

Anhang A

Allgemeine experimentelle Details

A.1 Eichung des Elektronenspektrometers

Im folgenden ist kurz die mit Xenon durchgeführte Eichung des Photoelektronenspektrometers beschrieben, welche in dieser Form allen in dieser Arbeit präsentierten FEI-CO-Spektren zugrunde liegt. Sie basiert auf dem Mehrphotonenübergang $\text{Xe}(^1\text{S}_0) \rightarrow \text{Xe}^+(^2\text{P}_{1/2(3/2)})$.

Abbildung A.1 zeigt entsprechende Elektronensignale, die mit Laserimpulsen bei 249 nm (4.98 eV) aufgenommen wurden. Die Umrechnung der Flugzeitskala TOF_{el} auf die

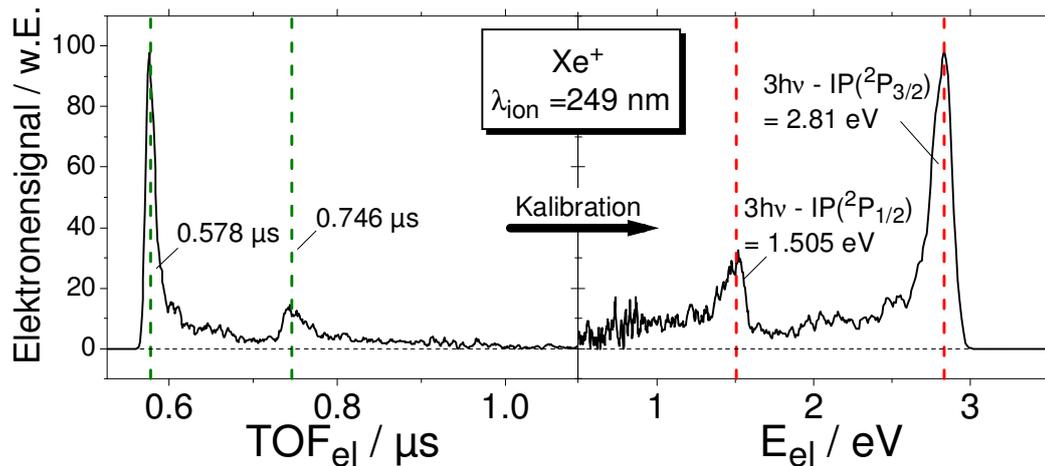


Abbildung A.1: Xe^+ -Elektronensignal als Funktion der Flugzeit TOF_{el} (links) bzw. nach Kalibration als Funktion der Elektronenenergie E_{el} (rechts). Das Spektrum basiert auf $4 \cdot 10^4$ Laserschüssen. Das Elektronenspektrum ist entsprechend dem Jacobi-Faktor $E_{\text{el}}^{-3/2}$ gewichtet.

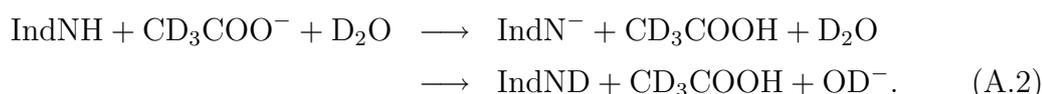
Energieskala E_{el} erfolgt nach folgender Gleichung:

$$E_{\text{el}} = \frac{A}{(\text{TOF}_{\text{el}} - \text{TOF}_0)^2} - E_{\text{beschl}} + E_0 \quad . \quad (\text{A.1})$$

Dabei stellt $A = 0.9604 \text{ eV} \cdot \mu\text{s}^2$ eine geometrische Spektrometerkonstante dar, während E_{beschl} durch die zur Vorbeschleunigung verwendete Batteriespannung gegeben ist (hier: 1.2 V). Die beiden Kalibrationsparameter TOF_0 und E_0 ergeben sich aus Gleichung A.1 mit Hilfe der Flugzeiten, welche für die dem ersten und dem zweiten Ionisationspotential des Xenons ($\text{IP}(^2\text{P}_{3/2})=12.13 \text{ eV}$, $\text{IP}(^2\text{P}_{3/2})=13.436 \text{ eV}$ [Hol96]) entsprechenden Peaks erhalten wurden. In den hier präsentierten Messungen gilt: $\text{TOF}_0 = 0.027 \mu\text{s}$ und $E_0 = 0.8466 \text{ eV}$. Die beiden Parameter müssen regelmäßig überprüft werden, da sich die Kontaktpotentiale im Spektrometer mit der Zeit ändern können.

A.2 Herstellung des d_1 -Indols

Die dynamischen Prozesse der Indol-Ammoniak- bzw. Indol-Wasser-Cluster (Kap. 4.2 und 4.3) wurden auch hinsichtlich möglicher Isotopeneffekte untersucht. Zu diesem Zweck wurde das Isotopomer d_1 -Indol benötigt, bei welchem lediglich der an der Azin-Gruppe lokalisierte Wasserstoff durch Deuterium substituiert ist. Die Herstellung gelang in den Witega-Laboratorien Adlershof durch in D_2O gelöste d -Acetationen CD_3COO^- unter Ausnutzung der relativ hohen Acidität des Indols ($\text{pK}_a = 17$ [McM96]) im Sinne eines Proton/Deuteron-Austauschs:



Die Ausbeute dieser Reaktion wurde mit Hilfe eines ^1H -NMR-Spektrums überprüft, welches in Abbildung A.2 dargestellt ist. Das Kernresonanz-Signal (a) mit einem relativen Integral von 14.62 kann der nicht deuterierten Indol-Verbindung zugeordnet werden. Ein Vergleich mit den Integralen der übrigen Signale ergibt, dass der Anteil an d_1 -Indol bei über 90 % liegt. Zudem ist durch das Spektrum sichergestellt, dass die D/H-Substitution tatsächlich überwiegend an der 1-Position des Indols stattgefunden hat, denn die Signale (b)–(g) zeigen relativ zueinander fast identische Intensitäten.

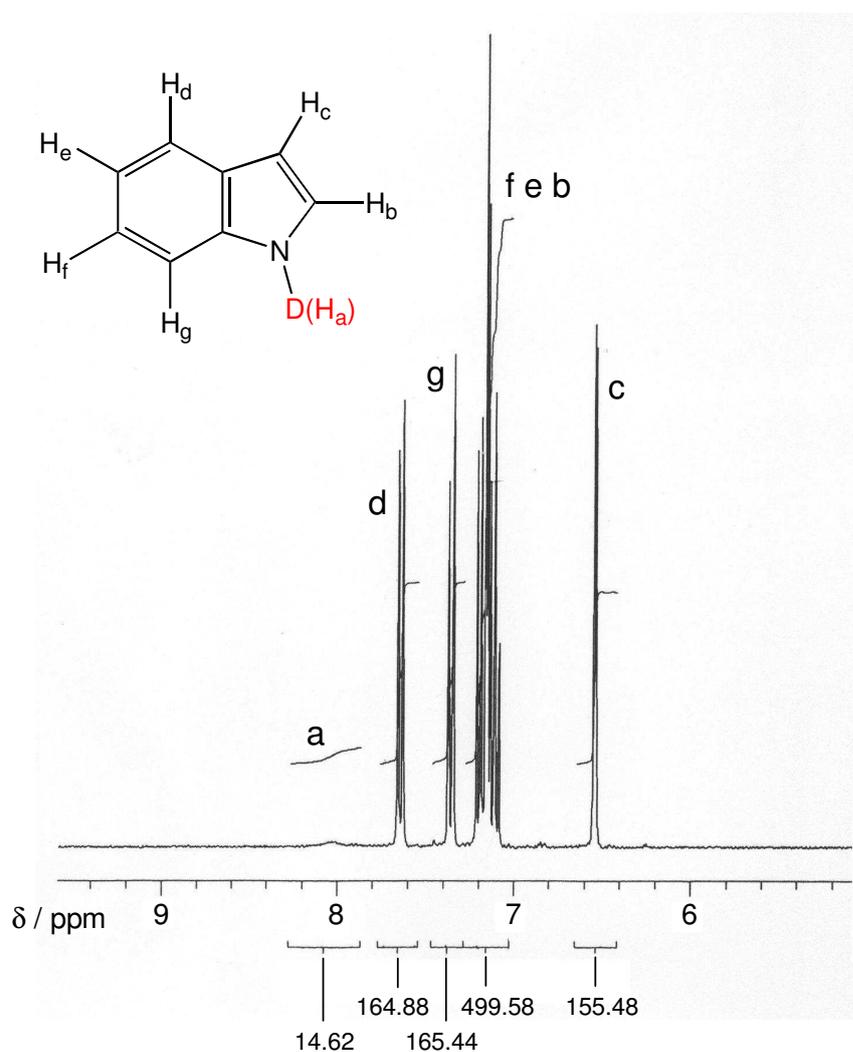


Abbildung A.2: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des nach Reaktion A.2 hergestellten d_1 -Indols (Witega-Laboratorien Adlershof). Unterhalb der ppm-Skala sind die Integrale der entsprechenden Peakregionen angegeben. Die Zuordnung der einzelnen chemischen Verschiebungen (a–g) erfolgte mit Hilfe von [HMZ95]. Der Anteil an nicht deuterierten Verbindungen ist demnach kleiner als 10 %.

Anhang B

Das KETOF-Verfahren

In Kapitel 2.3.2 wurde erwähnt, dass aus der Breite der Peaks im TOF-Massenspektrum ein Schätzwert für die mittlere Geschwindigkeit bzw. kinetische Energie der detektierten Ionen abgeleitet werden kann. Diese *KETOF-Methode* (Kinetic-Energy-Time-of-Flight) kam in Kapitel 4.2.6 bei der Diskussion möglicher Fragmentationsprozesse in Indol-Ammoniak-Clustern zum Einsatz. Im folgenden werden die Grundlagen sowie die praktische Durchführung des Verfahrens beschrieben. Es dient dem hier verfolgten Zweck, eine prinzipielle Vorstellung der beteiligten kinetischen Energien zu erhalten. Es sei erwähnt, dass in einer früheren Arbeit von Hertel *et al.* [HGH88] eine spezielle KETOF-Apparatur zur quantitativen Erfassung monokinetischer Energienverteilungen aus Photodissoziationsprozessen beschrieben ist.

