den Elektroden des Reflektrons auf den Ort des Detektors projizieren lässt.

Findet auf der Driftstrecke zwischen Extraktorelektrode und Reflektor eine Fragmentierung statt, so besitzen sämtliche Fragmente eines Teilchens die gleiche Geschwindigkeit wie zuvor das unfragmentierte Ion. Da die Fragmente jedoch aufgrund ihrer geringeren Masse einen geringeren Impuls besitzen, werden sie im Reflektor zu einem früheren Zeitpunkt zurückgeworfen. Im Massenspektrum erscheint ein sogenanntes *metastabiles Signal*, das von den Signalen mit ganzzahligen m/z -Werten separiert ist. Dieses Signal ist zwischen dem Signal des Fragments und dem Signal des unfragmentierten Ions zu finden und weist in der Regel eine größere Nähe zum Signal des Fragments auf. Somit ermöglicht ein Reflektor den Nachweis einer auf der Driftstrecke stattfindenden Fragmentierung, sofern diese vor der Passage des Reflektrons erfolgt ist.

3.2.5. Detektion

Einzelne Ionen können durch einen *Sekundärelektronenvervielfacher* (SEV) nachgewiesen werden. Die Ionen treffen hier auf die sogenannte *Konversionsdynode*, die ein stark negatives Potential besitzt, und lösen aufgrund ihrer kinetischen Energie Elektronen aus deren Oberfläche heraus. Dieser Elektronenstrom wird durch ein elektrisches Feld beschleunigt und setzt beim Auftreffen auf eine weitere Elektrode bei einem negativen Potential mit niedrigerem Betrag wiederum eine größere Ladungsmenge frei. Eine Kombination derartiger Elektroden, die hintereinander angeordnet sind und jeweils ein leicht niedrigeres, negatives Potential aufweisen, bewirkt somit eine kaskadenartige Verstärkung des resultierenden Elektronenstroms. Die Bündelung einer großen Zahl solcher Elemente ergibt sogenannte Mikrokanalplatten (engl. *microchannel plates*, MCP), die neben der zeitlichen Auflösung auch eine Ortsauflösung des auftreffenden Signals ermöglichen. Hier sind die einzelnen Elektroden, die beim SEV als separate Bauteile vorhanden sind, durch eine hochohmige Platte ersetzt, die an beiden Flächen leitende Beschichtungen trägt, zwischen denen eine Spannung von 1 bis 2 kV anliegt (vgl. Abb. 3.13). Die Verstärkung des Elek-

Abbildung 3.13.: Unterschiedliche Bauweisen von MCP-Detektoren; nach Ref. [248].

tronenstroms findet an den Innenwänden dünner Bohrungen statt, die in einem Winkel von ca. 10° in die Platte eingebracht sind, sodass eintreffende Ionen mit Sicherheit auf deren Innenwand treffen.

Eine zusätzliche Verstärkung des emittierten Elektronenstroms kann durch die Kombination zweier bzw. dreier MCP erreicht werden. Eine solche Anordnung wird als *Chevron Plate* bzw. *z-Stack* bezeichnet, da die Achsen der Bohrungen benachbarter Platten jeweils um 180° gegeneinander verkippt sind, um ein Auftreffen der Elektronen auf die inneren Wandflächen der Bohrungen sicherzustellen.

Die Elektronenausbeute nach dem Auftreffen eines Ions und damit die Detektionseffizienz eines MCP ist abhängig von der Geschwindigkeit der Auftreffenden Teilchen^[254]. Folglich werden schwerere Ionen weniger effizient detektiert, als leichte Ionen^[18]. Eine entsprechende Korrekturfunktion wurde von *Schläppi et al.* vorgeschlagen^[208].

4. Versuchsaufbau und experimentelle Methoden

4.1. Übersicht

Alle Messdaten, auf denen die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit beruhen, wurden mit Hilfe der Molekularstrahlapparatur P11 erhoben. Diese wurde in den 1990er Jahren im Rahmen der Promotion von *Dr. M. Hobein*^[255] in der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. Udo Buck* am Max-Planck-Institut für Strömungsforschung in Göttingen konzipiert. Mitte der 90er Jahre führte *Dr. S. Schütte* im Rahmen seiner Promotion^[256] die ersten erfolgreichen Messungen an Edelgasclustern durch. Ende 2004 wurde die Apparatur an das Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen übergeben. Die Apparatur sowie daran vorgenommene Modifikationen wurden darüber hinaus in den Publikationen^[71, 96, 179, 209, 237, 251, 257, 258] näher beschrieben. Eine Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Chemikalien findet sich in Anhang B.

Dieser Abschnitt enthält zunächst eine kurz gefasste Beschreibung der unverändert übernommenen Apparaturkomponenten. Die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Modifikationen des Messmodus und der elektronischen Steuerung sowie die hierfür entwickelte Software werden in Abschnitt 4.8 ausführlich erläutert.

Die Versuchsapparatur besteht aus drei Vakuumkammern. Diese sind aus Edelstahl gefertigt und durch kleinumige Öffnungen miteinander verbunden, sodass sie differentiell gepumpt, durch Ventile getrennt und zu Wartungszwecken separat belüftet werden können. Der in ihrem Inneren propagierende Molekularstrahl gelangt somit sukzessive in Abschnitte zunehmend feineren Vakuums. Abbildung 4.1 zeigt eine schematische Übersicht dieses Aufbaus.

Abbildung 4.1.: Schematischer Aufbau der Apparatur P11, verändert nach Ref. [251].

Im Einzelnen besteht die Apparatur P11 aus folgenden Kompartimenten:

- *Die Expansionskammer:* Die erste Kammer beherbergt das beheizbare Substanzreservoir. Hier werden die zu untersuchenden Partikel in einer adiabatischen Überschallexpansion erzeugt, wobei der gasförmige Analyt durch eine Düse in die umgebende Vakuumkammer expandiert wird, während der in der Kammer herrschende Druck möglichst niedrig gehalten wird (vgl. Abschn. 3.1).
- *Die Zwischenkammer:* Die zweite Kammer beherbergt die *Pickup-Zelle*. Diese besteht aus einem beheizbaren Reservoir, das mit elementarem Natrium gefüllt ist, sowie einer darüber angeordneten Dotierungskammer mit Durchlass für den Molekularstrahl. In dieser Kammer bildet sich eine natriumdampfhaltige Atmosphäre aus, die vom Molekularstrahl passiert wird. Hier findet die Dotierung der zuvor erzeugten Cluster mit Natriumatomen statt, um diese später in Abhängigkeit von ihrer Temperatur ionisieren zu können (vgl. Abschn. 3.2.1).
- *Die Detektionskammer:* Die dritte Kammer besteht im Kern aus einem Flugzeitmassenspektrometer. In die Außenwand dieser Kammer sind vier Fenster eingelassen, um die zuvor erzeugten Partikel mittels IR- bzw. UV-Laserstrahlung zu erwärmen bzw. zu ionisieren. Weiterhin sind darin Elektroden zur Beschleunigung der ionisierten Partikel sowie ein MCP-Detektor angebracht, der auftreffende Teilchen in elektrische Signale umwandelt. Die dotierten Cluster werden hier mittels durchstimmbarer IR-Laserstrahlung erwärmt, durch UV-Strahlung ionisiert, anhand ihres m/z -Verhältnisses separiert und gröbenselektiv erfasst.

4.2. Molekularstrahlquelle

Die Molekularstrahlquelle der Apparatur P11 ist nicht gepulst, d.h. der Analyt wird kontinuierlich ins Vakuum expandiert. Sie ist in Form eines aus Edelstahl bestehenden, beheizbaren Hohlzylinders (dem Reservoir) mit einem Fassungsvermögen von ca. 150 mL ausgeführt^[251], der an einem Ende einen Einlass für den Analyten sowie für das Trägergas besitzt, das während der Messung zugeführt wird. Am anderen Ende ist ein separat beheizbares Messingrohr (die Düsenhalterung) aufgesetzt, auf dessen Ende die Düse in Form einer runden Edelstahlscheibe mit konischer Bohrung durch sechs Schrauben fixiert ist^[251]. Die Übergänge zwischen diesen Bauteilen sind mit Dichtringen aus Fluorcarbonkautschuk (FKM, *Viton*) gegen die umgebende Vakuumkammer abgedichtet^[258]. Die Position der Molekularstrahlquelle innerhalb der Expansionskammer lässt sich bei geschlossener Kammer über Stellräder in allen drei Raumrichtungen variieren^[251]. Um die optimale Position des Reservoirs auffinden und reproduzierbar ansteuern zu können sind an den Stellrädern Schrittzähler angebracht. Der Aufbau der Quelle ist schematisch in Abbildung 4.2 dargestellt.

Die Temperaturen von Reservoir und Düse können über zwei separate Steuerungseinheiten geregelt werden. Zur Temperaturmessung sind an beiden Bauteilen Thermoelemente angebracht. Somit lässt sich der Dampfdruck des Analyten über die Temperatur des Reservoirs einstellen. Die Temperatur der Düse wird stets um mindestens 10 °C höher eingestellt, als die Temperatur des Reservoirs, um eine teilweise oder vollständige Verstopfung der Düse durch Kondensation des Analyten zu vermeiden.

Abbildung 4.2.: Schematischer Aufbau der Molekularstrahlquelle, verändert nach [251].

Die in dieser Arbeit verwendete konische Düse wurde im Rahmen der Masterarbeit von Daniel Becker^[239] erneut vermessen, nachdem dies zuletzt während der Promotion von Dr. Ingo Dauster^[251] geschehen war. Sie besitzt nunmehr einen Innendurchmesser von ca. 75 μm an der engsten Stelle. Der Öffnungswinkel kann weiterhin auf 40° abgeschätzt werden und der Innendurchmesser der Öffnung am Auslass beträgt ca. 1,45 mm. Die gesamte Düse besitzt eine Länge von 2 mm (Dicke der Düsenplatte).

Im Abstand von ca. 2,5 cm nach der Düsenöffnung ist ein Skimmer angebracht, dessen Öffnung einen Durchmesser von 0,6 mm aufweist. Dieser besitzt drei Funktionen: Erstens begrenzt er den Teilchenstrom aus der Expansionskammer in die Zwischenkammer insgesamt, um die Erzeugung eines Druckgradienten zwischen den beiden Kammern zu ermöglichen. Der Abstand des Skimmers von der Düse ist so gewählt, dass er kürzer ist als der Abstand, nach dem sich durch Angleichung des Druckes der Expansion an den in der Kammer herrschenden Hintergrunddruck eine Schockwelle ausbilden kann (vgl. Abschnitt 3.1.1). Bei der Durchquerung einer solchen Zone würden die Cluster durch Stöße aufgeheizt und abgelenkt, was erstens zur Evaporation von Konstituenten und zweitens zu einer starken Abnahme des Messsignals führt. Der Skimmer stellt somit sicher, dass die Cluster in einen Bereich niedrigeren Hintergrunddruckes geleitet werden, bevor Stöße mit Bestandteilen der Gasphase in der Kammer auftreten können. Zweitens selektiert er den Teil der Expansion, in dem die Cluster die größte durchschnittliche Masse besitzen. Dies ist in der Zentralachse der Expansion der Fall, da die transversale Teilchenbewegung der Cluster umso schwächer ist, je schwerer sie sind^[176]. Drittens begrenzt er die Winkeldivergenz des Molekularstrahls und vermindert Artefakte durch Variation in der Flugrichtung der Teilchen, die das Auflösungsvermögen des Flugzeitmassenspektrometers beeinträchtigen würden.

Die Methode der Überschall-expansion bietet nicht die Möglichkeit, die Anzahl $N(\text{H}_2\text{O})$ der Konstituenten der erzeugten Cluster genau vorherzubestimmen. Vielmehr werden ausschließlich Cluster erzeugt, deren Konstituentenzahl sich über einen breiteren Bereich verteilt. Durch die Geometrie der Düse sowie durch Auswahl einer geeigneten Kombination der Parameter Reservoirtemperatur ($T_{\text{Reservoir}}$), Düsentemperatur ($T_{\text{Düse}}$) Stagnationsdruck (p_{Gas}) und Zusammensetzung des Trägergases lassen sich die Breite dieser Größenverteilung sowie die Lage ihres Maximums beeinflussen. Letztere Parameter beeinflussen ebenfalls die Geschwindigkeit der Abkühlung der Cluster im Inneren der Düse, von der die Wahrscheinlichkeit abhängt, dass diese ihre thermodynamisch günstigste Topologie einnehmen. Als Trägergase stehen die Edelgase Helium, Neon und Argon zur Auswahl.

4.3. Pickup-Zelle

Die *Pickup*-Zelle besteht aus einer mit Natriumdampf gefüllten Gaszelle, die vom Molekularstrahl durchquert wird. In Abhängigkeit vom Dampfdruck des Natriums nehmen die Cluster dabei eines oder mehrere Natriumatome auf.

Diese Zelle wurde von Christof Steinbach im Rahmen seiner Promotion konstruiert^[209,210]. Sie besteht aus zwei vertikal angeordneten, miteinander verschraubten Edelstahlkomponenten, deren Innenräume durch eine Öffnung miteinander verbunden sind: Der untere Teil dient als Reservoir, das mit metallischem Natrium gefüllt ist. Durch Erwärmen auf Temperaturen von 220 bis 240 °C gehen Natriumatome in die Gasphase über. Der obere Teil der *Pickup*-Zelle besteht aus einem 5,4 cm langen Kanal, in dem der Molekularstrahl mit den Natriumatomen in Kontakt gebracht wird. Dieser Bereich wird ebenfalls beheizt, um ein Verstopfen des Kanals durch kondensierendes Natrium zu vermeiden. Die Temperatur wird jedoch jeweils um 40 °C niedriger eingestellt, als die des Reservoirs, um die Kondensation überschüssiger Natriumatome in diesem Bereich zu ermöglichen und die Menge aus der Gaszelle austretender Natriumatome möglichst gering zu halten. Hierzu wird weiterhin die Größe der Eintritts- und Austrittsöffnungen für den Molekularstrahl durch Blendenbleche begrenzt. Die Wandungen des Kanals sind so gestaltet, dass ein Gefälle in Richtung des Durchgangs zum Reservoir entsteht, sodass an den Kanalwandungen kondensiertes Natrium in selbiges zurückfließen kann.

Reservoir und Gaszelle sind durch 1 mm starke Thermokoaxial-Heizdrähte separat beheizbar. Durch zwei Thermoelemente, die außen an der Unterseite des Reservoirs und seitlich in der Mitte der Gaszelle angebracht sind, erfolgt eine Rückmeldung der Temperaturen an die Heizungssteuerung. Durch Wahl der Temperatur kann die Anzahl der durchschnittlich aufgenommenen Natriumatome pro Cluster eingestellt werden. Der schematische Aufbau der *Pickup*-Zelle ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

Die *Pickup*-Zelle ist innerhalb der Zwischenkammer an einer Mechanik angeschraubt, die zu Justagezwecken eine Variation ihrer Position in horizontaler und vertikaler Richtung jeweils senkrecht zum Molekularstrahl ermöglicht. Die Positionsänderung kann während des Betriebs über Stellräder an der Außenseite der Zwischenkammer vorgenommen werden. Diese sind mit Schrittzählern versehen, um die Positionen reproduzieren zu können. Um die Mechanik und das Kammergehäuse thermisch gegen die beheizte Zelle zu isolieren, sind zwei ca. 5 mm starke Keramikplatten zu beiden Seiten der Befestigungslasche an der *Pickup*-Zelle zwischen den verschraubten Metallteilen eingesetzt.

Abbildung 4.3.: Schematischer Aufbau der Natrium-*Pickup*-Zelle, verändert nach Referenz [251].

Abbildung 4.4.: Aufbau des Re-TOF-Massenspektrometers, bestehend aus Ionenquelle (links) und Reflektron (rechts). 1: Kupferelektroden; 2: Optimale Ionisationszone; 3: Ablenk Kondensatoren; U: Anliegende Gleichspannungen; GND: Masse (*ground*)

4.4. Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer

Die Ionisation der natriumdotierten Cluster, deren Separation nach ihrem m/z -Verhältnis sowie deren Erfassung finden in der Detektionskammer statt. Der Aufbau dieses Kompartiments ist schematisch in Abbildung 4.4 dargestellt.

Im Zuge der Detektion werden die Anzahl der erzeugten Ionen sowie deren Masse erfasst. Die zu untersuchenden Cluster werden in der Molekularstrahlquelle kontinuierlich erzeugt. Auch die Dotierung der Cluster in der *Pickup*-Zelle stellt einen kontinuierlichen Prozess dar. Die zur Bereitstellung der benötigten Laserstrahlung im IR- und UV-Bereich erforderliche Strahlungsdichte lässt sich jedoch nur in gepulsten Lasersystemen mit vertretbarem Aufwand realisieren. Die Ionisation der Cluster erfolgt durch Photonen in dem violett dargestellten Bereich der Ionenquelle (Abb. 4.4, links).

Da somit eine gepulste Ionenquelle zur Verfügung steht, bietet sich aus ökonomischen Gründen die Kombination mit einem Flugzeitmassenspektrometer (engl. *time of flight*, TOF) an. Die Massentrennung erfolgt anhand der verschiedenen Flugzeiten von Ionen mit unterschiedlichem m/z -Verhältnis bei annähernd gleicher kinetischer Energie. Am Ende der Flugbahn werden die Ionen durch einen MCP-Detektor^[259] registriert.

In Tabelle 4.1 sind die Längen der Wegstrecken zusammengefasst, die der Molekularstrahl in den elektrischen Feldern der jeweiligen Komponenten zurücklegt.

Ionenquelle	Abzugsfeld	10 mm
	Beschleunigungsfeld	44 mm
Reflektron	Reflektorfeld	216 mm
	Bremsfeld	6 mm
	Korrekturfeld	8 mm
Driftstrecke	linear (ohne Reflektron)	1330 mm
	mit Reflektron	1820 mm

Tabelle 4.1.: Maße der Komponenten des Reflektron-Flugzeitmassenspektrometers, entnommen aus [71]

Abbildung 4.5.: Foto der Ionenquelle, aufgenommen im Juli 2013. Der Eintritt des Molekularstrahls erfolgt von der linken Seite.

4.4.1. Aufbau der Ionenquelle

Die natriumdotierten Wassercluster gelangen durch ein Ultrahochvakuum- (UHV)-Ventil aus der Zwischenkammer in die Detektionskammer. Dort passieren sie eine ringförmige Lochblende aus Edelstahl, an der eine Spannung von ca. 1210 V (U_a) anliegt. Deren zentrale Öffnung ist mit einem Netz aus feinem Nickeldraht bespannt, das eine Transmission von 90 % aufweist. In dem daran anschließenden Bereich erfolgt die Ionisation der Cluster durch das in Abschnitt 4.7 beschriebene UV/VIS-Lasersystem. Die hierbei emittierten Elektronen werden über zwei oberhalb und unterhalb der Ionisationszone angeordnete Kupferanoden abgeleitet. Diese besitzen einen Durchmesser von 3 mm und werden mit der gleichen Spannung versorgt. Im Anschluss an die Ionisationszone folgt im Strahlweg eine Anordnung von 12 über Widerstände mit dem Nennwert 1 M Ω elektrisch miteinander verbundene Lochblenden, von denen an der Ersten eine Spannung von $U_b = 1000$ V anliegt. Die letzte Blende im Strahlweg ist auf Erdpotential gelegt (GND₁ in Abbildung 4.4), sodass sich entlang der 12 Blenden ein Potentialgradient ausbildet. Da die Blende bei U_a auf stärker positivem Potential liegt als die Blende bei U_b , erfolgt nach dem UV-Laserpuls zunächst eine Beschleunigung der erzeugten Kationen in Richtung der letzteren Blende. Eine weitere Beschleunigung erfahren die Cluster beim Durchqueren der Potentialdifferenz zwischen den Blenden auf den Potentialen U_b und GND₁. Die hierfür notwendige Homogenität des zwischen den Elektroden aufgebauten elektrischen Feldes wird durch Bespannung der Lochblenden bei U_b und GND₁ mit Nickelnetzen sowie durch zehn weitere dazwischen angeordnete Blenden gewährleistet. Die Flugrichtung der beschleunigten Cluster kann über zwei diagonal angeordnete Ablenkkondensatoren mit 40 mm Länge und 25 mm Breite optimiert werden, die nach dem Durchtritt durch Blende GND₁ passiert werden, um sie in Richtung des Detektor zu lenken.

Auch die Ionisation der Cluster durch Elektronenstöße ist möglich. Hierzu muss die elektrische Verschaltung der oben beschriebenen Komponenten wie in Referenz [256] beschrieben erfolgen. Die elektrischen Felder der Ionenquelle werden in diesem Betriebsmodus gepulst und mit der Emission des UV-Lasers synchronisiert. Im Moment des Laserpulses liegt eine Potentialdifferenz zwischen den Kupferelektroden an, während die Beschleunigungsfelder abgeschaltet sind. Durch die UV-Strahlung werden Elektronen aus der unteren Kupferelektrode herausgelöst. Die kinetische Energie der Elektronen ist dabei abhängig von der Potentialdifferenz zwischen oberer und unterer Kupferelektrode zum Zeitpunkt des Laserpulses. In der Folge treffen die Elektronen im Ionisationsvolumen auf den Molekularstrahl und lösen Elektronen aus dessen Konstituenten heraus. Nach dem UV-Laserpuls wird die Spannung der unteren Elektrode innerhalb von 27 ns der Spannung der oberen Elektrode angeglichen, um die entstandenen Ionen nicht durch ein zusätzliches elektrisches Feld senkrecht zur Flugrichtung abzulenken. Die Beschleunigungsspannungen U_a und U_b sowie die Spannungen der Ablenkkondensatoren werden nach dem Laserpuls mit einer Anstiegszeit von 30 ns aufgebaut.

Die dem Ionisationsvolumen nachgeordneten Blenden weisen einen Außendurchmesser von 60 mm und einen Innendurchmesser von 15 mm auf. Die davor angeordnete Blende bei U_a besitzt einen geringeren Innendurchmesser von 6 mm. Die Ionenquelle ist über M10-Gewindestangen mit der Wandung der Detektionskammer verbunden, sodass ihre Position nur mit großem Aufwand verändert werden kann. Die elektrischen Zuleitungen sind durch einen DN 100-Flansch geführt, der oberhalb der Ionenquelle angebracht ist. Zu Wartungszwecken wird der DN 200-Flansch zwischen Detektions- und Zwischenkammer geöffnet.

4.4.2. Aufbau des Reflektrons

Abbildung 4.6.: Foto des ausgebauten Reflektrons, aufgenommen im Juli 2013.

Abbildung 4.7.: Simulation von Iontrajektorien bei drei verschiedenen Impulswerten im netzlosen Reflektron nach Risch^[260], entnommen aus [255]

Die am Reflektron eintreffenden, kationischen Cluster werden durch drei elektrische Felder unterschiedlicher Stärke abgebremst, fokussiert und schließlich in Richtung des MCP-Detektors Nr. 2 beschleunigt. Für deren Erzeugung werden wie in der Ionenquelle Lochblenden aus Edelstahl verwendet (siehe Abbildung 4.6). Unter optimalen Bedingungen lässt sich mit dieser Anordnung ein Auflösungsvermögen von $R_m = 1600$ erreichen^[53].

Die Blenden besitzen einen Außendurchmesser von 180 mm und einen Innendurchmesser von 100 mm. Anders als in der Ionenquelle ist lediglich die letzte Platte bei $U_a + U_{Br}$ mit einem Netz bespannt. Im Inneren entsteht daher ein inhomogenes elektrisches Feld, das in Richtung der Blende bei $U_a + U_{Br}$ zunehmend homogen wird (vgl. Abb. 4.7). Die Platte GND₂ liegt auf Erdpotential. Das elektrische Feld zwischen GND₂ und U_{Korr} dient der besseren Fokussierung des Clusterstrahls. Das nachfolgende Feld (bis zur Blende U_{Br}) wird als Bremsfeld bezeichnet. Während der Passage dieser Zone verlieren die Ionen zwei Drittel ihrer kinetischen Energie. Das dritte elektrische Feld wird als Reflektorfeld bezeichnet. Es wird, ähnlich dem zweiten Beschleunigungsfeld der Ionenquelle, über 18, in Abbildung 4.4 grau dargestellte Lochblenden erzeugt, die über Widerstände mit Nennwerten von 300 k Ω mit den jeweils angrenzenden Blenden leitend verbunden sind.

Die Lochblenden sind auf vier M4-Gewindestangen montiert, wobei sie durch keramische Hülsen und Rohre (*Degussit*) in Position gehalten und elektrisch gegen die Metallstangen isoliert werden. Die Gewindestangen sind auf einer 5 mm starken Grundplatte aus Aluminium montiert. Die gesamte Anordnung ist über vier Federn und drei Metalldorne auf einem DN 200-Blindflansch angebracht. Zwei der drei Dorne können über Vakuumdurchführungen in der Länge variiert werden, sodass die Neigung des Reflektrons in horizontaler und vertikaler Ebene verändert werden kann.

4.4.3. Aufbau der Detektoreinheit

Der Nachweis der kationischen Cluster erfolgt mit Hilfe von MCP-Detektoren^[259] (vgl. Abschn. 3.2.5). Die Platten der hier eingesetzten Instrumente bestehen aus einem Grundkörper aus Bleiglas, der auf beiden Seiten eine metallische Beschichtung aufweist. In diese Platten sind zahlreiche, mikroskopisch kleine Kanäle mit einem Durchmesser von 10 μ m eingebracht, deren Ausrichtung um ca. 10° gegen den Normalvektor Plattenoberfläche geneigt ist. Die Innenwände der Kanäle sind mit einem Halbleitermaterial ausgekleidet. Zwischen den Seiten einer jeden Platte liegt eine Spannung in Höhe von maximal 1 kV an. Trifft ein Teilchen mit ausreichender Geschwindigkeit auf die Innenwand eines solchen Kanals, so werden Elektronen aus der Wand herausgelöst und in Richtung des

Abbildung 4.8.: Beschaltung des MCP-Detektors Nr. 2. Die Bezeichnungen C_A , C_B und C_C repräsentieren Kondensatoren; verändert nach Referenz [71]

elektrischen Feldes im Inneren der Platte beschleunigt. Durch die Neigung der Kanäle treffen die herausgelösten Elektronen erneut auf der Kanalinnenwand auf und lösen die Emission weiterer Elektronen aus. Die so erwirkte Signalverstärkung ist dabei abhängig von der an der Platte anliegenden Spannung. Darüber hinaus kann sie gesteigert werden, indem zwei (*chevron*) oder drei (*z-stack*) MCP derart hintereinander angeordnet werden, dass die Neigungsrichtung ihrer Kanäle um 180° relativ zueinander rotiert ist.

In der Detektionskammer sind zwei *chevron*-MCP-Detektoren eingebaut: Detektor 1 ist direkt hinter dem Reflektron angeordnet und wird nur zu Wartungszwecken verwendet, um mögliche Defekte am Reflektron zu identifizieren. Detektor 2 ist oberhalb der Ionenquelle angebracht (vgl. Abb. 4.4) und wird im regulären Messbetrieb eingesetzt.

Die eingesetzten MCP-Detektoren besitzen einen Durchmesser von 25 mm. Als Detektor 1 wird ein Chevron MCP (Modell: Double MCP; B035VA) der Firma *El-Mul* verwendet, Detektor 2 wurde von der Firma *Tectra* (Modell: MCP-25-D-S-A) hergestellt.

Die Beschaltung von Detektor 2 ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Der Detektor wird durch ein Edelstahlgehäuse nach außen abgeschirmt, an dessen Vorderseite sich eine mit einem Netz bespannte Öffnung befindet, durch die der Ionenstrahl eintreten kann. Um die Empfindlichkeit des Detektors auf große Cluster zu erhöhen, ist im Inneren des Gehäuses ein weiteres Kupfernetz eingebracht, das eine Transmission von 50 % aufweist. Diese Anordnung dient dazu, schwere Ionen zu fragmentieren und nachzubeschleunigen, da die Empfindlichkeit des MCP-Detektors nicht von der kinetischen Energie, sondern von der Geschwindigkeit der auftreffenden Partikel abhängt^[256]. Diese ist im TOF-Massenspektrometer bei großen Ionen naturgemäß niedriger. Die Kondensatoren dienen dazu, Ladungsträger nachzuliefern um einem kurzzeitigen Abfall der Detektorspannungen zu begegnen^[255]. Die am MCP-Detektor anliegende Hochspannung U_{HV} wird je nach zu erwartender Signalstärke auf einen Wert zwischen $-1,7 \text{ kV}$ und $-1,9 \text{ kV}$ eingestellt. Die

maximal zulässige Spannung, die an den verwendeten *Chevron*-MCP-Detektor angelegt werden darf, beträgt 2 kV. Zur Erhöhung der Lebensdauer des Bauteils wird diese Maximalspannung nur zu Testzwecken angelegt. Eine statische Aufladung der Anode wird durch einen Massewiderstand mit einem Wert von 1 M Ω verhindert. Trifft ein Ion auf den Detektor, so tritt an der Anode ein Spannungspuls von ca. 4 mV mit einer Dauer von 2–3 ns auf, der über ein mit *Bayonet Neill-Concelman*- (BNC)-Steckverbindungen versehenes Koaxialkabel an die im Messrechner befindliche Zählerkarte übertragen wird und dort über einen 50 Ω -Widerstand abfällt.

Die Beschaltung von Detektor 1 weicht von dieser Beschreibung ab. Er wird lediglich durch eine geerdete, mit einem Netz bespannte Blende gegen die elektrischen Felder der Driftstrecke abgeschirmt. Auf ein Fragmentierungsnetz wurde hier aus Platzgründen verzichtet. Da die Versorgung mit Hilfe einer Hochspannungsquelle realisiert wird, die über einen Gleichspannungswandler die Spannungen U_{HV} und U_{NV} bereitstellt, kann hier außerdem auf die Kondensatoren verzichtet werden. U_{HV} ist dabei direkt abhängig von der angelegten Spannung, U_{NV} wird ebenfalls auf –40 V eingestellt.

4.5. Vakuumsystem

4.5.1. Aufbau des Vakuumsystems

Die drei Kompartimente der Apparatur werden durch separate Vakuumsysteme evakuiert, um in ihnen unterschiedliche Enddrücke einzustellen. Eine schematische Übersicht über die in der P11 eingesetzten Pumpentypen und deren Anordnung ist in Abb. 4.9 dargestellt. Eine Übersicht über die Spezifikationen der verwendeten Pumpen findet sich in Tabelle 4.3.

4.5.2. Vakuumpumpen

Zur Vakuumerzeugung sind für jede Kammer mindestens zwei Pumpen hintereinander angeordnet. Eine Drehschieberpumpe stellt jeweils das Vorvakuum bereit, das für den Betrieb einer Hochvakuumpumpe erforderlich ist. Als Hochvakuumumpen kommen in der Expansionskammer und in der Zwischenkammer je eine Öldiffusionspumpe zum Einsatz, da dieser Pumpentyp keine beweglichen Teile enthält und daher kaum anfällig für Störungen ist. Als Treibmittel für die Öldiffusionspumpen wird *Leybold LVO 500* verwendet. Aufgrund der hohen Gaslast in der Expansionskammer ist hier eine Wälzkolbenpumpe zwischen Drehschieber- und Öldiffusionspumpe angeordnet, um den Durchsatz des Pumpensystems zu erhöhen.

Zur Erzeugung des Vorvakuums der Expansionskammer können zwei unterschiedliche Pumpstände verwendet werden. Gewöhnlich wird Pumpstand 1 betrieben, der wie oben beschrieben aufgebaut ist. In diesem werden alternierend zwei Drehschieberpumpen (Modell *Leybold D60A* oder *Leybold D65BCS*) eingesetzt. Der Austausch erfolgt, sobald die im Einsatz befindliche Pumpe einer Wartung bedarf. Pumpstand 2 dient als Reservesystem für den Fall eines Defektes in Pumpstand 1. Hier wird das Vorvakuum über eine Sperrschieberpumpe erzeugt. Als Zwischenstufe kommen zwei parallel geschaltete Wälzkolbenpumpen zum Einsatz (siehe Tabelle 4.3).

Abbildung 4.9.: Übersicht über das Vakuumsystem. Verändert nach Referenz [251]

Zur Verbesserung des Vakuums in der Expansionskammer ist an deren Oberseite eine Kühlfalle angebracht, die mit flüssigem Stickstoff befüllt wird und durch Kondensation Bestandteile des Analyten sowie des Pumpenöls aus der Gasphase in der Kammer entfernt.

In der Detektionskammer herrschen besonders hohe Anforderungen an die Qualität des Vakuums, da hier die mittlere freie Weglänge der Cluster möglichst lang sein sollte, um Kollisionen mit anderen Bestandteilen der Gasphase zu vermeiden. Daher wird hier eine Turbomolekularpumpe eingesetzt, die verbliebene Gasbestandteile nicht durch einen Strom von Ölmolekülen, sondern durch einen mit Schaufeln besetzten Rotor aus dem Kammervolumen entfernt. Diese Pumpe besitzt lediglich auf der Hochdruckseite ein Reservoir mit Schmiermittel für das Lager der Rotorachse, sodass die Evakuierung dieser Kammer möglichst kontaminationsarm erfolgt. Stromversorgung und Steuerung der Turbomolekularpumpe erfolgen über ein separates Steuergerät (Modell *TCP 310* der Firma *Pfeiffer Vacuum*). Die Detektionskammer verfügt ebenfalls über eine Kühlfalle, deren Verwendung jedoch keine erkennbare Verbesserung des Vakuums zur Folge hat.

4.5.3. Druckmessung

In der Expansionskammer sowie in der Zwischenkammer erfolgt die Druckmessung über Kaltkathoden-Ionisationsvakuummeter (Modell: *Leybold Ionivac IE 20 - 163 14*). In der Detektionskammer kommt hierfür ein Glühkathoden-Ionisationsvakuummeter nach *Bayard* und *Alpert* zum Einsatz. Die zwischen den Pumpstufen herrschenden Drücke werden mit Hilfe von *Pirani*-Vakuummetern überwacht.

4.5.4. Betriebsparameter

Bei voller Pumpenleistung und inaktiver Molekularstrahlquelle beträgt der Hintergrunddruck in der Expansionskammer ca. $1,3 \cdot 10^{-5}$ mbar (ca. 10^{-5} mmHg). Während der Messung steigt dieser Wert auf ca. $2,6 \cdot 10^{-4}$ mbar (ca. $2 \cdot 10^{-4}$ mmHg) an. Ein weiterer Anstieg des Hintergrunddruckes auf Werte oberhalb von $5 \cdot 10^{-3}$ mbar führt zum Zusammenbruch der Expansion, da die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle in der Expansionskammer zu kurz wird. Folgende Druckwerte sollten im Leerlauf bzw. im Betriebszustand erreicht werden:

KOMPARTIMENT	$p(\text{Leerlauf})$	$p(\text{Betrieb})$
Expansionskammer	$< 2 \cdot 10^{-5}$ mbar	$< 5 \cdot 10^{-3}$ mbar
Zwischenkammer	$< 1,2 \cdot 10^{-7}$ mbar	$< 1 \cdot 10^{-5}$ mbar
Detektionskammer	$< 1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar	$< 2 \cdot 10^{-6}$ mbar

Tabelle 4.2.: Richtwerte der in den drei Kompartimenten herrschenden Druckwerte im Leerlauf bzw. im Betriebszustand

KOMPAR- TIVITÄT	PUMPENTYP	FABRIKAT	SAUG- LEISTUNG [m ³ h ⁻¹]	BENÖTIGTES VORVAKUUM [mbar]	MINIMALER ENDDRUCK [mbar]	ÖLFÜLLUNG PUMPE [L]	ÖLFÜLLUNG GETRIEBE [L]
Expansions- kammer	Öldiffusion	Leybold DI6000	21600	0,5	10 ⁻² – 10 ^{-7 1)}	2,8 ²⁾	–
	Pumpstand 1						
	Wälzkolben	Balzars WKP500	500	15 ³⁾	1 · 10 ⁻⁴	–	1,3
	Drehschieber	Leybold D65BCS ⁴⁾	65	–	2 · 10 ⁻³	3,3	–
	Drehschieber	Leybold D60A ⁴⁾	60	–	4 · 10 ⁻⁴	4,0	–
	Pumpstand 2						
Zwischen- kammer	Wälzkolben	Alcatel RSV 350	300	15 ⁵⁾	2 · 10 ⁻⁴	–	0,7 ⁵⁾
	Sperrschieber	Leybold E150	150	–	3 · 10 ⁻²	5,0	0,4
	Öldiffusion	Diffstak 100/300	1080	0,6–1,2	7 · 10 ⁻⁶ – 5 · 10 ^{-9 1)}	0,125 ²⁾	–
Detektions- kammer	Drehschieber	Leybold D16B	16	–	1 · 10 ⁻⁴	1,0	–
	Turbo	Pfeiffer TMU260	756	10	1 · 10 ⁻¹⁰	–	–
	Drehschieber	Leybold D16B	16	–	1 · 10 ⁻⁴	1,0	–

Tabelle 4.3.: Übersicht der eingesetzten Vakuumpumpen. Die Spezifikationen wurden den am IPC Göttingen vorliegenden Handbüchern entnommen. ¹⁾Der erreichbare Enddruck und das benötigte Vorvakuum hängen bei Öldiffusionspumpen vom verwendeten Betriebsmittel ab. ²⁾Als Betriebsmittel wird *Leybonol LVO 500* verwendet. ³⁾Die Pumpe verfügt über ein Bypassventil, sodass sie gleichzeitig mit der Vorpumpe eingeschaltet werden kann, ohne Schaden zu nehmen. Dieser Wert gibt den maximal zulässigen, permanenten Druck auf der Einlassseite an. ⁴⁾Es wird jeweils alternativ eine dieser beiden Pumpen betrieben. ⁵⁾Diese Werte beziehen sich auf das vergleichbare Modell *RSV 300*, da für das Modell *RSV 350* keine Angaben gefunden wurden.

4.6. Infrarot-Lasersystem

Das Infrarot-Lasersystem besteht aus einem Nd:YAG-Festkörperlaser (Nd:YAG: neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat; Modell: *Powerlite Precision II 8000*) der Firma *Continuum*, der Strahlung der Wellenlänge 1064 nm emittiert. Dieser wird zum optischen Pumpen eines OPO/OPA-Systems (OPO: optical parametric oscillator; OPA: optical parametric amplifier) der Firma *LaserVision* verwendet. Letzteres erzeugt durchstimbare Laserstrahlung mit Wellenlängen im Bereich zwischen 710 nm und 885 nm sowie zwischen 1.35 μm und 5 μm . Mit Hilfe dieses Lasersystems ist es möglich, sowohl OH- als auch CH- Streckschwingungen im Spektralbereich von 2600 cm^{-1} bis 3800 cm^{-1} zu untersuchen. Die Spezifikationen dieses Systems sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst, die dem Benutzerhandbuch^[261] der Firma *LaserVision* entnommen ist.

4.6.1. Nd:YAG-Pumplaser Powerlite Precision II 8000

Als Pumplaser für das OPO/OPA-System kommt ein Nd:YAG-Festkörperlaser (Modell: *Powerlite Precision II 8000* der Firma *Continuum*) zum Einsatz. Dieser emittiert Strahlung mit einer Wellenlänge von 1064 nm (ca. 9400 cm^{-1}). Abbildung 4.10 veranschaulicht schematisch den Aufbau des Gerätes.

Als aktive Medien werden in diesem Lasersystem stabförmige Kristalle aus Yttrium-Aluminium-Granat ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) eingesetzt, die mit dreiwertigen Neodymionen (Nd^{3+} , Anteil ca. 0,6 % bis 1,4 %) dotiert sind. Der Laser ist mit zwei Laserköpfen ausgestattet, in denen sich jeweils ein durch Xenon-Blitzlampen gepumpter Nd:YAG-Kristall befindet: Hauptaufgabe des ersten Laserkopfes im Inneren des Oszillators ist die Erzeugung eines möglichst kurzen Laserpulses mit homogenem Strahlprofil und geringer spektraler Bandbreite. Den größten Anteil seiner Strahlungsenergie erhält der Laserpuls während der Passage des zweiten Laserkopfes, der als Verstärker fungiert. Während Länge, Strahlprofil und spektrale Breite des Laserpulses durch den Laserkopf im Oszillator vorgegeben werden, wird die Pulsenergie durch den Grad der Besetzungsinversion im größervolumigen Verstärker zum Durchtrittszeitpunkt des Laserpulses bestimmt. Die eingesetzten Nd:YAG-Kristalle besitzen eine Länge von 115 mm und einen Durchmesser von 6 mm (Oszillator) bzw. 9 mm (Verstärker). An den Enden weisen sie eine antireflexive Beschichtung auf, um die Energieausbeute zu erhöhen.

Der Nd:YAG-Laser arbeitet nach einem Vier-Niveau-Schema: Durch die von den Blitzlampen emittierte Strahlung werden die Nd^{3+} -Ionen aus ihrem elektronischen Grundzustand ($^4\text{I}_{9/2}$) angeregt. Aus dem zunächst populierten Zustand ($^4\text{F}_{5/2}$) erfolgt ein rascher, strahlungsloser Übergang in das metastabile $^4\text{F}_{3/2}$ -Niveau. In diesem Zustand besitzen die Ionen eine hohe mittlere Lebensdauer von ca. 230 μs . Von hier aus erfolgt der Laserübergang unter Emission von Strahlung. Der mit der höchsten Wahrscheinlichkeit (ca. 60 %) auftretende Übergang erfolgt in das $^4\text{I}_{11/2}$ -Niveau, wobei Strahlung Wellenlänge von 1064 nm emittiert wird. Aus diesem Zustand findet wiederum ein strahlungsloser Übergang in den Grundzustand statt^[262].

Da das Pumpen optisch nichtlinearer Bauteile neben einer geringen Bandbreite und einem homogenen Strahlprofil insbesondere eine hohe Intensität der eingehenden Laserstrahlung erfordert, ist der Laser mit einer Güteschaltung (engl. *Q-switch*) ausgestattet, um die Dauer des Laserpulses zu minimieren und so eine maximale Strahlungsintensität zu

Abbildung 4.10.: Schema des *Powerlite Precision II 8000*^[258,263].

1. Rückwärtiger Spiegel	8. Divergente Linse
2. <i>Pockels</i> -Zelle	9. Konvergente Linse
3. $\lambda/4$ -Platte	10. Lochblende
4. Dielektrischer Polarisator	11. Laserkopf (Verstärker)
5. Laserkopf (Resonator)	12. Umlenkspiegel, 32°
6. Auskoppelspiegel	13. <i>Seeding Laser</i>
7. Umlenkspiegel, 45°	14. <i>Seeding Laser</i> -Teleskop

erreichen. Durch diese Technik wird eine maximale Besetzungsinversion im Lasermedium erzielt, indem eine vorzeitige stimulierte Emission und die damit verbundene Abnahme der Anzahl angeregter Nd^{3+} -Ionen im Lasermedium verhindert wird. Hierzu wird die Güte des Resonators zunächst so weit herabgesetzt, dass spontan emittierte Photonen nicht mehr verstärkt werden und somit kein Lasing-Prozess mehr stattfindet. Durch eine instantane Verbesserung der Resonatorgüte in dem Moment, in dem eine maximale Besetzungsinversion im Lasermedium vorliegt, wird ein intensiver, extrem kurzer Laserpuls erzeugt.

Die Güteschaltung enthält als aktives Element eine *Pockels-Zelle*, die mit einem Dünnschichtpolarisator und einer $\lambda/4$ -Platte kombiniert ist. Die *Pockels-Zelle* stellt einen elektrooptischen Schalter dar, der transparent ist, solange an ihm keine Spannung anliegt. Wird eine Spannung von ca. 3,6 kV angelegt, verhält sich die *Pockels-Zelle* wie eine $\lambda/4$ -Platte. In diesem Laser enthält die *Pockels-Zelle* einen Kaliumdihydrogenphosphat-(KDP)-Kristall als aktives Medium. Der Hochspannungspuls wird durch eine *Marx-Bank* mit einer Anstiegszeit von 20 ns erzeugt. Der Dünnschichtpolarisator wiederum ist nahezu transparent für horizontal polarisierte Strahlung (Transmission $> 95\%$) und fast gänzlich undurchlässig für vertikal polarisierte Strahlung (Reflexion $> 99\%$). Entsprechend der Darstellung in Abbildung 4.11 können im Betrieb die beiden Fälle geschlossener Kavität (spannungsfreie *Pockels-Zelle*) und geöffneter Kavität (Hochspannung liegt an der *Pockels-Zelle* an) unterschieden werden:

1. GESCHLOSSENE KAVITÄT: Ist die *Pockels*-Zelle spannungsfrei, wird sie von der durch das Lasermedium emittierten Strahlung passiert, ohne dass sich beim Durchgang deren Polarisationsvektor ändert. Der Dünnschichtpolarisator erlaubt nur horizontal polarisierter Strahlung den Durchtritt vom Lasermedium in Richtung des rückwärtigen Resonatorspiegels. Diese Strahlung wird bei einem Durchlauf durch die $\lambda/4$ -Platte im ersten Schritt in zirkular polarisierte Strahlung umgewandelt. Am Resonatorspiegel findet eine Reflexion statt und es erfolgt ein zweiter Durchgang durch die *Pockels*-Zelle sowie durch die $\lambda/4$ -Platte, welche die zirkular polarisierte Strahlung in linear polarisierte Strahlung mit nunmehr vertikalem Polarisationsvektor umwandelt, sodass im Ergebnis eine Drehung des Polarisationsvektors um 90° erfolgt. Diese vertikal polarisierte Strahlung wird vom Polarisator reflektiert und aus dem Resonator entfernt. Folglich kann keine Strahlung im Resonator umlaufen.
2. GEÖFFNETE KAVITÄT: Wird ein Hochspannungspuls von 3,6 kV an die *Pockels*-Zelle angelegt, so fungiert diese als weitere $\lambda/4$ -Platte, die im Zuge zweier Strahlungsdurchläufe eine Drehung der Polarisationssebene um 90° bewirkt. In Verbindung mit der durch die invariante $\lambda/4$ -Platte erfolgten Drehung um weitere 90° resultiert eine Rotation der Polarisationssebene um 180° : Zunächst Horizontal polarisierte Strahlung wird im ersten Schritt zirkular und dann vertikal polarisiert, um im zweiten Schritt wiederum zirkular und letztlich abermals horizontal polarisiert zu werden. Da horizontal polarisierte Strahlung den Dünnschichtpolarisator ungehindert passieren kann, wird die Güte des Resonators binnen kürzester Zeit soweit verbessert, dass Strahlung darin umlaufen und sich ein Laserpuls aufbauen kann.

4.6.2. Seeding-Laser

Eine Verringerung der spektralen Bandbreite des Pumplasers und somit auch der vom nachgelagerten OPO/OPA-System emittierten Strahlung kann durch den Einsatz eines *Seeding*-Lasers (auch: *Injection Seeder*; Modell: *Continuum SI-2000*) erreicht werden.

Bei Raumtemperatur ist die Emissionsbande der Nd^{3+} -Ionen des Lasermediums durch thermische Gitterschwingungen verbreitert, da diese Schwingungen eine zeitlich veränderliche Feldstärke an den Positionen dieser Ionen bewirken. Innerhalb dieser Bandbreite liegen mehrere Lasermode vor, die die Randbedingungen der Resonatorkavität erfüllen, sodass Strahlungspakete mit mehreren diskreten Wellenzahlen beim Umlauf durch den Resonator verstärkt werden.

Mit Hilfe des *Seeding*-Lasers kann diese Verbreiterung vermindert werden, indem Strahlung einer dieser Moden ausgewählt und auf Kosten der Intensität der anderen Moden verstärkt wird. Der *Seeding*-Laser ist ein Faserlaser, der kontinuierlich im Spektralbereich zwischen 1030 nm und 1080 nm durchgestimmt werden kann. Im vorliegenden Aufbau wird er mit einer Wellenlänge von 1064,169 nm betrieben. Die Strahlungsintensität des *Seeding*-Lasers ist um ca. sechs Größenordnungen höher als die spontan vom Nd:YAG-Kristall emittierte Strahlung und so schmalbandig, dass sie nur die Emission einer einzigen Lasermode stimuliert. Da diese Strahlung aufgrund der Intensität des *Seeding*-Lasers schneller verstärkt wird als die spontan emittierte Strahlung der übrigen Moden, wird die stimulierte Emission aller anderen Moden zugunsten der durch den *Seeding*-Laser ausgewählten Mode unterdrückt und die Bandbreite der emittierten Strahlung somit verringert.

1: Geschlossene Kavität: **2: Geöffnete Kavität:**

Abbildung 4.11.: Funktionsprinzip der Güteschaltung; 1: Geschlossene Kavität; 2: Geöffnete Kavität; h: horizontale Polarisierung, v: vertikale Polarisierung, z: zirkuläre Polarisierung; verändert nach Ref. [258].

Die gewählte Mode sollte diejenige mit der höchsten Intensität darstellen. Die Einstellung der Wellenlänge erfolgt über das Computerprogramm *SI-2000*. Als Kriterium zur Auswahl der am besten geeigneten Mode kann die verstrichene Zeit zwischen dem Auslösen der Güteschaltung und der Emission des Laserpulses herangezogen werden. Diese ist umso kürzer, je höher der Anteil der durch den *Seeding-Laser* verstärkten Mode an der Gesamtenergie des Laserpulses ist. Die Verminderung dieser Zeitspanne gegenüber dem ungeseedeten Laser wird als *Q-switch buildup reduction time* bezeichnet. Diese ist bei optimaler Einstellung des *Seeding-Lasers* maximal und sollte ca. 11 ns betragen.

Der *Seeding-Laser* verfügt über einen internen Regelkreis, der den Verstärkungsprozess während des Betriebs kontinuierlich optimiert. Hierzu wird die Resonatorlänge des Hauptlasers durch eine Steuerungselektronik im *Seeding-Laser* über einen Piezoaktor variiert, der am hinteren Resonatorspiegel eingebaut ist, und somit auf die Wellenlänge des *Seeding-Lasers* abgestimmt. Als Kriterium dient ebenfalls die *Q-switch buildup reduction time*. Zu deren Messung verfügt der *Seeding-Laser* über einen BNC-Eingang, über den ein Spannungspuls die zeitliche Information über die Aktivierung des *Q-switch* des Nd:YAG-Lasers liefert, sowie über einen Lichtleiter, über den vom rückwärtigen Resonatorspiegel durchgelassene Strahlung des in der Folge emittierten Laserpulses detektiert wird. Nähere Einzelheiten zur Bedienung sind dem Handbuch der Firma *Continuum*^[264] zu entnehmen.

4.6.3. OPO/OPA-System

KENNGRÖSSE	SPEZIFIKATION	SPEKTRALBEREICH
Wellenlängenbereich	710–885 nm; 1.35–5 μm	
Energie (Pumplaser)	550 mJ	1064 nm
Polarisation (Pumplaser)	horizontal	
Pulsenergie	12 mJ	1.5–3.5 μm
	4 mJ	4.0 μm
	0.5 mJ	4.9 μm
Repetitionsrate	≤ 10 Hz	

Tabelle 4.4.: Spezifikationen des OPO/OPA-Lasersystems der Firma *LaserVision*, entnommen aus Referenz [261].

Die dem Nd:YAG-Laser entstammende, horizontal polarisierte Strahlung mit einer konstanten Wellenlänge von 1064 nm ist für die infrarotspektroskopische Untersuchung von Wasserstoffbrückenbindungen noch nicht geeignet, da hierfür durchstimmbare Strahlung im Spektralbereich zwischen 2632 nm und 3571 nm (entsprechend 3800 cm^{-1} bis 2800 cm^{-1}) benötigt wird. Diese Strahlung wird daher für das optische Pumpen eines OPO/OPA-Systems der Firma *LaserVision* genutzt, das in der Lage ist, unter Ausnutzung nichtlinearer optischer Effekte der darin verbauten Kristalle durchstimmbare Strahlung mit der benötigten Wellenlänge zu erzeugen. Der Aufbau dieses Systems ist in Abbildung 4.12 schematisch dargestellt. Derartige Lasersysteme ermöglichen die Erzeugung durchstimmbarer Laserstrahlung in Spektralbereichen, die durch Farbstofflasersysteme bislang nicht zugänglich sind^[265,266].

Nach dem Eintritt der Strahlung aus dem Pumplaser in das System durch die Eingangslinse (1) durchquert sie ein Teleskop (2), das ihren Durchmesser den Anforderungen des OPO/OPA-Systems entsprechend vermindert, und trifft anschließend auf einen Strahlteiler (3). Dieser reflektiert ein Drittel der Strahlung in Richtung des OPO und lässt zwei Drittel der Strahlung in Richtung des OPA passieren. Der in Richtung des OPO geleitete Anteil durchläuft eine verstellbare $\lambda/2$ -Platte (4), durch die im Betrieb der Polarisationsvektor der Strahlung um 45° gedreht wird, sodass im Anschluss sowohl deren elektrischer als auch deren magnetischer Feldvektor um 45° gegenüber der kristallographischen Achse des folgenden Verdopplungskristalls (5) rotiert sind. Dieser besteht aus KTP (Kaliumtitanylphosphat) und verdoppelt anschließend die Frequenz der eingehenden Strahlung. Hierbei entsteht aus zwei 1064 nm-Photonen ein Photon mit einer Wellenlänge von 532 nm. Durch die Rotation der $\lambda/2$ -Platte (4) lässt sich die Effizienz dieses Prozesses zu Justagezwecken variieren. Über zwei Umlenkspiegel (6) und durch eine weitere Iris (8) gelangt der frequenzverdoppelte und nunmehr vertikal polarisierte Anteil der Strahlung zum Resonator des OPO, in den er über den Spiegel (9) eingekoppelt wird. Residuale 1064 nm-Strahlung wird von den dichroitisch beschichteten Spiegeln (6), deren Beschichtung auf die Reflexion von Strahlung einer Wellenlänge von 532 nm optimiert ist, nicht reflektiert und im Strahlfänger (7) absorbiert. In der Resonatorkavität des OPO, die durch den Rückspiegel (10) und den Auskoppelspiegel (12) gebildet wird, befinden sich zwei ebenfalls aus KTP bestehende Kristalle (11), die durch die in der Kavität umlaufende Strahlung optisch gepumpt werden. Die beiden Kristalle des OPO sind auf Schrittmotoren

Abbildung 4.12.: Schematische Darstellung des OPO/OPA-Systems der Firma *Laser-Vision*; verändert nach Ref. [261]

1. Eingangsirisis	14. $\lambda/2$ -Platte, fixiert
2. Teleskop	15. Umlenkspiegel (dichroitisch beschichtet, $\lambda = 1064$ nm)
3. Strahlteiler (1/3 zu 2/3)	16. OPA-Kristalle (KTA)
4. $\lambda/2$ -Platte, variabel	17. Separatorspiegel (dichroitisch beschichtet, $\lambda = 1064$ nm)
5. Verdopplungskristall (KTP)	18. <i>Brewster</i> -Stapel
6. Umlenkspiegel (dichroitisch beschichtet, $\lambda = 532$ nm)	19. Ausgangsirisis
7. Strahlfänger	20. $\lambda/2$ -Platte, variabel
8. Irisblende	21. Dünnschicht-Polarisator
9. Einkoppelspiegel des OPO	22. Umlenkspiegel (dichroitisch beschichtet, $\lambda = 1064$ nm)
10. Hinterer Spiegel des OPO	23. Strahlfänger
11. OPO-Kristalle (KTP)	24. Siliciumfilter
12. Auskoppelspiegel des OPO	
13. <i>Dove</i> -Prisma	

montiert, sodass sie gegenläufig rotiert werden können. Durch Rotation der Kristalle wird deren Stellung im Strahlengang der OPO-Kavität und somit die vom System emittierte Wellenlänge verändert. Die Stellung des ersten Kristalls ist hierbei maßgeblich für die emittierte Wellenlänge, während der gegenläufig rotierte, zweite Kristall dazu dient, den durch Drehung des ersten Kristalls entstehenden Strahlversatz auszugleichen.

