

Aufbau eines MATI-Spektrometers und
Messungen an Alkyl-Benzolen mit Hilfe von
MATI-Spektroskopie

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel

vorgelegt von

Frank Gunzer

Kiel

2002

Zusammenfassung

Die Photoionisationsspektroskopie ist seit vielen Jahren ein wertvolles Hilfsmittel, um Informationen über die Zustände von Ionen zu erhalten. Insbesondere die auf diesem Wege erhaltene Ionisationsenergie ist dabei sehr wichtig, da sie für die Berechnung bestimmter thermochemischer Größen benötigt wird. Doch auch für die Ermittlung der Ionenstruktur oder für das Verständnis gewisser dynamischer Prozesse sind die mit dieser Spektroskopieform erhaltenen Daten von großer Bedeutung.

Die Auflösung, die man bis zum Jahre 1984 erreichte, betrug in der Regel 80 cm^{-1} . Sie war für viele Zwecke zwar ausreichend, insgesamt aber unbefriedigend. In diesem Jahr ist von K. Mueller-Dethlefs und Edward W. Schlag die Zero-Kinetic-Energy-Photoelektronenspektroskopie (kurz ZEKE-PES) eingeführt worden. Durch sie ist es gelungen, die Auflösung um Größenordnungen zu steigern (bis auf $0,2 \text{ cm}^{-1}$). Eine Abwandlung der ZEKE-Spektroskopie, die Mass-Analyzed-Threshold-Ionization-Photoionenspektroskopie (MATI) ist 1991 von L. Zhu und P. Johnson entwickelt worden, die im Gegensatz zur ZEKE-Spektroskopie keine Abschirmung gegen Streufelder erfordert und zudem, da sie Ionen statt Elektronen nachweist, massenselektiv durchgeführt werden kann. Sie bietet aber eine geringere Auflösung (normalerweise 10 cm^{-1}) und in der Regel eine geringe Signalintensität.

In dieser Arbeit ist ein Spektrometer zur Durchführung von vibrationsaufgelöster MATI-Spektroskopie aufgebaut worden. Die erreichte Auflösung beträgt 7 cm^{-1} und ist sehr gut in Bezug auf den Standardwert von 10 cm^{-1} , wie er typischerweise bei entsprechendem Aufbau in der MATI-Spektroskopie erreicht wird. Es wird desweiteren gezeigt, wie die MATI-Signalintensität durch Erhöhung der Laserleistung gesteigert werden kann, ohne daß ein Verlust an Auflösungsvermögen eintritt. Die MATI-Signalstärke erreichte durch Erhöhung der Pumplaserleistung einen Wert, der das Fünzigfache des Wertes beträgt, der unter herkömmlichen Bedingungen erhalten wird. Mit dem beschriebenen Aufbau und der Möglichkeit, die Signalintensität zu steigern, sind MATI-Spektren von Toluol, p-Xylol und Ethylbenzol aufgenommen worden. Die Anregung fand dabei über bisher nicht verwendete Zwischenzustände statt, so daß neue MATI-Peaks der genannten Substanzen gemessen werden konnten. Im Falle des Ethylbenzols sind auf diese Weise Geometrieänderungen beim Übergang in den kationischen Zustand festgestellt worden.

Abstract

For many years now the photoionization spectroscopy has been an important tool for the investigation of the states of ions. Among these the ionization energy obtained by this technique is of particular interest because it is needed for the calculation of certain thermochemical values. Additionally, this spectroscopy can help in deriving the structure of ions or understanding dynamic processes.

The resolving power achieved until the year 1984 was in general 80 cm^{-1} . Though this was sufficient for many purposes, there was a great desire for improvement. In this year K. Mueller-Dethlefs and Edward W. Schlag introduced Zero-Kinetic-Energy photoelectron spectroscopy (ZEKE-PES). This technique led to an enhancement of the resolution of several orders of magnitude (up to 0.2 cm^{-1} are achieved nowadays). A modification of ZEKE spectroscopy, the Mass-Analyzed-Threshold-Ionization photoion spectroscopy (MATI) was developed by Zhu and Johnson in the year 1991, which offers in contrast to ZEKE spectroscopy the possibility of mass resolution because ions are detected instead of electrons. Special shielding against stray fields is not required. The resolution is reduced (with normal technical effort 10 cm^{-1} can be achieved) and the signal strength quite low.

In this thesis a device for the vibrationally resolved MATI spectroscopy has been developed. The resolving power achieved here is 7 cm^{-1} which is a very good resolution compared with the standard resolution of 10 cm^{-1} normally achieved with similar devices. It is also shown how the weak MATI signal intensity can be enhanced by using higher laser powers without a loss of spectral resolution. The MATI signal strength obtained with an increased pump laser power went up to a value which is by a factor of 50 stronger than the signal strength measured under normal conditions, i.e. less intensive pump laser power. With this set up the alkyl benzenes toluene, p-xylene and ethyl benzene have been investigated. By using intermediate states which have not been employed so far new resonances in the MATI spectra of the corresponding cation could be measured. For ethyl benzene a modification in geometry when changing into the cationic state is thus concluded.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	5
1 Übersicht ü. Photoionisationsspektroskopie	9
1.1 PES (Photo Electron Spectroscopy)	9
1.2 TPES (Threshold Photo Electron Spectroscopy)	11
1.3 PIE (Photoionisationseffizienz)	13
1.4 ZEKE/MATI-Spektroskopie	14
1.5 PIRI-Spektroskopie	15
1.6 Kombinationstechniken	16
1.6.1 PEPICO	16
1.6.2 TPEPICO	17
1.7 CRIES	18
2 Prinzipien der ZEKE/MATI-Spektroskopie	19
2.1 Die ZEKE-Spektroskopie	19
2.1.1 Grundlagen der ZEKE-Spektroskopie	19
2.1.2 Experimentelle Umsetzung	26
2.1.3 Abhängigkeit des ZEKE-Signals von experimentellen Parametern	28
2.2 Der Übergang von der ZEKE- zur MATI-Spektroskopie	37
3 Theorie der Rydberg-Zustände	41
3.1 Definition von Rydbergzuständen	41
3.2 Atomare Rydbergzustände	42
3.3 Rydbergzustände in Molekülen	44
3.4 Der Starkeffekt	44
3.5 Ionisation v. Rydbergzuständen d. gepulste Felder	46
4 Versuchsaufbau	49
4.1 Prinzipieller Aufbau eines MATI-Spektrometers	49
4.1.1 Grundlagen eines ReTOFs	50
4.1.2 Prinzipien der Photoionisation	56
4.1.3 Typische MATI-Experimentieranordnungen	59

4.2	Ursprünglicher Aufbau der Ionenquelle	63
4.3	Modifizierter Aufbau der Ionenquelle	67
4.4	Vollständige Beschreibung des Aufbaus	68
4.5	Durchführung und Ergebnisse von Testmessungen	70
5	Die Intensität des MATI-Signals	79
5.1	Intensitätsverhältnisse in der MATI-Spektroskopie	79
5.2	Erhöhung der MATI-Signalintensität	80
6	MATI-Spektroskopie von Alkylbenzolen	89
6.1	Toluol	89
6.2	p-Xylol	96
6.3	Ethylbenzol	101
7	Software	109
7.1	Kurzbeschreibung des Funktionsumfangs	110
7.2	Details zur Umsetzung	118
8	Zusammenfassung und Ausblick	123
A	Abkürzungen in der Laserspektroskopie	127
B	Eigenschaften von Rydberg-Zuständen	129
C	Strukturen	131
D	Berechnete Frequenzen des planaren Ethylbenzol-Kations	135
E	Beschreibung der Klassen von CALLISTO	137
	Abbildungsverzeichnis	141
	Literaturverzeichnis	143

Einleitung

Die Spektroskopie wird schon seit über 150 Jahren benutzt, um Informationen über Atome und Moleküle zu erhalten. Mit Hilfe verschiedenster Techniken gelingt es dabei, die Energie von Zuständen herauszufinden. Durch die Analyse von Linienprofilen, -breiten und -intensitäten ermittelt man zusätzliche Parameter, zum Beispiel die Lebensdauer von Zuständen oder Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen verschiedenen Zuständen. Der Informationsgehalt von Spektrallinien ist somit sehr hoch.

Die Massenspektrometrie war ursprünglich eine Technik, um Substanzgemische zu analysieren. Sie erlaubt es festzustellen, welche Substanzen in einer Probe vorhanden sind, indem sie das Verhältnis von der Masse zur Ladung der Moleküle liefert. Dazu müssen sie aber als Ionen vorliegen. Mit der Weiterentwicklung von Lasern und der damit folgenden Verfügbarkeit in Laboren ist die Photoionisation als Technik zur Erzeugung von Ionen in der Massenspektrometrie entdeckt worden. Durch deren Benutzung bei der Massenspektrometrie ist diese mit der Spektroskopie kombiniert worden. Dank dieser Kombination wiederum steht heutzutage ein Werkzeug zur Verfügung, das die Spektroskopie von bestimmten Substanzen in einem Gemisch, aber auch von Fragmenten oder Clustern erlaubt.

In der Regel erhält man bei dieser Art Spektroskopie aber nur Informationen über das neutrale Molekül, zum Beispiel die Energie elektronisch angeregter Zustände oder die von molekularen Vibrations- und Rotationsniveaus. Diese geben Hinweise auf die Struktur des Moleküls. Bestimmte Vibrationen sind beispielsweise charakteristisch für die Anwesenheit bestimmter Gruppen („Chromophore“), und die bei der Photoionisation eventuell auftauchenden Fragmente lassen qualitative Rückschlüsse auf Bindungsstärken innerhalb des untersuchten Moleküls zu.

Um derartige Informationen auch für molekulare Ionen zu erhalten, ist etwas mehr Aufwand nötig. Wenn die Ionisation mit Photonen verschiedener Energie durchgeführt wird, so kann man aus dem so erhaltenen Ionensignal den ionischen Grundzustand spektroskopieren (Photoionisationseffizienz-Spektroskopie PIE). Durch die Analyse der kinetischen Energie der freigesetzten Elektronen ist dieses ebenfalls möglich (Photoelektronenspektroskopie PES). Hinsichtlich des Auflösungsvermögens und der Anzahl der so bestimmbareren ionischen Zustände

unterliegt man mit diesen Techniken aber Grenzen, so daß die Strukturanalyse von Ionen erschwert wird.

Für den Chemiker ist der niedrigste ionische Zustand, die Ionisationsenergie IE , auch aus einem anderen Grund von Interesse. Sie ist eine in der Thermochemie oft verwandte Größe, zum Beispiel zur Berechnung der Bildungsenthalpie $\Delta_f H^\circ$ von Ionen:

$$\Delta_f H^\circ(M^+) = \Delta_f H^\circ(M) + IE \quad (1)$$

Wenn die Bildungsenthalpie $\Delta_f H^\circ(M)$ des Moleküls und die Ionisationsenergie IE bekannt sind, dann kann die Bildungsenthalpie $\Delta_f H^\circ(M^+)$ des Ions berechnet werden.

Bei der Berechnung der 0K-Bindungs-Dissoziationsenergie (das ist die mit D_0 bezeichnete, um thermische Einflüsse korrigierte Energie, die zum Aufbrechen einer Bindung benötigt wird) taucht die Ionisationsenergie ebenfalls auf. Wenn die Ionisationsenergie eines Moleküls der Form ABC ($IE[ABC]$) sowie die Auftrettsenergie AE , die zur Bildung des Fragmentions AB^+ benötigt wird ($AE[AB^+]$), bekannt sind, dann kann die Größe $D_0(AB^+ - C)$ über die Gleichung

$$D_0(AB^+ - C) = AE(AB^+) - IE(ABC) \quad (2)$$

berechnet werden. Ist die IE des neutralen AB-Radikals ($IE[AB]$) bekannt, so erhält man die Größe D_0 für die $AB-C$ -Bindung ($D_0[AB-C]$) über eine ähnliche Gleichung:

$$D_0(AB - C) = AE(AB^+) - IE(AB) \quad (3)$$

Da die D_0 -Werte von molekularen Spezies dazu benutzt werden, um die Möglichkeit von chemischen Reaktionen vorherzusagen, sind akkurate Messungen der Größen IE und AE von fundamentaler Wichtigkeit für die Chemie. Doch auch für die Massenspektrometrie sind diese Größen von großer Bedeutung, da sie zum Verständnis von Intensitätsmustern in dem Massenspektrum eines Moleküls herangezogen werden können.

Es besteht also ein großes Interesse an der hochaufgelösten Spektroskopie von molekularen Ionen. Bis 1984 waren die dafür zur Verfügung stehenden Techniken aber nicht sehr präzise (Photoelektronenspektroskopie) oder lieferten nur die Energie von einer eingeschränkten Zahl von ionischen Zuständen (Photoionisationseffizienz-Spektroskopie). In besagtem Jahr wurde von Klaus Müller-Dethlefs und Edward W. Schlag die ZEKE-Spektroskopie (**Z**ero **K**inetic **E**nergy) eingeführt, die die Auflösung um Größenordnungen verbesserte und gleichzeitig die Energie von Zuständen weit über der Ionisationsgrenze zu liefern vermochte. Sie ist von der Apparatur her aber aufwendig und erlaubt keine Massenanalyse. Dieses änderte sich jedoch 1991, als von Langchi Zhu und Philip Johnson mit der

MATI-Spektroskopie (**M**ass **A**nalyzed **T**hreshold **I**onization) eine Technik vorgestellt wurde, die Massenauflösung ermöglichte und eine gegenüber der ZEKE-Spektroskopie nur geringfügig reduzierte spektrale Auflösung bot.

Die Zahl der mittels MATI- und ZEKE-Spektroskopie untersuchten Moleküle steigt zwar stetig, jedoch gibt es immer noch eine Vielzahl von Substanzen, deren Ionisationsenergie noch nicht präzise bestimmt worden ist. Zudem existieren auch eine Menge interessanter Fragestellungen, zum Beispiel, wie sich bestimmte molekulare Eigenschaften in einem ZEKE/MATI-Spektrum niederschlagen. Das Ziel dieser Arbeit war es daher, ein MATI-Spektrometer zu bauen, das die vibrationsaufgelöste Spektroskopie von ionischen Zuständen erlaubt, und dieses zur Spektroskopie von Alkylbenzolen sowie anderen größeren organischen Molekülen zu verwenden. Dabei galt es, mögliche Verbesserungen der Technik zu erkennen und umzusetzen.

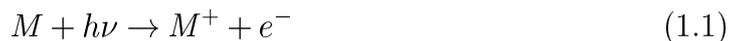
Die vorliegende Arbeit gliedert sich in folgende Teile: Zunächst wird ein Überblick über verschiedene Techniken zur Spektroskopie von molekularen Ionen gegeben. Danach werden die ZEKE- und MATI-Spektroskopie im Detail erläutert. Im Anschluß daran wird der Aufbau der hier benutzten Apparatur beschrieben und deren Anwendung auf Alkylbenzole samt der erzielten Resultate erläutert. Zuletzt werden die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefaßt, wobei Möglichkeiten zur Erweiterung des Aufbaus und des Einsatzes der Apparatur beschrieben werden.

Kapitel 1

Übersicht über Photoionisationsspektroskopie

Die in dieser Arbeit verwendete MATI-Spektroskopie gehört zu den Techniken, die man unter dem Begriff Photoionisationsspektroskopie zusammenfaßt. Sie hat das Ziel, Informationen über ionische Zustände des zu untersuchenden Stoffes zu liefern. Dieses gilt besonders für den niedrigsten ionischen Zustand, der Ionisationsenergie.

In dieser Rubrik gibt es sehr viele verschiedene Spektroskopieformen. Von diesen sollen hier einige vorgestellt und damit die Bedeutung der MATI-Spektroskopie verdeutlicht werden. So unterschiedlich die einzelnen Techniken in ihrer experimentellen Umsetzung auch sind, sie basieren alle auf dem selben Prinzip: Mit Hilfe von Photonen mit ausreichender Energie werden Elektronen aus einem Verband (Atom bzw. Molekül) herausgelöst und analysiert.



Die unterschiedlichen Techniken analysieren dabei nach der Photoionisation entweder das herausgelöste Elektron e^- (PES, TPES und ZEKE), das Ion M^+ (PIE und MATI) oder aber auch beides (PEPICO beziehungsweise TPEPICO). Die CRIES-Analyse ist als Beispiel angegeben, bei dem sowohl Experiment als auch mathematische Berechnungen angewendet werden. Im Folgenden werden die eben erwähnten Begriffe erläutert und die einzelnen Methoden im Hinblick auf Auflösungsvermögen und experimentellen Aufwand verglichen.

1.1 PES (Photo Electron Spectroscopy)

Die Photoelektronenspektroskopie bezeichnet eine Spektroskopieform, die vom Prinzip her die grundlegendste Methode ist, über Photoelektronen Informationen über die untersuchte Substanz herauszufinden. Sie wird unter anderem auch in der Festkörperphysik eingesetzt, aber hier soll ihre Anwendung auf flüchtige

Substanzen erläutert werden. Die Idee ist folgende: Wenn über Photonen entsprechend viel Energie in die Substanz eingestrahlt wurde, so wird ein Teil von dieser zum Lösen des Elektrons aus dem Verband benötigt, den Überschuß behält das Elektron nach dem Energieerhaltungssatz als kinetische Energie. Der Anteil an kinetischer Energie, der auf das Ion übertragen wird, ist aufgrund des großen Massenunterschiedes vernachlässigbar klein. Bei dieser Technik strahlt man Licht mit sehr hoher Energie (in der Regel das Licht einer Heliumlampe mit 21 eV) ein und analysiert die kinetische Energie der so erzeugten freien Elektronen mit einem entsprechenden Energie-Analysator. Einen solchen Analysator nennt man Elektronen-Monochromator.

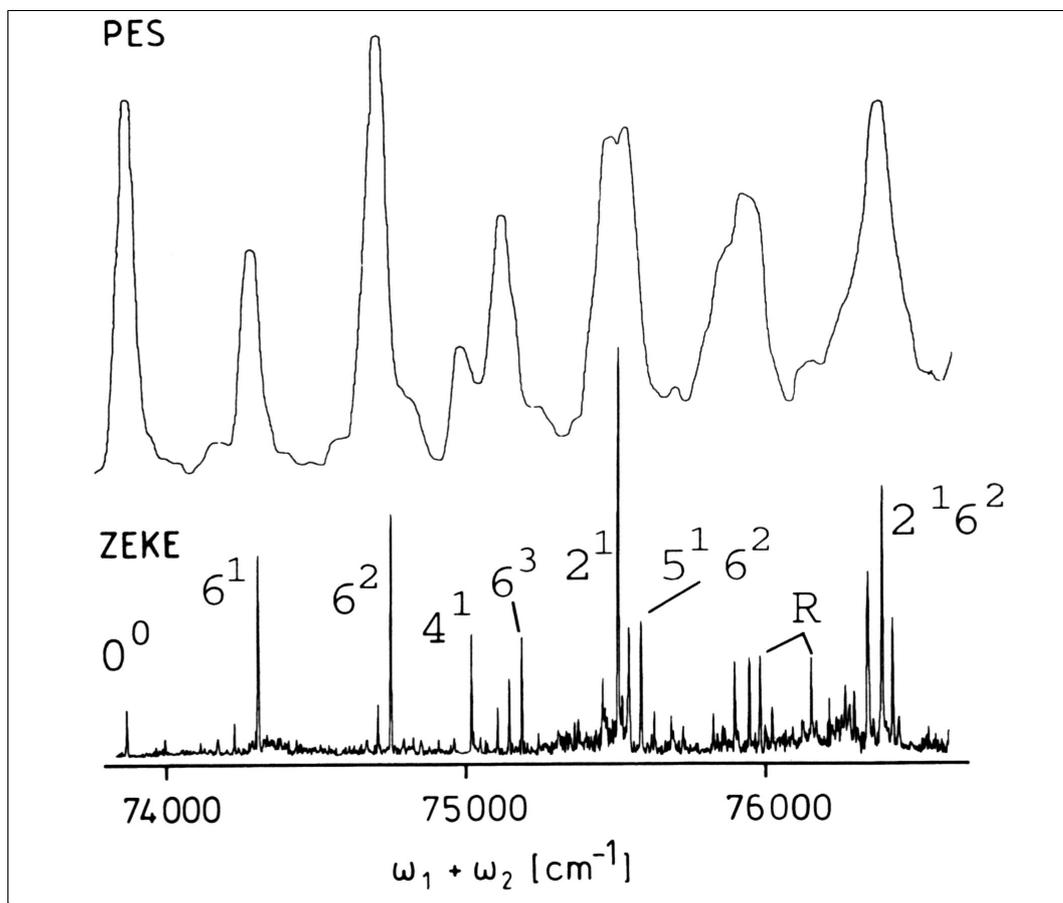


Abbildung 1.1: Darstellung eines PES-Spektrums (oben) von *p*-Difluorbenzol mit einer Auflösung von ca. 80 cm^{-1} (aus [Sch98]). Zum Vergleich ist das viel genauere ZEKE-Spektrum darunter abgebildet.

In dem auf diese Weise erhaltenen Spektrum stellen sich die ionischen Zustände als Maxima der Intensität dar. Ein Maximum bei hoher kinetischer Energie repräsentiert einen Zustand nahe an der Ionisationsgrenze, Maxima mit geringerer Energie liegen entsprechend weit entfernt von der Ionisationsgrenze. Der Monochromator ist technisch aufwendig zu realisieren und hat eine relativ schlechte

Auflösung. Die mittels dieser Technik bestimmten Ionisationsenergien haben eine Genauigkeit von ca. 100 - 400 cm^{-1} . Weitere Informationen zur PES befinden sich zum Beispiel in [Sek89].

Ein anderer Ansatz ist die Bestimmung der kinetischen Energie der Elektronen über ihre Flugzeit, die sie für das Zurücklegen einer gewissen Driftstrecke benötigen. Eine geringe Flugzeit bedeutet dabei eine hohe kinetische Energie. Auch hier erhält man Peaks bei gewissen Elektronenenergien beziehungsweise Flugzeiten, welche wie zuvor beschrieben Auskunft über die Energie ionischer Zustände geben. Die Genauigkeit dieser Methode liegt bei ca. 80 cm^{-1} . Abbildung 1.1 zeigt ein solches Spektrum von p-Difluorbenzol.

1.2 TPES (Threshold Photo Electron Spectroscopy)

Bei dieser Technik liegen die selben Prinzipien wie bei der PES zu Grunde, allerdings bestimmt man nicht das ganze Spektrum der kinetischen Energie der Elektronen, sondern man findet die Elektronen heraus, die keine kinetische Energie haben und damit genau an der Schwelle eines Zustandes liegen. In diesem Falle kann man keinen festen Energiebetrag einstrahlen, sondern man braucht eine abstimmbare Lichtquelle (z.B. einen Laser), mit der man die Energie durchstimmt und mißt, wieviele Elektronen ohne kinetische Energie aus dem zu untersuchenden Stoff gelöst wurden. Um diese Information zu erhalten, sind viele Verfahren entwickelt worden. Am einfachsten ist es, einen Energieanalysator wie bei der PES zu benutzen, der soweit wie möglich auf den Energiewert null eingestellt ist. Dabei treten aber die selben Probleme wie bei der PES auf, und die Auflösung ist genauso schlecht. Eine Erweiterung stellt der sogenannte Steradianz-Analysator dar. Bei diesem werden die Elektronen mit Hilfe von elektrischen Feldern so durch ein Flugrohr geleitet, daß nur Elektronen ohne initiale kinetische Energie den Weg durch das Rohr (mit entsprechenden schmalen Blenden am Ein- und Ausgang) schaffen. Elektronen, die eine kinetische Komponente senkrecht zur Bewegungsrichtung vom Ionisationsort zum Analysator haben, prallen gegen eine der beiden Blenden. Allerdings werden auch Elektronen detektiert, die eine initiale Bewegung auf der Linie Ionisationsort-Analysator besitzen. Das Auflösungsvermögen ist daher beschränkt, die Genauigkeit mit ca. 250 cm^{-1} gegenüber der PES aber stark erhöht ([Bae69],[Pea69]).

Um auch diese Elektronen zu unterdrücken und ausschließlich die Elektronen ohne initiale kinetische Energie zu detektieren, wurde der Aufbau modifiziert. Anstelle eines geraden Flugrohres benutzt man ein kreisbogenförmig geformtes Rohr. Mit Hilfe von elektrischen und magnetischen Feldern kann man erreichen, daß nur noch die Elektronen ohne kinetische Energie durch das Flugrohr zum

Detektor fliegen, alle anderen prallen auf diesem Weg gegen die Innenwand des Rohres oder gegen die Blenden an dessen Ein- und Ausgang. Die angelegten Felder begrenzen jedoch auch hier das Auflösungsvermögen. Mit extrem niedrigen Feldstärken ist aber eine Genauigkeit von ca. 24 cm^{-1} erreicht worden ([Pea76]).

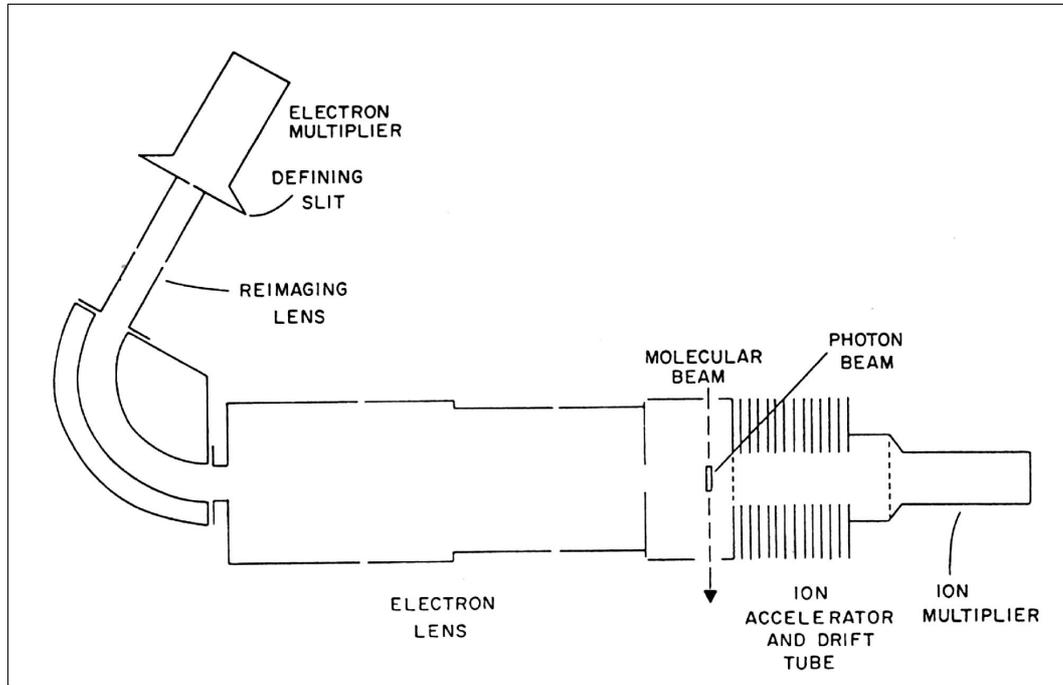


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung eines Steradiananalysators (aus [Sch98]). Rechts vom Ionisationsort befindet sich zusätzlich eine Anordnung zur Detektion von Ionen.

Ein anderes Prinzip macht sich die einfache Tatsache zu Nutze, daß sich Photoelektronen ohne kinetische Energie nicht vom Ionisationsort entfernen. Daher findet zunächst die Ionisation im feldfreien Raum statt. Anschließend wird eine kurze Zeit gewartet, bevor ein elektrisches Feld angelegt wird, welches die Elektronen zum Detektor hin beschleunigt. Während dieser Wartezeit entfernen sich Elektronen mit kinetischer Energie von denen ohne kinetische Energie und verstreuen sich im Raum. Am Detektor erzeugen somit nur die Elektronen ein starkes Signal, die ohne kinetische Energie in hoher Zahl am Ionisationsort verblieben sind. Elektrische und magnetische Streufelder, wie sie im Labor in der Regel ständig als Störquellen vorhanden sind, sorgen dafür, daß sich auch die Elektronen ohne kinetische Energie vom Ionisationsort entfernen. Daher muß die Apparatur für diese Art von Messungen entsprechend abgeschirmt werden, zum Beispiel durch μ -Metall. Diese Technik ist die, die ursprünglich als ZEKE-Spektroskopie bezeichnet wurde (ZEKE bedeutet **Z**ero **K**inetic **E**nergy). Heutzutage wird unter der Bezeichnung ZEKE aber auch eine andere Form der Spektroskopie verstanden, bei der ein ganz anderes Prinzip zu Grunde liegt. Diese Form

der ZEKE-Spektroskopie, die auf der Anregung von Molekülen in hochliegende Rydbergzustände basiert, wird in Abschnitt 1.4 beschrieben.

1.3 PIE (Photoionisationseffizienz)

Bei der PIE-Spektroskopie wird nicht das durch Photoionisation erzeugte Elektron detektiert, sondern das Ion. Es wird wie bei der TPES das Licht einer abstimmbaren Quelle eingestrahlt und anschließend die Menge der produzierten Ionen bestimmt.

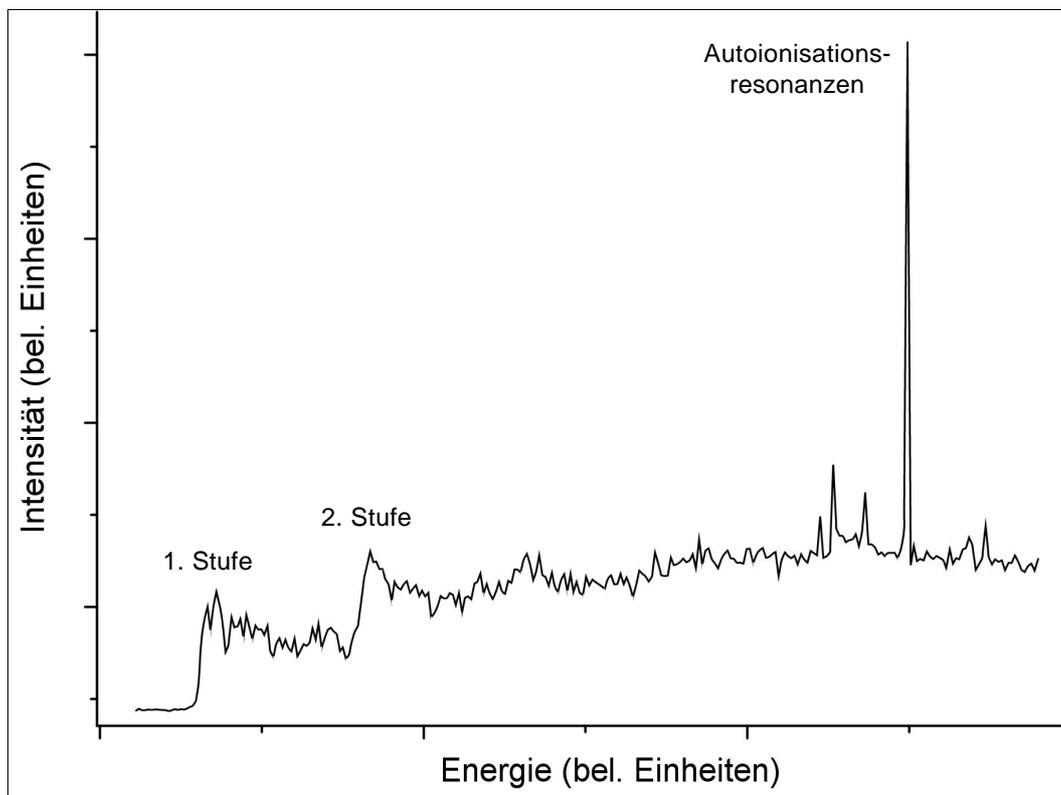


Abbildung 1.3: PIE-Spektrum von Benzol

Diese Menge ist abhängig von der eingestrahnten Intensität und dem Wechselwirkungsquerschnitt der Moleküle bei dieser Wellenlänge. In der Praxis sieht eine PIE-Messung so aus, daß man mit einem Detektor, z.B. Multichannelplates, den von den Ionen auf den Plates erzeugten Strom mißt. Da jeder ionische Zustand zur Wahrscheinlichkeit, Ionen zu erzeugen, beiträgt, sieht ein PIE-Spektrum typischerweise stufenförmig aus, wobei jede Stufe einen ionischen Zustand repräsentiert. Zu höheren Energien hin werden die Stufen aber immer kleiner bzw. von anderen Signalen (z.B. Autoionisationsresonanzen) überlagert, so daß die genaue Bestimmung von ionischen Zuständen immer schwieriger wird. Die Ionisationsenergie, die mit dieser Methode durch den Punkt des Einsetzens des stufenförmigen

gen Verlaufs des Ionenstroms festgestellt werden kann, weist eine Genauigkeit von ca. 25 cm^{-1} auf. Mit deutlich erhöhtem technischen Aufwand konnte die Fehlergrenze für einzelne Stoffe allerdings auf $1,6 \text{ cm}^{-1}$ gesenkt werden ([Deh76]). Weitere Informationen zur PIE-Spektroskopie befinden sich insbesondere in den Publikationen von Watanabe (zum Beispiel [Wat54], [Wat57a], [Wat57b]), aber auch in [Kap88], [Guy71] und [Roe89].

Die Anzahl der so bestimmbareren Vibrationen ist aber, wie zuvor beschrieben, begrenzt. Abbildung 1.3 zeigt ein PIE-Spektrum von Benzol nahe der Ionisationsgrenze (74556 cm^{-1}), aufgenommen mit einem Reflectron-Time-of-Flight-Massenspektrometer (ReTOF). Das Spektrum ist in dieser Arbeit während der Vorbereitung des Aufbaus für die MATI-Spektroskopie aufgenommen worden. Die Spannung zum Beschleunigen der Ionen zum Detektor wurde $5 \mu\text{s}$ nach der Ionisation der Benzolmoleküle angelegt. Es sind deutlich die Ionisationsgrenze sowie eine weitere Stufe, die eine Vibration darstellt, zu erkennen. Bei höherer Energie befindet sich ein intensiver Peak, der von den zuvor beschriebenen Resonanzen stammt.

1.4 ZEKE/MATI-Spektroskopie

Bei der ZEKE (**Z**Ero **K**inetic **E**nergy)- bzw. MATI (**M**ass **A**nalyzed **T**hreshold **I**onization)-Spektroskopie hat man versucht, die Auflösung der Spektren im Vergleich zur PES/TPES zu erhöhen. Dazu ist man einen Weg gegangen, der dem der TPES sehr ähnlich ist. Man strahlt mit einer abstimmbaren Lichtquelle Energie ein und versucht die Elektronen (ZEKE) herauszufinden, die keine kinetische Energie besitzen bzw. die dabei gebildeten Ionen (MATI). Bei ZEKE bedeutet das, daß man eine kurze Zeit nach der Ionisierung wartet, damit alle Elektronen mit kinetischer Energie sich von Elektronen ohne kinetische Energie entfernen. Anschließend beschleunigt man diese ZEKE-Elektronen zum Detektor hin. Elektronen ohne kinetische Energie erhält man nur, wenn die eingestrahlte Energie genau die Bindungsenergie des Elektrons kompensiert bzw. höhere Energiebeiträge von dem Ion aufgenommen werden, indem zum Beispiel Schwingungen angeregt werden. Auf diese Art und Weise findet man die ionischen Zustände des zu untersuchenden Moleküls heraus. In Abbildung 1.1 ist ein mit dieser Technik aufgenommenes Spektrum von Difluorbenzol dargestellt.

Bei der theoretischen Analyse der Zusammenhänge ist man aber auf ein weiteres Phänomen gestoßen, welches bei dieser Technik zu einem Signal führt: Wenn ein Molekül oder Atom in sehr hohe Rydbergzustände ($n > 200$) angeregt wird, so kann es in diesen hohen Anregungszuständen sehr lange (bis zu Bruchteilen von Millisekunden) existieren. Wenn man bei der ZEKE-Spektroskopie nach der Ionisation wartet und anschließend die verbliebenen Elektronen durch An-

legen einer Hochspannung zum Detektor beschleunigt, so ionisiert man durch das angelegte Feld auch sehr hohe Rydbergzustände. Da ein Elektron die in diesen Experimenten typischen Wartezeiten in sehr hohen Rydbergzuständen wie zuvor beschrieben ohne Abregung überleben kann, wird es durch die Hochspannung von dem Molekül getrennt und erzeugt ebenfalls ein Signal am Detektor. Den Nachweis der durch Feldionisation erzeugten Elektronen nennt man auch PFI-ZEKE-Spektroskopie (**P**ulsed **F**ield **I**onization), um diese Technik von der ursprünglichen ZEKE-Spektroskopie (siehe TPES) zu unterscheiden. In der Literatur werden mit dem Begriff ZEKE aber beide Techniken bezeichnet, da ZEKE- und PFI-ZEKE-Elektronen in der Regel gemeinsam auftreten und nur durch zusätzlichen Aufwand getrennt werden können. Die mit dieser Technik bestimmten Ionisationsenergien weisen eine Genauigkeit von ca. 5 cm^{-1} auf, welche aber mit Hilfe von speziell geformten Hochspannungspulsen („Slicing“) auf $0,2 \text{ cm}^{-1}$ erhöht werden kann.

Bei der MATI-Spektroskopie, die auf den selben physikalischen Prinzipien beruht, besteht der Unterschied zur ZEKE-Spektroskopie darin, daß man nach der Feldionisation nicht die Elektronen, sondern die Ionen detektiert. Das bietet zwei Vorteile: Zum einen braucht man nicht die aufwendige Abschirmung gegen Streufelder, zum anderen kann man in Verbindung mit einem Time-of-Flight-Massenspektrometer die erzeugten Ionen nach ihrer Masse trennen, so daß auch Substanzgemische oder Cluster untersucht werden können. In der Regel ist das MATI-Signal aber schwächer als ein entsprechendes ZEKE-Signal, so daß das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der MATI-Spektren schlechter ist. Die Auflösung ist vom Prinzip her auch geringer, sie kann aber wiederum durch spezielle Hochspannungspulse auf einen mit der ZEKE-Spektroskopie vergleichbaren Wert gebracht werden.

Auf die ZEKE- und MATI-Spektroskopie wird im Detail in Kapitel 2 eingegangen. Die Intensitätsverhältnisse, wie sie in der MATI-Spektroskopie typisch sind, werden in Kapitel 5 beschrieben.

1.5 PIRI-Spektroskopie

Die PIRI-Spektroskopie (**P**hoto **I**nduced **R**ydberg **I**onization) ist eine Weiterentwicklung der MATI-Spektroskopie. Sie erlaubt eine Untersuchung von ionischen Zuständen über die Grenzen der MATI-Spektroskopie hinaus. Bei MATI erhält man Informationen über den Grundzustand des Ions. Präzise formuliert erhält man Informationen über das Molekül in sehr hohen Rydbergzuständen, die aber energetisch so hoch liegen, daß das Molekül sich so verhält, als wenn ein Elektron bereits entfernt worden wäre. Bei PIRI regt man das Molekül auch in sehr hohe Rydberg-Zustände an. Anschließend regt man dieses hochangeregte System durch ein zusätzliches Photon an, wobei sich Ionen bilden. Wenn man die so gebildeten Ionen spektroskopiert, so erhält man im allgemeinen Fall ein Spektrum

von den Zuständen des Ions. Von welcher Energie das zusätzlich eingestrahlte Photon ist, ist eigentlich egal, solange sie ausreicht, um zu einer Autoionisation zu führen. Es werden daher Photonen im sichtbaren (siehe zum Beispiel [Hof00], [Tay95], [Goo96], [Goo97], [Lec97]) aber auch im infraroten Bereich ([Fuj97]) des Spektrums verwendet. Man kann dadurch Zustände erreichen, die zum Beispiel zu hoch für MATI liegen (mit MATI erreicht man Vibrationen bis circa 1500 cm^{-1}). Die Untersuchung des Ions im angeregten elektronischen Zustand ist ebenfalls möglich. Es werden hier keine elektrischen Felder zur Diskriminierung gegen unerwünschte Ionen verwendet, die bei der MATI-Spektroskopie die Auflösung begrenzen. Daher ist es im wesentlichen die spektrale Breite der verwendeten Lichtquelle, die das Auflösungsvermögen bei dieser Technik bestimmt.

1.6 Kombinationstechniken

Die folgenden beiden Techniken unterscheiden sich von den bisher beschriebenen derart, daß sie es erlauben, unimolekulare Reaktionsdynamiken zu untersuchen. Der experimentelle Aufwand ist höher, da sowohl das Photoion als auch das Photoelektron für die Messung benötigt werden. Eine Messung bedeutet dabei die Bestimmung von Zählraten; es handelt sich hier um Koinzidenzmessungen, wobei die Koinzidenz sich auf die vom Elektron und Ion erzeugten Signale bezieht. Eine Beschreibung dieser Techniken findet man unter anderem in [Ng00], [Ng02], [Bae00] oder auch [Chi01].

1.6.1 PEPICO

Bei PEPICO-Experimenten (**P**hoto **E**lectron **P**hoto **I**on **C**Oincidence) ist quasi ein Elektronenspektrometer direkt hinter einem Massenspektrometer angeordnet. Mit einer durchstimmbaren Lichtquelle werden Photoionen und -elektronen erzeugt, die mit elektrischen Feldern in die entsprechenden Spektrometer hinein beschleunigt werden. Die Elektronen starten dann eine Zeitmessung, die durch das Auftreffen der Ionen auf einen Detektor gestoppt wird. Da man die Energie der Elektronen, die die Zählung starten, genau festlegen kann (zum Beispiel über deren Flugzeit durch eine Driftstrecke), kann man den energetischen Zustand der Ionen somit auswählen. Die Koinzidenz besteht damit zwischen den Elektronen einer gewissen Energie und den Ionen einer gewissen Masse, welche wiederum mit dem Massenspektrometer ausgewählt werden kann. Das Prinzip der PEPICO-Messung beruht auf der Tatsache, daß ein Photoion mit seinem korrelierten Elektron in einem festen zeitlichen Zusammenhang steht. Wenn das Elektron die Zeitmessung startet, dann wird zu einer festen Zeit das im selben Prozeß erzeugte Photoion ein Signal am Detektor erzeugen. Ionen, die aus einem anderen Prozeß stammen, erzeugen nur ein über die gesamte Meßzeit verstreutes Untergrundsignal. PEPICO funktioniert nur mit kontinuierlichen beziehungswei-

se quasi-kontinuierlichen Lichtquellen (als quasi-kontinuierliche Lichtquelle benutzt man zum Beispiel Synchrotronstrahlung mit einer Pulsfrequenz von ca. 500 MHz). Mit PEPICO-Experimenten kann man Fragmentierungsreaktionen untersuchen, indem man das Auftauchen von Fragmenten bei bestimmten internen Ionenenergien bestimmt und in einem sogenannten Break-Down-Diagramm ([Par78], [Par79], [Par80]) darstellt. In diesem Diagramm ist die Anzahl der Koinzidenzsignale von Mutterionen und Fragmentionen in Abhängigkeit von der internen Ionenenergie dargestellt. Dabei nimmt die Kurve des Mutterions mit zunehmender Energie in der Regel ab und die des Fragmentions zu, so daß sich beide an einem bestimmten Energiewert schneiden. Da ein Fragment wiederum der Vorläufer eines weiteren Fragmentes sein kann, kann es auch weitere Kreuzungspunkte der entsprechenden Kurven bei noch höheren Energien geben, wo das Signal des ersten Fragmentions wieder abnimmt.

Die Information, die man so erhält, ist die „appearance energy“ (AE) oder auch Auftrittsenergie eines Fragmentes. Im Zusammenhang mit theoretischen Berechnungen kann man über die AE auf die Reaktionsenthalpie ΔH^o schließen und somit weitere thermochemische Informationen gewinnen wie zum Beispiel Bildungswärmen (siehe [Bae00] und [Ng00], aber auch beispielsweise [Bre67], [Ela72] und [Bae79]).

1.6.2 TPEPICO

PEPICO hat den Nachteil, daß die Signalausbeute sehr gering ist und die Messungen sehr lange durchgeführt werden müssen, bis eine aussagekräftige Anzahl von Koinzidenzen gemessen wurde. Dieses liegt daran, daß Analysatoren für Elektronenenergien in der Regel eine sehr geringe Nachweiswahrscheinlichkeit besitzen, das heißt, daß die Elektronenenergieanalyse ein sehr verlustreicher Prozeß auch für Elektronen mit der richtigen Energie ist. Dieses Manko ist bei der TPEPICO-Spektroskopie („Threshold“-PEPICO) behoben worden, indem man die Elektronen mittels TPES oder ZEKE (dann spricht man auch von PFI-PEPICO) analysiert. Die kinetische Energie der Elektronen ist null, so daß die interne Energie der Ionen gleich der Differenz zwischen eingestrahelter Energie und Ionisationsenergie ist. Da bei diesen Techniken ein sehr hoher Anteil der Elektronen ohne kinetische Energie nachgewiesen wird, ist auch die Anzahl der Koinzidenzen pro Zeiteinheit höher. Zudem arbeiten TPES und ZEKE genauer als die Elektronenenergie-Analysatoren, wie sie in der PEPICO-Technik verwendet werden. Daher ist die Auflösung ebenfalls besser. Informationen zu TPEPICO findet man zum Beispiel in [Bae86], [May96] und [Eva97].

Eine weitere, in diesem Zusammenhang zu nennende Technik wird mit PESICO bezeichnet. Diese Abkürzung bedeutet **Photo Electron Secondary Ion CO**incidence. Das Vorgehen ist das selbe wie bei PEPICO, allerdings sind die Ionen, die hier detektiert werden, sogenannte „secondary ions“. Diese Ionen werden durch

Stöße von Ionen mit neutralen Molekülen erzeugt. Mit PESICO kann man die Dynamik bimolekularer Reaktionen bei einer definierten inneren Energie der Ionen untersuchen. Es gibt auch hier die Variante TPESICO, bei der die Elektronen wie bei TPEPICO mittels ZEKE oder TPES analysiert werden. Eine weiterführende Beschreibung dieser Technik findet man in [Ng00].

1.7 CRIES

Die CRIES-Analyse ist ein mathematisches Verfahren, mit dem man aus Spektren von Rydbergatomen und -molekülen die Konvergenzenergien, also die Ionisationsenergie eines Moleküls oder dessen ionische Zustände, gegen die die Rydbergserien konvergieren, bestimmen kann. Der Vorteil ist, daß diese Analyse auch im Falle von verrauschten Spektren oder Spektren mit nur teilweise aufgelöster Rydbergstruktur zu akzeptablen Ergebnissen führt. Das Prinzip ist das folgende: In einem komplexen Rydbergspektrum taucht mehrmals das selbe, einfache Muster einer Rydbergserie mit der charakteristischen $1/n^2$ -Abhängigkeit bezüglich der Energie der Zustände auf. Wenn man jetzt die Kreuzkorrelationsfunktion aus einem gemessenen Rydbergspektrum und einem simulierten Spektrum, welches genau eine Rydbergserie enthält, berechnet, so erhält man für jedes Auftreten einer Rydbergserie in dem gemessenen Spektrum ein Maximum in der Kreuzkorrelationsfunktion. Die mathematische Definition dieser Funktion lautet:

$$Corr(a, b)(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} a(x - \tau)b^*(x)dx \quad (1.2)$$

a ist in diesem Falle das simulierte Spektrum und b das gemessene. Im Falle eines diskreten gemessenen Spektrums verändert sich die Funktion zu

$$Corr(a, b)_j = \sum_{k=0}^{N-1} a_{j+k}b_k^* \quad (1.3)$$

mit N Meßwerten $a_k, k = 0 \dots N - 1$. Das Maximum der Kreuzkorrelationsfunktion ist weitgehend unabhängig von der genauen Linienform im simulierten Spektrum und damit auch für gestörte und verrauschte Spektren anwendbar. Wenn der Quantendefekt der Serie nicht bekannt ist, so muß dieser als weiterer variabler Parameter mit in die Rechnung eingehen. Sofern die Rydbergserien nicht durch Interserienkopplungen gestört sind und damit von einem konstanten Quantendefekt innerhalb einer Serie ausgegangen werden kann, kann die CRIES-Analyse angewendet werden. Sie liefert Ionisationsenergien mit einer Genauigkeit von ca. $0,1 \text{ cm}^{-1}$.

Kapitel 2

Prinzipien der ZEKE/MATI-Spektroskopie

Nachdem im letzten Kapitel eine Übersicht über verschiedene Techniken der Photoionisationsspektroskopie gegeben wurde, soll in diesem Kapitel näher auf die ZEKE- und die MATI-Spektroskopie eingegangen werden. Da beide Techniken auf den selben physikalischen Prinzipien beruhen, werden diese an Hand der ZEKE-Spektroskopie erklärt. Der Abschnitt über die MATI-Spektroskopie erläutert anschließend die experimentellen Unterschiede zur ZEKE-Spektroskopie.

2.1 Die ZEKE-Spektroskopie

2.1.1 Grundlagen der ZEKE-Spektroskopie

Der ZEKE-Spektroskopie lag die Idee zu Grunde, das Auflösungsvermögen von Photoelektronenspektren zu erhöhen. Insbesondere die Ionisationsenergie konnte bis zur Entwicklung der ZEKE-Spektroskopie nur mit einer Genauigkeit von ca. 25 cm^{-1} (mittels PIE) bestimmt werden. Um dieses Ziel zu erreichen, wurde versucht, einen völlig neuen Weg zu gehen. Anstatt die kinetische Energie der Photoelektronen bei Einstrahlung eines festen Energiebetrages immer exakter zu messen, sollte die Energie variabel eingestellt werden und Elektronen ohne kinetische Energie detektiert werden (siehe Kapitel 1.4). Dabei stieß man auf einen neuen Effekt, der, obwohl von Müller-Dethlefs bereits 1984 ([Mue84]) die ersten ZEKE-Spektren publiziert wurden, erst 1993 von Chupka ([Chu93]) befriedigend theoretisch erklärt wurde.

Die ZEKE-Spektroskopie basiert zunächst auf der selben Idee wie die TPES-Spektroskopie: Wenn ein Elektron so aus einem Molekül entfernt wird, daß es keine kinetische Energie besitzt, dann entspricht die dafür aufgewendete Energie der eines ionischen Zustandes. Das Problem besteht darin, Elektronen, die

keine kinetische Energie besitzen, nachzuweisen. Ein Energieanalysator zur Messung der Elektronenenergie ist umständlich zu realisieren und weist eine große Ungenauigkeit auf. Daher wurde versucht, nicht die Energie direkt zu messen, sondern eine andere Eigenschaft von Elektronen ohne kinetische Energie auszunutzen. Diese Eigenschaft war die Bewegungslosigkeit von Elektronen ohne kinetische Energie. Bei der TPES-Spektroskopie wurde daher ein Flugrohr mit entsprechenden Eintritts- und Austrittsspalten benutzt, um Elektronen mit kinetischer Energie von denen ohne kinetische Energie zu trennen beziehungsweise nur letztere nachzuweisen.

Bei der ZEKE-Spektroskopie hat man nach der Einstrahlung der Energie einfach einige hundert Nanosekunden oder auch wenige Mikrosekunden gewartet, damit sich Elektronen mit kinetischer Energie von denen ohne kinetische Energie räumlich entfernen. Dazu mußte die Ionisation im feldfreien Raum stattfinden. Nach der Wartezeit hat man durch Anlegen eines elektrischen Feldes die verbliebenen Elektronen zum Detektor hin beschleunigt und mit diesem nachgewiesen. Die durch diese Methode bestimmten Ionisationsenergien wiesen aber geringe Diskrepanzen zu den bis dahin bekannten Ionisationsenergien auf. Auf der Suche nach der Ursache für diesen Unterschied wurde ein Experiment durchgeführt, bei dem man die Flugzeit von Elektronen gemessen hat, die aus NO herausgelöst wurden. Die dazu eingestrahlte Energie war im ersten Fall geringer als die bis dahin bekannte Ionisationsenergie (welche sehr genau mit Hilfe der Rydberg-Interpolation bestimmt worden war), im zweiten Fall lag sie geringfügig höher und im dritten Fall noch höher als im zweiten Fall. Die Ionisation fand unter Abschirmung von elektrischen und magnetischen Feldern statt, allerdings waren noch immer Störfelder mit einer Feldstärke von wenigen Millivolt pro Zentimeter vorhanden. Nach der Ionisation wurde 120 ns gewartet, bevor die Elektronen durch einen Puls mit einer Feldstärke von 0,92 V/cm zum Detektor beschleunigt wurden und deren Flugzeit gemessen wurde ([Rei88]). Dabei wurde folgendes beobachtet:

Im ersten Falle wurde ein Signal bei einer bestimmten Flugzeit erhalten, welches unabhängig von der Wartezeit zwischen Ionisation und Abzugspuls war. Dieses Signal konnte nicht von freien Elektronen stammen, da diese auf die Störfelder reagiert hätten, und zwar um so stärker, je länger die Elektronen sich in diesen befunden hätten. In diesem Falle hätte sich die Flugzeit mit der Wartezeit verändern müssen. Da das aber nicht der Fall war und zudem die eingestrahlte Energie geringer als die Ionisationsenergie war, kam man zu dem Schluß, daß das Signal von Elektronen erzeugt wurde, die erst durch den Abzugspuls vom Molekül gelöst wurden.

Im zweiten Falle erhielt man ein Signal bei einer geringeren Flugzeit als im ersten Falle. Dieses Signal mußte von freien Elektronen stammen, da sie sich vom Ionisationsort entfernt hatten, ohne daß ein Feld angelegt wurde. Verursacht wurde diese Bewegung durch die schwachen Streufelder, welche trotz Abschirmung noch vorhanden waren.

Im dritten Falle wurde das selbe Signal registriert, allerdings war der Peak aufgespalten. Diese Aufspaltung wurde von freien Elektronen verursacht, die sich nach ihrer Erzeugung auf den Detektor zu- beziehungsweise von diesem weg bewegt hatten. Zudem wurde wie im ersten Fall ein Signal erhalten, das erneut unabhängig von der Wartezeit war und damit wiederum von Elektronen erzeugt wurde, welche durch den Abzugspuls vom NO gelöst wurden.

Die Erklärung für diese Beobachtungen war, daß es hochliegende Rydbergzustände gab, in denen ein Elektron die Wartezeit von in diesem Falle 120 ns überleben konnte. Durch den Abzugspuls wurde die Ionisationsgrenze aufgrund des Stark-Effektes abgesenkt, so daß die Elektronen in diesen hohen Rydbergzuständen nun auch das Molekül verlassen konnten und vom dem elektrischen Puls zum Detektor hin beschleunigt wurden. Da sie nicht bereits bei der Energieeinstrahlung das Molekül verlassen konnten, reagierten sie auch nicht auf die Störfelder, und deren Flugzeit war daher unabhängig von der Wartezeit. Das Absenken der Ionisationsenergie durch den Abzugspuls erklärte auch die Diskrepanz zu den bekannten Ionisationsenergien. Die Experimente zeigten, daß unterhalb von jedem ionischen Zustand ein 6-8 cm^{-1} breiter Bereich existiert, der diese ungewöhnlich lange Lebensdauer aufweist. Damit war eine neue Möglichkeit gefunden worden, die Zustände von Ionen zu spektroskopieren. Diese Spektroskopie nennt sich PFI-ZEKE, um sie von der normalen ZEKE-Spektroskopie, welche die zuvor erwähnten freien Elektronen nachweist, zu unterscheiden. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird der Begriff ZEKE aber für die Spektroskopie mit Hilfe von langlebigen Rydbergzuständen benutzt, da in der Literatur dieser Begriff ebenfalls als Bezeichnung für beide Spektroskopieformen benutzt wird. ZEKE-Experimente sind heutzutage eigentlich immer PFI-ZEKE-Messungen (Ausnahme: Anionen-ZEKE), so daß von dieser Seite eine Unterscheidung zwischen ZEKE und PFI-ZEKE nur noch im historischen Zusammenhang sinnvoll ist.

Nachdem geklärt war, was eigentlich bei der ZEKE-Spektroskopie detektiert wird, nämlich Elektronen, die in hohen Rydbergzuständen die Wartezeit überstehen und durch den Abzugspuls per Feldionisation vom Molekül getrennt werden, kam eine weitere Frage auf. Daß Elektronen in Zuständen mit hoher Hauptquantenzahl n lange verweilen können, war bereits bekannt. Prinzipiell nimmt die Lebensdauer der Rydbergzustände mit n^3 zu. Die in diesem Experiment beobachtete Lebensdauer von 120 ns lag aber deutlich höher (bei einer n^3 -Abhängigkeit hätte man eine Lebensdauer von 20 ns erwartet) und entsprach eher einer Abhängigkeit von n^5 . Um diese deutlich erhöhte Lebensdauer theoretisch zu erklären, wurden in den Folgejahren zahlreiche Versuche unternommen und theoretische Ansätze verfolgt. 1993 ist von Chupka [Chu93] eine Theorie veröffentlicht worden, die als Erklärung für die in der ZEKE-Spektroskopie auftauchenden Phänomene allgemein akzeptiert ist. Demnach kommt es aufgrund des Stark-Effektes zum Überlappen von Zuständen mit hohem n , und zwar derart, daß ein Elektron, welches

optisch in einen Zustand mit hoher Hauptquantenzahl n und niedriger Drehimpulsquantenzahl l angeregt wird, aufgrund dieser Überlappung der Zustände in Zustände mit hohem l gelangen kann. Im Bohr-Sommerfeld-Atommodell bedeutet ein Zustand mit niedrigem l eine Elektronenbahn, die ellipsenförmig um den Atomkern verläuft. Mit zunehmendem l wird die Bahn immer kreisförmiger. Auf einer Kreisbahn um den Kern ist das Elektron weniger dessen Einflüssen unterworfen als auf einer elliptischen Bahn, auf welcher es dem Kern teilweise sehr nahe kommt. Dieses gilt um so mehr für Zustände mit hohem n , bei denen der Radius der Bahn sehr viel größer ist. In einem Zustand mit hohem n und hohem l schließlich befindet sich das Elektron auf einer sehr weit vom Kern entfernten Kreisbahn, so daß es quasi von diesem entkoppelt ist. Man spricht von einem „spectator“-Elektron, also einem Elektron, welches wie ein unbeteiligter Beobachter auf den Kern schaut. Aufgrund dieser Entkopplung unterliegt das Elektron kaum noch Störeinflüssen und kann deswegen sehr lange in dem beschriebenen Zustand überleben.

