

mung $\Delta\nu = 689 \text{ cm}^{-1}$) mit dem Übergang von dem $3p^6 \text{ } ^1\text{S}_0$ - zu dem $4p[1/2]_{j=1}$ -Niveau und wird mit der dritten Harmonischen (Injektionsimpuls ω_I) zur Erzeugung von ultrakurzen 155 nm-Impulsen (8 eV) gemischt ($\omega_D = 2\omega_P - \omega_I$ bzw. $5\omega = 4\omega + 4\omega - 3\omega$).

Die beiden synchronisierten Impulse werden durch einen dichroitischen Spiegel kombiniert und in eine mit Argon gefüllte Gaszelle fokussiert. Bei einem Druck von 600 mbar können VUV-Laserimpulse einer zeitlichen Länge von 300 fs und einer Energie von etwa 100 nJ produziert werden. Die Einkopplung der VUV-Impulse in die Molekularstrahlapparatur (s. Abb. 2.13) über vier dielektrische Spiegel (mit denen zugleich der starke 193.5 nm-Pumpstrahl diskriminiert wird) muß aufgrund der Absorption durch den Luftsauerstoff (Schumann-Runge-Banden, s. Kap. 3.1.2) in evakuierten Röhren durchgeführt werden (daher: *Vakuum-UV*).

Ein bei der Erzeugung der vierten Harmonischen nicht konvertierter Teil der Fundamentalen ($E = 200 \mu\text{J}$, Impulslänge etwa 150 fs) wird über eine von dem Meßrechner aus angesteuerte Verzögerungseinheit als Probestrahl zum Experiment geleitet und über einen dichroitischen Mischspiegel kollinear mit dem VUV-Pumpstrahl in die Wechselwirkungszone des Flugzeitmassenspektrometers fokussiert. Dabei kann man optional auch die zweite ($E = 30 \mu\text{J}$) oder dritte Harmonische ($E = 4 \mu\text{J}$) bilden und als Probestrahl einsetzen.

2.2 Molekularstrahl- und Nachweistechniken

In diesem Teil werden die Molekularstrahlapparatur, die Detektionstechniken, die Steuerung und Datenaufnahme bei den Messungen sowie die Parameter der durchgeführten Experimente vorgestellt. Der Beschreibung der Molekularstrahlmaschine und der Clusterquellen schließt sich eine Erläuterung der beiden Nachweismethoden an, d.h. der Flugzeitmassenspektroskopie mit der Aufnahme von zeitabhängigen Ionensignalen sowie der zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie zum Messen von Verteilungen der kinetischen Photoelektronenenergien.

2.2.1 Molekularstrahlexperiment

Da die in den folgenden Kapiteln vorzustellenden Experimente in der Gasphase an Molekülen im Schwingungsgrundzustand und an schwach gebundenen molekularen Clustern durchzuführen waren, wurde die in diesem Falle standardmäßig eingesetzte Methode der gekühlten Molekularstrahlen (s. unten) verwendet. Die Molekularstrahlapparatur sowie die Clusterquellen, die in den Vorjahren von V. Stert und W. Radloff entwickelt und aufgebaut worden waren, mußten im Rahmen dieser Arbeit an dem jeweiligen Lasermeßplatz neu in Betrieb genommen werden (Justage, Verkabelung, Synchronisation).

2.2.1.1 Vakuumapparaturen

Im Verlaufe der Messungen kamen zwei verschiedene, aber doch dem gleichen Prinzipaufbau entsprechende Vakuumapparaturen zum Einsatz. Diese bestehen jeweils aus zwei differentiell evakuierten Vakuumkammern:

- einer Quellkammer, in der der Molekular- bzw. Clusterstrahl durch adiabatische Düsenstrahlexpansion erzeugt wird, und
- einer Meßkammer mit einem linearen Flugzeitmassenspektrometer (TOF-MS) vom Wiley-McLaren-Typ mit Raum-Zeit-Fokussierung (s. unten), in der die Moleküle bzw. Molekülkomplexe durch die eingestrahlten Laserimpulse angeregt und ionisiert werden (REMPI-Nachweis, s. unten).

Die beiden Rezipienten sind voneinander durch eine konische Blende ('Skimmer' bzw. Strahlabschäler) getrennt, um eine möglichst kleine Winkeldivergenz des Molekularstrahls zu erreichen. Dies reduziert die anfallende Gaslast erheblich. Bei Clusterexperimenten trägt nur der Zentralbereich des Strahls wesentlich zum Signal bei, da dort aufgrund der größeren Zahl an Stößen zu Beginn der Expansionsphase die weitaus höchste Clusterkonzentration vorliegt. Ein Skimmer hat gegenüber einer Lochblende den Vorteil, daß Atome oder Moleküle des Strahls beim Auftreffen nicht in diesen 'zurückgestreut' werden.

Beide Apparaturen sind kompakt und transportabel gehalten, so daß sie je nach benötigter Laserspezifikation in verschiedenen Laserlaboren eingesetzt werden können. Die Düsenkammer der ersten Molekularstrahlapparatur ist mit einer Diffusionspumpe (Balzers BFA 400 MF, 8000 l/s) und einem wassergekühlten 'Baffle' versehen, das Flugzeitmassenspektrometer mit einer zweistufigen Turbomolekularpumpe (Pfeiffer-Balzers TCP5000, 2200 l/s). Dabei sorgen eine Drehschieber-(Leybold Trivac)- und eine Wälzkolbenvorpumpe (Rootspumpe Pfeiffer-Balzers WKP 250 A, 70 l/s) für den nötigen Vordruck ($5 \cdot 10^{-3}$ mbar). Die Kammern der zweiten Vakuumapparatur werden von zwei Membranvorpumpen (Balzers) und zwei Turbopumpen (Leybold Turbovac 340 M, 400 l/s, magnetgelagert; Leybold Turbovac 1000, 1000 l/s) sowie einer Turbomolekular-Druck-Pumpe (Pfeiffer TMH 1600c, 1600 l/s) evakuiert. Der Druck beträgt bei beiden Apparaturen in der Quellkammer etwa $2 \cdot 10^{-7}$ mbar in unbelastetem Zustand und bis zu $5 \cdot 10^{-4}$ mbar bei Impulsbetrieb, so daß die sog. Fenn-Typ-Bedingung für Düsenstrahlexpansionen [Cam84] erfüllt ist. In der Meßkammer wird der Druckanstieg von $2 \cdot 10^{-7}$ mbar auf circa $8 \cdot 10^{-6}$ mbar während des Strahlbetriebs begrenzt, um zu verhindern, daß die mittlere freie Weglänge der Moleküle oder Cluster

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot n \cdot \sigma}$$

[\(\sigma\): Stoßquerschnitt; n: (Restgas-)Teilchendichte] auf die Größenordnung der Dimensionen des Spektrometers abfällt [($p > 1 \cdot 10^{-5}$ mbar) \implies ($n > 3.24 \cdot 10^6$ Teilchen/ m^3) \implies $\lambda < 2$ m]. Dies hätte sonst zur Folge, daß die Teilchen den Ionendetektor nicht mehr stoßfrei erreichen. Die Molekularstrahlrichtung ist zur Achse des Massenspektrometers versetzt, damit der Molekularstrahl den MCP-Detektor nicht direkt trifft und dessen Nachweisempfindlichkeit somit durch unerwünschte Adsorptionseffekte an der Detektoroberfläche nicht beeinträchtigt wird.

Die für die Düsenstrahlexpansion verwendeten Gase werden in einem Vorratsgefäß (Volumen: 3.8 l), das mit einer separaten Vorpumpe (Alcatel) versehen ist, gemischt. In der Regel wird bei den hier vorgestellten Experimenten Helium als Trägergas bei einem Stagnationsdruck von z.B. 1.2 bar verwendet, dem die zu untersuchenden bzw. sich aggregierenden Moleküle als 'Seed'-Gas beigemischt werden. Typische Konzentrationen der Molekülgase bewegen sich je nach Substanz zwischen 0.1 und 10 Vol%. Bei Substanzen, die unter Standardbedingungen in flüssiger Phase vorliegen (z.B. Schwefelkohlenstoff), wird durch Anschluß eines gefüllten Glaskolbens an das evakuierte Gasreservoir deren Dampfdruck ausgenutzt, ebenso bei dem Feststoff Pyrazin, von dem et-

was Pulver in einem Zuleitungsröhrchen von dem Trägergas durchströmt werden kann. Darüber hinaus wird das Gasgemisch in den meisten Fällen um ein Kalibrierungsgas wie Toluol oder Vinylchlorid in geringer Konzentration ergänzt, um während der Experimente eine unabhängige Bestimmung des Verzögerungszeitnullpunktes zwischen den Pump- und den Probelaserimpulsen sowie der Laserimpulsdauer vornehmen zu können. Zwischenzeitlich wurde das Reservoir um einen hochpräzise gearbeiteten Zylinder ergänzt², in welchem ein Kolben über eine elektronisch gesteuerte Spindel das zur Verfügung stehende Volumen reduzieren kann, so daß der Gasdruck im Verlauf der Messung bei unveränderten Konzentrationen konstant gehalten wird.

2.2.1.2 Clustererzeugung

In diesem Abschnitt wird auf die Prinzipien der Molekularstrahltechnik und dabei insbesondere auf die Bildung von molekularen Komplexen bzw. Clustern eingegangen. Zur Einführung in die Molekülspektroskopie in kalten Düsenstrahlen sei der Leser auf den Artikel von W. Demtröder und H.-J. Foth hingewiesen [DF87]. Umfangreiches Hintergrundmaterial zu diesem Thema ist in den beiden Werken zu Atom- und Molekularstrahlmethoden [Sco88] bzw. zu Atom- und Molekülclustern [Hab94] zu finden, die von G. Scoles bzw. H. Haberland editiert wurden.