Im OPO wird ein 532 nm-Photon in zwei Photonen mit unterschiedlicher Wellenlänge aufgeteilt, die als *Signal*- bzw. *Idler*-Photonen bezeichnet werden. Das Photon mit der höheren Frequenz trägt laut Konvention die Bezeichnung *Signal*. Der für die Erzeugung von IR-Strahlung der gewünschten Wellenlänge benötigte Anteil ist in diesem Falle der *Idler*, dessen Wellenlänge im Bereich zwischen 710 nm und 845 nm variiert werden kann. Dieser ist, wie die Pumpstrahlung, vertikal polarisiert. Er weist eine Halbwertsbreite von 3 cm^{-1} bei ungesedetem Pumpstrahl und von $0,9 \text{ cm}^{-1}$ bei geseedetem Pumpstrahl auf^[261].

Die so erzeugte Strahlung verlässt die Kavität durch den Auskoppelspiegel (12). In diesem System sind die *Phase Matching*-Bedingungen bei von der Resonatorachse abweichendem Strahlungsvektor in horizontaler Ebene schneller verletzt, als in der vertikalen Ebene, sodass die vom OPO ausgehende Strahlung in der horizontalen Ebene stärker kollimiert ist und eine Ellipse bildet, deren lange Achse vertikal ausgerichtet ist. Aus technischen Gründen, die den Aufbau des OPA betreffen (siehe unten), ist es jedoch sinnvoll, diesen mit Strahlung zu speisen, die in vertikaler Richtung stärker gebündelt ist. Daher wird die vom OPO ausgehende Strahlung durch ein *Dove*-Prisma (13) um 90° gedreht. Dem *Dove*-Prisma schließt sich eine verstellbare $\lambda/2$ -Platte aus Magnesiumfluorid (14) an, die den vertikal polarisierten *Idler* horizontal polarisiert.

Im OPA befinden sich vier identische Kristalle (16), die ebenfalls auf Schrittmotoren montiert sind und jeweils paarweise gegenläufig rotiert werden, um einen Strahlversatz auszugleichen. Aufgrund seiner höheren Transparenz im mittleren IR-Bereich kommt an dieser Stelle KTA (Kaliumtitanylarsenat) als optisch aktives Medium zum Einsatz. Die Wellenlänge des OPA kann im Bereich zwischen 1350 nm und 5000 nm (7460 cm^{-1} bis 2000 cm^{-1}) durchgestimmt werden. Die Montage der OPA-Kristalle auf Schrittmotoren mit vertikal verlaufenden Achsen und Rotation der Kristalle in horizontaler Ebene ist technisch leichter zu realisieren als deren Rotation in vertikaler Ebene und bietet darüber hinaus eine höhere Betriebssicherheit, da von den Kristalloberflächen reflektierte Strahlung das Gehäuse nicht verlassen kann. Da die *Phase Matching*-Bedingungen bei diesem Aufbau ebenfalls in horizontaler Ebene strenger gelten und folglich die nunmehr in horizontaler statt in vertikaler Ebene divergente Strahlungskomponenten der aus dem OPO eingehenden Strahlung supprimiert werden, kann auf diese Weise die Divergenz der vom System abgegebenen Strahlung minimiert werden.

Auf dem Weg in Richtung des OPA passiert die Fundamentale des Nd:YAG-Lasers eine nach dem Strahlteiler (3) positionierte, drehbare $\lambda/2$ -Platte (20), die deren Polarisationsvektor um 90° rotiert. Nach diesem Bauteil ist ein Dünnschichtpolarisator (21) angeordnet, ausschließlich für vertikal polarisierte Strahlung transparent ist, während horizontal polarisierte Strahlung an dessen innere Gehäusewand reflektiert und dort absorbiert wird. In Kombination mit der davor angebrachten $\lambda/2$ -Platte wird durch diese Anordnung erstens die zum Betrieb des OPA mit horizontal rotierbaren Kristallen erforderliche, vertikale Polarisation der Strahlung erzielt und zweitens eine Verminderung der Intensität der zum OPA gelangenden Strahlung zu Justagezwecken ermöglicht.

Durch die Wahl der Position des Spiegels (22), über den die nunmehr vertikal polarisierte Strahlung in den OPA eingekoppelt wird, wird diese soweit verzögert, dass sie beim Zusammenlaufen beider Strahlen in Spiegel (15) kohärent mit der dem OPO entstammenden Strahlung ist, die diesen Spiegel gleichzeitig durchtritt.

Im OPA wird der *Idler* aus dem OPO zum *Signal*-Puls. Durch Differenzfrequenzmischung des *Idler* mit dem zuvor durch den Strahlteiler (3) abgetrennten, nicht frequenzverdoppelten Anteil der Fundamentalen des Nd:YAG-Lasers wird ein neuer *Idler*-Puls erzeugt und gleichzeitig verstärkt.

Ein dichroitisch beschichteter Spiegel (17) reflektiert restliche, im Ausgangssignal des OPA vorhandene Strahlungsanteile mit einer Wellenlänge von 1064 nm in Richtung eines Strahlfängers (23). Ein Stapel aus im *Brewster*-Winkel angeordneten Siliciumplatten (18) dient dazu, entweder die vertikal polarisierte *Idler*-Strahlung oder die horizontal polarisierte *Signal*-Strahlung aus der den OPA verlassenden Strahlung abzutrennen. Nach Passage der Ausgangsirris (19) verlässt die Strahlung das System.

Zu Justagezwecken kann eine Siliciumfilter (24) zwischen den Komponenten (14) und (15) in den Strahlengang eingebracht werden, der als Tiefpassfilter fungiert und die vom OPO emittierte *Signal*-Strahlung sowie residuale Pumpstrahlung absorbiert.

Der Winkel, um den die Kristalle rotiert werden, kann über einen PC variiert werden, der mit Steuerkarten für die Schrittmotoren sowie der benötigten Software ausgestattet ist. Die Steuerung des Systems erfolgt mit Hilfe des auf dem Betriebssystem *Windows 7* basierenden Computerprogramms *Motor Controls* der Firma *LaserVision*.

Die Bandbreite der erzeugten Strahlung beträgt ca. 1.7 cm^{-1} bei Verwendung des *Seeding Lasers* und ca. 3.7 cm^{-1} , sofern dieser nicht zum Einsatz kommt^[267]. Da die Verwendung des *Seeding Lasers* hohe Schwankungen der zudem hierdurch stark verminderten IR-Pulsenergie zur Folge hat und die Datenqualität verschlechtern würde, wurde während der hier vorgestellten Messungen auf dessen Einsatz verzichtet. Aufgrund der breiten Banden in den gemessenen IR-Spektren und mit Blick auf den Fokus der hier vorgenommenen Auswertung ist hierdurch kein relevanter Informationsverlust zu erwarten.

Da die tatsächlich vom OPO/OPA-System emittierte Wellenzahl um einen konstanten Wert von dem im Programm eingestellten Wert abweicht, wird nach jeder Kalibrierung des Systems eine Referenzmessung an einer mit Chlorwasserstoffgas gefüllten Küvette oder auch anhand der Absorptionsbanden der Wassermoleküle in der Umgebungsluft durchgeführt. Durch Vergleich der gemessenen Absorptionsspektren mit Literaturdaten kann ein Korrekturwert ermittelt werden^[239,258].

Die Einkopplung der IR-Strahlung in die Versuchsanordnung erfolgt über zwei Goldspiegel, die im Wellenlängenbereich von $1\text{ }\mu\text{m}$ bis $5\text{ }\mu\text{m}$ eine Reflexivität von über 97 % besitzen. Die im OPA erzeugte Strahlung kann durch Bestandteile in der Umgebungsluft absorbiert und stark abgeschwächt werden, sofern diese eine Schwingungsmoden besitzen, die mit Strahlung der im OPA erzeugten Frequenz wechselwirken kann. Im vorliegenden Experiment wird dieses Phänomen insbesondere durch Wassermoleküle verursacht, deren Absorptionsbanden sich zum Teil mit dem Absorptionsbereich der untersuchten Wassercluster überschneiden. Um derartige Energieverluste und daraus resultierende spektrale Artefakte durch Intensitätsschwankungen der IR-Strahlung zu minimieren, wurden Vorrichtungen konstruiert, die es ermöglichen, im Bereich des OPA sowie im gesamten Strahlengang zwischen dem Gehäuse des OPO/OPA-Systems und der Versuchsanordnung die Umgebungsluft durch wasserfreies Stickstoffgas zu verdrängen.

4.7. UV/VIS-Lasersystem

Die der vorliegenden Arbeit zugrundeliegenden Experimente wurden mit einem UV/VIS-Lasersystem durchgeführt, das aus den folgenden drei Komponenten besteht:

1. Pumplaser: Nd:YAG-Laser der Firma *Continuum* (Modell: *Powerlite DLS 9010*) mit SHG- (engl.: *Second Harmonic Generation*) und THG- (engl.: *Third Harmonic Generation*)-Option
2. Durchstimmbares OPO-System: *Panther EX OPO* der Firma *Continuum*
3. Durchstimmbarer Farbstofflaser: *Cobra-Stretch* der Firma *Sirah*

Der Pumplaser kann hierbei wahlweise verwendet werden, um den Farbstofflaser oder das OPO-System zu pumpen. Der Farbstofflaser besitzt den Vorzug, Strahlung im Spektralbereich des eingesetzten Laserfarbstoffes mit hoher Intensität und weitgehend homogenem Profil abzugeben, während das OPO-System die Möglichkeit eröffnet, die emittierte Wellenlänge innerhalb kurzer Zeit über einen großen Spektralbereich durchzustimmen. Sämtliche in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden unter Verwendung des Farbstofflasers durchgeführt, der auf die Emission von UV-Strahlung der Wellenlänge von 385 nm eingestellt war. Als Farbstoff wurde hierfür *Exalite 389* verwendet. Da der Aufbau des OPO-Systems für die Ergebnisse dieser Arbeit nicht relevant ist, werden im Folgenden nur der Pumplaser und der Farbstofflaser näher beschrieben. Eine eingehende Beschreibung des OPO-Systems ist dem Handbuch der Firma *Continuum* zu entnehmen^[268].

4.7.1. Nd:YAG-Pumplaser Powerlite 9010

Dieses Lasersystem arbeitet nach den gleichen Funktionsprinzipien wie das in 4.6.1 vorgestellte Gerät. Es generiert ebenfalls Strahlung mit einer Wellenlänge von 1064 nm. Deren Frequenz wird im Anschluss zunächst verdoppelt, sodass Strahlung mit einer Wellenlänge von 532 nm entsteht. Durch Mischung dieser frequenzverdoppelten Strahlung mit kohärent verlaufender Strahlung der Fundamentalwellenlänge wird bei Bedarf Strahlung der Wellenlänge von 355 nm erzeugt, sodass für das optische Pumpen weiterer Lasersysteme energiereiche Laserpulse mit diesen drei Wellenlängen zur Verfügung stehen. Der Aufbau des Pumplasers ist in Abbildung 4.13 schematisch dargestellt.

Als aktives Medium kommen wie im Pumplaser des IR-Lasersystems Nd:YAG-Kristalle zum Einsatz. Die im *Powerlite 9010* verwendeten Kristalle besitzen ebenfalls eine Länge von 115 mm, ihr Durchmesser beträgt 6 mm im Oszillator bzw. 9 mm in den beiden Verstärkern und auch hier sind die Enden der Kristalle mit einer antireflexiven Beschichtung versehen. Für die Erzeugung der frequenzverdoppelten oder frequenzverdreifachten Fundamentalwellenlänge werden Kristalle aus Kaliumdideuteriumphosphat (KD_2PO_4) verwendet. Zur Frequenzverdopplung stehen zwei verschiedene Kristalle zur Verfügung, deren Verwendung zur Erzeugung von Strahlung unterschiedlicher Polarisationsrichtung führt. Der Kristall mit der Bezeichnung *DS-1 SHG 1* wird zur Erzeugung vertikal polarisierter Strahlung verwendet, während der mit *DS SHG 2* bezeichnete Kristall Strahlung mit horizontaler Polarisation erzeugt. Die Polarisation der Fundamentalen wird zuvor bei Bedarf über eine zwischen dem Oszillator und dem ersten Verstärker angeordnete $\lambda/2$ -Platte

Abbildung 4.13.: Schematische Darstellung des Continuum Powerlite DLS 9010-Lasersystems, verändert nach [269]. Die Spiegel mit eingeklammerten Nummern sind auf zwei mobilen *mirror stages* (*Ms1* und *Ms2*) installiert, die alternativ eingesetzt werden.

1. Rückspiegel des Resonators	10. $\lambda/2$ -Platte
2. <i>Pockels</i> -Zelle	11. Lochblende
3. $\lambda/4$ -Platte	12. Laserkopf (Verstärker)
4. Dielektrischer Polarisator	13. Quarz-Rotator
5. Laserkopf (Resonator)	14. SHG-Kristall
6. Auskoppelspiegel	15. THG-Kristall
7. Umlenkspiegel, 45° (1064 nm)	16. Dichroitischer Spiegel (532 nm)
8. Divergente Linse	17. Dichroitischer Spiegel (355 nm)
9. Konvergente Linse	

angepasst. Der Erstere (Bez.: *DS-1 SHG 1*) besitzt eine im Vergleich um 25 % niedrigere Effizienz bezogen auf die frequenzverdoppelte Strahlung. Er wird in Kombination mit einem weiteren KD_2PO_4 -Kristall (Bezeichnung *TS THG*) zur Erzeugung von frequenzverdreifachter Strahlung ($\lambda = 355 \text{ nm}$) durch Summenfrequenzmischung mit der horizontal polarisierten Strahlung ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) des Nd:YAG-Kristalls eingesetzt.

Die Auskopplung der Pumpstrahlung erfolgt jeweils entlang des Mittleren der drei Strahlengänge in Abb. 4.13. Da das OPO-System nur minimale Abweichungen des Strahlengangs toleriert, darf die optische Achse der Strahlung mit $\lambda = 355 \text{ nm}$ (blau dargestellt) nicht verändert werden. Die benötigte Wellenlänge wird daher allein durch den alternativen Einsatz einer von zwei mobilen, mit dichroitisch beschichteten Spiegeln bestückten *mirror stages* ausgewählt (*Ms1* und *Ms2* in Abb. 4.13). Bei Verwendung von *Ms1* wird die frequenzverdreifachte Strahlung ($\lambda = 355 \text{ nm}$) emittiert, der Einsatz von *Ms2* bewirkt die Emission der frequenzverdoppelten Fundamentalwellenlänge ($\lambda = 532 \text{ nm}$).

4.7.2. Farbstofflaser Cobra-Stretch

Die frequenzverdoppelte bzw. -verdreifachte Strahlung des *Powerlite 9010* wird über einen für die jeweilige Wellenlänge ausgelegten, dichroitisch beschichteten Spiegel, der auf einem eigens angefertigten *flip mount* zwischen *Panther EX OPO* und Pump laser angebracht ist, in den Farbstofflaser eingekoppelt. Dessen Aufbau ist schematisch in Abbildung 4.14 dargestellt.

Die Laserstrahlung wird in diesem System im Inneren zweier Glasküvetten erzeugt. Als Lasermedium dienen durch zwei Schlauchsysteme zirkulierende Farbstofflösungen mit verschiedenen Konzentrationen, die diese beiden Küvetten durchströmen. Die Pumpstrahlung wird durch ein System von Strahlteilern und Spiegeln auf die Küvetten aufgeteilt.

Der Laser ist auf vertikal polarisierte Pumpstrahlung ausgelegt. Die vom *Powerlite 9010* emittierte Strahlung der Wellenlänge 532 nm besitzt in der vorliegenden Konfiguration (vgl. Abschn. 4.7.1) die notwendige Polarisation. Die frequenzverdreifachte Fundamentallwellenlänge ($\lambda = 355$ nm) ist allerdings horizontal polarisiert, sodass ihr Feldvektor mittels einer in den Strahlengang eingebrachten $\lambda/2$ -Platte angepasst werden muss.

Eine rechteckige Küvette aus Quarzglas (4) mit einer Länge von 20 mm dient als Lasermedium im Oszillator, der einerseits durch den Auskoppelspiegel (5) und andererseits durch den Aluminiumspiegel (1) begrenzt ist. Der im Oszillator erzeugte Laserpuls wird an anderer Stelle nochmals durch die Küvette geleitet, um ihn erstmals zu verstärken. Die Küvette stellt somit nicht nur den Oszillator, sondern auch einen Vorverstärker dar. Aufgabe dieser Anordnung ist jedoch nicht die Erzeugung eines möglichst energiereichen Laserpulses, sondern eines Pulses mit möglichst homogenem Profil, der zugleich weitgehend frei von spontan emittierter Strahlung mit abweichender Wellenlänge und Polarisation ist.

Die Auswahl der emittierten Wellenlänge erfolgt über ein 60 mm langes Gitter mit einer Gitterkonstanten von 2400 Gitterstegen pro Millimeter und einen beschichteten Aluminiumspiegel im Resonator des Lasers, deren Positionen im Strahlengang über eine elektronische Steuerung so eingestellt werden, dass die Resonanzbedingung für die jeweilige Wellenlänge erfüllt ist.

Der vorverstärkte Laserpuls wird durch ein Teleskop (6) geleitet, das den Strahldurchmesser an die Küvette im anschließenden Hauptverstärker anpasst. Im Hauptverstärker wurde für die vorliegende Arbeit eine runde, stabförmige Kapillarküvette (12) mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Länge von 40 mm verwendet. Diese wird in Kombination mit einem Teleskop eingesetzt, das aus zwei konkaven zylindrischen Linsen und einer konvexen sphärischen Linse besteht und eine separate Anpassung des Strahldurchmessers in horizontaler und vertikaler Ebene ermöglicht.

Die Kapillarküvette bietet im Vergleich zu einer optional einsetzbaren, rechteckigen Küvette im Hauptverstärker den Vorteil eines homogenen Strahlprofils, was zu vergleichsweise geringeren Fluktuationen der Ionisationswahrscheinlichkeit der Cluster und zu einer verbesserten Datenqualität führt. Für den optionalen Einsatz der nachgeschalteten Verdopplungseinheit ist die Verwendung der Kapillarküvette unerlässlich, da hierfür ein gleichmäßiges Strahlprofil Voraussetzung ist. Als Nachteil ist ein Verlust des Wirkungsgrades zu nennen, da der durch den Pumpstrahl überstrahlte Bereich größer gewählt wird, als die Seitenfläche der Kapillarküvette, um deren gleichmäßige Ausleuchtung zu gewährleisten. Da bei Verwendung der Kapillarküvette die Pumpenergie auf bis zu 1,5 J erhöht werden kann, lässt sich der Energieverlust jedoch leicht kompensieren.

Abbildung 4.14.: Schematische Darstellung des *Sirah Cobra-Stretch* samt optionaler Verdopplungseinheit in der verwendeten Konfiguration, verändert nach [270]. Die Pumpstrahlung (355 nm bzw. 532 nm) ist in blauer Farbe dargestellt, die erzeugte Laserstrahlung in Orange. Die Verdopplungseinheit kam nicht zum Einsatz.

1. Aluminiumspiegel	9. Strahlteiler
2. Gitter	10. Umlenkeinheit (355 nm bzw. 532 nm)
3. Prismen-Strahlaufweiter	11. Prisma
4. 20 mm-Küvette	12. 40 mm-Kapillarküvette, $\varnothing = 6$ mm
5. Auskoppelspiegel	13. Verdopplungskristall
6. Teleskop	14. Kompensatorkristall
7. Zylindrische Linsen, divergent	15. <i>Pellin-Broca</i> -Prismen
8. Zylindrische Linsen, konvergent	16. Pyroelektrischer Detektor

Durch optisches Pumpen unterschiedlicher Laserfarbstoffe mit Strahlung einer Wellenlänge von 355 nm ist UV-Strahlung im Wellenlängenbereich oberhalb von 372 nm direkt zugänglich. Zur Erzeugung kürzerer Wellenlängen wird durch Pumpen entsprechender Farbstoffe mit Strahlung der Wellenlänge von 532 nm zunächst Strahlung im sichtbaren Bereich erzeugt, deren Frequenz anschließend verdoppelt werden kann. Hierzu verfügt der Laser über eine auf Schienen horizontal beweglich gelagerte Verdopplungseinheit (eingerahmter Bereich in Abb. 4.14), die bei Bedarf in den Strahlengang eingebracht werden kann. Zur Frequenzverdopplung kann ein β -Bariumboratkristall (13) verwendet werden, mit dessen Hilfe der Wellenlängenbereich zwischen 280 nm und 450 nm abgedeckt werden kann. Ein Kompensatorkristall (14) gleicht den durch die Rotation des Verdopplungskristalls entstehenden Strahlversatz aus. Durch eine Anordnung aus vier einander kompensierende *Pellin-Broca*-Prismen (15) wird die verdoppelte Strahlung von der residualen, unverdoppelten Strahlung abgetrennt.

Die Einstellung der Wellenlänge erfolgt entweder über das mitgelieferte Interface oder per USB-Schnittstelle gesteuert durch einen PC mit *Windows XP* als Betriebssystem, auf dem das Programm *Sirah Controls* installiert ist. Die Steuerung über einen PC ist zur Verwendung der Verdopplungseinheit notwendig, da nur das PC-basierte Kontrollprogramm die Aufnahme einer Kalibrierkurve unterstützt, mit deren Hilfe die Drehwinkel des Verdopplungskristalls sowie des Kompensatorkristalls relativ zur Strahlachse beim Durchstimmen der Wellenlänge automatisch angepasst werden können. Hierfür werden im Wellenlängenbereich des eingesetzten Farbstoffes zunächst Kalibrierkurven aufgenommen, wobei die optimalen Orientierungen der beiden Kristalle für jede Wellenlänge ermittelt werden. Die Aufnahme der Kalibrierkurven erfolgt voll automatisch. Die hierfür notwendigen Informationen werden durch einen zweiteiligen pyroelektrischen Detektor (16) gesammelt, der an der Gehäuseinnenwand der Verdopplungseinheit angebracht ist. Kurz bevor die Laserstrahlung das Gehäuse verlässt, fällt die sie durch einen im Winkel von 45° angebrachten Strahlteiler aus Quarzglas. Dieses reflektiert ca. 1 % der Strahlung in Richtung des Detektors. Dieser kann erstens die Gesamtenergie der verdoppelten Strahlung erfassen, da der optimale Drehwinkel des Kristalls eine Funktion der Wellenlänge ist. Zweitens erfasst er über die Differenz der an beiden Detektorhälften gemessenen Energieportionen die Position des Strahls im Verhältnis zu seiner eigenen Mittellinie, sodass die Orientierung des Kompensatorkristalls dahingehend optimiert werden kann, dass beim automatisierten Wechsel der Wellenlänge kein Versatz der Strahlachse entsteht.

Der Wirkungsgrad des Farbstofflasers ist abhängig vom verwendeten Laserfarbstoff. In Tabelle 4.5 sind die Leistungsdaten als Richtwerte zusammengefasst. Die Energieausbeute der mit einer Wellenlänge von 355 nm gepumpten Farbstoffe liegt bei ca. $15\% \pm 5\%$ im Maximum ihres Emissionsbereiches. Die Emissionsbereiche verschiedener Laserfarbstoffe decken einen Wellenlängenbereich von 372 nm bis 910 nm ab, wobei die von ihnen emittierte Wellenlänge grundsätzlich länger ist, als die Wellenlänge der verwendeten Pumpstrahlung. Das in diesem Aufbau verwendete Gitter kann zur Auswahl von Wellenlängen im Spektralbereich zwischen 370 nm und 760 nm verwendet werden. Die mit 532 nm gepumpten Farbstoffe ermöglichen eine höhere Energieausbeute von ca. $25\% \pm 5\%$. Zudem besitzt der Pumplaser bei dieser Wellenlänge eine höhere Pulsenergie, da bei der Frequenzvervielfachung weniger Verluste auftreten. Da mit 532 nm gepumpte Laserfarbstoffe keiner UV-Strahlung ausgesetzt sind, besitzen diese eine deutlich längere Lebensdauer. Nähere Einzelheiten sind dem Benutzerhandbuch^[270] des Herstellers zu entnehmen.

KENNGRÖSSE	SPEZIFIKATION	KOMMENTAR
Wellenlänge	280–760 nm	
Repetitionsrate	≤ 50 Hz	
<i>Pumpstrahl</i>	<i>400 mJ bei 355 nm</i>	<i>vertikal polarisiert</i>
Pumpstrahl	600 mJ bei 532 nm	vertikal polarisiert
Pulsenergie	25 mJ $\pm$ 10 mJ	280–372 nm (verdoppelt)
<i>Pulsenergie</i>	<i>60 mJ $\pm$ 20 mJ</i>	<i>372–540 nm</i>
Pulsenergie	150 mJ $\pm$ 30 mJ	540–760 nm

Tabelle 4.5.: Spezifikationen des *Cobra-Stretch* mit Verdopplungseinheit. Die kursiv gedruckten Einträge beziehen sich auf das optische Pumpen bei $\lambda = 355$ nm; verändert nach Referenzen [71, 270].

4.7.3. Relay Imaging Teleskop

Abbildung 4.15.: Schematische Darstellung des *Relay Imaging*-Teleskops.

Um Fluktuationen der Ionisationswahrscheinlichkeit durch Positionsänderungen des UV-Laserstrahls zu minimieren, ist ein homogenes Strahlprofil Voraussetzung. Das Profil des am Gehäuse austretenden Laserstrahls (im sogenannten Nahfeld) erfüllt diese Anforderung. Infolge der freien Propagation durch den Raum wird die Intensitätsverteilung des Strahlprofils jedoch zunehmend Gaußförmig (Fernfeld). Weiterhin treten konzentrisch angeordnete Interferenzmuster auf, sodass die Ionisationswahrscheinlichkeit eines Clusters stark von dessen Position innerhalb des UV-Pulses abhängt.

Es erwies sich als notwendig, die freie Propagation des Laserstrahls zu unterbinden. Hierfür wurde ein Verfahren namens *Relay Imaging* angewendet, das es ermöglicht, ein Hologramm des homogenen Strahlprofils im Nahfeld auf den Clusterstrahl in der Apparatur abzubilden und den Einfluss durch Störungen des Laserstrahls, die z. B. durch Staub auf den Optiken und die Raumluft im Strahlengang hervorgerufen werden, zu minimieren^[271].

Daher wurde in Kooperation mit der institutseigenen Glaswerkstatt ein *Relay Imaging*-Teleskop konstruiert. Dieses ist in Abbildung 4.15 schematisch dargestellt. Da eine Anpassung des Strahldurchmessers nicht erforderlich war, wurde die Anordnung als $4f$ -Teleskop ausgelegt, d. h. das Teleskop wurde aus zwei Linsen gleicher Brennweite aufgebaut. Die Brennweite der Linsen sollte einerseits so groß wie möglich gewählt werden, um Abbildungsfehler zu minimieren, sodass das Teleskop idealerweise den größten Anteil der 2 m langen Wegstrecke zwischen dem Gehäuse des Farbstofflasers und der Apparatur überspannt. Andererseits sollte der Fokus möglichst auf der Mitte der Wegstrecke zwischen dem Ausgang der Kapillarküvette (Objektebene) und dem Molekularstrahl (Bildebene) liegen, sodass das Teleskop im Idealfall zu beiden Punkten den gleichen Abstand besitzt. Es wurden daher als Kompromiss zwei konvexe Linsen der Brennweite $f = 500$ mm gewählt, sodass die Gesamtlänge des Teleskops ca. 1 m beträgt.

Da in der Brennebene des Teleskops durch die hohe Energiedichte der fokussierten Laserstrahlung Elektronen aus den Luftmolekülen herausgelöst werden und kurzzeitig ein Plasma entsteht, was zu Intensitätsverlusten führt, wurde eine Vakuumkammer konstruiert, die aus einem evakuierten Glasrohr von 50 cm Länge besteht. Auf dessen Enden wurden mit Hilfe eines vakuumgeeigneten und UV-beständigen Zweikomponentenklebers

Quarzglasfenster mit einer Dicke von 10 mm aufgeklebt. Die Enden des Glasrohres sind beidseitig so abgeschrägt, dass der Laserstrahl im *Brewster*-Winkel ($55,58^\circ$) durch die Fenster fällt. Diese Bauweise ermöglicht es, den durch Reflexion an den Oberflächen der Fenster auftretenden Strahlungsverlust zu minimieren, sofern die Vakuumkammer derart ausgerichtet wird, dass die Einfallsebene der Strahlung in die Quarzfenster parallel zum elektrischen Feldvektor der Laserstrahlung verläuft.

4.8. Steuerung des Messablaufs

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die elektronische Steuerung der Molekularstrahlapparatur P11 vollständig umgestellt. Die vorgenommenen Änderungen sollen daher in diesem Kapitel ausführlich beschrieben werden, um nachfolgenden ExperimentatorInnen den neuen Steuerungsaufbau zu veranschaulichen. Dieser umfangreiche Eingriff in den Aufbau des Experimentes wurde vorgenommen, da er zahlreiche Vorteile versprach. Hierzu zählen eine bessere Datenqualität durch Eliminierung von Fehlerquellen und ein erheblich verringerter Bedienungsaufwand sowie die Aufnahme größerer Datenmengen in der gleichen Zeit durch die Automatisierung des Messbetriebs, da einerseits Leerlaufzeiten zwischen den Messungen minimiert und andererseits die Betriebszeiten insgesamt deutlich verlängert werden konnten.

Zuvor waren über einen Zeitraum von je 100 Sekunden im Wechsel Massenspektren mit alleiniger UV-Ionisation (zur Bestimmung des Hintergrundsignals) und mit kombinierter IR-Anregung und UV-Ionisation (zur Ermittlung der Signalzunahme) aufgenommen worden. Dabei war der IR-Laserstrahl in jeder vierten Messung manuell blockiert und die mutmaßliche Stärke des Hintergrundsignals zum Zeitpunkt der Messung der Signalzunahme durch Interpolation zweier Hintergrundmessungen unter Verwendung eines gewichteten Mittelwertes bestimmt worden. Die IR-induzierte Signalzunahme war somit stets durch den Vergleich von Messwerten ermittelt worden, die mit zeitlichem Abstand aufgenommen worden waren und daher anfällig für Einflüsse durch veränderliche Messbedingungen waren. Hierzu zählen Intensitätsschwankungen des Molekularstrahls, periodische Änderungen der Laserenergien oder die kontinuierliche Abnahme der Detektorempfindlichkeit im Laufe eines Messtages. Sämtliche Tätigkeiten im Messbetrieb (manuelles Blockieren des IR-Laserstrahls, Messung der Pulsenergien, Einstellung einer neuen IR-Wellenzahl, Eintragung von Wellenzahl und IR-Pulsenergie in die Metadaten sowie das Starten einer neuen Messung) waren manuell und weitestgehend zwischen den Messungen durchgeführt worden, was den Messbetrieb verzögerte. Da die zur Aufnahme der Massenspektren verwendete Software *MCDWIN* der Firma *FAST ComTec* GmbH kein akustisches Signal bei Ende der Messung ausgibt, erforderte dieser Betriebsmodus die ständige Aufmerksamkeit mindestens einer Person. Idealerweise wurde die Bedienung der Apparatur durch zwei Personen übernommen, um in vertretbarer Zeit die Messung eines Infrarotspektrums fertigzustellen.

Die neue Steuerung ermöglicht zunächst die simultane Aufnahme der Massenspektren des Hintergrundsignals und der IR-induzierten Signalzunahme, indem der Clusterstrahl abwechselnd je einem UV-Laserpuls und einem kombinierten IR- und UV-Laserpuls ausgesetzt wird (siehe Abschnitt 4.8.1). Mögliche Störungen durch die oben beschriebenen Einflüsse werden somit minimiert. Da ein manuelles Blockieren des IR-Laserstrahls nunmehr obsolet ist, konnte zudem der komplette Messablauf automatisiert werden. Zu diesem

Zweck wurde ein Computerprogramm auf Basis der Programmiersprache C++ entwickelt, das in der Lage ist, sämtliche oben aufgeführte Tätigkeiten automatisiert durchzuführen und, soweit möglich, einige häufig auftretende Fehler in der Bedienung sowie der Software *MCDWIN* abzufangen (siehe Abschnitt 4.8.2). Die Apparatur arbeitet fortan während der Messung weitgehend autark und muss lediglich überwacht werden.

Dennoch ist in größeren Abständen ein manuelles Eingreifen in den Betrieb erforderlich. So muss die Einkopplung des IR-Lasers in die Detektionskammer bei der Durchstimmung der IR-Wellenzahl um mehr als 40 cm^{-1} überprüft und gegebenenfalls angepasst werden, da die Strahlposition sich ändern kann. Die neue Software ermöglicht zu diesem Zweck die Unterbrechung der Messung unter Ausgabe eines akustischen Signals in festgelegten Abständen, sodass die bedienenden Personen ihre Aufmerksamkeit während der Messung anderen Aufgaben widmen können. Auch die Befüllung der Kühlfalle oberhalb der Expansionskammer sowie eine Erhöhung der Pulsenergie des UV-Pumplasers zum Ausgleich des durch Abbau des Laserfarbstoffes auftretenden Energieabfalls im Farbstofflaser ist in größeren Abständen notwendig.

Der neue Messmodus wurde von *Sabine Wolff* im Rahmen ihrer Masterarbeit^[237] hinsichtlich der Datenqualität im Vergleich zum alten Messmodus evaluiert. Es zeigte sich, dass die Standardabweichung der erhobenen Daten im neuen Messmodus je nach Umfang des ausgewählten Größenbereiches um den Faktor zwei bis sieben geringer ist. Dieser Gewinn in der Datenqualität wird zunächst mit einer um 50 % verlängerten Messzeit erkaufte, da zur Bestimmung des Hintergrundsignals nunmehr ebenso viele Messungen durchgeführt werden, wie zur Bestimmung der Signalzunahme. Dieser Nachteil wird jedoch durch die Automatisierung überkompensiert, da erstens die Leerlaufzeiten zwischen den Messungen auf ein Minimum reduziert werden und zweitens die absolute Messzeit nicht mehr durch die Konzentrationsfähigkeit der ExperimentatorInnen limitiert ist.

4.8.1. Synchronisation der Lasersysteme und des Massenspektrometers

Wie in Kapitel 4.4 dargelegt, müssen Ionisation und Detektion der Cluster trotz ihrer kontinuierlichen Erzeugung diskontinuierlich erfolgen. Das an der P11 durchgeführte Experiment erfordert somit den wiederholten Ablauf der folgenden drei Schritte im Laufe eines elektronisch getakteten Steuerungszyklus. Eine zuvor festgelegte Anzahl von Wiederholungen dieses Zyklus wird zu einer Messung zusammengefasst:

- IR-Laserpuls zur thermischen Anregung der Cluster (in jedem zweiten Zyklus)
- UV-Laserpuls zur Ionisation der Cluster
- Start der Flugzeitmessung zur Detektion der erzeugten Ionen

Im Unterschied zum alten Messmodus soll nunmehr jeder zweite IR-Laserpuls zuverlässig unterdrückt werden. Gleichsam zuverlässig benötigt die Zählerkarte, die die Signale des MCP-Detektors erfasst (siehe Abschnitt 5.1), die Information, ob die vom MCP-Detektor eingehenden Spannungspulse dem Signal- oder dem Hintergrundspektrum zuzuordnen sind. Dies geschieht durch Anlegen einer Spannung an den *TAG*-Eingang der Zählerkarte (siehe unten).

Der zeitliche Abstand zwischen IR- und UV-Laserpuls soll dabei mit einer Genauigkeit von $\Delta(\Delta t) \leq \pm 1 \text{ ns}$ bekannt und im Rahmen dieser Messgenauigkeit stabil sein. Um diese Bedingung zu erfüllen, wird die Taktung des Messablaufs durch einen Delaygenerator (*DG535* der Firma *Stanford Research*) realisiert. Je nach Fragestellung wird diese Signalverzögerung (das sogenannte *Delay*) im Messbetrieb auf Werte zwischen -20 ns und $+150 \text{ ns}$ eingestellt. Positive Delaywerte bezeichnen per Konvention eine Einstellung, bei der ein IR-Puls dem UV-Puls zeitlich vorausgeht¹. Die Messung der Flugzeiten der durch einen UV-Laserpuls erzeugten Ionen soll simultan mit dessen Auftreffen auf den Molekularstrahl beginnen. Das Eintreffen des *TAG*-Signals an der Zählerkarte soll dem Start der Flugzeitmessung zuverlässig um eine Zeitspanne von wenigen Nanosekunden vorausgehen.

Da die Massenspektren, die das Hintergrundsignal enthalten, mit denjenigen, in denen die Signalzunahme erfasst wurde, exakt vergleichbar sein müssen, darf der Zeitpunkt, zu dem diese beiden Signale an der Zählerkarte eintreffen, sich weder durch Änderung von Delayparametern noch durch Temperaturänderungen elektrischer Bauteile, wie sie im Laufe eines Messtages auftreten können, verschieben. Zuvor waren die Flugzeitmessungen durch das Signal einer Photodiode ausgelöst worden, die gestreute Strahlung des UV-Laserpulses detektierte. Da der Aufbau der neuen Steuerungselektronik mit der Implementierung eines neuen UV/VIS-Lasersystems auf Basis eines Festkörperlasers zusammenfiel, das abseits des Laserpulses kaum Streustrahlung emittiert, erwies sich der bisherige Aufbau nunmehr als unzuverlässig. Daher wurde auch für das Starten der Flugzeitmessungen eine elektronische Lösung implementiert.

Zur externen Triggerung eines Pumplasers werden zwei Signale benötigt: Ein Triggerpuls für die Blitzlampen sowie ein weiterer Puls, der die Güteschaltung auslöst. Der zweite Puls muss hierbei in Abhängigkeit vom verwendeten Lasermodell um ca. $300 \mu\text{s}$ gegenüber dem Ersten verzögert sein, damit sich die Besetzungsinversion im Lasermedium vollständig aufbauen kann. Zur Steuerung beider Laser werden folglich vier Signale benötigt.

Sowohl der Pumplaser des UV-Lasersystems als auch derjenige des IR-Lasersystems sind auf den Betrieb mit einer Pulsfrequenz von 10 Hz ausgelegt. Durch den Betrieb der Blitzlampen mit dieser Frequenz wird sichergestellt, dass sich in beiden Geräten nach einer Aufwärmperiode von ca. 30 Minuten ein thermisches Gleichgewicht einstellt. Der Betrieb der Blitzlampen mit einer höheren Frequenz könnte zu Schäden an den Laserstäben führen, wohingegen bei einer niedrigeren Frequenz die Stabilität des Strahlprofils und der Energie der emittierten Laserpulse abnimmt. Dies würde zu einer Zunahme des statistischen Rauschens führen und die Qualität der Messergebnisse beeinträchtigen. Die Pulsfrequenz zum Betrieb der Blitzlampen darf daher nicht verändert werden.

Der IR-Pumplaser soll nur während jedes zweiten Triggerzyklus einen Puls emittieren. Die Emission eines Laserpulses wird allein durch die Auslösung der Güteschaltung veranlasst. Indem diese nur bei jedem zweiten Triggerzyklus ausgelöst wird, kann die erforderliche Pulsfolge zuverlässig implementiert werden.

¹Kurz nach Implementierung des hier beschriebenen Messmodus zeigte sich, dass auch die IR-induzierte thermische Anregung zuvor erzeugter Kationen bei einigen Clustergrößen eine Signalzunahme bewirkt. Bei solchen, mit umgekehrter Pulsreihenfolge durchgeführten Messungen wird der Delaywert mit einem negativen Vorzeichen versehen.

In Kooperation mit der institutseigenen Elektronikwerkstatt wurden drei auf die bereits vorhandenen elektronischen Komponenten abgestimmte logische Schaltungen entwickelt, um die Kommunikation zwischen diesen Komponenten zu gewährleisten:

1. Die sogenannte *Pulsbox* enthält vier identisch aufgebaute monostabile Kippstufen, die die vier logischen Übergänge des Delaygenerators in positive TTL-Pulse mit einer Dauer von $10\text{ }\mu\text{s}$ umwandeln. Diese sind auf eine Eingangsimpedanz von $50\text{ }\Omega$ ausgelegt. Somit kann die Taktung sämtlicher Ereignisse über einen einzigen Delaygenerator erfolgen.
2. Die sogenannte *Triggerbox* leitet jeden zweiten am Eingang *IN 1* eintreffenden Puls des Delaygenerators zur Triggerung des *Q-switch* an den Ausgang *Q Switch IR* weiter, der mit dem Eingang *Q SWITCH TRIG IN* des IR-Pumplasers verbunden ist. Sofern ein Puls weitergeleitet wurde, gibt sie einen positiven Spannungspuls mit einer Amplitude von 4 V und einer Dauer von 10 ms am Ausgang *TAG Out* aus, der an den *TAG*-Eingang der Zählerkarte *P7887* im Messrechner weitergeleitet wird. Die Ausgabe dieses *TAG*-Pulses wird jedoch verzögert, bis am Eingang *IN 2* das Signal des *V SYNC DELAY* des UV-Pumplasers detektiert wird, das die Abgabe eines UV-Pulses anzeigt, um das synchrone Eintreffen von *START*-Signal und *TAG*-Signal an der Zählerkarte bei variierendem *Delay* zwischen den Laserpulsen zu gewährleisten. Der Schaltplan der Triggerbox ist im Anhang C dargestellt.
3. Die sogenannte *Startbox* verzögert das Signal des *Q SWITCH SYNC OUT* des UV-Pumplasers um 190 ns und wandelt das zunächst positive Signal am BNC-Ausgang des Lasers in einen negativen TTL-Puls mit einer Amplitude von 5 V und einer Dauer von $5\text{ }\mu\text{s}$ um, das der Zählerkarte als Signal für den Start der Flugzeitmessung dient. Somit beginnt die Flugzeitmessung synchron mit dem Auftreffen des UV-Pulses auf den Clusterstrahl.

Ein schematischer Überblick über die Komponenten der Steuerungselektronik ist in Abbildung 4.16 zu finden. Der Delaygenerator löst zehnmal pro Sekunde die Messung der im Molekularstrahl vorliegenden Clusterabundanz aus, indem er mit einer Frequenz von 10 Hz jeweils vier logische Übergänge in konstanten zeitlichen Abständen an den BNC-Ausgängen A bis D auf seiner Vorderseite ausgibt. Diese Signale werden in die Eingänge der *Pulsbox* eingespeist und dort in positive TTL-Signale mit einer Dauer von $10\text{ }\mu\text{s}$ umgewandelt. Die am *DG535* eingestellten Verzögerungen für die Signale an den jeweiligen Eingängen A bis D relativ zum Startzeitpunkt T_0 eines Triggerzyklus werden im Folgenden als *Delay A* bis *Delay D* bezeichnet.

Die Ausgänge A und B liefern die Triggersignale für die Blitzlampen sowie die Güteschaltung des IR-Pumplasers, während die Ausgänge C und D Blitzlampen und Güteschaltung des UV-Pumplasers auslösen. Tabelle 4.6 gibt die am *DG535* eingestellten Verzögerungszeiten für ein *Delay* von 100 ns zwischen den beiden Laserpulsen an. Über *Delay A* lässt sich die Verzögerung des IR-Lasers verstellen, während über *Delay D* der UV-Laser eingestellt wird. Der zur Triggerung des Lasersystems jeweils nötige, zweite Puls (*Delay B* bzw. *Delay C*) ist auf *Delay A* bzw. *Delay D* bezogen, sodass die zeitliche Konstanz zwischen den *Delays* A und B sowie C und D bei Änderung des Zeitintervalls zwischen den Laserpulsen gewährleistet ist. In der Praxis ist *Delay A* so eingestellt, dass

die letzten drei Ziffern des Wertes von *Delay D* auf dem Display des *DG535* der tatsächlichen Verzögerung des UV-Laserpulses an der Apparatur in Nanosekunden entsprechen und das *Delay* bequem eingestellt werden kann. Da sowohl die Laufzeiten der elektrischen Signale in den Koaxialkabeln als auch die Laufzeit des Laserstrahls durch das Labor in der Größenordnung von Nanosekunden liegen, hängen die einzustellenden Werte von den Längen der verwendeten BNC-Kabel und der räumlichen Anordnung der Apparaturkomponenten ab.

KANAL	VERZÖGERUNG
A	$T_0 + 301 \text{ ns}$
B	$A + 320000 \text{ ns}$
C	$D - 283000 \text{ ns}$
D	$T_0 + 320100 \text{ ns}$

Tabelle 4.6.: Delay-Parameter für die externe Triggerung von IR- und UV/VIS-Lasersystem mit Hilfe eines *Stanford DG535* Delay Generators bei einer zeitlichen Verzögerung der Laserpulse von 100 ns an der Apparatur. T_0 bezeichnet den Startpunkt eines Triggerzyklus des *DG535*.

Die Zählerkarte *P7887* im Messrechner erfasst vom MCP-Detektor eingehende Signale in einem gesonderten Histogramm, sofern gleichzeitig eine Spannung an ihrem *TAG*-Eingang anliegt. Folglich nimmt die Zählerkarte simultan zwei separate Massenspektren in Form von Histogrammen auf, zu denen die vom MCP-Detektor eingehenden Signale einer zuvor festgelegten Anzahl von Einzelmessungen aufaddiert werden.

Der Eingangszeitpunkt des *TAG*-Signals relativ zum Zeitpunkt der Emission eines Laserpulses kann in der Steuerung des UV-Pumplasers durch Anpassung des Parameters *VAR SYNC DELAY* in einem Zeitintervall von $\pm 190 \text{ ns}$ variiert werden, sodass über die Anpassung dieses Parameters die Synchronisation des *TAG*-Signals mit dem Beginn einer Flugzeitmessung erreicht werden kann.

Der *Seeding Laser* benötigt ebenfalls Triggersignale, die der Pulsemission des IR-Pumplasers zeitlich vorausgehen müssen. Eine zeitliche Verzögerung des Triggersignals für den Pumplaser von ca. 60 ns gegenüber dem *Seeding Laser* ist nach mündlicher Auskunft des Servicemitarbeiters der Firma *Amplitude* (ehemals *Continuum*) optimal. Diese Signale dienen nicht der Auslösung eines Laserpulses (der *Seeding Laser* emittiert Strahlung im Dauerstrichmodus), sondern der Optimierung der vom *Seeding Laser* emittierten Wellenlänge auf die Hauptmode des Pumplasers (siehe Kapitel 4.6.2). Der im Manual der Firma *Continuum*^[263] beschriebene und bei der Installation des Lasersystems umgesetzte Anschluss des *Seeding Lasers* an den *VAR SYNC OUT*-Ausgang an der Laserbank des Pumplasers erwies sich im vorliegenden Aufbau als ungeeignet, da dieser Ausgang bei externer Triggerung des Lasersystems keine Signale ausgibt. Es zeigte sich jedoch, dass die Ausgangssignale des *FIXED SYNC OUT* trotz ihres geringen Vorlaufs von 24 ns gegenüber der Aktivierung der *Pockels-Zelle* zur Aufrechterhaltung der *Feedback*-Schleife des *Seeding Lasers* geeignet sind.

Abbildung 4.16.: Blockschaltbild der Steuerungskomponenten.

4.8.2. Automatisierung des Messablaufs

Um die sich während einer Messung periodisch wiederholenden Abläufe zu automatisieren, wurde ein Programm auf Basis der Programmiersprache C++ entwickelt, das imstande ist, mit der Steuerungssoftware der Zählerkarte (*P7887 Server*), das auf demselben PC installiert ist, sowie mit der Software des OPO/OPA-Systems (*Motor Controls*) zu kommunizieren. Letztere ist auf einem separaten PC installiert, der ebenfalls die Treiberkarten für die Schrittmotoren der Kristalle (vgl. Abschn. 4.6.3) beherbergt. Beide PC-Systeme arbeiten auf Basis des Betriebssystems *Windows 7* und sind über ein lokales Netzwerk miteinander verbunden. Das Programm wurde unter Nutzung der *Open Source* IDE-Plattform *Code::Blocks* entwickelt. Da es während des Messbetriebs kontinuierlich evaluiert und verbessert wurde und außerdem die Anschaffung neuer *Hardware* geplant ist, die auch Anpassungen des Quellcodes erfordern wird, wurde es bisher nicht als unveränderliche, ausführbare Datei genutzt. Vielmehr wurden zur Änderung der Messparameter direkt die Werte der Variablen im Quelltext angepasst und das Programm vor jeder Messreihe durch den *GCC Compiler 6.2* erneut kompiliert. Der komplette Quelltext ist im Anhang D wiedergegeben.

Die Kommunikation mit der Software *Motor Controls* erfolgt über eine von der Firma *LaserVision* bereitgestellte, ausführbare Datei namens *MotorSendCmd.exe*, die zur Fernsteuerung des OPO/OPA-Systems über ein lokales Netzwerk entwickelt wurde. Diese kann unter Übergabe einer Zeichenkette aufgerufen werden, die die IP-Adresse des betreffenden PCs, den von *Motor Controls* überwachten Netzwerkport sowie einen der vorgegebenen Befehle enthält (siehe hierzu die Dokumentation der Firma *LaserVision*^[267]). Die automatische Erfassung der IR-Pulsenergie erfolgt ebenfalls über *Motor Controls*. Die Software erfasst das analoge Ausgangssignal des IR-Energiemonitors (Modell *MAESTRO* der Firma *Gentec*, kombiniert mit einem pyroelektrischen Energiemesskopf vom Typ *QE25SP-S-MB-D0*), dessen Amplitude sich proportional zur gemessenen IR-Pulsenergie verhält, über ein an den IR-Steuerungsrechner angeschlossenes USB-Voltmeter (Modell *T3* der Firma *Digital Measure*).

Die Kommunikation mit der Software *P7887 Server* gestaltet sich schwieriger, da der Hersteller zur Integration der Zählerkarte in einen größeren apparativen Kontext optional erhältliche Software vorsieht, die nicht zur Verfügung stand. Da die vorhandene Software jedoch aus zwei Komponenten besteht (dem Serverprogramm *P7887 Server*, das die Zählerkarte steuert, sowie der Benutzeroberfläche *MCDWIN*), die durch den Austausch von *Windows Messages* miteinander kommunizieren, lässt sich auf diesem Wege die Steuerung des Programms *P7887 Server* erreichen, indem die von *MCDWIN* ausgehenden *Windows Messages* zunächst ausgelesen und bei Bedarf von anderer Stelle an das *Server*-Programm gesendet werden. So lässt sich bei Kenntnis des bei jedem Programmstart neu vergebenen *window handle* der Server-Anwendung durch die Übermittlung zweier aufeinander folgender Messages an das betreffende Fenster die Aufnahme einer Messung auslösen:

Message Nr.	wParam	lParam	Methode
273	141	0	send
273	109	0	post

Tabelle 4.7.: Parameter der *Windows Messages* zum Starten einer Messung.

Nach Ende einer Messung erzeugt das Programm *P8778 Server* zwei Textdateien, in denen die erhobenen Daten abgelegt werden. Diese Dateien besitzen den gleichen Namen, der sich aus einem vom Anwender vor Beginn der Messreihe vorgegebenen Präfix sowie einer dreistelligen, von *P7887 Server* fortlaufend vergebenen Laufnummer zusammensetzt, weisen jedoch unterschiedliche Endungen auf:

1. Eine Datei mit der Endung *.asc*, in der die beiden während der Messung simultan aufgenommenen Histogramme (die Messdaten) abgelegt werden.
2. Eine Datei mit der Endung *.887*, in der die Metadaten der betreffenden Messung (die Messbedingungen) erfasst sind.

Das Vorliegen der *.887*-Datei mit dem anfangs festgelegten Präfix und der anhand der Anzahl seit dem Programmstart bereits durchgeführter Messungen vorhergesagten Laufnummer im Dateinamen wird als Indikator für den Abschluss der betreffenden Messung herangezogen.

Vor der Programmausführung ist die Aktualisierung folgender Parameter notwendig:

- In einem Datenfeld (*Array*) namens *IRWellenzahl* werden durch Kommata getrennt sämtliche Wellenzahlen eingetragen, die im Laufe der aktuellen Messreihe angesteuert werden sollen.
- Der Dateipfad des Verzeichnisses, in dem die Software *P7887 Server* die Messdaten ablegt, in der Variable *Speicherort*
- Der Teil des Dateinamens, der anfänglich vorgegeben und von *P7887 Server* nicht verändert wird, in der Variable *praefix*
- Die Laufnummer der Datei, deren Erzeugung nach Ende der ersten automatisch ausgelösten Messung erwartet wird, in der Variable *laufnummer*. Diese Variable wird vom Programm anschließend automatisch inkrementiert.
- Ggf. eine Anpassung der Variable *maximale_startzahl*. Diese sollte größer sein, als die im Laufe einer Messung durchgeführten Flugzeitmessungen. Sie dient dem Fehlerabfang, falls eine der drei obigen Eingaben nicht korrekt war, die erzeugte *.887*-Datei nicht gefunden und das Ende der Messung nicht erkannt wird.
- Ggf. eine Anpassung der *bool*-Variablen *pausieren*. Erhält diese den Wert 1, unterbricht das Programm nach einer in der Variablen *modulozahl* festgelegten Anzahl von Messungen die Messreihe, um manuelle Änderungen der Messbedingungen zu erlauben. Nach Betätigung einer Taste auf der Tastatur wird die Messung fortgesetzt. Wird der Variable *pausieren* der Wert 0 zugewiesen, läuft das Programm ohne Unterbrechung durch.