Abbildung B.1 zeigt schematisch die Beschleunigungsregion und die Driftstrecke des hier verwendeten Wiley-McLaren-Flugzeitmassenspektrometers. Die durch den Laser in der Wechselwirkungszone (WW-Zone) erzeugten Ionen werden durch zwei konstante elektrische Felder \vec{E}_s und \vec{E}_d entlang der Wegstrecken s und d in Richtung der Molekularstrahlgeschwindigkeit \vec{v} beschleunigt. Nach Durchlaufen der Strecke D treffen sie auf den Detektor. Die Gesamtflugzeit t eines Ions mit der Ladung q und der Masse m

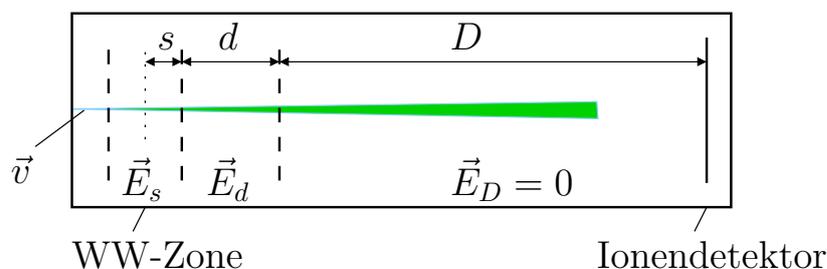


Abbildung B.1: Beschleunigungsregion und Driftstrecke des Wiley-McLaren Flugzeitmassenspektrometers. „WW“: Wechselwirkung Laser/Molekularstrahl.

ist gegeben durch:

$$t(s, v) = t_s(s, v) + t_d(s, v) + t_D(s, v) \quad , \quad (\text{B.1})$$

mit

$$t_s(s, v) = \frac{m}{qE_s} \left[\sqrt{\frac{2qE_s s}{m} + v^2} - v \right] \quad , \quad (\text{B.2})$$

$$t_d(s, v) = \frac{m}{qE_d} \left[\sqrt{\frac{2qE_d d}{m} + \frac{2qE_s s}{m} + v^2} - \sqrt{\frac{2qE_s s}{m} + v^2} \right] \quad , \quad (\text{B.3})$$

$$t_D(s, v) = \frac{D}{\sqrt{\frac{2qE_d d}{m} + \frac{2qE_s s}{m} + v^2}} \quad . \quad (\text{B.4})$$

(siehe hierzu auch [WMc55]). Für ein Ensemble von Ionen gleicher Masse und Ladung ist zu beachten, dass diese an verschiedenen Stellen s in der Wechselwirkungszone mit dem Laser generiert werden. Ausschlaggebend ist hierbei das räumliche Profil des Laserstrahls, weshalb in Näherung von einer gaußförmigen Verteilung um einen mittleren Wert s_0 mit der halben Halbwertsbreite Δs ausgegangen werden kann. Weiterhin besteht eine gewisse Unschärfe hinsichtlich der Anfangsgeschwindigkeit der erzeugten Ionen. Auch hier kann näherungsweise eine Gauß-Verteilung um die mittlere Flussgeschwindigkeit u des Molekularstrahls mit der halben Halbwertsbreite Δv angenommen werden (vgl. Abb. 2.7). Insgesamt ergibt sich als Schätzwert für die aus Δs und Δv resultierende Verbreiterung des Ionen-Peaks im Flugzeitmassenspektrum:

$$\Delta t = t(s = s_0 - \Delta s, v = u - \Delta v) - t(s = s_0 + \Delta s, v = u + \Delta v) \quad . \quad (\text{B.5})$$

Δv setzt sich dabei aus verschiedenen Anteilen zusammen. Neben der inhärenten, durch die Translationstemperatur T_{trans} (siehe Kap. 2.3.1) gegebenen Breite Δv_u sind hier auch mögliche Nanosekunden-Fragmentationprozesse vor oder nach der Ionisation zu berücksichtigen. Die kinetische Energie, welche bei diesen frei wird, führt zu einer effektiven Verbreiterung der Geschwindigkeitsverteilung der Fragmente, wobei die hiermit verbundene mittlere Geschwindigkeit $\langle v_f \rangle$ die gesuchte Größe der KETOF-Analyse darstellt. Es liegt eine Faltung der inhärenten mit der auf Fragmentation basierenden Verteilung vor, so dass bei Annahme gaußförmiger Profile folgende Beziehung gilt:

$$\Delta v^2 = \Delta v_u^2 + \langle v_f \rangle^2 \quad . \quad (\text{B.6})$$

Basierend auf den Gleichungen B.5 und B.6 kann $\langle v_f \rangle$ experimentell bestimmt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden hierzu Pump-Probe-Flugzeitmassenspektren bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen U_{Abzug} aufgenommen. Die Teilgraphiken (a) und (c) in Abbildung B.2 zeigen entsprechende Rohdaten, welche sich für

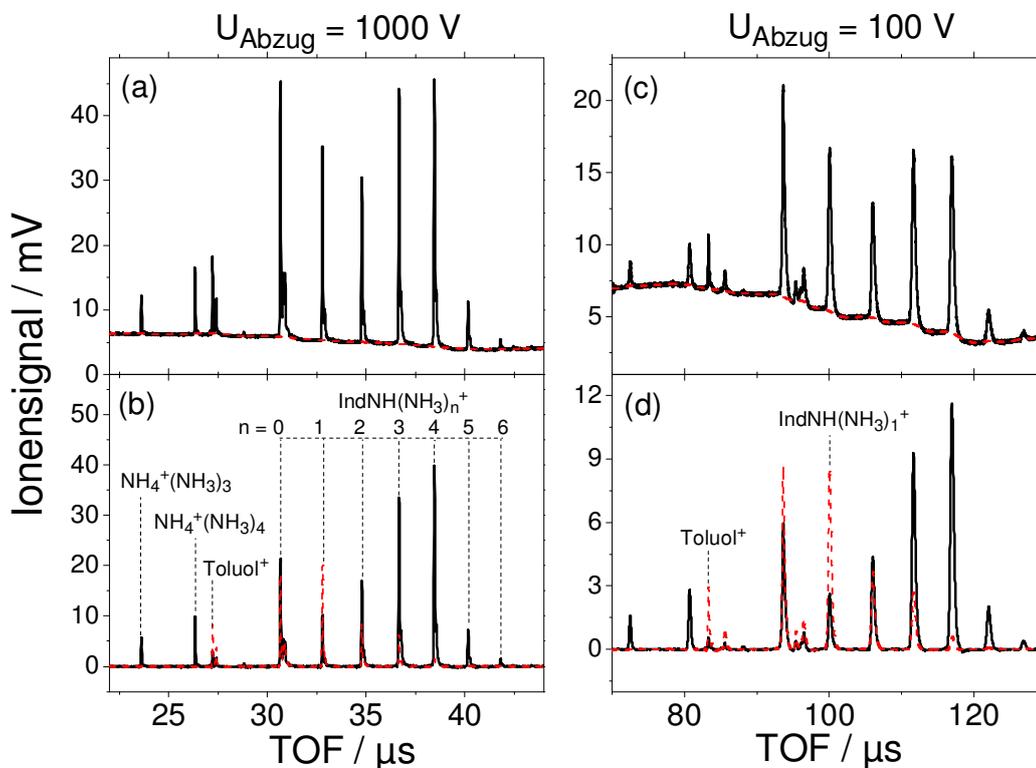


Abbildung B.2: Pump-Probe-Flugzeitmassenspektren der Indol-Ammoniak-Cluster bei einer Abzugsspannung von 1000 V (links) und 100 V (rechts). Die oberen Teilgraphiken zeigen Rohdaten, die bei einer Verzögerungszeit von $\tau = 240$ ps aufgenommen wurden. In den unteren Spektren ist die Basislinie sowie das Untergrundsignal $\tau < 0$ (angedeutet durch die gestrichelten Linien) subtrahiert worden.

eine breite Verteilung von Indol-Ammoniak-Clustern ergaben ($\tau = 240$ ps). Aus messtechnischen Gründen (Desensibilisierung der Mikrokanalplatten) liegt eine nichtlineare Basislinie vor. Zur Ermittlung und Subtraktion derselben wurde eine Labtalk-Routine (Programmierungsumgebung: Origin) entworfen. Auch die Extraktion der reinen Pump-Probe-Signale (Subtraktion der Untergrundspektren bei $\tau < 0$) ist hiermit möglich. Die resultierenden Spektren finden sich in den Teilgraphiken (b) und (d).

Ein weiterer automatisierter Schritt der Auswertung besteht in der numerische Integration jedes Massenpeaks basierend auf der Trapezregel [PTV92], und es wird neben seiner Maximum-Position $t(m)$ die volle Halbwertsbreite $\text{FWHM} = \Delta t(m)$ ermittelt. Wie im folgenden gezeigt wird, können hieraus alle übrigen erforderlichen Größen abgeleitet werden.

Die Daten $t(m)$ werden entsprechend den Gleichungen B.1–B.4 als Funktion der inversen Beschleunigungsfeldstärke E_s^{-1} angepasst. Abbildung B.3 zeigt typische, für verschiedene Massen erhaltene Kurvenverläufe. Bei der Anpassung wird hier entspre-

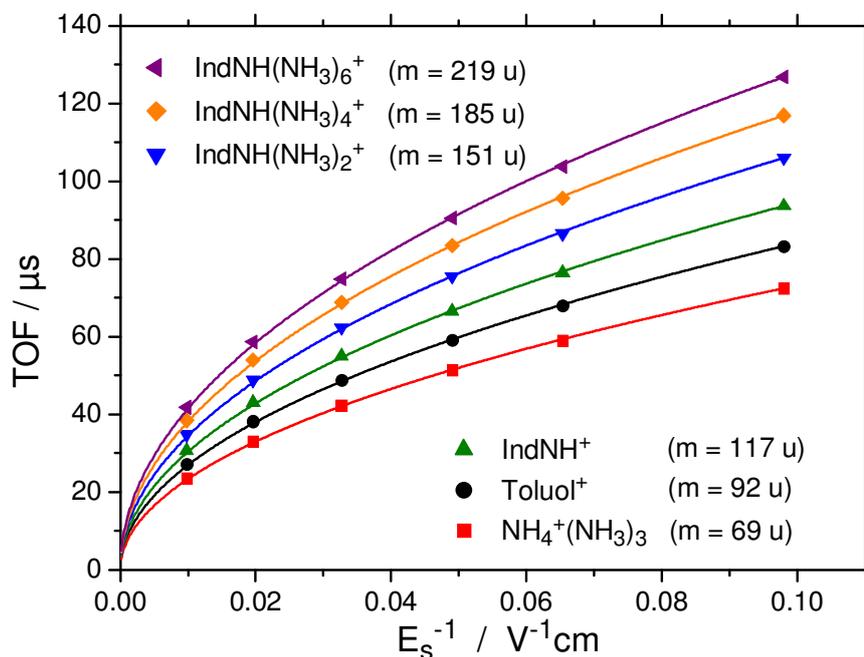


Abbildung B.3: Flugzeit verschiedener Ionen als Funktion der inversen Beschleunigungsfeldstärke E_s^{-1} . Details zur Anpassung finden sich im Text.

chend den geometrischen Abmessungen des Flugzeitmassenspektrometers

$$\begin{aligned} s = s_0 &= 6 \text{ mm} \quad , \text{ und} \\ d &= 21 \text{ mm} \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

gesetzt. Aus den Widerständen der Behlke-Hochspannungsschaltung (Kap. 2.3.2) ergibt sich folgende Beziehung zwischen der Abzugsspannung und den Beschleunigungsfeldstärken:

$$\begin{aligned} \frac{E_s}{\text{V/cm}} &= 0.102 \frac{U_{\text{Abzug}}}{\text{V}} \quad , \\ E_d &= 3.9492 \cdot E_s \quad . \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

Der Apparat-Parameter D wird genauso wie die mittlere Molekularstrahlgeschwindigkeit $v = u$ durch iterative Anpassung ermittelt.¹ Ein wesentliches Kriterium ist hierbei, dass beide Variablen für alle Massen den gleichen Wert annehmen müssen. Bei der hier verwendeten Apparatur ergibt sich für verschiedene Clusterverteilungen: $D = 1.091 \text{ m}$. Die Molekularstrahlgeschwindigkeit ist von der eingesetzten Gas Mischung abhängig und liegt im Bereich von 1480 bis 1660 m/s (Trärgas: Helium).

