

### 3 Experimenteller Aufbau

Im Folgenden wird die verwendete Apparatur näher beschrieben. Dabei wird in den Kapiteln 3.1 und 3.2 die Clusterherstellung, die Probenzuführung und der vakuumtechnische Aufbau und in Kapitel 3.3 das zur Anregung der molekularen Aggregate benötigte Lasersystem erläutert. Im Anschluss daran (Kapitel 3.4) werden der Aufbau des Spektrometers zur Messung der Kationen und der Detektor detailliert dargestellt. Zum Abschluss wird auf die Steuerung und den Ablauf der Versuche eingegangen. Abbildung 3-1 zeigt den schematischen Aufbau der gesamten Apparatur, die für die 1C-R2PI-Spektren verwendet wurde.

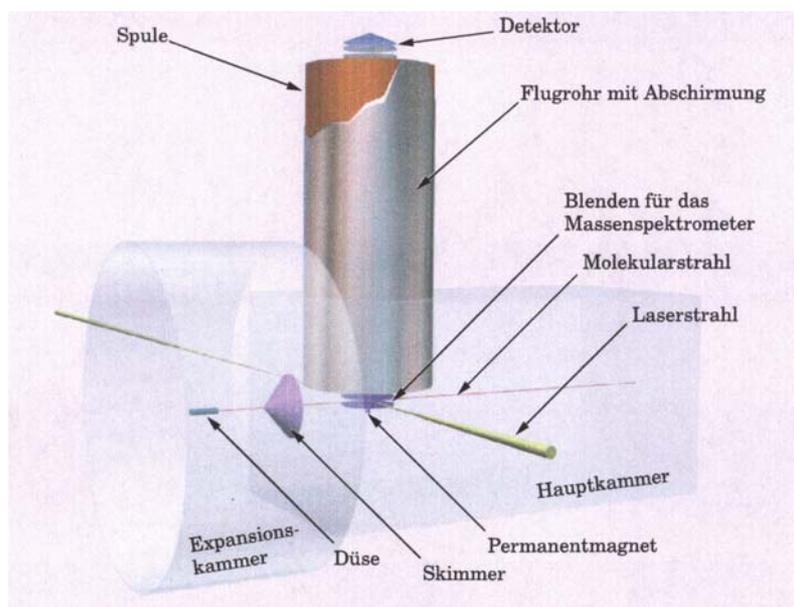


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus. Die Abbildung wurde aus <sup>68</sup> entnommen.

Die Apparatur wurde im Rahmen einer Doktorarbeit aufgebaut. Hier sollen deswegen nur kurz die wesentlichen Bestandteile beschrieben werden; für detaillierte Informationen möge der Leser bitte in <sup>68</sup> nachschlagen.

Ein Molekularstrahl, der eine Mischung von Clustern enthält, schneidet einen senkrecht zu diesem Strahl verlaufenden Laserstrahl. Im Schnittpunkt erfolgt die Ionisation der Cluster. Durch resonante Anregung können massenselektierte Cluster ausgewählt werden. Die erzeugten Kationen werden im Flugzeitmassenspektrometer nachgewiesen, welches senkrecht auf der vom Laserstrahl und Molekularstrahl gegebenen Ebene steht. Für die Photoelektronenspektroskopie werden entsprechend die erzeugten Elektronen detektiert. Die Signale werden mit Hilfe eines Photomultiplier vom MCP-Typ (multichannel plate) registriert und im Computer gespeichert und ausgewertet.

Die Apparatur ist so konstruiert, dass sie ohne Umbau sowohl für die REMPI-Spektroskopie als auch für die Photoelektronenspektroskopie verwendet werden kann. So ist man in der Lage, nach Bestimmung der resonanten Zwischenzustände durch REMPI-Spektren Photoelektronenspektren von gezielten einzelnen resonanten Zwischenzuständen aufzunehmen.

### 3.1 Erzeugung von Clustern

Die Clusterbildung erfolgt durch adiabatische Expansion des Gasgemisches, indem das Gasgemisch kontinuierlich durch eine Düse von einem hohen Vordruck in ein gutes Vakuum ( $5 \cdot 10^{-4}$  mbar bei 1,0 bar Staudruck) expandiert wird. Für die Bildung, die Größe und die Größenverteilung der Cluster spielt neben den im Kapitel 2.1 aufgeführten Faktoren der Düsendurchmesser, der Skimmerdurchmesser, der Abstand des Skimmers von der Düse, der Druck und das Verhältnis der einzelnen Gasbestandteile im expandierenden Gasgemisch eine Rolle.

