

3 Experimenteller Aufbau

Untersuchungen von Gasen und Gasphasenreaktionen werden in der Regel unter Ausschluss der Atmosphäre im Vakuum durchgeführt. Neben dem Ausschluss der in der Atmosphäre enthaltenen Gase wird durch das Experimentieren im Hochvakuum eine Druckverbreiterung der Spektrallinien durch Stöße der Teilchen vermieden. Das im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute Experiment besteht aus einer Hochvakuumapparatur sowie aus zwei gepulsten ns-Farbstofflasern mit Frequenzverdopplung als durchstimmbare UV-Lichtquellen. In Abbildung 3-1 ist der prinzipielle Aufbau schematisch dargestellt, eine genauere Beschreibung ist Gegenstand dieses Abschnitts.

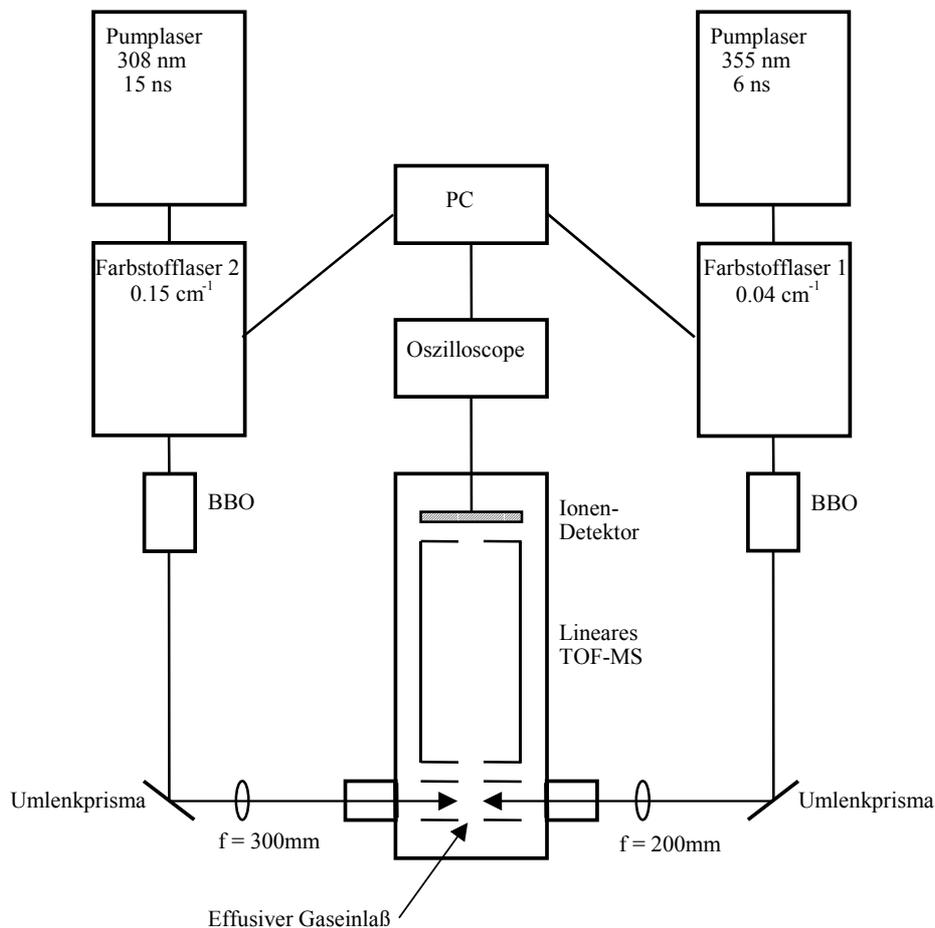


Abbildung 3-1: Schematischer Aufbau.

3.1 Die Vakuumapparatur

Die Vakuumapparatur ist aus Edelstahlbauteilen aufgebaut; in ihr befindet sich das unten beschriebene Flugzeitmassenspektrometer. Das für die Untersuchungen benötigte Licht der beiden Laser gelangt durch zwei gegenüberliegende Quarzglasfenster in die Apparatur. Die Fenster sind schräg angeordnet, damit werden die Lichtreflexe, welche beim Austritt der Laserstrahlen durch die Fenster der Apparatur entstehen, aus dem Untersuchungsraum ferngehalten. Das Flugzeitmassenspektrometer ist senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Laserlichts angeordnet. Der Punkt, an dem die Achse des Spektrometers und die Laserstrahlen sich treffen, wird als Ionenquelle bezeichnet. Das Vakuum wird durch zwei Turbomolekularpumpen (TMP) erzeugt, eine befindet sich unterhalb der Ionenquelle an der Vakuumkammer und eine zweite am Spektrometer im Bereich des Ionendetektors. Während des Untersuchungszeitraums sind unterschiedliche TMPs der Hersteller Alcatel und Balzers zum Einsatz gekommen, welche über Saugleistungen von 80 - 240 l/s verfügen. Zum Betrieb benötigen die Turbopumpen ein Vorvakuum von etwa 10^{-3} mbar, das durch eine Öl-Drehschieberpumpe (Alcatel 2015) erzeugt wird. Der Druck der evakuierten Apparatur beträgt je nach Saugleistung der eingesetzten Pumpen ca. 10^{-6} mbar. Die Druckmessung erfolgt mit einer Pfeiffer Kaltkathode (IKR 251), welche am Spektrometer gegenüber der TMP angebracht ist.

Der Druck während einer Messung ist so zu wählen, dass im Ionisationsraum stoßfreie Bedingungen herrschen. Dies lässt sich leicht anhand der Maxwellschen mittleren freien Weglänge λ_M und der Stoßzahl Z der Teilchen kontrollieren.

