

**Untersuchung photoinduzierter molekularer
Zerfallsprozesse mittels
Photofragment-Geschwindigkeitskartographie**

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

**Vorgelegt von
Jens Riedel**

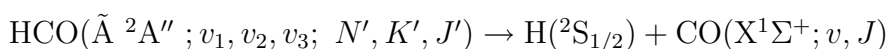
Kiel 2006

Für meine Eltern

Kurzzusammenfassung

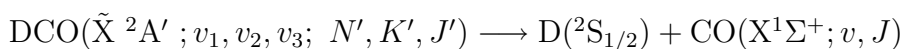
Es wurden zwei neue Methoden zur iterativ regularisierten Inversion von Photofragment-Geschwindigkeitskarten entwickelt. Die Zahl der Iteration ist der relevante Regularisierungsparameter und wird über Kreuzvalidierung optimiert. Die Methoden liefern eine im Vergleich zu bisherigen Verfahren verbesserte Rekonstruktion und erlauben die Inversion bei gleichzeitiger Berücksichtigung des Photoelektronenrückstoßes, der bei der Ionisation leichter Fragmente mit hoher Überschussenergie sonst zu Auflösungsverlusten führt.

Die räumliche H-Atom Verteilung aus dem Photozerfall des Formylradikals gemäß



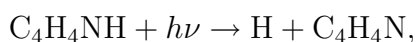
wurde mittels Geschwindigkeitskartographie bestimmt. Die Anregung erfolgte dabei in das $(0,10^1,0)$ -Niveau des elektronisch angeregten $\tilde{\text{A}}^2\text{A}''$ -Zustands. Der Nachweis wurde erstmals Dopplerfrei vorgenommen. Die Bindungsdissoziationsenergie konnte zu $D_0^0(\text{HCO}) = (5\,200 \pm 350) \text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden. Für den mittleren Anisotropieparameter der Photofragmentverteilungen wurde ein Wert von $\langle\beta\rangle = 1,12$ gefunden.

Der unimolekulare Zerfall des deuterierten Formylradikals nach



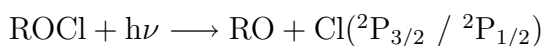
wurde aus den Schwingungsniveaus $(0,5,0), (0,4,2), (2,3,1)$ und $(1,4,1)$ in den Rotationszuständen (2_{02}) und (2_{12}) vollständig zustandsaufgelöst untersucht. Dazu wurden die Methoden des stimulierten Emissions-Pumpens und der Photofragment-Geschwindigkeitskartographie erstmals miteinander kombiniert.

Außerdem wurde der Zerfall von Pyrrol- h_1 und Pyrrol- d_1 gemäß



nach Anregung bei $\lambda = 243 \text{ nm}$ und $\lambda = 217 \text{ nm}$ untersucht. Mit den Ergebnissen konnte ein theoretisch postulierter Mechanismus zur ultraschnellen strahlungslosen Relaxation in heteroaromatischen Systemen bestätigt werden. Die N-H bzw. N-D Bindungsdissoziationsenergien wurden zu $D_0^0(\text{NH}) = (31\,000 \pm 500) \text{ cm}^{-1}$ und $D_0^0(\text{ND}) = (31\,500 \pm 500) \text{ cm}^{-1}$ bestimmt.

Mit der Slice-Imaging-Variante wurde das Photodissoziationsverhalten des atmosphärisch relevanten Methylhypochlorits (CH_3COCl) und des *t*-Butylhypochlorits ($(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$) nach

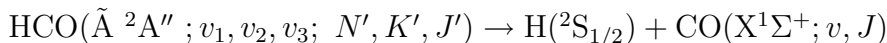


untersucht. Die N-H Bindungsdissoziationsenergien wurden zu $D_0^0(\text{CH}_3\text{COCl}) = 15\,900 \pm 350 \text{ cm}^{-1}$ und $D_0^0((\text{CH}_3)_3\text{COCl}) = 18\,800 \pm 250 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt, für die Anisotropieparameter der Zerfallskanäle wurden Werte zwischen $\beta = 1,51$ und $1,78$ erhalten.

Abstract

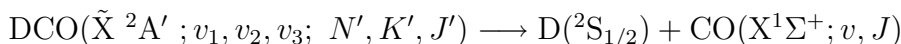
Two methods for improved inversion of velocity map images are presented. Both schemes use two-dimensional basis functions to perform the iteratively regularized inversion of the imaging equation in matrix form. The iteration count is optimized *via* a cross-validation. The methods allow the simultaneous deconvolution with the photoelectron recoil and inversion of the three dimensional distribution . of the detected Image

The spatial H-atom distribution following the photodissociation of the formyl radical,



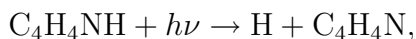
was detected using Ion Imaging. The radicals were excited to the (0,10¹,0)-level of the electronically excited $\tilde{\text{A}}^2\text{A}''$ -state. Doppler-free detection was accomplished for the first time. The bond dissociation energy was found to be $D_0^0(\text{HCO}) = (5\,200 \pm 350) \text{ cm}^{-1}$, the average anisotropy parameter could be determined as $\langle\beta\rangle = 1,12$.

The unimolecular decomposition of the deuterated formyl-radical *via*



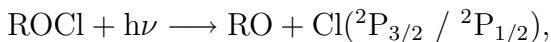
of the vibrational levels (0,5,0),(0,4,2),(2,3,1) and (1,4,1) in the rotational states (2₀₂) and (2₁₂) was studied completely state resolved . Therefore the concepts of simulated emission pumping and ion imaging were combined for the first time.

The dissociation of Pyrrol-*h*₁



and selectively deuterated Pyrrol-*d*₁ following excitation at $\lambda = 243 \text{ nm}$ and $\lambda = 217 \text{ nm}$ was studied. The results were in favour of a mechanism for the ultrafast radiationless relaxation in heteroaromatic systems that has been proposed recently based on theoretical calculations. The N-H / N-D bond dissociation energies were determined to be $D_0^0(\text{NH}) = (31\,000 \pm 500) \text{ cm}^{-1}$ and $D_0^0(\text{ND}) = (31\,500 \pm 500) \text{ cm}^{-1}$, respectively.

The photodissociation dynamics of the atmospherically relevant methyl hypochlorite (CH_3COCl) and the *t*-butyl hypochlorite,



($(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$) were studied by slice imaging experiments. The N-H bond dissociation energies were found to be $D_0^0(\text{CH}_3\text{COCl}) = 15\,900 \pm 350 \text{ cm}^{-1}$ $D_0^0((\text{CH}_3)_3\text{COCl}) = 18\,800 \pm 250 \text{ cm}^{-1}$, the anisotropy parameter for the decomposition could be determined to be in the range of $\beta = 1,51$ and $1,78$.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Experimenteller Teil	11
2.1	Theoretische Grundlagen der Photofragment-Geschwindigkeitskartographie . . .	11
2.1.1	Räumliche Verteilung von Photodissoziationsprodukten	11
2.1.2	Projektion und Rekonstruktion der Geschwindigkeitsverteilung	16
2.1.3	Einzelereignis-Zählverfahren	19
2.2	Geschwindigkeitskartographie ohne Abel-Transformation: Slice Imaging	22
2.3	Experimentelle Umsetzung der Photofragment-Geschwindigkeitskartographie . . .	25
2.3.1	Die Vakuumapparatur	25
2.3.2	Die Ionenoptik	27
2.3.3	Das Detektorsystem	29
2.3.4	Das Lasersystem und der optische Strahlengang	32
2.3.5	Die zeitliche Steuerung der Pulse	34
2.3.6	Gaszufuhr zur Düse	34
2.3.7	Synthese und Reinigung der verwendeten Substanzen	36
3	Ergebnisse und Diskussion	39
3.1	Iterativ regularisierte Inversion von Photofragment-Geschwindigkeitskarten . . .	39
3.1.1	Allgemeines	39
3.1.2	Beschreibung der iterativen Inversion	41
3.1.3	Richardson-Lucy-Verfahren (RL)	43
3.1.4	Projected-Landweber-Verfahren (PL)	43
3.1.5	Kreuzvalidierung	44
3.1.6	Basisfunktionen	45
3.1.7	RL- und PL-Rekonstruktion mit simulierten Testbildern	46

3.2	Photodissoziation von HBr und HI mit Nachweis des H-Atom-Fragments	60
3.2.1	Photodissoziation der Halogenwasserstoffe HBr und HI	61
3.2.2	Photoelektronenrückstoß	62
3.2.3	Berücksichtigung des Photoelektronenrückstoßes bei der Abel-Inversion von Geschwindigkeitskarten	64
3.2.4	Experimenteller Teil	66
3.2.5	Ergebnisse und Diskussion	67
3.2.6	Diskussion	75
3.3	Untersuchung der Zerfallsdynamik HCO (\tilde{A}^2A'')	78
3.3.1	Allgemeiner Überblick	78
3.3.2	Doppler-freie Detektion der H-Atome	81
3.3.3	Experimentelle Realisierung	84
3.3.4	Ergebnisse	86
3.3.5	Diskussion	97
3.4	Untersuchung der Zerfallsdynamik von DCO (\tilde{X}^2A')	101
3.4.1	Allgemeiner Überblick	101
3.4.2	Experimentelle Realisierung	104
3.4.3	Ergebnisse	109
3.4.4	Diskussion der Ergebnisse	116
3.5	Untersuchungen größerer Moleküle: Ion Imaging an Pyrrol	122
3.5.1	Stand der Forschung	123
3.5.2	Experimentelle Ausführung	127
3.5.3	Zerfall von Pyrrol bei $\lambda = 243$ nm	128
3.5.4	Bestimmung der Bindungsdissoziationsenergie D_0^0	133
3.5.5	Untersuchung der Photodissoziation von Pyrrol bei $\lambda = 217$ nm	135
3.5.6	Diskussion	140
3.6	Untersuchung des photolytischen Zerfalls von Alkylhypochloriten	148
3.6.1	Motivation und Stand der Forschung	148
3.6.2	Aufnahme der Cl-Atom-Geschwindigkeitskarten	150
3.6.3	Ergebnisse	152
3.6.4	Slicing von Cl-Atomwolken	160
3.6.5	Diskussion	167

4 Zusammenfassung

175

Abbildungsverzeichnis

1.1	Reaktionsverläufe unterschiedlicher photochemisch induzierter Zerfallsprozesse: a) direkte Photodissoziation im elektronisch angeregten Zustand, b) indirekte Dissoziation innerhalb eines elektronischen Zustands durch interne Schwingungsumverteilung (IVR) oder Tunnelprozesse, c) indirekter Zerfall über mehrere vibronisch gekoppelte elektronische Zustände (Prädissoziation), d) unimolekulare Dissoziation im elektronischen Grundzustand nach Präparation durch zwei Laserpulse.	2
2.1	Darstellung einer Kugel in kartesischen Koordinaten. Die Winkel in Polarkoordinaten sind ebenfalls angegeben.	14
2.2	Schematische räumliche Darstellung zweier Photofragmentverteilungen. Links für einen Anisotropieparameter $\beta = +2$, rechts für $\beta = -1$	15
2.3	Übersicht über die einzelnen Schritte in der Auswertung von Ion Images am Beispiel von Cl aus CH_3OCl . Oben links ist schematisch der Projektionsschritt gezeigt. Die aufgenommene, symmetrisierte Geschwindigkeitskarte ist oben rechts abgebildet. Darunter ist die über die inverse Abel-Transformation erhaltene 3D-Verteilung in Form eines meridionalen Schnitts dargestellt. Diese wird in Polarkoordinaten transformiert und entlang der beiden Achsen integriert. . . .	18
2.4	Übersichtsschema der Single-Ion-Counting-Methode. In der oberen Spur sind die einzelnen Schritte der Routine aufgeführt. In der mittleren Spur befindet sich eine kurze Beschreibung der Zwischenresultate. In der unteren Spur ist ein vergrößerter Ausschnitt aus einer Geschwindigkeitskarte vor und nach den verschiedenen Programmschritten gezeigt.	20

2.5	Schematische Darstellung der Slice-Image-Variante. Oben: Projektion der gesamten Newton-Sphäre führt zur Abel-transformierten Geschwindigkeitskarte. Unten: Projektion des mittleren Anteils der Newton-Sphäre führt zu meridionalem Schnitt der Verteilung. Der nicht detektierte Bereich der Ionenwolke ist hierbei transparent dargestellt.	23
2.6	Schematische Darstellung der aus der zeitlichen Breite des Detektionsfensters resultierenden Ortsunschärfe der detektierten Scheibe auf dem Detektor. Es wird deutlich, dass die Korrelation zwischen Δz und $\Delta x,y$ zu einem maximalen Detektionsfenster Δt_{detect} führt. Ist dieses kleiner als 15% der Gesamtbreite Δt der Sphäre, so ist die resultierende Ortsunschärfe kleiner als ein Pixel ($87,62 \cdot 10^{-6}$ m). Es wird ebenfalls angedeutet, dass Δt eine Funktion der Fragmentmasse m , der Repellerspannung U_{Rep} und der kinetischen Energie der Fragmente E_{kin} ist.	24
2.7	Darstellung der unterschiedlichen Ionenoptiken zur Beschleunigung der Fragmente auf den Detektor. a) Die Ionenlinse zur Orstfokussierung ist im Beschleunigungspotential, b) das Beschleunigungsfeld und die Ortsfokussierung finden in unterschiedlichen Regionen innerhalb der Ionenoptik statt. Des Weiteren sind die Isopotentiallinien, sowie errechnete Flugbahnen der beschleunigten Newton-Sphären gezeigt. Es wird deutlich, dass bei a) die Ortsfokussierung zu einer Stauchung der Ionenwolke auf $\Delta z \approx 10\%$ von $\Delta x,y$ führt. Die Trennung von Beschleunigung und Fokussierung in b) führt zu einer Reduktion dieser Stauchung auf lediglich $\Delta z \approx 40\%$ von $\Delta x,y$. Somit wird die Slicing Variante für Fragmente über einen weiteren Bereich von Fragmenten unterschiedlicher Masse und kinetischer Energie zugänglich.	26
2.8	Schematischer Aufbau der Ion Imaging-Apparatur.	28
2.9	Die verwendeten Ionenoptiken in der Seitenansicht (a) und in der Aufsicht (b) sowie einige Spezifikationen (c).	30
2.10	Vergrößerte Darstellung des Detektorsystems. Die MCPs setzen an Regionen, welche von Fragmenten getroffen werden, Elektronenkaskaden frei, der Phosphorschirm übersetzt diese in Photonen. Diese werden über ein Linsensystem auf die Oberfläche eines CCD-Chips projiziert und abfotografiert.	31

2.11	Über die Strecke der Mikrokanalplatten liegt zum Detektionszeitpunkt ein Feldgradient von 0 bis + 1 600 V an, der aus der Detektoroberfläche herausgeschlagene Elektronen durch die einzelnen Kanäle beschleunigt und zur Ausformung einer Sekundärelektronenkaskade führt. Die resultierenden Elektronen werden weiter auf den Phosphorschirm ($U = 5\,000\text{ V}$) beschleunigt und regen Phosphoreszenz an.	32
2.12	Übersicht über die experimentelle Anordnung der verwendeten Lasersysteme. .	33
2.13	Schematische Darstellung der relativen zeitlichen Lagen der erforderlichen Ereignisse.	35
2.14	Zeitliche Steuerung der einzelnen Ereignisse relativ zueinander mittels zwei Verzögerungsgeneratoren.	36
3.1	Meridionaler Schnitt (linke Hälfte) und die simulierte verrauschte Projektion (rechte Hälfte) für das P2-Testbild. Die Berechnung erfolgte nach Gl. (3.14) mit den in Tab. 3.1 angegebenen Werten für R_n , A_n , σ_n , β_{n0} und β_{n2}	48
3.2	Rekonstruierte rauschfreie Projektionen des P2-Testbilds. Links: Das über den RL-Algorithmus erhaltene Ergebnis. Rechts: Das über den PL-Algorithmus erhaltene Ergebnis.	49
3.3	Meridionale Schnitte durch die rekonstruierte 3D-Verteilung des P2-Testbilds. Links: Das über den RL-Algorithmus erhaltene Ergebnis. Rechts: Das über den PL-Algorithmus erhaltene Ergebnis.	49
3.4	Die normalisierte radiale Verteilung $I(R)$ des P2-Bilds (durchgezogene Linie) und die <i>via</i> RL (Punkt-Strich) bzw. PL (Punkte) rekonstruierten Verteilungen. In der unteren Auftragung sind die Residuen gezeigt (Punkt-Strich: RL, Punkte: PL).	51
3.5	Meridionaler Schnitt (linke Hälfte) und die simulierte verrauschte Projektion (rechte Hälfte) für das P6-Testbild. Die Berechnung erfolgte nach Gl. (3.14) mit den in Tabelle 3.1 angegebenen Werten.	52
3.6	Rekonstruierter meridionaler Schnitt und rekonstruierte Projektion des P6-Testbilds (linke bzw. rechte Hälfte).	53
3.7	Die normalisierte radiale Verteilung $I(R)$ des P6-Bilds (durchgezogene Linie) und die rekonstruierte Verteilung (Punkte). Unten ist das Residuum gezeigt. .	54
3.8	Vergleich des quadratischen Rekonstruktionsfehlers (schwarz) und der Kreuzvalidierungsfunktion (grau) für die Rekonstruktion vdes P6-Testbilds. Als Testset für die Bestimmung der optimalen Anzahl von Iterationen wurde der untere rechte Quadrant herangezogen.	55

3.9	Entwicklung der radialen Verteilung mit zunehmender Iterationszahl für das P6-Testbild mit dem unteren rechten Quadranten als Testset.	56
3.10	Entwicklung der Anisotropieparameter von Ring 4 in P6 bei steigender Iterationszahl. Die Werte entstammen der selben Rekonstruktion wie in den vorangegangenen Abbildungen. Die grauen horizontalen Linien zeigen die Idealwerte der Parameter aus Tab. 3.3, die vertikalen Linien zeigen i^{opt} und i^{CV} an. . . .	57
3.11	Direkter Vergleich zweier Geschwindigkeitskarten von H aus der Photodissoziation von HBr. Die obere Hälfte zeigt eine Geschwindigkeitskarte aus dem Jahr 1992 [100], die untere Hälfte stammt aus einer Arbeit von 2004 [35].	60
3.12	Schematische Darstellung der Potentialhyperflächen der vier an der Dissoziation von HX beteiligten Zustände. Es ist deutlich erkennbar, dass die unterschiedlichen Zustände mit zwei unterschiedlichen Ausgangskanälen korrelieren und so zu unterschiedlicher Spin-Bahn-Energie im Halogen-Fragment führen.	62
3.13	Visualisierung des Photoelektronenrückstoßes. Links: Winkelverteilung, rechts: resultierende Gesamtverteilung unter Berücksichtigung der kinetischen Energie.	64
3.14	Experimentelle Geschwindigkeitskarten von H aus HBr/HI. Links: H aus HBr, aufgenommen bei einem Beschleunigungspotential von 1700V und akkumuliert über $\approx 250\,000$ Laserpulse. Rechts: H aus HI, aufgenommen bei einem Beschleunigungspotential von 2000V und akkumuliert über 36 000 Laserpulse.	67
3.15	Radiale Verteilung $I(R)$ aus der in Abb. 3.14 gezeigten Geschwindigkeitskarte von H aus HBr. Das Maximum bei ≈ 122 Pixeln zeigt deutlich die aus dem PER stammende Bimodalität, der äußere Ring ist verbreitert.	68
3.16	Visualisierung der PSF von H^+ Ionen nach (2+1) REMPI. Links: Abzubildende Verteilung (Punkt ohne PSF). Mitte: meridionaler Schnitt durch die PSF. Rechts: Projektion der PSF	70
3.17	Rekonstruktion der Geschwindigkeitskarten von H aus HBr (links) und HI (rechts) durch iterative Regularisierung unter Berücksichtigung des PER (s. Text).	71
3.18	H aus HBr (links) und HI (rechts), jeweils linke Hälfte: experimentelle Geschwindigkeitskarte, jeweils rechte Hälfte: rekonstruierter meridionaler Schnitt.	72
3.19	Rekonstruierte radiale Verteilung der Wasserstoffatome aus dem Zerfall von HBr (oben) und HI (unten) unter Berücksichtigung des PER.	73
3.20	Darstellung einer möglichen Rekonstruktion einer Geschwindigkeitskarte von H aus HBr unter Berücksichtigung der PSF. Links: Experimentelle Geschwindigkeitskarte. Mitte: Schnitt durch die invers Abel-Transformierte der Rohdaten. Rechts: Entfaltung der 3D-Verteilung mit der PSF [98].	76

3.21	Rekonstruktion einer Geschwindigkeitskarte von H aus HBr unter Berücksichtigung der PSF nach Gleichung Gl. (3.26). Links: Experimentelle Geschwindigkeitskarte. Mitte: Mit ($\tilde{A}[D^{\text{PER}}(R^{\text{PER}}, \theta^{\text{PER}})]$) entfaltete Geschwindigkeitskarte [97, 98] Rechts: Schnitt durch die invers Abel-Transformierte der entfalteten Verteilung.	77
3.22	Schematische Darstellung der drei ersten elektronischen Zustände von HCO als Schnitt durch die Potentialhyperflächen entlang dem Bindungswinkel.	79
3.23	Vergrößerter Ausschnitt aus einem von der CCD-Kamera aufgenommenen Detektorbild nach einem einzelnen Laserpuls. Die dunklen Flecken in der Mitte des Bildes stammen von H^+ -Ionen aus der Photodissoziationsreaktion von HBr (vgl. Abschnitt 3.2). Es wird deutlich, dass die Dopplerverbreiterung des resonanten Nachweisschritts dazu führt, dass nur Fragmente ohne „horizontale“ Geschwindigkeitskomponente nachgewiesen werden.	83
3.24	„action spectrum“ des Übergangs $(0, 0, 10^1) \leftarrow (0, 0, 0^0)$. Gezeigt ist die reaktive H^+ Ionendichte aus HCO (\tilde{A}^2A') in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge.	85
3.25	Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Untersuchung von HCO (\tilde{A}). Es werden folgende Abkürzungen verwendet: SF: Strahlenfalle; ST: Strahlteiler; CCD: CCD Kamera; DFR: doppel-Fresnel-Rhombus; IO: Ionenoptik; HS: Harmonische Separation; L: Linse; PS: Phosphorschirm; MCP: Multikanalplattendetektor; AS: Abschäler; WP: Wollaston Doppel-Prisma; RP: Rochon Doppel-Prisma; $\lambda/4$: Fresnel Rhombus	87
3.26	Aufgenommene Rohdaten von H-Atomen aus der Dissoziation von HCO (\tilde{A}). a) Die H-Atome wurden durch Durchstimmen eines linear polarisierten Detektionslasers über die Dopplerbreite ionisiert. b) Die H-Atome wurden über zwei antiparallele, linear polarisierte Detektionspulse fest auf der zentralen Wellenlänge ionisiert. c) Die H-Atome wurden über zwei antiparallele, linear polarisierte schmalbandige Detektionspulse fest auf der zentralen Wellenlänge ionisiert. d) Die H-Atome wurden über zwei antiparallele, entgegengesetzt zirkular (σ^+ und σ^-) polarisierte Detektionspulse fest auf der zentralen Wellenlänge ionisiert.	88
3.27	Meridionale Schnitte durch die aus Abb. 3.26 rekonstruierten 3D-Ionenverteilungen. Die Zuordnung der Bilder a) - d) entspricht der aus Abb. 3.26.	90

- 3.28 Kinetische Energieverteilung der Fragmente aus der Dissoziation von HCO (\tilde{A}). Die graue durchgezogene Linie stammt aus Abb. 3.27 (a), die schwarze durchgezogene Linie gibt die Energieverteilungen aus der Doppler-freien Methode wieder. Die beiden Verteilungen wurden durch jeweils zwei Beiträge beschrieben und angepasst. Der innere Bereich wurde dabei durch ein Polynom beschrieben, die schnellen H-Atome durch eine Gauss-Funktion. Beide Funktionen sind gepunktet bzw. gestrichelt in der Abb. gezeigt. Die grauen Balken symbolisieren die Energie aus dem Photoelektronenrückstoß (s. Kap. 3.2) während des Detektionsprozesses. Diese wurden exemplarisch für eine Rotation im CO mit $J = 40, 30, 20$ und 0 angegeben (mit $(B_e(CO))^{(1\Sigma^+)} = 1,93 \text{ cm}^{-1}$) [144]. . . . 91
- 3.29 Winkelverteilung der H-Atome nach Dissoziation von HCO (\tilde{A}). Die offenen Kreise zeigen die Datenpunkte, die mit dem DV REMPI-Schema erhalten wurden, die ausgefüllten Quadrate die Ergebnisse aus dem DF-Experiment. Die durchgezogene Linie gibt die beste Anpassung mit Gl. 3.42 mit $\beta = 1, 1$ wieder. 94
- 3.30 Aus den Abb. 3.26 (a) und (d) über 2D-Basisatzanpassung erhaltene Geschwindigkeitskarten von H-Atomen nach Zerfall von HCO ($\tilde{A}; 0,10,0$). Die Basisfunktionen wurden mit einem PER von 2,9 Pixeln berechnet. a) Die H-Atome wurden durch Durchstimmen eines linear polarisierten Detektionslaseres über die Dopplerbreite ionisiert. d) Die H-Atome wurden über zwei antiparallele, entgegengesetzt zirkular (σ^+ und σ^-) polarisierte Detektionspulse (fest eingestellt) auf der zentralen Wellenlänge ionisiert. 95
- 3.31 Meridionale Schnitte durch die aus den Koeffizienten errechneten 3D-Originalverteilungen ohne PER der H-Atome aus dem Zerfall von HCO ($\tilde{A}; 0,10,0$). Die hier gezeigten Schnitte zeigen die theoretischen Fragmentverteilungen *vor* der Ionisation. Die Bezeichnungen a) und d) entsprechen denen in Abb. 3.30. . . . 96
- 3.32 Kinetische Energieverteilung der Fragmente aus der Dissoziation von HCO (\tilde{A}), erhalten aus den Koeffizienten der iterativ regularisierten Anpassung der Rohdaten mit 2D-Basisfunktionen mit PER. 97
- 3.33 Darstellung des Anisotropieparameters β der H-Atome aus dem Zerfall von HCO (\tilde{A}) in Abhängigkeit der kinetischen Gesamtenergie. Links: Ionisation erfolgte über DV-REMPI, rechts: der Nachweis erfolgte Dopplerfrei. 98
- 3.34 SEP-Übersichtsspektrum, aufgenommen von C. Stöck [145]. Die Übergänge zu den in dieser Arbeit untersuchten Zuständen sind umrandet. 103

-
- 3.35 Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Untersuchung von DCO \tilde{X} SF: Strahlenfalle; CCD: CCD Kamera; DFR: Doppel-Fresnel-Rhombus; IO: Ionenoptik; HS: Harmonische Separation; DHS: Dichroische Harmonische Separation; L: Linse; PS: Phosphorschirm; MCP: Multikanalplattendetektor; AS: Abschäler; WP: Wollaston Doppel-Prisma; RP: Rochon Doppel-Prisma. 105
- 3.36 Laser-induziertes Fluoreszenzspektrum von DCO \tilde{B} . Aufgetragen ist die Fluoreszenzintensität über die Anregungsenergie. Der $0_0^0, {}^qR_0(0)$ -Übergang wurde zur Präparation der DCO (\tilde{X}) Zustände herangezogen. 106
- 3.37 Fluoreszenzlöschung (SEP)-Ausschnittsspektrum für den $\tilde{X}(2, 3, 1) \leftarrow \tilde{B}(0, 0, 0)$ -Übergang mit Zuordnung der Rotationsübergänge in der SEP-Bandenstruktur. Aufgetragen ist die Fluoreszenz aus dem \tilde{B} -Zustand nach $1_{01} \leftarrow 0_{00}$ -Anregung über die Abrege-Wellenlänge. 107
- 3.38 Schematische Darstellung der SEP-Geschwindigkeitskartographie. Das erzeugte DCO wird resonant in den \tilde{B} -Zustand angeregt, resonant in hochangeregte Niveaus des \tilde{X} -Zustand abgeregt und zerfällt. Das freigesetzte D wird mittels (2+1)-REMPI ionisiert und geschwindigkeitskartographisch detektiert. 108
- 3.39 Exemplarische Darstellung der Hintergrundsubtraktion. a) und b): Geschwindigkeitskarten ohne bzw. mit Dump-Laser. c): die Differenz der Bilder ergibt eine Geschwindigkeitskarte mit deutlich reduziertem Hintergrundsignal. 109
- 3.40 Übersicht über die experimentell aufgenommenen D-Atom Geschwindigkeitskarten, aufgetragen in der Reihenfolge ansteigender Rotations- (von links nach rechts) und Schwingungsanregung (von oben nach unten). Die entsprechende Nomenklatur ist im Text erläutert. 110
- 3.41 Übersicht über die aus Abb. 3.40 entwickelten D-Atom Geschwindigkeitskarten in Reihenfolge ihrer Rotations- (von links nach rechts) und Schwingungsanregung (von oben nach unten). Die entsprechende Nomenklatur, sowie Details der Basissatzentwicklung sind im Text erläutert. 112
- 3.42 Übersicht über die zu Abb. 3.41 korrespondierenden 3D-Verteilungen. Die Verteilungen wurden aus 3D-Basissätzen mit den Koeffizienten der 2D-Basissatzentwicklung errechnet. Gezeigt sind meridionale Schnitte in Reihenfolge ihrer Rotations- (von links nach rechts) und Schwingungsanregung (von oben nach unten). Die entsprechende Nomenklatur ist im Text erläutert. 113

3.43	Kinetische Energieverteilungen nach Dissoziation von DCO \tilde{X} in den einzelnen Schwingungszuständen aus Abb. 3.42. Die obere x-Achse bezeichnet die interne Energie im verbleibenden CO-Fragment. Mit eingezeichnet sind als durchgehende vertikale Linien die Lage der CO-Streckschwingung für Anregung mit 0,1 und 2 Quanten und die Lage der Rotationsniveaus als kurze vertikale Linien .	114
3.44	Verlauf des P2-Anisotropieparameters β in Abhängigkeit der kinetischen Energie. Zur besseren Übersicht ist die Verteilung der kinetischen Energie $P(T)$ als gepunktete Linie ebenfalls gezeigt. Zur Reihenfolge der einzelnen Verteilungen s. Abb. 3.42	117
3.45	Schematische Darstellung des Rotations-Reflektionsprinzips im Falle von einem Quant Biegeschwingungsanregung ($ \Psi\rangle$ hat einen Nulldurchgang). Eine Reflexion von $ \Psi\rangle(\gamma)$ an $ J(\gamma)\rangle$ ergibt direkt eine $P(j)$ -Verteilung.	118
3.46	UV-Absorptionsspektrum von Pyrrol.	125
3.47	Schematischer Schnitt durch die errechneten Potentialhyperflächen der niedrigsten drei elektronischen Zustände von Pyrrol entlang der N-H Bindung (aus [54]).	126
3.48	Räumliche Verteilung der Elektronendichte im $\pi\sigma^*$ -Orbital. Der diffuse Charakter der Verteilung sowie die hohe Intensität weit vom Kerngerüst des Moleküls entfernt verdeutlichen den Rydberg-Charakter dieses Orbitals. Abb. aus [54] .	127
3.49	Geschwindigkeitskarten und angepasste Verteilungen von (a) H aus Pyrrol- h_1 , (b) D aus Pyrrol- d_1 , (c) H aus Pyrrol- d_1 . bei $\lambda = 243$ nm.	129
3.50	(2+1) REMPI-Spektrum zur Bestimmung des D/H Ausbeuteverhältnis. Das zeitliche Detektionsfenster wurde für die entsprechenden Flugzeiten von D und H geöffnet. Durch den Isotopeneffekt erster Ordnung liegt der resonante $2^2S_{1/2} \leftarrow 1^2S_{1/2}$ Übergang für D energetisch um ≈ 22 cm^{-1} blauverschoben, so dass die relative Häufigkeit der Fragmente mittels Durchstimmen der Laserwellenlänge abgefragt werden kann.	131
3.51	Verteilungen der kinetischen Gesamtenergien $P(E_T)$ nach Photolyse bei $\lambda = 243$ nm von (a) H aus Pyrrol- h_1 , (b) D aus Pyrrol- d_1 , (c) H aus Pyrrol- d_1 . Die Ionen bei hohen kinetischen Energien in (c) sind zum Teil anderen ebenso schwach beteiligten Zerfallskanälen wie Ringöffnungen und zum Teil Zerfallsprodukten nach Mehr-Photonen-Anregung zugeordnet. Beide Beiträge werden hier sichtbar, da eine hohe Laserleistung erforderlich war, um für dieses schwache Nebenprodukt ein ausreichendes Signal zu Rausch-Verhältnis zu erreichen.	132

3.52	β P(E_T)-Anisotropieverteilung der H/D-Fragmente aus dem Zerfall von Pyrrol nach Anregung bei $\lambda = 243$ nm. (a) H aus Pyrrol- h_1 , (b) D aus Pyrrol- d_1 , (c) H aus Pyrrol- d_1 . Die gestrichelte Linie gibt die in Abschnitt 3.5.3.2 erhaltenen Translationsenergieverteilungen der dort beschriebenen Zerfallskanäle wieder.	134
3.53	Geschwindigkeitskarten und angepasste Verteilungen von (a) H aus Pyrrol- h_1 , (b) D aus Pyrrol- d_1 , (c) H aus Pyrrol- d_1 . bei $\lambda = 217$ nm.	136
3.54	(2+1) REMPI-Spektrum zur Bestimmung des D/H Ausbeuteverhältnis. Das zeitliche Detektionsfenster wurde dafür für beide Flugzeiten geöffnet. Durch den Isotopeneffekt erster Ordnung liegt der resonante $2 \ ^2S_{1/2} \leftarrow 1 \ ^2S_{1/2}$ Übergang für D energetisch um $\approx 22 \text{ cm}^{-1}$ blauverschoben, so dass die relative Häufigkeit der Fragmente mittels Durchstimmen der Laserwellenlänge abgefragt werden kann.	137
3.55	Verteilungen der kinetischen Gesamtenergien P(E_T) nach Photolyse bei $\lambda = 217$ nm von (a) H aus Pyrrol- h_1 , (b) D aus Pyrrol- d_1 , (c) H aus Pyrrol- d_1	138
3.56	β P(E_T)-Anisotropieverteilung der H/D-Fragmente aus dem Zerfall von Pyrrol nach Anregung bei $\lambda = 217$ nm. (a) H aus Pyrrole- h_1 , (a) D aus Pyrrole- d_1 , (c) H aus (a) H aus Pyrrole- d_1 . Die gestrichelte Linie gibt die in Abschnitt 3.5.5.1 erhaltenen Translationsenergieverteilungen der dort beschriebenen Zerfallskanäle wieder.	140
3.57	Das UV-Adsorptionsspektrum von CH_3OCl . Es sind zwei Banden zu erkennen, eine schwache um $\lambda = 305$ nm, die einer Anregung in den S_1 ($1 \ ^1A''$) entspricht und eine starke um $\lambda = 235$ nm, die einer Anregung in den S_2 ($2 \ ^1A'$) zugeschrieben wurde.	149
3.58	Experimentell aufgenommene Cl-Atom-Geschwindigkeitskarten aus dem Zerfall von Alkylhypochloriten. Oben: Cl aus CH_3OCl . Unten: Cl aus $(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$. Links: Cl im $^2P_{3/2}$ -Grundzustand. Rechts: Cl* im Spin-Bahn-angeregten $^2P_{1/2}$ -Zustand.	152
3.59	Aus den experimentellen Bildern in Abb. 3.58 mit 2D-Basisätzen entwickelte Cl-Atom-Geschwindigkeitskarten. Oben: Cl aus CH_3OCl . Unten: Cl aus $(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$. Links: Cl im $^2P_{3/2}$ -Grundzustand. Rechts: Cl* im Spin-Bahn-angeregten $^2P_{1/2}$ -Zustand.	154
3.60	Schnitte durch die 3D-Verteilungen von Cl-Atomen aus dem photolytischen Zerfall von Alkylhypochloriten. Die Verteilungen wurden aus 3D-Basisätzen über die Koeffizienten der 2D-Basisfunktionen aus Abb. 3.59 ermittelt. Oben: Cl aus CH_3OCl . Unten: Cl aus $(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$. Links: Cl im $^2P_{3/2}$ -Grundzustand. Rechts: Cl* im Spin-Bahn-angeregten $^2P_{1/2}$ -Zustand.	155

3.61	Verteilungen der kinetischen Gesamtenergie nach der Photodissoziation von Alkylhypochloriten. Oben: Cl aus CH ₃ OCl. Unten: Cl aus (CH ₃) ₃ COCl. Links: Cl im ² P _{3/2} -Grundzustand. Rechts: Cl* im Spin-Bahn-angeregten ² P _{1/2} -Zustand. . .	156
3.62	Verteilungen des Anisotropieparameters als Funktion der Translationsenergie $\beta(E_T)$ der kinetischen Gesamtenergie nach der Photodissoziation von Alkylhypochloriten. Oben: Cl aus CH ₃ OCl. Unten: Cl aus (CH ₃) ₃ COCl. Links: Cl im ² P _{3/2} -Grundzustand. Rechts: Cl* im Spin-Bahn-angeregten ² P _{1/2} -Zustand. . .	159
3.63	Ionentrajektorien zur Optimierung der abbildenden Eigenschaften der Ionenoptik für das DC-Slice-Experiment.	160
3.64	Slice-Bilder von Cl aus ICl bei ansteigender Flugzeit. Der Abstand der Detektionszeitpunkte beträgt $\Delta t = 20$ ns.	162
3.65	Schnitt durch die obere Hälfte von Bild 3.64 e).	163
3.66	a) Experimentell realisierter Schnitt durch die 3D-Verteilung von Cl-Atomen aus dem Zerfall von CH ₃ OCl. b) Zu Vergleichszwecken gezeigter Schnitt durch die aus Abb. 3.58 rekonstruierte 3D-Verteilung. Die Intensität bei kleinen Radien ist nicht auf die Photodissoziation zurückzuführen.	165
3.67	Experimentell aufgenommenes Slice Image von Cl-Atomen aus CH ₃ OCl in Polarkoordinaten.	166
3.68	Verteilung der Translationsenergie beider Fragmente nach der Dissoziationsreaktion von CH ₃ OCl. Die durchgezogene Linie zeigt das Ergebnis des Slicing-Experiments, die gestrichelte Linie gibt zu einem direkten Vergleich die Verteilung aus Abb. 3.61 wieder.	167
3.69	Experimentelle Winkelverteilung und mit $\beta = 1,21$ angepasste Winkelverteilung von Cl aus CH ₃ COCl.	168
3.70	Schematische Darstellung zu den Auswirkungen eines entlang B-C gerichteten Rückstoßes auf Rotations- und Schwingungsanregung in AB-Fragment bei der Dissoziation eines gewinkelten Moleküls. Zu den Bezeichnungen s. Text.	171
3.71	Vektorzerlegung der Geschwindigkeitskomponente die im weichen Modell zur internen Anregung in AB führt. Schwingungsanregung wird zugelassen.	171
3.72	Vektorzerlegung der Geschwindigkeitskomponente im starren Modell. Der Geschwindigkeitsbeitrag, der in Abb. 3.71 zur Schwingungsanregung führt, wird in Translation überführt.	172
3.73	Verdeutlichung der Richtungsänderung des Fragmentrückstoßes durch starre Behandlung der A-B-Achse.	173

Tabellenverzeichnis

3.1	Parameter zur Erzeugung der verwendeten Test-Bilder gemäß Gl. (3.14). Die radiale Verteilung und die Werte für β_{n2} sind in beiden Fällen identisch und nur einmal angegeben.	47
3.2	Vergleich der effektiven β_2 -Parameter mit den Ergebnissen der unterschiedlichen Rekonstruktionen (zur Ermittlung der Parameter siehe Text).	52
3.3	Effektive Anisotropieparameter der einzelnen Ringe in $P6$ sowie die über PL rekonstruierten Werte.	54
3.4	Standardabweichungen der radialen Verteilungen σ_R und der β_2 -Parameter der Ringe 3 – 5 für den Vergleich der verschiedenen Inversionsmethoden (s. Text) .	58
3.5	Vergleich der theoretischen und experimentell ermittelten Ringradien der Ionenwolken von H aus HBr und HI sowie die daraus resultierenden Vergrößerungsfaktoren F der Ionenoptik.	75
3.6	Schwingungsenergien der einzelnen Moden im HCO (\tilde{X}).	79
3.7	Zur Anpassung an die Translationsenergieverteilung erforderliche Parameter und Verzweigungsverhältnisse der beobachteten Beiträge zum Zerfall von HCO (\tilde{A}).	92
3.8	Vergleich zwischen mit DV, linearpolarisierten breit- und schmalbandigem DF sowie zirkularpolarisiertem DF Ionisationsschritt erhaltenen Ergebnissen. . . .	94
3.9	Schwingungsenergien der einzelnen Moden im DCO (\tilde{X}).	102
3.10	Charakteristische Werte der Produktzustandsverteilung von CO aus DCO (\tilde{X}).	115

3.11	Zur Anpassung an die Translationsenergieverteilung erforderliche Parameter und Verzweigungsverhältnisse der beobachteten Dissoziationskanäle bei $\lambda = 243$ nm. E_{avl} bezeichnet die verfügbare Überschussenergie. ^a Im Falle von Pyrrol- d_1 , zählen die y_i auch für das Verzweigungsverhältnis zwischen H und D Abspaltung, damit die Gesamtausbeute $\sum y_i = 1$. ergibt. ^b Schnelle H Atome (Kanal A) aus Blank <i>et al.</i> ($\lambda = 248$ nm) [160]. ^c Langsame H Atome (Kanal B) aus Blank <i>et al.</i> ($\lambda = 248$ nm) [160]. ^d Ergebnisse aus Pyrrol- h_1 und Pyrrol- d_1 (Kanal A).	133
3.12	Übersicht über die effektiven Anisotropieparameter von H/D aus Pyrrol- h_1 und Pyrrol- d_1 nach Anregung bei $\lambda = 243$ nm.	135
3.13	Angepasste Parameter zur Beschreibung der kinetischen Photofragment-Geschwindigkeiten und Verzweigungsverhältnisse der beobachteten Zerfallskanäle von Pyrrol nach Anregung bei $\lambda = 217$ nm. ^a Im Falle von Pyrrol- d_1 , zählen die y_i auch für das Verzweigungsverhältnis zwischen H und D Abspaltung, damit die Gesamtausbeute $\sum y_i = 1$ ergibt. ^b Schnelle H-Atome (Kanal A') aus Blank <i>et al.</i> ($\lambda = 193$ nm).[160]. ^c Langsame H-Atome (Kanal B') aus Blank <i>et al.</i> ($\lambda = 193$ nm).[160]. ^d Summe der Ringöffnungsprodukte (Kanal D') aus Blank <i>et al.</i> ($\lambda = 193$ nm).[160]. ^e Ergebnisse für Pyrrol- h_1 und Pyrrol- d_1 (Kanal A).	139
3.14	Übersicht über die effektiven Anisotropieparameter von H/D aus Pyrrol- h_1 und Pyrrol- d_1 nach Anregung bei $\lambda = 217$ nm.	140
3.15	Vergleich der Bindungsdissoziationsenergie D_0^0 aus unterschiedlichen Arbeiten	141
3.16	Charakteristische Werte der Fragmenteverteilung von Cl nach Photolyse von Alkylhypochloriten bei $\lambda = 235$ nm.	157
3.17	Vergleich der theoretisch und experimentell ermittelten Ringradien der Ionenwolken von Cl aus ICl sowie die daraus resultierenden Vergrößerungsfaktoren F der Ionenoptik für DC-Slicing.	164
3.18	Vergleich der O-Cl-Bindungsdissoziationsenergie D_0^0 in Methylhypochlorit.	169
3.19	Strukturelle Parameter von CH_3OCl und CH_3O	173
3.20	Nach dem Modell berechnete und experimentell bestimmte Energien nach Photolyse von CH_3OCl bei 235 nm.	174

1 Einleitung

Die Vielzahl der chemischen Prozesse in unserer Umwelt lassen sich in zwei Kategorien einteilen. Während thermisch induzierte Reaktionen im Allgemeinen im elektronischen Grundzustand verlaufen, erfolgt bei photochemischen Prozessen die mit der Reaktion verbundene Neustrukturierung von Bindungen nach Anregung durch ein Photon $h\nu$ in elektronisch angeregten Niveaus [1]. Hierzu gehören alle Reaktionen, die durch direkte Lichteinwirkung (aber nicht durch eine damit verbundene Erwärmung) initiiert werden. Die atmosphärische Photochemie [2–4], die Photosynthese [5], der Prozess des Sehens oder die Mechanismen der Photostabilität der Biomoleküle [6–15] sind nur einige Beispiele dafür.