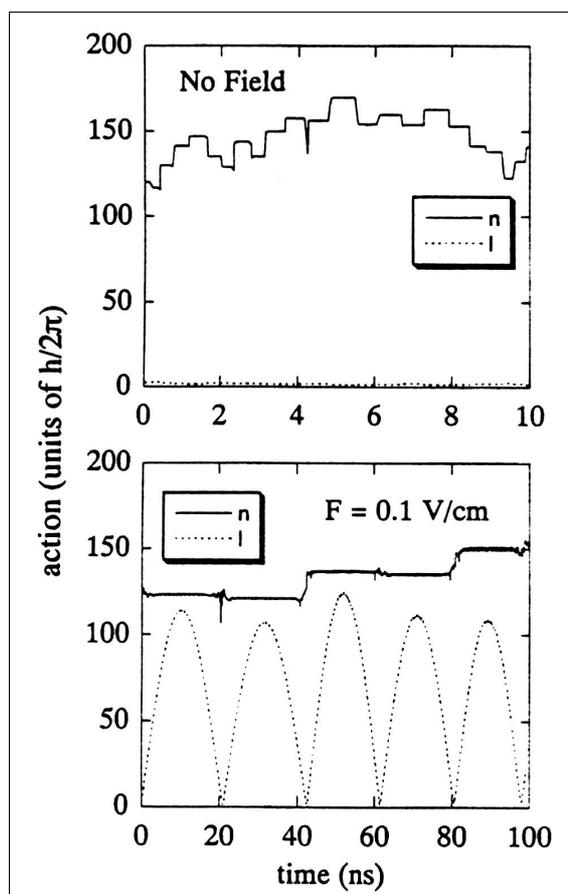


Abbildung 2.1: Darstellung der Abhängigkeit der Quantenzahlen n und l vom elektrischen Feld, ermittelt durch eine Computersimulation ([Rab94]). Während ohne Feld l bei niedrigen Werten bleibt, kommt es nach dieser Simulation durch ein äußeres Feld zu Oszillationen, so daß l auch hohe Werte annimmt.

In Abbildung 2.1 ist das Ergebnis einer Studie von Rabani und Levine ([Rab94]) zur Dynamik von hohen molekularen Rydbergzuständen in Anwesenheit eines elektrischen Feldes dargestellt. Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes bleibt das Elektron nicht mehr in einem Zustand mit niedrigem l , sondern schwingt zwischen Zuständen mit niedrigem und hohem l .

Damit der zuvor erläuterte Effekt eintritt, ist es notwendig, daß die Zustände hinreichend dicht liegen und ein elektrisches Feld vorhanden ist. Da mit zunehmendem n die elektronischen Zustände immer dichter liegen, kommt es ab ca. $n > 200$ zu der beschriebenen Überschneidung, wenn ein elektrisches Feld von wenigen mV/cm Stärke vorliegt. So ein Feld ist als Streufeld in jeder Apparatur selbst bei Abschirmung mit μ -Metall vorhanden. In dem oben beschriebenen Experiment von Reiser ([Rei88]) hat man ein Störfeld von 20 mV/cm Stärke ermittelt, das mehr als ausreichend ist, um zu der Starkaufspaltung und -überlappung der Rydbergzustände zu führen. Daher kommt es zu der Ausbildung des ca. 8 cm^{-1} breiten Gebietes mit der hohen Lebensdauer. Man nennt dieses auch ZEKE-Band (siehe [Sch98]). Abbildung 2.2 zeigt eine schematische Darstellung dieses Sachverhaltes. Bei einem hohen Wert von n kommt es zur Ausbildung des 8 cm^{-1} breiten ZEKE-Bandes, das quasi von unten an den Zustand „herangehängt“ ist. In der Abbildung ist das der schraffierte Bereich unterhalb der Ionisationsgrenze IP. Da Energiezufuhr bei einem Molekül nicht nur zu Elektronenanregung in höhere Zustände führt, sondern es auch zu Vibrationen und Rotationen anregt, befindet sich unter jedem ionischen Vibrations- und Rotationszustand ein ZEKE-Band. Diese ionischen Zustände können dabei auch sehr hoch im Ionisationskontinuum liegen. In der Literatur spricht man davon, daß zu jedem ionischen Zustand eine Rydbergleiter konvergiert, an deren Ende sich ein ZEKE-Band befindet.

Der Effekt der Überschneidung der l -Zustände kann aber die lange Lebensdauer der Elektronen im ZEKE-Band nur teilweise erklären. Im ZEKE-Band ist die n -Abhängigkeit der Lebensdauer der Rydbergzustände von n^3 , wie es normalerweise der Fall ist, auf n^5 erhöht. Das Mischen der l -Zustände durch ein äußeres Störfeld kann nach Chupka aber nur eine zusätzliche Lebensdauer vom Faktor n , also insgesamt n^4 , erklären. Daher zieht er noch einen weiteren Effekt hinzu, nämlich das Mischen der entsprechenden m_l -Zustände. Dafür ist dann nicht mehr das elektrische Feld zuständig, sondern Stöße mit anderen Ionen. Auch in anderen Publikationen ist die Wechselwirkung von Rydbergzuständen mit benachbarten Ionen als Ursache für das Mischen von m_l -Zuständen und damit für eine zusätzliche Lebensdauererlängerung erkannt worden ([Mer94],[Vra95a],[Vra97],[Pal97]). Beide Effekte zusammen, die insgesamt zu einer Bildung von Rydbergzuständen mit hohem n , l und m_l führen, erklären die n^5 -Abhängigkeit und damit die ungewöhnlich lange Lebensdauer der Zustände im ZEKE-Band. Wie bereits zuvor beschrieben, ist das Resultat eine geringe Wahrscheinlichkeit für Kern-Elektron-Wechselwirkungen, die zu einer Abregung führen können (Prädissoziation, Autoionisation, nicht jedoch strahlende Übergänge, da diese für Rydbergzustände

generell sehr unwahrscheinlich sind beziehungsweise zu Lebensdauern führen, die viel länger sind als die in ZEKE-Experimenten auftauchenden Zeitspannen).

Da für die ZEKE-Spektroskopie die Anwesenheit von elektrischen Feldern notwendig ist, ist die mit dieser Technik bestimmte Ionisationsenergie niedriger als die wahre, unter feldfreien Bedingungen gemessene. Das liegt daran, daß ein elektrisches Feld die Ionisationsgrenze absenkt, so daß die obersten Zustände des ZEKE-Bandes bereits durch das Feld ionisiert werden. Ist das Feld zu stark (was insbesondere bei der MATI-Spektroskopie zu beachten ist, siehe Kapitel 2.2), so kann es sein, daß das ZEKE-Band derart stark entvölkert wird, daß kein ZEKE-Signal von ausreichender Intensität mehr erhalten wird. Dieser Effekt der Feldionisation ist der selbe beim Anlegen des starken Abzugspulses, der dazu dient, das gesamte ZEKE-Band zu ionisieren und die so erzeugten freien Elektronen zum Detektor zu beschleunigen.

Um mittels ZEKE-Spektroskopie die korrekte Ionisationsenergie beziehungsweise Energie der ionischen Zustände bestimmen zu können, muß der Fehler korrigiert werden. Hier gilt es folgendes zu beachten: Bei der Feldionisation sind zwei Mechanismen bekannt ([Gal77], [Coo78], [Lit78], [Via79], [Rub81]), ein adiabatischer und ein diabatischer. Beide sind experimentell beobachtet worden. Diabatisch bedeutet hier, daß die durch Zustände gleicher Symmetrie erzeugten „avoided crossings“ (das sind Punkte, bei denen die Potentialhyperflächen gleiche Werte haben; aufgrund der „Non-Crossing-Rule“ bildet sich an dieser Stelle aber eine Energielücke aus. Als Folge stoßen sich die resultierenden Hyperflächen ab, siehe [Hun27] und [Neu29]) unter Überwindung der Energielücke passiert werden. Adiabatisch bedeutet, daß die Energielücke nicht überwunden wird. Da die Abhängigkeit vom elektrischen Feld in den beiden Mechanismen unterschiedlich ist, ist es wichtig, zwischen diesen zu unterscheiden, damit eine akkurate Extrapolation der Ionisationsenergie auf den korrekten (im feldfreien Raum gemessenen) Wert möglich ist.

Der adiabatische Feldionisationsmechanismus kann mit der klassischen Formulierung der Absenkung der Ionisationsenergie durch ein elektrisches Feld beschrieben werden. Das Potential eines Coulomb-Feldes, dem ein konstantes elektrisches Feld überlagert wird, besitzt einen Sattelpunkt entlang des Feldvektors bei einer Energie von $2F^{\frac{1}{2}}$ (F ist die Feldstärke in V/cm) unter der asymptotischen Ionisationsenergie im feldfreien Raum. Eine Ionisation erfolgt, wenn die Anregungsenergie über dem Sattelpunkt liegt. Dieses führt zu einer scharfen Ionisationsgrenze, deren Energie im Vergleich mit der unter feldfreien Bedingungen erhaltenen Ionisationsenergie um ca. $-6,1\sqrt{F}$ cm⁻¹ (F wiederum in V/cm) verschoben ist. Cooke und Gallagher ([Coo78]) haben gezeigt, daß dieser Wert für $m_l \neq 0$ korrigiert werden muß, wobei die Korrektur bei $m_l < 0$ klein ist, jedoch bei sehr hohen Werten an Bedeutung gewinnt.

Der diabatische Mechanismus dagegen hat keine scharfe Grenze, aber es gibt

Abschätzungen, die entsprechende Werte für die Feldabhängigkeit liefern. Diese liefern eine Verschiebung der Ionisationsgrenze, die zwischen $-4,6\sqrt{F}$ cm⁻¹ und $-3,1\sqrt{F}$ cm⁻¹ beträgt, je nachdem, welche Stark-Zustände man betrachtet (siehe Chupka, [Chu93]). Nach Chupka konzentrieren sich die Werte allerdings, obwohl es keine scharfe Grenze gibt, um den Wert $\sim -4\sqrt{F}$ cm⁻¹. Die Feldabhängigkeit der Verschiebung ist beim diabatischen Mechanismus also geringer als beim adiabatischen.

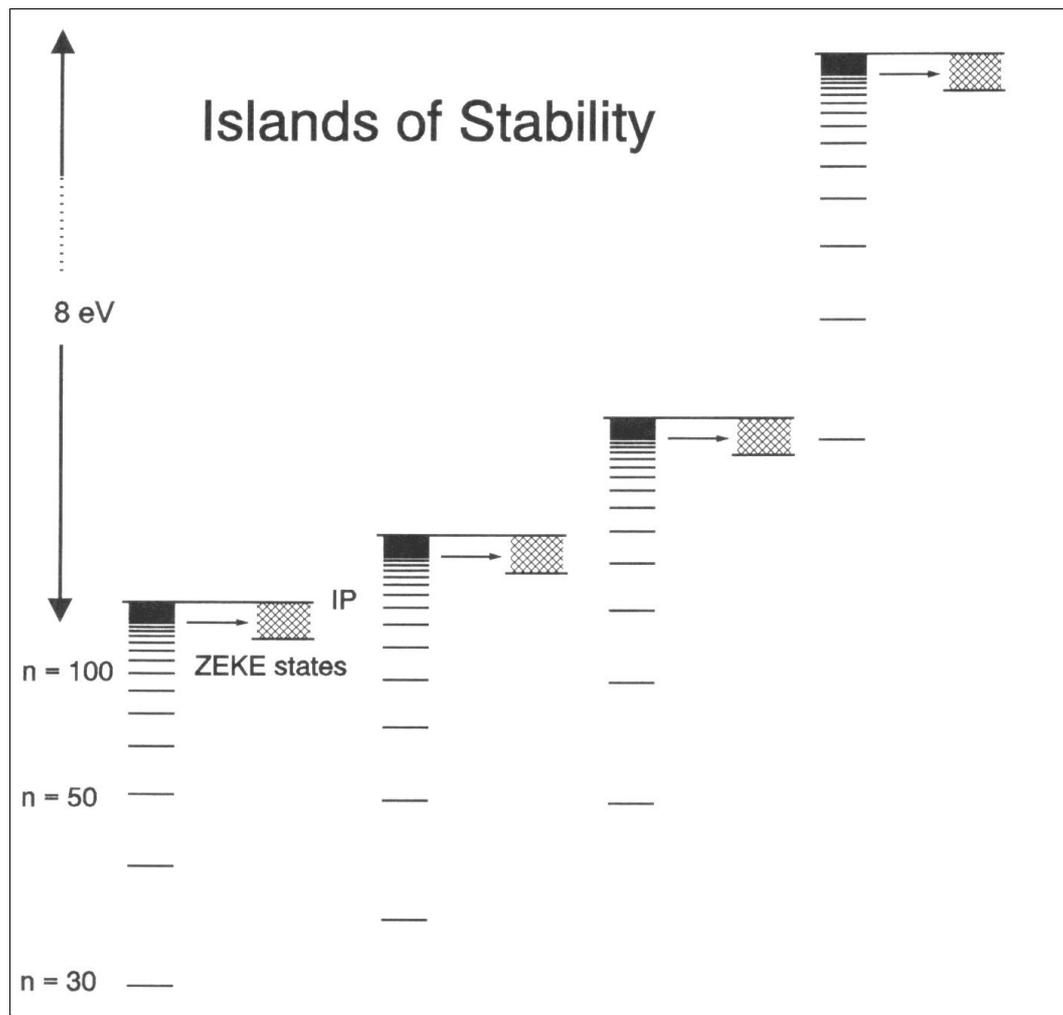


Abbildung 2.2: Darstellung des ZEKE-Bandes unter jedem ionischen Zustand („Islands of Stability“). In dem ZEKE-Band (schraffierter Bereich) kann das Elektron sehr lange (bis zu Hundertsteln von Mikrosekunden) überleben. IP bezeichnet die Ionisationsgrenze (aus [Sch98]).

Generell läßt sich sagen, daß der diabatische Mechanismus bei hohen n dominierend ist und bei niedrigen n der adiabatische. Es gibt noch einen Bereich, in dem beide Mechanismen von Bedeutung sind. Unter den Bedingungen, wie sie bei ZEKE-Experimenten herrschen, ist aber der die Verschiebung bestimmende

Mechanismus eindeutig der diabatische.

Die eben beschriebene Feldabhängigkeit gilt dabei für gepulste Felder. In ungepulsten, konstanten Feldern hat sich gezeigt, daß die Verschiebung der Ionisationsgrenze dem adiabatischen Fall entspricht ([Pra93]).

2.1.2 Experimentelle Umsetzung

Um mittels ZEKE-Spektroskopie die Ionisationsenergie eines Moleküls beziehungsweise die Energie ionischer Zustände herauszufinden, muß also ein Elektron in das ZEKE-Band unterhalb eines Zustandes angeregt werden, worin es sehr lange ohne Abregung existieren kann. Da bei dieser Anregung aufgrund von statistischen Prozessen auch freie Elektronen entstehen, muß man anschließend warten, damit sich diese aufgrund ihrer kinetischen Energie von den hochangeregten Molekülen entfernen. Daraufhin wird ein elektrisches Feld mit einer Feldstärke von typischerweise 20 V/cm angelegt, welches die Ionisationsgrenze absenkt, so daß die hochangeregten Moleküle ionisiert werden, und die so entstandenen freien Elektronen zum Detektor hin beschleunigt. Da Elektronen sehr leicht sind, reagieren sie stark auf Störfelder (magnetische und elektrische), die entsprechend abgeschirmt werden müssen. Dieses geschieht in der Regel durch Auskleiden der Apparatur mit μ -Metall. Als Detektor benutzt man Multi-Channel-Plates (MCP) oder Micro-Sphere-Plates (MSP), die einen der Menge der auftreffenden Elektronen oder auch Moleküle entsprechenden elektrischen Strom erzeugen, der als Meßsignal dient.

Abbildung 2.3 zeigt einen Versuchsaufbau, wie er typischerweise für ZEKE-Spektroskopie benutzt wird. Auf der rechten Seite sind die Moleküle, die sich in einem Überschallgasstrahl („jet“) bewegen, dargestellt. Innerhalb des Jets sind die Moleküle aufgrund von adiabatischer Expansion extrem abgekühlt, so daß sie sich im nahezu vibrations- und rotationslosen elektronischen Grundzustand befinden. Durch eine resonante Multiphotonenanregung mit zwei Lasern (siehe auch Kapitel 4.1.2 bezüglich „two color two photon resonance enhanced multi photon ionization“, abgekürzt 2C-2P-REMPI), die in der Abbildung durch ihre Energie $h\nu_1$ und $h\nu_2$ dargestellt sind, werden die Elektronen bei entsprechender Photonenenergie über einen resonanten Zwischenzustand in das ZEKE-Band (die Zustände des ZEKE-Bandes nennt man dabei ZEKE-Zustände) angehoben. Anschließend wird einige Zeit gewartet. Diese Wartezeit beträgt bei ZEKE-Experimenten in der Regel wenige hundert Nanosekunden bis 2 μ s. In dieser Zeit entfernen sich wie oben beschrieben die durch die Laseranregung ebenfalls erzeugten freien Elektronen, die man auch spontane oder direkte Elektronen nennt, vom Ionisationsort, während die hochangeregten Moleküle, die man zur Unterscheidung ZEKE-Moleküle nennt, sich mit der Geschwindigkeit des Jets weiterbewegen. Elektronen, die sich zwar in einem hohen Anregungszustand befinden, aber immer noch unterhalb des ZEKE-Bandes, gelangen während der Wartezeit durch strahlungslose Übergänge in tiefere Zustände. Nach der Wartezeit wird ein Hochspannungspuls

an die Platten rechts im Bild angelegt, der zur Ausbildung eines nahezu homogenen elektrischen Feldes führt. Um die Ionisationsgrenze so weit abzusenken, daß das gesamte ZEKE-Band ionisiert wird, benutzt man typischerweise Feldstärken von 1 V/cm. Der Hochspannungspuls wird als Extraktionspuls bezeichnet, das von ihm erzeugte Feld ist dementsprechend das Extraktionsfeld. Eine Erhöhung der Stärke des Extraktionsfeldes hat keinen Einfluß auf das ZEKE-Signal, da nur das ZEKE-Band populiert ist, so daß auch stärkere Extraktionsfelder benutzt werden. Durch das Extraktionsfeld werden zusätzlich die nun erzeugten freien ZEKE-Elektronen zum MCP-Detektor hin beschleunigt. Sie durchqueren eine ca. 16 cm lange feldfreie Driftstrecke, bevor sie auf diesen auftreffen und ein Signal erzeugen.

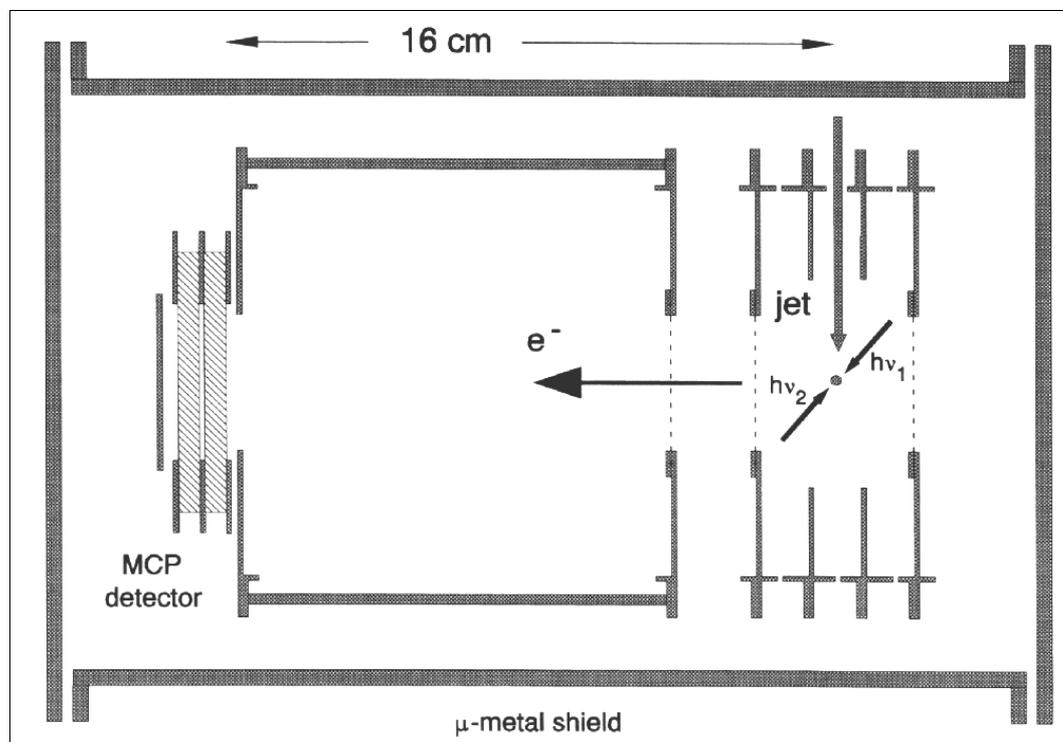


Abbildung 2.3: Darstellung eines typischen experimentellen Aufbaus zur Messung von ZEKE-Spektren (aus [Sch98]). Eine Beschreibung der Apparatur befindet sich im Text.

Der eben beschriebene Aufbau ist das Resultat der ursprünglichen Idee, ZEKE-Spektren von freien Elektronen ohne kinetische Energie aufzunehmen. Nach der Entdeckung der Rydbergzustände mit außergewöhnlich langen Lebensdauern und somit des ca. 8 cm^{-1} breiten ZEKE-Bandes sind auch modifizierte Anordnungen zur Messung des ZEKE-Signals entwickelt worden. Da die ZEKE-Moleküle elektrisch neutral sind, reagieren sie nicht auf elektrische und magnetische Felder, so daß die μ -Metall-Abschirmung weniger zwingend notwendig ist. Bei schwachen Extraktionsfeldern ist sie aber noch immer wichtig. Heutzutage verwendet man

zum Beispiel extrem kurze Driftstrecken von wenigen Zentimetern Länge, bei denen auf die Abschirmung gänzlich verzichtet wird ([Tak91],[Gil00]). Ein anderer Aufbau benutzt an Stelle paralleler Platten mit Öffnungen in der Mitte Metallgitter, um die elektrischen Felder zu erzeugen.

Schlag beschreibt in seinem Buch ([Sch98]) eine Technik, die er „Long ZEKE beam detection“ nennt. Dabei bewegt sich der Jet nicht wie in Abbildung 2.3 parallel zum Detektor, sondern direkt auf diesen zu. Nach der Laseranregung wird kein Extraktionsfeld erzeugt, sondern man läßt die Elektronen im ZEKE-Band, so daß sich die ZEKE-Moleküle mit der Geschwindigkeit des Jets auf den Detektor zubewegen. Wenn der Detektor aus positiv geladenen Channelplates besteht, so wird ein ZEKE-Elektronen-Signal erzeugt, bei negativ geladenen Channelplates wird ein ZEKE-Ionen-Signal erzeugt (das Feld des Detektors ionisiert die ZEKE-Moleküle, und je nach Polarität werden die Ionen oder die Elektronen abgestoßen, während die entsprechend anderen Partikel detektiert werden). Dieser Aufbau verzichtet ebenfalls auf jegliche Abschirmung. Stattdessen sind Streufelder sogar erwünscht, um die direkten Ionen und Elektronen zu entfernen. Allerdings muß dafür Sorge getragen werden, daß der Strahl der ZEKE-Moleküle auf dem Weg zum Detektor nicht gegen die Wände der Apparatur stößt.

Auch bei der Art und Weise der Anregung der Moleküle hat man Veränderungen vorgenommen. In einem klassischen ZEKE-Experiment hat man durch resonante Zwei- beziehungsweise Mehrphotonenabsorption die Elektronen in das ZEKE-Band angehoben. Es gibt aber auch zahlreiche Experimente, bei denen man mit nur einem Photon die entsprechende Energie eingestrahlt hat. Auch Synchrotronstrahlung ([Ng02]) wird heutzutage in der ZEKE-Spektroskopie benutzt. Eine Möglichkeit, die nur sehr eingeschränkt verwendet wird, ist die resonante Zweiphotonenabsorption mit zwei Photonen gleicher Energie (Ein-Farben-Zwei-Photonen-Absorption). Bei diesen Messungen muß der Laserstrahl in der Regel hart fokussiert werden. Dabei wird das zu untersuchende Molekül aber häufig fragmentiert. Zudem ist die Anzahl in Frage kommender Substanzen auch sehr beschränkt, da sie praktisch einen Zwischenzustand ungefähr bei der Hälfte der Energie eines ZEKE-Bandes besitzen müssen (zumindest, wenn man vom vibrationslosen Grundzustand aus anregt und das erste ZEKE-Band an der Ionisationsgrenze populieren will). Scans über große Wellenlängenbereiche sind auf diese Weise nicht möglich.

2.1.3 Abhängigkeit des ZEKE-Signals von experimentellen Parametern

Nachdem sich der vorangegangene Abschnitt mit der ZEKE-Spektroskopie von der apparativen Seite her beschäftigt hat, sollen in diesem Abschnitt die Abhängigkeit der Intensität und der spektralen Breite des ZEKE-Signals von experimentellen Parametern beschrieben werden. Durch das Erkennen und Nutzen

dieser Abhängigkeiten konnte die ZEKE-Spektroskopie zu der Photoionisations-spektroskopie mit der höchsten Auflösung weiterentwickelt werden.

Einfluß der Form des Extraktionspulses

Der wichtigste Parameter für die Auflösung ist die Form des Extraktionspulses. Während man am Anfang dachte, daß ein möglichst schnell ansteigender Pulsverlauf das ZEKE-Band in möglichst kurzer Zeit ionisiert und sich damit positiv auf das ZEKE-Signal auswirkt, merkte man sehr schnell, daß genau das Gegenteil der Fall war. Bei einem schnellen Anstieg wird das gesamte ZEKE-Band ionisiert, und da dieses eine Breite von 6 bis 8 cm^{-1} hat, ist die Auflösung dementsprechend ungefähr 4 cm^{-1} . Ein Teil des ZEKE-Bandes ist ja schon durch die Störfelder entvölkert worden. Wenn man hingegen einen langsam ansteigenden Puls verwendet, so können Elektronen aus dem energetisch höheren Bereich des ZEKE-Bandes vor denen aus dem niedrigeren Bereich am Detektor ankommen. Ein in Stufen ansteigender Puls in Verbindung mit einem entsprechend gesetzten Zeitfenster zur Detektion der Elektronen stellt dabei eine optimale Anordnung dar, mit der das Auflösungsvermögen erheblich gesteigert werden kann.

In Abbildung 2.4 kann man erkennen, wie durch den langsameren Anstieg des Extraktionspulses die Peaks des Benzols immer besser aufgelöst werden. Während man bei einer schnellen Pulsanstiegszeit nahezu nur einen Peak mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von ungefähr 5 cm^{-1} erkennt, so ist bei einer Anstiegszeit von 800 ns bereits eine deutliche Unterscheidung der einzelnen Rotationsniveaus möglich. Die Halbwertsbreite der Peaks beträgt in diesem Fall weniger als 1 cm^{-1} . Da hier ein langsam ansteigender Puls verwendet wird, ist die Frage nach der Korrektur der Ionisationsenergie erneut zu klären. Nach der Landau-Zener-Theorie müßte in diesem Falle das System adiabatisches Verhalten zeigen. Da es sich aber um ein System mit hoher Quantenzahl l und damit mit geringem Quantendefekt handelt, wird aufgrund der geringen energetischen Abstände der Stark-Level ein diabatisches Verhalten beobachtet. Daher muß auch hier wieder um $-4\sqrt{F}$ cm^{-1} korrigiert werden, wobei F die Feldstärke zum Zeitpunkt des Erzeugens des Peaks ist (das ist bei in Stufen ansteigenden Pulsen besonders zu beachten, da jede Stufe einen Peak zu einer anderen Flugzeit erzeugt). Dieses zeigt erneut, daß in der Praxis bei jeder ZEKE-Messung die Ionisationsenergie dem diabatischen Ionisations-Modell entsprechend korrigiert werden muß.

Die Technik, bei der der Extraktionspuls in Stufen ansteigt, nennt man „slicing“, da man sich vorstellt, daß mit jeder Stufe eine Schicht des ZEKE-Bandes ionisiert wird, die dann einen Peak bei einer bestimmten Flugzeit erzeugt. Indem man ein Zeitfenster bei einer der Flugzeiten setzt, kann man einen bestimmten Peak zur Messung auswählen. Somit erhält man eine hohe spektrale Auflösung. Die beste Auflösung, die bei der ZEKE-Spektroskopie erhalten wurde (0,2 cm^{-1}), ist durch das Slicing erreicht worden.

Eine zweite Technik, die ebenfalls über die Signalform des Extraktionspulses die Auflösung erhöht, ist das „polarity switching“, also der Wechsel der Polarität des Extraktionspulses. Im Prinzip geht es auch hier wieder darum, nur einen kleinen Teil der Zustände des ZEKE-Bandes in einer energetisch schmalbandigen Schicht so zu ionisieren, daß nur sie ein Signal am Detektor erzeugen.

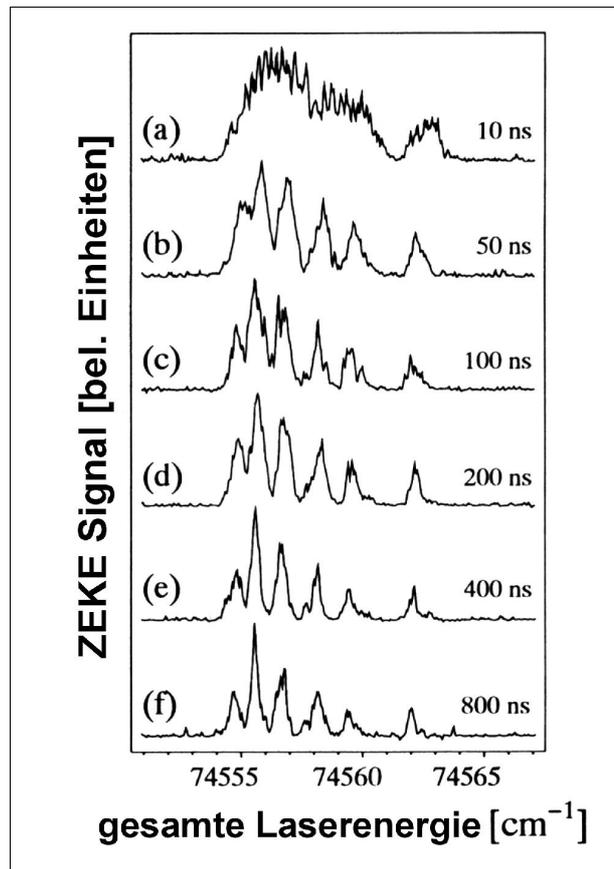


Abbildung 2.4: Abhängigkeit des Auflösungsvermögens von der Pulsanstiegszeit (aus [Sch98]). Durch einen langsameren Pulsanstieg erhält man deutlich besser aufgelöste Spektren.

Dabei nutzt man die Tatsache aus, daß es durch die Stark-Aufspaltung der Rydbergzustände Zustände gibt, die im Feld energetisch höher liegen („blue states“), sowie Zustände, die tiefer liegen („red states“). Die tieferliegenden Zustände liegen neben dem sich durch das elektrische Feld ausbildenden Sattelpunkt des Potentials des Moleküls und ionisieren schneller als die höherliegenden Zustände, die auf der anderen Seite des Sattelpunktes liegen. Die Zeitspannen betragen hier typischerweise Nanosekunden für die roten Zustände, während es Mikrosekunden für die blauen sind. Wenn man nun ein Feld anlegt, das die roten Zustände ionisiert, und dann dessen Polarität umkehrt, so werden die blauen Zustände zu roten und ionisieren ebenfalls. Damit läßt sich die energetische Breite der ionisierten Zustände im Prinzip halbieren. Wenn die absolute Feldstärke nach dem

Polaritätswechsel größer ist als vor dem Wechsel, so können sich unter Umständen sogar neue rote Zustände bilden. Insgesamt hat man so wiederum einen indirekten slicing-Mechanismus.

Einfluß der Stärke des „spoiling field“

Nicht nur die Form des Extraktionspulses, sondern auch die Stärke des Extraktionsfeldes hat einen Einfluß auf das ZEKE-Spektrum. Im Grunde genommen zeigt der Slicing-Mechanismus schon, daß man mit geringeren Feldern die Auflösung der Spektren verbessern kann. In diesem Falle liegt das daran, daß man nicht das gesamte ZEKE-Band, sondern nur einen Teil davon zur Bildung des ZEKE-Signals heranzieht. Das Slicing kann beim normalen ZEKE-Aufbau verwendet werden, wo nach der Wartezeit sofort der Extraktionspuls angelegt wird.

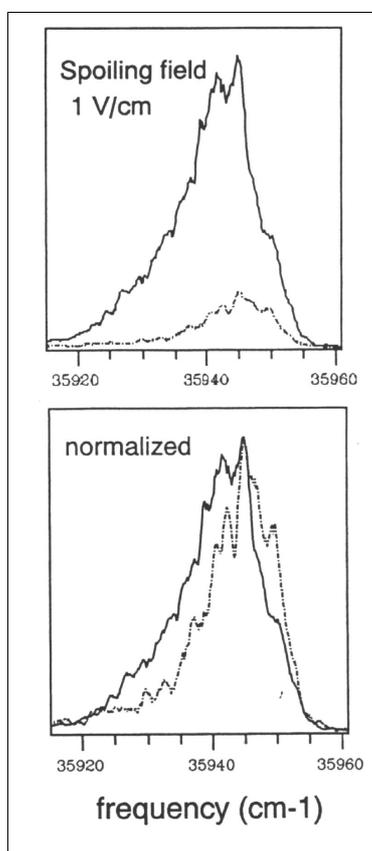


Abbildung 2.5: Unterschiede in der Signalintensität bei in-field-excitation und delayed-field-excitation von Benzol. Die gestrichelte Kurve zeigt die Peak-Intensität bei Anregung im elektrischen Feld, die durchgezogene Kurve hingegen ist mit einem verzögerten Feld aufgenommen worden (oben). Das untere Bild zeigt beide Kurven normalisiert, so daß der Unterschied in der Peakform deutlich wird (aus [Hel97]).

In diesem Abschnitt ist die Stärke des „spoiling field“ von Interesse. Der Ablauf der Messung ist ein anderer als beim klassischen ZEKE-Experiment. Vor

beziehungsweise nach der Laseranregung wird ein schwaches Feld angelegt, um die spontanen Elektronen zu entfernen. Dieses Feld nennt man „spoiling field“. Eigentlich sind die in jeder Apparatur vorkommenden Störfelder in klassischen ZEKE-Experimenten auch ein spoiling field, ohne daß man sie so nennt. Das spoiling field wird, wie bereits erwähnt, entweder vor oder kurz nach (typischerweise 200 ns) der Laseranregung angelegt, wobei dessen Stärke in der Regel weniger als 1 V/cm beträgt. Nach der Wartezeit wird wie in ZEKE-Spektroskopie üblich der intensive Extraktionspuls angelegt.

Der Einfluß der Feldstärke des spoiling fields auf das ZEKE-Spektrum zeigt zugleich den Einfluß von Störfeldern, obwohl diese im Vergleich zum künstlich angelegten spoiling field sehr viel schwächer sind (bei einer abgeschirmten Apparatur 20-50 mV/cm).

Es gilt also, zwei Fälle zu betrachten: Zum einen den Fall, wo das Feld bereits bei der Laseranregung vorhanden ist, so daß diese nicht mehr im feldfreien Raum stattfindet. Diesen Fall nennt man „in-field excitation“. Der zweite Fall ist der, wo das Feld nach der Laseranregung, also verzögert, angelegt wird; man spricht dann von „delayed-field excitation“. Den Unterschied in der Signalintensität sieht man in der Abbildung 2.5. Auf dem oberen Bild ist deutlich zu erkennen, daß, wenn die Anregung der Moleküle bei Anwesenheit eines elektrischen Feldes (in diesem Falle mit einer Stärke von 1 V/cm) stattfindet, die Intensität sehr viel geringer ist als wenn ein ebenso starkes Feld mit einer Verzögerung von 100 ns angelegt wird. Dieser Intensitätsabfall kann nicht alleine damit erklärt werden, daß durch Feldionisation schon ein Teil des ZEKE-Bandes entvölkert wurde. Das Feld sorgt vielmehr dafür, daß die optisch erreichbaren Rydbergzustände bereits entvölkert werden, bevor sie in langlebige ZEKE-Zustände umgewandelt werden ([Hel97]). Das geschieht dadurch, daß in der Menge der Starkzustände die Anzahl der kurzlebigen Zustände mit geringem l aufgrund des Feldes zunimmt ([Vra95b],[Vra95c]). Ein zweiter Effekt ist das durch das Feld unterstützte sogenannte „rotational channel coupling“, das die Rate der Prädissoziation und der internen Konversion erhöht. Die schwächere Intensität der Flanke zu niedriger Energie hin (unteres Bild) liegt daran, daß hier das Signal von Zuständen am unteren Rand des ZEKE-Bandes stammt. Diese Zustände reagieren empfindlicher auf eine von dem elektrischen Feld verursachte Destabilisation.

Nachdem die beiden Fälle für eine feste Feldstärke von 1 V/cm untersucht wurden, soll jetzt der Unterschied bei verschiedenen Feldstärken gezeigt werden. Dazu hat man sowohl bei in-field-excitation als auch bei delayed-field-excitation Peaks bei einer Feldstärke von 200 mV/cm, 500 mV/cm und 1000 mV/cm aufgenommen. Das Resultat ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, daß bei Anregung in Anwesenheit eines elektrischen Feldes die Stärke eben dieses Feldes einen erheblichen Einfluß auf die Signalintensität hat. Dabei gilt prinzipiell, daß, je stärker das Feld ist, desto geringer ist die Signalintensität. Im Gegensatz dazu verringert sich die Signalintensität bei delayed-field-excitation

weniger stark bei Erhöhung der Feldstärke. Beträgt diese 200 mV/cm, so besteht kein Unterschied in der Signalintensität zwischen in-field-excitation und delayed-field-excitation. Der Effekt tritt also erst bei höheren Feldstärken auf, so daß bei ZEKE-Experimenten mit zusätzlichem spoiling field es egal ist, wann man das Feld anlegt, da hier das spoiling field in der Regel sehr gering ist. Bei der MATI-Spektroskopie, wo es sehr viel stärker ist, empfiehlt es sich hingegen schon, das spoiling field erst nach der Laseranregung anzulegen.

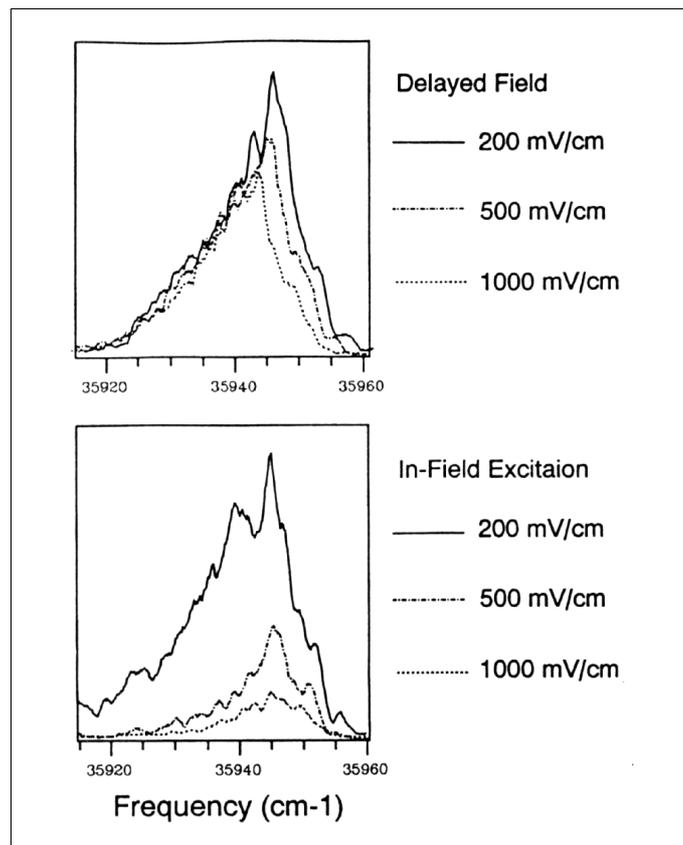


Abbildung 2.6: Unterschiede in der Signalintensität bei in-field-excitation (unten) und delayed-field-excitation (oben) von Benzol bei verschiedenen Feldstärken (aus [Hel97]).

Abbildung 2.7 zeigt die Spektren aus Abbildung 2.6 normalisiert. Bei einer Feldstärke von 200 mV/cm besteht weder in der Intensität noch in der Signalform ein Unterschied zwischen delayed-field-excitation und in-field-excitation. Bis zu dieser Feldstärke werden die ZEKE-Zustände also nicht beeinflusst durch ein zusätzliches Feld. Bei höheren Feldstärken tritt nicht nur ein Intensitätsverlust auf, sondern auch eine Veränderung der Signalform. Insbesondere die Peakflanke zur geringeren Energie hin ist erodiert. Die Stärke der Erosion, ist, wenn sie erst einmal eingesetzt hat, unabhängig von der Feldstärke (zumindest in dem hier untersuchten Bereich).

Einfluß der Ionenkonzentration

Die Ionenkonzentration ist ein weiterer Parameter, den man bei ZEKE-Experimenten kontrollieren kann. Daher ist auch ihr Einfluß auf das detektierte Signal untersucht worden. Um die Anzahl der Ionen in einem bestimmten Volumen zu verändern, gibt es zwei Möglichkeiten. Da in der ZEKE-Spektroskopie in der Regel mittels resonanter Zweiphotonenabsorption die Anregung der Moleküle erreicht wird, kann man über die Intensität des Pumplasers, der die Moleküle in einen resonanten Zwischenzustand anregt, die Anzahl der Ionen beeinflussen. Eine andere Möglichkeit ist das Benutzen eines dritten Lasers, der nur die Funktion hat, die Elektronen aus dem Zwischenzustand über die Ionisationsgrenze zu heben.

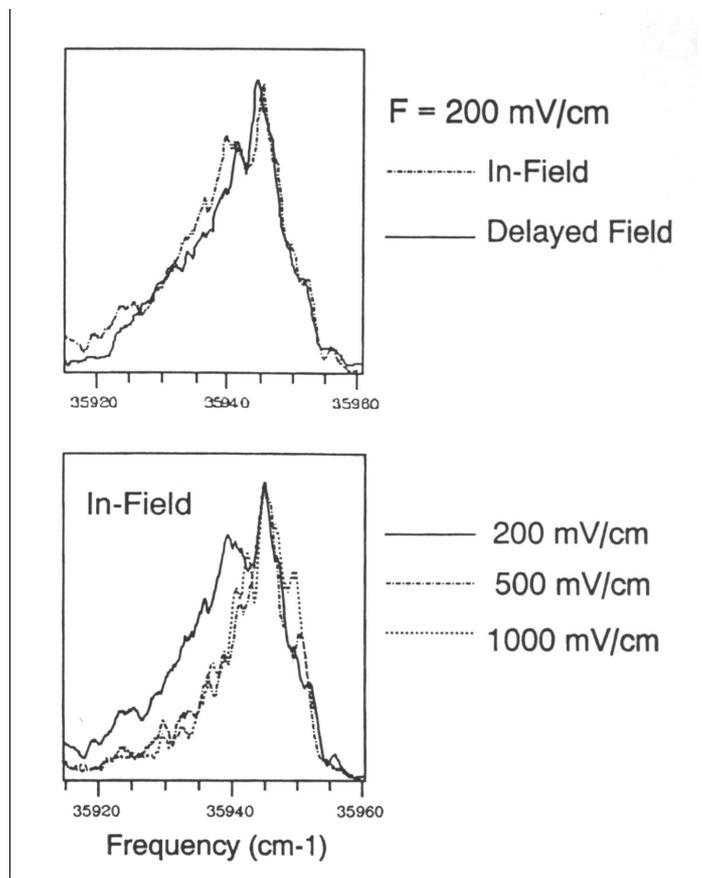


Abbildung 2.7: Unterschiede in der Peakform bei in-field-excitation (unten) und delayed-field-excitation von Benzol bei verschiedenen Feldstärken (aus [Hel97]). Die Spektren entsprechen denen aus Abbildung 2.6 und sind normalisiert.

Bei der resonanten Zweiphotonenabsorption wird die Energie des Pumplasers normalerweise so gewählt, daß nur in Verbindung mit einem Photon des zweiten Lasers, des Probe-Lasers, der gewünschte Endzustand erreicht wird. Bei der Zweiphotonenionisation zum Beispiel ist die Intensität des Pumplasers so gering,

daß kein Einfarbensignal von diesem erhalten wird. Nur in Verbindung mit dem sehr intensiven Strahl des Probe-Lasers erreicht man die Ionisation der Moleküle. Wird die Intensität des Pumplasers aber erhöht, so überlagern sich das Ein- und das Zweifarbensignal. Im Extremfall kann das Einfarbensignal das Zweifarbensignal komplett verdecken. Im Vergleich zum reinen Zweifarbenprozeß ist die Anzahl der Ionen deutlich erhöht, da der Einfarbenprozeß auch Ionen erzeugt, unter Umständen sogar mehr als der Zweifarbenprozeß. Um die Auswirkung unterschiedlicher Ionenkonzentrationen auf das ZEKE-Signal zu untersuchen, hat man daher einmal ein Signal mit geringer Pumplaserintensität aufgenommen und einmal eines mit hoher Pumplaserintensität. Beide Fälle zeigen eine unterschiedliche Abhängigkeit bei in-field-excitation und delayed-field-excitation.

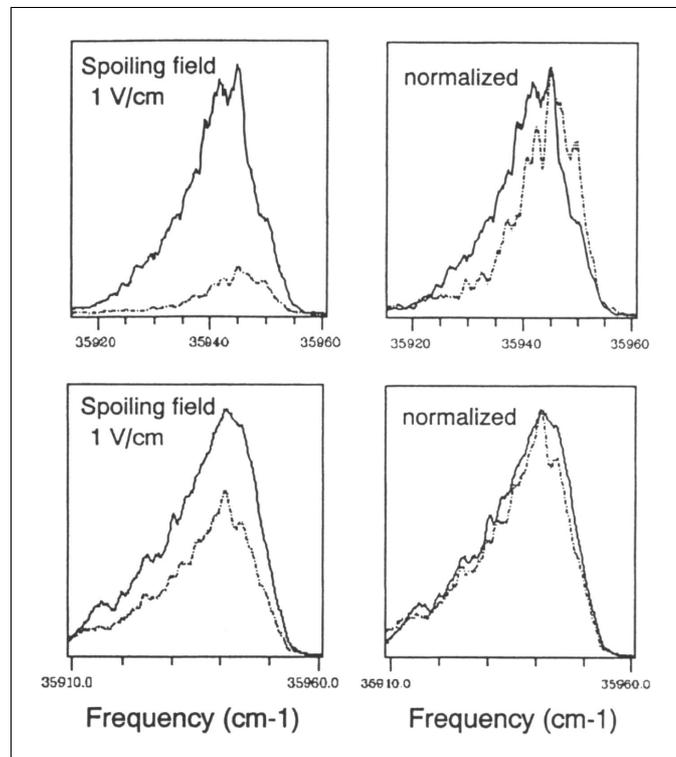


Abbildung 2.8: Darstellung der Peakform bei in-field-excitation (gestrichelte Linie) und delayed-field-excitation (durchgezogene Linie) von Benzol bei hoher (unten) und geringer (oben) Ionenkonzentration (aus [Hel97]).

Abbildung 2.8 zeigt oben für den Fall der geringen Pumplaserintensität und damit niedriger Ionenkonzentration die Abhängigkeit der Signalintensität bei in-field- und delayed-field-excitation (gestrichelte beziehungsweise durchgezogene Kurve). Darunter ist die entsprechende Abhängigkeit bei hoher Ionenkonzentration abgebildet. Die rechten Abbildungen zeigen die normalisierten Spektren. Anhand der linken Bilder wird deutlich, daß durch Erhöhung der Ionenkonzentration und damit durch Erhöhung der Pumplaserintensität die Signalintensität deutlich erhöht

werden kann, wenn die Anregung in Anwesenheit eines elektrischen Feldes (hier mit einer Stärke von 1 V/cm) erfolgt. Bei der delayed-field-excitation ist kein starker Effekt zu beobachten. Die Intensität des Signals wird aber prinzipiell in beiden Fällen aufgrund der stärkeren Population des Zwischenzustandes erhöht. Die normalisierten Darstellungen der Peaks zeigen, daß die Erosion der niederenergetischen Flanke bei in-field-excitation durch Erhöhung der Ionenkonzentration verhindert wird.

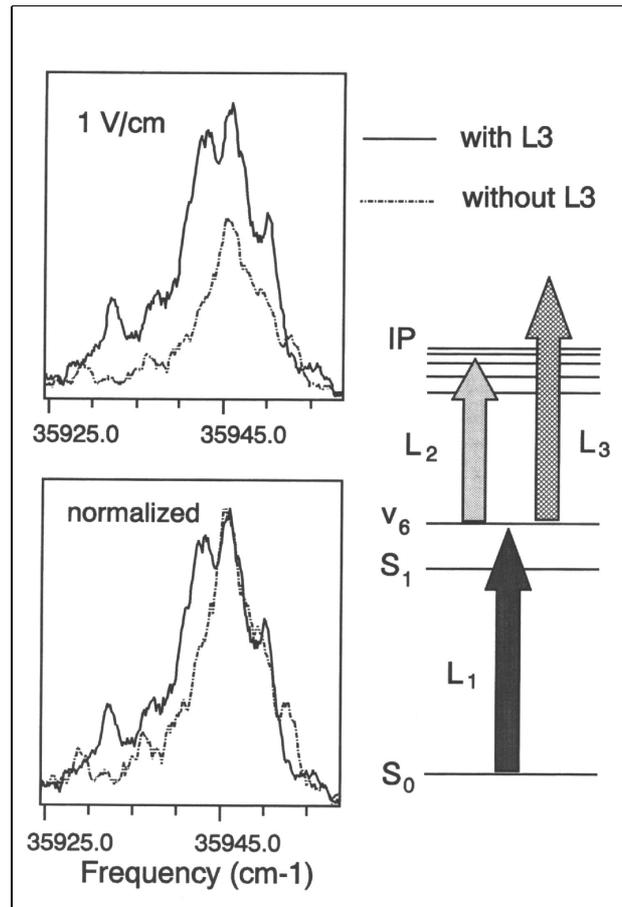


Abbildung 2.9: ZEKE-Signal bei durch einen dritten Laser erhöhter Ionenkonzentration. Der Vergleich mit und ohne L3 zeigt den Einfluß auf die Intensität (oben) und auf die Peakform (unten).

Wenn die Ionenkonzentration durch einen dritten Laser erhöht wird, dessen Photonenenergie hoch genug ist, um Elektronen vom Zwischenzustand über die Ionisationsgrenze zu heben, so sieht man ebenfalls eine Steigerung der ZEKE-Signalintensität. In diesem Falle ist aber keine Erhöhung der Population des Zwischenzustandes erfolgt, so daß dieser Effekt nicht zur Signalintensität beiträgt.

In Abbildung 2.9 ist dargestellt, wie sich das ZEKE-Signal verhält, wenn man mit

einem dritten Laser, einem Nd:YAG bei fester Wellenlänge $\lambda=266$ nm, zusätzliche Ionen, nicht aber zusätzliche populierte ZEKE-Zustände erzeugt (der Nd:YAG-Laser befindet sich mit keinem molekularen Zustand in Resonanz). Das elektrische Feld ist in den Messungen 100 ns nach dem Laserpuls angelegt worden. Die Intensitäten des Pump- und des Probe-Lasers wurden niedrig gehalten, so daß der Nd:YAG-Laser deutlich mehr Ionen produzierte als der Zwei-Photonen-Prozeß, der durch die anderen beiden Laser verursacht wurde. In der Abbildung sieht man, daß der mit dem zusätzlichen Nd:YAG-Laser erzeugte Peak zum einen intensiver ist und zum anderen eine intensivere Flanke zu niedriger Energie hin besitzt. Der Intensitätsgewinn erfolgt, obwohl der dritte Laser den Zwischenzustand zusätzlich depopuliert, so daß die wahre Intensitätssteigerung wahrscheinlich noch höher ist.

2.2 Der Übergang von der ZEKE- zur MATI-Spektroskopie

Die MATI-Spektroskopie beruht auf den selben physikalischen Prinzipien wie die ZEKE-Spektroskopie. Dementsprechend werden auch hier Elektronen in ein ZEKE-Band angeregt, wo sie eine bestimmte Wartezeit überleben, um dann mittels eines von einem Hochspannungspuls erzeugten Feldes ionisiert zu werden. Allerdings werden anschließend nicht die Elektronen detektiert, sondern die Ionen. Dazu sind geringfügige Änderungen im Experiment nötig. Auch hier entstehen nach der Laseranregung wieder freie Elektronen und damit auch Ionen (auch „direkte Ionen“ genannt), die vor der Detektion entfernt werden müssen. In diesem Fall muß das spoiling field stärker sein als bei einem ZEKE-Experiment. Auch die Wartezeit ist bei der MATI-Spektroskopie mit $5 \mu\text{s}$ deutlich länger. In beiden Fällen liegt die Ursache in der wesentlich größeren Masse der Ionen im Vergleich zu den Elektronen. Auf der anderen Seite kann man Ionen, anders als Elektronen, aber auch nach unterschiedlichen Massen aufteilen, so daß nicht nur hochreine Substanzen wie bei der ZEKE-Spektroskopie untersucht werden können, sondern auch Substanzgemische und überdies Cluster. Daher werden MATI-Experimente immer in Flugzeit-Massenspektrometern (Time of Flight Mass Spectrometer, kurz TOF) durchgeführt. Der genaue Aufbau eines TOFs wird in Kapitel 4.1.1 erläutert. Die Moleküle werden in einem typischen MATI-Experiment im feldfreien Raum angeregt. Ungefähr 200 ns nach dem Laserpuls wird ein spoiling field mit einer Stärke von in der Regel 1 V/cm angelegt (delayed-field excitation, verbessert die Signalintensität, siehe Kapitel 2.1.3). Dieses entfernt zum einen die freien Elektronen, zum anderen bremst es die direkten Ionen ab. Nach $5 \mu\text{s}$ wird dann ein Extraktionsfeld angelegt, dessen Gradient in Richtung Detektor verläuft, welches erneut die ZEKE-Moleküle ionisiert und alle Ionen zum Detektor beschleunigt. Da die direkten Ionen aber abgebremst wurden, erfahren sie ein höheres Potential als die ionisierten ZEKE-Moleküle, so daß erstere stärker

beschleunigt werden. Man erhält auf dem Detektor zu unterschiedlichen Flugzeiten Signale, an Hand derer man die direkten Ionen von den ZEKE-Molekülen unterscheiden kann. Um nur die MATI-Ionen zu beobachten, legt man ein Zeitfenster über das MATI-Signal. Das Problem besteht darin, die beiden Sorten von Ionen weit genug räumlich und damit deren Flugzeiten weit genug zeitlich zu trennen, was auch von der Länge der Driftstrecke bis zum Detektor abhängt. Daher sind unter Umständen auch noch stärkere spoiling fields oder auch noch längere Verzögerungszeiten zwischen Laserpuls und Extraktionspuls notwendig. Aber auch im normalen Fall sind beide schon stärker beziehungsweise länger als bei ZEKE-Experimenten. Daher ist das MATI-Signal in der Regel deutlich schwächer als ein vergleichbares ZEKE-Signal. Dieser Effekt würde in dem davor beschriebenen Fall noch verstärkt, so daß man hier sehr schnell an die Grenzen des Möglichen stößt. Die MATI-Spektroskopie ist von dieser Richtung aus betrachtet aufwendiger als ZEKE-Spektroskopie, allerdings kann auf jegliche Abschirmung verzichtet werden. Nicht nur die Signalintensität, sondern auch die Auflösung ist geringer, so daß die MATI-Spektroskopie dort in Frage kommt, wo Massenauflösung sinnvoll beziehungsweise notwendig ist, jedoch Peakauflösung und Intensität weniger ins Gewicht fallen.

Auch bei der MATI-Spektroskopie gibt es verschiedene experimentelle Umsetzungen. Der erste große Unterschied ist der Überschallgasstrahl, der die abgekühlten Moleküle zum Ionisationsort bringt. Dieser kann entlang der Spektrometerachse auf den Detektor zu verlaufen (zum Beispiel in [Lin02], [Tze99], [Tak92], [Kra92], [Zhu91]) oder senkrecht dazu (siehe z.B. [Lem96], [Sat96], [Wil93], [Jou92]). Im ersten Fall bremst das spoiling field die direkten Ionen ab, so daß sie durch das Extraktionsfeld stärker beschleunigt werden als die ZEKE-Moleküle und daher nach einer kürzeren Flugzeit auf den Detektor treffen. Im zweiten Fall werden die Ionen senkrecht zur Flugbahn des Jets abgezogen. Das spoiling field bewirkt hier, daß die Ionen eine andere Flugbahn verfolgen als die ZEKE-Moleküle, so daß sie später auf dem Detektor auftreffen (Abbildung 2.10).

Zhu und Johnson ([Zhu91]) haben die MATI-Spektroskopie entwickelt und ihr ihren Namen gegeben. In ihrer Publikation von 1991 beschreiben sie einen Versuchsaufbau, bei dem der Jet durch vier Metallgitter hindurchverläuft. Diese definieren drei Regionen, in denen homogene elektrische Felder mit einer Stärke von $0,8 \text{ V/cm}$, -2 V/cm und -60 V/cm erzeugt werden. In der ersten Region findet die Anregung über einen resonanten Zweifarbenprozeß statt. Dabei werden bei entsprechenden Laserwellenlängen ZEKE-Moleküle und direkte Ionen erzeugt. Das elektrische Feld in dieser Region dient als spoiling field und bremst die direkten Ionen ab, während die ZEKE-Moleküle mit der Jet-Geschwindigkeit weiterfliegen. In der zweiten Region sind die beiden Molekülsorten bereits deutlich voneinander getrennt. Das hier herrschende Feld ionisiert die obersten Zustände des ZEKE-Bandes, während die tieferliegenden Zustände des Bandes nicht ionisiert werden, so daß man jetzt zwei Gruppen von Ionen und eine Gruppe von ZEKE-Molekülen

hat. Da die Ionen von dem Feld beschleunigt werden, fallen die ZEKE-Moleküle zurück und gelangen später in die dritte Region. Dort werden sie ebenfalls ionisiert und alle drei Gruppen von Ionen zum Detektor beschleunigt. Von diesen erhält man dementsprechend zu jeder Masse drei Signale. Durch Setzen von Zeitfenstern kann man das MATI-Signal oder auch das normale Zwei-Farben-REMPI-Signal messen. Die erste Gruppe von Ionen ist die, die als MATI-Signal detektiert wird. Die Auflösung dieses Signals ist abhängig von dem Feldstärkeunterschied zwischen der ersten und der zweiten Region, weil dieser Unterschied bestimmt, bis wie weit unterhalb der abgesenkten Ionisationsgrenze die ZEKE-Zustände ionisiert werden; es handelt sich hier also um eine Art Slicing-Mechanismus.