Die Maxwellsche mittlere freie Weglänge λ_M ergibt sich aus dem Stoßquerschnitt σ der stoßenden Teilchen und der Teilchenzahldichte 1N ; diese hängt vom Druck p und der Temperatur T der Probe⁸⁶ ab:

$$\text{Gl. 3-1} \quad \lambda_M = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot ^1N \cdot \sigma},$$

$$\text{Gl. 3-2} \quad {}^1N = \frac{p}{k T}.$$

Der Stoßquerschnitt σ ist die Fläche eines Kreises, die durch den Radius $r_\sigma = r_A + r_B$ zweier stoßender Teilchen A und B aufgespannt wird. Für HCl wird ein Teilchenradius von 127 pm^{87} (Bindungslänge H-Cl) angenommen, so dass sich ein Stoßquerschnitt von $\sigma = 2 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ ergibt, der maximale Druck während der Messungen beträgt 10^{-4} mbar und die Temperatur 298 K . So ergibt sich eine Maxwell'sche mittlere freie Weglänge von $\lambda_M = 1 \text{ m}$; dieser Wert ist 100 mal größer als der Durchmesser der Ionisationsquelle von 10 mm .

Die Anzahl der Stöße eines Teilchens Z_A in einem Zeitinkrement ergibt sich nach:

$$\text{Gl. 3-3} \quad Z_A = 4 \cdot {}^1N \cdot \sigma \sqrt{\frac{R T}{M_A \pi}}.$$

Es folgt mit der Gaskonstante $R = 8.314 \text{ J/mol K}$ und einer Temperatur von $T = 298 \text{ K}$ für die Stoßzahl ein Wert von $Z_A = 30 \text{ s}^{-1}$. Zwei HCl-Moleküle kollidieren danach etwa alle $33000 \mu\text{s}$ miteinander, dagegen ist die Verweildauer in der Ionenquelle $< 50 \mu\text{s}$. Damit kann man von stoßfreien Bedingungen in der Untersuchungskammer ausgehen.

Die Probenzufuhr erfolgt effusiv über eine Kapillare, welche einen Durchmesser von 4 mm hat und deren Öffnung auf die Ionisationsquelle gerichtet ist. Die Moleküle, die so der Ionisationsquelle zugeführt werden, haben in etwa eine der Raumtemperatur entsprechende Temperaturverteilung. Eine geringfügige Abkühlung der Probe erfolgt allerdings auch bei dieser recht großen Kapillarenöffnung durch das Ausströmen des Gases ins Vakuum.

3.2 Das Flugzeitmassenspektrometer

Das Flugzeitmassenspektrometer dient dem Nachweis von Ionen; da die Flugzeit von Atom- oder Molekülionen von ihrer Masse abhängt, können dabei verschiedene Ionensorten nacheinander nachgewiesen werden. Das Spektrometer ist in der Vakuumkammer senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Laserlichts angeordnet und mit einer Turbomolekularpumpe Alcatel 5151 ausgestattet. Das

Flugzeitmassenspektrometer – in Abbildung 3-2 schematisch dargestellt – ist aus zwei Linsen, dem Flugrohr und dem Ionendetektor aufgebaut. Flugrohr und Linsen sind aus Kupfer gefertigt und befinden sich auf einem Keramik-Stangensystem. Die Linsen 1 und 2 bilden den Ionisationsraum mit der Zugstrecke, die Beschleunigungsstrecke befindet sich zwischen der zweiten Linse und dem Flugrohr und die Driftstrecke ist im Flugrohr. Im Ionisationsraum trifft die Laserstrahlung auf die Moleküle. Die hierbei erzeugten Ionen werden durch ein homogenes elektrisches Feld mit einer Feldstärke von 300 V/cm über die Zugstrecke von 0.5 cm abgezogen. Dann durchlaufen die Ionen die Beschleunigungsstrecke mit einer Länge von 1.0 cm. Das hier angelegte elektrische Feld hat eine Feldstärke von 1700 V/cm. Die Linsen sind jeweils mit feinen Kupfernetzen ausgestattet, um ein Durchgreifen der Felder zu verhindern. Das Flugrohr liegt auf Masse.

Mit dieser erstmals von Wiley und McLaren⁸⁸ beschriebenen Anordnung wird eine gute Ortsfokussierung erreicht. Ionen, die in der Ionenquelle an unterschiedlichen Orten und mit unterschiedlicher Entfernung zum Detektor gebildet werden, erreichen diesen bei guter Ortsfokussierung annähernd zur gleichen Zeit. Die optimale Ortsfokussierung erreicht man dabei durch Variation der Feldstärken in Zug- und Beschleunigungsstrecke.

Von der Beschleunigungsstrecke gelangen die Ionen ins Flugrohr, die Strecke im Flugrohr (Driftstrecke) hat eine Länge von 36 cm; dieser Bereich ist feldfrei. Die Driftstrecke dient der Verstärkung der Flugzeitunterschiede der Ionen verschiedener Massen. Die Massenauflösung des Spektrometers ist somit von der Länge des Flugrohrs abhängig. Vom Flugrohr gelangen die Ionen zum Detektor. Dieser besteht aus zwei Mikrokanalplatten, micro channel plates⁸⁹ (MCPs), der Firma Galileo. Die MCPs haben einen Innendurchmesser von 25 mm, hinter ihnen befindet sich ein Kupferkollektor, der mit 50 Ω gegen Masse abgeschlossen ist. Die MCPs sind über eine Widerstandskette miteinander verbunden und können von einer Hochspannungsquelle mit Gleichspannungen von bis zu -3 kV versorgt werden. Über eine Widerstandskette wird ein Spannungsabfall von je 1 kV an den MCPs erzeugt. Der Detektor entspricht einem bereits in einer anderen Arbeit⁹⁰ zum Einsatz gekommenen Ionendetektor; Einzelheiten zum Aufbau finden sich dort.

