

### 3 EXPERIMENTELLER AUFBAU

Im Laufe dieser Arbeit wurden Experimente an verschiedenen Apparaturen und mit unterschiedlichen Lichtquellen durchgeführt.

Die Untersuchungen zur Kinetik und Energetik unimolekularer Reaktionen von energieselektierten Molekülen wurden an der Synchrotronstrahlungsquelle *BESSY I* (Berliner Elektronenspeicherring Gesellschaft für Synchrotronstrahlung mbH) in Berlin-Wilmersdorf durchgeführt. Die hierfür verwendete Reflektron-Koinzidenz-Apparatur wurde speziell für kinetische Studien konzipiert.

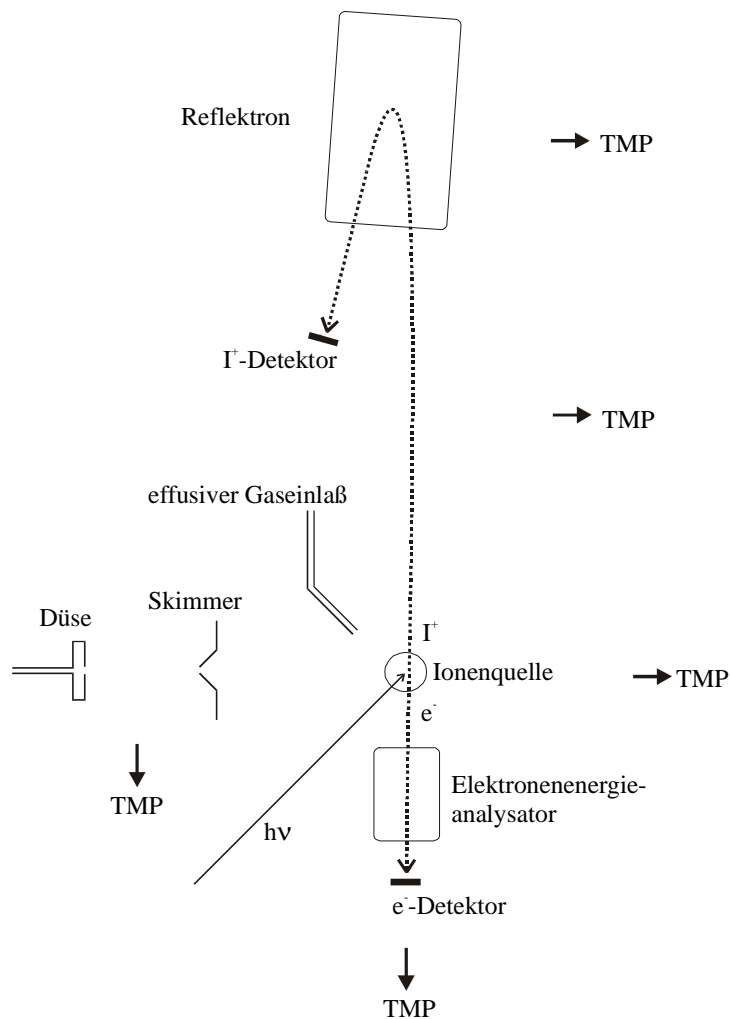
Spektral hochaufgelöste Studien zur Energetik unimolekularer Zerfallsreaktionen von energieselektierten Molekülen wurden an der *ALS* (Advanced Light Source), einer Synchrotronstrahlungsquelle der dritten Generation in Berkeley (Kalifornien), mit der *PFI-PEPICO*-Apparatur durchgeführt.

Schließlich wurde eine Apparatur zur Untersuchung von Ionen-Molekül-Reaktionen aufgebaut. Es wurden erste Experimente an dieser Ionen-Molekül-Reaktionen-Apparatur durchgeführt. Als Lichtquelle wurde bei diesen Experimenten ein *Nanosekunden-Lasersystem* verwendet.

Die drei verschiedenen Experimente und die verwendeten Lichtquellen werden im folgenden beschrieben. Zur besseren Übersicht werden die verschiedenen Lichtquellen im Anschluß an die jeweiligen experimentellen Aufbauten besprochen.

### 3.1 Die Reflektron-Koinzidenz-Apparatur

Der Aufbau der Reflektron-Koinzidenz-Apparatur ist in der Literatur detailliert beschrieben [104, 105]. Auf die wichtigsten Details wird hier eingegangen. Beim experimentellen Aufbau handelt es sich um eine Hochvakuumapparatur. Sie ist aus Edelstahl gefertigt und in Abbildung 3-1 schematisch dargestellt.



**Abbildung 3-1** Schematische Darstellung der Reflektron-Koinzidenzapparatur. Die Abkürzung TMP steht für Turbomolekularpumpe, I<sup>+</sup> steht für die Kationen und e<sup>-</sup> für die Elektronen.

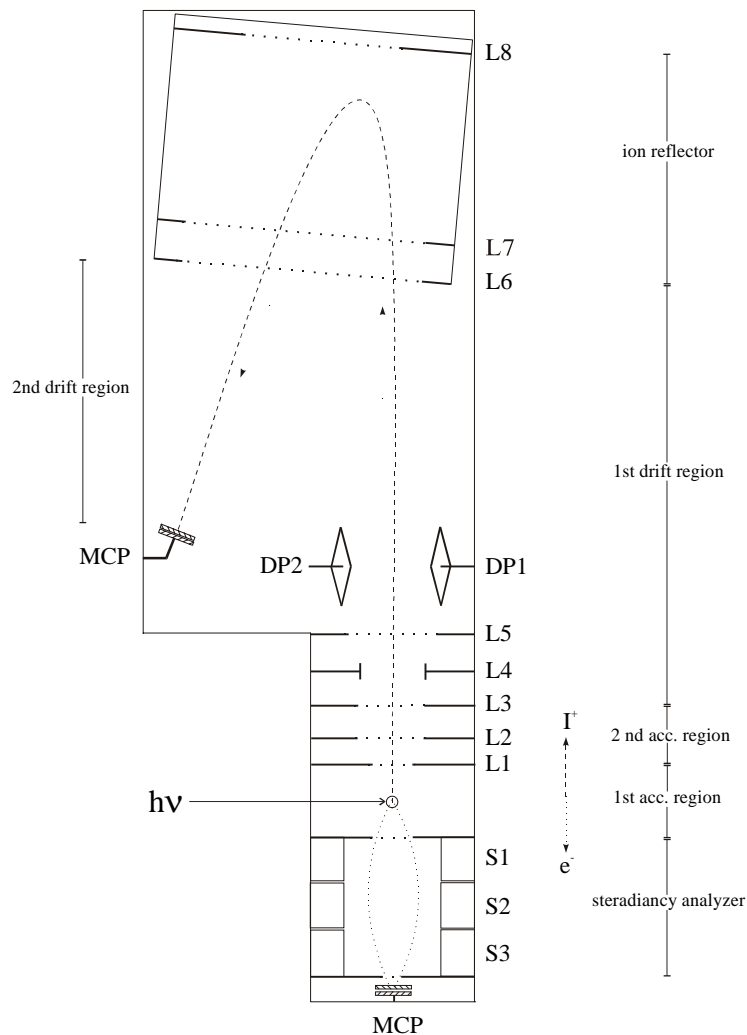
Das Hochvakuum in der Apparatur wird von fünf Turbomolekularpumpen (TMP) erzeugt. Die Lage und Größe der Pumpen wird im folgenden Text erläutert. Alle angegebenen Saugleistungen beziehen sich auf Stickstoff.

Das Zentrum des Spektrometers bildet die *Ionenquelle (IQ)*. Wie aus Abbildung 3-2 ersichtlich ist, begrenzen die Linsen L1 und S1, die 1.5 cm voneinander entfernt sind, diesen Spektrometerteil. Die IQ wird von einer Balzers TPU 500 (Saugleistung 500 l/sec) gepumpt. Der in die IQ fokussierte Lichtstrahl und der Molekülstrahl kreuzen sich hier. Der Molekülstrahl kann entweder als kontinuierlicher Molekularstrahl oder als effusiver Molekülstrahl in die Kammer eingelassen werden. Der Molekularstrahl wird in der Düse erzeugt. Die Düse und der Skimmer befinden sich in der Expansionskammer. Es stehen Düsen mit einem Durchmesser von 30 - 500  $\mu\text{m}$  zur Verfügung, und es kann mit einem Staudruck von 0-2 bar gearbeitet werden. Der Skimmer, der typischerweise 10 cm vor der Ionisationsquelle sitzt, schält die Molekularstrahlränder ab, so daß nur der kalte Molekularstrahlkern in die Ionenquelle gelangt. Eine ausführliche Beschreibung dieser Molekularstrahlquelle findet sich in [106]. Die Ionen und Elektronen werden senkrecht zur Lichtachse und in jeweils entgegengesetzte Richtungen beschleunigt.

### *Das Elektronenspektrometer*

Die Elektronen werden mit Hilfe eines elektrischen Feldes in den *Elektronenenergieanalysator* beschleunigt. Dieser Spektrometerteil wird von einer Alcatel 5081 Turbopumpe (Saugleistung: 80 l/sec) gepumpt, die unter dem Elektronendetektor angebracht ist. Der Elektronenenergieanalysator arbeitet nach dem Prinzip der Raumwinkeldiskriminierung. Er ist so aufgebaut, daß möglichst nur Elektronen ohne kinetische Energie, die Nullvoltelektronen, transmittiert werden. Die erste Beschreibung eines solchen Analysators findet sich in [80]. Der hier verwendete Analysator ist eine Weiterentwicklung. In Abbildung 3-2 ist eine schematische

Darstellung der Apparatur, die auch den Elektronenenergieanalysator enthält, abgebildet.