Die einfachste chemische Reaktion ist der Zerfall eines Moleküls in zwei Fragmente, da es lediglich ein Edukt gibt. Wird der Bindungsbruch durch Absorption von Licht herbeigeführt, können dabei durch die Verwendung von monochromatischem Licht gezielt einzelne dissoziative Zustände bevölkert werden, während bei einer thermisch induzierten, vergleichbaren Reaktion immer eine statistische Verteilung über mehrere Niveaus angeregt wird. Dadurch eignen sich Photodissoziationen besonders zur Untersuchung von zustandsspezifischem Verhalten. Da gewöhnliche (bimolekulare) Reaktionen über einen aktivierten Stoßkomplex verlaufen, kann man sie theoretisch in die zwei Teilschritte „Kollision“ und „Dissoziation“ zerlegen. Photodissoziationsreaktionen können in diesem Sinne als Halbstöße angesehen werden, bei denen der aktivierte Komplex durch ein optisch präpariertes Molekül im angeregten Zustand ersetzt wird. Dies macht sie zu bedeutenden Modellreaktionen, deren Untersuchungen wertvolle Erkenntnisse über fundamentale chemische Prozesse liefert [1, 16, 17]. Zusätzlich zu dem Umstand, dass an solchen Umformungen nur drei Spezies (das Edukt und die beiden Fragmente) beteiligt sind, kann in photolytischen Zersetzungen das eingesetzte Licht in Bezug auf Wellenlänge, Intensität und Polarisation definiert werden. Dies ermöglicht es, Dissoziationsreaktionen wesentlich detaillierter zu studieren als bei thermischer Anregung.

Es werden verschiedene Typen von Photodissoziationsreaktionen unterschieden. In Abb. 1.1 sind die für die Unterscheidung relevanten Schnitte durch die Potentialflächen eines Modellmo-

leküls ABC entlang der Reaktionskoordinate schematisch dargestellt.

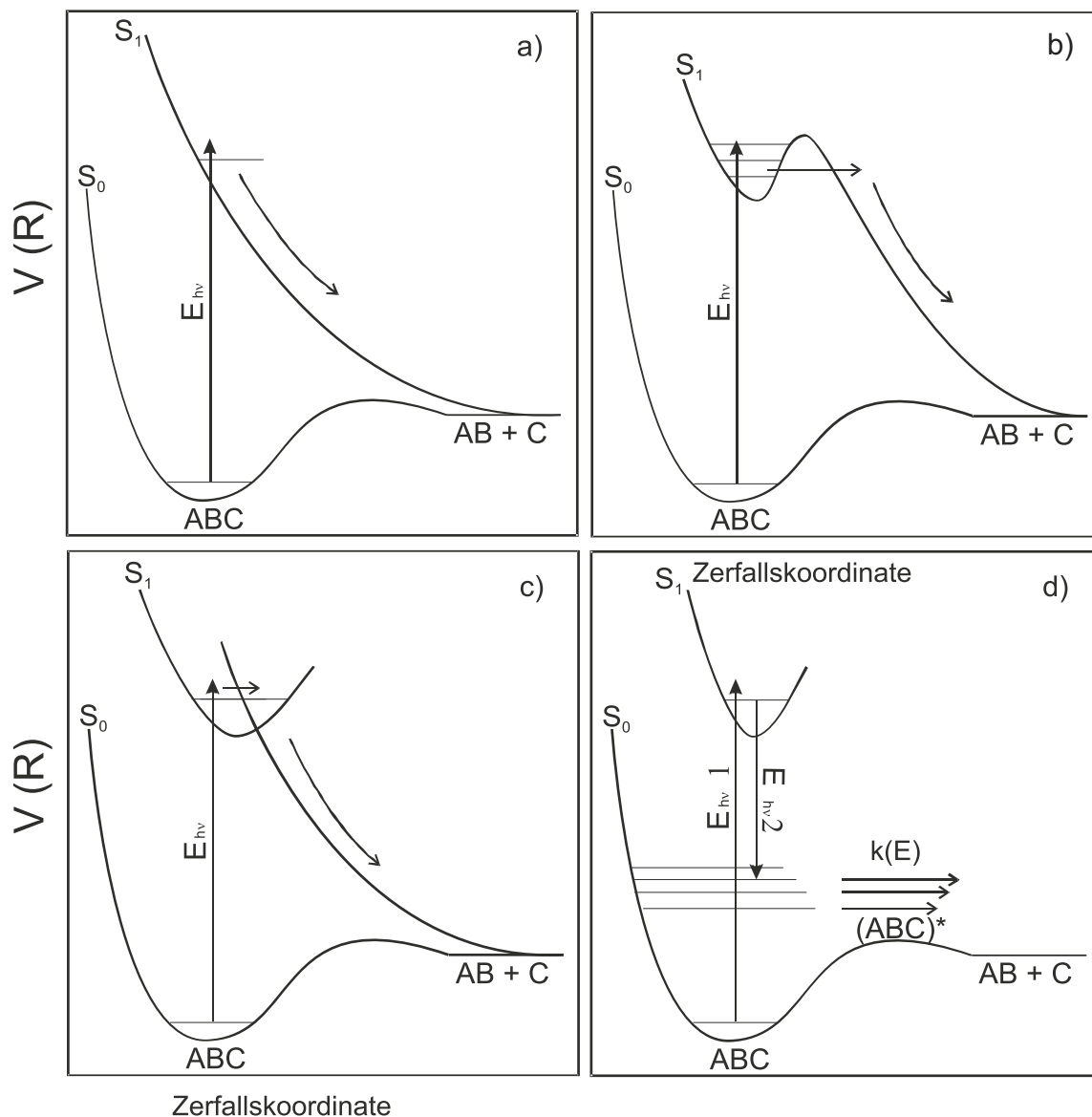


Abbildung 1.1: Reaktionsverläufe unterschiedlicher photochemisch induzierter Zerfallsprozesse: a) direkte Photodissoziation im elektronisch angeregten Zustand, b) indirekte Dissoziation innerhalb eines elektronischen Zustands durch interne Schwingungsumverteilung (IVR) oder Tunnelprozesse, c) indirekter Zerfall über mehrere vibronisch gekoppelte elektronische Zustände (Prädissociation), d) unimolekulare Dissoziation im elektronischen Grundzustand nach Präparation durch zwei Laserpulse.

In einer direkten Dissoziation findet der Bindungsbruch entlang eines Potentialgradienten im angeregten Zustand (S_1 in Abb. 1.1) statt. Die elektronische Repulsion des abgespaltenen Molekülfragments ist dabei sehr stark, und die Dissoziation verläuft in der Regel auf der Zeitskala einer Rotationsperiode des Moleküls, ($10^{-12} \text{ s} \geq \tau_{S_1} \geq 10^{-13} \text{ s}$), und damit bevor sich

die Gleichgewichtsgeometrie des Moleküls der Elektronenkonfiguration im angeregten Zustand anpassen kann. Dies führt im Falle einer definierten Zustandsverteilung der gebildeten Spezies $[ABC]^*$ zu einer ebenfalls schmalen Produktzustandsverteilung für die gebildeten Fragmente, die unter Annahme der Grundzustandsgeometrie durch einfache impulsive Modelle vorhergesagt werden kann. Die in dieser Arbeit untersuchten Dissoziationen von HBr sowie ROCl gehören zu dieser Klasse photoinduzierter Zerfallsmechanismen.

Ein Beispiel für eine indirekte Photodissoziationsreaktion ist in Abb. 1.1 b) gezeigt. Nach Anregung in den ersten elektronisch angeregten Zustand (S_1) kann das Molekül zunächst nicht zerfallen, da die Anregungsregion von der dissoziativen Seite des Potentials durch eine Energiebarriere getrennt ist. Diese kann jedoch durch intramolekulare Schwingungsenergieumverteilung (IVR)¹⁾ umgangen oder durch einen Tunnelprozess (TP) überwunden werden. Die Lebensdauer des angeregten Moleküls hängt daher von der Geschwindigkeit des internen Energietransfers bzw. der Tunnelwahrscheinlichkeit ab, so dass die Zeitskala der molekularen Dynamik indirekter Photodissoziationsreaktionen oft im Bereich einiger Schwingungsperioden liegt. Die Energieumverteilung erfolgt häufig in molekulare Freiheitsgrade, die nicht direkt am Bindungsbruch beteiligt sind und bleibt nach dem Zerfall als interne Anregung in den gebildeten Fragmenten erhalten [1, 18–22]. Als weitere Möglichkeit zur Überwindung der Energiebarriere kommt die so genannte elektronische Prädissoziation in Frage. Die Dissoziation verläuft dabei nach interner Konversion (IC²⁾ in einen anderen, repulsiven elektronischen Zustand ab. Dieser Fall ist in Abb. 1.1 c) gezeigt. Dem Wechsel der elektronischen Fläche geht dabei häufig IVR im zunächst populierten elektronischen Niveau voraus. Beispiele für indirekte Photodissoziationen über elektronische Prädissoziation sind der in dieser Arbeit mit der Photofragment-Geschwindigkeitskartographie untersuchte Zerfall von HCO sowie die Dissoziation von Pyrrol.

In Abb. 1.1 d) ist ein Beispiel für einen unimolekularen Zerfall gezeigt. Im Gegensatz zu den anderen besprochenen Fällen erfolgt die Dissoziation dabei im elektronischen Grundzustand. Dabei führt nicht ein abstoßendes elektronisches Potential, sondern eine Schwingungs- bzw. Rotationsanregung in Energieniveaus oberhalb der Dissoziationenergie zum Bindungsbruch. Die angeregten Moleküle können dabei eine Lebensdauer von mehreren hundert Schwingungsperioden oder mehr besitzen. Liegt beispielsweise die Energie in Schwingungsmoden vor, die nicht direkt an einem Bindungsbruch beteiligt sind, so sind aufwändige IVR-Prozesse erforderlich, um die vorhandene Energie in dissoziative Moden umzuverteilen. Dies hat in der Regel ein statistisches Dissoziationsverhalten zur Folge. Besonders in kleinen Molekülen mit

¹von engl. **I**nternal **V**ibrational **R**edistribution

²von engl. **I**nternal **C**onversion

geringeren Zustandsdichten sind aber für diese Energieumverteilung nur bestimmte Moden zugänglich. Der Zerfall erfolgt in diesen Fällen stark zustandsspezifisch. Neben den Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen am Zerfall beteiligten Elementarreaktionen variiert dabei auch die Produktzustandsverteilung. Neben der thermischen Erzeugung hochangeregter Niveaus im elektronischen Grundzustand lassen sich diese auch über doppelresonante optische Übergänge bevölkern. Abbildung 1.1 d) zeigt diesen Vorgang schematisch. Zunächst wird ein stabiler elektronisch angeregter Zustand (S_1) bevölkert, aus dem die Moleküle mittels stimulierter Emission gezielt in den Grundzustand abgeregt werden. Diese Präparation erlaubt eine selektive Population einzelner rotations-schwingungsangeregter Zustände und ermöglicht somit zustandsspezifische Untersuchungen. Exakte Vorhersagen thermisch angeregter Prozesse erfordern ein genaues Verständnis des elektronischen Grundzustandes und damit nicht nur die Kenntnis der energetischen Lage und der Lebensdauer jedes Niveaus, sondern auch der jeweiligen Produktzustandsverteilung. Zustandsselektive Untersuchungen unimolekularer Zerfallsprozesse wurden in dieser Arbeit am Modellsystem DCO (\tilde{X}^2A'') durchgeführt.

Die Photofragment-Geschwindigkeitskartographie (oder engl. Ion Imaging) ist eine relativ neue Methode zur Untersuchung photoinduzierter Zerfallsprozesse. Sie beruht auf der Detektion der räumlichen Verteilung von Photofragmenten und geht auf ein Experiment zurück, welches Solomon und Bersohn 1971 [23] nach theoretischen Arbeiten von Zare und Herschbach [24] im Jahre 1963 an Br_2 , I_2 und Dimethylcadmium durchgeführt haben. In diesem, als „Photolysis Mapping“ bezeichneten Versuchsaufbau wurden die festen Substanzen bei niedrigem Druck im Mittelpunkt einer Glashalbkugel, deren Innenseite mit Tellur beschichtet war, mit dem linear polarisierten Licht einer Quecksilberdampflampe bestrahlt. Die Photolyse erzeugte atomares Br, I und Cd, welches sich an der Telluroberfläche elementar abschied. Aus der räumlichen Verteilung der detektierten Produkte konnte durch Berücksichtigung der sog. Vektorkorrelationen auf Details des Zerfallsprozesses rückgeschlossen werden. 1984 wurde ein weiteres Experiment zur Detektion von räumlichen Produktverteilungen von Eres *et al.* [25] durchgeführt. Darin wurde C_2N_2 bei $\lambda = 193$ nm photolysiert, die entstandenen CN-Radikale mit einem weiteren Laser in einen fluoreszierenden elektronischen Zustand angeregt und die Fluoreszenz mit einer Matrix von Sekundärelektronenverstärkern orts aufgelöst detektiert. 1987 führten schließlich Chandler und Houston [26] eine Kombination aus Mikrokanalplatten und einem Phosphorschirm, gefolgt von einer Kamera als Detektor ein. Aus den Fragmenten erzeugte Ionen wurden mittels einer Ionenoptik auf den Detektor beschleunigt und orts aufgelöst nachgewiesen. Diese Methode zur simultanen Detektion der Geschwindigkeitsverteilung und der räumlichen Orientierung der Fragmente wird als „Ion-Imaging“ bezeichnet und ist seitdem vielfach eingesetzt worden, um Photodissoziationen zu studieren. Eine Übersicht über die bisherigen Arbeiten

findet sich z. B. in [27, 28].

Seit der Erfindung der Ion-Imaging-Methode gab es neben technischen Verbesserungen wie hochauflösenden Kameras und größeren Multikanalplatten einige grundlegende Modifikationen des Experiments. Während Chandler und Houston noch Netzelektroden verwendeten, um die Fragmente in Abhängigkeit ihrer charakteristischen Geschwindigkeiten auf den Detektor zu fokussieren, führten 1997 Parker und Eppink [29] eine Ionenoptik ein, die die ortsfokussierenden Eigenschaften mit einer offenen Elektrodenanordnung ermöglichten. Diese als Velocity-Map-Imaging bezeichnete Variante ist bis heute die meist verbreitete Variante des Photofragment-Imaging. Eine weitere grundlegende Verbesserung wurde von Chang eingeführt [30]: Während jedes Detektionszyklus wird aus dem Signal auf dem Detektor die exakte Position der einzelnen auftreffenden Ionen ermittelt und als Einzelereignis gezählt. Anschließend wird für viele Detektionszyklen akkumuliert und ein Bild erzeugt, in dem die Intensität bei einem Pixel die Zahl der bei dieser Position detektierten Ionen entspricht. Diese sogenannte event-counting Methode erlaubt eine effektive Unterdrückung von Hintergrundsignal sowie möglicher räumlicher Verschmierungen des Signals während des Detektionsprozesses. Seit 2002 werden auch „Delay-Line-Detektoren“ eingesetzt, welche die räumliche Position detektierter geladener Teilchen über die Verzögerung bestimmen, die das erzeugte Signal benötigt, um die unterschiedlichen Enden einer Spule zu erreichen. Dies trägt zu einer erheblichen Verbesserung der zeitlichen Auflösung bei und erlaubt eine echte 3D-Detektion von Photofragmentverteilungen [31]. Allerdings ist ein großer Nachteil dieser Detektoren, dass nur maximal zwei geladene Teilchen pro Detektionszyklus aufgenommen werden können und dass die Ortsauflösung in der Regel schlechter ist als für die anderen Verfahren. Eine andere Weiterentwicklung der Methode ist das sogenannte „Slice-Imaging Verfahren“, in dem nur ein mittiger Schnitt durch die Fragmentwolke detektiert wird. Dies hat den Vorteil, dass der Projektionsprozess nicht nachträglich aus den aufgenommenen Datensätzen herausgerechnet werden muss [32]. Diese Art der Detektion erlaubt auch die Untersuchung der räumlichen Verteilung von Produkten aus Stoßreaktionen, welche in Experimenten mit gekreuzten Molekularstrahlen untersucht werden [33].

Trotz dieser experimentellen Entwicklung und obwohl die Zahl der jährlichen Publikationen kontinuierlich steigt, werden mit Ion Imaging nach wie vor hauptsächlich zweiatomige Moleküle nach Einphotonenphotolyse untersucht. In dieser Arbeit wurden verschiedene Aspekte der Geschwindigkeitskartographie verbessert, um die Qualität der erhaltenen Daten zu steigern und die Methode auch zur Untersuchung komplexerer Fragestellungen einsetzen zu können. Die Verbesserungen sind im Folgenden genannt.

i) Beim Ion Imaging stellt die Rekonstruktion der dreidimensionalen (3D) Fragmentverteilung aus den zweidimensionalen (2D) projizierten Geschwindigkeitskarten ein großes Problem dar. Dies liegt an einer mathematischen Instabilität der erforderlichen Rückprojektion [34]. In der vorliegenden Arbeit wird eine neue Methode zur erforderlichen Inversion der Datensätze vorgestellt, die statt einer direkten Inversion der Projektion eine Entwicklung der Projektion mit 2D-Basisfunktionen, deren zugrundeliegenden 3D-Verteilungen analytisch bekannt sind, anwendet. Der Satz der Basisfunktionen ist dabei so gewählt, dass Details des Photodissoziationprozesses und des Experimentes als Nebenbedingung berücksichtigt werden. Die Regularisierung dieses inversen Problems erfolgt iterativ gemäß zweier unterschiedlicher Algorithmen. Die Zahl der Iterationen wird optimiert mittels eines geeigneten Stopp-Kriteriums, das durch Kreuzvalidierung aus den experimentellen Daten erhalten wird.

ii) Zum Nachweis der gebildeten neutralen Photofragmente ist ein Ionisationsschritt nötig. Bei leichten Fragmenten konnte gezeigt werden, dass das in dieser Ionisation herausgeschlagene Elektron einen Rückstoß auf das Fragment ausübt, welcher seine Detektionsposition beeinflusst [35] und das Bild verschmiert. Dieser Effekt lässt sich zwar theoretisch voraussagen, eine explizite Berücksichtigung des Photoelektronenrückstoßes bei der Auswertung der Geschwindigkeitskarten ist bislang in der Literatur aber noch nicht beschrieben worden. Eine in dieser Arbeit vorgenommene geeignete Wahl von 2D-Basisfunktionen zur Entwicklung der 3D-Verteilungen erlaubt erstmals den induzierten Rückstoß des Photons bei der Ionisierung als Punktverteilungsfunktion (PSF³) mit einzubeziehen.

iii) Ion Imaging wurde bislang bevorzugt zur Untersuchung sehr kleiner Moleküle eingesetzt, da für große Moleküle in vielen Fällen die detektierbare Fragmentverteilung sehr unstrukturiert und wenig aussagekräftig ist. Außerdem können kleine Molekülfragmente (insbesondere H) bei großen Molekülen an vielen verschiedenen Stellen im Molekül abgespalten werden, und eine Zuordnung ist schwierig. In dieser Arbeit wird gezeigt, dass durch Ion-Imaging dennoch auch größere biologisch relevante Moleküle untersucht werden können, u.a. durch Untersuchungen geeignet isotopenmarkierter und chemisch derivatisierter Vergleichsmoleküle.

iv) Besonders leichte Fragmente bewegen sich mit einer hohen Relativgeschwindigkeit zur Ausbreitungsrichtung des Nachweislichts. Der auftretende Doppler-Effekt erfordert bei der Ionisation ein Durchstimmen der Detektionswellenlänge. Dies ist vor allem bei komplizierteren Experimenten hinderlich, da das Verstellen der Wellenlänge häufig zu einer Änderung der exakten experimentellen Bedingungen führt. Hier wird erstmals eine Doppler-freie Ionisati-

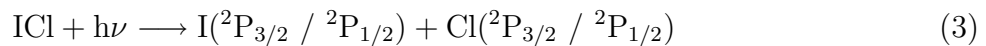
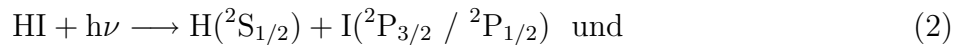
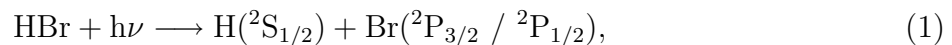
³von engl. **P**oint **S**pread **F**unction

onsmethode vorgestellt, die diese Schwierigkeiten umgeht. Dieses Detektionsschema benötigt darüber hinaus eine geringere Laserleistung und erniedrigt somit die Wahrscheinlichkeit von Konkurrenzprozessen.

v) In der Geschwindigkeitskartographie sind bislang ausschließlich Photodissoziationen untersucht worden, die aber keinen Zugang zu thermisch induzierten Reaktionen im elektronischen Grundzustand ermöglichen. In dieser Arbeit wird ein Versuchsaufbau vorgestellt, der es erstmals erlaubt, mittels stimuliertem Emissions Pumpen (SEP) [36] erstmals solche unimolekularen Zerfallsprozesse mittels Ion Imaging zu untersuchen.

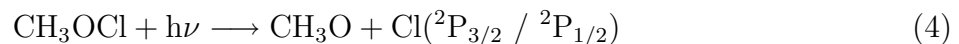
Die in dieser Arbeit mit den genannten Methoden untersuchten Reaktionen werden im Folgenden vorgestellt.

i) Photodissoziationen zweiatomiger Moleküle lassen sich gut theoretisch vorhersagen und führen zu Produkten in eindeutigen Zuständen. Daher eignen diese sich besonders um apparative Kenngrößen wie die Auflösungsfunktion zu bestimmen. In dieser Arbeit wurden die Reaktionen



untersucht.

ii) Halogenradikale sind maßgeblich an der Zersetzung von Ozon in der Tropo- und Stratosphäre beteiligt [2–4]. Moleküle, die als Halogenspeicher fungieren, können die Konzentrationen der aktiven Radikale beeinflussen und tragen zur Regulierung dieser Zerfallszyklen bei. Das Methylhypochlorit (CH_3OCl) ist ein solches Speichermolekül [37]. Die abgefangenen Chlorradikale werden durch photolytische Dissoziation gemäß

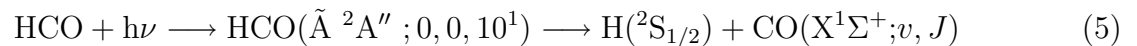


wieder freigesetzt. Dieser Zerfallsprozess wurde durch Geschwindigkeitskartographie untersucht. Ergänzend wurde auch das Photodissoziationsverhalten von *tert*-Butylhypochlorit untersucht.

iii) Das Formylradikal (HCO) tritt als Zwischenprodukt in vielen Reaktionen auf. So konnte es als Intermediat in der Umsetzung fossiler Brennstoffe [38–44], im photochemischen Gleich-

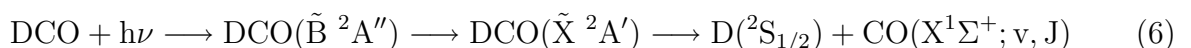
gewicht der oberen Atmosphäre [45] sowie in interstellaren Gaswolken identifiziert werden [46–48]. Das HCO weist im elektronischen Grundzustand energetisch gut definierte Schwingungsenergieniveaus bei Energien oberhalb der Dissoziationsenergie auf, die relativ langsam zerfallen [49–51]. Besonders lange Lebensdauern besitzen solche Zustände, in denen die potentielle Energie in Lokalmode gespeichert ist, die nicht zum Bindungsbruch führen. Es konnte gezeigt werden, dass der Zerfall von HCO aus diesen so genannten Resonanzen nicht mit statistischen Modellen beschrieben werden kann. Dies ist auf eine schwache Kopplung der einzelnen rovibronischen Zustände untereinander zurückzuführen, so dass die Dissoziationen stark zustandsspezifisch verlaufen [52].

Die beiden Zustände \tilde{A}^2A'' und \tilde{X}^2A' im Formylradikal bilden ein Renner-Teller-Paar, welches aus der Aufspaltung eines $^2\Pi$ -Zustands entsteht. Der Zerfall im linearen \tilde{A}^2A'' -Zustand verläuft nach einem Übergang in den hochangeregten \tilde{X}^2A' -Zustand, der anschließend zerfällt. Diese Reaktion konnte durch Messungen der räumlichen Anisotropie von Wasserstoffatomen gemäß



untersucht werden.

iv) Im deuterierten Isotopomer des Formylradikals (DCO) führt die Erniedrigung der Schwingungsfrequenzen zu einer Verdopplung der Anzahl von stabilen Resonanzen [49]. Darüber hinaus weisen die drei Normalschwingungen hier zufällig ein 1:1:2-Verhältnis der Schwingungsfrequenzen auf. Dies führt dazu, dass die Niveaus in Regionen hoher lokaler Zustandsdichte, sog. Polyaden, auftreten, zwischen denen relativ breite energetische Bereiche ohne Zustände liegen [53]. Innerhalb dieser Polyaden kommt es zu stark ausgeprägten Kopplungsmechanismen der Resonanzen. Daher eignet sich dieses System für eine detaillierte Studie solcher Kopplungsmechanismen, wie sie sonst bevorzugt in größeren Molekülen auftreten, für die aber der theoretische Zugang sehr schwierig oder sogar unmöglich ist. Für eine genaue Charakterisierung der Resonanzen ist Kenntnis über deren energetische Lage, Lebensdauer sowie die resultierende Produktzustandsverteilung erforderlich. Für beide Isotopomere fehlt bislang eine experimentelle Untersuchung der Produktzustandsverteilung. Daher wurde aus der Reaktion



die Produktzustandsverteilung im CO für mehrere Resonanzen zustandsspezifisch untersucht.

v) Viele biologisch relevante Moleküle verfügen über heteroaromatische Ringsysteme als strukturelle Bausteine. Beispiele hierfür sind neben einigen Aminosäuren, wie z. B. Histidin, Tyrosin

und Tryptophan [7–9, 12, 13], die Nukleobasen, deren Sequenz in der DNS für die Speicherung unseres Erbguts verantwortlich sind [54]. Diese Heteroaromaten besitzen eine Vielzahl von elektronisch angeregten Zuständen. Die Anregung in diese Niveaus besitzt meist $\pi\pi^*$ Charakter [55–58] und führt zu einer Absorption im ultravioletten Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Eine solche Absorption von UV-Quanten führt jedoch zu einer energetischen Anregung der Moleküle, die ausreichen würde, um Bindungen zu brechen und die Moleküle somit irreversibel zu zerstören. Im Falle der Nukleobasen würde dies zu einer dauerhaften Zerstörung der DNS, die Mutationen und Hautkrebs zur Folge hätte, führen. Dass Exposition gegenüber Sonnenlicht dennoch verhältnismäßig selten zu Hautkrebs führt, spricht dafür, dass sehr effektive strahlungslose Relaxationsprozesse existieren, die solchen strukturellen Schädigungen vorbeugen. Um zur Aufklärung dieser Mechanismen beizutragen, wurde die Photodissoziation von Pyrrol als Modellmolekül für den strukturbildenden Baustein der Nukleobasen gemäß



nach Anregung in zwei unterschiedliche elektronisch angeregte Zustände ($^1\text{A}_2$ und $^1\text{B}_2$) studiert. Um einen detaillierten Einblick in die Zerfallskanäle zu gewinnen und um für die detektierten Wasserstoffatome eine Zuordnung hinsichtlich der gebrochenen R-H-Bindung treffen zu können, wurden zusätzlich selektiv deuterierte Moleküle untersucht.

Nachdem im folgenden Kapitel die theoretischen Grundlagen, die zum Verständnis der untersuchten Prozesse erforderlich sind, erläutert werden, wird in Kapitel 2 näher auf die experimentelle Umsetzung eingegangen. In Kapitel 3 werden die Ergebnisse zu den oben aufgeführten Reaktionen und Methoden vorgestellt und diskutiert. Abschließend folgt eine Zusammenfassung der Arbeit und ein Ausblick auf zukünftige Untersuchungen.

2 Experimenteller Teil

In diesem Kapitel wird die Methode der Photofragment-Geschwindigkeitskartographie vorgestellt. Dazu werden zunächst die theoretischen Grundlagen erläutert, bevor im zweiten Abschnitt auf die experimentelle Realisierung eingegangen wird.

2.1 Theoretische Grundlagen der Photofragment-Geschwindigkeitskartographie

In der Photofragment-Geschwindigkeitskartographie wird eines der Fragmente aus einem photoinduzierten Zerfall ortsaufgelöst (2D) nachgewiesen und die räumliche Verteilung (3D) der Photoprodukte rekonstruiert. Um aus diesen Verteilungen Rückschlüsse auf die Photodissoziationsreaktionen schließen zu können, ist ein detailliertes Verständnis dieser Prozesse erforderlich. Daher werden an dieser Stelle einige grundlegende Prinzipien von Photodissoziationen erläutert.

2.1.1 Räumliche Verteilung von Photodissoziationsprodukten

In der Beispielreaktion



gilt die Energiebilanz

$$E_{int}(AB) + E_{kin}(AB) + h\nu = D_0^0 + E_{int}(A) + E_{int}(B) + E_{kin}(A) + E_{kin}(B) \quad (2.1)$$

wobei E_{int} und E_{kin} die interne beziehungsweise kinetische Energie des jeweiligen Moleküls, $h\nu$ die Energie des eingestrahnten Photons und D_0^0 die für den Molekülbruch benötigte Bindungsenergie ist. Wird die Photolyse im Molekularstrahl vorgenommen, so kann die interne Energie des Muttermoleküls AB durch die mit der adiabatischen Expansion einhergehende Abkühlung vernachlässigt werden. Des Weiteren kann durch räumliche Abschälung des Molekularstrahls die Geschwindigkeitsverteilung entlang der Expansionsrichtung als konstant und entlang der zwei senkrechten Raumrichtungen gleich oder nahe Null betrachtet werden. Senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Überschallstrahls ist die kinetische Energie $E_{kin}^\perp(AB)$ also vernachlässigbar gering.

Die kinetischen Energien der Fragmente A und B können miteinander in Verbindung gebracht werden, man spricht daher von korrelierten Fragmenten. Aus dem Impulserhaltungssatz folgt, dass unter Vernachlässigung thermischer Anregung im Vorgängermolekül für die Rückstoßgeschwindigkeiten der beiden Fragmente im Schwerpunktsystem gilt :

$$m(A) \cdot v(A) + m(B) \cdot v(B) = 0 \quad (2.2)$$

Die gesamte freigesetzte kinetische Energie (KER¹) ist definiert als

$$\text{KER} = E_{kin}(A) + E_{kin}(B) \quad (2.3)$$

$$= \frac{1}{2}(m(A) \cdot v(A)^2 + m(B) \cdot v(B)^2) \quad (2.4)$$

$$= \frac{1}{2}\mu v^2 \quad (2.5)$$

mit der reduzierten Masse

$$\mu = \frac{m(A) \cdot m(B)}{m(A) + m(B)} \quad (2.6)$$

und der Relativgeschwindigkeit v

$$v = |v(A)| + |v(B)| \quad (2.7)$$

Durch diese Zusammenhänge lassen sich die Geschwindigkeiten der beiden Fragmente korrelieren

$$\left| \frac{v(A)}{v(B)} \right| = \frac{m(B)}{m(A)} = \frac{E_{kin}(A)}{E_{kin}(B)}, \quad (2.8)$$

¹von engl. **K**inetic **E**nergy **R**elease

und die kinetischen Energien zusammenfassen zu

$$\text{KER} = E_{kin}(A) + E_{kin}(B) \quad (2.9)$$

$$= \frac{m(A) + m(B)}{m(B)} \cdot E_{kin}(A) \quad (2.10)$$

Gleichung (2.9) zeigt, dass sich aus der gemessenen Translationsenergie eines Fragments (in diesem Beispiel A) bei bekannter Massenrelation unmittelbar die freigesetzte kinetische Energie errechnen lässt. Damit vereinfacht sich Gl. (2.1) zu

$$h\nu = D_0^0 + E_{int}(A) + E_{int}(B) + \text{KER}. \quad (2.11)$$

Dies führt dazu, dass Photodissoziationsprodukte mit aus der Energiebilanz definierten Geschwindigkeiten expandieren. Die entsprechenden Geschwindigkeitsvektoren spannen Kugeln, so genannten Newton-Sphären, auf.

Wird ein Ensemble von Molekülen mit polarisiertem Licht angeregt, so werden bevorzugt solche Moleküle angeregt, deren Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ parallel zum elektrischen Feldvektor \vec{E} liegt. Die Übergangswahrscheinlichkeit hängt von der Lage dieser beiden Vektoren zueinander ab, sie ist proportional zum Skalarprodukt der beiden Vektoren. Für einen n -Photonen Prozess ist sie gegeben durch

$$I \propto \left| \vec{\mu} \cdot \vec{E} \right|^n. \quad (2.12)$$

Folgt dieser Anregung ein schneller Zerfall, so bleibt diese Beziehung auch in der räumlichen Verteilung der Photofragmente erhalten. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Fragment während des Bindungsbruchs in einem bestimmten Winkel θ zu \vec{E} herausgeschlagen wird, ist gegeben durch

$$P(\theta) = \frac{1}{4\pi} \{1 + \alpha P_1(\cos \theta) + \beta P_2(\cos \theta) + \gamma P_3(\cos \theta) + \dots\} \quad (2.13)$$

wobei P_i das i -te Legendre-Polynom und $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ die Anisotropieparameter der jeweiligen Ordnungen sind. Im Folgenden soll dieser wichtige Zusammenhang kurz erläutert werden. Der Vorfaktor $1/4\pi$ normiert die Wahrscheinlichkeitsfunktion und ergibt sich aus dem Stoßquerschnitt. In der darauf folgenden Summe entspricht die 1 formal dem 0-ten Legendre-Polynom und legt die normierte Gesamtwahrscheinlichkeit fest. Die weiteren Terme tragen nicht zur Gesamtzahl der detektierten Fragmente bei, sondern „verschieben“ nur Intensität in unterschiedliche Bereiche entlang θ . Ihre Größe hängt von den Symmetrien der am Übergang beteiligten Zustände, der Zahl der für den Übergang benötigten Photonen sowie der Polarisation des verwendeten Lichts ab. Der zulässige Wertebereich ergibt sich aus der Bedingung, dass $P(\theta)$ der Fragment-

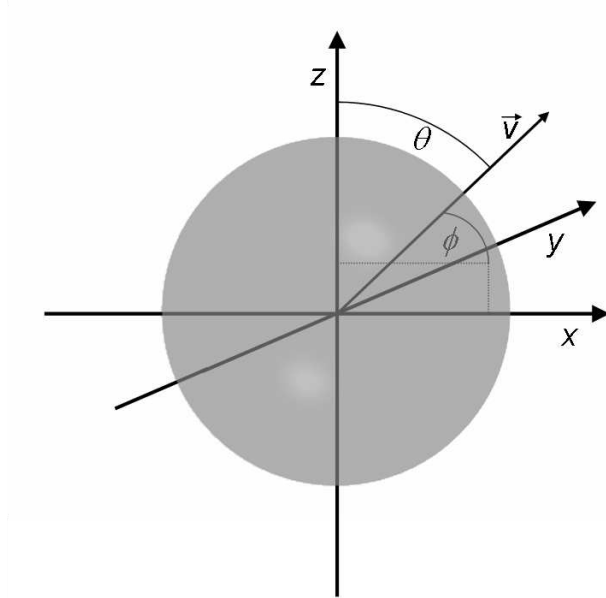


Abbildung 2.1: Darstellung einer Sphäre in kartesischen Koordinaten. Die Winkel in Polarkoordinaten sind ebenfalls angegeben.

verteilung in keinem Winkelbereich negative Werte annehmen darf.

Aus den Energieerhaltungssätzen geht hervor, dass sich Fragmente aus einem Reaktionskanal mit Geschwindigkeiten ausbreiten, deren Vektoren eine Kugel aufspannen (s. o.). Daher sind Kugelkoordinaten besonders geeignet, um diese Anisotropie zu beschreiben. Ist z die Polarisationsrichtung des Lichts, so ist die Verteilung entlang des Polwinkels

$$\theta = \arctan \frac{y}{x} \quad (2.14)$$

gemäß Gl. (2.13) während die Verteilung entlang dem Azimut

$$\phi = \arctan \sqrt{\frac{x^2 + y^2}{z^2}} \quad (2.15)$$

für ein gegebenes θ isotrop ist. Daher kommt es nur zu einer Erniedrigung von sphärischer auf zylindrische Symmetrie. Diese Zylindersymmetrie bedingt einige Zusammenhänge, die im weiteren Verlauf von Bedeutung sind. So sind alle meridionalen Schnitte, d. h. 2D Schnitte, die die z -Achse enthalten identisch. Somit sind auch alle Projektionen entlang einer Achse, die orthogonal zur z -Achse ist identisch.

In dieser Arbeit wurde die Anregung ausschließlich mit linear polarisiertem Licht vorgenom-

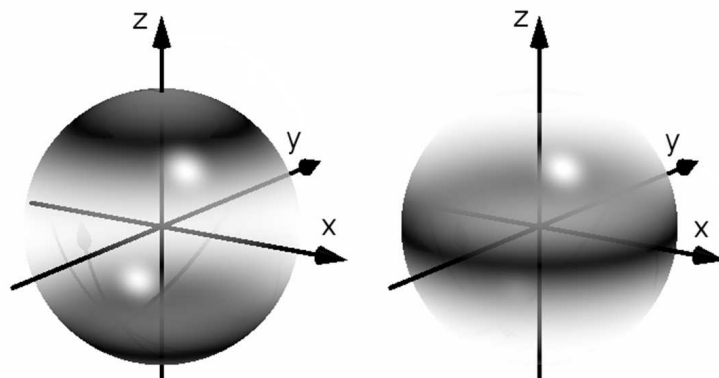


Abbildung 2.2: Schematische räumliche Darstellung zweier Photofragmentverteilungen. Links für einen Anisotropieparameter $\beta = +2$, rechts für $\beta = -1$.

men. In diesem Spezialfall sind alle Anisotropieparameter ungerader Ordnung gleich null. Außerdem wurden lediglich Experimente durchgeführt, in denen der dissoziative Zustand über einen Einphotonenübergang bevölkert wurde. Dadurch werden in Gl. (2.13) zusätzlich alle Terme mit einer höheren Ordnung als zwei gleich Null, und es folgt

$$P(\theta) = \frac{1}{4\pi} \{1 + \beta P_2(\cos \theta)\}. \quad (2.16)$$

Einsetzen des zweiten Legendre-Polynoms führt zu

$$P(\theta) = \frac{1}{4\pi} \left\{ 1 + \frac{1}{2}\beta(3 \cos^2 \theta - 1) \right\}. \quad (2.17)$$

Der einzige Anisotropieparameter β kann in diesem Zusammenhang Werte von -1 bis +2 annehmen. Obwohl die Bezeichnung β in der Tatsache begründet ist, dass dies der Anisotropieparameter zweiter Ordnung ist, ist mittlerweile die Nomenklatur üblich, alle Anisotropieparameter als β zu bezeichnen und die Ordnung als Index anzufügen. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird mit β immer β_2 gemeint, die Indizierung erfolgt ausschließlich, um eine direkte Unterscheidung zu betonen. Für einen Wert von $\beta = -1$ resultiert eine $\sin^2 \theta$ -Verteilung, die einem direkten Zerfall nach einem rein senkrechten Übergang entspricht, während $\beta = 2$ zu einer $\cos^2 \theta$ -Abhängigkeit führt und bei direktem Zerfall nach einer parallelen Anregung auftritt. Zwei räumliche Verteilungen für diese Extremfälle sind in Abb. 2.2 schematisch dargestellt.

Abweichungen von diesen Extremwerten sind aus verschiedenen Gründen möglich. Für eine direkte Dissoziation mehratomiger Moleküle kann über β der Winkel zwischen Übergangsdipolmoment und Reaktionskoordinate bestimmt werden, bei Dissoziationen, die über mehrere

Zustände unterschiedlicher Symmetrie verlaufen, spiegelt der Wert von β deren Beteiligung an den einzelnen Produktkanälen wieder. Außerdem kann beim Zerfall aus Zuständen bekannter Symmetrie aus Abweichungen des Anisotropieparameters vom erwarteten Wert die Lebensdauer des angeregten Zustands abgeschätzt werden. Letzteres wird ermöglicht, da eine Molekülrotation zwischen Anregung und Zerfall zu einer Abschwächung der Anisotropie der räumlichen Produktverteilung gemäß

$$\beta(\tau) = 2P_2(\cos \chi) \cdot \frac{\omega^2 \tau^2 + 1}{4\omega^2 \tau^2 + 1} \quad (2.18)$$

führt [59]. Hierbei bezeichnet χ den Winkel zwischen dem Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ und der Rückstoßrichtung des Fragments, ω die Winkelgeschwindigkeit der Molekülrotation im angeregten Zustand und τ die Lebensdauer zwischen Anregung und Zerfall. Aus Gl. (2.18) wird deutlich, dass für lange Lebensdauern $\tau \gg \tau_{Rot.}$ der Wert des Anisotropieparameters β auf ein Viertel des Maximalwertes bei $\tau \ll \tau_{Rot.}$ herabgesetzt wird.

2.1.2 Projektion und Rekonstruktion der Geschwindigkeitsverteilung

In der Geschwindigkeitskartographie werden die oben beschriebenen Fragment-Sphären (s. Abb. 2.2) auf einen Flächendetektor projiziert. Für diese Projektion wird eines der Fragmente mittels resonanter Mehrphotonenionisation (REMPI²) zustandsspezifisch ionisiert. Nach der Beschleunigung in einer Ionenoptik durchlaufen die ionisierten Fragmente eine feldfreie Driftstrecke, an deren Ende ein ortsauflösender 2D(x, z)-Detektor angebracht ist. Durch geeignete Orientierung der Polarisation des Laserlichts parallel zur Detektoroberfläche und Verwendung einer entlang aller Raumrichtungen orthogonal zur Flugrichtung homogenen Ionenlinse bleibt bei der Projektion auf diese Fläche die gesamte Anisotropie der Winkelverteilung erhalten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Polarwinkel θ in der Projektionsebene liegt. Die aufgenommenen Geschwindigkeitskarten sind daher Projektionen, aus denen die 3D Fragmentverteilungen rekonstruiert werden kann.

Die 2D-Projektion $P(x, z)$ einer 3D-Verteilung $I(x, y, z)$ entlang y entspricht

$$P(x, z) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x, y, z) dy \quad (2.19)$$

²Resonance Enhanced Multi Photon Ionisation

Unter Ausnutzung der Symmetrie lässt sich dies in zylindrischen Koordinaten ausdrücken. Die Umformung mit

$$\begin{aligned} z &= z \\ r &= \sqrt{x^2 + y^2} \\ dy &= \frac{r}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr \end{aligned} \quad (2.20)$$

führt zu

$$P(x, z) = 2 \int_x^\infty \frac{I(r, z)r}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr \quad (2.21)$$

Dieser Projektionsvorgang einer zylindersymmetrischen Funktion ist als Abel-Transformation bekannt [34].

Prinzipiell erfolgt die Auswertung der aufgenommenen Geschwindigkeitskarten in drei Schritten. Zunächst muss aus $I(x, y, z)$ die Projektion $P(x, z)$ rekonstruiert werden. Die Symmetrie entlang z führt zu

$$I(x, y, z) = I(r, z), \quad r = \sqrt{x^2 + y^2}, \quad (2.22)$$

so dass die Inversion der Abel-Transformation ein 2D-Problem ist.

$$I(r, z) = -\frac{1}{\pi} \int_r^\infty \frac{(\partial/\partial x)P(x, y)}{\sqrt{x^2 - r^2}} dx \quad (2.23)$$

Die mathematische Singularität von Gl. (2.23) bei $x = r$ macht allerdings eine analytische Rekonstruktion der Verteilungen unmöglich. Da zusätzlich eine räumliche Ableitung der experimentell verrauschten aufgenommenen Projektionen vorgenommen werden muss, treten auch bei numerischen Methoden Probleme auf.

Zur weiteren Verarbeitung werden die erhaltenen Projektionen in Polarkoordinaten $I(r, \theta)$ umgerechnet und die Radien über die Flugzeit in Geschwindigkeiten übersetzt $I(v, \theta)$.