¹Außer der Länge der Driftröhre werden mit D auch die aus der Ionen-Nachbeschleunigungsstrecke folgende Verzögerung sowie etwaige elektronische Signallaufzeiten erfasst.

Die mit $v = 0$ aus den Gleichungen B.1–B.4 abzuleitende Beziehung $t \propto \sqrt{E_s^{-1}}$ ist anhand der Kurven in Abbildung B.3 näherungsweise abzulesen, wenngleich sie hier wegen $v \gg 0$ nicht gilt.

Typische aus den TOF-Spektren abgeleiteten Peakbreiten Δt sind in Abbildung B.4 als Funktion der inversen Beschleunigungsfeldstärke E_s^{-1} für verschiedene Ionen aufgetragen. Die einzelnen Datensätze werden gemäß Gleichung B.5 unter Verwendung der oben ermittelten Parameter D und u angepasst. Dabei erfolgt eine simultane Optimierung der Halbwertsbreiten Δs und Δv nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate. Für Δs ergaben sich bei allen hier betrachteten Clusterverteilungen und -massen Werte im Bereich von 100 bis 200 μm . Der hieraus ableitbare Durchmesser der Wechselwirkungszone ($2 \cdot \Delta s \approx 300 \mu\text{m}$) stimmt gut mit der tatsächlich verwendeten Laserfokussierung überein.

Ein besonderes Augenmerk liegt auf dem Toluol⁺-Signal. Da es von Fragmentationsprozessen unbeeinflusst ist, spiegelt die zugrundeliegende Geschwindigkeitsverteilung ausschließlich die inhärente Molekularstrahlbreite Δv_u wider. Es kann daher als Referenz für die anderen Ionenpeaks herangezogen werden. Typischerweise ergeben sich aus der Anpassung für Toluol Δv_u -Werte im Bereich von 30 m/s. Nach Boltzmann (vgl.

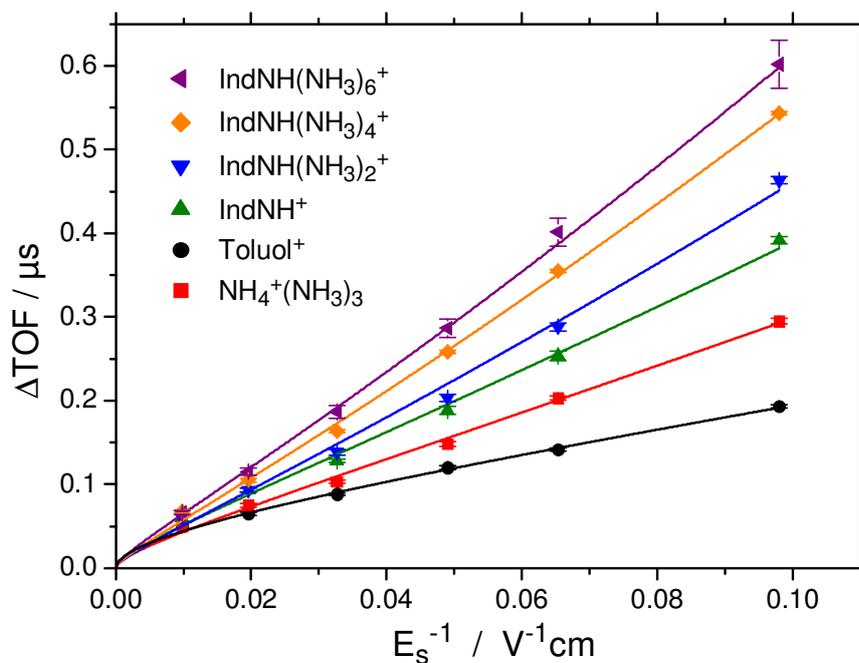


Abbildung B.4: Breite der Flugzeitmassenpeaks verschiedener Ionen in Abhängigkeit von der inversen Beschleunigungsfeldstärke E_s^{-1} . Details zur Anpassung finden sich im Text.

Abb. 2.7) ergibt sich hieraus eine Translationstemperatur von

$$T_{trans} = \frac{m_{Tol}(\Delta v_u(Tol))^2}{2k \ln 2} \approx 7 \text{ K} \quad . \quad (\text{B.9})$$

Dies liegt in einem Bereich, wie er für Molekularstrahlen der hier beschriebenen Art erwartet wird [DFo87].

Aus $\Delta v_u(Tol)$ lässt sich die inhärente Halbwertsbreite anderer Ionen der Masse m berechnen:

$$\Delta v_u(m) = \sqrt{\frac{m_{Tol}}{m}} \Delta v_u(Tol) \quad . \quad (\text{B.10})$$

Sie wird für die Berechnung der mittleren Geschwindigkeit $\langle v_f \rangle$ nach Gleichung B.6 benötigt. Der Δv -Wert beruht wie im Falle des Toluols auf der Anpassung der experimentellen Daten (Abb. B.4). Eine mittlere kinetische Energie kann über $\langle E_{kin} \rangle = m/2 \langle v_f \rangle^2$ abgeschätzt werden. Dies entspricht der Vorgehensweise in vergleichbaren Studien wie [DGJ01b].

Anhang C

Der ortsauflösende Ionendetektor

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde die in Kapitel 2.3 beschriebene Molekularstrahlapparatur um einen neuartigen ortsauflösenden Photoionendetektor erweitert. Er erlaubt es, in gezielter Weise Aussagen zur kinetischen Energie der detektierten Ionen abzuleiten, d.h. es können Geschwindigkeits- bzw. Energieverteilungen gemessen werden. Darüber hinaus ist es beispielsweise im Falle einer Fragmentationsreaktion möglich, etwaige Winkelabhängigkeiten zu bestimmen.

Die Basisbauteile des Detektors wurden kommerziell bei der in Berlin-Dahlem ansässigen Gesellschaft für physikalisch-technische Anwendungen mbH (GPTA) erworben. Einbau, Inbetriebnahme und Justage erfolgten ebenso wie die Erweiterung um einige für das Molekularstrahlexperiment wichtige Komponenten am Max-Born-Institut. Zur Auswertung der experimentellen Daten wurde eine entsprechende Routine entwickelt.

Im folgenden werden zunächst die Funktionsweise des Detektors sowie diverse Schritte der Auswertung erläutert. Es schließt sich eine Vorstellung der Ergebnisse verschiedener Testmessungen an. Zum einen handelt es sich dabei um die Bestimmung der Molekularstrahlgeschwindigkeit durch Positionsmessungen in Abhängigkeit von der angelegten Abzugsspannung. Zum anderen wurde ein Femtosekunden-Pump-Probe-Experiment mit OClO-Molekülen durchgeführt. Die für die ClO⁺-Ionen detektierte Verteilung der kinetischen Energie zeigt eine signifikante Zeitabhängigkeit, welche sich im Rahmen eines bereits etablierten Reaktionsmodells interpretieren lässt.

C.1 Funktionsweise des Detektors

Experimenteller Aufbau

Abbildung C.1 zeigt schematisch den Aufbau des ortsauflösenden Ionenspektrometers. Die Flugachse ist senkrecht zu Laser- und Molekularstrahl ausgerichtet. Um eine

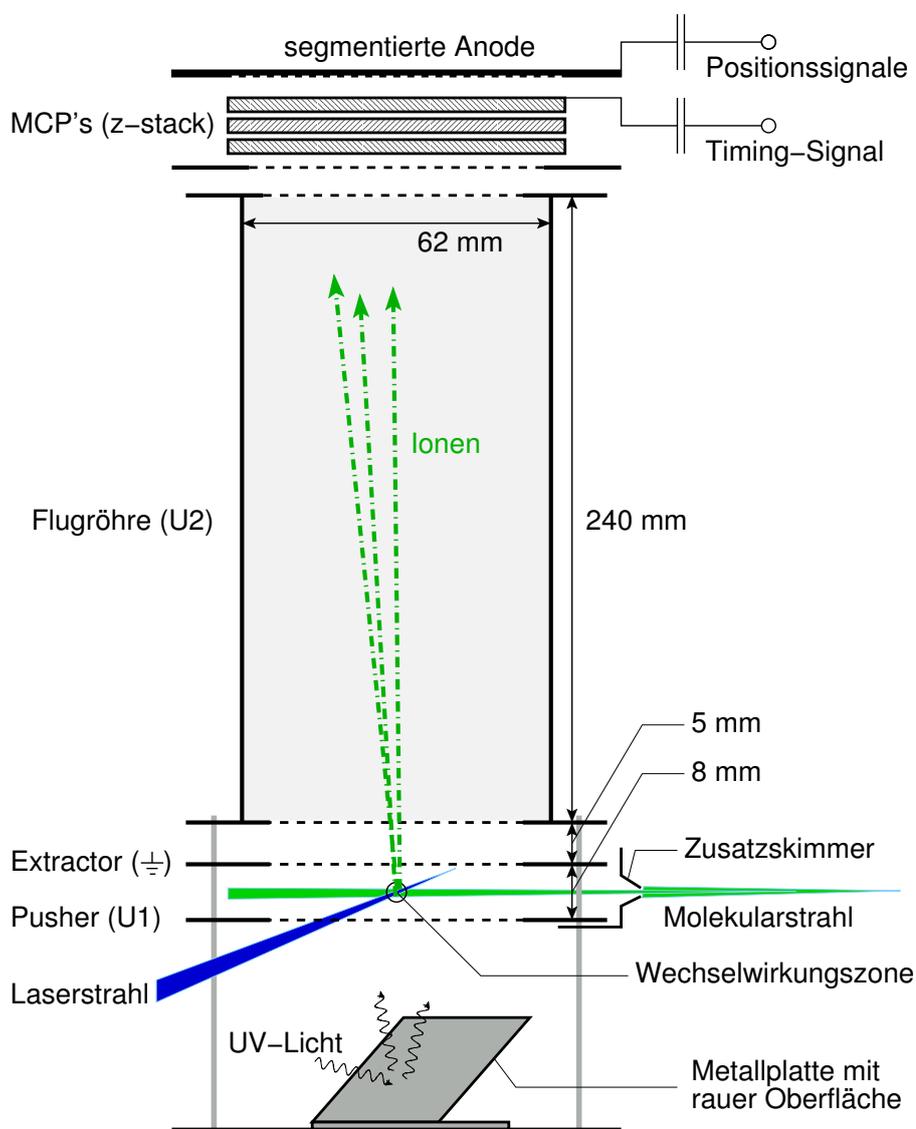


Abbildung C.1: Schematische Darstellung des ortsauflösenden Photoionendetektors. Die im unteren Teil befindliche Metallplatte dient zur Kalibrierung, welche im Abschnitt [C.2](#) beschrieben ist. „PH“: Pinhole.