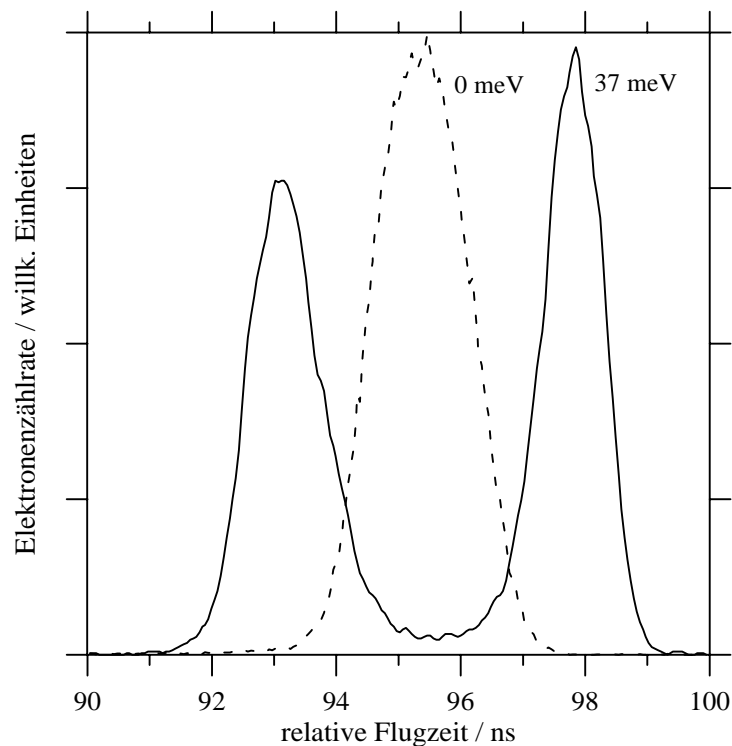


**Abbildung 3-2** Schematische Darstellung des Reflektoren-Koinzidenz-Spektrometers. L1 bis L8 sowie DP1 und DP2 bezeichnen elektrostatische Linsen für das Reflektoren-Ionenspektrometer. S1 bis S3 bezeichnen elektrostatische Linsen für den Elektronenenergieanalysator. Die Abbildung ist [105] entnommen.

Der Elektronenenergieanalysator besteht aus den drei Linsen S1 bis S3, die eine Länge von je 20 mm und einen Innendurchmesser von 30 mm haben. Die Linsenspannungen können unabhängig voneinander gewählt werden. Am Eingang des Analysators befindet sich eine Blende mit einer Öffnung von 8 mm, am Ausgang ist sie nur 2 mm groß. Die relativ große Öffnung am Eingang des Analysators

erhöht die Transmission von Elektronen, und die kleine Öffnung an seinem Ausgang sorgt für eine gute Raumwinkeldiskriminierung. Dieser Aufbau gewährleistet eine gute Raumwinkeldiskriminierung der Elektronen [83] und folglich eine gute Energieauflösung (siehe Kapitel 2.4).

Die Ionenquelle liegt in der Mitte der Linsen L1 und S1. Diese beiden Linsen sind 1.5 cm voneinander entfernt. In der Ionenquelle liegt je nach Meßbedingung ein kleines statisches Feld von 0 - 50 V/cm an, um die Elektronen in den Analysator zu beschleunigen. Teile der in dieser Arbeit beschriebenen Messungen bei BESSY I sind zusätzlich zur Raumwinkeldiskriminierung auch mit Elektronenflugzeitdiskriminierung (siehe Kapitel 2.4) durchgeführt worden. Wird die Methode der Elektronenflugzeitdiskriminierung angewendet, arbeitet man bei einem Feld von 1.3 V/cm. Bei den TPEPICO-Untersuchungen liegt ein Feld von 30 V/cm an. Die Linsen S2 und S3 werden empirisch auf eine hohe Signalintensität mit möglichst kleinem Beitrag des heißen Elektronenschwanzes eingestellt. In Abbildung 3-3 sind zwei Elektronen-TOF-Spektren von Ar bei verschiedenen Anregungsenergien dargestellt.



**Abbildung 3-3** Elektronen TOF-Spektren von Ar bei verschiedenen Anregungsenergien bezogen auf die erste IE von Ar. Es werden Elektronen mit 0 meV und 37 meV gebildet. Die Elektronen mit 37 meV ergeben im Spektrum zwei Peaks.

Durch Variation der Photonenenergie kann man Elektronen bestimmter kinetischer Energie erzeugen. Die gestrichelte Linie in Abbildung 3-3 charakterisiert beispielsweise Elektronen, die direkt an der ersten Ionisierungsschwelle, dem  $^2P_{3/2}$ -Zustand des Ar bei 15.760 eV, gebildet werden. Diese Elektronen zeichnen sich dadurch aus, daß sie keine kinetische Energie besitzen. Ionisiert man das Ar-Atom in dem  $^2P_{3/2}$ -Zustand, nur bei einer höheren Anregungsenergie, so hat das zur Folge, daß die Elektronen die überschüssige Energie in Form von kinetischer Energie mitnehmen. In Abbildung 3-3 kennzeichnet die durchgezogene Linie Elektronen, die eine kinetische Startenergie von 37 meV besitzen. Die Ionisierung erfolgt hier resonant über den  $12s'$ -Rydbergzustand des Ar-Atoms bei 15.797 eV, den man im Ar-TPES (Abbildung 3-4) erkennen kann.

Anhand dieser TOF-Spektren erkennt man, daß Elektronen unterschiedlicher kinetischer Startenergien unterschiedliche Flugzeiten besitzen. Die Elektronen mit

einer kinetischen Startenergie von 37 meV kommen als Vor- und Rückläufer zu verschiedenen Flugzeiten am Detektor an, und zwischen den Peaks fällt die Nachweiswahrscheinlichkeit der Elektronen stark ab. Wie schon in Kapitel 2.4 erläutert, können kinetische Elektronen nur transmittiert werden, wenn ihr Geschwindigkeitsvektor in der Spektrometerachse liegt. Setzt man ein Flugzeitfenster, so daß Vor- und Rückläufer nicht akzeptiert werden, erhält man eine noch bessere Energieauflösung als nur mit der Raumwinkeldiskriminierung. In den Experimenten, die mit Elektronenflugzeitdiskriminierung durchgeführt wurden, sind Flugzeitfenster für die Nullvoltelektronen von  $\Delta t = 2 - 10$  ns verwendet worden.

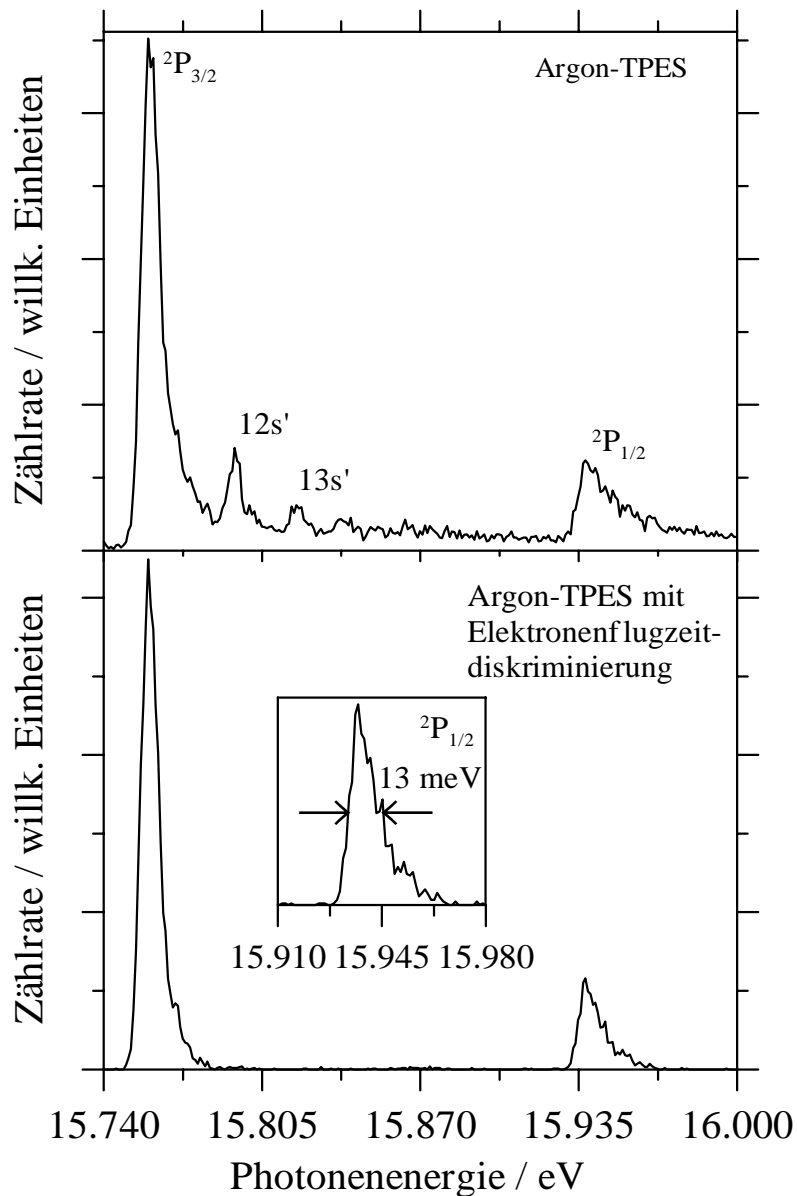
Um störende Magnetfelder abzuschirmen und dadurch die Energieauflösung zu verbessern, sind der Elektronenenergieanalysator, die Ionenquelle und der erste Teil des Ionenspektrometers mit einer  $\mu$ -Metallabschirmung umgeben. Dieser speziell gearbeitete Stahl (Fa. Vacuumschmelze) schirmt Magnetfelder, z. B. das Magnetfeld der Erde oder auch bei BESSY auftretende Magnetfelder um den Faktor 300, ab. Magnetfelder können theoretisch einen Einfluß auf die Elektronentrajektorien nehmen. Durch die Verwendung des  $\mu$ -Metalls wird dieser Einfluß effektiv minimiert. Die Elektronen werden in einer Anordnung von zwei Mikrokanalplatten (MCP, microchannelplate, Fa. Gallilei) detektiert. Die Sammlungseffizienzen des Elektronen- sowie des Ionennachweises (Gl. 2-17 bzw. Gl. 2-18) betragen typischerweise 10 – 20 %.