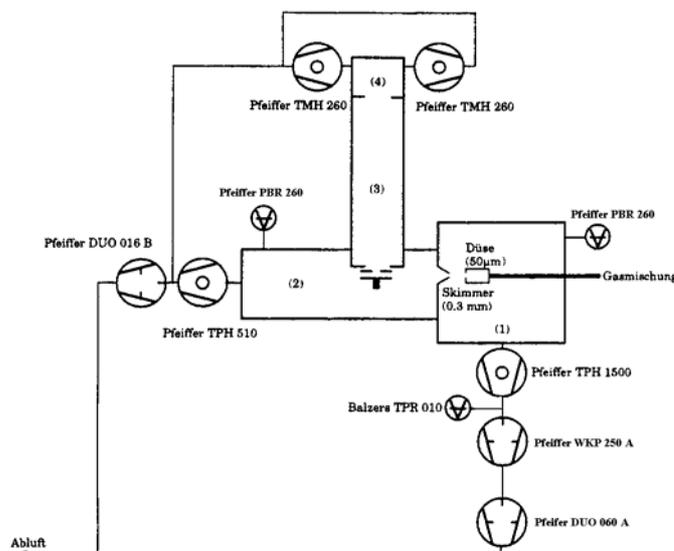
Zur Herstellung der gewünschten Gasmischungen (Anisol,  $\text{NH}_3$ , Ar,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , He) werden die Komponenten in eine evakuierte Mischkammer (Edelstahlzylinder) eingefüllt. Aufgrund des geringen Dampfdrucks ist Anisol stets die erste Komponente. Typische Anisoldrücke liegen zwischen 1,0 und 3,0 mbar. Für heterogene Cluster wird als zweite Komponente entweder Ammoniak, Argon, Kohlenstoffdioxid oder Distickstoffmonoxid mit einem Druck von ca. 600 mbar bis 8,0 bar verwendet (je nach verwendetem Gas). Als seed gas wird schließlich Helium mit konstanten 20 bar zugeführt.

Die so hergestellte Gasmischung wird kontinuierlich über ein regulierbares Reduzierventil und einer Düse (Düsendurchmesser: 50  $\mu\text{m}$ ) ins Vakuum expandiert. Die verwendeten Staudrücke liegen zwischen 0,2 und 1,6 bar (der Druck in der Expansionskammer beträgt bei einem bar Staudruck  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar). Am Ende der Expansionskammer passiert die abgekühlte Gasmischung den Skimmer (Skimmerdurchmesser: 300  $\mu\text{m}$ ). Diese Abschälblende, die eine Trennung von Expansionskammer und Ionisierungskammer darstellt, dient dazu, den inneren ausgerichteten und kalten Bereich des Expansionskegels abzutrennen und zur Ionisierungskammer durchzulassen (siehe auch Kapitel 2.1 und Abbildung 2-1). Der Abstand zwischen Skimmer und Düse liegt zwischen 4 und 10 mm.



## 3.2 Vakuumsystem

Sowohl für die Ionisierungskammer als auch für die Expansionskammer sind hohe Pumpleistungen erforderlich, weil gute Vakuumverhältnisse für die Erzeugung der Cluster unerlässlich sind. Je besser das Vakuum in der Expansionskammer ist, desto kälter ist die Gasmischung und desto weniger Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade bleiben. Um dies zu erreichen sind hohe Pumpleistungen erforderlich. Abbildung 3-2 zeigt schematisch alle verwendeten Vakuumkomponenten und deren Anordnung.



**Abbildung 3-2:** Schematische Anordnung der verwendeten Pumpen <sup>68</sup>

Dabei entspricht:

- (1) Expansionskammer
- (2) Ionisierungskammer
- (3) Flugrohr
- (4) Detektorkammer

Das Vakuum in der Expansionskammer wird mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe (Pfeiffer TPH 1500), die über eine Saugleistung von 1500 l/s verfügt, erzeugt. Als Vorpumpen dienen eine Drehschiebervakuumpumpe (Pfeiffer DUO 060 A) mit einer Saugleistung von 60 m<sup>3</sup>/h und eine Rootspumpe vom Typ Pfeiffer WKP 250 A. Mit diesen Pumpen ergibt sich ein reales Saugvermögen von 1054 l/s und ein Druck in der Expansionskammer von ca.  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar, wenn mit einem Staudruck von 1 bar (bei einem Düsendurchmesser von 50 µm und Skimmerdurchmesser von 300 µm) gemessen wird.

Für die Ionisierungskammer wird eine Pfeiffer TPH 510 als Turbomolekularpumpe mit einer Saugkraft von 500 l/s verwendet. Unter den genannten Messbedingungen ergibt sich ein Vakuum für die Ionisierungskammer von  $1,6 \cdot 10^{-6}$  mbar, ohne Gaseinfall ein Druck von  $2 \cdot 10^{-7}$  mbar.