möglichst punktförmige Wechselwirkungszone zu erhalten, durchläuft der Molekularstrahl zusätzlich zum Hauptskimmer (siehe [Abb. 2.8](#)) einen zweiten Skimmer, welcher unmittelbar vor dem Kreuzungspunkt mit dem Laser montiert ist. Die Ionenabzugsregion ist vom Typ Wiley-McLaren, wobei Pusher, Extractor sowie die Flugröhren-Eintrittsblende als Gitter ausgeführt sind. Typische Werte für die Potentiale von Pusher und Flugröhre liegen bei $U_1 = 70 \text{ V}$ und $U_2 = -340 \text{ V}$, während der Extractor stets auf Erdpotential liegt. Die durch die Laserimpulse erzeugten Photoionen treffen nach Durchlaufen der Driftstrecke (24 cm) auf die erste Mikrokanalplatte eines MCP-

Dreierstapels (z-stack), der üblicherweise mit einer Gesamtspannung von 3.75 kV betrieben wird. Der Durchmesser der aktiven MCP-Fläche beträgt ca. 41 mm. Von der Unterseite der dritten Mikrokanalplatte wird über einen Kondensator ein Timing-Signal (Amplitude: 100 mV, Breite (FWHM): 1.5 ns) ausgekoppelt, welches zur Bestimmung der Ionenflugzeit dient.

Die Elektronen-Ladungswolke am Austritt des Dreierstapels trifft auf eine segmentierte Anode, die das Herzstück des Detektors darstellt. Wie Abbildung C.2 zeigt, sind die Anodensegmente in Form der dichtesten Kugelpackung mit einem Spaltenabstand von 1.46 mm angeordnet. Jedes Segment ist in zwei Hälften unterteilt, von denen die eine mit den anderen Halbsegmenten derselben Spalte und die andere mit den Halbsegmenten derselben Zeile verbunden ist. Auf diese Weise existieren 29 x- und 35 y-Leitungen. Die Ladungswolke löst entsprechend dem getroffenen Segment bzw. den getroffenen Segmenten x- und y-Ladungsimpulse aus, die für jede Leitung einzeln, d.h. auf 64 Kanälen als Positionssignale ausgekoppelt werden. Letztere weisen typischerweise neben einer Amplitude von ca. -100 mV, eine zeitliche Breite von 1.5 ns und eine Anstiegszeit (genauer Abfallszeit) von 0.5 ns auf, so dass es möglich ist, die Positionen von Ionen zu bestimmen, die mit einem zeitlichen Abstand von weniger als 5 ns auf die Mikrokanalplatten treffen.

Timing- und Positionssignale werden über einen ISO100-Flansch zur atmosphärenseitigen Elektronik weitergeleitet. Der gesamte Detektor kann über ein eigens angefertigtes ISO100/ISO250-Adapterstück in die Messkammer der Molekularstrahlapparatur (Abb. 2.8) integriert werden.

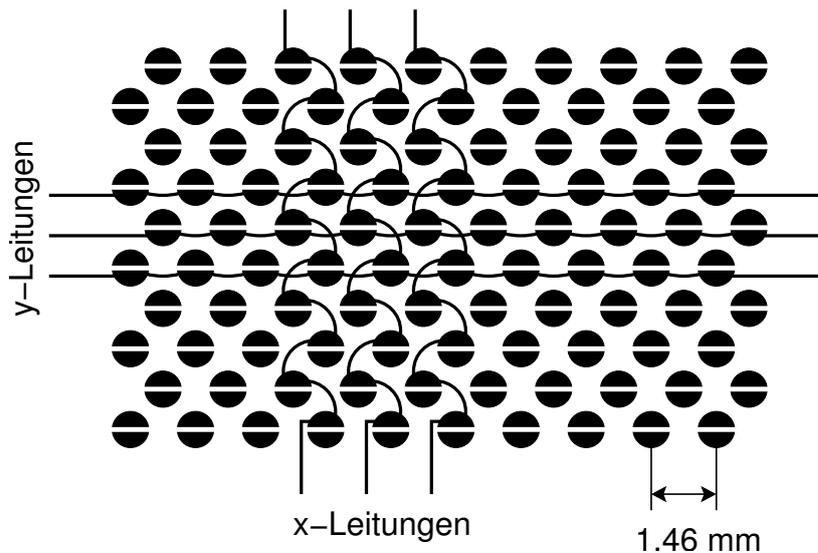


Abbildung C.2: Anordnung der Anodensegmente und Zusammenfassung zu Spalten (x-Leitungen) und Zeilen (y-Leitungen).

Datenaufnahme

Das Schema in Abbildung C.3 gibt einen groben Überblick über die zur Datenaufnahme installierten Komponenten des ortsauflösenden Ionendetektors. Der Haupttrigger ist durch das kHz-Lasersignal gegeben, welches ähnlich wie im Experiment mit einfachen Ionennachweis (vgl. Abb. 2.9) durch eine Photodiode registriert und mit Hilfe eines Taktteilers („TT“) in ein TTL-Signal mit einer Wiederholrate von 20 – 50 Hz umgewandelt wird. Letzteres initiiert nach Durchlaufen einer μs -Verzögerungseinheit („Verz.“) die Öffnung des Düsenventils (General Valve Series 9), so dass der Gasimpuls mit dem nächsten Laserimpuls synchronisiert ist.

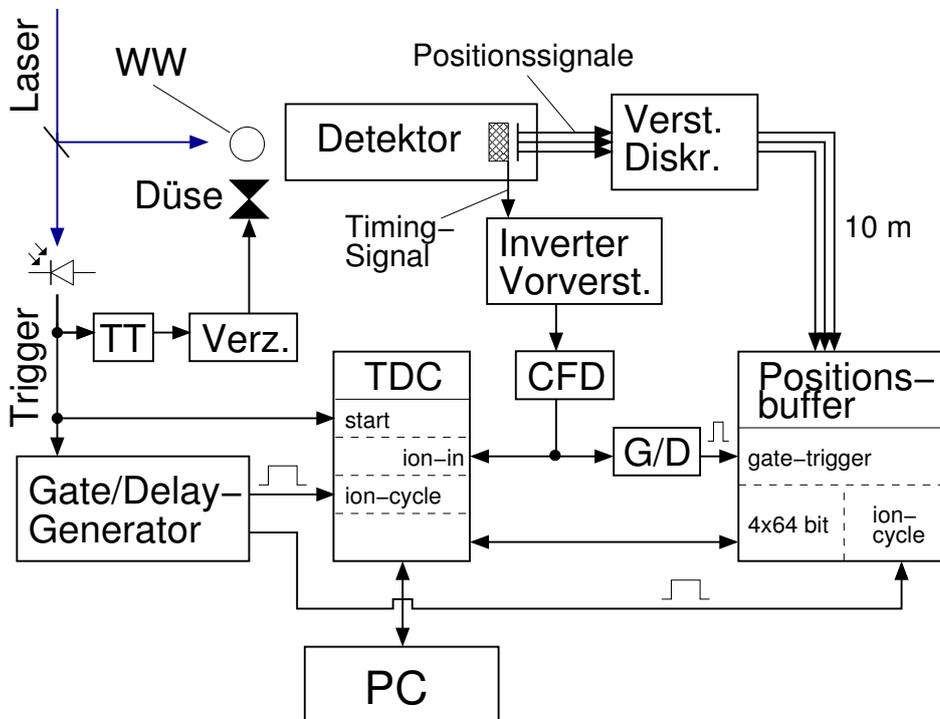


Abbildung C.3: Blockdiagramm zur Aufnahme orts aufgelöster Ionensignale. „WW“: Wechselwirkungszone; „TT“: Taktteiler; „TDC“: Time-to-Digital-Converter; „CFD“: Constant-Fraction-Diskriminator; „G/D“: ns-Gate/Delay-Einheit.

Aus dem Photodiodensignal wird gleichzeitig für jeden Laserimpuls der Startimpuls („start“) für einen Time-to-Digital-Converter („TDC“, GPTA, 120 ps Zeitauflösung) abgeleitet. Weiterhin werden hierzu zeitlich verzögert mit Hilfe eines Gate/Delay-Generators (Ortec Model GG8010) zwei NIM-Torimpulse zum Empfang am „ion-cycle“-Eingang des TDC-Messmoduls sowie eines Positionszwischenspeichers bzw. Positionsbuffers (GPTA) erzeugt. Die identischen Torimpulse mit einer typischen Länge von $5 \mu\text{s}$ sind so eingestellt, dass während ihrer Dauer alle interessierenden Ionen auf die Mikrokanalplatten des Detektors treffen.

Die von den Ionen ausgelösten Timing-Signale durchlaufen einen invertierenden Vorverstärker („Inverter/Vorverst.“, GPTA) und werden in einen Constant-Fraction-Diskriminator („CFD“, Canberra Model 454) geleitet, dessen Schwelle so optimiert ist, dass das Rauschen auf der Timing-Leitung diskriminiert wird. Die Lage des steigenden Flanke des am CFD erzeugten Normimpulses ist unabhängig von der Impulshöhe des Eingangssignals, so dass die Ionenflugzeiten mit hoher Präzision bestimmt werden können. Ihre Registrierung erfolgt – relativ zum Startimpuls – in Form eines NIM-Impulses am „ion-in“-Eingang des TDC-Messmoduls. Der CFD-Ausgang ist weiterhin über eine ns-Gate/Delay-Einheit („G/D“, GPTA) mit dem „gate-trigger“-Eingang des Positionsbuffers verbunden.