Die Charakterisierung des Experimentes bezüglich der Auflösung und der Energiekalibrierung kann spektroskopisch an den TPE-Spektren von Edelgasatomen durchgeführt werden. Der  $^2P$ -Ionengrundzustand des Argon spaltet durch Spin-Bahn-Kopplung in den  $^2P_{3/2}$ - bei 15.760 eV und den  $^2P_{1/2}$ -Zustand bei 15.937 eV auf. Dabei ist zu beachten, daß zwei Serien von Rydbergzuständen, die  $n s'$ - und  $n d'$ -Rydbergserie, zu dem  $^2P_{1/2}$ -Zustand konvergieren [37]. Der 11  $s'$ -Rydbergzustand liegt energetisch nur 3 meV über dem  $^2P_{3/2}$ -Zustand [107], und der Frank-Condon-Faktor für den Rydbergübergang ist deutlich größer, so daß bei ungenügender Energieauflösung des Experimentes die beiden Zustände nicht getrennt

werden und der Rydbergzustand das TPE-Spektrum dominiert. In diesem Fall wird eine Energiekalibrierung auf den  $11\text{ s}^{-1}$ -Zustand durchgeführt.

Nach Gl. 2-16 setzt sich die Gesamtauflösung des Experimentes aus der Lichtauflösung und der Auflösung des Energieanalysators zusammen. Eine gängige Methode zur Bestimmung des Auflösungsvermögens ist die Analyse des  $^2\text{P}_{1/2}$ -Zustandes von Ar. Der  $^2\text{P}_{3/2}$ -Zustand ist bei ungenügender Auflösung durch den Beitrag der oben besprochenen Rydbergserien nicht geeignet für diese Bestimmung. In Abbildung 3-4 sind zwei typische Ar-TPE-Spektren abgebildet.





**Abbildung 3-4** Zwei experimentelle Ar-TPE-Spektren vom  $^2P_{3/2}$ - und  $^2P_{1/2}$ -Zustand. Das obere Spektrum zeigt den typischen heißen Elektronenschwanz. Das untere Spektrum ist mit Elektronenflugzeitdiskriminierung aufgenommen, wodurch der Anteil heißer Elektronen stark minimiert ist. Das Innenbild im unteren Spektrum zeigt die FWHM des  $^2P_{3/2}$ -Zustandes.

Das obere Spektrum in Abbildung 3-4 wurde mit reiner Raumwinkel-diskriminierung für die Elektronenenergieanalyse gemessen. Beim unteren Spektrum wurde zusätzlich die Methode der Elektronenflugzeitdiskriminierung angewendet (siehe Kapitel 2.4). Ist der heiße Elektronenschwanz im oberen Spektrum durch die beitragende Rydbergserie (aufgelöst ist der  $12s'$ - und der

13 s<sup>-1</sup>-Zustand) deutlich zu erkennen, so wurde dieser Beitrag im unteren Spektrum durch Anwendung der Elektronenflugzeitdiskriminierung stark minimiert. Auf diesem Weg kann eine typische Auflösung Halbwertsbreite (FWHM, full width at half maximum) von 13 meV ohne signifikante Beiträge eines heißen Elektronenschwanzes erreicht werden. Die kinetischen Untersuchungen der H<sub>2</sub>- und der D<sub>2</sub>-Abspaltungen aus C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup> bzw. C<sub>2</sub>D<sub>4</sub><sup>+</sup> sind mit der TPEPICO-Methode mit Elektronenflugzeitdiskriminierung durchgeführt worden, die zur H-Abspaltung aus C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup> hingegen ohne Elektronenflugzeitdiskriminierung. Das obere Spektrum in Abbildung 3-4 charakterisiert das Experiment, welches ohne Elektronenflugzeitdiskriminierung durchgeführt wurde.

### *Das reflektierende Flugzeitmassenspektrometer*

Die Ionen werden in die den Elektronen entgegengesetzte Richtung beschleunigt. Sie werden in einem *reflektierenden Flugzeitmassenspektrometer*<sup>6</sup> analysiert (siehe Kapitel 2.3). Hier sorgt eine Balzers TPU 240 (Saugleistung: 240 l/sec) für die Aufrechterhaltung des Hochvakuums. Der Aufbau des Ionenspektrometers ist in Abbildung 3-2 dargestellt. Die Linsen L1 bis L8, DP1 und DP2 bezeichnen die Linsen des Reflektormassenspektrometers. Wird das Experiment nicht mit statischen Feldern durchgeführt, sondern wird die Methode der Elektronenflugzeitdiskriminierung angewendet (siehe Kapitel 2.4), so liegt während der Licht-Materie-Wechselwirkung ein kleines Feld von 1.3 V/cm für den Elektronennachweis an. Sobald ein Elektron am Elektronendetektor nachgewiesen ist, wird ein Abzugspuls für die Ionen angeschaltet. Die Ionen werden mit typischerweise 297 V/cm in der ersten Beschleunigungsstrecke, die von der IQ bis L1 führt, beschleunigt. Diese Strecke ist 7.5 mm lang. In der zweiten Beschleunigungsstrecke, von L1 bis L3, werden die Ionen in einem Feld von 364 V/cm auf einer Länge von 2.3 cm

---

<sup>6</sup> Das Reflektrom kann auch im Linearmodus betrieben werden. Für diesen Zweck befindet sich ein zusätzlicher Detektor hinter dem Reflektor.

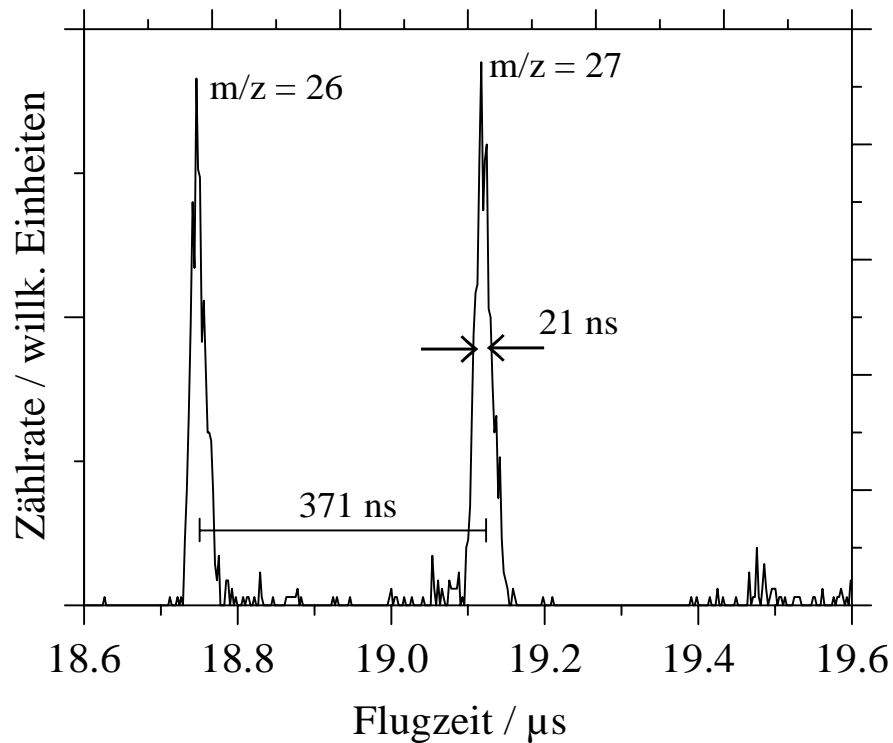
nachbeschleunigt. Dann fliegen die Ionen auf konstantem Potential in der ersten feldfreien Driftstrecke von der Linse L3 bis zum Eingang des Reflektors L6. Diese Strecke hat eine Länge von 87.3 cm.

Man hat die Möglichkeit, die Ionenzählrate durch Justage der Refokussierlinse L4 und der Ablenkplatten DP1 und DP2, die in der Driftstrecke liegen, empirisch zu optimieren. Am Eingang des 11.4 cm langen Reflektors werden die Ionen auf einer Länge von 1.9 cm in einem 429 V/cm großen Feld abgebremst (L6 bis L7), um dann in dem 9.8 cm langen und 64 V/cm großen Reflektorfeld (L7 bis L8) ihre gesamte kinetische Energie zu verlieren und in die entgegengesetzte Richtung beschleunigt zu werden. Nach dem Verlassen des Reflektors haben die Ionen wieder ihre ursprüngliche Energie und durchqueren die 33.6 cm lange zweite feldfreie Driftstrecke, bis sie auf den Detektor treffen.