Extrem kalte, freie Moleküle bieten den Vorteil, daß in ihnen kaum 'Hot-Bands'-Übergänge auftreten und spektroskopische Anregungen deshalb fast ausschließlich vom wohldefinierten Grundzustand aus stattfinden. Die in dieser Arbeit verwendete Methode zur Erzeugung kalter Moleküle basiert auf der schnellen *adiabatischen* Abkühlung während der *Expansion* eines Gases aus einem Reservoir bei hohem Druck durch eine Düse in das Vakuum. Je nach Wahl der experimentellen Bedingungen (s. unten) kann man entweder praktisch freie Moleküle erhalten oder den Kondensationsprozeß zur Bildung von Atom- und Molekülaggregaten, sog. '*Clustern*', fördern. Die physikalischen Ursachen für die Abkühlung der Moleküle in einem Molekularstrahl während dessen Expansion sind in Abb. 2.14 illustriert. Im thermischen Gleichgewicht (Temperatur T_1) weist die Energie E im Molekülensemble in bezug auf die Schwingungs-Rotationsniveaus die Boltzmannverteilung $f(E) \sim e^{-E/kT_1}$ auf. Durch die adiabatische Expansion wird die Translation im Bezugssystem, das sich mit der Flußgeschwindigkeit

²gefertigt an der Universität Zürich in Kooperation mit der Gruppe von J. R. Huber

u bewegt, reduziert. Dies führt zu einer engen (modifizierten Maxwell-)Verteilung der Molekülgeschwindigkeiten v um u (vgl. Abb. 2.14). Man kann sich die Einengung der

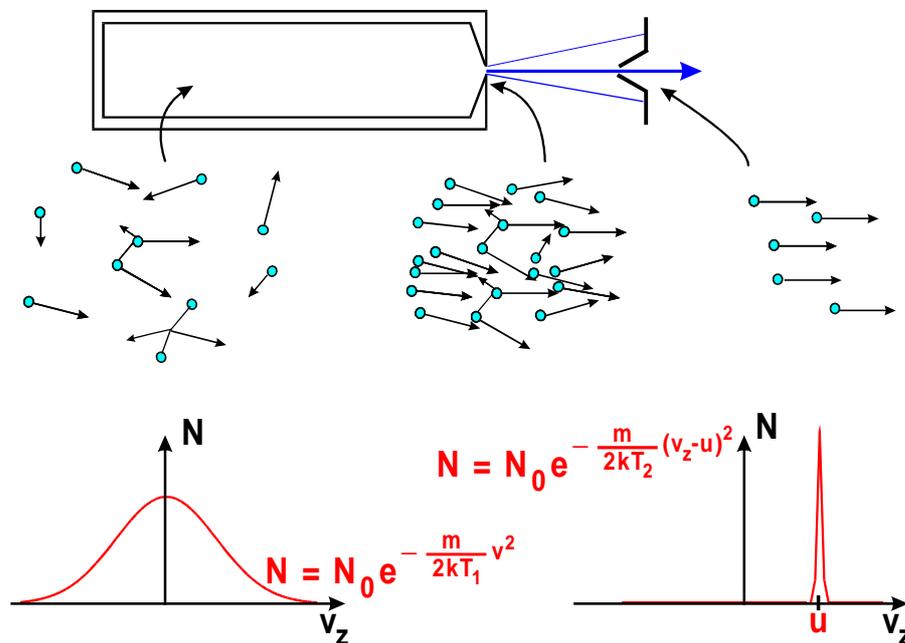


Abbildung 2.14: Adiabatische Abkühlung bei der Expansion eines Gases durch eine Düse. Oben: geometrische Anordnung; Mitte: Ausrichtung der Teilchenimpulse durch Stöße; unten: Geschwindigkeitsverteilung im Reservoir und im kalten Molekularstrahl.

Geschwindigkeitsverteilung anschaulich folgendermaßen vorstellen: Solange die Relativgeschwindigkeiten groß sind, stoßen die Moleküle gegeneinander und können dabei in Dreier- und Mehrfachstößen ihre Geschwindigkeiten einander angleichen. Sobald die Dichte, die mit dem Quadrat der Entfernung von der Düse abnimmt, so gering wird, daß keine Stöße mehr stattfinden können, ist die Angleichung der Geschwindigkeiten und damit die Abkühlung des Gases beendet (stoßfreier Bereich). Das Verhältnis von Flußgeschwindigkeit [typischerweise (500...1800) m/s] zu lokaler Schallgeschwindigkeit wird als *Machzahl* Ma bezeichnet. Für $Ma \leq 1$ spricht man von effusiven Strahlen, während Molekularstrahlen mit $Ma > 1$ *Überschallstrahlen* heißen, die in der Regel eine um drei Größenordnungen höhere Intensität und eine erheblich schmalere Geschwindigkeitsverteilung aufweisen.

In dem Bereich, in welchem die freie Weglänge λ der Moleküle noch sehr viel kleiner als der Düsendurchmesser ist ($\lambda \ll d$ bzw. *Knudsenzahl* $k_n = \frac{\lambda}{d} \ll 1$), find-

en während der Expansion viele Stöße statt und ein Teil der Rotations-Schwingungs-Energie kann an das 'Kältebad' mit reduzierter Translationsenergie abgegeben werden. Wie schnell und effektiv dies geschieht, hängt sowohl von der Größe der Wirkungsquerschnitte für den Energietransfer von den einzelnen Freiheitsgraden zur gerichteten Translation der Molekularströmung als auch von der Zahl der Stöße ab. Dabei erhöht sich die kinetische Energie der sich ausbreitenden Strömung auf Kosten der inneren Energie des expandierenden Gases. Es stellt sich eine neue Temperaturverteilung ein, für die in der Regel $T_{tr} < T_{rot} < T_{vib}$ gilt. Eine weitere Senkung dieser Temperaturen tritt ein, wenn man das betreffende Gas mit einem Edelgas mischt (Koexpansion), da Edelgasatome keine Schwingungs- und Rotationsenergie besitzen. In den in dieser Arbeit verwendeten Apparaturen wurde für Benzolmoleküle im Molekularstrahl mit Helium als Trägergas ('Seedgas') die Einhüllende der S_0-S_1 6_0^1 -Bande durch die entsprechende Rotationsverteilung angepaßt und dabei eine Rotationstemperatur von etwa 1.5 K abgeschätzt. Die Vibrationstemperatur hingegen kann bis zu 100 K betragen.

Neben der starken Kühlung von Molekülen im Molekularstrahl ermöglicht die Expansion in Überschallstrahlen auch die Bildung und Untersuchung schwach gebundener Systeme wie van der Waals-Komplexe (z.B. in dieser Arbeit Ba...FCH₃), Metallcluster oder wasserstoffbrückengebundene Cluster [Ammoniakcluster (NH₃)_n haben bzgl. ihrer schwachen Bindung sowohl van der Waals- wie auch Wasserstoffbrückenbindungsanteile], deren Bindungsenergie weniger als 0.2 eV betragen kann und die deshalb bei zu großer innerer Energie instabil sind. Levy und Mitarbeiter waren die ersten, die diese Möglichkeit zur Untersuchung schwach gebundener Systeme im Überschallstrahl ausnutzten [LW80]. Zur Kondensation der Gase bei der Überschallexpansion kommt es, da der Dampfdruck in Abhängigkeit vom Abstand zur Düse wesentlich stärker abnimmt als der lokale Druck, so daß eine Übersättigung des Dampfes eintritt. Damit Cluster entstehen, sind Dreierstöße notwendig, da sonst bei der Rekombination nicht gleichzeitig Energie- und Impulserhaltungssatz erfüllt werden können.

Allgemein hängt die Stärke der Clusterbildung vom Durchmesser und der Geometrie der Düse sowie von der Ausgangstemperatur und dem Ausgangsdruck ab. Für Molekülcluster wird dies durch die Hagenau-Formeln [Hag81] beschrieben. Zur Erzeugung intensiver Ba...FCH₃-Clusterstrahlen wurde in dieser Arbeit eine konische Düse (Öffnungswinkel 22°) verwendet. Sie hat gegenüber Lochdüsen den Vorteil einer besseren Fokussierung des Strahls in Vorwärtsrichtung sowie einer verbesserten Kühlung.

Man kann dabei je nach Form und Länge des aufgesetzten Konus um bis zu eine Größenordnung höhere Clusterintensitäten erzielen. Bei den Ammoniak- und Toluolexperimenten wurde bewußt eine einfache Lochdüse installiert, da das primäre Interesse 'schmalen' Clusterverteilungen galt, bei denen der störende Einfluß größerer Cluster infolge von Fragmentation minimiert werden sollte. Zudem wurde in diesem Fall das gepulste, mit bis zu 100 Hz elektromagnetisch betriebene Düsenventil [General Valve, Series 9 (GVS-9), \emptyset 0.8 mm] durch eine Pulsdüse ersetzt, bei der eine Piezokeramik die Düsenöffnung im Takt der angelegten Spannung freigibt oder verschließt. Dies bietet die Möglichkeit einer wesentlich höheren Repetitionsrate (bis zu 1 kHz), ohne die z.B. die meisten Photoelektron-Photoion-Koinzidenz-Messungen praktisch undurchführbar wären. Der Piezodüsendurchmesser beträgt 0.3 mm bei einer Öffnungszeit von etwa 100 μ s. Deshalb kann trotz der hohen Repetitionsrate aufgrund des im Vergleich zum General Valve Ventil um eine Größenordnung geringeren Gasausstoßes pro Öffnungszyklus der gesamte Gasanfall von dem Pumpsystem bewältigt werden, ohne den für die Messungen zulässigen Restgasdruck in den Kammern zu überschreiten.