Um daraus eine Geschwindigkeitsverteilung zu erhalten, wird über den Winkelanteil integriert. Hierbei ist darauf zu achten, dass $I(v, \theta)$ lediglich einen meridionalen Schnitt durch eine 3D-Verteilung darstellt und auch der beim Projektionsschritt verlorene Azimutwinkel ϕ bei der Integration berücksichtigt werden muss.

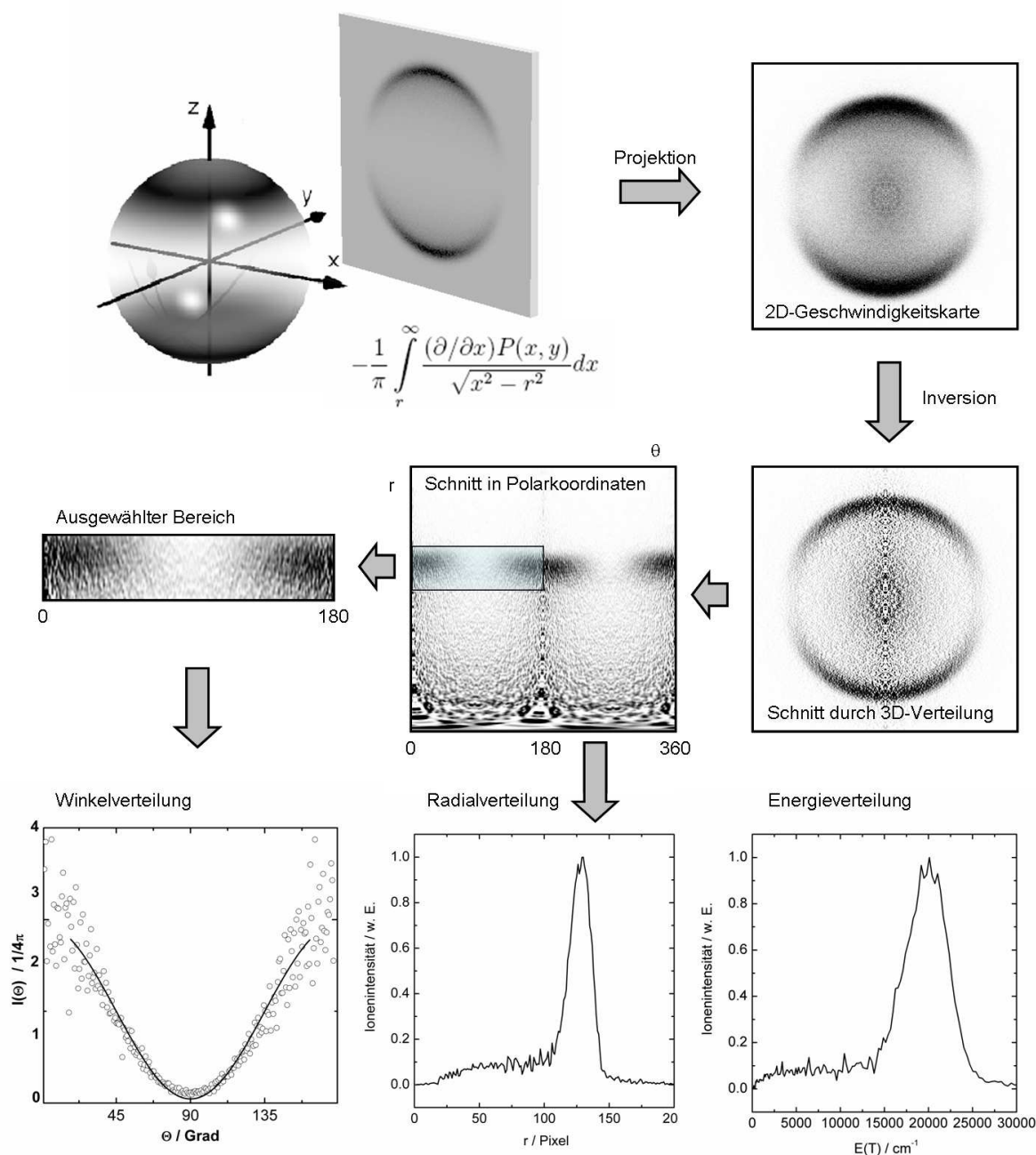


Abbildung 2.3: Übersicht über die einzelnen Schritte in der Auswertung von Ion Images am Beispiel von Cl aus CH_3OCl . Oben links ist schematisch der Projektionsschritt gezeigt. Die aufgenommene, symmetrisierte Geschwindigkeitskarte ist oben rechts abgebildet. Darunter ist die über die inverse Abel-Transformation erhaltene 3D-Verteilung in Form eines meridionalen Schnitts dargestellt. Diese wird in Polarkoordinaten transformiert und entlang der beiden Achsen integriert.

$$I(v) = \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} I(v, \theta) d\theta d\phi \quad (2.24)$$

Durch die Zylindersymmetrie, d. h. Isotropie entlang ϕ , vereinfacht sich dieser Ausdruck zu

$$I(v) = \int_0^{2\pi} v I(v, \theta) d\theta. \quad (2.25)$$

Beim Übergang vom Geschwindigkeits- in den Energieraum ist zu berücksichtigen, dass die Verteilungen durch die Pixel der verwendeten Kamera diskreditiert sind. Über die Beziehung $E_T = mv^2/2$ folgt, dass ein Pixel ΔE_T proportional zu $(\Delta v)^2$ ist. Um in einer Wahrscheinlichkeitsfunktion Flächengleichheit bei unterschiedlichen radialen Positionen zu erhalten, ist $I(E_T)$ für diese Skalierung durch v zu teilen.

$$P(E_T) \propto I(v)/v \quad (2.26)$$

Die Winkelverteilung für einzelne Ringe (v bis $v + \Delta v$) ergibt sich aus der Integration entlang der Winkel.

$$I(\theta) = \int_v^{v+\Delta v} I(v, \theta) dv \quad (2.27)$$

Die Geschwindigkeitsgrenzen können dabei so gewählt werden, dass sie bestimmten Newton-Sphären, also Fragmenten aus ausgewählten Zerfallskanälen entsprechen. Werden diese Winkelverteilungen der einzelnen Kanäle mit der Winkelverteilungsfunktion (Gleichung 2.13)

$$P(\theta) = \frac{1}{4\pi} \{1 + \beta_1 P_1(\cos\theta) + \beta_2 P_2(\cos\theta) + \beta_3 P_3(\cos\theta) + \dots\}$$

angepasst, können die einzelnen Anisotropieparameter unterschiedlicher Ordnung bestimmt werden. Die einzelnen Schritte der Auswertung sind in Abb. 2.3 schematisch gezeigt.

2.1.3 Einzelereignis-Zählverfahren

Da das Detektorsystem eine Auflösung von 480x640 Pixel (= 307 200 Pixel) besitzt, benötigt man, besonders um die Winkelverteilung im detektierten Bild korrekt auswerten zu können, die Ortsinformation sehr vieler Ionen. Um Verzerrungen der Ionenwolken durch Coulomb-Abstoßung zu vermeiden, sollte das Lasersystem allerdings nicht mehr als 20 Ionen pro La-

serpuls erzeugen [60, 61]. Dies führt dazu, dass man die Daten i. A. durch die Akkumulation vieler tausend Bilder gewinnen muss. Bei der Datengewinnung treten einige Effekte auf, welche bei dieser Vorgehensweise berücksichtigt werden müssen. So verursacht jeder Auslesevorgang des CCD-Chips der Kamera ein gewisses Ausleserauschen und die einzelnen Kanäle der MCP besitzen eine gewisse Querempfindlichkeit. So gelangt durch jedes detektiertes Ion Intensität in die umliegenden Pixel. Das führt dazu, dass jedes der aufgenommenen Bilder Störinformationen aufweist. Durch die Akkumulation vieler Bilder vermehrt sich auch dieses Rauschen. Daher wurde die so genannte „Single-Ion-Counting“-Methode eingeführt [30]. Hierbei werden die Intensitätsmaxima jedes einzelnen Bildes als die Orte aufgefasst, an denen tatsächlich Ionen detektiert wurden. So können Bilder, die nur an diesen Orten Intensität besitzen, aufsummiert werden. Da jedes der Bilder verarbeitet werden muss, bevor die einzelnen Bilder aufsummiert werden, und die Frequenz der Laserpulse 20 Hz beträgt, ist die Rechengeschwindigkeit hierbei ein wichtiger Faktor. Die oben erwähnte Repetitionsrate erlaubt für die Auswertung der Einzelbilder maximal 50 ms. In dieser Zeit wurden von einem Computerprogramm die folgenden Schritte durchgeführt:

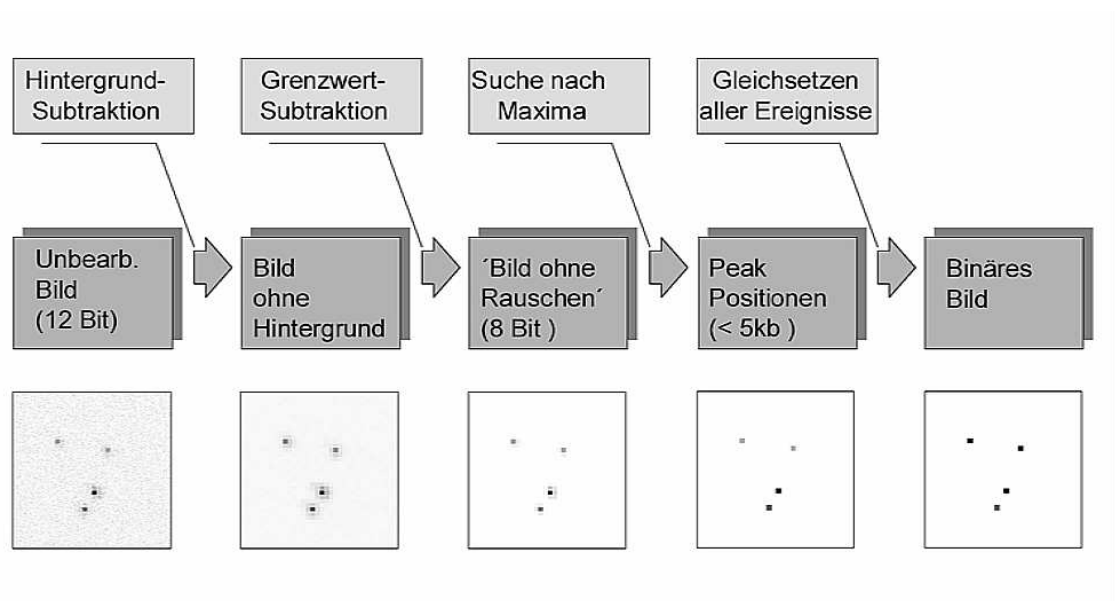


Abbildung 2.4: Übersichtsschema der Single-Ion-Counting-Methode. In der oberen Spur sind die einzelnen Schritte der Routine aufgeführt. In der mittleren Spur befindet sich eine kurze Beschreibung der Zwischenresultate. In der unteren Spur ist ein vergrößerter Ausschnitt aus einer Geschwindigkeitskarte vor und nach den verschiedenen Programmschritten gezeigt.

1. Auslesen der Kamera:

Das Bild, welches durch die auf den Phosphorschirm auftreffenden Elektronen entsteht, wird von der CCD-Kamera erfasst. Über eine Schnittstelle liest das Programm den CCD-

Chip aus und schreibt die Bilddaten in einen dafür reservierten Speicherbereich.

2. Subtrahieren eines Hintergrundbildes:

Die so erhaltenen Bilder weisen einen nichtlinearen Untergrund über die gesamte Fläche auf. Daher wird vor der tatsächlichen Messung ein Bild aufgenommen, welches keine Ionensignale enthält. Dieses wird von dem Bild mit Ionensignalen abgezogen, um einen einheitlichen Intensitätsverlauf über den ganzen Detektor zu erhalten.

3. Setzen einer Intensitätsgrenzwelle:

Um die nachfolgende Suchroutine zu beschleunigen, werden alle Intensitäten, welche kleiner sind als ein individuell für die Messung einzustellender Grenzwert, als Rauschen betrachtet und entfernt, um die Zahl der lokalen Maxima zu erniedrigen (thresholding).

4. Suchen nach Maxima:

Es werden die Intensitätsmaxima gesucht, die den Orten entsprechen, an denen tatsächlich Ionen auf den Detektor auftrafen. Diese Vorgehensweise verhindert nicht nur die Akkumulation von Rauschen, sondern reduziert zusätzlich die Fläche des Ionensignals auf einen Pixel und unterdrückt so die Querempfindlichkeit des MCP-Detektors gegenüber benachbarten Kanälen.

5. Speichern der x, y -Koordinaten der Maxima:

Da die Intensität in den auf diese Weise ermittelten Pixeln, jeweils durch genau ein Ion entstanden sein muss, sollte theoretisch in allen der gleich Intensitätswert stehen. Daher ist es ausreichend, lediglich die Koordinaten zu speichern. Dies reduziert die zu verarbeitenden Datenmenge und beschleunigt so den Vorgang.

6. n -malige Wiederholung der bisherigen Schritte:

Diese Art der Datensammlung wird nun aus den oben genannten Gründen mehrere tausend Male wiederholt, sodass verwertbare Signalintensitäten erhalten wurden.

7. Rekonstruktion einer Gesamtkarte aus den Koordinaten der einzelnen Maxima:

Der gesammelte Datensatz wird schließlich wieder zu einem Bild zusammengesetzt, indem jeder der gesammelten Koordinaten ein konstanter Wert zugeschrieben wird.

Die gesamte Routine ist anhand eines Beispielbilds in Abb. 2.4 schematisch dargestellt. Die verbesserte Auflösung, sowie das bessere Signal- zu Rauschverhältnis wurden in [62] gezeigt.

2.2 Geschwindigkeitskartographie ohne Abel-Transformation: Slice Imaging

Eine Variante der Geschwindigkeitskartographie umgeht die oben erläuterten Probleme der inversen Abel-Transformation experimentell. Dazu wird, anstatt die gesamte Ionenwolke entlang der Flugrichtung z zu integrieren, lediglich das mittlere Segment der 3D-Verteilung projiziert. Die Selektion erfolgt dabei durch ein kurzes Pulsen der Hochspannung an der Mikrokanalplatte, welches ein zeitlich kleines Detektionsfenster definiert. Zeitlich kann dieses Detektionsfenster so gewählt werden, dass nur der ringförmige Mittelteil der Ionenwolke detektiert wird. Da der Detektor parallel zur Symmetrieachse der Fragmentverteilung angeordnet ist, entspricht die Projektion dieses Torussegments einem meridionalen Schnitt und gibt somit bereits die gesamte 3D-Information der expandierenden Sphäre wieder, ohne eine inverse Abel-Transformation durchlaufen zu müssen. Dieser Zusammenhang ist schematisch in Abb. 2.5 gezeigt. Aufgrund der „Scheibenform“ des detektierten Anteils der Fragmentwolke wird diese Variante als Slice-Imaging bezeichnet.

Die praktische Realisierung erfolgt über einen schnellen Transistorschalter, der die erforderlichen $U \geq 1\,500$ Volt als Rechteckfunktion mit einer Pulsbreite von $\tau_{HV} \leq 20$ ns anlegt. Die hohe Impedanz der Multikanalplatten führt jedoch dazu, dass dieser Deltafunktion mit einer Be- und Entladungsträgheit gefaltet wird und die benötigte Spannung innerhalb der kurzen Zeit nicht erreicht wird. Das effektive Detektionsfenster wird dadurch auf ca. $\tau_{HV} = 150$ ns verbreitert. Durch zeitlich konstante Ladung der Platten mit einer Spannung unterhalb der Detektionsschwelle kann die zu schaltende Potentialdifferenz jedoch soweit minimiert werden, dass ein Detektionsfenster von ca. $\tau_{HV} = 65$ ns erreicht wird. Diese zeitliche Detektionsbreite führt nur dann nicht zu einem Auflösungsverlust, wenn die resultierende Ionenverteilung auf dem Detektor kleiner als die durch die Maximalauflösung gegebene Ortsbreite ist. Im Falle des verwendeten Aufbaus entspricht dies der Breite eines Pixels der CCD-Kamera von $\Delta x = 87,62 \cdot 10^{-6}$ m. Wenn r der Radius der Ionenwolke und α der Winkel, der das Sphärensegment entlang der Flugrichtung (z) aufspannt (siehe Abb. 2.6) ist, so ergibt sich diese Ortsunschärfe unter der Annahme einer perfekten Sphäre zu

$$\Delta x = r - r \cdot \cos(\alpha/2). \quad (2.28)$$

Aus diesem Winkel lässt sich über

$$\Delta z = 2r \cdot \sin(\alpha/2) \quad (2.29)$$

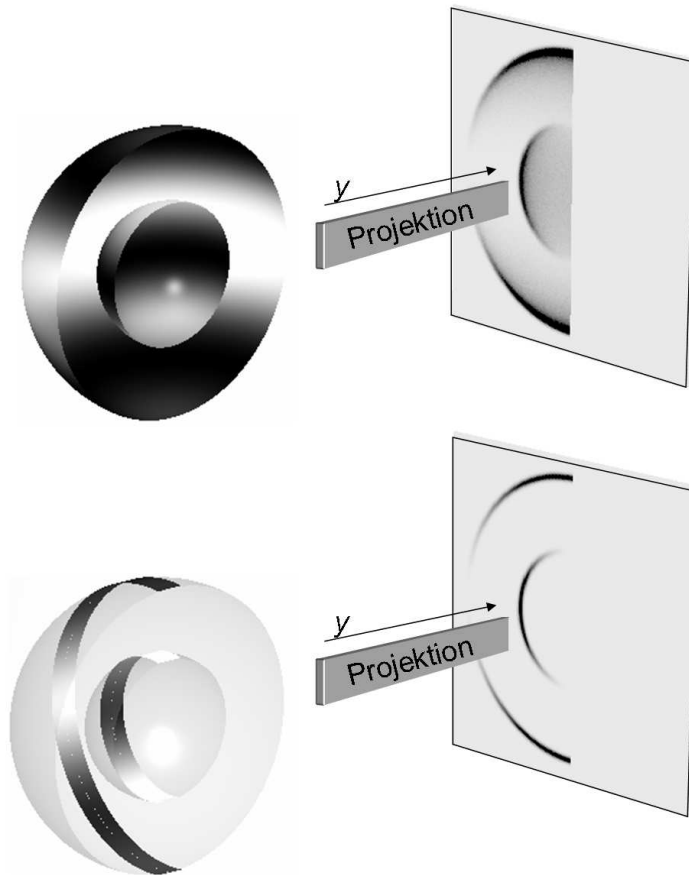


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Slice-Image-Variante. Oben: Projektion der gesamten Newton-Sphäre führt zur Abel-transformierten Geschwindigkeitskarte. Unten: Projektion des mittleren Anteils der Newton-Sphäre führt zu meridionalen Schnitt der Verteilung. Der nicht detektierte Bereich der Ionenwolke ist hierbei transparent dargestellt.

der maximal zu detektierende Anteil der Ionenwolke entlang z (Δz_{max}) berechnen. So kann gezeigt werden, dass Fragmente mit einer Flugzeit von $t_{of} \geq 500$ ns auf diese Weise detektiert werden können, ohne einen Auflösungsverlust zu erleiden.

Das Potentialfeld der Ionenoptik bewirkt jedoch eine Stauchung der Ionenwolke entlang der Flugrichtung. Dieser Effekt rührt daher, dass solche Fragmente, die zunächst eine negative Geschwindigkeitskomponente entlang dieser Vorzugsrichtung aufweisen, d. h. sich vom Detektor wegbewegen, eine längere Verweildauer innerhalb des Beschleunigungsfeldes der Ionenoptik haben und somit mit einer höheren Geschwindigkeit in die feldfreie Driftstrecke eintreten. Dieser Effekt lässt sich unter Erhaltung der Ortsfokussierung mit einer einzelnen Ionenlinse

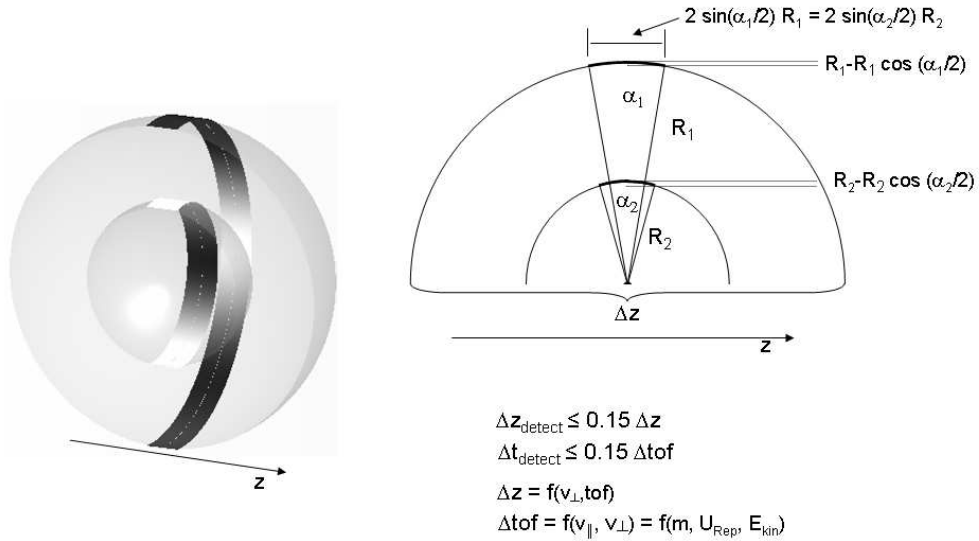


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der aus der zeitlichen Breite des Detektionsfensters resultierenden Ortsunschärfe der detektierten Scheibe auf dem Detektor. Es wird deutlich, dass die Korrelation zwischen Δz und $\Delta x, y$ zu einem maximalen Detektionsfenster Δt_{detect} führt. Ist dieses kleiner als 15% der Gesamtbreite Δt der Sphäre, so ist die resultierende Ortsunschärfe kleiner als ein Pixel ($87,62 \cdot 10^{-6}$ m). Es wird ebenfalls angedeutet, dass Δt eine Funktion der Fragmentmasse m , der Repellerspannung U_{Rep} und der kinetischen Energie der Fragmente E_{kin} ist.

nicht umgehen. Die Propagation einer Ionenwolke unter diesen Bedingungen entlang der Driftstrecke ist schematisch in Abb. 2.7 (a) dargestellt. Die darin gezeigte Entwicklung wurde mit dem Programmpaket SimIon7.0 [63] zur Berechnung von Ionen-Trajektorien [63] ermittelt. Im Fall des hier verwendeten Aufbaus entspricht am Projektionsort die Ausdehnung der Wolken entlang der Flugrichtung z noch $\approx 10\%$ der Ausdehnung entlang x und y . Dadurch verlängert sich die oben genannte Mindestflugzeit auf $t_{\text{of}} = 5\,000$ ns. Da sich die Flugzeit bei konstanter Flugstrecke nur aus der Masse m_{Frag} der Fragmente und der Repellerspannung ergibt, lässt sich nun das Beschleunigungspotential so wählen, dass diese Flugzeit erreicht wird. Allerdings führt dies zu einer maximalen kinetischen Energie E_{kin} der Fragmente, die noch auf den Detektor projiziert werden. Dieser Umstand limitiert die Methode auf einen relativ kleinen Bereich von Verhältnissen $E_{\text{kin}}/m_{\text{Frag}}$.

Für eine universellere Einsetzbarkeit der Slicing-Variante wurden unterschiedliche Ansätze

verfolgt. So wurde der Ionisationsschritt zeitlich zur Photolyse verzögert, um die zunächst ungeladene Fragmentwolke expandieren zu lassen bevor das Beschleunigungspotential auf sie wirkt. Diese Technik erfordert ein räumliches „Abtasten“ der neutralen Wolke mit dem Ionisationslaser und wird daher unter dem Sammelbegriff Raster-Slicing zusammengefasst [64]. Die gleiche Expansion vor der Beschleunigung der Wolke lässt sich auch durch den Einsatz von Netzelektroden, an die die abstoßende Potentialdifferenz erst nach einer definierten Verzögerung zum Ionisationsschritt angelegt wird, realisieren [35, 65, 66]. Die einfachste Variante verzichtet auf zeitliche Verzögerung und wird als DC³-Slicing bezeichnet [32]. Bei ihr kommt eine weitere Elektrodenplatte zum Einsatz, die die optische Linse für die Ortsfokussierung räumlich vom Beschleunigungspotential trennt. Eine entsprechende Ionenoptik mit isopotentialen Feldlinien sowie der resultierenden Propagation der Newton-Sphären ist in Abb. 2.7 (b) gezeigt. Aus dieser Darstellung geht deutlich hervor, dass die Stauchung entlang der z -Achse bei diesem Aufbau signifikant geringer ausgeprägt ist als in Fall (a).

2.3 Experimentelle Umsetzung der Photofragment-Geschwindigkeitskartographie

2.3.1 Die Vakuumapparatur

Das benötigte Vakuum wurde in einem Edelstahltank, der durch eine Trennwand in zwei differentiell gepumpte Kammern aufgeteilt wird, erreicht. Der Aufbau der Apparatur ist in Abb. 2.8 dargestellt. Die Evakuierung erfolgt durch zwei wassergekühlte Turbomolekularpumpen (Leybold, Turbovac) mit Saugleistungen von 350 bzw. 150 l/sec. Das nötige Vorvakuum von $5 \cdot 10^{-4}$ mbar wird von zwei Drehschieberpumpen (Leybold, Trivac 25B) erzeugt. Mit Hilfe dieser Pumpenanordnung wird ein Druck von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar in der vorderen und $5 \cdot 10^{-9}$ mbar in der hinteren Kammer erreicht. Die Druckkontrolle erfolgte über zwei Ionisationsvakuummeter (Leybold, ITR100).

Die unterschiedlichen vorbereiteten Gasgemische wurden über Teflonschläuche vor ein gepulstes Einlassventil (General Valve Serie #9) befördert, durch welches es unter Ausbildung eines Molekularstrahls in das Vakuum expandiert wurde. Der Lochdurchmesser der Düse betrug zwischen 0,5 mm und 1 mm. Zur besseren räumlichen Definition des Molekularstrahls kam ein

³von engl. Direct Current - Gleichstrom

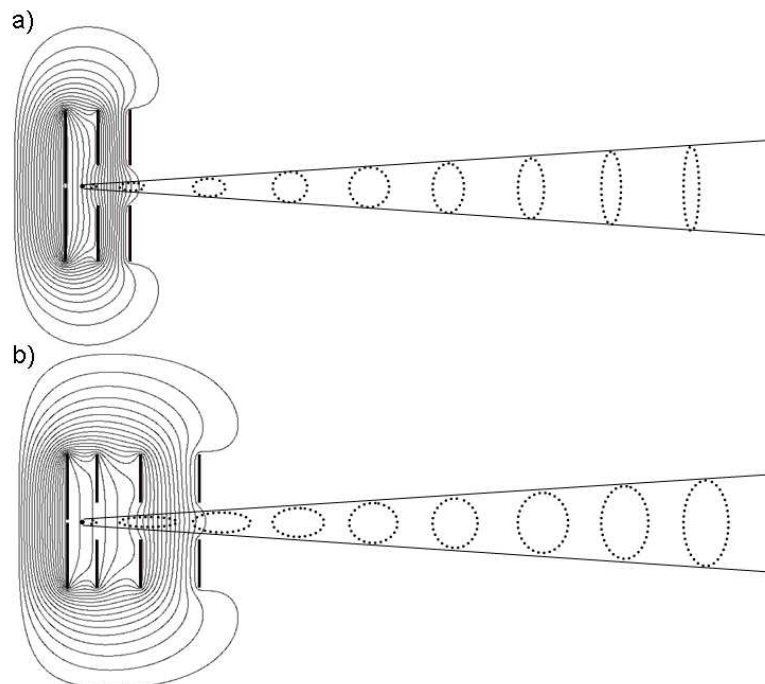


Abbildung 2.7: Darstellung der unterschiedlichen Ionenoptiken zur Beschleunigung der Fragmente auf den Detektor. a) Die Ionenlinse zur Ortsfokussierung ist im Beschleunigungspotential, b) das Beschleunigungsfeld und die Ortsfokussierung finden in unterschiedlichen Regionen innerhalb der Ionenoptik statt. Des Weiteren sind die Isopotentiallinien, sowie errechnete Flugbahnen der beschleunigten Newton-Sphären gezeigt. Es wird deutlich, dass bei a) die Ortsfokussierung zu einer Stauchung der Ionenwolke auf $\Delta z \approx 10\%$ von $\Delta x, y$ führt. Die Trennung von Beschleunigung und Fokussierung in b) führt zu einer Reduktion dieser Stauchung auf lediglich $\Delta z \approx 40\%$ von $\Delta x, y$. Somit wird die Slicing Variante für Fragmente über einen weiteren Bereich von Fragmenten unterschiedlicher Masse und kinetischer Energie zugänglich.

trompetenförmiger, elektrogeformter Nickel-Abschäler zum Einsatz (Beam Dynamics; Model 2; 0,5 mm Öffnung), der mittig in der Trennwand zwischen den differentiellen Vakuumkammern angeordnet ist. Der Abstand zwischen Düsenöffnung und dem Abschäler lag zwischen ca. 50 mm und 15 mm. Die Öffnungszeit des Ventils wurde durch ein Steuerungsgerät (General Valve, Iota One) auf 200 μs bis 450 μs eingestellt und mit den restlichen Ereignissen synchronisiert. Bei einer Repetitionsrate von 20 Hz führte dies je nach Öffnungszeit und anliegendem Stagnationsdruck zu einem Druckanstieg auf ca. $1 \cdot 10^{-5}$ mbar bis $1 \cdot 10^{-4}$ mbar in der ersten Kammer und ca. $1 \cdot 10^{-7}$ mbar in der zweiten. Die adiabatische Expansion des Gasgemisches bewirkte bei dem verwendeten Vordruck eine Abkühlung der Rotationstemperatur des Molekularstrahls auf 5-10 K [67].

Der abgeschälte Teil des Molekularstrahls trat durch ein 2 mm großes Loch in der ersten Elektrodenplatte („Repeller“) der Ionenoptik (siehe Abb. 2.9), so dass Düsenöffnung, Abschäler und Repelleröffnung auf einer gemeinsamen Achse liegen. Der Abstand zwischen der Trennwand und der ersten Elektrodenplatte liegt bei 25 mm. Über Quarzglasfenster ($\emptyset = 70$ mm, $d = 3$ mm; Suprasil I) wurde der Laserstrahl so in die Anlage eingekoppelt (siehe Kapitel 2.3.4), dass er den Molekularstrahl mittig zwischen der ersten und zweiten Elektrode kreuzte.

Die letzte, auf Masse liegende Platte der Ionenoptik bildete den Startpunkt einer feldfreien Driftstrecke, an deren Ende der Detektorflansch angebracht war (siehe Kap. 2.3.3). Die Länge der feldfreien Flugstrecke, gemessen als Abstand zwischen der letzten Elektrodenplatte und der Detektoroberfläche, betrug 300 mm. Die Driftstrecke ist von einem ebenfalls geerdeten Flugrohr umgeben. Um feldfreie und homogene Bedingungen im Flugrohr zu erhalten, wurde die Hochspannung für die MCP an das hintere Ende angelegt, während die in das Flugrohr hinein ragende Oberfläche auf Masse gelegt war.

2.3.2 Die Ionenoptik

Die unterschiedlichen Ionenoptiken sind in Abb. 2.9 gezeigt. Als Elektroden dienen kreisförmige, elektropolierte Edelstahlplatten ($\emptyset = 70$ mm; $d = 0,5$ mm), die in definiertem Abstand zueinander an die Trennwand zwischen der hinteren und vorderen Vakuumkammer montiert sind. Sie werden in Abb. 2.9 als „Repeller“, „Extraktor“, „Expander“ und „Masseplatte“ bezeichnet. Die Öffnung in der „Repellerplatte“ ist 2 mm groß, die Bohrungen der übrigen Platten messen jeweils 20 mm. Im Gegensatz zum Aufbau von Wiley *et al.* [68] wurden keine Netz-

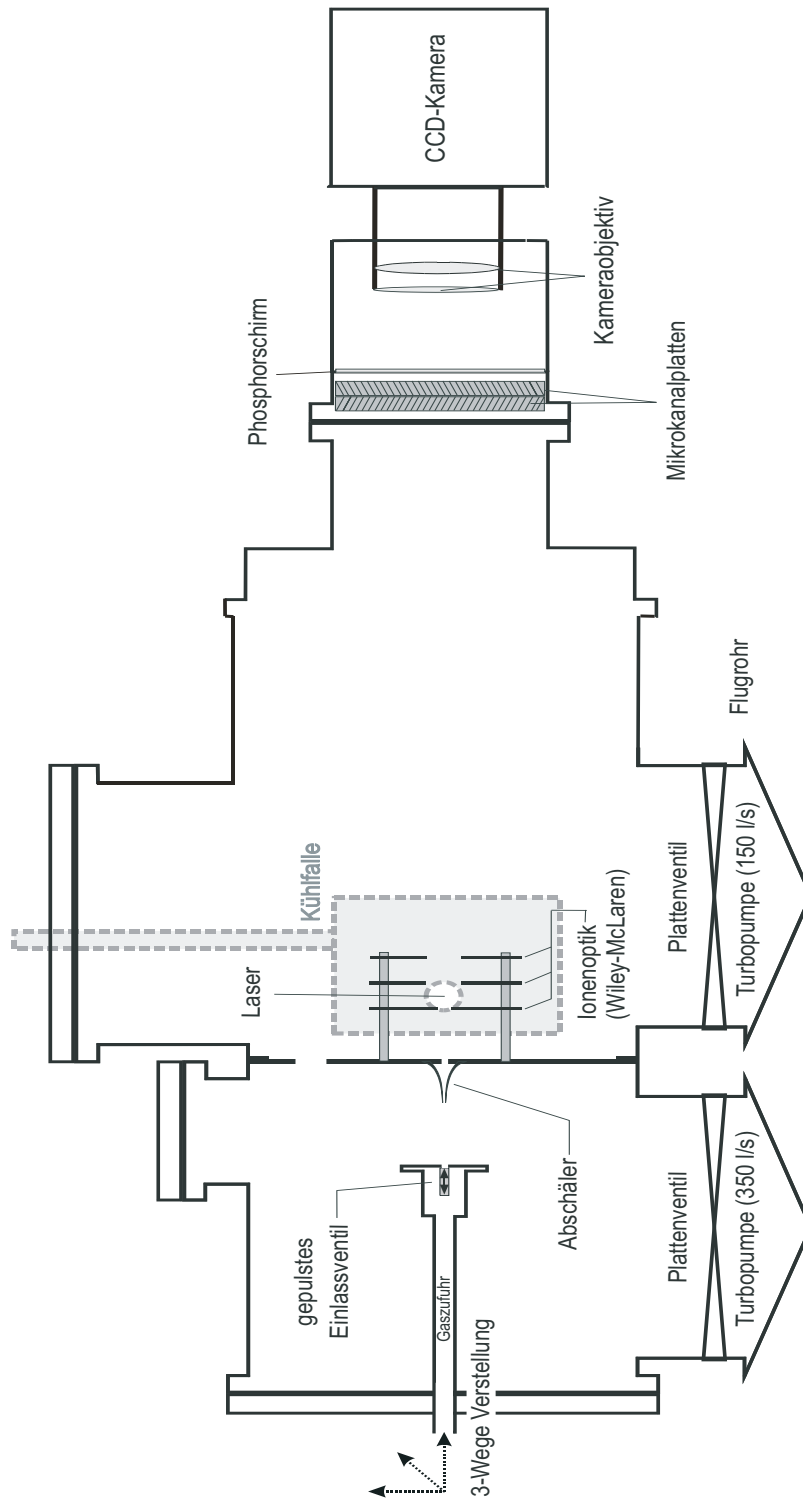


Abbildung 2.8: Schematischer Aufbau der Ion Imaging-Apparatur.

elektroden verwendet.

Die Spannungsversorgung der Elektroden erfolgte über zwei hochstabile Netzteile (Fug, HCE 35-6500). Die „Masseplatte“ war mit dem Vakuumtank verbunden. Alle Zuleitungen für die Ionenoptik bestehen aus Silberdraht ($\emptyset = 1 \text{ mm}$) und sind auf der gesamten Länge mit Glasrohren isoliert.

Der abgeschälte Molekularstrahl gelangte durch die Bohrung in der „Repellerplatte“ in das elektrische Feld der Ionenoptik. Zwischen „Repeller“ und „Extraktor“ wurde das expandierte Gasgemisch von einem Laserstrahl gekreuzt. Der Teilchennachweis erfolgt durch Resonanzverstärkte-Mehrphotonen-Ionisation (REMPI). Die gebildeten Ionen wurden im Potentialfeld der Ionenoptik auf den Detektor beschleunigt und dort orts aufgelöst nachgewiesen. Werden Atome und Moleküle mit unterschiedlicher Masse gleichzeitig ionisiert, so erreichen sie den Detektor nach unterschiedlichen, charakteristischen Flugzeiten. Der Schaltzeitpunkt für den Hochspannungspuls an den Mikrokanalplatten wurde für die im Rahmen dieser Arbeit gemachten Messungen für massenselektive Detektion von H, D und Cl festgelegt. Bei einer Repellerspannung von 2 000 V und einer orts-fokussierenden Extraktorspannung (1 435 V) entsprach dies einer Verzögerung gegenüber dem Laserpuls von 635, 830 bzw. 3 930 ns. Die Potentialverhältnisse der einzelnen Platten zueinander wurde mit dem Ionentrajektorienprogramm SimIon 7.0 berechnet und konnte in früheren Arbeiten experimentell bestätigt werden [62, 69]. In diesen Arbeiten finden sich auch Simulationen bezüglich des Einflusses vom genauen Ionisationsort auf die fokussierenden Eigenschaften. Der Potentialgradient transversal zur Flugrichtung führt zusätzlich zur Ausbreitungsgeschwindigkeit zu einer artifiziellen Vergrößerung der Ionenwolken während der Drift auf den Detektor. Der damit verbundene Vergrößerungsfaktor muss in den Auswertungen der Geschwindigkeitskarten berücksichtigt werden und wurde in einer früheren Arbeit zu

$$F = 1,079 - 1,189$$

bestimmt [70]. Zur feineren Justage des Detektionszeitpunkts wurde vor Akkumulation der Daten die Verzögerung in Schritten von 10 ns auf maximale Signalintensität optimiert.

2.3.3 Das Detektorsystem

In Abb. 2.10 ist das Detektorsystem (LaVision, IonStar II 40 LK), das bei den Messungen zum Einsatz kam, zu sehen. Es besteht aus dem Detektorflansch (NW 100 CF) mit den beiden MCPs und dem Phosphorschirm und einer optisch angekoppelten CCD-Kamera (LaVision,

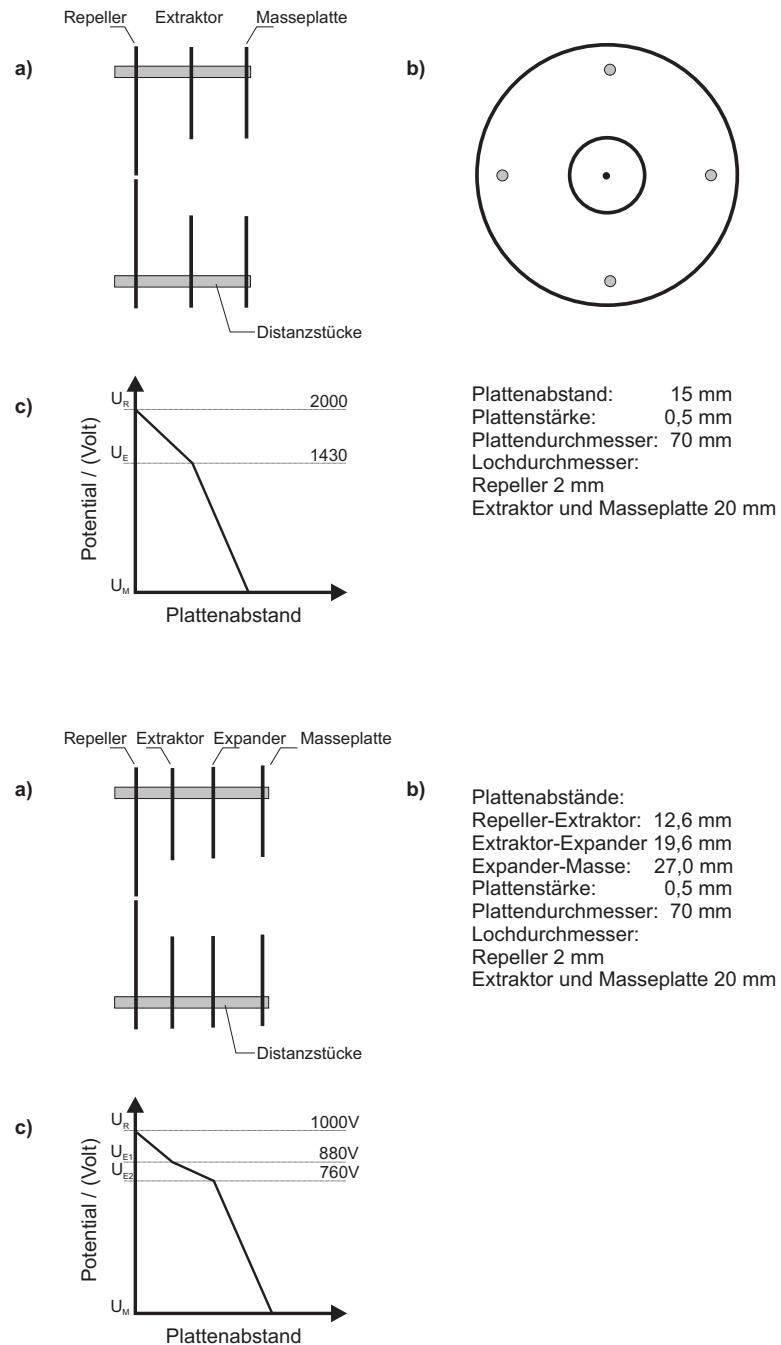


Abbildung 2.9: Die verwendeten Ionenoptiken in der Seitenansicht (a) und in der Aufsicht (b) sowie einige Spezifikationen (c).

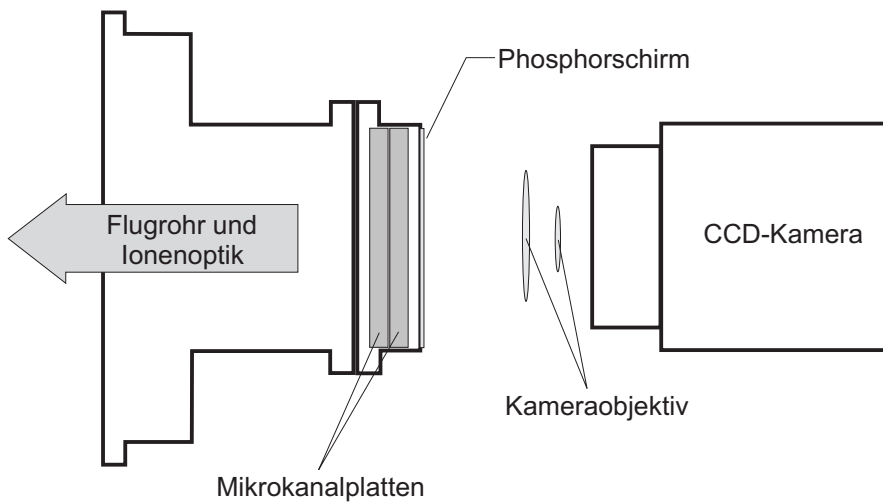


Abbildung 2.10: Vergrößerte Darstellung des Detektorsystems. Die MCPs setzen an Regionen, welche von Fragmenten getroffen werden, Elektronenkaskaden frei, der Phosphorschirm übersetzt diese in Photonen. Diese werden über ein Linsensystem auf die Oberfläche eines CCD-Chips projiziert und abfotografiert.

Imager 3L). In den benutzten Detektorflansch sind zwei Mikrokanalplatten (MCPs, image grade, $\emptyset = 40$ mm) hintereinander in einer so genannten Chevron-Anordnung integriert. Die Porengröße der Mikrokanalplatten beträgt $10 \mu\text{m}$. Auf die Mikrokanalplatten folgt ein Phosphorschirm (P43). Die Nachleuchtdauer des Phosphors beträgt 1 msec. Der Phosphorschirm ist über eine Glasfaserkopplung in den Flanschkopf eingeklebt, so dass er diesen nach außen vakuumdicht abschließt.