Die Koinzidenzbedingung (siehe Kapitel 2.4) wird mit Hilfe eines time-to-amplitude-converter (TAC, Fa. EG&G Modell 566) und einer Puls-Höhen-Analysenkarte (PHA, Fa. EG&G Modell MCA 916) sichergestellt. Der Feldpuls für den Ionenabzug wird angelegt, nachdem das Nullvoltelektron nachgewiesen ist. Dies legt den Startzeitpunkt der Ionenflugzeitmessung fest, die mit der Ankunft des Ions gestoppt wird. Das Start- und Stoppsignal werden im TAC in einen Puls übersetzt, dessen Amplitude ihrer Zeitdifferenz proportional ist. Dieser Puls wird in der PHA-Karte gezählt und in eine Flugzeit zurückübersetzt. Diese Meßmethode legt die maximal mögliche Zählrate dieses experimentellen Aufbaus fest. Davon ausgehend, daß die längste Ionenflugzeit 50  $\mu$ s beträgt, darf während dieser Zeit nur ein Ionisationsereignis stattfinden, da sonst die falsche Stopp-Bedingung eines willkürlichen Ions für falsche Koinzidenzen sorgen würde. Folglich dürfen maximal  $1/50\mu\text{s} = 20000$  Ionisationsereignisse pro Sekunde stattfinden. Falsche Koinzidenzen machen sich in einem konstanten Untergrundrauschen bemerkbar und verschlechtern so die Empfindlichkeit des Experimentes.

Die Berechnung der Flugzeiten für diesen experimentellen Aufbau kann nach [56] durchgeführt und für die hier beschriebene Apparatur angepaßt werden [61, 104].

Bei den besprochenen Experimenten stellt die Massenauflösung des Experimentes keinen limitierenden Faktor dar. Die mit diesen experimentellen Einstellungen erreichten Massenaufösungen liegen im Bereich von  $R_{50\%} = 400 - 600$  (siehe Gl. 2-7). In Abbildung 3-5 ist ein Flugzeitmassenspektrum von  $C_2H_4$  bei 13.98 eV dargestellt.

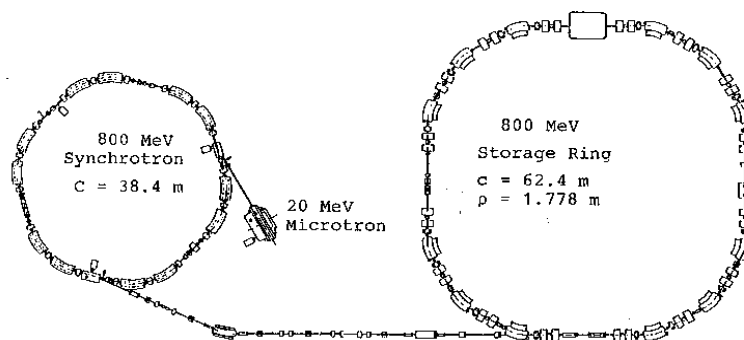


**Abbildung 3-5** Typisches Flugzeitmassenspektrum von  $C_2H_4$  bei 13.98 eV. Es sind die Massenpeaks von  $C_2H_2^+$  und von  $C_2H_3^+$  zu erkennen, die eine Halbwertsbreite von  $FWHM = 21$  ns haben. Daraus berechnet sich eine Massenauflösung von  $R_{50\%} = 477$ .

Man erkennt die Massenpeaks von  $C_2H_2^+$  bei einer Flugzeit von  $18.746 \mu s$  und von  $C_2H_3^+$  bei einer Flugzeit von  $19.117 \mu s$ . Die Halbwertsbreite beträgt  $FWHM = 21$  ns. Daraus berechnet sich nach Gl. 2-7 eine Massenauflösung von  $R_{50\%} = 477$ . Das ist eine typische Massenauflösung für die bei BESSY I durchgeführten Experimente.

### *BESSY I als Lichtquelle*

Die oben beschriebene Apparatur wurde an der Synchrotronstrahlungsquelle *BESSY I*<sup>7</sup> in Berlin-Wilmersdorf, einem Elektronenspeicherring der zweiten Generation, verwendet. Als Synchrotronstrahlung [108-110] bezeichnet man die elektromagnetische Strahlung, die von Teilchen ausgesandt wird, welche auf einer Kreisbahn bei annähernd Lichtgeschwindigkeit geführt werden. Die Elektronenpakete (electron bunches) werden hier im Microtron mit einer Energie von 20 MeV gebildet. Im sogenannten Synchrotron, das einen Umfang von 38.4 m hat, werden diese Elektronenpakete auf 800 MeV beschleunigt. Haben die Elektronen ihre Endgeschwindigkeit erreicht, werden sie in den Speicherring injiziert. Der Speicherring bei BESSY I hat einen Umfang von 62.4 m und arbeitet bei einer Elektronenbeschleunigungsenergie von 800 MeV. Ein schematischer Aufbau der Anlage ist in Abbildung 3-6 gezeigt.



**Important Features:**

- full energy injection
- high injection rates - up to 1 A/min
- two RF - systems : 500 MHz / 62.5 MHz
- single bunch / multi bunch operation
- different energies 340 ... 850 MeV

**Abbildung 3-6** Schematische Zeichnung der wesentlichen Komponenten des Elektronenspeicherrings BESSY I in Berlin. Die Abbildung ist [111] entnommen.

---

<sup>7</sup> Berliner Elektronenspeicherring Gesellschaft für Synchrotronstrahlung mbH

Dieser Aufbau sorgt für die Bereitstellung von nutzbarem Licht im Energiebereich von ca. 2 – 5000 eV. Die Umlaufperiode für ein Elektron beträgt 208 ns, was einer Repititionsrate von 4.8 MHz entspricht.

Im *Multibunch-Betrieb* werden von 104 möglichen Elektronenpaketen ca. 64 in den Speicherring injiziert. Es ergibt sich eine Dunkelphase (dark gap) von 60 - 80 ns. Der Ringstrom in diesem Betriebsmodus kann bis zu 800 mA betragen. Die mittlere Lebensdauer der Elektronen hängt stark von der Qualität des Vakuums ab und beträgt zwischen 3 – 5 Stunden.

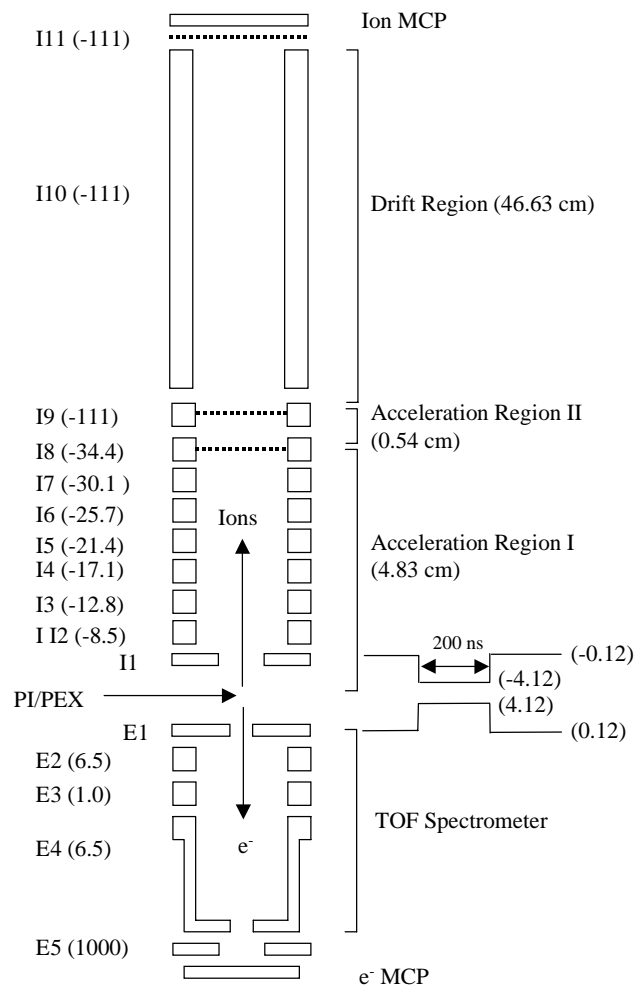
Im *Singlebunch-Betrieb* wird nur ein Bunch gefüllt, wodurch ein Ringstrom von 100 mA erreicht werden kann. Daraus resultiert natürlich eine veränderte Zeitstruktur. Hier haben die Lichtpulse nämlich einen Abstand von 208 ns. Diese Dunkelphase von 208 ns kann man sich nun, wie oben beschrieben, zunutze machen, um zeitabhängige Experimente durchzuführen. Da die Elektronenflugzeit bei den durchgeführten Experimenten ca. 90 ns beträgt, ist der Singlebunch-Betrieb für zeitaufgelöste Experimente geeignet. Im Multibunch-Betrieb bei BESSY I ist hingegen die Dunkelphase von 60 - 60 ns für solche Untersuchungen zu kurz.

Bei BESSY I wurden die Experimente an der 3-m-NIM1-Beamline [112] durchgeführt, die hinter einem Dipolmagneten aufgebaut ist. Das Herzstück dieser Beamline ist der 3-m-Normal-Incidence-Monochromator (Fa. Mc Phearson), der die weiße Synchrotronstrahlung spektral zerlegt und intensives monochromatisches Licht von ca. 10 – 30 eV liefert. Die wichtigsten Komponenten des Monochromators sind der Eintritts- und der Austrittsspalt sowie das dispergierende Element, ein Platingitter mit einer Strichzahl von wahlweise 1200 oder 2400 l/mm. Mit diesem Monochromator kann eine spektrale Auflösung von bis zu 0.1 Å erreicht werden [83].

## 3.2 Die PFI-PEPICO-Apparatur

Die an der ALS verwendete PFI-PEPICO-Apparatur ist detailliert beschrieben [113]. An dieser Stelle wird auf die charakteristischen Merkmale eingegangen. Weitere Informationen, die beispielsweise den mechanischen Aufbau betreffen, können nachgelesen werden [114, 115].