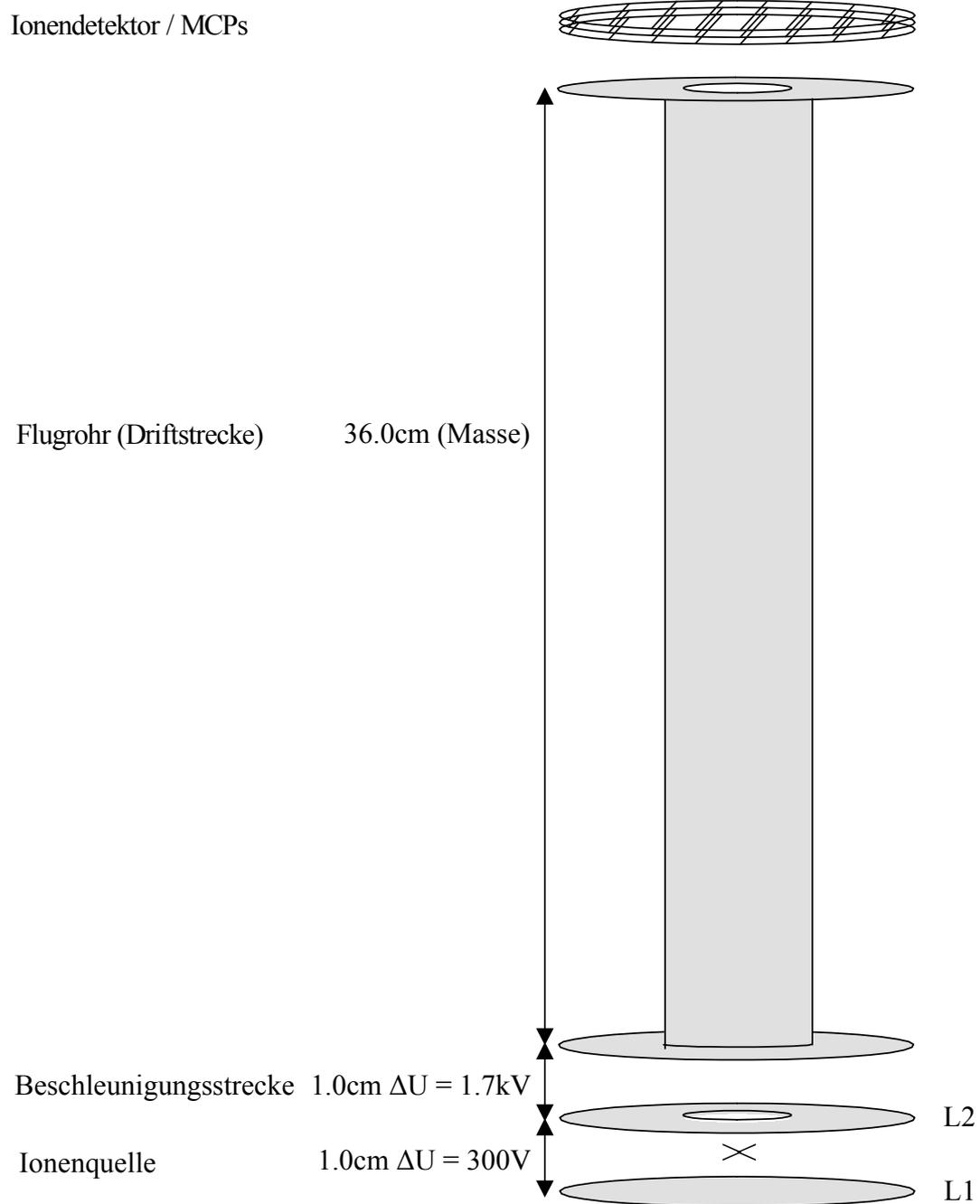


Abbildung 3-2: Flugzeitmassenspektrometer

Die aus dem Flugrohr austretenden Kationen werden durch das negative Potential der ersten MCP beschleunigt, treffen dort auf und lösen einen Elektronenschauer aus. Die hierbei emittierten Elektronen werden durch das positiver werdende Potential beschleunigt und lösen auf der zweiten MCP wiederum Elektronenschauer

aus. Pro MCP wird mit dieser Tandem-Anordnung für jedes Ion eine Verstärkung von etwa 10^3 erreicht, woraus sich eine Gesamtverstärkung von 10^6 ergibt. Das Prinzip entspricht in etwa dem eines Photomultipliers bzw. eines Sekundärelektronenvervielfachers, es werden statt Photonen- bzw. Elektronensignale Ionensignale in elektrische Signale umgewandelt.

Entscheidend für die Zuordnung der so detektierten Ionen verschiedener Masse ist die Zeitdomäne. Die kinetische Energie der Ionen, nachdem sie durch ein elektrisches Feld aus der Ionenkammer abgezogen wurden, ist:

$$\text{Gl. 3-4} \quad E_{\text{kin}} = e U = \frac{1}{2} m v^2.$$

Hierbei ist e die Elementarladung, also eine Konstante; U ist die angelegte Spannung, die für alle Ionen gleich ist. Daher gilt für Ionen der Masse m_1 und m_2 sowie der Geschwindigkeit v_1 bzw. v_2 :

$$\text{Gl. 3-5} \quad \frac{1}{2} m_1 v_1^2 = \frac{1}{2} m_2 v_2^2.$$

Da die Geschwindigkeit v die erste zeitliche Ableitung der Strecke ist, die in dem Spektrometer konstant ist, ergibt sich für die Flugzeit der Ionen t_1 , t_2 und ihren Massen m_1 , m_2 folgende Beziehung:

$$\text{Gl. 3-6} \quad \frac{t_1^2}{t_2^2} = \frac{m_1}{m_2}.$$

Hieraus können bei bekannter Masse der detektierten Ionen die Flugzeiten sowie aus gemessenen Flugzeiten Ionenmassen berechnet werden. Dabei wird angenommen, dass t_1 und t_2 die Flugzeiten in der Driftstrecke sind.