Nach dem Programmstart werden innerhalb eines Schleifenkörpers in der Hauptfunktion **main()** unter Inkrementierung einer Variablen namens *index*, die der Indexnummer des aktuellen Elements im *Array IRWellenzahl* entspricht, für jede Messung folgende Operationen ausgeführt (siehe Abb. 4.17):

1. Bereitstellung einer Zeichenkette (*String*), die den Dateipfad der 887-Datei enthält, deren Erzeugung nach Ende der nächsten Messung erwartet wird, durch Konkatenierung der *Strings Speicherort, praefix* und der in einen *String* umgewandelten Variable *laufnummer*
2. Abfrage der eingestellten IR-Wellenlänge und ggf. deren Anpassung
3. Kontrolle, ob die Datei mit dem in Schritt 1 erzeugten Dateipfad bereits vorhanden ist. Existiert diese bereits, wird eine Fehlermeldung ausgegeben. Ein Tastendruck führt zum Ende des Programms, um ein Überschreiben bereits vorhandener Daten auszuschließen.
4. Falls die Variable *pausieren* den Wert 1 enthält, eine Unterbrechung des Programmlaufs zu Justagezwecken
5. Start einer Messung durch Übermittlung zweier *Windows Messages* an das Programm *P7887 Server* (siehe Tabelle 4.7)
6. Während einer Messung: Abfrage der aktuellen IR-Pulsenergie und Prüfung auf Existenz der nach Abschluss erzeugten 887-Datei in Intervallen von ca. 200 ms
7. Nach dem Abschluss einer Messung: Prüfung, ob die Messung aus bestimmten Gründen erkennbar fehlgeschlagen ist (siehe unten). Falls kein Fehler erkennbar ist, wird die Variable *index* inkrementiert, andernfalls wird abermals das gleiche Element des Arrays *IRWellenzahl* abgerufen und die Messung somit wiederholt.
8. Aktualisierung von IR-Energie und Wellenzahl in der gerade erzeugten 887-Datei
9. Inkrementierung der Laufnummer zur Bereitstellung des Dateipfads der folgenden 887-Datei

Jeder Durchlauf dieser Schleife beginnt mit einem Aufruf der Funktion **DateinamenBasteln()**. Diese stellt durch Konkatenierung der *Strings Speicherort, praefix* und der in einen *String* umgewandelten Variable *laufnummer* einen *String* bereit, der den vollständigen Dateipfad der 887-Datei enthält, die nach Ende der nächsten Messung erzeugt wird. Diese Information wird vom Programm später benötigt, um erstens den Zeitpunkt zu ermitteln, zu dem die Messung abgeschlossen ist, und zweitens die während der Messung eingestellte IR-Wellenzahl sowie die gemittelte IR-Pulsenergie in diese Datei einzutragen.

Die Abfrage der eingestellten IR-Wellenzahl wird von der Funktion **IRchecken()** übernommen. Diese berechnet zunächst aus der im Array *IRWellenzahl* abgelegten Wellenzahl die *Idler*-Wellenlänge, die im OPO/OPA-System eingestellt sein sollte, um Strahlung dieser Wellenzahl zu erzeugen. Anschließend ruft sie das Programm *MotorSendCmd.exe* unter Übergabe eines Befehlsstrings auf, der die Rückgabe der im OPO eingestellten *Idler*-Wellenlänge bewirkt. Beim anschließenden Vergleich dieser beiden Werte unterscheidet die Funktion drei Fälle:

1. Fall 1: Beide Werte unterscheiden sich um weniger als 0,03 nm. In diesem Fall weicht die eingestellte Wellenzahl um weniger als $0,5 \text{ cm}^{-1}$ von der Benötigten ab und die Funktion kehrt ohne weitere Operationen zurück.

Abbildung 4.17.: Programmablaufplan des Quelltextes zur Automatisierung des Messablaufs.

2. Fall 2: Die am OPO/OPA-System eingestellte *Idler*-Wellenlänge ist größer als die Erforderte, d. h. die eingestellte Wellenzahl ist zu niedrig. In diesem Fall ruft sie die Funktion **IREinstellen()** auf, um die benötigte Wellenzahl einzustellen. Diese ruft abermals die Funktion **IRchecken()** auf, die nach erfolgreicher Neueinstellung der Wellenzahl mit Fall 1 enden sollte.
3. Fall 3: Die am OPO/OPA-System eingestellte *Idler*-Wellenlänge ist kleiner als die Benötigte, d. h. die eingestellte Wellenzahl ist zu hoch. In diesem Fall ruft sie die Funktion **IREinstellen()** unter Übergabe einer Wellenzahl auf, die um 2 cm^{-1} niedriger ist, als die Benötigte. Anschließend ruft diese analog zu Fall 2 die Funktion **IRchecken()** auf, die nun mit Fall 2 enden sollte, sodass im folgenden Schritt die benötigte Wellenzahl eingestellt wird. Die Einstellung erfolgt nunmehr aus der Richtung niedrigerer Wellenzahlen.

Aufgrund des Spiels zwischen den Getriebeteilen der Schrittmotoren weisen die gemessenen IR-Banden einen Versatz von ca. $0,8\text{ cm}^{-1}$ relativ zueinander auf, wenn sie unter Anlaufen der Kristallpositionen im OPO/OPA-System aus unterschiedlichen Richtungen aufgenommen wurden. Durch diesen rekursiven Algorithmus wird erstens die oben angesprochene Fehlerquelle ausgeschaltet und zweitens sichergestellt, dass die eingestellte IR-Wellenlänge in jedem Fall überprüft wird, bevor eine Messung gestartet wird.

Die Funktion **IREinstellen()** erhält als Übergabewert die aktuell benötigte Ausgangswellenzahl. Diese muss zunächst in die am OPO/OPA-System einzustellende *Idler*-Wellenlänge umgerechnet und in einen *String* eingebettet werden, der an *MotorSendCmd* übergeben werden kann. Diese Aufgaben werden von der Funktion **kommandozeileBasteln()** übernommen, die von **IREinstellen()** aufgerufen wird und den benötigten *String* zurückliefert. Dieser wird über *MotorSendCmd* an *Motor Controls* übergeben.

Die Änderung der IR-Wellenzahl wird durch Verkipfung der auf Schrittmotoren montierten KTP- und KTA-Kristalle im Gehäuse des OPO/OPA-Systems erreicht. Da nach Absenden des Befehls an *Motor Controls* keine Rückmeldung über den Abschluss dieses mehrere Sekunden andauernden Vorgangs erfolgt, muss dieser Zeitpunkt durch eine wiederholte Abfrage ermittelt werden. Hierzu wird aus der Funktion **IREinstellen()** die Funktion **RuhezustandAbwarten()** aufgerufen, die in Intervallen von 1000 ms den Zustand der Schrittmotoren des OPO/OPA-Systems abfragt. Auf diese Abfrage liefert *Motor Controls* einen Hexadezimalwert zurück, in dem die Bewegungsrichtungen sämtlicher im System eingebauten Motoren verschlüsselt ist. Dieser Wert ist von Null verschieden, sofern der Einstellvorgang andauert und sich einer der Motoren in Bewegung befindet. Ist der Rückgabewert Null, kehrt die Funktion **RuhezustandAbwarten()** zurück und aus der Funktion **IREinstellen()** wird abermals die Funktion **IRchecken()** aufgerufen, um den Erfolg des Einstellvorgangs zu kontrollieren.

Nach erfolgreicher Einstellung der IR-Wellenzahl wird das Programm *P7887 Server* zur Aufnahme eines Histogramms veranlasst, indem die Funktion **MessungStarten()** aufgerufen wird, die wie oben beschrieben zwei *Windows Messages* an dessen Fenster übermittelt. Zuvor prüft diese Funktion, ob die 887-Datei, deren Erzeugung erst nach Abschluss der nun folgenden Messung erwartet wird, aufgrund einer fehlerhaften Eingabe eventuell bereits vorhanden ist. In diesem Falle gibt sie eine Fehlermeldung aus und beendet das Programm nach einem Tastendruck, um bereits vorhandene Messdaten nicht zu überschreiben.

Nach dem Start der Messung wird aus der Hauptfunktion die Funktion **Histogramm-Aufnehmen()** aufgerufen. Diese prüft im Intervall von 200 ms das Vorliegen der 887-Datei, die im Anschluss an eine Messung vom Programm *P7887 Server* erzeugt wird. Ihr Vorhandensein dient als Signal für den Abschluss der Messung. Sofern die Datei noch nicht vorhanden ist, wird nach jeder Prüfung von *Motor Controls* die zuletzt vom IR-Energiemesskopf gemessene IR-Pulsenergie abgefragt, um nach Abschluss der Messung den Mittelwert aller Pulsenergien zu bilden. Liegt die Datei vor, wird sie zunächst wieder geschlossen. Dann wird der Mittelwert der gemessenen IR-Pulsenergien gebildet, abermals die eingestellte IR-Wellenzahl abgefragt und diese beiden Informationen in einer Zeichenkette vereint, die als neue Zeile 14 in die eben erzeugte 887-Datei eingesetzt werden soll. Anschließend wird die 887-Datei abermals geöffnet und ihr Inhalt zeilenweise in einen *Vektor* geladen. Die neue Zeile 14 wird an Indexposition 13 in den Vektor eingefügt. Die 887-Datei wird geleert und ihr Inhalt wird durch die Elemente des Vektors ersetzt, in dem die betreffende Zeile ausgetauscht wurde.

Ein gelegentlich (ca. alle 500 bis 1000 Messungen) auftretendes Fehlerbild äußert sich darin, dass das Programm *P7887 Server* die START-Signale vom UV-Pumplaser nicht korrekt verarbeitet. Es wird kein Histogramm aufgenommen und das Programm *MCD-WIN* zeigt keine Inkrementierung der Anzahl bereits erfolgter STARTS an. Trotzdem wird die Messung nach Eingang der vorgesehenen Anzahl von STARTS unter Erzeugung der beiden Ausgabedateien beendet. Die asc-Datei enthält jedoch kein Histogramm und die 887-Datei weist in Zeile 7, die die Anzahl der START-Pulse angibt, den Wert Null aus. Dieser Fehler tritt sowohl bei manueller als auch bei automatischer Bedienung des Messprogramms auf. Um eine Beeinträchtigung der Datenqualität durch einen solchen Ausfall einzelner Messwerte zu vermeiden, wird ebenfalls die betreffende Zeile der 887-Datei ausgelesen. Falls keine Aufnahme eines Histogramms erfolgt ist, wird die Variable *index*, die der Position der aktuellen IR-Wellenlänge im Array *IRWellenzahl* entspricht, nicht erhöht, sodass die letzte Messung wiederholt wird.

5. Datenverarbeitung

In diesem Kapitel soll die Gewinnung interpretierbarer Datensätze aus den vom MCP-Detektor erzeugten Spannungspulsen erläutert werden. Die Erhebung von Rohdaten und deren Speicherung in Histogrammen folgt weitgehend dem Modus früherer Arbeiten^[258]. Der veränderte Messmodus erforderte hingegen die Entwicklung eines neuen Algorithmus zur softwarebasierten Datenauswertung, der in Abschnitt 5.2 ausführlich dargelegt werden soll, um vollständige Transparenz bezüglich der Ergebnisse dieser Arbeit herzustellen und zukünftigen AnwenderInnen die Möglichkeit zu geben, diesen Algorithmus ebenfalls zu nutzen, bei Bedarf nachzuvollziehen und ggf. den Anforderungen zukünftiger Fragestellungen entsprechend zu modifizieren.

5.1. Erhebung und Speicherung von Rohdaten

Die vom MCP-Detektor erzeugten Spannungspulse werden durch einen Vielkanalzähler in Form einer Zählerkarte (Modell *P7887* der Firma *FAST ComTec GmbH*) erfasst und anhand der zeitlichen Verzögerung ihres Eintreffens an deren *STOP*-Eingang gegenüber dem am *START*-Eingang eintreffenden Signal der *Startbox* in ein Histogramm eingeordnet, auf dessen Abszissenachse die Kanalnummer aufgetragen ist. Hierfür verfügt die Zählerkarte über 2^{38} Kanäle, die fortlaufend aktiviert werden und jeweils für ein Zeitfenster von 250 ps geöffnet sind. Die Schwelle, oberhalb derer ein Spannungspuls als Signal erfasst wurde, wurde so gewählt, dass der Quotient aus der Anzahl registrierter Zählereignisse und dem Signal-Rausch-Verhältnis optimiert wurde.

Da die Spannungspulse des MCP-Detektors jeweils eine Dauer von 2–3 ns besitzen, werden die Kanäle zu Gruppen von jeweils 32 Stück zusammengefasst, sodass die Zeitauflösung der Zählerkarte auf 8 ns herabgesetzt und die erzeugte Datenmenge reduziert wird. Zur weiteren Datenreduktion wurde die Anzahl der in einem Histogramm erfassten Kanalgruppen (die sogenannte *range*) auf die Anzahl von 147456 Gruppen beschränkt, sodass nach dem Eintreffen eines Startsignals jeweils ein Zeitfenster von 1,18 ms erfasst wurde, was zur vollständigen Erfassung der erzeugten Cluster in einem TOF-Massenspektrum ausreichend war. Aus der Position eines Signals im Histogramm kann somit zunächst die Flugzeit des Ions und daraus dessen Masse, sowie im hier vorliegenden Falle natriumdotierter Wassercluster, die Konstituentenzahl $N(\text{H}_2\text{O})$ berechnet werden.

Die Zählerkarte verfügt über eine sogenannte *TAG*-Option, die eine simultane Aufnahme von mehreren Histogrammen gestattet. Wie in Abschnitt 4.8 beschrieben, wurden jeweils zwei Histogramme gleichzeitig aufgenommen, von denen eines das Hintergrundsignal und eines das IR-anregungsmodulierte Signal enthält. Sofern eine Spannung am *TAG*-Anschluss anliegt, werden die währenddessen eintreffenden Signale dem letzteren Spektrum zugeordnet. Meist wurde die Anzahl der *STARTS*, die zu einer Messung zusammengefasst wurden, auf einen Wert von 2000 eingestellt. Dieser Wert entspricht gleichzeitig der Anzahl der während einer Messung abgegebenen UV-Laserpulse, wobei jedem

zweiten UV-Puls ein IR-Laserpuls vorausging. Die resultierenden Histogramme werden von der Software *P7887 Server* in einer gemeinsamen ASCII-Datei mit der Endung *.asc* abgelegt, in der die Zählereignisse sämtlicher Kanalgruppen zeilenweise angeordnet sind. Die erste Hälfte der Datei enthält das Hintergrundhistogramm, während die zweite Hälfte das Histogramm mit den anregungsmodulierten Signalen enthält. Die Anzahl der Zeilen in dieser Datei entspricht somit dem doppelten Wert der *range*, die von der Software *P7887 Server* erfasst wird.

Vor Beginn einer Messung wurden sämtliche manuell eingestellten Versuchsparameter in die Benutzeroberfläche *MCDWIN* eingetragen. Diese Informationen werden von *P7887 Server* gemeinsam mit weiteren Metadaten in einer separaten Textdatei mit gleichem Namen und der Endung *.887* abgelegt. Die während der Messung durch die in Abschnitt 4.8.2 beschriebene Automatisierungssoftware eigenständig veränderten Parameter wurden jeweils nach Erzeugung der 887-Datei automatisch darin ergänzt (siehe dort). Die Daten einer Messreihe wurden jeweils in einem Ordner abgelegt, dessen Name dem sechsstelligen Datum der Messung in absteigender Reihenfolge (Jahr-Monat-Tag) entspricht. Die Namen der von *P7887 Server* erstellten Dateien bestehen aus einem Präfix, das sich aus der Datumsangabe in gleicher Form sowie einem „a“ zusammensetzt, gefolgt von einer dreistelligen Laufnummer.

5.2. Automatisierte Datenauswertung

Im Zuge der Verbesserung des Messmodus wurde eine neue Auswertungssoftware entwickelt, die in diesem Abschnitt ausführlich vorgestellt werden soll. Die Software basiert auf der Programmiersprache *Python 3.4* und erfordert zur Ausführung die Installation einer geeigneten *Python*-Distribution sowie der Module *NumPy*, *SciPy* und *Matplotlib*.

Python wurde gewählt, da diese Programmiersprache im Gegensatz zur zuvor genutzten, proprietären Software *Matlab* einer *Open Source*-Lizenz unterliegt. Als Interpretersprache¹ erlaubt *Python* jederzeit Zugriff auf den Quelltext. Dieser fällt darüber hinaus um den Faktor 2 bis 10 kürzer aus, als der eines vergleichbaren, z. B. in der Compilersprache² *C* verfassten Programms. Die Kürze und die geringere Komplexität eines in *Python* verfassten Quelltextes vereinfachen weiterhin dessen Wartung, vermindert die Wahrscheinlichkeit von Programmierfehlern und ermöglicht zukünftigen AnwenderInnen eine schnellere Einarbeitung sowie die einfache Anpassung des Codes an die jeweiligen Erfordernisse^[272]. Die Software übernimmt folgende Aufgaben:

- Sie ermittelt eigenständig die Positionen $t'_{\text{Peak}, N}$ der Massensignalmaxima (*Peaks*) sowie von deren Grenzen $t'_{\text{Anfang}, N}$ und $t'_{\text{Ende}, N}$, wobei sie zuverlässig den Größenbereich von $N_{\text{min}} = 4$ bis $N_{\text{max}} > 100$ abdeckt.
- Sie bestimmt die Parameter einer quadratischen Regressionsfunktion, mit deren Hilfe auch Clustergrößen N im Größenbereich oberhalb von N_{max} für die Auswertung zugänglich werden.

¹d. h. der Quelltext wird erst während der Programmausführung in Maschinensprache übersetzt

²Die Übersetzung in Maschinensprache (Kompilieren) erfolgt einmalig bei Fertigstellung des Programms

- Die Ergebnisse dieses ersten Auswertungsschrittes werden in zwei Diagrammen visualisiert, sodass eventuell fehlerhaft bestimmte Integrationsgrenzen und Regressionsparameter auf einen Blick erkennbar sind.
- Sie berechnet entsprechend der Vorgaben bezüglich der auszuwertenden Einzelgrößen und Größenbereiche die Summen Σ_N der Zählraten und deren Zunahme I_N der vorgegebenen Clustergrößen N und stellt die Ergebnisse in Kombination mit den zugehörigen Metadaten in einer csv-Datei zusammen, sodass weitere Auswertungsschritte mittels eines Tabellenkalkulationsprogramms durchgeführt werden können.
- Falls gewünscht, erstellt sie nach der Auswertung eine zweidimensionale Auftragung, in der zwei beliebige Parameter der Messreihe einander gegenübergestellt werden. Dabei bietet sie die Möglichkeit, eine Auswahl aus den zuvor ausgewerteten Größenbereichen zu treffen, um das Verhalten von Clustern unterschiedlicher Größe bereits während der Aufnahme einer Messreihe zu vergleichen.

5.2.1. Bedienung der Auswertungssoftware

Das Skript ist so programmiert, dass es als Konsolenprogramm bedient werden kann. Somit können die erforderlichen Eingaben ohne Kenntnis des Quelltextes getätigt werden. Die Eingabe des Wortes „Hilfe“ bewirkt die Anzeige eines Hilfetextes, in dem sämtliche Optionen der Software erläutert werden. Die Eingabe von „Stop“ beendet das Programm. Zur Übergabe von Anweisungen kann eine Zeichenkette eingegeben werden, die optional aus den unten aufgeführten Befehlen zusammengesetzt ist. Mehrere Befehle werden dabei durch einen doppelten Bindestrich (--) getrennt.

- **Hilfe:** Bewirkt die Ausgabe des Hilfetextes.
- **Stop:** Beendet das Programm.
- **--Pfad:** Gibt den Dateipfad des Verzeichnisses an, in dem die auszuwertenden Dateien gespeichert sind. Der Wert wird der Variablen *Dateipfad* zugewiesen. Standardwert: Der Speicherort der Skriptdatei (wird vom Programm selbstständig erkannt). Beispiel: --Pfad C:\P7887\170904
- **--Uverz:** Sind die Dateien in einem Unterverzeichnis des Verzeichnisses abgelegt, in dem die Skriptdatei gespeichert ist, kann dessen Dateipfad ausgehend vom Speicherort der Skriptdatei hiermit angegeben werden. Dieser Wert wird an den in der Variablen *Dateipfad* abgelegten *String* angehängt. Beispiel: --Uverz 170904\170904
- **--Praefix:** Gibt den Teil des Dateinamens an, der allen auszuwertenden Dateien gemeinsam ist. Der Wert wird der Variablen *Dateipraefix* zugewiesen. Standardwert: Letzte 6 Zeichen des Dateipfads, gefolgt von einem „a“; Beispiel: --Praefix 170904a
- **--Dateibereich:** Gibt, getrennt durch einen Bindestrich, die Laufnummern der ersten und der letzten in die Auswertung einzubeziehenden Datei an, falls nicht alle Dateien im gewählten Ordner ausgewertet werden sollen. Die Anweisung wird in zwei Ganzzahlen aufgetrennt, deren Werte den Variablen *erste_Datei* und *letzte_Datei* zugewiesen werden. Standardwert: 1–400; Beispiel: --Dateibereich 20–130

- **--Einzelgroessen:** Größenbereich, in dem jede Clustergröße N einzeln ausgewertet werden soll, getrennt durch einen Bindestrich; diese Auswertung kann nur für Clustergrößen im Bereich $N_{\min} \leq N \leq N_{\max}$ erfolgen. Der Wert wird der Variablen *Einzelgroessen* zugewiesen. Beispiel: **--Einzelgroessen 13-100**
- **--Groessenbereiche:** Bereiche, in denen mehrere Clustergrößen zusammengefasst werden sollen, getrennt durch einen Bindestrich. Mehrere Angaben werden durch Doppelpunkte separiert. Der Wert wird der Variablen *Groessenbereiche* zugewiesen. Beispiel: **--Groessenbereiche 10-19:20-29:30-39:40-49**
- **--Kanalbereiche:** Auszuwertende Bereiche zwischen Kanälen im Histogramm, getrennt durch einen Bindestrich. Mehrere Bereiche können durch Doppelpunkte getrennt angegeben werden. Der Wert wird der Variablen *Kanalbereiche* zugewiesen. Beispiel: **--Kanalbereiche 3300-3400:6500-80000**
- **--findePeaks:** Wird das Programm zum ersten Mal in einem Verzeichnis ausgeführt, ermittelt es zunächst die Peakpositionen, -grenzen sowie die Regressionsparameter und legt diese in Dateien namens *Peakstarts.txt*, *Peakends.txt*, *Peaks.txt* und *Fitparameter.txt* ab. Sind diese Dateien beim Programmstart vorhanden, wird ihr Inhalt geladen und die Bestimmung der Signalpositionen wird nicht erneut ausgeführt. Bei Eingabe dieses Befehls wird der *bool*-Variablen *finde_Peaks* der Wert 1 zugewiesen und das Programm führt in jedem Fall eine erneute Berechnung dieser Daten durch. Standardwert: 0; Beispiel: **--findePeaks**
- **--Plot:** Bewirkt eine graphische Darstellung der Auswertungsergebnisse in einer Auftragung im Format (x-Achse):(y-Achse):(Clustergrößen- bzw. Kanalbereiche). Die Angabe der auf den Achsen aufzutragenden Größen erfolgt durch Eingabe von Nummern. Es kann unter folgenden Parametern gewählt werden: 1: ROI-Summe, 2: Starts, 3: Trägergasdruck (p_{Gas}), 4: MCP-Spannung (U_{HV}), 5: IR-Wellenzahl ($\tilde{\nu}_{\text{IR}}$), 6: IR-Energie (E_{IR}), 7: UV-Wellenlänge (λ_{UV}), 8: UV-Energie (E_{UV}), 9: Delay (Δt), 10: Startkanal, 11: Endkanal, 12: (nicht vergeben), 13: Signalstärke ohne IR-induzierte Anregung ($\Sigma_{\text{UV},N}$), 14: Signalstärke mit IR-induzierter Anregung ($\Sigma_{\text{IR+UV},N}$), 15: Signalzunahme ($I_N = \Sigma_{\text{IR+UV},N} / \Sigma_{\text{UV},N}$), 16: Auf IR-Energie normierte Signalzunahme ($I_{N, \text{normiert}} = (I_N - 1) / E_{\text{IR}}$). Der eingegebene *String* wird der Variablen *Plotparameter* als Wert zugewiesen. Beispiel: **--Plot 5:15** trägt die Signalzunahme über der IR-Wellenzahl auf. Sofern bei der Auswertung mehrere Größenbereiche angegeben wurden, kann aus diesen eine Auswahl für die Auftragung getroffen werden. Dies geschieht durch Eingabe der gewünschten Bereiche, getrennt durch weitere Doppelpunkte. Beispiel: **--Plot 5:16:20:22:30-39:40-49** bewirkt die Auftragung der auf die IR-Energie normierten Signalzunahme über der IR-Wellenzahl für Cluster der Größenbereiche $N = 20, 22, 30 - 39$ und $40 - 49$.

Es ist leicht möglich, die voreingestellten Auswertungsparameter in der Kopfzeile der Funktion **Eingabe()** anzupassen, sodass diese nicht bei jeder Nutzung erneut eingegeben werden müssen. Unter *Windows* besteht ferner die Möglichkeit, eine vorbereitete Skriptdatei in das Verzeichnis mit den Messdaten zu kopieren und dort auszuführen. Vorteil dieser Vorgehensweise ist, dass eine Kopie des Skriptes in der die für die Auswertung

verwendeten Form in diesem Verzeichnis verbleiben kann und eine lückenlose Dokumentation der Datenverarbeitung sichergestellt wird. Diese Arbeitsweise wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit gewählt.

5.2.2. Funktionsweise des Algorithmus

In Abbildung 5.1 ist die Arbeitsweise des Auswertungsskriptes als Programmablaufplan dargestellt. Der vollständige, kommentierte Quelltext ist in Anhang E wiedergegeben.

Nach Ausführung des Skriptes wird zunächst die Funktion **Eingabe()** aufgerufen, die zur optionalen Eingabe von 'Hilfe', 'Stop' oder einer Kommandozeile auffordert, die einige der in Abschnitt 5.2.1 beschriebenen Befehle enthält. Daraufhin wird versucht, die Anwendereingabe aufzulösen. Parameter, die erkannt werden, werden den entsprechenden Variablen als Werte zugewiesen. Wurde ein Parameter nicht gesetzt oder nicht erkannt oder konnte die Eingabe aufgrund falscher Syntax nicht verarbeitet werden, kommen die in der Kopfzeile der Funktion **Eingabe()** vorgegebenen Werte zum Einsatz.

Nach Anpassung der Variablenwerte, unter denen sich auch die Angaben über Speicherort, Dateipräfix und Laufnummern der auszuwertenden Dateien befinden, werden diese Parameter an die Funktion **lade_daten()** übergeben. Diese iteriert über die eingegebenen Laufnummern, konkateniert dabei jeweils Dateipfad, Präfix und die fortlaufende Nummer zu einem *String* und versucht, die betreffende 887-Datei zu öffnen. Ist die 887-Datei vorhanden, werden daraus die Metadaten ausgelesen. Kann sie nicht geöffnet werden, geht die Funktion zur nächsten Laufnummer über.

Liegt die 887-Datei vor, wird ebenfalls versucht, die gleichnamige asc-Datei zu öffnen. Bei Erfolg wird deren Inhalt zeilenweise eingelesen und in einem *NumPy-Array* abgelegt. Dieser Datentyp ermöglicht die effiziente Handhabung großer Datenmengen unter *Python*.

Falls auch die zugehörige asc-Datei gefunden wurde, werden die aus der 887-Datei extrahierten Metadaten an entsprechende Listen angehängt, andernfalls werden sie unter Ausgabe eines Hinweises verworfen. Somit ist sichergestellt, dass trotz eventueller Fehler beim Löschen oder Verschieben von Dateien eine richtige Zuordnung von Messdaten und Metadaten erfolgt.

Im nächsten Schritt wird die Funktion **ermittle_Parameter()** aufgerufen. Diese stellt für die folgende Auswertung die Kanalnummern von $t'_{\text{Anfang}, N}$, $t'_{\text{Ende}, N}$ und $t'_{\text{Peak}, N}$ sowie die Regressionsparameter t'_0 , c' und b der Ausgleichskurve bereit. Wurde das Skript bereits einmal in dem Verzeichnis ausgeführt, in dem es gespeichert ist, sind diese Werte bereits in Form von Textdateien namens *Peakstarts.txt*, *Peakends.txt*, *Peaks.txt* und *Fitparameter.txt* hinterlegt. Falls jede dieser Dateien vorliegt, wird deren Inhalt ausgelesen. Der Inhalt der ersten drei Dateien wird in Listen mit gleichem Namen gespeichert, die Werte der Regressionsparameter werden den Variablen t_0 , c und b zugewiesen. Diese Informationen werden an die Funktion **Eingabe()** zurückgegeben.

Sofern eine der vier Dateien nicht vorliegt oder die Eingabe **--findePeaks** erfolgt ist, werden die Parameter neu ermittelt. Hierzu wird aus der Funktion **ermittle_Parameter()** die Funktion **suche_clusterpeaks()** aufgerufen.

Die Funktion **suche_clusterpeaks()** koordiniert die Auswertungsschritte zur Ermittlung der Positionen von Maxima ($t'_{\text{Peak}, N}$) und Grenzen ($t'_{\text{Anfang}, N}$, $t'_{\text{Ende}, N}$) der Massen-

signale sowie der Regressionsparameter:

- Die Erzeugung eines *NumPy-Arrays*, das die Summe aller Histogramme der Messreihe enthält, um für die Bestimmung der Peakpositionen eine maximale Signalstärke zu erreichen durch Aufruf der Funktion **addiere__massenspektren()**.
- Eine zweimalige Glättung des eben erzeugten *Arrays*, die durch zweimaligen Aufruf der Funktion **moving__average()** erreicht wird. Hierdurch wird das statistische Rauschen soweit minimiert, dass die Positionen der Massensignale zuverlässig ermittelt werden können.
- Das Auffinden der Peakmaxima $t'_{\text{Peak}, N}$ sowie deren Grenzen ($t'_{\text{Anfang}, N}$ und $t'_{\text{Ende}, N}$) in einem möglichst weiten Größenbereich durch Aufruf der Funktion **finde__maxima()**
- Die Bestimmung der Regressionsparameter aus zwei von der Funktion **finde__maxima()** erzeugten Listen mit den Peakpositionen $t'_{\text{Peak}, N}$ und den zugehörigen Konstituentenzahlen $N(\text{H}_2\text{O})$ durch Aufruf der Funktion **bestimme__Fitparameter()**
- Erzeugung zweier Auftragungen zur Visualisierung der Ergebnisse aus den letzten Schritten. Erstere zeigt ein durch Addition der Histogramme aller in die Auswertung eingeflossenen Einzelmessungen erzeugtes Histogramm mitsamt der aufgefundenen Peaks sowie deren Grenzen in Form vertikaler Geraden. Letztere zeigt eine Auftragung der Clustergröße $N(\text{H}_2\text{O})$ über den Kanalnummern $t'_{\text{Peak}, N}$ der Peaks mitsamt der durch **bestimme__Fitparameter()** ermittelten Regressionskurve. Diese erlaubt die sofortige Feststellung eventueller fehlerhaft bestimmter Peakpositionen.
- Ablegen der Werte in Dateien namens *Peakstarts.txt*, *Peakends.txt*, *Peaks.txt* und *Fitparameter.txt*, um diese bei einem erneuten Programmaufruf nutzen zu können.

Die Funktion **finde__maxima()** übernimmt die Bestimmung der Peakpositionen sowie der Grenzen der Massensignale. Der hierfür verwendete Algorithmus wurde so gewählt, dass er die bei dem vorliegenden apparativen Aufbau und in dem durchgeführten Experiment auftretenden spezifischen Schwierigkeiten durch Ausnutzung der sich in diesem speziellen Fall bietender Vorteile überwindet. Folgende Eigenschaften der erhobenen Messdaten wurden bei der Entwicklung in Betracht gezogen:

Die Signale sind mit denen von Reaktionsprodukten mehrfach dotierter Cluster assoziiert, mit denen sie sich meist derart überschneiden, dass diese nur noch als Schultern der Hauptsignale erkennbar sind (vgl. Abb. 5.2, Teil b). Hier soll eine bestmögliche Trennung unter gleichzeitiger Minimierung der hierbei verworfenen Signalintensität erreicht werden.

Die Auflösung des Massenspektrometers ist limitiert, sodass im Größenbereich um $N(\text{H}_2\text{O}) = 50$ auch die Massensignale beginnen, sich zu überschneiden. Folge ist eine kontinuierliche Anhebung der observablen Grundlinie, die sich der gleichzeitig abnehmenden Signalamplitude annähert (siehe Abb. 5.2, Teil a). Im gleichen Zuge nimmt das Signal-Rausch-Verhältnis in diesem Bereich des Histogramms ab, sodass die Bestimmung der Peakpositionen $t'_{\text{Peak}, N}$ ungenau wird (siehe Abb. 5.2, Teil c). Dennoch sollten diese

Abbildung 5.2.: Exemplarische Clustergrößenverteilung. Das Histogramm wurde durch Bildung der Summe über 110 Messungen erzeugt, die je 2000 UV-Laserpulse umfassten. Auftragung a) zeigt die vollständige Verteilung, Auftragung b) zeigt den Größenbereich $N(\text{H}_2\text{O}) = 27 - 57$, Auftragung c) zeigt den Größenbereich $N(\text{H}_2\text{O}) = 128 - 169$. Die vertikalen Linien stellen die durch den Algorithmus ermittelten Integrationsgrenzen t'_{Anfang} (schwarz) und t'_{Ende} (grün) sowie die Signalmaxima t'_{Peak} (rot) dar. In Teil c) sind die schwarzen Linien größtenteils durch grüne Linien überdeckt, da die Positionen von t'_{Anfang} (schwarz) und t'_{Ende} hier weitgehend zusammenfallen. Messung vom 22.08.2017; $p(\text{Ne}) = 2, 3 \text{ bar}$, $T_{\text{Reservoir}} = 100^\circ\text{C}$, $T_{\text{Düse}} = 110^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{UV}} = 385 \text{ nm}$

in einem möglichst weiten Größenbereich bestimmt werden, um die Genauigkeit der Regressionskurve zu maximieren, die zur Ermittlung der Signalpositionen größerer Cluster mit $N > N_{\text{max}}$ herangezogen wird.

Wichtig ist in diesem Zuge das Auffinden einer Kombination von Kriterien, anhand derer zuverlässig entschieden werden kann, ob ein Triple von neu aufgefundenen Kanalnummern $t'_{\text{Anfang}, N}$, $t'_{\text{Peak}, N}$ und $t'_{\text{Ende}, N}$ ein Massensignal beschreibt, das sich physikalisch sinnvoll in die Größenverteilung einordnet, um die Auswertung nicht durch falsch bestimmte Signalpositionen zu verfälschen.

Vorteilhaft ist hierbei, dass die Positionen t' der Massensignale zueinander in einer Beziehung stehen und sich zudem zwischen den einzelnen Messreihen nur geringfügig ändern. Es gilt näherungsweise Gleichung 5.1, wobei die Abstände zwischen den Signalmaxima mit steigender Clustergröße abnehmen:

$$t'_{N+1} - t'_N \approx t'_N - t'_{N-1} \quad (5.1)$$

Die auftretenden Positionsänderungen sind durch Temperaturschwankungen der elektronischen Bauteile und daraus folgende minimale Variationen in den eingestellten Verzögerungszeiten zu erklären, da die Kapazitäten der verbauten Kondensatoren sich geringfügig ändern. Eine erneute Bestimmung der Integrationsgrenzen ist daher bei der Auswertung jeder Messreihe sinnvoll.

Als praktikabel erwies sich ein Algorithmus, der beginnend bei dem Massensignal der kleinsten im Massenspektrum beobachteten Clustergröße ($N = 4$) die Positionen der Signalgrenzen und Maxima bestimmt und iterativ unter Inkrementierung der Konstituentenzahl $N(\text{H}_2\text{O})$ jeweils zum Signal der nächsthöheren Clustergröße fortschreitet. Die im Zuge der Positionsbestimmung der zuletzt aufgefundenen Signale gewonnenen Informationen über die Höhe der Grundlinie, die zu erwartende Amplitude sowie über den Bereich, in dem die Positionen von Maximum und Grenzen des folgenden Massensignals zu erwarten sind, werden bei dessen Untersuchung ausgenutzt. Diese Iteration findet innerhalb der Funktion **finde_maxima()** statt.

Darüber hinaus prüft diese Funktion die ermittelten Positionen auf deren Plausibilität und beendet die Suche nach den Maxima weiterer Clustergrößen, sofern die Signale nicht mehr ausreichend separiert sind.

Zunächst werden ausgehend von einer in der Variablen *Startkanal* vorgegebenen Kanalnummer t'_{Start} die Position $t'_{\text{Peak}, N=4}$ und die Signalhöhe $h_{\text{Peak}, N=4}$ des ersten Massensignals der Größenverteilung bestimmt. Dessen Maximum wird im Bereich von 99 Kanälen oberhalb von t'_{Start} erwartet. Der Wert der Variablen *Startkanal* zu Beginn des Programmablaufs ist dem derzeitigen Aufbau entsprechend auf die Kanalnummer $t' = 6700$ festgelegt.

Im folgenden Schritt wird die niedrigste Zählrate h aus 100 Kanälen vor dem Kanal $t'_{\text{Peak}, N=4}$ als Höhe der Basislinie h_{Basis} angenommen. Ferner wird angenommen, dass die Höhe des nächsten Maximums in jedem Fall einen zwischen diesen beiden Werten liegenden Schwellenwert $h_{\text{Schwelle, Start}}$ überschreitet, der sich nach Gleichung 5.2 berechnet:

$$h_{\text{Schwelle, Start}} = h_{\text{Basis}} + (h_{\text{Peak}, N} - h_{\text{Basis}}) \cdot P_{\text{Schwelle, Start}} \quad (5.2)$$

Der Wert $P_{\text{Schwelle, Start}}$ ist der Variablen *schwelle_startkanal* zugewiesen und auf den Betrag von 0,5 festgelegt. Somit entspricht der Wert von $h_{\text{Schwelle, Start}}$ dem von diesen beiden Werten gebildeten Mittelwert, d. h. der halben Peakhöhe oberhalb der Basislinie. Dieser Wert wird der Variablen *schwellenwert* zugewiesen.

Die Breite der Massensignale variiert im Bereich zwischen 80 und 150 Kanalnummern. Als *Peakanfang* ($t'_{\text{Anfang}, N}$) wird der Kanal mit der niedrigsten Nummer bezeichnet, der dem Signal der Clustergröße N zugeordnet wird. Um diesen Punkt zu ermitteln, wird aus der Funktion **finde_maxima()** heraus die Funktion **bestimme_Peakanfang()** aufgerufen. Diese bestimmt die Kanalnummer $t'_{\text{Anfang}, N}$ in drei Schritten: Im ersten Schritt wird die Kanalnummer t' ausgehend von t'_{Start} dekrementiert, bis die Zählrate $h_{t'}$ den Wert von $h_{\text{Schwelle, Start}}$ unterschreitet und die aufsteigende Flanke des Peaks erreicht ist. Im zweiten Schritt wird t' weiter dekrementiert, bis die Steigung der aufsteigenden Flanke abnimmt und deren Wendepunkt unterschritten ist. Im dritten Schritt wird der Kanal mit der niedrigsten Zählrate aus den 30 Kanälen unterhalb dieses Punktes als $t'_{\text{Anfang}, N}$ festgelegt und dessen Nummer an die Funktion **finde_maxima()** zurückgegeben.

Nach der Bestimmung des Peakanfangs wird als *Peakende* ($t'_{\text{Ende}, N}$) der Kanal mit der höchsten Nummer ermittelt, die dem Peak der Clustergröße N zugeordnet wird. Hierfür wird aus der Funktion **finde_maxima()** heraus die rekursive Funktion **bestimme_Peakende()** aufgerufen. Diese iteriert in aufsteigender Reihenfolge über die Kanäle des Histogramms, bis die vorgefundene Zählrate den Schwellenwert $h_{\text{Schwelle, Ende}}$ von 15% der Peakhöhe oberhalb der Basislinie unterschreitet. Dieser Wert berechnet sich nach Gleichung 5.3. Der Wert von $P_{\text{Schwelle, Ende}}$ wird in der Variablen *schwelle_peakende* abgelegt und ist zu Beginn des Programmdurchlaufs auf den Wert 0,15 eingestellt:

$$h_{\text{Schwelle, Ende}} = h_{\text{Anfang, } N} + (h_{\text{Peak, } N} - h_{\text{Anfang, } N}) \cdot P_{\text{Schwelle, Ende}} \quad (5.3)$$

Der Betrag $h_{\text{Schwelle, Ende}}$ wird nicht explizit in einer Variablen abgelegt. Anfangs- und Endpunkt dieser Iteration ($t'_{\text{Anfangspunkt}}$ und t'_{Endpunkt}) werden in Abhängigkeit von der Anzahl bisher aufgefundener Clusterpeaks gewählt:

Fall 1: Falls bisher nur die Position eines einzigen Massensignals ($t'_{\text{Peak, } N=4}$) ermittelt wurde, wird als Anfangspunkt das Maximum dieses Signals gewählt und der Bereich innerhalb von 119 Kanälen oberhalb dieses Punktes untersucht.

Fall 2: Falls bereits die Positionen von zwei oder mehr Signalen bestimmt wurden, ist es möglich, aus den letzten beiden Positionen den Bereich zu extrapolieren, in dem das Ende des nächsten Signals zu erwarten ist, und so den Suchbereich einzuschränken. In diesem Fall wird zunächst jeweils der Mittelwert von Peakanfang und Peakende der beiden zuletzt gefundenen Signale gebildet und deren Differenz ermittelt. Die Differenz dieser beiden Signalmittelpunkte wird auf den arithmetischen Signalmittelpunkt des zuletzt gefundenen Signals addiert:

$$\bar{t}'_{N-2} = \frac{t'_{\text{Anfang, } N-2} + t'_{\text{Ende, } N-2}}{2} \quad (5.4)$$

$$\bar{t}'_{N-1} = \frac{t'_{\text{Anfang, } N-1} + t'_{\text{Ende, } N-1}}{2} \quad (5.5)$$

$$\Delta \bar{t}'_{N-2, N-1} = \bar{t}'_{N-1} - \bar{t}'_{N-2} \quad (5.6)$$

$$t'_{\text{Anfangspunkt}} = \bar{t}'_{N-1} + \Delta \bar{t}'_{N-2, N-1} \quad (5.7)$$

Dieser Wert wird als Anfangspunkt des Suchbereichs festgelegt. Der Endpunkt wird bestimmt, indem die Differenz der Signalmittelpunkte mit dem Faktor 1,1 multipliziert und auf die Position des arithmetischen Mittelpunktes des zuletzt gefundenen Signals addiert wird:

$$t'_{\text{Endpunkt}} = \bar{t}'_{N-1} + \Delta \bar{t}'_{N-2, N-1} \cdot 1,1 \quad (5.8)$$

Wird der Wert von $h_{\text{Schwelle, Ende}}$ innerhalb dieser Grenzen nicht unterschritten, so wird der Faktor $P_{\text{Schwelle, Ende}}$ im Fall 1 um den Betrag von 0,1 bzw. im Fall 2 um den Betrag von 0,05 erhöht und die Funktion **bestimme_Peakende()** aus sich selbst heraus aufge-

rufen, um mit dem modifizierten Schwellenwert abermals die Suche nach dem Peakende zu beginnen. Die Anzahl der rekursiven Funktionsaufrufe wird überwacht. Falls die Rekursionstiefe den willkürlich festgesetzten Wert von 14 Aufrufen überschreiten sollte, würde eine Fehlermeldung ausgegeben und das Programm nach Betätigung der Eingabetaste beendet, um einem Absturz vorzubeugen. Als Ergebnis der Suche innerhalb der Funktion **bestimme_Peakende()** wird eine Kanalnummer an die Funktion **finde_maxima()** zurückgegeben, die geringfügig niedriger ist, als das Ende der absteigenden Signalfanke. Die endgültige Bestimmung von $t'_{\text{Ende}, N}$ erfolgt innerhalb von **finde_maxima()** durch Auffinden des Kanals mit der niedrigsten Zählrate aus 19 Kanälen nach dem von **bestimme_Peakende()** zurückgelieferten Wert.

Um festzustellen, ob die Signalqualität für die Bestimmung der Integrationsgrenzen ausreichend war, werden die Werte des zuletzt bestimmten Massensignals auf ihre Plausibilität geprüft. Zunächst wird der arithmetische Mittelpunkt des Signals bestimmt und dessen Abstand zum arithmetischen Mittelpunkt des vorherigen Signals berechnet:

$$\bar{t}'_N = \frac{t'_{\text{Anfang}, N} + t'_{\text{Ende}, N}}{2} \quad (5.9)$$

$$\Delta \bar{t}'_{N, N-1} = \bar{t}'_N - \bar{t}'_{N-1} \quad (5.10)$$

Weiterhin wird der Quotient aus den Differenzen der arithmetischen Mittelpunkte der drei zuletzt aufgefundenen Massensignale gebildet:

$$Q_N = \frac{\Delta \bar{t}'_{N, N-1}}{\Delta \bar{t}'_{N-1, N-2}} \quad (5.11)$$

Im nächsten Schritt wird eine Reihe von Bedingungen geprüft, um festzustellen, ob die ermittelten Positionen von $t'_{\text{Anfang}, N}$, $t'_{\text{Peak}, N}$ und $t'_{\text{Ende}, N}$ ein Signal beschreiben, das sich physikalisch sinnvoll in die Größenverteilung einordnen lässt:

$$t'_{\text{Ende}, N} - t'_{\text{Anfang}, N} > \Delta t'_{\text{min}} \quad (5.12)$$

$$t'_{\text{Ende}, N} - t'_{\text{Anfang}, N} < \Delta t'_{\text{max}} \quad (5.13)$$

$$t'_{\text{Anfang}, N} < t'_{\text{Peak}, N} < t'_{\text{Ende}, N} \quad (5.14)$$

$$Q_{\text{min}} < Q_N < Q_{\text{max}} \quad (5.15)$$

Die Grenzwerte $Q_{\text{min}} = 0,58$ und $Q_{\text{max}} = 1,61$ sind das Resultat einer empirischen Optimierung des Algorithmus anhand einer großen Anzahl von Messreihen. Treffen all diese Bedingungen zu, wird das soeben gefundene Signal als korrekt erkannt angenommen und die zuletzt bestimmten Werte von $t'_{\text{Anfang}, N}$, $t'_{\text{Peak}, N}$ und $t'_{\text{Ende}, N}$ sowie die Konstituentenzahl N (H_2O) werden an entsprechende Listen namens *Peakstarts*, *Peaks*, *Peakends* und *nWasser* angehängt. Andernfalls wird die Suche nach weiteren Massensignalen eingestellt und die oben beschriebenen Listen namens *Peakstarts*, *Peaks*, *Peakends* und *nWasser* werden in *NumPy-Arrays* umgewandelt und an die Funktion **suche_clusterpeaks()** zurückgegeben.

Um die Suche nach weiteren Signalen fortzusetzen, wird der Wert von t'_{Start} in der Variablen *Startkanal* geändert, sodass von dieser Position aus die Grenzen des nächsten Massensignals ermittelt werden können. Hierfür wird aus der Funktion **finde_maxima()** die ebenfalls rekursive Funktion **bestimme_startkanal()** aufgerufen. Diese führt wiederum eine aufsteigende Iteration über die Kanäle des Histogramms durch, bis die Zählrate h eines Kanals den Wert von $h_{\text{Schwelle, Start}}$ überschreitet. Der Anfangspunkt dieser Iteration liegt in jedem Fall fünf Kanäle oberhalb des Endpunktes des letzten Signals. Der Endpunkt dieser Iteration wird wiederum abhängig von der Anzahl bereits bestimmter Massenpeaks gewählt:

Fall 1: Falls bisher nur die Position eines einzigen Massenpeaks bestimmt wurde, wird der gesamte Bereich des Histogramms untersucht, da noch keine Aussage über die Position des nächsten Signals getroffen werden kann.

Fall 2: Falls bereits die Positionen von zwei oder mehr Signalen bestimmt wurden, wird der Endpunkt der Suche nach dem neuen Startkanal t'_{Start} gemäß Gleichung 5.16 festgelegt, da das Maximum des folgenden Massensignals $t'_{\text{Peak, } N+1}$ im Bereich unterhalb dieses Kanals zu erwarten ist:

$$t'_{\text{Endpunkt}} = \bar{t}'_N + \Delta \bar{t}'_{N-1, N} \quad (5.16)$$

Wird im Fall 1 kein zweites Signalmaximum gefunden, gibt das Programm eine Fehlermeldung aus. In diesem Fall muss entweder der Parameter t'_{Start} oder der Parameter $P_{\text{Schwelle, Start}}$ angepasst werden, der den Bruchteil des Signalmaximums oberhalb der Grundlinie angibt, den die Zählrate des nächsten Signals überschreiten muss, um als solches erkannt zu werden. Dieser Fall ist aufgrund der hohen Signalstärke im Größenbereich um $N = 5$ rein hypothetischer Natur. Ein Wechsel des untersuchten Clustersystems würde hingegen eine Änderung dieser Parameter erforderlich machen.

Im Fall 2 wird der Wert von $h_{\text{Schwelle, Start}}$ in der Variablen *schwellenwert* gemäß Gleichung 5.17 vermindert und die Funktion **bestimme_startkanal()** rekursiv aufgerufen, um die Suche nach dem folgenden Massensignal mit dem veränderten Schwellenwert erneut durchzuführen.

$$h_{\text{Schwelle, Start}} = h_{\text{Basis}} + (h_{\text{Schwelle, Start}} - h_{\text{Basis}}) \cdot 0,9 \quad (5.17)$$

Dieser Fall tritt aufgrund der mit zunehmender Clustergröße abnehmenden Signalqualität regelmäßig ein. Die maximale Rekursionstiefe wird wiederum begrenzt und willkürlich auf den Wert 14 festgesetzt, um einem Absturz des Programms vorzubeugen.

Die physikalische Plausibilität der neu aufgefundenen Position $t'_{\text{Start, } N+1}$ wird gemäß Gleichung 5.18 geprüft. Trifft auch diese Bedingung zu, wird die Konstituentenzahl um den Betrag von 1 inkrementiert und im Rahmen eines weiteren Schleifendurchlaufs wird versucht, die Grenzen des im Bereich um $t'_{\text{Start, } N+1}$ vermuteten Massensignals zu ermitteln.

$$\frac{t'_{\text{Start, } N+1} - \bar{t}'_N}{\bar{t}'_N - \bar{t}'_{N-1}} < 2 \quad (5.18)$$

Falls eine der in Gleichungen 5.12, 5.13, 5.14, 5.15 und 5.18 angegebenen Bedingungen nicht zutrifft, wird die Suche nach weiteren Massensignalen eingestellt und die

oben beschriebenen Listen namens *Peakstarts*, *Peaks*, *Peakends* und *nWasser* werden in *NumPy Arrays* umgewandelt und an die Funktion **suche_clusterpeaks()** zurückgegeben. Diese übergibt die *Arrays* namens *Peaks* und *nWasser* an die Funktion **bestimme_Fitparameter()**, um die Parameter der Regressionsfunktion (Gleichung 5.19) zu bestimmen, die in der Funktion **Fitkurve()** definiert ist und eine Erweiterung von Gleichung 3.31 um einen dritten Regressionsparameter b darstellt:

$$N(\text{H}_2\text{O}) = \frac{\frac{(t' - t'_0)^2}{c'} - M_{\text{Dotand}}}{M_{\text{Analyt}}} + b \quad (5.19)$$

Das Kürzel M_{Analyt} bezeichnet hier die molare Masse des Analyten (im vorliegenden Falle Wasser); M_{Dotand} bezeichnet die molare Masse des Dotanden (hier: Natrium); die Angabe erfolgt jeweils in g mol^{-1} .

Schließlich werden die ermittelten Werte in Dateien namens *Peakstarts.txt*, *Peakends.txt*, *Peaks.txt* und *Fitparameter.txt* gespeichert, um bei einem erneuten Programmstart auf diese zurückgreifen zu können.

Sofern die oben beschriebenen Auswertungsschritte durchgeführt wurden, werden deren Ergebnisse in Form zweier Auftragungen graphisch dargestellt: Eine der Darstellung in Abbildung 5.2 entsprechende Auftragung zeigt die Summe über alle in die Auswertung einbezogenen Histogramme. Die ermittelten Positionen von $t'_{\text{Anfang}, N}$, $t'_{\text{Ende}, N}$ sowie $t'_{\text{Peak}, N}$ sind für alle erkannten Massensignale der Clustergrößen N durch unterschiedlich eingefärbte, vertikale Linien markiert.

Ein zweites Diagramm entsprechend Abbildung 5.3 stellt eine Auftragung der Konstituentenzahl $N(\text{H}_2\text{O})$ aller erkannten Massensignale über der zugehörigen Kanalnummer $t'_{\text{Peak}, N}$ der auf deren Basis berechneten Regressionskurve gegenüber. Diese ermöglicht auf einen Blick, eventuell fehlerhaft bestimmte Signalmaxima zu erkennen. Eine korrekt durchgeführte Auswertung ist daran erkennbar, dass sämtliche Positionen aufgefundenen Signalmaxima auf der Regressionskurve liegen. Im Falle einer fehlerhaften Auswertung wäre eine Streuung der zugehörigen Punkte um den Graphen der Regressionskurve im oberen Clustergrößenbereich zu beobachten. Sollte diese Auftragung Punkte enthalten, die nicht auf der Regressionskurve liegen, müssten die in Gleichungen 5.12, 5.13, 5.14, 5.15 und 5.18 angegebenen Bedingungen zur Evaluierung der gefundenen Massensignale enger gefasst werden, indem deren Parameter geändert werden. Die in diesen Bedingungen enthaltenen Parameter sind jedoch bewusst eng gefasst, um diesen Fall möglichst auszuschließen. Sämtliche in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse wurden unter Verwendung des gleichen Satzes von Parametern erhalten.

Die *NumPy-Arrays* namens *Peakstarts*, *Peaks*, *Peakends* und *nWasser* sowie die Variablen t_0 , c und b werden an die Funktion **ermittle_Parameter()** und von dieser an die Funktion **Eingabe()** zurückgegeben, von der die Funktion **Auswertung()** aufgerufen wird. Diese ermittelt aus den Anwendereingaben die auszuwertenden Clustergrößen und koordiniert entsprechend dieser Vorgaben die Integration der Zählraten zwischen den vorgegebenen Bereichsgrenzen.