Um die Ba...FCH₃-Cluster zu erzeugen, muß das Metall Barium in die Gasphase überführt werden. Dies gelingt mittels einer Laserverdampfungsquelle (s. Abb. 2.15), wie sie von R. E. Smalley und seinen Mitarbeitern in ähnlicher Form erstmalig beschrieben wurde [HLM83]. Dabei wird die zweite Harmonische (532 nm) eines gepulsten

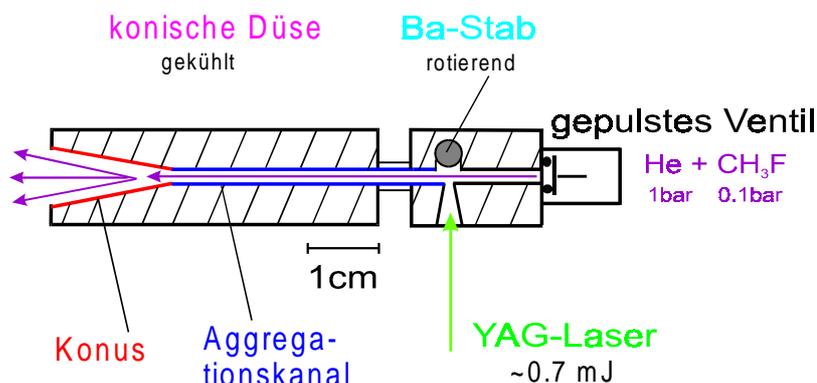


Abbildung 2.15: Schema der Laserverdampfungsquelle zur Erzeugung der Barium-Methylfluorid-Komplexe.

(bis zu 100 Hz) Nd:Yag-Lasers (Continuum Surelite) verwendet, deren Fluenz durch verschiedene Graufilter und einen drehbaren Polarisator eingestellt wird. Zur Metallverdampfung bzw. -ablation wird der Laserstrahl bei geringen Energien (0.7 mJ)

schwach auf einen drehbaren Bariumstab fokussiert [Strahldurchmesser (0.2...0.3) mm]. Während des Betriebs läßt man das He-Methylfluorid-Gasgemisch durch das gepulste Ventil über den Bariumstab strömen, auf dessen Oberfläche Metallatome verdampft werden, die von dem Gasstrom mitgerissen werden. Um chemische Reaktionen in dem über der Staboberfläche erzeugten Plasma zu unterdrücken bzw. um dessen Temperatur niedrig zu halten, wird die Fluenz des Verdampfungslasers möglichst niedrig gehalten. Reaktionen im Plasma reduzieren die Konzentrationen der für die Clusterbildung nötigen Edukte und erhöhen den Untergrund bei den Pump-Probe-Signalen. Durch Aggregation in einem Düsenkanal und Expansion durch eine konische Düse in das Vakuum werden die Ba...FCH₃-Komplexe gebildet. Die Clusterausbeute wird außer durch die Verwendung der konischen Düse auch dadurch erhöht, daß der Aggregationskanal und die Düse mit flüssigem N₂ auf -130⁰ C gekühlt werden, was man durch ein Thermoelement kontrolliert. Dies hat zur Folge, daß die Helium-Atome während der Ausbreitung durch den Düsenkanal einen Teil ihrer kinetischen Energie an die Wände abgeben und so die anderen Spezies des Gasgemisches vor und nach der Komplexbildung effektiver kühlen und damit stabilisieren können. Im Falle von Ba...FCH₃ stören die ebenfalls entstehenden größeren vdW-Komplexe die Untersuchung nicht, da sie durch die verwendete Pumplaserwellenlänge aufgrund ihres rot-verschobenen Absorptionsspektrums nicht angeregt werden. Die mit der Dynamik in Ba...FCH₃ zusammenhängenden Pump-Probe-Signale (s. auch Abb. 2.12, Verbindung mit dem OPA-Aufbau) werden deshalb nicht durch Fragmentation größerer Clusterionen überlagert.

Im allgemeinen müssen bei jedem Clustersystem die optimalen Expansionsbedingungen durch gezielte Variation verschiedener Parameter erst ermittelt werden. Bestimmende Größen sind hierbei der Stagnationsdruck, die Konzentration des molekularen Gases, die Wahl des Trägergases, Düsenparameter wie Öffnungszeit und Hub bei gepulstem Betrieb sowie die 'abgetastete' Position im Molekularstrahl. Für jeden Clustertyp hat die Clusterkonzentration im Strahl ein spezifisches Profil sowohl in radialer als auch in longitudinaler Richtung. Zu den frühesten Zeiten treten nur Monomere auf, während in einer Expansionsphase, in welcher bereits genügend Zeit für eine ausreichende Zahl an Stößen verstrichen ist, auch Cluster zu beobachten sind. Die gewünschte Clusterverteilung erhält man durch Einstellen einer geeigneten zeitlichen Verzögerung zwischen den fs-Laser- und den Ventilimpulsen. Bei der Laserablationsmethode kommen als für die Komplexbildung kritische Parameter noch die

Wellenlänge, Fokussierung und Energiedichte des gepulsten Ablationslasers sowie die zeitliche Verschiebung der Verdampfung in bezug auf die Öffnung des Düsenventils hinzu.

2.2.1.3 Experimentsteuerung und Datenaufnahme

In Abb. 2.16 sind die verschiedenen Einheiten der Experimente zusammengestellt, die zeitlich aufeinander abgestimmt und gesteuert werden müssen. Dem Zeitregime beim

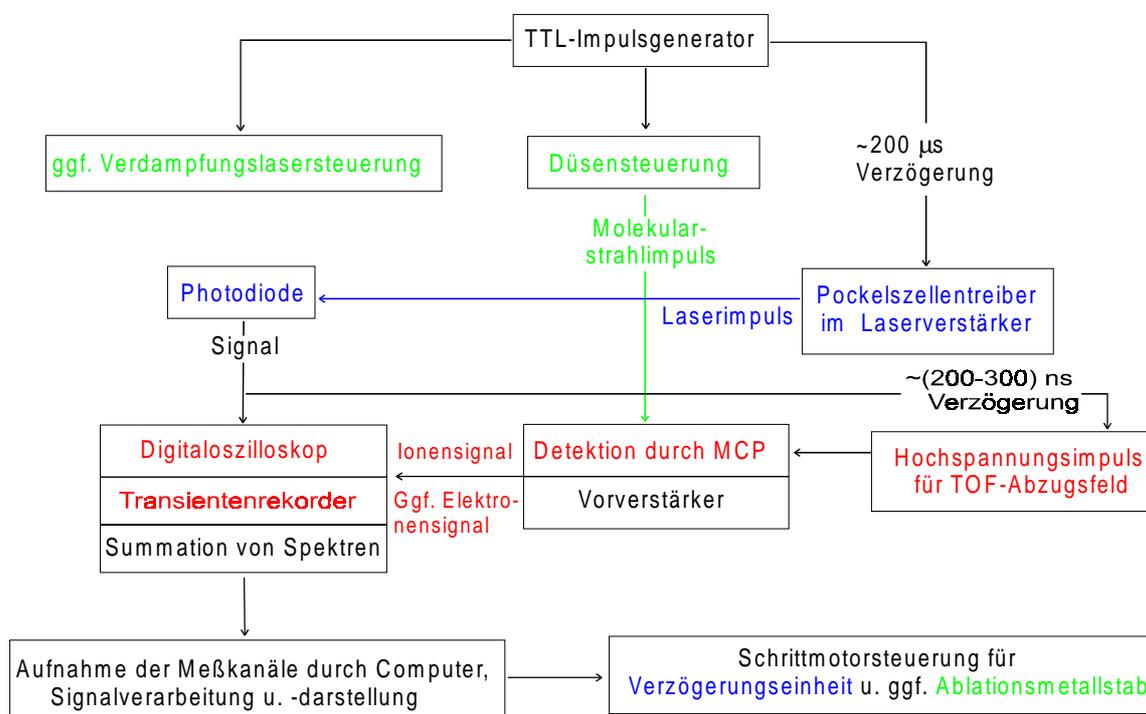


Abbildung 2.16: Übersicht zur Experimentsteuerung und Datenaufnahme.

komplexen Zusammenspiel der verschiedenen Komponenten kommt eine besondere Bedeutung zu, weshalb es bei jedem Experiment mit Hilfe eines am MBI gebauten TTL-Impuls- und Verzögerungsgenerators sowie eines Oszilloskops präzise eingestellt werden muß. Mit einer Diode, auf die ein bei der Frequenzkonversion der fs-Laserimpulse entstehender Reststrahl trifft, wird ein Triggersignal erzeugt, das den Zeitpunkt der Wechselwirkung zwischen dem Molekular- und den Laserstrahlen mit hinreichender Genauigkeit anzeigt. Relativ hierzu muß die Düse mit einem Vorlauf von (160-240) μs (je nach Gasgemisch) geöffnet werden, da sich die Moleküle oder Cluster bei gepul-

stem Betrieb erst von der Düsenöffnung in der Quellkammer durch den Skimmer zur Wechselwirkungszone in der Nachweiskammer hin ausbreiten müssen. Der elektrische Abzugsimpuls im Flugzeitmassenspektrometer darf erst dann angelegt werden, wenn die Ionen bereits gebildet wurden, weshalb der entsprechende Hochspannungsschalter einige hundert Nanosekunden nach dem Lasertriggerimpuls geschaltet wird. Diese Zeitdauer trägt einerseits dem 'Jitter' des Hochspannungsschalters, andererseits der endlichen Aufenthaltsdauer der Ionen im Ionisationsvolumen Rechnung. Das Triggersignal der Diode wird auch als Startsignal an das Speicheroszilloskop (Tektronix TDS 520A) gelegt. Letzteres digitalisiert die von den Mikrokanalplatten (Micro Channel Plates MCP in Chevron-Anordnung, Science Brothers) detektierten Ionensignale, speichert sie in Abhängigkeit von der Ionenflugzeit in bis zu 5000 Einzelkanäle und summiert sie für einen vorzugebenden Wert von Taktzyklen kanalweise auf, ehe die Daten über eine IEEE-Schnittstelle an einen PC weitergeleitet werden. Das Digitaloszilloskop beschränkt die Taktfrequenz bei den Messungen auf etwa 70 Hz. Mittlerweile wurde es durch einen schnellen Transientenrekorder ersetzt, der einen kHz-Betrieb ermöglicht. Ein Meßprogramm verarbeitet diese Daten und steuert über entsprechende IEEE-Schnittstellen auch den Schrittmotor der Verzögerungseinheit für den Probelaserimpuls sowie - bei der Untersuchung von Metallatom-Molekülkomplexen- auch diejenigen für die Drehung des Metallstabes. In letzterem Fall muß auch der 'Q-Switch' des Verdampfungslasers rechtzeitig durch den TTL-Impulsgeber geschaltet werden. Dies gilt bei allen Experimenten auch für die zeitliche Abstimmung mit den fs-Laseranlagen, deren regenerative Verstärkereinheit über eine Pockelszelle mit einer Folgefrequenz von 1 kHz zu steuern ist.