Das Flugrohr und die Detektorkammer werden jeweils separat mit einer Turbomolekularpumpe vom Typ Pfeiffer TPH 260 evakuiert, die zusammen ein Saugvermögen von 500 l/s besitzen.

Alle drei Turbomolekularpumpen (von der Ionisierungskammer, dem Flugrohr und dem Detektorkammer) besitzen als gemeinsame Vorpumpe eine Drehschiebervakuumpumpe (Pfeiffer DUO 016B) mit einem Saugvermögen von 16 m<sup>3</sup>/h.

Der Druck in der Expansionskammer und in der Ionisierungskammer wird jeweils mit einer Heißkathoden-Messröhre vom Typ Pfeiffer PBR 260 bestimmt, das Vorvakuum mit einer Pirani-Meßröhre (Balzer TPR 010).

### 3.3 Lasersystem

Als Strahlungsquelle zur Anregung der molekularen Aggregate dient ein frequenzverdoppelter gepulster Farbstofflaser, der mit einem Nd:YAG-Laser gepumpt wird. Bei dem Farbstofflaser handelt es sich um einen Scanmate 2EC-400 OG-Laser der Firma Lambda Physics GmbH. Er wird mit einem Nd:YAG-Laser LPY 400 der Firma Lambda Physics GmbH, der im Scanmate-System integriert ist, gepumpt.

Da mit der fundamentalen Wellenlänge des Nd:YAG-Lasers (1064 nm) der verwendete Farbstoff (Coumarin 153) nicht angeregt werden kann, erfolgt eine Frequenzverdreifachung mit Hilfe eines KD\*P-Kristalls (Kaliumdideuteriumphosphat). Diese Erzeugung der harmonischen Oberwelle ergibt Photonen mit einer Wellenlänge von 355 nm. Die Wiederholungsrate beträgt 10 Hz mit einer Pulsbreite von 8 ns und einer Pulsenergie von 175 mJ.

Der Scanmate-Laser verfügt über einen Oszillator und zwei Verstärker (Vorverstärker ist in der Oszillatorküvette integriert; siehe Beschreibung weiter unten). Abbildung 3-3 zeigt den schematischen Aufbau des Lasers (ohne Verdopplereinheit).

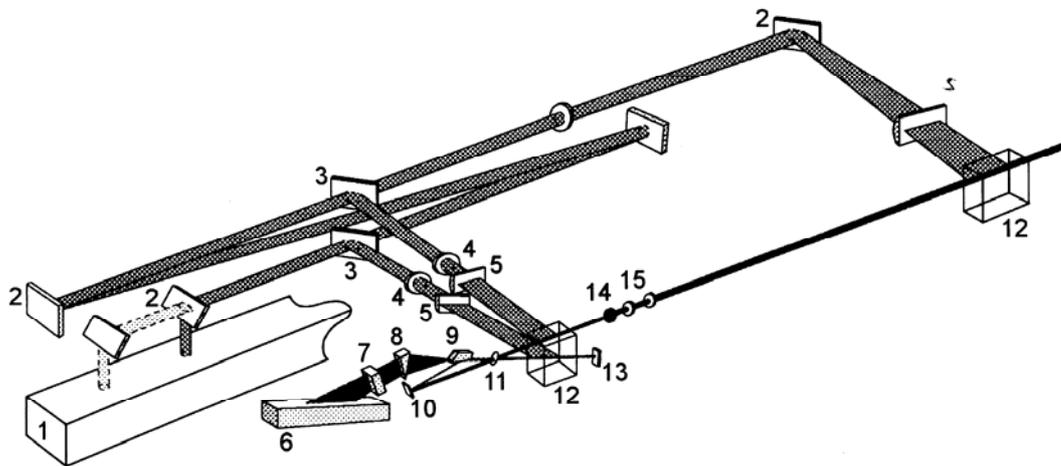


Abbildung 3-3: Schematische Darstellung des Farbstoff-Lasers<sup>69</sup>.