Die Summation der Zählraten selbst wird innerhalb der Funktion **integriere_groessenbereich()** vorgenommen, die als Argumente unter anderem die Konstituentenzahlen $N(\text{H}_2\text{O})$ des kleinsten sowie des größten Clusters im auszuwertenden Bereich des Massenspektrums erhält. Sie liefert die Summen $\Sigma_{\text{IR}+\text{UV}}$, Σ_{UV} sowie die Werte von $t'_{\text{Anfang}, N}$ und $t'_{\text{Ende}, N}$ des integrierten Bereiches zurück. Im Falle einer auszuwertenden

Abbildung 5.3.: Ausgabe der Auswertungssoftware: Auftragung der Konstituentenzahl $N(\text{H}_2\text{O})$ über der zugehörigen Kanalnummer $t'_{\text{Peak}, N}$. Gefundene Signalmaxima sind in Form blauer Punkte dargestellt, die Regressionskurve liegt als rote Linie darüber. Weiterhin werden automatisch deren Formel sowie die Regressionsparameter im Diagramm angegeben. (Messdaten vom 22.08.2017)

Einzelgröße sind die beiden an die Funktion **integriere_groessenbereich()** übergebenen Konstituentenzahlen identisch. Die Integrationsgrenzen $t'_{\text{Anfang}, N}$ und $t'_{\text{Ende}, N}$ werden aus den Arrays *Peakstarts*, und *Peakends* ausgelesen. Die Übergabe einer einzelnen Clustergröße N zur Auswertung an die Funktion **integriere_groessenbereich()** erfolgt allerdings nur für N im Bereich $N_{\min} \leq N \leq N_{\max}$.

Bei der Bündelung mehrerer Einzelgrößen zu einem gemeinsamen Spektrum für einen Größenbereich wird zu jeder Einzelgröße N die Summe der Zählraten über den zwischen den Kanälen $t'_{\text{Anfang}, N}$ und $t'_{\text{Ende}, N}$ liegenden Bereich des Histogramms gebildet, sofern deren Signalgrenzen zuvor ermittelt werden konnten. Die Summation dieser Werte liefert die Signalintensitäten Σ_{UV} und $\Sigma_{\text{IR+UV}}$ des auszuwertenden Größenbereiches. Im Größenbereich $N > N_{\max}$ geht die Funktion **integriere_groessenbereich()** dazu über, das Ende bzw. Anfang und Ende des Integrationsbereiches durch Übergabe der Konstituentenzahl der betreffenden Clustergröße an die Funktion **berechne_kanalnummer()** vorzunehmen, die anhand der Regressionsgleichung 5.19 die Kanalnummer $t'_{\text{Peak}, N}$ des zugehörigen Signalmaximums zurückgibt. Diese Werte werden dann als Integrationsgrenzen verwendet. Umfasst ein Auswertungsbereich die größte erkannte Einzelgröße $N_{\max}$, werden bis zu diesem Punkt ausschließlich die Bereiche innerhalb der Signalgrenzen in die Auswertung einbezogen. Oberhalb von $N_{\max}$ werden die Kanäle von t'_{Ende} der Clustergröße $N_{\max}$

bis zum Punkt t'_{Peak} der höchsten Clustergröße im aktuell betrachteten Größenbereich integriert. In dieser Weise werden sowohl die Signalstärken ohne IR-Anregung $\Sigma_{\text{UV},N}$ als auch die Signalstärken bei kombinierter UV- und IR-Anregung $\Sigma_{\text{IR+UV},N}$ ermittelt. Die Signalzunahme I_N wird durch Bildung des Quotienten berechnet:

$$I_N = \frac{\Sigma_{\text{IR+UV},N}}{\Sigma_{\text{UV},N}} \quad (5.20)$$

$$I_{N, \text{normiert}} = \frac{(I_N - 1)}{E_{\text{IR}}} \quad (5.21)$$

Diese Werte werden gemeinsam mit den Metadaten in einem *Array* namens *Auswertung_aller_Parameter* zusammengestellt, das spaltenweise folgende Informationen enthält: Spalte 1: Dateiname; Spalte 2: ROI-Summe; Spalte 3: Starts; Spalte 4: p_{Gas} ; Spalte 5: U_{HV} ; Spalte 6: $\tilde{\nu}_{\text{IR}}$; Spalte 7: E_{IR} ; Spalte 8: λ_{UV} ; Spalte 9: E_{UV} ; Spalte 10: Δt ; Spalte 11: Startkanal (Anfang des Integrationsbereiches); Spalte 12: Endkanal (Ende des Integrationsbereiches); Spalte 13: Clustergröße bzw. Größen- oder Kanalbereich; Spalte 14: $\Sigma_{\text{UV},N}$; Spalte 15: $\Sigma_{\text{IR+UV},N}$; Spalte 16: I_N ; Spalte 17: $I_{N, \text{normiert}}$.

Zuletzt legt die Software das Ergebnis der Auswertung in Form zweier csv-Dateien in dem Verzeichnis ab, in dem auch die Skriptdatei selbst gespeichert ist. Die Datenwerte werden innerhalb dieser Dateien durch Semikola voneinander getrennt. Die beiden Dateien unterscheiden sich in Auswahl und Anordnung der Ergebnisse und sind jeweils für die weitere Auswertung mittels eines Tabellenkalkulationsprogramms im Hinblick auf unterschiedliche Fragestellungen optimiert:

Erstere wird unter dem Namen *Ausgabe_IR_<Präfix>* abgelegt und weist die Ergebnisse jeder Messung in je einer Zeile aus, in der Δt , die $\tilde{\nu}_{\text{IR}}$, E_{IR} sowie jeweils in einer Spalte die Signalzunahmen der ausgewerteten Einzelgrößen bzw. Größenbereiche eingetragen sind. Diese Datei enthält somit sämtliche zur Anfertigung von IR-Spektren notwendigen Informationen in einer für diesen Zweck optimierten Anordnung.

Letztere erhält den Namen *Ausgabe_<Präfix>*. Die Anordnung der Daten entspricht dem *Array Auswertung_aller_Parameter*. Diese Datei enthält neben den durch die Auswertungssoftware berechneten Werten der Signalintensitäten und -zunahmen auch spaltenweise sämtliche Metadaten, die aus den 887-Dateien ausgelesen wurden. Sie ermöglicht die Auswertung im Hinblick auf weitere Fragestellungen, die z. B. Signalstärke und -zunahme in Abhängigkeit von den übrigen Messparametern betreffen.

Falls die Eingabe eines *Plot*-Befehls erfolgt ist, wird eine entsprechende Auftragung angefertigt und ausgegeben. Die numerisch kodierte Angabe der auf den Achsen aufzutragenden Größen innerhalb des *Plot*-Befehls (vgl. Abschnitt 5.2.1) entspricht dabei der (bei 0 beginnenden) Indexnummer der Spalten im *Array Auswertung_aller_Parameter*.

6. Ergebnisse und Diskussion

Die Frage, wie viele Moleküle ein Wassercluster mindestens enthalten muss, um eine kristallartige Struktur auszubilden, wurde trotz ihrer Bedeutung (vgl. Kap. 1) bis heute nicht endgültig geklärt. In bisherigen Arbeiten konnte der fragliche Größenbereich zunehmend eingegrenzt werden. Als alleiniges Kriterium wurde hierbei das Erscheinen einer Bande um $\tilde{\nu}_{\text{IR}} \approx 3200 \text{ cm}^{-1}$ im IR-Spektrum herangezogen, die kristallartige von amorphen Strukturen unterscheidbar macht (vgl. Abschnitt 2.3.5). Die Festsetzung der beobachteten kritischen Clustergröße beruhte folglich auf einem Vergleich mit den IR-Spektren kleinerer Cluster im gleichen Experiment. Sie erfordert eine entsprechend deutliche Ausprägung der betreffenden Bande, da diese sicher von der in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen, größenabhängigen Rotverschiebung des Bandenmaximums amorpher Cluster unterschieden werden muss. Weiterhin ist davon auszugehen, dass die Kristallisation nicht in sämtlichen im Experiment vorliegenden Aggregaten stattfindet, in denen sie thermodynamisch möglich ist^[48]. Im Größenbereich knapp oberhalb von N^* sollten kristallartige Partikel daher nur einen kleinen Anteil der beobachteten Cluster dieser Größen darstellen das IR-Spektrum nur minimal verändern.

Es soll daher zunächst versucht werden, einen direkten Vergleich der fraglichen Spektralbereiche mutmaßlich kristallartiger Aggregate mit den entsprechenden Wellenzahlen garantiert amorpher Cluster gleicher Größe vorzunehmen. Unter der Prämisse, dass das Vorliegen kristallartiger Strukturen sich im IR-Spektrum durch die Ausbildung einer Bande um ca. 3200 cm^{-1} nachweisen lässt, sollte der Quotient aus der Signalzunahme bei dieser IR-Wellenzahl und dem um 3400 cm^{-1} verorteten Absorptionsmaximum amorpher Cluster abnehmen, sofern ein Teil der Cluster in der betreffenden Größenfraktion kristallisiert. Hierdurch wird die zeitaufwendige Aufnahme eines vollständigen IR-Spektrums zu diesem Zweck überflüssig. Stattdessen können die Vorteile des in Kapitel 4 beschriebenen, automatisierten Messmodus ausgenutzt werden, um durch eine hohe Signalstärke bei nur wenigen Messpunkten die statistisch bedingte Messunsicherheit zu minimieren.

Aus den Ausführungen in Abschnitt 3.2.3 ergibt sich, dass auch die freie OH-Streckschwingung als Indikator für kristallartige Strukturen infrage kommt, da ihre Position sensibel auf die Stärke der benachbarten Wasserstoffbrücken reagiert. Nachdem der Punkt, ab dem die Kristallisation unter den vorliegenden Expansionsbedingungen einsetzt, auf Basis des oben beschriebenen Kriteriums bestimmt worden ist, sollen daher im nächsten Schritt mit der Kristallisation verbundene Änderungen der freien OH-Bande untersucht werden. Zur Klärung der Frage, ob die gefundenen Änderungen auf bloßer Koinkidenz beruhen, oder ob stattdessen ein kausaler Zusammenhang vorliegt, werden die experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen parallel durchgeführter MD-Simulationen kooperierender, theoretisch ausgerichteter Gruppen verglichen.

Die in den Abschnitten 6.2 und 6.3 vorgestellten Ergebnisse waren in Teilen ebenfalls Bestandteil der Masterarbeit von *Daniel Becker*^[239], der die zugrundeliegenden Messungen gemeinsam mit dem Autor durchführte.

PARAMETER	NIEDRIGE KÜHLRATE	HOHE KÜHLRATE
Trärgas	Argon	Helium
p_0 [bar]	1.05 ± 0.05	$5,8 \pm 0.05$
$T_{\text{Düse}}$ [°C]	70	130
$T_{\text{Reservoir}}$ [°C]	70	120
$p_{\text{eq}}(\text{H}_2\text{O})$ [bar]	$\approx 0,3$	$\approx 2,0$
$X(\text{H}_2\text{O})$	$\approx 0,3$	$\approx 0,3$
λ_{UV} [nm]	385	385
E_{UV} [mJ]	$\approx 6,0$	$\approx 6,0$
E_{IR} (3420 nm) [mJ]	$\approx 10,5$	$\approx 10,5$
E_{IR} (3180 nm) [mJ]	$\approx 9,7$	$\approx 9,7$

Tabelle 6.1.: Experimentelle Parameter zur Erzeugung hoher bzw. niedriger Kühlraten

6.1. Wahl und Beschreibung der Expansionsbedingungen

Die Gesamtschau der bisherigen Arbeiten zeigt, dass die experimentell bestimmte kritische Clustergröße stark von den Versuchsbedingungen abhängt^[41,48,59]. Da der hohe Laplace-Druck im Inneren kleiner Cluster zu einer Absenkung der homogenen Nukleationstemperatur führt (vgl. Abschnitt 2.2.1), stellt sich zunächst die Frage, ob ein Zusammenhang mit der im Experiment erreichbaren Endtemperatur der erzeugten Cluster besteht. Dies gilt insbesondere für Studien, in denen freie Überschallexpansionen zur Clustererzeugung angewandt wurden, da eine akkurate Bestimmung der Endtemperatur hier große Schwierigkeiten bereitet. Der Phasenübergang sollte in den kleinsten Clustern bei Temperaturen knapp unterhalb von 200 K (und damit ca. 30 K unterhalb von T_{H}) eintreten (vgl. Abschnitt 2.3.3)^[75]. Diese Temperatur wird im vorliegenden Experiment höchstwahrscheinlich unterschritten. *Buck et al.* zeigten, dass eine Erhöhung des Trärgasdrucks die Nukleation in den kleineren Clustern unterdrückt, obwohl die Endtemperatur hierdurch verringert wird (im beschriebenen Fall von ca. 70 K auf ca. 50 K)^[48]. Die Tatsache, dass trotz dieser Erhöhung der thermodynamischen Triebkraft die Phasenänderung in kleineren Clustern nicht mehr beobachtet werden konnte, deutet auf den Einfluss eines kinetischen Faktors hin: Die Erhöhung des Stagnationsdruckes bewirkt neben der Absenkung der Endtemperatur eine Steigerung der Strahlgeschwindigkeit und der Kühlrate im gesamten durchlaufenen Temperaturbereich (vgl. Abschnitt 3.1.5). Nach heutigem Kenntnisstand stellt die Ausbildung eines kritischen Nukleus ein stochastisches Ereignis dar, dessen Wahrscheinlichkeit sowohl mit der Anzahl der im Cluster enthaltenen Wassermoleküle als auch mit der Länge des hierfür zur Verfügung stehenden Zeitfensters abnimmt^[9,75] (siehe auch Abschnitt 2.3.3). Letztere ergibt sich aus der Geschwindigkeit, mit der ein Aggregat das Temperaturintervall durchläuft, in dem die Phasenänderung einerseits thermodynamisch begünstigt und andererseits kinetisch möglich ist.

Die exakte Bezifferung der in freien Überschallexpansionen erzielten Kühlraten erfordert einen hohen Rechenaufwand. *Gimelshein et al.* führten eine solche Rechnung für Bedingungen mit $X(\text{H}_2\text{O}) \approx 0,3$ und Neon als Trärgas durch^[59], dessen Atommasse zwischen den Massen von Helium und Argon liegt. Es ergaben sich Werte zwischen ca. 1 K ns^{-1} kurz nach Passage des Düsenhalses und $0,5 \text{ K ns}^{-1}$ bei $T \approx 200 \text{ K}$, sodass die Kühlraten in den vorliegenden Experimenten darüber bzw. darunter liegen dürften. Die

Abbildung 6.1.: Exemplarische Größenverteilungen nach alleiniger Photoionisation (blau) bzw. mit vorheriger IR-Anregung (rot); Teil a): Niedrige Kühlrate (Argon; $p(\text{Ar}) = 1,05 \pm 0,05 \text{ bar}$); Messung vom 01.11.2017; Teil b): Hohe Kühlrate (Helium; $p(\text{He}) = 5,80 \pm 0,05 \text{ bar}$); Messung vom 13.11.2017. Summe über jeweils 130 Einzelmessungen mit 1000 UV-Laserpulsen und identischen IR-Wellenzahlen.

unterschiedlichen Versuchsbedingungen sowie die resultierenden Größenverteilungen werden einander in Tab. 6.1 sowie in Abb. 6.1 gegenübergestellt. Eine Übersicht über die Versuchsbedingungen sämtlicher Messungen, denen die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse zugrunde liegen, findet sich in Anhang A.

6.1.1. Clustererzeugung unter optimalen Kristallisationsbedingungen

Um optimale Bedingungen für die Nukleation zu schaffen, sollte die Kühlrate der Cluster während der Passage des fraglichen Temperaturfensters zwischen 150 K und 200 K so niedrig wie möglich gehalten werden. Gleichzeitig war eine ausreichend niedrige Endtemperatur sicherzustellen, um die adsorbierten Natriumatome kinetisch zu stabilisieren. Weiterhin war ein hinreichend hoher Anteil von Wasser in der expandierten Gasmischung notwendig, um ein Messsignal von akzeptabler Intensität zu erhalten. Eine Verminderung der Kühlrate bei gleichzeitig niedriger Endtemperatur konnte durch den Einsatz von Argon als Trägergas erzielt werden, das aufgrund seiner hohen Atommasse eine niedrige Strömungsgeschwindigkeit gewährleistet (vgl. Kap. 3.1.5). Dies gilt umso mehr, da auch der Stagnationsdruck und die Reservoirtemperatur niedriger gewählt werden können. Ein Wert von $p_0 = 1,05 \pm 0,10 \text{ bar}$ genügte, um eine ausreichende Kühlung der gebildeten Aggregate zu gewährleisten und die kinetische Stabilisierung der Na-Atome auf den Clusteroberflächen sicherzustellen. So führt die Kollision mit einem Na-Atom bei einer Strahl-

Abbildung 6.2.: Exemplarische IR-Spektren natriumdotierter Wassercluster; Trägergas: Argon ($p_0 \approx 1,05$ bar); Aufgetragen ist die Mittelung über 20 Clustergrößen sowie drei Spektren, die zuvor einer zweifachen Dreiecksglättung der Gewichtung 25:50:25 unterzogen wurden. Die Normierung erfolgte auf das Gesamtintegral der gebundenen OH-Streckschwingung; Messungen vom 11.04., 12.04., sowie vom 18. und 19.04.2017; aufgenommen von *Christoph Dierking*. Die punktierten Linien entsprechen den in Abschnitt 6.2 verwendeten IR-Wellenzahlen. Auf Basis dieser Daten wurde die Größe von N^* auf $N \approx 90 \pm 10$ eingegrenzt^[61].

geschwindigkeit von maximal 1000 m s^{-1} zu einem Energieeintrag von ca. $1,92 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ ^[208]. Die Solvation setzt einen Energiebetrag von maximal $3,204 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ frei. Ein Cluster mit $N = 100$ ($C_V \approx 9,654 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ bei $C_V \approx 9,654 \cdot 10^{-2} \text{ J}$ pro Monomer^[273]) erwärmt sich hierdurch um maximal 35 K. Um einen ausreichend hohen Stoffmengenanteil gasförmigen Wassers (hier: $X(\text{H}_2\text{O}) \approx 0,3$) im expandierten Gasgemisch zu erreichen, genügte eine Reservoirtemperatur von 70°C (343 K).

Abbildung 6.2 zeigt eine Auswahl exemplarischer Spektren, die unter vergleichbaren Bedingungen aufgenommen wurden. Erkennbar ist die stetige Abnahme der Intensität im Bereich um $\tilde{\nu}_{\text{IR}} = 3300 - 3550 \text{ cm}^{-1}$. Die Spektren kleinerer Cluster ($\tilde{N} = 60$, $\tilde{N} = 70$) weisen im Bereich um $\tilde{\nu}_{\text{IR}} = 3200 \text{ cm}^{-1}$ kaum einen Unterschied auf. Ab $\tilde{N} = 90$ bildet sich in diesem Bereich eine Bande aus, die auf das Vorliegen kristallartiger Strukturen schließen lässt. Ein isosbestischer Punkt bei $\tilde{\nu}_{\text{IR}} \approx 3300 \text{ cm}^{-1}$ ist erkennbar.

Die Endtemperatur der erzeugten Cluster kann nicht exakt ermittelt werden. Eine konservative Schätzung ergibt einen Temperaturbereich zwischen 100 K und 150 K: *Gimelshein et al.* berechneten die Endtemperatur von Clustern, die mit Neon ($p_0 = 2,3$ bar) erzeugt wurden, auf ca. 100 K. Weiterhin zeigten sie, dass die Temperatur des Gasge-

Abbildung 6.3.: Gegenüberstellung exemplarischer Größenscheiben der komplementären Expansionsbedingungen; Paneel a): Argon (wie Abb. 6.2); Paneel b): Helium, Messung vom 03.09.2018. Aufgrund eines technischen Defekts konnte hier das Spektrum unterhalb von $\tilde{\nu}_{\text{IR}} = 3650 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen werden. Die erhobenen Daten waren jedoch für die beabsichtigte Auswertung hinreichend.

misches vor der Expansion nur geringen Einfluss auf die final erreichbaren Clustertemperaturen hat^[59]. Da der Argon-Druck in der vorliegenden Expansion unter dem Wert von 2,3 bar lag, kann dieser Temperaturwert mit einiger Vorsicht als Untergrenze der erreichbaren Temperatur angesetzt werden, wenngleich Argon unter vergleichbaren Expansionsbedingungen eine effektivere Kühlung der Schwingungsfreiheitsgrade gebildeter Wassercluster bewirkt^[48,195]. *Hock et al.* bestimmten die Temperatur, oberhalb der die Cluster auf einer Sekundenzeitskala zerfallen (T_{evap}), zu $136 \pm 6 \text{ K}$ ($N(\text{H}_2\text{O}) = 48$) bzw. $144 \pm 6 \text{ K}$ ($N(\text{H}_2\text{O}) = 118$)^[170]. Auf der deutlich kürzeren Zeitskala des hier vorgestellten Experiments (Partikel mit $N(\text{H}_2\text{O}) = 100$ erreichen den Detektor ca. 240 μs nach der Ionisation) können allerdings auch höhere Temperaturen auftreten, ohne dass signifikante Evaporationsprozesse zu erwarten sind. So ergab eine von *Buck* durchgeführte Abschätzung der Endtemperatur auf Basis der Umwandlung thermischer Energie in kinetische Energie einen Wert von $T \approx 150 \text{ K}$ vor der Passage der *Pickup*-Zelle^[274].

6.1.2. Unterdrückung der Kristallisation

Zur Erzeugung amorpher Cluster für den direkten Vergleich konnte auf Erfahrungen zurückgegriffen werden, die in der Vergangenheit mit Helium als Trägergas gesammelt worden waren^[41,48]. Durch Erhöhung des Stagnationsdruckes auf $5,80 \pm 0,1$ bar wurde die Kühlrate maximiert. Um den Stoffmengenanteil von Wasser wiederum auf einen Wert von ca. 0,3 einzustellen, musste die Reservoirtemperatur auf einen Wert von 120°C (393 K) erhöht werden. Eine Abschätzung der Clustertemperatur basierend auf dem von *Buck* entwickelten Verfahren ergab eine finale Temperatur der gebildeten Cluster von ca. 50 K ^[274]. Die niedrigere Endtemperatur bei hohem Stagnationsdruck zeigt sich zudem in der Ausbildung einer bimodalen Größenverteilung mit deutlich erhöhter Abundanz großer Aggregate, die in der Expansion mit niedrigem Stagnationsdruck aufgrund unzureichender Ableitung der Kondensationswärme nicht stabilisiert werden können (vgl. Abb. 6.1). Neben der höheren Kühlrate ist somit auch eine niedrigere Endtemperatur dieser Cluster sichergestellt. Dieser Unterschied ist deshalb von Bedeutung, da sich das Absorptionsmaximum der gebundenen OH-Streckschwingung bei niedrigeren Temperaturen eher zu kleineren IR-Wellenzahlen verschiebt (vgl. Kap. 3.2.3). Da die langsam gekühlten Cluster eine höhere Endtemperatur besitzen, dürfte der Einfluss der Temperatur die hier diskutierte, strukturbedingte Änderung des IR-Spektrums teilweise kompensieren und den daraus abgeleiteten Anfangspunkt der Kristallisation eher zu höheren Größenwerten verschieben. Somit kann ausgeschlossen werden, dass die hier allein an zwei Punkten des IR-Spektrums beobachtete, relative Rotverschiebung der Absorptionsbande der langsamer abgekühlten Cluster die Folge der niedrigeren Endtemperatur ist.

In Abbildung 6.3 sind exemplarische IR-Spektren unter diesen komplementären Expansionsbedingungen erzeugter Wassercluster einander gegenübergestellt. Die Messungen mit Argon als Trägergas zeigen wiederum einen Übergang des Bandenmaximums von $\tilde{\nu}_{\text{IR}} > 3400\text{ cm}^{-1}$ hin zu $\tilde{\nu}_{\text{IR}} \approx 3200\text{ cm}^{-1}$, der auf einen zunehmenden Anteil von Wassermolekülen in kristallartiger Koordinationsumgebung hinweist. Das Minimum bei $\tilde{\nu}_{\text{IR}} \approx 3400\text{ cm}^{-1}$ im Spektrum der Größenscheibe $\bar{N} = 225$ ist auf eine stärkere Evaporation der größten Cluster nach vibronischer Anregung durch IR-Strahlung dieser Energie zurückzuführen. Diese Partikel können aufgrund ihres abweichenden Bildungsmechanismus eine höhere Ausgangstemperatur besitzen, als kleinere Aggregate. Der Temperatursprung im Moment der IR-Einstrahlung kann die Verflüssigung eines kristallartigen Partikels dieser Größe innerhalb weniger Nanosekunden bewirken^[68], wodurch dessen Absorptionswahrscheinlichkeit für Photonen mit $\tilde{\nu}_{\text{IR}} \approx 3400\text{ cm}^{-1}$ schlagartig erhöht wird. Die Aufnahme weiterer Photonen führt zu einer verstärkten Evaporation. Es sei darauf hingewiesen, dass der im Argon-Fall eingestellte Stagnationsdruck nicht geeignet ist, um Aggregate dieser Größe zu präparieren (vgl. hierzu auch die Position in der Größenverteilung in Abb. 6.1). Diese Größenscheibe wurde dennoch aufgetragen, da sie das größte präsentable IR-Spektrum der Argon-Expansion darstellt, sodass sich im direkten Vergleich zeigen lässt, dass eine vergleichbare Entwicklung in den Experimenten mit hohem Stagnationsdruck bei dieser Größenscheibe allenfalls beginnt. Daher dürften die aufgefundenen Bedingungen geeignet sein, um amorphe und kristalline Cluster im relevanten Größenbereich um $N \approx 100$ direkt zu vergleichen.

6.2. Die gebundene OH-Streckschwingung als Kriterium der Phasenänderung

Um das erstmalige Auftreten kristallartiger Strukturen mit ausreichender Signifikanz auf einen möglichst kleinen Größenbereich eingrenzen zu können, wurden unter den beiden oben beschriebenen, komplementären Expansionsbedingungen die Signalzunahme bei $\tilde{\nu}_{\text{IR}} = 3180 \text{ cm}^{-1}$ und bei $\tilde{\nu}_{\text{IR}} = 3420 \text{ cm}^{-1}$ ermittelt. Hierdurch sollten möglichst selektiv amorphe bzw. kristalline Strukturen vibronisch angeregt werden. Es wurden jeweils 120 Einzelmessungen vorgenommen, von denen jede eine Summe über je 500 UV-Laserpulse mit und ohne vorherige IR-Anregung darstellt, die alternierend aufgenommen wurden.

Die Arbeiten von *Sabine Wolff*^[237], *Daniel Becker*^[238,239] und *Christoph Dierking*^[61] zur Abhängigkeit der Signalzunahme von der Delayzeit zwischen beiden Laserpulsen zeigten, dass dieser Parameter die Kontrolle des Anteils amorpher Spezies an der Gesamtmenge der ionisierten Partikel ermöglicht. Diese sind für einen Großteil der Signalzunahme bei kurzen Delayzeiten verantwortlich. Der durch amorphe Cluster verursachte Anteil der Signalzunahme nimmt allerdings auf einer Nanosekundenzeitskala exponentiell ab, sodass die beobachtete Signalzunahme mit zunehmender Delayzeit ebenfalls exponentiell abfällt. Oberhalb von $\Delta t = 100 \text{ ns}$ ist dieser Prozess weitgehend abgeschlossen, sodass die Signalstärke sich beim Wechsel auf $\Delta t = 150 \text{ ns}$ nur noch unwesentlich ändert. Diese Beobachtung legt nahe, dass die Zusammensetzung der ionisierten Partikelfraktion sich ab diesem Zeitpunkt ebenfalls nur noch geringfügig ändert. Wird das Zeitintervall zwischen beiden Laserpulsen auf einen Wert von ca. 100 ns eingestellt, lässt sich folglich der Beitrag amorpher Cluster zur Signalzunahme vermindern und die Sensitivität des Experiments bezogen auf kristallartige Strukturen erhöhen.

Um den Einfluss der Delayzeit auf das Resultat der vorliegenden Analyse bemessen zu können, wurde ebenfalls ein Vergleich zu Bedingungen vorgenommen, unter denen auch die Argon-geseedete Expansion noch einen hohen Anteil amorpher Cluster enthalten sollte. Hierzu wurde die spektrale Intensität auch bei $\Delta t = 7 \text{ ns}$ vermessen¹. Es wurden ebenfalls je 120 Messungen gleicher Dauer vorgenommen.

Die vier möglichen Kombinationen aus den Trägergasen Argon bzw. Helium sowie den beiden Delayzeit wurden vergleichend betrachtet: Zunächst wurden jeweils gleitende Mittelwerte $I_{\bar{N} \pm 3}$ der Signalzunahmen I_N über sieben Größenbereiche gebildet. Der Wert der Signalzunahme I_N entspricht allerdings nicht der absoluten Spektralintensität. Vielmehr nimmt er als Quotient der Signalstärken $\Sigma_{\text{UV},N}$ und $\Sigma_{\text{IR}+\text{UV},N}$ einen Wert von 1 an, sofern die gemessene Spektralintensität auf die Grundlinie abfällt (vgl. Glg. 5.20). Daher wurde die absolute, gemittelte Spektralintensität $\bar{I}_{\bar{N} \pm 3, \text{Abs}}$ berechnet, indem zunächst die Mittelwerte über alle Signalzunahmen $I_{\bar{N}}$ der jeweiligen Größenfraktionen aus allen vergleichbaren Messungen gebildet wurden. Von diesen Werten wurde anschließend der Betrag 1 abgezogen, um die absolute Zunahme $\bar{I}_{\bar{N}, \text{Abs}}$ zu erhalten. Als Maß für die relative Änderung dieser absoluten Spektralintensitäten wurde der Quotient Q_{IR} gebildet:

¹Ursprünglich war ein Wert von $\Delta t = 5 \text{ ns}$ bzw. 100 ns eingestellt worden, eine nachträgliche Überprüfung ergab allerdings einen zeitlichen Versatz von 2 ns

$$\bar{I}_{\bar{N},\tilde{\nu}_{\text{IR}}} \equiv \frac{\sum I_{\bar{N} \pm 3, \tilde{\nu}_{\text{IR}}}}{N_{\text{Messungen}}} \quad (6.1)$$

$$\bar{I}_{\bar{N},\text{Abs},\tilde{\nu}_{\text{IR}}} \equiv \bar{I}_{\bar{N},\tilde{\nu}_{\text{IR}}} - 1 \quad (6.2)$$

$$Q_{\text{IR}} \equiv \frac{\bar{I}_{\bar{N},\text{Abs},3420}}{\bar{I}_{\bar{N},\text{Abs},3180}} \quad (6.3)$$

Der Wert von Q_{IR} wird vermindert, sofern die Signalintensität im Spektralbereich um $\tilde{\nu}_{\text{IR}} = 3180 \text{ cm}^{-1}$ sich im Vergleich zum Absorptionsmaximum amorpher Cluster erhöht. Ein kristalliner Cluster sollte sich folglich durch einen niedrigeren Wert von Q_{IR} von einem amorphen Cluster unterscheiden.

Als Fehler $\Delta \bar{I}_{\bar{N},\tilde{\nu}_{\text{IR}}}$ der gemittelten Signalzunahmen wurde die einfache Standardabweichung über 120 Messwerte zugrunde gelegt. Der Fehler des Quotienten Q_{IR} wurde durch eine Fehlerfortpflanzung nach *Gauß* ermittelt:

$$\Delta Q_{\text{IR}} = \sqrt{\left(\frac{\partial Q_{\text{IR}}}{\partial \bar{I}_{\bar{N},\text{Abs},3420}} \Delta \bar{I}_{\bar{N},\text{Abs},3420} \right)^2 + \left(\frac{\partial Q_{\text{IR}}}{\partial \bar{I}_{\bar{N},\text{Abs},3180}} \Delta \bar{I}_{\bar{N},\text{Abs},3180} \right)^2} \quad (6.4)$$

Die Ergebnisse dieser Messreihe sind in Abbildung 6.4 dargestellt: Entsprechend der generell beobachteten Rotverschiebung des Absorptionsmaximums mit zunehmender Clustergröße (vgl. Abschnitt 3.2.3) fallen die Werte von Q_{IR} in allen vier Experimenten ab. Die kürzeren Fehlerbalken der in blauer Farbe dargestellten Graphen sind auf eine ca. um den Faktor 10 erhöhte Signalstärke im Falle von Helium als Trägergas ($p_0 \approx 6 \text{ bar}$) zurückzuführen (vgl. Abb. 6.1). Der vergleichsweise stärkere Signalabfall amorpher Cluster, deren Absorptionsmaximum um $\tilde{\nu}_{\text{IR}} = 3400 \text{ cm}^{-1}$ liegt, äußert sich in generell niedrigeren Werten von Q_{IR} nach langer Delayzeit. Oberhalb eines bestimmten Größenwertes unterschreiten die Werte von Q_{IR} der langsam abgekühlten Cluster die Werte aus der Vergleichsmessung mit hoher Kühlrate, die nach der gleichen Delayzeit aufgenommen wurde. Dieser Punkt sollte die Größenscheibe markieren, ab der in den Clustern, denen bei der Erzeugung mehr Zeit für die Nukleation zur Verfügung stand, erste kristallartige Strukturen auftreten.

Nach langer Delayzeit ist dieser Befund bereits bei kleineren Clustern sichtbar, da die Signalzunahme kristallartiger Partikel im zeitlichen Verlauf langsamer abfällt, als die amorpher Partikel. Dieser Umstand ist durch mehrere Faktoren begründet: Das Netzwerk aus stärkeren Wasserstoffbrücken führt hier nicht nur zu einer niedrigeren potentiellen Energie, sondern bewirkt auch eine um das ca. achtfache erhöhte Wärme- und Temperaturleitfähigkeit im Vergleich zu amorphen Clustern^[62,135]. Somit kann eine lokal begrenzt eingetragene Energiemenge in einem kristallartigen Wasserstoffbrückennetzwerk schneller über sämtliche Schwingungsfreiheitsgrade verteilt werden. Konkurrierende Prozesse wie die Ablösung von Monomeren bzw. Oligomeren (Letztere wurde von *Andersson et al.* ausschließlich an amorphen Clustern beobachtet^[166]) werden daher unterdrückt. Darüber hinaus ist die Fähigkeit kristalliner Cluster zur Energieaufnahme durch IR-Strahlung eingeschränkt: Sobald durch die resultierende Temperaturerhöhung eine Phasenänderung eintritt, verändert sich die Lage des Absorptionsmaximums. Daher kann diesen Partikeln bei IR-Anregung am Absorptionsmaximum weniger Energie zugeführt werden, als amor-

phen Clustern gleicher Größe. Folglich verschiebt sich die Isomerenzusammensetzung nach $\Delta t = 102$ ns oberhalb von N^* zugunsten von Partikeln mit kristallartigem Kern.

Die Unterschiede in den Werten von Q_{IR} bei $\Delta t = 7$ ns dürften durch die stark verschiedenen Kühlraten und Temperaturen bedingt sein: Den schnell abgekühlten Clustern steht generell weniger Zeit zur Verfügung, um eine möglichst günstige, lokale Minimumstruktur auszubilden. So zeigt in der kälteren Expansion die Signalzunahme bei $\tilde{\nu}_{\text{IR}} = 3180 \text{ cm}^{-1}$ einen Abfall zwischen den Messungen bei $\Delta t = 7$ ns und $\Delta t = 102$ ns, während die Bandenintensität sich in der wärmeren Expansion kaum ändert. Als Folge unterscheiden sich die Werte von Q_{IR} für kleine Cluster mit $\bar{N} \leq 76$ bei $\Delta t = 7$ ns in Abbildung 6.4.

Bemerkenswert ist hingegen der nahezu deckungsgleiche Verlauf der beiden Graphen von Q_{IR} für unterschiedlich schnell abgekühlte Cluster bei $\Delta t = 102$ ns im Größenbereich $50 \leq \bar{N} \leq 76$: Entsprechend den Ausführungen in Abschnitt 2.2.1 bilden kleine Cluster auch bei langsamer Abkühlung keinen kristallartigen Kern aus, sondern weisen eine amorphe Struktur auf. Der hier vorgestellte Befund kann als Bestätigung dieser Annahme aufgefasst werden. Die in diesem Größenbereich annähernd identischen Werte von Q_{IR} in beiden Experimenten deuten auf eine ähnliche Verteilung der Bindungsstärken in den nach 102 ns ionisierten Clustern und damit eine vergleichbare Güte der Relaxation dieser Strukturen hin. Nach dieser Zeitspanne sind überwiegend solche Aggregate vorhanden, die vor der IR-Anregung sowie der Natriumsolvatation eine ausreichend niedrige innere Energie besaßen, um durch den mit diesen Vorgängen verbundenen Energieeintrag keine bzw. nur wenige Evaporationsereignisse zu verzeichnen.

Im Größenbereich oberhalb von $\bar{N} = 76 \pm 3$ beginnen die Graphen der unterschiedlich schnell gekühlten Cluster, zu divergieren: Die Fraktion der langsamer abgekühlten Cluster gewinnt im Spektralbereich um 3200 cm^{-1} an relativer Intensität. Dieser Gewinn kann nicht durch DAA-koordinierte Moleküle verursacht worden sein, da deren relativer Anteil mit zunehmender Clustergröße abnehmen sollte^[52,62]. Als wahrscheinliche Ursache kommen damit die DDAA-koordinierten Wassermoleküle im Kern des Clusters in Betracht, deren Absorption im Spektralbereich um 3200 cm^{-1} zunimmt, sofern sie stärkere H-Brücken ausbilden. Voraussetzung hierfür ist eine möglichst optimale Koordinationsgeometrie. Ein zunehmender Anteil weitgehend tetraedrisch koordinierter Wassermoleküle im Clusterinneren bewirkt folglich den stärkeren Abfall von Q_{IR} in den langsam abgekühlten Clustern. Zwar nimmt auch die Bindungsstärke der H-Brücken in amorphen Clustern mit zunehmender Größe des H-Brückennetzwerkes zu (vgl. Abschnitt 3.2.3), was durch den generell beobachteten Abfall von Q_{IR} mit zunehmender Clustergröße in Abbildung 6.4 ebenfalls ersichtlich wird. Entscheidend ist allerdings der Unterschied zwischen den mit unterschiedlicher Geschwindigkeit abgekühlten Clustern:

Die Datenpunkte bei $\bar{N} = 88 \pm 3$ zeigen eine weitgehende Überschneidung der Fehlerbalken, während die spektralen Signaturen der nächstgrößeren Fraktion $\bar{N} = 90 \pm 3$ sich bereits deutlich unterscheiden. Oberhalb von $\bar{N} = 94 \pm 3$ wird der Unterschied zwischen beiden Experimenten größer als die doppelte Standardabweichung. Daher besteht ein Signifikanzniveau von $< 5\%$ für die Hypothese, dass diese Fraktion Isomere mit kristallartigem Kern enthielt und somit Aggregate mit $N(\text{H}_2\text{O}) \leq 97$ imstande sind, eine Phasenänderung zu vollziehen. Die Messung nach kurzer Delayzeit zeigt ein entsprechendes Resultat erst ab der Größenscheibe $\bar{N} = 98 \pm 3$. Diese Ergebnisse sind konsistent mit den Vorhersagen von *Bandow* und *Hartke*, denen zufolge kristallartige Strukturen ab $N \gtrsim 90$ thermodynamisch mit amorphen Clustern konkurrieren können^[70] sowie mit

den Messungen von *Christoph Dierking* (vgl. Abb. 6.2), anhand derer das Einsetzen der Kristallisation auf $N \approx 90 \pm 10$ eingegrenzt wurde^[61].

Da die Endtemperaturen der untersuchten Partikel sich aufgrund der verschiedenen Stagnationsbedingungen stark unterscheiden, ist die Frage zu klären, ob die obige Interpretation zulässig ist bzw. in welchem Umfang die hieraus erwachsenden Unterschiede im IR-Spektrum das Messergebnis beeinträchtigt haben könnten. Aus Abb. 6.3 geht hervor, dass Partikel mit $\bar{N} = 225$ nach IR-Anregung im Bereich um $\tilde{\nu}_{\text{IR}} \approx 3400 \text{ cm}^{-1}$ verstärkt Evaporationsprozessen unterliegen. Daher soll im Folgenden besonders deren Einfluss betrachtet werden:

Ein überproportional starker Verlust von Clusterkonstituenten um $\tilde{\nu}_{\text{IR}} \approx 3400 \text{ cm}^{-1}$ kann den Wert des Quotienten Q_{IR} nach unten verfälschen, sodass bereits kleinere Cluster zu kristallisieren scheinen, wenn dieser Einfluss nicht in beiden Experimenten gleichermaßen auftritt. Das Resultat der vorliegenden Messreihe würde folglich ungünstig beeinträchtigt, sofern erstens größere Cluster verstärkt evaporieren, diese Prozesse zweitens bei $\tilde{\nu}_{\text{IR}} = 3400 \text{ cm}^{-1}$ überproportional auftreten, sodass ihr Einfluss bei der Bildung von Q_{IR} nicht ausgeglichen wird, und drittens der Wert des Quotienten Q_{IR} der kälteren Heliumcluster hierdurch nicht in gleichem Maße vermindert wird.

Die Berechnungen von *Gimelshein et al.* zeigten, dass alle Cluster im fraglichen Größenbereich ($50 \lesssim \bar{N} \lesssim 100$) annähernd die gleiche Temperatur aufweisen^[59]. Sowohl die Wärmekapazität^[273] der Clusters als auch die Absorptionswahrscheinlichkeit für IR-Photonen verhalten sich näherungsweise proportional zur Konstituentenzahl N . Aufgrund der höheren Wärmekapazität größerer Cluster sollte bei diesen die durch Adsorption und Solvation der Natriumatome bedingte Temperaturerhöhung geringer ausfallen.

Die Ausführungen in Abschnitt 2.2.2 legen nahe, dass die Kristallisation, die im makroskopischen Maßstab einen Phasenübergang erster Ordnung darstellt, diesen Charakter in kleinen Clustern verliert, da die Differenz der freien Energien beider möglicher Zustände mit abnehmender Clustergröße sinkt. Aus diesen Überlegungen ergibt sich, dass die exakte Festlegung der kritischen Clustergröße nicht nur experimentell unmöglich ist, da sie einen sehr langen (theoretisch einen unendlich langen) Beobachtungszeitraum erfordert, sondern dass ein diskreter Wert für N^* durch die in kleinen Clustern verschwindenden Unterschiede zwischen verschiedenen phasenartigen Zuständen nicht existieren dürfte. Vielmehr dürften sich strukturelle (vgl. Abschnitt 2.3.5) und energetische Unterschiede zwischen zwei möglichen, phasenartigen Zuständen in Abhängigkeit von der Clustergröße und Umgebungsbedingungen ausbilden. Es entsteht ein Größenbereich, in dem zwischen beiden Zuständen ein Gleichgewicht herrscht, dessen Lage abhängig von den Bedingungen ist, unter denen der Cluster vorliegt.

Die im vorliegenden Experiment beobachtete Abhängigkeit der Anzahl kristalliner Cluster von der Kühlrate ist auch konsistent mit den Ergebnissen bisheriger experimenteller und theoretischer Studien, die eine Phasenänderung als Folge eines stochastisch auftretenden Nukleationsereignisses auffassen (vgl. Abschnitt 2.3.3). Demnach ist die Wahrscheinlichkeit, mit der in einem Cluster gegebener Größe ein Nukleationsereignis auftritt, abhängig von seinen Umgebungsbedingungen (d. h. von der Temperatur, theoretisch auch vom Druck und auch von der Stärke eines evtl. vorliegenden elektrischen Feldes^[172]) und steigt mit der Zeit, die für eine Nukleation zur Verfügung steht. Diese Überlegungen sowie der deckungsgleiche Verlauf beider Graphen kleinerer Cluster bei $\Delta t = 102 \text{ ns}$ und deren graduelles Auseinanderlaufen oberhalb von $N \approx 80$ legen die Vermutung nahe, dass auch

Abbildung 6.4.: GröÖenabhängige Entwicklung des Quotienten der Signalintensitäten bei $\tilde{\nu}_{\text{IR}} = 3420 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_{\text{IR}} = 3180 \text{ cm}^{-1}$ bei schneller (Helium) und langsamer Abkühlung (Argon) sowie kurzer (obere Kurven) und langer Delayzeit (untere Kurven). Aufgetragen wurde der gleitende Mittelwert über sieben ClustergröÖen. Die Fehlerbalken entsprechen einer einfachen Standardabweichung. Der vergröÖerte Einsatz zeigt den Bereich, in dem die Abweichung der spektralen Signaturen signifikant zutage tritt.

Cluster im GröÖenbereich $N < 90$ zur Ausbildung eines kristallartigen Kerns in der Lage sein könnten, sodass die untere Grenze für das Auftreten einer Phasenänderung auf Basis der vorliegenden Ergebnisse mit aller Vorsicht bei $N \approx 80$ angesetzt werden kann.

6.3. Der Einfluss der Kristallisation auf die Bande der freien OH-Oszillatoren

Die Bindungsstärke der freien OH-Gruppen auf der Clusteroberfläche variiert stark in Abhängigkeit von ihrer Koordinationsumgebung sowie der GröÖe^[32,62] und der Ladung^[34] des Partikels (vgl. Abschnitt 3.2.3). Die Position ihrer gut separierten Schwingungsbande bewegt sich dabei im Bereich zwischen $\tilde{\nu}_{\text{IR}} = 3680 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_{\text{IR}} = 3720 \text{ cm}^{-1}$ ^[32]. In den kleinsten, neutralen Wasserclustern mit zweistelliger Konstituentenzahl ist das Bandenmaximum bei 3710 cm^{-1} verortet^[32]. Es verschiebt sich mit zunehmender PartikelgröÖe zu Werten von 3692 cm^{-1} ^[62] in kristallinem Eis I bzw. 3696 cm^{-1} ^[15] in Filmen aus amorph verfestigtem Wasser. Diese Verschiebung allein dürfte als Indikator nicht in Betracht kommen, da die maximale Differenz zwischen den Bandenpositionen amorph und kristallin koordinierter Wassermoleküle von 4 cm^{-1} nur in der kondensierten Materie beobachtet wird. In kleineren Partikeln verringert sich der Unterschied in der Bandenposition entsprechend.

Da die freien OH-Gruppen keinen Kopplungen mit den gebundenen OH-Oszillatoren im Clusterinneren unterliegen, sollte ihre Signalstärke sich allein proportional zu ihrem Übergangsdipolmoment und ihrer Anzahl verhalten^[62]. Ihre Bandenintensität sollte folglich gemäß Gleichung 2.5 mit $N^{-1/3}$ skalieren, sofern die Beschaffenheit des Clusters sich nicht ändert. Ein entsprechendes Verhalten wurde an protonierten Wasserclustern^[32] sowie an natriumdotierten Wasserclustern^[275] bereits beobachtet.

Da die in Abschnitt 6.2 vorgestellten experimentellen Ergebnisse in hohem Maße mit den Vorhersagen von *Bandow* und *Hartke*^[70] übereinstimmen, erscheint ein Blick auf die von diesen Autoren gefundenen Strukturen lohnend. Eine genauere Inspektion der freien OH-Gruppen der Clustergröße $N = 90$ ergab einen deutlichen Unterschied zwischen amorphen Clustern und solchen, die einen kristallinen Kern aufweisen: Die gefundene globale Minimumstruktur eines amorphen Clusters weist 16 freie OH-Gruppen auf der Oberfläche auf, während die Clusterstrukturen, die durch Optimierung von Ausschnitten kristalliner Netzwerke erhalten wurden, 22 (Eis I_h) bzw. 23 (Eis I_c) freie OH-Gruppen aufweisen^[276]. Dieser Unterschied sollte sich in einer gesteigerten Bandenintensität der freien OH-Streckschwingung in Relation zur Bande der gebundenen OH-Oszillatoren äußern, sofern sich ein kristalliner Kern ausbildet.

Um den Unterschied zwischen kristallartigen und amorphen Clustern zu erfassen, wurden wiederum Cluster verglichen, die verschiedenen Kühlraten ausgesetzt waren. Unter den in Abschnitt 6.1 vorgestellten Expansionsbedingungen ($\Delta t = 100$ ns) wurden Spektren der freien OH-Streckschwingung aufgenommen, die anschließend auf die Bande der gebundenen OH-Oszillatoren normiert wurden. Hierzu wurden jeweils die in Abbildung 6.3 vorgestellten Spektren verwendet. Der Spektralbereich, auf den die Normierung erfolgt, muss allerdings mit Bedacht gewählt werden: Es ist nicht auszuschließen, dass die IR-Anregung der gebundenen OH-Oszillatoren im Wellenzahlbereich um $\tilde{\nu}_{\text{IR}} = 3400 \text{ cm}^{-1}$ eine verstärkte Dissoziation der Cluster zur Folge hat. Die hieraus folgende Abschwächung der gebundenen OH-Bande hätte zwangsläufig einen scheinbaren, relativen Intensitätsgewinn der freien OH-Streckschwingung zur Folge. Wird jedoch der Bereich um $\tilde{\nu}_{\text{IR}} = 3400 \text{ cm}^{-1}$ aus der Normierung ausgenommen, wird die relative Entwicklung der gebundenen OH-Bande durch den Intensitätsgewinn der Bande kristalliner Strukturen dominiert. Da dieser Anstieg aufgrund des hohen Übergangsdipolmoments kristalliner H-Brückennetzwerke deutlich größer ausfällt, als die zu erwartende Zunahme der freien OH-Streckschwingung, muss ein Spektralbereich gefunden werden, der sich durch die Kristallisation möglichst nicht verändert. Dies gelingt nicht vollständig: Da kristalline Strukturen ebenfalls Banden um 3000 cm^{-1} und 3100 cm^{-1} ausbilden (siehe Abbildung 6.2)^[48], kämen nur die äußersten Randbereiche der gebundenen OH-Bande für eine solche Normierung infrage. Die Gesamtintensität dieser Bereiche ist jedoch zu gering, sodass die Ergebnisse mit großen statistischen Fehlern behaftet wären.

Daher wurden zwei Auswertungen durchgeführt: Erstere enthält eine Normierung auf die gesamte, gebundene OH-Bande im Bereich von 2850 cm^{-1} bis 3650 cm^{-1} . Die Ergebnisse sind als Konturplots in Abbildung 6.5 dargestellt. Aufgetragen wurde jeweils der Mittelwert über 20 Clustergrößen. Aus den oben angeführten Gründen wird ein relativer Intensitätsgewinn der freien OH-Bande möglicherweise bereits bei kleineren Clustern beobachtet, als dies tatsächlich der Fall ist. Diese Auswertung kann daher als ein möglicherweise zu früh anzeigender Indikator für die Kristallisation aufgefasst werden. Eine weitere Auswertung wurde unter Normierung auf den Wellenzahlenbereich von 2850 cm^{-1}

bis 3150 cm^{-1} vorgenommen. Da die Ausbildung eines kristallartigen Kerns einen geringen Intensitätszuwachs in diesem Spektralbereich zur Folge hat und auch gebundene OH-Gruppen DAA-kordinierter Moleküle mit freier OH-Gruppe hier absorbieren, kann diese Auswertung als mit Sicherheit später Indikator für die Kristallisation aufgefasst werden. Die Resultate dieser Auswertung sind in Abbildung 6.6 dargestellt.

Deutlich ist der Unterschied zwischen den langsam abgekühlten Clustern (jeweils in der oberen Seitenhälfte) und den schnell abgekühlten Clustern (jeweils in der unteren Seitenhälfte) erkennbar: Während letztere in beiden Fällen die bereits zuvor beschriebene relative Intensitätsabnahme mit zunehmender Clustergröße zeigen, durchlaufen die relativen Intensitäten der freien OH-Banden ersterer ein Minimum: Unterhalb einer bestimmten Größenscheibe wird ebenfalls ein Abfall beobachtet, der entsprechend dem abnehmenden Verhältnis von Oberfläche und Volumen zu erwarten war. Oberhalb dieses Wertes verzeichnet die freie OH-Bande eine relative Intensitätszunahme. Diese ist im Falle der Normierung auf die gesamte gebundene OH-Bande deutlich ausgeprägter und bei den größten Clustern sicherlich durch Evaporation verstärkt. Das Minimum tritt hier bei $\bar{N} = 90$ auf. Auch die konservative Auswertung in Abbildung 6.6 zeigt eine relative Zunahme der freien OH-Schwingung, obwohl dieser Befund durch die Wahl des Normierungsbereiches mit Sicherheit abgeschwächt ist. Dementsprechend tritt hier das Minimum erst relativ spät bei $\bar{N} = 120$ auf. Der relative Anstieg mit wachsender Partikelgröße verläuft hier moderat und mündet oberhalb von $\bar{N} = 140$ in ein Plateau. Ein Grund könnte sein, dass dieser Effekt durch zunehmende Beiträge kristallartiger Strukturen in dem für die Normierung verwendeten Bereich der gebundenen OH-Bande gedämpft wird.

Das Maximum der freien OH-Streckschwingung liegt in amorphen Clustern mit $\bar{N} = 50$ in allen Messungen bei $\tilde{\nu}_{\text{IR}} = 3703\text{ cm}^{-1}$ und verschiebt sich zu $\tilde{\nu}_{\text{IR}} = 3699\text{ cm}^{-1}$ in kristallinen bzw. $\tilde{\nu}_{\text{IR}} = 3701\text{ cm}^{-1}$ in amorphen Nanopartikeln. Dieses Resultat ist konsistent mit den oben erwähnten Messungen von *Buch* und *Devlin* an großen, kristallinen Nanopartikeln bzw. amorphen Filmen, nach denen die Bande in beiden Fällen eine Rotverschiebung aufweisen sollte, die jedoch bei kristallinen Nanopartikeln stärker ausgeprägt ist^[15,62]. Ebenfalls besteht Konsistenz zu den Messungen von *Mizuse et al.*, die eine Rotverschiebung des Maximums von 3709 cm^{-1} ($N = 11$) bis zu 3704.5 cm^{-1} ($N = 49$) an neutralen, phenoldotierten Clustern fanden^[243]. Die vorliegenden Messungen knüpfen somit an die Ergebnisse beider Studien an und schließen eine Lücke in dem Größenbereich, in dem keine dieser beiden Methoden Ergebnisse liefern konnte.

Vergleichbare experimentelle Studien, die sich mit Phasenänderungen in wässrigen Nanopartikeln befassen, sind rar. An neutralen Clustern wurde dieses Thema bisher ausschließlich mit Hilfe der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Methode größenselektiv untersucht. *Devlin* und *Buch* untersuchten den Einfluss von Adsorbaten auf kristalline Nanopartikel. Sie fanden, dass nach Adsorption von Molekülen, die starke H-Brückenbindungen ausbilden können (z. B. SO_2 und NH_3), der kristalline Anteil eines Partikels zunimmt, während die Dicke der amorphen Suboberfläche sich vermindert. Daraus folgerten sie, dass solche Adsorbate durch Insertion in oberflächennahe H-Brücken und deren Spaltung in der Lage sind, dort Spannungen abzubauen, sodass das Wachstum des kristallinen Kerns energetisch begünstigt wird. Eine Betrachtung der Bandenintensität der betreffenden OH-Gruppen führten sie nicht durch, da bereits bekannt war, dass Adsorbate diese stark beeinflussen können^[79,277].