Das Untersuchungsgas kann als effusiver oder als geskimmtter Überschallmolekularstrahl in die Kammer eingelassen werden. Der kontinuierliche Molekularstrahl wird durch Düsenexpansion bei Raumtemperatur in einer 0.127 mm großen Düse bei typischerweise 400 – 600 Torr (530 – 800 mbar) gebildet. Für die hier durchgeführten Messungen wurde ein zirkularer Skimmer verwendet, der 7 cm vor der PI/PEX (photoionization/photoexcitation)-Quelle angebracht ist. Abbildung 3-7 zeigt den schematischen Aufbau der Apparatur.



**Abbildung 3-7** Schematischer Aufbau der Koinzidenzapparatur. E1-E5 bezeichnen die Linsen für den Elektronenanalysator. I1-I11 bezeichnen die Linsen für das Ionenspektrometer. Die Zahlen in Klammern bezeichnen typische experimentelle Linsenspannungen in Volt. Die Abbildung stammt aus [113].

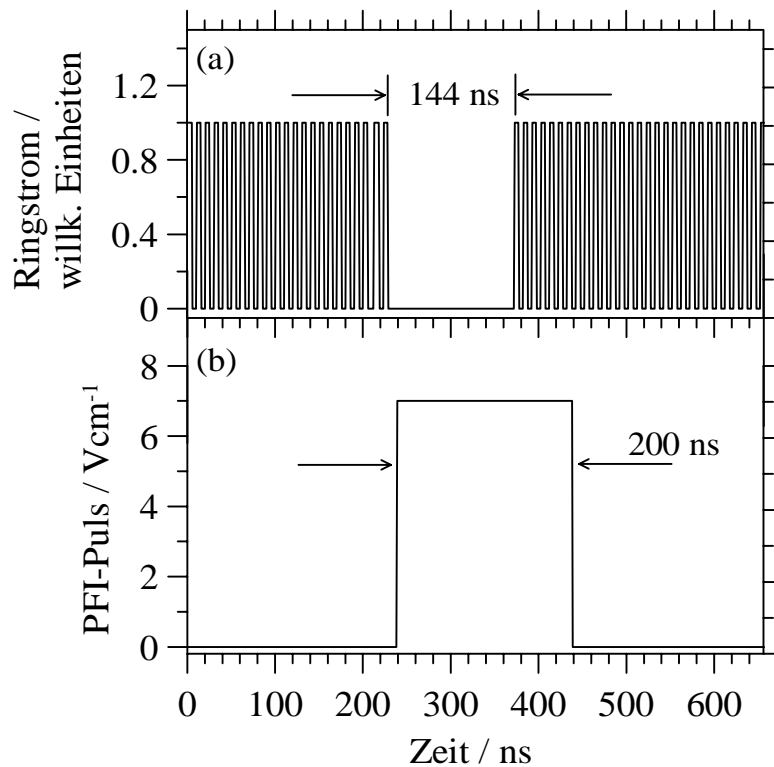
Dargestellt ist die Linsenanordnung für das Elektronen- und das Ionenspektrometer. Die Linsen E1 bis E5 gehören zum Elektronenspektrometer und die Linsen I1 bis I11 zum Ionenspektrometer. Für den Elektronen- und Ionennachweis wurden verschiedene Methoden erfolgreich angewendet, die sich in der Zeitstruktur des angelegten Feldpulses unterscheiden. Sie sind in [113] detailliert beschrieben. Die im folgenden vorgestellten experimentellen Einstellungen haben sich bei den durchgeführten Experimenten bewährt.



### *Das Elektronenenspektrometer*

Der *Elektronenenergieanalysator* ist nach dem Prinzip der Raumwinkeldiskriminierung aufgebaut. Der Abstand zwischen E1 und I1 beträgt 1.5 cm, und deren Mitte definiert die PI/PEX-Quelle. Die Öffnung an E1 ist 6.35 mm und an E4 2 mm groß. Die Flugstrecke der Elektronen beträgt 6.8 cm, gemessen von der PI/PEX-Quelle bis E5. Typische Potentiale (in Volt) für den Elektronennachweis sind in Abbildung 3-7 in Klammern neben den Linsenbezeichnungen angegeben.

Im folgenden wird das Experiment beschrieben, so wie es im Multibunch-Betrieb an der ALS durchgeführt wurde. Da sämtliche hier vorgestellte Untersuchungen an der ALS im Multibunch-Modus durchgeführt wurden, wird auf die Beschreibung abweichender experimenteller Bedingungen verzichtet. Diesbezügliche Informationen, wie z. B. die Durchführung der Experimente im Zweibunch-Modus, lassen sich in [113] nachlesen. Aus diesem Grund ist es möglich, daß die im Text angegebenen Werte für die Spannungen unterschiedlich zu denen in Abbildung 3-7 sind. Ein kleines DC-Feld von typischerweise 0 – 2 V/cm liegt in der PI/PEX-Region an. Dieses Feld ist nötig, um die hoch angeregten Rydbergzustände zu erhalten. Die Größe dieses Feldes hat einen großen Einfluß auf die PFI-PE-Intensität, wie in Abbildung 4-14 gezeigt ist. Wahrscheinlich führt dieses Feld zu einer komplizierten Balance aus Stabilisierung und Feldionisation der Rydbergzustände. So hat sich bei den Untersuchungen von CH<sub>4</sub> gezeigt, daß ein DC-Feld von 1.3 V/cm eine optimale PFI-PE-Signalintensität liefert (siehe Kapitel 4.2). Ungefähr 10 ns nach dem VUV-Lichtpuls wird der PFI-Puls angeschaltet, der 6.95 V/cm hoch und 200 ns lang ist. Im Multibunch-Betrieb existiert eine Dunkelphase von 144 ns. Dieser zeitliche Ablauf ist in Abbildung 3-8 dargestellt.

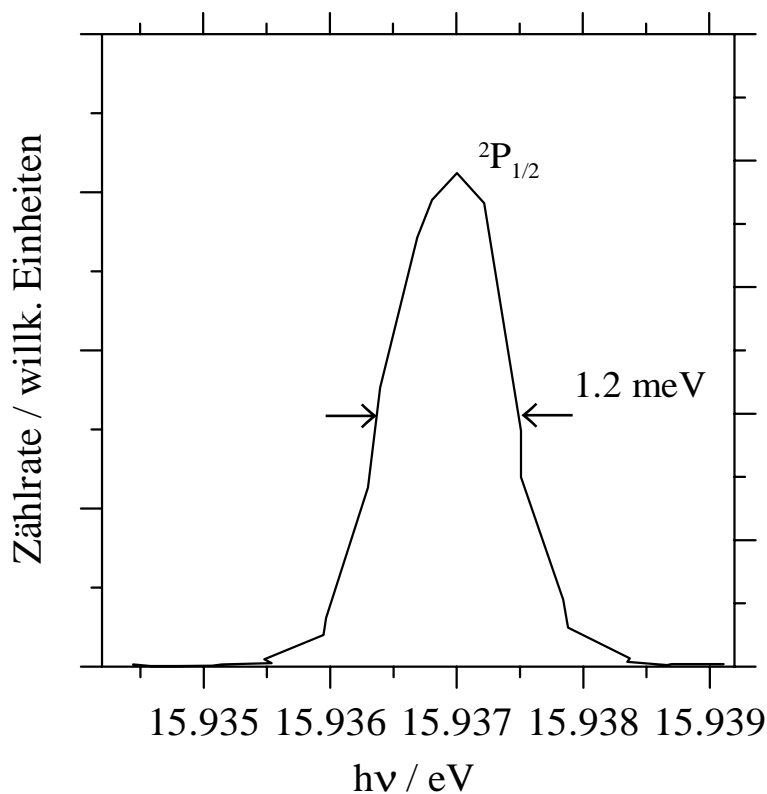


**Abbildung 3-8** (a) Zeitverlauf der VUV-Lichtpulse im Multibunch-Betrieb an der ALS. (b) Zeitverlauf des PFI-Puls in der PI/PEX-Region.

Der PFI-Puls und die Dunkelphase überlappen sich für 134 ns. Während dieser Zeit sollten keine prompten Elektronen oder Ionen gebildet werden. Der sich anschließende Überlapp von 66 ns des PFI-Pulses mit der nächsten Lichtperiode kann natürlich zu Ionisationsereignissen führen. Alle zu dieser Zeit gebildeten Rydbergmoleküle sollten also durch den PFI-Puls ionisiert und abgeräumt werden. Aber da die gebildeten geladenen Teilchen einen Impuls nur über die kurze Zeitspanne von 66 ns bekommen, ist ihr Nachweis nicht effizient. Wie erwartet, konnte in diesem Fall nur ein sehr kleiner Effekt auf die PFI-PE-Intensität festgestellt werden. Neben der Feldionisation der hochangeregten Rydbergmoleküle sorgt dieser PFI-Puls, wie oben angedeutet, auch noch für die Beschleunigung der Elektronen und der Ionen in die entsprechenden Spektrometerteile.

Die PFI-Elektronen werden in den Elektronenenergieanalysator beschleunigt. Ähnlich der Detektion bei der TPEPICO-Methode mit Elektronenflugzeitdiskri-

minierung, werden auch in diesem Fall die gewünschten PFI-Elektronen in einem Flugzeitfenster von typischerweise 5 – 10 ns akzeptiert. Alle anderen Signale werden nicht verwendet. Auf diesem Wege ist eine exzellente Trennung zwischen prompten und PFI-Elektronen aufgrund der Flugzeitunterschiede möglich. Die Elektronen werden in einem Satz von zwei MCPs detektiert. Ein typisches PFI-PES des  $^2P_{1/2}$ -Zustandes von Ar ist in Abbildung 3-9 dargestellt.



**Abbildung 3-9** PFI-PES von Ar am  $^2P_{1/2}$ -Zustand zur Verdeutlichung der Elektronenenergieauflösung von FWHM = 1.2 meV.