Der Detektor besitzt ortsauflösende Eigenschaften. Während die Vakuumseite auf Masse liegt, wird an die Rückseite der zweiten MCP der Chevron-Anordnung eine positive Spannung angelegt. Die einzelnen Kanäle bestehen aus seleniertem Glas, welches sich durch eine geringe Austrittsarbeit auszeichnet. Treffen Ionen auf die Oberfläche der Mikrokanalplatten, werden Primärelektronen aus dieser herausgeschlagen und durch das attraktive Potentialgefälle in die Mikrokanäle hinein beschleunigt. An den Innenwänden der Kanäle wird eine Kaskade von Sekundärelektronen erzeugt, die vielfach verstärkt auf den Phosphorschirm trifft und dort einen isolierten Lichtpunkt erzeugt. Dieses Lichtsignal wird mit der CCD-Kamera aufgezeichnet. Die Zeitauflösung des Detektorsystems wurde durch Ein- und Ausschalten der Hochspannung für die Mikrokanalplatten gesteuert. Dazu wurde ein schneller Transistorschalter (Behlke, HTS 31) in die entsprechende Versorgungsleitung zwischen Netzteil und Detektorflansch eingesetzt. Die CCD-Kamera ist über ein Distanzstück mit dem Detektorflansch verschraubt. Ein Kameraobjektiv (1:8.4) bildet das Leuchtsignal des Phosphorschirms auf den CCD-Chip ab. Der CCD-Chip hat 640 (horizontal) \times 480 (vertikal) Pixel. Die Pixel sind als sog. interline pro-

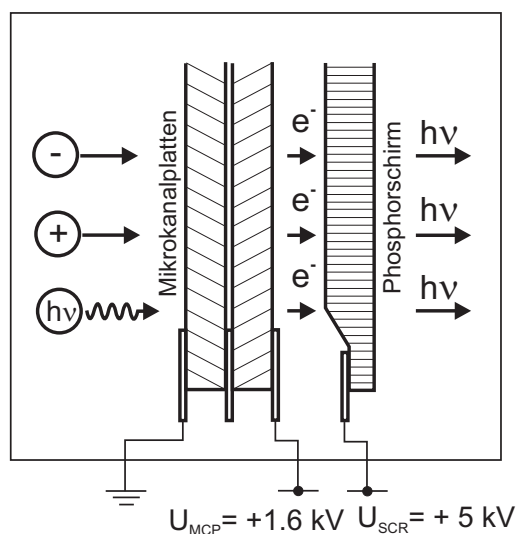


Abbildung 2.11: Über die Strecke der Mikrokanalplatten liegt zum Detektionszeitpunkt ein Feldgradient von 0 bis + 1 600 V an, der aus der Detektoroberfläche herausgeschlagene Elektronen durch die einzelnen Kanäle beschleunigt und zur Ausformung einer Sekundärelektronenkaskade führt. Die resultierenden Elektronen werden weiter auf den Phosphorschirm ($U = 5\,000\text{ V}$) beschleunigt und regen Phosphoreszenz an.

gressive scan-Anordnung organisiert, welche ein vollständiges, sowohl zeilen- als auch spaltenaufgelöstes Auslesen erlaubt. Die erhaltenen Bilder können über ein integriertes Bus-System mit einer Rate von bis zu 30 Bildern/s aus dem Chip ausgelesen werden. Die lichtempfindliche Fläche misst $6.34 \times 4.75\text{ mm}^2$. In der Kamera befindet sich ein A/D-Wandler, der die Bildinformation auf dem CCD-Chip mit 12 bit digitalisiert. Die Abtastrate der Pixel liegt bei 12.5 MHz. Die Ansteuerung der Kamera übernahm ein PC (AMD Prozessor Athlon 1 GHz, 512 MB RAM, 32 MB Grafikkarte) mit einer PCI-Schnittstellenkarte (LaVision). Ansteuerung und Datenaustausch erfolgten seriell über zwei Koaxialkabel. Zur zeitlichen Synchronisation mit dem Experiment wurde ein externer TTL-Puls direkt an einen entsprechenden Eingang der Schnittstellenkarte angelegt (s. Kap. 2.3.5). Die Kamera ist mit einer zweistufigen Peltier-Kühlung ausgestattet, um den Dunkelstrom zu minimieren. Die Betriebstemperatur für den CCD-Chip liegt bei -15 °C . An der Gehäuserückseite befindet sich zudem ein Ventilator, der für den nötigen Luftaustausch sorgt.

2.3.4 Das Lasersystem und der optische Strahlengang

Abb. 2.12 zeigt das Lasersystem, den optischen Strahlengang und die eigentliche Apparatur. Das Lasersystem bestand aus drei gepulsten Farbstofflasern (Lambda Physik, FL3002E), die

durch Nd:YAG-Festkörperlaser (Spectra Physics, GCR 3; InnoLas, Spitlight 1200) bei 355 nm oder 532 nm oder einen XeCl Excimer (Lambda Physik, EMG 201 MSC) bei 308 nm optisch gepumpt wurden. Die Pumpleistung der Nd:YAG Laser lag bei 90-120 mJ pro Puls, die des Excimers bei 100-300 mJ/Puls. Die Pulsprofile des Spectra Physics sowie des Lambda Physik-Lasers besitzen eine Halbwertsbreite von ≈ 15 ns - 20 ns, die Pulse aus dem InnoLas-System waren mit ≈ 7 ns deutlich kürzer. Die benötigten Wellenlängen wurden durch unterschiedliche Farbstoffe realisiert, deren Ausgangssignal gegebenenfalls in nichtlinearen optischen Kristallen frequenzverdoppelt wurde. Zur photolytischen Erzeugung von Radikalen stand zudem ein weiterer XeCl Excimer (Lambda Physik, EMG 102) zur Verfügung.

2.3.5 Die zeitliche Steuerung der Pulse

Um die verschiedenen Komponenten zeitlich zu definieren und selektiv Verzögerungen zu erzeugen, wurden zwei synchronisierte Verzögerungsgeneratoren eingesetzt. Diese lieferten mit einer Repetitionsrate von 20 Hz und einstellbaren Verzögerungen TTL-Pulse an die Blitzlampen und den Q-Switch der Pumplaser, das Einlassventil, den Transistorschalter für die Spannungsversorgung der MCP und an den PC zum Auslesen der Kamera (s. Abb. 2.13). So konnten Molekularstrahl- und Photolyse-/ Nachweislaserpuls zeitlich überlagert und die Ionen nach einer charakteristischen Flugzeit massenselektiv detektiert werden (Abb. 2.13).

2.3.6 Gaszufuhr zur Düse

Die Substanzen wurden mit Helium (Messer-Griesheim, 99,996%) verdünnt. Das mit der zu untersuchenden Substanz angereicherte Trägergas gelangte dann über ein Rohrsystem zum Einlassventil. Zur Minimierung von Wandstoßreaktionen auf dem Weg zur Düsenöffnung wurde in die Edelstahlrohre ein Teflonschlauch gelegt, durch welches das Gasgemisch vor das Ventil geströmt wurde. Zusätzlich wurde eine Rotationspumpe über ein Nadelventil an das Zuleitsystem angeschlossen, die unverbrauchte Substanz absaugte. Dadurch wurden der Kontakt mit katalytisch wirkenden Oberflächen und die Durchflussdauer der Substanz minimiert.

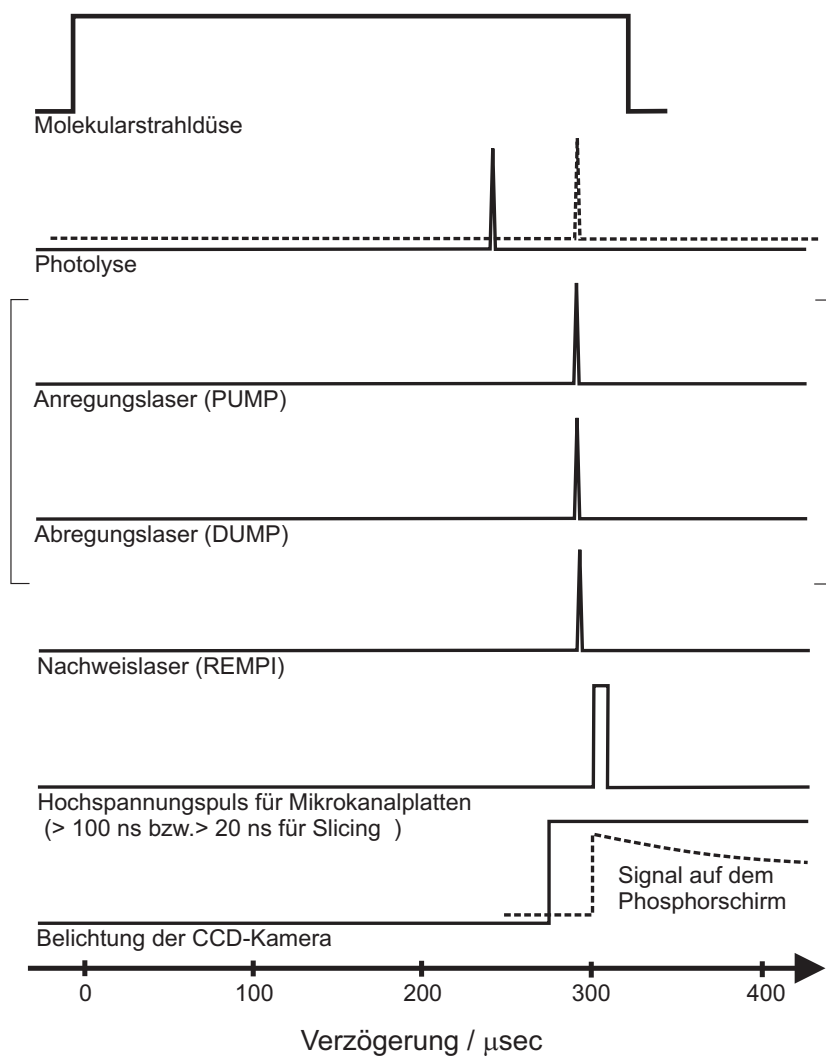


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der relativen zeitlichen Lagen der erforderlichen Ereignisse.

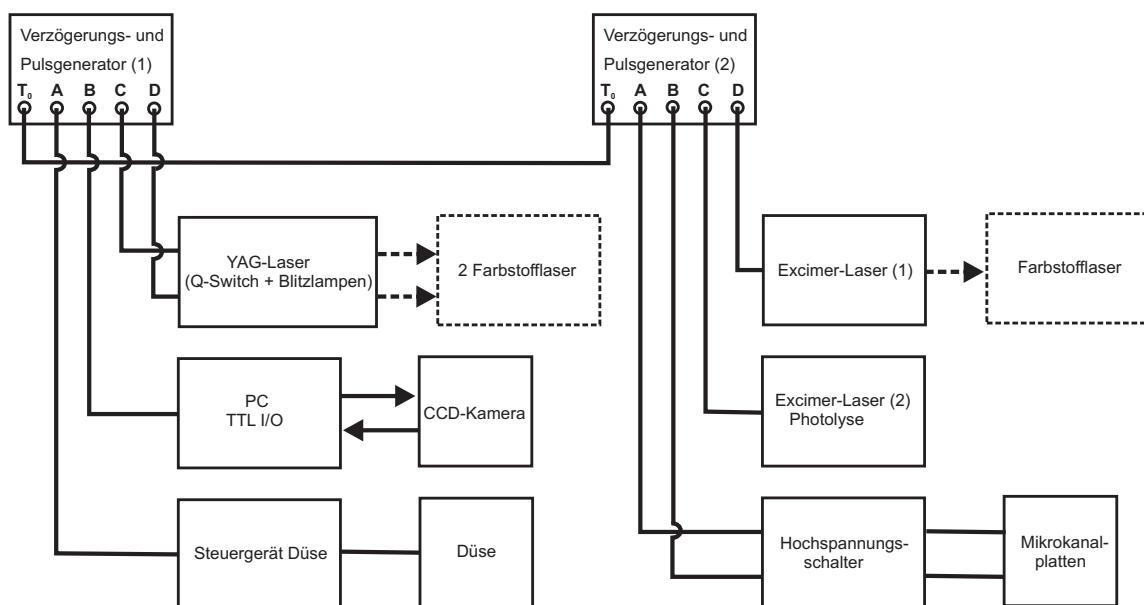


Abbildung 2.14: Zeitliche Steuerung der einzelnen Ereignisse relativ zueinander mittels zwei Verzögerungsgeneratoren.

2.3.7 Synthese und Reinigung der verwendeten Substanzen

Zur Synthese der einzelnen Substanzen wurde wie folgt verfahren.

HBr / HI

HBr wurde durch Entwässern einer 37 %igen wässrigen Lösung HBr_{aq} mit P_2O_5 erhalten. Das Gas wurde aufgefangen und durch mehrfaches Ausfrieren fraktioniert aufgearbeitet. Anschließend wurde es zu $\approx 5\%$ in Helium in eine Glasblase befüllt. HI wurde analog aus einer wässrigen HI-Lösung gewonnen. Das Gas wurde ebenfalls gereinigt und entwässert und mit Helium als Trägergas versetzt in einer Glasblase vorgelegt.

HCO/DCO

Als Vorläufermolekül für das Formylradikal diente Acetaldehyd CH_3CHO . Dieses wurde aus seinem Trimer $(\text{CH}_3\text{CHO})_3$ erhalten, indem es nach Zugabe eines Tropfens H_2SO_4 fraktioniert destilliert wurde. Das erhaltene Monomer wurde bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Das deuterierte Isotopo-

mer CD_3CDO wurde ebenfalls als Trimer gekauft (IsoTech) und mit dem Unterschied, dass zur Monomerisierung D_2SO_4 beigefügt wurde, analog aufbereitet.

Pyrrol

Das Pyrrol wurde gekauft (Aldrich, 98%) und mehrfach fraktioniert destilliert, bis die Flüssigkeit klar war. Pyrrol- d_1 wurde aus dem normalen Isotopomer hergestellt, indem es über Nacht in einem Überschuss von D_2O gerührt wurde. Anschließend wurde es über Na_2CO_3 getrocknet. Der Deuterierungsgrad ($> 97\%$) wurde mittels NMR-Spektroskopie überprüft. Um H/D-Austauschreaktionen bei Wandstößen während der Gaszufuhr zu minimieren, wurde das gesamte Zuleitungssystem über Nacht mit D_2O angereichertem Helium gespült.

ROCI

Zur Synthese der Unterchlorigsäureester wurde in einem Kipp'schen Apparat Cl_2 erzeugt. Dieses wurde durch eine alkalische Lösung des entsprechenden Alkohols geleitet. Im Falle von $(\text{CH}_3)_3\text{OCl}$ schied sich der Ester als gelbliche organische Phase oberhalb des Alkohols ab. Diese wurde mit einem Scheidetrichter abgetrennt, mehrfach mit Wasser gespült und über Na_2SO_4 getrocknet. Zur Aufbewahrung wurde es in einer braunen Glasflasche bei $T = -80$ °C gelagert. CH_3OCl entstand als Gas, welches im Heliumstrom in einer Kühlfalle bei $T = -193$ °C ausgefroren wurde. Anschließend wurde es durch mehrfaches fraktioniertes Ausfrieren gereinigt und direkt in eine Glasblase expandiert, bis in dieser ein Druck von ≈ 100 mbar herrschte. Diese wurde mit He auf ≈ 950 mbar aufgefüllt und unmittelbar an die Apparatur angeschlossen. Aufgrund der hohen Explosionsgefahr und der schnellen Zersetzung wurde das Methylhypochlorit jeden Tag vollständig aufgebraucht und am nächsten Morgen frisch synthetisiert.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Inversion von Photofragment-Geschwindigkeitskarten mit iterativer Regularisierung und Kreuzvalidierung

3.1.1 Allgemeines

Wie in Abschnitt 2.1.2 dargestellt, ergeben sich die Photofragment-Geschwindigkeitskarten aus der Projektion der dreidimensionalen Photofragmentverteilung $I(x, y, z)$ auf einen ortsauflösenden zweidimensionalen Detektor. Für die Projektion entlang der y -Achse und zylindrische Symmetrie von $I(x, y, z)$ bezüglich einer Achse in der Detektionsebene (hier z) ist die Projektion $P(x, z)$ gegeben durch die Abel-Transformierte der Fragmentverteilung $I(r, z)$ im zylindrischen Koordinatensystem mit $r = \sqrt{x^2 + y^2}$,

$$P(x, z) = 2 \int_x^\infty \frac{I(r, z)r}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr, \quad (3.1)$$

und die Rekonstruktion $I(r, z)$ ist gegeben durch die inverse Abel-Transformation

$$I(r, z) = -\frac{1}{\pi} \int_r^\infty \frac{(\partial/\partial x)P(x, y)}{\sqrt{x^2 - r^2}} dx. \quad (3.2)$$

Eine Rekonstruktion von $I(r, z)$ nach Gleichung (3.2) ist allerdings aus mehreren Gründen problematisch: Zum einen existiert an der unteren Integrationsgrenze bei $x = r$ eine Singularität, zum anderen müssen für die Inversion die experimentell aufgenommenen und somit verrauschten Daten abgeleitet werden, so dass die direkte Inversion nach Gleichung (3.2) sehr

rauschempfindlich ist.

Im Prinzip kann durch Verwendung der Slicing-Methode (s. Abschnitt 2.2) [32, 64, 65] die Abel-Inversion vermieden werden. Allerdings zeigt sich die Methode in der praktischen Durchführung als deutlich störepfindlicher als das konventionelle Ion Imaging und kann außerdem zu Auflösungsverlusten führen [71, 72]. Darüber hinaus ist sie nur auf einen begrenzten Bereich des Verhältnisses von Masse und Translationsenergie, $\frac{m}{E_{kin}}$, der detektierten Fragmente anwendbar. So ist es bisher nicht möglich, damit leichte Fragmente mit einer breiten kinetischen Energieverteilung zu detektieren. Bereits die Detektion von H-Atomen führt zu einem Auflösungsverlust [35, 71], die „scheibchenweise“ Detektion von Photoelektronen ist mit MCP-Detektoren sogar unmöglich. Es ist es daher unumgänglich, zuverlässige Methoden der inversen Abel-Transformation zu entwickeln.

In der Literatur sind bislang unterschiedliche Lösungen vorgestellt worden, um Rekonstruktionen von 3D-Verteilungen mit möglichst guter Qualität aus experimentellen Geschwindigkeitskarten zu erhalten. Z. B. kann die Abel-Transformation über eine Kombination einer Fourier- und einer Hankel-Transformation invertiert werden [34]. Diese Methode resultiert in einem wenig aufwändigen und schnellen Algorithmus, umgeht aber nicht die Verstärkung des experimentellen Rauschens, das sich im invertierten Bild als sehr starkes Rauschen in der Nähe der vertikalen Linie in der Bildmitte äußert (sog. center-line noise). Eine Reduktion dieses Rauschens durch Filtern in der Fourier-Domäne ist prinzipiell möglich, führt aber zu Auflösungsverlusten. Die Inversion durch Rückprojektion erfordert entweder ein vorheriges Filtern in der Fourierdomäne [73] oder komplizierte und umfangreiche Berechnungen [74], oder ist auf Fragestellungen mit langsamen Photofragmenten beschränkt [75]. Das „onion peeling“ (so genannt aufgrund des von außen nach innen fortschreitenden Ablaufs der Inversion) ist zwar konzeptionell viel einfacher [76], führt aber zu nach innen signifikant zunehmenden rauschinduzierten Artefakten.

Neuere Ansätze verwenden das Konzept der Vorwärtsfaltung. Hierbei werden zunächst von abgeschätzten Fragmentverteilungen die zugehörigen Projektionen durch Abel-Transformation berechnet. Anschließend wird dann durch Variation der Fragmentverteilungen die Differenz der errechneten und der experimentellen Projektionen minimiert [77–79]. Die Methode von Vrakking [77] arbeitet iterativ und vermeidet erfolgreich das center-line noise. Allerdings ist die Wahl der Anfangsverteilung und der notwendigen Korrekturparameter willkürlich und nicht durch die experimentellen Daten bestimmt. Gleiches gilt für die Zahl der Iterationen. Die Analyse der Fourier-Momente von Brouard *et al.* [79], wie die vergleichbare Methode von Nestorov *et al.* [78] erfordert eine Datenanpassung nach der Methode der geringsten Fehlerquadrate mit

ebenfalls willkürlich zu auszuwählenden Funktionen, deren spezifische Wahl den Ausgang der Inversion beeinflusst.

Eine weitere Methode besteht darin, die Projektion mit einem kompletten Satz von Funktionen, dem sog. Basissatz, anzupassen, deren inverse Abel-Transformationen bekannt sind. Die Projektion nach Gleichung (3.1) läßt sich dann als Matrixgleichung formulieren. Diese als Inversion durch Basissatzentwicklung bekannte Methode wurde zunächst in der Arbeitsgruppe von Reisler [80] in Form des Programmpakets BASEX entwickelt und ist zu einem Standardverfahren in der Geschwindigkeitskartographie geworden. Als Basisfunktionen wurden hierbei 1D-Funktionen für jeden Pixel im Bild verwendet. Eine weitere, als pBASEX bezeichnete Variante [81], entwickelt die Geschwindigkeitskarte mit 2D-Funktionen in Polarkoordinaten und erfordert die Transformation der üblicherweise auf einem kartesischen Pixelgitter erhaltenen experimentellen Geschwindigkeitskarten auf Polarkoordinaten mit entsprechendem Verlust an Auflösung. Für beide Methoden ist für die Inversion der Matrixgleichung eine Regularisierung notwendig, die eine wiederum willkürliche Auswahl eines geeigneten Regularisierungsparameters erfordert.

In unserer Arbeitsgruppe wurden zwei iterative Methoden für eine verbesserte Rekonstruktion der dreidimensionalen Fragmentverteilungen aus den experimentellen Geschwindigkeitskarten entwickelt (s. Veröffentlichung in [82]), die eine einfache Berücksichtigung der Details des Abbildungs- und Detektionsprozesses über Nebenbedingungen ermöglichen und zu regularisierten Rekonstruktionen führen. In beiden Fällen ist der Regularisierungsparameter durch die Zahl der Iterationen gegeben, deren optimaler Wert durch die Methode der Kreuzvalidierung aus den experimentellen Daten selbst, d. h. ohne weitere, willkürliche Annahmen bestimmt wird. Im Folgenden wird ein Überblick über diese Methoden gegeben, der sich an der Veröffentlichung [82] orientiert.

3.1.2 Beschreibung der iterativen Inversion

Die im Folgenden vorgestellten Methoden basieren auf dem bereits erfolgreich verwendeten Ansatz der Basissatzentwicklung der experimentellen Geschwindigkeitskarten [77, 80, 81] und können wie diese als Vorwärtsfaltung eingeordnet werden. Anders als die bisherigen Methoden werden jedoch keine weiteren, willkürlichen Annahmen notwendig. Es werden zweidimensionale Basisfunktionen in kartesischen Koordinaten verwendet, und das experimentelle Rauschen wird explizit als Rauschterm $N(x, z)$ berücksichtigt. Es ergibt sich somit folgende Abbildungs-

gleichung:

$$P(x, z) = P^{\text{theo.}}(x, z) + N(x, z), \quad (3.3)$$

wobei $P^{\text{theo.}}(x, z)$ die hypothetische rauschfreie Projektion ist. Nach Einsetzen der Reihenentwicklung mit den Basisfunktionen $F_k(x, z)$ erhält man

$$P(x, z) = \sum_{k=1}^M a_k F_k(x, z) + N(x, z). \quad (3.4)$$

Die Koeffizienten der einzelnen Basisfunktionen (insgesamt gibt es M Basisfunktionen) sind mit a_k bezeichnet. In Matrixform lautet Gleichung (3.4)

$$\mathbf{p} = \mathbf{F}\mathbf{a} + \mathbf{n}, \quad (3.5)$$

wobei \mathbf{p} und \mathbf{n} L^2 -Zeilenvektoren sind, die $P(x, z)$ and $N(x, z)$ repräsentieren, und \mathbf{a} ist ein Zeilenvektor der Größe M mit den Koeffizienten a_k als Elementen. \mathbf{F} ist die Matrix der Basisfunktionen mit der Größe $L^2 \times M$, deren Zeilenvektoren \mathbf{f}_k die einzelnen Basisfunktionen $F_k(x, z)$ darstellen. Wenn die gewählten Basisfunktionen analytische (oder numerische) bekannte inverse Abel-Transformierte besitzen, dann reduziert sich die Inversion von Gleichung (3.1) auf das Auffinden der Koeffizienten a_k .

Die dazu notwendige direkte Inversion von Gleichung (3.5), $\mathbf{a} = \mathbf{F}^{-1}\mathbf{p}$, ist allerdings schlecht konditioniert, da das Verhältnis des größten und kleinsten Singulärwerte von \mathbf{F} groß ist. Die Inversion ist deshalb numerisch instabil, so dass bereits kleine Beiträge des Rauschterms \mathbf{n} in \mathbf{p} erheblich verstärkt werden. Für eine Verbesserung der Inversionseigenschaften muss deshalb das Problem regularisiert werden [83–86]. Dies kann im iterativen Verfahren besonders einfach erfolgen, indem die spezifischen Details des experimentellen Detektionsprozesses als Nebenbedingung in jeder Iteration berücksichtigt werden. Es kommen u. a. in Frage:

- diskrete x - und z -Werte
- ausschließlich positive Intensitätswerte,
- eine mindestens zweifaltige Symmetrie,
- und im Falle der Einzelereignis-Zählmethode die strikte Poisson-Statistik des experimentellen Rauschens

Es wurden zwei Varianten entwickelt, die zusammen ein breites Spektrum möglicher experimenteller Gegebenheiten abdecken.

3.1.3 Richardson-Lucy-Verfahren (RL)

In Geschwindigkeitskarten, die mit der Einzelereigniszählmethode aufgenommen wurden, haben die einzelnen Pixelwerte die physikalische Bedeutung von absoluten Partikelzahlen und die Bilder sind (bei idealen experimentellen Bedingungen) hintergrundfrei. In diesem Fall sind die Intensitätswerte aller Pixel strikt ganzzahlig nicht-negativ und das Rauschen hat, aufgrund der Zählstatistik einzelner gleichwertiger Partikel, Poisson-Charakter. Für eine Berücksichtigung der Poisson-Statistik des Rauschterms kann die von Richardson und Lucy eingeführte iterative Regularisierung (RL) [87, 88] angewendet werden, die von Shepp und Vardi [89] als Spezialfall des EM-Algorithmus (EM von engl. Expectation-Maximization) zur Berechnung von ML-Schätzungen (ML von engl. Maximum-Likelihood) abgeleitet wurde:

$$\mathbf{a}^{i+1} = (\mathbf{a}^i \div \boldsymbol{\phi}) * \mathbf{F}^T (\mathbf{p} \div \mathbf{F} \mathbf{a}^i). \quad (3.6)$$

In Gleichung (3.6) bedeuten $*$ und \div elementweise Multiplikation und Division, und der hochgestellte Index i steht für die Zahl der Iterationen. $\boldsymbol{\phi}$ ist ein Vektor der Größe M , der aus den Elementen ϕ_k besteht, die der Summe der jeweiligen Spalte k der Matrix der Basisfunktionen entsprechen, also

$$\phi_k = \sum_{m=1}^{L^2} \mathbf{F}_{mk}. \quad (3.7)$$

Der Algorithmus ist intensitätserhaltend und setzt Poisson-Rauschen und Positivität voraus (dies gilt ebenfalls für die zu wählenden Basisfunktionen). Er ist für die weiter unten beschriebene Anwendung des Kreuzvalidierungskriteriums geeignet.

3.1.4 Projected-Landweber-Verfahren (PL)

Für Geschwindigkeitskarten, die nicht nach dem Einzelereignis-Zählverfahren erhalten wurden, und die deshalb eine andere Rauschstatistik aufweisen können, eignet sich das Projected-Landweber-Verfahren. Es liefert regularisierte Lösungen, die einer Minimierung der kleinsten Fehlerquadrate unter Berücksichtigung von Nebenbedingungen entsprechen. Die Nebenbedingungen werden durch Projektion auf eine geschlossene konvexe Lösungsmenge \mathcal{C} berücksichtigt.

Der iterative Algorithmus ist gegeben durch [83, 90]

$$\mathbf{a}^{i+1} = P_{\mathcal{C}} [\mathbf{a}^i + \tau (\mathbf{F}^T \mathbf{p} - \mathbf{F}^T \mathbf{F} \mathbf{a}^i)]. \quad (3.8)$$

Hierbei ist $P_{\mathcal{C}}$ der Projektionsoperator und \mathbf{F}^T die transponierte Matrix \mathbf{F} . Der Faktor τ wird als Relaxationsparameter bezeichnet und muss im Bereich $0 < \tau < 2/\|\mathbf{F}\|^2$ liegen ($\|\cdot\|$ ist die euklidische Norm). Für das PL-Verfahren sind auch negative Funktions- und Pixelwerte zulässig. Der Projektionsoperator kann Details des Abbildungsprozesses berücksichtigen, wie z. B. Grenzwerte für Anisotropien oder obere und untere Grenzwerte für die Koeffizienten a_k . Das Verfahren ist ebenfalls für die Anwendung des Kreuzvalidierungskriteriums geeignet.

3.1.5 Kreuzvalidierung

Wie weiter oben schon erwähnt, ist für beide Verfahren die Zahl der Iterationen der relevante Regularisierungsparameter. Eine zu geringe Anzahl von Iterationen führt zu übermäßig regularisierten Rekonstruktionen, die zwar sehr rauscharm sind, aber einen deutlichen Verlust an Auflösung besitzen, zu viele Iterationen bedeuten eine geringe Regularisierung und damit ein deutliches Ansteigen rauschinduzierter Artefakte. Die Methode der Kreuzvalidierung [91, 92] liefert ein aus den experimentellen Daten abzuleitendes Kriterium, das mit hoher Zuverlässigkeit erlaubt, einen guten Schätzwert für die optimale Anzahl von Iterationen zu finden. Für dieses Optimum ist die Balance zwischen Artefakten und Verlust an Auflösung am besten realisiert, so dass durch den Schätzwert ein geeigneter Endpunkt für die iterative Regularisierung definiert wird. Für die Kreuzvalidierung wird ausgenutzt, dass die Bilder (bei Photodissoziationen mit Anisotropieparametern von ausschließlich gerader Ordnung) eine mindestens vierzählige Symmetrie besitzen. Dadurch lassen sich die experimentellen Bilder in jeweils vier äquivalente Quadranten aufteilen, die sich nur in ihrem Rauschen unterscheiden, d. h. für jeden Quadranten ist gemäß Gl. (3.3) die hypothetische rauschfreie Projektion $P^{theo.}(x, z)$ gleich. Dies ermöglicht eine einfache Realisierung der Kreuzvalidierung: die Rekonstruktion $\mathbf{a}^i \mathbf{F}$ wird nur auf Basis von dreien der Quadranten berechnet, und anschließend mit dem nicht benutzten Quadranten \mathbf{p}^{test} verglichen, beispielsweise durch Berechnung der Summe der quadratischen Abstände der einzelnen Pixel:

$$V(i) = \sum_{m=1}^{L^2/4} (\mathbf{p}_m^{\text{test}} - [\mathbf{a}^i \mathbf{F}]_m)^2, \quad (3.9)$$

Hier ist i die Zahl der Iterationen und $V(i)$ die Kreuzvalidierungsfunktion (CV-Funktion¹). Diese durchläuft bei der optimalen Rekonstruktion der Projektion ein Minimum und erlaubt so die Bestimmung eines geeigneten Endpunkts der Iterationen.

3.1.6 Basisfunktionen

Als Basisfunktion sind Funktionen $F_k(x, z)$ geeignet, die eine analytische oder numerische inverse Abel-Transformierte $I_k(r, z)$ besitzen, also

$$F_k(x, z) = \tilde{\mathbf{A}}[I_k(r, z)] \quad (\tilde{\mathbf{A}}[\cdot] = \text{Abel} - \text{Transformation}), \quad (3.10)$$

da in diesem Fall aus den Koeffizienten a_k direkt die rekonstruierte Photofragmentverteilung $I(r, z)$ gemäß

$$I(r, z) = \sum_{k=1}^M a_k I_k(r, z). \quad (3.11)$$

berechnet werden kann. Außerdem sollten die zugrundeliegenden Basisfunktionen im Realraum $I_k(r, z)$ die Details des Photodissoziationsprozesses widerspiegeln. Die Verwendung der neuen Koordinaten $R = \sqrt{r^2 + z^2}$, die dem Abstand von der Bildmitte entspricht, und dem Winkel zwischen der Richtung des Fragmentrückstoßes und der Achse der zylindrischen Symmetrie, $\theta = \arctan z/r$, ermöglicht es, $I(R, \theta)$ als Produkt einer nur von R und einer nur von θ abhängigen Funktion zu schreiben. Die radiale Verteilung kann durch Gaußfunktionen $G_n(R)$ der Breite σ beim Radius $R_n = (n - 1)\sigma$ beschrieben werden, für die Winkelverteilung der Fragmente wird entsprechend der theoretischen Beschreibung von Photodissoziationsprozessen [93–96] eine Expansion in Legendre-Polynomen $P_l(\cos \theta)$ vorgenommen, so dass sich der komplette Ausdruck für die Basisfunktionen $I_{nl}(R, \theta)$ ergibt zu:

$$I_{nl}^{PL}(R, \theta) = G_n(R)P_l(\cos \theta). \quad (3.12)$$

Die Gesamtzahl der Basisfunktionen hängt dabei von den zulässigen Werten für l (abzuleiten aus den experimentellen Bedingungen für die Photodissoziation), der gewählten Breite der Basisfunktionen und dem Radienbereich ab. Der kombinierte Index nl entspricht dem Index k in Gleichung (3.11) über die Beziehung $k = n + l \cdot M_R$, wobei M_R die Zahl der radialen Basisfunktionen ist. Die so definierten Basisfunktionen sind ohne weitere Änderung für das PL-Verfahren geeignet, aber nicht für die RL-Methode, da negative Funktionswerte auftre-

¹von engl. Cross Validation

ten können. Allerdings ist in sehr vielen Photodissoziationsexperimenten folgender einfacher Spezialfall realisiert:

- isotrop orientiertes Molekülensemble
- Ein-Photonenanregung in den dissoziativen Zustand
- linear polarisiertes Licht

Hier läßt sich eine rein nichtnegative Basis für die RL-Methode als Summe von $\cos^2 \theta$ und $\sin^2 \theta$ Termen berechnen, die gegeben ist durch

$$\begin{aligned} I_{nc}^{RL}(R, \theta) &= G_n(R) \cos^2 \theta, \\ I_{ns}^{RL}(R, \theta) &= G_n(R) \sin^2 \theta. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Die jeweiligen Basisfunktionen für die Projektionen \mathbf{F}_k werden in beiden Fällen durch numerische Abeltransformation [97] erhalten.

3.1.7 RL- und PL-Rekonstruktion mit simulierten Testbildern

Die Leistungsfähigkeit der oben beschriebenen iterativ regularisierten Methoden wird im Folgenden anhand der Inversion von synthetisch erzeugten Geschwindigkeitskarten demonstriert. Dies erlaubt durch den Vergleich der rekonstruierten Verteilungen mit den für die Simulation zugrundegelegten Verteilungen eine Beurteilung der Leistungsfähigkeit der Methoden. Die simulierten Bilder wurden zunächst als meridionale Schnitte durch die simulierten 3D-Verteilungen gemäß

$$I(R, \theta) = \sum_{n=1}^{11} A_n e^{(R-R_n)^2/\sigma_n^2} \sum_{l=0}^{l_{max}} \beta_{nl} P_l(\cos \theta), \quad (3.14)$$

als Summe von willkürlich gewählten 11 ringförmigen Gaussfunktionen mit den jeweiligen Amplituden A_n , den Breiten σ_n und den Radienparametern R_n multipliziert mit den dazugehörigen Winkelverteilungen errechnet. Die Winkelverteilungen werden beschrieben durch die Anisotropieparameter β_{nl} der Ordnung l . Die „Ringe“ 1 – 8 beschreiben „echte“ Signale, während die „Ringe“ 9 – 11 einen (für viele Experimente typischen) isotropen Untergrund darstellen. Die Winkelverteilungen der Ringe wurden durch die Parameter $\beta_n l$ für den l -ten Anisotropiepara-

meter in der Legendre-Expansion (s. Gleichung (3.12)) beschrieben.

Es wurden zwei Bilder mit der gleichen radialen Verteilung, aber unterschiedlichen Winkelverteilungen für die einzelnen Ringe erzeugt. Für das erste Testbild wurden nur die β_2 -Anisotropie berücksichtigt. Es eignet sich als Testbild sowohl für die RL- als auch die PL-Methode und wird im Folgenden als P2-Bild bezeichnet. Im zweiten Testbild (P6-Bild) wurden alle Anisotropieparameter β_{nl} mit $l = 0,2,4,6$ berücksichtigt. Die Parameter der beiden Bilder sind in Tabelle 3.1 angegeben. Die radiale Verteilung, sowie die Werte für β_{n2} sind in beiden Verteilungen identisch und sind deshalb nur einmal angegeben. Die so erhaltenen Schnitte wurden

Tabelle 3.1: Parameter zur Erzeugung der verwendeten Test-Bilder gemäß Gl. (3.14). Die radiale Verteilung und die Werte für β_{n2} sind in beiden Fällen identisch und nur einmal angegeben.

Ring	R_n	A_n	σ_n	β_{n2}	β_{n4}	β_{n6}
1	51,8	10,0	4,2	0,0	0,2	0,8
2	59,2	6,8	4,2	1,8	-0,3	-0,4
3	98,6	3,6	3,3	0,0	0,9	0,0
4	119,3	3,2	3,3	2,0	0,0	-0,9
5	140,1	2,1	3,3	-1,0	0,25	0,0
6	195,9	1,4	4,2	-1,0	0,0	0,0
7	204,9	1,2	4,2	0,0	0,0	0,2
8	211,6	1,2	4,2	2,0	0,0	0,0
9	0,0	21,0	8,0	0,0	0,0	0,0
10	49,6	1,2	56,0	0,0	0,0	0,0
11	119,6	0,2	56,0	0,0	0,0	0,0

Abel-transformiert und mit Poisson-Statistik verrauscht [98], um Projektionen zu erhalten, die eine Detektion mit dem Einzelereigniszählverfahren simulieren. Die resultierenden Bilder enthalten eine Gesamtintensität von $\approx 10^6$ Ereignissen, was einem typischen Wert von experimentellen Bildern entspricht, und eine Größe von 481×481 Bildpunkten, die der Größe der mit unserem Detektor experimentell aufgenommenen Geschwindigkeitskarten entspricht. Im Folgenden werden die Resultate für das P2-Bild und das P6-Bild in jeweils eigenen Abschnitten aufgeführt und diskutiert.

Inversion des P2-Testbilds

Der zugrundegelegte meridionale Schnitt und das simulierte verrauschte P2-Testbild sind in Abb. 3.1 gezeigt. Für den Vergleich der RL- und PL-Methoden wurden die Basisfunktionen

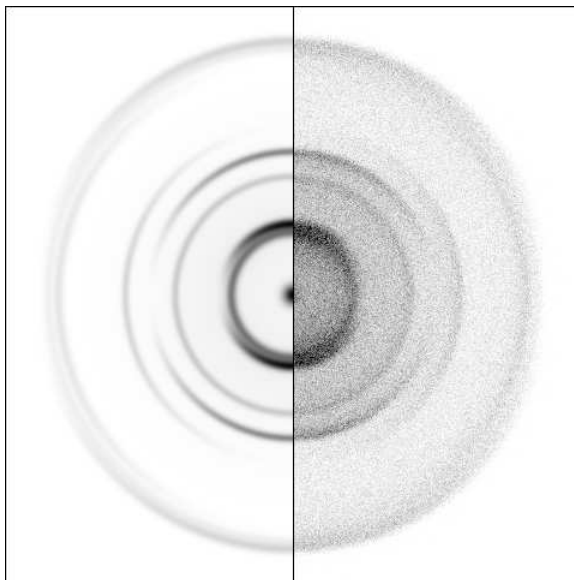


Abbildung 3.1: Meridionaler Schnitt (linke Hälfte) und die simulierte verrauschte Projektion (rechte Hälfte) für das P2-Testbild. Die Berechnung erfolgte nach Gl. (3.14) mit den in Tab. 3.1 angegebenen Werten für R_n , A_n , σ_n , β_{n0} und β_{n2} .

mit einer konstanten Basisfunktionsbreite von $\sigma = 2.0$ Pixeln gemäß Gleichung (3.13) für die RL-Methode und Gleichung (3.12) mit $l = 0, 2$ für die PL-Methode mit einem maximalen Radius von 240 berechnet. Für die PL-Methode wurde mit dem Projektionsoperator die Nicht-Negativität der Rekonstruktion als Nebenbedingung sichergestellt, und ein Relaxationsparameter von $\tau = 1$ wurde benutzt. Die optimale Anzahl von Iterationen wurde für beide Methoden durch vierfach-Kreuzvalidierung für jeden der vier Quadranten ermittelt. Die rekonstruierten meridionalen Schnitte und Verteilungen wurden anschließend durch Mittelwertbildung erhalten. Aus den über die unterschiedlichen Algorithmen erhaltenen Koeffizienten lassen sich die Rekonstruktionen der hypothetischen rauschfreien Projektionen berechnen nach

$$P^{theo}(x, z) = \sum_{k=1}^M a_k F_k(x, z). \quad (3.15)$$

Sie sind in Abb. 3.2 gezeigt (linke Hälfte: RL, rechte Hälfte: PL). Ein Unterschied zwischen den Rekonstruktionen für beide Methoden ist kaum erkennbar, es lassen sich keine offensichtlichen rauschinduzierten Artefakte erkennen. Die Berechnung der meridionalen Schnitte erfolgt nach Gleichung (3.11). Sie sind in Abb. 3.3 dargestellt. Auch in dieser Darstellung

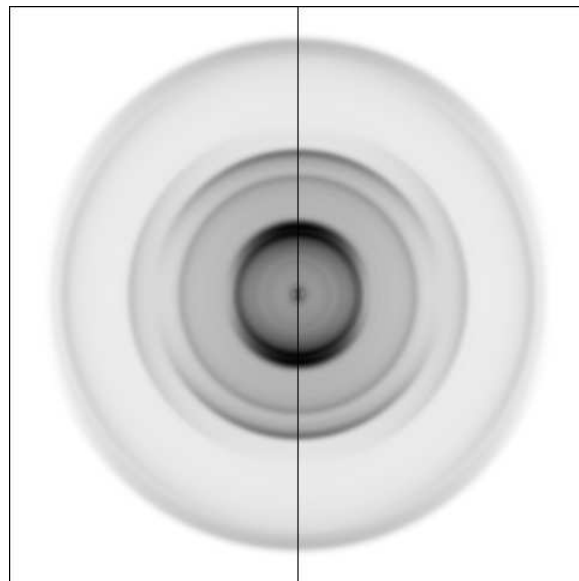


Abbildung 3.2: Rekonstruierte rauschfreie Projektionen des P2-Testbilds. Links: Das über den RL-Algorithmus erhaltene Ergebnis. Rechts: Das über den PL-Algorithmus erhaltene Ergebnis.