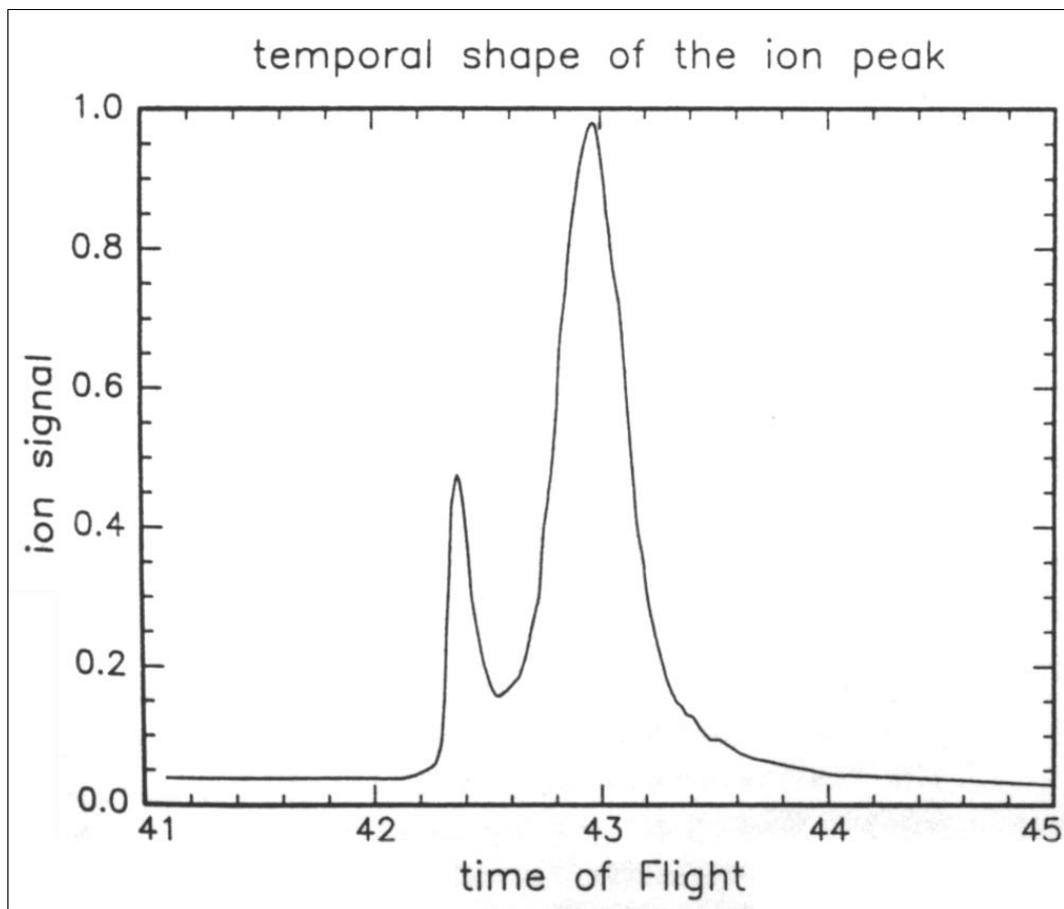


Abbildung 2.10: Darstellung eines Signals, wie es mit einem MATI-Aufbau erhalten wird, wenn der Jet senkrecht zur Spektrometerachse verläuft (MATI-Signal linker Peak, Photoionensignal rechter Peak, aus [Jou92]).

Um die Auflösung zu erhöhen, gibt es auch bei der MATI-Spektroskopie einige Möglichkeiten. Prinzipiell unterscheiden sie sich nicht von denen der ZEKE-Spektroskopie. Die geringere Signalintensität führt allerdings dazu, daß einige Techniken, die deutlich auf Kosten der Intensität gehen, nicht angewendet werden

können. Das „polarity switching“ ist ein Verfahren, mit dem man die Auflösung annähernd auf die entsprechender ZEKE-Messungen bringen kann. Eine Abwandlung des Slicing, wie es Zhu und Johnson über verschiedene Regionen mit unterschiedlichen Feldstärken verwirklicht haben, ist von Dietrich et al. ([Die94]) über einen speziellen Spannungspuls erreicht worden. Dabei bedarf es nur einer Region, in der sowohl das spoiling field als auch das Extraktionsfeld erzeugt werden. In dem Extraktionspuls befindet sich eine kleine Stufe von wenigen 100 mV Spannung und einer Dauer von ca. 300 ns, welche zu einem zusätzlichen MATI-Signal führt, das aber spektral sehr viel schmäler ist (Auflösung ungefähr 1 cm^{-1}).

Kapitel 3

Theorie der Rydberg-Zustände

Die ZEKE- und die MATI-Spektroskopie beruhen auf den besonderen Eigenschaften von Rydberg-Zuständen in einem externen elektrischen Feld. Dieses Kapitel erläutert die theoretischen Hintergründe und verdeutlicht die Zusammenhänge, die für die Anwendung der ZEKE/MATI-Spektroskopie von Bedeutung sind.

3.1 Definition von Rydbergzuständen

Den Erkenntnissen von Experimentatoren des 19. Jahrhunderts ist es zu verdanken, daß man festgestellt hat, daß die Spektrallinien von Wasserstoff in Serien verlaufen. Balmer erkannte 1885, daß die Energien der optisch sichtbaren Spektrallinien des Wasserstoffs einer Gesetzmäßigkeit folgen, die sich mit folgender Formel beschreiben läßt:

$$\frac{1}{\lambda} = K \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (3.1)$$

Dabei ist $n > 2$ und K eine Konstante. Die Linien mit $n = 3$ und $n = 4$ sind die bekannten H_α - und H_β -Linien des Wasserstoffs, auch Balmer- α und Balmer- β genannt. Rydberg erkannte, daß das gleiche Prinzip auch für andere Linien des Wasserstoffs gilt und verallgemeinerte die Formel zu

$$\frac{1}{\lambda} = K \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (3.2)$$

Für ein bestimmtes n_1 bilden die Linien eine Serie, die mit $n_2 \rightarrow \infty$ gegen einen Wert, der Seriengrenze, konvergiert.

Bohr konnte 1913 mit Hilfe von zwei Postulaten ein Atommodell entwickeln, welches die obigen Formeln bestätigte und überdies den Wert der Konstanten K lieferte. Demnach ist eine Spektrallinie der Übergang eines Elektrons von einem Zustand n_2 zu einem energetisch niedriger liegenden Zustand n_1 , wobei die Energie der Linie dem Energieunterschied zwischen den beiden Zuständen entspricht:

$$\Delta E = \frac{2\pi^2\mu e^4}{ch^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (3.3)$$

Dabei sind c , h und e die bekannten Naturkonstanten (μ ist die reduzierte Masse). Das Bohrsche Atommodell konnte zwar nicht alle bis dahin bekannten Zusammenhänge erklären, gab aber die Lage der Spektrallinien richtig wieder. Die Faktoren vor der Klammer faßt man zu einer Konstanten, der Rydberg-Konstante, zusammen:

$$R = \frac{2\pi^2\mu e^4}{ch^3} \quad \text{bzw. allgemein} \quad R_\mu = \frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2} \quad (3.4)$$

Mit Hilfe der Quantenmechanik konnte das Modell später noch verfeinert werden. Sie liefert für die Beschreibung der Energiezustände eines Elektrons in dem Coulombfeld eines positiv geladenen Atomkerns folgende Formel (bei Vernachlässigung relativistischer Effekte):

$$E_n = I_0 - R_\infty \frac{1}{n^2} \quad (3.5)$$

Dabei gibt E_n die Energie des Zustandes n an, und I_0 ist eine Konstante, die den Energienullpunkt festlegt. Diese Formel nennt man Rydberg-Formel. Wenn man von Rydbergzuständen spricht, so meint man Zustände, deren Energie sich durch eine Rydbergformel beschreiben läßt. Man findet in der Literatur aber auch eine Definition, nach der mit dem Begriff Rydbergzustände Zustände bezeichnet werden, die der Formel folgen und ein $n > 100$ aufweisen.

3.2 Atomare Rydbergzustände

Die Beschreibung eines Elektrons in dem Coulombfeld eines positiv geladenen Kerns ist ein Standardproblem der Quantenmechanik und wird in jedem Lehrbuch zu dieser beschrieben. Der Kern erzeugt ein Potential der Form

$$V_{Coulomb} = I_0 - \frac{Ze^2}{r} \quad (3.6)$$

wobei Z die Anzahl der Ladungen, e die Elementarladung und r der Abstand Kern-Elektron ist. Die sich ergebenden Energiezustände lassen sich durch die Formel 3.5 beschreiben. Die Wellenfunktion zu diesem Problem läßt sich in einen Ortsanteil und einen Winkelanteil separieren. Durch diese werden drei Quantenzahlen in die Berechnung der Energie eingeführt, nämlich n , l und m , wobei aber die Energiewerte bezüglich l und m in einem reinen Coulombpotential entartet sind, so daß nur verschiedene n zu verschiedenen Energiewerten führen. l bezeichnet bekanntermaßen die Bahndrehimpulsquantenzahl und m die Projektion des Drehimpulsvektors auf eine feste Raumachse. Die Entartung der Energiewerte bezüglich l ist eine Eigenschaft des Coulombpotentials, während die Entartung bezüglich m aus der Kugelsymmetrie des Hamilton-Operators bei diesem Problem folgt.

Wenn das Potential von der $1/r$ -Form abweicht, so können die Energiewerte unter Umständen mit einer abgewandelten Form der Gleichung 3.5 beschrieben werden. Das ist möglich, wenn die Abweichung nicht zu stark ist, das heißt, wenn für das Potential $V(r)$

$$V(r) = V_{Coulomb}(r) + V_{kr}(r) \quad (3.7)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} r^2 V_{kr}(r) = 0 \quad (3.8)$$

gilt. Dazu wird eine Größe eingeführt, die die Stärke der Abweichung des Potentials vom Coulombpotential widerspiegelt. Sie wird mit δ_l bezeichnet und nennt sich „Quantendefekt“. Mit ihr kann man eine „effektive“ Quantenzahl n^* definieren,

$$n^* = n - \delta_l \quad (3.9)$$

mit der sich die gleiche Formel für die Energiewerte ergibt:

$$E_n = I_0 - R_\infty \frac{1}{n^{*2}} \quad (3.10)$$

Der Quantendefekt hängt stark von der Bahndrehimpulsquantenzahl l ab und wird mit zunehmendem l kleiner. Es gilt

$$\begin{aligned} \delta_l &= 1, 0 \text{ für s-Elektronen } (l=0) \\ \delta_l &= 0, 5 \text{ für p-Elektronen } (l=1) \\ \delta_l &= 0, 1 \text{ für d-Elektronen } (l=2) \\ \delta_l &= 0, 01 \text{ für f-Elektronen } (l=3) \end{aligned}$$

Man kann davon ausgehen, daß der Quantendefekt für $l > 3$ null ist, so daß die Energie bezüglich l wieder entartet ist und durch die Gleichung 3.5 beschrieben werden kann.

Verbildlichen kann man sich den Quantendefekt als Maß für die Phasenverschiebung der radialen Wellenfunktion gegenüber der entsprechenden Wellenfunktion in einem reinen Coulombpotential (τ ist die eben erwähnte Phasenverschiebung):

$$\delta_l = \frac{\tau}{\pi} \quad (3.11)$$

Für größere Drehimpulse muß bei der Berechnung der Verschiebung das Zentrifugalpotential mit berücksichtigt werden. Damit wird sie immer kleiner für höhere Werte von l . Interpretiert werden kann diese Abnahme in einem klassischen Bild als die immer geringere Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons, das sich in einem solchen Zustand befindet, im gestörten Potential in Kernnähe.

Da der Quantendefekt mit zunehmendem l immer kleiner wird, kann man die

Zustände für $l > 3$ als entartet auffassen. Zudem ergibt sich eine weitere Entartung bezüglich der m -Werte der entsprechenden l -Zustände sowie unter Umständen durch die Energiezustände des Kerns. Für die Werte von n , wie sie in der ZEKE/MATI-Spektroskopie üblich sind, ergeben sich somit schätzungsweise über 20000 (molekulare) Quantenzustände für ein n . Da der Abstand zwischen benachbarten n -Zuständen in diesem Bereich sehr klein ist (bei $n=150$ ungefähr $0,065 \text{ cm}^{-1}$), ist die Zustandsdichte pro cm^{-1} sehr hoch. Deshalb werden die Rydbergzustände mit hohem n auch als *Pseudo-Kontinuum* bezeichnet.

3.3 Rydbergzustände in Molekülen

Prinzipiell kann man die Beschreibung von molekularen Rydbergzuständen in der gleichen Art durchführen wie die der atomaren Rydbergzustände. Es gibt zwei Fälle zu unterscheiden: Für geringe Werte von n ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in Kernnähe relativ hoch und damit dessen Einfluß relativ stark. Das führt unter anderem zu schnellen Zerfallszeiten (typischerweise im Sub-Pikosekunden-Bereich) sowie starken Einflüssen von Valenz-Rydberg-Kopplungen. Bei hohen Werten von n ist das Elektron bereits stark vom Kern entkoppelt und dessen Einfluß relativ gering. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Kernnähe nimmt sehr schnell ab und die Lebensdauer der Zustände skaliert mit n^3 .

Deutliche Unterschiede zu atomaren Rydbergzuständen ergeben sich aus den möglichen Rotationen und Vibrationen von Molekülen. Zu einem ionischen Vibrations- beziehungsweise Rotationszustand können mehrere Rydbergserien konvergieren (zum Beispiel mit verschiedenem l). Die Energiedifferenz zwischen den Rotations- und Vibrationsniveaus liegen für Rydbergzustände mit hohem n im Bereich des energetischen Abstandes verschiedener Rydbergzustände oder auch darüber. Das kann zu einer Kopplung verschiedener Rydbergserien führen („interseries coupling“), so daß ein Elektron von einer Rydbergserie in eine andere wechseln kann; das stellt sich in einem ZEKE/MATI-Spektrum dann so dar, daß die Intensitätsverhältnisse der Peaks nicht mehr durch die zugehörigen Franck-Condon-Faktoren bestimmt werden ([Sch98]). Zudem bedingt der energetisch geringere Abstand der elektronischen Niveaus im Vergleich zu den Rotationen beziehungsweise Vibrationen, daß die Zeitskala für die Bewegung des Elektrons länger ist als die für die Vibrationen oder unter Umständen auch Rotationen. Dieser Sachverhalt wird auch als „inverse Born-Oppenheimer-Näherung“ bezeichnet.

3.4 Der Starkeffekt

Da Rydbergzustände für hohe n sehr dicht liegen, reagieren sie sehr empfindlich auf äußere Störeinflüsse wie magnetische oder elektrische Felder. Diese haben

Auswirkungen zum Beispiel auf die Lebensdauer der Zustände. Der Einfluß von elektrischen Feldern beziehungsweise des durch diese Felder verursachten Stark-Effektes wird im Folgenden verdeutlicht.

Wenn ein elektrisches Feld auf ein Atom wirkt, so erfährt das Elektron ein im Gegensatz zum ungestörten Falle verändertes Potential:

$$V = -\frac{1}{r} - Fz \quad (3.12)$$

Dabei ist r der Kernabstand und F die Stärke des in Z -Richtung angelegten Feldes (es werden atomare Einheiten verwendet). Das resultierende Potential hat folgende Form:

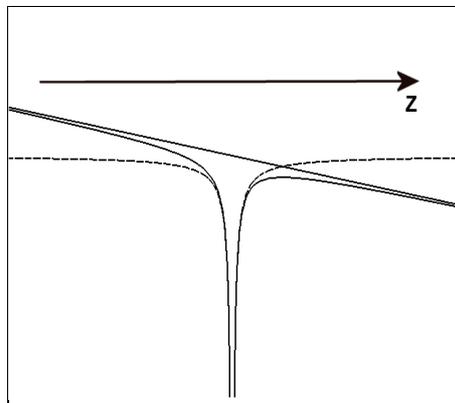


Abbildung 3.1: Darstellung des Starkeffektes. Durch ein elektrisches Feld wird der Potentialverlauf verändert (gestrichelt: ohne Feld, durchgezogene Linie: mit Feld).

Das Potential wird auf der rechten Seite derart verändert, daß sich ein Sattelpunkt bildet. Die ursprünglich sphärische Symmetrie des Coulombpotentials ist auf eine zylindrische Symmetrie reduziert worden. Dadurch ist l keine gute Quantenzahl mehr und Zustände mit verschiedenem l mischen. Jedoch bleibt m in diesem Potential weiterhin eine gute Quantenzahl. Die Zustände mit unterschiedlichem Betrag von m spalten im Feld auf, aber die zweifache Entartung bleibt für $|m| > 0$ erhalten.

Die Ionisation des Atoms erfolgt im klassischen Bild, wenn die Energie des Elektrons über der des Sattelpunktes liegt. Für Energien unterhalb des Sattelpunktes besteht prinzipiell eine Wahrscheinlichkeit, durch das Potential durchzutunneln, was ebenfalls zu einer Ionisation des Atoms führt. Diese Wahrscheinlichkeit ist im allgemeinen Fall aber derart gering, daß sie vernachlässigt werden kann.

Durch das elektrische Feld ist l keine gute Quantenzahl mehr, m jedoch bleibt eine gute Quantenzahl. Es ist weiterhin möglich, die Schrödinger-Gleichung dieses Problems zu separieren, wenn man zu parabolischen Koordinaten übergeht:

$$\xi = r + z \quad (3.13)$$

$$\eta = r - z \quad (3.14)$$

$$\phi = \arctan \frac{y}{x} \quad (3.15)$$

In der Lösung der Schrödinger-Gleichung führt diese Koordinatentransformation zu neuen Quantenzahlen $n_1, n_2 < n$ mit

$$n_1 + n_2 + |m| + 1 = n. \quad (3.16)$$

Da n_1 und n_2 nicht voneinander unabhängig sind, werden sie manchmal durch die Quantenzahl k mit $k = n_1 - n_2$ ersetzt. Mittels der Störungstheorie erhält man für die Energie der Zustände in einem elektrischen Feld F folgenden Zusammenhang:

$$E_{n,k,m} = I_0 - \frac{R}{n^2} + 3RFnk - \frac{RF^2}{8}n^4[17n^2 - 3k^2 - 9m^2 + 19] \quad (3.17)$$

Der dritte Term stellt dabei den linearen Starkeffekt dar. Für $m = 0$ ist die Aufspaltung zwischen den am meisten verschobenen Zuständen circa $6Rn^2F$, der Abstand zwischen benachbarten Zuständen beträgt $1,28 \times 10^{-4}nF \text{ cm}^{-1}$ mit F in V/cm . Ab einer gewissen Feldstärke überlappen sich benachbarte Zustände. Diese Feldstärke beträgt $1,798 \cdot 10^9 n^{-5} \text{ V/cm}$ und wird als „Inglis-Teller-Limit“ bezeichnet. Für die in der ZEKE/MATI-Spektroskopie typischen Werte von n liegt das Inglis-Teller-Limit zum Beispiel bei $5,6 \text{ mV/cm}$ für $n=200$.

In wasserstoffähnlichen Atomen kreuzen die Stark-verschobenen Niveaus einander, jedoch mischen sie sich nicht. Die Ursache dafür liegt darin, daß bei Verwendung parabolischer Koordinaten der Runge-Lenz-Vektor mit diagonalisiert wird und in den kreuzenden Zuständen verschiedene Eigenwerte besitzt. Die entsprechenden Eigenvektoren sind somit zueinander orthogonal.

Für nicht-wasserstoffähnliche Atome und Moleküle ist der Stark-Effekt sehr ähnlich, jedoch ergeben sich Unterschiede aufgrund der Tatsache, daß für kleine Werte von l der Quantendefekt nicht null ist. Damit sind diese Zustände im feldfreien Raum nicht mit den Zuständen mit hohem l entartet. In geringen elektrischen Feldern vermischen sich die Zustände mit niedrigem und hohem l nur sehr schwach, jedoch wird dieser Effekt mit zunehmender Feldstärke immer ausgeprägter, und über dem Inglis-Teller-Limit entspricht das Verhalten im wesentlichen dem der wasserstoffähnlichen Atome. Im Gegensatz zu diesen treten aber „avoided crossings“ zwischen verschiedenen n -Zuständen auf, wenn der Abstand benachbarter Zustände entsprechend gering wird, so daß auch n keine gute Quantenzahl mehr ist.

3.5 Ionisation von Rydbergzuständen durch gepulste Felder

Durch den Stark-Effekt wird das Potential, welches die Elektronen erfahren, verändert. Es enthält einen Sattelpunkt bei $z = -1/\sqrt{F}$ (F ist die Stärke des

statischen Feldes, das in z-Richtung wirkt) mit dem Potential $V = -2/\sqrt{F}$. Für einen Zustand mit $m = 0$ findet eine Ionisation durch das Feld F statt, wenn dieses die Stärke

$$F = \frac{E^2}{4} = \frac{R^2}{4n^2} \quad (3.18)$$

überschreitet. Das entspricht einer Energie von ungefähr $6,12\sqrt{F}$ cm⁻¹, wobei F ebenfalls in V/cm angegeben ist. Für $m \neq 0$ erhöht sich die nötige Feldstärke. Die relative Erhöhung bezogen auf den ursprünglichen Wert beträgt

$$\frac{\Delta F}{F} = \frac{|m|\sqrt{E}}{\sqrt{2}} = \frac{|m|}{2n} \quad (3.19)$$

Bei der ZEKE/MATI-Spektroskopie erfolgt die Anregung in der Regel nicht in einem statischen Feld, sondern unter feldfreien Bedingungen (delayed-field excitation). Ein elektrisches Feld wird erst wenige hundert Nanosekunden nach der Anregung angelegt. Die Beschreibung des Stark-Effektes und sein Einfluß, wie er bisher formuliert wurde, gilt aber nur in statischen Feldern und muß unter diesen Bedingungen als zeitabhängiger Prozeß aufgefaßt werden. Dieses kann in einer Zustandsbasis beschrieben werden, in der der gesamte Hamiltonoperator mitsamt der intramolekularen Kopplungen und des äußeren Feldes diagonal ist. Ein zeitlich verändertes Feld ändert die Energien der zugehörigen Eigenzustände. In nicht-wasserstoffähnlichen Atomen und Molekülen kommt es unter Umständen zu einem Populationstransfer an den „avoided crossings“ der Zustände. Der Faktor, der dieses beeinflusst, ist die Stärke der zeitlichen Änderung des elektrischen Feldes. Man spricht von einem diabatischen Verhalten, wenn das Elektron die Energielücke zwischen benachbarten Zuständen an der „avoided crossing“ überwindet; verbleibt es in seinem Zustand, so nennt man dieses adiabatisches Verhalten. Nach der Landau-Zener-Theorie ([Lan32], [Zen32]) gibt es einen Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit von diabatischen Übergängen an den „avoided crossings“:

$$P = \exp \left[-2\pi \frac{|\vartheta_{12}|^2}{\hbar(dW/dt)} \right] \quad (3.20)$$

In dieser Formel ist ϑ_{12} die Störung, die die beiden Zustände 1 und 2 (die die „avoided crossing“ bilden) koppelt, und dW/dt die zeitliche Änderung der Quasienergie. In der ursprünglichen Theorie ist dieser Ausdruck $dW/dt=(dW/dq)(dq/dt)$, wobei q einen veränderlichen Parameter des Hamiltonoperators beschreibt. Wenn die Änderung von q im Verhältnis zu $|\vartheta_{12}|$ groß ist oder aber $|\vartheta_{12}|$ gegen null geht, so ist $P=1$ und die „avoided crossing“ wird diabatisch überquert. Ist dagegen $|\vartheta_{12}|^2/h$ sehr groß im Vergleich zur zeitlichen Änderung von W , so ist $P=0$ und die „avoided crossing“ wird adiabatisch überquert.

Die Störung, die hier die Zustände koppelt, ist das elektrische Feld. Im statischen

Feld kommt es zur adiabatischen Überquerung, im zeitlich veränderten beziehungsweise gepulsten Feld kommt es zur diabatischen Überquerung. Es gibt natürlich auch die Möglichkeit, daß beide Fälle eine gewisse Wahrscheinlichkeit aufweisen. In der ZEKE/MATI-Spektroskopie trifft aber weitestgehend nur der diabatische Fall zu (hohe Werte von n , Pulsanstiegszeiten von ns bis μ s, siehe [Chu93]). Dieser führt zu einer Abnahme der Ionisationsenergie um

$$\Delta E = -4\sqrt{F} \text{ cm}^{-1} \quad (3.21)$$

und somit zu einer geringeren Abnahme als im adiabatischen Fall im statischen Feld (F ist wieder in V/cm).

Kapitel 4

Versuchsaufbau

Das Ziel dieser Arbeit ist es, ein MATI-Spektrometer zur Untersuchung von intrinsischen Eigenschaften von Molekülen zu entwickeln und zu bauen. Die MATI-Spektroskopie wird immer mit einem modifizierten Flugzeit-Massenspektrometer durchgeführt. Dementsprechend ist auch hier zunächst ein derartiges Massenspektrometer eingesetzt worden. Um die in diesem Zusammenhang auftauchenden Begriffe zu erläutern und die durchgeführten Modifikationen erklären zu können, wird zunächst der Aufbau eines solchen Spektrometers beschrieben. Anschließend wird der unmodifizierte Aufbau beschrieben und die damit auftauchenden Probleme verdeutlicht. Diese Probleme führten zu Änderungen in der Ionenquelle des Flugzeitspektrometers, die der Inhalt des dritten Abschnitts in diesem Kapitel sind.

4.1 Prinzipieller Aufbau eines MATI-Spektrometers

Zur Durchführung von MATI-Experimenten benötigt man eine Versuchsanordnung, die folgende Schritte ermöglicht: Die zu untersuchende Substanz muß selektiv angeregt werden können, so daß man Elektronen in das ZEKE-Band anheben kann. Zudem muß der Aufbau erlauben, daß diese hochangeregten Moleküle ionisiert werden und mit einem Detektor nachgewiesen werden können. Ionsignale, die durch andere Prozesse entstehen als durch die Ionisation von ZEKE-Molekülen, müssen unterdrückt beziehungsweise deutlich von den ZEKE-Signalen getrennt werden können. Ein Flugzeitmassenspektrometer bietet die Möglichkeit, alle diese Schritte durchzuführen. Durch Laserstrahlung erfolgt die Anregung, und durch Anlegen von gepulsten Feldern an die Ionenquelle erreicht man einen Flugzeitunterschied zwischen den ZEKE-Ionen und anderen Ionen. Durch ein Reflektoren kann man erreichen, daß nur die ZEKE-Ionen ein Signal am Detektor erzeugen. In den folgenden drei Abschnitten werden die zum Verständnis dieser Schritte und der verwendeten Apparatur nötigen Grundlagen erläutert.

4.1.1 Grundlagen eines ReTOFs

Ein Flugzeitmassenspektrometer ist ein Gerät, mit dem man Ionen nach ihrer Masse getrennt detektieren kann. Ionen mit unterschiedlicher Masse erzeugen zu unterschiedlichen Zeiten ein Signal am Detektor, wobei Ionen mit leichter Masse eine geringere Zeitdifferenz zwischen Ionisation und Detektion aufweisen als Ionen mit schwerer Masse. Obwohl schon in den 50er Jahren des 20. Jahrhunderts Flugzeitmassenspektrometer kommerziell erhältlich waren, stieg das Interesse an diesen Geräten erst dreißig Jahre später an. In dieser Zeit sind sowohl das Auflösungsvermögen als auch die Techniken zur Ionisation ständig verbessert worden. Man kann Flugzeitmassenspektrometer nach vielen Kriterien unterscheiden, hier sollen jedoch die zwei für das Auflösungsvermögen wichtigsten Kategorien beschrieben werden. Zunächst werden am Beispiel eines linearen Flugzeitmassenspektrometers alle wichtigen Prinzipien erläutert und anschließend die Steigerung des Auflösungsvermögens durch ein Reflekttron beschrieben. Das lineare Spektrometer wird LinTOF abgekürzt (für englisch linear time of flight mass spectrometer), das mit einem Reflekttron versehene ReTOF (reflectron time of flight mass spectrometer).

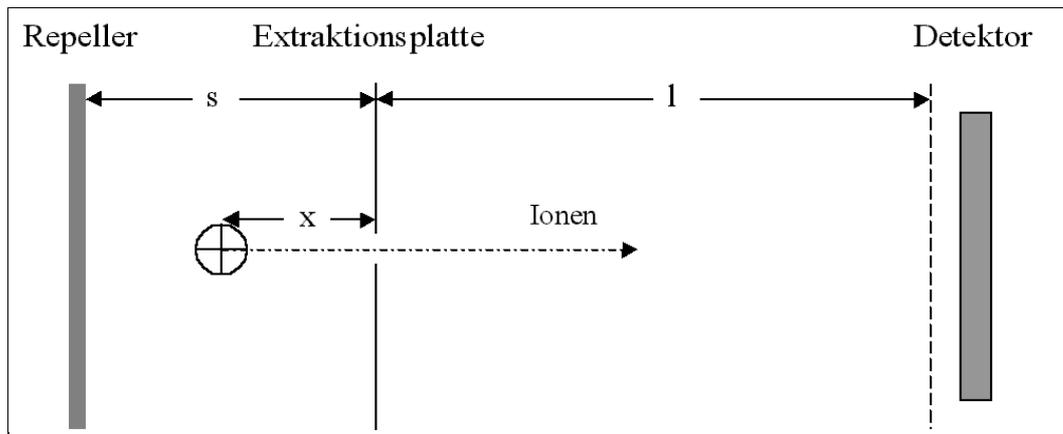


Abbildung 4.1: Aufbau eines LinTOF

Ein LinTOF besteht prinzipiell aus zwei Bereichen. Der erste ist die Ionenquelle, in der die Ionisation der zu untersuchenden Substanzen erfolgt. Der zweite ist die Driftstrecke, durch die die Ionen fliegen, um an deren Ende durch einen Detektor detektiert zu werden.

In der Ionenquelle, die im einfachsten Falle aus zwei parallelen Metallplatten besteht, wird durch Anlegen entsprechender Spannungen an die Elektrodenplatten ein homogenes elektrisches Feld erzeugt. Beträgt der Abstand der Platten s , die Spannung an der ersten Platte (der „Repeller“-Elektrode) U_i und die an der zweiten (der „Extraktions“-Elektrode) null Volt, so ist die resultierende Feldstärke

$$\xi_i = \frac{U_i}{s}. \quad (4.1)$$

Dabei soll der Feldstärkevektor in Richtung des Detektors zeigen. Auf Ionen mit der Masse m und der Ladung z wirkt in diesem Feld eine Beschleunigung

$$a_i = \frac{ze\xi_i}{m}. \quad (4.2)$$

Werden die Ionen innerhalb der Ionenquelle am Ort $x < s$ zur Zeit $t = 0$ mit der Anfangsgeschwindigkeit $v_{i0} = 0$ erzeugt, so treffen sie nach der Zeit t_i mit

$$t_i = \sqrt{\frac{2x}{a_i}} \quad (4.3)$$

auf die Extraktionselektrode. Die potentielle Energie, die die Ionen durch das elektrische Feld erhalten haben, wird in kinetische Energie umgewandelt, so daß die Geschwindigkeit der Ionen an der Extraktionselektrode

$$v_i = \sqrt{2a_i x} \quad (4.4)$$

beträgt. Die Extraktionsplatte besitzt eine kleine Öffnung in der Mitte, durch die die Ionen die Ionenquelle verlassen und in die feldfreie Driftstrecke, ein Flugrohr mit der Länge l , gelangen. Diese Strecke wird mit der Geschwindigkeit v_i zurückgelegt, so daß die Flugzeit im Flugrohr

$$t_f = \frac{l}{v_i} \quad (4.5)$$

beträgt. Damit ergibt sich eine Gesamtflugzeit der Ionen von dem Zeitpunkt der Erzeugung bis zum Auftreffen auf den Detektor am Ende des Flugrohrs von

$$t_{ges} = t_i + t_f. \quad (4.6)$$

Durch Einsetzen der Ausdrücke für t_i , t_f und v_i in t_{ges} erhält man folgenden Ausdruck für die gesamte Flugzeit:

$$t_{ges} = \sqrt{\frac{m}{z}} \cdot \beta; \quad \beta = \frac{l}{\sqrt{2e\xi_i x}} + \sqrt{\frac{2x}{e\xi_i}} \quad (4.7)$$

Man kann das Flugzeitspektrum direkt in ein Massenspektrum umwandeln:

$$\frac{m}{z} = \frac{1}{\beta^2} \cdot t_{ges}^2 \quad (4.8)$$

Ionen mit unterschiedlichem Verhältnis m/z werden also zu einer unterschiedlichen Flugzeit ein Signal erzeugen. Diesen Ausdruck kann man noch zu

$$\frac{m}{z} = a \cdot (t_{ges} + b)^2 \quad \text{oder aber auch} \quad t_{ges} = a \cdot \sqrt{\frac{m}{z}} + b \quad (4.9)$$

umformen. Die Konstanten a und b können durch Bestimmung von Flugzeiten mit einem Kalibrierspektrum (in der Praxis oft Benzol, Ar oder Xe) bestimmt werden.

Diese Formeln beschreiben ein Flugzeitmassenspektrometer, das als Ionenquelle zwei parallele Platten besitzt und bei dem die Ionen an einem Punkt innerhalb der Ionenquelle erzeugt werden. In diesem Fall ergibt sich für jede Masse eine bestimmte Flugzeit. In der Realität kommen aber noch einige Effekte hinzu, die dafür sorgen, daß zu jeder Masse eine gewisse Flugzeitverteilung gehört. Dieses äußert sich im Flugzeitspektrum derart, daß bei einer Masse nicht ein unendlich schmales Signal gemessen wird, sondern ein Signal mit einer bestimmten Peakform und -breite. Zu den dieses verursachenden Effekten gehören unter anderem die Zeitdauer der Ionenbildung, das Ionisationsvolumen und die unterschiedliche Energieverteilung der Ionen nach ihrer Erzeugung. Mit der Zeitdauer der Ionenbildung ist der Umstand gemeint, daß die Ionen nicht zu einem bestimmten Zeitpunkt t , sondern über eine gewisse Zeitdauer Δt erzeugt werden. Damit ergeben sich für die selbe Masse unterschiedliche Flugzeiten, je nachdem, wann die Ionen erzeugt wurden. Bei Ionisation mit einem Laser zum Beispiel wird diese Zeitdauer durch die Dauer des Laserpulses bestimmt. Sie liegt typischerweise zwischen 20 ns und ca. 100 fs (Halbwertsbreite des Laserpulses). Da der Laserstrahl selbst bei Fokussierung durch eine Linse noch eine gewisse räumliche Ausdehnung beziehungsweise Volumen besitzt, werden die Ionen nicht an einem Punkt x , sondern an einem Ort mit der Ausdehnung Δx erzeugt. Entlang des Feldgradienten führt das dazu, daß die Ionen abhängig von ihrem Ionisationsort eine unterschiedlich starke Beschleunigung erfahren; sie erreichen damit unterschiedliche Geschwindigkeiten. Das führt ebenfalls dazu, daß Ionen der selben Masse nicht zur selben Zeit t auf den Detektor treffen. Mit dem dritten Punkt, der unterschiedlichen Energieverteilung der Ionen, wird ausgedrückt, daß die Ionen vor beziehungsweise nach ihrer Erzeugung nicht alle bewegungslos sind, sondern eine Geschwindigkeitsverteilung aufweisen. Diese läßt sich durch die Maxwell-Boltzmann-Verteilung beschreiben:

$$f(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{m(v_x - v_{x0})^2}{kT}} \quad (4.10)$$

Die Geschwindigkeitsverteilung besitzt die Form einer Gauß-Kurve um den Erwartungswert v_{x0} ; m ist die Masse der Moleküle, k die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. v_x ist die Geschwindigkeitskomponente in Richtung Detektor. Dadurch, daß die Ionen nach der Ionisation eine Geschwindigkeitsverteilung (die sie unter Umständen schon vor der Ionisation besaßen) aufweisen, ergibt sich für sie eine Geschwindigkeit am Ende der Ionenquelle von folgender Größe:

$$v_i = \sqrt{2a_i x + v_x^2} \quad (4.11)$$

Unterschiedliche Geschwindigkeiten führen zu unterschiedlichen Flugzeiten und somit erneut zu einer Flugzeitverteilung für eine gegebene Masse.

Die Flugzeitverteilung ist eine wichtige Größe, da sie das Massenaufklärungsvermögen eines Flugzeitmassenspektrometers bestimmt. Je geringer sie ist, desto besser das Auflösungsvermögen des Gerätes. Diese Größe wird noch durch den Zeitunterschied bestimmt, den die einzelnen Massensignale zueinander aufweisen, wobei dieser durch die Beschleunigungsspannung und die Länge des Flugrohrs bestimmt wird. Die zuletzt genannten Werte kann man optimal wählen. Für die Reduzierung der Flugzeitverteilung ist aber eine Veränderung beziehungsweise Ergänzung des Aufbaus nötig. Durch eine spezielle Ionenquelle kann man den Einfluß des Ionisationsortes kompensieren, durch ein Reflektron den der unterschiedlichen Energien.

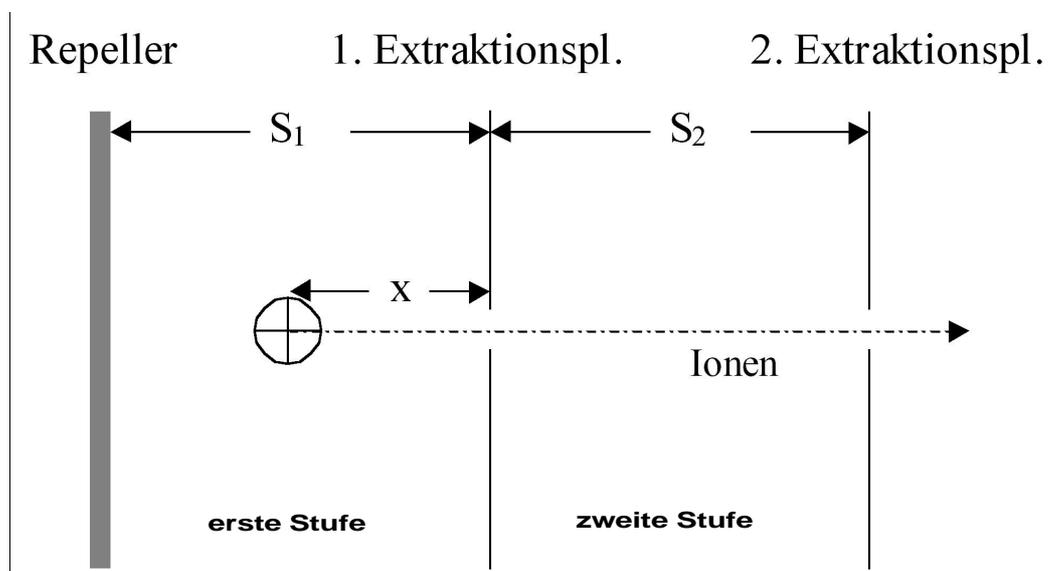


Abbildung 4.2: Wiley-McLaren-Ionenquelle

Eine Möglichkeit, um die Flugzeitverbreiterung durch unterschiedliche Ionisationsorte von Ionen gleicher Masse zu kompensieren, ist die von Wiley und McLaren 1955 entwickelte zweistufige Ionenquelle ([Wil50]). Sie besteht nicht aus zwei parallelen Platten wie die bisher beschriebene Ionenquelle, sondern aus drei Platten. Somit werden zwei Zonen mit homogenen elektrischen Feldern definiert. Da der Aufbau sehr einfach ist, war die Wiley-McLaren-Ionenquelle über 30 Jahre Standard beim Bau linearer Flugzeitmassenspektrometer. Durch Anlegen geeigneter Spannungen an die Repeller- und die erste Extraktionsplatte (die zweite Extraktionsplatte bleibt geerdet) kann man erreichen, daß Ionen, die an unterschiedlichen Orten gebildet werden, nach der selben Flugzeit auf den Detektor treffen. Das wird folgendermaßen erreicht:

Die Geschwindigkeit, mit der die Ionen die Wiley-McLaren-Ionenquelle verlassen, beträgt

$$v_{i2} = \sqrt{2(a_{i1}x + a_{i2}s_2)} \quad (4.12)$$

am Ende der zweiten Zone mit dem Plattenabstand s_2 . Die Beschleunigung, verursacht durch die Spannungsdifferenz dieser beiden Platten, ist mit a_{i2} bezeichnet (die Beschleunigung in der ersten Stufe ist a_{i1}). Die Zeiten, die die Ionen in der entsprechenden Zone verweilen, betragen

$$t_{i1} = \sqrt{\frac{2x}{a_{i1}}} = \frac{v_{i1}}{a_{i1}} \quad (4.13)$$

$$t_{i2} = \frac{v_{i2} - v_{i1}}{a_{i2}}. \quad (4.14)$$

Dabei ist v_{i1} die Geschwindigkeit am Ende der ersten Stufe. Die Zeit, die die Ionen zum Durchqueren des Flugrohres brauchen, ist $t_f = l/v_{i2}$. Die Gesamtflugzeit der Ionen $t_{ges} = t_{i1} + t_{i2} + t_f$ beträgt mit dieser Ionenquelle

$$t_{ges} = \sqrt{\frac{m}{z}} \cdot \beta; \quad \beta = \sqrt{\frac{2x}{e\xi_{i1}}} + \sqrt{\frac{2s_2}{e\xi_{i2}}} + \frac{l}{\sqrt{2e \cdot (\xi_{i1}x + \xi_{i2}s_2)}}. \quad (4.15)$$

Hier sind ξ_{i1} und ξ_{i2} die Feldstärken in den Stufen 1 und 2. Wenn man diese Feldstärken richtig wählt, so kann erreicht werden, daß die Ionen, die weiter entfernt von der ersten Extraktionsplatte gebildet werden, genau am Detektor die Ionen, die näher an der Platte gebildet werden, einholen. Auf diese Weise kann die Flugzeitverteilung für Ionen der gleichen Masse reduziert und damit das Auflösungsvermögen erhöht werden. Rechnerisch kann man diese Werte ermitteln, wenn man den Ausdruck für t_{ges} nach dem Ionisationsort ableitet und diese Ableitung null setzt. Im Idealfall ist die Flugzeit für eine bestimmte Masse unabhängig vom Ionisationsort x , so daß die Ableitung der Flugzeit nach dem Ort für alle x null ist. Im Realfall ist ein Extremum das Beste, was man erreichen kann, da im Bereich um das Extremum die Ableitung null beziehungsweise nahe null ist. Somit hat man zumindest ein gewisses Gebiet, wo die Flugzeit unabhängig vom Ionisationsort ist. Es ist gezeigt worden, daß für endliche Feldstärken ξ_{i1} und ξ_{i2} die zweite Ableitung von t_{ges} nach x negativ ist. Um die Nullstellen der ersten Ableitung

$$\frac{\partial t_{ges}}{\partial x} = \sqrt{\frac{m}{2ze\xi_{i1}}} \cdot \left\{ \frac{1}{\sqrt{x}} - \left(\frac{\xi_{i1}}{\xi_{i2}} \right) \cdot \frac{l}{\sqrt{4 \cdot \left(\frac{\xi_{i1}}{\xi_{i2}}x + s_2 \right)^{\frac{3}{2}}}} \right\} = 0 \quad (4.16)$$

zu bestimmen, reicht es, nur den Term in geschweiften Klammern nach null aufzulösen. Damit ist es möglich, für einen Aufbau mit den bekannten Größen l , s_1 und s_2 die Nullstellen der ersten Ableitung für einen Ionisationsort x_0 numerisch zu bestimmen. Auf diese Weise erhält man ein Verhältnis von ξ_{i1} zu ξ_{i2} , für das die Gesamtflugzeit in einem begrenzten Gebiet unabhängig vom Ionisationsort

wird. Typischerweise ist in diesem Fall die Feldstärke in der ersten Stufe deutlich geringer als in der zweiten Stufe.

Man spricht in diesem Zusammenhang auch vom *Ortsfokus* als den Punkt, wo Ionen der selben Masse, aber mit unterschiedlichem Ionisationsort, zur selben Zeit eintreffen. Mit einer zweistufigen Ionenquelle ist es möglich, durch geeignete Wahl von ξ_{i1} und ξ_{i2} den Ortsfokus entlang des Flugweges zu verschieben, so daß er im Idealfall auf dem Detektor liegt.

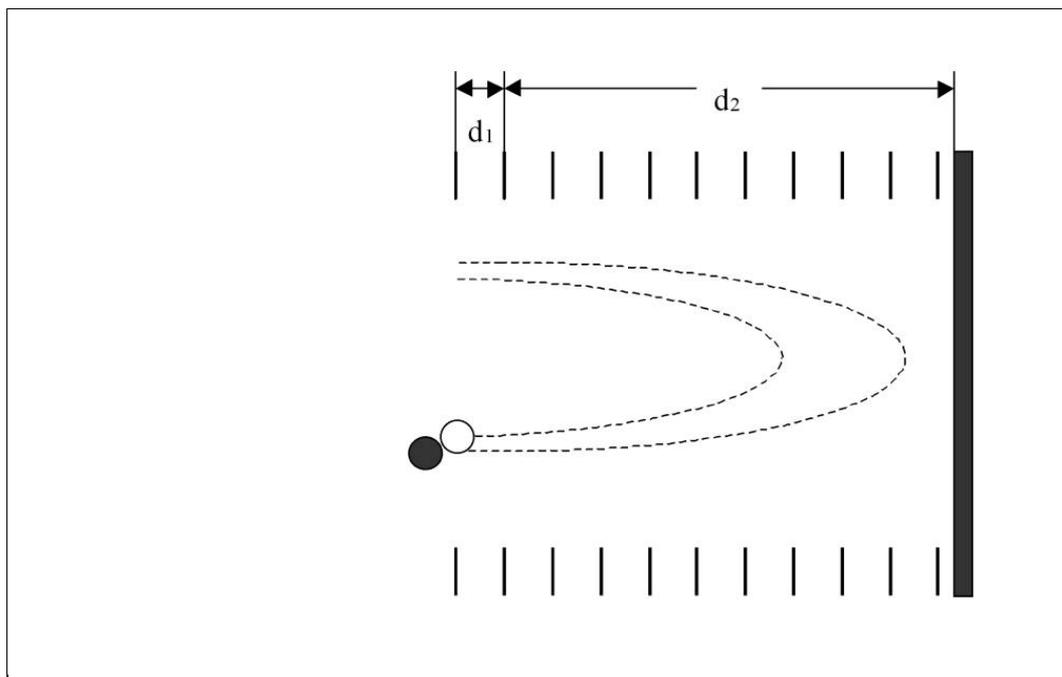


Abbildung 4.3: Aufbau eines zweistufigen Reflektrons. Schnelle Ionen (schwarz) dringen tiefer in das Feld ein als langsame.

Mittels einer speziellen Ionenquelle kann man somit den Einfluß des unterschiedlichen Ionisationsortes kompensieren. Um auch den Einfluß der unterschiedlichen kinetischen Energie der Ionen nach ihrer Entstehung zu kompensieren, kann man am Ende des Flugrohres eine Reflektron anbringen, welches die Ionen wie ein Spiegel zurückreflektiert. Man spricht dann von einem ReTOF (reflectron time of flight mass spectrometer) und nicht mehr von einem LinTOF. Ein Reflektron erzeugt ein elektrisches Feld, in das die Ionen unterschiedlich tief eintauchen. Schnelle Ionen tauchen tiefer ein als langsame. Damit brauchen schnelle Ionen auch länger, um das Reflektron wieder zu verlassen. Wenn man die Feldstärke geeignet wählt, so kann man erreichen, daß Ionen der gleichen Masse, die unterschiedliche Geschwindigkeiten aufweisen, zur gleichen Zeit auf den Detektor treffen. Ein schwächerer Feldgradient ist dabei günstiger, führt aber auch zu einer größeren Bautiefe des Reflektrons ([Sta87]). Deswegen wählt man häufig einen zweistufigen Aufbau, bei dem die Ionen in der ersten Stufe einen Großteil ihrer

kinetischen Energie verlieren und in der zweiten die eigentliche Dispersion stattfindet ([Cot94]). Die elektrischen Felder werden durch Anlegen von Spannungen an Ringelektroden erzeugt. In vielen Fällen werden dazu an die erste und die letzte Elektrode die Spannung angelegt und durch einen Spannungsteiler die dazwischenliegenden Elektroden beschaltet.

Wenn ein Ion mit der Geschwindigkeit v_i in die erste Stufe des Reflektrons eintritt, so verringert sich dessen Geschwindigkeit beim Passieren der Stufe auf den Wert

$$v_{R1} = \sqrt{v_i^2 - 2a_{R1}d_1}. \quad (4.17)$$

Dabei ist a_{R1} die vom homogenen Feld der Stufe verursachte Beschleunigung. Das Ion verbringt in dieser Stufe die Zeit t_{R1} mit

$$t_{R1} = \frac{1}{a_{R1}}(v_i - v_{R1}). \quad (4.18)$$

In der zweiten Stufe verbringt es bis zum Stillstand die Zeit t_{R2} mit

$$t_{R2} = \frac{v_{R1}}{a_{R2}}. \quad (4.19)$$

Auch hier ist a_{R2} wieder die vom Feld verursachte Beschleunigung. Die sich jetzt anschließende Beschleunigung in die andere Richtung beruht auf den selben Gleichungen, und es wird der selbe Geschwindigkeitsbetrag erreicht. Die Gesamtzeit im Reflektron ist damit das Doppelte der bis zum Stillstand verbrachten Zeit:

$$t_{Ref} = 2(t_{R1} + t_{R2}) \quad (4.20)$$

Wenn man jetzt alle Flugzeiten addiert (das sind die Gesamtzeit in der Ionenquelle, die Zeit im Flugrohr bis zum Reflektron, die Verweilzeit im Reflektron und die Zeit im Flugrohr vom Reflektron bis zum Detektor), so kann man diese Gesamtzeit nach der Geschwindigkeit ableiten und so ein Optimum für das Verhältnis der Feldstärken in den beiden Stufen des Reflektrons erhalten (siehe hierfür auch [Tan88] und [Spe91]). Für dieses Optimum erhält man eine Geschwindigkeitsfokussierung. Somit wird die Flugzeitverteilung der Ionen gleicher Masse verringert und das Auflösungsvermögen des Gerätes erhöht.

4.1.2 Prinzipien der Photoionisation

Im vorigen Abschnitt wurde beschrieben, wie mit einem Flugzeitmassenspektrometer Ionen nach ihrer Masse getrennt detektiert werden können. Zuvor müssen die Ionen natürlich erzeugt werden. Dafür gibt es eine Vielzahl von Verfahren. In der ZEKE/MATI-Spektroskopie werden aber nur Photonen geeigneter Energie dafür benutzt, man spricht deswegen auch von Photoionisation. Als Quelle

für die Photonen kommen Laser oder Synchrotronstrahlung in Betracht, da nur sie monochromatisches Licht mit ausreichend hoher Energie und ausreichend hoher Intensität liefern können. Die Energie, die beispielsweise zur Ionisation von organischen Molekülen notwendig ist, beträgt zwischen 6 eV und 16 eV. Das entspricht einer Wellenlänge von 200 nm bis 77 nm, also Strahlung im Vakuum-Ultraviolett-Bereich. Dieses Licht ist mit herkömmlichen Lichtquellen in Kombination mit Monochromatoren in hohen Intensitäten nur sehr schwer verfügbar. Synchrotronstrahlung bildet hier eine Ausnahme, sie ist allerdings nicht standardmäßig in jedem Labor vorhanden. Laserstrahlung ist daher die Lichtquelle erster Wahl. Sie bietet außerdem die Möglichkeit, nicht die Energie über ein einzelnes Photon in die zu untersuchende Substanz einzubringen, sondern auch über die Absorption mehrerer Photonen. Das hat den Vorteil, daß die Energie des einzelnen Photons geringer sein kann. Auch die Fragmentierung der Moleküle ist auf diese Weise reduzierbar. Der photophysikalische Aspekt der Multiphotonenionisation wird im Folgenden beschrieben.

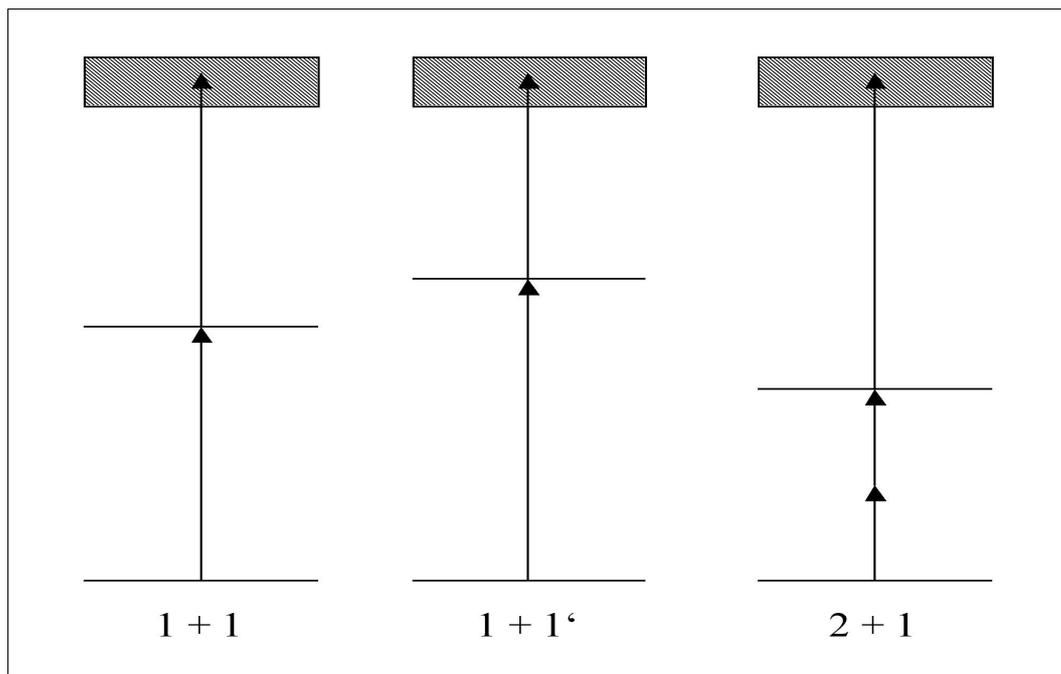


Abbildung 4.4: Mögliche Varianten der Multiphotonenionisation.

Die Multiphotonenionisation beruht auf einer kumulativen Absorption von Photonen durch ein Molekül. Prinzipiell ist die Wahrscheinlichkeit für diesen Vorgang sehr gering und erfordert daher hohe Photonendichten respektive sehr intensive Laserstrahlung. Wenn die Absorption aber zur Population von Molekülzuständen führt, so steigt die Wahrscheinlichkeit stark an. Der Grund ist hier die Resonanz zwischen der einfallenden Strahlung und den Molekülzuständen, die zu deutlich größeren Absorptionsquerschnitten führt. Der Fall, wo die Ionisation über die

Population von realen Zwischenzuständen eines Moleküls erfolgt, nennt man resonante Multiphotonenionisation. Der andere Fall, wo das Elektron in virtuelle Niveaus (also vom Strahlungsfeld induzierte Molekülzustände, deren Lebensdauer im Bereich der Laserpulsdauer liegt) angehoben wird und dort das nächste Photon absorbiert, nennt man nichtresonante Multiphotonenabsorption. Prinzipiell gibt es mehrere Möglichkeiten, die zur Ionisation nötige Energie über Photonen einzustrahlen (siehe Abbildung 4.4): Die einfachste ist die Absorption von zwei Photonen der gleichen Energie. Das erste Photon regt in einen elektronischen Zwischenzustand an, dessen Energie so hoch liegt, daß mit einem zweiten Photon gleicher Energie die Ionisationsgrenze überschritten wird. Diese Absorption bezeichnet man als (1+1)-Absorption, um anzudeuten, daß zwei gleiche Photonen absorbiert werden. Eine andere Bezeichnung ist 1C2P-Ionisation für englisch „one color two photons“-Ionisation, also Ionisation mittels zweier Photonen der gleichen Farbe (für die Abkürzungen siehe Anhang). Bei Ionisation über resonante Zwischenzustände spricht man auch von REMPI, also beispielsweise von einem 1C2P-REMPI-Prozeß. REMPI steht für „resonance enhanced multi photon ionization“. Wenn die beiden Photonen unterschiedliche Energien besitzen, so spricht man von einem (1+1¹)-Prozeß oder auch 2C2P für „two colors two photons“, also einem Zwei-Farben-Prozeß. Für diese beiden Ionisationsprozesse liegen die Energien der Photonen im UV-C-Bereich. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Absorption von zwei Photonen gleicher Energie, wobei nichtresonant, also ohne Populierung eines echten Zwischenzustandes, absorbiert wird. Durch diese beiden Photonen wird aber ein Zwischenzustand erreicht, aus dem durch Absorption eines dritten Photons einer anderen Energie die Ionisation erfolgt. Dieser Prozeß wird als (2+1)-Absorption bezeichnet. Die Energie der ersten beiden Photonen kann hier bereits im sichtbaren Bereich liegen, je nachdem, wo sich der Zwischenzustand befindet. Die drei Prozesse können noch beliebig erweitert werden. So sind auch (2+2)- und (3+1)-Prozesse bekannt.

Nichtresonante Prozesse besitzen eine derart geringe Wahrscheinlichkeit, daß sie nur durch Laserstrahlung mit sehr hoher Intensität, wie zum Beispiel Femtosekunden-Laserstrahlung oder intensiver ns-Laserstrahlung, hervorgerufen werden können. Am einfachsten ist eine resonante 1C2P-Ionisation zu erreichen, da man dazu nur Laserstrahlung mit geeigneter Wellenlänge und hoher Intensität einstrahlen muß. Bei der 2C2P-Ionisation, die mittels zweier Laserstrahlen durchgeführt wird, müssen die beiden Strahlen sehr genau übereinander gelegt werden. Die Toleranz ist dabei abhängig von der Lebensdauer des Zwischenzustandes. Im gepulsten Betrieb, der in der Flugzeitmassenspektrometrie immer angewendet wird, gilt entsprechendes auch für die zeitliche Überlappung der Laserpulse. In der Regel ist die Ionenausbeute bei einem 2C2P-Prozeß geringer als bei einer 1C2P-Ionisation, da die Überlagerung der Pulse nicht hundertprozentig gelingt. Die Absorption von Photonen endet normalerweise nicht mit der Bildung eines Ions. Die Ionen können auch noch Photonen absorbieren und dabei fragmentieren, sofern die Intensität der Laserpulses hoch genug ist. Die Fragmente können

ebenfalls wieder Photonen absorbieren und unter Umständen fragmentieren. Das kann sich bis zu einer völligen Atomisierung des ursprünglichen Moleküls fortsetzen, so daß man beispielsweise aus organischen Verbindungen C^+ -Fragmente erhält. In diesem Zusammenhang wird auch häufig der Begriff „ladder switching“ genannt. Als Leiter werden hier die rovibronischen Zustände eines Moleküls bezeichnet. Wenn ein Molekül fragmentiert und die Fragmente wiederum Photonen absorbieren, so hat man mit der absorbierenden Spezies quasi die Leiter gewechselt. Die Stärke der Fragmentierung und des ladder switching kann man über die Laserintensität steuern.