Man erkennt, daß der Peak symmetrisch ist. Der heiße Elektronenschwanz, der typischerweise bei der TPEPICO-Methode die Auflösung des Experimentes beeinflusst (siehe Abbildung 3-4), ist hier nicht mehr vorhanden. Die Auflösung beträgt FWHM = 1.2 meV. Die Energiekalibrierung der Experimente wurde an den  $Ne^+ (^2P_{3/2})$ ,  $Ar^+ (^2P_{3/2})$ ,  $Kr^+ (^2P_{3/2})$  und  $Xe^+ (^2P_{3/2})$  PFI-PE-Spektren durchgeführt. Dabei wird angenommen, daß die Energieverschiebung der PFI-Peaks sowohl für die Edelgasatome als auch für die untersuchten Moleküle gleich groß ist. Auf

diesem Weg sind alle Ionisierungsenergien, die mit der PFI-PEPICO-Technik bestimmt wurden, die Limits für die feldfreie Ionisation.

### *Das Ionenflugzeitmassenspektrometer*

Der Ionennachweis wird in einem *linearen Flugzeitmassenspektrometer* durchgeführt. Die Öffnung an der Linse I1 ist 10.16 cm im Durchmesser. Das TOF-Spektrometer wird nach [55] mit zwei Beschleunigungsregionen und einer Driftstrecke betrieben. Die erste Beschleunigungsstrecke reicht von der PI/PEX-Quelle bis I8 und ist 4.83 cm lang. Die zweite Beschleunigungsstrecke ist 0.54 cm lang und erstreckt sich von I8 bis I9. Die sich anschließende Driftstrecke liegt zwischen I9 und I11 und hat eine Länge von 46.63 cm. Typische Linsenspannungen sind auch für den Ionennachweis in Abbildung 3-7 neben den Linsenbezeichnungen in Klammern aufgeführt. Der PFI-Puls sorgt für den Ionenabzug und startet die Ionenflugzeitmessung. Die vom PFI-Puls gebildeten Ionen fliegen durch die beiden Beschleunigungsstrecken und die Driftstrecke. Sie werden in einem Satz von zwei MCPs am Detektor nachgewiesen. Die Sammlungseffizienzen (siehe Kapitel 2.4) sind  $CE_{\text{PFI-PI}} = 19.3 \%$  und  $CE_{\text{PFI-PE}} = 7.3 \%$ .

Die Koinzidenzbedingung (siehe Kapitel 2.4) wird in diesem Fall mit Hilfe eines Multichannelscalers (MCS, Fa. Stanford Research System, Modell SR430) sichergestellt. Der MCS ist, im Gegensatz zu dem oben beschriebenen und bei BESSY I eingesetzten TAC, ein Multi-Stop-Gerät, d. h., es werden mehrere Startpulse akzeptiert, die wiederum mit den Stoppulsen die entsprechenden Ionenflugzeiten ergeben. Die Verwendung eines MCS erlaubt also die Durchführung der Experimente bei einer höheren Ionisationsrate, und man erreicht eine schnellere Datenaufnahme als bei der Verwendung eines TAC. Bemerkenswerterweise ist die Zählrate an falschen Koinzidenzen bei den Experimenten, welche mit dem MCS an der ALS durchgeführt wurden, größer als die, welche mit einem TAC bei BESSY I durchgeführt wurden.

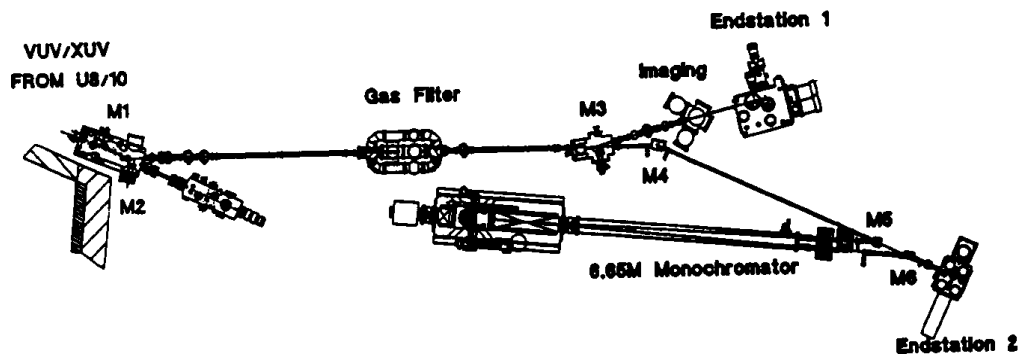
### *Advanced Light Source als Lichtquelle*

Mit der oben beschriebenen Apparatur wurden spektral hochaufgelöste Experimente an der *Advanced Light Source (ALS)* in Berkeley, Kalifornien, durchgeführt. Diese Synchrotronstrahlungsquelle der dritten Generation zeichnet sich gegenüber einer Quelle der zweiten Generation durch eine noch höhere Brillianz aus, d. h., man erreicht hier eine höhere Photonendichte auf einem kleineren Durchmesser.

Die Elektronen werden bei maximal 1.9 GeV in dem 196.8 m großen Elektronenspeicherring gespeichert. Der Speicherstrom erreicht Werte bis 400 mA. Die Umlaufzeit eines Elektronenbunches beträgt 656 ns. Die Synchrotronstrahlungsquelle kann sowohl im Multibunch- als auch im Twobunch-Modus betrieben werden.

Im *Multibunch-Betrieb* gibt es 256 Elektronenpakete, jedes Elektronenpaket hat eine Länge von 50 ps, die einzelnen Pakete sind 2 ns voneinander getrennt. Während einer Ringperiode von 656 ns existiert eine Dunkelphase von 144 ns (siehe Abbildung 3-8 (a)). Im *Twobunch-Betrieb* ist die Dunkelphase sogar 328 ns lang. Das liegt daran, daß hier weniger Elektronenpakete in den Speicherring injiziert werden. Beide Betriebsmodi eignen sich also um zeitaufgelöste Experimente durchzuführen. Die hier vorgestellten Experimente wurden im Multibunch-Modus durchgeführt.

Die wichtigsten Elemente der Chemical Dynamics Beamline an der ALS sollen hier erläutert werden. Für eine ausführlichere Beschreibung sei auf die Literatur verwiesen [116]. Der schematische Aufbau der Beamline ist in Abbildung 3-10 dargestellt.



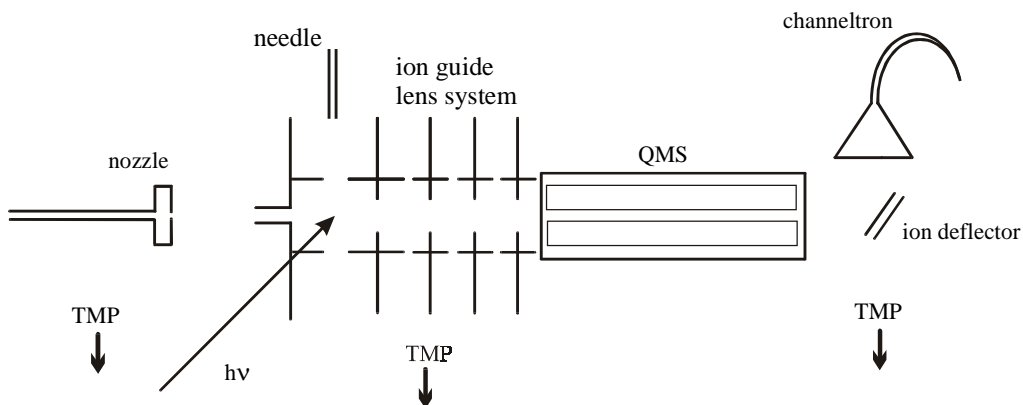
**Abbildung 3-10** Schematische Darstellung der Chemical Dynamics Beamline an der ALS. Die Abbildung ist [116] entnommen.

Zwei Experimente sind an diese Beamline angeschlossen. Endstation 1 und 2 teilen sich die Strahlzeit. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Koinzidenzapparatur befindet sich an der Endstation 2. Hinter einem 10 cm periodischen Undulator (U10) befindet sich ein Gasfilter, der mit verschiedenen Edelgasen befüllt werden kann. Licht, dessen Energie über der Ionisierungsenergie des verwendeten Edelgases liegt, wird von diesem vollständig absorbiert. Auf diesem Wege erreicht man eine effiziente Unterdrückung von Licht höherer Ordnungen, welches z. B. durch die hohen magnetischen Felder am Undulator erzeugt wird und das Experiment stören kann.

Das Herzstück dieser Beamline bildet der 6.65-m-Monochromator (off-plane eagle mounted), welcher von der Firma Mc. Pherson speziell gefertigt wurde. Die Eingangs- und Austrittsspalten können von 5 - 500  $\mu\text{m}$  eingestellt werden, wobei typischerweise bei Spaltöffnungen von 30/30  $\mu\text{m}$  oder 200/200  $\mu\text{m}$  gearbeitet wird. Außerdem hat man die Wahl zwischen einem Al-Gitter mit einer Strichzahl von 2400 l/mm und einem Os-Gitter mit 4800 l/mm, wobei letzteres bei den hier beschriebenen Untersuchungen eingesetzt worden ist. Die Strahlung wird in die PI/PEX-Quelle fokussiert. Mit diesem Aufbau wurden spektrale Auflösungen von  $E/\Delta E = 70000$  erreicht, gemessen an der Halbwertsbreite der  $2p^5 17 s'$ -Resonanz des Neon mit  $\text{FWHM} = 0.3 \text{ meV}$  [115]. Das entspricht einer Auflösung in der Wellenlängendomäne von 0.008  $\text{\AA}$ .

### 3.3 Die Ionen-Molekül-Reaktionen-Apparatur

Für die Untersuchungen von Ionen-Molekül-Reaktionen wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Apparatur aufgebaut. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3-11 dargestellt.