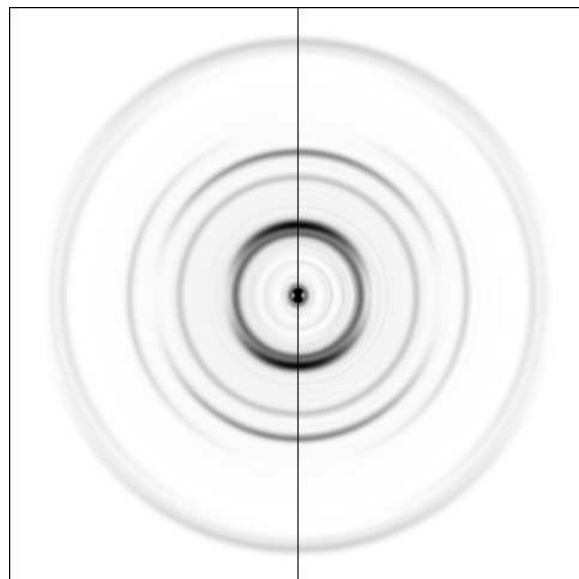


Abbildung 3.3: Meridionale Schnitte durch die rekonstruierte 3D-Verteilung des P2-Testbilds. Links: Das über den RL-Algorithmus erhaltene Ergebnis. Rechts: Das über den PL-Algorithmus erhaltene Ergebnis.

lässt sich kein signifikanter qualitativer Unterschied zwischen den Ergebnissen feststellen. Eine wesentliche Eigenschaft der rekonstruierten meridionalen Schnitte ist die völlige Abwesenheit des center-line noise, das bei den meisten anderen Inversionsmethoden auftritt und zu Verfälschungen bei der Berechnung der radialen und Winkelverteilungen der detektierten Fragmente

führt. Stattdessen kommt es nur bei kleinen Radien zum Auftreten einer radienabhängigen Intensitätsschwankung (sog. „radial ringing“), die für die PL-Methode etwas deutlicher sichtbar wird. Da aber kleine Radien kleinen Volumina der Fragmentwolke entsprechen, sind diese Schwankungen in der ausintegrierten radialen Fragmentverteilung,

$$I(R) = \int_0^{\pi} I(R, \theta) R^2 \sin \theta d\theta, \quad (3.16)$$

nicht bedeutend. Die rekonstruierte radiale Verteilung $I(R)$ kann unter Verwendung der Koeffizienten berechnet werden nach Gleichung (3.17) für die RL-Methode,

$$I(R) = R^2 \sum_{n=1}^{M_R} G_n(R) (a_{nc} + a_{ns}), \quad (3.17)$$

und nach Gleichung (3.18) für die PL-Methode,

$$I(R) = R^2 \sum_{n=1}^{M_R} G_n(R) a_{n0}. \quad (3.18)$$

Die rekonstruierten radialen Verteilungen sind in Abb. 3.4 in normalisierter Form dargestellt. Zusätzlich enthält die Abbildung noch die durch Einsetzen der Parameter aus Table 3.1 in Gleichung (3.18) erhaltene originale radiale Verteilung, sowie die entsprechenden Residuen. Die Abweichungen von der Originalverteilung ist bei keinem Radius größer als 4%. Die Standardabweichung der rekonstruierten radialen Verteilung über den gesamten Bereich beträgt 0.010 bzw. 0.014 für die RL- bzw. PL-Methode. Daraus wird ersichtlich, dass die Rekonstruktion mit RL etwas bessere Ergebnisse liefert, was sich durch die zusätzliche Berücksichtigung der Statistik des Rauschens im Vergleich zur PL-Methode erklären lässt. Dies gilt insbesondere in den Bereichen mit niedriger Intensität, in denen sich die spezifischen Eigenschaften des Poisson-Rauschens besonders stark auswirken. Die hohe Qualität beider Rekonstruktionen ist u.a. auf den starken regularisierenden Effekt der Nebenbedingung (Nicht-Negativität) zurückzuführen.

Die Anisotropieparameter der rekonstruierten Verteilungen können wie die radiale Verteilung direkt aus den Koeffizienten berechnet werden.

$$\beta_2(R) = \sum_n^{M_R} G_n(R) (2a_{nc} - a_{ns}) / \sum_n^{M_R} G_n(R) (a_{nc} + a_{ns}) \quad (\text{RL - Methode}) \quad (3.19)$$

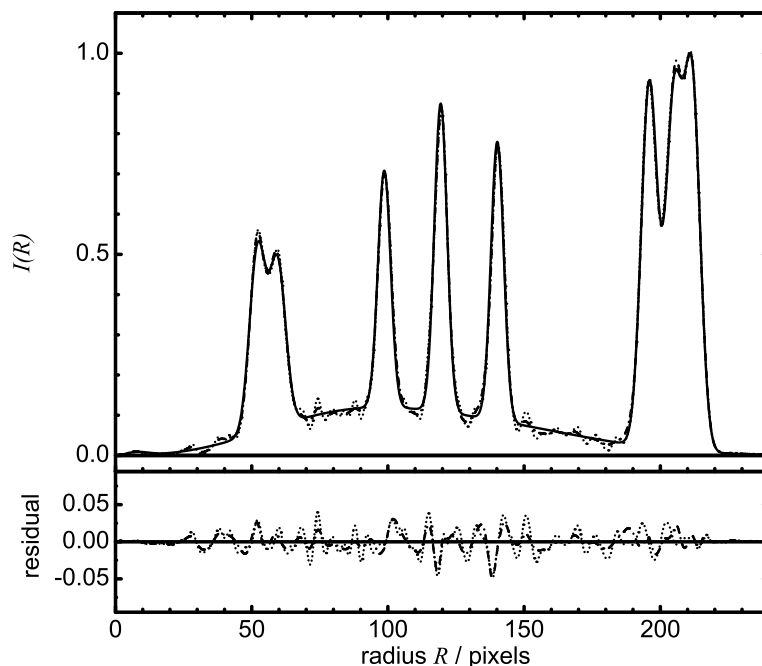


Abbildung 3.4: Die normalisierte radiale Verteilung $I(R)$ des P2-Bilds (durchgezogene Linie) und die *via* RL (Punkt-Strich) bzw. PL (Punkte) rekonstruierten Verteilungen. In der unteren Auftragung sind die Residuen gezeigt (Punkt-Strich: RL, Punkte: PL).

$$\beta_i(R) = \sum_n^{M_R} a_{nl} G_n(R) / \sum_n^{M_R} a_{n0} G_n(R) \quad (\text{PL - Methode}) \quad (3.20)$$

Um die so ermittelten Anisotropieparameter mit den Werten aus Tabelle 3.1 zu vergleichen, muss berücksichtigt werden, dass sich im P2-Testbild teilweise mehrere Ringe überlappen und ein isotroper Bilduntergrund vorliegt, der zu einer Änderung der radialen Amplituden und der Anisotropieparameter im Überlappungsbereich führt. Es kann deshalb keine direkter Vergleich vorgenommen werden. Stattdessen wurden effektive Parameter durch Einsetzen der Werte aus Tabelle 3.1 in Gleichung (3.20) und anschließende Mittelwertbildung über die Halbwertsbreite der Ringe ermittelt und verglichen. Für die sehr stark überlappenden Ringe 1 – 2 und 6 – 8 wurde nur der Wertebereich verglichen. Die entsprechenden Werte sind in Tab. 3.2 angegeben. Mit angegeben sind die Standardabweichungen der rekonstruierten Parameter im Vergleich zu den Werten für die simulierte Verteilung (berechnet als Mittelwert über die Halbwertsbreite der jeweiligen Ringe). Für beide Methoden wird eine bemerkenswert gute Rekonstruktion erzielt, und es ergeben sich auch keine wesentlichen Qualitätsunterschiede. Dies ist darauf zurückzuführen, dass im Bereich der Ringe die Intensität im Testbild hoch und damit ein Einfluss der Rauschstatistik niedrig ist, so dass sich der zusätzliche regularisierende Effekt in der RL-Methode sich nur wenig auswirkt.

Tabelle 3.2: Vergleich der effektiven β_2 -Parameter mit den Ergebnissen der unterschiedlichen Rekonstruktionen (zur Ermittlung der Parameter siehe Text).

Ring	β_2		
	P2 Bild	RL	PL
1 – 2	0,00 ... 1,48	0,05 ... 1,41	0,02 ... 1,45
3	0,00	$0,02 \pm 0,03$	$0,01 \pm 0,03$
4	1,69	$1,68 \pm 0,04$	$1,70 \pm 0,04$
5	-0,86	$-0,86 \pm 0,01$	$-0,87 \pm 0,02$
6 – 8	-0,97 ... 1,95	-0,95 ... 1,95	-0,98 ... 1,98

Inversion des P6-Testbilds

Der zugrundegelegte meridionale Schnitt und das simulierte verrauschte P6-Testbild sind in Abb. 3.5 gezeigt. Die zusätzlichen Anisotropieterme höherer Symmetrie sind im Bild deut-

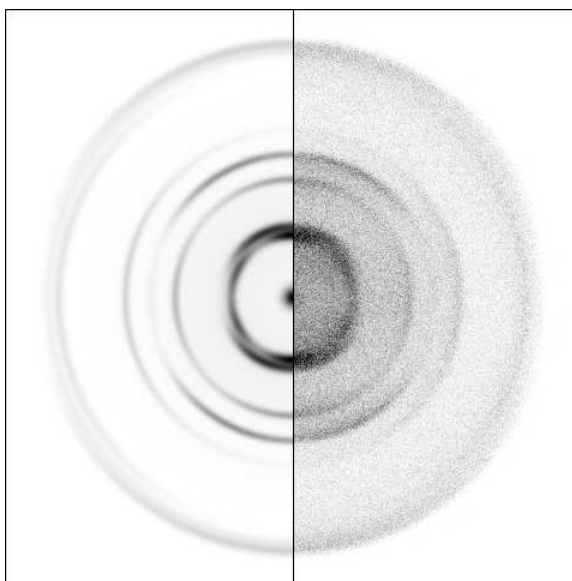


Abbildung 3.5: Meridionaler Schnitt (linke Hälfte) und die simulierte verrauschte Projektion (rechte Hälfte) für das P6-Testbild. Die Berechnung erfolgte nach Gl. (3.14) mit den in Tabelle 3.1 angegebenen Werten.

lich erkennbar. Für die Rekonstruktion kann in diesem Fall nur die PL-Methode verwendet werden. Die Basisfunktionen wurden wie für den P2-Fall berechnet, allerdings mit Werten von $l = 0, 2, 4, 6$ in der Legendre-Expansion (somit insgesamt 480 Basisfunktionen). Die Rekonstruktion wurde ebenfalls analog zu oben durchgeführt (Nicht-Negativität, $\tau = 1$, 4-fach Kreuzvalidierung), und alle rekonstruierten Verteilungen und Parameter wurden wie oben be-

geschrieben berechnet. Der rekonstruierte meridionale Schnitt und die rekonstruierte Projektion des P6-Testbilds sind in der linken bzw. rechten Hälfte von Abbildung 3.6 gezeigt. Trotz der

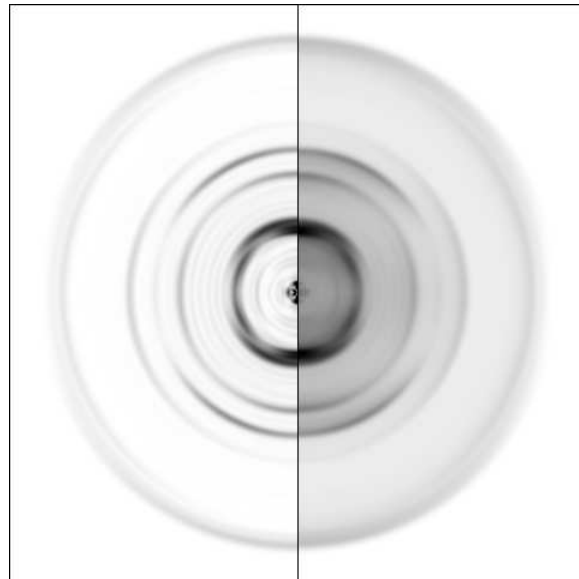


Abbildung 3.6: Rekonstruierter meridionaler Schnitt und rekonstruierte Projektion des P6-Testbilds (linke bzw. rechte Hälfte).

deutlich höheren Zahl von Basisfunktionen ist die Qualität der Rekonstruktion vergleichbar mit der des P2-Bildes (vgl. Abbildungen 3.2 und 3.3). Dies wird noch deutlicher in der radialen Verteilung, die in Abbildung 3.7 dargestellt ist. Auch hier wird die radiale Verteilung durch die Rekonstruktion gut wiedergegeben. Die maximale Abweichung von den simulierten Werten liegt bei 5 %. Die rekonstruierten und originalen effektiven Anisotropieparameter sind in Tab. 3.3 angegeben. Die Standardabweichungen sind vergleichbar bzw. nur wenig größer als für die P2-Rekonstruktion, und für die jeweiligen Ringe weisen die Anisotropieparameter verschiedener Ordnung ähnliche Standardabweichungen auf. Die bislang beschriebenen Resultate zeigen also deutlich die Eignung der neuen Inversionsmethoden und der Kreuzvalidierung für eine zuverlässige und qualitativ sehr hochwertige Rekonstruktion, im Falle der PL-Methode auch für Bilder mit höherer Symmetrie.

Leistungsfähigkeit der Kreuzvalidierung

In diesem Abschnitt soll die Kreuzvalidierungsmethode detailliert betrachtet werden. Hierfür ist nicht nur der genaue Verlauf der in Gleichung (3.9) definierten Kreuzvalidierungsfunktion $V(i)$ von Interesse, sondern vor allem auch die Übereinstimmung der aus ihrem Minimum bestimmten „optimalen“ Anzahl i^{CV} mit dem für simulierte Bilder berechenbaren

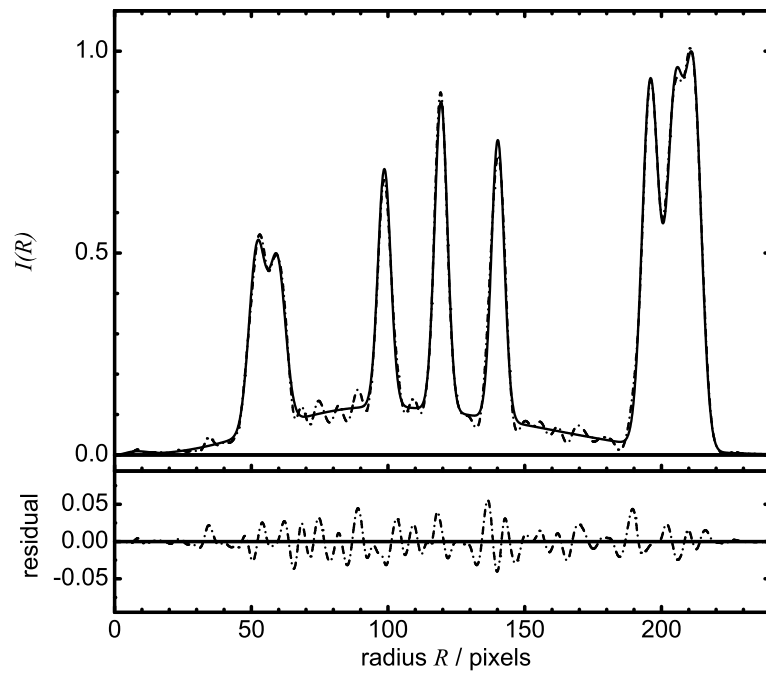


Abbildung 3.7: Die normalisierte radiale Verteilung $I(R)$ des P6-Bilds (durchgezogene Linie) und die rekonstruierte Verteilung (Punkte). Unten ist das Residuum gezeigt.

Tabelle 3.3: Effektive Anisotropieparameter der einzelnen Ringe in $P6$ sowie die über PL rekonstruierten Werte.

Ring	$P2$ -Bild		
	β_2	β_4	β_6
1-2	0,00 ... 1,48	-0,24 ... 0,17	-0,32 ... 0,69
3	0,00	0,71	0,00
4	1,69	0,00	-0,76
5	-0,86	0,22	0,00
6-8	-0,97 ... 1,95	0,00	0,00 ... 0,18
PL			
	β_2	β_4	β_6
1-2	-0,03 ... 1,45	-0,28 ... 0,27	-0,23 ... 0,83
3	$0,05 \pm 0,06$	$0,72 \pm 0,06$	$0,08 \pm 0,10$
4	$1,67 \pm 0,03$	$0,03 \pm 0,04$	$-0,78 \pm 0,03$
5	$-0,82 \pm 0,04$	$0,20 \pm 0,02$	$-0,01 \pm 0,03$
6-8	-0,98 ... 1,97	-0,11 ... 0,10	-0,04 ... 0,26

tatsächlichen Optimum i^{opt} , für das der quadratische Rekonstruktionsfehler $W(i)$ minimal ist.

Die Berechnung von $W(i)$ erfolgt dabei, indem statt des Test-Quadranten des experimentellen Bildes ein Quadrant des simulierten, rauschfreien Bildes in Gleichung (3.9) eingesetzt wird, also

$$W(i) = \sum_{m=1}^{L^2/4} (\mathbf{p}_m^{\text{true}} - [\mathbf{a}^i \mathbf{F}]_m)^2. \quad (3.21)$$

Der Vergleich für den unteren rechten Quadranten als Testset ist in Abb. 3.8 gezeigt. Die gestrichelten senkrechten Linien entsprechen den Minima der beiden Funktionen. Beide Funktionen

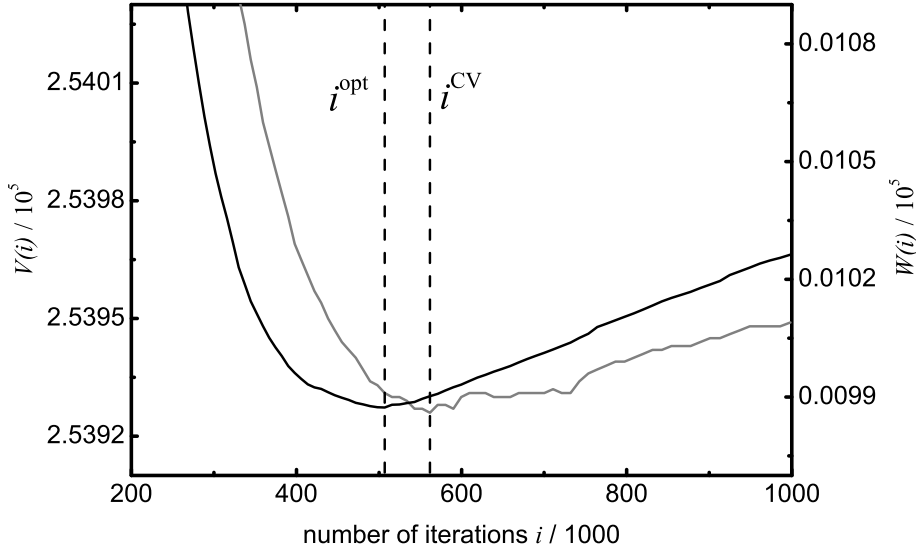


Abbildung 3.8: Vergleich des quadratischen Rekonstruktionsfehlers (schwarz) und der Kreuzvalidierungsfunktion (grau) für die Rekonstruktion vdes P6-Testbilds. Als Testset für die Bestimmung der optimalen Anzahl von Iterationen wurde der untere rechte Quadrant herangezogen.

sind charakterisiert durch eine starke anfängliche Abnahme ($V(1) \approx 10^7$, $V(i^{CV}) \approx 2.54 \cdot 10^5$) außerhalb des Wertebereichs in Abb. 3.8). Es ist deutlich zu sehen, dass die Minima relativ dicht beieinander liegen. Damit liefert die Kreuzvalidierung ein aussagekräftiges Kriterium zur Bestimmung der optimalen Anzahl von Iterationen, das aus den experimentellen Daten selbst abgeleitet ist. Außerdem geht aus der Abbildung hervor, dass sich der quadratische Rekonstruktionsfehler in der Nähe des Optimums nur wenig verändert, so dass Änderungen der Zahl der Iterationen in der Nähe von i^{opt} nur geringe Auswirkungen auf die Qualität der Rekonstruktion besitzen. Die Güte der Rekonstruktion wird beschrieben durch das Verhältnis des Rekonstruktionsfehlers, $\sqrt{W(i^{CV})} = 31.47$, zur euklidischen Norm des rauschfreien Testsets, $\|\mathbf{p}^{\text{true}}\|_q = 1690$. Der Wert von 1.86×10^{-2} zeigt die hohe Qualität der Rekonstruktion. Für die PL-Methode werden, wie auch in der Literatur beschrieben [83], generell deutlich höhere Iterationszahlen benötigt als für die RL-Methode.

Der Verlauf des Rekonstruktionsfehlers liefert natürlich keine direkte Aussage über die detaillierten Eigenschaften der Rekonstruktion. Hierzu ist es notwendig, die rekonstruierten radialen und Winkelverteilungen als Funktion der Zahl der Iterationen zu betrachten. Abb. 3.9 zeigt die Entwicklung der radialen Verteilung für das P6-Testbild mit dem unteren rechten Quadranten als Testset. Die starke Regularisierung bei einer geringen Anzahl von Iterationen führt zu

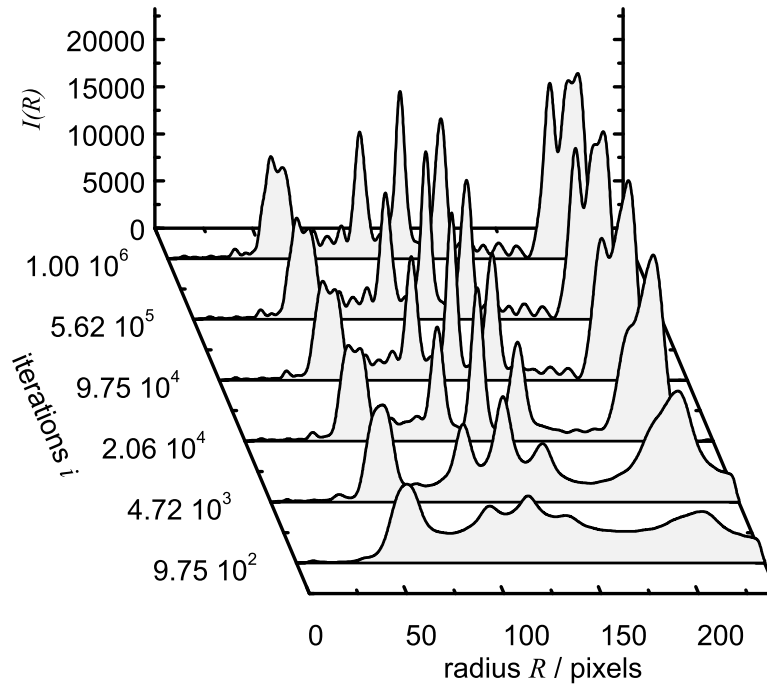


Abbildung 3.9: Entwicklung der radialen Verteilung mit zunehmender Iterationszahl für das P6-Testbild mit dem unteren rechten Quadranten als Testset.

einer relativ unstrukturierten Verteilung und Auflösungsverlust. Mit zunehmender Zahl von Iterationen werden immer weitere Details der Verteilung rekonstruiert, es kommt aber auch zum Auftreten von oszillatorischen Artefakten, die durch die zu geringe Regularisierung bei einer sehr hohen Zahl von Iterationen die Qualität der Rekonstruktion verschlechtern. Die Kreuzvalidierung ermöglicht das Auffinden einer optimalen Balance zwischen beiden Effekten.

Für die Entwicklung der Anisotropieparameter wird ein ähnliches Verhalten gefunden. Abb. 3.10 zeigt den Verlauf der Anisotropieparameter in Abhängigkeit der Zahl der Iterationen für Ring 4 ($\beta_2 = 1,69$, $\beta_4 = 0,00$ und $\beta_6 = -0,76$, vgl. Tabelle 3.3). Es kommt anfänglich zu einer starken Veränderung der Parameter, die sich mit zunehmender Zahl von Iterationen zunächst den Werten für das simulierte Bild annähern, für übermäßig viele Iterationen aber z. T. wieder stärker von diesen Werten abweichen, wie insbesondere für den β_6 -Parameter erkennbar ist. Auch hier wird wieder deutlich, dass bei i_{CV} eine Balance für die optimale *Kombination* aller

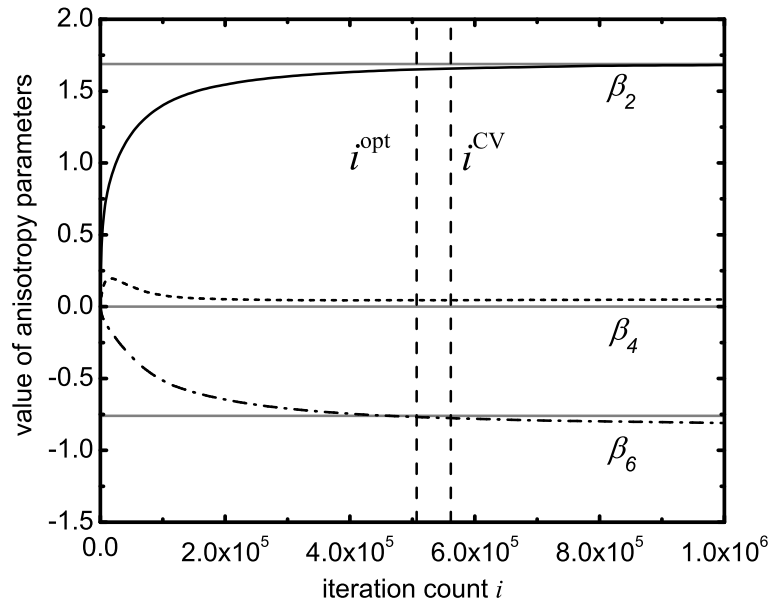


Abbildung 3.10: Entwicklung der Anisotropieparameter von Ring 4 in P6 bei steigender Iterationszahl. Die Werte entstammen der selben Rekonstruktion wie in den vorangegangenen Abbildungen. Die grauen horizontalen Linien zeigen die Idealwerte der Parameter aus Tab. 3.3, die vertikalen Linien zeigen i^{opt} und i^{CV} an.

Parameter gefunden wird. Auch die detaillierte Analyse untermauert deshalb die Aussage, dass die Kreuzvalidierung ein verlässliches Kriterium für die optimale Zahl von Iterationen liefert.

Vergleich mit anderen Inversionsmethoden

Der Vergleich der Resultate für die beiden neuen iterativen Inversionsmethoden mit denen für andere Methoden soll einen genaueren Einblick in die Wirksamkeit und Relevanz der verschiedenen Konzepte liefern. Dazu werden in diesem Abschnitt die Resultate für die Inversion des P2-Testbilds mit der RL- und PL-Methode, mit der Fourier-Abel-Fourier-Methode (FAF) [34] als Variante des Fourier-Hankel-Verfahrens, mit der regularisierten iterativen Inversion mit zweidimensionalen Basissätzen ohne Berücksichtigung von Nebenbedingungen (die sog. Landweber-Methode (LW) [83]), und ihrer nicht-regularisierten Variante (nrLW) verglichen. Die LW-Methode ist vergleichbar den anderen regularisierten Verfahren zur Abel-Inversion mit Basissatzentwicklung, bei denen Tikhonov-Regularisierung [80] bzw. Singulärwertverfahren [81] benutzt werden, und entspricht der PL-Methode ohne Projektionsoperator. Die nicht regularisierte Variante (nrLW) wird aus der LW-Methode im Grenzfall sehr vieler Iterationen

(d. h. ohne Anwendung der Kreuzvalidierung) erhalten. Für einen quantitativen Vergleich wurden die Standardabweichungen der radialen Verteilungen und β_2 -Parameter der Ringe 3 – 5 ausgewählt. Sie sind in Tabelle 3.4 aufgeführt.

Methode	Parameter			
	σ_R	β_2 (Ring 3)	β_2 (Ring 4)	β_2 (Ring 5)
P2-Bild	–	0,00	1,69	–0,86
RL	0,010	$0,02 \pm 0,02$	$1,68 \pm 0,04$	$-0,86 \pm 0,01$
PL	0,014	$0,01 \pm 0,02$	$1,70 \pm 0,04$	$-0,87 \pm 0,02$
LW	0,015	$0,01 \pm 0,04$	$1,70 \pm 0,04$	$-0,87 \pm 0,02$
nrLW	0,018	$0,00 \pm 0,06$	$1,70 \pm 0,04$	$-0,88 \pm 0,03$
FAF	0,100	$0,02 \pm 0,06$	$1,72 \pm 0,05$	$-0,84 \pm 0,04$

Tabelle 3.4: Standardabweichungen der radialen Verteilungen σ_R und der β_2 -Parameter der Ringe 3 – 5 für den Vergleich der verschiedenen Inversionsmethoden (s. Text)

Die Standardabweichung der radialen Verteilung ist wie erwartet [99] am größten bei der FAF-Methode, die für Bilder mit schlechtem Signal/Rausch-Verhältnis starke rauschinduzierte Artefakte aufweist. Der deutlich niedrigere Wert von σ_R für die nrLW-Methode zeigt, dass bereits die Basissatzexpansion einen starken regularisierenden Effekt hat und zu deutlich verbesserten Rekonstruktionen führt, obwohl keine explizite Regularisierung erfolgt und auch keine zusätzlichen Nebenbedingungen berücksichtigt werden. Hiervon profitieren alle Basissatzmethoden [80, 81]. Die explizite Regularisierung durch Wahl des optimalen Regularisierungsparameters verbessert allerdings die Rekonstruktion noch weiter, wie aus dem etwas kleineren Wert σ_R (LW) abzulesen ist. Sowohl die BASEX- [80] als auch die pBasex-Methode erlauben eine solche Regularisierung, die Wahl des Regularisierungsparameters ist aber willkürlich und kann für experimentelle Bilder nicht zuverlässig getroffen werden. Sowohl die Berücksichtigung der Nichtnegativität und der Poisson-Statistik des Rauschens führen jeweils zu weiteren Verbesserungen der Rekonstruktionen und sind mit anderen Methoden nicht durchführbar. Obwohl die Verbesserung nicht sehr groß sind, kann sie dennoch als signifikant angesehen werden, insbesondere wenn man berücksichtigt, dass das gewählte Testbild durch schmale Ringe mit hoher Intensität geprägt ist. Für die Rekonstruktion solcher Bilder sind die zusätzlichen regularisierenden Effekte der neu vorgestellten Methoden sicherlich weniger wichtig als für Bilder mit breiteren Ringen oder niedrigeren Intensitäten, für die eine deutlichere Verbesserung im Vergleich zu den bisherigen Methoden zu erwarten ist. Die Anisotropieparameter zeigen insgesamt ein völlig analoges Verhalten, d. h. auch hier wird mit der RL-Methode das beste Ergebnis erzielt. Insgesamt kann der Vergleich der RL- und PL-Methoden mit den anderen

Methoden also als Nachweis einer signifikant verbesserten Abel-Inversion interpretiert werden.

3.2 Photodissoziation von HBr und HI mit Nachweis des H-Atom-Fragments unter Berücksichtigung des Photoelektronenrückstoßes

Im Folgenden wird gezeigt, dass die Kombination der Geschwindigkeitskartographie mit der im vorherigen Abschnitt beschriebenen iterativen Regularisierung es ermöglicht, H- bzw. D-Photofragmentverteilungen durch die experimentell einfach zu realisierende Ionisation per (2+1)-REMPI mit einer Energieauflösung nachzuweisen, die nur durch die Auflösung des Detektors begrenzt wird. Dies wird ermöglicht durch die Verwendung von speziellen Basissätzen, in denen der auftretende Photoelektronenrückstoß explizit berücksichtigt wird. Dieser Ansatz liefert vergleichbare oder bessere Resultate als die Detektion mit der deutlich komplizierteren Ionisation durch (3+1)-REMPI [35]. Die Photodissoziation von HBr und HI ist unter diesem Aspekt besonders interessant, da in den korrelierten Fragmenten Br bzw. I keine innere Energie in Form von angeregten Schwingungs- oder Rotationsfreiheitsgraden vorliegt, so dass die Breite der H-Atom-Verteilung nur durch die experimentelle Auflösung bestimmt wird. Insbesondere das HBr ist bereits mehrfach mittels Photofragment-Geschwindigkeitskartographie untersucht worden. In Abb. 3.11 sind exemplarisch Geschwindigkeitskarten aus zwei Untersuchungen der Jahre 1992 [100] und 2004 [35] gezeigt. Sie dokumentieren die starke Verbesserung der Auf-

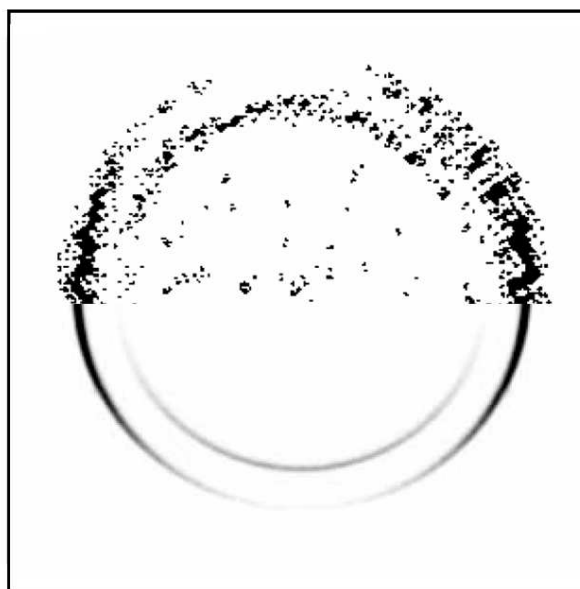
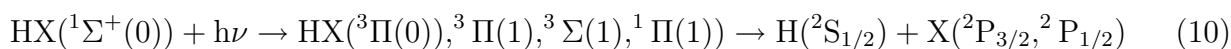


Abbildung 3.11: Direkter Vergleich zweier Geschwindigkeitskarten von H aus der Photodissoziation von HBr. Die obere Hälfte zeigt eine Geschwindigkeitskarte aus dem Jahr 1992 [100], die untere Hälfte stammt aus einer Arbeit von 2004 [35].

lösung in den letzten Jahren [27, 28], die einen Nachweis des Photoelektronenrückstoßes erst möglich gemacht hat.

3.2.1 Photodissoziation der Halogenwasserstoffe HBr und HI

Aufgrund ihres einfachen, diatomaren Aufbaus ist die Photodissoziation der Halogenwasserstoffe bereits Thema vieler theoretischer [101–104] sowie experimenteller [35, 66, 100, 105–117] Studien gewesen. Ihr UV-Absorptionsspektrum zeigt eine breite unstrukturierte Bande, die auf eine direkte Photodissoziation über sehr kurzlebige angeregte Zustände hinweist. Von Interesse sind insbesondere vergleichende Untersuchungen der Photodissoziationen der verschiedenen Halogenwasserstoffe, die es ermöglichen, den Einfluss der Kernladungszahl und der mit zunehmender Ordnungszahl stärker werdenden Spin-Bahn-Kopplung auf die Photodissoziation zu untersuchen. Die Photodissoziation von HBr und HI bei $\lambda = 243,1$ nm verläuft über insgesamt vier angeregte rein repulsive Zustände gemäß



(mit $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$), und es wurden nur geringe H/D-Isotopeneffekte gefunden [70]. Es genügt daher, lediglich die Photodissoziation des HBr im Detail zu behandeln. Abb. 3.12 zeigt für die vier beteiligten Potentialhyperflächen schematisch die Schnitte durch die Potentialhyperflächen entlang der H-X Verbindungsachse.

Während die senkrechten Übergänge vom elektronischen $^1\Sigma^+(0^+)$ Grundzustand des HBr in den $^1\Pi(1)$ und den $^3\Pi(1)^+$ Zustand ausschließlich zu Produkten in ihren jeweiligen elektronischen Grundzuständen ($^2\text{P}_{3/2}$ für Brom und 1^2S für Wasserstoff) zerfallen, korreliert die Dissoziation über die $^3\Pi(0)$ und den $^3\Sigma^+(1)$ Zustände, die jeweils über parallele Übergänge erreicht werden, mit Brom im Spin-Bahn-angeregten $^2\text{P}_{1/2}$ Zustand und Wasserstoff im 1^2S Grundzustand. Die nach Anregung in die letzten beiden Zustände produzierten H-Fragmente weisen aufgrund der geringeren Überschussenergie eine geringere kinetische Energie auf als aus dem $^1\Pi(1)$ oder $^3\Pi(1)^+$ Zustand. Es kommt somit zu einer bimodalen Verteilung in der kinetischen Energie der Fragmente, die in den Geschwindigkeitskarten zu zwei Ringen bei verschiedenen Radien führt (langsame und schnelle H-Atome). Die Ringe weisen aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften der Übergänge eine unterschiedliche Anisotropie auf. Wegen der schnellen, direkten Photodissoziation werden die Grenzwerte von $\beta_2 = -1$ für die schnellen

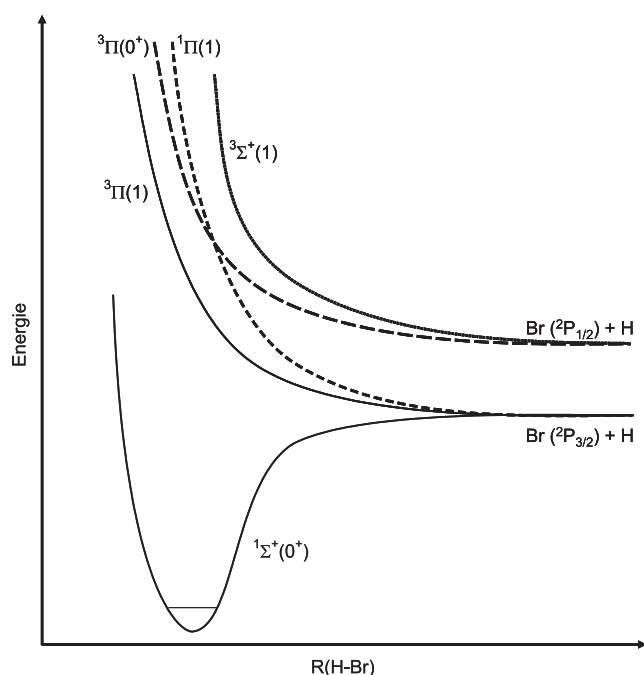
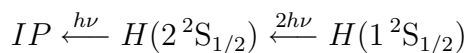


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung der Potentialhyperflächen der vier an der Dissoziation von HX beteiligten Zustände. Es ist deutlich erkennbar, dass die unterschiedlichen Zustände mit zwei unterschiedlichen Ausgangskanälen korrelieren und so zu unterschiedlicher Spin-Bahn-Energie im Halogen-Fragment führen.

bzw. $\beta_2 = 2$ für die langsamen H-Atome nahezu erreicht [35, 118].

3.2.2 Photoelektronenrückstoß

Bei einer Ionisation werden Elektronen aus einem bestimmten Orbital in ein Kontinuum von Zuständen oberhalb der Ionisierungsenergie angeregt. Die Ausbreitung der so erzeugten Photoelektronen erfolgt auf einer Kugelschale mit einer charakteristischen kinetischen Energie bzw. Geschwindigkeit, die von der Energiedifferenz des eingestrahelten Lichts und der Ionisierungsenergie des Ursprungsorbitals, der Überschussenergie, abhängt [119]. Wasserstoff läßt sich durch Licht der Wellenlänge $\lambda = 243,1$ nm über einen resonanten Mehrphotonenprozess gemäß



ionisieren, der zu einer relativ hohen Überschussenergie von $E_{avl} = 13\,711\text{cm}^{-1}$ führt. Diese Überschussenergie verteilt sich in Form von kinetischer Energie allerdings nicht ausschließlich auf das Elektron, sondern aufgrund der Impulserhaltung auch auf das korrelierte Fragment, das

Proton. Es kommt deshalb zu einer charakteristischen Veränderung der räumlichen Verteilung der detektierten H-Atome, die bei hochauflösenden Experimenten klar erkennbar ist und, falls nicht berücksichtigt, zu einem Auflösungsverlust führt. Der *Energieübertrag* E_{PER} auf das Proton durch den sog. Photoelektronen-Rückstoß (PER) ist aufgrund der stark unterschiedlichen Massen von Elektron und Proton zwar gering, führt aber im bewegten Koordinatensystem der Protonen zu einem signifikanten *Geschwindigkeitsbeitrag* von 395 m/s (die aufgeführten Werte ergeben sich aus den experimentellen Details und werden in Abschnitt 3.2.4 explizit berechnet). Für eine typische Flugzeit von 635 ns entspricht dies einer Strecke von 2,9 Pixeln auf dem CCD-Detektor, also einer beträchtlichen experimentellen Unschärfe. Für eine vollständige Beschreibung des PER ist aber nicht nur der Betrag, sondern auch die Richtung relevant. Die Winkelverteilung der Photoelektronen, $I(\theta, \phi)$ kann im allgemeinen Fall ausgedrückt werden als Superposition von Kugelflächenfunktionen $Y_{L,M}(\theta, \phi)$ [93, 120],

$$I(\theta, \phi) \propto \sum_{L=0}^{L_{\max}} \sum_{m=-L}^L B_{L,M} Y_{L,M}(\theta, \phi), \quad (3.22)$$

wobei die Koeffizienten B_{LM} von den Details des Photoionisationsprozesses, wie z. B. der Polarisation des eingestrahlten Lichts, der Anzahl der benötigten Photonen im Ionisationsschritt, dem Ausgangsorbital usw. abhängen. B_{00} ist dabei proportional zur Gesamtintensität, die höheren Terme beschreiben die Anisotropien. Die erlaubten Werte für L und M ergeben sich aus der Vektoraddition der Bahndrehimpulse des Elektrons $l_i m_i$ und $l_f m_f$ vor und nach der Ionisation zu $|l_f - l_i| \leq L \leq l_f + l_i$ und $M = m_i + m_f$. Für einen 1-Photonenübergang im ionisierenden Schritt und einen Bahndrehimpuls des Elektrons im Ausgangsorbital von $\hbar l_i$ ergibt sich die Bahndrehimpulsquantenzahl des emittierten Elektrons, l_f , durch

$$l_f = l_i \pm 1 \quad (l \geq 0). \quad (3.23)$$

Für die 1-Photonenionisation eines Wasserstoffatoms aus dem 2^2S -Orbital mit linear polarisiertem Licht ($\Delta m = 0$) sieht also die Winkelverteilung der Photoelektronen wie bei einem p_z -Orbital aus. Man spricht auch von einer p -Welle. Sie ist in der linken Hälfte von Abbildung 3.16 schematisch dargestellt und läßt sich mathematisch als $\cos^2 \theta$ - Abhängigkeit beschreiben. Die räumliche Verteilung in der rechten Hälfte von Abbildung 3.16 ergibt sich durch die zusätzliche Berücksichtigung der kinetischen Energie der Photoelektronen.

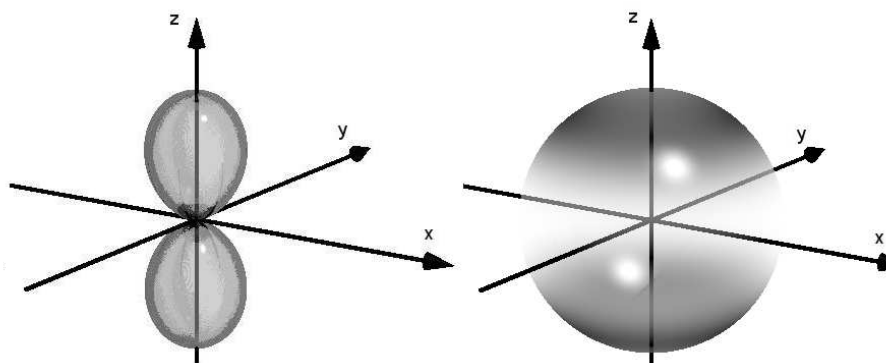


Abbildung 3.13: Visualisierung des Photoelektronenrückstoßes. Links: Winkelverteilung, rechts: resultierende Gesamtverteilung unter Berücksichtigung der kinetischen Energie.

3.2.3 Berücksichtigung des Photoelektronenrückstoßes bei der Abel-Inversion von Geschwindigkeitskarten

Die zusätzliche Geschwindigkeitskomponente aufgrund des PER ist in der Ionengeschwindigkeitskartographie bislang überwiegend vernachlässigt worden [35, 121, 122]. Wie oben dargestellt, führt der PER aber insbesondere bei Verwendung von Ionisationsschemata mit hoher Überschussenergie und/oder für die Detektion leichter Fragmente zu einer signifikanten Abnahme der experimentellen Auflösung. Durch Verwendung geeigneter Basisfunktionen, in denen die Effekte des PER explizit berücksichtigt werden, kann dieser Verlust an Auflösung aber vermieden werden.

Die Winkelverteilung des PER entspricht der der Photoelektronen² und ist zylindersymmetrisch bezüglich der gleichen Achse wie die Photofragmentverteilung. Da der PER auf jedes einzelne detektierte Fragment in gleicher Weise wirkt, kann sein Effekt auf die ursprüngliche Fragmentverteilung $I(r, z)$ als Faltung mit der PER-Funktion $D^{\text{PER}}(r, z)$ beschrieben werden:

$$I^{\text{PER}}(r, z) = I(r, z) \otimes D^{\text{PER}}(r, z). \quad (3.24)$$

Hier steht \otimes für die Faltung und $I^{\text{PER}}(r, z)$ ist die dreidimensionale Fragmentverteilung unter Berücksichtigung des Photoelektronenrückstoßes. Für die Geschwindigkeitskartographie relevant ist deren Projektion, $P^{\text{PER}}(x, z)$, die sich im Prinzip als Abel-Transformierte von

²Da der Term $\cos\theta$ symmetrisch bzgl. θ ist, braucht das umgekehrte Vorzeichen nicht berücksichtigt zu werden.

$$I^{\text{PER}}(r, z), \quad P^{\text{PER}}(x, z) = \tilde{\mathbf{A}}[I^{\text{PER}}(r, z)], \quad (3.25)$$

ergibt. Nach Gleichung (3.24) und (3.25) könnte also der PER durch inverse Abel-Transformation des detektierten Bildes und anschließende Entfaltung mit $D^{\text{PER}}(r, z)$ berücksichtigt werden. Dieses Vorgehen ist aber problematisch, da die Entfaltung mit der wegen der vorherigen Abel-Inversion schon stark verrauschten Rekonstruktion durchzuführen ist.