Die ausgekoppelten Positionssignale der segmentierten Anode werden zunächst durch einen 64-Kanal-Verstärker/Diskriminator („Verst./Diskr.“, GPTA) geschickt. Für jeden Kanal, d.h. für alle x- und y-Leitungen, kann hier eine Schwellwertspannung eingestellt werden, so dass gleichartige Ionensignale unabhängig von ihrem Auftreffort auf der Anode eine etwa vergleichbare Positionseffizienz liefern. Letztere gibt an, welcher Anteil aller registrierten Ionen ein gültiges Positionsmuster (siehe Abschnitt C.2) aufweist, und liegt typischerweise bei 80 – 90 %. Die 64 Bit-Positionsinformation wird vom Verstärker/Diskriminator in Form bipolarer ECL-Impulse über 4 ca. 10 m lange Flachbandkabel (Signalverzögerung: 50 – 60 ns) an den Positionsbuffer weitergeleitet. Die Länge der Kabel ist konstruktionstechnisch bedingt, um die zeitliche Synchronisation von Timing- und Positionssignalen zu gewährleisten. Eine Feinjustage ist über die ns-Gate/Delay-Einheit möglich. Sobald sowohl am „ion-cycle“- als auch am „gate-trigger“-Eingang des Positionsbuffers ein Signal anliegt, werden Positionsdaten eingelesen. Der Einleseimpuls am „gate-trigger“-Eingang muss so eingestellt werden, dass für ein Ion alle 64 Kanäle registriert werden und kein Überlapp zwischen den Positionsinformation kurz nacheinander nachgewiesener Ionen vorliegt. Typischerweise ist der Einleseimpuls dann bis zu 5 ns breit und gegenüber dem CFD-Timing-Signal um ca. 30 ns nach hinten verschoben. Pro Laserimpuls können die Positionen von maximal 4 Ionen im Positionsbuffer zwischengespeichert werden (4×64 Bit), d.h. mehr als 4 Einleseimpulse sind nicht möglich.

Sobald am „ion-cycle“-Eingang des TDC-Moduls das Ende des μs -Torimpulses signalisiert wird, werden die Positionsdaten vom Positionsbuffer angefordert und zusammen mit den Flugzeitinformationen an den Messrechner („PC“) übertragen. Dies geschieht für maximal 4 Ionen pro Laserschuss.

C.2 Details zur Auswertung

Die primäre Verarbeitung der vom TDC-Modul an den Messrechner übertragenen Daten erfolgt durch ein von der GPTA mbH mitgeliefertes Messprogramm („elecion“). Es generiert Binärdateien, in denen die Flugzeit- und Positionsinformationen in komprimierter Weise als Bitmuster abgespeichert sind. Zur weiteren Auswertung wurde im Rahmen dieser Arbeit das C(C++)-Programm „wideaw.exe“ entworfen. Mit seiner Hilfe können beispielsweise Flugzeitmassenspektren im ASCII-Dateiformat abgespeichert werden. Weiterhin lässt sich die Ortsinformation in zwei verschiedenen Modi für einen vorzugebenden Flugzeitbereich in Matrizenform abrufen. Auch die Ausgabe von Ionengeschwindigkeits- bzw. Energieverteilungen ist möglich. Wichtig ist eine adäquate Kalibrierung der Messdaten, die im folgenden beschrieben wird.

Kalibrierung des Anodenbilds

Wegen der ortsabhängigen Empfindlichkeit der Mikrokanalplatten sowie der unterschiedlichen Empfindlichkeiten der Verstärker/Diskriminator-Kanäle, ist die Nachweiswahrscheinlichkeit für ein Ion über die Anodenfläche nicht konstant. Die Sensitivität jedes Segments bzw. Pixels muss durch eine Referenzmessung bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurde unterhalb des Pushers in Abbildung C.1 eine schräge Metallplatte mit rauher Oberfläche installiert. Diese kann durch eine an der Vakuumkammer angebrachte Quarzglasscheibe von außen mit einer handelsüblichen Halogenlampe (mit hohem UV-Anteil) beleuchtet werden. Die diffuse Reflexion an der Metalloberfläche führt zu einer gleichmäßigen Ausleuchtung der Anode. Die Pusher-Platte, welche zunächst in kompakter Form ausgeführt war, wurde hierzu durch ein transparentes Gitter ersetzt.

Abbildung C.4 zeigt das Ergebnis einer Referenzmessung mit der Halogenlampe. Die gesamte aktive Fläche der Anode ist zu erkennen. Auch die Anordnung der Pixel gemäß der dichtesten Kugelpackung (vgl. Abb. C.2) lässt sich verifizieren. Es ist klar ersichtlich, dass das Anodenbild trotz der gleichmäßigen Ausleuchtung wenig homogen ist. Aus den einzelnen Pixelintensitäten kann eine (29×35) -Skalierungsmatrix erstellt werden, die zur Auswertung der Ortsinformationen der Ionen herangezogen wird.

Auswertung der Ionen-Ortsinformation

Die 64 Bit-Positionsinformation, die für jedes Ion gespeichert wird, entspricht nicht in jedem Fall einer gültigen Position. Das Programm „wideaw.exe“ akzeptiert nur solche Positionsmuster, in denen entweder genau *eine* x-Leitung oder genau *zwei benachbarte* x-Leitungen oder genau *drei benachbarte* x-Leitungen angesprochen wurden. Entsprechendes gilt für die y-Leitungen, so dass insgesamt 9 mögliche Muster existieren. Mehr

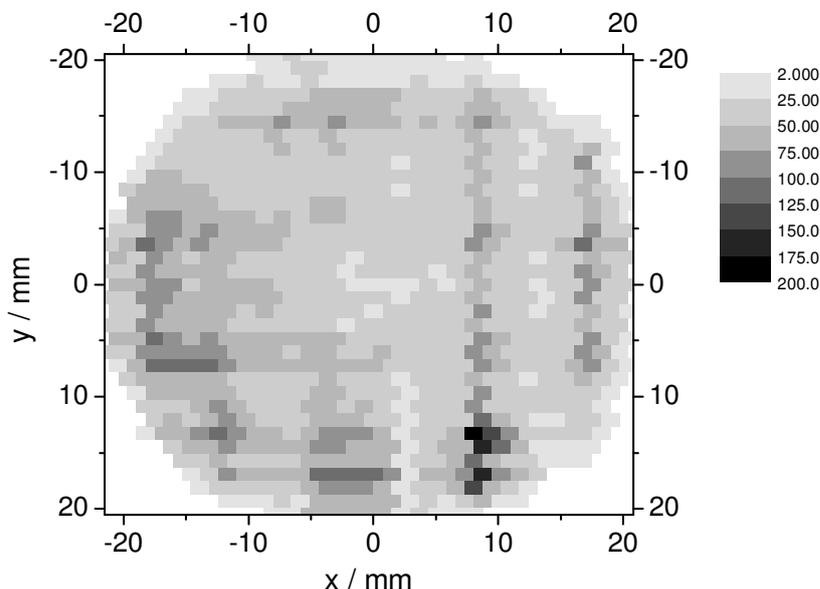


Abbildung C.4: Anodenbild der Referenzmessung mit einer Halogenlampe. Die Triggerung erfolgte extern mit einer Wiederholrate von 0.25 MHz. Es wurde über einen Zeitraum von 8 Stunden gemessen. Die einzelnen Pixel sprechen je nach Empfindlichkeit der MCP's bzw. der Verstärker/Diskriminator-Kanäle unterschiedlich stark an.

als 3 benachbarte Leitungen werden in der Regel durch ein Ion nicht getroffen. Wie erwähnt liegt die Positionseffizienz bei 80 – 90 %.

Nach Vorgaben der GPTA mbH wird dem Pixel (i, j) mit $i = 1-29$ (x-Leitungen) und $j = 1-35$ (y-Leitungen) eine Position (x, y) auf der Anode gemäß den folgenden Gleichungen zugeordnet:

$$\begin{aligned}
 x &= i \times 1.46 \text{ mm} - 21.9 \text{ mm} + xoffset \quad , \\
 y &= -j \times 1.208 \text{ mm} + 21.744 \text{ mm} \quad , \\
 xoffset &= \begin{cases} 0 & \text{für } j \text{ gerade} \\ -0.73 \text{ mm} & \text{für } j \text{ ungerade} \end{cases} \quad .
 \end{aligned}
 \tag{C.1}$$

Im *normal auflösenden Modus* wird die Ortsinformation in einer (29×35) -Matrix erfasst, welche der Pixelmatrix gleichgestellt ist. Sobald ein Pixel in einem Positionsmuster angesprochen wurde, wird das entsprechende Matrixelement erhöht. Eine Skalierung erfolgt dabei einerseits gemäß der Anzahl an weiteren Pixeln, die gleichzeitig getroffen wurden (waren beispielsweise 2 x-Leitungen und 3 y-Leitungen aktiv, so lässt sich hieraus eine Skalierung von $1/6$ ableiten). Andererseits werden die Werte der (29×35) -Skalierungsmatrix (siehe oben) herangezogen.

Im *hoch auflösenden Modus* werden den Ionen präzisere Positionen zugeordnet, indem der Schwerpunkt der nachgewiesenen Ladungswolke in die Betrachtung mit ein-

bezogen wird. Wird genau eine x- bzw. y-Leitung getroffen, so liegt dieser mittig über dem entsprechenden Pixel. Bei zwei benachbarten Leitungen ist der Schwerpunkt eher zwischen den Pixeln lokalisiert, während seine Position bei drei Leitungen der des mittleren Pixels entspricht. Insgesamt ergibt sich somit eine $((29+28) \times (35+34))$ -Matrix zur Erfassung der Ortsinformation. Für jedes Positionsmuster wird unabhängig von der Anzahl an beteiligten Pixeln nur ein Matrixelement erhöht. Der Skalierungsfaktor ergibt sich aus der Skalierungsmatrix durch Mittelung über alle beteiligten Pixel.

Ausgabe der Geschwindigkeits- bzw. Energieverteilung

Das Programm „wideaw.exe“ erlaubt auch die Ausgabe der Geschwindigkeitsverteilung bzw. der Verteilung der kinetischen Energie für ein spezifisches Ion. Hierzu muss dessen Masse m sowie das am Pusher angelegte Spannungspotential U_1 bekannt sein. Weiterhin ist aus einem Flugzeitmassenspektrum die mittlere Ionenflugzeit t_0 (z.B. durch eine Gauß-Anpassung) sowie aus einem Anodenbild der Schwerpunkt (x_0, y_0) der Auftreffzone der Ionen zu bestimmen. Letzteres gelingt am besten mit Hilfe eines Ions, bei dem keine Fragmentationsprozesse vorliegen, so dass die kinetischen Energien verschwindend klein sind.