**Abbildung 3-11** Schematische Darstellung der Apparatur zur Untersuchung von Ionen-Molekül-Reaktionen. Die Abkürzung TMP steht für Turbomolekularpumpe und QMS für Quadrupolmassenspektrometer. Die Abbildung ist [117] entnommen.

Auch hierbei handelt es sich um eine Hochvakuumapparatur. Das Hochvakuum wird durch Turbomolekularpumpen aufrechterhalten, deren Saugleistung im folgenden angegeben wird. Die Apparatur kann formal in drei Bereiche unterteilt werden.

- 1) Die Expansionskammer
- 2) Die Reaktionskammer
- 3) Die Analysenkammer

### *Die Expansionskammer*

Die zu untersuchende Substanz kann wahlweise als effusiver Strahl über ein Ventil (needle) oder als freier Molekularstrahl über eine Düse (nozzle) in die Kammer eingelassen werden. Der effusive Gaseinlaß ist direkt oberhalb der Ionenquelle in deren Mitte angebracht. In der *Expansionskammer* befindet sich die Düse, und durch Düsenexpansion kann hier der Molekularstrahl erzeugt werden. Eine Leybold Turbovak 450 (Saugleistung für N<sub>2</sub>: 450 l/sec) sorgt für die Aufrechterhaltung des Vakuums. Je nach Meßbedingung wird ein Druck von 10<sup>-7</sup>-10<sup>-2</sup> mbar erreicht. Die Düse hat eine bewegliche Aufhängung und kann auch im Meßbetrieb frei in alle drei Raumrichtungen bewegt werden. Bei den beschriebenen Messungen sitzt die Düse direkt am Eingang der ersten Linse. Wird mit dem Molekularstrahl gearbeitet, hat man die Wahl zwischen einem kontinuierlichen oder gepulsten Molekularstrahl. Bei dem kontinuierlichen Molekularstrahl kommt eine Zirkuldüse mit einer Öffnung von 70 µm zum Einsatz. Im gepulsten Molekularstrahl experimentiert man mit einer Düse (Fa. General Valve), die einen Durchmesser von 0.8 mm hat. Die Frequenz des Düsenpulses (10 Hz) wird in diesem Fall mit dem Laser synchronisiert. Die Öffnungszeit der Düse kann frei gewählt werden. Die hier beschriebenen Experimente im gepulsten Molekularstrahl sind mit einer Öffnungszeit von 250 µs durchgeführt worden. Der Staudruck kann in beiden Molekularstrahlmethoden von 0 - 5 bar variiert werden. Der gewählte Aufbau ähnelt dem von Glenewinkel-Meyer und Gerlich [118]. Dabei verläuft die Ausbreitungsrichtung des Molekularstrahls in der Spektrometerachse. Man spricht hier von einer Einstrahlanordnung (single beam set-up).

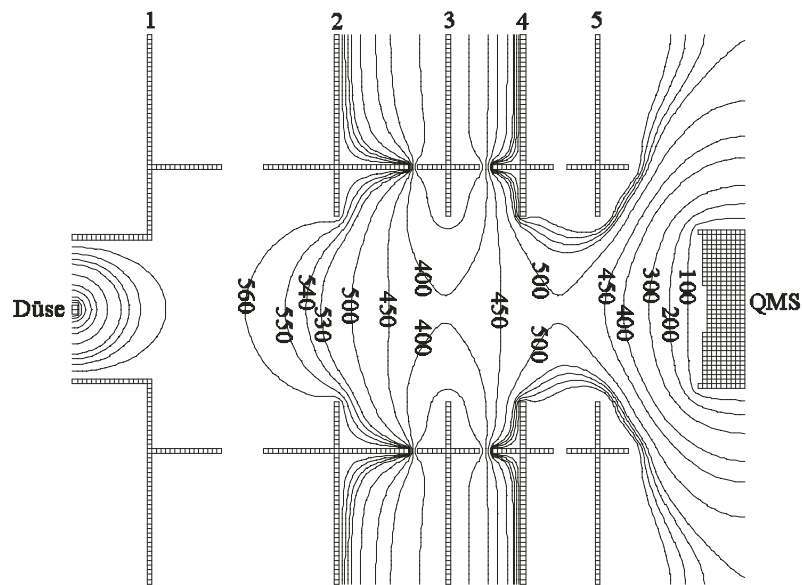
### *Die Reaktionskammer*

In der *Reaktionskammer* ist die Ionenführungsoptik untergebracht. Die Befestigung der vier Linsen auf einem Stangensystem sorgt für die exakt parallele Aus-



richtung der Linsen hintereinander. Die Linsen sind so geformt, daß Felddurchgriffe von außen ausgeschlossen werden können. Die ersten beiden Linsen, Linse 1 und 2, in Abbildung 3-11 von links gezählt, haben einen Abstand von 4 cm und deren Mitte definiert die Ionenquelle. Die Linsen 2 und 3 sind 3 cm voneinander entfernt, die Linsen 3, 4 und 5 haben einen Abstand von je 1.4 cm. Der Quadrupoleingang befindet sich 1 cm hinter der letzten Linse 5. Der Durchmesser der Linsenöffnungen beträgt 40 mm. Diese relativ große Öffnung gewährleistet eine weitgehend ungestörte Ausbreitung des Molekularstrahls in Richtung des Quadrupolmassenspektrometers (QMS). Eine Alcatel 5080 (Saugleistung: 100 l/s) und eine Balzers TPU 240 (Saugleistung: 240 l/s) pumpen diesen Bereich der Apparatur. Durch die entsprechende Wahl der Potentiale können die gebildeten Ionen beschleunigt werden. Treffen sie auf ihrem Weg zum QMS auf Moleküle, so kommt es zu einer Kollision. Im Falle eines reaktiven Stoßes entstehen Produktionen.

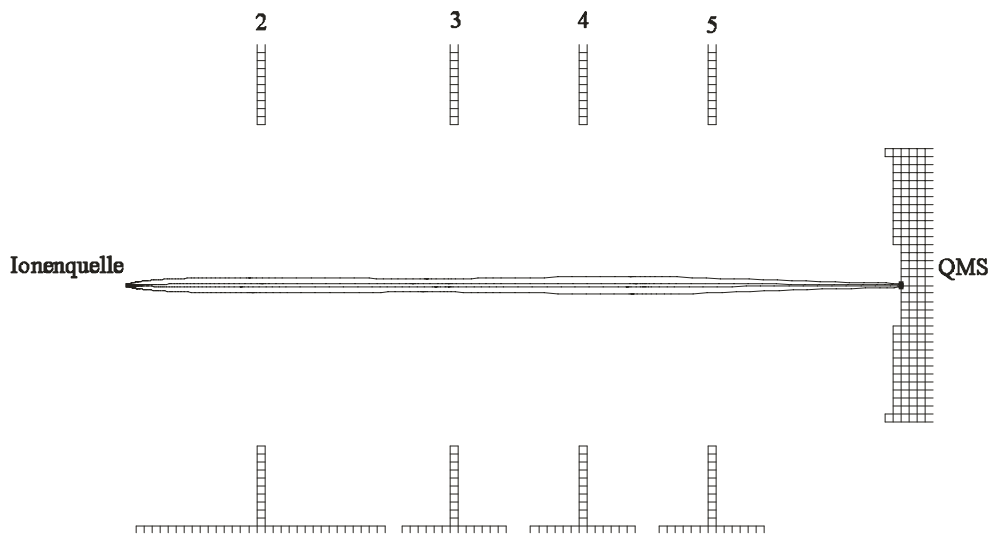
Um nähere Informationen über das Verhalten der Ionen in der Reaktionskammer zu erhalten, wurden elektrostatische Rechnungen mit Hilfe des Programmpaketes Simion 6.0 [119] durchgeführt. Diese Berechnungen geben Aufschluß über den Verlauf der Feldlinien in der Reaktionskammer. Auf diese Weise kann man mehr über die Bewegung der Ionen unter verschiedenen elektrostatischen Bedingungen lernen und die Informationen für die optimale Durchführung des Experimentes nutzen. Mit den hier vorgestellten Linsenspannungen sind die besten experimentellen Ergebnisse erzielt worden, d. h., man erreicht sowohl eine ausreichende Massenauflösung des Experimentes als auch eine hohe Transmission der Ionen durch das Quadrupolmassenspektrometer. In Abbildung 3-12 sind nochmals die Ionenführungslinsen dargestellt, zusätzlich ist der Feldlinienverlauf bei den verwendeten experimentellen Einstellungen zu erkennen.



**Abbildung 3-12** Darstellung der Ionenföhrungslinsen 1 bis 5 inklusive der experimentellen Feldlinienverläufe. Die Berechnungen sind mit SIMION 6.0 [119] durchgeföhrt. Die Potentiale an den Feldlinien sind in Volt angegeben. Zusätzlich ist die Düse und das QMS eingezeichnet, an denen jeweils Massepotential anliegt.

Die Linien sind von 1 bis 5 durchnummeriert, und die Zahlen auf den Feldlinien bezeichnen die entsprechenden Potentiale in Volt. Wie man erkennt, greift das Massepotential der Düse schwach in den Ionisationsraum durch. Hinter der Linse 5 ist der Eingang des QMS dargestellt, welches ebenfalls auf Massepotential liegt. Die Ionen werden in der Ionenquelle in einem relativ inhomogenen Feld gebildet und in Richtung QMS beschleunigt. Von der Mitte der Ionenquelle bis zur Linse 2 liegt ein Feld von ca. 15 - 20 V/cm an. Auf dem Weg zum QMS können die Ionen mit Molekülen stoßen und reagieren, ehe sie schließlich das QMS erreichen.