- 1: Nd:YAG-Laser
- 2: Spiegel
- 3: halbdurchlässiger Spiegel
- 4: Aufweitungslinse
- 5: Fokussierungslinse
- 6: Gitter
- 7: Etalon-Gitter (wird nur für hohe Auflösung verwendet)
- 8: Aufweitungslinse
- 9: Fokussierspiegel
- 10: Spiegel
- 11: Spiegel
- 12: Farbstoffküvette
- 13: Spiegel
- 14: Lochblende
- 15: Teleskop

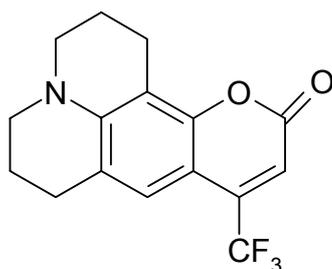
Der vom Nd:YAG-Laser (1) gepumpte Laserstrahl wird an den Spiegeln 3 aufgesplittet, wobei 40 % zur ersten Küvette und 60 % zur zweiten Küvette geleitet werden. Die erste Küvette fungiert dabei als Oszillator und als Vorverstärker (der untere Strahl ist der Oszillatorstrahl, der obere der Vorverstärkerstrahl). Als wellenselektives Element für den Oszillator dient ein Gitter (Ziffer 6 in Abbildung 3-3), welches computergesteuert wird. Damit erreicht z. B. der Scanmate eine Auflösung von  $0,01 \text{ cm}^{-1}$  (ohne Verwendung des Ethalons, Ziffer 7).

Nachdem die Strahlen jeweils die Linsen 4 und 5 zur Strahlaufweitung und Fokussierung durchlaufen haben, treffen die Pumpstrahlen auf die beiden Farbstoffküvetten (Ziffer 12, zweite Küvette rechts dient als Hauptverstärker), deren Farbstoff sich in einem Umlaufkreis befindet. Der vom Oszillator erzeugte Laserstrahl (der untere Strahl der linken Küvette) befindet sich nach Durchlaufen der Oszillatoreinheit (6, 7, 8, 9, 10, 11 und 13) auf der Höhe des Strahlenganges des Vorverstärkers und Hauptverstärkers. Der so ausgerichtete Laserstrahl durchläuft die Farbstoffzellen (Ziffer 12) des Vorverstärkers (linke Küvette) und Hauptverstärkers (rechte Küvette) und wird so verstärkt. Um die Schwankung der Pulsenergie möglichst klein zu halten, besitzt jeder der zwei Farbstoffküvetten eine festgelegte Konzentration des Farbstoffes (Cumarin 153 in Methanol: Oszillator/Vorverstärker: 2,3 g/l; Hauptverstärker 0,76 g/l).

Der Laserstrahl, der nach dem Durchlaufen der zwei Küvetten eine Energie von ca. 30 mJ bei einer Wellenlänge von 532 nm besitzt, wird frequenzverdoppelt, damit man die für die Untersuchungen benötigte UV-Strahlung im Bereich von 260 nm bis 300 nm erhält. Als Frequenzverdoppler dient dabei ein BBO-Kristall (Bariumborat). Die Verdopplereinheit enthält neben dem eigentlichen Verdopplerkristall BBO auch einen Kompensator und eine Separationseinheit (bestehend aus mehreren Prismen, die die Oberwelle von der Grundwelle trennt). Damit auch die Durchstimmbarkeit der verdoppelten Frequenz sichergestellt ist, wird an Hand einer internen Kalibrierungskurve zu jeder Stellung des Gitters die

Winkeleinstellung des Verdopplerkristalls interpoliert und entsprechend verfahren. Das so erzeugte frequenzverdoppelte Laserlicht besitzt eine Energie zwischen 300  $\mu\text{J}$  und 2 mJ. Um die Fragmentierungen der molekularen Aggregate möglichst klein zu halten, wird die Energie mittels Neutraldichtefilter der Firma Owin auf ca. 2  $\mu\text{J}$  bis 20  $\mu\text{J}$  abgeschwächt und mit Irisblenden auf einen kleinen Querschnitt verjüngt. Mit Hilfe zweier Prismen wird das abgeschwächte Laserlicht in die Ionisierungskammer eingekoppelt, dass es sowohl senkrecht zum Molekularstrahl als auch senkrecht zum Spektrometer steht.

Bei dem verwendeten Farbstofflaser ist das aktive Medium der in Methanol gelöste Farbstoff Cumarin 153:



**Abbildung 3-4:** Farbstoffmolekül Cumarin 153.

Das Farbstoffmolekül absorbiert im Bereich von 340 bis 490 nm (mit Methanol als Lösungsmittel und dreifacher Frequenzverdopplung eines Nd:YAG-Lasers als Pumplaser) <sup>70</sup> und besitzt sein Absorptionsmaximum bei 430 nm. Da die resonanten Zwischenzustände des Anisols und seiner Cluster im Bereich um die 270 nm liegen, wird das Farbstofflaserlicht frequenzverdoppelt (second harmonic generation, SHG). Dadurch befindet man sich dann in einem Absorptionsmaximum, das zwischen 240 und 300 nm liegt.