Die resonante Multiphotonenionisation ist für die Flugzeit-Massenspektrometrie von besonderer Bedeutung. Sie erlaubt es, einen bestimmten Stoff in einem Substanzgemisch anzuregen, da die Energie der Zwischenzustände für verschiedene Stoffe bei grober Betrachtung ebenfalls unterschiedlich ist (substanzspezifische Ionisation). Bei Betrachtung von Vibrations-, Rotations- und elektronischen Zuständen können sich Zustände gleicher Energie für verschiedene Stoffe ergeben, die sich dann aber in der Intensität stark unterscheiden. Zudem erlaubt die Verwendung von zwei Photonen, über die Auswahl verschiedener Zwischenzustände (zustandsselektive Ionisation) Auswahlregeln zu „umgehen“ und damit ein vollständiges Bild der Energien einer Substanz zu erhalten. Ein dritter wichtiger Punkt ist die zuvor erwähnte abstimmbare Fragmentierung der Ionen.

4.1.3 Typische MATI-Experimentieranordnungen

Die Ionenquelle eines Flugzeitmassenspektrometers ermöglicht es, alle Schritte durchzuführen, die zur MATI-Spektroskopie notwendig sind. Während Zhu und Johnson ([Zhu91]) 1991 noch eine leicht erweiterte Variante einer Ionenquelle (welche drei Stufen besaß, die durch Metallgitter voneinander getrennt wurden) benutzten, haben zum Beispiel Jouvét et al ([Jou92]) 1992 gezeigt, daß auch mit einem konventionellen Massenspektrometer MATI-Experimente möglich sind. Daher sind alle heutzutage benutzten Experimentieranordnungen normale Flugzeitmassenspektrometer. Die Moleküle gelangen dabei durch einen Überschallgasstrahl in die Ionenquelle, der durch ein gepulstes Ventil erzeugt wird. Aufgrund der adiabatischen Expansion des Gases nach Verlassen des Ventils (vor dem Ventil herrscht ein Hintergrunddruck von 2-3 Bar, die Apparatur selbst steht unter Vakuum) kommt es zu einem „Einfrieren“ der Freiheitsgrade. Ein Skimmer blendet die weniger gut gekühlten Moleküle aus, so daß die in die Ionenquelle gelangenden sich nahezu im vibrationslosen elektronischen Grundzustand befinden.

Abbildung 4.5 zeigt einen Aufbau mit einer einstufigen Ionenquelle in einem Lin-TOF. Die Spannungen, die in dem unteren Diagramm dargestellt sind, werden an die Repeller-Platte angelegt. Das spoiling field, welches die direkten Ionen abbremsst und deswegen bei MATI auch Bremsfeld genannt wird, beträgt ungefähr 1 V/cm und ist damit stärker als bei einem ZEKE-Experiment, wo nur wenige hun-

dert mV/cm benutzt werden. Bei einer Wartezeit von fünf μs führt das zu einem Abstand von circa 1 mm zwischen den direkten Ionen und den ZEKE-Molekülen. Dieser Abstand ist auch abhängig von der Geschwindigkeit des Gasstrahls. Wenn jetzt der Hochspannungspuls an die Repeller-Platte angelegt wird, werden die von dem so erzeugten Feld ionisierten ZEKE/MATI-Moleküle weniger stark beschleunigt und daher in dem Flugrohr von den direkten Ionen überholt. Abhängig von der Länge des Flugrohres, der Stärke des Hochspannungspulses, der Länge der Wartezeit und der Geschwindigkeit des Gasstrahls ergeben sich unterschiedliche Flugzeiten für die beiden Molekülsorten, so daß bei geeigneter Wahl dieser Parameter eine deutliche Unterscheidung der Signale möglich ist.

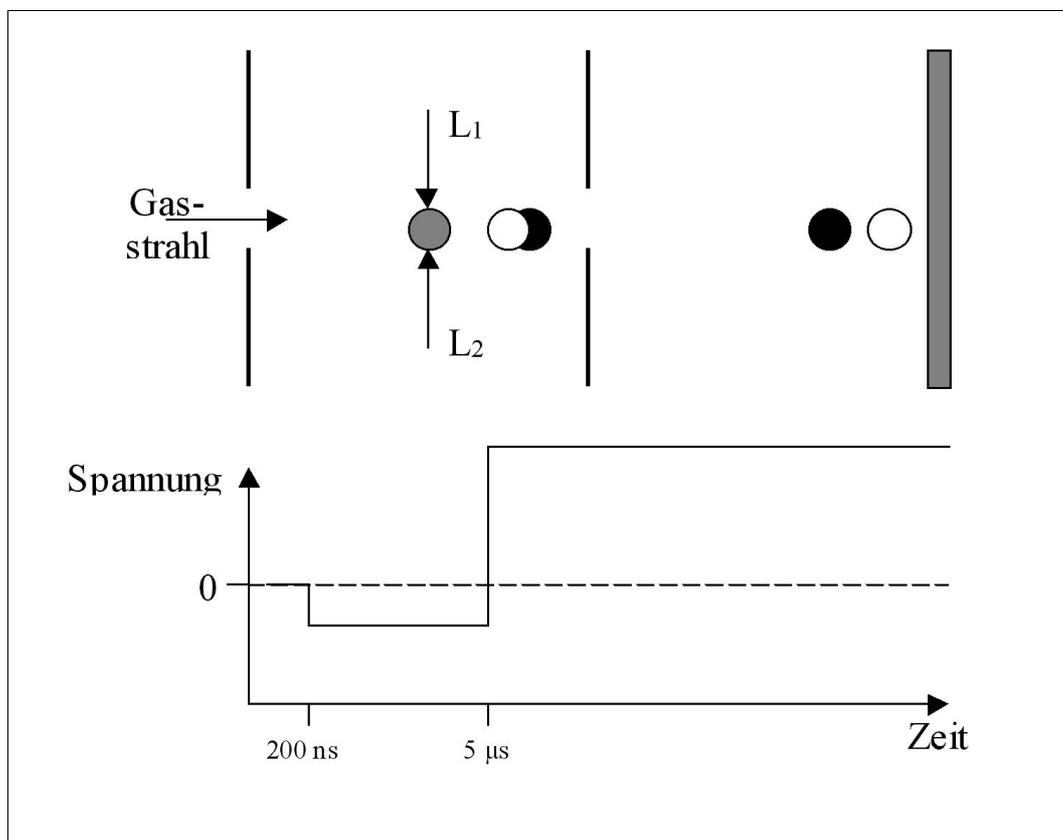


Abbildung 4.5: Typischer MATI-Aufbau mit einem LinTOF. Die Moleküle (grau) werden im feldfreien Raum von zwei Laserstrahlen (L_1, L_2) angeregt. Nach 200 ns wird das schwache spoiling field angelegt, welches die positiven direkten Ionen abbremst, während die MATI-Moleküle weiterfliegen. Nach 5 μs wird ein Hochspannungspuls angelegt, der die MATI-Moleküle ionisiert und beide Molekülsorten beschleunigt. Auf dem Weg zum Detektor überholen die direkten Ionen die MATI-Ionen, da sie im Feld stärker beschleunigt wurden.

Eine Variation dieses Aufbaus ist der Abzug der Ionen senkrecht zum Gasstrahl. Der Aufbau ist im Prinzip der selbe wie in Abbildung 4.5, jedoch würde in diesem Fall der Gasstrahl von oben durch den Ionisationsort verlaufen, welcher etwas

überhalb der Spektrometerachse liegen würde. Der Unterschied wird erst am Detektor deutlich, da bei senkrechtem Abzug die MATI-Ionen in der Regel vor den direkten Ionen (anstatt nach diesen wie bei linearem Aufbau) eintreffen und somit ein Signal wie in Abbildung 2.10 erhalten wird. In beiden Fällen kann statt einer einstufigen Ionenquelle auch eine zweistufige Wiley-McLaren-Ionenquelle verwendet werden, wodurch die Massenauflösung verbessert wird. Dazu muß aber auch die zweite Platte gepulst betrieben werden, was den experimentellen Aufwand erhöht. Besonders im Hinblick auf die Laseranregung der Moleküle im feldfreien Raum und Verhinderung von Felddurchgriffen durch die Öffnungen der Platten müssen hier Vorkehrungen getroffen werden.

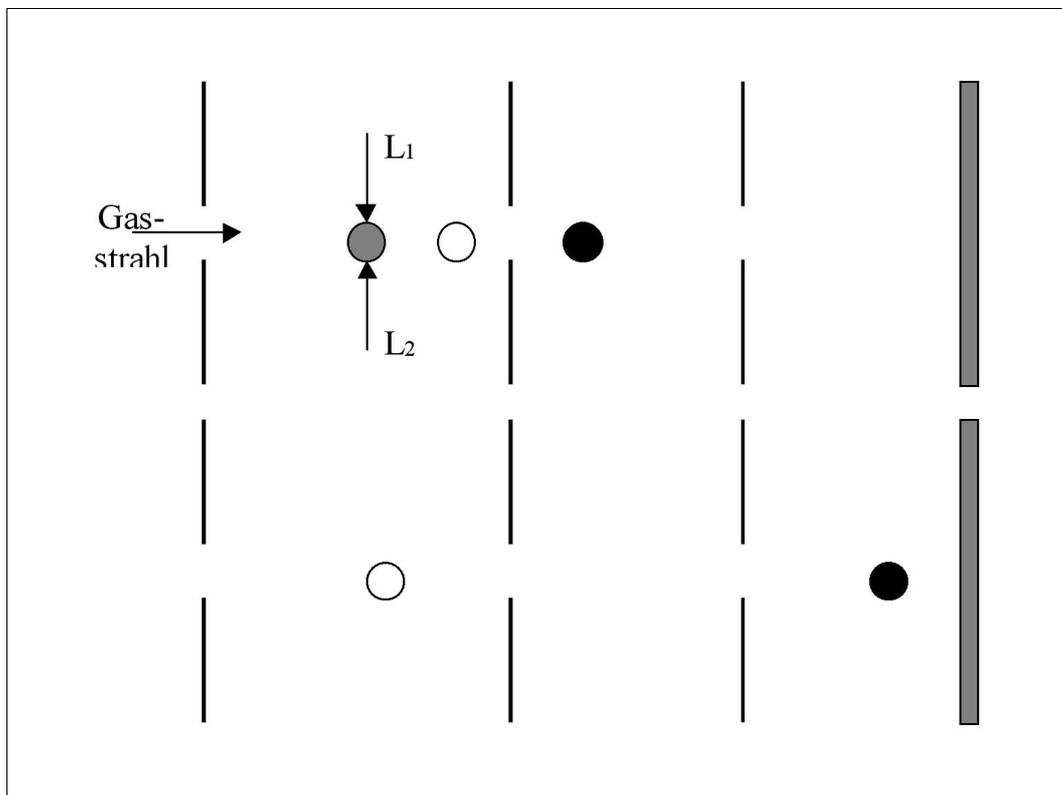


Abbildung 4.6: MATI-Aufbau mit einer zweistufigen Ionenquelle in einem LinTOF. Die Moleküle (grau) werden wieder im feldfreien Raum von zwei Laserstrahlen (L_1 , L_2) angeregt. Nach Anlegen des Bremsfeldes wird hier aber so lange gewartet, bis die MATI-Moleküle sich in der zweiten Stufe befinden, während die direkten Ionen noch in der ersten Stufe sind. Der feldionisierende Hochspannungspuls wird jetzt nicht an die Repeller-Platte angelegt, sondern an die erste Extraktionsplatte, so daß nur die MATI-Ionen in Richtung Detektor beschleunigt werden.

Mit diesen beiden Varianten erhält man sowohl von den direkten Ionen als auch von den MATI-Ionen ein Signal. In der Regel sind diese zwar ausreichend getrennt, aber es kann sein, daß unter Umständen das MATI-Signal zu nah am Signal der

direkten Ionen liegt oder sogar in dessen Flanke liegt. Daher gibt es auch Variationen, bei denen das Signal der direkten Ionen komplett unterdrückt wird. Eine Möglichkeit ist die Verwendung einer zweistufigen Ionenquelle unter extremer Vergrößerung der Wartezeit. Bei dieser wird nach der Laseranregung und dem Anlegen des Bremsfeldes so lange mit dem Anlegen des Hochspannungspulses gewartet, bis die Ionen in der zweiten Stufe der Ionenquelle angelangt sind. Die Wartezeit beträgt dann circa $30 \mu\text{s}$. Die direkten Ionen, die durch das Bremsfeld abgebremst wurden, befinden sich zu diesem Zeitpunkt noch in der ersten Stufe. Wird jetzt der Hochspannungspuls an die erste Extraktionsplatte und nicht an die Repeller-Platte angelegt, so werden die auf diese Art ionisierten MATI-Ionen in Richtung Detektor beschleunigt, die direkten Ionen aber in die andere Richtung. Im optimalen Fall erhält man so ein Signal, das nur von den MATI-Ionen stammt. In der Praxis kann es vorkommen, daß auch die direkten Ionen zum Teil in die zweite Stufe gelangt sind vor dem Anlegen des Hochspannungspulses. Das von ihnen erzeugte Signal ist aber in der Intensität deutlich reduziert und beeinflußt die Messung nicht. Diese Methode stellt vom Aufbau her nur eine geringe Veränderung dar und erweckt damit den Eindruck, in der Umsetzung sehr einfach zu sein. Die lange Wartezeit von circa $30 \mu\text{s}$ stellt aber große Ansprüche an die Justage der Platten und des Gaseintritts. Sollten die Platten nicht senkrecht zum Gasstrahl verlaufen, so bewegen sich die MATI-Moleküle immer weiter von den Mittelpunkten der Plattenöffnungen weg. Unter Umständen gelangen nach der Feldionisation weniger Ionen durch die Öffnungen, so daß die Signalintensität schwächer wird. In der Praxis ist es sehr aufwendig, das Ventil und den Skimmer, durch den die Moleküle zum Ionisationsort gelangen, derart genau auszurichten, daß man auch nach $30 \mu\text{s}$ noch ein ausreichend intensives Signal erhält. Eine andere Möglichkeit, das Signal der direkten Ionen zu unterdrücken, ist das Benutzen eines Reflektrons (siehe [Kra92]). Dabei wird die unterschiedliche Geschwindigkeit der direkten Ionen und der MATI-Ionen ausgenutzt. Bei nicht-senkrechttem Abzug der Ionen aus dem Gasstrahl fliegen die MATI-Moleküle mit einer geringeren Geschwindigkeit und tauchen daher weniger tief in das elektrische Feld des Reflektrons ein. Wenn man die Feldstärken von diesem entsprechend wählt, so kann man erreichen, daß die direkten Ionen am Ende des Reflektrons gegen das Gehäuse fliegen, während die MATI-Ionen vorher umgelenkt werden und zum Detektor weiterfliegen. Dieser Aufbau hat zwei Vorteile. Zum einen ist die Justage einfacher als bei der Benutzung einer zweiten Stufe in der Ionenquelle, zum anderen wird die Massenauflösung erhöht. Bei linearem Aufbau erreicht man eine Auflösung von circa 150, bei Verwendung eines Reflektrons wird die Auflösung auf über 1000 erhöht (beide Werte beziehen sich auf einstufigen MATI-Betrieb). Da eine Vergrößerung der Massenauflösung auch zu einer Erhöhung der Signalintensität führt, ist diese Variante sehr gut geeignet für die MATI-Spektroskopie.

4.2 Ursprünglicher Aufbau der Ionenquelle

An dieser Stelle soll ein Teil des Aufbau beschrieben werden sowie die Ionenquelle des Massenspektrometers, wie sie anfangs benutzt wurde. Mit dieser jedoch war eine erfolgreiche Aufnahme von MATI-Spektren nicht möglich, so daß einige Veränderungen im Aufbau erfolgen mußten. Eine Beschreibung dieser Modifikationen erfolgt im nächsten Abschnitt.

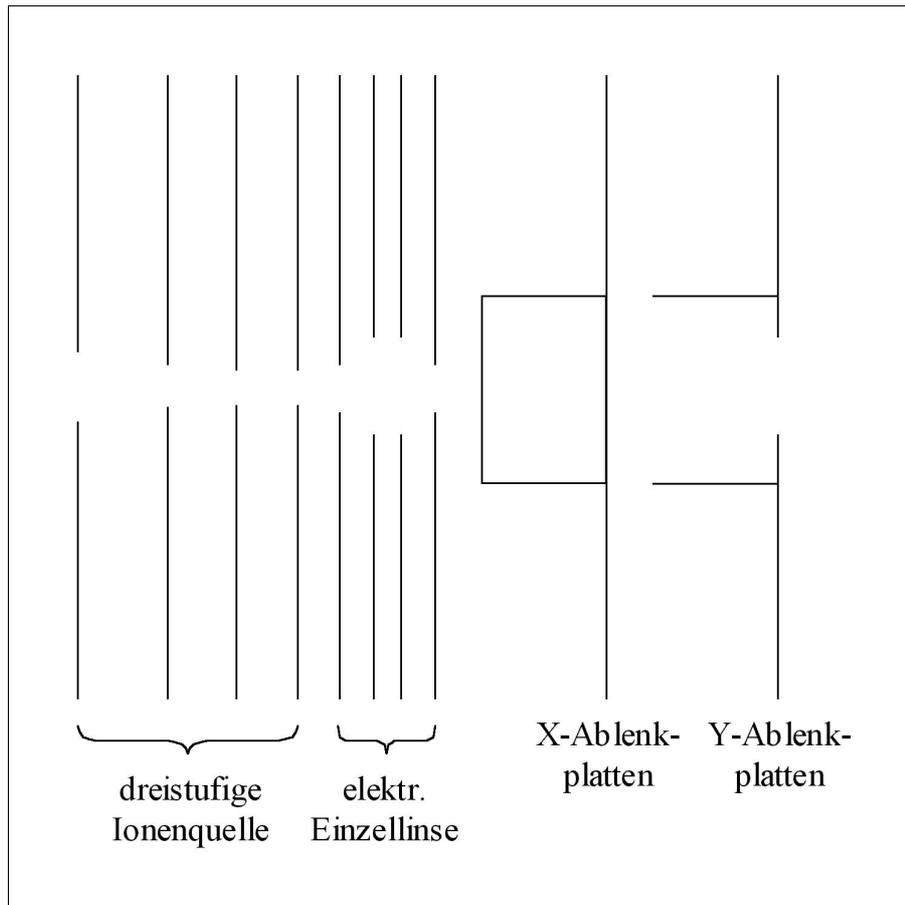


Abbildung 4.7: Ursprünglicher Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten TOFs.

In dieser Arbeit stand ein Massenspektrometer zur Verfügung, das in vorherigen Experimenten zur Massenspektrometrie verwendet wurde. Dieses Spektrometer besitzt ein gepulstes Ventil mit einer Öffnung von $250\ \mu\text{m}$ Durchmesser als Gas-einlaß. Etwa fünf Zentimeter vom Ventil entfernt befindet sich ein Skimmer mit einer Öffnung von $650\ \mu\text{m}$ Durchmesser. Hinter dem Skimmer befindet sich eine dreistufige Ionenquelle. Sie wird durch vier Metallplatten von neun Zentimetern Durchmesser gebildet. Der Abstand der Repeller-Platte von der ersten Extraktionsplatte beträgt $1,3\ \text{cm}$, der von der ersten zur zweiten Extraktionsplatte $1,0\ \text{cm}$ und der von der zweiten zur dritten Extraktionsplatte ebenfalls $0,9\ \text{cm}$. Die Platten besitzen in der Mitte eine Öffnung, durch die die Moleküle beziehungsweise

Ionen fliegen können. Diese Öffnungen betragen 10 mm, 6 mm, 5 mm und erneut 5 mm im Durchmesser, wodurch die Ionen leicht fokussiert werden. Sechs Millimeter hinter der Ionenquelle befindet sich eine elektrische Einzellinse, die durch vier Platten mit einem Abstand von 5 mm gebildet wird. Die äußeren beiden Platten besitzen in der Mitte eine Öffnung mit 7 mm Durchmesser, die inneren beiden besitzen eine Öffnung von jeweils 14 mm Durchmesser. Im Anschluß an diese sind zwei mal zwei 27mm x 18mm große Metallplatten angeordnet, die eine Richtungskorrektur des Ionenstrahls in X- und Y-Richtung senkrecht zur Flugrichtung erlauben (siehe Abbildung 4.7). Das sich anschließende Flugrohr hat eine Länge von 80 cm, und an dessen Ende befindet sich ein zweistufiges Reflektron. Beide Stufen werden durch Metallgitter abgegrenzt, damit die Felder in den Stufen nicht von außen beeinflußt werden. Das Reflektron kann über Mikrometerschrauben verkippt werden. Am Anfang des Flugrohres befindet sich der Detektor, der etwas über der Spektrometerachse angeordnet ist, so daß die Ionen vom Reflektor mit einem Höhenwinkel von drei Grad reflektiert werden müssen, um auf diesen zu treffen. Er besteht aus einer Microsphere-Platte, die standardmäßig gegenüber einer Konus-Elektrode angeordnet und mit einem entsprechenden Spannungssteiler beschaltet ist.

Um die Eigenschaften dieses Gerätes festzustellen, wurden zuerst Massenspektren von Benzol aufgenommen. Dazu wurde die Ionenquelle im zweistufigen Betrieb benutzt, so daß die zweite und die dritte Extraktionsplatte geerdet waren. Am Reflektor wurden die Spannungen so eingestellt, daß sich eine möglichst geringe Halbwertsbreite der Peaks ergab. Es wurde ein maximales Auflösungsvermögen von 3100 erreicht. Abbildung 4.8 zeigt ein solches Spektrum. Die Spannung an der Repeller-Platte betrug in diesem Falle 2686 V, die an der ersten Extraktionsplatte 1560 V; die zweite und dritte Extraktionsplatte blieben geerdet. Das ist der typische Fall, wie er weiter oben im Zusammenhang mit der Wiley-McLaren-Ionenquelle bereits erwähnt wurde: Der Spannungsabfall in der ersten Stufe beträgt 1126 V, der in der zweiten 1560 V. Das elektrische Feld in der ersten Stufe ist damit geringer als das in der zweiten. Auf diese Weise erreicht man mit einer zweistufigen Ionenquelle ein optimales Auflösungsvermögen. An die elektrische Linse wurde eine Spannung von 1546 V angelegt. Sie diente aber nur zur Intensitätsverstärkung und hatte keinen Einfluß auf das Auflösungsvermögen. Die X- und Y-Ablenkplatten blieben geerdet. Am Reflektron wurde eine Bremsspannung von 1569 V und eine Reflektorspannung von 2424 V angelegt. Hier war somit die Feldstärke in der ersten Stufe, an die die Bremsspannung angelegt wurde, wesentlich größer als die in der zweiten Stufe. Die Distanz, über die die Spannungsdifferenz von 855 V abfiel, war in der zweiten Stufe das Zehnfache von der Distanz in der ersten Stufe (siehe auch Abbildung 4.3), wo 1569 V abfielen. Dieses Feldstärkenverhältnis ist ebenfalls typisch für ein zweistufiges Reflektron im optimalen Betrieb. Die Halbwertsbreite des Molekülionenpeaks von Benzol (Masse 78, Flugzeit in Abbildung 4.8 ca. 30 μ s) betrug mit diesen Spannungen 4,6 ns,

der Abstand zum Peak der Masse 77 184,7 ns, so daß das Auflösungsvermögen in diesem Falle einen Wert von 3091 erreichte.

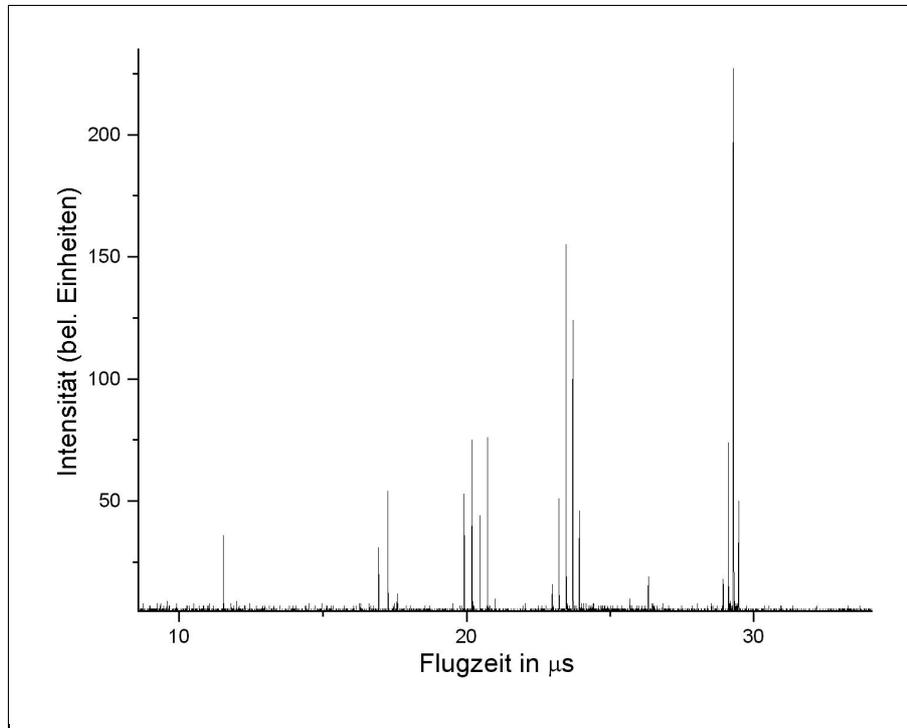


Abbildung 4.8: Flugzeitspektrum von Benzol, wie es mit der Ionenquelle aus Abb. 4.7 erhalten wird.

Nachdem bekannt war, mit welchen Spannungen das Massenspektrometer optimal betrieben werden konnte und wie groß der Einfluß der einzelnen Spannungen auf Signalbreite und -intensität war, wurde versucht, die Ionisation der Benzolmoleküle im feldfreien Raum durchzuführen. Dazu wurde ein Hochspannungs-Thyristor-Schalter in die Spannungszuführung der Repeller-Platte eingefügt. Dieser wurde durch ein TTL-Signal getriggert, welches eine beliebig wählbare Zeit nach dem Laserpuls abgegeben werden konnte. Aufgrund der einfacheren Durchführung wurde dazu ein einstufiger Betrieb gewählt. Da die Ionen abhängig von der Dauer der Verzögerungszeit an einem unterschiedlichen Ort abgezogen werden, hätte die Spannung der zweiten Stufe jedesmal angepaßt werden müssen. Zum anderen hätten beide Platten mit einem Spannungspuls beschaltet werden müssen, was mit diesem Aufbau nicht möglich war. Alle drei Extraktionsplatten blieben daher geerdet, und nur die Spannung der Repeller-Platte wurde durch den Schalter nach der Verzögerungszeit von null auf 2000 V angehoben. Da die Reflektionspannungen auch mit jeder neuen Verzögerungszeit hätten angepaßt werden müssen, wurde dieses entfernt und an dessen Stelle ein Detektor eingebaut. Das Massenspektrometer wurde also im einstufigen linearen Betrieb benutzt. Bei der MATI-Spektroskopie ist eine Wartezeit von fünf μs normalerweise ausreichend,

um das Signal der direkten Ionen von dem der MATI-Ionen zu trennen (siehe auch Kapitel 2.2). Daher war es das Ziel, eine Verzögerung der Repeller-Spannung von mindestens fünf Mikrosekunden bei ausreichender Signalintensität zu erreichen. Es wurde kein Bremsfeld verwendet, da es hier darum ging, daß Ionensignal zu untersuchen, und nicht MATI-Spektroskopie durchzuführen. Dabei gab es aber Probleme mit dieser Ionenquelle. Mit zunehmender Verzögerung wurde das Signal immer schlechter. Die Fragmentensignale verschwanden, so daß nur noch der intensive Molekülionenpeak zu sehen war. Dessen Signal nahm in der Intensität ab und wurde breiter. Nach $3 \mu\text{s}$ war schließlich überhaupt kein Signal mehr vorhanden. Die Spannung der Linse wurde dabei immer so angepaßt, das die maximale Signalintensität erhalten wurde. In Abbildung 4.9 ist dieser Sachverhalt für den Molekülionenpeak von Benzol dargestellt.

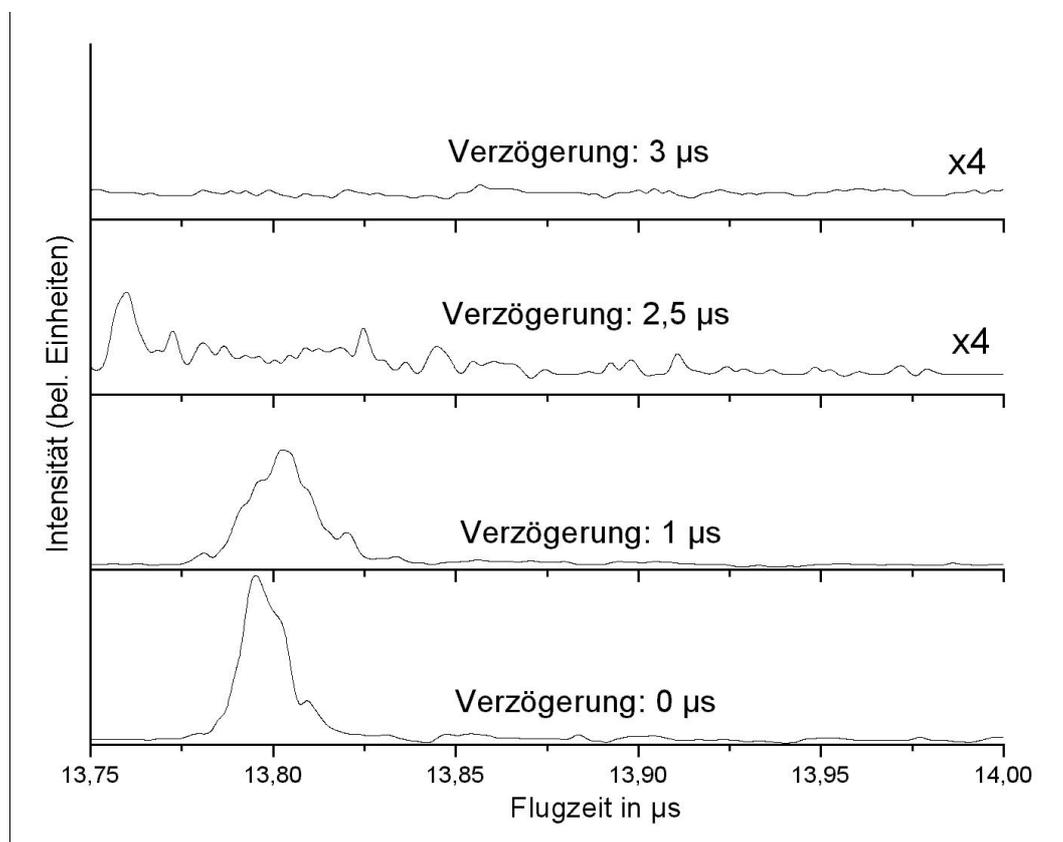


Abbildung 4.9: Darstellung der abnehmenden Signalintensität mit Ansteigen der Verzögerungszeit (alter Aufbau).

Auf der Suche nach der Ursache für das Verschwinden des Signals wurden zuerst Streufelder beziehungsweise Felddurchgriffe durch die Öffnungen der Platten in Betracht gezogen. Um diese Durchgriffe zu verhindern, wurden Metallgitter vor den Öffnungen angebracht, die eine Transmission von 90 Prozent und eine Stegdichte von 70 pro Millimeter besaßen. Obwohl auf diese Weise keine Inho-

mogenitäten in den Feldern zwischen den Platten mehr möglich waren, kam es zum selben Effekt wie vor dem Anbringen der Metallgitter. Als nächste Möglichkeit wurde vermutet, daß die Ionen bei ihrer Wanderung im feldfreien Raum der Extraktionsplatte beziehungsweise ihrer Öffnung zu nahe kamen und dort auf Inhomogenitäten stießen, die auch durch das Metallgitter nicht unterdrückt wurden. Nach Simulationen der Ionenbewegung mittels SIMION sollten die Ionen in den hier interessanten Zeiträumen sich aber nur unwesentlich vom Ionisationsort entfernen. Im Falle einer Unterschätzung der Ionenfluggeschwindigkeit hätte es aber doch zu einer beträchtlichen Annäherung an die Platte kommen können, so daß der Aufbau der Ionenquelle modifiziert wurde.

4.3 Modifizierter Aufbau der Ionenquelle

In der Literatur über MATI-Spektroskopie fällt auf, daß bei Experimenten, wo die Ionen nicht senkrecht zur Flugbahn abgezogen werden, der Abstand zwischen Repeller-Platte und Extraktionsplatte deutlich größer als 1,3 cm wie im vorliegenden Fall ist (zum Beispiel 3 cm in [Kra92] oder 2,3 cm in [Tze99]). Da vermutet wurde, daß die Ionen der Extraktionsplatte unerwartet nahe kommen, wurde auch hier der Abstand zwischen den beiden Platten erhöht. Die Ionenquelle wurde daraufhin aus drei Platten mit vergrößertem Durchmesser (15 cm an Stelle der 9 cm im ursprünglichen Aufbau) und einem einheitlichen Lochdurchmesser von 6 mm gebildet. Der Abstand zwischen Repeller- und erster Extraktionsplatte wurde auf 2,8 cm erhöht, der zwischen erster und zweiter Extraktionsplatte auf 1,2 cm. Alle weiteren Elemente (elektrische Einzellinse, X/Y-Ablenkplatten) wurden entfernt, um jede Möglichkeit von Streufeldern zu verhindern. Der Detektor wurde durch zwei hintereinander angebrachte Multi-Channel-Plates (MCP) ersetzt. Damit besaß er eine viel größere Verstärkung als das zuvor verwendete MSP. Dieser neue Detektor wurde benutzt, um auszuschließen, daß ein Detektor mit zu schwacher Signalnachverstärkung für das Verlieren des Signals verantwortlich war. Zu diesem Zeitpunkt war nicht bekannt, um wieviel das verzögerte Ionensignal im Vergleich zum unverzögerten in der Intensität abnimmt. Die Lage der Laserstrahlen wurde so angepaßt, daß sie genau in der Mitte zwischen Repeller-Platte und erster Extraktionsplatte verliefen. Zunächst wurde versucht, das Anlegen der Abzugsspannung so lange zu verzögern, daß die Ionen in die zweite Stufe der Ionenquelle gelangen. Die Abzugsspannung wurde dementsprechend an die erste Extraktionsplatte angelegt. Mit dieser Ionenquelle gelang es, das 1C2P-Signal von Benzol unter diesen Bedingungen zu detektieren. Die Verzögerungszeit betrug über 20 μs , so daß es eindeutig war, daß die Benzolionen in die zweite Stufe gelangten und von dort zum Detektor beschleunigt wurden. Allerdings funktionierte das nur mit dem sehr intensiven 1C2P-Signal; das für MATI-Spektroskopie notwendige 2C2P-Signal war nach dieser Verzögerungszeit zu schwach und konnte nicht detektiert werden. Aus diesem Grund wurde erneut versucht, die Ionen noch in

der ersten Stufe abzuziehen, so daß eine Verzögerung von $5 \mu\text{s}$ ausreichend war. Die Abzugsspannung wurde dementsprechend an die Repeller-Platte gelegt. Mit diesem Aufbau gelang es schließlich, das 1C2P- und auch das 2C2P-Signal von Benzol um $8 \mu\text{s}$ und mehr zu verzögern und dennoch eine ausreichende Signalintensität zu erhalten. Die Stärke des Molekülionenpeaks nahm zwar ab, und auch von den Fragmenten wurden nur noch die stärksten Signale beobachtet, aber dennoch war eine Spektroskopie mit dem Molekülionenpeak möglich.

Beim Testen der maximal möglichen Verzögerungszeit wurde so vorgegangen, daß die Reflektorspannungen bei einer Verzögerungszeit von null μs zunächst eine maximale Massenauflösung ermöglichten. Dann wurde die Verzögerungszeit um eine Mikrosekunde erhöht und die Reflektorspannungen erneut so eingestellt, daß sich eine maximale Massenauflösung ergab. So wurde sukzessiv die Verzögerungszeit erhöht. Es zeigte sich dabei aber ein Problem: Wenn man ohne Verzögerung zwischen Laserpuls und Extraktionspuls arbeitet, dann kann man die Reflektorspannungen über einen relativ großen Bereich variieren, ohne daß sich die Massenauflösung oder die Intensität verschlechtern. Die Flugzeit des betrachteten Signals verändert sich hingegen. Mit zunehmender Verzögerung wird der Bereich, über den man die Spannungen ohne Auflösungs- oder Intensitätsverlust variieren kann, aber immer kleiner. Bei einer Verzögerung von fünf Mikrosekunden reicht eine Änderung der Bremsspannung des Reflektrons um 40 V (bei einer angelegten Spannung von circa 1000 V), um das Signal nahezu auszulöschen. Daher muß man sukzessiv die Verzögerungszeit erhöhen. Wenn man sie sofort von null auf fünf Mikrosekunden erhöht, ist es praktisch unmöglich, die richtigen Reflektorspannungen zu finden. Es hat sich allerdings gezeigt, daß, wenn man von ungünstigen Reflektorspannungen bei null Mikrosekunden Verzögerung startet, man auch bei schrittweiser Erhöhung der Verzögerungszeit unter Umständen nicht die optimalen Spannungen herausfindet. Das Signal verschwindet dann vorher oder ist bei fünf Mikrosekunden äußerst schwach. Da aber, wie bereits erwähnt, der Variationsbereich am Anfang sehr groß ist, tritt dieses Problem relativ häufig auf. Es muß in diesem Fall jedes mal bei anderen Reflektorspannungen mit der schrittweisen Erhöhung der Verzögerungszeit begonnen werden.

4.4 Vollständige Beschreibung des Aufbaus

In diesem Abschnitt soll nun der gesamte Versuchsaufbau beschrieben werden. Elemente, die in den vorigen Abschnitten bereits charakterisiert wurden, werden hier ebenfalls noch einmal erläutert, damit eine vollständige und zusammenhängende Darstellung des Aufbaus erfolgt.

Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen MATI-Spektren sind mit einem Reflekttron-Time-Of-Flight-Massenspektrometer (ReTOF) aufgenommen worden. Das ReTOF besteht aus zwei durch Turbo-Molekular-Pumpen evakuierten Bereichen.

In dem ersten Abschnitt, der einen Druck von circa 7×10^{-7} mBar aufweist, befindet sich ein Ventil vom Typ Parker General Valve, daß durch eine Pulssteuereinheit der Marke „Iota One“ betrieben wird. Das Ventil besitzt eine Öffnung von circa $150 \mu\text{m}$ Durchmesser. Die Öffnungszeit ist in den Messungen so gewählt worden, daß der Druck in diesem Abschnitt auf maximal 6×10^{-6} mBar angestiegen ist. Die zu untersuchende Substanz befindet sich in einem kleinen Gefäß in der Gaszuleitung zu dem Ventil. Als Trägergas wird Argon mit einem Druck von drei Bar verwendet. Fünf Zentimeter von der Ventilöffnung entfernt befindet sich ein Skimmer mit einer Öffnung von $650 \mu\text{m}$ Durchmesser, der dafür sorgt, daß in den zweiten Abschnitt des Spektrometers ein Überschallgasstrahl, der die Probenmoleküle enthält, gelangt. Aufgrund von adiabatischer Expansion sind die Moleküle stark abgekühlt und befinden sich im nahezu vibrations- und rotationslosen elektronischen Grundzustand. In diesem zweiten Abschnitt herrscht ein Druck von circa 9×10^{-7} mBar. Hier befindet sich die Ionenquelle, die aus drei planparallelen Platten von 15 Zentimetern Durchmesser besteht. Jede dieser Platten besitzt in der Mitte eine Öffnung von sechs Millimetern Durchmesser, durch die der Überschallgasstrahl strömt. An die Ionenquelle, die keine weiteren Elemente enthält, schließt sich ein 80 Zentimeter langes Flugrohr an, an dessen Ende sich ein zweistufiges Reflektron befindet. Das Reflektron besteht aus elf Ringelektroden mit 15 Zentimetern Durchmesser und einer Ringbreite von zwei Zentimetern. Die (in Flugrichtung) ersten beiden Elektroden sind mit einem Metallgitter versehen. Sie bilden die erste Stufe des Reflektrons. Die Gitter dienen dazu, daß sich die Felder der ersten und der zweiten Stufe nicht beeinflussen. Zwischen die einzelnen Ringelektroden ist jeweils ein Widerstand von $10 \text{ M}\Omega$ Stärke geschaltet. Das Reflektron reflektiert die Ionen unter einem Winkel von drei Grad zurück zum Detektor, der aus zwei Multichannelplates vom Typ Hamamatsu F4702 besteht. Die Anregung beziehungsweise Ionisation der Moleküle findet mit Hilfe von zwei Lasern in der ersten Stufe der Ionenquelle statt. Das erste System, welches die Moleküle in einen resonanten Zwischenzustand anregt (Pumplaser), besteht aus einem Nd:YAG-Pumplaser vom Typ Lumonics HY-1200, der einen Farbstofflaser vom Typ Lambda Physics FL3001 pumpt. Das zweite System, das die Moleküle vom Zwischenzustand in das ZEKE-Band anregt (Probelaser), besteht aus einem Nd:YAG-Pumplaser der Firma Spectra Physics, Typ GCR 150, und einem Farbstofflaser der Firma Laser Analytical Systems (LAS), Modell 205. Die Laserstrahlen der beiden Farbstofflaser werden jeweils durch einen BBO-I-Kristall frequenzverdoppelt. Zur Wellenlängenkalibrierung wird eine Hohlkathodenlampe vom Typ Hamamatsu L-2783-26 Ne-Hg verwendet, die eine Genauigkeit von besser als 2 cm^{-1} ermöglicht.

Der für die MATI-Spektroskopie notwendige Hochspannungspuls wird durch einen Behlke HS 56-01 fast thyristor switch geschaltet. Als Steuerschaltkreis wird der in der Betriebsanleitung des Schalters beschriebene benutzt. Durch ihn wird laut Anleitung eine Pulsanstiegszeit von 10 ns erreicht. Das Signal vom Detektor wird von einem LeCroy 534 M Digital-Oszilloskop aufgezeichnet. Ein PC unter

Windows95 wird zum Steuern der Laser und zum Auslesen des Oszilloskops benutzt. Dabei kommt ein im Rahmen dieser Arbeit geschriebenes Programm zum Einsatz, das in Kapitel 7 näher beschrieben wird. In Verbindung mit dem Oszilloskop funktioniert es wie ein Boxcar.

Bei der Justage der Apparatur empfiehlt es sich, zuerst an Stelle des Reflektors einen Detektor einzubauen und so im linearen Betrieb die Signale eines bekannten Stoffes, zum Beispiel Benzol, zu finden. So kann das Ventil optimal auf die Spektrometerachse gesetzt werden, und die Lage der Laserstrahlen ist auch einfacher zu optimieren. Da für das Zweifarben-Signal die beiden Laserpulse sich zur gleichen Zeit im Gaspuls überlagern müssen, ist es einfacher, zunächst beide auf eine Wellenlänge zu setzen, bei der beide ein Einfarben-Signal erzeugen. Dann werden die Laserstrahlen so durch das Spektrometer gelenkt, daß sie sich optimal überlagern. Auf dem Oszilloskop sollte man in diesem Falle zwei Signale sehen, eines von jedem Laserpuls. Da beide Laserpulse aber zur selben Zeit ein Signal erzeugen sollen, müssen diese zeitlich so synchronisiert werden, daß die von ihnen erzeugten Ionensignale auf dem Oszilloskop zusammenfallen. Nun muß man die Wellenlänge des Probelasers zu niedriger Energie hin verschieben, so daß dieser Laser kein Einfarben-Signal mehr erzeugt. Wenn jetzt die Intensität des Pumplasers so weit reduziert wird, daß dieser auch kein Signal mehr erzeugt beziehungsweise nur noch ein sehr schwaches, dann kann man durch Optimierung der Strahlage des Probelasers das Zweifarben-Signal optimieren. Man erkennt es daran, daß man ein Signal erhält, das wesentlich intensiver als das Restsignal des Pumplasers ist. Nachdem auf diese Weise die Apparatur so justiert wurde, daß sie ein Zweifarben-Signal im linearen Betrieb liefert, kann man den Detektor durch das Reflekttron ersetzen und dessen Spannungen und Verkippung anpassen. Es ist einfacher, wie hier beschrieben vorzugehen, da dann bei einer völlig dejustierten Apparatur weniger Parameter zur selben Zeit einzustellen sind.

4.5 Durchführung und Ergebnisse von Testmessungen

Mit dem zuvor beschriebenen Aufbau ist es möglich geworden, MATI-Spektren aufzunehmen. Getestet wurde er zuerst an Benzol. Um ein MATI-Spektrum aufzunehmen, ist zunächst ein resonanter Zwischenzustand zu finden. Da Benzol bereits in zahlreichen spektroskopischen Experimenten untersucht worden ist (auch mittels ZEKE/MATI-Spektroskopie), sind die Energien der Zwischenzustände und die Ionisationsenergie sehr gut bekannt. Dementsprechend ist zunächst ein 1C2P-Spektrum von Benzol aufgenommen worden, welches in Abbildung 4.10 dargestellt ist. Es wurde vor dem Umbau der Ionenquelle aufgenommen. Der Peak bei 259 nm ist die 6_0^1 -Vibration des S_1 -Zustandes. Dieses Signal wurde für die

weiteren Testmessungen als Zwischenzustand gewählt und der Pumplaser daher auf diese Wellenlänge eingestellt. Der nächste Schritt ist die Bestimmung der Ionisationsenergie. Wenn sie bekannt ist, so können von dieser Energie an MATI-Spektren aufgenommen werden. Abbildung 1.3 zeigt ein PIE-Spektrum über diesen Zwischenzustand.

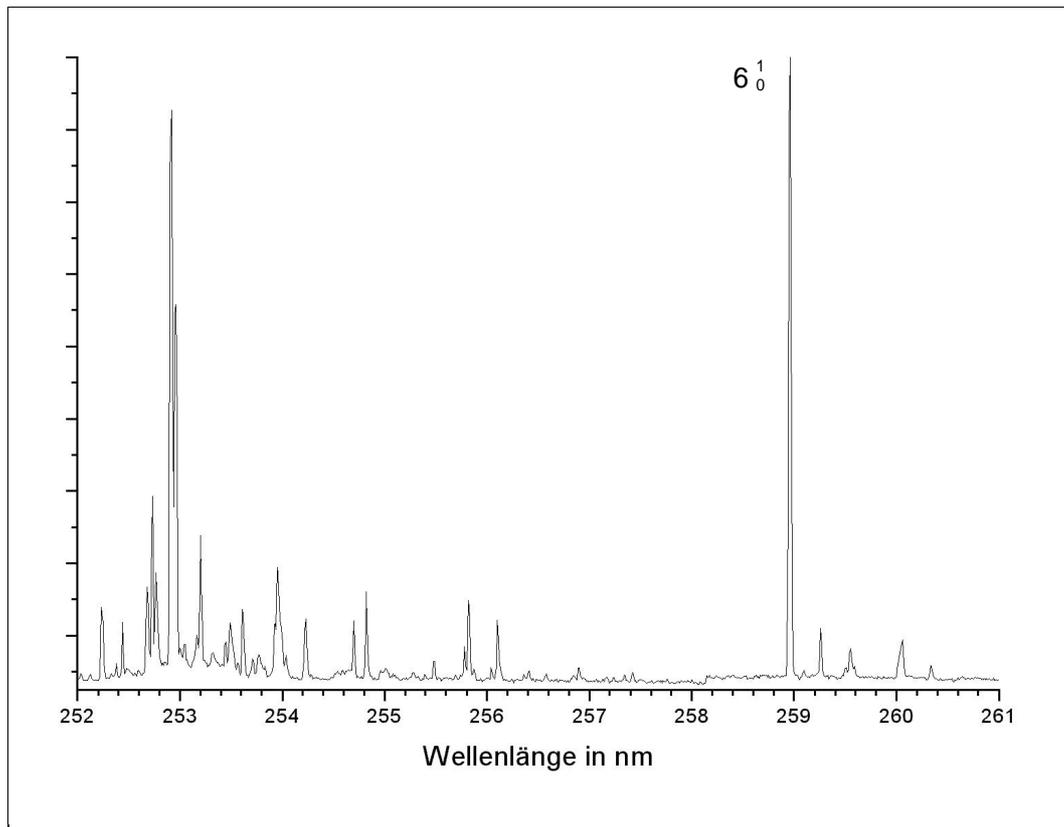


Abbildung 4.10: $1C2P$ -Spektrum von Benzol, aufgenommen mit dem unmodifizierten Aufbau.

Die Aufnahme ist mit einer Verzögerung von $5 \mu\text{s}$ zwischen dem Laserpuls und dem Extraktionspuls aufgenommen worden. Jedoch wurde kein spoiling field angelegt. Der Unterschied zwischen MATI- und PIE-Spektroskopie ist genau dieses spoiling field, welches die Ionen abbremst und nur die ZEKE-Moleküle weiterfliegen läßt (aufgrund dieser Eigenschaft wird das spoiling field im weiteren Verlauf *Bremsfeld* genannt). Mittels geeigneter Reflektorspannungen kann das Ionensignal komplett unterdrückt werden. Daher ist 200 ns nach dem Laserschuß eine Spannung von 2 V an die erste Extraktionsplatte gelegt worden, die zu einem Bremsfeld von $0,68 \text{ V/cm}$ Stärke führte. Der Reflektor ist so eingestellt worden, daß das Ionensignal bei einer Probelaserwellenlänge, die circa 5 nm geringer war als die Ionisationsenergie, vollständig verschwand. Dabei wurden die Spannungen der beiden Reflektorstufen so kombiniert, daß sich ein Optimum an Auflösung ergab. Da das Ionensignal ohne Bremsfeld keine typische Peakform mehr aufweist,

ist das Herausfinden der optimalen Auflösung sehr schwierig. Es wurde daher eine Reflektoreinstellung gewählt, bei der die Signalintensität am größten war. Da die direkten Ionen nicht mehr zum Detektor gelangen, wenn ein Bremsfeld angelegt wird und der Reflektor entsprechend eingestellt wird, mißt man auch kein Stufenspektrum mehr. Sollte allerdings das MATI-Band populiert werden, so würde man ein Signal von diesen Molekülen erhalten. Der Scan, der zu dem Spektrum in Abbildung 1.3 führte, ist mit dem angelegten Bremsfeld wiederholt worden. Der Wellenlängenbereich wurde auf den ersten Anstieg nach Einsetzen des stufenförmigen Verlaufs eingeschränkt. Dabei wurde das in Abbildung 4.11 dargestellte Spektrum erhalten.

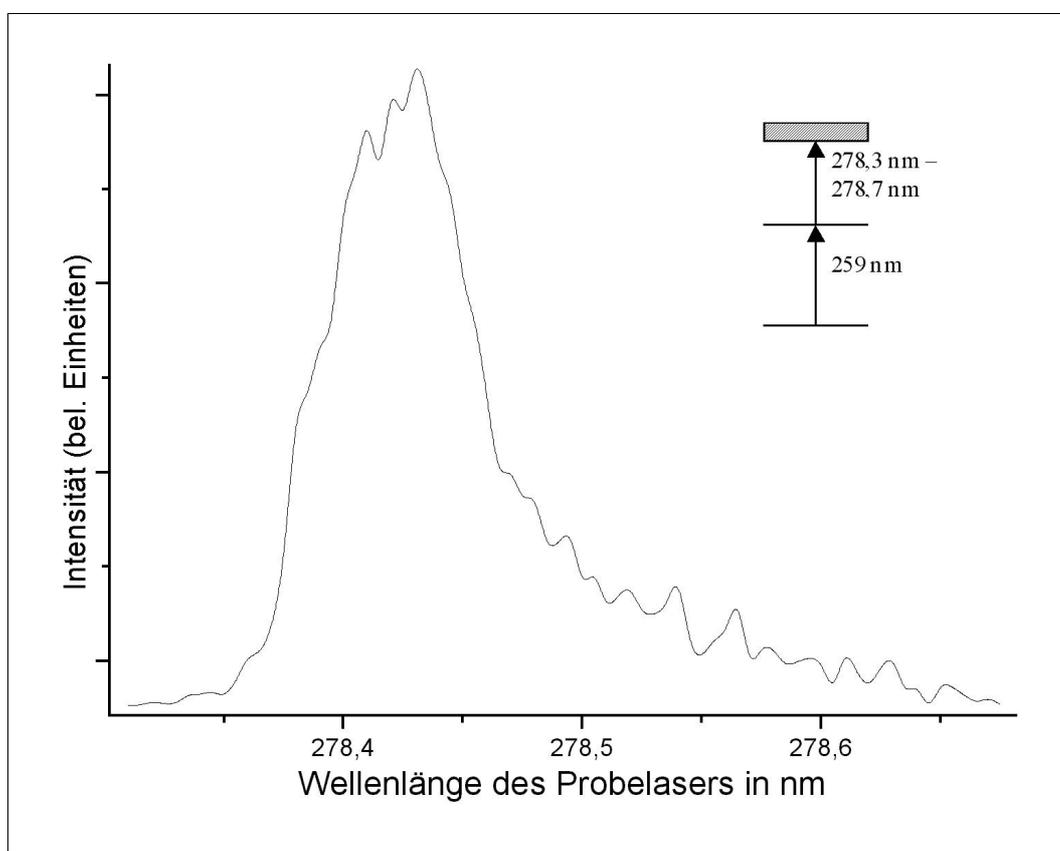


Abbildung 4.11: MATI-Spektrum von Benzol, aufgenommen mit der optimierten Ionenquelle.

Der Scan wurde mit einer Schrittweite von 0,005 nm (entspricht hier einer Schrittweite von $0,7 \text{ cm}^{-1}$) aufgenommen, wobei für jeden Punkt 100 Spektren aufaddiert wurden. Prinzipiell sieht dieser Peak wie ein MATI-Peak aus. Die Lage im Spektrum stimmt (am Anfang des PIE-Spektrums), und die Halbwertsbreite von in diesem Falle 10 cm^{-1} entspricht auch dem für MATI-Spektren typischen Wert, sofern ein schnell ansteigender Extraktionspuls benutzt wird. Die Asymmetrie des Peaks zu größeren Wellenlängen hin ist ebenfalls typisch. Um endgültig si-

cher zu sein, daß es sich hier um einen MATI-Peak von Benzol handelte, wurde unter gleichen Bedingungen ein Spektrum über 5 nm aufgenommen. Dabei wurden zwei weitere Peaks circa 340 cm^{-1} und 365 cm^{-1} über der Ionisationsenergie (beziehungsweise Maximum des ersten Peaks) aufgenommen. Diese beiden Peaks sind identisch mit zwei Peaks, die von Schlag in [Sch98] und von Krause und Neusser in [Kra92] publiziert wurden. Damit wurde eindeutig bewiesen, daß die MATI-Spektroskopie mit dem hier benutzten Versuchsaufbau durchgeführt werden kann. Der Doppelpeak in dem Spektrum ist die $6_0^1(3/2)$ -Vibration des Benzolions. Sie ist durch den quadratischen dynamischen Jahn-Teller-Effekt in die Komponenten $+3/2$ und $-3/2$ aufgespalten. Diese Aufspaltung läßt sich nur durch die ZEKE-Spektroskopie sichtbar machen. In diesem Spektrum ist sie ebenfalls klar erkennbar, wenn auch nicht so gut aufgelöst wie in [Sch98] und [Kra92].

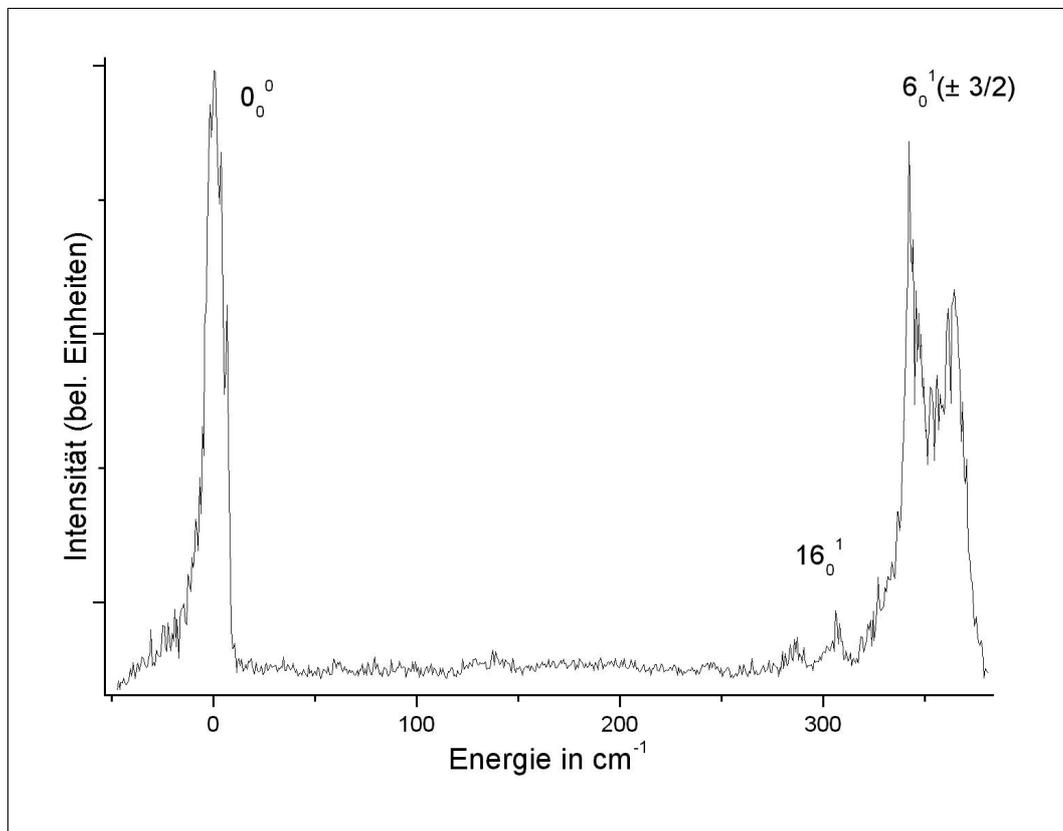


Abbildung 4.12: MATI-Spektrum von Benzol über einen größeren Bereich .