3.3 Datenerfassung

Die im Detektor erzeugten elektrischen Signale werden über ein BNC-Kabel an ein schnelles Speicheroszilloskop (LeCroy 5360) übertragen. Dort wird die Signalintensität gegen die Flugzeit der Ionen (time of flight, TOF) dargestellt. Das Oszilloskop ist über eine IEEE-Karte mit einem PC verbunden. Mit Hilfe der Datenerfassungssoftware IgorPro⁹¹ werden die Daten aus dem Oszilloskop

ausgelesen und weiterverarbeitet. Die hierbei benötigten Routinen sind bereits an anderer Stelle beschrieben worden⁹². Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Datenerfassung um die Lasersteuerung erweitert. Es ist damit eine zentrale Steuerung beider hier verwendeten Laser über die eingesetzte Datenerfassungssoftware möglich. Die Kommunikation des zentralen Messplatzrechners mit dem jeweils eingesetzten Farbstofflaser erfolgt dabei über die RS 232-Schnittstelle.

Eine Messung verläuft mit dem neuen experimentellen Setup folgendermaßen:

Ziel- und Startwellenlänge und das gewünschte Inkrement, also die Schrittweite zwischen den Messstützpunkten, werden in den Messplatzrechner eingegeben. Dann wird die Messung gestartet und der Laser auf die Startposition gefahren. Hat das Gitter die entsprechende Position erreicht, wird die Datenerfassung durch das Oszilloskop gestartet. Im Speicheroszilloskop wird das bei jedem Messstützpunkt bei einer bestimmten Wellenlänge erhaltene Ionensignal über mehrere Laserpulse gemittelt. In der Regel wird dabei über 50 Pulse gemittelt. Anschließend erfolgt die Übertragung der erhaltenen Daten – dies sind die Flugzeitmassenspektren der jeweils untersuchten Ionen – in den Messplatzrechner. Schließlich wird der Laser zur nächsten Position gefahren und der Vorgang wiederholt sich, bis die Messung abgeschlossen ist. Nach dem Ende der Messung erfolgt die Weiterverarbeitung der Daten, wobei wiederum die Software IgorPro zum Einsatz kommt. Aus den Flugzeitmassenspektren werden durch Integration über einen bestimmten Flugzeitbereich Rohspektren in Einheiten der Luftwellenlänge erhalten, diese werden dann in die gewünschten Spektren in Vakuumwellenzahlen umgerechnet (s. Abschnitt 2.8).

Die Steuerung des Experiments wird damit genauso vom zentralen Messplatzrechner erledigt wie die weitere Verarbeitung der Daten.

3.4 Die Lichtquellen

Die für das hier vorgestellte Experiment benötigten UV-Photonen mit einer Photonenenergie von etwa 250 nm werden in Form von Nanosekundenpulsen mit durchstimmbaren Farbstofflasern⁹³ erzeugt. Es kommen hierbei für das vorgestellte Zweifarbxperiment zwei Farbstofflasersysteme als UV-Lichtquellen zum Einsatz. Bei

dem einen System handelt es sich um einen Nd:YAG-gepumpten Laser der Firma LAS, das zweite System wird durch einen Excimer-Laser gepumpt und stammt von der Firma Lambda Physik. Im Folgenden werden beide Systeme kurz beschrieben. Anschließend wird noch auf die Energiekalibrierung sowie auf die Synchronisation der Lasersysteme eingegangen werden.

3.4.1 Der Nd:YAG-gepumpte Farbstofflaser

Der Farbstofflaser der Firma LAS (LDL-integra) verfügt über einen integrierten Nd:YAG-Pumplaser der Firma BMI (5013 DNS). Dieser liefert Licht der Wellenlänge von $\lambda = 1064 \text{ nm}$, das Lasermedium ist ein mit Neodym dotierter Yttrium-Aluminiumgranatstab. Er wird mit zwei Blitzlampen gepumpt und gepulst mit einer Repititionsrate von 10 Hz betrieben. Der YAG-Laser verfügt über eine Güteschaltung durch eine Pockelszelle⁹⁴. Die Pulsdauer bzw. die Halbwertbreite der erzeugten Pulse des YAG-Lasers beträgt 6 ns, die Zeitstruktur des Pumplaserpulsers bestimmt dabei die des gepumpten Farbstofflasers. Die maximal mögliche Pulsenergie beträgt 70 mJ und hängt u.a. stark vom Zustand der Blitzlampen ab. Das Licht des Pumplasers wird mit einem Kaliumdihydrogenphosphat-Kristall (KDP) frequenzverdoppelt (second harmonic generation, SHG), und das so erhaltene Laserlicht der Wellenlänge $\lambda = 532 \text{ nm}$ wird mit Photonen der Fundamentalen ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) gemischt. Dies wird durch einen weiteren KDP-Kristall in einem nichtlinearen Prozess, der als third harmonic generation (THG) bezeichnet wird, erreicht. Es stehen nunmehr Photonen der Wellenlänge $\lambda = 355 \text{ nm}$ bei einer Pulsenergie von 100 mJ zur Verfügung. Durch zwei bei der Wellenlänge $\lambda = 355 \text{ nm}$ hochreflektierende Spiegel wird das Licht dieser Wellenlänge ausgekoppelt und in den Farbstofflaser geleitet.