Abbildung 6.5.: Größenabhängige Entwicklung der freien OH-Streckschwingung, normiert auf den Spektralbereich von 2850 cm^{-1} bis 3650 cm^{-1} der Bande der gebundenen OH-Oszillatoren; Oben: Niedrige Kühlrate (Argon, $p_0 = 1,05$ bar; Unten: Hohe Kühlrate (Helium, $p_0 = 5,80$ bar); Mittelung über 20 Clustergrößen; die vertikale Linie markiert die Position des Minimums.

Abbildung 6.6.: Größenabhängige Entwicklung der freien OH-Streckschwingung, normiert auf den Spektralbereich von 2850 cm^{-1} bis 3150 cm^{-1} der Bande der gebundenen OH-Oszillatoren; Oben: Niedrige Kühlrate (Argon, $p_0 = 1,05$ bar; Unten: Hohe Kühlrate (Helium, $p_0 = 5,80$ bar); Mittelung über 20 Clustergrößen; die vertikale Linie markiert die Position des Minimums.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit können als komplementäre Beobachtung des gleichen Effektes aufgefasst werden: Da oberflächlich lokalisierte Wassermoleküle nicht in der Lage sind, eine optimal tetraedrische Koordinationsgeometrie auszubilden, entstehen Spannungen, die sich über den gesamten Cluster verteilen (siehe Abschnitt 2.3.5). Das Gleichgewicht zwischen den Bindungsstärken oberflächlich und zentral lokalisierter H-Brückenbindungen verschiebt sich im Zuge der Kristallisation zugunsten der letzteren, da diese sich durch die bei tetraedrischer Koordination maximierten kooperativen Effekte (siehe Abschnitt 2.3.2) maximal verstärken. Die Koordinationsgeometrie der im kristallartigen Kern lokalisierten und durch stärkere H-Brücken verbundenen Wassermoleküle wird auf Kosten der Koordinationsgeometrie oberflächennaher Moleküle optimiert. Diese Prozesse führen nicht nur zur Schwächung oberflächennaher OH-Bindungen, die sich in der niederfrequenten Schwingungsbande kristallinen Eises äußert, sondern auch zum Abbau der nunmehr in den oberflächennahen Bereichen konzentrierten Spannungen durch Spaltung der schwächeren H-Brücken auf der Partikeloberfläche. Die Folge ist ein zahlenmäßiger Zuwachs ungebundener OH-Gruppen, der sich im IR-Spektrum in einer relativen Zunahme der IR-Bandenintensität niederschlägt. Dieser Mikroeffekt, der als unmittelbare Folge der Strukturänderung im Zuge der Kristallisation auftritt, konnte in der vorliegenden Arbeit erstmals direkt im Experiment beobachtet werden.

Weiterhin existieren zwei Studien an kationischen Aggregaten, die für einen Vergleich infrage kommen: *Mizuse et al.* fanden Hinweise auf Kristallisation in $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_N$ -Aggregaten mit $N \gtrsim 100$ ^[32]. *Cooper et al.* beobachteten den verzögerten Beginn der Kristallisation in Nanopartikeln der Zusammensetzung $\text{La}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_N$ mit $N \approx 375$ ^[32]. Beiden gemeinsam ist, dass sie eine starke Verschiebung des Bandenmaximums der freien OH-Streckschwingung zu niedrigeren Wellenzahlen mit abnehmender Clustergröße beobachten.

Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu dem Verhalten neutraler, natriumdotierter^[54] und phenoldotierter^[243] Cluster, in denen eine entgegengesetzte Verschiebung beobachtet wird. Die Ursache hierfür liegt in einer Stärkung des H-Brückennetzwerkes durch die zusätzliche positive Ladung. Als Folge wird verstärkt Elektronendichte aus den Bindungen der freien OH-Gruppen abgezogen. Mit zunehmender Clustergröße nimmt dieser Effekt ab^[32]. *Mizuse et al.* schlossen daraus, dass ein überzähliges Proton die Struktur des H-Brückennetzwerkes bis zum Größenbereich um $N = 100$ beeinflusst^[32].

Folglich sind Ergebnisse, die an ionischen Spezies gewonnen wurden, nur eingeschränkt mit denen neutraler Spezies vergleichbar. Dennoch soll eine entsprechende Betrachtung versucht werden: Während *Mizuse et al.* die relative Bandenintensität nicht näher quantifizierten, führten *Cooper et al.* eine genauere Auswertung durch. Ebenso wie *Mizuse et al.*^[32] berichteten sie einen Abfall mit zunehmender Partikelgröße, wobei sie einen proportionalen Zusammenhang mit $N^{-1/3}$ berichteten^[76]. Somit kann ein Vergleich der Werte der vorliegenden Arbeit mit den Ergebnissen dieser Autoren vorgenommen werden:

Die größenabhängige Entwicklung der relativen Bandenintensitäten ist in Abbildung 6.7 dargestellt. Die Paneele a und b enthalten die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit, die sich in der Wahl des Normierungsbereiches unterscheiden. Paneel c gibt die Entwicklung in La^{3+} -dotierten Clustern von *Cooper et al.* wieder. Die Größenscheiben, die oberhalb des jeweils anhand der gebundenen OH-Streckschwingung festgestellten Einsatzpunktes der Kristallisation liegen, sind in blauer Farbe dargestellt. In beiden Studien zeigt sich die erwartete relative Abnahme der Bandenintensität, sofern die Clustergröße zu gering ist, um eine Phasenänderung zu vollziehen. Die Umkehr dieses Trends mit dem

Abbildung 6.7.: Gesamtintensität der freien OH-Streckschwingung; Paneel a: Vorliegende Arbeit, normiert auf den Spektralbereich von 2850 cm^{-1} bis 3650 cm^{-1} der gebundenen OH-Bande, Mittelung über 20 Clustergrößen; Paneel b: Vorliegende Arbeit, normiert auf den Spektralbereich von 2850 cm^{-1} bis 3150 cm^{-1} der gebundenen OH-Bande, Mittelung über 20 Clustergrößen; Die Fehlerbalken entsprechen jeweils einem Konfidenzintervall von 2σ ; Paneel c: IRPD-Studien an La^{3+} -dotierten Clustern von *Cooper et al.*^[76], normiert auf den Spektralbereich von 3000 cm^{-1} bis 3650 cm^{-1} . Die Partikelfraktionen, die jeweils als (z. T.) kristallin klassifiziert wurden, sind durch blaue Markierungen dargestellt.

Einsatz der Kristallisation ist in den Paneelen a und b deutlich erkennbar. In Paneel a, das die relative Intensität nach Normierung auf den gesamten Bereich der gebundenen OH-Streckschwingung wiedergibt, liegt das Minimum der Bandenintensität bei $\bar{N} = 90$ und somit in dem Bereich, in dem bereits von *Dierking*^[61] die kritische Clustergröße verortet wurde. Wie oben erwähnt, ist die starke Zunahme der Intensität in den größten Clustern bei dieser Normierung mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Evaporationsprozesse zurückzuführen. Bei Normierung allein auf den niederfrequenten Teil der gebundenen OH-Bande erscheint das Minimum entsprechend später (Paneel b). Der in Paneel a sichtbare, starke Anstieg bleibt hingegen aus. In den La^{3+} -dotierten Clustern (Paneel c) ist eine relative Zunahme der Bandenintensität ebenfalls als Tendenz erkennbar, dieser Befund wird allerdings im Vergleich zum in dieser Arbeit berichteten Einsatzzpunkt der Kristallisation bei $N = 375$ erst mit Verspätung sichtbar.

O'Brien et al. zeigten, dass eine in den Partikel eingebrachte Ladung nicht nur eine näherungsweise zu deren Größe proportionale Verschiebung der freien OH-Bande verursacht^[34]. Weiterhin berichteten sie, dass die relative Bandenintensität der freien OH-Streckschwingung eine starke Abhängigkeit von der Ladung eines eingebrachten Kations zeigt. So nimmt dieser Wert ca. um den Faktor 1,4 zu, sofern dessen Ladungszahl von +1 auf +3 erhöht wird. Bei Dotierung mit Anionen zeigt sich ein entgegengesetzter Effekt. Als Grund führten die Autoren den strukturierenden Einfluss des Kations auf das

Wasserstoffbrückennetzwerk an, der sich vom Zentrum (in dessen Nähe das Ion mit der höchsten Wahrscheinlichkeit vermutet wird) bis zur Oberfläche fortsetzt und dort die Anzahl frei schwingender OH-Gruppen erhöht^[33,34]. Einen starken Einfluss der Ladung auf die Übergangsdipolmomente der freien OH-Gruppen schlossen sie aus, da die Änderung der Bandenintensitäten zwischen den Ladungszuständen -1 und +1 im Vergleich geringer ausgeprägt ist^[34].

Eine Studie zur Kristallisation an kationischen Clustern mit geringerer Ladungsdichte wäre aus diesem Grund wünschenswert. Es ist seit Langem bekannt, dass unterschiedliche Ionen die Strukturen von Wasserstoffbrückennetzwerken beeinflussen und auch die Nukleation flüssigen Wassers stören können^[104,278]. Fast ebenso alt ist die Erkenntnis, dass durch das Anlegen eines elektrischen Feldes die Nukleation unterkühlten Wassers induziert werden kann^[172]. Möglicherweise war der Einsatz eines dreifach geladenen Kations an dieser Stelle notwendig, um durch dessen hohe Feldstärke die im gleichen Zuge beobachtete Störung des H-Brückennetzwerkes im gesamten Nanotropfen zu kompensieren und letztendlich eine Phasenänderung beobachten zu können. Die Ergebnisse von *Mizuse et al.*^[32] legen nahe, dass ein überschüssiges Proton im Gegensatz zu einem Metallkation eine weitaus geringere Störung des H-Brückennetzwerkes induziert, wenngleich auch diese Autoren im Größenbereich um $N = 100$ einen deutlichen Unterschied zwischen protonierten und elektrisch neutralen Wasserclustern konstatieren.

Weiterhin muss der Einfluss des von *Cooper et al.* ausgenutzten Wirkungsmechanismus betrachtet werden: Die Spektren wurden in IRPD-Experimenten erhalten. Da die Spaltung von oberflächennahen H-Brücken zu im Mittel schwächer gebundenen Wassermolekülen auf der Oberfläche führt, dürfte der Effekt hier verstärkt auftreten, da in IRPD-Experimenten (im Gegensatz zur hier verwendeten Methode) aus dem Anteil dissoziierter Moleküle die Spektralintensität berechnet wird. Darüber hinaus weisen deren Daten im fraglichen Größenbereich eine deutliche Streuung auf, sodass deren Messgenauigkeit hier stark herabgesetzt gewesen sein dürfte.

Auf theoretischer Seite besteht Konsistenz mit MD-Simulationen, die von *Francesco Paesani* und Mitarbeitern auf Basis des MB-Pol-Potentials^[72] durchgeführt wurden. Diese griffen im Größenbereich $N \leq 120$ auf die Strukturen von *Bandow* und *Hartke* zurück. Auch die auf Basis dieser Simulationen berechneten Spektren zeigen eine relative Zunahme der freien OH-Bande kristallartiger Partikel im Vergleich zu amorphen Aggregaten gleicher Größe. Die Auswertung der relativen Bandenintensitäten amorpher und kristalliner Cluster für $N = 90$ ergab für kristalline Partikel eine um den Faktor 1,49 ($T = 150$ K) bzw. 1,34 ($T = 100$ K) vergrößerte freie OH-Bande im Vergleich zu amorphen Clustern. Die Anzahl freier OH-Gruppen im Cluster mit $N = 90$ steigt von 16 (amorph) auf 22 (Eis I_h) bzw. 23 (Eis I_c), was einem Zuwachs um den Faktor 1,38 (Eis I_h) bzw. 1,44 (Eis I_c) entspricht. Nach diesem Modell entspricht der relative Intensitätszuwachs der freien OH-Streckschwingung weitgehend der zahlenmäßigen Zunahme der Oszillatoren und die Übergangsdipolmomente freier OH-Oszillatoren in amorphen und kristallinen Umgebungen sind näherungsweise gleich, obwohl die Elektronendichte in diesen Gruppen abnimmt. Hier besteht Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *O'Brien et al.*, die eine starke Abhängigkeit des Übergangsdipolmoments vom Ladungszustand^[34] und somit von der mittleren Stärke des H-Brückennetzwerkes und dessen Elektronendichte^[32] ausschlossen. Es ist daher unwahrscheinlich, dass der beobachtete Effekt allein auf eine

Abbildung 6.8.: Vergleich der experimentellen Ergebnisse (obere Paneele (a bis c), aufgetragen ist jeweils der Mittelwert über die gleichen 20 Clustergrößen; die Spektren in Panel a wurden einer dreifachen Dreiecksglättung der Gewichtung 25:50:25 unterzogen und auf das Gesamtintegral normiert) mit den Simulationen von *Paesani* und Mitarbeitern (untere Paneele d bis f)^[274]. Paneele a und d: Gesamter Spektralbereich der OH-Streckschwingungen; Paneele b und e zeigen den zugehörigen Ausschnitt der freien OH-Streckschwingung jeweils bei niedriger Kühlrate, normiert auf den Spektralbereich von 2850 cm^{-1} bis 3650 cm^{-1} . Paneele c und f zeigen im Gegensatz die freie OH-Streckschwingung bei hoher Kühlrate (Helium, gleiche Normierung). Die simulierten Spektren der Clustergrößen $N = 90$ und $N = 109$ in den Paneelen e und f stellen gewichtete Linearkombinationen der IR-Spektren amorpher und kristalliner Cluster dar. Die Fehlerbalken entsprechen einem Konfidenzintervall von 1σ .

Änderung des Übergangsdipolmoments der freien OH-Gruppen zurückzuführen ist. Eine größenabhängige Rotverschiebung der freien OH-Bande, die bei kristallinen Partikeln stärker ausgeprägt ist, als bei amorphen Partikeln, geht aus den Berechnungen von *Francesco Paesani* und Mitarbeitern ebenfalls hervor.

Die experimentellen Ergebnisse sind in Abbildung 6.8 den theoretischen Vorhersagen gegenübergestellt. Der Einsatz der Phasenänderung bei langsamer Abkühlung im Größenbereich $\bar{N} \lesssim 100$ (blaue Graphen) unter den vorliegenden Expansionsbedingungen (Argon, $p_0 \approx 1,05\text{ bar}$; vgl. Abschnitt 6.1) ergibt sich aus der erhöhten Intensität um $\tilde{\nu}_{\text{IR}} = 3200\text{ cm}^{-1}$ (Panel a) bzw. $\tilde{\nu}_{\text{IR}} = 3300\text{ cm}^{-1}$ (Panel d). Die Abweichung zwischen Theorie und Experiment ist durch die *Fermi*-Resonanz^[155] erklärbar, die durch das zur Berechnung des Spektrums in Panel d verwendete MB-Pol-Potential nicht akkurat wiedergegeben wird^[74]. Als Folge unterschätzt dieses Modell die spektralen Auswirkungen der in regelmäßigen Sechsringen auftretenden Kooperativität und verortet unter anderem das Bandenmaximum kristallartiger Strukturen bei höheren Wellenzahlen, als dies

im Experiment beobachtet wird. Das gemessene Spektrum erstreckt sich hingegen weiter in den Bereich niedriger IR-Wellenzahlen. Unter den gleichen Expansionsbedingungen zeigt die freie OH-Streckschwingung (Panel b) eine leichte Rotverschiebung sowie eine beginnende Intensitätszunahme, die vom Modell mit guter Übereinstimmung vorhergesagt wird, sofern eine gewichtete Linearkombination der Spektren amorpher (80%) und kristalliner Cluster (20%) zugrunde gelegt wird (siehe Paneele d und e). Im Vergleich zum experimentellen Befund (Panel b) ist der vorhergesagte Effekt hier bei $N = 90$ stärker ausgeprägt, wohingegen bei $N = 159$ der experimentelle Befund die Vorhersage der Theoriseite übertrifft.

Die Paneele e und f zeigen im Gegensatz hierzu die Intensitätsentwicklung bei schneller Abkühlung, wie sie im Experiment durch Helium ($p_0 \approx 5,8$ bar) erreicht wird. Hier ist die Rotverschiebung schwächer ausgeprägt. Die relative Intensität nimmt mit zunehmender Clustergröße ab, es besteht somit kein Hinweis auf eine Phasenänderung.

Abbildung 6.9 zeigt die Spektren der freien OH-Streckschwingung im Größenbereich $70 \leq \bar{N} \leq 130$. Die aufgetragenen Fehlerbalken entsprechen einem Konfidenzintervall von 2σ . Im niederfrequenten Bereich von Panel a bei $\tilde{\nu}_{\text{IR}} = 3693 \text{ cm}^{-1} - 3697 \text{ cm}^{-1}$ zeigt sich eine signifikante Zunahme der Signalstärke. Die hohe Datenqualität, die durch eine große Anzahl durchgeführter Messungen erreicht wurde, sowie die Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse mit theoretischen Vorhersagen auf Basis aktueller und hoch entwickelter Modelle lässt den Schluss zu, dass auch durch Betrachtung der freien OH-Streckschwingung der Einsatz der Kristallisation im Größenbereich $N \leq 100$ nachgewiesen werden kann.

Die Konsistenz der auf Basis der in dieser Arbeit vorgestellten Ansätze gefundenen Werte für N^* mit den Arbeiten von *Dierking*^[61] und den Vorhersagen von *Paesani* lässt vermuten, dass dieses Ergebnis nur geringfügig durch selektiv bei größeren, wärmeren, amorphen Clustern und um $\tilde{\nu}_{\text{IR}} = 3420 \text{ cm}^{-1}$ auftretende Evaporation verfälscht ist. Auch der in Abbildung 6.2 gut erkennbare isosbestische Punkt weist darauf hin, dass im betrachteten Größenbereich nur eine moderate Verfälschung der gemessenen Spektren durch selektiv auftretende Evaporation stattfinden kann. Allerdings kann auch der von *Dierking* gewählte Ansatz, das gesamte Spektrum zu vermessen, geringfügig durch um 3400 cm^{-1} verstärkt auftretende Evaporationseffekte beeinträchtigt sein, da auch hier die Relation der spektralen Intensitäten um $\tilde{\nu}_{\text{IR}} \approx 3400 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_{\text{IR}} = 3200 \text{ cm}^{-1}$ als Indikator für die Kristallisation dient.

Damit kann zwischen den vielfältigen theoriebasierten Vorhersagen entschieden werden, die bisher zum Beginn der Kristallisation in Wasserclustern getroffen wurden. Die in Tabelle 2.1 aufgeführten theoretischen Arbeiten verwenden drei unterschiedliche Kriterien zur Bestimmung der Größe von N^* : *Kazimirski* und *Buch* führten die thermodynamische Stabilität der Kerntopologie einer kristallinen Ausgangsstruktur in MD-Simulationen an^[69]. Dieses Kriterium ermöglicht allerdings keine Aussage darüber, ob die Überwindung der Nukleationsbarriere thermodynamisch möglich ist und eine Trajektorie existiert, entlang der der kristallartige Zustand auf der Zeitskala des Experiments erreichbar ist (vgl. Abschnitt 2.3.3). Die Bedeutung dieses Nachteils dürfte dadurch relativiert werden, dass die Erreichbarkeit des kristallinen Zustands auf einer bestimmten Zeitskala von der Initialstruktur der Nanotröpfchen abhängt und sich daher unter den unzähligen, im Experiment gebildeten Tröpfchen immer auch solche finden werden, in denen ein Phasenübergang stattfindet, sofern er thermodynamisch möglich ist.

Abbildung 6.9.: Größenabhängige Entwicklung der freien OH-Streckschwingung im Bereich der kritischen Clustergröße; Panel a: Niedrige Kühlrate (Argon, $p_0 \approx 1.05$ bar); Panel b: Hohe Kühlrate (Helium, $p_0 \approx 5,8$ bar); normiert auf den Spektralbereich von 2850 cm^{-1} bis 3650 cm^{-1} . Die Fehlerbalken entsprechen einem Konfidenzintervall von 2σ .

Ein weiterer Nachteil dieser Arbeit ist allerdings die ungenaue Potentialhyperfläche auf TIP4P-Basis, deren Verwendung aus Gründen der Rechenökonomie notwendig war, und die möglicherweise den Energiebeitrag der oberflächennahen H-Brücken zu hoch gewichtete. So trat in MD-Simulationen von Partikeln mit $N = 123$ ein Verlust der kristallartigen Kernstruktur zugunsten einer günstigeren Koordinationsgeometrie oberflächennaher Wassermoleküle auf, die vermutlich bei Verwendung eines akkurateren Potentials nicht beobachtet worden wäre.

Weiterhin geht aus Abschnitt 2.2.2 hervor, dass kristalline Strukturen nicht zwingend erst ab der Konstituentenzahl auftreten können, ab der sie das globale Minimum darstellen, sondern bereits zum Gesamtbild beitragen könnten, sobald sie energetisch mit amorphen Strukturen konkurrieren können. Sofern der Energiebeitrag der zusätzlichen Oberfläche zwischen amorpher und kristalliner Phase durch die Anzahl der in die letztere übergegangenen Wassermoleküle nicht vollständig kompensiert wird, könnte ein kurzzeitig gebildeter, kristallartiger Partikel sogar eine geringfügig höhere potentielle Energie besitzen, als eine amorphe Struktur gleicher Größe. Somit kann aus der von *Buch et al.* in MD-Simulationen beobachteten Umwandlung einer anfangs kristallinen Struktur mit $N = 123$ in einen gänzlich amorphen Partikel nicht die thermodynamische Unmöglichkeit kristallartiger Strukturen in Partikeln dieser Größe abgeleitet werden.

Das Kriterium von *Johnston* und *Molinero* war die Beobachtung eines Nukleationereignisses in einer MD-Simulation. Dieses Kriterium besitzt einen hohen Realitätsbezug, krankt aber ebenfalls daran, dass zur Umsetzung das vereinfachte mW-Wassermodell^[279] zum Einsatz kam, das nur kurzreichweitige Wechselwirkungen berücksichtigt. Die generell-

le Schwierigkeit bei der Behandlung von Wasser in MD-Simulationen, die sichere Erfüllung der Ergodizitätsforderung in diesem hochkomplexen Phasenraum, stellt für Theoretiker eine große Herausforderung dar. Wenngleich die Beobachtung eines Nukleationsereignisses unter Wassermolekülen vor diesem Hintergrund als großer Erfolg zu werten ist, kann aus diesem Kriterium ebenfalls nur ein oberer Grenzwert abgeleitet werden, da die Nukleation mit abnehmender Clustergröße unwahrscheinlicher wird und deren Ausschluss einen theoretisch unendlich langen Beobachtungszeitraum erfordert^[9,67,75].

Das von *Bandow* und *Hartke* angewandte Kriterium besteht im Vergleich der Energiegehalte amorpher und kristalliner Strukturen gleicher Konstituentenzahl. Dieses hat wie das Kriterium von *Kazimirski* und *Buch* den Nachteil, dass es nicht das Vorliegen einer Trajektorie aufzeigt, entlang der eine Phasenänderung stattfinden kann^[70]. Die Autoren führen aus, dass es trotz intensiver Anstrengungen nicht gelungen ist, ein Nukleationsereignis in Aggregaten zu beobachten, in denen die Kristallisation aus energetischer Sicht möglich wäre. Die Tatsache, dass es in numerischen Simulationen nicht gelungen ist, eine Trajektorie aufzufinden, die zu einer Phasenänderung führt, schließt deren Existenz jedoch nicht aus (siehe oben). Weiterhin führen die Autoren an, dass die von ihnen berechneten Energiegehalte absolute Obergrenzen darstellen und die reale innere Energie der Cluster mit hoher Wahrscheinlichkeit darunter liegt. Der Bereich um $N \approx 90$ stellt nach *Bandow* und *Hartke* den Bereich dar, in dem amorphe und kristalline Strukturen annähernd isoenergetisch werden. Es ist daher unwahrscheinlich, dass in Partikeln dieser Größe eine hohe thermodynamische Triebkraft vorliegt, die die Kristallisation begünstigt^[70]. Berechnungen der freien Energien amorpher und kristallartiger Aggregate auf Basis der Normalschwingungen ergaben im Größenbereich $90 \lesssim N \lesssim 150$ sehr kleine Unterschiede zwischen Aggregaten mit und ohne kristallartigen Kern ($\Delta F \leq 0,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ pro Molekül)^[274].

Die Abnahme der thermodynamischen Triebkraft hat Auswirkungen auf die Größe des kritischen Nukleus N^* : Da ein kleiner kristallartiger Nukleus eine höhere Grenzflächenenergie besitzt, müssen im Bild der klassischen Nukleationstheorie entsprechend mehr Monomereinheiten zu einer solchen Struktur zusammenkommen, bevor diese die kritische Größe überschreitet und ein weiteres Wachstum thermodynamisch begünstigt ist (vgl. Abschnitt 2.3.3). Bei der Beschreibung der kleinsten Cluster wird dieses klassische Bild aber zunehmend nutzlos, da insbesondere die größenabhängige Entwicklung der Grenzflächenenergie schwer zu berechnen ist^[64,108]. Theoretische Vorhersagen von *Buch et al.* legen nahe, dass die kleinsten kristallartigen Strukturen zunehmende Abweichungen von der optimalen, tetraedrischen Koordinationsgeometrie aufweisen^[62,79]. Daher liegt die Vermutung nahe, dass die Grenzflächenenergie zwischen solchen Aggregaten und der diese umgebenden, amorphen bzw. flüssigen Phase hier niedriger ausfällt, als in der kondensierten Phase.

Dies dürfte insbesondere im Temperaturbereich knapp oberhalb der (vom *Laplace*-Druck abhängigen) homogenen Nukleationstemperatur der Fall sein, da hier laut *Moore et al.* eine weitere strukturelle Annäherung der Flüssigkeit an den Kristall stattfindet. MD-Simulationen auf Basis des mW-Wassermodells ergaben hier Hinweise auf sehr niedrige Energiewerte für die Grenzflächen zwischen Bereichen mit kristallartiger Struktur und amorphen Bereichen bei $T \gtrsim T_H$. Die in diesen Simulationen auftretenden kritischen Nuclei weisen stark unterschiedliche Grade der Kompaktheit auf. Dies lässt vermuten, dass die Strukturen flüssigen und kristallinen Wassers sich nahe T_H soweit annähern, dass die Grenzflächenspannung nahezu verschwindet^[64].

Die Energiebarriere, die zur Bildung eines kritischen Nukleus überwunden werden muss, erwächst aus der Summe der Grenzflächenenergien, die einerseits zwischen kristallinem Kern und amorpher Oberfläche und andererseits zwischen der Oberfläche und der Gasphase ausgebildet werden. Die Spaltung der schwächeren H-Brücken an der Oberfläche ermöglicht eine geringere Schichtdicke der amorphen Oberfläche. Während *Buch et al.* eine Schichtdicke von ca. 5 Å annahmen, die ca. einer Doppellage von Wassermolekülen entspricht^[62], weisen neuere experimentelle und theoretische Studien auf Werte zwischen 2,6 Å^[280] und 2,8 Å^[68] hin. Diese niedrigeren Werte entsprechen ca. einer Monolage aus Wassermolekülen, wodurch sich der Anteil der ungeordneten Oberfläche auf den minimal möglichen Wert reduziert. Daher folgt aus dieser Betrachtungsweise, dass diese Strukturänderung der flüssigen Phase sowie der Spannungsabbau an der Grenzfläche zur Gasphase die homogene Nukleation in derart kleinen Partikeln erst ermöglichen. Die akkurate Vorhersage der Dicke der amorphen Oberfläche ist allerdings maßgeblich für die korrekte Vorhersage der kritischen Clustergröße. Nach einer Überschlagsrechnung unter Annahme eines molekularen Volumens von $3,35 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^3$ ^[62] stehen in einem Cluster mit $N = 90$, in dem die Ausbildung eines kristallartigen Kerns nach *Bandow* und *Hartke* energetisch möglich ist^[70], bei einer Schichtdicke von 2,6 Å nur ca. 30 bis 40 Wassermoleküle im Clusterkern für Ausbildung einer kristallartigen Struktur zur Verfügung. Diese Größe liegt jedoch unterhalb der von *Moore et al.* auf Basis des mW-Modells vorhergesagten Größe kritischer Nuclei von $N_{\text{krit}} = 90$ ^[64] bei $T \approx 200 \text{ K}$ sowie des von *Huang* und *Bartell* durch eine Abschätzung auf Basis der klassischen Nukleationstheorie gefundenen Größenbereiches von $N_{\text{krit}} = 52 - 65$ ^[128].

Wie in Abschnitt 2.3.3 dargelegt, erfolgt die Bildung eines kristallinen Partikels im fraglichen Temperaturbereich ($T \approx 150 - 200 \text{ K}$) grundsätzlich durch Nukleation eines unterkühlten, flüssigkeitsartigen Clusters^[75,78,128]. Nach den Gesetzen der Thermodynamik bedingt ein solcher, mit endlicher Geschwindigkeit stattfindender und nicht vollständig ablaufender Übergang zwischen zwei Zuständen mit endlicher Differenz der freien Energien zwangsläufig ebenfalls den Ablauf des gegenläufigen Übergangs (siehe Abschnitt 2.2.2): Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den beiden phasenartigen Zuständen ein.

Ein kritischer Cluster dieser kleinen Größenordnung erfordert im Bild der klassischen Nukleationstheorie ein äußerst niedriges Verhältnis von Oberflächenenergie und freier Phasenübergangsenthalpie, um thermodynamisch stabil zu sein. Da diese Größen nicht mit hinreichender Genauigkeit bekannt sind bzw. in diesem Größenbereich ihre physikalische Bedeutung verlieren, kann keine Aussage über die thermodynamische Stabilität eines derart kleinen Eiskristalls gemacht werden.

Die experimentellen Resultate legen jedoch nahe, dass die Bildung kristallartiger Cluster auch in Abwesenheit einer starken thermodynamischen Triebkraft stattfindet, sodass das Gleichgewicht dieses Prozesses in den kleinsten Clustern, in denen er auftritt, bei weitem nicht vollständig auf Seiten der kristallartigen Struktur liegt. Trotz der geringen Energieunterschiede zwischen amorphen und kristallartigen Clustern im Größenbereich $90 \lesssim N \lesssim 150$ belegen die in dieser Arbeit vorgestellten experimentellen Ergebnisse das Vorliegen kristalliner Strukturen in Nanopartikeln dieser Größe auf Basis zweier unabhängiger Kriterien. Die IR-Spektren der Größenscheiben, in denen kristallartige Strukturen nachweisbar sind, zeigen allerdings gleichzeitig hohe Intensität um $\tilde{\nu}_{\text{IR}} = 3400 \text{ cm}^{-1}$ und somit deutliche Anzeichen für das simultane Vorliegen amorpher Cluster gleicher Größe neben solchen Partikeln, in denen eine Nukleation stattgefunden hat. Die Gewichtung

des Anteils amorpher Strukturen, die zu einer bestmöglichen Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment führt, nimmt mit zunehmender Größe ab, sodass sich das Verhältnis beim Übergang vom Größenbereich um $N = 90$ zum Bereich um $N = 159$ annähernd umkehrt.

Diese Befunde lassen es plausibel erscheinen, dass trotz der vergleichsweise geringen thermodynamischen Triebkraft im Größenbereich $N \lesssim 150$ Phasenänderungen auftreten können. Weiterhin erscheint es plausibel, dass die im fraglichen Temperaturbereich vorhandene Nukleationsbarriere nicht in allen Aggregaten überwunden wird. Vor diesem theoretischen Hintergrund erscheint es angemessen, die im Experiment erhaltenen Spektren, die sowohl Banden amorpher als auch kristallartiger Isomere enthalten, einer Mischung aus beiden Strukturen zuzuordnen, wobei letztere mit zunehmender Partikelgröße die Oberhand gewinnen.

Die Frage, ob sich dieses Gleichgewicht im gleichzeitigen Vorliegen kristallartiger und amorpher Bereiche in ein und demselben Partikel oder in Form zeitlicher Oszillationen der Clusterstruktur äußert, lässt sich nur entscheiden, sofern eine verlässliche Aussage über das Vorliegen einer Barriere möglich ist, die im Zuge der Phasenumwandlung überwunden werden muss. Eine Barriere in Form eines thermodynamisch ungünstigen Übergangszustands kann aus dem Energiebeitrag der Grenzfläche zwischen diesen beiden Bereichen erwachsen: Sofern die Grenzflächenspannung einen endlichen Wert besitzt, steigt deren Energiebedarf mit der Oberfläche der kristallartigen Phase an und es entsteht eine Barriere endlicher Höhe, die die beiden möglichen Phasenzustände (vollständig amorph bzw. überwiegend kristallartig) voneinander trennt und in einem bestimmten Zeitintervall mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit überwunden wird. Auch der in Abschnitt 2.2.2 erwähnte „Flaschenhals“ zwischen den Phasenräumen des flüssigkeitsartigen und des feststoffartigen Zustands kann eine solche Barriere darstellen. Ein zeitlich oszillierender Wechsel zwischen Phasenzuständen wurde in MD-Simulationen von Wasserclustern mit $N = 137$ ^[68] sowie von einer räumlich begrenzten Doppelschicht aus Wassermolekülen^[121] beobachtet.

Der direkte experimentelle Nachweis zeitlich oszillierender Phasenzustände erweist sich als schwierig, da ein solches Experiment erstens die gleichzeitige Kontrolle der Größe und der Temperatur der beobachteten Aggregate erfordert^[164], zweitens beide Phasen in einem Temperaturbereich oberhalb von $T \approx 150$ K metastabil gegenüber der Gasphase werden können^[129,170] und drittens die Struktur der Aggregate beprobt werden müsste, ohne deren Temperatur zu verändern. Die hier vorgestellten Ergebnisse weisen jedoch deutlich darauf hin, dass der Phasenübergang zwischen flüssigem Wasser und Eis in ausreichend kleinen Aggregaten seinen singulären Charakter verliert.

7. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, mittels der infrarot-anregungsmodulierten Photoionisationsspektroskopie die Bande der freien OH-Streckschwingung natriumdotierter Wassercluster mit bisher nicht erreichter Genauigkeit zu vermessen. Weiterhin sollte deren Verhalten in Abhängigkeit vom Phasenzustand dieser Cluster untersucht werden. Hierzu erwies es sich als notwendig, zunächst einige Verbesserungen an der vorhandenen Molekularstrahlapparatur vorzunehmen:

Im ersten Schritt wurde ein neues UV-Lasersystem in den Aufbau integriert, da das zuvor eingesetzte Gerät aufgrund seines Alters zahlreiche Defekte aufwies. Zur Verbesserung des Strahlprofils war die Konstruktion eines *Relay Imaging*-Teleskops notwendig. Der Bau erfolgte in Zusammenarbeit mit den institutseigenen Werkstätten im Bereich der Glastechnik sowie der Feinmechanik.

Im zweiten Schritt wurde ein neuer Messmodus implementiert, der die simultane Aufnahme von Signal- und Hintergrundspektren ermöglichte. Hierzu wurde die elektronische Steuerung neu aufgebaut: In Kooperation mit der institutseigenen Elektronikwerkstatt wurden logische Schaltungen entworfen, um die elektronischen Steuerungssignale des Delaygenerators in erforderlicher Weise zu modifizieren, zu verzögern und an die verschiedenen Komponenten des Aufbaus bis hin zur Zählerkarte weiterzuleiten. Eine Evaluierung des neuen Messmodus ergab eine erhebliche Verbesserung der Datenqualität^[237]. Die geschickte Integration des Delaygenerators ermöglicht seither die bequeme Variation der Verzögerungszeit zwischen IR- und UV-Laserpuls. Die nunmehr mögliche Zeitauflösung erweiterte die erzeugbaren Messdaten um eine weitere Dimension, deren Einfluss in parallel stattfindenden Projekten ausführlich untersucht wurde. Aus der Betrachtung der Zeitabhängigkeit der Signalverstärkung ergaben sich entscheidende Hinweise für das Verständnis der im Experiment ablaufenden Vorgänge^[61,238,239].

Die veränderte Datenstruktur erforderte die Entwicklung einer neuen Auswertungssoftware. Diese wurde in der modernen und quelloffenen Skriptsprache *Python 3* umgesetzt. Sie ermöglicht eine zeitnahe Vorauswertung der erhobenen Daten zur Kontrolle auch während der Aufnahme einer Messreihe und kann zudem leicht an zukünftig auftretende Fragestellungen angepasst werden.

Im dritten Schritt wurde eine Automatisierung des Messmodus erreicht. Hierzu wurden die Steuerungsrechner über ein lokales Netzwerk verbunden. Eine Software auf Basis der Programmiersprache C++ wurde entwickelt, die die Steuerung des IR-Lasersystems sowie der Software zur Datenerhebung übernimmt. Dies ermöglichte eine Aufnahme größerer Datenmengen in der gleichen Zeit sowie eine insgesamt verlängerte Betriebszeit, da die Versuchsanlage nunmehr autark arbeitet und lediglich überwacht werden muss. Hierdurch wird die automatisierte, vielfache Aufnahme von Messwerten mit anschließender statistischer Datenauswertung ermöglicht. Statistische Fehler können nunmehr in dem Maße reduziert werden, in dem die Fragestellung es erfordert. Dies war zuvor durch den hohen personellen Aufwand während der Messung nicht möglich.

Die hier vorgestellten apparativen Verbesserungen änderten zwar nicht das Funktionsprinzip der Apparatur, waren aber Voraussetzung für die experimentelle Bearbeitung der in der vorliegenden Arbeit behandelten Fragestellungen:

Es wurde erstmals anhand zweier komplementärer Indikatoren nachgewiesen, dass bereits weniger als 100 Wassermoleküle ausreichen, um einen Cluster mit kristallartigem Kern zu bilden. Als Indikator kam zunächst das Verhältnis der IR-Banden der Wassermoleküle in kristallartiger und amorpher Umgebung bei $\tilde{\nu}_{\text{IR}} = 3180 \text{ cm}^{-1}$ und bei $\tilde{\nu}_{\text{IR}} = 3420 \text{ cm}^{-1}$ zum Einsatz. Hierfür wurden erstmals die IR-Spektren mutmaßlich kristallartiger Cluster direkt mit denen amorpher Cluster gleicher Größe verglichen.

Als weiterer Indikator konnte die Bande der freien OH-Streckschwingung natriumdotierter Cluster herangezogen werden. Diese Bande wurde unter verschiedenen experimentellen Bedingungen mit zuvor in neutralen Clustern nicht erreichter Präzision vermessen. In Kooperation mit den Forschungsgruppen von *Valeria Molinero* und *Francesco Paesani* gelang der Nachweis eines subtilen Mikroeffektes, der im Zuge der Phasenänderung auftritt: Das energetische Gleichgewicht zwischen den Wasserstoffbrückenbindungen einerseits im Inneren und andererseits an der Oberfläche lokalisierter Wassermoleküle verschiebt sich während der Kristallisation zugunsten ersterer, sodass schwächere, an der Oberfläche gelegene Bindungen aufbrechen und die Anzahl ungebundener OH-Oszillatoren erhöht wird. Die Folge ist eine Zunahme der relativen Bandenintensität der freien OH-Streckschwingung um $\tilde{\nu}_{\text{IR}} = 3700 \text{ cm}^{-1}$. Es zeigte sich, dass dieser Effekt ebenfalls im Größenbereich zwischen 90 und 100 Wassermolekülen auftritt.

Die Kombination dieser komplementären experimentellen Befunde mit den theoretischen Vorhersagen der Forschungsgruppen von *Valeria Molinero* und *Francesco Paesani* ergibt ein konsistentes Bild, das es gestattet, zwischen den in der Vergangenheit publizierten Vorhersagen über die Größe der kleinstmöglichen kristallartigen Eisstrukturen zu entscheiden. Diese Frage ist von hoher Relevanz für Forschungen auf dem Gebiet der Atmosphärenchemie.

Die akkurate Modellierung des oben beschriebenen Effektes stellt ebenso wie die korrekte Vorhersage der kritischen Clustergröße einen Prüfstein für die mathematische Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen Wassermolekülen dar, der theoretisch arbeitenden Forschungsgruppen einen besseren Feinabgleich der von ihnen entwickelten *in-silico*-Modelle ermöglichen kann.

8. Ausblick

Zur weiteren Verbesserung der Apparatur ist für die Zukunft der Einbau eines Strahlstabilisierungssystems für den IR-Laserstrahl geplant, da die beobachtete Signalzunahme empfindlich auf geringe Positionsänderungen der Laserstrahlen reagiert. Von dieser Maßnahme kann auch eine Erweiterung des vollautomatischen Messbetriebes erhofft werden, da der frequenzabhängige Strahlversatz bei großen Änderungen der IR-Wellenzahl für diesen Betriebsmodus derzeit den limitierenden Faktor darstellt. Weiterhin ist die Implementierung einer neuen Steuerungselektronik für das OPO/OPA-System geplant, die den Steuerungsrechner ersetzen soll. Diese Maßnahme dient der Systemstabilität und der Zukunftssicherheit, da das bisher verwendete Rechnersystem sich als anfällig erwiesen hat.

Die Gesamtschau der in den letzten Jahren vorgenommenen Forschungsarbeiten legt nahe, dass eine optimale Relaxation von Clustern unter maximal verminderter Kühlrate in dem Bereich geschieht, in dem die Konstituenten ihre Mobilität verlieren. Gleichzeitig könnte eine möglichst niedrige Endtemperatur die eventuell durch Natriumdotierung induzierte Evaporation einiger Konstituenten minimieren. Die Konstruktion einer längeren Düse mit kleinerem Öffnungswinkel hätte eine bessere Relaxation durch eine niedrigere Kühlrate sowie eine stärkere Abnahme der Endtemperatur durch eine längere Verweilzeit zur Folge und sollte in Erwägung gezogen werden, wenngleich die Herstellung eines solchen Werkstückes eine Herausforderung darstellt. Weiterhin ist durch die stärkere Kollimation der Expansion eine höhere Teilchendichte in deren Zentralachse bei gleichbleibendem Gasdurchsatz zu erwarten. Die Reduktion der Anzahl unterschiedlich gut relaxierter Isomere im Molekularstrahl ermöglicht eine bessere Strukturaufklärung im Bereich kleinerer Cluster. Auch hier ergeben sich interessante Implikationen für die Zusammenarbeit mit theoretisch arbeitenden Forschungsgruppen.

In der Literatur finden sich zahlreiche Hinweise darauf, dass die Lebensdauer eines Clusters durch evaporative Kühlung erhöht wird. Dies gilt insbesondere für Strukturen mit hoher thermodynamischer Stabilität, die sich durch eine hohe Energiebarriere bezogen auf die Dissoziation eines Monomers auszeichnen^[189]. Mit der Variation der Delayzeit steht nun ein Werkzeug zur Verfügung, das geeignet ist, die stabilsten Isomere zu selektieren. Durch Aufnahme von Schwingungsspektren mit variierender Delayzeit und Subtraktion der Spektren der stabilsten Isomere könnten sukzessive die Spektren von weniger stabilen Strukturen erhalten werden.

Auch bei langen, positiven Delayzeiten von z. B. 150 ns (d. h. sofern die Photoionisation nach der IR-Anregung erfolgte) wird, anders als in den mit umgekehrter Pulsfolge vorgenommenen IRMPD-Messungen, am oberen Ende der Größenverteilung kein Abfall der Zählrate im Massenspektrum nach kombinierter IR- und UV-Anregung unter die Zählrate nach alleiniger UV-Anregung beobachtet. In bisherigen delayzeitabhängigen Messungen der Signalzunahme wurde lediglich die Anzahl ionisierbarer Cluster unterhalb einer bestimmten Ionisationsenergie untersucht. Sofern der auf einer Nanosekundenzeitskala beobachtete exponentielle Abfall der Signalzunahme nicht allein im Zerfall der Cluster,

sondern in einer IP-Erhöhung über die Energie der UV-Photonen begründet ist, könnte sich durch Einbezug der Photonenenergie als Parameter die IP-Zunahme der Cluster als Funktion der Zeit auflösen lassen.

Die akkurate und störungsfreie Bestimmung von Partikelgrößen stellt in vielen Bereichen eine Herausforderung dar. Die Anwendungsmöglichkeiten der Natriumdotierung erschöpfen sich höchstwahrscheinlich nicht in der Charakterisierung von Clustern der bisher untersuchten Substanzen. Vielmehr könnte diese Methode auch an anderen Systemen, die für die Atmosphärenchemie sowie diverse industrielle Prozesse relevant sind, Anwendung finden. Bisher wurden nur wenige Fälle berichtet, in denen die Natriumdotierung nicht anwendbar ist. Eine weitere Auslotung der Möglichkeiten dieses schonenden und kostengünstigen Verfahrens an unterschiedlichen Substanzgruppen erscheint lohnend.

In jedem Falle ist auch in Zukunft eine enge Kooperation mit theoretisch ausgerichteten Forschungsgruppen angestrebt, da nur der kombinierte Ansatz aus Experiment und Theorie einen Erkenntnisgewinn an diesem komplexen Forschungsgegenstand ermöglicht. Als Beispiel für mögliche Erweiterungen des MB-Pol-Potentials sei die Einbeziehung des Verlustes der molekularen Integrität von Wasser in realen Elektrolytlösungen genannt^[281].

Die Kombination einer akkuraten Potentialhyperfläche wie MB-Pol mit einer Methode, die in der Lage ist, zuverlässig alle Isomere einer Clustergröße aufzuspüren und mit einem Algorithmus wie dem *local monomer*-Verfahren, das die Vorhersage von IR-Spektren mit hoher Genauigkeit erlaubt, würde letztlich den Einsatz von *deep learning*-Methoden ermöglichen. In der Folge könnten Algorithmen auf Basis neuronaler Netzwerke entwickelt werden, die zur automatischen Klassifikation unter Nichtgleichgewichtsbedingungen gemessener Schwingungsspektren (z. B. in Überschallexpansionen) in der Lage sind^[156]. Erste vielversprechende Arbeiten auf diesem Gebiet wurden bereits durchgeführt^[282].

Neuere Forschungen ergeben interessante Parallelen zwischen den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Beobachtungen und Vorgängen in biologischen Systemen: *Thoke et al.* beobachteten eine Kopplung zwischen der glykolytischen Aktivität in mehreren Stämmen von *Saccharomyces cerevisiae* und dem Phasenzustand des Wassers, das in deren Cytoplasma zwischen Membranen, Proteinen und anderen Biomolekülen eingengt ist^[283]. Durch Modulation des Polarisationsgrades dieser intrazellulären Wassermoleküle, die über induktive Wechselwirkungen mit verschiedenen Proteinen vermittelt wird, können diese Wassermoleküle in einen Zustand höherer Ordnung und herabgesetzter Mobilität überführt werden^[284]. Diese Resultate legen nahe, dass der Temperaturbereich, in dem der Phasenzustand eingengter Wassermengen leicht zwischen einer flüssigkeitsartigen und einer feststoffartigen Form wechseln kann, unter bestimmten Bedingungen in den für physiologische Prozesse lebender Zellen höchst relevanten Temperaturbereich zwischen 25°C und 35°C fällt. *Kastelowitz et al.* konnten in ihren MD-Simulationen durch Modulation der Wechselwirkungen mit der Wand die Schmelztemperatur einer eingengten Doppelschicht aus Wassermolekülen im Temperaturbereich oberhalb von 0°C variieren^[121]. Diese konsistenten experimentellen und theoretischen Ergebnisse lassen vermuten, dass lebende Zellen die dynamischen Eigenschaften des Mediums Wasser bzw. deren Änderungen ausnutzen können, um unter anderem auf diesem Wege ihre Stoffwechselaktivität zu regulieren.

A. Experimentelle Parameter der vorgestellten Messungen

DATUM	$T_{\text{Reservoir}}/T_{\text{Düse}}$ [°C]	$T_{\text{O}}/T_{\text{U}}$ [°C]	GAS, p_0 ^a [bar]	$\tilde{\nu}_{\text{IR}}$ ^b [cm ⁻¹]	Δt [ns]
11.04.17 ^c	60/70	180/230	Ar, 1,05	2800-3800	100
12.04.17 ^c	60/70	180/230	Ar, 1,05	2800-3800	100
18.04.17 ^c	60/70	180/230	Ar, 1,05	2800-3110 ^d	100
19.04.17 ^c	60/70	180/230	Ar, 1,05	3120-3800 ^d	100
01.11.17	60/70	180/230	Ar, 1,05	3689-3709	100
02.11.17	60/70	180/230	Ar, 1,05	3689-3709	100
03.11.17	60/70	180/230	Ar, 1,05	3689-3709	100
07.11.17	60/70	180/230	Ar, 1,05	3689-3709	100
08.11.17	60/70	180/230	Ar, 1,05	3689-3709	100
30.11.17	60/70	180/230	Ar, 1,05	3709-3713	100
13.12.17	60/70	180/230	Ar, 1,05	3709-3713	100
10.04.18	57/70	180/230	Ar, 1,05	3420; 3180	7; 102
11.04.18	57/70	180/230	Ar, 1,05	3420; 3180	7; 102
12.04.18	57/70	180/230	Ar, 1,05	3420; 3180	7; 102
04.06.18	120/130	170/230	He, 5,80	3420; 3180	7; 102
06.06.18	120/130	170/230	He, 5,80	3420; 3180	7; 102
13.06.18	120/130	170/230	He, 5,80	3688-3714	150
21.06.18	120/130	170/230	He, 5,80	3688-3714	150
03.09.18	120/130	170/230	He, 5,80	2800-3650	102

Tabelle A.1.: Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Messreihen.

^a Die exakten Werte von p_0 wurden auf der Grundlage von *Christoph Dierking* durchgeführten Kalibrierung des verwendeten Manometers nachträglich neu berechnet. Nähere Einzelheiten finden sich in dessen Dissertation^[61].

^b Die exakten Werte von $\tilde{\nu}_{\text{IR}}$ wurden nach jeder Kalibrierung des OPO anhand der bekannten IR-Banden von HCl-Gas sowie des in der Laborluft enthaltenen Wassers von neuem bestimmt. Die Wellenzahlen wurden mit einem entsprechenden Versatz angesteuert und nachträglich korrigiert. Einzelheiten hierzu finden sich in der Masterarbeit von *Daniel Becker*^[239].

^c Von *Christoph Dierking* durchgeführte Messungen^[61].

^d Das Spektrum wurde aus technischen Gründen an zwei verschiedenen Tagen aufgenommen. Zur Sicherstellung der Konsistenz wurde der Spektralbereich $\tilde{\nu}_{\text{IR}} = 3060\text{--}3110\text{ cm}^{-1}$ an beiden Tagen vermessen. Die Tabelle gibt die jeweils in die Auswertung eingeflossenen Messungen an.

B. Liste verwendeter Chemikalien

Bidestilliertes Wasser wurde unter Nutzung der hauseigenen Bidestille des IPC Göttingen mit der freundlichen Unterstützung von Herrn Michael Schlote aus demineralisiertem Wasser hergestellt. Alle weiteren verwendeten Chemikalien wurden im kommerziellen Handel bezogen und ohne weitere Aufbereitung eingesetzt.