Zur Berechnung der Geschwindigkeitskomponenten v_x , v_y und v_z eines einzelnen registrierten Ions, wird zunächst dessen Position (x, y) im hoch auflösenden Modus (s.o.) ermittelt. Aus dieser sowie der zudem bekannten Flugzeit t ergibt sich dann:

$$v_x = \frac{(x - x_0)}{t} \quad , \quad (C.2)$$

$$v_y = \frac{(y - y_0)}{t} \quad , \quad (C.3)$$

$$v_z \approx \frac{-(t - t_0)U_1 e}{ma} \quad , \quad (C.4)$$

wobei e der Elementarladung entspricht, und $a = 0.8$ cm der Abstand zwischen Pusher und Extractor ist (vgl. Abb. C.1). Gleichung C.4 stellt eine Näherung dar. $(t - t_0)$ entspricht hier der Differenz der Flugzeiten eines Ions mit der Geschwindigkeitskomponente v_z entlang der Spektrometerachse und eines Ions, für das gilt: $v_z = 0$. Die Näherungsformel lässt sich dann aus den in Anhang B gegebenen Gleichungen B.1–B.4 für die Flugzeit in einem Wiley-McLaren-Spektrometer ableiten, wenn davon ausgegangen wird, dass die dort einzusetzenden Terme v_z^2 in den Wurzel-Radikanden gegenüber den Termen $\frac{2qEs}{m}$ zu vernachlässigen sind. Diese Annahme ist bei relativ großen Abzugsspannungen, wie sie hier zum Einsatz kommen, gerechtfertigt. Weiterhin ist zu beachten, dass die Gleichungen C.2–C.4 von einer nahezu punktförmigen Wechselwirkungs- bzw. Ionisationszone ausgehen, was je nach Experiment nicht unbedingt zutrifft. Dieser Umstand muss bezüglich der Auflösung, mit der die Geschwindigkeitsverteilung bestimmt

werden kann, berücksichtigt werden. Aus den Geschwindigkeitskomponenten ergeben sich die Gesamtgeschwindigkeit v sowie die kinetische Energie E_{kin} in einfacher Weise aus

$$v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} \quad , \quad (C.5)$$

$$E_{kin} = 1/2 mv^2 \quad . \quad (C.6)$$

Zur Erfassung der Geschwindigkeitsverteilung ordnet das Programm „wideaw.exe“ jedes Ion einem entsprechenden Geschwindigkeitsintervall zu, dessen Breite der jeweiligen experimentellen Auflösung entspricht. In ähnlicher Weise wird bei der Bestimmung der Energieverteilung verfahren.

C.3 Exemplarische Testmessungen

Bestimmung der Molekularstrahlgeschwindigkeit

Da die Detektorachse senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Molekularstrahls angeordnet ist, bewegen sich die Photoionen während ihrer Flugzeit entsprechend der Molekularstrahlgeschwindigkeit u in der (x, y) -Ebene weiter. Das Ausmaß dieser Bewegung hängt von der angelegten Abzugsspannung (bzw. der Flugzeit) ab. Wird in Abhängigkeit von dieser der Schwerpunkt der Ionen-Auftreffzone auf der Anode bestimmt, so kann u experimentell ermittelt werden. Derartige Messungen wurden zu Testzwecken durchgeführt.

Als Testmolekül kam Toluol zum Einsatz, welches zusammen mit dem Trägergas Helium bei einem Volumenanteil von 0.6 % über das General-Valve-Ventil in die Vakuumkammer expandiert wurde. Die Ionisation erfolgte durch einen Mehrphotonenprozess bei 266 nm mit der vierten Harmonischen eines Nd-YAG-Lasers (Continuum Surelite). Das Potential der Flugröhre U_2 wurde im Bereich von -1.58 kV bis -180 V stetig variiert. Das Potential-Verhältnis $|U_2|/U_1$ blieb dabei konstant bei einem Wert von 4.65.

Abbildung C.5 zeigt in vier übereinandergelegten Flugzeitmassenspektren den Toluol⁺-Peak bei verschiedenen Abzugsspannungen. Die entsprechenden Anodenbilder im normal auflösenden Modus sind in Abbildung C.6 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, wie sich der Schwerpunkt der Auftreffzone mit zunehmender Flugzeit hin zu positiven x - und y -Werten verschiebt. Es wird hieran direkt die Richtung des Molekularstrahls sichtbar. Darüber hinaus ist eine weitgehend konstante Signalanhäufung im Bereich von $x = y = -1$ mm zu erkennen. Sie ist auf Toluolmoleküle zurückzuführen, die nicht aus dem Molekularstrahl stammen, sondern das während der Messung beständige Restgas der Vakuumkammer bilden.

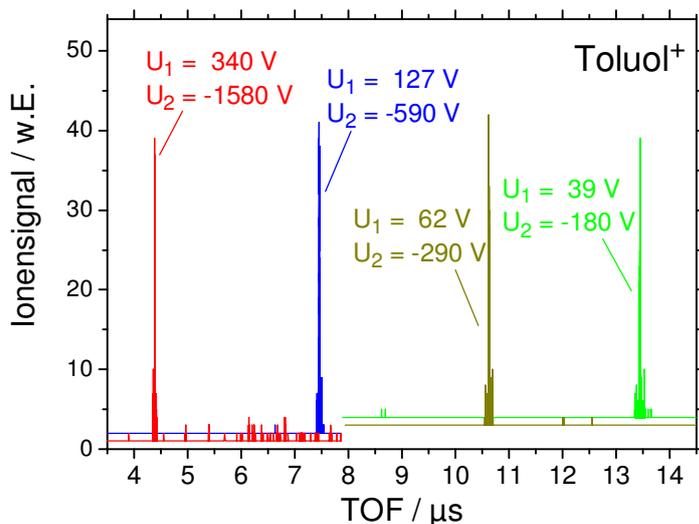


Abbildung C.5: Toluol⁺-Massenpeaks bei verschiedenen Abzugsspannungen. „TOF“: time-of-flight.

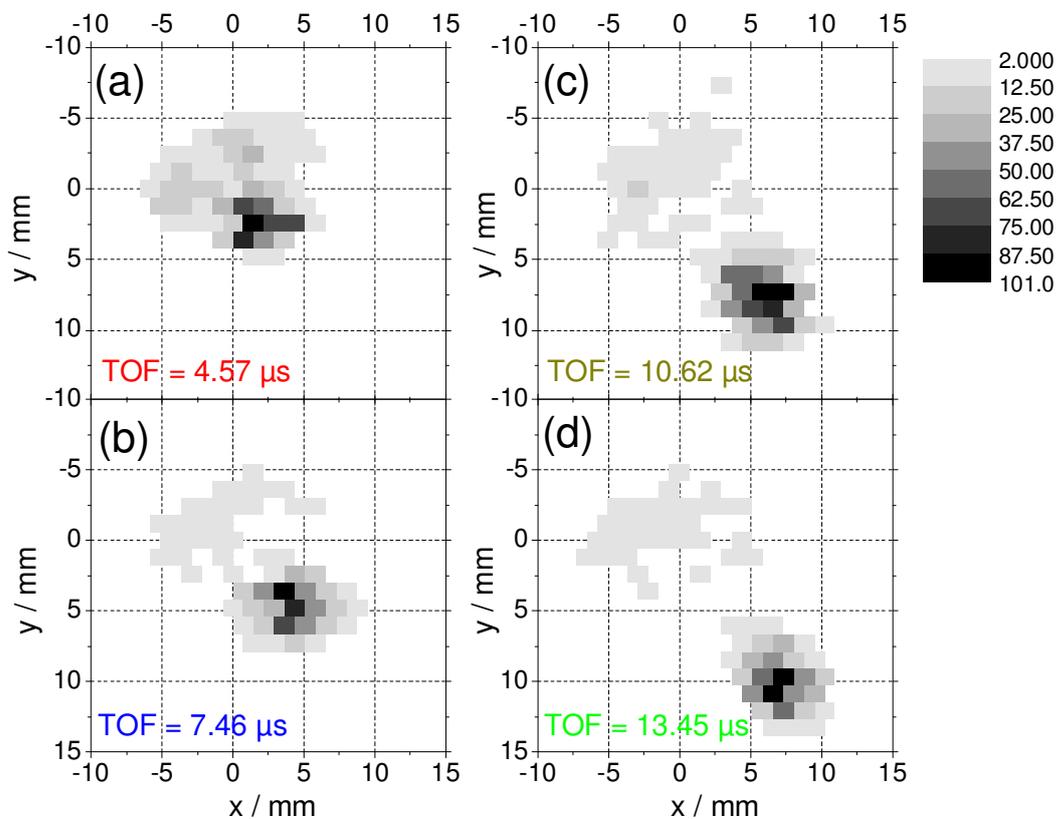


Abbildung C.6: Anodenbilder (normal auflösender Modus) für Toluol⁺ bei verschiedenen Flugzeiten entsprechend Abbildung C.5. Es wurde jeweils über 300 sec bei einer Impuls-Wiederholrate von 10 Hz gemessen. Die Positionsmatrizen sind so skaliert, dass das Maximum jeweils bei 100 liegt.

Aus den Anodenbildern für viele Abzugsspannungen können die Schwerpunktskoordinaten x_0 und y_0 abgelesen und als Funktion der Flugzeit aufgetragen werden. Dies ist in Abbildung C.7 geschehen. Eine einfache Geradenanpassung liefert die Komponenten u_x und u_y der Molekularstrahlgeschwindigkeit u . Aus diesen ergibt sich: $u = \sqrt{u_x^2 + u_y^2} = 1120 \pm 20$ m/s. Dieser Wert entspricht vollständig den Erwartungen. Die prinzipielle Funktionstüchtigkeit des Detektors ist damit unter Beweis gestellt.

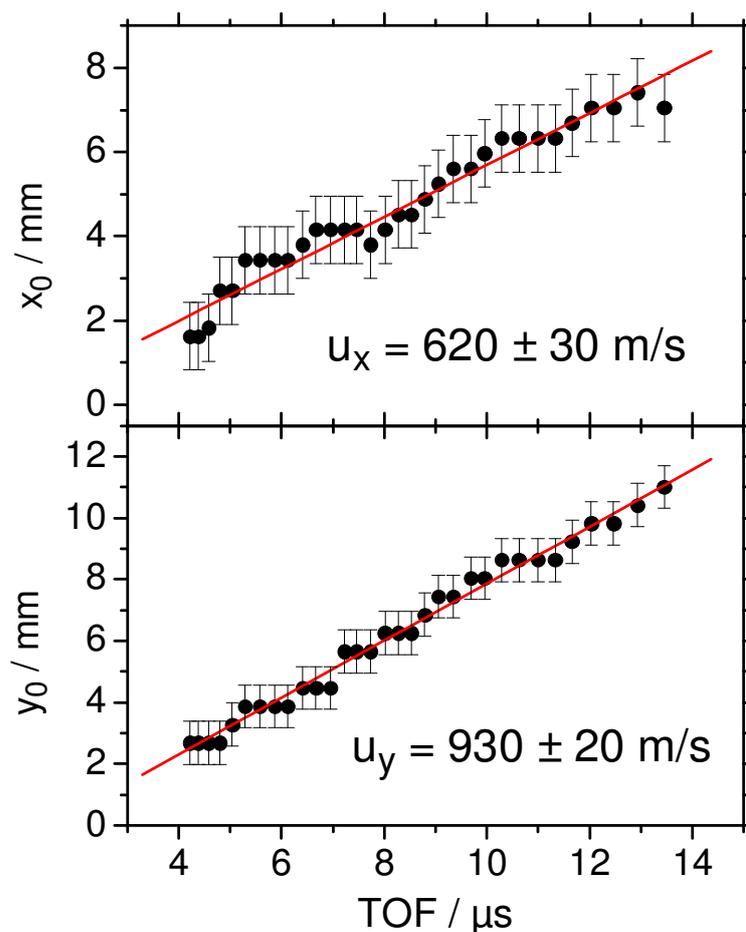


Abbildung C.7: Schwerpunktskoordinaten x_0 und y_0 der Toluol⁺-Auftreffzone als Funktion der Flugzeit. Die Komponenten u_x und u_y der Molekularstrahlgeschwindigkeit ergeben sich aus der Steigung der angepassten Geraden.