Der Farbstofflaser hat das heute übliche Design mit Oszillator, Vor- und Hauptverstärker. Das Pumplicht wird mit Hilfe von zwei Strahlteilern aufgeteilt und transversal auf zwei Farbstoffküvetten geleitet. Eine Küvette dient dem Oszillator und Vorverstärker, hierhin gelangen jeweils 10% des Pumplichts, die andere dem Hauptverstärker. Dieser wird mit den verbleibenden 80% des Pumplichts betrieben. Das Laserlicht entsteht im Oszillator, in dem die Photonen zwischen dem beweglichen Endspiegel, dem Gitter und dem Auskoppelspiegel hin- und hergeführt werden. Das Gitter, in dem die Wellenlängenselektion erfolgt, wird bei dieser

Anordnung nicht bewegt und im grazing incidence (streifender Einfall) Modus betrieben. Es wird der Gitterreflex erster Ordnung verwendet. Dieses Resonatorkonzept zeichnet sich durch sehr schmalbandiges Laserlicht mit einer Bandbreite von nur 0.04 cm^{-1} aus, allerdings ist der Anteil an verstärkter spontaner Emission (ASE, amplified spontaneous emission) des emittierten Laserlichts auch größer als bei dem unten beschriebenen Resonator mit einer Littrowanordnung. Durch das Bewegen des Endspiegels ist der Farbstofflaser nunmehr über einen bestimmten, vom verwendeten Farbstoff abhängigen Bereich durchstimmbare. Das ausgekoppelte Licht gelangt dann vom Oszillator in den Vorverstärker und von dort in die Hauptverstärkerküvette. Man kann so Laserlicht der Wellenlänge 370 - 540 nm erhalten, die erzielte Pulsenergie hängt dabei von der Effizienz des verwendeten Farbstoffs ab⁹⁵.

In einem weiteren nichtlinearen Effekt erhält man dann aus dem Licht des Farbstofflasers nunmehr die für das Experiment benötigten UV-Photonen. Dazu wird die Fundamente des Farbstofflasers mit einem β -Bariumborat-Kristall (BBO) frequenzverdoppelt, dabei halbiert sich der Betrag der Wellenlänge. Die Verdoppelungseffizienz des BBO-Kristalls beträgt 10-20% und ist vom Winkel des einfallenden Lichts abhängig. Die Stellung des Kristalls muss daher beim Verfahren der Wellenlänge des Lasers durch Drehung des BBO-Kristalls angepasst werden. Dies geschieht nach entsprechender Kallibrierung automatisch mit einem Schrittmotor. Der Strahlversatz bei der Drehung des BBO-Kristalls wird durch einen ebenfalls automatisch mitgeführten Kompensatorkristall (Quarzglas) ausgeglichen.

Hinter dem BBO-Kristall befindet sich ein Prismenseparator, der im Strahl verbliebene nicht frequenzverdoppelte Photonen vom frequenzverdoppelten UV-Laserlicht abtrennt. Danach wird das UV-Licht mit zwei Quarzprismen umgelenkt und durch eine Linse mit einer Brennweite von $f = 200 \text{ mm}$ in die Untersuchungskammer eingefädelt. Dabei wird die Linse so plaziert, dass der durch sie erzeugte Fokus im Zentrum der Ionenquelle des Spektrometers liegt.

Während der hier vorgestellten Experimente wird dieses Lasersystem als Lichtquelle für die erste Farbe eingesetzt. Es findet der Farbstoff Coumarin 102 mit einer Konzentration von 0.4 g/l in Methanol⁹⁶ Verwendung. Mit diesem Farbstoff beträgt die Pulsenergie vor der Untersuchungskammer maximal 1.5 mJ. Die Pulsenergie lässt

mit zunehmendem Alter des Farbstoffes nach. Sinkt die Pulsenergie unter 800 μJ , wird der Farbstoff gewechselt.

3.4.2 Das Lambda Physik System

Bei dem Lambda Physik Lasersystem wird ein mit XeCl betriebener Excimerlaser (Lambda Physik LPX 120i) als Pumplaser eingesetzt. In der Physik hat sich der Begriff Excimerlaser etabliert, XeCl bildet natürlich keinen Excimer, sondern einen Exciplex. Anders als beim LAS-System ist dieser nicht in den Farbstofflaser integriert. Er emittiert Licht der Wellenlänge $\lambda = 308 \text{ nm}$ bei einer Pulsenergie von maximal 200 mJ. Die Pulsenergie ist vom Zustand des Lasergases abhängig und sinkt im Laufe des Betriebs. Etwa einmal pro Woche muss das Gas gewechselt werden. Der LPX 120i wird mit einer Repitionsrate von 10 Hz betrieben, die Halbwertbreite seiner Laserpulse beträgt FWHM = 15 ns.

Gepumpt wird bei diesem System ein Farbstofflaser der Baureihe Scanmate von Lambda Physik. Das prinzipielle Design des Strahlengangs ähnelt dem des LDL-Integra, das Pumplaserlicht wird auch bei diesem Farbstofflaser mit zwei Strahlteilern geteilt und auf zwei Farbstoffküvetten gelenkt. Das System verfügt über Oszillator, Vor- und Hauptverstärker. Der Resonator unterscheidet sich allerdings wesentlich von dem oben beschriebenen Aufbau. Beim Scanmate wird in einer Littrowanordnung⁹⁷ der Resonator auf der einen Seite durch das Gitter gebildet, das hier nicht nur als dispersives Element, sondern auch als Reflektor dient. Auf der anderen Seite ist ein hochreflektierender Spiegel angebracht. Die Auskopplung des Laserlichts erfolgt über den Reflex eines im Resonator befindlichen Prismas. Mit dieser Anordnung erhält man nahezu ASE-freies Laserlicht, dessen spektrale Bandbreite allerdings mit 0.15 cm^{-1} deutlich größer ist als beim anderen System. Mit dem Scanmate steht bei Verwendung entsprechender Farbstoffe ein Wellenlängenbereich von 320 nm bis 860 nm zur Verfügung, das Gitter arbeitet dabei in verschiedenen Ordnungen (8.-3. Ordnung). Nachdem das Licht Vor- und Hauptverstärker durchlaufen hat, erfolgt auch bei diesem System eine Frequenzverdopplung in einem BBO-Kristall; es ist wiederum ein Prismenseparator nachgeschaltet.