SUBSTANZ	FORMEL	CAS-Nr.	REINHEITSGRAD	LIEFERANT
Natrium	Na	7440-23-5	$\geq 99,99\%$	Merck
Wasser	H ₂ O	7732-18-5	(bidestilliert)	IPC Göttingen
Helium	He	7440-59-7	$\geq 99,996\%$	Linde
Argon	Ar	7440-37-1	$\geq 99,998\%$	Air Liquide
Stickstoff	N ₂	7727-37-9	$\geq 99,999\%$	Air Liquide
1,4-Dioxan	C ₄ H ₈ O ₂	123-91-1	$\geq 99,5\%$	Carl Roth
<i>Exalite 389</i>	(nicht angegeben)	(nicht angegeben)	(nicht angegeben)	Radiant Dyes

Tabelle B.1.: Übersicht der verwendeten Chemikalien

C. Schaltplan der Triggerbox

D. Quelltext zur Automatisierung

```
1 //Anweisungen an den Präprozessor
2 #include <iostream>
3 #include <windows.h>
4 #include <cstring>
5 #include <string.h>
6 #include <stdio.h>
7 #include <sstream>
8 #include <fstream>
9 #include <vector>
10 #include "Shlwapi.h"
11
12 using namespace std; // Verwendung des Namensraumes std der C++ -
    Standardbibliotheken
13
14 //Initialisierung der Funktionen des Programms
15 int MessungStarten();
16 int IReinstellen(float AktWellenzahl);
17 int RuhezustandAbwarten();
18 string kommandozeileBasteln(float AktWellenzahl);
19 int HistogrammAufnehmen();
20 int DateinamenBasteln();
21 int IRchecken(float AktWellenzahl);
22
23 //Initialisierung globaler Variablen
24 string AktDatName; // nimmt Namen der
    aktuellen .887-Datei auf
25 string AktDatPfad; // nimmt Dateipfad
    der aktuellen .887-Datei auf
26 string Speicherort = "C:/P7887/190128/"; //
    Speicherort der von MCDWIN erstellten Dateien - bei Wechsel des
    Verzeichnisses anzupassen (zu Beginn eines Messtages)
27 string CmdSetIR; // Nimmt
    den Befehl an motorsendcmd.exe auf, der in MotorControls die
    Umstellung IR-Wellenzahl bewirkt
28 string praefix = "190128a"; // Präfix der vom
    Messprogramm "P7887 Server" erstellten Dateien - bei Eingabe
    eines neuen Präfixes in MCDWIN anzupassen (zu Beginn eines
    Messtages)
29
30 int laufnummer = 27; // Laufnummer
    der ersten bei Programmstart erzeugten .887-Datei als Ganzzahl
    ohne vorangestellte Nullen - bei jedem Programmstart anpassen.
31 int maximale_Startzahl = 1500; // Maximale
    Anzahl von Starts (UV-Laserpulsen) zur Erstellung eines
    Massenspektrums. Werden die von P7887 geschriebenen Dateien nach
    Erreichen dieser Zahl nicht gefunden, bricht das Programm ab.
```

```

32 int GemIREnergie = 0; // Arithmetisches
    Mittel der Energie sämtlicher während einer Messung abgegebener IR
    -Laserpulse in mJ
33 unsigned int index = 0; // Indexnummer des
    Elements im Array IRWellenzahl[] mit der aktuellen Wellenzahl
34 float IRWellenlaenge = 0; // Aus der im
    gerade abgerufenen, an der Position "index" befindlichen Feld des
    Arrays IRWellenzahl[] abgelegten IR-Wellenzahl berechnete IR-
    Wellenlänge in nm
35 float Ermittelte_Wellenzahl = 0; // Aus der von
    MotorControls abgefragten, momentan eingestellten IR-Wellenlänge
    berechnete IR-Wellenzahl in reziproken cm
36 bool pausieren = 0; // Gibt an,
    ob der Programmablauf nach der in der Variable modulozahl
    festgelegten Anzahl von Messungen unter Erwartung eines
    Tastendruckes unterbrochen werden soll (0: Programm pausiert, 1:
    Programm läuft durch)
37 int EIR_Offset = 0; // Ermöglicht die
    Eingabe eines Offset-Wertes, falls der vom IR-Energiedetektor
    übermittelte Wert bei blockiertem IR-Laser von 0 abweicht.
38 int EIR_Skalierungsfaktor = 1; // Faktor,
    durch den die gemittelte IR-Energie geteilt wird, damit sie nicht
    mehr als 3 Stellen vor dem Komma besitzt, da das
    Auswertungsprogramm analyse.exe von S. Wolff nicht mehr Stellen
    verarbeiten kann
39 int wartezeit = 170; //
    Zeitintervall, das waehrend der Messung zwischen zwei Abfragen der
    IR-Energie vergehen soll, abzüglich der vom Programm für die
    Abfrage und weitere in der gleichen Schleife anfallende Aufgaben
    benötigt. Das Gesamtintervall soll 200 ms betragen.
40 int modulozahl = 12; // Anzahl
    der Messungen, nach der das Programm bei pausieren = 1 (wahr)
    pausieren und auf einen Tastendruck warten soll
41
42 float IRWellenzahl[] { // Nimmt eine durch
    Kommata getrennte Liste der Wellenzahlen auf, die zur Aufnahme
    eines Spektrums in dieser Reihenfolge angesteuert werden sollen
43 3700,
44 3702,
45 3704
46 };
47
48 //Initialisierung einer Konstanten, die die Anzahl der im Array
    IRWellenzahl abgelegten Werte, d. h. der Anzahl durchzuführender
    Messungen enthält
49 const auto groesse = sizeof(IRWellenzahl) / sizeof(IRWellenzahl[0]);
50
51
52 int main()
53 {
54
55     while (index < groesse)
56     // Solange die Indexnummer kleiner ist als die Anzahl der Elemente
        in IRWellenzahl[], d. h. solange nicht alle Elemente in
        IRWellenzahl[] durchlaufen wurden, stehen noch Messungen aus
57     {

```

```

58     DateinamenBasteln(); // Bereitstellung von
        Strings, die Namen und Dateipfad der von MCDWIN nach Ende
        aktuellen Messung erzeugten .887-Datei enthalten, aus den
        Variablen Speicherort, praefix und laufnummer
59     IRchecken(IRWellenzahl[index]); // Ermittlung
        der aktuell eingestellten IR-Wellenlänge
60     cout << "Indexnummer: " << index << endl;
61
62     if (index % modulozahl == 0 && pausieren == 1 && index != 0)
63     // Falls der Programmablauf regelmäßig nach einer Bestimmten Zahl
        von Messungen unterbrochen werden soll und diese Zahl
        erreicht ist, werden der Hinweis "Messparameter ändern" und
        ein akustisches Signal ausgeben
64     {
65         cout << "Indexnummer: " << index << "Messparameter
            aendern" << "\a" << "\a" << endl;
66         system("pause");
67     }
68
69     MessungStarten(); // Start der Aufnahme
        eines Massenspektrums
70     HistogrammAufnehmen(); // Ende der Messung
        erwarten, währenddessen regelmäßig IR-Pulsenergie messen und
        IR-Laserpulse zählen
71
72     cout << "\t" << "\t" << "Dateiname: " << AktDatName << "\t" << "
        IR-Wellenzahl: " << Ermittelte_Wellenzahl << "\t" << "IR-
        Energie: " << GemIREnergie << "\a" << endl; // Ausgabe von
        gemittelter IR-Energie und Wellenzahl nach Ende jeder Messung
73     laufnummer++; // Inkrementierung der
        Variablen laufnummer, um die Zusammensetzung des Dateinamens
        der nächsten .887-Datei zu ermöglichen, auf deren Erzeugung
        dieses Programm wartet
74
75     Ermittelte_Wellenzahl = 0;
76
77 }
78 cout << "\a" << endl; // Ausgabe eines
        akustischen Signals am Ende der Messkampagne
79 return 0;
80 }
81
82
83 int DateinamenBasteln()
84 //Bereitstellung von Strings, die Namen und Dateipfad der von MCDWIN
        nach Ende aktuellen Messung erzeugten Dateien enthalten
85 {
86     // Initialisierung eines Stringstreams, Übergabe der Ganzzahl
        laufnummer an diesen und Umwandlung der Zahl in einen String
        namens DatNameEnde
87     stringstream ss;
88     ss << laufnummer;
89     string DatNameEnde = ss.str();
90
91     // Konkatenierung der Strings AktDatName und DatNameEnde. Abhängig
        von der Stellenzahl von laufnummer werden Nullen eingefügt, da

```

```

    die Laufnummern am Ende der von P7887 erzeugten Dateien immer
    dreistellig sind.
92  if (laufnummer < 10)
93  {
94      AktDatName = praefix + "00" + DatNameEnde;
95  }
96
97  else if (laufnummer > 9 && laufnummer < 100)
98  {
99      AktDatName = praefix + "0" + DatNameEnde;
100 }
101
102 else if (laufnummer > 99)
103 {
104     AktDatName = praefix + DatNameEnde;
105 }
106
107 AktDatPfad = Speicherort + AktDatName + ".887";
108 return 0;
109 }
110
111
112
113 int IRchecken(float AktWellenzahl)
114 // Ermittlung der aktuell eingestellten IR-Wellenlänge
115 {
116     cout << "IRchecken" << endl;
117     int res = 1; // Nimmt den
118                 // Rückgabewert von CreateProcess() auf
119     int IRWLDifferenz = 0; //
120                 // Differenz aus AbgerufeneIRWL und BenoetigteIRWL
121     float AbgerufeneIRWL = 0; //
122                 // nimmt die in MotorControls eingestellte Wellenlänge auf
123     IRWellenlaenge = 1 / ( 1 / 1064.169 + AktWellenzahl / 10000000 );
124                 // Berechnung der aktuellen Wellenlänge aus der Wellenzahl
125     float BenoetigteIRWL = IRWellenlaenge * 1000; //
126                 // die aus der Wellenzahl im aktuellen Feld von IRWellenzahl[]
127                 // berechnete, für die nächste Messung benötigte Wellenlänge
128     DWORD exitCode = 0; //
129                 // Integer, der den durch GetExitCodeProcess() ausgelesenen
130                 // Rückgabewert von CreateProcess() aufnimmt. Hieraus wird die
131                 // eingestellte IR-Wellenlänge berechnet
132     char BefehlWLabfrage[] = "C:/Autopilot/MotorSendCmd/motorsendcmd.
133                               exe -a 10.76.68.198 -p 1315 -c \"tellwl\" --check"; //Befehl
134                               // an Motorcontrols.exe in String-Form zur Abfrage der IR-
135                               // Wellenlänge
136     LPTSTR commandWLabfrage = _strdup(TEXT(BefehlWLabfrage));
137                 // Umwandlung des obigen Befehls in einen "long pointer to
138                 // tchar string", der von CreateProcess() benötigt wird
139     STARTUPINFO StartupInfo = {sizeof(StartupInfo)}; //
140                 // Initialisierung der Startup-Information mit ausreichend
141                 // Speicherplatz
142     PROCESS_INFORMATION ProcessInfo; //
143                 // Initialisierung der Prozess-Information, in der CreateProcess
144                 // () die Eigenschaften des durch sie aufgerufenen Prozesses (
145                 // hier MotorSendCmd) ablegt

```

```

127
128  res = CreateProcess(                                     //
        Aufruf von CreateProcess(). Diese fragt über MotorSendCmd.exe
        die in Motor Controls eingestellte Wellenlänge ab
129      NULL,
130      commandWLABfrage,                                     // Verweis auf den
        Zeiger mit dem Befehlsstring zur Wellenlängenabfrage
131      NULL,
132      NULL,
133      TRUE,
134      0,
135      NULL,
136      NULL,
137      &StartupInfo,
138      &ProcessInfo                                         // Verweis auf den
        Speicherort der Prozessinformation. Hier soll die
        eingestellte IR-Wellenlänge abgelegt werden.
139  );
140
141
142  if (!res)
143  // Fehlerabfang - Falls CreateProcess() fehlgeschlagen ist, beträgt
        ihr Rückgabewert 0. Eine Fehlermeldung wird ausgegeben.
144  {
145      std::cout << "Wellenlaenge konnte nicht ermittelt werden" << "\a"
        << std::endl;
146      system("pause");
147  }
148
149  else
150  // Im Falle eines erfolgreichen Durchlaufs von CreateProcess()
151  {
152      res = WaitForSingleObject(                             // Warten auf die
        Verfügbarkeit der Prozessinformation, um durch
        GetExitCodeProcess abgerufen zu werden
153          ProcessInfo.hProcess,                             // Handle der
        Prozessinformation, in der die gewünschte Information
        enthalten ist
154          INFINITE                                           // time-out-
        Intervall in Millisekunden
155      );
156
157      GetExitCodeProcess(ProcessInfo.hProcess, &exitCode); //
        Ablegen der IR-Wellenlänge aus der von CreateProcess()
        angelegten Prozessinformation über MotorSendCmd.exe in der
        Variable exitCode
158      AbgerufeneIRWL = exitCode / 100;                       // Umwandlung
        der in exitCode abgelegten Zahlenfolge in einen Wert in der
        Einheit Nanometer durch Verschieben des Dezimaltrennzeichens
159      IRWLDifferenz = AbgerufeneIRWL - BenoetigteIRWL;      //
        Berechnung der Differenz aus aktuell benötigter und
        eingestellter Wellenlänge
160      cout << "Abgerufene IR-Wellenlaenge: " << AbgerufeneIRWL << endl
        ;
161      cout << "Benoetigte IR-Wellenlaenge: " << BenoetigteIRWL << endl
        ;

```

```
162
163     if ( IRWLDifferenz > 30)
164     // Ist die Differenz zwischen abgerufener und eingestellter IR-
        Wellenlänge zu groß (abgerufene Wellenlänge größer): Änderung
        der eingestellten Wellenlänge durch Übergabe des benötigten
        Wertes an IReinstellen()
165     {
166         IReinstellen(IRWellenzahl[index]);
167     }
168
169     else if(IRWLDifferenz < -30)
170     // Ist die Differenz zwischen abgerufener und eingestellter IR-
        Wellenlänge zu groß (abgerufene Wellenlänge kleiner): Zunächst
        Einstellung der Wellenzahl auf einen um 2 reziproke cm
        niedrigeren Wert, um die Motorpositionen immer aus der
        gleichen Richtung anzusteuern. Hierdurch werden durch das
        Verdrehflankenspiel der Schrittmotoren entstehende
        Ungenauigkeiten vermieden, die bei Ansteuerung einer Position
        aus verschiedenen Richtungen auftreten.
171     {
172         cout << "IR-Wellenlaenge wird auf einen Wert niedriger
            als die Zielwellenlaenge eingestellt."<< endl;
173         IReinstellen((IRWellenzahl[index] - 2));
174     }
175 }
176
177 CloseHandle(ProcessInfo.hProcess);                                // Freigabe
        von Speicherplatz
178 return 0;
179 }
180
181
182 int IReinstellen(float AktWellenzahl)
183 // Einstellung einer neuen IR-Wellenlänge
184 {
185     cout << "IReinstellen: " << endl;
186     DWORD exitCode = 0;                                            //
        Integer, der den durch GetExitCodeProcess() ausgelesenen
        Rückgabewert von CreateProcess() aufnimmt.
187     CmdSetIR = kommandozeileBasteln(AktWellenzahl);                //
        Aufruf der Funktion kommandozeileBasteln(). Diese generiert
        einen String, der den Befehl zur Einstellung einer neuen IR-
        Wellenlänge in MotorControls enthält.
188     int res = 1;                                                    // Initialisierung der
        Variable zur Aufnahme des Rückgabewertes von CreateProcess()
189     char *cstr = new char[CmdSetIR.length() + 1];                //
        Initialisierung einer Zeigervariablen vom Typ char mit der
        benötigten Länge für die Befehlszeile CmdSetIR + 1 zur
        Aufnahme des unten erzeugten Zeigers
190     strcpy(cstr, CmdSetIR.c_str());                                // Erzeugung
        eines Zeigers durch c_str() der auf einen 0-terminierten C-
        String verweist, in den CmdSetIR umgewandelt wurde und dessen
        Übergabe an cstr
191     LPTSTR commandLine = cstr;                                    // Umwandlung
        des obigen Befehls in einen "long pointer to tchar string",
        der von CreateProcess() benötigt wird
```

```

192     STARTUPINFO StartupInfo = {sizeof(StartupInfo)};           //
        Initialisierung der Startup-Information mit ausreichend
        Speicherplatz
193     PROCESS_INFORMATION ProcessInfo;                           //
        Initialisierung der Prozess-Information, in der CreateProcess
        () die Eigenschaften des durch sie aufgerufenen Prozesses (
        hier MotorSendCmd) ablegt
194
195     res = CreateProcess(
196         NULL,
197         CommandLine,                                           // Verweis auf den
        Zeiger, der den Befehlsstring zur Einstellung der neuen
        Wellenlänge enthält
198         NULL,
199         NULL,
200         TRUE,
201         0,
202         NULL,
203         NULL,
204         &StartupInfo,
205         &ProcessInfo                                           // Verweis auf den
        Speicherort der Prozessinformation. Hier soll der
        rückgemeldete Motorenstatus abgelegt werden.
206     );
207
208     if (!res)
209     // Fehlerabfang - Falls CreateProcess() fehlgeschlagen ist, beträgt
        ihr Rückgabewert 0. Eine Fehlermeldung wird ausgegeben.
210     {
211         std::cout << "Wellenlaenge konnte nicht eingestellt werden"
        << "\a" << std::endl;
212         system("pause");
213     }
214
215     else
216     // Falls der Befehl zur Einstellung der IR-Wellenlänge übermittelt
        werden konnte, wird auf den Rückgabewert gewartet und dieser in
        der Variable exitCode abgelegt. Andernfalls könnte er in der
        Funktion RuzeitustandAbwarten() als Rückgabewert interpretiert
        werden, was zu einem vorzeitigen Start der Messung führen könnte
        .
217     {
218         res = WaitForSingleObject(                               // Warten auf die
        Verfügbarkeit der Prozessinformation, um durch
        GetExitCodeProcess abgerufen zu werden
219         ProcessInfo.hProcess,                                   // Handle der
        Prozessinformation, in der die gewünschte Information
        enthalten ist
220         INFINITE                                                // time-out-
        Intervall in Millisekunden
221         );
222
223         GetExitCodeProcess(ProcessInfo.hProcess, &exitCode);    //
        Ablegen des Rückgabewertes aus der von CreateProcess()
        angelegten Prozessinformation über MotorSendCmd.exe in der
        Variable exitCode

```

```
224 }
225     CloseHandle(ProcessInfo.hProcess);           // Freigabe
        des Speicherplatzes von ProcessInfo und cstr
226
227     delete [] cstr;
228     RuhezustandAbwarten();                       // Abwarten, bis
        der Einstellvorgang abgeschlossen ist
229     IRchecken(IRWellenzahl[index]);              //
        nochmaliges Prüfen der IR-Wellnlänge
230     return 0;
231 }
232
233
234 string kommandozeileBasteln(float AktWellenzahl)
235 // Setzt aus den Strings ZeileTeil1, ZeileTeil3 und der in den String
        ZeileTeil2 verwandelten Gleitkommazahl AktWellenzahl, die der
        nächsten einzustellenden IR-Wellenzahl entspricht, die
        Befehlszeile zur Wellenzahländerung durch MotorControls zusammen.
236 {
237     cout << "kommandozeileBasteln" << endl;
238     string CmdSetzeIR;                           // Initialisierung
        des Strings, der die fertige Kommandozeile aufnimmt
239     string ZeileTeil1 = "C:/Autopilot/MotorSendCmd/motorsendcmd.exe -
        a 10.76.68.198 -p 1315 -c \"goto "; // Initialisierung der
        anderen beiden Stringfragmente
240     string ZeileTeil3 = "\" --check";
241     IRWellenlaenge = 1 / ( 1 / 1064.169 + AktWellenzahl / 10000000 );
        //Berechnung der einzustellenden IR-Wellenlänge, da
        MotorControls auf den Empfang einer Wellenlänge und keiner
        Wellenzahl eingestellt ist
242     cout << "IRwellenlaenge: " << IRWellenlaenge << endl;
243
244     ostringstream Str;                           // Erzeugung eines
        Ausgabe-Stringstreams namens Str
245     Str << IRWellenlaenge;                       // Übergabe der
        IR-Wellenlänge von einer Gleitkommazahl an den Stringstream
246     string ZeileTeil2(Str.str());                // Umwandlung
        von der Wellenlänge in einen String namens ZeileTeil2
247     CmdSetzeIR = ZeileTeil1 + ZeileTeil2 + ZeileTeil3; //
        Konkatenieren der drei Stringfragmente
248
249     return CmdSetzeIR;
250 }
251
252
253 int RuhezustandAbwarten()
254 // Prüft sekundlich den Motorenstatus durch Abfrage bei MotorControls
        per MotorSendCmd. Deren Rückgabewert ist 0, wenn die Einstellung
        der neuen Wellenlänge abgeschlossen ist und sich die Motoren in
        Ruhe befinden.
255 {
256     cout << "RuhezustandAbwarten" << endl;
257     int res = 1;                                 // Initialisierung der
        Variablen zur Aufnahme des Rückgabewertes von CreateProcess()
258     int MotorenLaufen = 1;                       //
        Initialisierung einer Variablen zur Aufnahme des Motorenstatus
```

```

        mit einer Zahl ungleich 0, um die Bedingung für die
        Positionsabfrage anfänglich zu erfüllen.
259     DWORD exitCode = 0;                                // Integer, der den
        durch GetExitCodeProcess() ausgelesenen Returnwert von
        CreateProcess() aufnimmt. Ist dieser 0, befinden sich die
        Motoren des OPO/OPA-Systems in Ruhe
260     STARTUPINFO StartupInfo = {sizeof(StartupInfo)};    //
        Initialisierung der Startup-Information mit ausreichend
        Speicherplatz
261     PROCESS_INFORMATION ProcessInfo;                    //
        Initialisierung der Prozess-Information, in der CreateProcess
        () die Eigenschaften des durch sie aufgerufenen Prozesses (
        hier MotorSendCmd) ablegt
262     char BefehlStatAbfrage[] = "C:/Autopilot/MotorSendCmd/
        motorsendcmd.exe -a 10.76.68.198 -p 1315 -c \"tellstat\" --
        check"; // Befehlszeile für MotorSendCmd zur Abfrage des
        Status
263     LPTSTR commandStatAbfrage = _strdup(TEXT(BefehlStatAbfrage));
        // Umwandlung des obigen Befehls in einen "long pointer to
        tchar string", der von CreateProcess() benötigt wird
264
265     while (MotorenLaufen != 0)
266     //Solange die Motoren in Bewegung sind, wird deren Status
        wiederholt Abgefragt.
267     {
268         res = CreateProcess(
269             NULL,
270             commandStatAbfrage,                        // Verweis auf
                den Zeiger, der den Befehlsstring zur Abfrage des
                Motorenstatus
271             NULL,
272             NULL,
273             TRUE,
274             0,
275             NULL,
276             NULL,
277             &StartupInfo,
278             &ProcessInfo
279             );
280
281         if (!res)
282         // Fehlerabfang - CreateProcess() ist fehlgeschlagen. Ihr eigener
        Rückgabewert ist dann 0. Rückmeldung an den Anwender
283         {
284             std::cout << "Motorenstatus konnte nicht ermittelt werden
                " << "\a" << std::endl;
285             system("pause");
286         }
287
288         else
289         // Im Falle eines erfolgreichen Durchlaufs von CreateProcess()
290         {
291             res = WaitForSingleObject(                //
                Verfügbarkeit der Prozessinformation abwarten, um
                durch GetExitCodeProcess() abgerufen zu werden

```

```
292         ProcessInfo.hProcess, // Handle zur
           Prozessinformation, die die Status-Info enthält
293         INFINITE // time-out-
           Intervall in Millisekunden
294     );
295
296     GetExitCodeProcess(ProcessInfo.hProcess, &exitCode);
           // Ablegen der Info über den Motorenstatus aus der
           von CreateProcess() angelegten Prozessinformation über
           MotorSendCmd.exe in der Variable exitCode
297     MotorenLaufen = (int)exitCode; // Übergabe des
           Rückgabewertes von MotorSendCmd an die Variable
           MotorenLaufen
298 }
299
300 CloseHandle(ProcessInfo.hProcess); // Freigabe
           von Speicherplatz
301     Sleep(1000); // Länge der Pause
           zwischen zwei Statusabfragen
302 }
303
304 return 0;
305 }
306
307
308 int MessungStarten()
309 // Prüft, ob die .887-Datei, deren Erzeugung das Ende der aktuellen
           Messung anzeigen soll, bereits vorhanden ist. Ruft das externe
           Programm SendMessage-1.1.2.exe auf und übermittelt mit dessen
           Hilfe zwei Windows-Messages an das P7887-Serverprogramm, die den
           Start einer Messung bewirken
310 {
311     cout << "MessungStarten" << endl;
312     int test1 = 1;
313     int test2 = 1;
314
315     ofstream aktDatei; //Versuch, die
           aktuelle Datei zu öffnen
316     aktDatei.open(AktDatPfad, ios_base::in | ios_base::out);
317
318     if (!aktDatei)
319 // Falls die Datei nicht vorhanden ist, sende zwei Windows-Messages
           an das Programm P7887, die den Start einer neuen Messung
           bewirken
320     {
321
322         test1 = int (ShellExecute(NULL, "open", "C:/Autopilot/SendMessage
           -1.1.2.exe", "/windowtitle:\"P7887 Server\" /message:273 /
           wparam:141 /lparam:0", NULL, SW_SHOWNORMAL));
323         test2 = int (ShellExecute(NULL, "open", "C:/Autopilot/
           SendMessage-1.1.2.exe", "/windowtitle:\"P7887 Server\" /
           message:273 /wparam:109 /lparam:0 /post", NULL,
           SW_SHOWNORMAL));
324
325         if (test1 < 33 || test2 < 33)
```

```

326 // Fehlerabfang: Falls eine der Windows-Messages nicht gesendet
    // werden konnte, wird eine Fehlermeldung ausgegeben und eine
    // Tastatureingabe abgewartet
327 {
328     cout << "Messung konnte nicht gestartet werden." << "\a"
        << endl;
329     system("pause");
330 }
331 }
332
333 else
334 // Falls die Datei, deren Erzeugung nach Ende der vorgesehenen
    // Messung erwartet wird, bereits vorhanden ist, wird eine
    // Fehlermeldung ausgegeben und das Programm nach Tastendruck
    // beendet.
335 {
336     cout << "Datei " << AktDatPfad << " ist bereits vorhanden!" <<
        endl << "Tastendruck beendet das Programm." << "\a" <<
        endl;
337     system("pause");
338     exit(0);
339 }
340
341 aktDatei.close(); // Schließung des
    FileStreams aktDatei
342 return 0;
343 }
344
345
346 int HistogrammAufnehmen()
347 // Prüft im Intervall von 200 ms, ob durch P7887 die .887-Datei, die
    // nach Ende der Messung geschrieben wird, mittlerweile vorliegt. Ihr
    // Vorhandensein dient als Signal für den Abschluss der Messung.
    // Sofern die Datei noch nicht vorhanden ist, wird nach jeder Prüfung
    // die zuletzt vom IR-Energiemesskopf gemessene IR-Pulsenergie
    // abgefragt, um nach Ende der Messung den Mittelwert aller
    // Pulsenergien zu bilden.
348 {
349     cout << "HistogrammAufnehmen" << endl;
350     ofstream aktDatei; // Initialisierung
        // eines Output-Filestreams mit Namen aktDatei
351     int dateivorhanden = 0; // Aufnahme der
        // Info, ob die .887-Datei bereits vorhanden ist
352     int startszaehler = 0;
353     int res = 1;
354     int nIRPulse = 0;
355     float IREnergie = 0;
356     float IRPulsenergie = 0;
357     DWORD exitCode = 0;
358     STARTUPINFO StartupInfo = {sizeof(StartupInfo)};
359     PROCESS_INFORMATION ProcessInfo;
360     int result = 1;
361     float AbgerufenenIRWL = 0; //nimmt
        // die in Motor Controls eingestellte Wellenlänge auf
362     DWORD exitCode1 = 0; //
        // Integer, der den Returnwert von Create Process aufnimmt. Aus

```

```
        diesem wird die eingestellte IR-Wellenlänge berechnet
363 char BefehlWLABfrage[] = "C:/Autopilot/MotorSendCmd/motorsendcmd.
        exe -a 10.76.68.198 -p 1315 -c \"tellwl\" --check"; //Befehl
        an Motorcontrols.exe zur Rückgabe der IR-Wellenzahl als String
364 LPTSTR commandWLABfrage = _strdup(TEXT(BefehlWLABfrage));
365 STARTUPINFO StartupInfo1 = {sizeof(StartupInfo)};
366 PROCESS_INFORMATION ProcessInfo1;
367 char BefehlEnergieMessen[] = "C:/Autopilot/MotorSendCmd/
        motorsendcmd.exe -a 10.76.68.198 -p 1315 -c \"tellpwr\" --
        check";
368 LPTSTR cmdEnergieMessen = _strdup(TEXT(BefehlEnergieMessen));
369
370
371 while (!dateivorhanden && startszaehler <= (maximale_Startzahl +
        10))
372 // Solange die erwartete .887-Datei noch nicht gefunden wurde,
        versuche sie zu öffnen, um zu prüfen, ob sie inzwischen
        geschrieben wurde. Falls sie gefunden wurde, füge die gemittelte
        IR-Energie und die aktuelle Wellenzahl in diese ein. Falls sie
        nicht vorliegt, obwohl sie längst hätte erzeugt werden sollen,
        gib eine Fehlermeldung aus.
373 {
374
375     aktDatei.open(AktDatPfad, ios_base::in | ios_base::out);
376
377     if (!aktDatei)
378 // Gelingt es nicht die die Datei zu öffnen (weil sie fehlt),
        frage die zuletzt vom IR-Energiemesskopf gemessene IR-
        Pulsenergie ab
379     {
380         aktDatei.close(); // Schließe die
            Datei zunächst wieder
381         startszaehler = startszaehler + 2; //
            Setze die Zahl der in dieser Messung durchlaufenen
            Starts um 2 herauf, weil während jedes
            Schleifendurchlaufs zwei Starts stattfinden
382
383         res = CreateProcess(
384             NULL,
385             cmdEnergieMessen,
386             NULL,
387             NULL,
388             TRUE,
389             0,
390             NULL,
391             NULL,
392             &StartupInfo,
393             &ProcessInfo
394         );
395
396
397         if (!res)
398 // Wenn CreateProcess() einen Fehler zurückliefert und die IR-
        Energie deshalb nicht ermittelt wurde, gib eine
        Fehlermeldung aus
399         {
```

```

400         std::cout << "IR-Pulsenergie konnte nicht ermittelt
           werden" << "\a" << "\a" << "\a" << std::endl;
401         system("pause");
402         exit(0);
403     }
404
405     else
406     // Wenn CreateProcess() die IR-Energie ermitteln konnte,
       addiere den Wert auf die Variable IREnergie, erhöhe die Zahl
       der gemessenen IR-Pulsenergien (nIRPulse) um 1 und warte
       das in wartezeit eingegebene Zeitintervall ab
407     {
408         res = WaitForSingleObject(
409             ProcessInfo.hProcess,
410             INFINITE
411         );
412         GetExitCodeProcess(ProcessInfo.hProcess, &
           exitCode); // Übergabe des Rückgabewertes
           der Funktion CreateProcess, der die
           Pulsenergie enthält, an die Variable exitCode
413         IRPulsenergie = (float)exitCode/1000;
           // Umwandlung der in exitCode gespeicherten
           Zahlenfolge in einen Wert in mJ
414         IREnergie = IREnergie + IRPulsenergie;
           // Addition der neuen Pulsenergie auf die
           Variable IR-Energie
415         nIRPulse++; //
           Aktualisierung der Anzahl in IR-Energie
           addierter Pulse
416     }
417
418     CloseHandle(ProcessInfo.hProcess); //
           Freigabe von Speicherplatz
419     Sleep(wartezeit); // Für die
           Dauer des eingestellten Intervalls pausieren
420 }
421
422     else
423     // Falls die .887-Datei geöffnet werden konnte und die Messung
       somit beendet ist, setze die Variable dateivorhanden auf 1,
       schließe die Datei zunächst wieder, berechne die
       durchschnittliche IR-Pulsenergie, kontrolliere nochmals die IR
       -Wellezahl und schreibe sie mitsamt der Wellenzahl an die
       vorgesehene Stelle der .887-Datei.
424     {
425         dateivorhanden = 1;
426         aktDatei.close();
427         GemIREnergie = (int)((((IREnergie/nIRPulse) + 0.5 -
           EIR_Offset)/EIR_Skalierungsfaktor);
428         std::cout << "Anzahl IR-Pulse: " << nIRPulse << std::endl
           ;
429
430     // Rufe nochmals die eingestellte IR-Wellenlänge ab
431     result = CreateProcess(
432         NULL,
433         commandWLABfrage,

```

```

434         NULL ,
435         NULL ,
436         TRUE ,
437         0 ,
438         NULL ,
439         NULL ,
440         &StartupInfo1 ,
441         &ProcessInfo1
442     );
443
444
445     if (!result)
446     // Fehlerabfang; Wenn CreateProcess() einen Fehler
447     // zurückliefert und die IR-Wellenlänge nicht ermitteln konnte
448     {
449         std::cout << "Wellenlaenge konnte nicht ermittelt
450         werden" << "\a" << std::endl;
451         system("pause");
452     }
453
454     else
455     // Wenn CreateProcess() die eingestellte Wellenlänge ermitteln
456     // konnte, schreibe das Ergebnis in die Variable AbgerufeneIRWL
457     // und ermittle daraus die eingestellte Wellenzahl
458     {
459         result = WaitForSingleObject(
460             ProcessInfo1.hProcess,
461             INFINITE
462         );
463
464         GetExitCodeProcess(ProcessInfo1.hProcess, &exitCode1);
465         AbgerufeneIRWL = exitCode1 / 100;
466         cout << "Abgerufene IR-Wellenlaenge: " <<
467             AbgerufeneIRWL << endl;
468         Ermittelte_Wellenzahl = (int)((1/(AbgerufeneIRWL/1000)
469             -1/1064.169)*100000000 +0.5);
470         cout << "Ermittelte_Wellenzahl: " <<
471             Ermittelte_Wellenzahl << endl;
472         CloseHandle(ProcessInfo1.hProcess);
473     }
474
475     // Umwandlung der Gleitkommazahlen IR-Energie und Wellenzahl in
476     // Strings, deren Konkatenierung zu einem String, der die
477     // Zeile 14 (Indexposition 13 in Vektor "zeilen") ersetzen soll
478     // , um IR-Energie und die Wellenzahl in die .887-Datei
479     // einzufügen.
480
481     stringstream ss; //
482     // Initialisierung zweier Stringstreams zur Umwandlung
483     // der als floaat vorliegenden IR-Energie und Wellenzahl
484     // in Strings
485     ss << Ermittelte_Wellenzahl;
486     stringstream sstr;
487     sstr << GemIREnergie;
488     string neueCmdLine = "cmlin11=IR=" + ss.str() + " cm, E(
489         IR)=" + sstr.str() + " mV"; // Erzeugung der neuen

```

```

475         Zeile 12 der .887-Datei
ifstream inFile (AktDatPfad); //
        Erzeugung eines Input-Filestreams mit dem Dateipfad
        der zu modifizierenden .887-Datei
476     vector<string> zeilen; //
        Initialisierung eines Vektors von Strings namens "
        zeilen" zur zeilenweisen Aufnahme der .887-Datei
477     string zeile; //
        Initialisierung eines Strings namens "zeile" zur
        Aufnahme einer Zeile der .887-Datei

478
479     while (inFile.good())
480 // Solange die Datei Zeilen enthält, werden diese eingelesen.
481     {
482         getline(inFile, zeile); //
        Einlesen einer Zeile der Datei, Übergabe an String
        "zeile"
483         zeilen.push_back(zeile); //
        Übergabe des Inhalts von "zeile" an den Vektor "
        zeilen"
484     }
485
486     string startzeile = zeilen[6]; //
        Auslesen von Element Nr. 7 (Indexposition 6) des
        Vektors "zeilen", Prüfung ob die Zählerkarte
        Startsignale detektiert hat.
487     if (startzeile == "STARTS: 0")
488 // Falls die Zählerkarte aus irgendwelchen Gründen keine
        Startsignale Detektiert hat, wird eine Fehlermeldung
        ausgegeben und die Variable index nicht inkrementiert,
        sodass die letzte Messung, deren IR-Wellenzahl an Position "
        index" im Array IRWellenzahl[] abgelegt ist, wiederholt wird
        .
489     {
490         cout << "Messung bei WZ " << IRWellenzahl[index] << "
        in Datei " << AktDatName << " bekam keine Starts
        und wird wiederholt." << endl;
491     }
492
493     else
494     {
495         index++; // Die nächste
        Stelle im Array IRWellenzahl[] wird abgelesen, der
        Fehler nicht aufgetreten ist
496     }
497
498     zeilen[13]=neueCmdLine; // Ersetzen des
        Elements an Position 14 im Vektor "zeilen"
499     inFile.close();
500     ofstream outFile(AktDatPfad, ios::trunc); //
        Erneutes Öffnen der .887-Datei unter Löschung von
        deren Inhalt
501     for (vector<string>::iterator it=zeilen.begin(); it!=
        zeilen.end(); it++)outFile << *it << '\n'; //
        Zeilenweises Schreiben des Vektors, in den IR-Energie
        und Wellenzahl eingefügt wurden, in die leere .887-

```

```

        Datei.
502     outFile.close();
503 }
504
505 if (startszaehler >= (maximale_Startzahl + 10))
506 // Falls die maximale Startzahl erreicht ist und die .887-Datei
    fehlt, obwohl sie längst hätte geschrieben werden sollen, wird
    eine Fehlermeldung ausgegeben und das Programm nach
    Tastendruck beendet.
507 {
508     cout << "Datei " << AktDatName << " konnte nach Ende der
        Messung nicht gefunden werden." << "\a" << endl;
509     cout << "Ist der Dateipfad " << AktDatPfad << " korrekt?" <<
        endl;
510     cout << "Entspricht der Dateiname " << AktDatName << " korrekt?
        " << endl;
511     cout << "Entspricht die Laufnummer " << laufnummer << " der in
        MCDWIN Angezeigten?" << endl;
512     cout << "Ist der Wert 'Starts Preset' in MCDWIN kleiner als "
        << maximale_Startzahl << "?" << endl;
513     system("pause");
514     exit(0);
515 }
516 }
517
518 return 0;
519 }
```

E. Auswertungsskript

```
1 #####
2 # Skript zur automatischen Verarbeitung von
3   Clustergrößenverteilungen.
4 # Dieses Programm wurde auf Basis von Python 3.4 verfasst und
5   benötigt die Packages SciPy, NumPy, Matplotlib und os.
6 # FZ, 2017
7 #####
8
9 import numpy as np
10 import matplotlib as mpl
11 import matplotlib.pyplot as plt
12 import os.path
13 from matplotlib.pyplot import plot, show
14 from scipy.optimize import curve_fit
15 from scipy.stats import linregress
16
17 #=====
18 def lade_daten(Dateipfad, Dateipraefix, erste_Datei, letzte_Datei):
19     """
20     Liest alle .887- und .asc-Dateien im in der Variable Dateipfad
21     uebergebenen Verzeichnis ein, deren Namen mit dem Wert von
22     Dateipraefix beginnt und mit einer dreistelligen Laufnummer im
23     Bereich zwischen erste_Datei und letzte_Datei endet.
24     Zuerst wird versucht, die .887-Datei zu oeffnen und die darin
25     enthaltenen Metadaten zu extrahieren. Ist diese vorhanden, wird
26     im naechsten Schritt das Oeffnen der .asc-Datei versucht. Nur
27     falls beide Dateien vorhanden sind, werden die aus der .887-
28     Datei extrahierten Metadaten an entsprechende Listen angehaengt.
29     Falls eine .887-Datei gefunden wurde, zu der keine .asc-Datei mit
30     gleichem Namen existiert, wird eine Meldung ausgegeben und die
31     Metadaten verworfen, sodass die zu einer Messung gehoerenden
32     Daten in allen Arrays an der gleichen Position abgelegt werden.
33     Es werden ein 2D-Numpy-Array mit den Messdaten aus den .asc-Dateien
34     so wie jeweils ein 1D-Array fuer die Metadaten aus den .887-
35     Dateien angelegt und zurueckgegeben
36     """
37
38     #Erzeuge leere Listen zur Aufnahme der Metadaten aus den Dateien
39     mit der Endung .887.
40     vorhandene_dateien = []
41     ROISumme = []
42     Starts = []           # Anzahl der Starts (UV-Pulse)
43     pGas = []            # Gasdruck
44     Umcp = []            # MCP-Spannung
45     WzIR = []            # IR-Wellenzahl
46     EIR = []             # IR-Energie
```

```
33 EUV = []                # UV-Energie
34 WlUV = []               # UV-Wellenlaenge
35 Delay = []
36 Range = []
37 nDateien = 0
38
39 for i in range(erste_Datei, letzte_Datei + 1):
40
41     # versuche .887-Datei zu oeffnen, falls moeglich lade Inhalt,
42     # schliesse sie wieder
43     try:
44         datpfad = Dateipfad + '\\\' + Dateipraefix + '%03d.887' % i #
45         # Versuche, die .887-Datei zu oeffnen
46         dateihandler = open(datpfad, "r")
47         inhalt = dateihandler.read()
48         zeilen = inhalt.split('\n')
49         dateihandler.close()
50
51     # extrahiere ROI-Summe
52     ROI_Zeile = zeilen[3].split()
53     aktROI = int(ROI_Zeile[1])
54
55     # extrahiere Starts
56     Starts_Zeile = zeilen[6].split()
57     aktStarts = float(Starts_Zeile[1])
58
59     # extrahiere Gasdruck
60     p_Zeile = zeilen[11].split()
61     aktP = p_Zeile[1].rstrip('bar')
62     aktP = float(aktP.lstrip(aktP[0:6]))
63
64     # extrahiere MCP-Spannung
65     Umcp_Zeile = zeilen[10].split()
66     aktU = float(Umcp_Zeile[0].lstrip('cmline8=Umcp='))
67
68     # extrahiere IR-Energie und WZ
69     IR_Zeile = zeilen[13].split()
70     IREnergie = float(IR_Zeile[2].lstrip('E(IR)='))
71     IRWellenzahl = float(IR_Zeile[0].lstrip('cmlin11=IR='))
72
73     # extrahiere UV-Energie und WL
74     UV_Zeile = zeilen[12].split()
75     UVEnergie = float(UV_Zeile[2].lstrip('E(UV)='))
76     UVWellenlaenge = float(UV_Zeile[0].lstrip('cmlin10=UV='))
77
78     # extrahiere Delay
79     Delay_Zeile = zeilen[14].split()
80     aktDelay = float(Delay_Zeile[2])
81
82     # extrahiere Range (Anzahl der Kanaele des Massenspektrums)
83     aktRange = int((zeilen[15].lstrip('range=')))
84
85     # versuche .asc-Datei zu oeffnen, nachdem .887-Datei geoeffnet
86     # wurde. Falls auch dies moeglich ist, lade Inhalt, schliesse sie
87     # wieder und haenge die Metadaten an die vorgesehenen Listen an.
88     try:
```

```

85         datendatpfad = Dateipfad + '\\\ ' + Dateipraefix + '%03d.asc'
            % i
86         print('Lade Datei ', datendatpfad[-14:-4]) # gibt den
            Dateinamen ohne Endung auf dem Bildschirm aus
87         datendateihandler = open(datendatpfad, "r")
88         datenininhalt = datendateihandler.read()
89         datendateihandler.close()
90         datenzeilen = datenininhalt.split('\n')
91         del datenzeilen[-1] # Die letzte Zeile ist
            jeweils leer
92         datenzeilen = np.asarray(datenzeilen, dtype=np.int32)
93
94     # erweitere Liste vorhandener Dateien und aller anderen Parameter
95         vorhandene_dateien.append(datpfad[-14:-4])
96         ROISumme.append(aktROI)
97         Starts.append(aktStarts)
98         pGas.append(aktP)
99         Umcp.append(aktU)
100        EIR.append(IREnergie)
101        WzIR.append(IRWellenzahl)
102        EUV.append(UVEnergie)
103        WlUV.append(UVWellenlaenge)
104        Delay.append(aktDelay)
105        Range.append(aktRange)
106
107    # Wenn das Array Messdaten bereits existiert, werden Daten
        angehaengt
108        if 'Messdaten' in locals():
109            Messdaten = np.append(Messdaten, datenzeilen)
110
111    # Wenn das Array Messdaten noch nicht existiert, wird es durch
        Uebergabe der ersten Zeile erzeugt
112        else:
113            Messdaten = datenzeilen
114
115        nDateien += 1
116
117    except FileNotFoundError:
118        print('datei ', i, '.asc nicht gefunden, obwohl Comment-Datei
            vorhanden ist.')
119
120
121
122    except FileNotFoundError:
123        pass
124
125    #Wandele alle Python-Listen in numpy-arrays um
126    ROISumme = np.asarray(ROISumme)
127    Starts = np.asarray(Starts)
128    pGas = np.asarray(pGas)
129    Umcp = np.asarray(Umcp)
130    EIR = np.asarray(EIR)
131    WzIR = np.asarray(WzIR)
132    EUV = np.asarray(EUV)
133    WlUV = np.asarray(WlUV)
134    Delay = np.asarray(Delay)

```

```
135 Range = np.asarray(Range)
136 vorhandene_dateien = np.asarray(vorhandene_dateien)
137
138 # Wandle das Array Messdaten von einer langen Kette in ein 2D-
    Array um, falls es vorhanden ist.
139 if 'Messdaten' in locals():
140     Messdaten = np.reshape(Messdaten, (nDateien, (Range[0]*2)))
141     return Messdaten, ROISumme, Starts, pGas, Umcp, EIR, WzIR, EUV,
        WlUV, Delay, Range, vorhandene_dateien
142
143 # Andernfalls gib eine Fehlermeldung aus.
144 else:
145     print('Angegebene Dateien konnten nicht gefunden werden:')
146     print(datpfad)
147     input()
148     return np.nan, np.nan, np.nan, np.nan, np.nan, np.nan, np.nan, np
        .nan, np.nan, np.nan, np.nan, np.nan
149
150
151 def ermittlele_Parameter(datensatz, Laenge, Startkanal,
    Schwelle_peakende, Kleinster_Cluster, finde_Peaks, praefix):
152     """
153     Prueft, ob bereits die Integrationsgrenzen und Fitparameter fuer
        diese Verteilung bestimmt wurden, die vom Programm in den
        Dateien
154     Peakstarts.txt, Peakends.txt, Peaks.txt und Fitparameter.txt
        abgelegt werden. Falls die jeweilige Datei vorhanden ist, wird
        sie in ein
155     Numpy-Array geladen. Falls eine der 4 Dateien fehlt, werden die
        Integrationsgrenzen und Fitparameter durch Aufruf der Funktion
156     suche_clusterpeaks neu bestimmt.
157     """
158     if finde_Peaks == 1:
159         Peakstarts, Peakends, Peaks, nWasser, t0, c, b =
            suche_clusterpeaks(datensatz, Laenge, Startkanal,
                Schwelle_peakende, Kleinster_Cluster, praefix)
160         return Peakstarts, Peakends, Peaks, t0, c, b
161
162     try:                                     # Suche Datei Peakstarts.txt
163         datpfad = os.path.abspath(".") + r"\Peakstarts.txt"
164         dateihandler = open(datpfad, "r")
165         inhalt = dateihandler.read()
166         Peakstarts = inhalt.split('\n')
167         del Peakstarts[-1]                   # Die letzte Zeile ist
            jeweils leer
168         Peakstarts = np.asarray(Peakstarts, dtype=np.int32)
169         dateihandler.close()
170
171     except FileNotFoundError:
172         print('Peakstarts.txt nicht gefunden')
173         Peakstarts, Peakends, Peaks, nWasser, t0, c, b =
            suche_clusterpeaks(datensatz, Laenge, Startkanal,
                Schwelle_peakende, Kleinster_Cluster, praefix)
174         return Peakstarts, Peakends, Peaks, t0, c, b
175
176     try:                                     # Suche Datei Peakends.txt
```

```

177     datpfad = os.path.abspath(".") + r"\Peakends.txt"
178     dateihandler = open(datpfad, "r")
179     inhalt = dateihandler.read()
180     Peakends = inhalt.split('\n')
181     del Peakends[-1]
182     Peakends = np.asarray(Peakends, dtype=np.int32)
183     dateihandler.close()
184
185 except FileNotFoundError:
186     print('Peakends.txt nicht gefunden')
187     Peakstarts, Peakends, Peaks, nWasser, t0, c, b =
188         suche_clusterpeaks(datensatz, Laenge, Startkanal,
189                             Schwelle_peakende, Kleinster_Cluster, praefix)
189
190 try:
191     # Suche Datei Peaks.txt
192     datpfad = os.path.abspath(".") + r"\Peaks.txt"
193     dateihandler = open(datpfad, "r")
194     inhalt = dateihandler.read()
195     Peaks = inhalt.split('\n')
196     del Peaks[-1]
197     Peaks = np.asarray(Peaks, dtype=np.int32)
198     dateihandler.close()
199
200 except FileNotFoundError:
201     print('Peaks.txt nicht gefunden')
202     Peakstarts, Peakends, Peaks, nWasser, t0, c, b =
203         suche_clusterpeaks(datensatz, Laenge, Startkanal,
204                             Schwelle_peakende, Kleinster_Cluster, praefix)
205
206 try:
207     # Suche Datei Fitparameter.txt
208     datpfad = os.path.abspath(".") + r"\Fitparameter.txt"
209     dateihandler = open(datpfad, "r")
210     inhalt = dateihandler.read()
211     Fitparameter = inhalt.split('\n')
212     del Fitparameter[-1]
213     Fitparameter = np.asarray(Fitparameter, dtype=float)
214     t0, c, b = Fitparameter
215     dateihandler.close()
216
217 except FileNotFoundError:
218     print('Fitparameter.txt nicht gefunden')
219     Peakstarts, Peakends, Peaks, nWasser, t0, c, b =
220         suche_clusterpeaks(datensatz, Laenge, Startkanal,
221                             Schwelle_peakende, Kleinster_Cluster, praefix)
222
223 print('\nVorhandene Werte fuer Integrationsgrenzen und
224     Regressionsparameter wurden uebernommen.')
225 return Peakstarts, Peakends, Peaks, t0, c, b
226
227 def suche_clusterpeaks(datensatz, Laenge, Startkanal,
228                         Schwelle_peakende, Kleinster_Cluster, praefix):
229     """

```

```
225     Addiert alle Massenspektren in datensatz zu einem einzigen Spektrum
        mit dem Namen spektrensumme, das dann zweimal einer Glaettung
        durch die Funktion moving_average unterzogen wird. Dieses
        geglaettete Spektrum wird im Array spektrenglaettung gespeichert
        und
226     von der Funktion finde_maxima benutzt, um die Positionen der Peaks
        zu bestimmen.
227     Durch die Funktion bestimme_Fitparameter werden anschliessend die
        Fitparameter der Ausgleichskurve bestimmt.
228     Um diese Parameter sowie die Grenzen der Clusterpeaks nicht bei
        jedem Programmstart erneut bestimmen zu muessen, werden diese in
        Dateien namens
229     Peakstarts.txt, Peakends.txt, Peaks.txt und Fitparameter.txt
        gespeichert.
230     np.savetxt produziert Werte in wissenschaftlicher Notation mit so
        vielen Stellen des Wertes 0, dass diese von np.astype nicht mehr
        als Integer erkannt werden. Daher wurde zum Speichern die
        Methode des Fileobjekts gewaehlt.
231     Zuletzt werden zwei Auftragungen erstellt, die der Kontrolle der
        Auswertung dienen: Eine zeigt die addierten Massenspektren (
        Array spektrensumme) zusammen mit den markierten Kanalnummern
        fuer Peakanfang, Peakmaximum und Peakende als schwarze, rote und
        gruene vertikale Linien. Die Andere stellt die Kanalnummern der
        gefundenen Peaks der mit Hilfe der Fitparameter berechneten
        Ausgleichskurve gegenueber.
232     """
233     print('\nSignalmaxima und Integrationsgrenzen werden neu ermittelt.
        ')
234     spektrensumme = addiere_massenspektren(datensatz, Laenge)
235
236     print('Berechne gleitenden Mittelwert')
237     spektrenglaettung = moving_average(spektrensumme, 9, 'mirror')
238     spektrenglaettung = moving_average(spektrenglaettung, 9, 'mirror')
239
240     print('Bestimme Peakpositionen')
241     Peakstarts, Peakends, Peaks, nWasser = finde_maxima(
        spektrenglaettung, Laenge, Startkanal, Schwelle_peakende,
        Kleinster_Cluster)
242
243     Fitparameter = bestimme_Fitparameter(nWasser, Peaks)
244     t0, c, b = Fitparameter
245
246     fobj = open('Peakstarts.txt', 'w')
247     for wort in Peakstarts:
248         fobj.write(str(wort) + '\n')
249     fobj.close()
250
251     fobj = open('Peakends.txt', 'w')
252     for wort in Peakends:
253         fobj.write(str(wort) + '\n')
254     fobj.close()
255
256     fobj = open('Peaks.txt', 'w')
257     for wort in Peaks:
258         fobj.write(str(wort) + '\n')
259     fobj.close()
```

```

260
261 fobj = open('Fitparameter.txt', 'w')
262 for wort in Fitparameter:
263     fobj.write(str(wort) + '\n')
264 fobj.close()
265
266 mpl.rc('xtick', direction='out', labelsiz=20)
267 mpl.rc('ytick', direction='out', labelsiz=20)
268 mpl.rc('legend', edgecolor='w')
269
270
271 fig1 = plt.figure(figsize=(15,10))
272 ax1 = fig1.add_subplot(1,1,1)
273 ax1.grid(color='0.7', ls='--', lw=1.0, zorder=10)
274 ax1.set_title('Regressionskurve der Clustersignale', fontdict={'
    fontsize':30, 'verticalalignment':'bottom'}, loc='center')
275 ax1.spines['top'].set_visible(False)
276 ax1.spines['right'].set_visible(False)
277 ax1.yaxis.set_ticks_position('left')
278 ax1.xaxis.set_ticks_position('bottom')
279 ax1.set_ylabel(r'$n(\mathrm{H}_{\mathrm{2}}\mathrm{O})$', fontsize
    =25)
280 ax1.set_xlabel('Kanalnummer $t^{\prime}$', fontsize=25)
281 ax1.plot(Peaks[:, nWasser :], 'ob', label='Gefundene Peaks',
    zorder=11)
282 ax1.plot(berechne_kanalnummer(nWasser, t0, c, b, mAnalyt, mDotand),
    nWasser[:, '-r', label='Regressionskurve', linewidth=2.0,
    zorder=12)
283 plt.legend(loc=(0.02, 0.85), fontsize=25)
284 plt.text( 0.02, 0.67, r'$n\left(\mathrm{H}_{\mathrm{2}}\mathrm{O}\right)\backslash
    \frac{\frac{\left(t^{\prime}-t^{\prime}_{\mathrm{0}}\right)\backslash
    \right)^2}{c^{\prime}}-M_{\mathrm{Dotand}}}{M_{\mathrm{Analyt}}}$'+b$' +
    '\n' + r'$n\backslash:=\%1.0f$' % nWasser[0] + r'$-\%1.0f$' %
    nWasser[-1] + '\n' + r'$t^{\prime}_{\mathrm{0}}=\%10.6f$' % t0 +
    '\n' + r'$c^{\prime}=\%10.3f$' % c + '\n' + r'$b\backslash:=\%10.8f$' % b,
    va='center', linespacing=1.5, fontsize=25, backgroundcolor='w',
    transform=ax1.transAxes, zorder=13)
285
286 fig2 = plt.figure(figsize=(15,10))
287 ax2 = fig2.add_subplot(1,1,1)
288 ax2.set_title('Gefundene Peaks in addierten Massenspektren',
    fontdict={'fontsize':30, 'verticalalignment':'bottom'}, loc='
    center')
289 ax2.set_xlabel('Kanalnummer $t^{\prime}$', fontsize=25)
290 ax2.set_ylabel('Zaehlrage $h$ ', fontsize=25)
291 ax2.plot(spektrensumme[:])
292
293 for i in range(len(Peakstarts)):
294     plt.axvline(x=Peakstarts[i], color='k')
295 for j in range(len(Peakends)):
296     plt.axvline(x=Peakends[j], color='g')
297 for k in range(len(Peaks)):
298     plt.axvline(x=Peaks[k], color='r')
299
300 return Peakstarts, Peakends, Peaks, nWasser, t0, c, b
301