Da aber $D^{\text{PER}}(r, z)$ die gleiche zylindrische Symmetrie aufweist wie die ursprüngliche Fragmentverteilung, kann die dreidimensionale Faltung mit anschließender Projektion aus Gleichung (3.24) auch als Faltung der jeweiligen Projektionen formuliert werden,

$$P^{\text{PER}}(x, z) = \tilde{\mathbf{A}}[I(r, z)] \otimes \tilde{\mathbf{A}}[D^{\text{PER}}(r, z)]. \quad (3.26)$$

Dies ermöglicht als zweite Alternative die Berücksichtigung des PER durch eine Entfaltung des detektierten Bildes mit der Projektion der PER-Funktion und anschließender inverser Abeltransformation. Auch hier ist aber damit zu rechnen, dass die Gesamtoperation zu einer starken Verstärkung des experimentellen Rauschens führt.

Die dritte Alternative ist die explizite Berücksichtigung des Photoelektronenrückstoßes in den Basisfunktionen. Analog zu Gleichung (3.26) können diese erhalten werden gemäß

$$F_k^{\text{PER}} = F_k(x, z) \otimes \tilde{\mathbf{A}}[D^{\text{PER}}(r, z)], \quad (3.27)$$

die zu einer Abbildungsgleichung führen, die formal Gleichung (3.5) entspricht

$$\mathbf{p}^{\text{PER}} = \mathbf{F}^{\text{PER}} \mathbf{a} + \mathbf{n}. \quad (3.28)$$

Die Inversion der Matrixgleichung (3.28) ermöglicht es, die notwendige Entfaltung und Abel-Inversion von $P^{\text{PER}}(x, z)$ zur Berechnung der ursprünglichen Fragmentverteilung $I(r, z)$ in *einem* Schritt durchzuführen, indem analog zur einfachen Abel-Inversion die Koeffizienten a_k in Gleichung (3.11) eingesetzt werden. Auch die Berechnung der radialen und Winkelverteilungen erfolgt analog zur einfachen Abel-Inversion. Die Berechnung der Basisfunktionen F_k^{PER} erfolgt wie die der Standard-Basisfunktionen F_k auf einem kartesischen Gitter mit numerischer Abel-Inversion [97], aber mit anschließender Faltung mit der Projektion der PER-Funktion $D^{\text{PER}}(r, z)$.

3.2.4 Experimenteller Teil

Um den Einfluss des PER im Nachweis von Wasserstoff über(2+1)-REMPI experimentell zu bestimmen wurden die Photofragmente aus Rkt. (10) mittels H-Atom-Geschwindigkeitskartographie untersucht. Die Wasserstoffhalogenide wurden dazu durch fraktionierte Kondensation gereinigt, getrocknet und in eine Glasblase mit einem Volumen von $V = 5$ l expandiert bis sich ein Druck von $p \approx 100$ mbar eingestellt hatte. Anschließend wurde die Blase mit Helium (Messer Griesheim 4.6) auf 950 mbar aufgefüllt. Dieses Vorratsgefäß wurde über eine zuvor evakuierte Teflonzuleitung an die Düsenzufuhr angeschlossen. Dabei wurde darauf geachtet, dass möglichst wenig Kontakt mit Metalloberflächen herrschte. Zu diesem Zweck wurde die Zuführung auf einen dünnen Teflon-Schlauch mit einem Aussendurchmesser von $\varnothing = 2$ mm reduziert, der in das Edelstahl-Zuleitungsrohr gesteckt werden konnte.

Die Messungen von H aus HBr und HI fanden als Einfarbenexperimente statt. Das bedeutet, dass das Licht eines Lasers sowohl für die Anregung, als auch für die Ionisation der Fragmente diente. Als Detektionsschritt wurde das oben erwähnte (2+1)-REMPI Schema über den resonanten $2^2S_{1/2} \leftarrow 1^2S_{1/2}$ Übergang bei $\lambda = 243$ nm gewählt. Diese Wellenlänge wurde über die Frequenzverdopplung (BBO I) des Lichts aus einem excimergepumpten (Lambda-Physik EMG 201 MSC) Farbstofflaser (Lambda-Physik FL-3002, Coumarin 102) realisiert. Das erzeugte Licht mit einer Leistung von 1 mJ wurde durch ein Pellin-Broca-Prisma von der Fundamentalwellenlänge von $\lambda = 486$ nm separiert und mit einer Kombination aus einem Doppel-Fresnel-Rhobus (B. Halle, Nflg.) und einem Rochon-Doppelprisma (B. Halle, Nflg.) vertikal polarisiert. Anschließend wurde es durch eine Quarzlinse ($f = 500$ mm) auf den Überlappungspunkt mit dem abgeschalteten Molekularstrahl fokussiert. Um einen Störeinfluß durch H-Atome aus Spuren von Pumpenöl zu minimieren, wurde die die Ionenoptik umgebende Adsorptionsfalle während aller Messungen mittels $N_2(l)$ auf $T = -196^\circ\text{C}$ heruntergekühlt.

Das Beschleunigungspotential der Ionenoptik wurde auf $U_{Rep} = 1\,700$ V für HBr bzw. $U_{Rep} = 2\,000$ V für HI gelegt. Die unterschiedlichen Spannungen sorgten dafür, dass jeweils ein möglichst großer Bereich der Detektoroberfläche ausgenutzt werden konnte. Die Extraktorspannung wurde jeweils in einem Verhältnis von $U_{Ext}/U_{Rep} = 0.719$ angelegt. Dieses Verhältnis wurde für den hier verwendete Wiley-McLaren Aufbau im Vorfeld der Arbeit als Optimum zur Orts- und Geschwindigkeitsfokussierung mit Hilfe des Programmpakets SimIon 7.0w [63] zur Berechnung von Ionentrajektorien ermittelt und experimentell überprüft [62, 69, 70, 123]. Die Flugzeit der H-Fragmente betrug dabei 682 ns ($U_{Rep} = 1\,700$ V) bzw. 629 ns ($U_{Rep} = 2\,000$ V). Sie wurde durch Vergleich der zeitlichen Lage des auftretenden Ionensignals auf der

Mikrokanalplatte relativ zum eingestrahlenen Licht auf einem Oszilloskop (LeCroy 9354A, 500 MHz) ermittelt. Der Zeitpunkt des Laserlichts wurde hierbei mit einer schnellen Photodiode (EG&G) bestimmt.

Zur Aufnahme der Geschwindigkeitskarten wurde jedes der detektierten Bilder mit der Einzelereignis-Zählmethode (siehe Abschnitt 2.1.3) in Echtzeit ausgewertet und so über 250 000 (HBr) bzw. 36 000 (HI) einzelne Bilder aufsummiert. Während dieser Akkumulation wurde die Wellenlänge des Farbstofflasers um $\Delta\lambda = \pm 0.02$ nm durchgestimmt, um die Dopplerverschiebung von H-Atomen mit unterschiedlichen Relativgeschwindigkeitskomponenten parallel zur Ausbreitungsrichtung des Detektionslasers zu berücksichtigen.

3.2.5 Ergebnisse und Diskussion

3.2.5.1 Rohdaten

In Abb. 3.14 sind die Geschwindigkeitskarten von H aus dem Zerfall von HBr (links) und HI (rechts) gezeigt. Sie zeigen deutlich zwei Ringe, die den Spin-Bahn-Komponenten des kor-

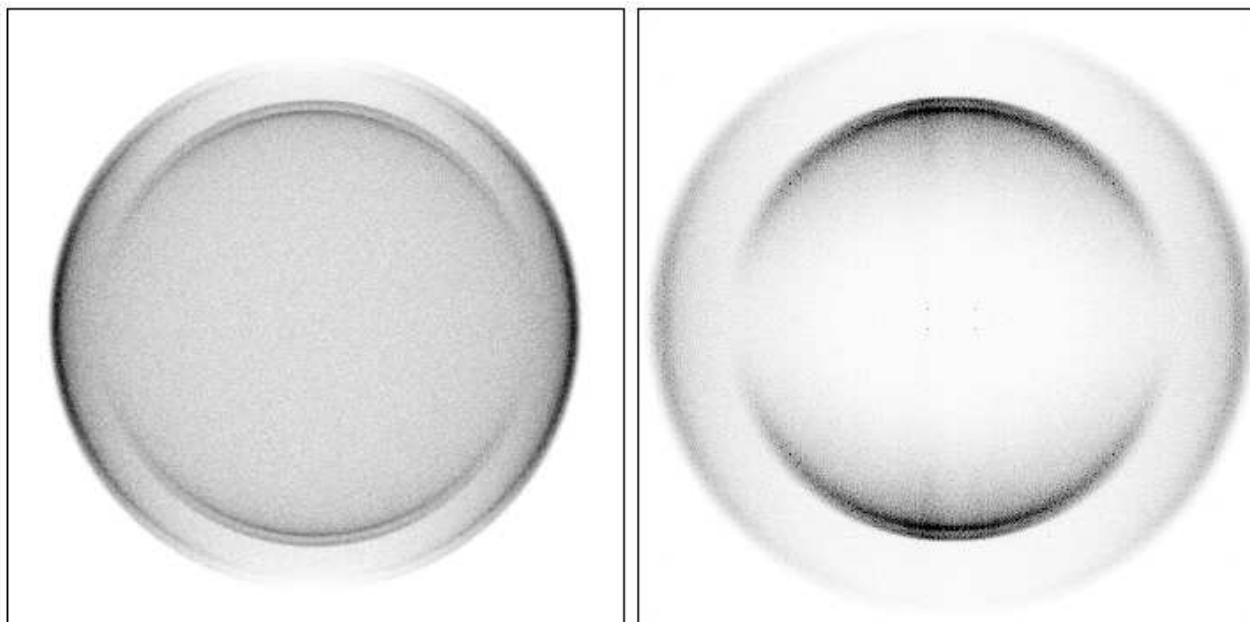


Abbildung 3.14: Experimentelle Geschwindigkeitskarten von H aus HBr/HI. Links: H aus HBr, aufgenommen bei einem Beschleunigungspotential von 1700V und akkumuliert über \approx 250 000 Laserpulse. Rechts: H aus HI, aufgenommen bei einem Beschleunigungspotential von 2000V und akkumuliert über 36 000 Laserpulse.

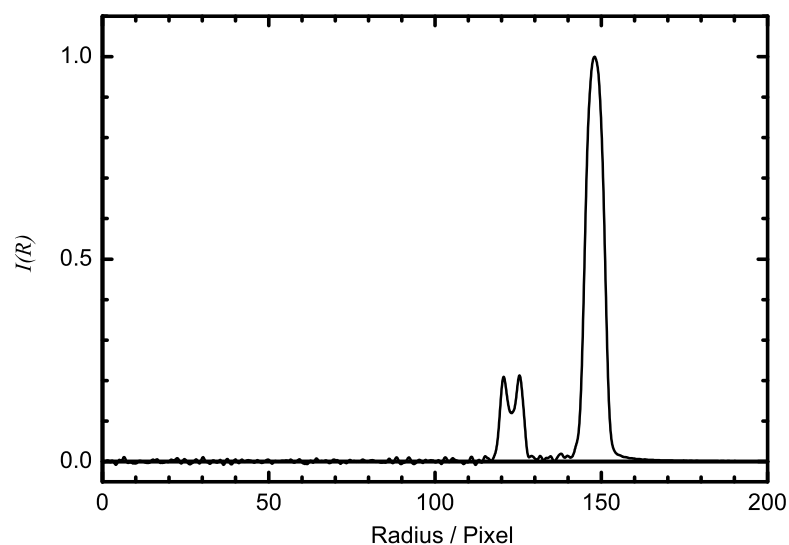


Abbildung 3.15: Radiale Verteilung $I(R)$ aus der in Abb. 3.14 gezeigten Geschwindigkeitskarte von H aus HBr. Das Maximum bei ≈ 122 Pixeln zeigt deutlich die aus dem PER stammende Bimodalität, der äußere Ring ist verbreitert.

relierten Halogenatoms zugeordnet werden können. Die Anisotropie der Winkelverteilungen zeigt deutlich, dass die H-Atome, die mit Br $^2P_{3/2}$ korrelieren, über einen senkrechten Übergang freigesetzt wurden ($I(\theta) \propto \sin^2 \theta$), während solche, die aus einem Zerfall zu H und Br $^2P_{1/2}$ stammen, vorwiegend nach paralleler Anregung freigesetzt werden ($I(\theta) \propto \cos^2 \theta$). Trotz der höheren Repellerspannung und der damit verbundenen geringeren Flugzeit kann man in der Geschwindigkeitskarte aus HI größere Radien beobachten. Dies ist auf die um $\approx 6\,000\text{ cm}^{-1}$ geringere Bindungsenergie zurückzuführen. Auch das Ansteigen der Spin-Bahn-Aufspaltung mit zunehmender Ordnungszahl ist deutlich am größeren relativen Abstand der beiden Ringe zu erkennen. Darüber hinaus ist deutlich eine Aufspaltung der einzelnen Ringe um mehrere Pixel entlang der z Koordinaten zu erkennen, die aus dem PER stammt. Um den Auflösungsverlust zu demonstrieren, wurde exemplarisch die Geschwindigkeitskarte von H aus HBr ohne Berücksichtigung des PER ausgewertet. Die inverse Abel-Transformation kann dabei nicht von der in Kap. 3.1 vorgestellten Basissatzentwicklung übernommen werden, da der Photoelektronenrückstoß die kreisförmige Symmetrie der Geschwindigkeitskarten entlang z verletzt. Die inverse Abel-Transformation wurde daher über einen Zyklus von Fourier- Abel-Fourier-Transformationen vorgenommen [34]. Die radiale Verteilung aus der so rekonstruierten 3D-Verteilung ist in Abb. 3.15 gezeigt.

Abb. 3.15 zeigt deutlich, dass die beiden Intensitätsbeiträge, die den unterschiedlichen Spin-Bahn-Komponenten im korrelierten Br-Fragment zugeordnet worden sind, durch den PER verbreitert sind. Wie oben erwähnt zeigt der Ring bei kleineren Radien (Br $^2P_{1/2}$) eine Winkelverteilung proportional $\cos^2 \theta$ und hat daher seine Intensitätsmaxima bei $\theta = 0^\circ$ und 180° . Das entspricht den Bereichen „oben“ und „unten“ in Abb. 3.14. Da die Aufspaltung der Ringe durch den PER entlang der vertikalen z -Achse verläuft, findet sich diese im Intensitätsverlauf von $I(R)$ in Form einer bimodalen Struktur wieder. Die Aufspaltung lässt sich aus dieser Verteilung auf ≈ 6 Pixel abschätzen. Der Ring bei größeren Radien durchläuft in diesem Winkelbereich ein Intensitätsminimum, der PER führt daher nur zu einer Verbreiterung.

Der mit dem PER verbundene Auflösungsverlust beträgt mehrere Pixel. Für hochauflösende Experimente ist daher eine nachträgliche Entfaltung der experimentellen Daten erstrebenswert. Im Folgenden wird ein Ansatz, der die aus dem PER resultierende Punktabbildungsfunktion (PSF³) in den Basisfunktionen der in Abschnitt 3.1 erläuterten Basissatzentwicklung berücksichtigt, vorgestellt. Daher wird zunächst detailliert auf den Detektionsprozess, d.h. die Ionisation, eingegangen und die durch den PER erzeugte PSF errechnet.

3.2.5.2 Bestimmung der Punktabbildungsfunktion

Beim Ionisationsschritt des (2+1)-REMPI ($IP \leftarrow 2^2S \leftarrow 1^2S$) eines Wasserstoffatoms folgt die Überschussenergie E_{avl} direkt aus der Rydbergkonstante R_H , der Lichtgeschwindigkeit c und dem Planck'schen Wirkungsquantum h und ist gegeben durch

$$E_{ex} = 3 \cdot h\nu - IP \quad (3.29)$$

$$E_{ex} = \frac{3}{2}(E(H(2^2S_{1/2})) - (E(H(1^2S_{1/2})))) - IP \quad (3.30)$$

$$E_{ex} = \frac{3}{2} \left[(-hc \cdot R_H \frac{1}{2^2}) - (-hc \cdot R_H \frac{1}{1^2}) \right] - hc \cdot R_H \quad (3.31)$$

$$E_{ex} = 0,125 hc R_H = 13\,711 \text{ cm}^{-1}. \quad (3.32)$$

Aus der Impulserhaltung folgt, dass davon

$$E_{PER}(H^+) = 13\,711 \text{ cm}^{-1} \cdot \frac{m_e}{m_H} = 7,5 \text{ cm}^{-1}, \quad (3.33)$$

³von engl. **P**oint **S**pread **F**unction

auf das Proton übertragen werden, der Rest auf das Elektron (m_e und m_H stehen für die Massen des Elektrons bzw. des Wasserstoffatoms). Dies führt zu einer zusätzlichen Beschleunigung von

$$v_{\text{PER}}(H^+) = \sqrt{2 \frac{E_{\text{PER}}(H^+)}{m_P}} = 395 \text{ m/s}. \quad (3.34)$$

Im Falle der Detektion von H bei einer Repellerspannung von 2000 V, d.h. einer berechneten Flugzeit von $t_{of} = 635 \text{ ns}$, entspricht diese Geschwindigkeit auf dem Detektor einer Strecke von

$$\Delta s_{\text{PER}}(H^+) = 395 \text{ m/s} \cdot 635 \cdot 10^{-9} \text{ s} = 251 \text{ } \mu\text{m}. \quad (3.35)$$

Als Ausdruck für $D^{\text{PER}}(r, z)$ mit dem Winkel zwischen der Richtung des PER und der Achse der zylindrischen Symmetrie, $\theta^{\text{PER}} = \arctan z/r$, und dem PER-Radius, $R^{\text{PER}} = \sqrt{r^2 + z^2}$ als Koordinaten ergibt sich

$$D^{\text{PER}}(R^{\text{PER}}, \theta^{\text{PER}}) = \frac{3}{4\pi\sqrt{2\pi}} e^{(R^{\text{PER}}-2.9)^2/2.0} \cos^2 \theta^{\text{PER}}. \quad (3.36)$$

Zur Veranschaulichung ist $D^{\text{PER}}(R^{\text{PER}}, \theta^{\text{PER}})$ in Abb. 3.18 graphisch auf einem kartesischen Gitter dargestellt. Ihre Projektion entlang y , $\tilde{A}[D^{\text{PER}}(R^{\text{PER}}, \theta^{\text{PER}})]$, wurde über numerische Abel-Transformation erhalten [97] und ist ebenfalls abgebildet.

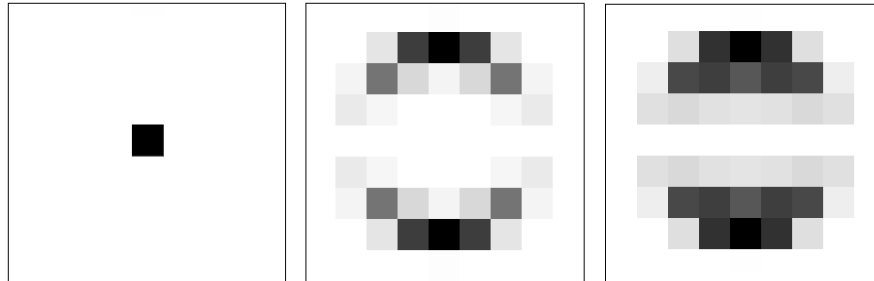


Abbildung 3.16: Visualisierung der PSF von H^+ Ionen nach (2+1) REMPI. Links: Abzubildende Verteilung (Punkt ohne PSF). Mitte: meridionaler Schnitt durch die PSF. Rechts: Projektion der PSF

3.2.5.3 Auswertung der Bilder mit passenden 2D-Basisätzen

Mit der numerisch Abel-transformierten von D^{PER} und den in Gl. (3.12) genannten PL-Basisfunktionen mit einer Breite von $\sigma = \sqrt{2}$, $l = 0, 2$ und einem Maximalradius von 200 Pixeln wurden 2D-Basisfunktionen errechnet, die den PER berücksichtigen. Dies führte zu insgesamt

564 einzelnen Basisfunktionen. Für die Inversion der H-Atom-Geschwindigkeitskarte aus HBr wurde der Radius der PSF dabei auf die längere Flugzeit angepasst ($R^{PER} = 3,1$ Pixel). Mit den so erhaltenen Basissätzen wurden die 3D H-Atom-Verteilungen aus den experimentellen Bildern rekonstruiert. Zur Veranschaulichung der Entwicklung der 3D-Verteilungen aus den experimentellen Geschwindigkeitskarten sind in Abb. 3.17 zunächst die rekonstruierten Geschwindigkeitskarten dargestellt.



Abbildung 3.17: Rekonstruktion der Geschwindigkeitskarten von H aus HBr (links) und HI (rechts) durch iterative Regularisierung unter Berücksichtigung des PER (s. Text).

Aus den Bildern ist deutlich ersichtlich, dass die in den experimentellen Daten beobachtete Ringaufspaltung in diesen Anpassungen gut wiedergegeben wird. Aus den ermittelten Koeffizienten wurden über die korrespondierenden 3D-Basissätze anschließend die räumlichen Originalverteilungen (ohne PER) errechnet. In Abb. 3.18 sind die experimentell aufgenommenen Rohbilder und die rekonstruierten meridionalen Schnitte gezeigt.

In diesen Rekonstruktionen ist der Einfluss des PER nicht mehr vorhanden. Die erfolgreiche Entfaltung mit der PSF ist besonders deutlich in den Translationsenergieverteilungen $P(E_T)$ zu sehen (s. Abb. 3.19). Diese wurden direkt aus den Koeffizienten der Basissatzentwicklung errechnet. Die $P(E_T)$ -Verteilung zeigen, dass der innere Ring bis auf eine Breite von $\approx 1,5$ Pixeln (FWHM) reduziert werden konnte. Diese Breite liegt im Rahmen der experimentellen Messgenauigkeit und ist nur durch die Breite der gewählten Basisfunktionen limitiert. Somit wird eindeutig gezeigt, dass die entwickelte Methode in der Lage ist, durch die Berücksichtigung der PSF den aus dem Ionisationsschritt resultierenden Auflösungsverlust zu vermeiden. Die Tatsache, dass die Ringe in der Verteilung von H aus HI etwas breiter sind, ist auf die

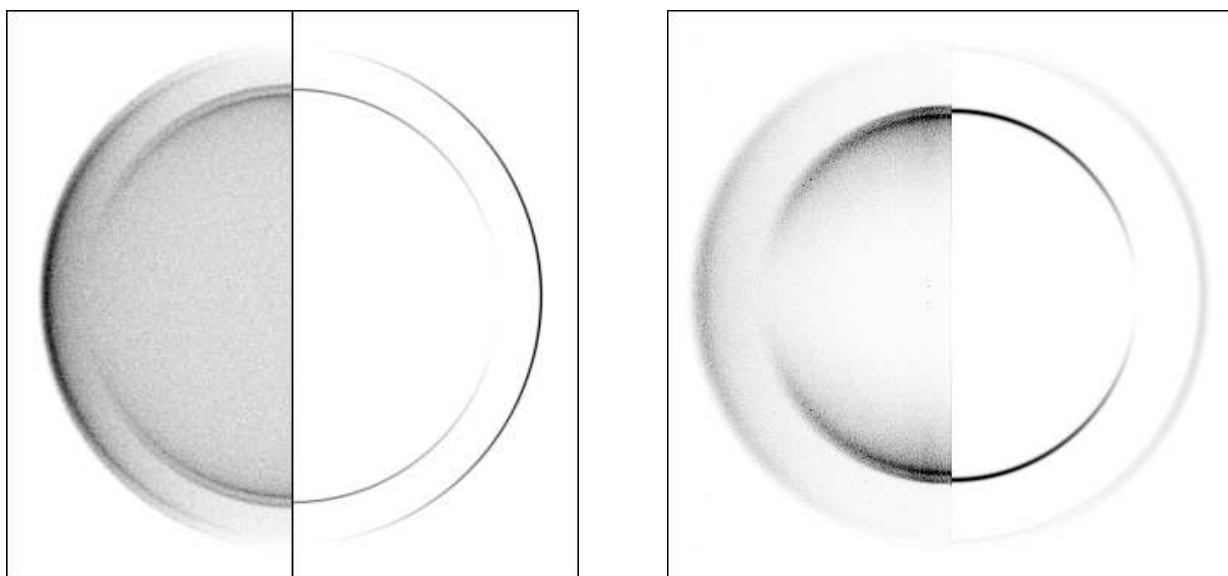


Abbildung 3.18: H aus HBr (links) und HI (rechts), jeweils linke Hälfte: experimentelle Geschwindigkeitskarte, jeweils rechte Hälfte: rekonstruierter meridionaler Schnitt.

geringere Akkumulationszeit sowie eine leichte Asymmetrie des Rohbilds entlang der z -Achse zurückzuführen.

3.2.5.4 Bestimmung des Vergrößerungsfaktors der Ionenoptik

Die auf diese Weise erhaltenen Daten wurden herangezogen, um den charakteristischen Vergrößerungsfaktor der Ionenoptik zu bestimmen. Das elektrostatische Feld innerhalb der Ionenoptik beschleunigt die geladenen Fragmente nicht nur entlang y , sondern weist auch negative Feldgradienten in x und z Richtung auf (siehe Abb. 2.6). Diese führen zu einer Vergrößerung der Sphären entlang der detektierten Dimensionen. Da das Feld durch die Elektrodengeometrie ebenfalls zylindersymmetrisch ist und die Verweildauer im elektrostatischen Feld der Ionenoptik sehr gering ist, lässt sich dieser Effekt als konstant für alle Radien ansehen und durch einen linearen Vergrößerungsfaktor berücksichtigen.

In früheren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass der Vergrößerungsfaktor F bei einer Detektion von H-Atomen um $\Delta F \approx 10\%$ variiert [70]. Da in den folgenden Teilen dieser Arbeit Systeme untersucht werden, in denen Wasserstoff (bzw. Deuterium) abgespalten und nachgewiesen wird, ist eine genauere Charakterisierung dieses Faktors erforderlich.

Da sowohl die Spin-Bahn-Energien der Halogene als auch die Bindungsenergien der Was-

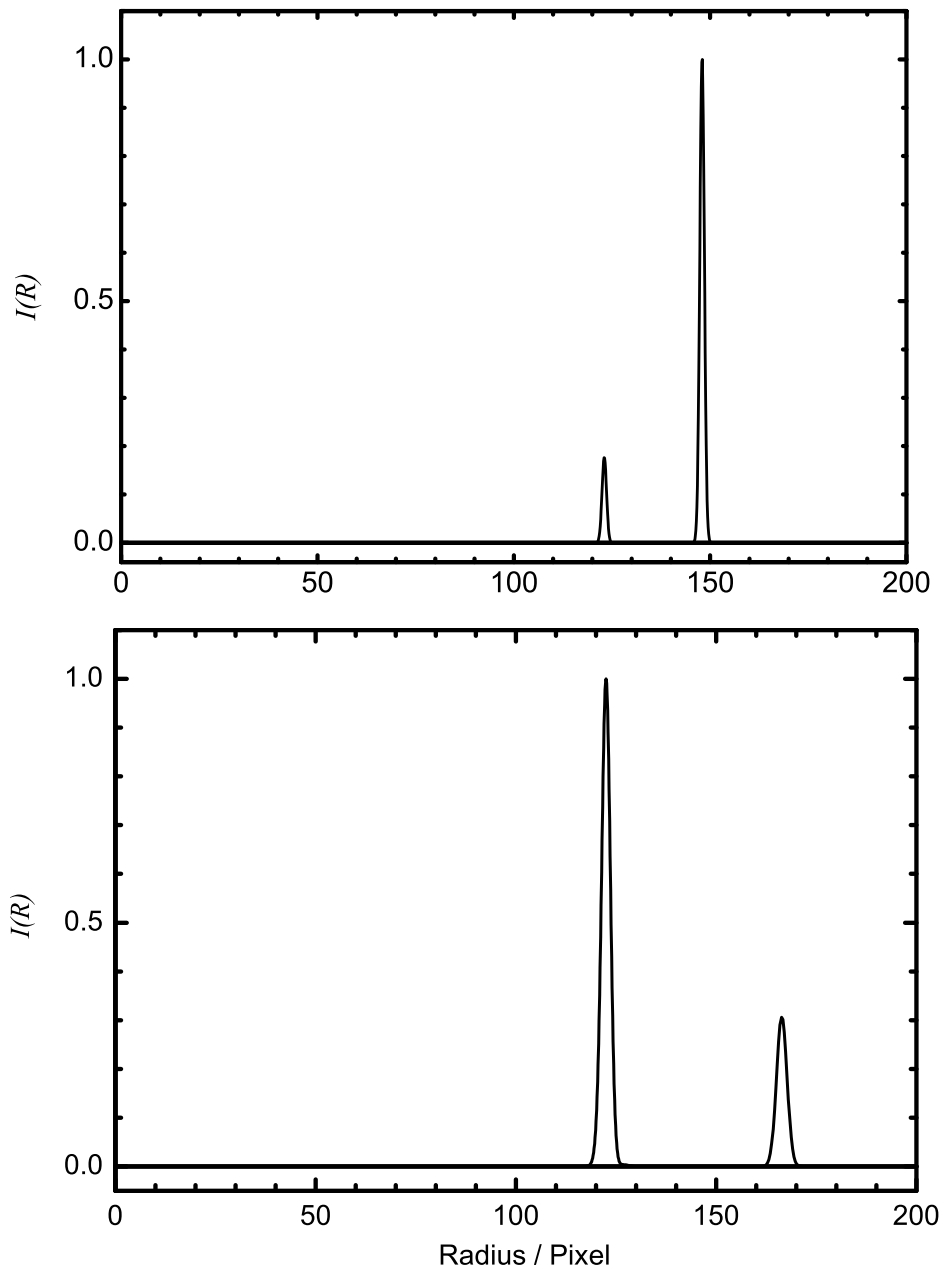


Abbildung 3.19: Rekonstruierte radiale Verteilung der Wasserstoffatome aus dem Zerfall von HBr (oben) und HI (unten) unter Berücksichtigung des PER.

serstoffhalogenide bekannt sind, lassen sich die radialen Positionen der beiden Ringe in den Geschwindigkeitskarten vorhersagen. Dafür wurden als Werte

$$\begin{aligned}
 D_0^0(\text{HBr}) &= 30\,210 \text{ cm}^{-1} & (3.37) \\
 E_{int}\text{Br}(^2P_{1/2}) &= 3\,685 \text{ cm}^{-1} [124] \\
 D_0^0(\text{HI}) &= 24\,630 \text{ cm}^{-1} [117] \\
 E_{int}\text{I}(^2P_{1/2}) &= 7\,605 \text{ cm}^{-1} [124] \\
 h\nu &= 41\,151 \text{ cm}^{-1}
 \end{aligned}$$

verwendet. Aus der Überschussenergie wird zunächst die Geschwindigkeit beider Fragmente relativ zueinander berechnet:

$$\begin{aligned}
 v(H + Br(^2P_{3/2})) &= 16\,177 \text{ m/s}, \\
 v(H + Br(^2P_{1/2})) &= 13\,174 \text{ m/s}, \\
 v(H + I(^2P_{3/2})) &= 19\,878 \text{ m/s}, \\
 v(H + I(^2P_{1/2})) &= 14\,603 \text{ m/s}.
 \end{aligned}$$

Die Geschwindigkeit der H-Fragmente selbst ist gegeben durch den Bruchteil $\frac{m(\text{Br})}{m(\text{Br})+m(\text{H})}$ im Falle des HBr, und $\frac{m(\text{I})}{m(\text{I})+m(\text{H})}$ für HI. Das führt zu

$$\begin{aligned}
 \underline{\text{HBR}} : \\
 v(H)_1 &= 15\,975 \text{ m/s}, \\
 v(H)_2 &= 13\,009 \text{ m/s}, \\
 \underline{\text{HI}} : \\
 v(H)_1 &= 19\,722 \text{ m/s}, \\
 v(H)_2 &= 14\,488 \text{ m/s}.
 \end{aligned}$$

Durch die unterschiedlichen Repellerspannungen betrug die Flugzeit der H-Atome $t_{of}(U_{Rep.} 1\,700 \text{ V}) = 682 \text{ ns}$ beziehungsweise $t_{of}(U_{Rep.} 2\,000 \text{ V}) = 629 \text{ ns}$. Die resultierenden Radien sind in Tabelle 3.5 angegeben. Aus den Verhältnissen zwischen Experiment und theoretischen Vorhersagen lässt sich der Vergrößerungsfaktor bestimmen. Die Werte für F sind ebenfalls in

Tabelle 3.5: Vergleich der theoretischen und experimentell ermittelten Ringradien der Ionenwolken von H aus HBr und HI sowie die daraus resultierenden Vergrößerungsfaktoren F der Ionenoptik.

		$r_{theo.} / \text{mm}$	$r_{exp.} / \text{mm}$	F
HBr	Ring 1	10,895	12,968	1,190
	Ring 2	8,872	10,602	1,195
HI	Ring 1	12,429	14,633	1,178
	Ring 2	9,127	10,777	1,181

Tab. 3.5 aufgeführt. Der relative Fehler der Werte aus den unterschiedlichen Ringen liegt im Bereich der Ortsauflösung von einem Pixel. Auffällig ist, dass die beiden aus einem Experiment ermittelten Werte sich jeweils näher liegen als zwei Werte aus unterschiedlichen Experimenten. Dies ist auf minimale Änderungen der experimentellen Bedingungen, insbesondere des Ionisationsortes in der Ionenoptik zurückzuführen. Auch hier wird aus den Ergebnissen deutlich, dass aufgrund der neuen Auswertungsroutine und insbesondere der Berücksichtigung des Photoelektronenrückstoßes die Variation des Vergrößerungsfaktors auf $\Delta F \approx 2\%$ reduziert werden konnte. Für die Auswertung der Geschwindigkeitskarten wurde im Folgenden ein Vergrößerungsfaktor von

$$\underline{F = 1,185}$$

angenommen, was dem arithmetischen Mittel der bestimmten Einzelwerte entspricht.

3.2.6 Diskussion

Die experimentell aufgenommene Geschwindigkeitskarten von H-Atomen aus HBr bzw. HI zeigen den Auflösungsverlust, der durch den PER des (2+1)-REMPI Detektionsschemas bedingt wird. Dieser konnte bereits in früheren Arbeiten beobachtet werden [35, 121, 122]. Experimentell lässt sich dieser Effekt nur durch den Einsatz anderer Ionisationsschemata umgehen. So konnten Toomes *et al.* zeigen, dass der PER bei einem (3+1)-REMPI-Prozess zu einer besseren Auflösung in den detektierten Geschwindigkeitskarten führt [35]. Der resonante Schritt in dieser Ionisation ist jedoch ein Dreiphotonenübergang und erfordert signifikant höhere Laserpulsenergien (≈ 20 mJ [35]). Daher eignet sich dieses Schema nur zur Untersuchung von Systemen, in denen die entsprechende Wellenlänge von $\lambda = 364,7$ nm nicht in die Photolyse



Abbildung 3.20: Darstellung einer möglichen Rekonstruktion einer Geschwindigkeitskarte von H aus HBr unter Berücksichtigung der PSF. Links: Experimentelle Geschwindigkeitskarte. Mitte: Schnitt durch die invers Abel-Transformierte der Rohdaten. Rechts: Entfaltung der 3D-Verteilung mit der PSF [98].

oder andere lichtinduzierte Schritte eingreifen kann und so zu ungewollten Konkurrenzreaktionen führt.

3.2.6.1 Vergleich der Berücksichtigung des PSF in den 2D-Basisfunktionen mit anderen Ansätzen zur Entfaltung der Geschwindigkeitskarten

Wie gezeigt wurde, beträgt der durch die PSF bedingte Auflösungsverlust in den aufgenommenen Geschwindigkeitskarten mehrere Pixel. Um möglichst exakte Geschwindigkeitsverteilungen zu ermitteln, ist es daher erforderlich, diesen Effekt in der Datenanalyse zu berücksichtigen. Alternativ zu dem oben vorgestellten Algorithmus kann dies auch durch eine direkte Entfaltung der Daten erfolgen.

Ausgehend von Gleichung 3.25 wurde eine Rekonstruktion vorgeschlagen (s. Abschnitt 3.2.3), in der zunächst über eine geeignete Variante der inversen Abel-Transformation die mit dem PER gefaltete 3D-Verteilung errechnet und diese im Anschluss mit D^{PER} entfaltet wird. Da die konventionellen Methoden für die inverse Abel-Transformation jedoch starkes Rauschen erzeugen und die Entfaltung eine Fourier-Transformation erfordern, die sehr rauschempfindlich ist, führt diese Methode jedoch zu deutlichen Artefakten in den Geschwindigkeitsverteilungen. Dies ist in Abb. 3.20 exemplarisch für H aus HBr (vgl. Abb. 3.14) gezeigt.

Es ist zu sehen, diese Variante zwar prinzipiell zu Verbesserung der Auflösung führt, aber aufgrund der deutlichen Artefakte (Rauschen bzw. „Ringing“) nicht gut für die Berücksichtigung des PER geeignet ist. Eine weitere Variante zur Rekonstruktion wurde anhand von Gl. (3.26) vorgeschlagen (s. Abschnitt 3.2.3). Diese Ergebnisse sind in Abb. 3.21 dargestellt.

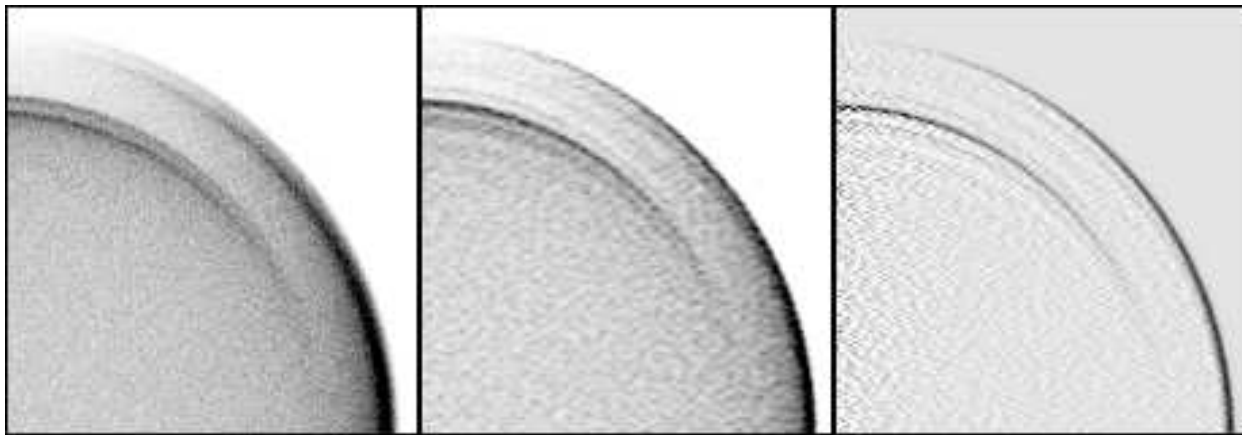
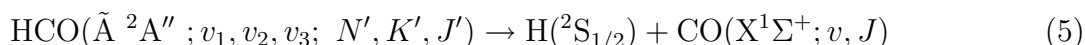


Abbildung 3.21: Rekonstruktion einer Geschwindigkeitskarte von H aus HBr unter Berücksichtigung der PSF nach Gleichung Gl. (3.26). Links: Experimentelle Geschwindigkeitskarte. Mitte: Mit $(\tilde{\mathbf{A}}[D^{\text{PER}}(R^{\text{PER}}, \theta^{\text{PER}})])$ entfaltete Geschwindigkeitskarte [97, 98] Rechts: Schnitt durch die invers Abel-Transformierte der entfalteten Verteilung.

Die Variante beruht darauf, dass die 3D-Faltung der Verteilung mit anschließender Projektion als Faltung der projizierten Verteilung mit der projizierten PSF ausgedrückt werden kann. Man kann daher die in stärkerem Maße rauschempfindliche Entfaltung vorziehen und die entfaltete Geschwindigkeitskarte nachträglich invertieren. Hierbei ist die Projektion der PSF $(\tilde{\mathbf{A}}[D^{\text{PER}}(R^{\text{PER}}, \theta^{\text{PER}})])$ zu verwenden. Auch hier ist zu erkennen, dass der PER zwar berücksichtigt wird, so dass sich die Auflösung verbessert, jedoch treten auch hier aufgrund der Rekonstruktion ausgeprägte Artefakte und starkes Rauschen auf. Wenn man die Ergebnisse beider Alternativmethoden mit denen für die durch die iterativ regularisierte Inversion mit Basissatzexpansion vergleicht, dann zeigt sich deutlich, dass die explizite Berücksichtigung des PER in den Basisfunktionen zu den qualitativ besten Ergebnissen führt. Es gelang damit erstmals, die Effekte des PER erfolgreich zu berücksichtigen und so die experimentelle Auflösung signifikant zu verbessern. Die erzielte Auflösung war dabei vergleichbar wie für die Detektion mit (3+1)-REMPI [35]

3.3 Untersuchung der Zerfalldynamik von HCO (\tilde{A}^2A'') mittels Doppler-freier H-Atom-Geschwindigkeitskartographie

In diesem Kapitel werden Ergebnisse der Untersuchung der Renner-Teller induzierten Prädissociation des Formylradikals im ersten elektronischen angeregten \tilde{A}^2A'' -Zustand



gezeigt. Das beschriebene Experiment stellt die erste geschwindigkeitskartographische Untersuchung dar, in der die freigesetzten Photofragmente Doppler-frei und damit unabhängig von ihrer Ausbreitungsrichtung nachgewiesen wurden.

3.3.1 Allgemeiner Überblick

Seit seiner spektroskopischen Entdeckung in Kohlenwasserstoffflammen im Jahre 1934 durch Vaidya [38–40] ist das Formylradikal HCO in den unterschiedlichsten Umgebungen gefunden worden. In den oben erwähnten Umsetzungen fossiler Brennstoffe wird es thermisch gebildet, [41–44] es spielt in photochemisch induzierten Prozessen in der Atmosphäre eine Rolle, [45] und es konnte in strahlungsarmen und kalten interstellaren Gaswolken identifiziert werden. In diesen wird es ionisiert in der Gasphase für den Auf- und Abbau von CO verantwortlich gemacht und kommt ungeladen auf Oberflächen als Baustein für Formaldehyd, Methanol und andere organische Verbindungen vor [46–48]. Als kleines Molekül mit nur drei Atomkernen und 15 Elektronen ist es zugänglich für theoretische [6, 52, 125–127] wie spektroskopische [49, 50, 53, 126] Untersuchungen auf hohem Niveau.

HCO weist im sichtbaren und ultravioletten Bereich des elektromagnetischen Spektrums zwei Absorptionsbanden auf. Die erste liegt zwischen $\lambda = 250$ nm und 410 nm und konnte einem $\tilde{B}^2A' \leftarrow \tilde{X}^2A'$ -Übergang in den zweiten elektronisch angeregten Zustand zugeordnet werden [39, 40]. 1955 konnte Herzberg [128] zeigen, dass die zweite Bande zwischen $\lambda = 450$ nm und 900 nm aus einem Übergang in den ersten angeregten elektronischen Zustand, $\tilde{A}^2A'' \leftarrow \tilde{X}^2A'$ resultiert. Die energetische Lage dieser drei elektronischen Zustände ist in Abb. 3.22 schematisch als Schnitt durch die Potentialhyperflächen entlang des HCO-Bindungswinkels dargestellt.