Über zwei 90° -Umlenkprismen gelangt das UV-Laserlicht in die Untersuchungskammer und wird durch eine Linse mit einer Brennweite von

$f = 300$ mm in das Zentrum der Ionenquelle fokussiert. Die Eintrittsfenster an der Untersuchungskammer können zur Justage der Laserstrahlen mit Buchsen ausgestattet werden. Diese sind mit Lochblenden versehen und beide Strahlen werden nunmehr so durch die Kammer geleitet, dass sie exakt übereinanderliegen. Anschließend erfolgt jeweils eine geringfügige Dejustage in vertikaler Richtung, damit die aus der Kammer austretenden Laserstrahlen nicht in den jeweils anderen Laser gelangen.

In dem Scanmate-Farbstofflaser kommen drei Laserfarbstoffe zum Einsatz:

- Coumarin 102 (2.3 g/l in Methanol⁹⁸)
- Coumarin 153 (4.2 g/l in Methanol⁹⁹)
- Coumarin 307 (3.4 g/l in Methanol⁹⁸).

Die angegebenen Konzentrationen beziehen sich auch bei diesem Lasersystem auf den Vorverstärker-Farbstoffkreislauf, die Konzentration des jeweiligen Laserfarbstoffs ist im Hauptverstärkerkreislauf um den Faktor drei geringer. Mit den drei oben genannten Farbstoffen können nach Frequenzverdopplung Photonenenergien von 230 nm bis 300 nm erhalten werden. Die maximal erreichbare Pulsenergie liegt mit diesen Farbstoffen bei 1 mJ vor der Untersuchungskammer.

3.4.3 Wellenlängenkalibrierung der Laser

Die Lage der Energieskala eines Farbstofflasers ist nicht konstant, sondern ändert sich im Laufe der Zeit und ist vor allem stark von der jeweiligen Justage des Lasers abhängig. Im Laufe der Zeit und je nach Justage sind Abweichungen von 2 nm durchaus möglich. Ein in unserer Gruppe genutzter Lambda Physik FL 2002 weist nach 20 Jahren Nutzung diese Abweichung auf. Dieser große Fehler ist natürlich für die Ermittlung von spektroskopischen Daten äußerst ungünstig und durch geeignete Wellenlängenkalibrierung einfach zu eliminieren. Dabei kann ein Vergleich eines mit dem zu kalibrierenden Laser aufgenommenen Spektrums mit Literaturspektren herangezogen werden. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Wellenlängenkalibrierungen wird dabei der optogalvanische Effekt (OG-Effekt)^{100,101,102} einiger Gase, wie Neon, ausgenutzt. Dieser beruht auf der Änderung der Leitfähigkeit eines Gases bei einer Gasentladung durch Einstrahlung von monochromatischem Licht, woraus sich eine Änderung des Entladestroms ergibt. Sie tritt immer dann auf, wenn das eingestrahelte Licht mit der jeweiligen Wellenlänge in

Resonanz zu Übergängen von Spezies ist, die bei der Gasentladung auftreten. Für die nach diesem Prinzip aufgenommenen OG-Spektren wird eine Hohlkathodenröhre der Firma LOT-Oriel mit einer Fe-Kathode und Neon als Füllgas verwendet, die Auskopplung und Signalverarbeitung erfolgt mit einer Kalibriereinheit der Firma LAS, Type OCU_{Puls}. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass zum einen OG-Referenz-Spektren mit hoher Genauigkeit vorliegen (Fehler < 0.0001 nm). Ein Vergleich mit z.B. REMPI-Referenzspektren würde nicht diese Genauigkeit ergeben. Zum anderen ist die OG-Einheit äußerst kompakt und unabhängig von der Untersuchungskammer verwendbar. OG-Referenzlinien sind für nahezu den gesamten Wellenlängenbereich der Laser vorhanden.

Eine Wellenlängenkalibrierung erfolgt nach jeder Justage der Laser; sollen Daten ermittelt werden, die höchste Genauigkeit erfordern, erfolgt sie vor und nach jedem Scan. Abbildung 3-3 zeigt zur Illustration ein mit dem Lambda Physik Scanmate aufgenommenes OG-Spektrum von 520 nm bis 590 nm, im Farbstofflaser befindet sich der Farbstoff C153. Aufgetragen ist die Grundwellenlänge des Lasers ohne Frequenzverdopplung. Die OG-Linien werden jeweils mit Gaußkurven gefittet und die hierbei erhaltenen Lagen der Linien können nun mit denen des Referenzspektrums¹⁰³ verglichen werden. In Abbildung 3-4 ist wiederum die Grundwellenlänge des Lasers gegen die Energiedifferenz zwischen Referenz und aufgenommenem Spektrum aufgetragen ($\Delta E = E_{OG-Ref} - E_{OG-Laser}$). Die Abweichung ist näherungsweise linear und es ergibt sich eine mittlere Abweichung von -0.147 nm. Bezogen auf die für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente mit Frequenzverdopplung ergibt das einen Korrekturwert von -0.074 nm, der den Spektren der entsprechenden Messreihe zugrunde gelegt werden muss.

Aus Abbildung 3-4 kann man auch die Absolutgenauigkeit der Wellenlänge bei den durchgeführten Untersuchungen ableiten. Die Abweichungen vom durchschnittlichen Wert sollten von der Mechanik des Gitterantriebs herrühren. Für die Grundwellenlänge des Lasers ergibt sich ein Fehler von $< \pm 0.005$ nm bzw. $< \pm 0.003$ nm nach Frequenzverdopplung (0.18 cm^{-1} bzw. 0.35 cm^{-1} bei 533 nm bzw. 265.5 nm).