Zusätzlich lassen sich mit SIMION 6.0 auch die Ionentrajektorien berechnen. In Abbildung 3-13 sind berechnete Ionentrajektorien beispielhaft für  $\text{H}^{35}\text{Cl}^+$ -Ionen dargestellt.



**Abbildung 3-13** Ionentrjektorien für  $\text{H}^{35}\text{Cl}^+$ -Ionen, die mit SIMION 6.0 [119] berechnet wurden. Dargestellt ist ein Ausschnitt des Spektrometers mit einem Teil der Ionenführungsoptik. Die Linsen sind numeriert.

Repräsentativ sind hier vier Ionentrjektorien dargestellt. Für die Rechnung ist eine thermische Startenergie (39 meV) für die Ionen angenommen worden, wie sie für ein effusives Experiment zutrifft. Da die thermische Energie isotrop ist, sind verschiedene Startwinkel ( $10^\circ$ ,  $100^\circ$ ,  $190^\circ$  und  $280^\circ$ ) für die Ionen berücksichtigt worden. In Abhängigkeit von ihrem Startwinkel fällt auf, daß die Ionen auf verschiedenen Trajektorien durch die Reaktionskammer fliegen. Diese Berechnung zeigt aber auch, daß alle Ionen auf den Eingang des QMS fokussiert werden. Und das gilt, wie man erkennen kann, unabhängig von der Richtung, in der ihr anfänglicher Geschwindigkeitsvektor liegt. Der Eingang des QMS ist durch die tiefste Einsparung in der Darstellung des QMS zu erkennen. Die Öffnung des QMS-Eingangs beträgt 11 mm, und alle Ionen treffen mittig auf diese Öffnung.

### *Die Analysenkammer*

Dem Reaktionsraum folgt die *Analysenkammer*. Hier werden die Ionen in einem Quadrupolmassenspektrometer (Fa. Balzers, QMS 311) analysiert. Im Quadrupol angekommen, werden die Ionen stark abgebremst, damit sie nicht zu schnell durch den Massensfilter fliegen. Um eine ausreichende Massenauflösung zu erhalten, müssen die Ionen nach Gl. 2-13 eine bestimmte Mindestanzahl an HF-Perioden erleben. Hinter dem QMS werden die Ionen in einem Ionendeflektor (ion deflector) um  $90^\circ$  auf den Detektor umgelenkt. Der Ionennachweis geschieht in einem Channeltron (Fa. Galileo, 4821G). Eine weitere Balzers TPU 240 pumpt die Analysenkammer.

Der für die Turbomolekularpumpen benötigte Vordruck in der gesamten Apparatur von ca.  $10^{-3}$  mbar wird mit Hilfe von zwei Drehschieberpumpen Alcatel 2033 (Saugleistung: 30 l/sec) erzeugt und mit Pirani Meßröhren (Fa. Granville Phillips, Convection gauge 2/B) ständig überprüft. Im Meßbetrieb steigt der Vordruck auf bis zu  $10^{-1}$  mbar an. Vor den Drehschieberpumpen ist je eine Kühlfalle angebracht. Hier wird das korrosive HCl ausgefroren, welches bei den Messungen verwendet wird. Die Kühlfallen arbeiten mit flüssigem Stickstoff als Kühlmittel. Mit dieser Anordnung wird ein Hintergrunddruck von ca  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar in der Reaktionskammer erreicht. Wiederum steigt der Druck während des Meßbetriebes an und erreicht Werte von bis zu  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar in der Hauptkammer. Die Druckmessung erfolgt mit Hilfe einer Bayard-Alpert-Röhre (Fa. Granville Phillips). Die Absolutdruckmessung erfolgt durch Verwendung eines Kapazitätsdruckmeßgerätes ( Fa. MKS, Baratron Type 127A).

### *Datenaufnahme und Datenverarbeitung*

Ankommende Signale werden von dem Channeltron um einen Faktor von  $10^8$  verstärkt. Sie werden in ein digitales Speicheroszilloskop (Fa. LeCroy, 9350A) übertragen und dort über 100 Laserschüsse gemittelt. Das erhaltene Flugzeitspektrum wird über eine GPIB-Schnittstelle (GPIB-Karte: Fa. National Instruments, NI PCI-GPIB) in einen PC übertragen. Für die Datenübertragung und die Systemsteuerung wird ein mit der Software Igor Pro 3.13 (Fa. Wavemetrics, Igor Pro 3.13) geschriebenes Computerprogramm verwendet. Nach Beendigung der Datenübertragung wird die DC-Spannung des QMS über eine D/A-Wandlerkarte (Fa. National Instruments, NI PCI-6024E) geändert, die auch mit der Software angesteuert wird. Es kann eine neue Mittelung im Oszilloskop gestartet werden. Diese Prozedur wird fortgesetzt, bis der gewünschte Massenbereich abgescannt ist. Die Integration der erhaltenen Flugzeitspektren über den gewünschten Flugzeitbereich liefert das Massenspektrum. Die Massenspektren sind mit einer typischen Inkrementweite von 0.1 Masseneinheiten aufgenommen.

### *Der Farbstofflaser als Lichtquelle*

Das Lasersystem, welches für die Untersuchungen der Ionen-Molekül-Reaktionen verwendet worden ist, besteht aus einem Nd:YAG<sup>8</sup>-Laser (Fa. B. M. Industries, Typ 5013), der in einen Farbstofflaser (Fa. LAS GmbH, LDL-Integra 205) integriert ist. Der Nd:YAG-Laser wird mit Blitzlampen gepumpt und emittiert Laserlicht der Wellenlänge 1064 nm mit einer maximalen Pulsenergie von 700 mJ bei einer Pulslänge von 6 ns. Diese kurze Pulsdauer wird mit Hilfe der sogenannten Q-Switch-Technik erreicht [120]. Durch Frequenzvervielfachung [121] in Kaliumdideuteriumphosphat-Kristallen (KD\*P) ist es möglich, verschiedene Wellen-

---

<sup>8</sup> Nd:YAG = mit Neodym dotierter Yttrium-Aluminiumgranat-Kristall mit der Summenformel  $Y_3Al_5O_{12}$

längen, nämlich 532 nm oder 355 nm, zum Pumpen des Farbstoffes zu erhalten. Diese Wellenlängen eignen sich zum Pumpen von Farbstoffen, die längerwelliger als ca. 540 nm bzw. zwischen 370 nm und 540 nm emittieren.

Sämtliche Untersuchungen, die in dieser Arbeit besprochen werden, sind mit 355 nm Pumpwellenlänge des Nd:YAG Lasers durchgeführt worden. Der Nd:Yag-Laser liefert bei 355 nm typischerweise 150 mJ Pulsenergie. Der Farbstofflaser ist aus einem Oszillator und zwei Verstärkerstufen aufgebaut. Der Oszillator, in den 5 % des Pumplichtes gelangen, ist in der „near grazing incidence“-Anordnung aufgebaut. Die Farbstoffküvette (aktives Medium des Oszillators) wird von dem Pumpstrahl getroffen. Das Licht wandert durch die Küvette, und ein Teil des Lichts wird hinter dem Küvettenausgang vom Auskoppelspiegel zurück in die Küvette reflektiert. Die dort vorhandene Besetzungsinversion wird auf diesem Wege noch verstärkt. Der auf der anderen Küvettenseite austretende Lichtstrahl wandert durch einen Prismenaufweiter, der für die völlige Ausleuchtung des nun getroffenen feststehenden Gitters (2400 l/mm) führt. Der Gitterreflex erster Ordnung fällt auf den beweglichen Abstimmspiegel, dessen Winkelstellung die Wellenlänge des aus dem Oszillator austretenden Laserlichtes festlegt. Das Licht wird vom Abstimmspiegel zurück auf das Gitter reflektiert und wandert den Strahlengang in entgegengesetzter Richtung zurück. Am Auskoppelspiegel verläßt der ausgekoppelte Teil des Strahles nun den Oszillator. Ein Vorteil dieses Oszillatoraufbaus ist, daß das Laserlicht, wie beschrieben, bei einem Oszillatorumlauf zweimal am Gitter gebeugt wird. Das führt zu einer geringeren Bandbreite als z. B. bei der Littrow-Anordnung. In dem speziellen Fall erreicht man eine Bandbreite von nur  $0.04 \text{ cm}^{-1}$ .

Das ausgekoppelte Oszillatorlicht, ca. 0.1 mJ, wenn Coumarin 102 als Laserfarbstoff verwendet wird, wird im Vorverstärker, auf den ebenfalls 10 % Pumplichtintensität fallen, verstärkt, also auf ca. 1 mJ bei Coumarin 102. Die restlichen 80 % Pumplicht fallen auf den Hauptverstärker. Nach dem Hauptverstärker hat der Laserstrahl die maximale Pulsenergie von 10 - 30 mJ, wenn Coumarin 102 als Laserfarbstoff verwendet wird. Mit diesem Farbstoff ist die Wellenlänge durch-

stimmbar von ca. 462 - 497 nm. Die maximale Pulsenergie erhält man bei 480 nm. Um zu der Wellenlänge zu gelangen, die für die resonante Ionisierung des HCl-Moleküls über den  $f^3\Delta_2$ -Rydbergzustand nötig ist (ca. 240-245 nm), wird das Laserlicht durch einen BBO-Kristall<sup>9</sup> geführt. Hier kommt es zu einer Frequenzverdopplung aufgrund nichtlinearer Effekte [121]. Mit Coumarin 102 als Farbstoff gelangt man so zu Wellenlängen von 231-248.5 nm bei ca. 1 - 3 mJ Pulsenergie. Das frequenzverdoppelte Licht wird über ein 90° Prisma in die Apparatur geführt und mit einer Quarzlinse ( $f = 20$  cm) in die Ionenquelle fokussiert.

---

<sup>9</sup>  $\beta$ -Bariumborat ( $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