### 3.3.1 Kalibrierung

Die Kalibrierung der Wellenlänge des Farbstofflasers erfolgt mit Hilfe der optogalvanischen Spektroskopie (OG) <sup>71</sup>. Das Prinzip beruht auf der Erzeugung eines optogalvanischen Signals in einer Gasentladungslampe. Dies wird durch einen Entladungsstrom hervorgerufen, der entsteht, wenn Atome (in diesem Fall Neon-Atome) von hoch angeregten Zuständen aus ionisiert werden. Die Ionisierung erfolgt, wenn Strahlung geeigneter Energie genau den Ionisierungsübergängen entspricht.

Als Strahlungsquelle dient der zu kalibrierende Farbstofflaser, dessen Licht nach dem Vorverstärker in die Kalibrierungseinheit eingekoppelt wird. Nun erfolgt die Durchstimmung der Wellenlänge des Lasers. Wenn eine Wellenlänge genau einem bestimmten Übergang entspricht, führt dies zu einem Entladungsstrom, der gemessen wird. Man erhält so ein Spektrum von den einzelnen Übergängen in Abhängigkeit von der Laserwellenlänge. Durch Vergleich mit Literaturdaten von Neon kann dann ein Abgleich der Wellenlänge des Lasers vorgenommen werden.

Der Scanmate 2EC-400 OG-Laser ist so konstruiert, dass während jeder Messung mit dem Laser gleichzeitig ein OG-Spektrum mit aufgenommen wird.



### 3.4 Spektrometer und Detektor

Die gesamte Apparatur wurde so konstruiert<sup>68</sup>, dass sie ohne apparativen Umbau in der Lage ist, entweder Kationen (Kapitel 3.4.1) für die REMPI-Spektren zu erfassen oder Elektronen für die Photoelektronenspektroskopie.

Mit Hilfe der REMPI-Spektroskopie ist es möglich, gezielt einzelne Clustergrößen zu untersuchen und deren resonante Zwischenzustände zu bestimmen. Dabei werden die Cluster an einem definierten Ort durch einen durchstimmbaren Laser ionisiert. Die dabei entstandenen Kationen werden daraufhin im Flugzeitmassenspektrometer in einem elektrischen Feld beschleunigt, passieren eine feldfreie Wegstrecke bekannter Länge und werden dann detektiert. Aufgrund der unterschiedlichen Massen der einzelnen Cluster gelangen die spezifischen Cluster zu unterschiedlichen Zeiten zum Detektor.

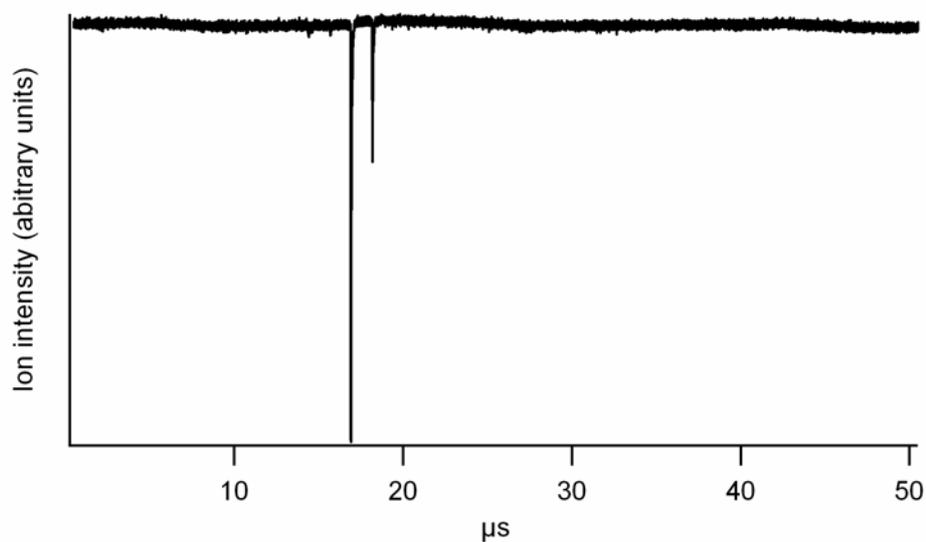
Der Vorteil dieser Methode ist die direkte Detektierung der Massen aller entstandenen Kationen und die hohe Nachweisempfindlichkeit, da die Ionenintensität nahezu ohne Verlust gemessen werden kann.

Eine genaue Beschreibung des Flugzeitmassenspektrometers erfolgt im anschließenden Kapitel 3.4.1.