Um Schwankungen der gemessenen Ionensignale innerhalb einer Messung auszugleichen, z.B. infolge von Variationen der Laserenergie, der Impulsbreite, des Laserstrahlüberlapps oder der Konzentration der zu studierenden Moleküle oder Cluster, wird die Pump-Probe-Verzögerungszeit 10 bis 80 mal vorwärts und rückwärts durchgestimmt und über die Meßreihen gemittelt, bei denen jeweils pro Verzögerungszeit die Massenspektren über 100 bis 300 Taktzyklen aufaddiert werden. Auf diese Weise beruhen die Werte der zeitabhängigen Ionensignale auf bis zu 10.000 Mittelungen, was insbesondere bei sehr schwachen Signalen für eine zuverlässige Auswertung unerlässlich ist.

Auf die apparativen Modifikationen, die sich für die Nachweiselektronik im Falle

der Messung von Photoelektronen- Photoionen- Koinzidenz-Spektren ergeben, wird in Unterkapitel 2.2.2.2.4 eingegangen.

2.2.2 Spektroskopische Nachweistechniken

Da einerseits die Teilchendichten und insbesondere die Clusterdichten in Molekularstrahlen relativ gering sind und sich andererseits die Impulsenergie der in dieser Arbeit verwendeten fs-Laserstrahlung sich bei geringen Werten zwischen 100 nJ und 40 μ J bewegt, sind besonders empfindliche Nachweistechniken erforderlich. In der vorliegenden Arbeit kommt die verbreitete Kombination der resonanzverstärkten Multiphotonenionisation [in der Regel (1+1')- oder (1+2')-REMPI (Resonanced Enhanced Multiphoton Ionization)] und der Flugzeitmassenspektroskopie (TOF-MS, Time-Of-Flight-Mass Spectrometry) zum Einsatz. Darüber hinaus können die so gewonnen zeitabhängigen Ionensignale durch entsprechende zeitaufgelöste Photoelektronenspektren ergänzt werden, die häufig entscheidende komplementäre Informationen liefern. Nach den Grundlagen zur TOF-Massenspektroskopie soll die fs-Photoelektron-Photoion-Koinzidenztechnik (fs-PEPICO) vorgestellt werden.

2.2.2.1 Flugzeitmassenspektroskopie (TOF)

Das Grundprinzip eines Flugzeitmassenspektrometers beruht darauf, daß zur Zeit $t = 0$ Ionen der Masse m und der Ladung q , die zuvor in einem begrenzten Volumen erzeugt wurden, durch eine Spannung U beschleunigt werden und dadurch die Geschwindigkeit $v = (2qU / m)^{1/2}$ erhalten. Die Ionen durchlaufen anschließend eine feldfreie Strecke L , ehe sie von einem Detektor (z.B. Ionenmultiplier oder Kanalplattenverstärker) registriert werden. Die Masse eines Ions ergibt sich aus der gemessenen Flugzeit T_m zu

$$m = \frac{2qU}{L^2} \cdot T_m^2 \quad . \quad (2.11)$$

Das Massenaufhebungsvermögen wird u.a. dadurch begrenzt, daß infolge der endlichen Ausdehnung des Ionisationsbereiches die Ionen nicht alle am gleichen Ort, sondern in einem ausgedehnten Gebiet entstehen. Deshalb legen die Ionen verschiedene Wegstrecken bis zum Detektor zurück und durchlaufen dabei unterschiedliche elektrische Potentialdifferenzen, was entsprechende Abweichungen bei den kinetischen Energien und

damit Geschwindigkeiten der Ionen zur Folge hat. Insgesamt führt dies dazu, daß sich die scharfe Flugzeit T_m zu einer zeitlichen Verteilung für die jeweiligen Ionen einer Masse aufweitet. Abhilfe schafft hier die von W. C. Wiley und I. H. McLaren vorgeschlagene *räumliche Fokussierung* mit Hilfe einer Doppelfeldmethode [WM55], die in Abb. 2.17 veranschaulicht ist. Die Beschleunigung der Ionen erfolgt in zwei Stufen, was durch

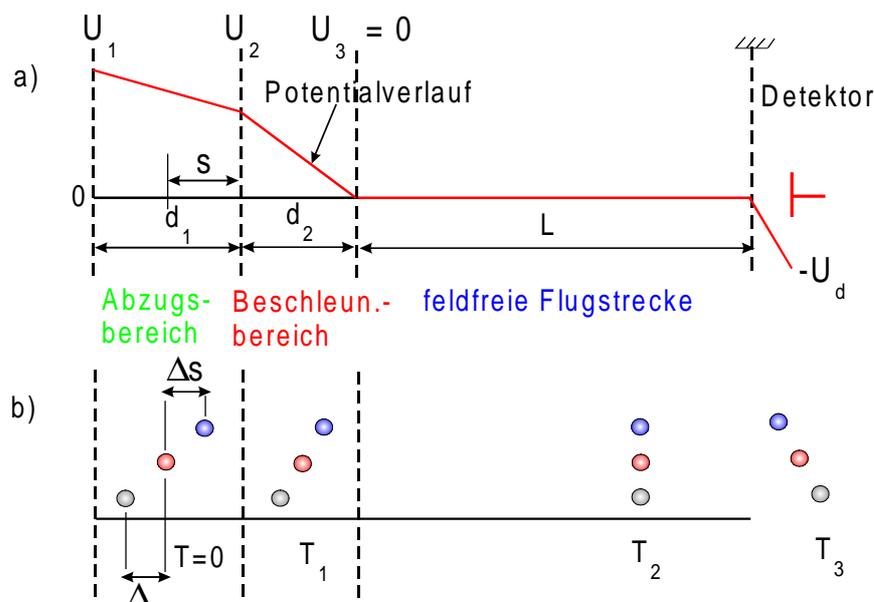


Abbildung 2.17: Prinzipskizze des Flugzeitmassenspektrometers nach Wiley-McLaren mit räumlicher Fokussierung (Doppelfeldmethode). (a) Netzblendenanordnung (b) Weg-Zeit-Verhalten von Ionen gleicher Masse, die an verschiedenen Orten erzeugt wurden.

insgesamt drei Netzblenden in den Abständen d_1 und d_2 erreicht wird. Durch das Anlegen der Potentiale U_1 , U_2 und U_3 werden das homogene elektrische Feld E_1 entlang der Strecke d_1 sowie E_2 entlang d_2 erzeugt (s. Abb. 2.17 a). Entsteht ein Ion am Ort s , so erhält man seine Flugzeit T_1 bis zur Blende 2 aus der Bewegungsgleichung

$$s = \frac{1}{2} \frac{q \cdot E_1}{m} T_1^2 \Rightarrow T_1 = \sqrt{\frac{2ms}{q \cdot E_1}} .$$

Es erreicht die zweite Blende mit der Geschwindigkeit

$$v_1 = v(s) = \frac{q \cdot E_1}{m} T_1 .$$

Nach Durchlaufen der zweiten Strecke d_2 gilt dann:

$$\begin{aligned} v_2 &= v_1 + \frac{q \cdot E_2}{m} T_2 \\ d_2 &= v_1 T_2 + \frac{1}{2} \frac{q \cdot E_2}{m} T_2^2 . \end{aligned}$$

Die Driftzeit durch die feldfreie Strecke L beträgt $T_3 = L/v_2$. Die Gesamtflugzeit $T = T_1 + T_2 + T_3$ soll unabhängig vom Entstehungsort s der Ionen sein, was sich durch geeignete Wahl der beiden Feldstärken E_1 und E_2 bei gegebener Driftlänge L erreichen läßt. Anschaulich kann man dies anhand von Abb. 2.17 (b) verdeutlichen, in der das Weg-Zeit-Verhalten für drei Ionen gleicher Masse gezeigt ist, die von drei unterschiedlichen Orten s , $s - \Delta s$ und $s + \Delta s$ aus zur gleichen Zeit $t = 0$ starten. Zum Zeitpunkt $t = T_2$ befinden sich alle Ionen in derselben, zur Spektrometerachse senkrechten Ebene und könnten bei passender Driftlänge L zeitgleich detektiert werden. Mathematisch drückt sich die Unabhängigkeit der Gesamtflugzeit T vom Entstehungsort s durch das Verschwinden der entsprechenden Ableitung ($dT/ds = 0$) aus, woraus sich die Bedingung

$$L = d_1 \cdot k^{3/2} \left(1 - \frac{d_2}{d_1} \frac{1}{k + \sqrt{k}} \right) \quad (2.12)$$

ergibt mit

$$k = 1 + 2 \frac{d_2 E_2}{d_1 E_1} = 1 + 2 \frac{U_2}{U_1} \quad (2.13)$$

Man kann also das Verhältnis der Spannungen U_1 und U_2 so einstellen, daß bei gegebener Driftstrecke L die Flugzeit für alle Ionen einer Masse unabhängig vom Bildungsort innerhalb des Ionisierungsvolumens ist. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Flugzeitmassenspektrometern wird das Verhältnis U_2/U_1 bei einer Gesamtspannung $U_1 + U_2$ von 1000 V auf etwa 5:1 eingestellt, da die Länge der Flugstrecke $L = 95$ cm beträgt. Zum gepulsten Anlegen der Spannungen an die Netzblenden wird ein schneller Hochspannungsschalter (Behlke, Schaltzeit $1\mu s$) auf Transistorbasis verwendet, der mit dem Düsenventil und den Laserimpulsen, wie oben beschrieben, in festem Zeitverhältnis stehen muß.