Die folgende Abbildung zeigt das 2C2P-PIE-Spektrum zusammen mit dem MATI-Spektrum. Wie man sieht, ist überall dort, wo das PIE-Spektrum eine Stufe aufweist, im MATI-Spektrum ein Peak vorhanden. Die Informationen, die man durch das MATI-Spektrum erhält, sind also die selben wie bei PIE-Messungen. Allerdings ist die Auflösung deutlich verbessert. Das PIE-Spektrum zeigt keine Aufspaltung der $6_0^1(3/2)$ -Vibration, da hier die Auflösung nicht ausreicht. Auch

für den 0_0^0 -Übergang ist die Energie genauer bestimmbar. Da er die Ionisationsenergie repräsentiert, ist somit auch dieser Wert mit einer größeren Genauigkeit bestimmbar. Die Auflösung beträgt in diesem MATI-Spektrum noch 10 cm^{-1} FWHM.

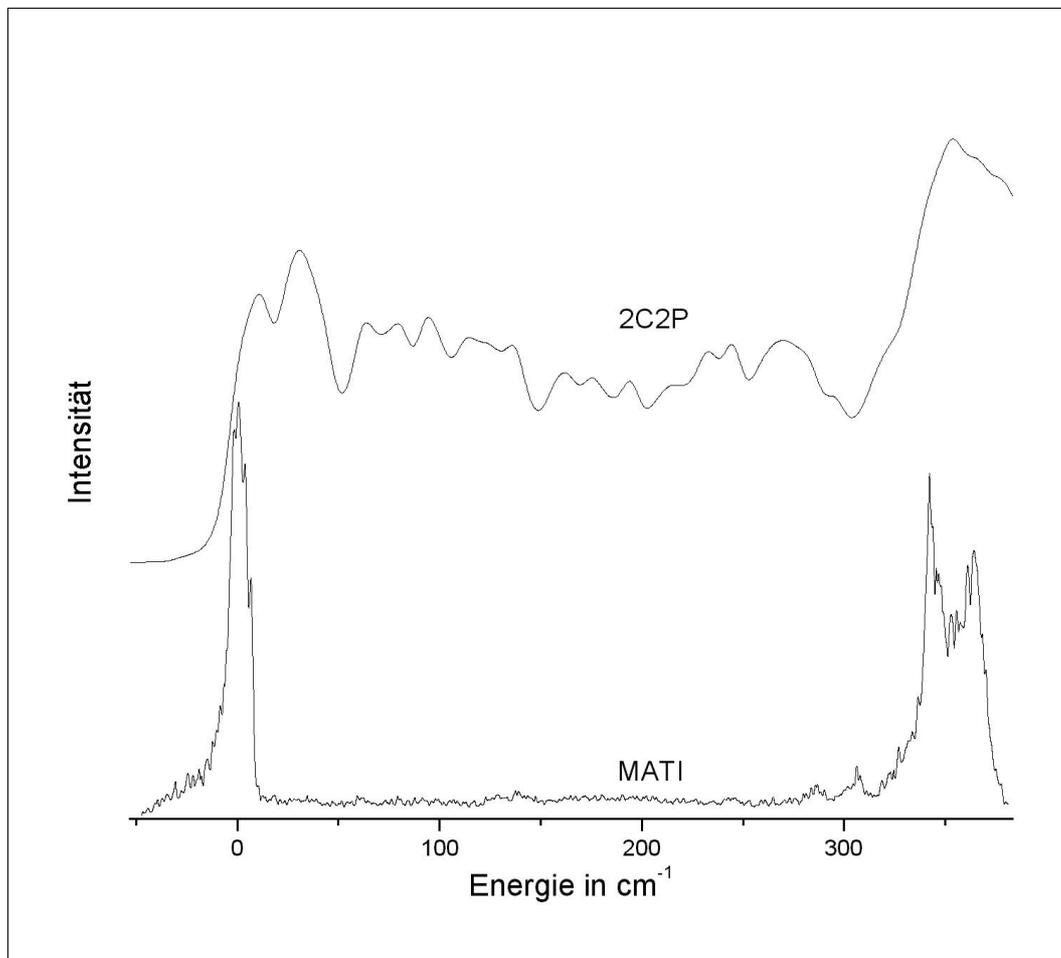


Abbildung 4.13: MATI- (unten) und 2C2P-PIE-Spektrum (oben) von Benzol im Vergleich.

Durch Optimierung des Aufbaus und der Justage (zum Beispiel Strahllage der Laser, Winkel des Reflektrons) sowie der Laserintensität, Ventilöffnungszeit und der einzelnen Spannungen konnte das Auflösungsvermögen auf 7 cm^{-1} erhöht werden. Krause et al. ([Kra92]) erreichten mit einem vergleichbaren Aufbau eine Auflösung von 9 cm^{-1} . Ein Wert von 10 cm^{-1} ist bei der MATI-Spektroskopie ohne Slicing-Mechanismen als Standard zu betrachten, so daß der hier erreichte Wert von 7 cm^{-1} bereits als sehr gut zu bewerten ist. Es wurden keine Versuche unternommen, die Auflösung weiter zu erhöhen, da sie für die Spektroskopie von Vibrationen ausreichend ist und erst bei einem Wert von besser als 2 cm^{-1} Rotationen zu beobachten sind. Einen solchen Wert erreicht man aber nur mit Hilfe

von slicing-Techniken (zum Beispiel polarity switching). Diese erfordern aber, wie in Kapitel 2 beschrieben, eine Veränderung der Form des Extraktionspulses.

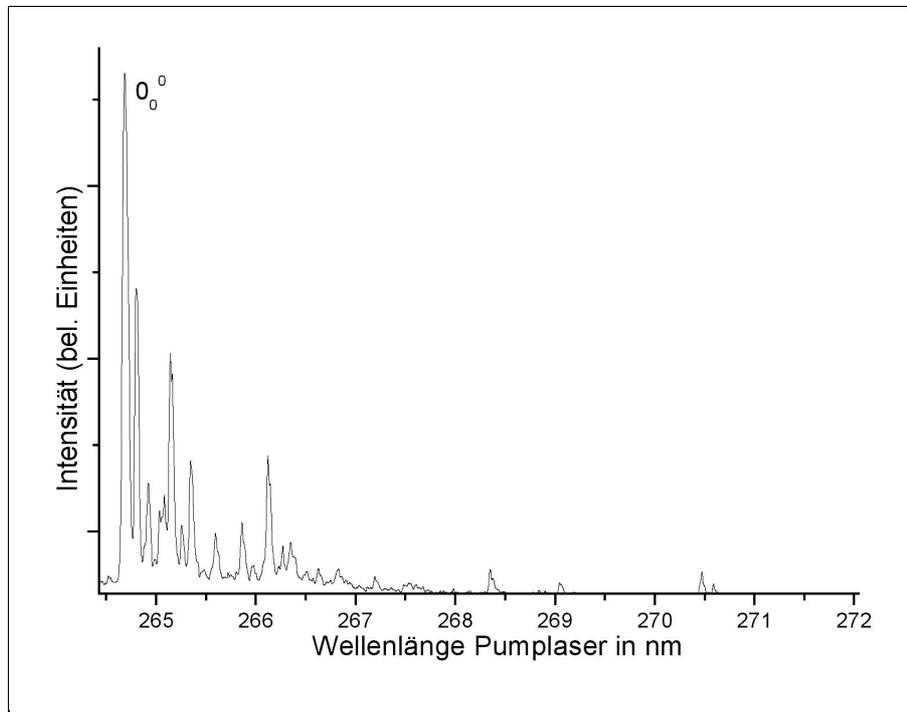


Abbildung 4.14: 1C2P-Spektrum von Fluor-Benzol.

Bei der Fortführung der Experimente mit Benzol ergaben sich weitere interessante Resultate. Das MATI-Signal ist sehr stark von der Menge der Substanz im Gasstrahl abhängig. Während bei normaler Massenspektrometrie mittels 1C2P-REMPI kleinste Mengen ausreichen, um ein intensives Signal zu erhalten, ist dieses bei einem 2C2P-REMPI-Prozeß schon schwieriger. Bei der MATI-Spektroskopie allerdings führen Substanzmengen, die noch zu einem akzeptablen Einfarben- beziehungsweise Zweifarben-Signal führen, unter Umständen zu einem sehr schwachen MATI-Signal. Dieses muß bei der Durchführung von MATI-Experimenten berücksichtigt werden. Die Stärke, in der die Substanzmenge die MATI-Signalintensität beeinflusst, ist aber von Substanz zu Substanz verschieden. Als sehr günstig für die Aufnahme von MATI-Spektren haben sich zum Beispiel p-Xylol und Toluol erwiesen, wobei bei letzterem sehr schnell eine Peakverbreiterung schon bei geringen Substanzmengen erreicht wird. Erfolgt die Ionisation beziehungsweise Anregung in das ZEKE-Band über einen weniger intensiven Zwischenzustand, etwa über eine energetisch höherliegende Vibration des S_1 -Zustandes, so zeigen sich sehr schnell die beschriebenen Abhängigkeiten. Neben der Substanzmenge im Gasstrahl hat auch die Intensität des Pumplasers einen starken Einfluß auf die Intensität des MATI-Signals. Indem man sie erhöht, kann man das MATI-Signal verstärken. Das Einfarben- und Zweifarben-Signal ist

dann aber ebenfalls stärker. Daher muß unter Umständen mit stärkeren Bremsfeldern gearbeitet werden, um deren Signal zu unterdrücken. Der Zusammenhang zwischen Pumplaserintensität und MATI-Signalstärke wird in Kapitel 5 näher untersucht.

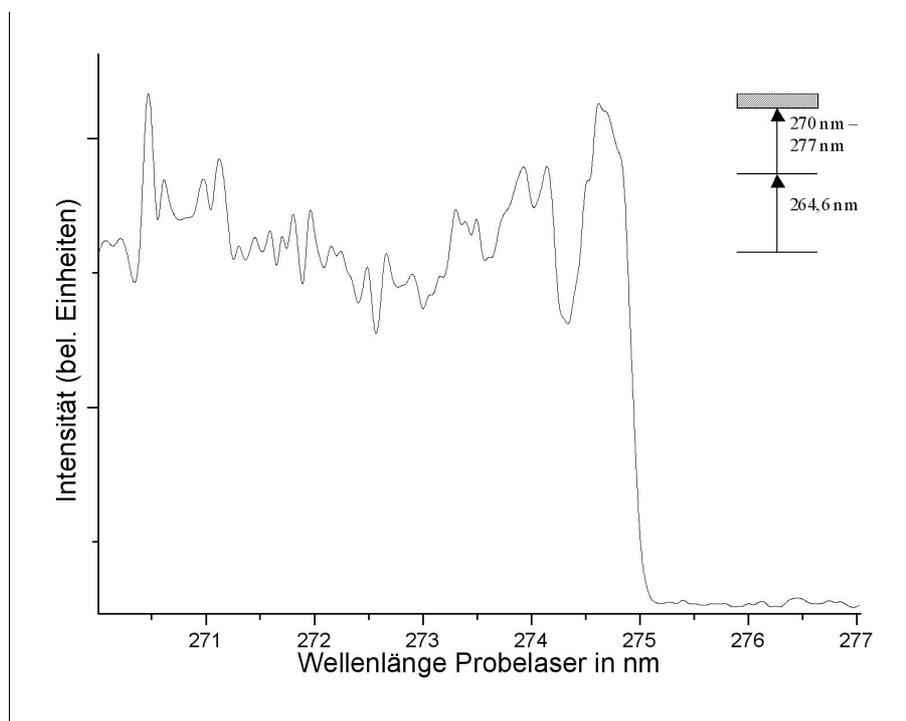


Abbildung 4.15: 2C2P-Spektrum von Fluor-Benzol.

Als zweite Testsubstanz wurde Fluorbenzol untersucht. Wie im Falle von Benzol gilt auch hier, daß diese Substanz bereits in zahlreichen Spektroskopieexperimenten verwendet wurde, so daß die Energie des S_1 -Zustandes und die Ionisationsenergie bereits bekannt sind. Gleiches gilt für ZEKE-Spektren von diesem Molekül. Zunächst wurden wieder das 1C2P- und das 2C2P-Spektrum aufgenommen. Abbildung 4.14 zeigt das 1C2P-Spektrum. Als Zwischenzustand für die Aufnahme des 2C2P- und des MATI-Spektrums wurde der 0_0^0 -Übergang in den S_1 -Zustand bei circa 264,6 nm benutzt. Über diesen Zustand wurde das in Abbildung 4.15 gezeigte Spektrum erhalten. Es zeigt sich wieder der scharfe Anstieg der Signalintensität, wenn die Laserenergie die Ionisationsenergie übersteigt. In dem Bereich dieses Anstiegs liegt dann auch der erste MATI-Peak. Daher wurde der Scan wiederholt, wobei zum Unterdrücken des Zweifarbensignals ein Bremsfeld angelegt wurde.

Um auch intensitätsschwache Peaks aufnehmen zu können, ist die Pumplaserintensität wie oben beschrieben erhöht worden. Das Bremsfeld wurde auf eine Stärke von 1 V/cm erhöht, da mit der zuvor benutzten Bremsfeldstärke das Zweifarbensignal mit zunehmender Photonenenergie immer schlechter un-

terdrückt wurde. Das stellt sich im Spektrum als eine mit abnehmender Wellenlänge immer höher liegende Null-Linie dar. Auf dieser Null-Linie wird das Grundrauschen ebenfalls immer stärker, so daß ab einer gewissen Wellenlänge die MATI-Peaks nicht mehr vom Rauschen unterschieden werden können. Mit einer Bremsfeldstärke von 1 V/cm blieb die Null-Linie aber nahezu konstant. Das erhaltene Spektrum ist bereits von Shinohara et al. ([Shi97]) sowie Lembach und Brutschy ([Lem96]) beschrieben worden.

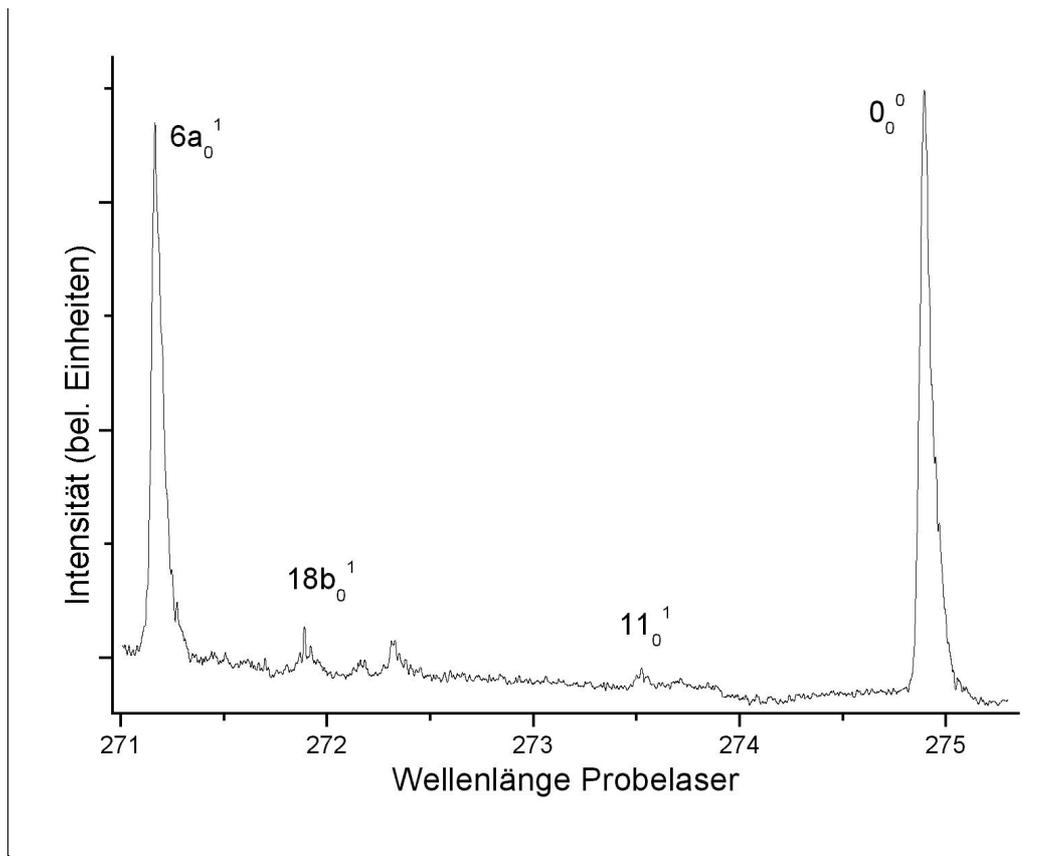


Abbildung 4.16: MATI-Spektrum von Fluor-Benzol über den vibrationslosen S_1 -Zustand. Die Halbwertsbreite des 0_0^0 -Überganges bei 274,9 nm, der Ionisationsenergie, beträgt 9 cm^{-1} (FWHM).

Während Shinohara et al. mittels ZEKE-Spektroskopie nur den ersten Peak, also die Ionisationsgrenze, vermessen haben, haben Lembach und Brutschy wie hier mittels MATI-Spektroskopie ein Spektrum über einen sehr viel größeren Energiebereich aufgenommen. Das selbe gilt für das Einfarbenspektrum. Es zeigt die selben „hot bands“ (Signale, die von Übergängen stammen, die nicht im vibrationslosen und rotationslosen elektronischen Grundzustand beginnen) zu längeren Wellenlängen hin wie Abbildung 4.14. Das Spektrum in Abbildung 4.16 zeigt die selben Peaks wie das Spektrum von [Lem96]. Neben der Ionisationsenergie haben sie die Peaks bei 273,5 nm, 271,9 nm und 271,2 nm den Schwingungen 11_0^1 ,

$18b_0^1$ und $6a_0^1$ zugeordnet. Der Peak an der Ionisationsgrenze weist bei ihnen eine Halbwertsbreite von 9 cm^{-1} auf. Das ist die selbe Halbwertsbreite wie im vorliegenden Spektrum. Dieser relativ große Wert wird durch Rotationen des Moleküls verursacht, die zur spektralen Breite des Signals beitragen (siehe [Lem96]). Das Signal der $6a$ -Vibration ist in Abbildung 4.16 von annähernd gleicher Intensität wie der 0_0^0 -Peak (der Ionisationsgrenze) und damit circa drei mal stärker als in dem Spektrum von Lembach. Auch die anderen Vibrationen sind stärker ausgeprägt. Das liegt möglicherweise an dem intensiveren MATI-Signal, wie es in dieser Arbeit durch Erhöhung der Pumplaserintensität erreicht wurde.

Sowohl für Fluorbenzol als auch für Benzol sind in den Publikationen zusätzlich ZEKE/MATI-Spektren über Vibrationen des S_1 -Zustandes aufgenommen worden. Dabei zeigte sich, daß in der Regel die Vibration, die als Zwischenzustand benutzt wurde, im ZEKE/ MATI-Spektrum als erster intensiver Peak auftaucht. So ist im Falle von Fluorbenzol im MATI-Spektrum über die $S_16b_0^1$ -Vibration eben diese $6b_0^1$ -Vibration auch der erste intensive Peak, wobei die Ursache hier in der gleichen Symmetrie der Zustände liegt. Die Energie ist dabei nur leicht verschoben (circa 14 cm^{-1}). Dieser Sachverhalt wird in der Interpretation der Alkylbenzolspektren in Kapitel 6 erneut von Bedeutung sein.

Kapitel 5

Die Intensität des MATI-Signals

In dieser Arbeit ist zum ersten Mal festgestellt worden, daß das MATI-Signal bei Erhöhung der Pumplaserintensität ebenfalls intensiver wird. Dabei zeigt sich kein beziehungsweise ein vernachlässigbarer Einfluß auf die spektrale Breite der MATI-Peaks. Dieses Kapitel erklärt prinzipiell die in der MATI-Spektroskopie auftauchenden Intensitätsverhältnisse und erläutert, wie die Intensität des MATI-Signals durch die Erhöhung der Pumplaserintensität verstärkt werden kann.

5.1 Intensitätsverhältnisse in der MATI-Spektroskopie

Die MATI-Spektroskopie ist im Bezug auf die Signalintensität eine sehr verlustreiche Spektroskopie. In der Literatur wird dieser Sachverhalt nur selten erwähnt. Eines der wenigen Beispiele ist die Publikation von Jouvét et al. ([Jou92]). Jedoch wird auch hier nur in zwei Sätzen im letzten Absatz erwähnt, daß im Vergleich zum normalen Photoionensignal (also dem Ansatz eines PIE-Spektrums) das MATI-Signal um den Faktor vier schwächer ist (siehe auch Abbildung 2.10). Allerdings stimmt das nur für eine optimal eingestellte Apparatur. Gerade beim Aufbau eines MATI-Spektrometers ist es wichtig zu wissen, daß das Signal noch wesentlich schwächer sein kann. Die Verwendung eines Detektors mit ausreichender Signalverstärkung ist daher zwingend notwendig.

Die Verluste beginnen bereits, wenn man von einem 1C2P- zu einem 2C2P-Signal übergeht. Das liegt unter anderem an der eventuell unzureichenden Überlagerung der beiden Laserstrahlen. Wenn die beiden Strahlen aus unterschiedlichen Quellen stammen, zum Beispiel zwei Farbstofflasern, die von zwei verschiedenen PumpLasern gepumpt werden, dann kann es zu einem „jitter“ der Strahlen gegeneinander kommen. Als solchen bezeichnet man einen sich ständig variierenden Zeitunterschied zwischen den Strahlen. Die nächste Quelle für einen Signalverlust stellt die Verzögerung dar. Je länger die Wartezeit zwischen Laserpuls und Extraktionspuls ist, desto schwächer wird das Ionensignal. Ursachen können hier Störfelder sein

oder ein Auseinanderdriften der Ionenwolke. Auch wenn der Überschallgasstrahl nicht entlang der Spektrometerachse verläuft, kann es zu Signalverlusten mit zunehmender Verzögerungszeit kommen. Bei Verwendung eines Reflektrons kommt es zu weiteren Verlusten. Damit bei einer Wartezeit von $5 \mu\text{s}$ das Signal der direkten Ionen vollständig unterdrückt wird und nur noch die MATI-Ionen zum Detektor gelangen, muß die Ionenwolke der MATI-Ionen so tief in das Reflekttron eintauchen, daß auch sie zum Teil gegen die Gehäusewand stößt. Das sieht man daran, daß mit der Veränderung der Reflektorspannungen das Signal immer schwächer wird. An dem optimalen Punkt, an dem man mit einem Bremsfeld von 1 V/cm Stärke das Ionensignal vollständig auslöscht, bedarf es nur einer Änderung von einer der Reflektorspannungen um circa 40 V (bei angelegten Spannungen von ungefähr 1000 V), um auch das MATI-Signal komplett zu unterdrücken. Das stellt man fest, wenn in der Ionenquelle kein Bremsfeld angelegt wird. In diesem Falle fliegt die Wolke der direkten Ionen auf der selben Bahn wie die MATI-Ionen bei Benutzung eines Bremsfeldes.

Auch das Einstellen der Reflektorspannungen im Hinblick auf optimale Massenauflösung wird immer schwieriger. Geringere Massenauflösung führt aber auch zu geringerer Signalintensität, so daß hier ein weiterer Signalverlust auftreten kann. In Abbildung 5.1 sind die Intensitäten für ein unverzögertes 1C2P-Signal, ein unverzögertes 2C2P-Signal und ein 2C2P-Signal mit einer Verzögerungszeit von $5 \mu\text{s}$ dargestellt. Die Reflektorspannungen sind dabei so gewählt, daß sich ein Optimum an Massenauflösung ergibt. In diesem Falle sind auch die Signalintensitäten maximal, jedoch wird das verzögerte 2C2P-Signal nicht vom Reflektor unterdrückt, wenn man ein Bremsfeld von 1 V/cm Stärke anlegt. Die Aufnahme eines MATI-Spektrums ist unter diesen Bedingungen also nicht möglich. Dazu muß die Reflektorspannung entsprechend angepaßt werden, wodurch sich die Intensität nochmals verringert. Damit das Ionensignal vom Reflektor unterdrückt wird und nur das MATI-Signal zum Detektor gelangt, muß die Ionenwolke so nah an die Reflektorwand geführt werden, daß sie teilweise diese streift. Das gilt dann bei Anlegen des Bremsfeldes auch für die Wolke der MATI-Ionen. Das MATI-Signal an sich ist nur ein kleiner Teil des gesamten Zwei-Farben-Signals, so daß es noch einmal schwächer ist. Im Vergleich zum 1C2P- oder auch 2C2P-Signal, wie es normalerweise in der Massenspektrometrie erzeugt wird, ergibt sich somit eine verschwindend geringe Signalausbeute. Beim Aufbau der hier verwendeten Apparatur betrug der Unterschied zwischen dem normalen 1C2P-Signal von Benzol und dem MATI-Signal an der Ionisationsgrenze bei nicht-optimaler Justage circa 50 zu 1.

5.2 Erhöhung der MATI-Signalintensität

Da die MATI-Spektroskopie im Hinblick auf die Signalintensität ein enorm verlustreicher Prozeß ist, sind die Einsatzmöglichkeiten dieser Technik begrenzt.

Schon Jouvet et al. ([Jou92]) deuteten dies in ihrer Publikation an. Stoffe, die nur ein relativ schwaches Zwei-Farben-Signal liefern, können unter Umständen nicht mittels MATI-Spektroskopie untersucht werden. In diesen Fällen könnte nur die ZEKE-Spektroskopie zur hochaufgelösten Untersuchung der molekularen Ionenzustände benutzt werden.

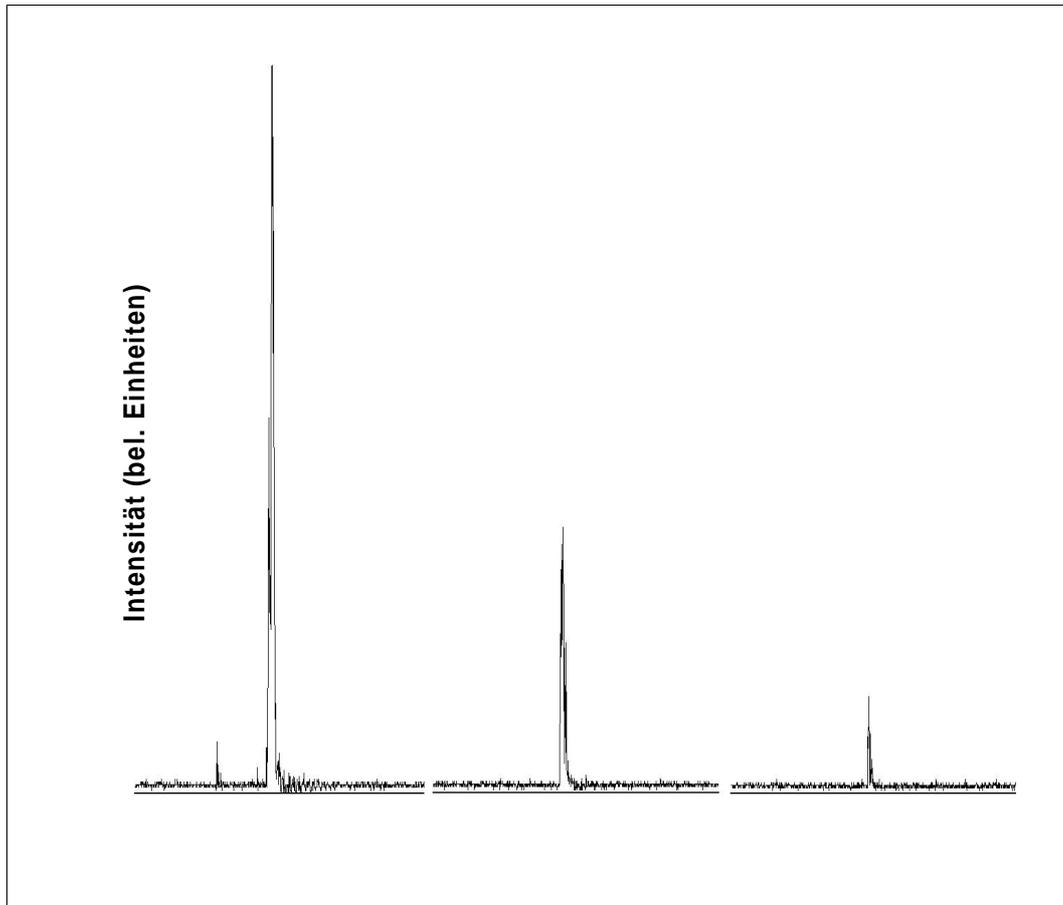


Abbildung 5.1: Intensitätsverhältnisse bei der MATI-Spektroskopie. Links ist ein reguläres Einfarbensignal von *p*-Xylol dargestellt, in der Mitte ein Zweifarbensignal deutlich über der Ionisationsgrenze und rechts das gleiche Signal mit einer Verzögerung von $5 \mu\text{s}$ zwischen Laser- und Extraktionspuls.

Hier deutet sich schon ein prinzipieller Nachteil an. Bezüglich der Signalintensität und des Auflösungsvermögens ist die MATI-Spektroskopie in der Regel der ZEKE-Spektroskopie unterlegen. Während die Auflösung, durch slicing beispielsweise, auf annähernd ZEKE-Auflösung erhöht werden kann (1 cm^{-1} im Vergleich zur maximalen ZEKE-Auflösung von $0,2 \text{ cm}^{-1}$), bleibt das Problem der geringeren Signalintensität bestehen. Das kann, wie zuvor beschrieben, den Einsatz dieser Methode unmöglich machen.

In dieser Arbeit ist zum ersten Mal festgestellt worden, daß auch unter den Bedingungen, unter denen die MATI-Spektroskopie durchgeführt wird, eine Steigerung

der Signalintensität möglich ist. Schon bei der Aufnahme der Testmessungen mit Benzol zeigte sich, daß durch Erhöhung der Intensität des Pumplasers die Intensität des MATI-Signals stark zunimmt. Prinzipiell ist das MATI-Signal kein konstantes Signal wie etwa das 1C2P- oder das 2C2P-Signal, sondern erscheint mehr wie eine intensive Störung. Nur durch Mittelung von vielen Aufnahmen ist es möglich, ein Meßsignal zu erhalten, welches sich deutlich vom Untergrundrauschen abhebt. Das ist natürlich davon abhängig, wie gut die Apparatur justiert ist und wie stark das zugehörige Zwei-Farben-Signal ist. Mit einem derart schwachen MATI-Signal ist die Aufnahme von Spektren durchaus möglich, jedoch ist sie aufgrund der hohen Anzahl von Mittelungen, die pro Meßpunkt des Spektrums notwendig sind, sehr zeitaufwendig. Damit ergibt sich ein weiteres Problem. Bei einer Laserpulsfrequenz von 10 Hz und einer Mittelung von 200 Bildern pro Meßpunkt ergibt sich für ein typisches MATI-Spektrum (etwa über 1000 cm^{-1} bei einer Schrittweite von unter 1 cm^{-1}) eine Aufnahmedauer von über zehn Stunden. Während dieser Zeit müssen die experimentellen Bedingungen jedoch konstant gehalten werden. Das erhaltene Spektrum kann trotz der hohen Anzahl der Mittelungen immer noch stark verrauscht sein, was dessen Informationsgehalt einschränkt. Durch Erhöhung der Pumplaserintensität konnte erreicht werden, daß das MATI-Signal intensiv genug ist, um mit einer Anzahl von hundert Mittelungen pro Punkt ein Spektrum mit gutem Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten. Die Halbwertsbreite der Peaks blieb dabei bei 7 cm^{-1} .

In der Spektroskopie gilt es meistens, einen Kompromiß zwischen Signalintensität und Auflösungsvermögen zu finden. Hohes Auflösungsvermögen bedingt oft eine geringere Intensität und eine hohe Signalintensität geht oft zu Lasten des Auflösungsvermögens. Um den Einfluß der Pumplaserleistung auf die Intensität und das Auflösungsvermögen näher zu untersuchen, wurden mit p-Xylol Scans bei verschiedenen Pumplaserleistungen durchgeführt. Dieses Molekül liefert auch bei normalen Bedingungen ein intensives MATI-Signal, wenn der $S_1\ 0_0^0$ -Übergang als Zwischenzustand benutzt wird. Normale Bedingungen bedeuten hier, daß der Pumplaser so weit abgeschwächt wird, daß kein Ein-Farben-Signal mehr erhalten wird, sondern nur noch das Zwei-Farben-Signal. Auf diese Weise werden beispielsweise auch PIE-Spektren gemessen, da sich hier das Ein-Farben-Signal als Untergrund im Spektrum darstellen würde und somit die Stufen weniger eindeutig auftreten beziehungsweise gänzlich verschwinden würden. Wenn die Pumplaserleistung erhöht wird, so erhält man ein stärkeres Zwei-Farben-Signal und damit auch ein stärkeres MATI-Signal. Ab einer gewissen Leistung tritt aber auch das Ein-Farben-Signal wieder auf, welches man dadurch feststellt, daß, wenn man den Probelaser abdeckt, immer noch ein Massensignal erhalten wird. Das Zweifarben-Signal ist von dieser Pumplaserleistung an also die Überlagerung von Ein- und Zweifarbensignal. Da aber durch das Bremsfeld alle Ionen abgebremst werden, unabhängig davon, durch welchen Prozeß sie entstanden sind, gelangen bei Aufnahme der MATI-Spektren weiterhin nur die MATI-Moleküle zum Detektor. Die

größere Signalstärke allerdings führt zu einem besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnis und ermöglicht eine geringere Anzahl der Mittelungen. Ab einer gewissen Pumplaserleistung ist das Zwei-Farben-Signal jedoch so stark, daß es durch den Reflektor nicht mehr komplett unterdrückt wird und daher das Untergrundrauschen im Spektrum erhöht. Bei weiterer Steigerung erhält man quasi eine Mischung aus MATI- und PIE-Spektrum, so daß die MATI-Peaks auf den Stufen des PIE-Spektrums sitzen. Wird die Leistung noch weiter erhöht, so erzeugen die direkten Ionen am Detektor ein stärkeres Signal als die MATI-Ionen, so daß ein PIE-Spektrum mit geringerer Intensität als eines ohne Bremsfeld erhalten wird. Die direkten Ionen werden zwar immer noch durch das Bremsfeld abgebremst und fliegen immer noch gegen die Gehäusewand, allerdings ist die Ionenwolke in der Ionenquelle so groß, daß ein Teil von ihr wie die MATI-Ionen im Reflektor ihre Richtung umkehrt und so ein Signal am Detektor erzeugt. Dieses ist natürlich geringer als eines, das von der vollständigen Wolke wie im Falle der PIE-Spektroskopie erzeugt würde.

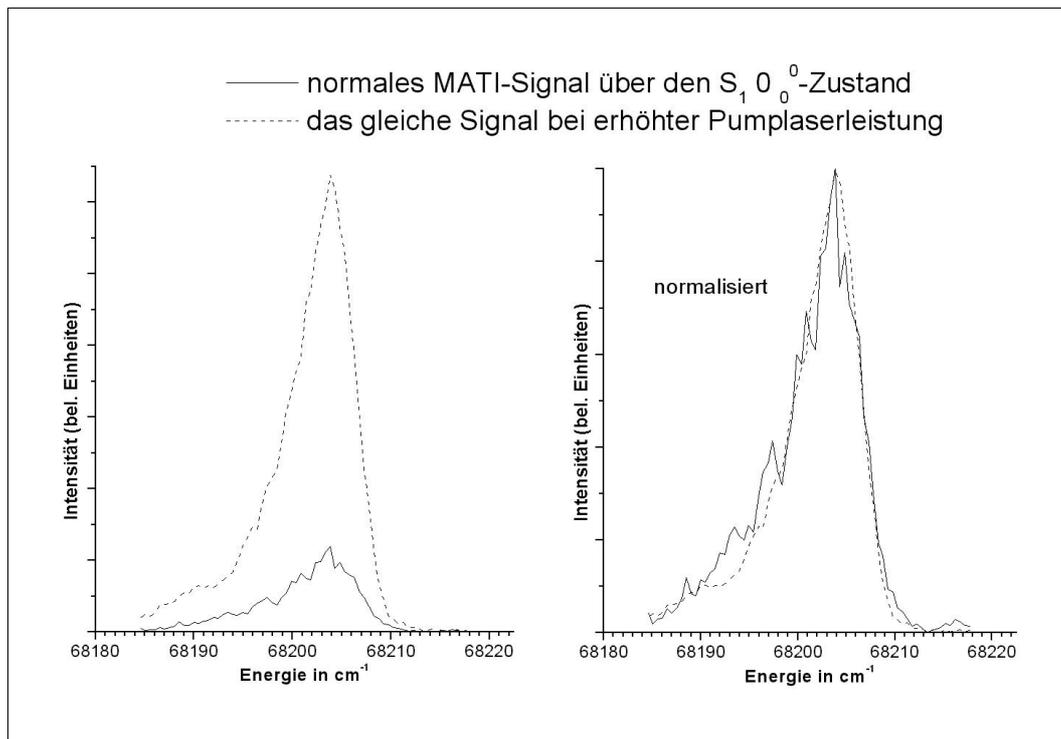


Abbildung 5.2: Auswirkung der erhöhten Pumplaserleistung auf die Form des MATI-Peaks, dargestellt für den MATI-Peak an der Ionisationsgrenze von *p*-Xylol.

In Abbildung 5.2 ist die Auswirkung einer erhöhten Pumplaserleistung sowohl auf die Intensität als auch auf die Peakbreite dargestellt. Es handelt sich hier um den MATI-Peak an der Ionisationsgrenze von *p*-Xylol bei 68204 cm^{-1} . Auf der linken Seite sieht man den Peak bei einer Pumplaserleistung, bei der kein Einfarbensignal erzeugt wird. Das entspricht, wie schon erwähnt, den normalen

Umständen, unter denen Zwei-Farben-REMPI- und MATI-Spektren aufgenommen werden. Dieser Peak, dargestellt durch die durchgezogene Linie, hebt sich deutlich vom Untergrund ab, so daß seine Lage und Halbwertsbreite problemlos bestimmt werden können. Darüber ist der Peak dargestellt (gestrichelte Linie), den man unter gleichen Bedingungen bei erhöhter Pumplaserleistung erhält. In diesem Fall würde man ohne Bremsfeld ein vom Pumplaser erzeugtes Einfarbensignal messen können. Es wird aber ebenso wie das Zweifarbensignal bei Anlegen eines Bremsfeldes vom Reflektron unterdrückt, so daß man nur einen MATI-Peak erhält. Der ist aber in der Intensität deutlich erhöht. Die Abbildung zeigt, daß im Vergleich zum vorherigen Fall die Peakhöhe um einen Faktor sechs zugenommen hat und die Flanken weniger verrauscht sind. Da, wie bereits gesagt, ein Signalgewinn oft einen Auflösungsverlust bedingt, sind in Abbildung 5.2 auf der rechten Seite die beiden Peaks noch einmal in normalisierter Form dargestellt. Wie man deutlich erkennt, ist die Halbwertsbreite beider Peaks die selbe. Sie kommen sogar fast ideal zur Deckung. Es ist also kein Auflösungsverlust durch Erhöhung der Halbwertsbreite oder einer Verschiebung des Peakmaximums eingetreten. Das bessere Signal-zu-Rausch-Verhältnis durch die Erhöhung der Peak-Intensität würde es hier sogar erlauben, mit weniger Mittelungen auszukommen und so die Aufnahmedauer eines Spektrums reduzieren.

Um die Stärke des MATI-Signals im Verhältnis zum Einfarben- und Zweifarbensignal zu zeigen, sind in Abbildung 5.3 die Intensitäten der entsprechenden Signale bei verschiedenen Laserleistungen dargestellt. Die Punkte ganz links in der Abbildung stellen die Intensitäten bei normalen Bedingungen dar, das heißt, daß die Pumplaserleistung so weit reduziert ist, daß kein Einfarbensignal auftritt. Die Peaks sind wie in Abbildung 5.2 bei einer Gesamtenergie von 68204 cm^{-1} aufgenommen worden. Das in der gleichen Abbildung mit einer durchgezogenen Linie dargestellte Spektrum wurde mit dieser MATI-Signalintensität erhalten. Wenn die Pumplaserleistung erhöht wird, so steigt auch die Intensität des Zweifarben-Signals an, und ebenso die des MATI-Signals. Ab einer gewissen Leistung wird vom Pumplaser zusätzlich ein Einfarben-Signal produziert. Das Einfarben- und Zweifarben-Signal steigen stärker in der Intensität als das MATI-Signal. Die Punkte ganz rechts in der Abbildung markieren die Laserleistung, ab der das Zweifarben-Signal nicht mehr komplett unterdrückt wird und sich somit auf das MATI-Spektrum auswirkt. Diese Leistung ist damit der Maximalwert, der zur Verstärkung des MATI-Signals verwendet werden kann. Der in Abbildung 5.2 mit einer gestrichelten Linie dargestellte Peak ist mit einer Laserleistung aufgenommen worden, die etwas geringer als der Maximalwert ist. Daher ist dort der Signalgewinn etwa ein Faktor sechs, während er in Abbildung 5.3 bei ungefähr einem Faktor acht liegt.

Die eben dargestellten Signalverhältnisse wurden bei einer Zwei-Farben-Anregung von p-Xylol über den $S_1 0_0^0$ -Übergang gemessen. In diesem Falle sind die erhaltenen Signalintensitäten, insbesondere die des MATI-Signals, bereits relativ stark.

Das liegt daran, daß, wie in dieser Arbeit schon mehrfach erwähnt worden ist, p-Xylol ein sehr günstiger Stoff für die Aufnahme von MATI-Spektren ist. Bei Verwendung anderer Zwischenzustände ist es hingegen relativ schwer, von p-Xylol intensive MATI-Spektren zu erhalten.

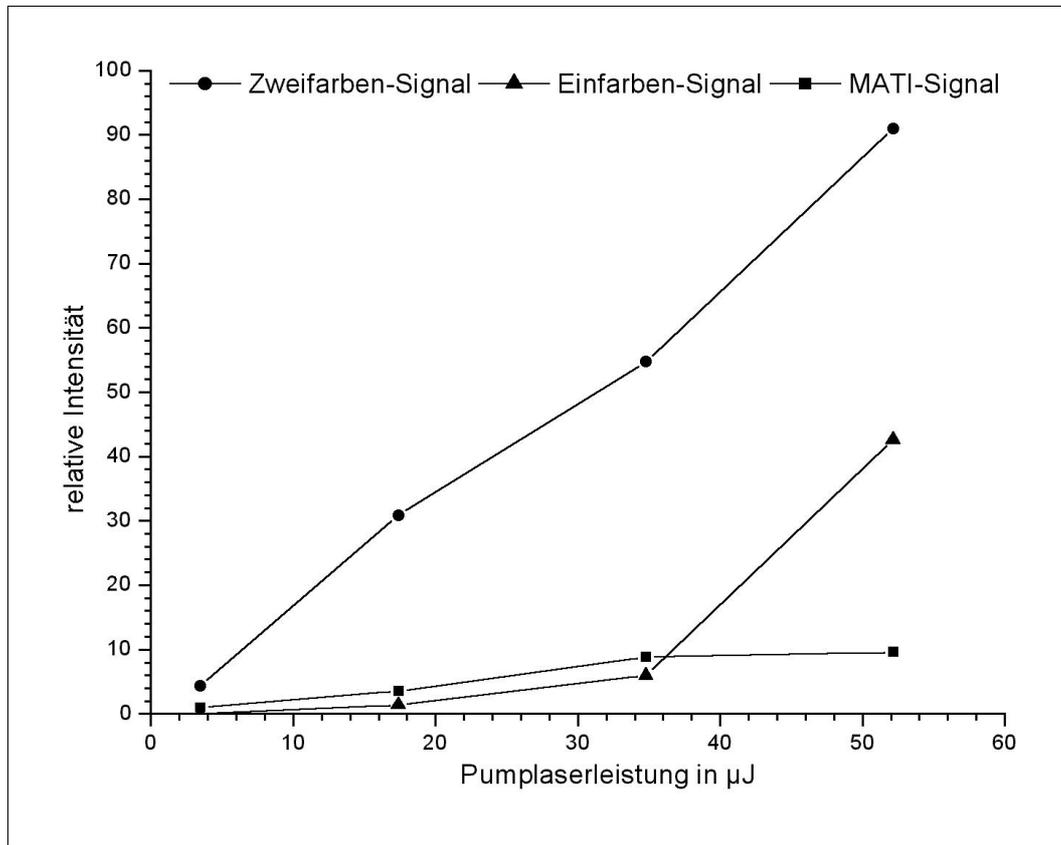


Abbildung 5.3: Darstellung der Signalintensitäten von p-Xylol bei verschiedenen Pumplaserleistungen (Zwischenzustand: $S_1 0_0^0$). Sie sind im Verhältnis zur Intensität des MATI-Peaks bei normalen Bedingungen (kein Einfarbensignal) angegeben.

Daher wurde die Signalsteigerung in Abhängigkeit von der Pumplaserleistung noch einmal für einen anderen Zwischenzustand wiederholt. Es wurde hierfür die (derzeit noch nicht zugeordnete) Vibration des S_1 -Zustandes bei 553 cm^{-1} benutzt (für ein Einfarbenspektrum des S_1 -Zustandes von p-Xylol siehe Kapitel 6.2). Mit diesem Zwischenzustand kann man zwar ein intensives Zweifarben-REMPI-Spektrum erhalten, das entsprechende MATI-Signal ist aber sehr schwach. Selbst eine hohe Anzahl von Mittelungen führt nur zu einem verrauschten Spektrum. Abbildung 5.4 zeigt wie Abbildung 5.3 die verschiedenen Signalintensitäten bei unterschiedlichen Pumplaserleistungen. Wenn man hier die Leistung erhöht, so wird das MATI-Signal zunächst stabil und anschließend immer intensiver. Da die Signalstärken mit diesem Zwischenzustand wesentlich geringer sind, kann die Pumplaserleistung größerer Werte annehmen, ehe das Zweifarben-Signal im

MATI-Spektrum sichtbar wird. Auffälliger ist jedoch der maximal erreichbare Verstärkungsfaktor. Er liegt bei Verwendung dieses Zwischenzustandes bei ungefähr 50. Damit können also bei weniger intensiven Zwischenzuständen größere Signalverstärkungen erreicht werden, so daß Spektren von gleichem Signal-zu-Rausch-Verhältnis wie bei Verwendung intensiverer Zwischenzustände erreicht werden. Es ist sogar möglich, unter Umständen, unter denen bei normalen Bedingungen kein MATI-Signal erhalten werden kann, durch Erhöhung der Pumplaserleistung dennoch MATI-Spektren aufzunehmen. Das erlaubt die Untersuchung von Substanzen beziehungsweise die Verwendung von Zwischenzuständen, bei denen zuvor eine MATI-Spektroskopie unmöglich war.

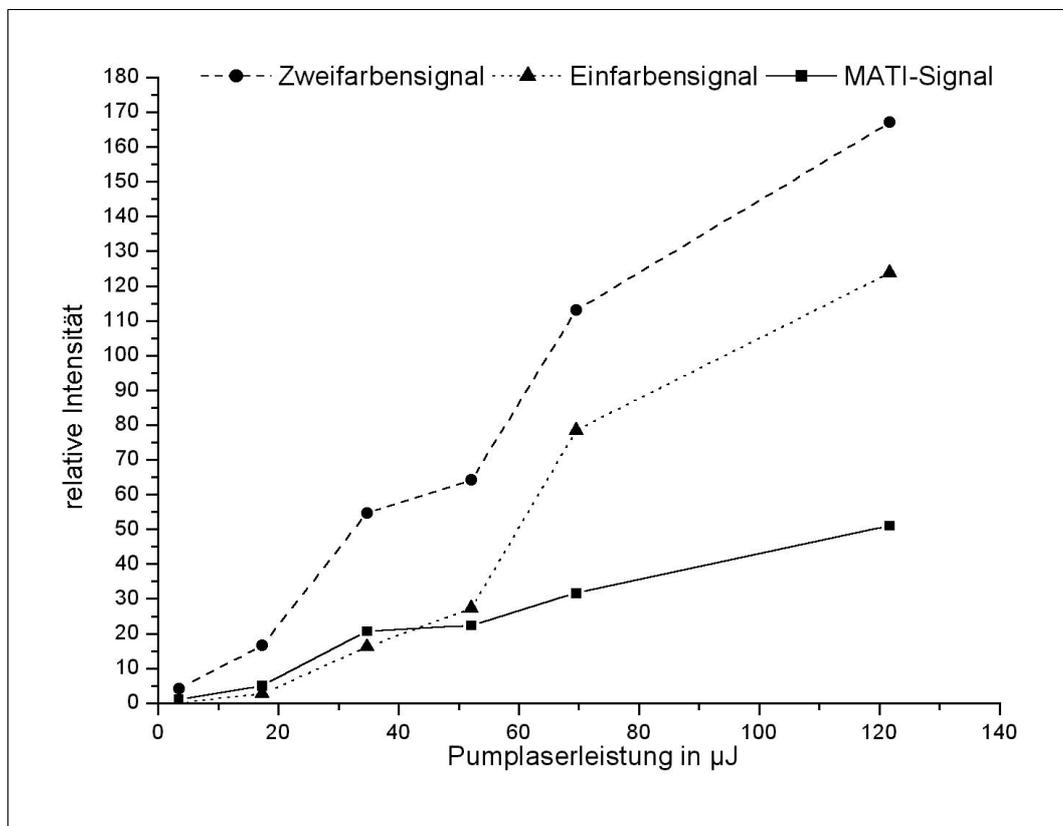


Abbildung 5.4: Gleiche Darstellung wie Abbildung 5.3, wobei als Zwischenzustand die S_1 -Vibration bei 553 cm^{-1} benutzt wurde.

Auch für intensitätsschwache Zustände gilt es, die Auswirkungen der Intensitätserhöhung auf das Auflösungsvermögen zu untersuchen. Abbildung 5.5 zeigt die über den zuvor verwendeten Zwischenzustand bei verschiedenen Laserleistungen erhaltenen MATI-Peaks in normalisierter Form. Der bei der geringsten Leistung aufgenommene Peak ist der Referenzpeak, aufgenommen bei einer Leistung, bei der kein Einfarben-Signal erzeugt wird. Obwohl das zugehörige MATI-Signal sehr schwach ist, hebt sich der Peak deutlich vom Untergrund ab, jedoch sind die Flanken sehr verrauscht. Bei erhöhter Pumplaserleistung werden die Flanken glatter.

Während die Flanke zu höherer Energie hin für alle Leistungen konstant bleibt, wird die Flanke zu niedrigerer Energie hin etwas intensiver. Die Halbwertsbreite steigt von $6,3 \text{ cm}^{-1}$ bei geringer Laserleistung auf $7,7 \text{ cm}^{-1}$ bei hoher Leistung an. Die mit dem hier verwendeten Versuchsaufbau erreichte Halbwertsbreite beträgt normalerweise 7 cm^{-1} . Die Halbwertsbreite bleibt damit auch für diesen Zustand nahezu konstant, die Veränderungen sind im Hinblick auf die Intensitätssteigerung vernachlässigbar. Die Lage der Peakmaxima bleibt ebenfalls konstant.

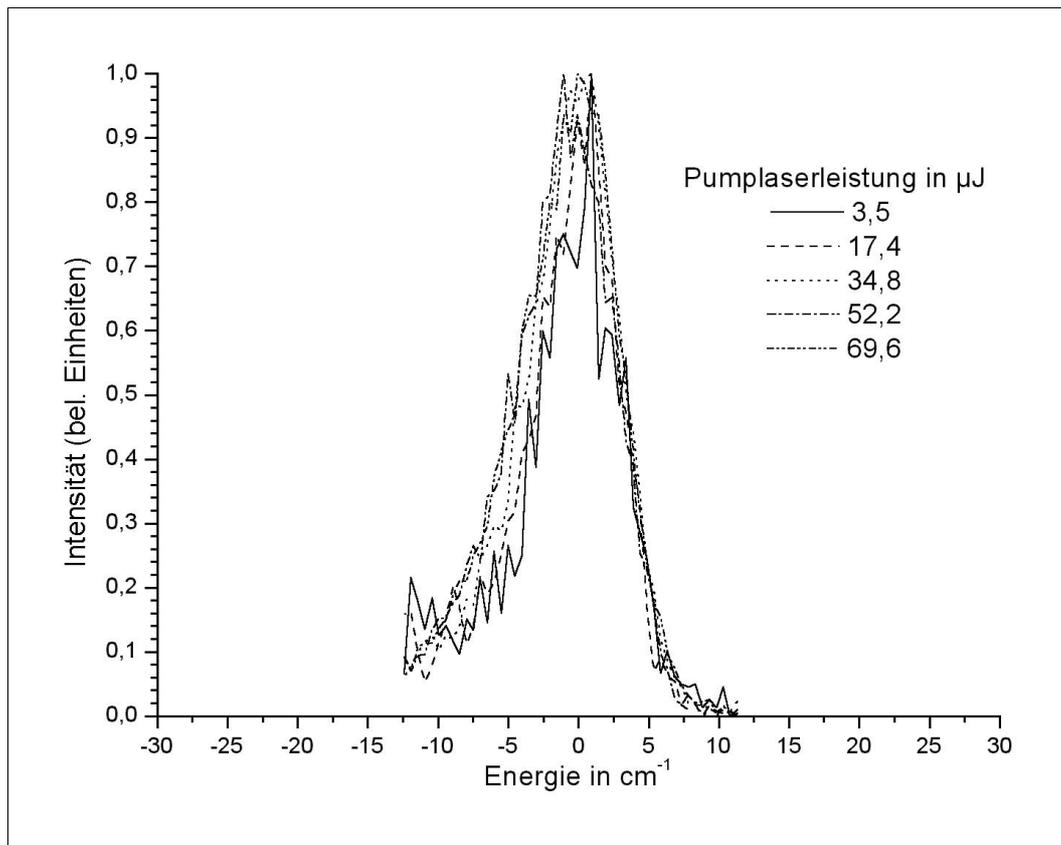


Abbildung 5.5: Darstellung der Form des MATI-Peaks von *p*-Xylol bei verschiedenen Pumplaserleistungen (Zwischenzustand: S_1 -Vibration bei 553 cm^{-1}).

Die Erhöhung der Pumplaserintensität führt zu einer erhöhten Ionenkonzentration, da so auch der Pumplaser Ionen über einen 1C2P-REMPI-Prozeß erzeugt. Die Steigerung der MATI-Signalintensität ist zum einen darauf zurückzuführen, daß insgesamt mehr Ionen durch einen 2C2P-REMPI-Prozeß gebildet werden. Da das MATI-Signal quasi ein Teil des Zweifarben-Signals ist, wächst mit dem Zweifarben-Signal auch das MATI-Signal. Es steigt aber nicht so stark wie das Zweifarben-Signal, da die Verluste ebenfalls größer werden. Die erhöhte Ionenkonzentration hat allerdings auch noch einen Einfluß auf die Ausbildung des MATI/ZEKE-Bandes. In Kapitel 2 sind die Einflüsse von verschiedenen Parametern auf das ZEKE-Signal bereits dargestellt. Man hat festgestellt (siehe [Hel97]),

daß die Ionenkonzentration einen starken Einfluß bei in-field-excitation hat, aber kaum Veränderungen bei delayed-field-excitation bewirkt. In anderen Experimenten ist auch bei in-field-excitation kein Einfluß dargestellt worden ([Alt95], [Bah93]). Das liegt daran, daß ein gewisser Sättigungseffekt vorliegt. Die Stärke des ZEKE-Signals ist durch die Anzahl der vorhandenen Moleküle, die durch Absorption in hochliegende Rydbergzustände angeregt werden können, begrenzt. Wird also kein Einfluß der Ionenkonzentration auf das ZEKE-Signal festgestellt, so liegt man bereits über der Sättigungsgrenze ([Hel97]). Diese Grenze wiederum ist abhängig von der Feldstärke eines bei der Anregung vorhandenen elektrischen Feldes. Sie ist bei typischen MATI/ZEKE-Bedingungen, wo die Anregung im feldfreien Raum (wegen des stärkeren MATI/ZEKE-Signals im Vergleich zur in-field-excitation) beziehungsweise in der Anwesenheit von schwachen Störfeldern stattfindet, sehr gering. Daher befindet man sich mit der Ionenkonzentration, die durch den Zweifarben-REMPI-Prozeß erzeugt wird, in diesem Fall bereits über der Grenze und eine Erhöhung der Ionenkonzentration hat keinen Einfluß.

In den Abbildungen 5.3 und 5.4 sieht man aber, daß die Ionenkonzentration trotz delayed-field-excitation doch einen Einfluß auf die MATI-Signalstärke hat. Da die Signale sehr intensiv sind, ist es unwahrscheinlich, daß die Ionendichte unter der Sättigungsgrenze liegt und deshalb das MATI-Signal von der Ionenkonzentration beeinflusst wird. Der experimentelle Aufbau in der Publikation von Held und Schlag unterscheidet sich im Prinzip auch nicht von dem hier verwendeten. Es zeigt sich somit ein starker Gegensatz in den experimentellen Befunden zwischen der Publikation von Held ([Hel97]) und dieser Arbeit. Martin et al. ([Mar97]) haben bei Argon auch ein erhöhtes ZEKE-Signal in Abhängigkeit von der Ionenkonzentration festgestellt, sofern die Ionenkonzentration gering ist, und keine Abhängigkeit bei hoher Konzentration. Allerdings zeigt sich in dieser Publikation bei hoher Konzentration eine Verschiebung des Maximums des ZEKE-Peaks in Abhängigkeit von der Ionenkonzentration, die bei niedriger Konzentration nicht beobachtet wird. Dafür nimmt in diesem Fall die Peakbreite stark zu mit der Ionenkonzentration. Diese beiden Effekte konnten hier ebenfalls nicht beobachtet werden.

Der Vollständigkeit halber soll noch erwähnt werden, daß eine erhöhte Ionenkonzentration sich auch auf die Durchmischung der m -Zustände auswirkt, so daß die Ausbildung des ZEKE-Bandes schneller erfolgt. Das kann sich unter Umständen ebenfalls günstig auf das ZEKE/MATI-Signal auswirken.