### 3.4.1 Flugzeitmassenspektrometer

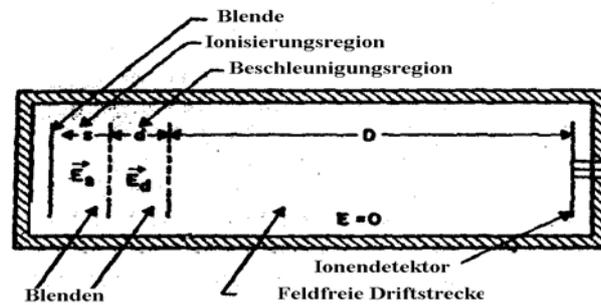
Der massenselektive Nachweis der durch Laserionisation erzeugten Clusterkationen erfolgt mit Hilfe eines Time-of-flight-Massenspektrometers<sup>40, 72-75</sup> (TOF-MS ist ein Eigenbau unserer Arbeitsgruppe). Es erlaubt, mit einem Laserschuss ein vollständiges Massenspektrum der im Molekularstrahl vorhandenen Spezies aufzunehmen. Im Allgemeinen werden bei einer Messung einer Wellenlänge die Massenspektren von ca. 100 Lasershots summiert. Abbildung 3-5 zeigt ein typisches Time-of-flight-Spektrum; hier am Beispiel von Anisol/NH<sub>3</sub>. Man erkennt bei 16,9 und 18,2  $\mu$ s Peaks für das reine Anisol und den Anisol/NH<sub>3</sub>-(1:1)-Cluster.

REMPI-Spektren ergeben sich, indem man gezielt einige Cluster aussucht, die bei bestimmten Flugzeiten erscheinen, und bei jeder Wellenlänge die Ionenintensität für jedes spezifische Clusterion misst. Durch Auftragen der Ionenausbeute gegen die eingestrahlte Energie erhält man ein komplettes REMPI-Spektrum mit den vibronischen Übergängen im angeregten Zustand. Die Intensität ergibt sich dabei aus der Integration über ein wählbares Zeitintervall für ein bestimmtes Clusterion. So können bei unserem Steuerprogramm bis zu 5 REMPI-Spektren gleichzeitig aufgenommen werden (siehe auch Kapitel 3.5).



**Abbildung 3-5:** TOF-Spektrum vom Anisol/ $\text{NH}_3$ -Cluster bei 276,23 nm. Der stärkste Peak bei 16,9  $\mu\text{s}$  entspricht dem reinen Anisol und der zweitstärkste Peak bei 18,2  $\mu\text{s}$  entspricht dem Anisol/ $\text{NH}_3(1:1)$ -Cluster.

In dieser Arbeit wird mit einem zweistufigen Flugzeitmassenspektrometer nach Wiley und McLaren<sup>73</sup> gearbeitet.



**Abbildung 3-6:** Schematischer Aufbau eines zweistufigen Flugzeitmassenspektrometers. Die Größe  $s$  stellt die Ionisierungsregion dar ( $25 \text{ kVm}^{-1}$ ) und ist  $8 \text{ mm}$  lang,  $d$  stellt die Beschleunigungsregion dar ( $255 \text{ kVm}^{-1}$ ), welche  $8 \text{ mm}$  lang ist. Die feldfreie Driftstrecke  $D$  ist  $1,000 \text{ m}$  lang. Die vom Verfasser modifizierte Abbildung wurde aus <sup>73</sup> entnommen.

Der Aufbau ist Abbildung 3-6 zu entnehmen. Hier wird mit zwei Beschleunigungsfeldern ( $s$  und  $d$ ) gearbeitet, was den Vorteil hat, dass die Konstruktion des Flugrohrs unabhängig von dem Verhältnis von Beschleunigungsstrecke und Driftstrecke ist. Dadurch besitzt man eine höhere konstruktive Freiheit bei der Gestaltung des Flugrohres. Die beiden Beschleunigungsstrecken sind jeweils  $8 \text{ mm}$  lang, wobei bei der ersten eine Spannung von  $25 \text{ kVm}^{-1}$  anliegt, bei der zweiten eine von  $255 \text{ kVm}^{-1}$ . Die Driftstrecke entspricht  $1,000 \text{ m}$ .

Wie man sieht, beruht die Untersuchung der Ionen auf den unterschiedlichen Massen der Spezies und den damit verbundenen unterschiedlichen Flugzeiten. Die Kationen gelangen nach aufsteigenden Massen zeitlich nacheinander am Detektor an. Dabei werden Spezies mit gleichen Massen zum gleichen Zeitpunkt am Detektor erfasst. Man erhält eine Massenverteilung in Abhängigkeit von der Flugzeit. Im Beschleunigungsfeld erhalten die Kationen mit der Ladung  $q$  beim Durchlaufen der Spannung  $U$  die kinetische Energie  $q \cdot U$ . Wegen der

unterschiedlichen Massen besitzen die einzelnen Kationen nach Passieren der Beschleunigungsstrecke unterschiedliche Geschwindigkeiten  $v$ :

$$v = \sqrt{2 \frac{q}{m} U} \quad (3-1)$$

In der folgenden feldfreien Strecke trennen sich dann die Kationen aufgrund ihrer unterschiedlichen Geschwindigkeiten und erreichen den Detektor zu unterschiedlichen Zeiten.