Die durch die *Wiley-McLaren-Anordnung* stark verbesserte räumliche Auflösung des linearen TOF-MS wird durch die begrenzte Energieauflösung beschränkt, die aus der anfänglichen Verteilung der kinetischen Energien im Molekularstrahl und der verbleibenden Winkeldivergenz trotz Überschallexpansion und Verwendung eines Skimmers resultiert. Moleküle auf der Strahlachse mit der Geschwindigkeit $u-v$ müssen im Vergleich zu denjenigen mit der Geschwindigkeit $u+v$ in dem mit der mittleren Strömungsgeschwindigkeit u bewegten Bezugssystem durch das elektrische Feld erst abgebremst und dann beschleunigt werden. Den Startpunkt der letzteren Moleküle

erreichen sie nach der doppelten Umkehrzeit $2T_U = 2\frac{mv}{qE_1}$. Die Auflösungsgrenze des Flugzeitmassenspektrometers wird überschritten, wenn $2T_U$ so groß wie der zeitliche Abstand der Peaks zweier benachbarter Massen ist. Weitere Faktoren, die gegebenenfalls das Auflösungsvermögen limitieren, sind die Anstiegszeit des Ionendetektors, die Steilheit der Anstiegsflanke des Hochspannungsabzugsimpulses sowie die Zeitdauer des Ionisationsimpulses (Laser, Elektronenstrahl).

Die beiden in dieser Arbeit eingesetzten Flugzeitmassenspektrometer besitzen ein Massenauflösungsvermögen von etwa $m/\Delta m = 300$. Der Ionendetektor besteht aus einem Paar Mikrokanalplatten (MCP), die mit einer Spannung von (1.6...2.2) eV betrieben werden. Ein Nachbeschleunigungsfeld [(1...2) kV] vor den Mikrokanalplatten kann für den effektiveren Nachweis größerer Cluster angelegt werden. Durch Kompensationsspannungen an Kondensatorplattenpaaren hinter der Ionenbeschleunigung wird nur der Strahl der ionisierten Spezies auf den Detektor gelenkt.

2.2.2.2 Photoelektron-Photoion-Koinzidenztechnik (fs-PEPICO)

Vorbemerkungen. In der Regel spiegelt die Abhängigkeit der Ionensignale von der Verzögerungszeit τ zwischen den Pump- und den Probelaserimpulsen die Dynamik der in den Molekülen oder Clustern angeregten Zustände wider. Sie gibt jedoch keine Auskunft über die innere Energie nach dem Ionisationsprozeß, weil die Überschussenergie $E_{exc} = h\nu_1 + h\nu_2 - \text{IP}$ (über dem Ionisationspotential IP) auf die innere Energie E_{ion} der Ionen und die kinetische Energie E_{el} der freigesetzten Elektronen aufgeteilt wird. Die Franck-Condon-Faktoren zwischen den anfänglich angeregten neutralen molekularen Zuständen und den finalen Rotations-Vibrations-Zuständen der Molekül- oder Clusterionen bestimmen E_{ion} (und infolgedessen auch E_{el}). Daher können sich beide Energien während der zeitlichen Entwicklung des angeregten Zustandes ändern und die experimentelle Bestimmung der Photoelektronenenergien in Abhängigkeit von τ liefert die Information über die innere Energie der Ionen:

$$E_{ion}(\tau) = h\nu_1 + h\nu_2 - \text{IP} - E_{el}(\tau).$$

Wenn zusätzlich die Franck-Condon-Faktoren bekannt sind, kann man - und das ist das vorrangige Ziel dieser Studien - auf die innere Energie sowie ihre zeitliche Entwicklung in den primär angeregten Zuständen der neutralen Moleküle oder Cluster rückschließen.

Vor wenigen Jahren ist erstmals femtosekunden-zeitaufgelöste Pump-Probe-Photoelektronenspektroskopie (fs-PES) von D. R. Cyr und C. C. Hayden [CH96] anhand der Untersuchung der internen Konversion in 1, 3, 5-Hexatrien mit 200 fs-Laserimpulsen demonstriert worden. Zuvor war M. R. Dobber et al. [DBL95] die Photoelektronenspektroskopie von Ammoniakmolekülen mit $(2+1')$ -REMPI auf der Pikosekundenzeitskala gelungen. Fs-Photoelektronenspektroskopie wird inzwischen auch in den Gruppen von A. Stolow für größere organische Moleküle (z.B. [BZS99]) und von D. M. Neumark für negativ geladene Moleküle und Cluster eingesetzt (z.B. [GZN97]). Photoelektronen-2D-Imaging, durch H. Helm et al. [HBD93] eingeführt, wurde kürzlich durch T. Suzuki und seine Mitarbeiter [WKS99] mit Femtosekunden-Laserimpulsen durchgeführt. In den Experimenten der genannten Gruppen war bei den Pump-Probe-Messungen die Zuordnung der detektierten Photoelektronen zu den zugehörigen Photoionen eindeutig, da sie lediglich von einer einzigen, wohldefinierten atomaren oder molekularen Spezies herrührten.

Im Gegensatz hierzu begegnet man beim Studium der Photoionisation von Clustern einer Verteilung verschiedener Clustergrößen im Molekularstrahl. Darüber hinaus können die angeregten bzw. ionisierten Cluster häufig fragmentieren, so daß die beobachteten Elektronen und Ionen aus einer Vielzahl unterschiedlicher Prozesse hervorgehen können. Selbst bei der Photodissoziation eines einfachen Moleküls ist die Korrelation der Elektronen und Ionen nicht eindeutig, wenn Elternmolekül und Fragmente gleichzeitig nachgewiesen werden. Um zeitaufgelöste Informationen über die der Molekuldynamik zugrundeliegende Energetik zu erhalten, erfordern solche Experimente die simultane Detektion der Ionen und der zugehörigen Photoelektronen sowie eine damit einhergehende Analyse der kinetischen Elektronenenergie. Hierzu muß eine Koinzidenzmethode benutzt werden. Diesem Erfordernis Rechnung tragend, wurde die inzwischen etablierte *Photoelektron-Photoion-Koinzidenztechnik (PEPICO)* zum Studium von Einphotonenionisationsprozessen, z.B. durch Synchrotronstrahlung, entwickelt. Sie gestattet die Bestimmung einzelner Clusterionisationspotentiale, wie für eine Fülle von Systemen wie z.B. $(\text{NH}_3)_n$ durch I. V. Hertel und Mitarbeiter [KHW88] oder Xe_n durch die Gruppe von A. Ding [CGH86] gezeigt wurde, sowie die Einsicht in ionische Reaktionskanäle [DDJ95]. Auf diese Weise kann man jedoch keine Information über die Dynamik in den angeregten Zuständen erhalten.

Im Gegensatz dazu wird bei der Zweiphotonen-Pump-Probe-Ionisation, die zur

Aufklärung der dynamischen Vorgänge herangezogen wird, über alle kinetischen Energien der Photoelektronen gemittelt. Die zeitaufgelöste, resonanzverstärkte Multiphotonen-Ionisation (REMPI) mit gepulsten Lasern führt typischerweise zu vielen Ionisationsereignissen pro Laserimpuls und Koinzidenzexperimente sind unter diesen Bedingungen nicht möglich. Nur wenn die Anzahl der bei jedem Laserschuss erzeugten Ionenpaare deutlich kleiner als eins ist, gestattet ein Koinzidenzexperiment die eindeutige Korrelation der Elektronen und Ionen.

W. Radloff und V. Stert haben erstmalig die fs-Pump-Probe-Technik mit dem Koinzidenznachweis für die Photoelektronen und die Photoionen kombiniert [RSF97, SRF, SRS99] und seither bei zahlreichen Studien der Dynamik molekularer Systeme eingesetzt, die zum größten Teil Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind. Im folgenden wird die neue und für diese Arbeit grundlegende, experimentelle Methode detailliert beschrieben. Inzwischen haben R. E. Continetti und C. C. Hayden mit ihren Gruppen die fs-PEPICO-Technik um die räumliche Dimension erweitert [DLC99], so daß nun auch fs-zeit- und orts aufgelöste 'Imaging'-Studien mit Koinzidenznachweis möglich sind.

Flugzeitmassenspektrometer. In Abb. 2.18 ist der Prinzipaufbau zu den fs-Koinzidenzexperimenten gezeigt. Er unterscheidet sich von der Versuchsanordnung bei den Messungen der zeitabhängigen Ionensignale im wesentlichen dadurch, daß abgesehen von einer anderen Signalausleseelektronik (s.unten) ein zweites 'Flugzeitspektrometer' senkrecht zu demjenigen für die Ionen und auch senkrecht zu der durch die eingestrahlten Laserimpulse definierten Achse installiert ist. Das bei den fs-PEPICO-Messungen für die Ionen benutzte Flugzeitmassenspektrometer (TOF) ist ein modifiziertes Spektrometer des oben diskutierten Wiley-McLaren-Typs. In dem Doppelfeld-Ionenbeschleunigungssystem sind in diesem Fall die Abzugs- (Länge d_1) und die Beschleunigungsregion (Länge d_2) durch einen weiteren feldfreien Bereich der Länge l separiert, in den das magnetische System des Elektronenspektrometers eingefügt ist (s. Abb. 2.19). Aufgrund dieser Variation ist die räumliche Fokussierungsbedingung im Vergleich zum Standard-Aufbau (s. Gl. 2.12 und 2.13) leicht modifiziert:

$$L = 2d_1 \cdot k^{3/2} \left(1 - \frac{d_2}{d_1} \frac{1}{k + \sqrt{k}} - \frac{l}{2d_1\sqrt{k}} \right) \quad \text{mit} \quad (2.14)$$