Kapitel 6

MATI-Spektroskopie von Alkylbenzolen

Mit dem in den vorigen Kapiteln beschriebenen Aufbau sind die Alkylbenzole Toluol (C_7H_8), Xylol (C_8H_{10}) und Ethylbenzol (ebenfalls C_8H_{10}) untersucht worden. Dabei sind MATI-Spektren sowohl über den $S_10_0^0$ -Übergang als auch verschiedene andere Vibrationen des S_1 -Zustandes der einzelnen Verbindungen aufgenommen worden. Die Halbwertsbreite (FWHM) des MATI-Peaks an der Ionisationsgrenze zeigt dabei für alle Substanzen einen Wert von 7 cm^{-1} . Das ist verglichen mit dem für die MATI-Spektroskopie typischen Wert, wenn der hier beschriebene Aufbau verwendet wird, von circa 10 cm^{-1} eine sehr gute Auflösung. Die Wellenlängenkali-
brierung ist mit einer Neon-Hohlkathodenlampe vom Typ Hamamatsu L2783-26 Ne-Hg durchgeführt worden. Sie erlaubt in diesem Experiment eine Genauigkeit von besser als 2 cm^{-1} , so daß die Ionisationsenergien der Substanzen mit einem Gesamtfehler von 5 cm^{-1} bestimmt werden konnten.

Die Aufnahme von MATI-Spektren erfordert die Kenntnis der Energien sowohl des zu verwendenden Zwischenzustandes als auch der Ionisationsgrenze. Daher sind für alle Substanzen zunächst Einfarben-REMPI-Spektren mit dem Pump-
laser und Zweifarben-REMPI-Spektren mittels des Pump- und des Probelasers aufgenommen worden. Diese werden in den folgenden Abschnitten vor den entsprechenden MATI-Spektren gezeigt.

6.1 Toluol

Toluol wurde als Substanz ausgewählt, um dessen MATI-Spektrum mit dem des Cycloheptatrien (CHT) zu vergleichen. Beim CHT ist die Methylgruppe quasi in den Ring hineingewandert, so daß sich ein Ring mit sieben C-Atomen bildet. Da die Symmetrie dieses Moleküls eine völlig andere als die des Toluols ist, sollte sich dieses in den MATI-Spektren deutlich machen. Bereits bei der Aufnahme

der Einfarbenspektren zeigte sich aber, daß beide Substanzen das gleiche Spektrum liefern. An Hand des Massenspektrums konnte man die Substanzen nicht unterscheiden, da die Moleküle die gleiche Masse haben und Fragmente nicht beobachtet wurden (durch die Verzögerung zwischen Laser- und Abzugspuls tritt im allgemeinen nur der intensive Moleküllionenpeak im Massenspektrum auf).

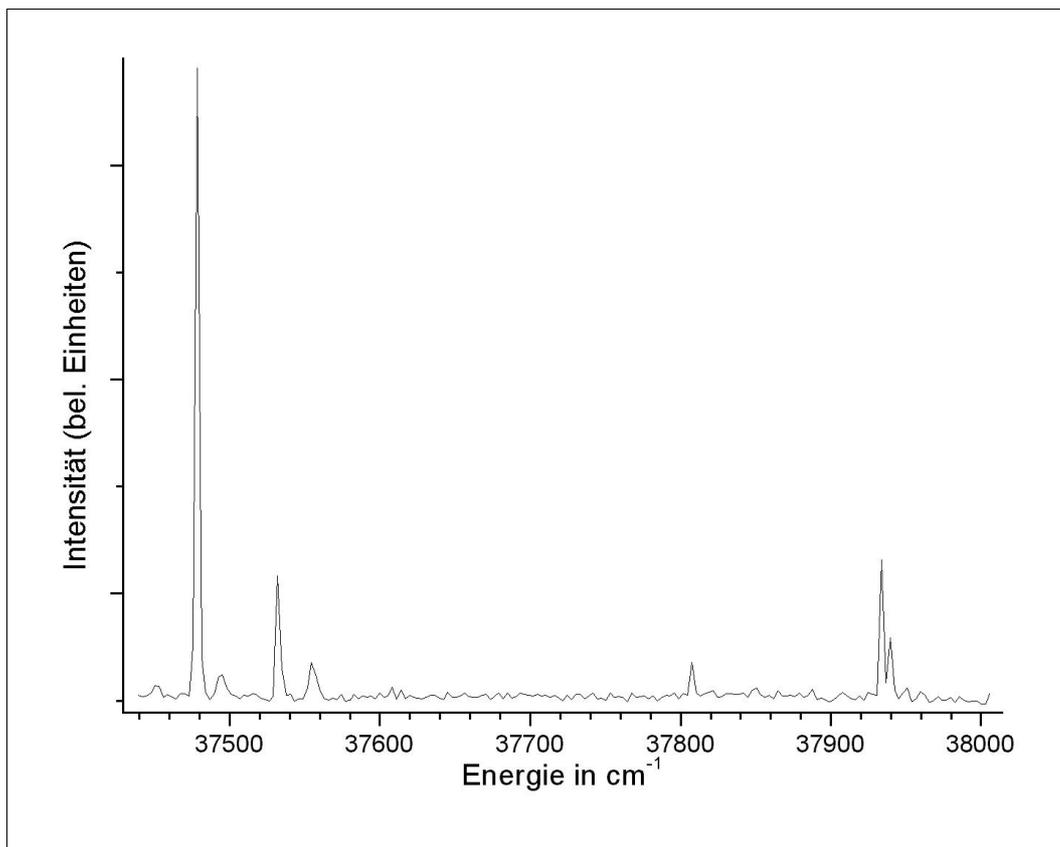


Abbildung 6.1: Einfarbenspektrum von Toluol. Zuordnung siehe Abbildung 6.2.

Die Peaks sind im Einfarbenspektrum von Toluol bei den selben Energien wie in dem Einfarbenspektrum von CHT. Allerdings sind die Intensitätsverhältnisse der Peaks zueinander unterschiedlich. Eine weitere Untersuchung der beiden Stoffe zeigte, daß Toluol sehr starke Signale liefert. Bei zu viel Substanz im Überschallgasstrahl verbreitern die Peaks des Einfarbenspektrums und die Struktur der Peaks geht verloren. Daher wurde vermutet, daß das Spektrum von CHT nicht von CHT selbst, sondern von in der Probe enthaltenen Toluolresten stammt. Ein NMR-Spektrum des verwendeten CHT (95% Reinheit) unterstütze diese Vermutung. In der Literatur ([Ben97], [Bor87]) fand sich schließlich der Hinweis, daß der Zwischenzustand eine Lebensdauer von nur 60 fs aufweist, so daß eine Untersuchung mit dem vorliegenden Aufbau, insbesondere mit den hier verwendeten Nanosekunden-Farbstofflasern, nicht möglich war. Die Umlagerung von angeregtem CHT in Toluol ist zwar auch bekannt ([Hip83], [Schw00]), sollte aber nicht

zu derart starken Toluol-Signalen bei Verwendung von CHT führen. Ein Test mit CHT, das eine Reinheit von 99% aufwies, brachte schließlich die Gewißheit, daß die Signale von dem Toluol-Rest in der Probe stammten. Bei erhöhter Reinheit der Probe verschwanden die Peaks fast vollständig. Bei erneuter Verwendung der Probe mit 95% Reinheit erschienen sie dagegen wieder im Spektrum.

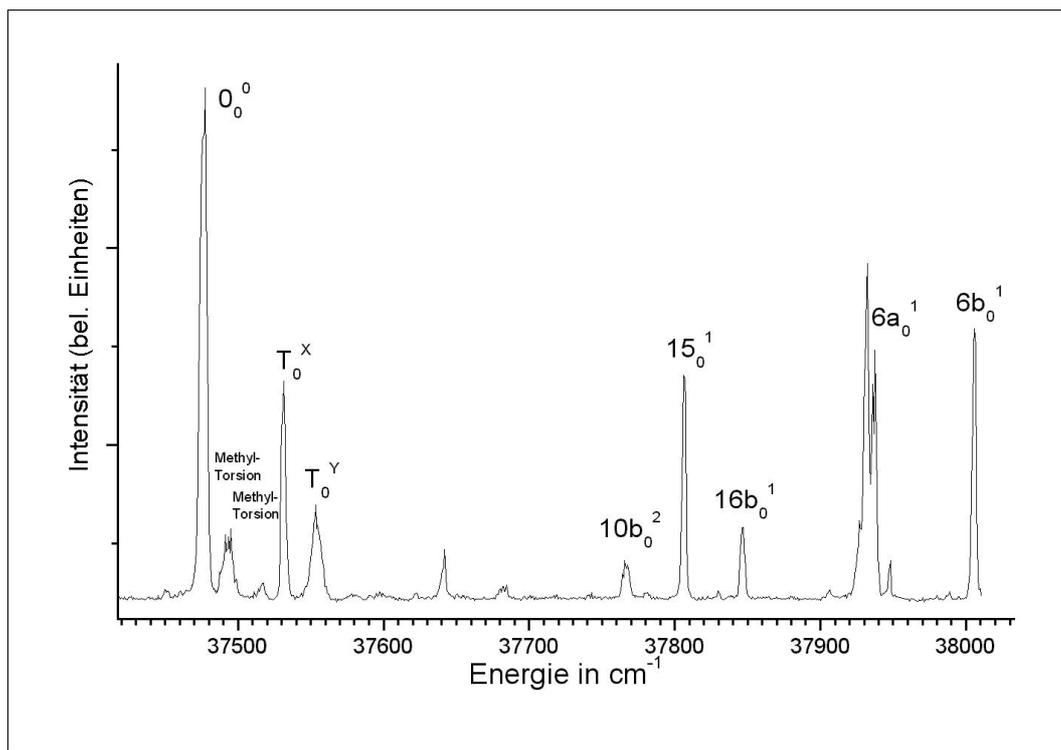


Abbildung 6.2: Einfarbenspektrum von Toluol, wie es durch Verwendung von Cycloheptatrien mit Toluolresten erhalten wurde.

Die Untersuchung des Toluols wurde mit dem 95-prozentigen CHT fortgesetzt, da die Signale von besserer Qualität waren. Toluol weist, wie bereits beschrieben, bei zu hohen Substanzmengen Verbreiterungen der Peaks auf. In Abbildung 6.2 sind die Vibrationen des Toluols im S_1 -Zustand eingetragen, wie sie von Schauer et al. ([Scha84]) zugeordnet wurden. Deren Peakpositionen stimmen sehr gut mit den in dieser Arbeit erhaltenen überein. Der 0_0^0 -Übergang liegt in beide Fällen bei 37477 cm^{-1} . Dieser Wert wird auch von Breen et al. in [Bre87a] genannt. Im Vergleich mit der Literatur sind in dem hier aufgenommenen Spektrum aber zusätzliche Peaks vorhanden (siehe Tabelle 1). Die Peaks bei 16 cm^{-1} und 40 cm^{-1} sind „hot bands“ (das sind Übergänge, die nicht im vibrations- und rotationslosen Grundzustand beginnen und daher eine niedrigere Energie als die eigentliche Vibration aufweisen) von Methyltorsionen ([Bre87a]). Die Bezeichnungen T_0^X und T_0^Y beziehen sich auf Methyltorsionen des S_1 -Zustandes, die keine „hot bands“ sind. Die Anzahl der Quanten dieser Vibration ist nicht bekannt. Die Aufspaltung

des $6a_0^1$ -Peaks ist auf eine Fermi-Resonanz zwischen der $6a_0^1$ -Vibration und einem unbekanntem Zustand zurückzuführen. Diese Peakgruppe zum Beispiel kann nicht mehr aufgelöst werden, wenn sich zu viel Toluol im Überschallgasstrahl befindet.

Peak diese Arbeit	Peak [Scha84]	Zuordnung [Scha84], [Bre87a]
0	0	0_0^0
18	16	Methyltorsion
40	-	Methyltorsion
54	53,3	T_0^X
76	76,5	T_0^Y
164	-	-
204	-	-
288	288,2	$10b_0^2$
329	329,5	15_0^1
369	368,1	$16b_0^1$
455	-	-
460	459,2	$6a_0^1$
471	472,6	-
528	532	$6b_0^1$

Tabelle 1: Vibrationen des S_1 -Zustandes von Toluol. Alle Peaks sind in cm^{-1} relativ zum Ursprung (37477 cm^{-1}) angegeben.

Zunächst wurde der 0_0^0 -Übergang als Zwischenzustand ausgewählt. Über diesen ist anschließend ein Zweifarben-Spektrum aufgenommen worden. Dazu ist der Pumplaser auf eine Energie von 37477 cm^{-1} eingestellt worden. Daraufhin ist die Intensität des in Kombination mit dem Probelaser erzeugten Zweifarben-Signals in Abhängigkeit von der Probelaserwellenlänge aufgenommen worden. Das so erhaltene Spektrum ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Es zeigt sich ab einer gewissen Wellenlänge die für PIE-Spektren typische Stufenform, wobei die erste Stufe die Ionisationsgrenze darstellt. Innerhalb der Flanke dieser Stufe befindet sich das MATI-Signal. Dieses bekommt man aus der Stufe herausgefiltert, indem man den Scan wiederholt und ein Bremsfeld zuschaltet. Der Reflektor unterdrückt nun die Ionen und läßt nur noch das MATI-Signal zum Detektor (siehe dazu auch Kapitel 4.1.3). Das MATI-Spektrum mit dem $S_1 0_0^0$ -Zustand als Zwischenzustand ist in Abbildung 6.4 dargestellt. Hier sei noch angemerkt, daß als Substanz immer noch das CHT mit einer Reinheit von 95 Prozent benutzt wurde. Die Spektren wurden

also durch die Toluolreste im CHT erzeugt. MATI-Spektren von reinem Toluol, die ebenfalls aufgenommen wurden, zeigten aber die gleichen Peaks, so daß es eindeutig war, von welcher Substanz die Spektren stammten. Das MATI-Spektrum zeigt mehrere Peaks. Der bei niedrigster Energie repräsentiert die Ionisationsenergie. Sie beträgt hier 71199 cm^{-1} bei einer Peakbreite (FWHM) von 7 cm^{-1} . Dieser Wert stimmt sehr genau mit dem von Lu et al. [Lu92]) bestimmten Wert von 71198 cm^{-1} überein. Lu et al. haben allerdings mittels ZEKE-Spektroskopie Spektren von Toluol aufgenommen.

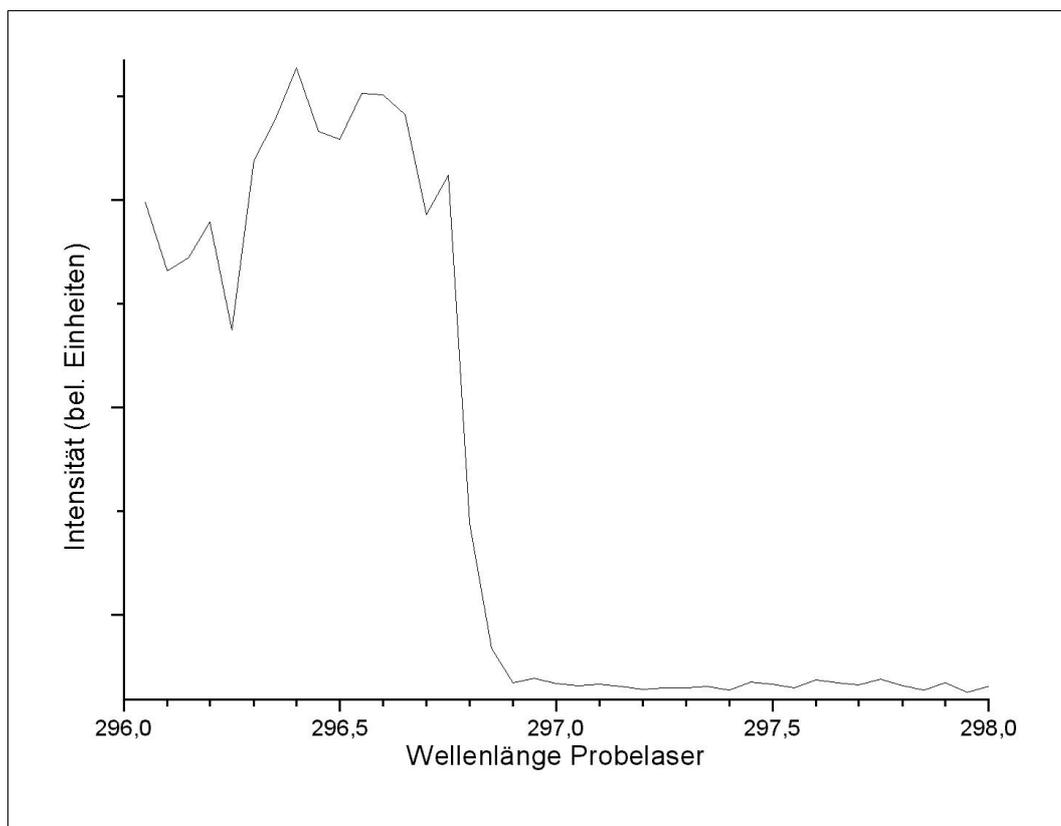


Abbildung 6.3: PIE-Spektrum von Toluol über den $S_1 0_0^0$ -Zustand.

Deren ZEKE-Peak an der Ionisationsgrenze zeigt eine Auflösung (FWHM) von 10 cm^{-1} , die auf Verbreiterungen durch Rotationen zurückgeführt wird. Das hier erhaltene MATI-Spektrum ist nur geringfügig verrauschter als das ZEKE-Spektrum. Damit ist zumindest mit dem hier verwendeten Zwischenzustand kein Unterschied zwischen MATI-Spektroskopie und ZEKE-Spektroskopie feststellbar. Der von Lu et al. verwendete Aufbau war ein klassischer ZEKE-Aufbau, wie er auch in Abbildung 2.3 dargestellt ist. Es wurde kein Funktionsgenerator oder Ähnliches verwendet, um zum Beispiel durch slicing die Auflösung zu erhöhen. Alle im ZEKE-Spektrum sichtbaren Peaks sind auch im MATI-Spektrum klar zu erkennen. Da das ZEKE-Spektrum nur über einen Bereich von 100 cm^{-1} auf-

genommen wurde, ist in dem im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen MATI-Spektrum noch ein weiterer Peak bei 332 cm^{-1} vorhanden (15_0^1 -Vibration). Alle Peaks sind in der Tabelle 2 angegeben.

In Abbildung 6.4 sind auch die MATI-Spektren von Toluol über verschiedene andere Zwischenzustände dargestellt. Die in diesen Spektren gefundenen MATI-Peaks sind ebenfalls in der Tabelle 2 angegeben. Bei Verwendung des $S_1T_0^X$ -Zustandes als Zwischenzustand beobachtet man drei weitere Peaks. Der erste repräsentiert wieder die Ionisationsenergie. Dieser Peak ist aber mit diesem Zwischenzustand deutlich schwächer. Der nächste Peak bei 47 cm^{-1} (71245 cm^{-1} Gesamtenergie) dominiert das Spektrum. Er stellt die T_0^X -Vibration des Toluol-Kations dar. Es zeigt sich hier erneut, daß die Vibration, die als Zwischenzustand benutzt wird, in der Regel die im MATI-Spektrum am intensivsten auftretende ist (siehe dazu auch die Testmessung am Fluorbenzol). Ein weiterer Peak liegt bei 379 cm^{-1} (71577 cm^{-1}). Er stellt die $16b_0^1$ -Vibration dar. Sowohl die 15- als auch die 16b-Vibration sind hier zum ersten Mal mittels MATI-Spektroskopie bestimmt worden.

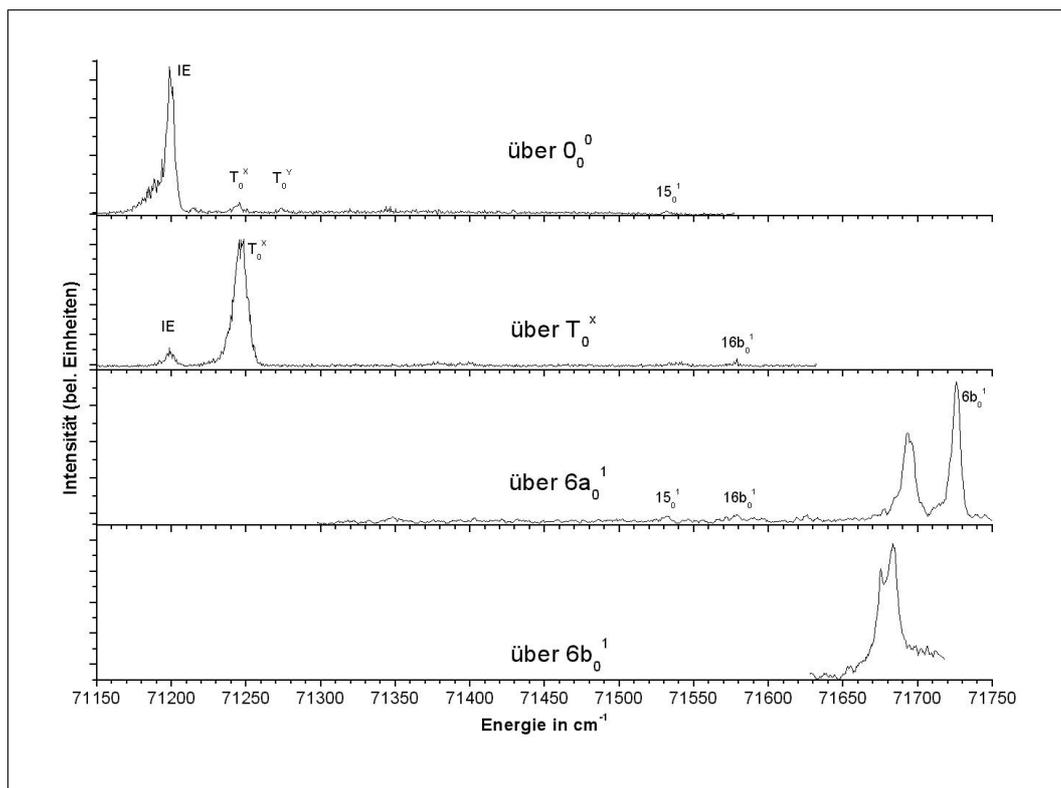


Abbildung 6.4: MATI-Spektrum von Toluol über verschiedene Zwischenzustände.

Es sind zusätzlich MATI-Spektren über die 6a-Vibration des S_1 -Zustandes bei 460 cm^{-1} und über die 6b-Vibration bei 528 cm^{-1} aufgenommen worden. Mit diesen Zwischenzuständen ist es zwar möglich, Zweifarben-PIE-Spektren aufzunehmen, aber deren Intensität ist, verglichen mit den entsprechenden Spektren

über andere Zwischenzustände, bereits sehr schwach. Daher ist die Aufnahme von MATI-Spektren unmöglich. Mittels der in Kapitel 5 beschriebenen Verstärkung des MATI-Signals ist es aber doch gelungen, MATI-Spektren über diese beiden Zustände aufzunehmen. Die hohe Pumplaserintensität führte in diesem Falle zu einem sehr intensiven Einfarben-Signal. In dem Spektrum über die 6a-Vibration tauchen zwei intensive Peaks bei 493 cm^{-1} und bei 527 cm^{-1} auf (71691 cm^{-1} und 71725 cm^{-1}). Während der letztere eindeutig der 6b-Vibration zugeordnet werden kann, ist eine Zuordnung des zuerst genannten Peaks nicht möglich. Die 6a-Vibration liegt beispielsweise 30 cm^{-1} tiefer. Es tauchen noch zwei schwache Peaks bei 332 cm^{-1} und 379 cm^{-1} auf. Diese sind vermutlich die Vibrationen 15 und 16b. Das Spektrum über die 6b-Vibration zeigt zwei Peaks bei 477 cm^{-1} und bei 485 cm^{-1} , deren eindeutige Zuordnung derzeit nicht zweifelsfrei möglich ist.

Zwischenzustand ^a	diese Arbeit ^b	Lu et al. ^b [Lu92]	Zuordnung [Scha84]
37477	0	0	IE
	16	15	Methyltorsion
	46	45	T_0^X
	74	75	T_0^Y
	332		15
37531	0	0	IE
	47	47	T_0^X
	379		16b
37932	332		15
	379		16b
	493		
	527		6b
38005	477		
	485		

^aEnergie in cm^{-1} ^bEnergie in cm^{-1} relativ zur IE

Tabelle 2: MATI-Peaks von Toluol über verschiedene Zwischenzustände

Die zuletzt genannten sechs Peaks sind zuvor ebenfalls noch nicht mittels MATI-Spektroskopie bestimmt worden. Ihr Erscheinen in MATI-Spektren ist nur dadurch möglich geworden, daß die Intensität des MATI-Signals wie in Kapitel 5 beschrieben erhöht wurde. Es zeigt sich bereits hier, daß es in der Tat möglich

ist, die MATI-Signalstärke zu erhöhen, ohne zum Beispiel einen dritten Laser zu benutzen. Die hier verwendete Technik erweitert damit den Bereich von Experimenten, in denen die MATI-Spektroskopie erfolgreich eingesetzt werden kann.

6.2 p-Xylol

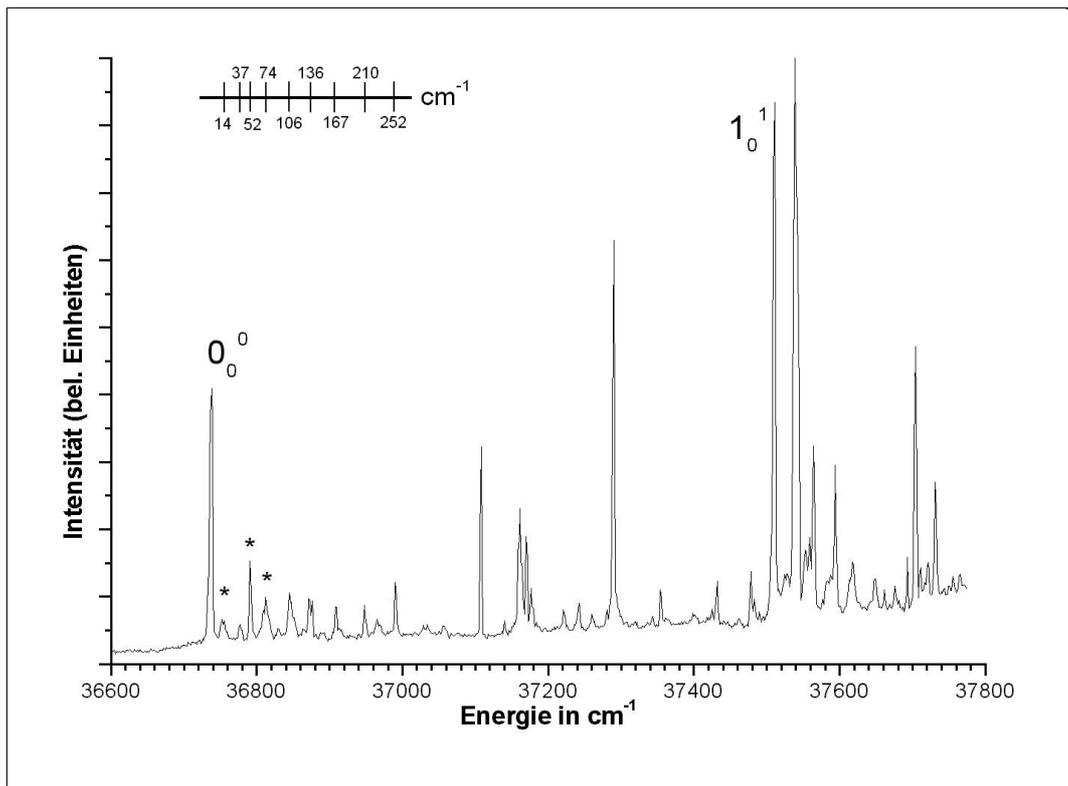


Abbildung 6.5: Einfarbenspektrum von *p*-Xylol. Die eingezeichneten Energien sind die von Methylrotationen. Peaks, die mit einem Sternchen gekennzeichnet sind, findet man auch im Einfarbenspektrum von Toluol.

Xylol ist dem Toluol vom Aufbau her sehr ähnlich. Anstatt einer Methylgruppe besitzt es jedoch zwei, die an einen Phenylring angelagert sind. Die beiden Gruppen können dabei direkt benachbart, einander gegenüber oder mit einer freien Anlagerungsstelle zwischen ihnen auftreten. Den ersten Fall nennt man ortho-Xylol (o-Xylol), den zweiten para-Xylol (p-Xylol) und den dritten meta-Xylol (m-Xylol). Hier wurde nur das para-Xylol untersucht (Strukturen siehe Anhang). Der erste Schritt war dabei wieder die Aufnahme eines Einfarbenspektrums, um die Energie möglicher Zwischenzustände herauszufinden. Dazu wurde das in Abbildung 6.5 gezeigte Spektrum aufgenommen. Dieses Spektrum zeigt große Ähnlichkeit mit dem von Ebata et al. ([Eba84]) publizierten. Der 0_0^0 -Übergang liegt in deren Spektrum bei 36728 cm^{-1} , in dem von Breen et al. ([Bre87a]) bei

36733 cm^{-1} und in dem hier gezeigten Spektrum bei 36738 cm^{-1} . Dieser Unterschied ist zu groß, um ihn nur mit Kalibrierungsfehlern zu begründen. Die hier verwendete Neon-Hohlkathodenlampe führt zu einer Ungenauigkeit, die kleiner ist als 2 cm^{-1} . Alle anderen intensiven Peaks (zum Beispiel bei 553 cm^{-1} , 774 cm^{-1} und 802 cm^{-1}) stimmen in ihrer Lage bezogen auf den 0_0^0 -Übergang sehr gut mit denen in Ebatas Spektrum überein. In dem Spektrum von Breen et al. sind nur die Torsionen der Methylgruppe gezeigt. Sie stimmen im wesentlichen mit denen in Abbildung 6.5 überein. Die Intensität der internen Rotationen ist in diesem Spektrum aber deutlich höher. Die einzige Vibration, die von Ebata et al. in dem hier aufgenommenen Energiebereich zugeordnet wurde, ist die bei 774 cm^{-1} . Sie ist der „ring breathing“-Schwingung 1_0^1 zugeordnet worden (der Ausdruck „ring breathing“ bezieht sich auf die Bewegung der C-Atome des Ringes bei dieser Normalschwingung; sie bewegen sich so, daß sich der Ringumfang vergrößert und verkleinert, wobei die Stellung der Atome zueinander unverändert bleibt und die Abstände zwischen ihnen zu- und abnehmen).

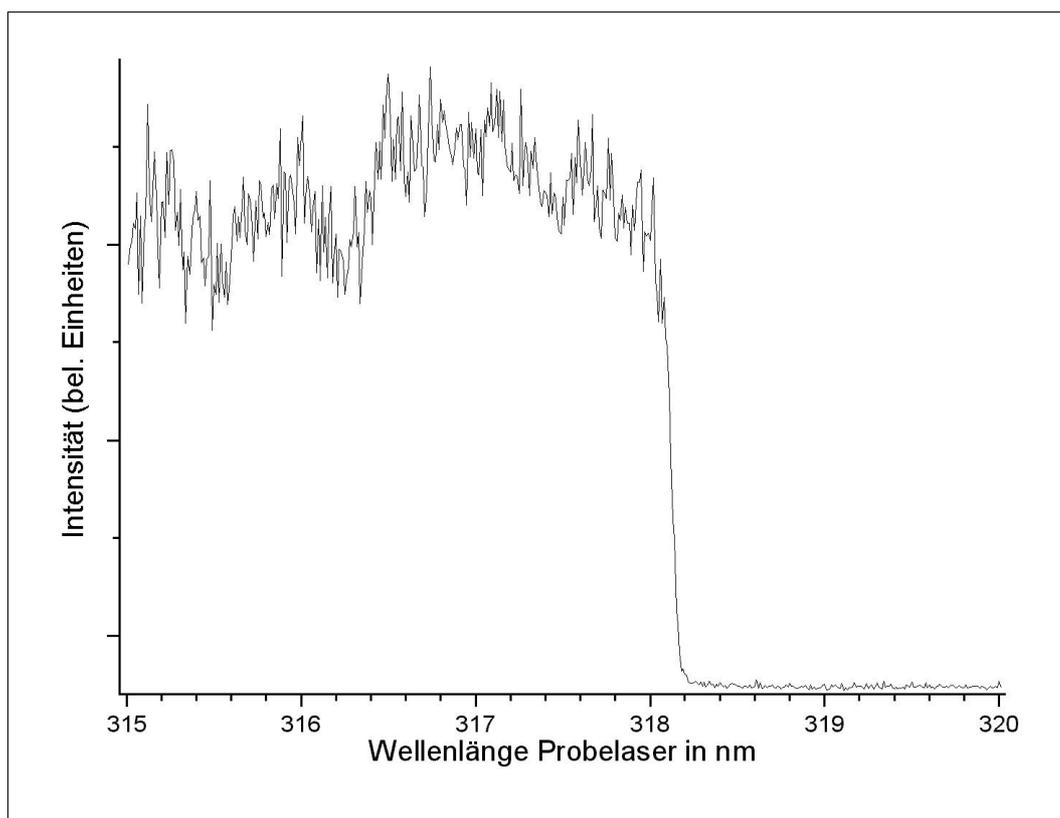


Abbildung 6.6: PIE-Spektrum von *p*-Xylol über den $S_1 0_0^0$ -Zustand.

Der nächste Schritt bestand wieder darin, ein 2C2P-PIE-Spektrum von *p*-Xylol aufzunehmen, um die Lage des ersten MATI-Peaks herauszufinden. Dieser liegt ja im dem Bereich, wo das PIE-Spektrum seine erste Stufe zeigt. Das entsprechende

PIE-Spektrum ist in Abbildung 6.6 dargestellt. Es ist mit einer Verzögerung von $5 \mu\text{s}$ zwischen Laserpuls und Abzugspuls aufgenommen worden. Um ein MATI-Spektrum zu erhalten, wurde die Messung wiederholt mit dem Unterschied, daß 200 ns nach dem Laserpuls das Bremsfeld von 1 V/cm Stärke eingeschaltet wurde. Das so erhaltene Spektrum ist in Abbildung 6.7 dargestellt. Der Peak bei 68204 cm^{-1} ist die Ionisationsenergie von p-Xylol. Die Halbwertsbreite des Peaks (FWHM) beträgt 7 cm^{-1} . Held et al. ([Hel98]) haben ebenfalls MATI-Spektren von p-Xylol über den $S_1 0_0^0$ aufgenommen und publiziert. Sie erhielten für die Ionisationsenergie einen Wert von 68186 cm^{-1} . Die große Abweichung zu dem hier bestimmten Wert liegt zum Teil daran, daß Held et al. für die Energie des Zwischenzustandes einen Wert von 36728 cm^{-1} benutzt haben. Damit ergibt sich bereits ein Unterschied von 10 cm^{-1} . Wenn man diese Differenz berücksichtigt, dann stimmen die Werte relativ gut überein.

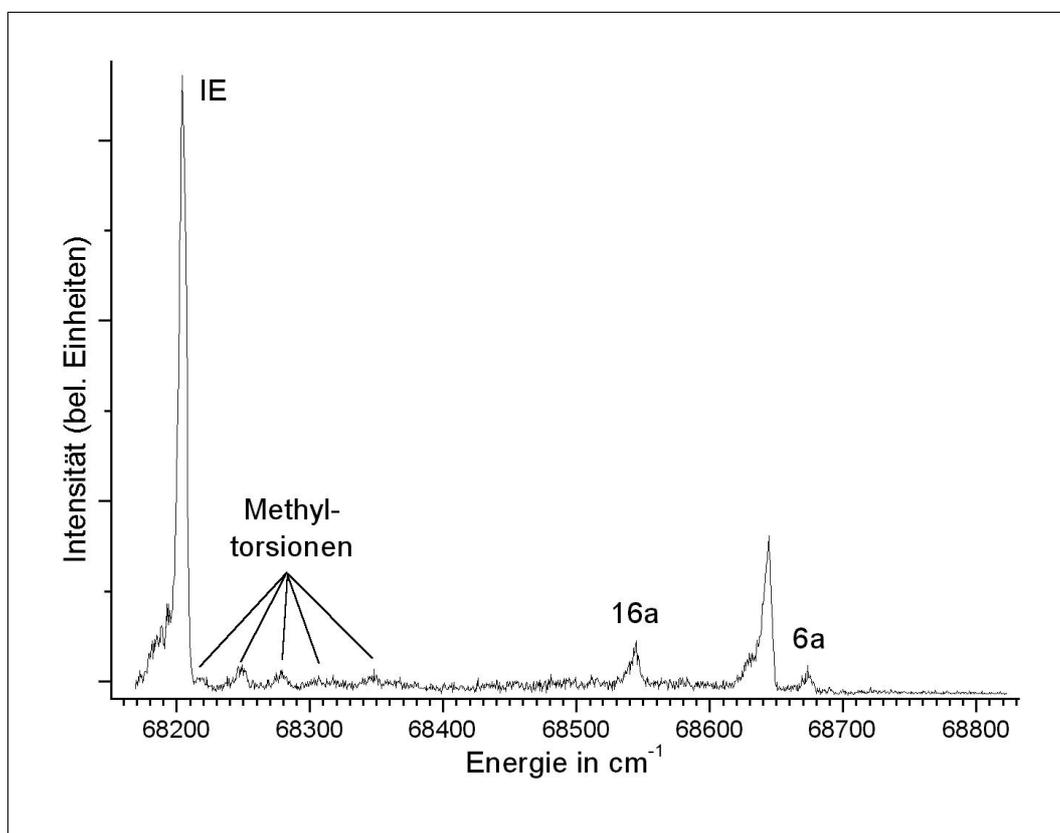


Abbildung 6.7: MATI-Spektrum von p-Xylol über den $S_1 0_0^0$ -Zustand.

Das gilt auch für die sich anschließenden Peaks der internen Rotationen. Einige von ihnen haben die selben Energien wie die von Toluol. Das unterstreicht die Tatsache, daß diese von Rotationen der Methylgruppen stammen. Die danach folgenden Peaks finden sich auch im ZEKE-Spektrum, sind aber bisher noch nicht zugeordnet worden. Der bei 341 cm^{-1} stimmt gut mit einem ähnlichen Peak bei

334 cm^{-1} von Ethylbenzol überein. Eine weitere Übereinstimmung ergibt sich mit einem Peak bei 344 cm^{-1} in einem von Lin et al. ([Lin02]) 2002 publizierten Spektrum von p-Methylanilin. In beiden Fällen ist der Peak der Biegeschwingung 16a zugeordnet worden. Daher wird auch der hier vorliegende Peak bei 341 cm^{-1} dieser Vibration zugeordnet. Der Peak bei 470 cm^{-1} zeigt eine gute Übereinstimmung mit einem entsprechenden Peak bei 457 cm^{-1} von p-Methylanilin und 463 cm^{-1} von Toluol. Aufgrund dieser Übereinstimmungen wird dieser Peak wie in den beiden genannten Fällen der Biegeschwingung 6a zugeordnet. Der intensive Peak bei 440 cm^{-1} (68644 cm^{-1}) kann nicht eindeutig zugeordnet werden.

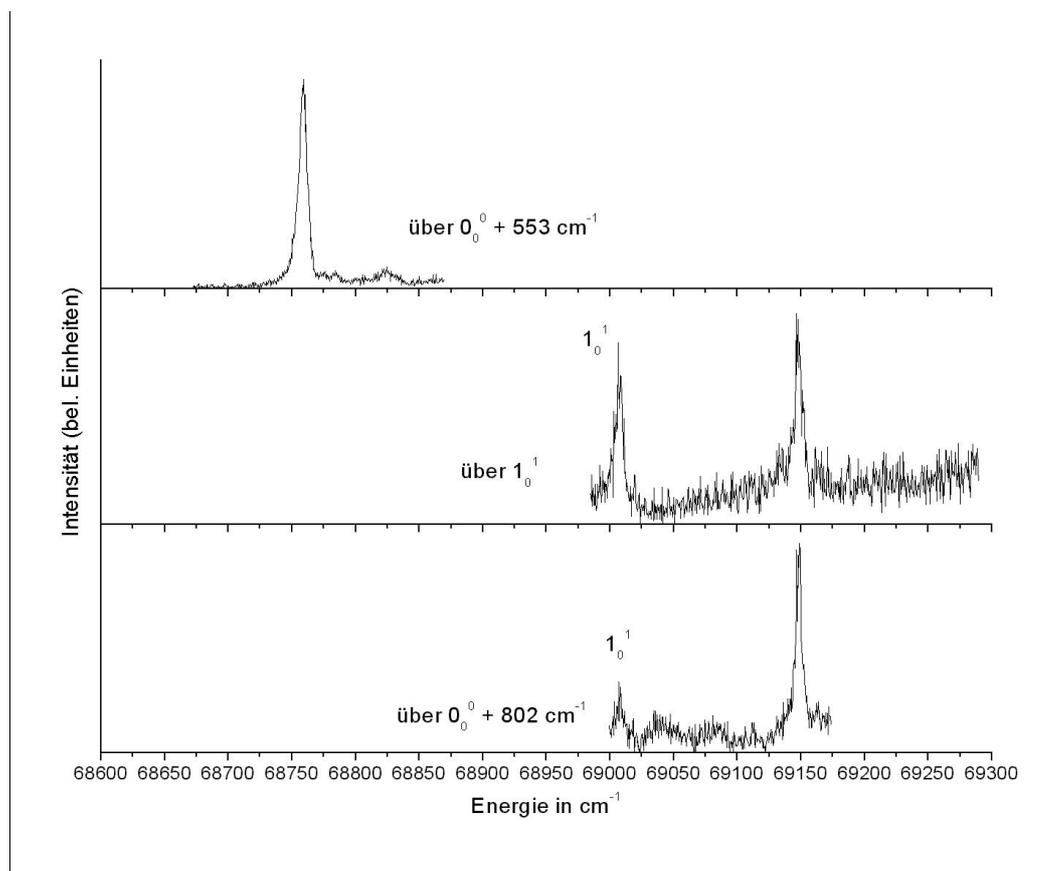


Abbildung 6.8: MATI-Spektrum von p-Xylol über verschiedene Vibrationen des S_1 -Zustandes.

Neben dem 0_0^0 -Übergang sind auch die signalintensiven Vibrationen bei 553 cm^{-1} , 774 cm^{-1} (1_0^1 -Schwingung) und bei 802 cm^{-1} als Zwischenzustand zur Aufnahme von MATI-Spektren benutzt worden. Während im ersten Falle nur eine leichte MATI-Signalverstärkung durch Erhöhung der Pumplaserleistung nötig war, um ein Spektrum mit gutem Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten, war es mit den beiden anderen Zwischenzuständen gänzlich unmöglich, MATI-Spektren zu erhalten. PIE-Spektren über diese Zustände konnten hingegen aufgenommen werden.

Mit der maximal möglichen Pumplaserleistung (maximal bedeutet, daß die Signale der direkten Ionen bei dieser Pumplaserleistung immer noch durch den Reflektor unterdrückt wurden) gelang es aber erneut, MATI-Peaks unter Umständen zu erhalten, unter denen zuvor keine MATI-Signale gemessen werden konnten. Die zu diesen drei Zwischenzuständen gehörenden MATI-Spektren sind in Abbildung 6.8 dargestellt.

Zwischenzustand ^a	diese Arbeit ^b	Held et al. ^b [Hel98]	Zuordnung
36738	0	0	IE
	18	14	Methyltorsion
	44	45	Methyltorsion
	76	76	Methyltorsion
	113	113	Methyltorsion
	144	144	Methyltorsion
	341		16a ^c
	440		
	470		6a ^c
37291	555		
37512	803		1 ^c
	944		
37540	803		1 ^c
	944		

^aEnergie in cm⁻¹ ^bEnergie in cm⁻¹ relativ zur IE ^cdiese Arbeit

Tabelle 3: MATI-Peaks von p-Xylol über verschiedene Zwischenzustände

Das Spektrum über die Vibration bei 553 cm⁻¹ zeigt nur einen intensiven Peak bei 555 cm⁻¹ (68759 cm⁻¹). Diese Vibration stellt die gleiche Vibration wie die, die als Zwischenzustand benutzt wurde, dar. Als Begründung dient hier erneut die oft beobachtete Tatsache, daß die Vibration, die als Zwischenzustand angeregt wurde, im MATI-Spektrum in der Regel als intensivster Peak auftaucht. Dieser Peak ist hier sehr deutlich zu sehen, das Signal-zu-Rausch-Verhältnis ist sehr gut. Außerhalb des dargestellten Bereichs konnten keine weiteren Peaks gemessen werden.

Bei den nächsten beiden Spektren in Abbildung 6.8 ist das Signal-zu-Rausch-

Verhältnis relativ schlecht. Hier ist aber zu bedenken, daß zuvor keine MATI-Peaks über die zur Aufnahme dieser Spektren verwendeten Zwischenzustände erhalten werden konnten. Dieses wurde erst durch die in Kapitel 5 beschriebene Technik möglich. Trotz des starken Rauschens sind die jeweils zwei MATI-Peaks in beiden Spektren klar zu erkennen. Daß sie so schwach sind, liegt an der hohen Vibrationsanregung des S_1 -Zustandes als Zwischenzustand. Man beobachtet in vielen MATI-Spektren, daß das MATI-Signal schwächer wird, je höher die Vibrationsanregung im Zwischenzustand ist. Daher liegen die dafür verwendeten Vibrationen in der Regel nahe am 0_0^0 -Übergang und nur in seltenen Fällen einige 100 cm^{-1} darüber. Die hier verwendeten Vibrationen lagen aber über 750 cm^{-1} über dem 0_0^0 -Übergang. Aus diesem Grund war es ohne die Erhöhung der Pumplaserintensität nicht möglich, entsprechende MATI-Spektren aufzunehmen.

Die Zuordnung der beiden Peaks ist schwierig. Während der bei 944 cm^{-1} ohne Zuordnung bleibt, wird der bei 803 cm^{-1} der Vibration 1_0^1 zugeordnet. Die Begründung lautet auch hier, daß die Vibration, die als Zwischenzustand angeregt wurde, im MATI-Spektrum am intensivsten auftritt. Da die Schwingung bei 803 cm^{-1} in dem über die $S_1 1_0^1$ -Vibration erhaltenen Spektrum intensiver als in dem über die $(S_1 0_0^0 + 802\text{ cm}^{-1})$ -Vibration aufgenommenen Spektrum ist, wird sie der genannten Vibration zugeordnet. Sie ist von 775 cm^{-1} zu diesem Wert verschoben; die energetische Übereinstimmung mit der 802 cm^{-1} -Vibration im S_1 -Zustand ist nur zufälliger Natur. Alle von p-Xylol erhaltenen MATI-Peaks sind noch einmal in der Tabelle 3 zusammengefaßt.

6.3 Ethylbenzol

Als dritte Substanz ist in dieser Arbeit Ethylbenzol untersucht worden. Von diesem Molekül sind bisher noch keine MATI-Spektren publiziert worden. Es hat die selbe Molekülmasse wie p-Xylol, allerdings sind hier nicht zwei Methylgruppen an den Ring angelagert, sondern eine Ethylgruppe. Das hat Auswirkungen auf die Symmetrie des Moleküls und damit auch auf das MATI-Spektrum.

Der erste Schritt ist wie auch bei den anderen untersuchten Substanzen die Ermittlung der Energie von geeigneten Zwischenzuständen. Daher wurde von Ethylbenzol ein Einfarben-REMPI-Spektrum aufgenommen. Auch in diesem Falle wurde das Spektrum mit einer Verzögerung von $5\text{ }\mu\text{s}$ zwischen Laser- und Abzugspuls aufgenommen. Es ist in Abbildung 6.9 dargestellt. Ein entsprechendes Spektrum ist auch von Breen et al. publiziert worden ([Bre87b]). Der 0_0^0 -Übergang liegt in deren Spektrum bei $37587,8\text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert stimmt gut mit dem hier ermittelten von 37584 cm^{-1} überein. Während das Spektrum von Breen et al. aber aufgrund des beschränkten Scanbereiches nur zwei weitere Peaks bei $28,6\text{ cm}^{-1}$ und 98 cm^{-1} zeigt, die auf Torsionen der Ethylgruppe zurückgeführt werden, zeigt das Spektrum in Abbildung 6.9 von dieser Torsion verursachte Peaks bei 29 cm^{-1} , 58 cm^{-1} , 87 cm^{-1} und 99 cm^{-1} . In diesem Falle ist eine weitere gute Über-

einstimmung des zuerst und des zuletzt genannten Peaks mit den entsprechenden Peaks in dem Spektrum von Breen et al. festzustellen. Der Peak bei 233 cm^{-1} (37817 cm^{-1}) wird der CH_3 -/Ethyl-Knickschwingung zugeordnet. Diese Zuordnung basiert auf der Arbeit von Varsanyi ([Var74]) und den Berechnungen von Gruner et al. ([Gru91]). Bei Varsanyi liegt diese Schwingung, ermittelt mittels IR-Spektroskopie, bei 216 cm^{-1} und bei Gruner et al. bei 211 cm^{-1} . In der Arbeit von Gruner et al. sind auch sehr viele weitere Frequenzen des S_1 -Zustandes von Ethylbenzol durch quantenchemische Rechnungen bestimmt worden. Die in Frage kommenden Werte zeigen aber keine gute Übereinstimmung mit den hier ermittelten Peaks.

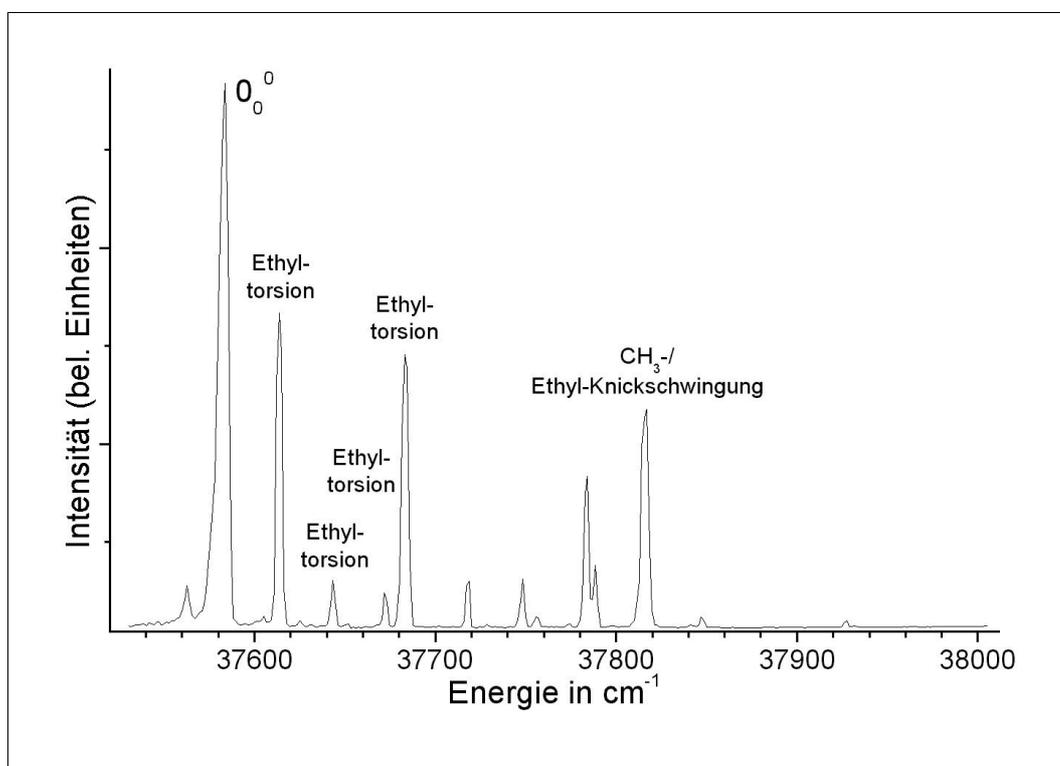


Abbildung 6.9: Einfarben-Spektrum von Ethylbenzol.

Um die Lage der Ionisationsenergie und damit des ersten MATI-Peaks zu bestimmen, ist auch von Ethylbenzol ein Zweifarben-REMPI-Spektrum aufgenommen worden. Der Pumplaser wurde dazu auf die Energie des $\text{S}_10_0^0$ -Zustandes eingestellt und der Probeler durchgestimmt. Ein Ausschnitt aus dem so erhaltenen PIE-Spektrum ist in Abbildung 6.10 dargestellt. Bei der Aufnahme dieses Spektrums ist wie bei der Aufnahme des Einfarben-Spektrums der Extraktionspuls um $5\ \mu\text{s}$ gegen den Laserpuls verzögert worden. Es zeigt sich die selbe Stufenform wie auch in den anderen PIE-Spektren. Jedoch ist der Anstieg an der Ionisationsgrenze nicht ganz so steil wie bei Toluol oder p-Xylol.

Die Aufnahme der MATI-Spektren erfolgte wieder dadurch, daß der PIE-Scan

wiederholt wurde, wobei 200 ns nach dem Laserpuls das Bremsfeld von 1 V/cm Stärke eingeschaltet wurde. Abbildung 6.11 zeigt das so erhaltene Spektrum. In der gleichen Abbildung ist ebenfalls ein MATI-Spektrum dargestellt, welches über die S_1 -Ethyltorsionsschwingung bei 37613 cm^{-1} ($S_10_0^0 + 29\text{ cm}^{-1}$) aufgenommen wurde. In beiden Spektren ist bei 70752 cm^{-1} ein Peak zu sehen, der der Ionisationsenergie zugeordnet wird. Die Peakbreite (FWHM) beträgt in beiden Fällen 7 cm^{-1} . Dieser Wert stimmt gut mit dem von Sato et al. ([Sat00]) mittels ZEKE-Spektroskopie ermittelten Wert überein. Sato et al. haben in ihrer Publikation allerdings für den $S_10_0^0$ -Übergang einen Wert von 37590 cm^{-1} angenommen, so daß hier bereits eine Differenz von 6 cm^{-1} auftritt. Im Rahmen der Fehlergenauigkeit (diese Arbeit $70752 \pm 5\text{ cm}^{-1}$, Sato et al. $70762 \pm 6\text{ cm}^{-1}$) ist die Übereinstimmung, wenn die Differenz der $S_10_0^0$ -Energien mitgerechnet wird, noch deutlicher.

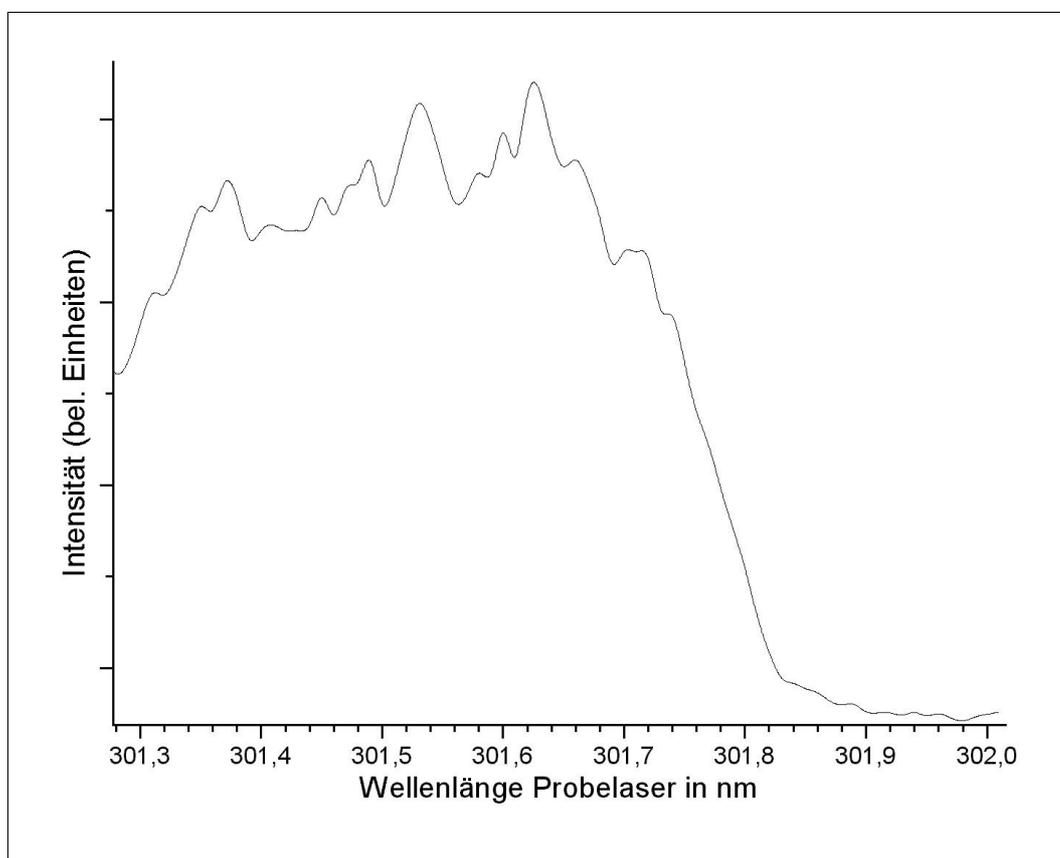


Abbildung 6.10: Zweifarben-Spektrum von Ethylbenzol über den $S_10_0^0$ -Übergang.

Die Publikation von Sato et al. zeigt ZEKE-Spektren von Ethylbenzol-Argon-Komplexen, aber keine ZEKE-Spektren von Ethylbenzol. Der Wert der Ionisationsenergie wird nur zum Vergleich in einer Tabelle genannt. Daher sind die Spektren in Abbildung 6.11 die ersten, die von Ethylbenzol mit dieser Technik aufgenommen wurden. Das obere der beiden Spektren zeigt einen intensiven

Peak bei 235 cm^{-1} (70987 cm^{-1}). Dieser entspricht dem bei 233 cm^{-1} im Einfarbenspektrum und wird daher der gleichen Schwingung zugeordnet. Desweiteren taucht eine Gruppe von Peaks bei ungefähr 490 cm^{-1} ($\sim 71240\text{ cm}^{-1}$) auf. Diese Peaks tauchen nicht in den quantenchemischen Rechnungen von Gruner et al. ([Gru91]) auf. Toluol zeigt aber ein ähnliches Muster bei 463 cm^{-1} . In dem Fall sind die Peaks Fermi-Resonanzen zwischen der 6a-Vibration und unbekannt Zuständen zugeordnet worden. Aufgrund der Ähnlichkeit der beiden Muster könnte es sich beim Ethylbenzol um den gleichen Sachverhalt handeln. Allerdings sind die Abstände der Peaks bei Ethylbenzol mit 15 cm^{-1} größer als bei Toluol, wo sie 3 cm^{-1} betragen.