Femtosekundenspektroskopie am OCIO-Molekül

Der eigentliche Zweck des winkelauflösenden Photoionendetektors als Erweiterung des in dieser Arbeit beschriebenen Aufbaus ist das Messen kinetischer Energien als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probe-Impulsen. Als ein erstes Beispiel seien hier Ergebnisse zum OCIO-Molekül vorgestellt.

Zahlreiche Arbeiten widmen sich den photoinduzierten Prozessen dieses für die Chemie der Stratosphäre wichtigen Chloroxids (siehe z.B. [LBC97] und Referenzen darin). Stert *et al.* [SRN01] führten kürzlich am MBI ein Femtosekunden-Pump-Probe-Experiment mit $\lambda_{pu} = 398$ nm und $\lambda_{pr} = 265$ nm unter Ausnutzung der FEICO-Nachweisteknik durch. Basierend auf ihren Messdaten und unter Einbeziehung früherer Resultate anderer Gruppen formulierten sie das in Abbildung C.8 wiedergegebene Reaktionsschema. In diesem existieren drei potenzielle Quellen für ClO^+ -Fragmentationen. Zwei hiervon sind auf den Reaktionshauptkanal („major channel“) zurückzuführen, in dem OClO durch ein Pumpphoton $h\nu_1$ in einen ${}^2\text{A}_2$ -Zustand angeregt wird, welcher innerhalb von 7 ps durch Spin-Bahn-Kopplung zu einem ${}^2\text{A}_1$ -Zustand zerfällt. Wird letzterer ionisiert ($3h\nu_2$), so führt dies durch anschließende Ionenfragmentation zum ClO^+ -Anteil ρ_3 . Ein weiterer Zerfall im Neutralen mit der Zeitkonstante von 250 fs ergibt den repulsiven OClO-Zustand ${}^2\text{B}_2$, welcher zu neutralen O- und ClO-Radikalen führt. Letztere ergeben nach Ionisation den ClO^+ -Anteil ρ_5 . Neben dieser Zerfallssequenz existiert ein Nebenreaktionskanal („minor channel“), bei dem der OClO(${}^2\text{A}_1$)-Zustand im Pumpprozess direkt angeregt wird und im Probeprozess durch Ionenfragmentation den ClO^+ -Anteil $\rho_2^{(2)}$ hervorbringt. Die einzelnen Anteile lassen sich auch in den entsprechenden Ionentransienten wiederfinden, welche für OClO^+ und ClO^+ in den Abbildungen C.9a und C.9b dargestellt sind.

Da es von Interesse ist, herauszufinden, ob sich die einzelnen ClO^+ -Anteile hinsichtlich der in der jeweiligen Fragmentation freiwerdenden Energie unterscheiden lassen,

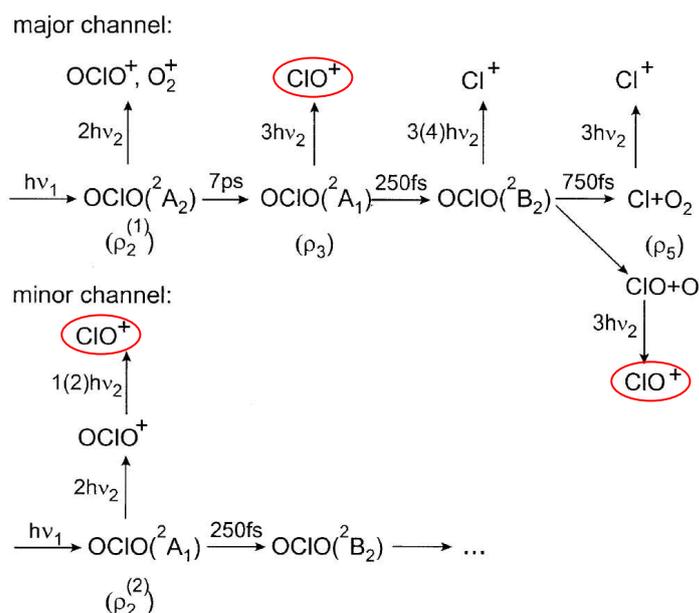


Abbildung C.8: Photoreaktionsmodell des OClO nach Stert *et al.* [SRN01]. Es existieren drei Quellen für ClO^+ -Ionen.

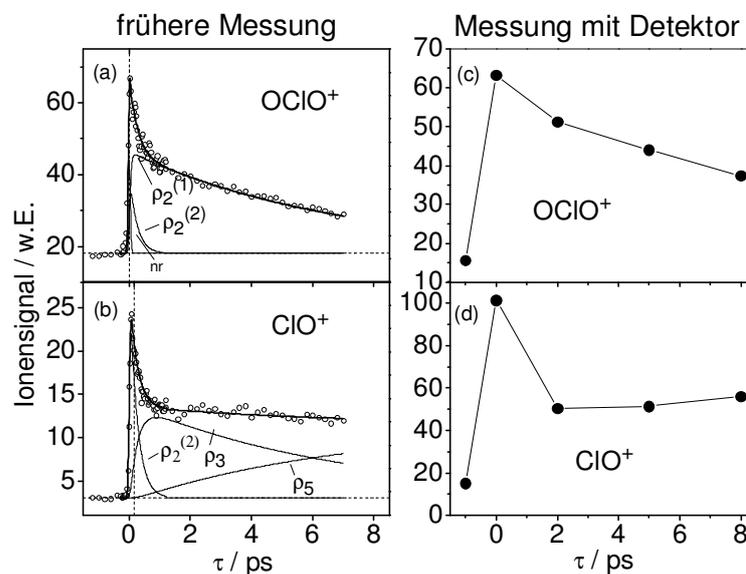


Abbildung C.9: OCIO⁺- und ClO⁺-Ionensignale als Funktion der Verzögerungszeit aus den älteren Pump-Probe-Messungen (Teilgraphiken (a) und (b) aus [SRN01]) sowie der hier beschriebenen Studie mit neuartigem Detektor (Teilgraphiken (c) und (d)).

wurde das Experiment im Rahmen dieser Arbeit mit dem ortsauflösenden Detektor und fast identischen Laserparametern wiederholt. Für experimentelle Details – wie die Darstellung des OCIO aus NaClO₂ und Cl₂ durch Disproportionierung – sei auf die Arbeiten [LBC97] und [SRN01] verwiesen.

Die über die Anodenfläche sowie die Ionenflugzeit integrierten OCIO⁺- und ClO⁺-Signale als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Pump-(397 nm) und Probe-(264 nm) Impulsen sind in den Teilgraphiken (c) und (d) von Abbildung C.9 aufgetragen. Sie entsprechen weitgehend denjenigen aus [SRN01]. Ein zugehöriges Massenspektrum findet sich in Abbildung C.10. Schon hier ist klar ersichtlich, dass die ClO⁺-Spezies unter Freisetzung kinetischer Energie generiert wird, denn der Massenpeak ist gegenüber dem des Mutterions stark verbreitert. Das einfache Chlorion Cl⁺ wird im folgenden aufgrund seiner geringen Signalstärke nicht weiter betrachtet.

Es wurden für vier verschiedene Verzögerungszeiten ($\tau = 0, 2, 8, 17$ ps) Anodenbilder aufgenommen und hinsichtlich der Verteilung der kinetischen Energie wie in Abschnitt C.2 beschrieben ausgewertet. Zur Bestimmung der Schwerpunktskoordinaten (x_0, y_0) der Ionen-Auftreffzone wurde das OCIO⁺-Signal herangezogen. Abbildung C.11a zeigt ein entsprechendes Positionsmuster, welches in dieser Form für alle Verzögerungszeiten τ gefunden wird. x_0 und y_0 wurden visuell zu jeweils 4 ± 1 mm bestimmt. Zusammen mit der aus dem Massenspektrum bestimmbaren mittleren Flugzeit t_0 kann die OCIO⁺-Geschwindigkeitsverteilung sowie die in Abbildung C.11b gezeigte Verteilung

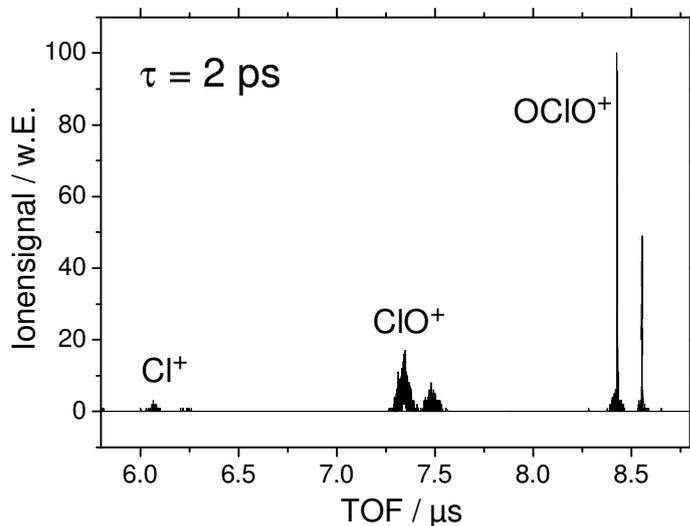


Abbildung C.10: Zum Verzögerungszeitpunkt $\tau = 2$ ps aufgenommenes Massenspektrum des OCIO-Pump-Probe-Experiments. Für jede Spezies existieren zwei Peaks entsprechend den Isotopen des Chloratoms. Das ClO^+ -Signal ist deutlich zeitlich verbreitert.