Bei der Flugzeit eines Cluster mit definierter Masse handelt es sich um den Zeitraum, den das Clusterkation benötigt, um vom Zeitpunkt der Ionisierung aus zum Detektor zu gelangen. Diese Gesamtzeit ergibt sich dabei aus der Summe der Zeiten, die die Masse benötigt, um die Ionisierungsregion  $s$ , die Beschleunigungsregion  $d$  und die feldfreie Driftstrecke  $D$  (siehe Abbildung 3-6) zu durchlaufen:

$$t_{gesamt} = t_s + t_d + t_D \quad (3-2)$$

Im Einzelnen errechnen sich die jeweiligen Flugzeiten für ein Kation der Masse  $m$  mit der Ladung  $q$  und der Anfangsenergie  $U_0$  wie folgt <sup>73</sup>:

$$t_s = 1,02 \frac{\sqrt{2m}}{q * E_s} \left( \sqrt{U_0 + q * s * E_s} \pm \sqrt{U_0} \right) \quad (3-3)$$

$$t_d = 1,02 \frac{\sqrt{2m}}{q * E_d} \left( \sqrt{U} - \sqrt{U_0 + q * s * E_s} \right) \quad (3-4)$$

$$t_D = 1,02 \frac{\sqrt{2m} * D}{2\sqrt{U}} \quad (3-5)$$

$E_s$  und  $E_d$  sind die Feldstärken der Ionisierungsregion und der Beschleunigungsregion.  $U$  ist die Energie nach dem Durchfliegen der Beschleunigungsstrecke. Somit ist die Gesamtzeit  $t_{\text{ges}}$  proportional zur Wurzel der Masse  $m$  des Kations.

Ein wichtiges Gütekriterium eines TOF-MS ist das Auflösungsvermögen  $R$ . Darunter versteht man die kleinste messbare Differenz ( $\Delta m$ ) zwischen zwei dicht beieinander liegenden Massen, die beide noch eindeutig voneinander separiert werden können<sup>73</sup>:

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad (3-6)$$

Eine weitere Definition für das Auflösungsvermögen eines Spektrometers bei Messung eines Ions der Masse  $m$  ist nach Boesl, Weinkauff und Schlag<sup>75</sup> gegeben durch:

$$R_{50\%} = \frac{m \Delta t_{\Delta m=1}}{\Delta t_{FWHM}} \quad (3-7)$$

Hier stellt  $\Delta t_{\Delta m=1}$  die Zeitdifferenz zweier Ionensignale dar, die sich um eine Masseneinheit unterscheiden und  $\Delta t_{FWHM}$  die Breite des Massensignals auf halber Höhe. Für die verwendete Apparatur (zweistufiges Flugzeitmassenspektrometer) ergibt sich ein Auflösungsvermögen von  $R_{50\%} = 366$ <sup>68</sup>.

### 3.4.2 Detektor

Bei dem Detektor handelt es sich um einen zweistufigen Multikanalplatten-Detektor, der in einer Sandwichbauweise konstruiert wurde <sup>68, 76</sup>. Seine maximale Verstärkung beträgt  $2,5 \cdot 10^9$ . Bei einer kapazitiven Auskopplung der Signale besteht die Gefahr einer Übersättigung des Widerstandes durch einen Überschuss an Elektronen. Aus diesem Grunde erfolgt die Auskopplung über einen Kondensator, bei dem man nun die Kapazität misst.



### 3.5 Steuerung und Ablauf der Versuche

Die Steuerung der einzelnen Komponenten erfolgt zentral durch einen Steuercomputer. Diese Aufgabe übernimmt ein PowerMacintosh 7200/90 mit dem Betriebssystem D1-7.5.3, der mit einer GPIB-Schnittstellenkarte GPIB-PCIIA (IEEE 488-Norm) der Firma National Instruments Corporation und einer seriellen RS-232-Schnittstelle versehen ist. Als Steuerungs- und Verarbeitungsprogramm dient IgorPro 3.5 der Firma WaveMetrics Inc. in dem Makros (geschrieben in der Arbeitsgruppe Baumgärtel in einem Dialekt der Programmiersprache C) alle Abläufe eines Versuchs steuern.