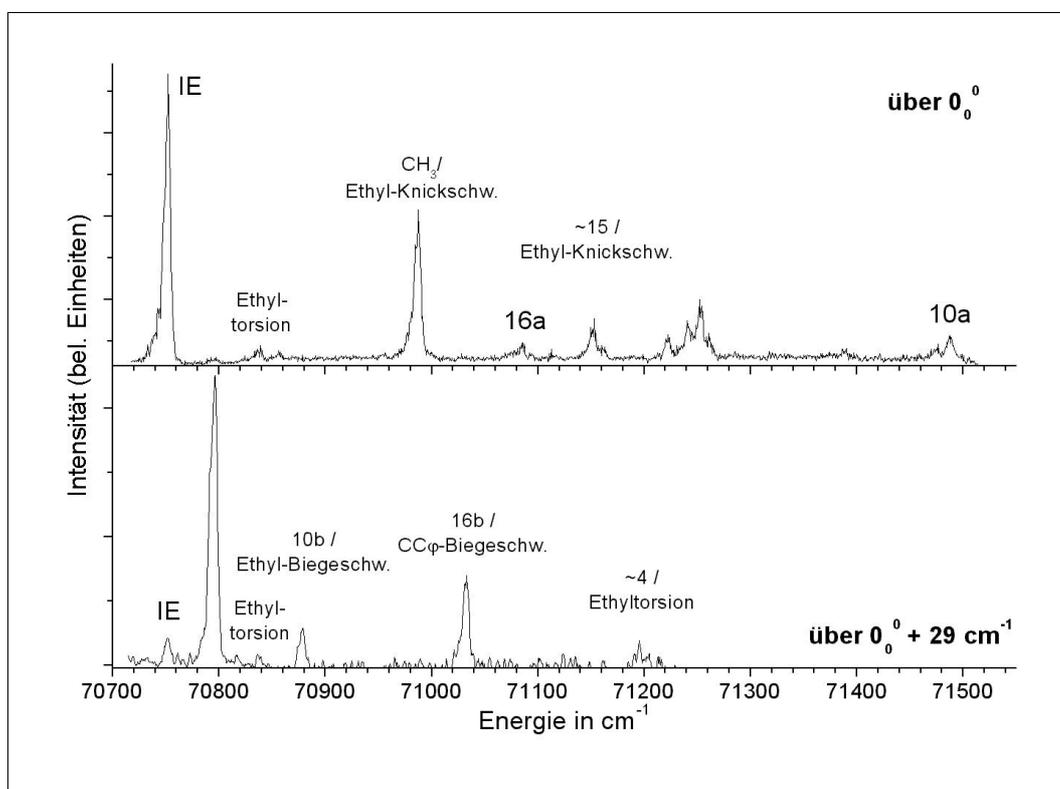


Abbildung 6.11: MATI-Spektrum von Ethylbenzol über verschiedene Zwischenzustände.

Nicht nur für diese Peaks, die gar nicht in den Kalkulationen von Gruner et al. auftauchen, sondern auch für andere zeigen sich erhebliche Diskrepanzen zwischen den Berechnungen von Gruner et al. und den Peaks, die in diesem Experiment erhalten wurden. Dennoch sind in Tabelle 4 die Werte aus den Berechnungen angegeben, die den geringsten Unterschied zu den hier gemessenen aufweisen. Es gibt gute Übereinstimmungen bei einigen Peaks, aber aufgrund von gewissen Abweichungen, die bereits von Gruner et al. selbst in der Publikation beschrieben werden, kann nicht ausgeschlossen werden, daß diese Übereinstimmung nur zufällig ist. In der Publikation werden keine experimentellen Werte genannt, mit

denen man die berechneten Werte hätte vergleichen können. Die hier gemessenen Peaks bieten daher die Möglichkeit, die Genauigkeit der Berechnungen zu überprüfen. Aufgrund der Erhöhung der MATI-Signalstärke, die auch bei der Aufnahme der zuvor beschriebenen MATI-Spektren von Ethylbenzol zum Einsatz kam, ist es möglich geworden, auch intensitätsschwache Übergänge in den Spektren sichtbar zu machen. Tabelle 4 zeigt alle gemessenen MATI-Peaks.

Zwischenzustand ^a	diese Arbeit ^b	Gruner et al. ^b [Gru91]	Zuordnung (S ₁)
37584	0		IE
	45		
	87	82	Ethyltorsion
	105		
	235	211	CH ₃ -/Ethyl-Knickschw.
	334	338	16a
	401	397	~15, Ethyltorsion
	472		
	488		
	502		
37613	733	728	10a
	0		IE
	44		
	87	82	Ethyltorsion
	127	128	10b, Ethyl-Biegeschw.
	280	291	16b, CC _φ -Biegeschw.
	443	441	~4, Ethyltorsion

^aEnergie in cm⁻¹ ^bEnergie in cm⁻¹ relativ zur IE

Tabelle 4: MATI-Peaks von Ethylbenzol über verschiedene Zwischenzustände

Eine weitere interessante Besonderheit zeigt sich in dem MATI-Spektrum von Ethylbenzol, welches über den (S₁0₀⁰ + 29 cm⁻¹)-Zustand aufgenommen wurde. Der erste intensive Peak in diesem Spektrum taucht bei 44 cm⁻¹ auf. Wie in vielen anderen MATI-Spektren gesehen werden kann und auch in dieser Arbeit bereits mehrfach erwähnt wurde, ist der erste intensive Peak normalerweise bei der selben internen Energie wie der Peak, der als Zwischenzustand dient. Nur bei Anregung

von Vibrationen mit hoher Energie können sich in der Regel leichte Abweichungen ergeben. Der Peak bei 29 cm^{-1} aber taucht weder im MATI-Spektrum über den 0_0^0 -Übergang noch im Spektrum über den $(S_1 0_0^0 + 29\text{ cm}^{-1})$ -Zustand auf. Stattdessen erscheint in beiden Spektren ein Peak bei 44 cm^{-1} . Dieser Peak repräsentiert wahrscheinlich die gleiche Bewegung der Nuklei wie der bei 29 cm^{-1} . Eine mögliche Erklärung für die Verschiebung des Peaks zu höherer Energie hin ist eine Veränderung der Geometrie des Moleküls in höheren beziehungsweise sehr hohen elektronischen Zuständen. Dieses steht im Gegensatz zu keiner oder nur einer unbedeutenden Geometrieänderung des Moleküls im S_1 -Zustand, verglichen mit dem Molekül in seinem elektronischen Grundzustand (siehe [Gru91]). Die Tatsache, daß in dem MATI-Spektrum zusätzliche Peaks auftauchen, die überhaupt nicht in dem Einfarben-REMPI-Spektrum des S_1 -Zustandes auftauchen (zum Beispiel die Gruppe bei 490 cm^{-1}), unterstützt diese Vermutung. Damit könnte man wiederum auch die Abweichungen der Berechnungen des Moleküls im S_1 -Zustand erklären.

Bei Ethylbenzol sind zwei Konformere möglich: eine orthogonale und eine planare Struktur, bezogen auf die Ethylgruppe. Planar bedeutet, daß sie mit dem Ring in einer Ebene liegt, orthogonal bedeutet, daß sie senkrecht zu der durch den Ring gebildeten Ebene verläuft. Frühere Studien und Berechnungen ergaben kein Potentialminimum für elektrisch neutrales Ethylbenzol in der planaren Form (siehe [Cam91]), so daß es im neutralen Zustand höchstwahrscheinlich die orthogonale Struktur einnimmt. Sato et al. vermuten aber ([Sat00]), daß im kationischen Zustand eine planare Struktur vorliegen könnte. Die vermutete Geometrieänderung zwischen dem Molekül im elektronischen Grundzustand und in hochangeregten Rydbergzuständen könnte also dieser Wechsel von orthogonaler zu planarer Struktur sein. Um diese Annahme einer strukturellen Veränderung von Ethylbenzol zu überprüfen, wurden im Rahmen dieser Arbeit DFT-Berechnungen mit dem GAUSSIAN98-Programmpaket durchgeführt ([GAU98]). Die verwendete Theorie war die B3LYP, der Basissatz der 6-311-G. Die optimierten Strukturen sind in Abbildung 6.12 dargestellt. Die Kalkulationen für neutrales Ethylbenzol im S_1 -Zustand resultierten in keinem Fall in einer planaren Struktur. Dieses stimmt mit den Berechnungen von [Cam91] und [Gru91] überein. Für das Kation von Ethylbenzol ergab sich eine andere Situation. Hier wurde in allen Fällen eine planare Struktur erhalten. Die nach der Optimierung folgenden Frequenzberechnungen enthielten für beide Strukturen keine virtuellen Frequenzen, so daß die Strukturen eindeutig Strukturen im Energie-Minimum darstellen (die Frequenzen sind im Anhang angegeben; sie ergaben aber aufgrund des eingeschränkten Basissatzes keine gute Übereinstimmung mit den hier gemessenen, und für detailliertere Rechnungen waren keine Rechnerkapazitäten vorhanden). Damit liefern die hier gemessenen MATI-Spektren einen weiteren Hinweis darauf, daß Ethylbenzol in der Tat einen Geometriewechsel vollzieht, wenn es vom elektronischen Grundzustand beziehungsweise S_1 -Zustand in das Kation übergeht.

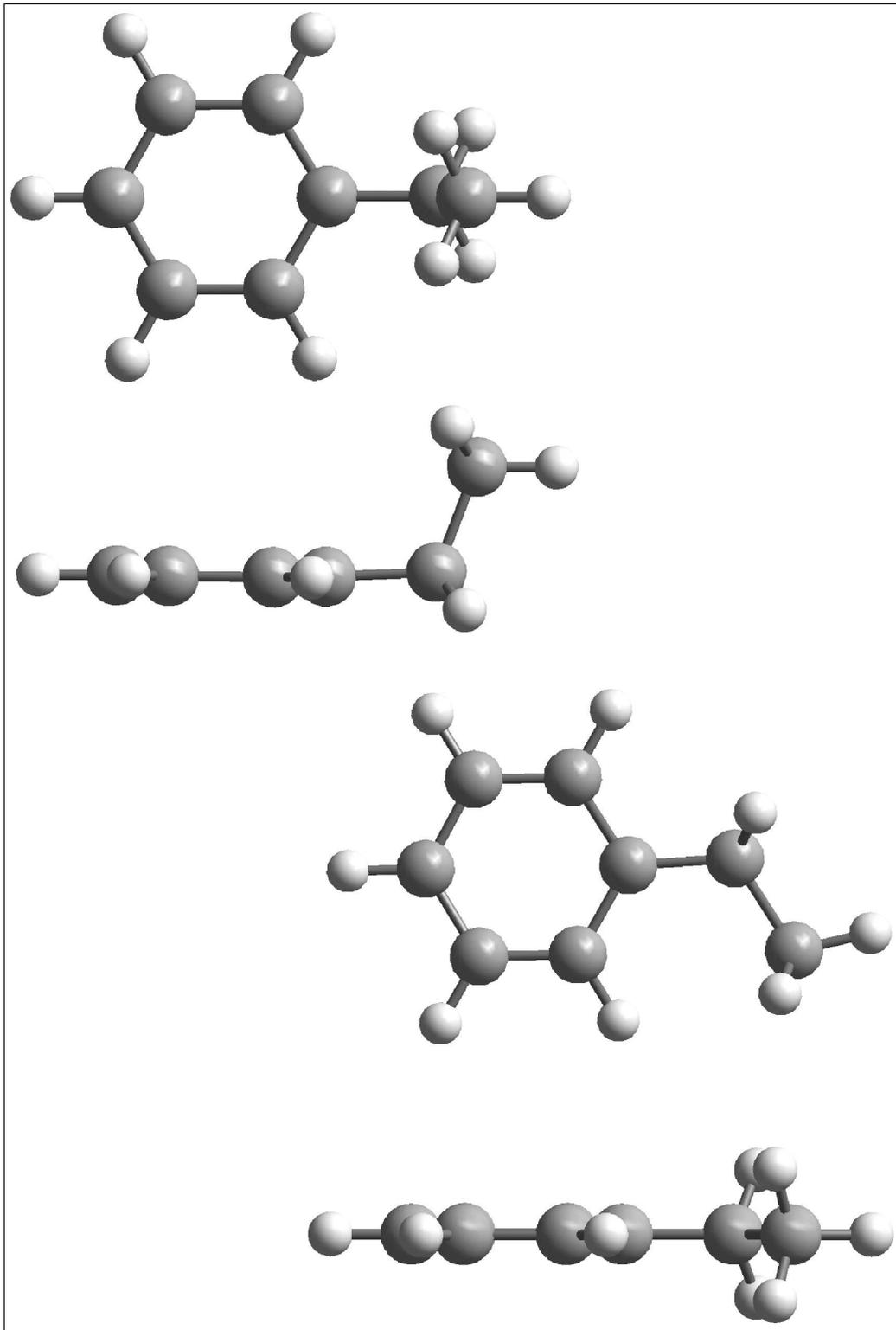


Abbildung 6.12: Berechnete Strukturen von Ethylbenzol im S_1 -Zustand (oben links) und als Kation (unten rechts).

Kapitel 7

Software

Ein weiterer Bestandteil dieser Arbeit ist das Entwickeln und Schreiben eines Programmes gewesen, das die Aufnahme der Spektren und ein Abspeichern der Daten erlaubt, so daß sie mit Standardsoftware weiterbearbeitet werden können. Für die Anwendung in der MATI-Spektroskopie sind dabei drei Probleme zu bewältigen: Zuerst muß das Programm die beiden Laser steuern können, mittels derer die Anregung der Moleküle erfolgt. Dann müssen die Daten des Datenaufzeichnungsgerätes, in diesem Falle ist das ein Oszilloskop, eingelesen werden. Da es sich bei den Daten um Massenpeaks handelt, muß das Programm fähig sein, aus einem bestimmten Bereich der Datenmenge ein Meßsignal zu formen. Die Laser sind mit einer Wiederholfrequenz von 10 Hz betrieben worden, so daß das Programm im optimalen Fall auch auf langsameren Rechnern mindestens diese Bildwiederholfrequenz schaffen sollte.

Um eine Anwendung zu schreiben, die die genannten Anforderungen erfüllt, wurde der C++Builder von Borland in der Version 4 benutzt. Ein Grund war in diesem Falle die Benutzung der Programmiersprache C++, da so zum einen auf bereits existierende Routinen zur Laser- und Oszilloskopansteuerung zurückgegriffen werden konnte. Zum anderen erlaubt C++ objektorientiertes Programmieren, so daß das Schreiben einer einfach wartbaren und mit geringem Aufwand erweiterbaren Anwendung möglich ist. Der C++Builder erlaubt es als C++-RAD-IDE, auch die GUI mit geringem Aufwand zu erstellen. Das ist in dem vorliegenden Problem sehr wichtig, da die Daten des Oszilloskops und die der Messungen graphisch dargestellt werden müssen.

Das Ansteuern des Oszilloskops erfolgt über die GPIB-Schnittstelle (IEEE 488.2-Standard) oder TCP/IP. Die Kommunikation mit den Lasern geschieht über die serielle und die GPIB-Schnittstelle. Die Routinen zum Benutzen der GPIB-Karte sind in Form einer DLL (GPIB-32.DLL) und zugehörigem Header- und Lib-File in der mit der Karte erhaltenen Software enthalten. Zum Datenaustausch über die serielle Schnittstelle wurden Routinen aus den LabWindows-DLLs von National Instruments benutzt. Das Programm wurde so geschrieben, daß alle LeCroy-Oszilloskope, die über GPIB oder auch TCP/IP gesteuert werden können und

den Standard-Befehlssatz von LeCroy unterstützen, benutzt werden können. Die Laser, die derzeit mit diesem Programm gesteuert werden können, sind der Lambda Physics FL3001/2 über GPIB, der SpectraPhysics MOPO 730 über GPIB, der Laser Analytical Systems (LAS) LAS205 über COM2 sowie der Lambda Physics ScanMate über COM1. Im Folgenden soll kurz auf die Struktur der Anwendung eingegangen werden sowie die GUI-Screens erklärt werden. Eine Beschreibung der wichtigsten Methoden der Klassen befindet sich im Anhang.

7.1 Kurzbeschreibung des Funktionsumfangs

Die hier geschriebene Anwendung zur Datenerfassung nennt sich CALLISTO und ist eine circa einen Megabyte große EXE-Datei. Zum Starten wird die GPIB-32.DLL von National Instruments sowie die CVIRT.DLL und die CVIRTE.DLL von National Instruments LabWindows im WINDOWS-SYSTEM-Verzeichnis benötigt. Zusätzlich benötigen die letzten beiden DLLs die Dateien CVIRT.RSC und CVIRT4.RSC, die sich im Verzeichnis „*Windows\System\cvirt\bin*“ befinden müssen. Das Programm ist lauffähig auf allen 32-bit-WINDOWS-Plattformen von Microsoft. Wenn man das Programm startet, so zeigt sich folgender Screen:

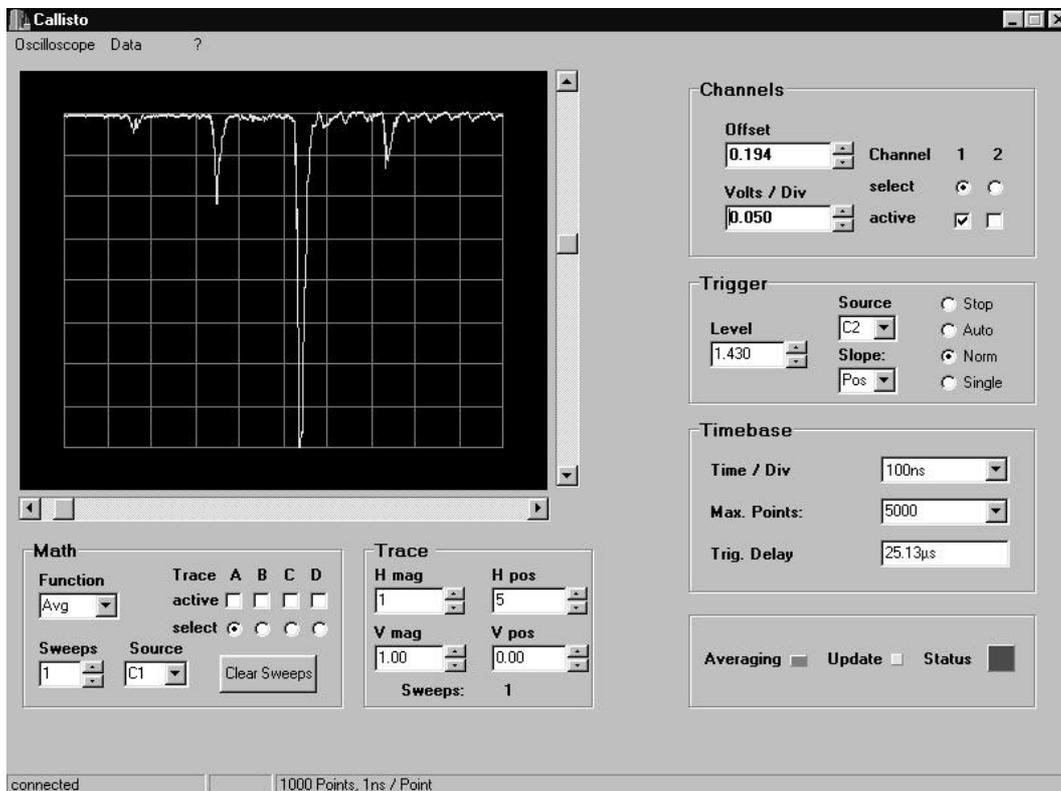


Abbildung 7.1: Startbildschirm des Datenerfassungsprogramms CALLISTO.

Die einzelnen Einstellungsmöglichkeiten entsprechen denen der herkömmlichen LeCroy-Oszilloskope. Bei den Traces und den Channels kann man sich über *active* die entsprechende Spur anzeigen lassen und ihre Eigenschaften verändern, wenn bei ihr der entsprechende Radiobutton *select* angewählt ist. Die unteren rechten Indikatoren leuchten in folgenden Fällen: *averaging* leuchtet grün, wenn eine mathematische Funktion Bilder im Oszilloskop aufaddiert und mittelt, *update* wechselt von gelb auf grau beziehungsweise von grau auf gelb, wenn ein neues Bild angezeigt wird und visualisiert so die Bildaktualisierungsrate, *status* leuchtet im Fehlerfall rot, sonst grün. Ist das Oszilloskop nicht mit dem Programm verbunden, so leuchtet *status* grau. Unter dem Menüpunkt *Oscilloscope* kann die Verbindung zum Oszilloskop aufgebaut (*connect*) beziehungsweise beendet (*disconnect*) werden. Beim Verbinden wird nach dem Typ der Verbindung und einer Adresse gefragt: Bei *TCP/IP* wird nach der IP des Oszilloskops gefragt, bei *GPIB* nach der GPIB-Adresse des Gerätes. Bei erfolgreicher Verbindung wird das Oszilloskop auf Auto-Trigger gestellt und als Trigger-Signaleingang der erste Kanal gewählt. Mit den Scrollbars neben beziehungsweise unter dem Oszilloskop-Screen kann das vertikale Offset des aktuellen Kanals beziehungsweise das Trigger-Delay eingestellt werden.

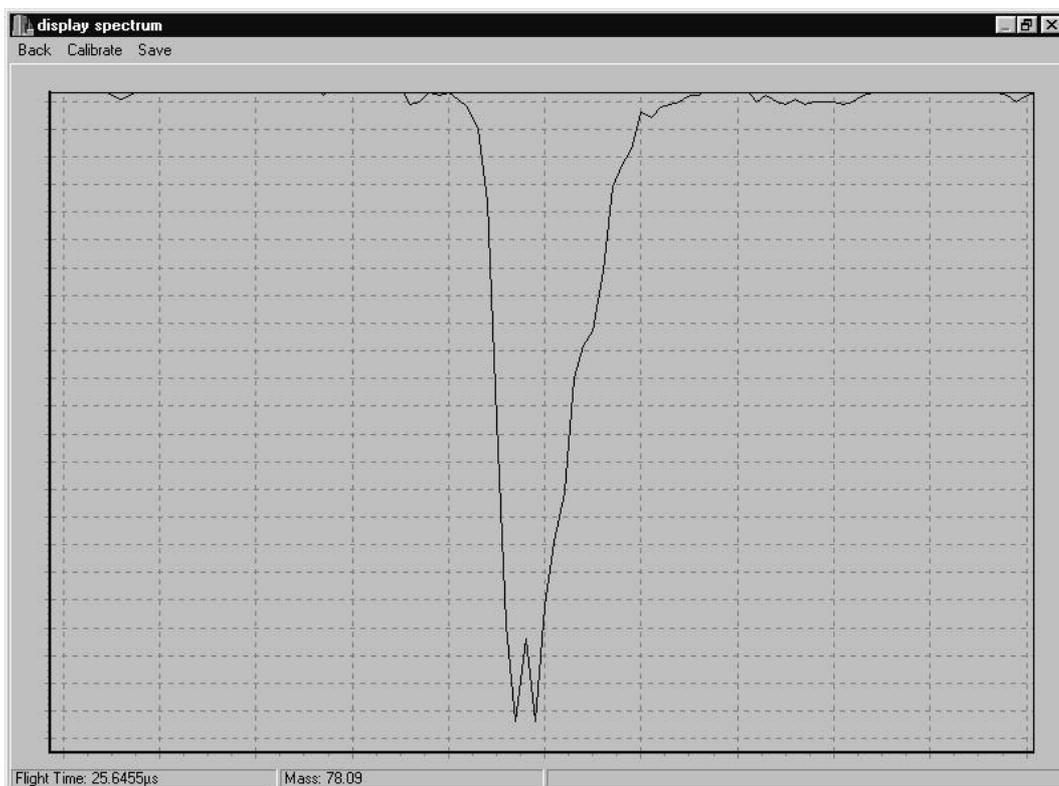


Abbildung 7.2: Bildschirm von CALLISTO zum Anzeigen von Massenspektren.

Unter dem Menüpunkt *Data* kann man entweder einen Screenshot des Oszilloskop-Screens mit allen in ihm angezeigten Spuren in einem X-Y-Graphen dar-

stellen lassen (Eintrag *get picture*), oder aber zu einem Screen wechseln, der die Aufnahme von Wellenlängenscans erlaubt (Eintrag *scan screen*). Mit *get picture* gelangt man zu dem in Abbildung 7.2 gezeigten Screen. Diese Anzeige ist für die Darstellung von Massenspektren konzipiert worden. Daher besteht die Möglichkeit, mit Hilfe der Maus Bildausschnitte zu vergrößern beziehungsweise das dargestellte Bild zu verschieben. Zum Vergrößern muß um den entsprechenden Bildausschnitt bei gedrückter linker Maustaste ein Rahmen gezogen werden, und zwar von der linken oberen Ecke des Ausschnittes zur rechten unteren Ecke. Wird die Maustaste losgelassen, so wird nur der gewählte Ausschnitt in dem Fenster angezeigt. Um wieder das gesamte Bild anzeigen zu lassen, muß man bei gedrückter linker Maustaste einen beliebig großen Rahmen von unten rechts nach oben links ziehen. Mit Loslassen der Maustaste wird das gesamte Bild wieder dargestellt. Um das gerade dargestellte Bild zu verschieben, muß die rechte Maustaste gedrückt werden. Während die Taste gedrückt ist, kann man den Bildausschnitt durch entsprechende Mausbewegungen in die gewünschte Richtung verschieben. So kann man bei einem vergrößerten Bildausschnitt auf einfache Weise Bereiche neben dem Bildausschnitt betrachten. Die horizontale Mauszeigerposition im Bild wird in die Zeit umgerechnet, die dieser Position im Oszilloskop-Bild entspricht, und unten in der Statusleiste neben dem Wort *Flight Time* angezeigt. Auf diese Art und Weise kann die Flugzeit von gewissen Peaks sehr einfach mit Hilfe des Mauszeigers ermittelt werden. Sollte eine Kalibrierung bereits stattgefunden haben (Menüeintrag *Calibrate*), so wird in der Statusleiste neben der Flugzeit die entsprechende Massenzahl neben dem Wort *Mass* angezeigt. Die Umrechnung wird nach der Formel $t_{flug} = a \cdot \sqrt{m} + b$ durchgeführt, wobei die Parameter a und b aus einer Datei namens *calparam.cal* gelesen werden, die sich im selben Verzeichnis wie CALLISTO befinden muß. Sollten diese Parameter nicht aus der Datei gewonnen werden können, so wird a auf eins und b auf null gesetzt.

Die Menüeinträge haben folgende Bedeutung: Mit *Back* gelangt man zurück zum Startbildschirm und mit *Calibrate* gelangt man zum Kalibrierbildschirm. Durch Anwählen von *Save* wird man durch einen von anderen Windows-Anwendungen bekannten Datei-Speichern-Dialog zur Eingabe eines Dateinamens aufgefordert, unter dem das Bild abgespeichert wird. Die Daten werden dabei in Spalten abgespeichert, wobei die erste Spalte die Flugzeit enthält und alle weiteren Spalten (Spaltentrennzeichen ist das Tab-Zeichen) die zu der Flugzeit gehörenden Werte der einzelnen Spuren. Diese Werte sind Ein-Byte-Werte und bewegen sich somit zwischen null und 255. Durch Verwenden eines Textformates ist es problemlos möglich, die Daten mit entsprechenden Programmen weiterzubearbeiten.

Der zuvor bereits erwähnte Kalibrierbildschirm dient dazu, die Kalibrierparameter zur Umrechnung von Flugzeiten in Massenzahlen zu bestimmen. Daher wird in einem Graphen das selbe Bild wie in dem vorigen Screen angezeigt. Auch hier sind die gleichen Möglichkeiten zur Ausschnittsvergrößerung und Bildverschiebung vorhanden. Sie ermöglichen das genaue Positionieren eines Massenpeaks,

der zur Kalibrierung herangezogen werden soll. Wenn dieser entsprechend günstig im Graphen dargestellt wird, so kann man mit dem Mauszeiger auf dessen Spitze zeigen und bekommt die zugehörige Flugzeit neben dem Wort *Flight Time* über dem Graphen angezeigt. Durch einen Doppelklick mit der linken Maustaste wird in einer Dialogbox nach der zugehörigen Masse gefragt. Nachdem diese eingegeben wurde, wird die Flugzeit zusammen mit der eingegebenen Masse in dem Memo-Feld in der oberen Bildschirmmitte angezeigt. Dieses kann man für bis zu 20 Werte wiederholen. Durch einen Druck auf den Knopf mit dem Text *Cancel* kann die Eingabe jederzeit abgebrochen und zum vorigen Bildschirm zurückgekehrt werden. Wenn man auf den Knopf *Calculate* drückt, werden aus den eingegebenen Wertepaaren durch lineare Regression die für die Flugzeitumrechnung nötigen Parameter berechnet. Diese Parameter werden in dem Memo-Feld zusammen mit dem ebenfalls berechneten Korrelationskoeffizienten angezeigt. Die zuvor eingegebenen Werte sind in dem Feld immer noch vorhanden und können durch Hochscrollen wieder sichtbar gemacht werden. Der Graph zeigt die berechnete Regressionsgerade sowie die eingegebenen Punkte an, so daß man eine visuelle Darstellung über die Güte der Regressionsgerade erhält.



Abbildung 7.3: Kalibrierbildschirm zur Ermittlung der Parameter, die zur Umrechnung von Flugzeiten in Massenzahlen benötigt werden.

Mittels Anklicken des Buttons mit dem Text *Ok* werden die Parameter in einer Datei mit dem Namen *calparam.cal* abgespeichert. Dabei wird zuerst der Para-

meter a (der Steigungsfaktor) abgespeichert und in der nächsten Zeile der Wert b (der Y-Achsenabschnitt). In dieser Form erwartet der vorige Bildschirm zum Anzeigen des Massenspektrums die Umrechnungsparameter, damit in der Statusleiste die richtige Masse angezeigt werden kann. Zu diesem Screen wird nach dem Abspeichern zurückgekehrt.

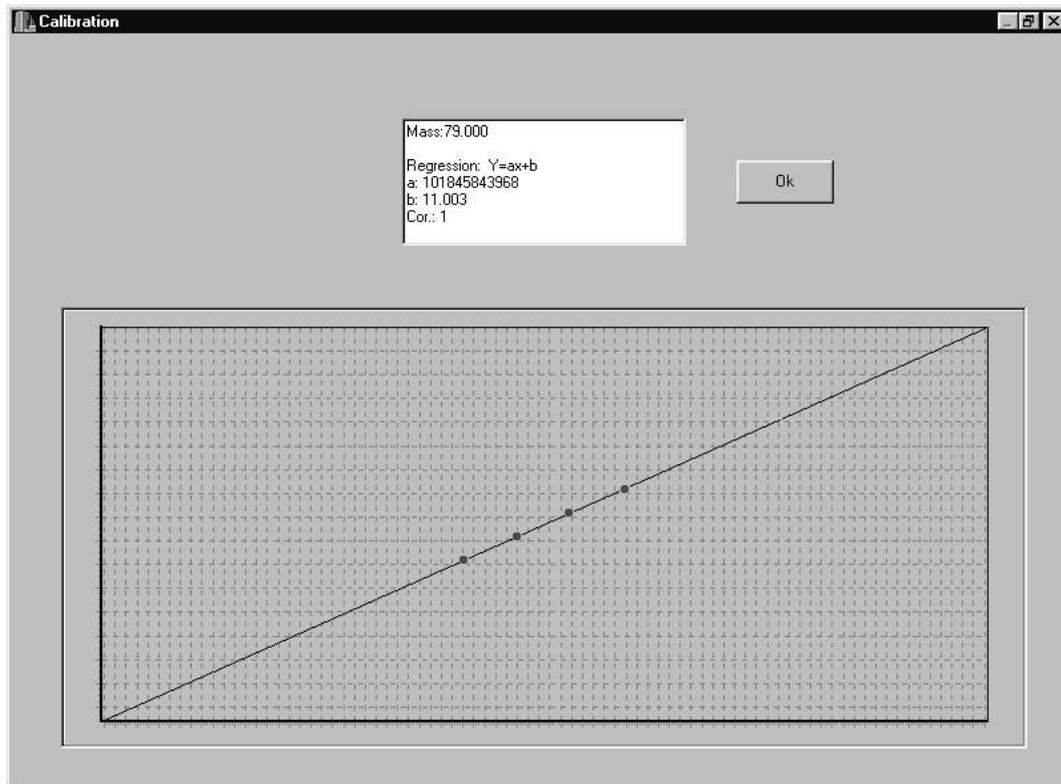


Abbildung 7.4: Darstellung der Regressionsgerade zusammen mit den eingegebenen Kalibrierpunkten.

Zu den in den Abbildungen 7.3 und 7.4 dargestellten Bildschirmen gelangt man, wenn man im Startbildschirm von CALLISTO (Abbildung 7.1) unter dem Menüpunkt *Data* den Eintrag *get picture* anwählt. Wählt man den zweiten Eintrag, *scan screen*, an, so sieht man den Screen, der die Aufnahme von Wellenlängenscans für bis zu vier Massensignale erlaubt. Im unteren Bildschirmbereich ist wieder ein Graph dargestellt, in dem wie im Oszilloskop-Bildschirm die aktuellen Daten dargestellt werden. Die Bildwiederholfrequenz kann hier deutlich geringer sein, da die Anzeige des Graphen nicht auf Geschwindigkeit optimiert ist. Im oberen Bildschirmbereich sind die Wellenlängen der vier Laser, die mit diesem Programm gesteuert werden können, angezeigt, sofern sie mit dem Programm verbunden sind. In der Mitte des Bildschirms sind Informationen zu den gesetzten Meßfenstern dargestellt. Jedesmal, wenn man zu diesem Screen gelangt, ist die Datenübertragung zwischen Oszilloskop und Programm gestoppt. Um sie zu

starten, muß der Knopf in der Mitte links mit dem unterstrichenen Text *start* gedrückt werden. Daraufhin erscheint im Graphen die aktuelle Spur angezeigt und der Knopf ändert seine Aufschrift zu *pause*. Soll die Übertragung zeitweilig gestoppt werden, um zum Beispiel an einem Oszilloskop mit Bedienelementen (also Oszilloskope, die nicht vom Typ LSA1000 beziehungsweise baugleichen Typen sind) neue Einstellungen vorzunehmen, so drückt man auf diesen Knopf. Er ändert daraufhin seinen Text zu *continue*, und ein weiterer Druck setzt die Übertragung fort.

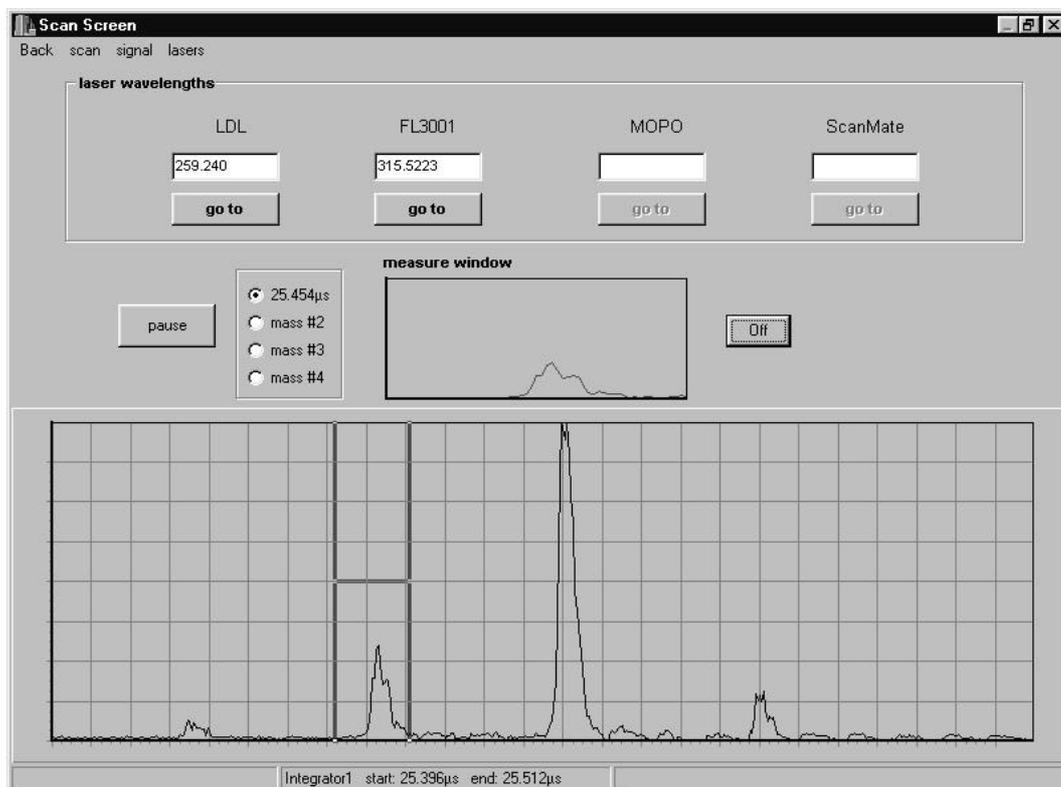


Abbildung 7.5: Screen zur Durchführung von Wellenlängenscans mit bis zu vier Massen.

Dieser Screen dient der Aufnahme von Spektren, bei denen die Wellenlänge eines Lasers durchgestimmt wird und die Veränderung von bis zu vier Massensignalen aufgezeichnet wird. Dazu verbindet man das Programm mit den in Frage kommenden Lasern. Unter dem Menüpunkt *Laser* wählt man den entsprechenden Laser aus, und klickt *connect* an. Sollte die Verbindung erfolgreich sein, wird in dem zum Laser gehörenden Edit-Feld die aktuelle Wellenlänge des Lasers angezeigt. Außer bei dem MOPO wird nicht die Wellenlänge angezeigt, die am Gitter eingestellt ist, sondern die, die aus der Frequenzverdopplereinheit kommt (also die Hälfte der Wellenlänge, die am Gitter eingestellt ist). Wenn man in das Edit-Feld eines Lasers eine neue Wellenlänge eingibt und die Return-Taste drückt, so fährt

der Laser zu dieser Wellenlänge. Um einen eventuellen Mechanik-Fehler auszugleichen, wird immer zuerst ein Wert kurz unter dem eingegebenen angefahren und dann erst der eingegebene selbst. Anstatt die Return-Taste zu drücken, kann man auch den unter dem jeweiligen Edit-Feld liegenden Knopf mit dem Text *go to* anklicken. In beiden Fällen verändert er seinen Text zu *moving*, so lange der Laser zur neuen Position fährt, und ändert seinen Text erneut zu *go to*, wenn diese Position erreicht wurde. Wird die Verbindung zu einem Laser unterbrochen, indem unter dem Menüpunkt *Laser* bei dem entsprechenden Laser auf *disconnect* geklickt wird, so färbt sich der Hintergrund des entsprechenden Edit-Feldes grau. Die zuletzt angezeigte Position bleibt aber sichtbar.

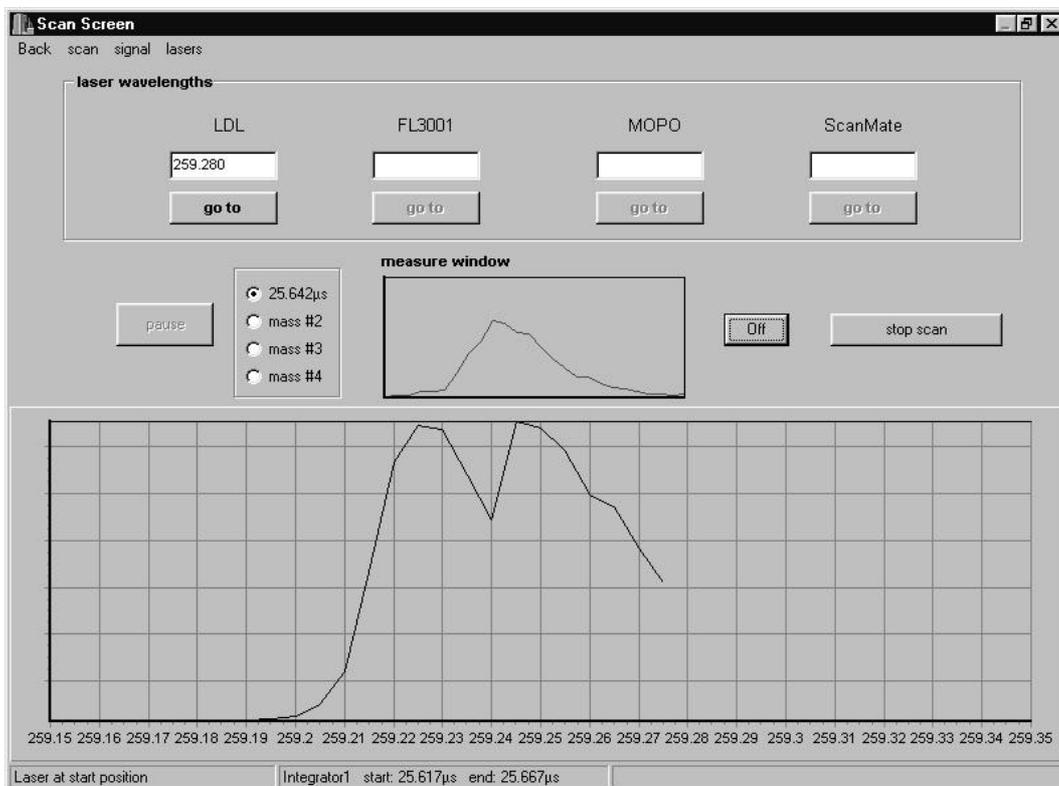


Abbildung 7.6: Darstellung der Anzeige während eines Scans.

Um ein Meßfenster um ein bestimmtes Massesignal zu setzen, kann in dem Graphen auf der linken Seite des entsprechenden Signals die linke Maustaste gedrückt werden. Daraufhin erscheint an der aktuellen Mausposition eine senkrechte blaue Linie. Sie markiert die linke Seite des Meßfensters. Wenn die Maustaste gedrückt bleibt und die Maus nach rechts bewegt wird, so wird eine zweite senkrechte blaue Linie jeweils an der aktuellen Mausposition eingezeichnet. Diese ist mit der ersten durch eine waagerechte Linie in der Mitte des Graphen verbunden. Auf diese Weise kann man optisch nachverfolgen, wie gut das Meßfenster das Signal einschließt. Wenn die Maustaste losgelassen wird, verschwinden die

blauen Linien, und der Mittelwert aus Start- und Endzeit des Meßfensters wird an der entsprechenden Masse in der Radiogroup-Box mit den Einträgen *mass* angezeigt. In dem kleinen Graphen daneben mit dem Titel *measure window* wird das Signal innerhalb des Meßfensters angezeigt. Damit sieht man, ob das Meßfenster richtig gesetzt wurde. Rechts neben diesem kleinen Graphen befindet sich ein Knopf, mit dem man diese Anzeige an- und ausschalten kann. Um ein Meßfenster für eine andere Masse zu setzen, wählt man in der Radiogroup-Box eine andere Masse, und setzt das Fenster wie zuvor beschrieben. In dem kleinen Graphen wird immer das Signal der in der Radiogroup-Box angewählten Masse angezeigt. Zusätzlich werden unten in der Statusleiste die Start- und Endzeit des Meßfensters der ausgewählten Masse angezeigt. Die Signale der einzelnen Massen müssen sich nicht auf dem selben, im Graphen angezeigten Abschnitt befinden. Man kann das Oszilloskop immer so einstellen, daß nur das gerade interessante Massensignal dargestellt wird (indem zum Beispiel die Datenübermittlung unterbrochen wird und am Oszilloskop selbst entsprechende Werte eingestellt werden, oder, indem auf den Startbildschirm durch *back* in der Menüleiste zurückgewechselt wird und dort die Einstellungen vorgenommen werden). Wenn man dann ein Meßfenster setzt, so merkt sich das Programm die Startflugzeit und die Endflugzeit. Beim Scan wird das Oszilloskop auf einen Zeitbereich eingestellt, der groß genug ist, um alle Meßfenster darzustellen, und die Daten aus den entsprechenden Flugzeitbereichen gewonnen.

Mit dem Menüpunkt *signal* kann das Signal ausgewählt werden, daß im Graphen dargestellt werden soll. Sinnvollerweise wird hier immer der Kanal angewählt, der das Signal vom Detektor empfängt. Zusätzlich kann hier der Punkt *invert signal* angewählt werden, der dafür sorgt, daß das ausgewählte Signal vertikal gespiegelt dargestellt wird.

Wenn mindestens ein Meßfenster gesetzt worden ist, und wenn mindestens ein Laser mit dem Programm verbunden ist, so kann man unter dem Menüpunkt *scan* den Eintrag *scan parameters* anwählen. Daraufhin erscheint ein kleiner Screen, bei dem man die Startwellenlänge, die Endwellenlänge, die Schrittweite und die Anzahl von aufzuaddierenden Bildern eingeben kann. Die Startwellenlänge muß kleiner sein als die Endwellenlänge. Alle Laser, die zu diesem Zeitpunkt mit dem Programm verbunden sind, werden in einer Auswahl angeboten. Auch wenn das Programm vier Laser ansteuern kann, so wird bei einem Scan nur ein Laser durchgestimmt. Dieser muß in der Auswahlliste angeklickt werden. Mit einem Druck auf den Knopf mit dem Text *start scan* wird der Scan gestartet, mit einem Druck auf *Cancel* wird zum vorigen Bildschirm zurückgekehrt. Wird der Scan gestartet, so wird zum Scanscreen zurückgekehrt, wobei sich die Anzeige im X-Y-Graphen ändert. Sie wird den Scan anzeigen, daher ändert sich die X-Achsenbeschriftung, die jetzt den eingegebenen Wellenlängenbereich darstellt. Der ausgewählte Laser wird zur Startposition gefahren und der Scanbereich mit der eingestellten Schrittweite durchfahren. Bei jedem Schritt werden für jedes Meßfenster die von ihm eingeschlossenen Werte aufaddiert. Das wird für die ein-

gestellte Anzahl von Bildern gemacht, wobei die neuen Werte jedesmal zu den alten hinzuaddiert werden. Ein Meßfenster von zehn Punkten Breite beispielsweise führt bei zehn aufzuaddierenden Bildern zu einer Summe von hundert Werten. Diese Gesamtsumme ist der Meßwert bei der jeweiligen Wellenlänge, welcher an der entsprechenden Stelle im Graphen eingetragen wird. Wenn der eingestellte Wellenlängenbereich durchfahren wurde, wird in einem Datei-Speichern-Dialog nach einem Dateinamen für die Daten gefragt und die Daten unter diesem Namen im Textformat abgespeichert. Das erfolgt in Spalten. Die erste Spalte trägt die Überschrift *Lambda* und enthält die entsprechenden Wellenlängenwerte. Mit dem Tab-Zeichen getrennt folgt für jedes Meßfenster eine weitere Spalte, die die Meßwerte bei der zugehörigen Wellenlänge enthält. In der letzten Spalte werden die mittleren Flugzeiten beziehungsweise Massen der einzelnen Meßfenster angegeben. Nach dem Speichern informiert eine Message-Box über das Ende des Scans, und anschließend wird auf die normale Anzeige umgeschaltet, so daß in dem Graphen wieder das Oszilloskop-Bild angezeigt wird. Während des Scans kann im *Measure Window* das Signal des in der Radiogroup-Box angewählten Meßfensters betrachtet werden. So kann man kontrollieren, ob die Meßfenster noch immer das Signal umschließen oder nicht. Die zu den Meßfenstern gehörenden Zeiten werden auch nach dem Scan beibehalten, so daß ein weiterer Scan mit diesen Fenstern durchgeführt werden kann (oder auch mit anderen Zeitfenstern). Um die Zeiten aller Fenster zu löschen, kann man unter *Scan* auf *Clear Masses* klicken.

7.2 Details zur Umsetzung

In diesem Abschnitt werden die einzelnen Segmente des Programms im Hinblick auf ihre Realisierung näher erläutert. Zusätzlich zeigen UML-Diagramme die Abhängigkeiten der hier verwendeten Objekte voneinander.

Wenn man mit dem C++Builder GUI-Bildschirme generiert, dann werden dabei Klassen vom Typ *TForm* angelegt. In den folgenden Diagrammen stehen daher entsprechende Klassen immer mit der Darstellung eines der im vorigen Abschnitt beschriebenen Bildschirms in Verbindung. Der Start-Bildschirm von CALLISTO, der im wesentlichen ein Oszilloskop darstellt, wird durch die Klasse *TfrmOssi* repräsentiert. Ihre Verknüpfung mit den anderen Klassen wird in Abbildung 7.7 gezeigt. Diese Klasse stellt die Daten von dem mit dem Programm verbundenen Oszilloskop dar. Die Klassen *TfrmScanScreen* und *TfrmDisplaySpectrum* werden an späterer Stelle erläutert. Die Klasse *TfrmInfo* zeigt Informationen über den Autor des Programms. Das graphische Darstellen von den Oszilloskop-Daten erfolgt über zwei Klassen: *TOssiScreen* und *TLISA1000*. Dabei regelt die zuletzt genannte Klasse die Kommunikation und den Datentransfer zwischen Programm und Oszilloskop. Ihren Namen hat sie von dem LeCroy-Oszilloskop des Typs LSA1000, für den das Programm ursprünglich geschrieben

wurde. Der Datentransfer erfolgt über TCP/IP, wobei vor den eigentlichen Daten ein für dieses Gerät typischer Header gesendet werden muß. Der Header ist in dem Struct mit entsprechendem Namen beschrieben. Die Datenübermittlung ist hier von der Datendarstellung getrennt worden, um eine größere Flexibilität zu erreichen. Die Klasse, die letztendlich eine graphische Repräsentation der empfangenen Werte liefert, nennt sich *TOssiScreen*. Ihr wird eine Klasse vom Typ *TLISA1000* übergeben, und über den Aufruf einer entsprechenden Methode der übergebenen Klasse erhält sie die darzustellenden Daten.

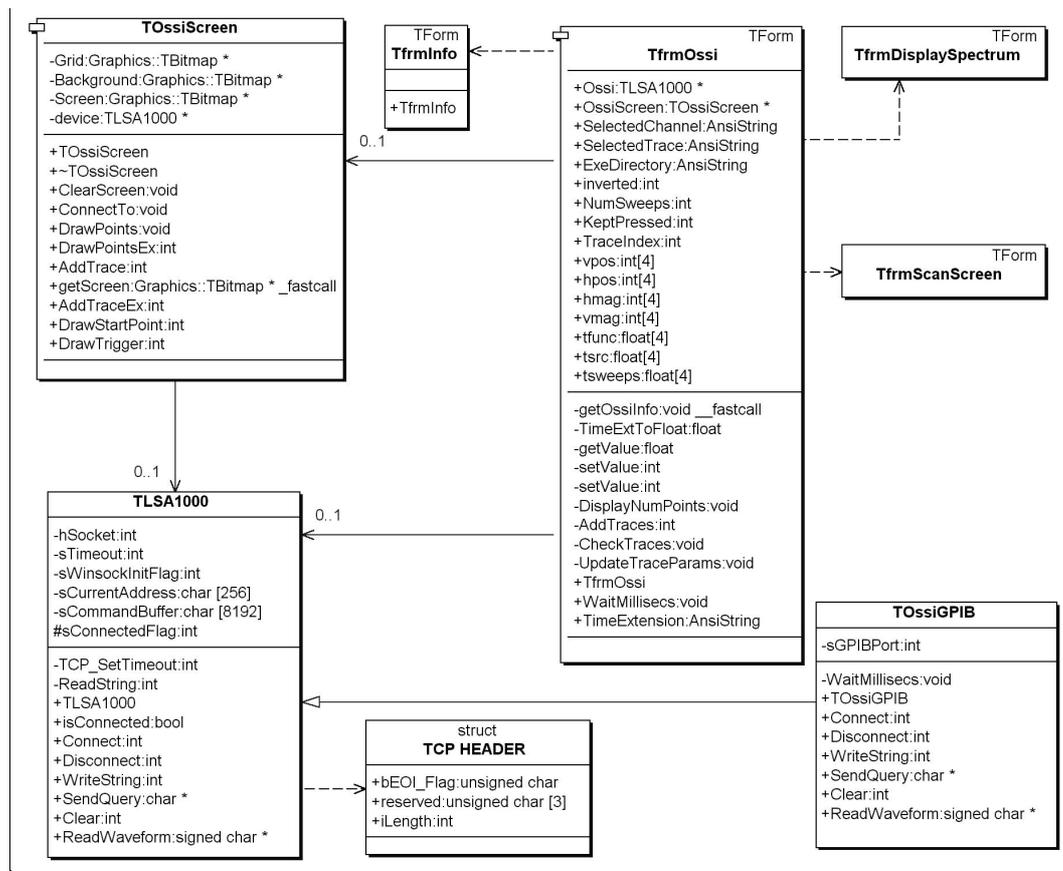


Abbildung 7.7: UML-Diagramm der Hauptklasse von CALLISTO.

Um die erforderliche Bildwiederholungsgeschwindigkeit (mindesten 10 Hz) auch auf langsameren Computern zu erreichen, wird die Abbildung der Daten über die Benutzung von Off-Screen-Bitmaps erzeugt. Für jedes neue Bild wird zuerst ein schwarzes Hintergrund-Bitmap erzeugt. Auf dieses werden dann die aktiven Spuren gemalt. Sollte die Anzahl der Datenpunkte die der Bildpunkte übersteigen, so wird die Menge der Datenpunkte in Intervalle unterteilt und der Maximal- und der Minimalwert von jedem Intervall mit einer senkrechten Linie verbunden an der entsprechenden Position auf das Bitmap gemalt. Die bei der Skalierung auftauchenden Rundungsfehler werden ausgeglichen, so daß eine Abweichung von

höchstens einem Pixel entsteht. Auf das so entstandene Bitmap wird ein weiteres Bitmap kopiert, welches die Gitternetzlinien darstellt. Das Kopieren findet im XOR-Modus statt, so daß die Spuren unter dem Gitter sichtbar bleiben. Das gesamte Bitmap wird von einer Methode von *TOssiScreen* zurückgeliefert und kann so von *TfrmOssi* dargestellt werden. Über diese Technik ist eine Bildwiederholfrequenz von circa 25 Hz auf einem Pentium-II-Rechner mit 200 MHz erreicht worden.

Die Klasse *TOssiScreen* kann nicht nur Daten des LSA1000 darstellen, sondern auch die von jedem anderen Oszilloskop. Es muß dazu nur eine Klasse geschrieben werden, die sich von *TLA1000* ableitet und die entsprechenden Methoden überschreibt (Details befinden sich im Anhang). Um auch LeCroy-Oszilloskope über den GPIB-Bus ansteuern zu können, ist daher eine entsprechende Klasse hinzugefügt worden (*TOssiGPIB*), in der eben dieses getan wurde. Somit erlaubt die Trennung von Datentransfer und -darstellung eine sehr einfache Anpassung des Programms an andere Oszilloskope. Die Hauptklasse *TfrmOssi* enthält noch eine direkte Assoziation mit der Klasse *TLA1000* (beziehungsweise einer von ihr abgeleiteten Klasse), damit sie die Parameter des Oszilloskops lesen und anzeigen beziehungsweise setzen kann.

Eine weitere Klasse, wo eine ähnliche Flexibilität sinnvoll ist, ist die des Scan-Screens: *TfrmScanScreen*. Sie hat die Aufgabe, das Oszilloskop auszulesen, die Laser anzusteuern und die Daten des Oszilloskops beziehungsweise des Scan darzustellen. Das Auslesen des Oszilloskops erfolgt über die Benutzung der Methoden von *TfrmOssi* (dieses ist im Klassendiagramm nicht dargestellt). Das Ansteuern der Laser erfolgt über den Aufruf von Methoden einer speziellen Klasse. In Abbildung 7.8 wird das Klassendiagramm des Scan-Screens gezeigt. Um auch die Ansteuerung der Laser so zu gestalten, daß eine zukünftige Anpassung an andere Typen möglichst einfach ist, erfolgt der Zugriff auf die Laser über eine Basis-Klasse, die die entsprechenden Methoden als rein virtuelle Methoden enthält. Die Klassen, die die Laseransteuerung regeln, müssen sich daher von dieser Klasse ableiten und diese Funktionen überschreiben. Für vier Lasertypen ist das in dieser Arbeit bereits geschehen. Die jeweilige Ansteuerung befindet sich in den Klassen TFL3001 (für den Lambda Physics FL 3001/2), TLAS205 (für den LAS 205), TScanMate (für den Lambda Physics ScanMate I) und TMOPO (für den Spectra Physics MOPO). Die Mechanismen zur Ansteuerung der entsprechenden Schnittstellen sind hier nicht abstrahiert worden, da die Laser sich in der Regel nicht hundertprozentig regulär verhalten, sondern unter Umständen Kommandos nicht verstehen oder Antworten nicht in der Form zurückliefern, wie es laut Herstellerangaben erfolgen sollte. Daher müssen die Methoden selbst die Schnittstellen über geeignete Funktionen benutzen und auch Fehler abfangen können. Eine Erweiterung von CALLISTO in der Art, daß es auch andere Laser ansteuern kann, ist dadurch sehr einfach, da erneut die Darstellung beziehungsweise Erfassung der Laserdaten, was in diesem Falle nur die Wellenlänge des Lasers ist, von

der Steuerung des Gerätes getrennt wurde. Die Abstraktion der Steuerung in eine Basisklasse bietet hier den Vorteil eines einfach lesbaren Programmcodes. Details zu den abstrakten Methoden der *TLaser*-Klasse befinden sich ebenfalls im Anhang. Um die Daten der Meßfenster, die um die zu untersuchenden Massensignale gelegt werden, zu speichern, sind die beiden Structs *TMeasureWindowTimes* und *TMeasureWindowPoints* geschrieben worden. Der erste enthält die minimale und die maximale Flugzeit, die das Meßfenster begrenzen, der zweite die entsprechenden Informationen in Datenpunkten.

Für einen Scan werden auch die Werte für die Anfangswellenlänge, Endwellenlänge, Schrittweite und Anzahl von Mittelungen benötigt. Diese können in einer kleinen Maske eingegeben werden, die durch die Klasse *TfrmScanParams* dargestellt wird.