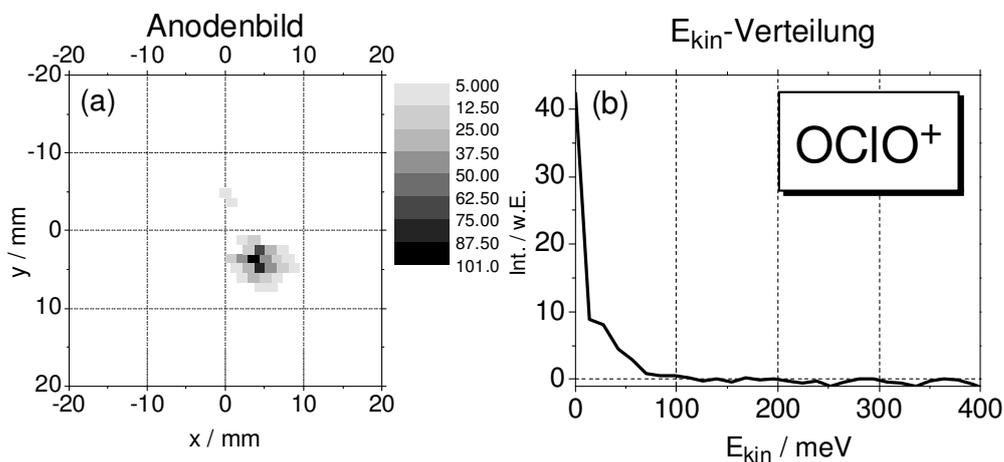


Abbildung C.11: Anodenbild (normal auflösender Modus) und kinetische Energieverteilung für OCIO^+ (Verzögerungszeitpunkt: $\tau = 2$ ps). Es wurde über 300 sec bei einer Laserimpuls-Wiederholrate von 20 Hz gemessen. Die Energieverteilung ist hinsichtlich des im Anodenbild erkennbaren Restgasuntergrunds sowie des Einfarben-Untergrundsignals ($\tau < 0$) korrigiert.

der kinetischen Energie ermittelt werden. Beide müssen hinsichtlich der Restgassignale korrigiert werden, welche von Ionen stammen, die sich nicht mit der Geschwindigkeit des Molekularstrahls bewegen und dementsprechend im Anodenbild links oben zu finden sind (vgl. Abb. C.6). Zu diesem Zweck wurde jede Messung mit einer geänderten Verzögerung zwischen Lasersignal und Düsentrigger derart wiederholt, dass der Laser den Molekularstrahl zeitlich verfehlt und ausschließlich das Restgas registriert wird. Aus der Differenz der Verteilungen beider Messungen lässt sich das reine Molekularstrahlsignal extrahieren. Dieses enthält jedoch noch Anteile des Einfarben-Untergrunds, welche durch Subtraktion der bei $\tau < 0$ gemessenen Verteilung eliminiert werden können.

Abbildung C.12 zeigt Anodenbilder und Energieverteilungen des ClO^+ -Fragmentions für unterschiedliche Verzögerungszeiten. Gegenüber Abbildung C.11 ist eine deutliche Ausschmierung der Positionsmuster zu erkennen. Dementsprechend herrschen breite Energieverteilungen vor. Den erkennbaren Unterstrukturen im 10 meV-Bereich kann keine große Bedeutung beigemessen werden, da die relative Energieauflösung im Bereich von 30 % bei $E_{kin} \approx 100$ meV liegt.¹ Es ist allerdings klar ersichtlich, dass sich die Verteilung beim Übergang von $\tau = 0$ ps zu $\tau = 17$ ps in Richtung höherer Energien verschiebt. Zum Verzögerungszeitnullpunkt (Teilgraphik (e)) liegt ein von 0 meV bis hin zu ~ 200 meV monoton fallender Kurvenverlauf vor. Bei 17 ps (Teilgraphik (h)) ist demgegenüber ein klares Intensitätsmaximum im Bereich von 100 meV zu erkennen. Die dazwischen liegenden Verteilungen (Teilgraphiken (f) und (g)) können als Übergangszustände interpretiert werden, in denen die Charakteristika der beiden Extremalverteilungen in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit mehr oder weniger stark ausgeprägt sind.

Die Befunde lassen sich mit Hilfe der Abbildungen C.8 und C.9b verstehen. Bei $\tau = 0$ ps wird das ClO^+ -Signal hauptsächlich durch den Anteil $\rho_2^{(2)}$ bestimmt, der einer Fragmentation im Ion entspricht. Es ist gut vorstellbar, dass es sich hierbei um einen statistischen Prozess handelt, bei dem zunächst ein gewisser Betrag an Schwingungsenergie in der OCl-O -Mode akkumuliert werden muss, bevor die Dissoziationsschwelle überschritten wird. Dies ist im Einklang mit der monoton abfallenden Verteilung aus Abbildung C.12e. Bei $\tau = 17$ ps sollte demgegenüber klar der Anteil ρ_5 dominieren, welcher der Fragmentation im repulsiven, neutralen ${}^2\text{B}_2$ -Zustand gleichkommt. Hier ist tendenziell eine monokinische Energieverteilung mit einem ausgeprägten Maximum zu erwarten, wie es in Abbildung C.12h der Fall ist. Bei $\tau = 2$ ps herrscht der ρ_3 Anteil vor, welcher wie der $\rho_2^{(2)}$ -Anteil auf einer Ionisation des ${}^2\text{A}_1$ -Zustands basiert.

¹Dieser Wert ergibt sich aus der Genauigkeit von ungefähr ± 100 m/s, mit welcher bei den hier gegebenen Flugzeiten die Geschwindigkeit bestimmt werden kann und die ihrerseits maßgeblich mit der Genauigkeit der Positionsbestimmung von ca. ± 1 mm gekoppelt ist.

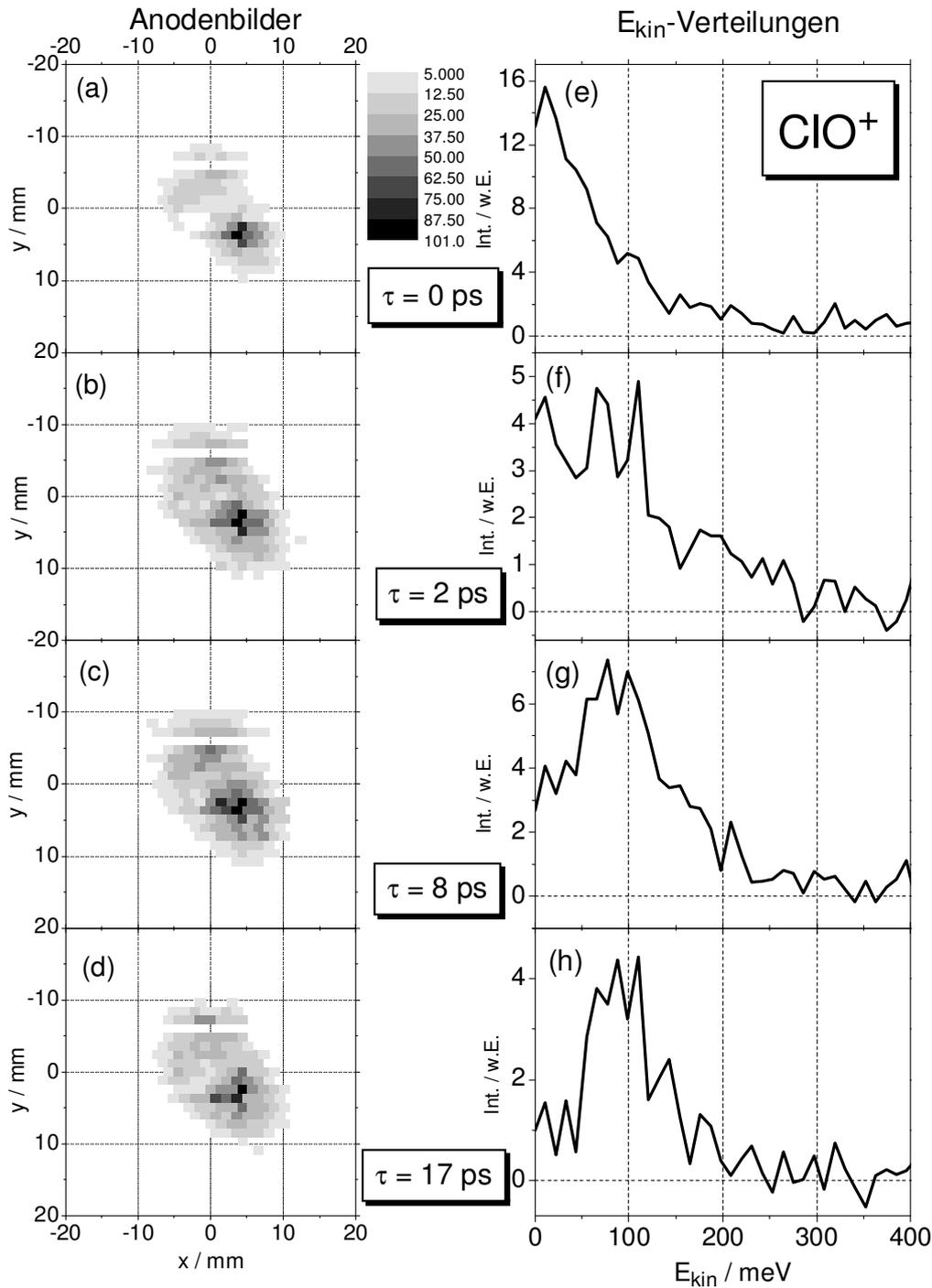


Abbildung C.12: Anodenbilder (normal auflösender Modus) und kinetische Energieverteilungen für ClO^+ bei verschiedenen Verzögerungszeiten τ . Die Art der Darstellung entspricht derjenigen aus Abbildung C.11. Es ist zu beachten, dass sich die relative Energieauflösung auf ca. 17 % bei $E_{kin} \approx 350$ meV (entsprechend 60 meV) und auf ca. 30 % bei $E_{kin} \approx 100$ meV (entsprechend 30 meV) beläuft. Eine Zeile im oberen Teil der Anode sprach während der Messung nicht an, was keine Relevanz für die Bestimmung der Energieverteilung hat, da in diesem Bereich das Restgas-Untergrundsignal vorherrscht.

Dementsprechend sollte die Energieverteilung ähnlich geartet sein. In Abbildung C.12f ist allerdings bereits ein Nebenmaximum im Bereich von 100 meV auszumachen, was darauf zurückzuführen ist, dass schon hier ein nicht unbedeutender ρ_5 -Anteil vorliegt (vgl. Abb. C.9b). Bei $\tau = 8$ ps ist letzterer sowohl in der Ionentransiente als auch in der Energieverteilung fast vollständig dominierend.

Insgesamt lässt sich somit festhalten, dass das von Stert *et al.* aufgestellte Reaktionsmodell durch die hier präsentierte Studie mit ortsaufgelöster Ionendetektion bestätigt wird.

Fazit

Insbesondere das zuletzt präsentierte Beispiel OCIO zeigt, dass der ortsauflösende Ionendetektor funktioniert und wertvolle Zusatzinformationen bei zeitaufgelösten Studien zu vermitteln vermag. Er wird zukünftig im Apparatespektrum der Gasphasen-Kurzzeitspektroskopie am Max-Born-Institut einen festen Platz einnehmen. Dabei steht insbesondere eine Anwendung auf biologisch relevante Clustersysteme noch aus, was im Rahmen dieser Arbeit aus Zeitmangel nicht möglich war. Auch der Aspekt der Winkelauflösung wird in Zukunft von Interesse sein.