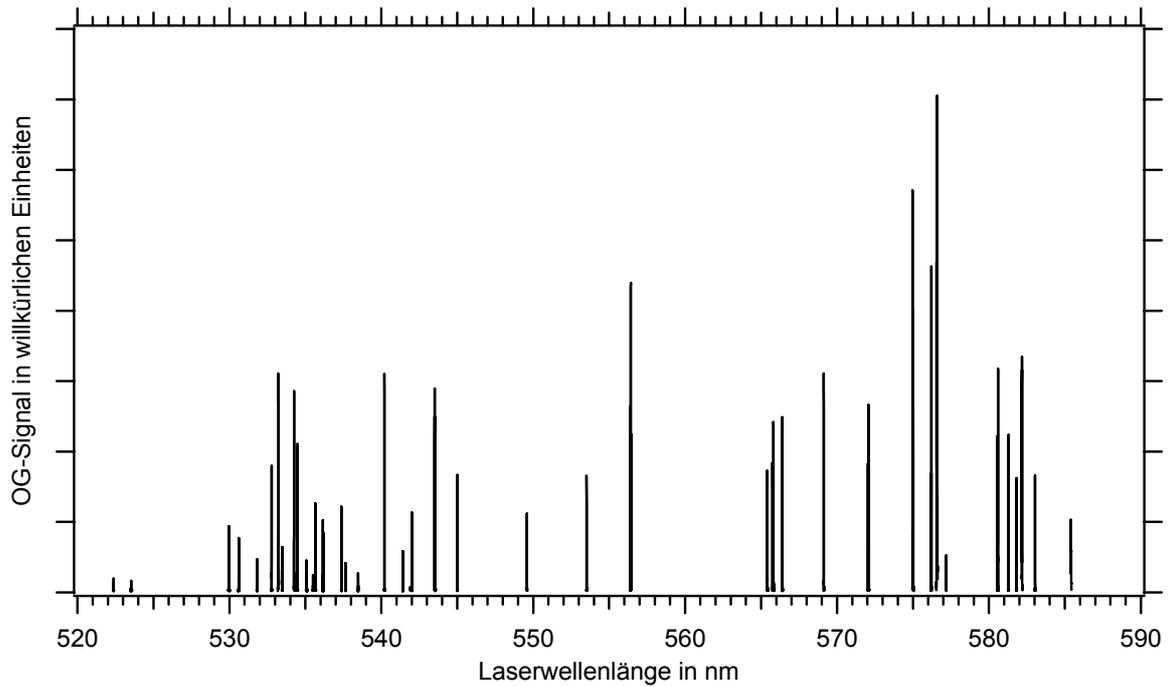


Abbildung 3-3: OG-Spektrum (Scanmate, Farbstoff C153, 520-590 nm).

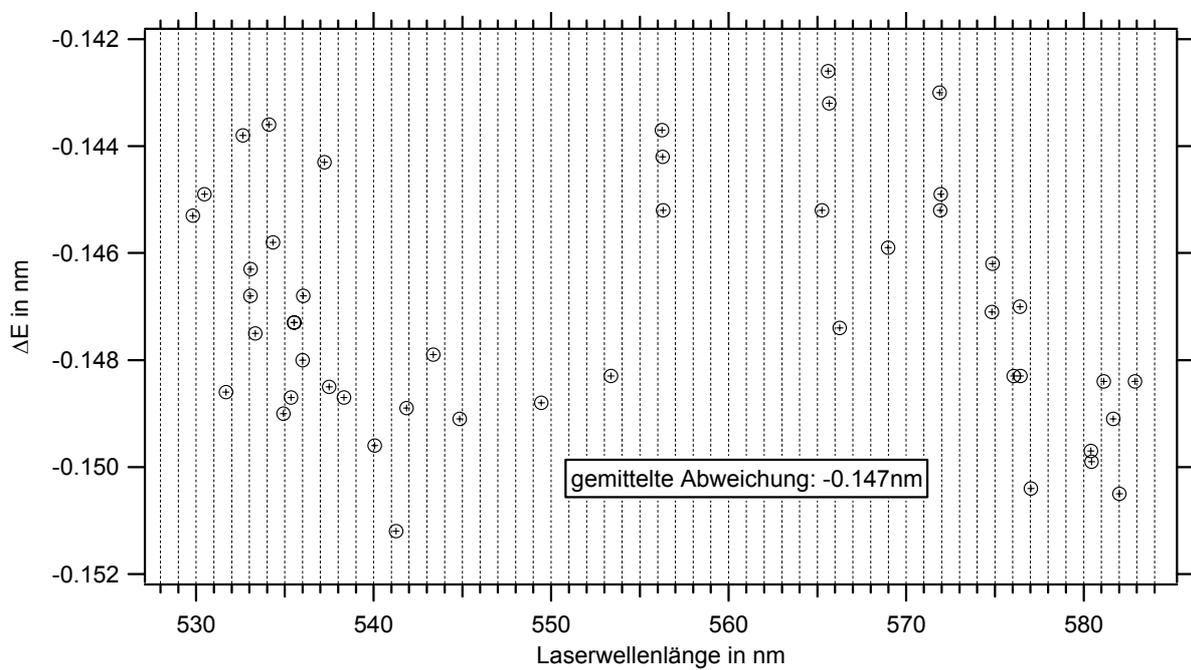


Abbildung 3-4: Energiedifferenz bei den entsprechenden Wellenlängen.

Dieser Fehler ist bei dem LAS-Farbstofflaser größer, denn konstruktionsbedingt folgt die Abweichung von der tatsächlichen Wellenlänge hier einer sinusförmigen Funktion. Hieraus ergibt sich die Wahl des LP-Scanmates als Laser mit dem jeweils gescannt wird. Er kommt bei der Aufnahme der REMPI-Spektren zum Einsatz, während bei den Zweifarbexperimenten das LAS-System für den REMPI-Prozess verwendet wird. Denn die Wellenlänge wird dabei auf einen Übergang eingestellt und der Fehler in der Energieskala ist daher unproblematisch. Bei diesen Experimenten wird bei der Aufnahme der Dissoziationsspektren die Wellenlänge der zweiten Farbe variiert und das Lambda Physik-System eingesetzt.