Zuerst werden Massenspektren aufgenommen, um eine Optimierung der Expansionsbedingungen (Treffen von Molekularstrahl und Laserstrahl, Druckverhältnisse, Mischungsverhältnis der Gaskomponenten, Energie des Laserlichtes usw.) zu gewährleisten, dann werden zu Beginn einer jeden Messung gezielt Parameter vom Benutzer an die Steuerungsprozedur mitgeteilt. Dazu zählen neben Angaben für den Laser (Start- und Zielwellenlänge, Schrittweite des Lasers und Anzahl der Lasershots) auch Spezifikationen für die Aufnahme des Detektors und des Oszilloskops (Flugzeitintervall der zu messenden Ionen und Auflösungsvermögen).

Bei dem Oszilloskop handelt es sich um ein Zweikanaloszilloskop LeCroy 9370 der Firma LeCroy Europe GmbH mit einer Bandbreite von 500 MHz und einer Digitalisierungsrate von 2ns/Punkt (bezogen auf Zweikanalbetrieb). Das Oszilloskop erhält seinen Triggerimpuls mittels einer Photodiode jeweils mit dem Auslösen der Laserquelle.

Nach Eingabe aller benötigten Parameter wird die Messung gestartet und das Gitter des Lasers an die gewünschte Startposition gefahren. Durch das Triggersignal wird bestimmt, wann die Flugzeitmessung beginnt (also die Erzeugung der Ionen), so dass die Zeitachse des Oszilloskops den Zeitpunkt des Eintreffens der Kationen zeigt, das von der Masse des Kations abhängt. Ionen verschiedener Massen treffen nun zeitversetzt am Detektor ein und ergeben auf dem Oszilloskop ein

Flugzeitmassenspektrum. Nach Erreichen der eingegeben Lasershots liest IGOR das Zwischenzustandsspektrum (das reine Flugzeitspektrum bei einer bestimmten Wellenlänge) aus dem Oszilloskop heraus, speichert es und fährt die Laserschrittmotoren bis zur nächsten Wellenlänge weiter. REMPI-Spektren ergeben sich, indem man bei jeder Wellenlänge die Ionenintensität für jedes spezifische Clusterion misst. Die Intensität ergibt sich dabei aus der Integration über ein wählbares Zeitintervall für ein bestimmtes Clusterion, welches auf die relative Laserintensität normiert wird. So können bei dem hier verwendeten Steuerprogramm bis zu fünf REMPI-Spektren gleichzeitig aufgenommen werden.

### 3.6 Spezifikation der verwendeten Chemikalien

Tabelle 3-1 listet die für diese Arbeit verwendeten Chemikalien, deren Hersteller und Reinheitsgrade auf.

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
Anisol-h8	99.7 %	Sigma-Aldrich
Anisol-d3	99 atom % D	Sigma-Aldrich
Anisol-d8	98 atom % D	Sigma-Aldrich
Ammoniak	3.8	Messer Greisheim GmbH
Argon	4.8	Messer Greisheim GmbH
Kohlenstoffdioxid	4.5	Messer Greisheim GmbH
Distickstoffmonoxid	4.5	Messer Greisheim GmbH
Helium	4.6	Air Liquide
Cumarin 153	reinst.	Lambda Physics GmbH
Cumarin 307	reinst.	Lambda Physics GmbH
Methanol (LM für den Farbstoff)	99,9%	Sigma-Aldrich

**Tabelle 3-1:** Übersicht über die verwendeten Chemikalien mit Reinheitsgrad und Hersteller.



## 3.7 Übersicht der wichtigsten Parameter bei einer Messung

Anisoldruck	1,0 - 3,0 mbar
Ammoniakdruck	600 - 1000 mbar
Argondruck	4 - 8 bar
Kohlenstoffdioxiddruck	900 - 1000 mbar
Distickstoffmonoxiddruck	600-1000 mbar
Heliumdruck	20 bar
Staudruck	0,2- 1,6 bar
Düsendurchmesser	50 $\mu\text{m}$
Skimmerdurchmesser	300 $\mu\text{m}$
Abstand Düse-Skimmer	4-10 mm
Druck der Expansionskammer während der Messung (1 bar Staudruck)	$5 \cdot 10^{-4}$ mbar
Druck der Ionisierungskammer während der Messung (1 bar Staudruck)	$1,6 \cdot 10^{-6}$ mbar
Energie des Laserstrahls, der in die Ionisierungskammer gelangt	2- 20 $\mu\text{J}$

**Tabelle 3-2:** Übersicht über die wichtigsten Parameter und deren typischen Werte.