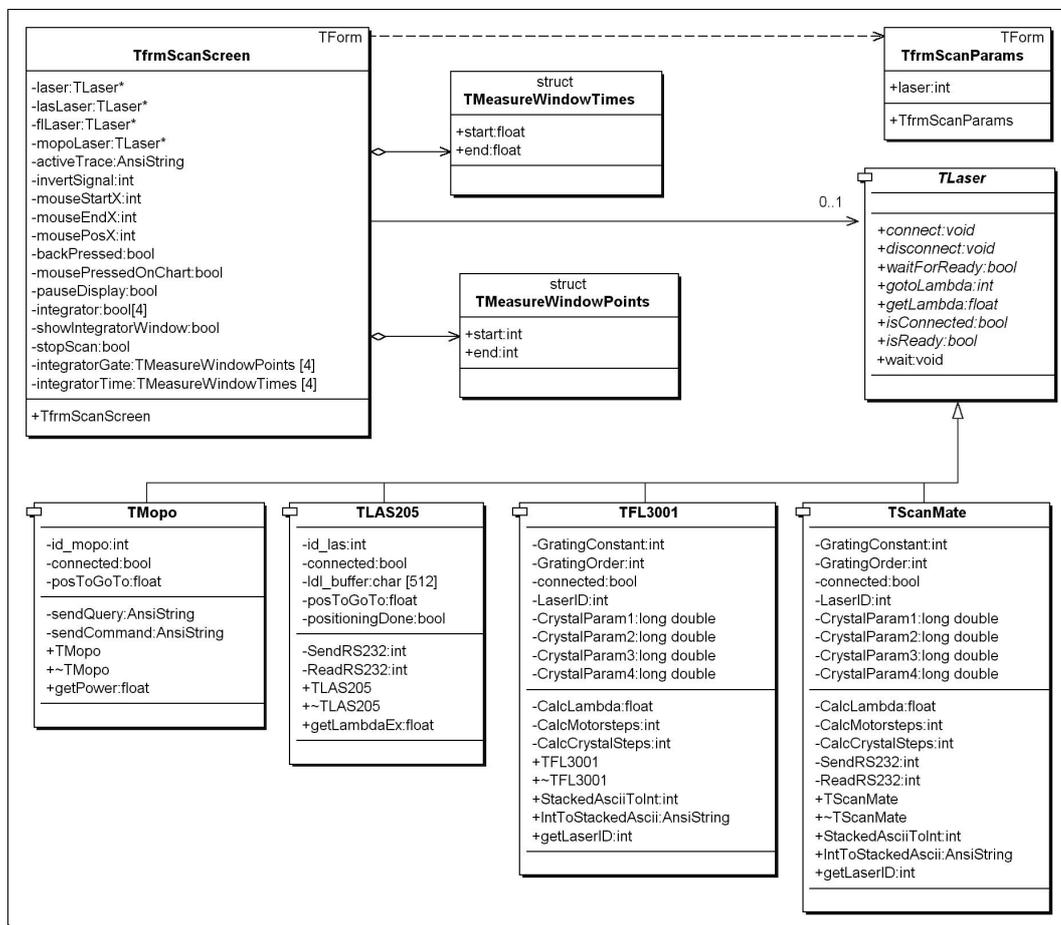


Abbildung 7.8: UML-Diagramm des Scanbildschirms zur Aufnahme von Wellenlängenscans.

Die letzten beiden Klassen sind die Screens zum Darstellen des Massenspektrums und der Durchführung der Massenkali­brierung. In diesen beiden Klassen erfolgt wieder das Auslesen des Oszilloskops über Benutzung der Methoden von *TfrmOs-*

si. Ansonsten erfolgt hier nur das Anzeigen der Daten in einem X-Y-Graphen, wozu aber keine weiteren selbstgeschriebenen Klassen verwendet werden. Die wesentliche Aufgabe, die hier erfüllt wird, ist das Übergeben der darzustellenden Werte sowie die Umrechnung von Flugzeiten in Massenzahlen mittels der Kalibrierparameter, die über den Kalibrierscreen (Klasse *TfrmEichen*) ermittelt werden.

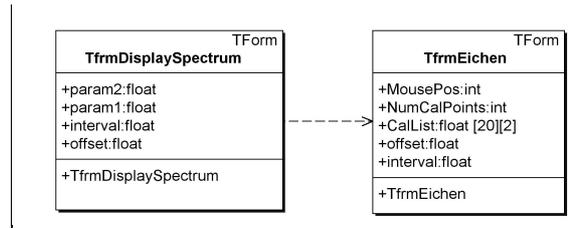


Abbildung 7.9: UML-Diagramm des Bildschirms zur Darstellung von Massenspektren und des Kalibrierbildschirms.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit ist ein Spektrometer zur Durchführung von MATI-Experimenten aufgebaut worden. Dazu wurde ein herkömmliches Reflectron-Time-of-Flight-Massenspektrometer verwendet. Mit dessen ursprünglicher Ionenquelle konnten aber keine MATI-Signale erhalten werden. Daher ist sie durch eine Anordnung ersetzt worden, die die Aufnahme von MATI-Spektren mit diesem Gerät erlaubt. Die Spannungszuführung des Massenspektrometers ist derart erweitert worden, daß in der Ionenquelle die für die MATI-Spektroskopie typischen Felder erzeugt werden können. Die Anregung findet hier im feldfreien Raum (delayed-field-excitation) statt, das Bremsfeld wird 200 ns nach der Laseranregung angelegt. Der Aufbau erlaubt die Aufnahme von MATI-Spektren mit einer spektralen Signalbreite (FWHM) von 7 cm^{-1} . Dieses ist ein sehr guter Wert, wenn man ihn mit der Standard-MATI-Auflösung von 10 cm^{-1} vergleicht, die normalerweise mit einem Aufbau erreicht wird, dem der hier verwendete entspricht. Mit dieser Auflösung ist die vibrationsaufgelöste Spektroskopie von Zuständen molekularer Ionen möglich.

Desweiteren sind MATI-Spektren der Alkyl-Benzole Toluol, p-Xylol und Ethylbenzol über den $S_10_0^0$ -Übergang aufgenommen worden. Die Ionisationsenergie dieser drei Substanzen konnte mit einem Gesamtfehler von 5 cm^{-1} bestimmt werden. Die in dieser Arbeit ermittelten Werte lauten $71198 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ für Toluol, $68204 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ für p-Xylol und $70752 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ für Ethylbenzol. Diese Werte stimmen sehr gut mit zuvor publizierten Ionisationsenergien dieser Benzolderivate überein.

Von den genannten Substanzen sind ebenfalls MATI-Spektren über verschiedene andere Zwischenzustände aufgenommen worden, die bisher noch nicht zur Aufnahme von MATI-Spektren benutzt wurden. Das ist dadurch möglich geworden, daß im Rahmen dieser Arbeit zum ersten mal festgestellt worden ist, daß das an sich relativ schwache MATI-Signal durch Erhöhung der Pump-Laserleistung intensiviert werden kann. Dabei ist kein Einfluß auf die spektrale Auflösung festgestellt worden. Aufgrund der beschriebenen Signalverstärkung, die bis zu einem

Faktor 50 betrug (p-Xylol), gelang es, Vibrationen als Zwischenzustand zu benutzen, die sehr hohe Anregungsenergien besitzen (800 cm^{-1} beispielsweise bei p-Xylol). Dadurch wurden einige bisher noch nicht publizierte Vibrationen für die drei Moleküle in sehr hohen Rydbergzuständen gemessen. Für Ethylbenzol ergaben sich an Hand der hier aufgenommenen Spektren weitere Hinweise darauf, daß das Molekül sich beim Übergang vom elektronischen Grundzustand beziehungsweise S_1 -Zustand zum Kation von einer orthogonalen Geometrie in eine planare umlagert. Diese Vermutung wurde von im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten quantenchemischen Rechnungen unterstützt.

Mit dem hier entwickelten Aufbau ist es somit möglich, die MATI-Spektroskopie auch in den Bereichen einzusetzen, in denen bisher nur schwache beziehungsweise auch gar keine MATI-Spektren erhalten wurden. Die Abhängigkeit des MATI-Signals von der Pumplaserleistung und der Einfluß auf die spektrale Auflösung sind quantitativ untersucht worden.

Im Rahmen dieser Arbeit ist desweiteren ein Programm namens CALLISTO geschrieben worden, daß die Steuerung von Oszilloskopen und Farbstofflasern per PC erlaubt. Mit ihm sind die gesamten Scans durchgeführt worden. Da es in der Lage ist, verschiedene Oszilloskope und vier verschiedene Farbstofflaser anzusteuern, wird es derzeit bei fast allen Experimenten der Arbeitsgruppe eingesetzt.

Der nächste Schritt, der nun zu untersuchen wäre, ist die Auswirkung der hier beschriebenen Intensitätserhöhung auf die rotationsaufgelöste MATI-Spektroskopie. Indem durch einen Funktionsgenerator eine kleine Stufe in den Abzugspuls geschaltet wird, kann die Auflösung weiter erhöht werden. Diese Stufe ionisiert nur einen kleinen Bereich des ZEKE-Bandes, so daß die spektrale Breite dieses Signals deutlich reduziert ist. Da aber nicht mehr das ganze ZEKE-Band zur Signalerzeugung benutzt wird wie bei einem schnell ansteigenden Hochspannungspuls, ist die Intensität des durch die Stufe erzeugten Signals ebenfalls reduziert. Die im Verhältnis zur ZEKE-Spektroskopie geringere Signalintensität ist ein prinzipielles Problem der MATI-Spektroskopie, das in der Regel zu schlechteren Signal-zu-Rausch-Verhältnissen in den MATI-Spektren führt. Der durch Auflösungserhöhung zusätzlich herbeigeführte Intensitätsverlust gestaltet sich somit bei rotationsaufgelöster MATI-Spektroskopie zu einem sehr großen Problem. Gerade in so einem Fall wäre die Möglichkeit, die Intensität zu erhöhen, ohne die spektrale Auflösung zu verringern, von außerordentlich großer Bedeutung.

Der Aufbau ist bisher nur für die MATI-Spektroskopie von leichtflüchtigen Substanzen eingesetzt worden. Entsprechende Vorrichtungen, die die Untersuchung von schwerflüchtigen Substanzen erlauben, sind bereits in den Aufbau integriert worden, müssen aber noch weiterentwickelt werden. Aktuelle Untersuchungen an Phenyl-Ethanol, die die Auswirkung unterschiedlicher Enantiomere auf das MATI-Spektrum zeigen sollen, konnten in dem gegebenen Zeitrahmen nicht mehr

beendet werden. Schwierigkeiten bereitet hier der Umstand, daß nicht genug Probenmoleküle zur Aufnahme von MATI-Spektren in den Überschallgasstrahl gelangen. Da das MATI-Signal aber empfindlicher auf die Probenmenge reagiert als ein herkömmliches Signal in der Massenspektrometrie, stellt dieses Problem ein großes Hindernis dar, welches ebenfalls einer Lösung bedarf.

Abschließend bleibt festzustellen, daß, obwohl diese Spektroskopieform schon seit 1991 benutzt wird, noch eine Menge Pionierarbeit zu leisten ist. In den letzten zehn Jahren hat es eine Vielzahl von Fortschritten gegeben. Die MATI-Spektroskopie wird in vielen unterschiedlichen Bereichen erfolgreich eingesetzt. Dennoch bietet sie immer noch Raum für viele interessante Fragestellungen, bei deren Untersuchung der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Aufbau eingesetzt werden kann.

Anhang A

Abkürzungen in der Laserspektroskopie

- **PI:** Damit bezeichnet man die Ionisation durch Absorption eines Photons (*photo ionization*).
- **MPI:** MPI entspricht der PI mit dem Unterschied, daß nicht nur ein Photon absorbiert wird, sondern zwei oder auch noch mehr Photonen (*multi photon ionization*).
- **REMPI:** Diese Abkürzung steht für *resonance enhanced multi photon ionization* und bezeichnet die Ionisation mittels mehrerer Photonen. Diese können von gleicher, aber auch unterschiedlicher Energie sein. Dabei wird ein gebundener Zwischenzustand bevölkert, was die Wahrscheinlichkeit und damit die Intensität dieses Prozesses stark erhöht.
- **MUPI:** MUPI steht für *Multi-Photonen-Ionisation* und hat damit die gleiche Bedeutung wie REMPI.
- **R2PI:** R2PI ist eine spezielle REMPI-Art. Der Ausdruck bedeutet *resonant two photon ionization*. Es damit ein REMPI-Vorgang gemeint, bei dem die Absorption von zwei Photonen zur Ionisation führt.
- **1C2P:** Diese Abkürzung bezeichnet einen R2PI-Vorgang, bei dem zwei Photonen gleicher Energie absorbiert werden. Sie bedeutet *one color two photons*, man spricht also von zwei Photonen gleicher Farbe.
- **2C2P:** 2C2P bedeutet *two colors two photons* und bezeichnet einen Zweifarben-Prozeß, also die Absorption zweier Photonen unterschiedlicher Energie.
- **RIS:** RIS steht für *resonance ionization spectroscopy* und bezeichnet allgemein Spektroskopieformen, bei denen die Untersuchung der Substanz durch resonante Ionisation erfolgt.

- **RIMS**: RIMS bedeutet *resonance ionization mass spectroscopy* und steht damit für RIS mit einem Massenspektrometer. Die Begriffe RIS und RIMS benutzt man eigentlich nur für anorganische Substanzen, bei organischen spricht man von REMPI-Techniken.

Anhang B

Eigenschaften von Rydberg-Zuständen

Eigenschaft	n -Abhängigkeit	Na(10d)
Bindungsenergie	n^{-2}	0,14 eV
Energie zwischen benachbarten n -Zuständen	n^{-3}	0,023 eV
orbitaler Radius	n^2	147 a_0
geometrischer Querschnitt	n^4	68000 a_0^2
Dipolmoment $\langle nd er nf\rangle$	n^2	143 ea_0
Polarisierbarkeit	n^7	0,21 MHz cm ² /V ²
Lebensdauer (<i>radiative lifetime</i>)	n^3	1,0 μ s
Feinstruktur-Intervall	n^{-3}	-92 MHz

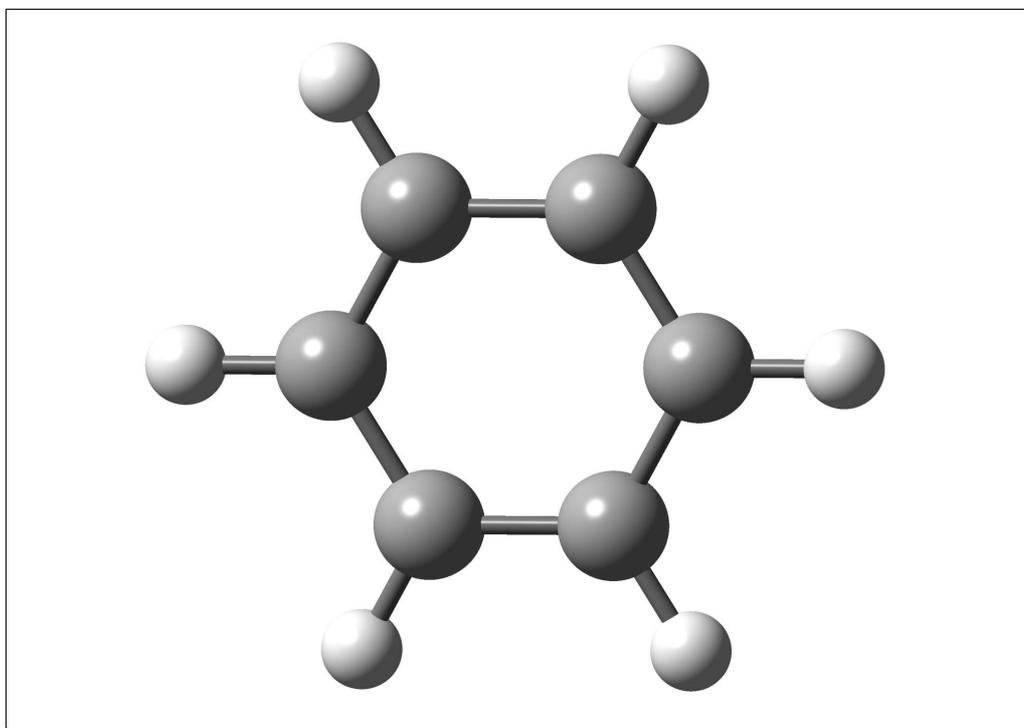
In dieser Tabelle sind ausgewählte Eigenschaften von atomaren Rydbergzuständen und ihre Abhängigkeit von der Hauptquantenzahl n angegeben. Zur Veranschaulichung sind Zahlenwerte für Natrium im 10d-Zustand angegeben (aus [Gal94]).

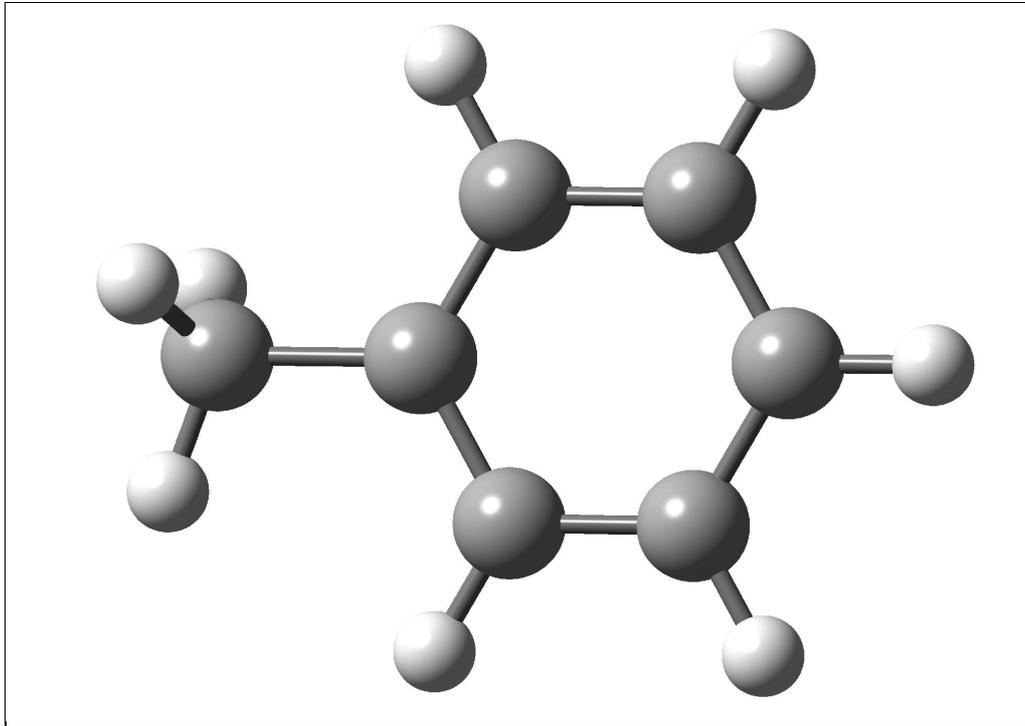
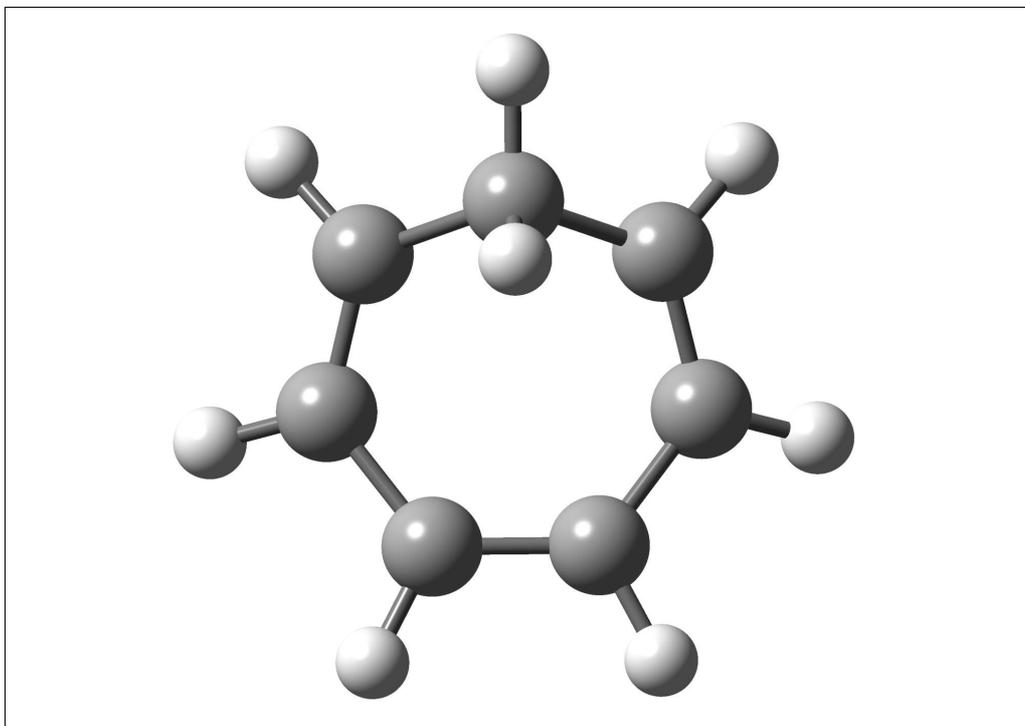
Anhang C

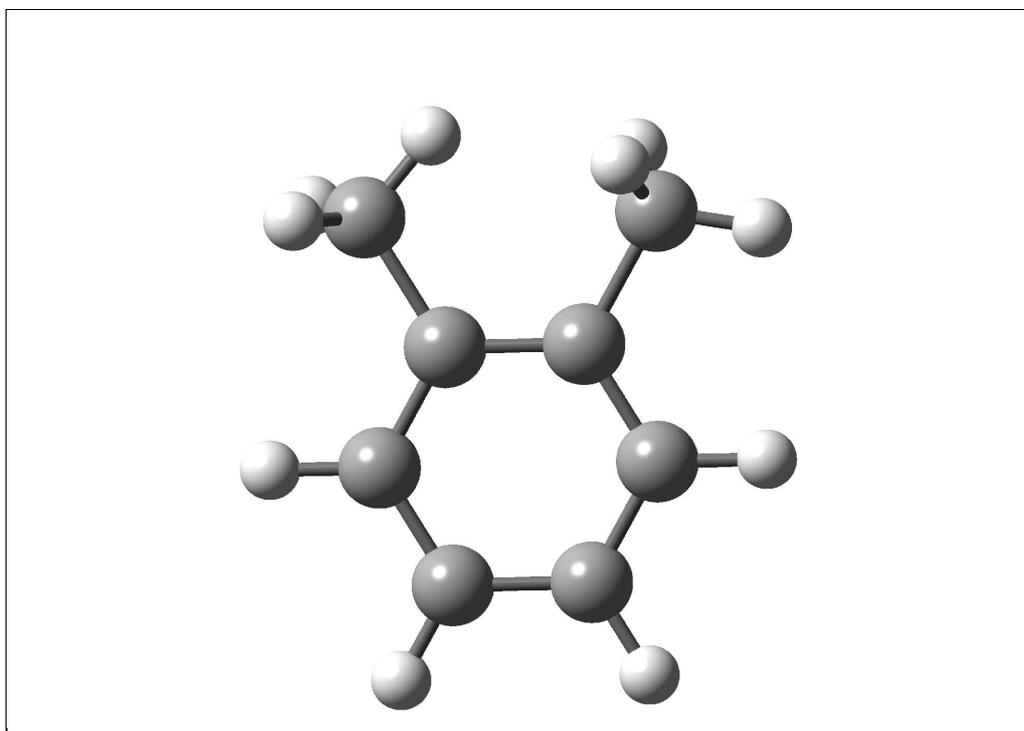
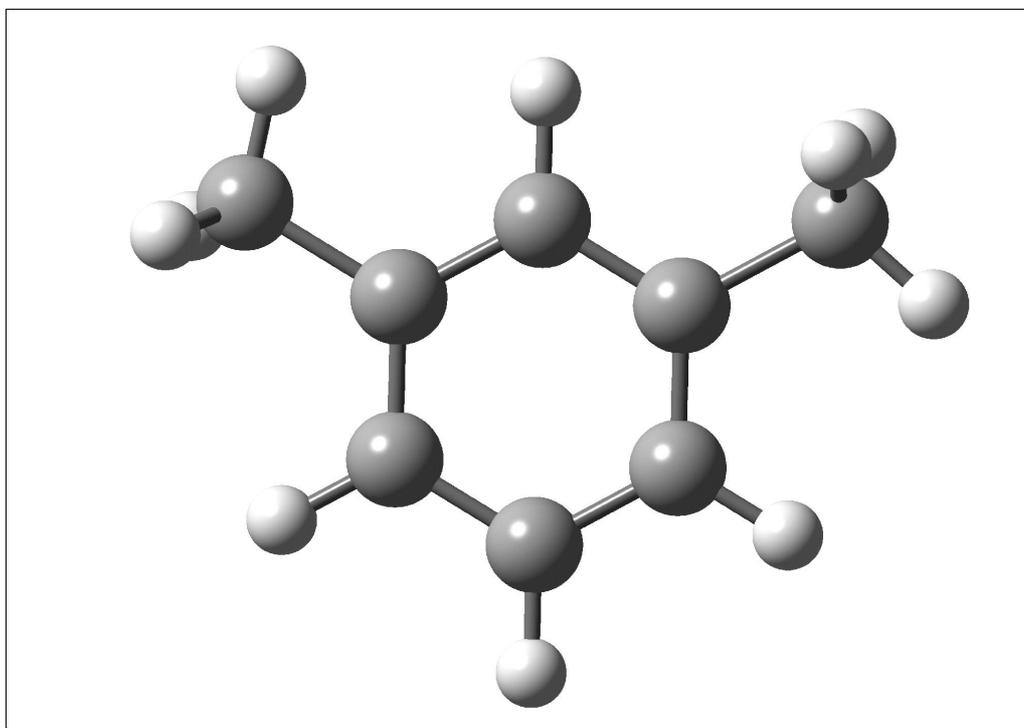
Strukturen

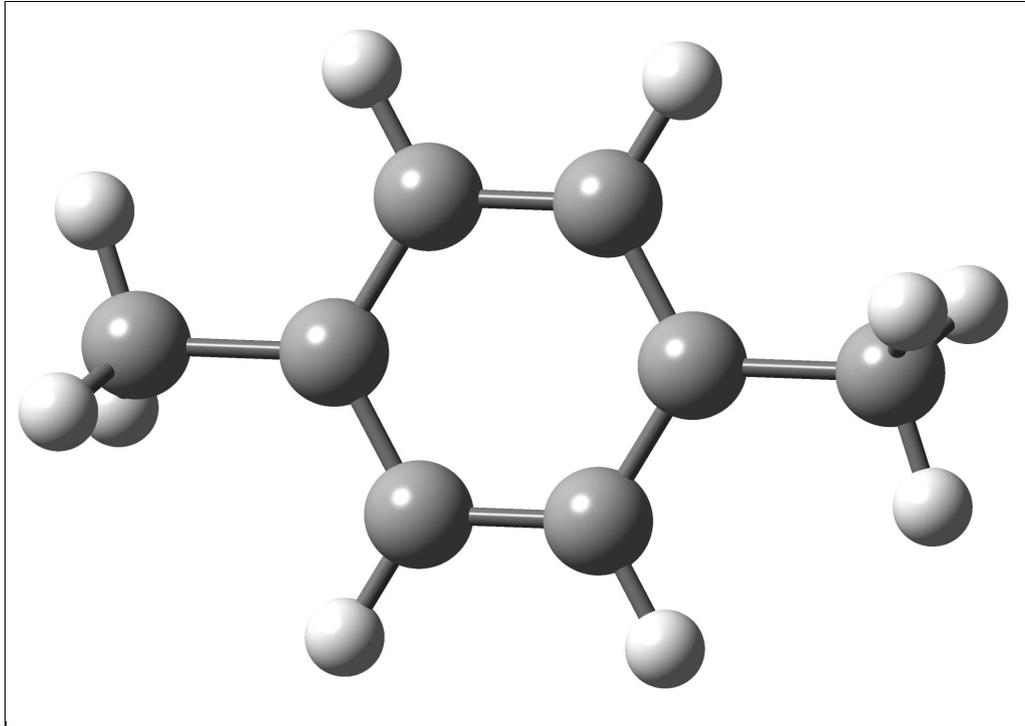
In diesem Abschnitt werden die Strukturen der wichtigsten, in dieser Arbeit genannten Moleküle gezeigt. Die Struktur von Ethylbenzol (C_8H_{10}) ist in Kapitel 6 dargestellt.

Benzol (C_6H_6)



Toluol (C_7H_8)**Cycloheptatrien** (C_7H_8)

o-Xylol (C_8H_{10})**m-Xylol** (C_8H_{10})

p-Xylol (C_8H_{10})

Anhang D

Berechnete Frequenzen des planaren Ethylbenzol-Kations

Die hier genannten Werte sind mit GAUSSIAN98 berechnet worden. Es wurde das Verfahren B3LYP mit dem Basissatz 6-311-G verwendet. Alle Frequenzen sind in cm^{-1} angegeben.

28,6	995,5	1469,3
140,0	1021,0	1469,3
217,9	1032,3	1497,4
248,2	1036,5	1537,4
366,6	1065,7	1542,7
397,9	1081,3	1656,7
414,2	1095,6	2918,2
536,6	1175,5	2921,8
555,4	1222,6	3033,8
561,6	1250,1	3101,0
701,5	1258,3	3120,3
754,0	1305,9	3195,0
820,6	1387,4	3201,8
821,6	1405,6	3213,8
969,7	1422,8	3224,4
984,7	1433,3	3232,5

Anhang E

Beschreibung der Klassen von CALLISTO

An dieser Stelle werden die Methoden der wichtigsten Klassen von CALLISTO beschrieben. Im Mittelpunkt stehen dabei die Basisklassen, die ein einfaches Erweitern der Funktionalität, zum Beispiel um die Ansteuerung eines weiteren Oszilloskop-Typs oder Lasers, ermöglichen.

- TLSA1000

Diese Klasse dient zur Kommunikation mit dem Oszilloskop. Um ein anderes Oszilloskop anzusteuern, muß eine Klasse geschrieben werden, die sich von dieser Klasse ableitet und folgende Methoden überschreibt (wie zum Beispiel die Klasse *TOssiGPIB*, die im Gegensatz zu dieser Klasse nicht per TCP/IP mit dem Oszilloskop kommuniziert, sondern per GPIB):

- `bool isConnected(void)`

Diese Methode muß **true** zurückliefern, wenn das Oszilloskop mit dem Programm verbunden ist, sonst **false**.

- `int Connect(char* ip_address)`

Mit *Connect* wird das Oszilloskop mit dem Programm verbunden. Diese Methode muß dafür sorgen, daß *isConnected* bei einem Aufruf **true** zurückliefert und daß alle anderen Methoden erfolgreich mit dem Oszilloskop kommunizieren können. Über den Funktionsparameter kann eine Adresse als Zeichenkette übergeben werden, zum Beispiel eine IP-Adresse. Bei Erfolg muß die Methode den Wert 0 zurückliefern.

- `int Disconnect(void)`

Damit wird die Kommunikation unterbrochen und *isConnected* muß anschließend bei jedem Aufruf **false** zurückliefern. Bei Erfolg muß diese Methode den Wert 0 zurückliefern.

- `int WriteString(char* buf)`

Diese Methode wird dazu benutzt, um Kommandos direkt an das Os-

zilloskop zu schicken. CALLISTO übergibt mit dieser Methode die Kommandos der LeCroy-Oszilloskope. Der Rückgabewert ist 0 bei Erfolg.

- char* SendQuery(char* Query)
Diese Methode funktioniert wie die vorherige, liefert aber die Antwort des Oszilloskops auf das Kommando als Zeichenkette zurück.
- int Clear(void)
Clear wird von CALLISTO aufgerufen, um Programm und Oszilloskop zu synchronisieren. Tritt dabei kein Fehler auf, wird 0 zurückgeliefert.
- signed char* ReadWaveform(int& NumBytes,int& Status,AnsiString channel)
Diese Methode muß die Werte vom Oszilloskop auslesen und in einem Array vom Typ *signed char* ablegen. Bei Erfolg liefert die Methode einen Pointer auf dieses Array, das vom Aufrufer freigegeben werden muß. Bei Fehlern wird ein Nullpointer zurückgeliefert. In *NumBytes* muß die Anzahl der übermittelten Bytes abgelegt werden, in *Status* ein Statuswert, und mit *channel* wird angegeben, welcher Kanal des Oszilloskops ausgelesen wird. CALLISTO ruft diese Methode mit den Kanälen C1,C2,TA,TB,TC und TD auf, entsprechend dem Befehlssatz der LeCroy-Oszilloskope.

- TOssiScreen

Diese Klasse dient dazu, die Daten vom Oszilloskop zu lesen und ein Bitmap zu erzeugen, daß dann von CALLISTO auf dem Bildschirm dargestellt wird.

- void ClearScreen()
Diese Methode wird aufgerufen, um das Bitmap zu löschen.
- void ConnectTo(TLSA1000* device)
Mit dieser Methode wird an die Klasse das Oszilloskop übergeben, von dem sie die Daten liest. Dazu wird ein Pointer auf ein Objekt vom Typ *TLSA1000* bzw. eines davon abgeleiteten Objektes übergeben.
- void DrawPoints(signed char* Points,int NumPoints,TCOLOR Color)
Mit dieser Methode werden die Punkte des Arrays, auf das *Points* zeigt, in der durch *Color* angegebenen Farbe auf das Bitmap gemalt. *NumPoints* gibt die Anzahl der Werte an.
- int DrawPointsEx(signed char* points,int NumPoints, int Offset, float Mags, TColor Color)
Diese Methode funktioniert wie die vorherige, nur daß mit *Offset* und *Mags* noch ein Offset-Wert und ein Vergrößerungsfaktor angegeben werden können.

- int AddTrace(AnsiString Channel, TColor Color)
Diese Methode ruft intern die Methode *ReadWaveform* des übergebenen Oszilloskops auf, um die Daten des Kanals *Channel* auszulesen. Diese werden dann mit der Farbe *Color* an die Methode *DrawPoints* übergeben.
 - int AddTraceEx(AnsiString Channel, int Offset, float Mags, TColor Color)
Diese Methode funktioniert wie die vorherige, nur wird *DrawPointsEx* mit den zusätzlichen Parametern *Offset* und *Mags* aufgerufen.
 - Graphics::TBitmap* _fastcall getScreen(void)
Diese Funktion liefert das Bitmap zurück, auf das die Daten gemalt wurden. Es besteht aus einem schwarzen Hintergrund, den Daten in den entsprechenden Farben und einem weißen Gitter aus 10x8 Quadraten.
 - int DrawStartPoint(int Position)
Diese Funktion malt unter das Gitter an die Position *Position* einen nach oben zeigenden Pfeil, der dazu benutzt werden kann, den Triggerstartzeitpunkt des Oszilloskops zu markieren.
 - int DrawTrigger(AnsiString Channel, float Level)
Diese Funktion malt einen nach rechts zeigenden Pfeil links neben dem Gitter, mit dem der Triggerlevel angezeigt werden kann. Er wird nur gemalt, wenn *Level* sich in dem Anzeigebereich des Kanals *Channel* befindet.
- TLaser
Diese Klasse ist die Basisklasse für alle Laser. CALLISTO ruft nur Methoden dieser Klasse auf. Will man also das Programm um die Ansteuerung eines zusätzlichen Lasers erweitern, so leitet man von TLaser eine neue Klasse ab und überschreibt die virtuellen Methoden.
 - virtual void connect(int ID)=0
Mit dem Aufruf von *connect* wird die Verbindung zum Laser hergestellt. Als Parameter kann eine mögliche Adresse des Lasers übergeben werden. Diese Funktion muß sicherstellen, daß *isReady* bei erfolgreicher Verbindung den richtigen Wert zurückliefert.
 - virtual void disconnect(void)=0
Diese Funktion beendet die Verbindung.
 - virtual bool waitForReady(void)=0
Sobald der Laser bereit ist, Kommandos zu empfangen, liefert diese Funktion **true** zurück. Im Fehlerfall ist der Rückgabewert **false**.
 - virtual int gotoLambda(float _Lambda)=0
Diese Funktion wird aufgerufen, um den Laser auf eine bestimmte

Wellenlänge *Lambda* zu fahren. Mit dem Rückgabewert können Statuswerte zurückgegeben werden. Diese Funktion ist für die fehlerfreie Kommunikation und das erfolgreiche Anfahren der Wellenlänge verantwortlich, CALLISTO nimmt in dieser Hinsicht keine Überprüfungen vor.

- virtual float getLambda(void)=0
Liefert die aktuelle Wellenlänge des Lasers zurück.
- virtual bool isConnected(void)=0
isConnected liefert **true**, wenn der Laser verbunden ist, sonst **false**.
- virtual bool isReady(void)=0
isReady liefert **true** zurück, wenn der Laser Kommandos empfangen kann, sonst **false**.

- TfrmOssi

Diese Klasse ist die Hauptklasse von CALLISTO. Es werden hier nur die Methoden beschrieben, die keine Ereignisbehandlungsroutinen sind.

- void getOssiInfo(void)
Diese Funktion sorgt dafür, daß die wichtigsten Parameter des Oszilloskops gelesen werden und die Anzeigeelemente auf die entsprechenden Werte gesetzt werden.
- float TimeExtToFloat(AnsiString timevalue)
Mit dieser Methode wird ein Zeitwert wie etwa „5 μ s“ in den entsprechenden Zahlenwert umgewandelt.
- AnsiString TimeExtension(float time)
Diese Methode ist die Umkehrfunktion zu *TimeExtToFloat*.
- float getValue(AnsiString Channel,AnsiString Item)
Damit wird vom Kanal *Channel* der Wert der Oszilloskop-Eigenschaft *Item* gelesen und zurückgeliefert (funktioniert nur mit Eigenschaften, die Zahlenwerte darstellen wie z.B. V/DIV).
- int setValue(AnsiString Channel,AnsiString Item, float Value)
Hiermit wird vom Kanal *Channel* die Eigenschaft *Item* auf den Wert *Value* gesetzt.
- int setValue(AnsiString Channel,AnsiString Item, AnsiString Value)
Diese Methode funktioniert wie die vorherige, wobei der Wert als Zeichenkette an das Oszilloskop übergeben wird.
- void WaitMillisecs(int millisecs)
Da die Ansteuerung für ältere Geräte zu schnell erfolgen kann, kann man mit dieser Funktion eine Pause von *millisecs* Millisekunden in den Ablauf einfügen.

Abbildungsverzeichnis

1.1	PES/ZEKE-Spektrum von p-Difluorbenzol	10
1.2	Der Steradiananalysator	12
1.3	PIE-Spektrum von Benzol	13
2.1	Abhängigkeit von n und l vom elektrischen Feld	22
2.2	Darstellung des ZEKE-Bandes unter jedem ionischen Zustand	25
2.3	Typischer experimenteller Aufbau zur Messung von ZEKE-Spek- tren	27
2.4	Abhängigkeit des Auflösungsvermögen von der Pulsanstiegszeit	30
2.5	Unterschiede in der Signalintensität bei in-field-excitation und de- layed-field-excitation	31
2.6	Unterschiede in der Signalintensität bei in-field-excitation und de- layed-field-excitation bei verschiedenen Feldstärken	33
2.7	Unterschiede in der Peakform bei in-field-excitation und delayed- field-excitation bei verschiedenen Feldstärken	34
2.8	Abhängigkeit der Peakform und -höhe von der Ionenkonzentration	35
2.9	ZEKE-Signal bei durch einen dritten Laser erhöhter Ionenkonzent- ration	36
2.10	Darstellung eines typischen MATI-Signals	39
3.1	Der Starkeffekt	45
4.1	Aufbau eines LinTOF	50
4.2	Wiley-McLaren-Ionenquelle	53
4.3	Aufbau eines zweistufigen Reflektors	55
4.4	Mögliche Varianten der Multiphotonenionisation	57
4.5	Typischer MATI-Aufbau mit einem LinTOF	60
4.6	MATI-Aufbau mit zweistufiger Ionenquelle in einem LinTOF	61
4.7	Ursprünglicher Aufbau der Ionenquelle des verwendeten TOF's	63
4.8	Flugzeitspektrum von Benzol	65
4.9	Signalabnahme durch Verzögerung, alter Aufbau	66
4.10	1C2P-Spektrum von Benzol	71
4.11	MATI-Spektrum von Benzol	72

4.12	MATI-Spektrum von Benzol über einen größeren Bereich	73
4.13	MATI- und PIE-Spektrum von Benzol im Vergleich	74
4.14	1C2P-Spektrum von Fluor-Benzol	75
4.15	2C2P-Spektrum von Fluor-Benzol	76
4.16	MATI-Spektrum von Fluor-Benzol	77
5.1	Intensitätsverhältnisse bei der MATI-Spektroskopie	81
5.2	Auswirkung der erhöhten Pumplaserleistung auf die Form des MATI-Peaks	83
5.3	Darstellung der Signalintensitäten bei verschiedenen Pumplaserleistungen (Zwischenzustand: $S_1 0_0^0$)	85
5.4	Darstellung der Signalintensitäten bei verschiedenen Pumplaserleistungen (Zwischenzustand: $S_1 0_0^0 + 553 \text{ cm}^{-1}$)	86
5.5	MATI-Peakform bei verschiedenen Pumplaserleistungen	87
6.1	Einfarbenspektrum von Toluol	90
6.2	Einfarbenspektrum von Toluol bei Verwendung des Cycloheptatriens mit Toluolresten.	91
6.3	PIE-Spektrum von Toluol über den $S_1 0_0^0$ -Zustand	93
6.4	MATI-Spektrum von Toluol über verschiedene Zwischenzustände	94
6.5	Einfarbenspektrum von p-Xylol	96
6.6	PIE-Spektrum von p-Xylol über den $S_1 0_0^0$ -Zustand	97
6.7	MATI-Spektrum von p-Xylol über den $S_1 0_0^0$ -Zustand	98
6.8	MATI-Spektrum von p-Xylol über verschiedene Vibrationen des S_1 -Zustandes	99
6.9	Einfarben-Spektrum von Ethylbenzol	102
6.10	Zweifarben-Spektrum von Ethylbenzol über den $S_1 0_0^0$ -Übergang	103
6.11	MATI-Spektren von Ethylbenzol über versch. Zwischenzustände	104
6.12	Berechnete Strukturen von Ethylbenzol	107
7.1	Startbildschirm des Datenerfassungsprogramms CALLISTO	110
7.2	Bildschirm von CALLISTO zum Anzeigen von Massenspektren	111
7.3	Der Kalibrierbildschirm	113
7.4	Anzeige der Regressionsgerade	114
7.5	Scan-Screen	115
7.6	Anzeige während eines Scans	116
7.7	UML-Diagramm der Hauptklasse von CALLISTO	119
7.8	UML-Diagramm des Scanbildschirms	121
7.9	UML-Diagramm des Bildschirms z. Darstellung v. Massenspektren u. des Kalibrierbildschirms	122

Literaturverzeichnis

- [Alt95] C. Alt, W.G. Scherzer, H.L. Selzle and E.W. Schlag. *Chem. Phys. Lett.* **240**, 457 (1995)
- [Bae69] T. Baer, W.B. Peatman, and E.W. Schlag. *Chem. Phys. Lett.* **4**, 243 (1969)
- [Bae79] T. Baer, in M.T. Bowers(Ed). *Gas Phase Ion Chemistry, 1st ed.* Academic Press, New York (1979)
- [Bae86] T. Baer. *Adv. Chem. Phys.* **64**, 111 (1986)
- [Bae00] T. Baer. *Int. J. Mass Spectr.* **200**, 443 (2000)
- [Bah93] D. Bahatt, U. Even and R.D. Levine. *J. Chem. Phys.* **98**, 1744 (1993)
- [Ben97] J. Benzler, S. Linkersdörfer, and K. Luther. *J. Chem. Phys.* **106**, 4992 (1997)
- [Bor87] P.M. Borell, H.G. Löhmannsröben, and K. Luther. *Chem. Phys. Lett.* **136**, 371 (1987)
- [Bre87a] P.J. Breen, J.A. Warren, and E.R. Bernstein. *J. Chem. Phys.* **87**, 1917 (1987)
- [Bre87b] P.J. Breen and E.R. Bernstein. *J. Chem. Phys.* **87**, 3269 (1987)
- [Bre67] B. Brehm and E.V. Puttkamer. *Z. Naturforsch. A* **22**, 8 (1967)
- [Cam91] W. Caminati, D. Damani, G. Gorbelli, B. Velino and C.W. Bock. *Mol. Phys.* **74**, 885 (1991)
- [Che87] L.A. Chewter, M. Sander, K. Mueller-Dethlefs and E.W. Schlag. *J. Chem. Phys.* **86**, 4737 (1987)
- [Chi01] S.Y. Chiang, Y.C Lee and Y.P Lee. *J. Phys. Chem. A* **105**, 1226 (2001)
- [Chu93] W.A. Chupka. *J. Chem. Phys.* **98**, 4520 (1993)

- [Coo78] W.E. Cooke and T.F. Gallagher. *Phys. Rev. A* **17**, 1226 (1978)
- [Cot94] R.J. Cotter. *Time of Flight Mass Spectrometry*, ACS Symposium Series **549** (1994)
- [Deh76] P.M. Dehmer, and W.A. Chupka. *J. Chem. Phys.* **65**, 2243 (1976)
- [Des00a] C.E.H. Dessent and K. Mueller-Dethlefs. *Chem. Rev.* **100**, 3999 (2000)
- [Des00b] C.E.H. Dessent, W.D. Geppert, S. Ullrich and K. Mueller-Dethlefs. *Chem. Phys. Lett.* **319**, 375 (2000)
- [Die94] H.J. Dietrich, R. Lindner and K. Mueller-Dethlefs. *J. Chem. Phys.* **101**, 3399 (1994)
- [Eba84] T. Ebata, Y. Suzuki, N. Mikami, T. Miyashi and M. Ito. *Chem. Phys. Lett.* **110**, 597 (1984)
- [Ela72] J.H.D. Eland. *Int. J. Mass Spectrom. Ion. Processes* **9**, 397 (1972)
- [Eva97] M. Evans, C.Y. Ng, C.-W. Hsu and P. Heimann. *J. Chem. Phys.* **106**, 978 (1997)
- [Fis02] I. Fischer. *Int. J. Mass Spectrom.* **216**, 131 (2002)
- [Fuj97] A. Fujii, A. Iwasaka, T. Ebata and N. Mikami. *J. Phys. Chem.* **101**, 5963 (1997)
- [Gal77] T.F. Gallagher, L.M. Humphrey, W.E. Cooke, M. Hill, and S.A. Edelstein. *Phys. Rev. A* **16**, 1098 (1977)
- [Gal94] T.F. Gallagher. *Rydberg Atoms*, Cambridge monographs on atomic, molecular, and chemical physics **3**, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1994)
- [GAU98] Gaussian 98, Revision A.7, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

- [Gil00] T. Gilbert, R. Pfab, I. Fischer and P. Chen. *J. Chem. Phys.* **112**, 2575 (2000)
- [Goo96] J.G. Goode, J.E. LeClaire and P.M. Johnson. *Int. J. Mass Spectrom. Ion. Proc.* **159**, 49 (1996)
- [Goo97] J.G. Goode, J.D. Hofstein and P.M. Johnson. *J. Chem. Phys.* **107**, 1703 (1997)
- [Gru91] D. Gruner and P. Brumer. *J. Chem. Phys.* **94**, 2848 (1991)
- [Guy71] P.M. Guyon and J. Berkowitz. *J. Chem. Phys.* **54**, 1814 (1971)
- [Hel96] A. Held, H.L. Selzle and E.W. Schlag. *J. Phys. Chem.* **100**, 15314 (1996)
- [Hel97] A. Held, L.Y. Baranov, H.L. Selzle, and E.W. Schlag. *J. Chem. Phys.* **106**, 6848 (1997)
- [Hel98] A. Held, H.L. Selzle, and E.W. Schlag. *J. Phys. Chem. A* **102**, 9625 (1998)
- [Hil91] S. Hillenbrand, L. Zhu and P. Johnson. *J. Chem. Phys.* **95**, 2237 (1991)
- [Hip83] H. Hippler, J. Troe, and H.J. Wendelken. *J. Chem. Phys.* **78**, 6709 (1983)
- [Hof00] J.D. Hofstein and P.M. Johnson. *Chem. Phys. Lett.* **316**, 229 (2000)
- [Hun27] Hund. *Z. Physik* **40**, 742 (1927)
- [Jou92] C. Jouvet, C. Dedonder-Lardeux, S. Martrenchard-Barra and D. Solgadi. *Chem. Phys. Lett.* **198**, 419 (1992)
- [Kap88] M.M. Kappes, M. Schär, U. Röthlisberger, C. Yerezian and E. Schumacher. *Chem. Phys. Lett.* **143**, 251 (1988)
- [Kra92] H. Krause and H.J. Neusser. *J. Chem. Phys.* **97**, 5923 (1992)
- [Kra93] H. Krause and H.J. Neusser. *J. Chem. Phys.* **99**, 6278 (1993)
- [Lan32] L.D. Landau. *Phys. Z. Sowjetunion* **2**, 46 (1932)
- [Lec97] J.E. LeClaire, R. Anand and P.M. Johnson. *J. Chem. Phys.* **106**, 6785 (1997)
- [Lem96] G. Lembach and B. Brutschy. *J. Phys. Chem.* **100**, 19758 (1996)
- [Lim89] H.G. Limberger and T.P. Martin. *J. Chem. Phys.* **90**, 2979 (1989)

- [Lin02] J.L. Lin, K.C. Lin and W.B. Tzeng. *J. Phys. Chem. A* **106**, 6462 (2002)
- [Lit78] M.G. Littman, M.M. Kash, and D. Kleppner. *Phys. Rev. Lett.* **41**, 103 (1978)
- [Lu92] K.T. Lu, G.C. Eiden, and J.C. Weishaar. *J. Phys. Chem.* **96**, 9742 (1992)
- [May96] P.M. Mayer and T. Baer. *Chem. Phys. Lett.* **261**, 155(1996)
- [Mar97] J.D.D. Martin and J.W. Hepburn. *J. Phys. Chem. A* **101**, 6728 (1997)
- [Mer94] F. Merkt. *J. Chem. Phys.* **100**, 2623 (1994)
- [Mue84] K. Müller-Dethlefs, M. Sander and E. Schlag. *Z. Naturforsch.* **39a**, 1089 (1984)
- [Nem93] G.I. Nemeth, H.L. Selzle and E.W. Schlag. *Chem. Phys. Lett.* **215**, 151 (1993)
- [Neu29] J. von Neumann and E.P. Wigner. *Z. Physik* **30**, 467 (1929)
- [Ng00] C.Y. Ng. *Int. J. Mass Spectr.* **200**, 357 (2000)
- [Ng02] C.Y. Ng. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **53**, 101 (2002)
- [Pal97] H. Palm, R. Signorell, and F. Merkt. *Phil. Trans. R. Soc. London Ser. A* **355**, 1551 (1997)
- [Par78] A.C. Parr, A.J. Jason and R. Stockbauer. *Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Processes* **26**, 23 (1978)
- [Par79] A.C. Parr, A.J. Jason, R. Stockbauer and K.E. McCulloh. *Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Processes* **30**, 319 (1979)
- [Par80] A.C. Parr, A.J. Jason and R. Stockbauer. *Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Processes* **33**, 243 (1980)
- [Pea69] W.B. Peatman, T.B. Borne, and E.W. Schlag. *Chem. Phys. Lett.* **3**, 492 (1969)
- [Pea76] W.B. Peatman. *J. Chem. Phys.* **64**, 4093 (1976)
- [Pra93] S.T. Pratt. *J. Chem. Phys.* **98**, 9241 (1993)
- [Rab94] E. Rabani and R.D. Levine, A. Mühlfordt and U. Even. *J. Chem. Phys.* **102**, 1619 (1994)

- [Rei88] G. Reiser, W. Habenicht, K. Müller-Dethlefs, and E.W. Schlag. *Chem. Phys. Lett.* **152**, 119 (1988)
- [Rei91] G. Reiser, O. Dopfer, R. Lindner, G. Henri, K. Müller-Dethlefs, E.W. Schlag and S.D. Colson. *Chem. Phys. Lett.* **181**, 1 (1991)
- [Roe89] U. Röthlisberger, M. Schär and E. Schumacher. *Z. Phys. D* **13**, 171 (1989)
- [Rub81] J.R. Rubbmark, M.M. Kash, M.G. Littman, and D. Kleppner. *Phys. Rev. A* **23**, 3107 (1981)
- [San87] M. Sander, L.A. Chewter, K. Mueller-Dethlefs and E.W. Schlag. *Phys. Rev. A* **36**, 4543 (1987)
- [Sat96] S. Sato and K. Kimura. *Chem. Phys. Lett.* **249**, 155 (1996)
- [Sat00] S. Sato, T. Kojima, K. Byodo, H. Shinohara, S. Yanagihara and K. Kimura. *J. Electron Spectrosc.* **112**, 241 (2000)
- [Scha84] M. Schauer, K. Law, and E.R. Bernstein. *J. Chem. Phys.* **81**, 49 (1984)
- [Sche93] W.G. Scherzer, H.L. Selzle and E.W. Schlag. *Z. Naturforsch.* **48a**, 1256 (1993)
- [Sche94] W.G. Scherzer, H.L. Selzle and E.W. Schlag. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1435 (1994)
- [Sch98] E.W. Schlag. *ZEKE Spectroscopy*, University Press, Cambridge (1998)
- [Schw00] M. Schwell, F. Dulieu, C. Gee, H.W. Jochims, J.L. Chotin, H. Baumgärtel, and S. Leach. *Chemical Physics* **260**, 261 (2000)
- [Sek89] E. Sekreta, K.S. Viswanathan and J.P. Reilly. *J. Chem. Phys.* **90**, 5349 (1989)
- [Shi97] H. Shinohara, S. Sato and K. Kimura. *J. Phys. Chem. A* **101**, 6736 (1997)
- [Spe91] B. Spengler, D. Kirsch and R. Kaufmann. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **5**, 198 (1991)
- [Sta87] K.G. Standing, R. Beavis, W. Ens, F. LaFortune, D. Main, B.Schueler, X. Tang and J.B. Westmore. *Anal. Instrumen.* **16**, 173 (1987)
- [Tan88] X. Tang, R. Beavis, W. Ens, F. LaFortune, D. Main, B. Schueler and K.G. Standing. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **85**, 43 (1988)

- [Tak91] M. Takahashi, H. Ozeki, and K. Kimura. *Chem. Phys. Lett.* **181**, 255 (1991)
- [Tak92] K. Takazawa, M. Fujii, T. Ebata and M. Ito. *Chem. Phys. Lett.* **189**, 592 (1992)
- [Tay95] D.P. Taylor, J.G. Goode, J.E. LeClaire and P.M. Johnson. *J. Chem. Phys.* **103**, 6293 (1995)
- [Tze99] W.B. Tzeng and J.L. Lin. *J. Phys. Chem. A* **103**, 8612 (1999)
- [Var74] G. Varsanyi. *Assignments for Vibrational Spectra of Seven Hundred Benzene Derivatives*, Wiley: New York (1974)
- [Via79] J.L. Vialle and H.T. Duong. *J. Phys. B* **12**, 1407 (1979)
- [Vra95a] M.J.J. Vrakking, I. Fischer, D.M. Villeneuve, and A. Stolow. *J. Chem. Phys.* **103**, 4538 (1995)
- [Vra95b] M.J.J. Vrakking and Y.T. Lee. *Phys. Rev. A* **51**, R894 (1995)
- [Vra95c] M.J.J. Vrakking and Y.T. Lee. *J. Chem. Phys.* **102**, 8818 (1995)
- [Vra95d] M.J.J. Vrakking and Y.T. Lee. *J. Chem. Phys.* **102**, 8833 (1995)
- [Vra96] M.J.J. Vrakking. *J. Chem. Phys.* **105**, 7336 (1996)
- [Vra97] M.J.J. Vrakking. *Phil. Trans. R. Soc. London Ser. A* **355**, 1693 (1997)
- [Wat54] K. Watanabe. *J. Chem. Phys.* **22**, 1564 (1954)
- [Wat57a] K. Watanabe and J.R. Mottl. *J. Chem. Phys.* **26**, 1773 (1957)
- [Wat57b] K. Watanabe. *J. Chem. Phys.* **26**, 542 (1957)
- [Wil50] W.C. Wiley and I.H. McLaren. *Rev. Sci. Instr.* **26**, 1150 (1950)
- [Wil93] K.F. Willey, C.S. Yeh and M.A. Duncan. *Chem. Phys. Lett.* **211**, 156 (1993)
- [Yer96] C. Yeretizian, H.L. Selzle and E.W. Schlag. *Eur. Mass. Spectrom.* **2**, 3 (1996)
- [Yos02] K. Yosida, K. Suzuki, S. Ishiuchi, M. Sakai, M. Fujii, C.E. Dessent and K. Mueller-Dethlefs. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 2534 (2002)
- [Zen32] C. Zener. *Proc. R. Soc. London Ser. A* **137**, 696 (1932)
- [Zha93] X. Zhang, J.M. Smith and J.L. Knee. *J. Chem. Phys.* **99**, 3133 (1993)
- [Zhu91] L. Zhu and P. Johnson. *J. Chem. Phys.* **94**, 5769 (1991)

Danksagung

Ich danke meinen Eltern und Geschwistern für ihre Unterstützung, die ich von ihnen bis zum jetzigen Zeitpunkt bekommen habe. Insbesondere meinem Bruder Hartwig danke ich für die Diskussionen und Zusammenarbeit bei den Softwarefragen, aber auch bei vielen anderen, die Doktorarbeit betreffenden Problemen. Meiner Mutter gilt erneut meine ganze Dankbarkeit für die Fähigkeit, die von mir geführten Monologe in Sachen Physik stets mit einem Lächeln zu ertragen. Desweiteren richte ich ein herzliches Dankeschön an

- Herrn Prof. Grottemeyer für die Betreuung und Unterstützung. Vor allem danke ich ihm dafür, daß er mir ein Thema gab, daß mich derart stark angesprochen hat, daß ich trotz der vielen Ausfälle der Geräte u.ä. nie die Lust am Weiterarbeiten verloren habe.
- Herrn Prof. Katsumi Kimura, Japan, für die schnelle Beantwortung meiner Emails und die damit verbundene Hilfe im Zusammenhang mit dem Ethylbenzol. Domo arrigato gozaimashita, Kimura-san!
- Herrn Dr. Julian Braun, den ich an der TU München besucht habe. Er war es, der sagte, daß ich mit meinem damaligen Detektor alles messen könnte, nur keine MATIs. Zitat: „MATI ist etwas, das gibt es eigentlich gar nicht. Man muß es der Natur mit viel Aufwand entlocken.“ Er erzählte mir auch, daß bei MATI ein Signalverlust vom Faktor 100 auftritt. Zum Glück war es bei mir etwas weniger.
- Carsten Zechmann, Marco Ehlers und Tassilo Muskat für sämtliche außer-universitäre Aktivitäten (...).
- Uwe Eggers, Michael Karstens und Klaus Warns für die Unterstützung in Sachen Elektronik und Technik. Ohne sie würde der ganze Arbeitskreis, wahrscheinlicher aber das ganze Institut nicht arbeiten können.
- Andreas, Frank, Frank, Olaf und Meister Will in der Werkstatt, die für mich so manches stehen und liegen gelassen haben.
- und schließlich dem Rest des Arbeitskreises für ein Klima, in dem ich mich sehr wohl gefühlt habe.