```

```
302
303 def addiere_massenspektren(datenarray, laenge):
304     # liefert ein Numpy-Array zurueck, in dem alle Massenspektren der
        Messreihe mit und ohne IR-Einstrahlung zu einem einzigen
        Spektrum addiert sind, um daraus die Grenzen der Clusterpeaks zu
        ermitteln.
305     print('\nAddiere Massenspektren')
306
307     addierte_spektren = np.zeros(laenge*2)
308     addierte_spektren2 = np.zeros(laenge)
309
310     # Array, in dem die hintereinander angeordneten Massenspektren mit
        und ohne IR-Einkopplung addiert sind
311     addierte_spektren = np.sum(datenarray, axis=0)
312
313
314     # Array, in dem addierte Spektren mit und ohne IR-Einkopplung
        uebereinandergelegt sind
315     for i in range(int(laenge)):
316         addierte_spektren2[i] = addierte_spektren[i] + addierte_spektren[
            i+int(laenge)]
317
318     return addierte_spektren2
319
320
321 def moving_average(y, wsize=5, pad='none', value=0.0):
322     """
323     Calculate a moving average.
324
325     PARAMETERS:
326
327         y      : (numpy ndarray) The data.
328         wsize  : (integer, odd) The window size. (Default 5)
329         pad    : (string) Type of padding:
330                 one of 'mirror', 'periodic', 'const', 'none'
331                 (Default = 'none')
332         value  : (float) The value for 'const' padding. (Default 0.0)
333
334     RETURNS:
335
336         signal : (numpy ndarray) The smoothed signal.
337         noise  : (numpy ndarray) The subtracted noise.
338     """
339
340
341     if wsize%2 == 0:
342         print('Warning in moving_average(): even window size')
343         print('changed from wsize = %d to wsize %d' % (wsize,wsize+1))
344         wsize +=1
345
346     w2 = wsize//2
347     ytemp = np.zeros(y.size + wsize - 1)
348     signal = np.zeros(y.size)
349
350     ytemp[w2:-w2] = y
351
```

```

352 if pad == 'mirror':
353     ytemp[0:w2] = y[w2:0:-1]
354     ytemp[-w2:] = y[-1:-w2-1:-1]
355 elif pad == 'const':
356     ytemp[0:w2] = value
357     ytemp[-w2:] = value
358 elif pad == 'periodic':
359     ytemp[0:w2] = y[-w2:]
360     ytemp[-w2:] = y[0:w2]
361 elif pad == 'none':
362     ytemp[0:w2] = np.NaN
363     ytemp[-w2:] = np.NaN
364 else:
365     print ('Error in moving_average(): unknown padding type')
366     return None, None
367
368 for i in range(y.size):
369     signal[i] = np.mean(ytemp[i:i+wsizer])
370 return signal
371
372
373 def finde_maxima(daten, laenge, startkanal, schwelle_peakende,
374                 Kleinsten_Cluster):
375     """
376     Untersucht das 1D-Array "daten" vom Startpunkt "Startkanal" bis zur
377     Laenge "laenge" auf Maxima, soweit die Peaks erkennbar sind.
378     Der erste Peak wird der Konstituentenzahl Kleinsten_Cluster (
379     hier: n=4) zugeordnet. Es wird nach Peaks bis n=299 gesucht.
380     Die Variable Startkanal sollte eine Kanalnummer enthalten, die
381     maximal um 99 Kanäle niedriger als der Kanal mit dem Peak eines
382     Massensignals liegen sollte.
383     Zuerst wird aus den 99 Kanälen oberhalb des Startkanals die
384     Peakposition bestimmt, die als Kanal mit der höchsten Zählrate
385     angenommen wird. Die niedrigste Zählrate aus den 100 Kanälen
386     vor dem Startkanal wird als Höhe der Basislinie angenommen. Der
387     Mittelwert dieser beiden Werte wird gebildet und der Variable "
388     schwellenwert" zugewiesen. "schwellenwert" ist der Wert, den der
389     nächste Peak überschreiten muss, um als solcher erkannt zu
390     werden.
391     Durch Aufruf der Funktion "bestimme_peakanfang" wird der Beginn der
392     aufsteigenden Peakflanke ermittelt, durch Aufruf der Funktion "
393     bestimme_peakende", das Ende der absteigenden Flanke. Die
394     Variable "counter_peakende" ist eine Sicherheitsvariable, die
395     verhindert, dass die rekursive Funktion bestimme_peakende in
396     einer Endlosschleife haftenbleibt.
397     Der Punkt, an dem die Zählrate den Wert "schwelle_peakende"
398     unterschreitet, wird als Ausgangspunkt für die Suche nach dem
399     Peakende gewählt. Dies ist der Bruchteil der Peakhöhe oberhalb
400     der Zählrate des Kanals "peakanfang", um den die Baseline nach
401     dem Peak maximal höher liegen darf, damit die Funktion das
402     Peakende findet.
403     Dieser Wert wird in der rekursiven Funktion "bestimme_peakende"
404     heraufgesetzt, falls im betrachteten Bereich das Peakende nicht
405     gefunden wurde.
406     Nach der Bestimmung von Peakanfang und Peakende wird, sofern
407     bereits genug Daten gesammelt wurden, geprüft, ob diese in dem

```

```
Bereich liegen, in dem die Integrationsgrenzen erwartet werden.
Ist dies der Fall, werden die Werte in Listen gespeichert und
durch Aufruf von "bestimme_startkanal" der naechste Startkanal
ermittelt. Auch dieser Wert wird, falls schon moeglich, geprueft
.
382 Ist eine der Pruefbedingungen nicht erfuehlt, beendet die Funktion
    die Suche.
383 Die Funktion gibt 4 Arrays mit Peakanfängen, Peakenden, Peakmaxima
    und der zugehoerigen Anzahl der Wassermolekuele im Cluster
    zurueck.
384 """
385
386 # erzeuge leere Listen zur Aufnahme der Werte der
    Rueckgabeparameter
387 Peakstarts = [] # Nummer des ersten Kanals eines jeden Peaks
388 Peakends = [] # Nummer des letzten Kanals eines jeden Peaks
389 Peaks = [] # Kanal des Peakmaximums
390 nWasser = [] # Zugehoerige Zahl von Wassermolekuelen im Cluster
391
392 for counter in range(Kleinster_Cluster, Groesster_Cluster, 1):
393
394     peak=np.argmax(daten[startkanal:startkanal+100])+startkanal
        # bestimmt die Stelle des Maximums, das in 100 Kanaelen
        nach "Startkanal" erwartet wird. Es wird Angenommen, dass dies
        n(H2O)="Kleinster_Cluster" (also 4) entspricht
395     hoehe_peak=np.amax(daten[startkanal:startkanal+100]) #
        Bestimmt die Hoehe des Maximums
396     hoehe_baseline=np.amin(daten[peak-100:peak]) #
        Bestimmt die Hoehe der Baseline vor dem Peak
397     schwellenwert = hoehe_baseline + (hoehe_peak - hoehe_baseline)*
        schwelle_startkanal # schwellenwert ist die Zaehlrate, die der
        naechste Peak ueberschreiten muss, um als solcher erkannt zu
        werden. Mit 0.5 entspricht sie 50% der Hoehe des letzten Peaks
398     schwelle_peakende = 0.15 # setze
        schwelle_peakende zurueck, falls diese in bestimme_peakende
        heraufgesetzt wurde
399     counter_peakende = 0 # setze
        counter_peakende zurueck, falls dieser in bestimme_peakende
        heraufgesetzt wurde
400
401     peakanfang = bestimme_peakanfang(daten, peak, schwellenwert)
402
403     peakende = bestimme_peakende(daten, peakanfang, peak,
        schwelle_peakende, counter_peakende, Peakstarts, Peakends)
404
405     ort_minimum = np.argmin(daten[peakende:peakende+20])+peakende
        # Setze das Peakende auf den Kanal mit der niedrigsten
        Zaelrate in 20 Kanaelen nach dem zuvor gefundenen Ende
406
407     if daten[ort_minimum] < daten[peakende]: #
        Dieser Block darf nicht in der Funktion finde_peakende stehen,
        da diese rekursiv ist und er sonst mehrfach ausgefuehrt
        wuerde, was das Peakende zu weit nach hinten verschieben
        wuerde
408
409     peakende = ort_minimum
```

```

410
411
412     if (len(Peakends) > 1 and len(Peakstarts) > 1):
413         vorletzte_peakmitte = int((Peakstarts[-2]+Peakends[-2])/2)
414         letzte_peakmitte = int((Peakstarts[-1]+Peakends[-1])/2)
415         neue_peakmitte = int(peakanfang + (peakende - peakanfang) / 2)
416
417     # Pruefung des gefundenen Peaks, ob er im erwarteten Bereich
        liegt, falls bereits mindestens 2 Peaks gefunden wurden. Ist
        eine dieser Bedingungen nicht erfuehlt, bricht die Funktion
        die Suche nach weiteren Peaks ab, da diese vermutlich nicht
        mehr aufgeloeset werden koennen.
418     if ((peakende-peakanfang) > minimale_peakbreite and
419         (peakende-peakanfang) < maximale_peakbreite and
420         (peak < peakende) and
421         (peak > peakanfang) and
422         ((len(Peakends) < 2) or (peakanfang >= (Peakends[-1]))) and
423         ((len(Peakends) < 3) or (((neue_peakmitte - letzte_peakmitte)/(
            letzte_peakmitte - vorletzte_peakmitte) < quotient_maximum )
            and ((neue_peakmitte - letzte_peakmitte)/(letzte_peakmitte -
            vorletzte_peakmitte) > quotient_minimum )))):
424
425         Peakstarts.append(int(peakanfang))
426         Peakends.append(int(peakende))
427         Peaks.append(int(peak))
428         nWasser.append(counter)
429
430     startkanal = bestimme_startkanal(Peakstarts, Peakends, Peaks,
        daten, peakende, peak, laenge, schwellenwert, hoehe_baseline
        )
431
432     if (len(Peakends) > 2):                                     #
        Plausibilitaetspruefung des neuen Startkanals
433         if (((startkanal - letzte_peakmitte)/(letzte_peakmitte -
            vorletzte_peakmitte)) < 2):
434
435             pass
436
437         else:
438
439             print('(startkanal - letzte_peakmitte)/(letzte_peakmitte -
                vorletzte_peakmitte) < 2 ', (((startkanal -
                letzte_peakmitte)/(letzte_peakmitte -
                vorletzte_peakmitte)) < 2), '\n')
440             print('(startkanal - letzte_peakmitte)/(letzte_peakmitte -
                vorletzte_peakmitte) ', ((startkanal - letzte_peakmitte)
                /(letzte_peakmitte - vorletzte_peakmitte)), '\n')
441
442             break
443
444     else:
445
446         print('\nPeaks gefunden von ', Kleinster_Cluster, ' bis ',
            counter-1, '\n')
447
448         print ('Letzter Peakanfang:', peakanfang)

```

```
449     print ('Letzter Peak:', peak)
450     print ('Letztes Peakende:', peakende)
451     print ('\n\nAbbruchbedingungen fuer das Ende der Peaksuche: \n(
        False: Bedingung war nicht mehr erfuehlt hat zum Abbruch der
        Suche gefuehrt)\n')
452     print ('peakende-peakanfang > minimale_peakbreite (',
        minimale_peakbreite, ') ', peakende-peakanfang >
        minimale_peakbreite)
453     print ('(peakende-peakanfang) < maximale_peakbreite (',
        maximale_peakbreite, ') ', (peakende-peakanfang) <
        maximale_peakbreite)
454     print ('(peak < peakende) (', peak, '<', peakende, ') ', (peak
        < peakende))
455     print ('(peak > peakanfang) (', peak, '>', peakanfang, ') ',
        (peak > peakanfang))
456     print ('((len(Peakends) < 2) or (peakanfang >= (Peakends[-1])))
        ', ((len(Peakends) < 2) or (peakanfang >= (Peakends[-1])))
457     print ('(((neue_peakmitte - letzte_peakmitte)/(letzte_peakmitte
        - vorletzte_peakmitte) < ', quotient_maximum, ') ', ((
        neue_peakmitte - letzte_peakmitte)/(letzte_peakmitte -
        vorletzte_peakmitte) < quotient_maximum ))
458     print ('(((neue_peakmitte - letzte_peakmitte)/(letzte_peakmitte
        - vorletzte_peakmitte) > ', quotient_minimum, ') ', ((
        neue_peakmitte - letzte_peakmitte)/(letzte_peakmitte -
        vorletzte_peakmitte) > quotient_minimum ))
459
460     break
461
462     Peakstarts = np.array(Peakstarts).astype(int)
463     Peakends = np.array(Peakends).astype(int)
464     Peaks = np.array(Peaks).astype(int)
465     nWasser = np.array(nWasser).astype(int)
466
467     return Peakstarts, Peakends, Peaks, nWasser
468
469
470 def bestimme_peakanfang(daten, peak, schwellenwert):
471     """
472     bestimmt den Peakanfang in 3 Schritten:
473     1: Vermindere die Kanalnummer, bis die Signalthoehe unterhalb des
        Schwellenwertes liegt
474     2: Vermindere die Kanalnummer, bis die Steigung der Flanke wieder
        abnimmt und deren Wendepunkt unterschritten ist
475     3: Bestimme den Kanal mit der niedrigsten Zaehlrate aus den 30
        Kanaelen unterhalb dieses Punktes als Peakanfang
476     """
477
478
479     Steigung_alt = 0.0
480
481     for i in range(peak, peak-50, -1):
482
483         peakanfang = i
484
485         if daten[i] < schwellenwert:
```

```

487     Steigung_neu, a, r, p, std = linregress(range(i-10, i+10),
488                                             daten[i-10:i+10])
489
490     if Steigung_neu > Steigung_alt:
491         Steigung_alt = Steigung_neu
492
493     else:
494         break
495
496     ort_minimum = np.argmin(daten[peakanfang-30:peakanfang])+peakanfang
497     -30
498
499     if daten[ort_minimum] < daten[peakanfang]:
500         peakanfang = ort_minimum
501
502     return peakanfang
503
504
505 def bestimme_peakende(daten, peakanfang, peak, schwelle_peakende,
506                       counter_peakende, Peakstarts, Peakends):
507     """
508     Bestimmt das Peakende rekursiv in folgenden Schritten:
509     1: Suche innerhalb von 119 Kanälen nach dem Peakmaximum (oder
510         falls bereits 2 Peaks gefunden wurden, nach der aus den beiden
511         letzten Peaks extrapolierten, neuen Peakmitte) den Kanal, in dem
512         die Zählrate den Wert von 15% (bzw. den Wert von
513         schwelle_peakende, der anfangs auf 0,15 gesetzt wird) der
514         Peakhöhe oberhalb der Baseline unterschreitet.
515     2: Falls dieser Wert im Suchbereich nicht unterschritten wird,
516         erhöhe schwelle_peakende leicht und rufe dich selbst auf, um
517         erneut nach dem Kanal zu suchen, in dem die Zählrate
518         unterschritten wird.
519     Die Variable "counter_peakende" ist eine Sicherheitsvariable, die
520         verhindert, dass die rekursive Funktion in einer Endlosschleife
521         haengenbleibt.
522     """
523
524     if len(Peakends) < 2:
525         # Wenn weniger als 2 Peaks ermittelt
526         # worden sind, beginne am Maximum des letzten Peaks mit der Suche
527         # nach dem Ende des neuen Peaks.
528
529         for i in range(peak, peak + 120, 1):
530             peakende = i
531
532             if (daten[i] < (daten[peakanfang] + (daten[peak]-daten[
533                 peakanfang])*schwelle_peakende))):
534
535                 return peakende
536
537     schwelle_peakende += 0.1
538     counter_peakende += 1
539     i = peak
540

```

```
527     if (counter_peakende < 15):
528
529         peakende = bestimme_peakende(daten, peakanfang, peak,
530                                     schwelle_peakende, counter_peakende, Peakstarts, Peakends)
531
532     else:
533         print('Peakende konnte nicht bestimmt werden.')
534         input('Tastendruck beendet das Programm.')
535         exit()
536
537     else: # Wenn mindestens 2 Peaks ermittelt worden sind, suche das
538           Ende in dem Bereich, der aus den beiden letzten Peakmitten und
539           Peakenden extrapoliert wurde
540
541     vorletzte_peakmitte = int((Peakstarts[-2]+Peakends[-2])/2)
542     letzte_peakmitte = int((Peakstarts[-1]+Peakends[-1])/2)
543
544     for i in range(int(letzte_peakmitte + (letzte_peakmitte -
545           vorletzte_peakmitte)), int(Peakends[-1]+(Peakends[-1]-Peakends
546           [-2])*1.1), 1):
547         peakende = i
548
549         if (daten[i] < (daten[peakanfang] + (daten[peak]-daten[
550           peakanfang])*schwelle_peakende)):
551
552             return peakende
553
554     schwelle_peakende += 0.05
555     counter_peakende += 1
556     i = peak
557
558     if (counter_peakende < 15):
559
560         peakende = bestimme_peakende(daten, peakanfang, peak,
561                                     schwelle_peakende, counter_peakende, Peakstarts, Peakends)
562
563     else:
564
565         print('Peakende konnte nicht bestimmt werden.')
566         input('Tastendruck beendet das Programm.')
567         exit()
568
569     return peakende
570
571 def bestimme_startkanal(Peakstarts, Peakends, Peaks, daten, peakende,
572                         peak, laenge, schwellenwert, hoehe_baseline):
573     """
574     Wenn bisher weniger als 2 Peaks gefunden wurden, suche den gesamten
575     Bereich nach dem gefundenen Peak nach einer Zaehlrateschwelle oberhalb
576     des Schwellenwertes ab.
577
578     Wenn mindestens 2 Peaks bestimmt worden sind, suche den Bereich
579     zwischen fuemf Kanalen nach dem letzten Peakende und der
580     letzten Peakmitte plus dem Abstand zum vorletzten Peak ab.
```

```

571 Findest du keinen Kanal mit Zaehlrates oberhalb des Schwellenwertes,
    vermindere diese um 10% und rufe dich selbst auf, um abermals
    den Bereich abzusuchen.
572 """
573
574 if (len(Peakends) < 2):
575
576     for i in range(int(peakende), laenge, 1):
577
578         if daten[i] > schwellenwert:
579
580             startkanal = i
581             return startkanal
582
583     print('Peak Nr. 2 konnte nicht gefunden werden.')
584     input('Tastendruck beendet das Programm.')
585     exit()
586
587 # Wenn mindestens zwei Peaks gefunden wurden, liegt der Naechste
    etwa so weit vom letzten entfernt, wie der Letzte vom Vorletzten
    .
588 else:
589
590     Durchlaeufer = 0
591
592     vorletzte_peakmitte = int((Peakstarts[-2]+Peakends[-2])/2)
593     letzte_peakmitte = int((Peakstarts[-1]+Peakends[-1])/2)
594
595     for i in range(Peakends[-1]+5, int(letzte_peakmitte + (
        letzte_peakmitte - vorletzte_peakmitte)), 1):
596
597         if daten[i] > schwellenwert:
598
599             startkanal = i
600             return startkanal
601
602
603     elif i >= (int(letzte_peakmitte + (letzte_peakmitte -
        vorletzte_peakmitte))-1):
604
605         startkanal = Peakends[-1]+5
606         schwellenwert = hoehe_baseline + (schwellenwert -
            hoehe_baseline)*0.9
607
608         if Durchlaeufer < 15:
609
610             startkanal = bestimme_startkanal(Peakstarts, Peakends,
                Peaks, daten, peakende, peak, laenge, schwellenwert,
                hoehe_baseline)
611             return startkanal
612
613
614     Durchlaeufer += 1
615
616 return startkanal
617

```

```
618
619 def bestimme_Fitparameter(nWasser, Peaks):
620     # Bestimmt Parameter t0 (Startzeit), b und c, um anhand der in
        Fitkurve angegebenen Formel die Kanäle der Clusterpeaks
        vorherzusagen
621     print('\nBestimme Regressionsparameter')
622     popt, Varianz = curve_fit(Fitkurve, Peaks, nWasser)
623     t0, c, b = popt
624     print('\nRegressionsparameter:')
625     print('t0 = ', t0)
626     print('c = ', c)
627     print('b = ', b, '\n')
628     return popt
629
630
631 def Fitkurve(zeit, t0, c, b):
632     # Formel zur Vorhersage der Kanäle der Peakmaxima, die nicht mehr
        durch bestimme_maxima abgelesen werden koennen.
633     # Von Funktion bestimme_Fitparameter benoetigt.
634     nWassermolekuele = (((zeit - t0)**2)/c - mDotand)/mAnalyt + b
635     return nWassermolekuele
636
637
638
639
640
641
642
643
644 def Auswertung(Einzelgroessen, Groessenbereiche, Kanalbereiche,
        datensatz, Peakstarts, Peakends, Kleinster_Cluster, Range, EIR,
        WzIR, vorhandene_dateien, ROISumme, Starts, pGas, Umcp, WlUV, EUV,
        Delay, t0, c, b):
645
646     print('\nAddiere Zaehlereignisse')
647
648     # Aufloesung der Eingabe ueber den Groessenbereich, der in
        Einzelgroessen ausgewertet werden soll
649     if '-' in Einzelgroessen: # Wenn ein Groessenbereich mit
        Anfangswert und Endwert angegeben ist
650
651         Anfang_Einzelgroessen, Ende_Einzelgroessen = list(map(int,
            Einzelgroessen.split('-')))
652
653     # Wenn nur eine Zahl angegeben ist
654     else:
655         try:
656             int(Einzelgroessen)
657
658             Anfang_Einzelgroessen = int(Einzelgroessen)
659             Ende_Einzelgroessen = int(Einzelgroessen)
660
661     # Fehlerabfang: Eingabe kann nicht aufgeloeset werden
662     except ValueError:
663         Anfang_Einzelgroessen = 1
664         Ende_Einzelgroessen = 0
```

```

665
666
667
668 # Aufloesung der Eingabe ueber die Groessenbereiche, in denen
        mehrere Clustergroessen zusammengefasst werden sollen
669 if '-' in Groessenbereiche:          # Wenn Groessenbereiche
        angegeben sind, schreibe sie in eine Liste
670     Einzelne_groessenbereiche = Groessenbereiche.split(':')
671
672 else:
673     Einzelne_groessenbereiche = []      # andernfalls lege eine leere
        Liste an
674
675
676 if '-' in Kanalbereiche:              # Wenn Kanalbereiche angegeben
        sind, schreibe sie in eine Liste
677     Einzelne_Kanalbereiche = Kanalbereiche.split(':')
678
679 else:
680     Einzelne_Kanalbereiche = []        # andernfalls lege eine leere
        Liste an
681
682 Auswertung_aller_Parameter = []        # Liste fuer Auswertung 1:
        Ausgabedate mit folgenden Spalten: 'Dateiname', 'ROI-Summe', '
        Starts', 'Gas', 'Druck', 'U(MCP)', 'IR-Wellenzahl', 'E(IR)', 'UV
        -Wellenlaenge', 'E(UV)', 'Delay', 'Clustergroesse', 'Summe ohne
        IR', 'Summe mit IR', 'Zunahme', 'Zunahme / E(IR)'
683 Auswertung_IR_Spektren = []          # Liste fuer Auswertung 2:
        Ausgabedate mit folgenden Spalten: 'IR-Wellenzahl', 'E(IR)',
        Signalzunahmen der Clustergroessen bzw. Bereiche
684
685
686
687 for nSpektrum in range(len(datensatz[:,0])):
688
689     Zunahmen = [] # Anlage leerer Liste fuer Auswertung 2 (Ausgabe
        von WzIR, EIR und Zunahme fuer IR-Spektren)
690     Ausgewertete_Bereiche = []
691
692     for Einzelgroesse in range(Anfang_Einzelgroessen,
        Ende_Einzelgroessen + 1):
693
694         neue_zeile = [] # fuer Auswertung 1 (Ausgabe aller Parameter
        untereinander)
695
696
697
698         if (Einzelgroesse >= Kleinster_Cluster) and (Einzelgroesse <= (
        Peakends.size + Kleinster_Cluster - 1)): # Wenn die
        angegebenden Einzelgroessen im Bereich liegen, in dem
        Einzelpeaks aufgeloeset sind
699
700         SummeOhneIR, SummeMitIR, Startkanal, Endkanal =
            integriere_groessenbereich(datensatz, Einzelgroesse,
            Einzelgroesse, Peakstarts, Peakends, Kleinster_Cluster,
            Range, EIR, nSpektrum, t0, c, b)

```

```
701         if SummeMitIR == 0 or SummeOhneIR == 0:
702             print('Peak ', Einzelgroesse, ' nicht gefunden in datei ',
                    vorhandene_dateien[nSpektrum])
703
704         if SummeOhneIR == 0:
705             SummeOhneIR = 1
706         if EIR[nSpektrum] == 0:
707             EIR[nSpektrum] = 1
708
709         Zunahme = SummeMitIR/SummeOhneIR
710         Zunahme_durch_EIR = (Zunahme - 1) / EIR[nSpektrum]
711
712
713         neue_zeile.append(vorhandene_dateien[nSpektrum])
714         neue_zeile.append(ROI_Summe[nSpektrum])
715         neue_zeile.append(Starts[nSpektrum])
716         neue_zeile.append(pGas[nSpektrum])
717         neue_zeile.append(Umcp[nSpektrum])
718         neue_zeile.append(WzIR[nSpektrum])
719         neue_zeile.append(EIR[nSpektrum])
720         neue_zeile.append(WlUV[nSpektrum])
721         neue_zeile.append(EUV[nSpektrum])
722         neue_zeile.append(Delay[nSpektrum])
723         neue_zeile.append(Startkanal)
724         neue_zeile.append(Endkanal)
725         neue_zeile.append(Einzelgroesse)
726         neue_zeile.append(SummeOhneIR)
727         neue_zeile.append(SummeMitIR)
728         neue_zeile.append(Zunahme)
729         neue_zeile.append(Zunahme_durch_EIR)
730
731         Auswertung_aller_Parameter.append(neue_zeile)
732
733         Zunahmen.append(Zunahme) # fuer Auswertung 2
734         Ausgewertete_Bereiche.append(str(Einzelgroesse))
735
736     else:
737         print('Grenzen des Peaks von Clustergroesse ', Einzelgroesse
              , ' konnten nicht bestimmt werden.')
738
739     for Ein_Groessenbereich in Einzelne_groessenbereiche:
740
741         BereichssummeOhneIR = 0
742         BereichssummeMitIR = 0
743         neue_zeile = []
744         Startkanal = 0
745
746         Anfang, Ende = list(map(int, Ein_Groessenbereich.split('-')))
747
748
749
750         for Einzelgroesse in range(Anfang, Ende + 1):
751
752
753             if (Einzelgroesse >= Kleinster_Cluster) and (Einzelgroesse <=
                    (Peakends.size + Kleinster_Cluster - 1)):
```

```

754     # sofern die Clustergroesse aufgeloeset ist, werden nur die
755     Peaks integriert und zur Bereichssumme addiert
756
757     PeaksummeOhneIR, PeaksummeMitIR, NeuerStartkanal, Endkanal
758     = integriere_groessenbereich(datensatz, Einzelgroesse,
759     Einzelgroesse, Peakstarts, Peakends, Kleinster_Cluster,
760     Range, EIR, nSpektrum, t0, c, b)
761     BereichssummeOhneIR += PeaksummeOhneIR
762     BereichssummeMitIR += PeaksummeMitIR
763
764     if (Startkanal == 0):
765         #Der Wert von Startkanal wird an die Liste fuer die
766         Auswertung angehaengt. Er wird nur beim ersten
767         Schleifendurchlauf veraendert, sodass der Startkanal
768         der ersten Clustergroesse im Groessenbereich erfasst
769         wird.
770         Startkanal = NeuerStartkanal
771
772     else:
773         # Liegt die Clustergroesse ausserhalb des Bereiches
774         unterscheidbarer Peaks, wird der Bereich des
775         Massenspektrums integriert und zur Bereichssumme addiert
776     PeaksummeOhneIR, PeaksummeMitIR, NeuerStartkanal, Endkanal
777     = integriere_groessenbereich(datensatz, Einzelgroesse,
778     Ende, Peakstarts, Peakends, Kleinster_Cluster, Range,
779     EIR, nSpektrum, t0, c, b)
780     BereichssummeOhneIR += PeaksummeOhneIR
781     BereichssummeMitIR += PeaksummeMitIR
782
783     if (Startkanal == 0):
784         Startkanal = NeuerStartkanal
785
786     break
787
788     if BereichssummeOhneIR == 0:
789         BereichssummeOhneIR = 1
790     if EIR[nSpektrum] == 0:
791         EIR[nSpektrum] = 1
792
793     Zunahme_Bereich = BereichssummeMitIR / BereichssummeOhneIR
794     Zunahme_Bereich_durch_EIR = (Zunahme_Bereich - 1) / EIR[
795         nSpektrum]
796
797     neue_zeile.append(vorhandene_dateien[nSpektrum]) # fuer
798     Auswertung 1
799     neue_zeile.append(ROI_Summe[nSpektrum])
800     neue_zeile.append(Starts[nSpektrum])
801     neue_zeile.append(pGas[nSpektrum])
802     neue_zeile.append(Umcp[nSpektrum])
803     neue_zeile.append(WzIR[nSpektrum])
804     neue_zeile.append(EIR[nSpektrum])
805     neue_zeile.append(WLUV[nSpektrum])
806     neue_zeile.append(EUV[nSpektrum])
807     neue_zeile.append(Delay[nSpektrum])
808     neue_zeile.append(Startkanal)

```

```
795     neue_zeile.append(Endkanal)
796     neue_zeile.append(Ein_Groessenbereich)
797     neue_zeile.append(BereichssummeOhneIR)
798     neue_zeile.append(BereichssummeMitIR)
799     neue_zeile.append(Zunahme_Bereich)
800     neue_zeile.append(Zunahme_Bereich_durch_EIR)
801     Auswertung_aller_Parameter.append(neue_zeile)
802
803     Zunahmen.append(Zunahme_Bereich) # fuer Auswertung 2
804     Ausgewertete_Bereiche.append(Ein_Groessenbereich) # fuer
        Auswertung 2
805
806 for Ein_Kanalbereich in Einzelne_Kanalbereiche:
807
808     neue_zeile = []
809
810     Startkanal, Endkanal = list(map(int, Ein_Kanalbereich.split('-'
        )))
811
812
813     KanalsummeOhneIR = np.sum(datensatz[nSpektrum, Startkanal:
        Endkanal])
814     KanalsummeMitIR = np.sum(datensatz[nSpektrum, (Startkanal+Range
        ):(Endkanal+Range)])
815
816     # Fehlerabfang: Werte werden auf 1 gesetzt, damit nicht durch 0
        geteilt wird
817     if KanalsummeOhneIR == 0:
818         KanalsummeOhneIR = 1
819     if EIR[nSpektrum] == 0:
820         EIR[nSpektrum] = 1
821
822     Zunahme_Kanalbereich = KanalsummeMitIR / KanalsummeOhneIR
823     Zunahme_Kanalbereich_durch_EIR = (Zunahme_Kanalbereich - 1) /
        EIR[nSpektrum]
824
825     neue_zeile.append(vorhandene_dateien[nSpektrum]) # fuer
        Auswertung 1
826     neue_zeile.append(ROI_Summe[nSpektrum])
827     neue_zeile.append(Starts[nSpektrum])
828     neue_zeile.append(pGas[nSpektrum])
829     neue_zeile.append(Umcp[nSpektrum])
830     neue_zeile.append(WzIR[nSpektrum])
831     neue_zeile.append(EIR[nSpektrum])
832     neue_zeile.append(WlUV[nSpektrum])
833     neue_zeile.append(EUV[nSpektrum])
834     neue_zeile.append(Delay[nSpektrum])
835     neue_zeile.append(Startkanal)
836     neue_zeile.append(Endkanal)
837     neue_zeile.append(Ein_Kanalbereich)
838     neue_zeile.append(KanalsummeOhneIR)
839     neue_zeile.append(KanalsummeMitIR)
840     neue_zeile.append(Zunahme_Kanalbereich)
841     neue_zeile.append(Zunahme_Kanalbereich_durch_EIR)
842     Auswertung_aller_Parameter.append(neue_zeile)
843
```

```

844     Zunahmen.append(Zunahme_Kanalbereich) # fuer Auswertung 2
845     Ausgewertete_Bereiche.append(Ein_Kanalbereich) # fuer
        Auswertung 2
846
847     Auswertung_IR_Spektren.append(vorhandene_dateien[nSpektrum])
848     Auswertung_IR_Spektren.append(Delay[nSpektrum])
849     Auswertung_IR_Spektren.append(WzIR[nSpektrum])
850     Auswertung_IR_Spektren.append(EIR[nSpektrum])
851     Auswertung_IR_Spektren.extend(Zunahmen)
852
853
854     Auswertung_aller_Parameter = np.asarray(Auswertung_aller_Parameter)
855     Auswertung_IR_Spektren = np.asarray(Auswertung_IR_Spektren)
856     Auswertung_IR_Spektren = Auswertung_IR_Spektren.reshape((len(
        datensatz[:,0]), len(Ausgewertete_Bereiche) + 4))
857
858     return Auswertung_aller_Parameter, Auswertung_IR_Spektren,
        Ausgewertete_Bereiche
859
860
861 def integriere_groessenbereich(datensatz, Anfang, Ende, Peakstarts,
        Peakends, Kleinster_Cluster, Range, EIR, nSpektrum, t0, c, b):
862     """
863     Berechnet aus den Integerwerten Anfang und Ende, die jeweils der
        Zahl der Analytmolekuele eines Clusters entsprechen,
864     die Summe der Zaelraten mit und ohne IR-Energie zwischen den
        Kanaelen. Besitzen Anfang und Ende den gleichen Wert, werden die
        Zaehlraten
865     einer einzelnen Groesse zurueckgegeben. Andernfalls die Zaehlrate
        eines Groessenbereichs
866     """
867
868     if Anfang >= Kleinster_Cluster and Anfang <= Ende:
869
870         try:
871             Startkanal = Peakstarts[Anfang - Kleinster_Cluster]
872
873         except IndexError:
874             Startkanal = int(berechne_kanalnummer(Anfang, t0, c, b, mAnalyt,
                mDotand) + 0.5)
875
876         try:
877             Endkanal = Peakends[Ende - Kleinster_Cluster]
878
879         except IndexError:
880             Endkanal = int(berechne_kanalnummer(Ende, t0, c, b, mAnalyt,
                mDotand) + 0.5)
881
882     else:
883         print('Groessenbereich ausserhalb der Grenzen: ', Anfang, Ende)
884         return np.nan, np.nan
885
886     SummeOhneIR = np.sum(datensatz[nSpektrum, Startkanal:Endkanal])
887     SummeMitIR = np.sum(datensatz[nSpektrum, (Startkanal+Range):(
        Endkanal+Range)])
888

```

```
889     #print('Bereich ', Anfang, ' - ', Ende, 'Startkanal ', Startkanal,
          'Endkanal ', Endkanal)
890
891
892     return SummeOhneIR, SummeMitIR, Startkanal, Endkanal
893
894
895 def berechne_kanalnummer(nAnalyt, t0, c, b, mAnalyt, mDotand):
896     # Berechnet mit Hilfe der zuvor bestimmten Fitparameter t0, b und c
          die Kanalnummern der Clusterpeaks
897     kanalnummer = (((nAnalyt-b)*mAnalyt+mDotand)*c)**0.5+t0
898     return kanalnummer
899
900
901 def schreibe_ausgabe(daten, praefix):
902     fobj = open('Ausgabe_' + praefix + '.csv', 'w')
903     fobj.write('Dateiname; ROI-Summe; Starts; pGas; U(MCP); IR-
          Wellenzahl; E(IR); UV-Wellenlaenge; E(UV); Delay; Startkanal;
          Endkanal; Clustergroesse; SummeOhneIR; SummeMitIR; Zunahme;
          Zunahme/EIR\n' )
904
905     try:
906         for zeile in range(len(daten[:, 0])):
907
908
909             for element in daten[zeile, :]:
910                 fobj.write(str(element) + ';')
911
912             fobj.write('\n')
913
914     except IndexError:
915         print('Es wurden keine Clustergroessen zur Auswertung
          spezifiziert.')
916
917     fobj.close()
918     return 0
919
920 def schreibe_ausgabe_IR(daten, Bereiche, praefix):
921     fobj = open('Ausgabe_IR_' + praefix + '.csv', 'w')
922
923     fobj.write('Nummer; Delay; WzIR; E(IR);')
924     for Bereich in Bereiche:
925         fobj.write(str(Bereich) + ';')
926     fobj.write('\n')
927
928     for zeile in range(len(daten[:, 0])):
929         for element in daten[zeile, :]:
930             fobj.write(str(element) + ';')
931
932         fobj.write('\n')
933     fobj.close()
934     return 0
935
936
937
938
```

```

939 def Erstelle_Auftragung(daten, parameter, Ausgewertete_Bereiche):
940     """
941     Loest den Plotbefehl "parameter" an den Doppelpunkten in einzelne
        Argumente auf, von denen das Erste dem Spaltenindex der x-Achse
        im
942     Array "daten" entspricht, das Zweite der y-Achse im gleichen Array.
        Diese werden als Liste "Plotanweisungen" gespeichert.
943     Alle anderen Argumente werden als Groessenbereiche interpretiert.
        Die gleichen Bereiche muessen dem Skript zur Auswertung
        uebergeben worden sein,
944     sonst koennen sie nicht dargestellt werden. Enthaeft die
        Plotanweisung keinen Groessenbereich, wird der erste
        ausgewertete Bereich aufgetragen.
945     Aus dem Array "daten" werden die aufzutragenden Elemente extrahiert
        und im Array "Plotarray" zusammengefasst,
946     dessen erste Spalte die y-Werte enthaelt, die anderen Spalten die x
        -Werte der einzelnen Groessenbereiche. Der Inhalt dieses Arrays
947     wird aufgetragen.
948     """
949     print('\nErstelle Auftragung')
950
951     # Dictionary mit Farben, die in der Auftragung verwendet werden
        sollen
952     Farben = {0 : 'k', 1 : 'blue', 2 : 'green', 3 : 'yellow', 4 : '
        orange', 5 : 'red', 6 : 'firebrick'}
953
954     # Dictionary zur ermittlung Achsenbezeichnungen aus den
        eingegebenen Ganzzahl-Werten fuer x- und y-Achse
955     Achsenlabels = {1 : 'ROI-Summe', 2 : 'Starts', 3 : 'Druck', 4 : 'U(
        MCP)', 5 : 'IR-Wellenzahl', 6 : 'E(IR)', 7 : 'UV-Wellenlaenge',
        8 : 'E(UV)', 9 : 'Delay', 10 : 'Startkanal', 11 : 'Endkanal', 13
        : 'Summe ohne IR', 14 : 'Summe mit IR', 15 : 'Zunahme', 16 : '
        Zunahme / E(IR)'}
956
957     if ':' in parameter:                # Wenn die Anweisung Doppelpunkte
        als Trennzeichen enthaelt
958         Plotanweisungen = parameter.split(':')
959
960     else:
961         print('Es konnte keine Plotanweisung aufgeloeset werden. Argumente
        muessen durch Doppelpunkte getrennt werden.')
962         return 0
963
964     try:
965         xAchse = int(Plotanweisungen[0])
966         yAchse = int(Plotanweisungen[1])
967
968     except ValueError:
969         print('Achsenbezeichnungen wurden nicht erkannt.')
970
971     if (xAchse not in Achsenlabels) or (yAchse not in Achsenlabels):
972
973         print('Ungueltige Achsenangabe. Es wird keine Auftragung erstellt
        .')
974         return 0
975

```

```
976
977 if len(Plotanweisungen) > 2: # Wenn die Plotanweisung einen
    angegebenen Groessenbereich enthaelt
978     try:
979         Groessenbereiche = Plotanweisungen[2:]
980
981     except ValueError:
982         print('Groessenbereiche wurden nicht erkannt.')
```

```
983
984 else:
985     Groessenbereiche = Ausgewertete_Bereiche # Wurde kein
    Groessenbereich angegeben, werden alle ausgewerteten
986     print('\nKein Groessenbereich angegeben. Es werden alle
    ausgewerteten Clustergroessen aufgetragen.')
```

```
987
988 Plotarray = [] # Leere Liste zur Aufnahme der aufzutragenden Punkte
989 Anzahl_Zeilen = 0
990
991 for zeile in range(len(daten[:,0])):
992
993     if str(daten[zeile,12]) == Groessenbereiche[0]:
994         Plotarray.append(daten[zeile,xAchse])
995         Plotarray.append(daten[zeile,yAchse])
996         Anzahl_Zeilen += 1
997
998     # andernfalls haenge nur den y-Wert an
999     elif str(daten[zeile,12]) in Groessenbereiche:
1000         Plotarray.append(daten[zeile,yAchse])
1001
1002 #Wenn Werte fuer eine Auftragung ermittelt werden konnten
1003 if Anzahl_Zeilen > 0:
1004
1005     Plotarray = np.asarray(Plotarray)
1006     Plotarray = Plotarray.reshape(Anzahl_Zeilen, len(Groessenbereiche
    ) +1)
1007
1008     Farbe = [Farben[i%7] for i in range(1, len(Plotarray[0,1:])+1)]
1009
1010
1011     mpl.rc('xtick', direction='out', labelsiz=20)
1012     mpl.rc('ytick', direction='out', labelsiz=20)
1013
1014     fig = plt.figure(figsize=(15,10))
1015     ax6 = fig.add_subplot(1,1,1)
1016     ax6.set_title(Achsenlabels[yAchse] + ' vs ' + Achsenlabels[xAchse]
    , fontdict={'fontsize':30, 'verticalalignment':'bottom'}, loc
    ='center')
1017     ax6.set_xlabel(Achsenlabels[xAchse], fontsize=25)
1018     ax6.set_ylabel(Achsenlabels[yAchse], fontsize=25)
1019     ax6.grid(color='0.7', ls='-', lw=1.0, zorder=10)
1020
1021     for i in range(1, len(Plotarray[0,1:])+1):
1022         ax6.plot(Plotarray[:,0], Plotarray[:,i], marker='o', linestyle=
    '', color=Farbe[i-1], label=Groessenbereiche[i-1], zorder
    =11)
1023
```

```

1024     plt.legend(loc='upper left')
1025
1026     else:
1027         print('\nDer zur Auftragung uebergebene Groessenbereich muss mit
                einem der zur Auswertung uebergebenen Bereiche uebereinstimmen
                .')
1028
1029
1030     return 0
1031
1032
1033
1034 def Eingabe(Dateipfad=os.path.abspath("."),
1035             Dateipraefix=os.path.abspath(".")[ -6:]+ 'a',
1036             Einzelgroessen = '20-30',
1037             Plotparameter = '',
1038             Groessenbereiche = '',
1039             Kanalbereiche = '',
1040             erste_Datei = 1,
1041             letzte_Datei = 400,
1042             finde_Peaks = 0):
1043
1044     print('\nEingabe der Auswertungsparameter. \nBei Eingabe von Hilfe
            wird der Hilfetext angezeigt. Eingabe von Stop beendet das
            Programm.\nBetaetigung der Eingabetaste bewirkt die Ausfuehrung
            mit den voreingestellten Parametern.')
1045
1046     Eingabestring = input()
1047     if 'Hilfe' in Eingabestring or 'hilfe' in Eingabestring:
1048         print('\nFolgende Befehle stehen zur Spezifizierung der
                Auswertung zur Verfuegung. Diese werden jeweils durch ein
                doppeltes Minuszeichen '--' getrennt:\n')
1049         print('\nHilfe:\nAnzeigen des Hilfetextes\n')
1050         print('\nStop:\nBeendet das Programm\n')
1051         print('\n--Pfad:\nEingabe des Dateipfades. Standardwert:
                Speicherort dieser Datei. \nBeispiel: --Pfad ' + r'C:\\P7887
                \\170904'+ '\n')
1052         print('\n--Uverz:\nUnterverzeichnis - Eingabe des Pfades eines
                Unterverzeichnisses des Ordners, in dem diese Datei
                gespeichert ist. \nBeispiel: --Uverz ' + r'170904\\170904'+ '\n'
                )
1053         print('\n--Praefix:\nDer Teil des Dateinamens, den alle
                auszuwertenden Dateien gemeinsam haben. Standardwert: Letzte 6
                Zeichen des Dateipfades + a Beispiel: 170904a\n')
1054         print('\n--Dateibereich:\nDie Laufnummern der ersten und der
                letzten in die Auswertung einzubeziehenden Dateien, falls
                nicht alle Dateien im Ordner ausgewertet werden sollen. \
                nBeispiel: --Dateibereich 20-130\n')
1055         print('\n--Einzelgroessen:\nBereich, in dem jede Clustergroesse
                einzeln ausgewertet werden soll, getrennt durch ein \'-\'
                . Diese Auswertung wird nur durchgefuehrt, sofern das Signal der
                Clustergroesse im Massenspektrum separiert werden konnte. \
                nBeispiel: --Einzelgroessen 13-100\n')
1056         print('\n--Groessenbereiche:\nBereiche, in denen Einzelgroessen
                zusammengefasst werden sollen, getrennt durch ein \'-\'
                . Mehrere Bereiche koennen durch einen Doppelpunkt getrennt

```

```

angegeben werden. \nBeispiel: --Groessenbereiche
10-19:20-29:30-39:40-49\n')
1057 print('\n--Kanalbereiche:\nBereiche von Kanaelen im
      Massenspektrum, getrennt durch ein \'-\'. Mehrere Bereiche
      koennen durch einen Doppelpunkt getrennt angegeben werden. \
      nBeispiel: --Kanalbereiche 3300-3400:6500-80000\n')
1058 print('\n--findePeaks:\nWird das Programm zum ersten Mal in einem
      Verzeichnis aufgerufen, speichert es die Parameter der
      Groessenverteilung in Dateien namens Peakstarts.txt, Peakends.
      txt, Peaks.txt und Fitparameter.txt')
1059 print('\nSind diese Dateien beim Programmstart vorhanden, wird
      ihr Inhalt geladen und die Bestimmung von Peakgrenzen wird
      nicht erneut durchgefuehrt.')
1060 print('findePeaks Bewirkt in jedem Fall eine erneute Untersuchung
      des Massenspektrums mit Bestimmung der Grenzen der
      Massenpeaks und der Fitparameter\n')
1061 print('\n--Plot:\nBewirkt Darstellung der Auswertungsergebnisse
      in einer Auftragung im Format x-Achse:y-Achse:Groessen- bzw.
      Kanalbereiche.')
1062 print('Die Angabe der auf der Achse aufzutragenden Groesse
      erfolgt durch eine Nummer.\n\n1: ROI-Summe, \n2: Starts, \n3:
      Traegergasdruck, \n4: MCP-Spannung, \n5: IR-Wellenzahl, \n6:
      IR-Energie, \n7: UV-Wellenlaenge, \n8: UV-Energie, \n9: Delay,
      \n10: Startkanal, \n11: Endkanal, \n13: Summe ohne IR-Laser,
      \n14: Summe mit IR-Laser, \n15: Signalzunahme, \n16: (
      Signalzunahme-1)/IR-Energie')
1063 print('\nDie Werte der Parameter 1-9 werden aus den Comment-
      Dateien extrahiert, Parameter 11-13 vom Programm berechnet.
      Die Nummern entsprechen den Spaltennummern der Groessen in der
      Datei Ausgabe.csv, beginnend bei 0. \nBeispiel: --Plot 5:15
      traegt die Zunahme ueber der IR-Wellenzahl auf.')
1064 print('\nSofern bei der Auswertung mehrere Groessenbereiche bzw.
      Kanalbereiche angegeben wurden, kann hieraus fuer die
      Auftragung eine Auswahl getroffen werden. Dies geschieht durch
      Eingabe der Bereiche getrennt durch weitere Doppelpunkte. \
      nBeispiel: --Plot 5:16:20:21:30-39:40-49 traegt die auf IR-
      Energie normierte Signalzunahme ueber der IR-Wellenzahl fuer
      Cluster der Groesse n=20, 22, 30-39 und 40-49 auf.\n')
1065 print('\nFolgende Parameter sind derzeit als Standardparameter
      eingestellt:\n')
1066 print('\nDateipfad: ', Dateipfad)
1067 print('Praefix: ', Dateipraefix, ' (letzte 6 Zeichen des
      Dateipfads + a)')
1068 print('Dateibereich: ', erste_Datei, ' - ', letzte_Datei)
1069 print('Einzelgroessen: ', Einzelgroessen)
1070 print('Groessenbereiche: ', Groessenbereiche)
1071 print('Plotparameter: ', Plotparameter)
1072 print('Kanalbereiche: ', Kanalbereiche)
1073
1074 print('\nDieses Program wurde in Python 3.4 verfasst und
      benoetigt die Packages os, SciPy, NumPy und Matplotlib.\n')
1075 Dateipfad, Dateipraefix, Einzelgroessen, Groessenbereiche,
      erste_Datei, letzte_Datei, finde_Peaks, Plotparameter =
      Eingabe()
1076
1077 elif 'Stop' in Eingabestring or 'stop' in Eingabestring:

```

```

1078     pass
1079
1080 else:
1081     Anweisungen = Eingabestring.split('--')
1082
1083     for Anweisung in Anweisungen:
1084
1085         if 'Pfad' in Anweisung:
1086             Dateipfad = Anweisung.lstrip('Pfad').strip() + '\\\'
1087
1088             if not 'Praefix' in Eingabestring:
1089                 Dateipraefix=Anweisung.lstrip('Pfad').strip()[-6:]+\'a\'
1090
1091         if 'Uverz' in Anweisung:
1092             Dateipfad = os.path.abspath(".") + '\\\' + Anweisung.lstrip('
1093                 Uverz').strip() + '\\\'
1094
1095             if not 'Praefix' in Eingabestring:
1096                 Dateipraefix=Anweisung.lstrip('Pfad').strip()[-6:]+\'a\'
1097
1098         elif 'Praefix' in Anweisung:
1099             Dateipraefix = Anweisung.lstrip('Praefix').strip()
1100
1101         elif 'Dateibereich' in Anweisung:
1102             Dateibereich = Anweisungen
1103
1104         try:
1105             erste_Datei, letzte_Datei = int(Anweisung.lstrip('
1106                 Dateibereich').strip().split('-'))
1107
1108         except ValueError:
1109             print('\nAngabe des Dateibereiches konnte nicht aufgeloes
1110                 t werden: ', Dateibereich)
1111
1112         elif 'Einzelgroessen' in Anweisung:
1113             Einzelgroessen = Anweisung.lstrip('Einzelgroessen').strip()
1114
1115         elif 'Groessenbereiche' in Anweisung:
1116             Groessenbereiche= Anweisung.lstrip('Groessenbereiche').strip
1117                 ()
1118
1119         elif 'Kanalbereiche' in Anweisung:
1120             Kanalbereiche = Anweisung.lstrip('Kanalbereiche').strip()
1121
1122         elif 'findePeaks' in Anweisung:
1123             finde_Peaks = 1
1124             print('\nIntegrationsgrenzen und Fitparameter werden bestimmt
1125                 ')
1126
1127         elif 'Plot' in Anweisung:
1128             Plotparameter = Anweisung.lstrip('Plot').strip()

```

```

1129
1130     elif len(Anweisung) > 1:
1131         print('\nAnweisung konnte nicht verarbeitet werden : ',
1132               Anweisung)
1133
1134     print('\nDateipfad: ', Dateipfad)
1135     print('\nPraefix: ', Dateipraefix)
1136     print('\nDateibereich: ', erste_Datei, ' - ', letzte_Datei)
1137     print('\nEinzelgroessen: ', Einzelgroessen)
1138     print('\nGroessenbereiche: ', Groessenbereiche)
1139     print('\nPlotparameter: ', Plotparameter)
1140     print('\nKanalbereiche: ', Kanalbereiche)
1141
1142     datensatz, ROISumme, Starts, pGas, Umcp, EIR, WzIR, EUV, WlUV,
1143     Delay, Range, vorhandene_dateien = lade_daten(Dateipfad,
1144     Dateipraefix, erste_Datei, letzte_Datei)
1145     Peakstarts, Peakends, Peaks, t0, c, b = ermittelte_Parameter(
1146     datensatz, Range[0], Startkanal, Schwelle_peakende,
1147     Kleinster_Cluster, finde_Peaks, Dateipraefix)
1148     Auswertung_aller_Parameter, Auswertung_IR_Spektren,
1149     Ausgewertete_Bereiche = Auswertung(Einzelgroessen,
1150     Groessenbereiche, Kanalbereiche, datensatz, Peakstarts,
1151     Peakends, Kleinster_Cluster, Range[0], EIR, WzIR,
1152     vorhandene_dateien, ROISumme, Starts, pGas, Umcp, WlUV, EUV,
1153     Delay, t0, c, b)
1154     schreibe_ausgabe(Auswertung_aller_Parameter, Dateipraefix)
1155     schreibe_ausgabe_IR(Auswertung_IR_Spektren, Ausgewertete_Bereiche
1156     , Dateipraefix)
1157     Erstelle_Auftragung(Auswertung_aller_Parameter, Plotparameter,
1158     Ausgewertete_Bereiche)
1159     show()
1160     Dateipfad, Dateipraefix, Einzelgroessen, Groessenbereiche,
1161     erste_Datei, letzte_Datei, finde_Peaks, Plotparameter =
1162     Eingabe()
1163
1164     return Dateipfad, Dateipraefix, Einzelgroessen, Groessenbereiche,
1165     erste_Datei, letzte_Datei, finde_Peaks, Plotparameter
1166
1167
1168 # Parameter, die bei Aenderungen im Aufbau oder des untersuchten
1169 # Clustersystems angepasst werden muessen:
1170 Schwelle_peakende = 0.15
1171 Startkanal = 6700
1172 minimale_peakbreite = 80
1173 maximale_peakbreite = 200
1174 Kleinster_Cluster = 4
1175 Groesster_Cluster = 300
1176 mAnalyt = 18.0153
1177 mDotand = 22.9898
1178 schwelle_startkanal = 0.5
1179 quotient_minimum = 0.58
1180 quotient_maximum = 1.61
1181
1182 Eingabe()

```


Liste der verwendeten Symbole

A Fläche.

a lokale Schallgeschwindigkeit.

b Parameter der Regressionsgleichung 5.19.

C Kapazität eines Kondensators.

C_p Wärmekapazität bei konstantem Druck.

C_V Wärmekapazität bei konstantem Volumen.

c Apparatekonstante des Massenspektrometers.

c_p spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck.

c' Parameter der Regressionsgleichung 5.19.

c_V spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen.

D_{eq} Maßzahl der Verteilung zwischen zwei Zuständen.

d Dicke einer Schicht bzw. eines Flüssigkeitsfilms.

d_D Düsendurchmesser.

$d_{D,\text{eq}}$ äquivalenter Düsendurchmesser nach *Hagena*.

E_{IR} Pulsenergie der Infrarotlaserstrahlung.

E_{kin} kinetische Energie.

E_{pot} potentielle Energie.

E_{UV} Pulsenergie der ultravioletten Laserstrahlung.

e Elementarladung.

F Freie Energie[‡].

f Anzahl der Bewegungsfreiheitsgrade eines Moleküls.

G Freie Enthalpie[‡].

g molare freie Enthalpie[‡].

H Elementsymbol des chemischen Elements Wasserstoff.

H Enthalpie[‡].

$h_{\text{Schwelle,Start}}$ Schwellenwert, den die Zählrate eines Kanals überschreiten muss, um als Ausgangspunkt für die Suche nach Maximum und Anfang Massensignals zu dienen; d. h. die Höhe eines Massensignals muss diesen Wert überschreiten, um als solches erkannt zu werden.

h_{Basis} Höhe der Grundlinie des Histogramms (Massenspektrums); näherungsweise bestimmt durch Ermittlung der minimalen Zählrate innerhalb eines ausgewählten Kanalbereiches.

$h_{\text{Peak},N}$ Höhe eines Massensignals; Maximale, einem Kanal innerhalb von dessen Grenzen zugeordnete Zählrate.

$h_{\text{Schwelle,Ende}}$ Schwellenwert, den die Zählrate eines Kanals unterschreiten muss, um als Ausgangspunkt für die Suche nach dem Ende eines Massensignals zu dienen.

$h_{t'}$ Zählrate; Summe der Zählereignisse, die einem Kanal t' zugeordnet werden.

I Elementsymbol des chemischen Elements Iod.

I_N Infolge der Anregung durch Infrarotstrahlung induzierte Zunahme der Signalstärke;
 $I_N = \Sigma_{\text{IR}+\text{UV},N} / \Sigma_{\text{UV},N}$.

$I_{N,\text{Abs}}$ Absolute Spektralintensität; $I_{N,\text{Abs}} = I_N - 1$.

$I_{N,\text{normiert}}$ Absolute Spektralintensität, normiert auf die Energie der eingestrahlten Infrarotstrahlung; $I_{N,\text{normiert}} = I_{N,\text{Abs}} / E_{\text{IR}}$.

K_{eq} Gleichgewichtskonstante.

k Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung.

k_B Boltzmann-Konstante.

M_{Analyt} Molare Masse des Analyten (hier: Wasser).

M lokale Machzahl.

M_{Dotand} Molare Masse des Dotanden (hier: Natrium).

m Masse eines Atoms bzw. Moleküls.