$$k = 1 + \frac{d_2}{d_1} \frac{E_2}{E_1} = 1 + \frac{U_2}{U_1}, \quad (2.15)$$

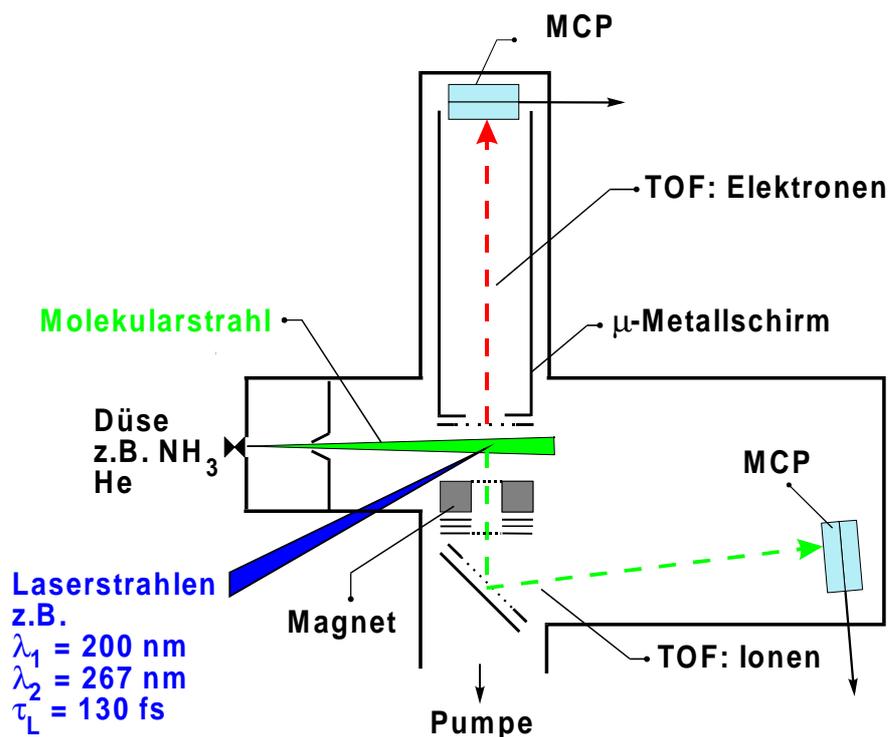


Abbildung 2.18: Schema des experimentellen Aufbaus, der bei den Photoelektron-Photoion-Koinzidenzexperimenten eingesetzt wird. Neben das Flugzeitmassenspektrometer für den Ionennachweis tritt ein Spektrometer vom Typ einer magnetischen Flasche für die Elektronen.

wobei L die Länge der Driftstrecke ist (ungefähr 1 m) und E_1 bzw. E_2 die Feldstärken in den Bereichen bezeichnen, in denen die Elektronen und die Ionen jeweils beschleunigt werden (Abb. 2.19). Die räumliche Fokussierungsbedingung kann auch bei dieser leicht abgeänderten Konfiguration durch Verändern des Verhältnisses E_2/E_1 erfüllt werden. In der Anordnung dieser Arbeit wird $d_1 = 0.5 \text{ cm}$, $l = 1 \text{ cm}$ und $d_2 = 2.5 \text{ cm}$ benutzt. Bei Verwendung von 1000 V für die gesamte Beschleunigungsregion betragen die Feldstärken in den beiden einzelnen Beschleunigungsbereichen $E_1 = 370 \text{ V/cm}$ und $E_2 = 70 \text{ V/cm}$. Die beschleunigten Ionen werden durch einen Ionenspiegel reflektiert und auf den MCP-Detektor gelenkt. Vor dem Detektor kann man die Ionen zusätzlich mit einer Spannung von 5 keV beschleunigen. Die Divergenz des Ionenstrahls, die durch das inhomogene Magnetfeld in der Ionisationszone bedingt ist, wird durch eine Ionenlinse korrigiert. Die im Ionenbeschleunigungsbereich und beim Nachweissystem verwendeten Netze weisen eine hohe Transmission von ungefähr (96...98)% auf.

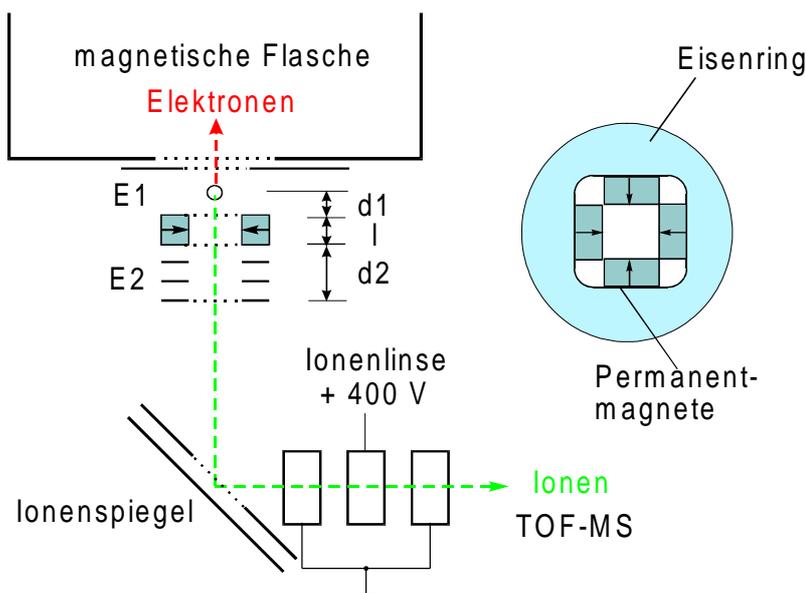


Abbildung 2.19: Details des Ionen- und Elektronenbeschleunigungssystems sowie des Führungssystems zusammen mit einem Schema der Permanentmagnetanordnung (schattierte Bereiche rechts).

Elektronenspektrometer. Das TOF-Elektronenspektrometer dieser Arbeit ist ein Spektrometer vom Typ einer 'magnetischen Flasche', wie sie von P. Kruit und F. H. Read erstmalig eingesetzt wurde [KR83]. Das starke, inhomogene Magnetfeld in der Ionisationszone wird durch vier Permanentmagnete hervorgerufen, die auf einem Eisenring befestigt sind (Abb. 2.19 rechts). Alle Magnete sind radial magnetisiert. Die so im Ionisationsbereich erzeugte Feldstärke beträgt etwa 1700 Gauß. In einem Abstand von 10 mm fällt es auf 100 Gauß ab. Ein gleichförmiges, schwaches Feld von circa 3 Gauß in der Driftröhre (mit einer Länge von 0.6 m) wird von einer stromdurchflossenen Spule geliefert und dient als Führungsfeld, um dessen zur Spulenachse parallele Feldlinien sich die Elektronen auf Schraubenbahnen in Richtung des oberen Röhrenendes bzw. des Detektors bewegen. Dieser Teil des Spektrometers wird von einer μ -Metallummantelung abgeschirmt, um Verzerrungen bzw. Störungen durch das Erdmagnetfeld, durch elektromagnetische Impulse etc. entgegenzuwirken. Vor dem MCP-Detektor werden die Elektronen auf eine Energie von 300 eV nachbeschleunigt.

Im Ionisationsbereich liegt permanent ein schwaches Beschleunigungsfeld (etwa 1 V/cm) an. Auf diese Weise erhalten selbst die sehr langsamen Elektronen eine endliche

Anfangsgeschwindigkeit, so daß man Verluste durch Kontaktpotentiale verschiedener eingesetzter Materialien vernachlässigen kann. Die durch das schwache Beschleunigungsfeld allen Elektronen zugeführte kinetische Energie muß nach einer Messung bei der Auswertung der Photoelektronenspektren wieder abgezogen werden, um die tatsächlichen Energieverteilungen zu erhalten.

Die Kalibration der Energieskala wurde anhand der wohldefinierten Elektronenenergien vollzogen, welche man zum einen durch Dreiphotonenionisation von Xenon bei $\lambda = 256$ nm erhält, die zu kinetischen Energien von 2.43 eV führt. Zum anderen weisen die bei einer Zweiphotonenionisation von Benzol (IP = 9.24 eV) mit $\lambda_1 = 200$ nm (6.2 eV) und $\lambda_2 = 400$ nm (3.1 eV) freigesetzten Elektronen eine maximale Energie von 60 meV auf. Die Energieauflösung des Elektronenspektrometers hängt von der Größe der nachgewiesenen Energie ab (grob proportional zu $\sqrt{E_{el}}$) und kann mit Hilfe der gemessenen Breite schmaler, z.B. atomarer, Linien ermittelt werden. Für niederenergetische Elektronen beträgt sie etwa 30 meV, während für kinetische Elektronenenergien von 2 bis 3 eV ein Wert von ungefähr 100 meV beobachtet wird.