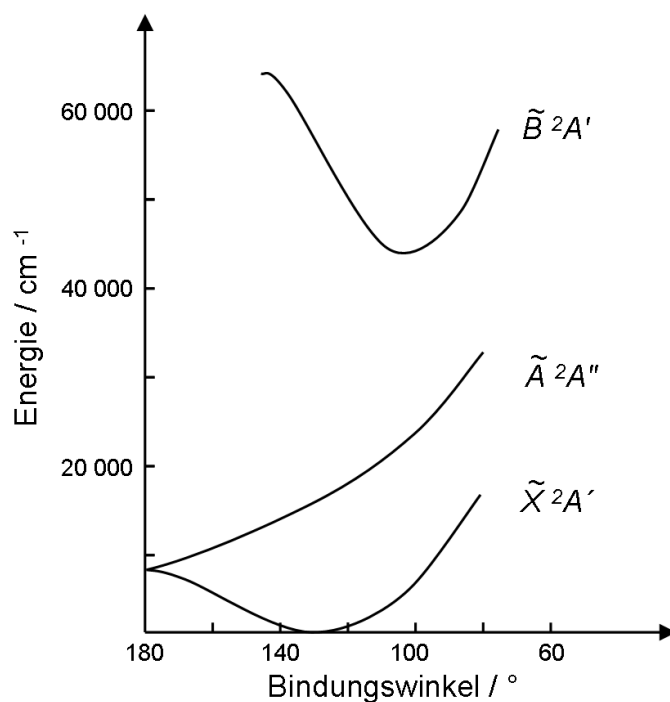


Abbildung 3.22: Schematische Darstellung der drei ersten elektronischen Zustände von HCO als Schnitt durch die Potentialhyperflächen entlang dem Bindungswinkel.

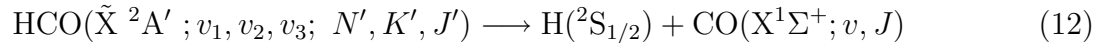
Der \tilde{B}^2A' -Zustand ist entlang dieser Koordinate stabil und besitzt eine lange Lebensdauer. Die wellenlängenaufgelöste (dispergierte) Bestimmung der Fluoreszenz aus diesem Zustand erlaubte eine genaue Charakterisierung des elektronischen Grundzustands \tilde{X}^2A' [129].

Tabelle 3.6: Schwingungsenergien der einzelnen Moden im HCO (\tilde{X}).

Schwingung ;	Energie / cm^{-1}	Normalmodencharakter
ν_1	2 424	C-H Streck
ν_2	1 868	C-O Streck
ν_3	1 081	DCO Biege

HCO besitzt drei Normalmoden, deren Frequenzen in Tabelle 3.6⁴ angegeben sind. Der unimolekulare Zerfall von HCO gemäß

⁴Die Nomenklatur der Schwingungsmoden variiert innerhalb der Literatur stark. In dieser Arbeit erfolgt die Bezeichnung gemäß der spektroskopischen Konvention, Grundzustands-Schwingungsmoden in der Reihenfolge absteigender Schwingungsfrequenzen zu nummerieren.



wurde mittels SEP-Spektroskopie und *ab initio* Rechnungen im Detail studiert. *Ab initio*-Rechnungen [130] ergaben eine Potentialbarriere entlang der reaktionskoordinate H-CO von $6\ 100\ \text{cm}^{-1}$. Aus der Lage der Übergänge in den SEP-Spektren konnte die Position von dissoziativen Schwingungsniveaus oberhalb dieser Barriere ermittelt werden, die natürlichen Linienbreiten der einzelnen Banden lieferten die Zerfallsgeschwindigkeiten von diesen sogenannten Resonanzen [49, 51, 53, 131]. Auffällig ist die starke Fluktuation der Lebensdauern dieser Zustände. Diese ausgeprägt zustandsspezifische Zerfallsdynamik wurde auf eine schwache Kopplung der einzelnen Schwingungsniveaus untereinander zurückgeführt.

Der erste elektronisch angeregte \tilde{A}^2A'' -Zustand bildet mit dem elektronischen Grundzustand ein Renner-Teller-Paar. Sie gehen aus einem gemeinsamen $^2\Pi$ -Zustand hervor, der durch Erniedrigung der linearen Symmetrie in die beiden Zustände mit A' und A'' aufspaltet [132]. Im Gegensatz zu \tilde{X}^2A' ist der \tilde{A}^2A'' -Zustand nicht direkt mit den Produkten H und CO korreliert, sondern zerfällt durch elektronische Prädissoziation über den Grundzustand.

Die Dynamik der Prädissoziation wurde mittels hochauflösender Spektroskopie [133, 134], Pump-Probe Techniken [50, 135–137] und in theoretischen Arbeiten [138–141] untersucht. Während HCO im \tilde{X}^2A' -Zustand mit einem Bindungswinkel von $\approx 120^\circ$ gewinkelt vorliegt, ist der \tilde{A}^2A'' -Zustand linear. Das elektronische $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ Spektrum von HCO wird daher von einer ausgeprägten Progression der Biegeschwingungsmode v_3 dominiert. Nach Anregung in den \tilde{A}^2A'' -Zustand können die Moleküle über die energetische Entartung der beiden Zustände bei linearer Struktur in den hochangeregten \tilde{X}^2A' -Zustand wechseln, in dem sie ultraschnell zerfallen. Diese elektronische Prädissoziation stellt einen sehr effektiven Zerfallskanal dar, der zu einer sichtbaren Lebensdauererweiterung der einzelnen Banden dieser Progression führt.

In dieser Arbeit wurde der Zerfall von HCO (\tilde{A}) ausgehend vom $(0,0,10^1)$ Schwingungszustand untersucht. Die freigesetzten H-Atome wurden über einen $(2+1)$ -REMPI Übergang ($2S_{1/2}^2 \leftarrow 1^2S_{1/2}$) bei $\lambda = 243,1\ \text{nm}$ ionisiert und mittels Geschwindigkeitskartographie detektiert. Da die kinetische Energie dieser H-Atome bis zu $\approx 12\ 000\ \text{cm}^{-1}$ beträgt, ist der resonante Schritt dieser Detektion um $\approx 10\ \text{cm}^{-1}$ Doppler-verbreitert. Daher ist eine Doppler-freie Ionisation für den Nachweis besonders geeignet. Dieses Ionisationsschema wurde erstmals in der Geschwindigkeitskartographie eingesetzt, und wurde durch den Einsatz von zwei ausge-

gleichen antiparallelen Nachweis-Laserstrahlen erreicht. In unterschiedlichen Experimenten wurde der Nachweis mit linearer und auch mit zirkularer Polarisation durchgeführt, um die Effizienz sowie die Selektivität unterschiedlicher Detektionsschemata zu untersuchen. Die Variante mit entgegengerichteten zirkular polarisierten Nachweis-Strahlen erlaubte die Aufnahme einer vollständigen Geschwindigkeitskarte mit jedem einzelnen Laserpuls. Die erhaltenen Bilder wurden mit einer entsprechenden Geschwindigkeitskarte, welche mit der konventionellen Methode des Durchstimmens der Nachweiswellenlänge über die Dopplerbreite aufgenommen wurde, verglichen. Die H-CO Bindungsdissoziationsenergie D_0^0 , die interne Energieverteilung im korrespondierenden CO-Fragment und der Anisotropieparameter β wurden ermittelt und mit Literaturwerten verglichen.

3.3.2 Doppler-freie Detektion der H-Atome

Die Resonanzbedingung für die Zweiphotonenabsorption $|i\rangle \rightarrow |j\rangle$ eines bewegungslosen Teilchens mit zwei Photonen $\hbar\omega_1$ und $\hbar\omega_2$ wird durch

$$E_j - E_i = \hbar(\omega_1 + \omega_2) \quad (3.38)$$

gegeben. Bewegt sich das Teilchen mit der Geschwindigkeit \vec{v} im Strahlungsfeld der Frequenz ω , so erfährt es die Doppler-verschobene Frequenz $\omega' = \omega - \vec{k} \cdot \vec{v}$ und die Resonanzbedingung ändert sich zu

$$E_j - E_i = \hbar(\omega_1 + \omega_2) - \hbar\vec{v} \cdot (\vec{k}_1 + \vec{k}_2), \quad (3.39)$$

wobei \vec{k}_1 und \vec{k}_2 die jeweiligen Wellenvektoren sind. Der zusätzliche, von den Wellenvektoren abhängige Term gibt die Doppler-Verschiebung der Resonanzbedingung an. Im resonanten Anregungsschritt eines (2+1)-REMPI-Prozess ist $\omega_1 = \omega_2$. Aus Gl. (3.39) wird ersichtlich, dass im Fall, dass die beiden Photonen nun aus Strahlen antiparalleler Ausbreitungsrichtung stammen, $\vec{k}_1 = -\vec{k}_2$ gilt, und die Doppler-Verschiebung des Zweiphotonenübergangs verschwindet. In diesem Fall liegt eine Doppler-freie Ionisation statt und die Resonanzbedingung ist nicht mehr abhängig von \vec{v} . In der Geschwindigkeitskartographie werden Geschwindigkeitsverteilungen schneller Fragmente aufgenommen, mit diesem Ionisationsschema können alle Fragmente unabhängig von ihrer Geschwindigkeit gleichzeitig nachgewiesen werden.

Ein weiterer Vorteil des Doppler-freien Nachweisschritts ist eine erhöhte Ionisationswahrscheinlichkeit. Dies soll im Folgenden kurz erläutert werden. Die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang aus dem Ursprungszustand $|i\rangle$ über den virtuellen Zustand $|k\rangle$ in den Endzustand $|j\rangle$ ist

gegeben durch

$$W_{ij} \approx \frac{\gamma_{ij} I_1 I_2}{[\omega_{if} - \omega_1 - \omega_2 - \mathbf{v} \cdot (\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2)]^2 + (\gamma_{ij}/2)^2} \quad (3.40)$$

$$\times \left| \sum_k \frac{(\mathbf{R}_{ik} \cdot \hat{\mathbf{e}}_1)(\mathbf{R}_{kj} \cdot \hat{\mathbf{e}}_2)}{(\omega_{ki} - \omega_1 - \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{v})} + \frac{(\mathbf{R}_{ik} \cdot \hat{\mathbf{e}}_2)(\mathbf{R}_{kj} \cdot \hat{\mathbf{e}}_1)}{(\omega_{ki} - \omega_2 - \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{v})} \right|^2,$$

mit der homogenen Linienbreite γ_{ij} , den Laserintensitäten I_1 und I_2 , den Polarisationsvektoren $\hat{\mathbf{e}}_1$ und $\hat{\mathbf{e}}_2$, und den Matrixelementen \mathbf{R}_{ik} , \mathbf{R}_{kj} für die Übergänge $|i\rangle \rightarrow |k\rangle$ und $|k\rangle \rightarrow |j\rangle$ [142]. Der erste Term in Gl. (3.40) bestimmt das Linienprofil des Übergangs und die Wahrscheinlichkeit der Absorption als Produkt der einzelnen Laserintensitäten. Der zweite Term gibt die Übergangswahrscheinlichkeit als Quadrat einer Summe möglicher Kombinationen von Photonen unterschiedlicher Wellenlänge an. Haben beide Strahlen die gleiche Frequenz ω und Polarisation $\hat{\mathbf{e}}$, aber einer propagiert nach rechts (R) und der andere nach links (L), sind die beiden Summanden des zweiten Terms in Gl. (3.40) identisch. In diesem Fall hängt das Linienprofil nur noch von den möglichen Kombinationen der beiden Photonen ab: Kommen beide Photonen aus dem selben Strahl (R+R oder L+L), ist $\vec{k}_1 = \vec{k}_2$, und das Linienprofil hängt von \vec{v} ab. In diesem Fall ist das Linienprofil Doppler-verbreitert (DV) und die Intensität dieser (R+R) und (L+L) Zweiphotonenübergänge ist proportional zu $(I_R I_R)^2 + (I_L I_L)^2$. Kommen hingegen die Photonen aus antiparallelen Strahlen (R+L oder L+R), so gilt $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = 0$ und die Doppler-Verschiebung verschwindet. Die Intensität für diesen Doppler-freien (DF) Zweiphotonenübergang (R+L oder L+R) ist proportional zu $[(I_R I_L) + (I_L I_R)]^2$. Dies ist auf die Ununterscheidbarkeit der Photonen zurückzuführen [142]. Geht man weiterhin davon aus, dass die Intensität der beiden Strahlen gleich ist und normiert sie auf 1 ($I_R = I_L = 1$), so zeigt sich, dass die Ionisationswahrscheinlichkeit im DF Fall doppelt so hoch wie bei DV Ionisation.

Ein Photofragment-Geschwindigkeitskartographie-Experiment berücksichtigt alle Ionen, unabhängig davon, ob sie aus DF oder DV Ionisation stammen. Daher setzt sich das detektierte Bild aus einem DF- und einem DV- Anteil zusammen. Der DV Teil besteht nur aus Fragmenten, die mit einer Geschwindigkeit relativ zur Ausbreitungsrichtung des Nachweislasers propagieren, die die Zweiphotonen-Resonanzbedingung für eine gegebene Laserfrequenz ω_{Nachw} erfüllt. Diese treffen in Form eines vertikalen „Streifens“ auf dem 2D Detektor auf (s. Abb. 3.23), aus dem eine vollständige Geschwindigkeitskarte nur mittels Durchstimmen von ω_{Nachw} über die DV Einhüllende erhalten werden kann.

Ist ω_{Nachw} fest auf die Zentralfrequenz des Zweiphotonenübergangs abgestimmt, so stammt das

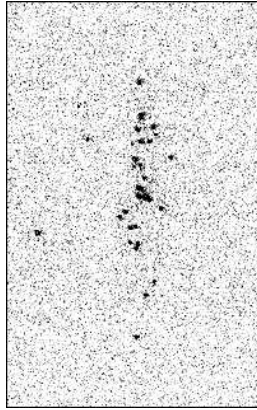


Abbildung 3.23: Vergrößerter Ausschnitt aus einem von der CCD-Kamera aufgenommenen Detektorbild nach einem einzelnen Laserpuls. Die dunklen Flecken in der Mitte des Bildes stammen von H^+ -Ionen aus der Photodissoziationsreaktion von HBr (vgl. Abschnitt 3.2). Es wird deutlich, dass die Dopplerverbreiterung des resonanten Nachweisschritts dazu führt, dass nur Fragmente ohne „horizontale“ Geschwindigkeitskomponente nachgewiesen werden.

DV Ionensignal nur aus solchen Fragmenten mit keiner oder wenig kinetischer Energie entlang der Ausbreitungsrichtung des Nachweislaserstrahls und führt zu einem intensiven Streifen entlang der vertikalen Mittellinie des abbildenden Detektors. Der DF Anteil hingegen tritt in Form einer vollständigen Geschwindigkeitskarte auf, die die gesamte räumliche Orientierung der Fragmentgeschwindigkeiten enthält.

Prinzipiell sind verschiedene Möglichkeiten denkbar, das DV „Artefakt“ von der DF Karte zu trennen:

- Wie aus Gl. (3.40) ersichtlich, ist bei gleicher Intensität, Polarisation und Wellenlänge die Intensität des DF Beitrags doppelt so groß wie der des DV Beitrags (s. Abschnitt 3.3.2). Bei bekannter Bandbreite des zur Ionisation verwendeten Lasers $\Delta\omega_{Nachw}$ lässt sich das Ergebnis so nachträglich korrigieren. In der praktischen Umsetzung wird diese Vorgehensweise immer zu Artefakten führen, wenn sich die experimentellen Bedingungen während der Datenakkumulation ändern würden.
- In vielen Ion Imaging-Anwendungen wird der Bereich um die vertikale Mittellinie der Geschwindigkeitskarten nicht für die Datenauswertung herangezogen, weil durch die numerische Inversion der Abel-Transformation auftretendes Rauschen, sog. center-line-noise, in diesem Bereich sehr stark ist [143]. Verwendet man also schmalbandige Laser, so kann der DV Beitrag einfach ignoriert werden.
- Durch die Verwendung einer zeitlich gesteuerten Blende ließe sich einer der beiden an-

tiparallelen Strahlen nur bei jedem zweiten Laserschuss einkoppeln. So kann in einer Messung eine Karte mit überlagertem DF und DV Beitrag und eine weitere, in der nur DV Signal enthalten ist, aufgenommen werden. Diese kann anschließend von ersterer abgezogen werden.

- Schließlich ist es in manchen Fällen möglich, den DV Anteil über geeignete Polarisations-schemata ganz zu unterdrücken. Für den resonanten $2\ ^2S \leftarrow 1\ ^2S$ Zweiphotonenübergang bei $\lambda = 243,1\ \text{nm}$, der in dieser Arbeit zur Ionisation von H-Atomen herangezogen wurde, ist die Gesamtänderung der M Quantenzahl $\Delta M = 0$. Setzt man nun zirkular polarisiertes Licht mit σ^+ -Polarisation für den einen und σ^- -Polarisation für den antiparallelen zweiten Nachweislaserpuls ein, so können die (R+R) und (L+L) Kombinationen nur $\Delta M \pm 2$ Übergänge anregen, während (R+L) und (L+R) zu dem erlaubten $\Delta M = 0$ Übergang führen können. Die Bezeichnung σ^+ und σ^- steht hier für eine „feste“ Händigkeit, die nicht berücksichtigt, dass bei einer Umkehr der Ausbreitungsrichtung im Bezugssystem der Bahndrehimpuls des Photons sein Vorzeichen wechselt.

3.3.3 Experimentelle Realisierung

Zur Erzeugung von Formylradikalen (HCO) wurde zunächst Acetaldehyd (CH_3CHO) in einem Edelstahlreservoir auf $T = -76\ \text{°C}$ abgekühlt und mit 4 bar Helium durchspült. Mit dem erzeugten Gasgemisch wurde über eine gepulste Düse mit 20 Hz und einer Öffnungszeit von $300\ \mu\text{s}$ ein Molekularstrahl ausgebildet. Dieser wurde unmittelbar hinter der Düse mit einem fokussierten XeCl-Excimerstrahl (Lambda Physik EMG 102) mit einer Wellenlänge von $\lambda = 308\ \text{nm}$ und einer Pulsleistung von 80 mJ gekreuzt. Dadurch wurde das CH_3CHO gemäß



photolysiert. Da die Photolyse noch im Expansionsvolumen hinter der Einlassöffnung vorgenommen wurde, kühlen die erzeugten Formylradikale weiterhin ab und relaxieren in den stabilen schwingungslosen Grundzustand. Die Rotationstemperatur im HCO war dabei so gering, dass nur die K-Subbande $K_a = 1$ beobachtet werden konnte [128]. Der Molekularstrahl wurde anschließend abgeschält und gelangte in die Ionenoptik. Die die Ionenoptik umgebende Adsorptionsfalle wurde auch hier stickstoffgekühlt.

Die Anregung in den $\tilde{\text{A}}$ -Zustand erfolgte über den $(0, 0, 10^1) \leftarrow (0, 0, 0^0)$ Übergang bei $\lambda = 587.30$ nm. Das Licht dieser Wellenlänge wurde in einem Nd:YAG-gepumpten (InnoLas Spitlight 1200) Farbstofflaser (Lambda Physik FL-3002, Rhodamin B/Rhodamin 6G) erzeugt. Die vertikale Polarisation des Lichts wurde mit einem Rochon-Doppelprisma (B. Halle Nachflg.) von eventuellen horizontal polarisierten Beiträgen befreit. Zur Optimierung der Anregungswellenlänge des Übergangs wurde ein sogenanntes „action-spectrum“ aufgenommen. Die relative Häufigkeit von H^+ aus $\text{HCO}(\tilde{\text{A}}^2\text{A}')$ wurde dafür in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge detektiert. Dazu wurde ungefähr $\Delta t = 15$ ns nach der Anregung in das Anregungsvolumen im Molekularstrahl ein weiterer Laserstrahl fokussiert, der fest auf der $(2+1)$ -REMPI-Wellenlänge von Wasserstoff betrieben wurde, um freigesetzte H-Atome aus dem Zerfall von $\text{HCO} \tilde{\text{A}}^2\text{A}'$ zu ionisieren. Die entstehenden H^+ -Ionen wurden mit der Ionenoptik auf den MCP-Detektor beschleunigt. Dabei wurde ein Potentialfeld eingestellt, welches die Ionen nicht ortsfokussiert. Nach der charakteristischen Flugzeit von Protonen wurde die Phosphoreszenz des Detektors ortsunabhängig mit einem Photomultiplier (Hamamatsu) detektiert und über einen Rechteck-Integrator (Stanford Research) digitalisiert an einen Computer weitergeleitet. Ein solches „action-spectrum“ ist in Abb. 3.24 gezeigt.

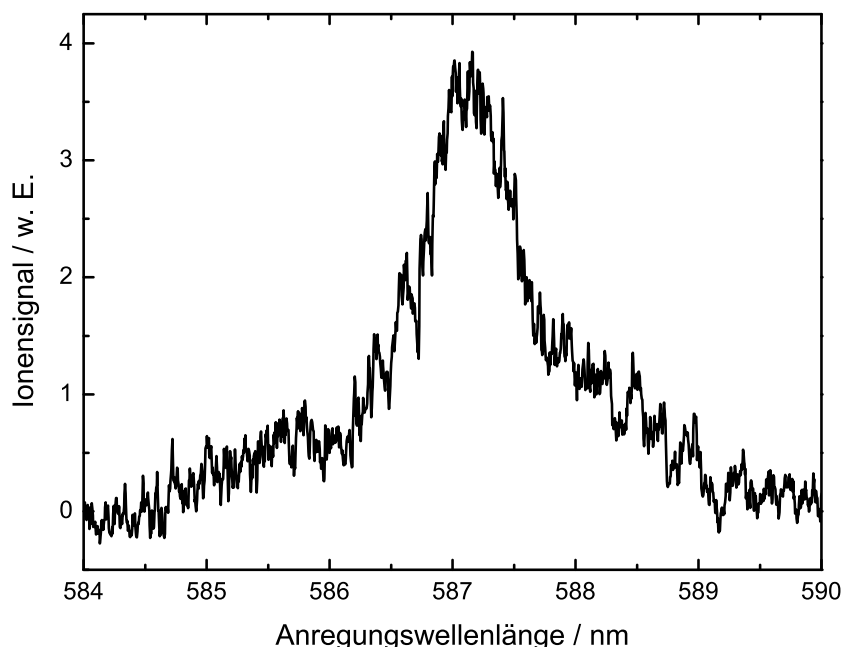


Abbildung 3.24: „action spectrum“ des Übergangs $(0, 0, 10^1) \leftarrow (0, 0, 0^0)$. Gezeigt ist die relative H^+ Ionendichte aus $\text{HCO}(\tilde{\text{A}}^2\text{A}')$ in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge.

Die freigesetzten H-Atome wurden mittels vier unterschiedlicher Varianten des (2+1) REMPI-Schemas detektiert. Das Licht wurde dazu

- (a) „konventionell“ linear polarisiert und mit einer Pulsleistung von ≈ 1 mJ über die Doppelbreite durchgestimmt,
- (b) über einen Strahlteiler in zwei Pulse mit gleicher Wellenlänge und linearer Polarisation von je $\approx 0,2$ mJ aufgeteilt, die antiparallel in das Nachweisvolumen fokussiert wurden,
- (c) mittels eines Etalons im Resonator des Farbstofflasers auf eine Bandbreite von $\approx 0,08$ cm^{-1} (vgl. ohne Etalon: $\approx 0,3$ cm^{-1}) reduziert und wie in (b) eingestrahlt, bzw.
- (d) zunächst wie in (b) aufgeteilt. Anschließend wurden beiden Teilstrahlen entgegengesetzt zirkular (σ^+ und σ^-) polarisiert und anschließend eingekoppelt.

Die lineare Polarisation erfolgte hierbei über eine Kombination eines Doppel-Fresnel-Prismas und Rochon Doppelprismen (beides B. Halle, Nflg.). Die Aufteilung erfolgte über einen 50/50-Strahlteiler speziell für die eingestrahlte Wellenlänge von ≈ 245 nm (Laser Optik). Für die zirkulare Polarisation wurde eine Kombination aus einem Wollaston-Doppelprisma (B. Halle, Nflg.) unmittelbar vor dem Strahlteiler und je einem Fresnel-Rhombus (B. Halle, Nflg.) nach dem Strahlteiler in beide Teilstrahlen eingesetzt, um das Auftreten von ellipsoidal polarisierten Anteilen zu minimieren. Das Wollaston-Prisma sorgte für eine ideal lineare Polarisation, die Fresnel-Rhomben verzögerten anschließend für die Erzeugung der zirkularen Polarisation die horizontal-Komponenten um $\lambda/4$. In allen Fällen wurde das Licht über Quarzlinsen ($f = 500$ mm) in das Detektionsvolumen fokussiert. Der gesamte experimentelle Aufbau ist in Abb. 3.25 schematisch dargestellt.

3.3.4 Ergebnisse

Geschwindigkeitskarten von H aus dem Zerfall von $\text{HCO}(\tilde{A}^2A''; 0, 0, 10^1)$ wurden nach den vier oben beschriebenen verschiedenen Ionisationsschemata aufgenommen.

Abb. 3.26 zeigt die erhaltenen Projektionen in nicht symmetrisierter und nicht weiter aufgearbeiteter Form. Die mit (a) gekennzeichnete Geschwindigkeitskarte ist unsymmetrisch. Das könnte an einem schlechteren Überlapp zwischen Anregungs- und Nachweislaser liegen als für die anderen Bilder. Ein weiterer Grund können instabile experimentelle Bedingungen während

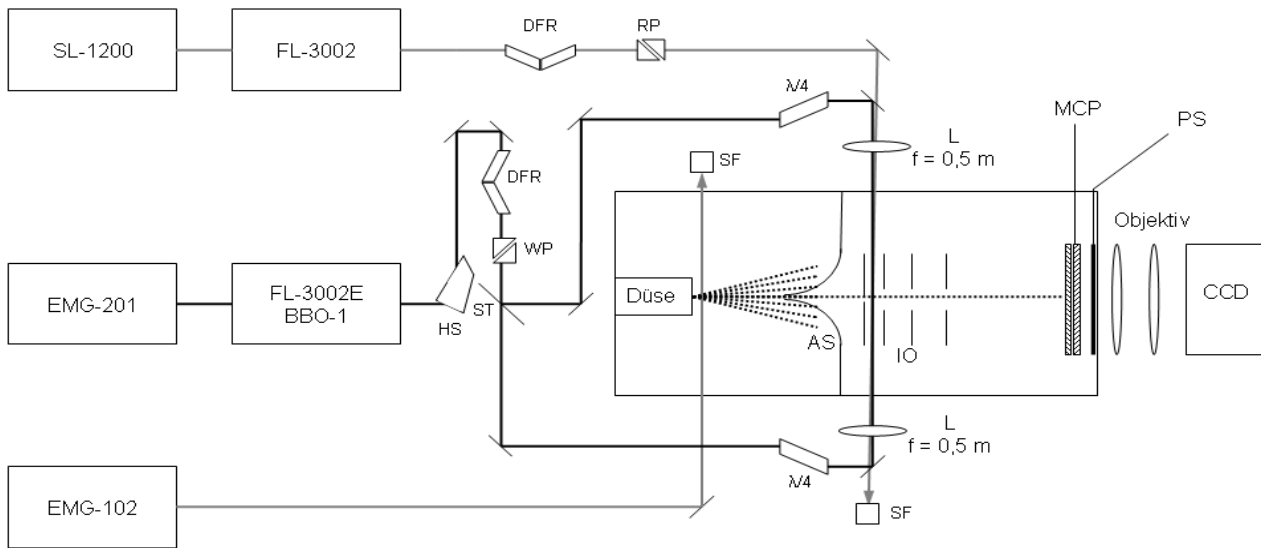


Abbildung 3.25: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Untersuchung von HCO (A. Es werden folgende Abkürzungen verwendet: SF: Strahlenfalle; ST: Strahlteiler; CCD: CCD Kamera; DFR: doppel-Fresnel-Rhombus; IO: Ionenoptik; HS: Harmonische Separation; L: Linse; PS: Phosphorschirm; MCP: Multikanalplattendetektor; AS: Abschäler; WP: Wollaston Doppel-Prisma; RP: Rochon Doppel-Prisma; $\lambda/4$: Fresnel Rhombus

des nötigen Durchstimmens der Nachweiswellenlänge sein, die sowohl durch die Änderung der räumlichen Position als auch der Konversionseffizienz des Frequenzverdopplungsprozesses im BBO-Kristall verursacht werden können. Im Vergleich zu den anderen Geschwindigkeitskarten liegt in diesem Bild auch das intensivste Hintergrundsignal an Ionen, die außerhalb des sichtbaren Rings detektiert wurden, vor. Die Bilder (b) und (c) weisen zusätzlich zu der detektierten Geschwindigkeitskarte aus DF-detektierten Ionen den deutlichen vertikalen „Balken“ auf, der dem DV Anteil entspricht. In Bild (c) ist in Vergleich zu (b) deutlich die Verbesserung aufgrund verringerter Laserbandbreite durch das Etalon zu erkennen. Die optimale Methode, eine Geschwindigkeitskarte, die lediglich DF-Beitrag aufweist, zu erhalten ist in Abb. 3.26 (d) gezeigt. Hier ist deutlich zu erkennen, dass der zentrale „Balken“ aus (b) und (c) bei der Benutzung von σ^+ und σ^- polarisiertem Licht für den $2^2S \leftarrow 1^2S$ Zweiphotonenübergang vollständig verschwindet. Da dieser Balken aus den DV-Beiträgen der Ionisation stammt, zeigt Abb. 3.26 (d) deutlich, dass diese Variante zu einer reinen DF Ionisation führt.

Bereits in den Rohdaten ist das Vorhandensein zweier Bereiche erhöhter Ionendichte ausgeprägt sichtbar. Der erkennbare schmale äußere Ring in den Karten stammt von H-Atomen aus der untersuchten Reaktion, der definierte Punkt in der Mitte der Bilder von H, welches

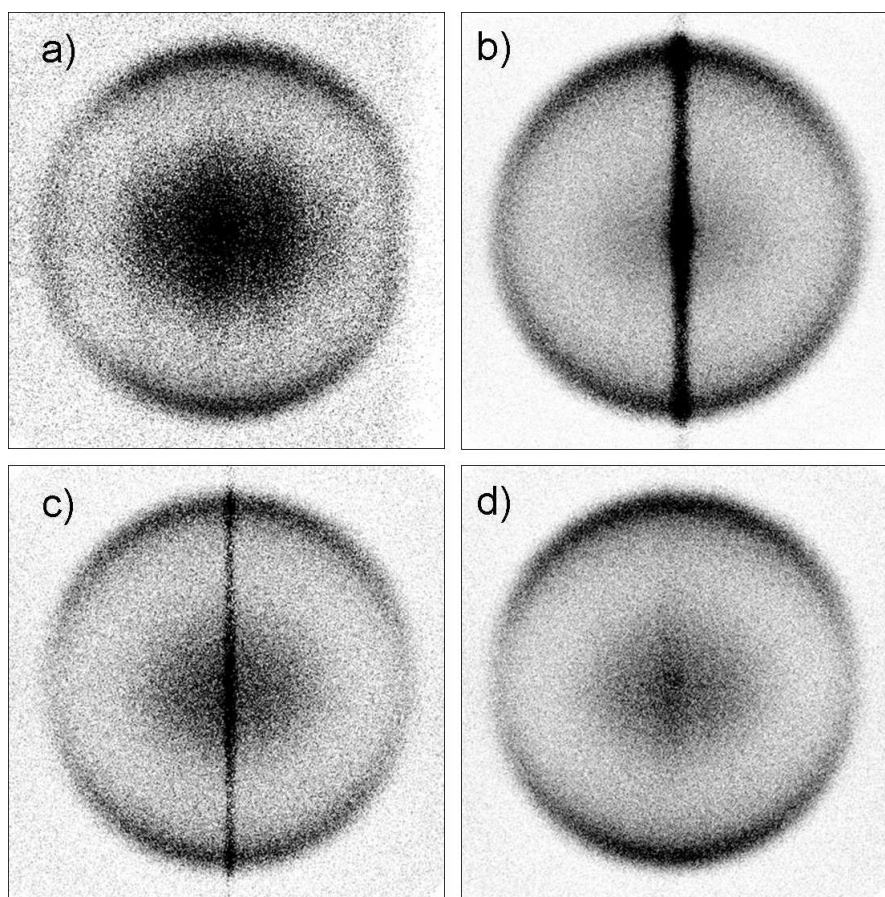


Abbildung 3.26: Aufgenommene Rohdaten von H-Atomen aus der Dissoziation von HCO ($\tilde{\text{A}}$). a) Die H-Atome wurden durch Durchstimmen eines linear polarisierten Detektionslasers über die Dopplerbreite ionisiert. b) Die H-Atome wurden über zwei antiparallele, linear polarisierte Detektionspulse fest auf der zentralen Wellenlänge ionisiert. c) Die H-Atome wurden über zwei antiparallele, linear polarisierte schmalbandige Detektionspulse fest auf der zentralen Wellenlänge ionisiert. d) Die H-Atome wurden über zwei antiparallele, entgegengesetzt zirkular (σ^+ und σ^-) polarisierte Detektionspulse fest auf der zentralen Wellenlänge ionisiert.

im Molekularstrahl vor dem Abschäler durch den Photolyselaser aus CH_3CHO gebildet wurde. Die diffuse Verteilung bei kleinen Radien kann H-Atomen zugeschrieben werden, welche durch Wechselwirkung von nicht photolysiertem CH_3CHO mit dem Nachweislaser innerhalb der Ionenoptik entstanden sind. Das Verhältnis der relativen Intensitäten in diesen Bereichen zueinander ist in den einzelnen Bildern unterschiedlich und hängt somit von der Art der Ionisation ab.

Es ist deutlich erkennbar, dass in Abb. 3.26 (d) der Kontrast des äußeren Ringes, der dem prädissoziativen Zerfall von $\text{HCO } \tilde{\text{A}}$ zugeordnet wurde, am größten ist. Dies ist durch eine höhere Ionisationsausbeute und damit deutlich höhere Zahl an erzeugten Ionen pro Laserschuss

zu erklären. Zum einen ergibt sich daraus eine bessere Rausch-Statistik, zum anderen kann man die Leistung des Nachweislasers soweit reduzieren, dass die Methode sensitiver für solche H-Atome wird, die aus der besprochenen Reaktion stammen und die Intensität von Hintergrund H aus Konkurrenzprozessen wie der Photolyse von CH_3CHO durch Photonen aus dem Nachweislaser abnimmt. Ein weiterer Grund ist die Tatsache, dass jeder Laserschuss ein komplettes Bild auf dem Detektor erzeugt, was die Justage von experimentellen Details und dem Überlapp der Strahlen erheblich erleichtert, da das Ergebnis direkt „on-screen“ verfolgt werden kann. Dies ist besonders hilfreich für Experimente mit einer komplizierten Präparation der dissoziativen Zustände (beispielsweise über stimulierte Emissions Pumpen). Bereits in dem hier durchgeführten zweifach resonanten Experiment mit vorgelagerter Photolyse zeigt sich, dass die DV-detektierte Geschwindigkeitskarte in Abb. 3.26 (a) aufgrund nicht optimaler experimenteller Einstellungen unsymmetrisch ist.

3.3.4.1 Auswertung der Geschwindigkeitskarten mit 1D-Basissatzanpassung

Um die qualitativ sichtbaren Vorteile der neuartigen Detektionsmethode deutlicher hervorzuheben, wurde zunächst aus allen vier Geschwindigkeitskarten die 3D-Verteilung rekonstruiert. Bei $\theta \approx 0^\circ$ bzw. 180° verändert der breite „Balken“ aus dem DV Signalanteil in Abb. 3.26 (b) und (c) die Winkelverteilung der Geschwindigkeitskarten. Dieser Effekt stammt ausschließlich aus dem Ionisationsschritt und wurde im Rahmen der iterativ regularisierten Basissatzentwicklung (s. Kapitel 3.1) nicht in den Basisfunktionen berücksichtigt. Um dennoch einen direkten Vergleich aller vier Bilder zu gewährleisten, wurden daher alle Datensätze mit der BASEX Routine von Dribinski *et al.* [80] invertiert (s. Abschnitt 3.1). Ein weiterer Vorteil dieser Inversion besteht darin, dass eine Entwicklung mit 2D-Basisfunktionen die Bilder glätten und somit einen Vergleich des Signal-zu-Rausch Verhältnis unmöglich machen würde. Die rekonstruierten 3D Verteilungen sind in Abb. 3.27 als meridionale Schnitte dargestellt.

Aus Abb. 3.27 ist deutlich zu sehen, dass die relative Intensität des Ringes bei DF-Detektion sichtbar besser ist als bei der DV-Ionisation. Die Qualität der Doppler-frei detektierten Bilder ist, vom DV „Balken“ abgesehen, vergleichbar. In allen Bildern ist das durch die Inversion bedingte center-line-noising als stark verrauschter Bereich um die vertikale Mittellinie der Bilder sichtbar. In Abb. 3.27 c) ist zu sehen, dass der DV-Anteil der Geschwindigkeitskarten durch schmalbandiges Nachweislicht auf diesen Bereich reduziert werden kann.

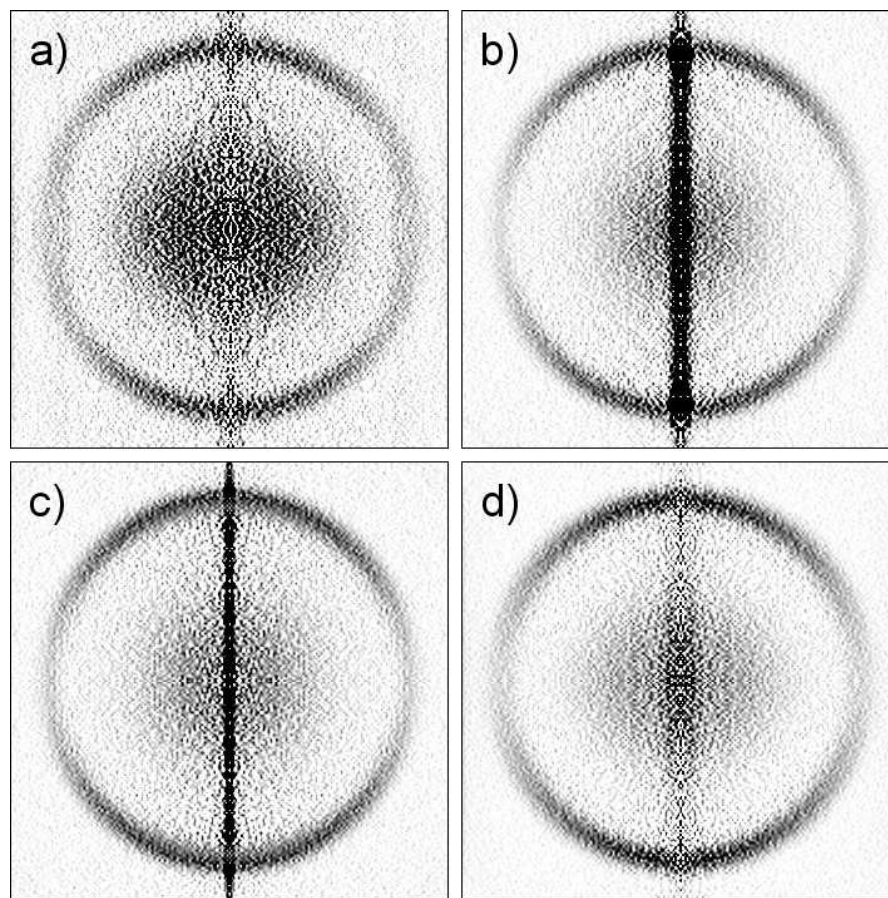


Abbildung 3.27: Meridionale Schnitte durch die aus Abb. 3.26 rekonstruierten 3D-Ionenverteilungen. Die Zuordnung der Bilder a) - d) entspricht der aus Abb. 3.26.

Um einen direkten Vergleich zwischen der herkömmlichen Methode und der Doppler-freien Detektion zu erhalten, wurden im folgenden die Geschwindigkeitskarten aus Abb. 3.26 (a) und (d) vergleichend ausgewertet. Die Bilder wurden gewählt, weil sie das niedrigste und höchste Kontrastverhältnis aufweisen und somit gut typische Ergebnisse nach DV- und DF-Nachweis repräsentieren. Da die Inversion der Geschwindigkeitskarten nicht mit der iterativ regularisierten 2D-Basissatzentwicklung vorgenommen wurde, ergeben sich die Radial- und Winkelverteilung der 3D-Verteilungen nicht direkt aus den Koeffizienten der Basisfunktionen, sondern müssen aus den Bildern in Abb. 3.27 erhalten werden. Die Methode zur Auswertung der 3D-Fragmentverteilungen ist in Kapitel 2.1.2 erläutert.

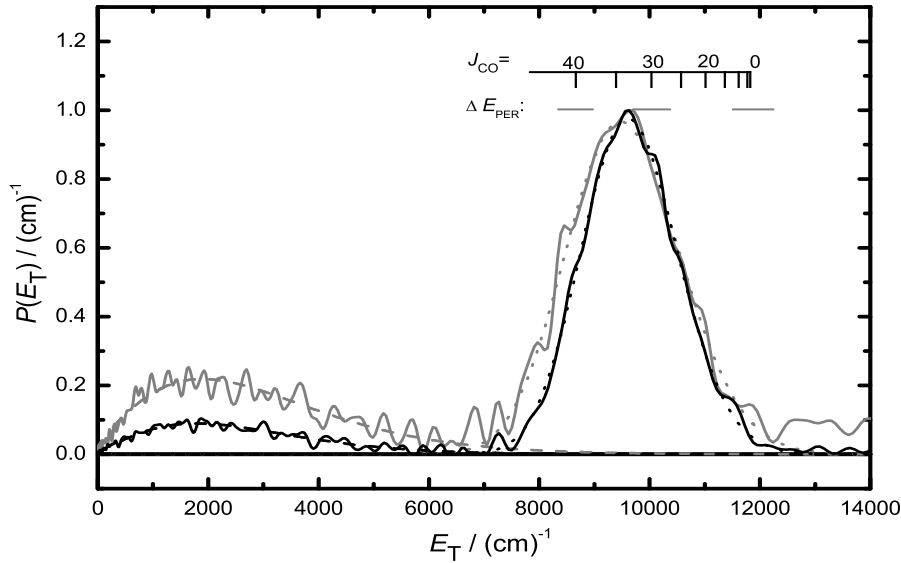


Abbildung 3.28: Kinetische Energieverteilung der Fragmente aus der Dissoziation von HCO (\tilde{A}). Die graue durchgezogene Linie stammt aus Abb. 3.27 (a), die schwarze durchgezogene Linie gibt die Energieverteilungen aus der Doppler-freien Methode wieder. Die beiden Verteilungen wurden durch jeweils zwei Beiträge beschrieben und angepasst. Der innere Bereich wurde dabei durch ein Polynom beschrieben, die schnellen H-Atome durch eine Gauss-Funktion. Beide Funktionen sind gepunktet bzw. gestrichelt in der Abb. gezeigt. Die grauen Balken symbolisieren die Energie aus dem Photoelektronenrückstoß (s. Kap. 3.2) während des Detektionsprozesses. Diese wurden exemplarisch für eine Rotation im CO mit $J = 40, 30, 20$ und 0 angegeben (mit $(B_e(\text{CO})(^1\Sigma^+) = 1,93 \text{ cm}^{-1})$ [144]).

Energieverteilungen

Die entsprechenden Verteilungen sind für beide Ionisierungsmethoden in Abb. 3.28 gezeigt. Die Verteilungen zeigen zwei Beiträge zur H-Atom Abspaltung, der Titelreaktion und der ungewollten Photolyse von CH_3CHO innerhalb der Ionenoptik. Die H-Atome aus HCO weisen eine Verteilung auf, die in guter Näherung mit einer Gauss-Funktion beschrieben werden kann, die H-Atome aus CH_3CHO treten bei niedrigen Energien innerhalb eines breiten Geschwindigkeitsbereichs auf. Für eine quantitative Analyse des Kanalverzweungsverhältnis wurden die Verteilungen mit einer Summe aus zwei Funktionen angepasst. Die Verteilung der langsamen Fragmente wurde dabei mit einem Polynom beschrieben, für die schnellen Fragmente wurde eine Gauss-Funktion gewählt. Die aus der Anpassung resultierenden entsprechenden Funktionen sind ebenfalls in Abb. 3.28 gezeigt, die resultierenden charakteristischen Werte E_T^{Max} , $\langle E_T \rangle$,

ΔE_T sowie das Kanalverzweigungsverhältnis sind in Tab. 3.7 angegeben.

Tabelle 3.7: Zur Anpassung an die Translationsenergieverteilung erforderliche Parameter und Verzweigungsverhältnisse der beobachteten Beiträge zum Zerfall von HCO (\tilde{A}).