N Elementsymbol des chemischen Elements Stickstoff.

N , $N(\text{H}_2\text{O})$ Anzahl der in einem Cluster bzw. Nanopartikel enthaltenen Wassermoleküle.

N^* Anzahl der zur Ausbildung eines Nanopartikels mit kristallartigem Kern notwendigen Konstituenten.

- N_{krit} Anzahl der zur Ausbildung eines kritischen Nukleus notwendigen Wassermoleküle.
- N_{max} Höchste in den durch die Auswertungssoftware *P7887* erstellten Histogrammen (Massenspektren) separierbare Clustergröße.
- $N_{\text{Messungen}}$ Anzahl durchgeführter bzw. berücksichtigter Messungen.
- N_{min} Niedrigste in den durch die Auswertungssoftware *P7887* erstellten Histogrammen (Massenspektren) separierbare Clustergröße.
- N_{O} Zahl der Konstituenten an der Clusteroberfläche.
- n Teilchendichte in der Gasphase.
- n_0 Initiale Teilchendichte einer Gasphase zu Beginn eines Expansionsprozesses; Stagnationsparameter.
- Na Elementsymbol des chemischen Elements Natrium.
- O Elementsymbol des chemischen Elements Sauerstoff.
- p Druck[‡].
- p^* Standarddruck= 1 bar.
- p_{ch} charakteristischer Druck einer Substanz nach *Hagena*.
- p_{eq} Gleichgewichtsdampfdruck einer Substanz.
- p_{Gas} Im Experiment eingestellter Druck des koexpandierten Trägergases.
- p_0 Initialer Druck einer Gasphase zu Beginn eines Expansionsprozesses; Stagnationsparameter.
- p_1 Hintergrunddruck in der Expansionskammer der Molekularstrahlapparatur.
- Q_{IR} Quotient der absoluten Spektralintensitäten bei $\tilde{\nu}_{\text{IR}}=3420\text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_{\text{IR}}=3180\text{ cm}^{-1}$.
- Q_N Quotient der Differenzen der arithmetischen Mittelpunkte der dreier aufeinander folgender Massensignale der Clustergrößen $N - 2$, $N - 1$, und N .
- q Ladung eines Ions.
- R allgemeine Gaskonstante (Kap. 2); elektrischer Widerstand (Kap. 4).
- R_{m} Auflösungsvermögen eines Massenspektrometers.
- $\vec{R}$ Generalisierte Ortskoordinate.
- r_{ch} charakteristischer Radius einer Substanz nach *Hagena*.
- r_{K} Radius des Kerns eines Nanopartikels.

- r^* Kritischer Radius im Modell der klassischen Nukleationstheorie.
- r_{mono} Effektiver Radius eines Atoms bzw. Moleküls.
- r Radius eines Clusters bzw. Nanopartikels.
- S Entropie[‡].
- $S_{\text{FC},v'',v'}^2$ *Franck-Condon*-Faktor eines elektronischen Übergangs.
- T Temperatur[‡].
- $T_{\parallel}$ Auf die Besetzung der Translationsfreiheitsgrade bezogene Temperatur.
- T_{ch} charakteristische Temperatur einer Substanz nach *Hagena*.
- $T_{\text{Düse}}$ Im Experiment eingestellte Temperatur der Düsenplatte der Molekularstrahlquelle.
- T_{eq} Temperatur bei Phasenkoexistenz.
- T_{evap} Evaporationstemperatur eines evaporativen Ensembles.
- T_{f} Untere Grenze des Temperaturbereiches möglicher Phasenkoexistenz nach *Berry*.
- T_{G} Glasübergangstemperatur.
- T_{H} Homogene Nukleationstemperatur.
- T_{m} Obere Grenze des Temperaturbereiches möglicher Phasenkoexistenz nach *Berry*.
- T_{O} Im Experiment eingestellte Temperatur des Oberteils der *Pickup*-Zelle.
- $T_{\text{Reservoir}}$ Im Experiment eingestellte Reservoirtemperatur der Molekularstrahlquelle.
- T_{U} Temperatur des Unterteils der *Pickup*-Zelle.
- t' Nummer des Kanals der Zählerkarte, dem das Signal eines am Detektor auftreffenden Teilchens zugeordnet wurde.
- $t'_{\text{Anfang},n}$ Der Kanal mit der niedrigsten Nummer, der dem Signal der Clustergröße N in den durch die Auswertungssoftware *P7887* erstellten Histogrammen (Massenspektren) zugeordnet wird.
- t_{D} Driftzeit eines Ions im Massenspektrometer.
- $t'_{\text{Ende},n}$ Der Kanal mit der höchsten Nummer, der dem Signal der Clustergröße N in den durch die Auswertungssoftware *P7887* erstellten Histogrammen (Massenspektren) zugeordnet wird.
- $\bar{t}'_N$ Arithmetischer Mittelpunkt des Massensignales der Clustergröße N ; berechnet als Mittelwert von $t'_{\text{Anfang}, N}$ und $t'_{\text{Ende}, N}$.

- $\bar{t}'_N$ Arithmetischer Mittelwert der Grenzen $t'_{\text{Start}, N}$ und $t'_{\text{Ende}, N}$ des Massensignals der Clustergröße N .
- t_0 Anfangszeitpunkt der Driftzeit t_D der Ionen im Flugzeitmassenspektrometer.
- t'_0 Parameter der Regressionsgleichung 5.19.
- $t'_{\text{Peak}, N}$ Nummer des Kanals mit der höchsten Zählrate innerhalb eines Signalbereiches (d. h. Position des *Peaks*) in den durch die Auswertungssoftware *P7887* erstellten Histogrammen (Massenspektren).
- $t'_{\text{Start}, N}$ Nummer des Kanals, von dem ausgehend die Auswertungssoftware Maximum und Grenzen des im Bereich um diesen Kanal vorliegenden Massensignals ermittelt.
- U innere Energie eines Systems.
- U_{el} elektrische Spannung.
- U_{HV} Am MCP-Detektor anliegende Hochspannung im Experiment.
- V Volumen[‡].
- v_D Driftgeschwindigkeit eines Ions im Massenspektrometer.
- v_F Lokale Strömungsgeschwindigkeit eines Gases.
- $\bar{v}_F$ Mittlere, lokale Strömungsgeschwindigkeit eines Gases.
- v_m Molares Volumen einer Substanz[‡].
- v_{mono} Effektives Volumen eines Atoms bzw. Moleküls.
- W_{rev} reversible Arbeit im Sinne der klassischen Thermodynamik.
- X Stoffmengenanteil[‡].
- x absoluter Abstand von der Düsenengstelle.
- x_0 Ort der Ionisation eines Teilchens in der Ionenquelle.
- x_{red} reduzierter Abstand von der Düsenengstelle.
- Z mikrokanonische Zustandssumme.
- z Ladungszahl eines Ions.
- α Relativgeschwindigkeit der Konstituenten eines Molekularstrahls.
- Γ Skalierungsparameter nach *Hagena*.
- Γ^* reduzierter Skalierungsparameter nach *Hagena*.
- γ Mobilitätsparameter nach *Berry* (Abschnitt 2.2.2); Quotient C_p/C_V (Abschnitt 3.1).

$\Delta_{\text{m}}H$ Schmelzenthalpie[‡].

$\Delta_{\text{m}}S$ Schmelzentropie[‡].

Δt (engl. *delay*) Zeitlicher Abstand zwischen IR- und UV-Laserpuls.

δ_{T} *Tolman*-Länge.

Δx von einem Ion im Massenspektrometer zurückgelegter Weg.

λ_{M} Mittlere freie Weglänge eines Teilchens in der Gasphase.

λ_{UV} Wellenlänge der ultravioletten Laserstrahlung.

μ chemisches Potential[‡].

$\tilde{\nu}_{\text{IR}}$ Wellenzahl der Infrarotlaserstrahlung; Einheit: Reziproke Zentimeter (cm^{-1}).

Φ Übersättigungsverhältnis.

Ψ Schwingungseigenfunktion eines elektronischen Zustands.

ψ Skalierungsparameter nach *Hagena*.

ψ^* reduzierter Skalierungsparameter nach *Hagena*.

ρ Dichte.

ρ_0 Dichte der Gasphase im Substanzreservoir, Stagnationsparameter.

Σ_N Signalintensität eines Massensignals; Summe über alle in den Kanälen t' erfassten Zählereignisse, die dem Massensignal der Clustergröße N zugeordnet werden.

$\Sigma_{\text{UV},N}$ Signalintensität eines Massensignals ohne Anregung durch IR-Laserstrahlung; Summe über alle in den Kanälen t' erfassten Zählereignisse, die dem Massensignal der Clustergröße N zugeordnet werden.

$\Sigma_{\text{IR+UV},N}$ Signalintensität eines Massensignals nach kombinierter Anregung durch IR- und UV-Strahlung; Summe über alle in den Kanälen t' erfassten Zählereignisse, die dem Massensignal der Clustergröße N zugeordnet werden.

σ Oberflächenspannung[‡].

σ_{T} Nach *Tolman* korrigierte Oberflächenspannung.

σ_{PI} Photoionisationsquerschnitt.

σ_{s} Stoßquerschnitt.

τ Lebensdauer einer Spezies.

$\varnothing$ Durchmesser.

[‡] Diese Größe kann durch folgende Indices näher spezifiziert sein: Tiefgestellte Indices: l (Flüssigkeit), s (Feststoff), v (gasförmiger Zustand), i (Phase bzw. Komponente i); das Symbol ° kennzeichnet den Wert der Größe unter Standardbedingungen.

Abkürzungsverzeichnis

AIE adiabatische Ionisationsenergie.

BNC Bayonet *Neill-Concelman*.

CT (engl. *Charge Transfer*) Ladungstransfer.

DA Donor-Akzeptor-Koordination eines Wassermoleküls.

DAA Donor-Akzeptor-Akzeptor-Koordination eines Wassermoleküls.

DDA Donor-Donor-Akzeptor-Koordination eines Wassermoleküls.

DN (frz. *diamètre nominale*) Nennweite.

EIE Erscheinungsionisationsenergie.

FKM Fluorkarbonkautschuk.

GND Erdpotential (engl. *ground*).

H-Atom Wasserstoffatom.

H-Brücke Wasserstoffbrückenbindung.

ICR (engl. *Ion Cyclotron Resonance*) Ionen-Zyklotron-Resonanz.

IP Ionisationspotential.

IR Infrarot.

IRPD (engl. *Infrared Induced Photodissociation*) Infrarot-induzierte Photodissoziation.

IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry.

IVR Interne, vibronische Relaxation.

KDP Kaliumdihydrogenphosphat.

KTA Kaliumtitanylarsenat.

KTP Kaliumtitanylphosphat.

M10 Metrisches ISO-Gewinde, Nenndurchmesser 10 mm.

MCP (engl. *Microchannel Plate*) Mikrokanalplatte.

MS Massenspektrometer.

Nd:YAG Neodymdotierter Yttrium-Aluminium-Granat.

O-Atom Sauerstoffatom.

OPA Optical Parametric Amplifier.

OPO Optical Parametric Oscillator.

PC (engl. *Personal Computer*) Einzelplatzrechner.

PSC (engl. *Polar Stratospheric Clouds*), polare, stratosphärische Wolken.

RE-TOF MS Reflektron-*time-of-flight* Massenspektrometer.

SEV Sekundärelektronenvervielfacher.

SHG (engl. *Second Harmonic Generation*) Frequenzverdopplung.

SIE Sättigungsionisationsenergie.

SMPS *Scanning Mobility Particle Sizing*.

THG (engl. *Third Harmonic Generation*) Frequenzverdreifachung.

TOF (engl. *time of flight*) Flugzeit.

UHV Ultrahochvakuum.

UV Ultraviolett.

VIE vertikale Ionisationsenergie.

VIS (engl. *visible*) sichtbarer Bereich des elektromagnetischen Spektrums.

VRT engl. *Vibration-Rotation Tunneling Spectroscopy*, Vibrations-Rotations-Tunnelspektroskopie.

Literatur

- [1] R. Ludwig, *Angewandte Chemie* **2001**, *113*, 1856–1876.
- [2] Y. Maréchal, *The hydrogen bond and the water molecule: The physics and chemistry of water, aqueous and bio media*, 1st ed., Elsevier, Amsterdam und Boston, **2007**.
- [3] *Water: A Comprehensive Treatise*, (Hrsg.: F. Franks), Plenum Press, New York, **1972**.
- [4] H. Tanaka, K. Koga in *Water in confining geometries*, (Hrsg.: V. Buch, J. P. Devlin), Physics and astronomy online library, Springer, Berlin, **2003**.
- [5] A. Falenty, T. C. Hansen, W. F. Kuhs, *Nature* **2014**, *516*, 231–233.
- [6] H.-C. Flemming in *Chemie über den Wolken*, (Hrsg.: R. Zellner), Sachbuch, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2011**.
- [7] D. Möller, J. Feichter, H. Herrmann in *Chemie über den Wolken*, (Hrsg.: R. Zellner), Sachbuch, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2011**, S. 128–139.
- [8] H. R. Pruppacher, *Journal of the Atmospheric Sciences* **1995**, *52*, 1924–1933.
- [9] H. R. Pruppacher, J. D. Klett, *Microphysics of Clouds and Precipitation: Second revised and enlarged edition with an introduction to cloud chemistry and cloud electricity*, Kluwer, Dordrecht, **1997**.
- [10] B. J. Murray, T. W. Wilson, S. Dobbie, Z. Cui, S. M. R. K. Al-Jumur, O. Möhler, M. Schnaiter, R. Wagner, S. Benz, M. Niemand, H. Saathoff, V. Ebert, S. Wagner, B. Kärcher, *Nature Geoscience* **2010**, *3*, 233–237.
- [11] B. J. Murray, E. J. Jensen, *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics* **2010**, *72*, 51–61.
- [12] Murphy, D. S. Thomson, Mahoney, *Science* **1998**, *282*, 1664–1669.
- [13] J. P. Devlin, N. Uras, J. Sadlej, V. Buch, *Nature* **2002**, *417*, 269–271.
- [14] A. B. Horn, J. R. Sodeau in *Water in confining geometries*, (Hrsg.: V. Buch, J. P. Devlin), Physics and astronomy online library, Springer, Berlin, **2003**, S. 295–334.
- [15] J. P. Devlin, V. Buch, *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 16534–16548.
- [16] D. J. Donaldson, K. T. Valsaraj, *Environmental science & technology* **2010**, *44*, 865–873.
- [17] M. Fárník, V. Poterya, *Frontiers in chemistry* **2014**, *2*, 4.
- [18] B. L. Yoder, J. H. Litman, P. W. Forysinski, J. L. Corbett, R. Signorell, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2011**, *2*, 2623–2628.

- [19] M. Kulmala, J. Kontkanen, H. Junninen, K. Lehtipalo, H. E. Manninen, T. Nieminen, T. Petäjä, M. Sipilä, S. Schobesberger, P. Rantala, A. Franchin, T. Jokinen, E. Järvinen, M. Äijälä, J. Kangasluoma, J. Hakala, P. P. Aalto, P. Paasonen, J. Mikkilä, J. Vanhanen, J. Aalto, H. Hakola, U. Makkonen, T. Ruuskanen, R. L. Mauldin, J. Duplissy, H. Vehkamäki, J. Bäck, A. Kortelainen, I. Riipinen, T. Kurtén, M. V. Johnston, J. N. Smith, M. Ehn, T. F. Mentel, K. E. J. Lehtinen, A. Laaksonen, V.-M. Kerminen, D. R. Worsnop, *Science* **2013**, *339*, 943–946.
- [20] C. Medcraft, D. McNaughton, C. D. Thompson, D. R. T. Appadoo, S. Bauerecker, E. G. Robertson, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, 3630–3639.
- [21] A. Y. Zasetsky, A. F. Khalizov, M. E. Earle, J. J. Sloan, *The journal of physical chemistry. A* **2005**, *109*, 2760–2764.
- [22] M. J. Molina, T. L. Tso, L. T. Molina, F. C. Wang, *Science* **1987**, *238*, 1253–1257.
- [23] B. J. Gertner, J. T. Hynes, *Science* **1996**, *271*, 1563–1566.
- [24] B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts, *Chemistry of the upper and lower atmosphere: Theory, experiments, and applications*, [Nachdr.], Academic Press, San Diego, Calif., **1999**.
- [25] E. Illenberger in *Linking the Gaseous and Condensed Phases of Matter*, (Hrsg.: L. G. Christophorou, E. Illenberger, W. F. Schmidt), NATO ASI Series, Series B, Springer Science/Plenum Press, New York, **1994**, S. 151–153.
- [26] J. Jortner, *The European Physical Journal D* **1992**, *24*, 247–275.
- [27] R. S. Berry, T. L. Beck, H. L. Davis in *Evolution of size effects in chemical dynamics*, (Hrsg.: I. Prigogine, S. A. Rice), Advances in chemical physics, J. Wiley, New York, **1988**, S. 75–138.
- [28] P. Jena, A. W. Castleman, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2006**, *103*, 10560–10569.
- [29] F. Huisken, M. Kaloudis, A. Kulcke, *The journal of chemical physics* **1996**, *104*, 17–25.
- [30] J. V. Coe, *International Reviews in Physical Chemistry* **2001**, *20*, 33–58.
- [31] L. Ma, K. Majer, F. Chiro, B. v. Issendorff, *The journal of chemical physics* **2009**, *131*, 144303.
- [32] K. Mizuse, N. Mikami, A. Fujii, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2010**, *49*, 10119–10122.
- [33] J. S. Prell, J. T. O’Brien, E. R. Williams, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 4810–4818.
- [34] J. T. O’Brien, E. R. Williams, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 10228–10236.
- [35] T. D. Märk in *Linking the Gaseous and Condensed Phases of Matter*, (Hrsg.: L. G. Christophorou, E. Illenberger, W. F. Schmidt), NATO ASI Series, Series B, Springer Science/Plenum Press, New York, **1994**, S. 155–182.
- [36] C. Bobbert, S. Schütte, C. Steinbach, U. Buck, *The European Physical Journal D* **2002**, *19*, 183–192.

-
- [37] U. Buck, A fully size-resolved perspective on the crystallization of water clusters, Göttingen, **2012-09-20**.
- [38] G. Torchet, P. Schwartz, J. Farges, M. F. de Feraudy, B. Raoult, *The journal of chemical physics* **1983**, *79*, 6196–6202.
- [39] L. S. Bartell, Y. G. Chushak in *Water in confining geometries*, (Hrsg.: V. Buch, J. P. Devlin), Physics and astronomy online library, Springer, Berlin, **2003**, S. 399–424.
- [40] U. Buck, C. Steinbach in *Water in confining geometries*, (Hrsg.: V. Buch, J. P. Devlin), Physics and astronomy online library, Springer, Berlin, **2003**, S. 53–77.
- [41] C. C. Pradzynski, R. M. Forck, T. Zeuch, P. Slavíček, U. Buck, *Science* **2012**, *337*, 1529–1532.
- [42] *Clusters of Atoms and Molecules I: Theory, experiment, and clusters of atoms ; 14 tables*, 1. ed., corr. 2. print, (Hrsg.: H. Haberland), Springer, Berlin, **1995**.
- [43] S. Bauerecker, M. Taraschewski, C. Weitkamp, H. K. Cammenga, *The Journal of Physical Chemistry* **2001**, *72*, 3946–3955.
- [44] J. P. Devlin, C. Joyce, V. Buch, *The journal of physical chemistry. A* **2000**, *104*, 1974–1977.
- [45] M. Kappes, S. Leutwyler in *Atomic and molecular beam methods*, (Hrsg.: G. Scoles), Oxford Univ. Press, New York, **1988**, S. 380–415.
- [46] R. Maisonne, M. Capron, S. Maclot, J. C. Pouilly, A. Domaracka, A. Méry, L. Adoui, P. Rousseau, B. A. Huber, *Journal of Physics: Conference Series* **2013**, *438*, 012007.
- [47] I. Braud, S. Zamith, J.-M. L’Hermite, *The Review of scientific instruments* **2017**, *88*, 043102.
- [48] U. Buck, C. C. Pradzynski, T. Zeuch, J. M. Dieterich, B. Hartke, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2014**, *16*, 6859–6871.
- [49] C. J. Gruenloh, *Science* **1997**, *276*, 1678–1681.
- [50] W. Roth, M. Schmitt, C. Jacoby, D. Spangenberg, C. Janzen, K. Kleinermanns, *Chemical Physics* **1998**, *239*, 1–9.
- [51] A. Fujii, K. Mizuse, *International Reviews in Physical Chemistry* **2013**, *32*, 266–307.
- [52] T. Hamashima, K. Mizuse, A. Fujii, *The journal of physical chemistry. A* **2011**, *115*, 620–625.
- [53] C. Steinbach, U. Buck, *The journal of physical chemistry. A* **2006**, *110*, 3128–3131.
- [54] F. Zurheide, C. W. H. R. Dierking, C. C. Pradzynski, R. M. Forck, F. Flüggen, U. Buck, T. Zeuch, *The journal of physical chemistry. A* **2015**, *119*, 2709–2720.
- [55] A. Borodin, O. Höfft, U. Kahnert, V. Kemper, Y. Ferro, A. Allouche, *The journal of chemical physics* **2004**, *120*, 8692–8697.
- [56] J.-H. Kim, Y.-K. Kim, H. Kang, *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 321–327.

- [57] R. M. Forck, I. Dauster, Y. Schieweck, T. Zeuch, U. Buck, M. Ončák, P. Slavíček, *The journal of chemical physics* **2010**, *132*, 221102.
- [58] R. M. Forck, J. M. Dieterich, C. C. Pradzynski, A. L. Huchting, R. A. Mata, T. Zeuch, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2012**, *14*, 9054–9057.
- [59] N. Gimelshein, S. Gimelshein, C. C. Pradzynski, T. Zeuch, U. Buck, *The journal of chemical physics* **2015**, *142*, 244305.
- [60] C. W. H. R. Dierking, F. Zurheide, T. Zeuch, J. Med, S. Perez, P. Slavíček, *The journal of chemical physics* **2017**, *146*, 244303.
- [61] C. W. H. R. Dierking, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, Göttingen, **2019**.
- [62] V. Buch, S. Bauerecker, J. P. Devlin, U. Buck, J. K. Kazimirski, *International Reviews in Physical Chemistry* **2004**, *23*, 375–433.
- [63] J. M. Anglada, G. J. Hoffman, L. V. Slipchenko, M. M. Costa, M. F. Ruiz-López, J. S. Francisco, *The journal of physical chemistry. A* **2013**, *117*, 10381–10396.
- [64] E. B. Moore, V. Molinero, *Nature* **2011**, *479*, 506–508.
- [65] M. Lippe, S. Chakrabarty, J. J. Ferreira, K. K. Tanaka, R. Signorell, *The journal of chemical physics* **2018**, *149*, 244303.
- [66] T. Koop, B. Luo, A. Tsias, T. Peter, *Nature* **2000**, *406*, 611–614.
- [67] T. Li, D. Donadio, G. Galli, *Nature communications* **2013**, *4*, 1887.
- [68] J. C. Johnston, V. Molinero, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 6650–6659.
- [69] J. K. Kazimirski, V. Buch, *The journal of physical chemistry. A* **2003**, *107*, 9762–9775.
- [70] B. Bandow, B. Hartke, *The journal of physical chemistry. A* **2006**, *110*, 5809–5822.
- [71] C. C. Pradzynski, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, Göttingen, **2014**.
- [72] V. Babin, G. R. Medders, F. Paesani, *Journal of chemical theory and computation* **2014**, *10*, 1599–1607.
- [73] S. K. Reddy, D. R. Moberg, S. C. Straight, F. Paesani, *The journal of chemical physics* **2017**, *147*, 244504.
- [74] D. R. Moberg, S. C. Straight, F. Paesani, *The journal of physical chemistry. B* **2018**, *122*, 4356–4365.
- [75] A. Manka, H. Pathak, S. Tanimura, J. Wölk, R. Strey, B. E. Wyslouzil, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2012**, *14*, 4505–4516.
- [76] R. J. Cooper, M. J. DiTucci, T. M. Chang, E. R. Williams, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 96–99.
- [77] V. Buch, J. P. Devlin, *The journal of chemical physics* **1999**, *110*, 3437–3443.
- [78] L. Delzeit, D. Blake, *Journal of Geophysical Research: Planets* **2001**, *106*, 33371–33379.

-
- [79] J. P. Devlin, V. Buch in *Water in confining geometries*, (Hrsg.: V. Buch, J. P. Devlin), Physics and astronomy online library, Springer, Berlin, **2003**, S. 425–462.
- [80] R. S. Berry, J. Jellinek, G. Natanson, *Physical Review A* **1984**, *30*, 919–931.
- [81] R. S. Berry in *Theory of atomic and molecular clusters*, (Hrsg.: J. Jellinek), Springer Series in Cluster Physics, Springer, Berlin, **1999**.
- [82] J. Jortner, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1984**, *88*, 188–201.
- [83] H. Pauly, *Atom, Molecule, and Cluster Beams II: Cluster Beams, Fast and Slow Beams, Accessory Equipment and Applications*, Springer, Berlin, **2000**.
- [84] C. F. Landes, M. Braun, M. A. El-Sayed, *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 10554–10558.
- [85] Van der Waals, Johannes Diderik, Doktorarbeit, Universität Leiden, Leiden, **1873**.
- [86] R. S. Berry in *Linking the Gaseous and Condensed Phases of Matter*, (Hrsg.: L. G. Christophorou, E. Illenberger, W. F. Schmidt), NATO ASI Series, Series B, Springer Science/Plenum Press, New York, **1994**, S. 231–249.
- [87] W. A. de Heer, *Reviews of Modern Physics* **1993**, *65*, 611–676.
- [88] T. M. Soini, N. Rösch, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 28463–28483.
- [89] M. Knapp, O. Echt, D. Kreisle, E. Recknagel, *The Journal of Physical Chemistry* **1987**, *91*, 2601–2607.
- [90] T. Schindler, C. Berg, G. Niedner-Schatteburg, V. E. Bondybey, *Chemical Physics Letters* **1996**, *250*, 301–308.
- [91] S. Kazachenko, A. J. Thakkar, *The journal of chemical physics* **2013**, *138*, 194302.
- [92] T. Zeuch, U. Buck, *Chemical Physics Letters* **2013**, *579*, 1–10.
- [93] R. N. Barnett, U. Landman, C. L. Cleveland, J. Jortner, *Chemical Physics Letters* **1988**, *145*, 382–386.
- [94] R. N. Barnett, U. Landman, C. L. Cleveland, N. R. Kestner, J. Jortner, *Chemical Physics Letters* **1988**, *148*, 249–252.
- [95] R. N. Barnett, U. Landman, *Physical review letters* **1993**, *70*, 1775–1778.
- [96] C. Steinbach, U. Buck, *The journal of chemical physics* **2005**, *122*, 134301.
- [97] J. R. R. Verlet, A. E. Bragg, A. Kammrath, O. Cheshnovsky, D. M. Neumark, *Science* **2005**, *307*, 93–96.
- [98] S. Barth, M. Ončák, V. Ulrich, M. Mucke, T. Lischke, P. Slavíček, U. Hergenbahn, *The journal of physical chemistry. A* **2009**, *113*, 13519–13527.
- [99] J. R. R. Verlet, A. Kammrath, G. B. Griffin, D. M. Neumark, *The journal of chemical physics* **2005**, *123*, 231102.
- [100] I. V. Hertel, Hüglin, Nitsch, C. P. Schulz, *Physical review letters* **1991**, *67*, 1767–1770.

- [101] R. N. Barnett, U. Landman, C. L. Cleveland, J. Jortner, *Canadian Journal of Chemistry* **1988**, *88*, 4421–4428.
- [102] J. V. Coe, G. H. Lee, J. G. Eaton, S. T. Arnold, H. W. Sarkas, K. H. Bowen, C. Ludewigt, H. Haberland, D. R. Worsnop, *The journal of chemical physics* **1990**, *92*, 3980–3982.
- [103] G. Kaptay, *Journal of nanoscience and nanotechnology* **2012**, *12*, 2625–2633.
- [104] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, 5., vollst. überarb. und aktualis. Aufl., 2. Nachdr, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [105] J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change*, Wiley, New York, **1998**.
- [106] J. Liu, C. E. Nicholson, S. J. Cooper, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2007**, *23*, 7286–7292.
- [107] R. C. Tolman, *The journal of chemical physics* **1949**, *17*, 333–337.
- [108] S. M. A. Malek, P. H. Poole, I. Saika-Voivod, *The journal of chemical physics* **2019**, *150*, 234507.
- [109] G. Tammann, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1910**, *68*, 205.
- [110] Frenken, J. F. van der Veen, *Physical review letters* **1985**, *54*, 134–137.
- [111] J. G. Dash, H. Fu, J. S. Wettlaufer, *Reports on Progress in Physics* **1995**, *58*, 115–167.
- [112] V. F. Petrenko, R. W. Whitworth, *Physics of ice*, 1., Oxford Univ. Press, Oxford, **1999**.
- [113] C. Gerthsen, D. Meschede, *Physik*, 23., überarb. Aufl., Springer, Berlin, **2006**.
- [114] R. Kofman, P. Cheyssac, A. Aouaj, Y. Lereah, G. Deutscher, T. Ben-David, J. M. Penisson, A. Bourret, *Surface Science* **1994**, *303*, 231–246.
- [115] L. van Hove, *Physica* **1949**, *15*, 951–961.
- [116] T. L. Hill, *Thermodynamics of small systems*, Dover Publications, New York, **2003**.
- [117] S. Gartenhaus, C. Schwartz, *Physical Review* **1957**, *108*, 482–490.
- [118] F. H. Stillinger, T. A. Weber, *The journal of chemical physics* **1984**, *81*, 5095–5103.
- [119] D. J. Wales, M. P. Hodges, *Chemical Physics Letters* **1998**, *286*, 65–72.
- [120] B. Hartke, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2000**, *214*, 1.
- [121] N. Kastelowitz, V. Molinero, *ACS nano* **2018**, *12*, 8234–8239.
- [122] J. J. Dannenberg, L. Haskamp, A. Masunov, *The journal of physical chemistry. A* **1999**, *103*, 7083–7086.
- [123] E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, D. J. Nesbitt, *Pure and Applied Chemistry* **2011**, *83*, 1637–1641.
- [124] C. N. R. Rao in *Water: A Comprehensive Treatise*, (Hrsg.: F. Franks), Plenum Press, New York, **1972**.

-
- [125] S. C. Silva, J. P. Devlin, *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 10847–10852.
- [126] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, R. Steudel, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 3., durchges. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2003**.
- [127] R. J. Speedy, C. A. Angell, *The journal of chemical physics* **1976**, *65*, 851–858.
- [128] J. Huang, L. S. Bartell, *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 3924–3931.
- [129] M. Schmidt, B. v. Issendorff, *The journal of chemical physics* **2012**, *136*, 164307.
- [130] M. Matsumoto, S. Saito, I. Ohmine, *Nature* **2002**, *416*, 409–413.
- [131] T. L. Malkin, B. J. Murray, C. G. Salzmann, V. Molinero, S. J. Pickering, T. F. Whale, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2015**, *17*, 60–76.
- [132] H. König, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **1943**, *105*, 279–286.
- [133] B. J. Murray, C. G. Salzmann, A. J. Heymsfield, S. Dobbie, R. R. Neely, C. J. Cox, *Bulletin of the American Meteorological Society* **2015**, *96*, 1519–1531.
- [134] J. Sadlej, V. Buch, J. K. Kazimirski, U. Buck, *The journal of physical chemistry. A* **1999**, *103*, 4933–4947.
- [135] O. Andersson, H. Suga, *Solid State Communications* **1994**, *91*, 985–988.
- [136] T. L. Malkin, B. J. Murray, A. V. Brukhno, J. Anwar, C. G. Salzmann, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2012**, *109*, 1041–1045.
- [137] H. Kiefte, M. J. Clouter, E. Whalley, *The journal of chemical physics* **1984**, *81*, 1419–1420.
- [138] T. Takahashi, *Journal of Crystal Growth* **1982**, 441–449.
- [139] G. P. Johari, *The journal of chemical physics* **2005**, *122*, 194504.
- [140] A. Y. Zasetsky, S. V. Petelina, I. M. Svishchev, *Atmospheric Chemistry and Physics* **2009**, *9*, 965–971.
- [141] T. R. Dyke, J. S. Muentner, *The journal of chemical physics* **1974**, *60*, 2929–2930.
- [142] M. F. Vernon, D. J. Krajnovich, H. S. Kwok, J. M. Lisy, Y. R. Shen, Y. T. Lee, *The journal of chemical physics* **1982**, *77*, 47–57.
- [143] U. Buck, F. Huiskens, *Chemical reviews* **2000**, *100*, 3863–3890.
- [144] H. Kabrede, R. Hentschke, *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 3914–3920.
- [145] S. Kazachenko, A. J. Thakkar, *Molecular Physics* **2010**, *108*, 2187–2193.
- [146] T. R. Dyke, K. M. Mack, J. S. Muentner, *The journal of chemical physics* **1977**, *66*, 498–510.
- [147] J. P. Devlin, J. Sadlej, V. Buch, *The journal of physical chemistry. A* **2001**, *105*, 974–983.
- [148] N. Pugliano, R. J. Saykally, *The journal of chemical physics* **1992**, *96*, 1832–1839.

- [149] N. Pugliano, R. J. Saykally, *Science* **1992**, *257*, 1937–1940.
- [150] J. D. Cruzan, L. B. Braly, K. Liu, M. G. Brown, J. G. Loeser, R. J. Saykally, *Science* **1996**, *271*, 59–62.
- [151] K. Liu, M. G. Brown, J. D. Cruzan, R. J. Saykally, *Science* **1996**, *271*, 62–64.
- [152] K. Liu, M. G. Brown, C. Carter, R. J. Saykally, J. K. Gregory, D. C. Clary, *Nature* **1996**, *381*, 501–503.
- [153] K. Liu, J. D. Cruzan, R. J. Saykally, *Science* **1996**, *271*, 929–933.
- [154] U. Buck, H. Meyer, *Physical review letters* **1984**, *52*, 109–112.
- [155] K. E. Otto, Z. Xue, P. Zielke, M. A. Suhm, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2014**, *16*, 9849–9858.
- [156] S. E. Brown, A. W. Götz, X. Cheng, R. P. Steele, V. A. Mandelshtam, F. Paesani, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 7082–7088.
- [157] C. Pérez, M. T. Muckle, D. P. Zaleski, N. A. Seifert, B. Temelso, G. C. Shields, Z. Kisiel, B. H. Pate, *Science* **2012**, *336*, 897–901.
- [158] C. Steinbach, P. Andersson, M. Melzer, J. K. Kazimirski, U. Buck, V. Buch, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2004**, *6*, 3320–3324.
- [159] C. J. Tainter, J. L. Skinner, *The journal of chemical physics* **2012**, *137*, 104304.
- [160] Nauta, Miller, *Science* **2000**, *287*, 293–295.
- [161] U. Buck, I. Ettischer, M. Melzer, V. Buch, J. Sadlej, *Physical review letters* **1998**, *80*, 2578–2581.
- [162] J. Brudermann, M. Melzer, U. Buck, J. K. Kazimirski, J. Sadlej, V. Buch, *The journal of chemical physics* **1999**, *110*, 10649–10652.
- [163] U. Buck, *The Journal of Physical Chemistry* **1988**, *92*, 1023–1031.
- [164] J. Brudermann, U. Buck, V. Buch, *The journal of physical chemistry. A* **2002**, *106*, 453–457.
- [165] T. Watanabe, T. Ebata, S. Tanabe, N. Mikami, *The journal of chemical physics* **1996**, *105*, 408–419.
- [166] P. Andersson, C. Steinbach, U. Buck, *The European Physical Journal D* **2003**, *24*, 53–56.
- [167] C. J. Burnham, S. S. Xantheas, *Molecular Physics* **2002**, *116*, 5115.
- [168] A. Lagutschenkov, G. S. Fanourgakis, G. Niedner-Schatteburg, S. S. Xantheas, *The journal of chemical physics* **2005**, *122*, 194310.
- [169] H. Haberland, C. Ludewigt, H.-G. Schindler, D. R. Worsnop, *Surface Science* **1985**, *156*, 157–164.
- [170] C. Hock, M. Schmidt, R. Kuhnen, C. Bartels, L. Ma, H. Haberland, B. v. Issendorff, *Physical review letters* **2009**, *103*, 073401.
- [171] B. Hartke, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, *5*, 275–284.
- [172] W. Rau, *Zeitschrift für Naturforschung A* **1951**, *6*, 649–657.

-
- [173] G. P. Johari, G. Fleissner, A. Hallbrucker, E. Mayer, *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 4719–4725.
- [174] E. W. Becker, K. Bier, W. Henkes, *Z. Physik (Zeitschrift für Physik)* **1956**, *146*, 333–338.
- [175] D. R. Miller in *Atomic and molecular beam methods*, (Hrsg.: G. Scoles), Oxford Univ. Press, New York, **1988**, S. 15–53.
- [176] P. Milani, S. Iannotta, *Cluster Beam Synthesis of Nanostructured Materials*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1999**.
- [177] H. Pauly, *Atom, Molecule, and Cluster Beams I: Basic theory, production, and detection of thermal energy beams*, Springer, Berlin, **2000**.
- [178] G. D. Stein in *Contribution of Clusters Physics to Materials Science and Technology*, (Hrsg.: J. Davenas, P. M. Rabette), Springer Netherlands, Dordrecht, **1986**.
- [179] S. Schütte, U. Buck, *International Journal of Mass Spectrometry* **2002**, *220*, 183–192.
- [180] O. F. Hagen, *The European Physical Journal D* **1987**, *4*, 291–299.
- [181] G. D. Stein, *Surface Science* **1985**, *156*, 44–56.
- [182] P. L. Owen, M. A. Thornhill, *The Flow in an Axially-Symmetric Supersonic Jet from a Nearly-Sonic Orifice into a Vacuum*, London, **1948**.
- [183] W. Demtröder, H.-J. Foth, *Physik Journal* **1987**, *43*, 7–13.
- [184] S. Iannotta, T. Toccoli, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2003**, *41*, 2501–2521.
- [185] J. B. Anderson, R. P. Andres, J. B. Fenn in *Advances in Chemical Physics*, (Hrsg.: J. Ross), Advances in chemical physics, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **1966**, S. 275–317.
- [186] A. Kantrowitz, J. Grey, *Review of Scientific Instruments* **1951**, *22*, 328–332.
- [187] R. E. Smalley, L. Wharton, D. H. Levy, *Accounts of Chemical Research* **1977**, *10*, 139–145.
- [188] O. F. Hagen, *Surface Science* **1981**, *106*, 101–116.
- [189] C. E. Klotz, *The journal of chemical physics* **1985**, *83*, 5854–5860.
- [190] C. E. Klotz, *Nature* **1987**, *327*, 222–223.
- [191] C. E. Klotz, *The European Physical Journal D* **1991**, *20*, 105–109.
- [192] C. E. Klotz, *The European Physical Journal D* **1987**, *5*, 83–89.
- [193] O. F. Hagen, W. Obert, *The journal of chemical physics* **1972**, *56*, 1793–1802.
- [194] O. F. Hagen in *Rarefied Gas Dynamics*, (Hrsg.: L. Trilling, H. Y. Wachmann), Academic Press, New York, **1969**, S. 1465–1468.
- [195] R. M. Young, M. A. Yandell, S. B. King, D. M. Neumark, *The journal of chemical physics* **2012**, *136*, 094304.
- [196] C. Huang, V. V. Kresin, A. Pysanenko, M. Fárník, *The journal of chemical physics* **2016**, *145*, 104304.

- [197] C. Hock, C. Bartels, S. Strassburg, M. Schmidt, H. Haberland, B. v. Issendorff, A. Aguado, *Physical review letters* **2009**, *102*, 043401.
- [198] C. P. Schulz, R. Haugstätter, H.-U. Tittes, I. V. Hertel, *Physical review letters* **1986**, *57*, 1703–1706.
- [199] C. P. Schulz, R. Haugstätter, H.-U. Tittes, I. V. Hertel, *The European Physical Journal D* **1988**, *10*, 279–290.
- [200] F. Misaizu, K. Tsukamoto, M. Sanekata, K. Fuke, *Chemical Physics Letters* **1992**, *188*, 241–246.
- [201] N. Okai, H. Ishikawa, K. Fuke, *Chemical Physics Letters* **2005**, *415*, 155–160.
- [202] H.-D. Jakubke, *Lexikon der Chemie*, 1. Aufl., Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, **1998**.
- [203] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1999**.
- [204] J. Lengyel, A. Pysanenko, P. Rubovič, M. Fárník, *The European Physical Journal D* **2015**, *69*, 23.
- [205] J. H. Litman, B. L. Yoder, B. Schläppi, R. Signorell, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2013**, *15*, 940–949.
- [206] J. Lengyel, A. Pysanenko, J. Kočišek, V. Poterya, C. C. Pradzynski, T. Zeuch, P. Slavíček, M. Fárník, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2012**, *3*, 3096–3101.
- [207] D. Šmídová, J. Lengyel, A. Pysanenko, J. Med, P. Slavíček, M. Fárník, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, *6*, 2865–2869.
- [208] B. Schläppi, J. J. Ferreira, J. H. Litman, R. Signorell, *International Journal of Mass Spectrometry* **2014**, *372*, 13–21.
- [209] C. Steinbach, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, Göttingen, **2000**.
- [210] U. Buck, C. Steinbach, *The journal of physical chemistry. A* **1998**, *102*, 7333–7336.
- [211] C. Steinbach, U. Buck, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 986.
- [212] J. Fedor, V. Poterya, A. Pysanenko, M. Fárník, *The journal of chemical physics* **2011**, *135*, 104305.
- [213] R. Moro, R. Rabinovitch, V. V. Kresin, *Review of Scientific Instruments* **2005**, *76*, 056104.
- [214] P. J. Campagnola, L. A. Posey, M. A. Johnson, *The journal of chemical physics* **1991**, *95*, 7998–8004.
- [215] P. E. Mason, F. Uhlig, V. Vaněk, T. Buttersack, S. Bauerecker, P. Jungwirth, *Nature chemistry* **2015**, *7*, 250–254.
- [216] L. Bewig, U. Buck, S. Rakowsky, M. Reymann, C. Steinbach, *The journal of physical chemistry. A* **1998**, *102*, 1124–1129.
- [217] C. J. Mundy, J. Hutter, M. Parrinello, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 4837–4838.
- [218] F. Mercuri, C. J. Mundy, M. Parrinello, *The journal of physical chemistry. A* **2001**, *105*, 8423–8427.

-
- [219] H. Shinohara, N. Nishi, N. Washida, *The journal of chemical physics* **1986**, *84*, 5561–5567.
- [220] Ciocca, Burkhardt, Leventhal, Bergeman, *Physical review. A Atomic molecular and optical physics* **1992**, *45*, 4720–4730.
- [221] R. Takasu, F. Misaizu, K. Hashimoto, K. Fuke, *The journal of physical chemistry. A* **1997**, *101*, 3078–3087.
- [222] K. R. Siefermann, Y. Liu, E. Lugovoy, O. Link, M. Faubel, U. Buck, B. Winter, B. Abel, *Nature chemistry* **2010**, *2*, 274–279.
- [223] K. R. Siefermann, B. Abel, *Angewandte Chemie* **2011**, *123*, 5374–5383.
- [224] J. M. Herbert, M. P. Coons, *Annual review of physical chemistry* **2017**, *68*, 447–472.
- [225] L. D. Jacobson, J. M. Herbert, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 19889–19899.
- [226] A. Lietard, J. R. R. Verlet, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2019**, *10*, 1180–1184.
- [227] E. U. Condon, *Physical Review* **1928**, *32*, 858–872.
- [228] M. Born, R. Oppenheimer, *Annalen der Physik* **1927**, *389*, 457–484.
- [229] H. Mustroph, S. Ernst, *Chemie in unserer Zeit* **2011**, *45*, 256–269.
- [230] E. A. Gislason, *The journal of chemical physics* **1973**, *58*, 3702–3707.
- [231] H. Haberland, *Surface Science* **1985**, *156*, 305–312.
- [232] U. Buck in *The Chemical Physics of Atomic and Molecular Clusters*, (Hrsg.: G. Scoles), North-Holland, Amsterdam und Oxford, **1990**, S. 543–578.
- [233] K. Hashimoto, K. Morokuma, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 11436–11443.
- [234] L. Cwiklik, U. Buck, W. Kulig, P. Kubisiak, P. Jungwirth, *The journal of chemical physics* **2008**, *128*, 154306.
- [235] F. Dong, S. Heinbuch, J. J. Rocca, E. R. Bernstein, *The journal of chemical physics* **2006**, *124*, 224319.
- [236] R. M. Forck, C. C. Pradzynski, S. Wolff, M. Ončák, P. Slavíček, T. Zeuch, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2012**, *14*, 3004–3016.
- [237] S. Wolff, Masterarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, Göttingen, **2014**.
- [238] D. Becker, Bachelorarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, Göttingen, **2016**.
- [239] D. Becker, Masterarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, Göttingen, **2018**.
- [240] A. E. Bragg, J. R. R. Verlet, A. Kammrath, O. Cheshnovsky, D. M. Neumark, *Science* **2004**, *306*, 669–671.
- [241] G. Niedner-Schatteburg, V. E. Bondybey, *Chemical reviews* **2000**, *100*, 4059–4086.
- [242] J. Lengyel, A. Pysanenko, V. Poterya, J. Kočišek, M. Fárník, *Chemical Physics Letters* **2014**, *612*, 256–261.

- [243] K. Mizuse, T. Hamashima, A. Fujii, *The journal of physical chemistry. A* **2009**, *113*, 12134–12141.
- [244] E. Whalley, D. D. Klug, *The journal of chemical physics* **1986**, *84*, 4807–4809.
- [245] E. Whalley, *Canadian Journal of Chemistry* **1977**, *55*, 3429–3441.
- [246] F. Paesani, *Accounts of Chemical Research* **2016**, *49*, 1844–1851.
- [247] U. Buck, I. Dauster, B. Gao, Z.-f. Liu, *The journal of physical chemistry. A* **2007**, *111*, 12355–12362.
- [248] J. H. Gross, *Mass spectrometry: A textbook; with tables*, corr. 2nd printing Edition, Springer, Berlin, Heidelberg, **2004**.
- [249] H. Budzikiewicz, M. Schäfer, *Massenspektrometrie: Eine Einführung*, 6., vollst. überarb. und aktualisierte Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [250] R. J. Cotter, *Analytical chemistry* **1992**, *64*, 1027A–1039A.
- [251] I. Dauster, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, Göttingen, **2008**.
- [252] W. C. Wiley, I. H. McLaren, *Review of Scientific Instruments* **1955**, *26*, 1150–1157.
- [253] B. A. Mamyrin, V. I. Karataev, D. V. Shmikk, V. A. Zagulin, *Sov. Phys.* **1973**, *37*, 45–48.
- [254] G. W. Fraser, *International Journal of Mass Spectrometry* **2002**, *215*, 13–30.
- [255] M. Hobein, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, Göttingen, **1994**.
- [256] S. Schütte, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, Göttingen, **1996**.
- [257] C. C. Pradzynski, Masterarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, Göttingen, **2010**.
- [258] R. M. Forck, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, Göttingen, **2012**.
- [259] J. L. Wiza, *Nuclear Instruments and Methods* **1979**, *162*, 587–601.
- [260] A. Risch, Dissertation, Universität Freiburg, Freiburg, **1991**.
- [261] D. R. Guyer, LaserVison Manual, Bellevue, WA, **2009**.
- [262] D. L. Andrews, *Lasers in Chemistry*, Third Edition, Springer, Berlin, Heidelberg, **1997**.
- [263] Continuum, Powerlite Precision II Scientific Laser System: Manual: Manual, (Hrsg.: Continuum), **2002**.
- [264] Continuum, SI-2000 Seeder System – Operation and Service Manual, (Hrsg.: Continuum), **2008**.
- [265] W. R. Bosenberg, D. R. Guyer, *Applied Physics Letters* **1992**, *61*, 387–389.
- [266] W. R. Bosenberg, D. R. Guyer, *Applied Physics Letters* **1993**, *10*, 1716.
- [267] D. R. Guyer, Broadband OPO/A System Manual, (Hrsg.: LaserVision), **2014**.
- [268] Continuum, EX OPO & EX PLUS OPO – Operation and Maintenance, Manual, (Hrsg.: Continuum), **2011**.
- [269] Continuum, Powerlite™ DLS Laser System, Manual, (Hrsg.: Continuum), **2010**.

-
- [270] Sirah, Pulsed dye laser, User Manual, (Hrsg.: Sirah), **2012**.
- [271] J. T. Hunt, J. A. Glaze, W. W. Simmons, P. A. Renard, *Applied optics* **1978**, *17*, 2053–2057.
- [272] M. Harrison, *Illustrated guide to Python 3: A complete walkthrough of beginning Python with unique illustrations showing how Python really works*, hairysun.com, [Vereinigte Staaten], **2017**.
- [273] R. Jansen, I. Wysong, S. Gimelshein, M. Zeifman, U. Buck, *The journal of chemical physics* **2010**, *132*, 244105.
- [274] D. R. Moberg, D. Becker, C. W. H. R. Dierking, F. Zurheide, B. Bandow, U. Buck, A. Hudait, V. Molinero, F. Paesani, T. Zeuch, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2019**, DOI 10.1073/pnas.1914254116.
- [275] F. Flüggen, Bachelorarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, Göttingen, **2013**.
- [276] Bandow Bernhard, : persönliche Mitteilung, **2019**.
- [277] N. Uras, V. Buch, J. P. Devlin, *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 9203–9209.
- [278] F. Hofmeister, *Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie* **1888**, *24*, 247–260.
- [279] V. Molinero, E. B. Moore, *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 4008–4016.
- [280] D. W. Moreau, H. Atakisi, R. E. Thorne, *IUCrJ* **2019**, *6*, 346–356.
- [281] G. A. Cisneros, K. T. Wikfeldt, L. Ojamäe, J. Lu, Y. Xu, H. Torabifard, A. P. Bartók, G. Csányi, V. Molinero, F. Paesani, *Chemical reviews* **2016**, *116*, 7501–7528.
- [282] J. Behler, *Angewandte Chemie* **2017**, *129*, 13006–13020.
- [283] H. S. Thoke, S. Thorsteinsson, R. P. Stock, L. A. Bagatolli, L. F. Olsen, *Scientific reports* **2017**, *7*, 16250.
- [284] H. S. Thoke, L. A. Bagatolli, L. F. Olsen, *Integrative Biology* **2018**, *10*, 587–597.

Danksagung

Während der Forschungsarbeiten für die vorliegende Dissertationsschrift wurde mir die Unterstützung von zahlreicher Menschen zuteil, die maßgeblich zum Gelingen dieses Vorhabens beigetragen haben:

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Thomas Zeuch für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die Betreuung dieser Arbeit, für seine zahlreichen Hilfestellungen und für anregende Diskussionen, für die Freiheiten, die er mir gelassen sowie für das Vertrauen und für die Geduld, die er mir besonders in schwierigen Phasen entgegengebracht hat.

Herrn Prof. Dr. Burkhard Geil danke ich für die anregenden Gespräche und seine Unterstützung bei der Durchführung der Experimente sowie für seine Einführung in die Programmiersprache Python, die sich als wertvolles und vielseitiges Werkzeug erwies.

Herrn Prof. Dr. Dietmar Stalke danke ich für seine spontane Breitschaft, das Korreferat der vorliegenden Dissertationsschrift zu übernehmen.

Bei Herrn Dr. Christoph Pradzynski und Herrn Dr. Richard Forck bedanke ich mich für die Einweisung in die Bedienung der Molekularstrahlapparatur P11. Herrn Dr. Christoph Dierking danke ich für die kollegiale Zusammenarbeit und seine Unterstützung bei Reparaturarbeiten der Apparatur. Daniel Becker Sabine Wolff und Arne Sandmann die sich während meiner Promotionszeit für Bachelor- bzw. Masterarbeiten den an der P11 betriebenen Forschungen anschlossen danke ich für ihre Unterstützung und Mitwirkung bei den umfangreichen Wartungs- und Justagearbeiten, die der Messbetrieb mit sich bringt, ihre Mitarbeit während der langen Messtage sowie ihre Beiträge zur Auswertung des umfangreichen Datenmaterials, das wir an diesen Tagen erhoben haben. Herrn Dr. Christoph Dierking und Herrn Richard Cooper, Ph.D. danke ich außerdem für die freundliche Überlassung der Rohdaten ihrer Messergebnisse.

Zu großem Dank verpflichtet bin ich den MitarbeiterInnen der institutseigenen Werkstätten, namentlich der Feinmechanikwerkstatt unter der Leitung von Herrn Volker Meyer bzw. Mike Zippert und Herrn Reinhard Hildebrandt, der Elektronikwerkstatt unter der Leitung von Herrn Andreas Knorr sowie der glastechnischen Werkstatt und ihrer Leiterin Frau Annika von Roden. Ohne die Expertise und den Erfahrungsschatz dieser Menschen, ihre Flexibilität und Hilfsbereitschaft, bei Defekten der Apparatur schnell und unkompliziert Abhilfe zu schaffen, wären der Betrieb und die Weiterentwicklung eines derart komplexen und anfälligen Versuchsaufbaus nicht möglich.

Ein besonderer Dank geht auch an Herrn Sven Pioch für seinen Einsatz bei der Rettung unserer Diffusionspumpe. Danken möchte ich weiterhin Herrn Norbert Neisen

für seine Unterstützung bei der Behebung von EDV-Problemen sowie Herrn Werner Noack, von dessen umfangreichem Erfahrungsschatz ich bei technischen Fragestellungen sehr profitiert habe. Herrn Michael Schlote danke ich für die Bereitstellung bidestillierten Wassers als Analyt. Herrn Clemens Heymann danke ich für seinen Rat und seine Unterstützung bei zahlreichen alltäglichen Handgriffen im Laborbetrieb, insbesondere bei der Entsorgung verbrauchter Farbstofflösungen und der Versorgung der Apparatur mit Betriebsgasen während des Messbetriebs.

Den Mitgliedern des AK Suhm danke ich für den anregenden Austausch über unsere Arbeitsfelder, für zahlreiche Ratschläge bezüglich der großen und kleinen Fallstricke des Forscherlebens, für die angenehme und kollegiale Atmosphäre und die vielen schönen Stunden im Rahmen von Feierlichkeiten und Ausflügen.

Frau Dr. Helga Jander und Herrn Dr. Dean Cáceres danke ich für das Korrekturlesen der vorliegenden Dissertationsschrift.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung des Forschungsprojektes. Der Heinrich-Böll-Stiftung danke ich ebenfalls für die finanzielle Unterstützung sowie für die ideelle Förderung im Rahmen einer Reihe spannender und bereichernder Veranstaltungen, die ich während meiner Promotion besuchen durfte.

*„What we know is a drop,
what we don't know
is an ocean.“*

– Isaac Newton –