Datenaufnahme. Die Elektronik, die es gestattet, Koinzidenzen zwischen Photoelektronen und Photoionen nachzuweisen, ist in Abb. 2.20 schematisch skizziert. Das Schlüsselgerät ist ein 'Time-to-Digital'-Konverter (multi-hit TDC, LeCroy, Modell 4208) mit der Fähigkeit, Mehrfachereignisse in zwei separaten Kanälen zu registrieren. Der Ionisationslaserimpuls triggert den TDC. Das Abzugsfeld E_1 im Flugzeitmassenspektrometer wird mit einer kleinen, aber konstanten Verzögerung (300 ns) eingeschaltet, die es den Elektronen ermöglicht, die Abzugszone unbeeinflusst zu verlassen. Die Photoionen und -elektronen werden durch Mikrokanalplatten detektiert. Die resultierenden Signale werden durch zwei Vorverstärker/Diskriminatoren (NOVELEC AD100B) verstärkt und diskriminiert. Die so generierten NIM-Impulse leitet man dann in die beiden Eingangskanäle des TDC. Bis zu vier Ereignisse können mit dem TDC registriert werden. Jedes Ereignis entspricht der Flugzeit eines Ions oder Elektrons in dem entsprechenden Spektrometer. Nach einer Verzögerung von mehreren 100 μ s in bezug auf den Startimpuls (der mit Hilfe einer Diode durch das in die Apparatur eingekoppelte Laserlicht ausgelöst wird, so daß die Synchronisation mit dem molekularen Ionisationsereignis ermöglicht wird) transferiert man den kompletten Datensatz zu einem Laborrechner. Der TDC wird zugleich für den nächsten Meßzyklus wieder zurückgesetzt, der durch

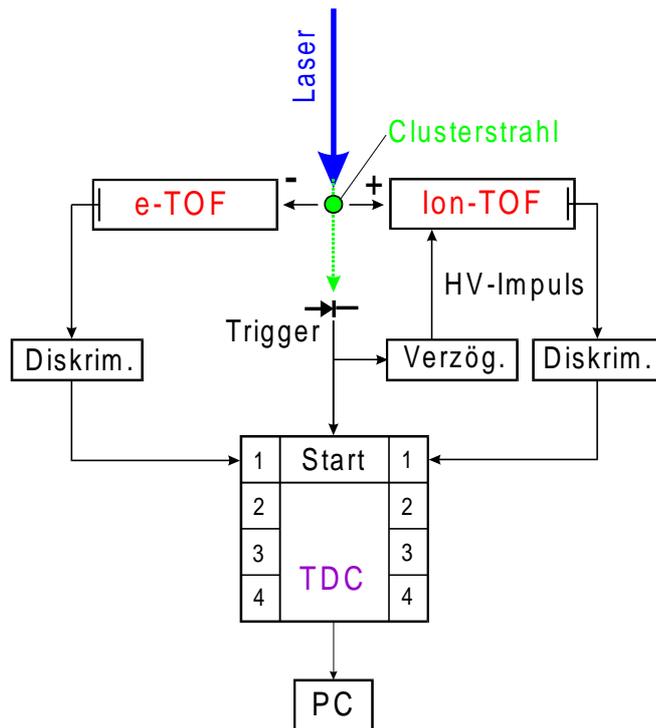


Abbildung 2.20: Blockdiagramm der für die Detektion der Photoelektron-Photoion-Koinzidenzen verwendeten Elektronik. Das Schlüsselgerät ist ein 'Multi-hit-time-to-digital'-Konverter. Für Details s. Text.

den folgenden Laserimpuls initiiert wird.

Die Rohdaten analysiert und speichert ein Datenerfassungsprogramm auf dem Rechner. Ein *relevantes Koinzidenzereignis* charakterisiert man dadurch, daß innerhalb eines angemessenen Zeitintervalls, das im wesentlichen durch die maximale Flugzeit aller erwarteten Ionen bestimmt ist, *genau ein Impuls im Elektronenkanal* und *genau einer im Ionenkanal* detektiert wird. Alle anderen Ereignisse werden nicht als Koinzidenzen eingestuft. Die Koinzidenzereignisse werden in einem zweidimensionalen Feld abgespeichert, das sie in Relation zu der Elektronen- und Ionenflugzeit setzt. Ein Beispiel ist in Abb. 2.21 für Ammoniakcluster wiedergegeben, die mit Pumpimpulsen der Wellenlänge 200 nm angeregt und mit 400 nm-Probeimpulsen ionisiert wurden. Zusätzlich werden alle Ereignisse, die im Elektronen- und Ionenkanal gezählt wurden, einschließlich derer, zu denen kein oder mehr als ein Ereignis im jeweils anderen Detektionskanal gehört, in zwei weiteren eindimensionalen Feldern gespeichert, welche jeweils die Gesamtmassen- und Gesamtelektronenspektren beinhalten.

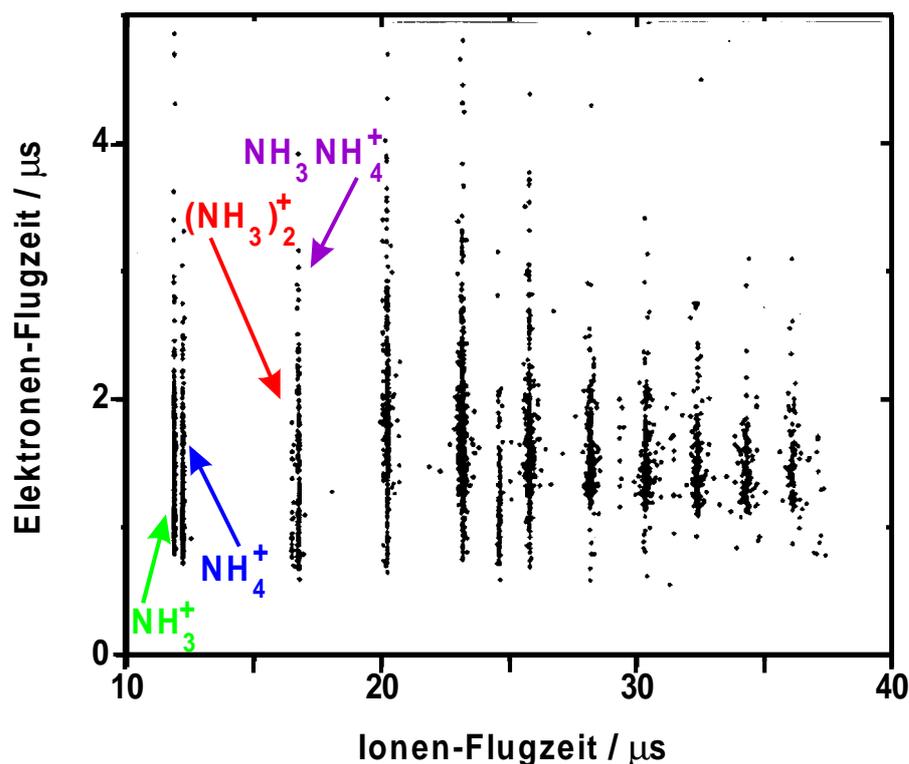


Abbildung 2.21: Koinzidenzrohdaten als Funktion der Elektronen- und Ionenflugzeit für Ammoniakcluster, die mit 200 nm angeregt und mit 400 nm ionisiert wurden. Jeder Punkt entspricht einem einzelnen Koinzidenzereignis. Man kann deutlich verschiedene Massen (vertikale Linien) mit ihren individuellen, unterschiedlichen Elektronenspektren identifizieren.

Optimierung der Koinzidenzraten. Um vorzugsweise wahre Koinzidenzen nachzuweisen, ist es notwendig, die Signallrate sehr niedrig zu halten (z.B. durch die Verringerung der Laserimpulsenergie), so daß die mittlere Anzahl \bar{n} der pro Laserimpuls erzeugten Elektron-Ion-Paare klein ist, $\bar{n} \ll 1$. Diese Aussage soll nun quantitativ gefaßt werden. Dazu nimmt man an, daß alle nachgewiesenen Elektronen und Ionen aus Photoionisationsprozessen stammen, im Verlauf derer ein Elektron und ein Ion (möglicherweise ein Fragment) gebildet werden. Beide Spezies erleiden auf ihrem Weg zur Detektion Verluste, z.B. an den die Felder definierenden Netzen, durch Kollisionen mit dem Restgas und wegen der begrenzten Nachweiseffizienz für die Multikanalplattendetektoren. Die Anzahl der nachgewiesenen Ionen und Elektronen beträgt

$$w_i = \xi_i \bar{n} \text{ und} \quad (2.16)$$

$$w_e = \xi_e \bar{n} \quad (2.17)$$

mit ξ_i und $\xi_e < 1$, womit den jeweils beschränkten Nachweiswahrscheinlichkeiten für die Ionen und Elektronen Rechnung getragen wird.

Bei stabilen experimentellen Bedingungen, z.B. konstanten Clusterkonzentration und Laserimpulsenergien, kann man die Anzahl n der pro Impuls produzierten Elektron-Ion-Paare durch eine Poissonverteilung beschreiben, mit der Wahrscheinlichkeit p_n , n Paare nach einem Laserimpuls zu beobachten:

$$p_n = \frac{\bar{n}^n}{n!} e^{-\bar{n}}.$$

Der experimentelle Nachweis dieses zu erwartenden statistischen Zusammenhangs ist in Abb. 2.22 dargestellt, bei der die Häufigkeit von Ionisationsereignissen in Abhängigkeit von der Anzahl der pro Laserimpuls nachgewiesenen Elektronen für zwei verschiedene mittlere Anzahlen \bar{n} aufgetragen ist. Wenn n Elektronen (Ionen) durch einen Laser-

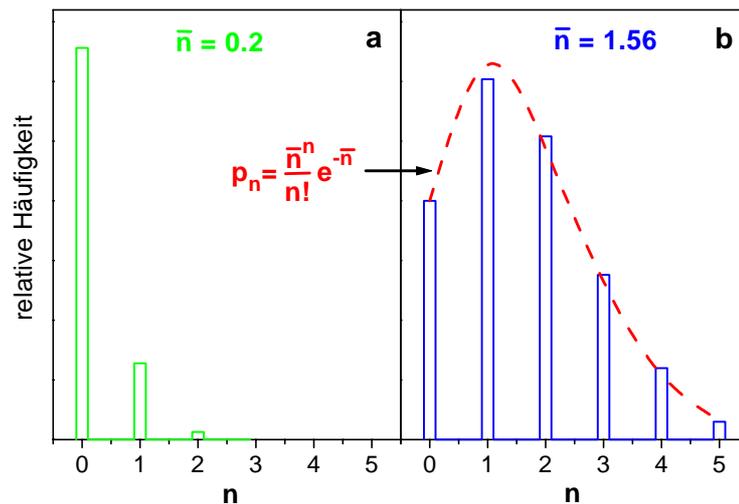


Abbildung 2.22: Experimentell bestimmte Poisson-Häufigkeitsverteilung von Ionisationsereignissen in Abhängigkeit von der Anzahl der pro Laserimpuls nachgewiesenen Elektronen für zwei verschiedene mittlere Anzahlen $\bar{n} = 0.2$ (a) und $\bar{n} = 1.56$ (b). Die Mittelung erfolgte über 250 Laserimpulse. Die gestrichelte Linie in (b) wurde durch Einsetzen von $\bar{n} = 1.56$ in die entsprechende Formel berechnet.