Alle in dieser Arbeit dargestellten Spektren sind mit der in diesem Abschnitt vorgestellten Methode wellenlängenkalibriert.

3.4.4 Synchronisation der Laser

Die Synchronisation der Laser erfolgt mit einem Stanford DG 535 Delay-Puls-Generator. Zum Zeitpunkt t_0 erhalten hierbei die Blitzlampen des YAG-Lasers einen Triggerpuls, 155 μs später die Pockelszelle. Dieser Puls wird auch zum Triggern des Oszilloskopes genutzt. Der LPX 120i Eciplex-Laser erhält seinen Triggerpuls bei etwa $t_0 - 520 \text{ ns}$. Während die Zeitverzögerung von Triggerpuls und Laserschuss bei einem YAG-Laser nahezu konstant ist, hängt diese bei einem Excimerlaser u.a. von der Entladungsspannung ab, mit der der Laser gerade betrieben wird. Daher muss vor jeder Messreihe die Zeitverzögerung zwischen beiden Laserpulsen entsprechend dem jeweiligen Betriebszustand des Excimerlasers angepasst werden. Dabei wird das Delay zwischen den Laserpulsen mit schnellen Photodioden gemessen. Hierfür werden jeweils die Reflexe der Laserstrahlen, welche von den Quarzfenstern der Vakuumapparatur herrühren, genutzt. Es kommen zwei Photodioden FND-100 Q der Firma EG&G zum Einsatz; diese haben eine Anstiegszeit von weniger als einer Nanosekunde. Der Reflex des Laserpuls erzeugt über die Photodiode einen Spannungspuls, dessen zeitlicher Verlauf die Zeitstruktur des Farbstofflaserpulses wiedergibt. Zum Betreiben der Photodiode wird die in Abbildung 3-5 gezeigte Schaltung benötigt, welche bereits in einer anderen Arbeit¹⁰⁴ Verwendung fand.

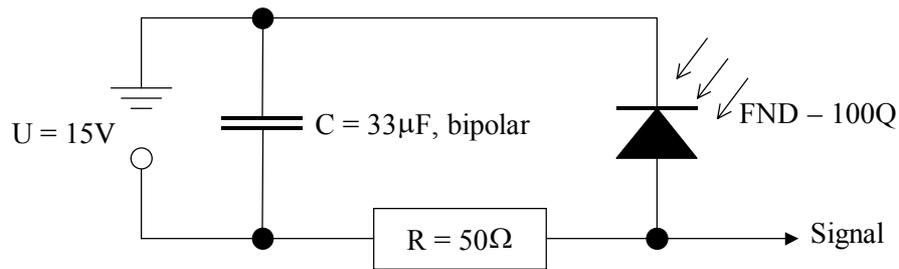


Abbildung 3-5: Beschaltung der Photodioden.

Die Zeitstruktur der Laserpulse ist in Abbildung 3-6 zu sehen. Die Signale der Photodioden sind gestrichelt aufgetragen. Die Photonen der ersten Farbe werden in diesem Beispiel mit den Nd:YAG gepumpten LAS-Integra erzeugt, die der zweiten durch den XeCl-Excimer gepumpten Scanmate-Farbstofflaser. Das Licht der ersten Farbe ist 74.1 ns nach dem Triggerpuls an der Ionisationsquelle, das der zweiten Farbe nach 85.7 ns. Die Analyse der Photodiodensignale mit einem Gaußfit (durchgezogene Linien) ergibt für das ND:YAG gepumpte System eine Halbwertsbreite von 7.38 ns, für das Licht des Excimer-gepumpten Systems eine von 10.74 ns. Mit Hilfe der Photodiodensignale wird das Delay zwischen beiden Lasern auf 10 ns eingestellt und anhand des Photodissoziationssignals optimiert.

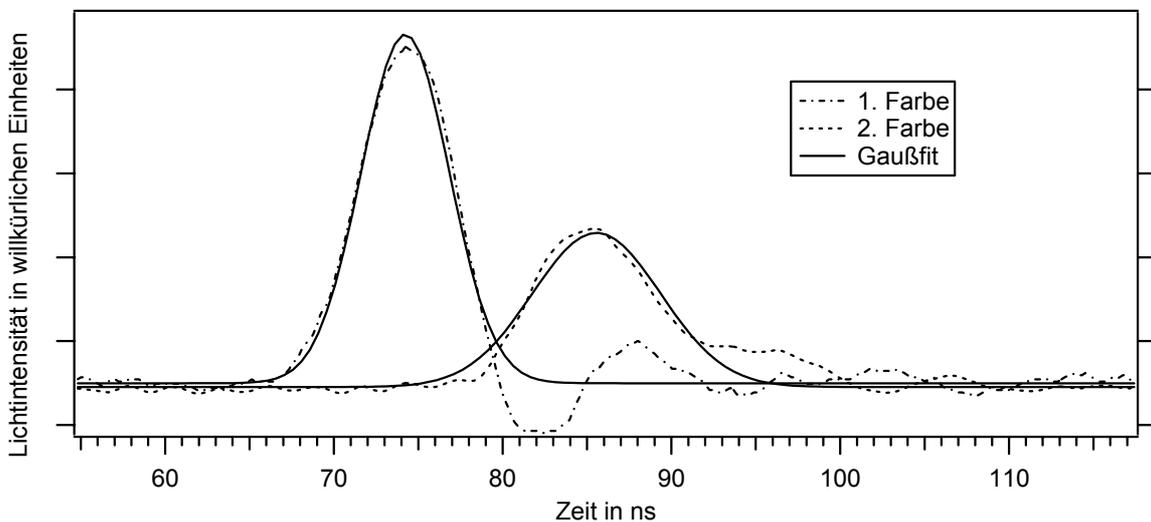


Abbildung 3-6: Zeitstruktur der Laserpulse.