impuls erzeugt werden, ist die Wahrscheinlichkeit, k von ihnen nachzuweisen, gegeben durch die Binomialverteilung

$$p_{e(i)}(n, k) = \binom{n}{k} \xi_{e(i)} (1 - \xi_{e(i)})^{n-k}.$$

Die Wahrscheinlichkeit w_{11} , genau ein Elektron und ein Ion simultan zu detektieren, ergibt sich aus der Summation der Produkte $p_e(n,1) \cdot p_i(n,1) \cdot p(n)$ über alle n :

$$w_{11} = \xi_i \xi_e \bar{n} [1 + \bar{n}(1 - \xi_e)(1 - \xi_i)] \cdot \exp \{-\bar{n} + \bar{n}(1 - \xi_e)(1 - \xi_i)\}. \quad (2.18)$$

Dies ist die Gesamtanzahl von pro Laserschuß registrierten Koinzidenzen, die die wahren (welche jeweils von einem Elektron-Ion-Paar desselben Ereignisses herrühren) wie auch die falschen (Ionen und Elektronen entstammen jeweils unterschiedlichen Ereignissen) Koinzidenzen umfaßt. Im Gegensatz dazu beträgt die Wahrscheinlichkeit, aus n Paaren, die während eines Laserimpulses entstehen, ein Elektron und ein Ion zu detektieren, die zu demselben Paar gehören, $1/n$. In diesem Fall werden deshalb $p_e(n,1) \cdot p_i(n,1) \cdot p(n)/n$ wahre Ereignisse nachgewiesen. Nach der Summation über alle n erhält man schließlich die durchschnittliche Anzahl *wahrer Koinzidenzen* pro Impuls:

$$w_{11}^{(w)} = \xi_i \xi_e \bar{n} \cdot \exp \{-\bar{n} + \bar{n}(1 - \xi_e)(1 - \xi_i)\}. \quad (2.19)$$

Als Funktion der durchschnittlichen Anzahl von Ionisationsereignissen pro Impuls \bar{n} (erzeugte Elektron-Ion-Paare) erreicht die Zahl der wahren Koinzidenzen ein Maximum

$$w_{11}^{\max} = \xi_i \xi_e e^{-1} [1 - (1 - \xi_e)(1 - \xi_i)]^{-1} \quad (2.20)$$

für $\bar{n}_{\max} = [1 - (1 - \xi_e)(1 - \xi_i)]^{-1}$.

Auf der anderen Seite ist die durchschnittliche Anzahl *falscher* (unkorrelierter) *Koinzidenzen* pro Laserschuß - durch die gleichzeitige Registrierung eines Elektrons mit einem beliebigen, jedoch nicht dem korrespondierenden Ion bedingt - durch Subtraktion der Gleichung 2.19 von Gleichung 2.18 gegeben:

$$w_{11}^{(f)} = \xi_i \xi_e \bar{n}^2 (1 - \xi_e)(1 - \xi_i) \cdot \exp \{-\bar{n} + \bar{n}(1 - \xi_e)(1 - \xi_i)\}. \quad (2.21)$$

Offensichtlich werden keine falschen Koinzidenzen aufgezeichnet ($w_{11}^{(f)} = 0$), wenn mindestens eine der Detektionswahrscheinlichkeiten 100% beträgt (Es sei an dieser Stelle daran erinnert, s. oben, daß nur solche Ereignisse als Koinzidenzen registriert werden, bei denen exakt ein Ion und ein Elektron detektiert werden, und daß alle Daten, die mit mehr als einem Eintrag in mindestens einem der Kanäle verbunden sind, nicht weiter berücksichtigt werden). Daher kann man eine um so größere durchschnittliche Anzahl \bar{n}

von erzeugten Elektron-Ion-Paaren tolerieren, je höher die Nachweiswahrscheinlichkeiten ξ_e und ξ_i sind, um sicherzustellen, daß der Anteil unkorrelierter Koinzidenzen eine konstante, akzeptable Größenordnung nicht überschreitet.

Experimentell kann man die Gesamtanzahl von Ionen w_i (Gl. 2.16), Elektronen w_e (Gl. 2.17) und Koinzidenzen w_{11} pro Laserimpuls bestimmen. Aus diesem Grund lassen sich unter Verwendung dieser drei Gleichungen die experimentellen Parameter ξ_e , ξ_i und \bar{n} ableiten. Die Abhängigkeit der gesamten (w_{11}), wahren ($w_{11}^{(w)}$) und falschen ($w_{11}^{(f)}$) Koinzidenzraten von der durchschnittlichen Anzahl von Ereignissen (\bar{n}) pro Laserimpuls ist gemäß den Gleichungen (2.18-2.21) in Abb. 2.23 aufgetragen. Hier wurden jeweils typische Werte für die Ionen- und Elektronennachweiseffizienzen eingesetzt, $\xi_i = 0.4$ und $\xi_e = 0.45$.

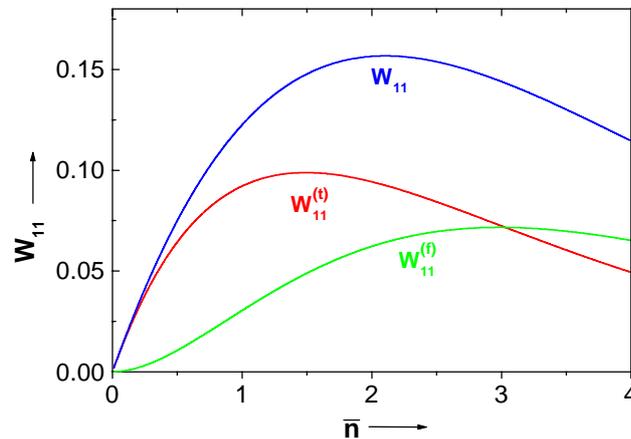


Abbildung 2.23: Wahre ($w_{11}^{(w)}$), falsche ($w_{11}^{(f)}$) und gesamte ($w_{11} = w_{11}^{(w)} + w_{11}^{(f)}$) Koinzidenzrate pro Laserimpuls als Funktion der durchschnittlichen Anzahl der pro Laserschuss erzeugten Ion-Elektron-Paare (\bar{n}). Die jeweilige Nachweiseffizienz für Ionen und Elektronen beträgt $\xi_i = 0.4$ und $\xi_e = 0.45$.

Die Rate der wahren Koinzidenzen hat ihr Maximum bei $\bar{n} = 1.5$. An dieser Stelle ist die Rate der falschen Koinzidenzen jedoch relativ groß und beträgt etwa ein Drittel der gesamten Koinzidenzrate. Das Verhältnis $w_{11}^{(w)} / (w_{11}^{(w)} + w_{11}^{(f)})$ hat seinen größten Wert bei kleinen Zahlen \bar{n} . Der Beitrag unkorrelierter Koinzidenzen zum Elektronenspektrum der interessierenden Masse ließe sich dadurch näherungsweise eliminieren, daß man einen entsprechenden Bruchteil des Gesamtelektronenspektrums abzieht. Dies setzt ein völlig statistisches Auftreten falscher Koinzidenzen voraus, d.h. die Energieverteilung

der unkorrelierten Koinzidenzen ist mit der Energieverteilung des Gesamtelektronensignals identisch, welches man aus der Summation über alle registrierten Elektronen für das gesamte Massenspektrum erhält. Um mit einer solchen Nährungsprozedur verbundene Fehler zu minimieren, werden in den Experimenten die Signalaraten bewußt unter $\bar{n} = 0.3$ für die mittlere Anzahl von Elektron-Ion-Paaren gehalten, die während des Ionisationsprozesses erzeugt werden. Den Gleichungen (2.18-2.21) entsprechend führt dies zu Gesamtkoinzidenzraten, die kleiner als 0.05 pro Impuls sind, wozu falsche Koinzidenzen mit einem Anteil von weniger als 1/10 beitragen. Aufgrund dessen ist eine Korrektur der experimentellen Ergebnisse, wie sie oben erklärt wurde, unter den in dieser Arbeit gewählten Bedingungen in der Regel nicht nötig.

Die Voraussetzung einer genügend kleinen Signalarate erreicht man im Experiment dadurch, daß die Fluenz der Laser so stark herabgesetzt wird, daß sich Ionisationsraten von unter 1 pro Impuls ergeben. Typische Werte (die von den Konzentrationen der jeweiligen Moleküle oder Cluster im Molekularstrahl und den zugehörigen Ionisationswahrscheinlichkeiten abhängen), z.B. für Ammoniakcluster, sind $5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ für den Pumpstrahl bei 200 nm und $40 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ oder $500 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ für den Probestrahl bei 267 nm bzw. 400 nm. Wenn das detektierte Gesamtionensignal jedoch sinkt, beispielsweise bei größeren Verzögerungszeiten zwischen dem Pump- und dem Probestrahl, kann man zur Verkürzung der Meßdauer die Laserimpulsenergien soweit erhöhen, bis wieder eine Koinzidenzrate von 0.05 pro Laserschuß erreicht ist. Im allgemeinen ist bei einer Laserimpulsfolgefrequenz von 1kHz eine Akquisitionszeit von einer Stunde nötig, um etwa $2 \cdot 10^5$ Koinzidenzen zu akkumulieren, die sich jedoch auf alle ionisierten Spezies verteilen bzw. bei Clusterexperimenten häufig insbesondere auf das Monomer konzentrieren. Dies unterstreicht, daß der Einsatz von fs-Lasern und gepulsten Düsen mit kHz-Repetitionsraten für diese neue spektroskopische Technik unerlässlich sind, um die Meßdauern in einem realistischen Rahmen zu halten.

2.3 Datenauswertung im Rahmen des Modells mit optischen Blochgleichungen

In dieser Arbeit wird die Dynamik angeregter Zustände von Molekülen und molekularen Komplexen in erster Linie mit Hilfe von zeitabhängigen Ionensignalen studiert.