Detektionsschema	E_T^{Max}/cm^{-1}	$\langle E_T \rangle / cm^{-1}$	$\Delta E_T / cm^{-1}$	$\frac{\text{Gauss}}{\text{Poly}}$
DV	12 000	9 520	2 050	2,8
DF	11 700	9 635	1 740	6,1

Die Verteilungen der kinetischen Energie weisen ein stark ausgeprägtes Maximum bei hohen Werten ($E_T \approx 10\,000\text{ cm}^{-1}$) auf. Das relative Verhältnis der langsamen H-Atome, die aus der Photolyse von CH_3CHO stammen, ist bei der DF Detektion deutlich kleiner als bei DV Ionisation. Das Auftreten eines schmalen, ausgeprägten Ringes legt die Vermutung nahe, dass es sich um einen effektiven Dissoziationskanal über die Renner-Teller-Kopplung handelt, und die obere Flanke des Ringes von solchen H-Atomen gebildet wird, die ohne interne Anregung im verbleibenden CO freigesetzt worden sind. Aus der Energiebilanz,

$$E_{h\nu} = D_0^0 + E_T + E_{int}^{\text{CO}} - E_{int}^{\text{HCO}}, \quad (3.41)$$

lässt sich mit dem Maximalradius der freigesetzten H-Fragmente, unter der Annahme, dass diese mit CO ($E_{int} = 0$) korrelieren und E_{int}^{HCO} im Molekularstrahl zu vernachlässigen ist, die für den Bindungsbruch erforderliche Dissoziationsenergie D_0^0 ermitteln. Die Annahme $E_{int}^{\text{HCO}} = 0$ ist aus folgenden Gründen plausibel. Erstens konnte im Anregungsschritt nur eine K-Subbande gefunden werden, zweitens zeigten separat durchgeführte LIF-Experimente unter identischen experimentellen Bedingungen praktisch nur eine Besetzung der Rotationszustände von $K_a = 0$ und $N = 0$ bzw. 1. Für ein möglichst exaktes Ergebnis wurde hierfür der Mittelwert von E_T^{Max} aus allen vier Geschwindigkeitskarten benutzt. Mit dem Wert von $\overline{E_T^{Max}} = 11\,800\text{ cm}^{-1}$ folgt

$$D_0^0(\text{HCO}) = (5\,200 \pm 350)\text{ cm}^{-1}.$$

Über diesen Wert von D_0^0 lässt sich die kinetische Energieverteilung E_T direkt in eine Verteilung der internen Anregung im korrelierten CO-Fragment (E_{int}^{CO}) übersetzen. Die entsprechenden Werte sind in Abb. 3.28 entlang der oberen x-Achse aufgetragen.

Diese Auswertung berücksichtigt allerdings nicht den PER. Die entsprechenden Beträge sind in Abb. 3.28 durch horizontale Linien im oberen Drittel für 3 verschiedene Energien exemplarisch dargestellt und führen zu einer zusätzlichen Ungenauigkeit der berechneten Größen von $\approx 350 \text{ cm}^{-1}$, die in den angegebenen Fehlergrenzen mit Berücksichtigt ist.

Aus den Werten von $\Delta E_T = 1\,740 \text{ cm}^{-1}$ (DF) und $\Delta E_T = 2\,050 \text{ cm}^{-1}$ (DV) in Tab. 3.7 geht hervor, dass nur ca. 20% der verfügbaren Energie von $E_{avl} = 11\,800 \text{ cm}^{-1}$ in Form von interner Energie E_{RV} in den Fragmenten verbleibt. Der maximale Wert liegt bei $E_{RV}^{Max} = 4\,200 \text{ cm}^{-1}$. Prinzipiell kann sich diese Energie auf Schwingung und Rotation verteilen. Allerdings legt die monomodale Struktur der Verteilung nahe, dass es lediglich zu einer Rotationsanregung kommt. Nimmt man eine reine Rotationsanregung an, dann ergibt sich eine Rotationsverteilung des CO, die bei $J = 25$ ihr Maximum hat und bis zu $J = 45$ reicht. Die Lage der einzelnen Rotationszustände ist im oberen Drittel von Abb. 3.28 ebenfalls schematisch angezeigt.

Winkelverteilungen

Die Anisotropieparameter wurden ebenfalls aus den Winkelverteilungen der beiden rekonstruierten 3D-Verteilungen (a) und (d) bestimmt. Dazu wurde die Ionenintensität über die jeweilige Halbwertsbreite der äußeren Ringe in Abb. 3.28 über den Raumwinkel θ integriert. Die erhaltenen Verteilungen sind in Abb. 3.29 gezeigt. Sie wurden mit der Winkel-Verteilungsfunktion

$$P(\theta) = (4\pi)^{-1} [1 + \beta P_2(\cos \theta)] \quad (3.42)$$

angepasst. Eine berechnete Winkelverteilung mit dem erhaltenen Wert für den Anisotropieparameter β ist in Abb. 3.29 gezeigt.

Während beide Detektionsarten zu dem gleichen Ergebnis führen, ist aus Abb. 3.29 deutlich ersichtlich, dass die DF-Methode auch in der Winkelverteilung zu qualitativ besseren Resultaten führt. Die unterschiedlichen Anisotropieparameter β mit den aus der Anpassung erhaltenen Fehlern $\Delta\beta$, sowie das Kanalverzweigungsverhältnis der einzelnen Datensätze ist in Tab. 3.8 angegeben. Kanal A entspricht hierbei der Titelreaktion, Kanal B der ungewollten Photolyse von CH_3CHO in der Ionenoptik. Zusammenfassend lässt sich nach diesem direkten Vergleich feststellen, dass das Detektionsschema das eigentliche Experiment nicht beeinträchtigt, aber sich sowohl das Signal-zu-Rausch Verhältnis der aufgenommenen Daten als auch das Kanalverzweigungsverhältnis bezüglich ungewollter Konkurrenzreaktionen durch den Einsatz von

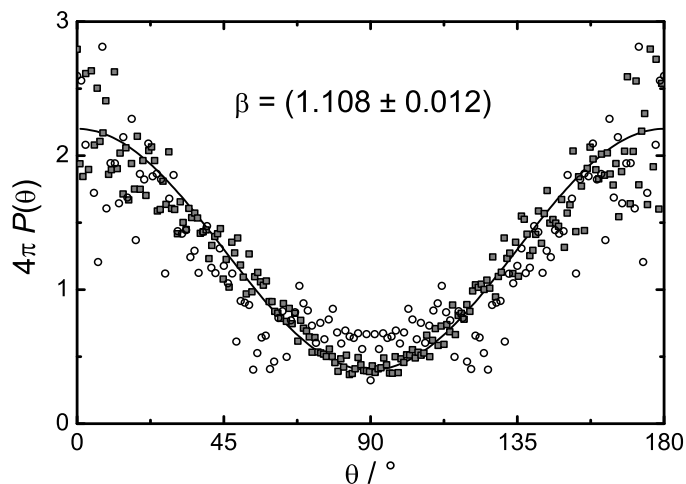


Abbildung 3.29: Winkelverteilung der H-Atome nach Dissoziation von HCO (\tilde{A}). Die offenen Kreise zeigen die Datenpunkte, die mit dem DV REMPI-Schema erhalten wurden, die ausgefüllten Quadrate die Ergebnisse aus dem DF-Experiment. Die durchgezogene Linie gibt die beste Anpassung mit Gl. 3.42 mit $\beta = 1,1$ wieder.

Doppler-freier Detektion verbessert.

Tabelle 3.8: Vergleich zwischen mit DV, linearpolarisierten breit- und schmalbandigem DF sowie zirkularpolarisiertem DF Ionisationsschritt erhaltenen Ergebnissen.

-	DV	DF	DF Etalon	DF zirkular
$\langle\beta\rangle$	1,129	1,112	1,101	1,108
$\Delta\beta$	$\pm 0,0286$	$\pm 0,0129$	$\pm 0,0123$	$\pm 0,0119$
$\frac{KanalA}{KanalB}$	0,64	0,73	0,77	0,85

3.3.4.2 Auswertung der Geschwindigkeitskarten über 2D-Basissatzanpassung

Um exaktere Ergebnisse zu erhalten, wurden die beiden Karten ohne DV „Balken“ ((a) und (d)) zusätzlich mit der in Kapitel 3.1 vorgestellten 2D Basissatzentwicklung ausgewertet. Um den Einfluss des PER zu berücksichtigen wurden die 2D-Basisfunktionen mit der PER-PSF mit einem Radius von 2,9 Pixeln gefaltet. Als Regularisierungsmethode wurde PL-Methode

eingesetzt, mit Basisfunktionen der Breite 2 Pixel. Die über 55 000 (a) bzw. 30 000 (d) Iterationen regularisierten Resultate werden im Folgenden verglichen.

Die aus den 2D-Basisfunktionen angepassten Geschwindigkeitskarten sind in Abb. 3.30 gezeigt. Aus den erhaltenen Koeffizienten wurden meridionale Schnitte durch die beiden 3D-Verteilungen ohne PER errechnet. Diese sind in Abb. 3.31 dargestellt.

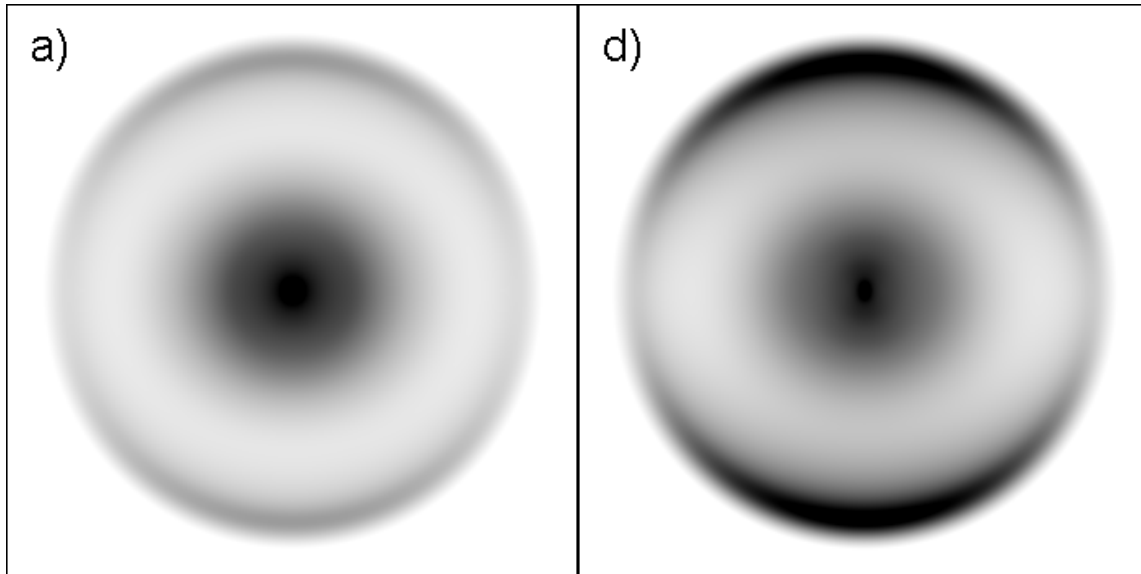


Abbildung 3.30: Aus den Abb. 3.26 (a) und (d) über 2D-Basissatzanpassung erhaltene Geschwindigkeitskarten von H-Atomen nach Zerfall von $\text{HCO} (\tilde{A}; 0,10,0)$. Die Basisfunktionen wurden mit einem PER von 2,9 Pixeln berechnet. a) Die H-Atome wurden durch Durchstimmen eines linear polarisierten Detektionslaseres über die Dopplerbreite ionisiert. d) Die H-Atome wurden über zwei antiparallele, entgegengesetzt zirkular (σ^+ und σ^-) polarisierte Detektionspulse (fest eingestellt) auf der zentralen Wellenlänge ionisiert.

Auch in diesen Abbildungen ist der deutliche Kontrastgewinn des scharfen äußeren Rings durch das Doppler-freie Detektionsschema ersichtlich.

Energieverteilung

Die Energieverteilungen wurden direkt aus den Amplitudenkoeffizienten berechnet und sind in Abb. 3.32 gezeigt. Die Energieverteilungen in Abb. 3.32 verfügen im direkten Vergleich mit Abb. 3.28 über einen signifikant verbesserten Kontrast des äußeren Rings und zeigen ansonsten alle oben genannten Auffälligkeiten. Dennoch führte die Entwicklung nicht zu einer deutlichen Struktur der abfallenden Flanke des äußeren Ringes. Dies ist vermutlich auf die

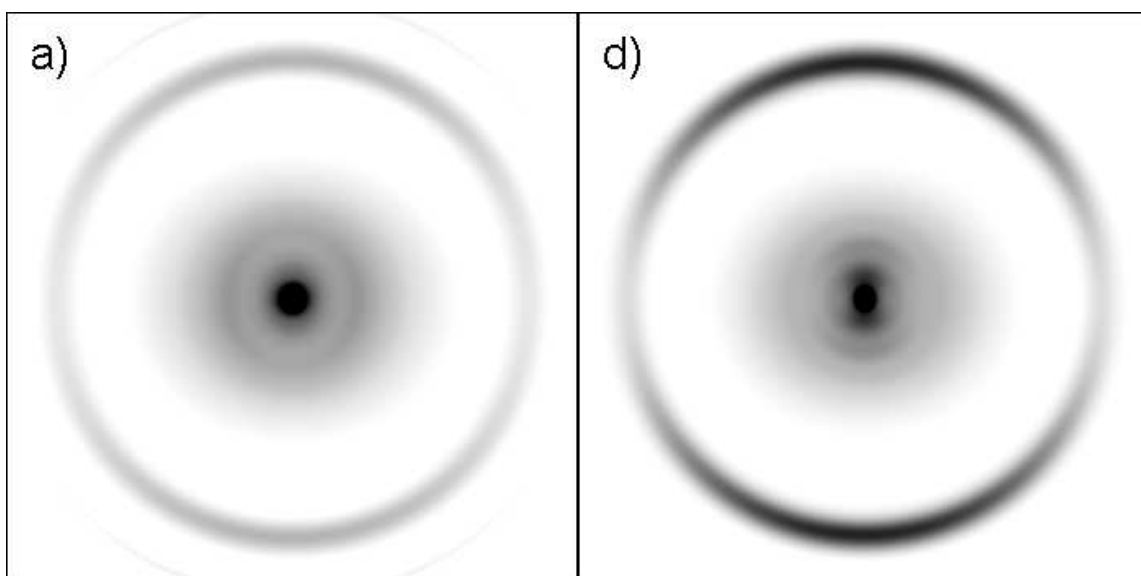


Abbildung 3.31: Meridionale Schnitte durch die aus den Koeffizienten errechneten 3D-Originalverteilungen ohne PER der H-Atome aus dem Zerfall von HCO ($\tilde{A}; 0,10,0$). Die hier gezeigten Schnitte zeigen die theoretischen Fragmentverteilungen *vor* der Ionisation. Die Bezeichnungen a) und d) entsprechen denen in Abb. 3.30.

relativ hohe Hintergrundintensität außerhalb des Ringes zurückzuführen. In beiden Fällen wurden vergleichbare Maximalradien und somit auch vergleichbare Werte für E_T^{Max} gefunden. In Abb. 3.32 (a) ist eine strukturierte Intensität bei größeren Radien zu erkennen, als der H-CO Bindungsdissoziation ohne verbleibende Energie im CO-Fragment zugeordnet wurde. Dieser Ring korrespondiert daher mit physikalisch unsinnigen negativen internen Energien im CO und ist auf Ionenintensität außerhalb des scharfen Ringes zurückzuführen. Dieser isotrope Hintergrund, der bereits in Abb. 3.26 sichtbar ist, wird im Rahmen der Basissatzentwicklung als Ring beim Maximalradius der Basisfunktionen behandelt.

Winkelverteilungen

Wie in Kapitel 3.1 erläutert, geben die Koeffizienten der Basissatzanpassung direkt die Anisotropieparameter wieder. Im Vergleich zur oben gezeigten Auswertung mit BASEX erhält man so für jeden Radius $I(r, z)$ einen Anisotropieparameter $\beta(R)$. Die resultierenden $\beta(r)$ -Verteilungen wurden in $\beta(E_T)$ -Verteilungen umgerechnet und sind in Abb. 3.33 gezeigt. Gestrichelt mit dargestellt sind die zu $P(E_T)$ gehörigen Verteilungen, um die Zahl der Ionen, die unter den entsprechenden Winkeln detektiert wurden, zu verdeutlichen. Die erhaltenen β -Verteilungen zeigen eine deutliche Struktur. Die starken Abweichungen von isotropem Ver-

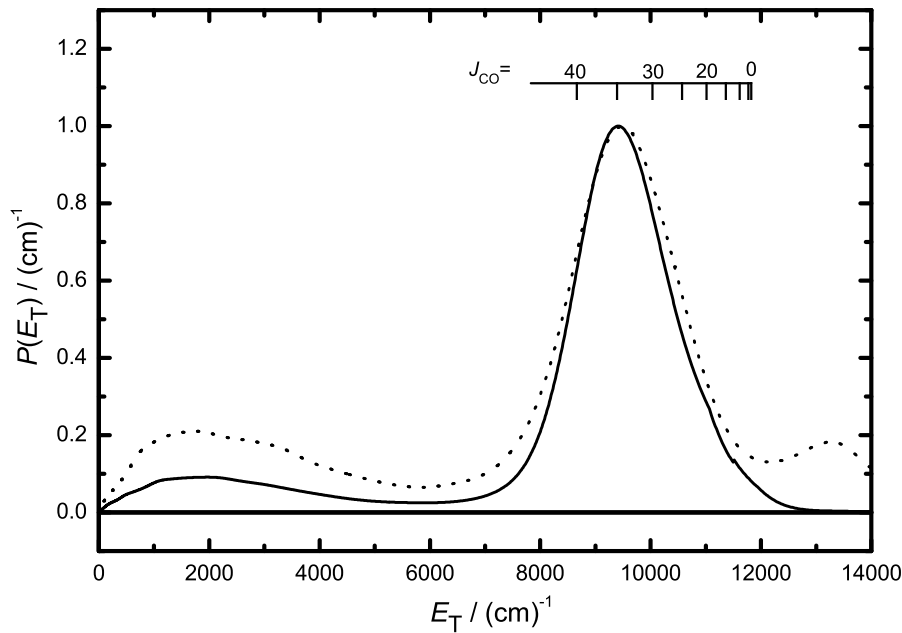


Abbildung 3.32: Kinetische Energieverteilung der Fragmente aus der Dissoziation von $\text{HCO} (\tilde{\text{A}})$, erhalten aus den Koeffizienten der iterativ regularisierten Anpassung der Rohdaten mit 2D-Basisfunktionen mit PER.

halten ($\beta = 0$) bei kleinen Radien sind auf die kleine Gesamtintensitäten zurückzuführen (insbesondere bei DF), die eine exakte Bestimmung von β nicht erschweren. Eine Mittelwertbildung der Verteilungen im Bereich der Halbwertsbreite des äußeren Ringes führt zu den Werten

$$\begin{aligned} \langle \beta \rangle (\text{DV}) &= 1,09, \\ \langle \beta \rangle (\text{DF}) &= 1,12. \end{aligned}$$

Diese sind im Rahmen der Fehlergrenzen mit denen aus der vorangegangenen Auswertung identisch.

3.3.5 Diskussion

Die H-Atom-Geschwindigkeitskarten in diesem Kapitel zeigen deutlich die Vorteile des Dopplerfreien (2+1) REMPI Dektionsschemas mit antiparallelen, zirkular polarisierten Nachweislasern

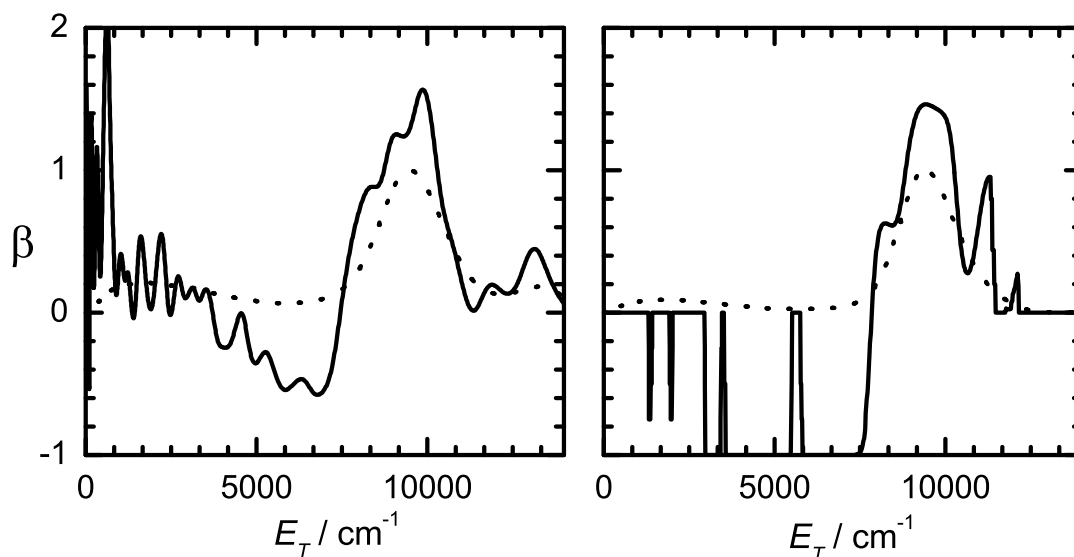


Abbildung 3.33: Darstellung des Anisotropieparameters β der H-Atome aus dem Zerfall von HCO (\tilde{A}) in Abhängigkeit der kinetischen Gesamtenergie. Links: Ionisation erfolgte über DV-REMPI, rechts: der Nachweis erfolgte Dopplerfrei.

strahlen mit umgekehrten Bahndrehimpulsen. Die neue Methode erlaubt es, die experimentellen Bedingungen während der gesamten Datenakkumulation konstant zu halten und somit ungewollten Schwankungen vorzubeugen. Zusätzlich erlaubt die Methode höhere Ionenzählraten und verkürzt somit die Akkumulationszeit der Experimente bzw. verbessert bei gleicher Messzeit durch eine größere Zahl an detektierten Ionen das Signal-zu-Rausch Verhältnis. Der Ionisationsschritt setzt sich dabei aus drei Einphotonenübergängen zusammen, und erfordert eine geringere Photonendichte. Mit dieser „weicheren“ Ionisation lässt sich effektiver photochemischen Konkurrenzprozessen vorbeugen. Dadurch wird insbesondere bei Doppelresonanzexperimenten eine höhere Selektivität der gewünschten Prozesse erreicht. Da jeder Laserpuls eine vollständige Geschwindigkeitskarte erzeugt, wird zudem die Optimierung der äußeren Bedingungen für die Durchführung der Experimente signifikant erleichtert.

Die Dynamik der elektronischen Prädissociation von HCO (\tilde{A}) wurde bereits gründlich mit anderen Methoden untersucht [50, 133–137]. Das vorliegende Ergebnis der H-CO Bindungsdissoziationsenergie von $D_0^0 = (5\,200 \pm 350) \text{ cm}^{-1}$ liegt im in der Literatur [50] akzeptierten Bereich von 5 000 bis 5 300 cm^{-1} .

Es konnte gezeigt werden, dass das CO aus dem Zerfall von HCO ($\tilde{A}; 0, 0, 10^1$) ausschließlich im schwingungslosen Grundzustand ($v = 0$) freigesetzt wird. Dies kann über die kurze Lebensdauer des (\tilde{A}) Zustands durch die hohe Anregung in der für die Prädissoziation aktiven Biegeschwingungsmode erklärt werden. Dieser Befund lässt sich in Übereinstimmung mit bisherigen Arbeiten [50] mit einer schwachen Kopplung der einzelnen Schwingungsmoden untereinander erklären. Für das gebildete CO-Fragment wurde eine hohe Rotationsanregung gefunden, die ebenfalls bereits in früheren Studien beobachtet werden konnte [137]. Es gibt mehrere Erklärungen für die hohe Rotationsanregung in den Produkten: Ein hohes Maß an Rotationsanregung im Vorläufermolekül, eine Rotationsanregung durch einen Masserückstoß bei der Dissoziation aus einer gewinkelten Struktur, die Topologie der Potentialhyperfläche sowie Quanten in der Biegeschwingungsmode. Eine hohe Rotationsanregung aus HCO im Zustand $(0, 0, 10)$ ist daher plausibel. In Übereinstimmung mit den Resultaten konnte eine hohe Rotationsanregung im CO auch aus dem Zerfall anderer Zustände in \tilde{A} sowohl aus Rechnungen mit klassischen Trajektorien [50, 137] als auch über Wellenpaketdynamik [139, 140] vorhergesagt werden.

Die Winkelverteilung entspricht der einer schnellen Dissoziation nach paralleler Anregung. Für diese Form der Anisotropie ist jedoch nicht die Anregung verantwortlich, da der $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ Übergang ein Dipolmoment senkrecht zur Molekülebene besitzt. Vielmehr bewirkt der Übergang von \tilde{A} nach \tilde{X} im Bereich der Renner-Teller-Kopplung eine Reorientierung der Moleküle. Die resultierende H-Atom Trajektorie liegt nahezu senkrecht zur CO-Achse, so dass die H-Atome bevorzugt parallel zur Laserpolarisation herausgeschlagen werden, und der damit verbundene Rückstoß zu einer hohen Rotationsanregung im CO-Fragment führt.

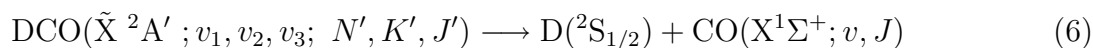
Der gefundene Wert von $\beta = (1, 1 \pm 0, 1)$ stimmt hervorragend mit einer experimentellen Arbeit von Kable *et al.* überein, in der aus dem Zerfall von HCO ($\tilde{A}; 0, 0, 12^1$) ein Anisotropieparameter von $\beta = (1.0 \pm 0.1)$ beobachtet wurde [136]. Ein weiterer Beleg dafür, dass die Winkelverteilung in erster Linie auf den \tilde{A} - \tilde{X} -Übergang während der Prädissoziation zurückzuführen ist, lässt sich durch den Vergleich der Ergebnisse bei der Anregung mit linear und zirkular polarisiertem Licht finden. Im Falle des DV-Experiments wurde linear polarisiertes Licht zur Anregung eingesetzt wurde, während in den DF-Experimenten eine zirkulare Polarisation vorlag. Diese unterschiedlichen Polarisierungen führen zur Anregung von Molekülen unterschiedlicher Orientierung im Laborkoordinatensystem, was zu unterschiedlichen β Parametern führen würde wenn die ursprüngliche Orientierung für die Anisotropie relevant wäre. Da dennoch beide Werte im Rahmen der Fehlergrenzen übereinstimmten, kann davon ausgegangen werden, dass die ursprüngliche Orientierung im \tilde{A} -Zustand nur eine untergeord-

nete Rolle spielt und der Wechsel der Potentialflächen den Haupteinfluss auf die räumlichen H-Atom Orientierung darstellt.

Es ist deutlich, dass die $\beta(r)$ Verteilungen an einigen Stellen deutlich von diesen Mittelwerten abweichen und β Maximalwerte von $\approx 1,5$ annimmt. Auffällig ist auch die Fluktuation des Anisotropieparameters im Bereich der abfallenden Flanke des Ringes bei der DF-Variante. Ob dem jedoch physikalische Prozesse wie die unterschiedliche Rotationsanregung im verbleibenden CO-Fragment zu Grunde liegen ist mit den vorliegenden Datensätzen nicht aufzuklären.

3.4 Kartographie unimolekularer Zerfallsprozesse: Untersuchung der Zerfallsdynamik von DCO (\tilde{X}^2A')

Im vorliegenden Kapitel werden Ergebnisse der Geschwindigkeitskartographie von D-Atomen aus dem unimolekularen Zerfall von DCO gemäß



vorge stellt. Dazu wurde erstmals das Verfahren der Geschwindigkeitskartographie mit der Zustandspräparation durch SEP kombiniert. Beim SEP erfolgt die Population der dissoziativen Zustände nicht durch eine elektronische Anregung, sondern durch doppelresonante Bevölk erung des elektronischen Grundzustands. Diese Methode erlaubt damit erstmalig die geschwin digkeitskartographische Untersuchung eines unimolekularen Zerfalls. Durch die zweifach re sonante Präparation lassen sich Zustände mit definierter Rotations- Schwingungsenergie po pulieren und somit Messungen realisieren, die sowohl auf Produkt- als auch auf Eduktseite zustandsaufgelöst sind. Diese neue Technik wurde eingesetzt, um die Produktzustandsvertei lung im CO Fragment nach dem modenspezifischen Zerfall des deuterierten Formylradikals DCO im elektronischen Grundzustand in Abhängigkeit von dessen Anregung zu untersuchen. Auf diese Weise wurden die Zerfallsprodukte aus Schwingungsniveaus im Bereich zwischen $\approx 9\,000$ und $10\,000\text{ cm}^{-1}$ untersucht. Diese Zustände sind u. a. an Verbrennungsprozessen fossiler Brennstoffe beteiligt [41–44].

3.4.1 Allgemeiner Überblick

Auf die Relevanz des Formylradikals in unterschiedlichen Umgebungen wurde bereits in Ab schnitt 3.3 detailliert eingegangen. Wie das HCO selbst ist auch sein deuteriertes Isotopomer DCO in vielen detaillierten theoretischen und experimentellen Studien untersucht worden. Von Tobiasson *et al.* [49] konnte durch Detektion der dispergierten Fluoreszenz nach Anregung in den stabilen \tilde{B} -Zustand (vgl. Abb. 3.22) die Energie einzelner hochangeregter Schwingungszu stände oberhalb der Dissoziationsenergie im \tilde{X} -Zustand ermittelt werden. Untersuchungen zur Zerfallskinetik dieser sogenannten Resonanzen mittels SEP zeigten, dass die einzelnen Niveaus im DCO um durchschnittlich zwei bis drei Größenordnungen längere Lebensdauern besitzen, als durch mikrokanonische statistische Modelle vorhergesagt [53]. Das SEP-Spektrum ist in

Abb. 3.34 dargestellt. Aufgrund des Isotopeneffekts verdoppelt sich die Zahl der Resonanzen im Vergleich zum HCO. Die Zustandsdichte der Schwingungsniveaus im elektronischen Grundzustand ist außerdem stark geprägt durch eine zufällige 1:1:2-Verhältnis der Schwingungsfrequenzen, siehe Tabelle 3.9. Wie in Abb. 3.34 zu erkennen führt dies zur Ausbildung von sogenannten Polyaden, d. h. Gruppen energetisch dicht beieinanderliegender Zustände, die durch relativ breite Bereiche mit geringer Zustandsdichte voneinander getrennt sind. Die kennzeichnende Polyadenzahl N ergibt sich aus

$$N = v_1 + v_2 + \frac{v_3}{2},$$

wobei mit v_i die Zahl der angeregten Quanten in der Schwingung ν_i bezeichnet ist.

Tabelle 3.9: Schwingungsenergien der einzelnen Moden im DCO (\tilde{X}).

Schwingung ;	Energie / cm^{-1}	Normalmodencharakter
ν_1	1 911	C-D Streck
ν_2	1 796	C-O Streck
ν_3	847	DCO Biege

Während die Dissoziationsprodukte im HCO eine normalmodenspezifische Verteilung aufweisen, spielen in der Dissoziation von DCO IVR-Prozesse zwischen Zuständen fast ausschließlich der gleichen Polyade eine wichtige Rolle. Der Zerfall von DCO ist somit dem unimolekularen Zerfall größerer Moleküle ähnlich, obwohl es nur aus 3 Atomen besteht. Dieser Umstand macht das DCO zu einem idealen System, um Dissoziationsdynamik bei Anwesenheit starker Kopplungen zustandsaufgelöst zu untersuchen. Vergleiche zwischen dem Verhalten von HCO und DCO erlauben darüberhinaus Rückschlüsse auf den Einfluss dieser Kopplungen. Die Energien und Lebensdauern von Resonanzen bis zu $\Delta E \approx 13\,000\text{ cm}^{-1}$ oberhalb der Dissoziationsgrenzen wurden bereits experimentell ermittelt und zeigten eine gute Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen aus quantenchemischen Rechnungen [52, 145–147]. Dennoch ist bislang nur wenig über die Produktzustandsverteilung aus dem Zerfall der einzelnen Zustände bekannt. Um Einblick in diesen Zerfallsprozess auf einem solchen Niveau zu erhalten, müssen zunächst selektiv Resonanzen bevölkert werden, und anschließend die Produkte zustandsaufgelöst detektiert werden. Dies wurde in dieser Arbeit über eine Kombination aus SEP und der Geschwindigkeitskartographie erreicht, welche erstmals im Experiment eingesetzt wurden. Die untersuchten Zustände sind in Abb. 3.34 grau umrandet.

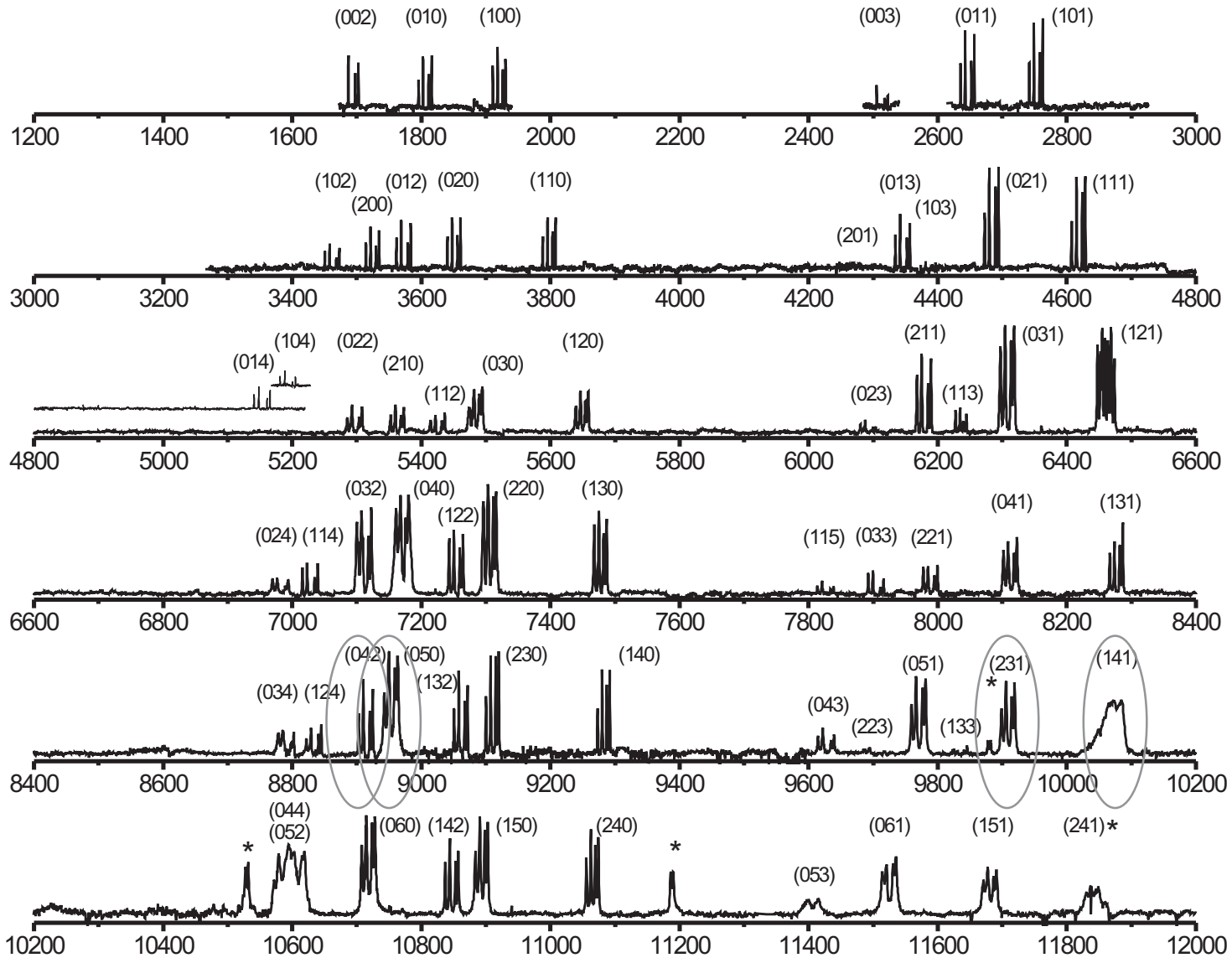
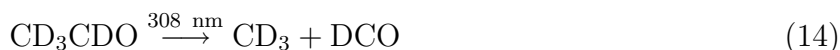


Abbildung 3.34: XRD-Übersichtsspektrum, aufgenommen von C. Stöck [145]. Die Übergänge zu den in dieser Arbeit untersuchten Zuständen sind umrandet.

3.4.2 Experimentelle Realisierung

Die allgemeine Darstellung des Versuchsaufbaus findet sich in Abschnitt 2.3. Ein Gasgemisch von $\approx 0.5\%$ deuteriertem Acetaldehyd (CD_3CDO) in Helium wurde erzeugt indem das Inertgas mit 2 bar durch ein Edelstahlreservoir mit frisch destilliertem CD_3CDO bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{Ethanol}/\text{CO}_2(\text{s})$) geleitet wurde. Die Gase wurden über das in Abschnitt 2.3.6 beschriebenes Teflonsystem vor die mit 10 Hz gepulste Düse gebracht und mit einer Öffnungszeit von $t \approx 300\ \mu\text{s}$ in die erste Vakuumkammer expandiert. Noch im Bereich der Expansion wurde der Gasstrom mit einem fokussierten XeCl-Excimerpuls überlappt (Lambda Physik EMG 102) und nach



zu CD_3 und DCO photolysiert. Der Überlappungspunkt der Strahlen wurde dabei schon ≈ 3 mm hinter der Düsenöffnung gewählt, um eine effektive Abkühlung der entstandenen Formyl- d -Radikale in der weiteren Expansion zu gewährleisten. Der Molekularstrahl wurde abgeschält und expandierte in die von der stickstoffgekühlten Adsorptionsfalle umgebene Ionenoptik. Zwischen der Repeller- und der Extraktorplatte wurde der Strahl nun mit dem Anrege-, Abrege- und Nachweislaser überlappt. Eine Übersicht über die einzelnen Schritte des Experiments ist in Abb. 3.38 gegeben. Da bei diesem Experiment vier fokussierte Laserstrahlen und ein Molekularstrahl zeitlich und räumlich aufeinander abgestimmt werden müssen, wurden die Laserstrahlen schrittweise eingekoppelt. Zunächst wurden dazu mittels zwei separater LIF- und SEP-Experimente an einer anderen Molekularstrahlapparatur die Wellenlängen der Farbstofflaser eingestellt. Die Wellenlänge des Anregungsschrittes wurde über ein LIF-Spektrum optimiert. Dazu wurde das DCO bei $\lambda = 258.9\ \text{nm}$ in den langlebigen $\tilde{\text{B}}$ -Zustand angeregt. Das Licht der benötigten Wellenlänge lieferte ein frequenzverdoppelter (BBO I, Lambda Physik) Farbstofflaser (Lambda Physik FL-3002, Coumarin 307), der mit der dritten Harmonischen ($\lambda = 356\ \text{nm}$) eines Nd:YAG-Lasers (Spectra Physics GCR-3) gepumpt wurde. Das erzeugte Licht hatte eine Pulsleistung von 1,5 mJ und wurde über ein Pellin-Broca-Prisma von der Fundamentalwellenlänge getrennt, wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln besprochen vertikal polarisiert und in das Probenvolumen fokussiert ($f = 500\ \text{mm}$). Anschließend wurde in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge die Fluoreszenz des $\tilde{\text{X}} \leftarrow \tilde{\text{B}}$ Übergangs detektiert. Ein entsprechendes Spektrum ist in Abb. 3.36 gezeigt.

In dieser Arbeit wurde als Anregungsschritt nur der $0_0^0, {}^4R_0(0)$ Übergang eingesetzt. Mit dem Abregepuls wurden im DCO über stimulierte Emission rotations-/schwingungsaufgelöst definierte Niveaus des elektronischen Grundzustands $\tilde{\text{X}}$ bevölkert. Die Übergänge zu den un-

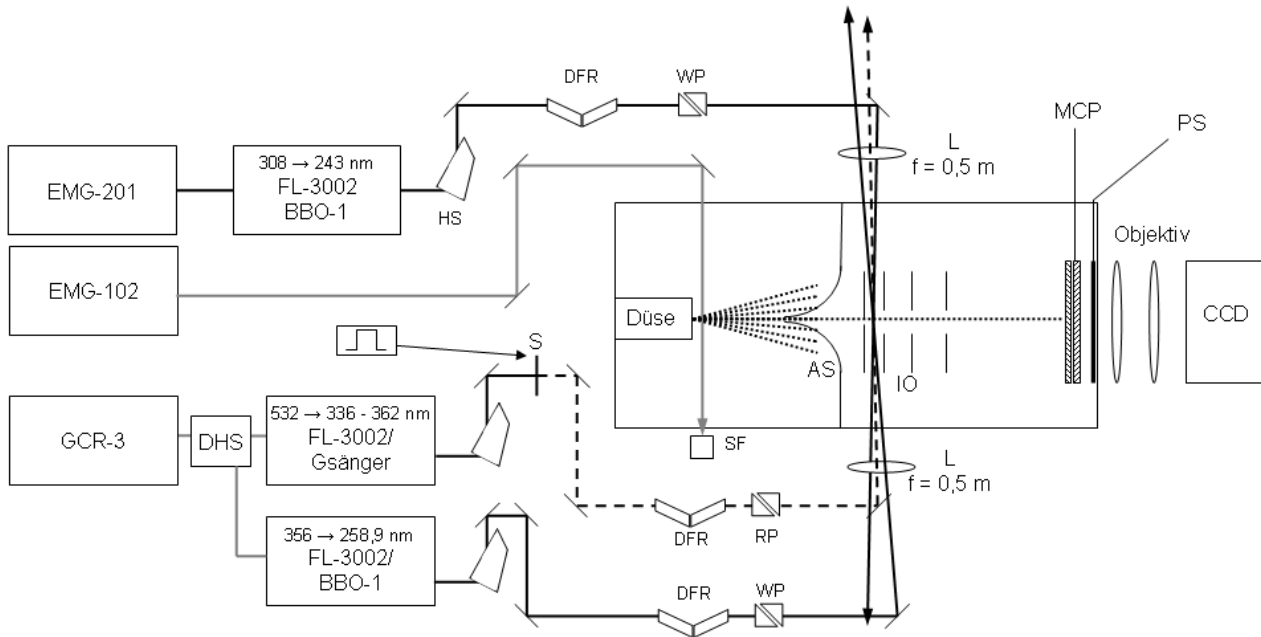


Abbildung 3.35: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Untersuchung von DCO \tilde{X} SF: Strahlenfalle; CCD: CCD Kamera; DFR: Doppel-Fresnel-Rhombus; IO: Ionenoptik; HS: Harmonische Separation; DHS: Dichroische Harmonische Separation; L: Linse; PS: Phosphorschirm; MCP: Multikanalplattendetektor; AS: Abschaler; WP: Wollaston Doppel-Prisma; RP: Rochon Doppel-Prisma.

tersuchten Zuständen lagen in einem Wellenlängenbereich von $\lambda = 336$ nm bis 362 nm. Die Abregende wurde mit einer Pulsleistung von 5-7 mJ durch Frequenzverdopplung (Gsänger) des Ausgangssignals eines Farbstofflasers (Lambda Physik FL-3002, Pyridin 1) erzeugt, der mit der zweiten Harmonischen ($\lambda = 532$ nm) des Nd:YAG Laser betrieben, von der Fundamentale getrennt und mit einem Rochon-Prisma (B. Halle, Nflg.) vertikal polarisiert wurde. Die geeignete Wellenlänge wurde vor dem Experiment durch Detektion des SEP-Signals in einer zweiten Molekularstrahl-Apparatur eingestellt. Bei geeigneter Wellenlänge tritt eine Unterdrückung der Fluoreszenz durch stimuliertes Entvölkern des angeregten Zustands auf. Ein solches SEP-Spektrum ist exemplarisch in Abb. 3.37 gezeigt. Die Übergänge zu den in dieser Arbeit untersuchten Zuständen sind im Übersichtsspektrum in Abb. 3.34 umrandet.

Aus diesem Übersichtsspektrum ist weiterhin ersichtlich, dass zu jedem SEP-Übergang vier einzelne Banden gehören. Diese können zu einzelnen Rotationszuständen im elektronischen Grundzustand zugeordnet werden und ergeben sich aus den Auswahlregeln des Abregeschritts. In dieser Arbeit wurde als Anregung der $\tilde{B} 1_{01} \leftarrow \tilde{X} 0_{00}$ -Übergang gewählt, so dass gemäß

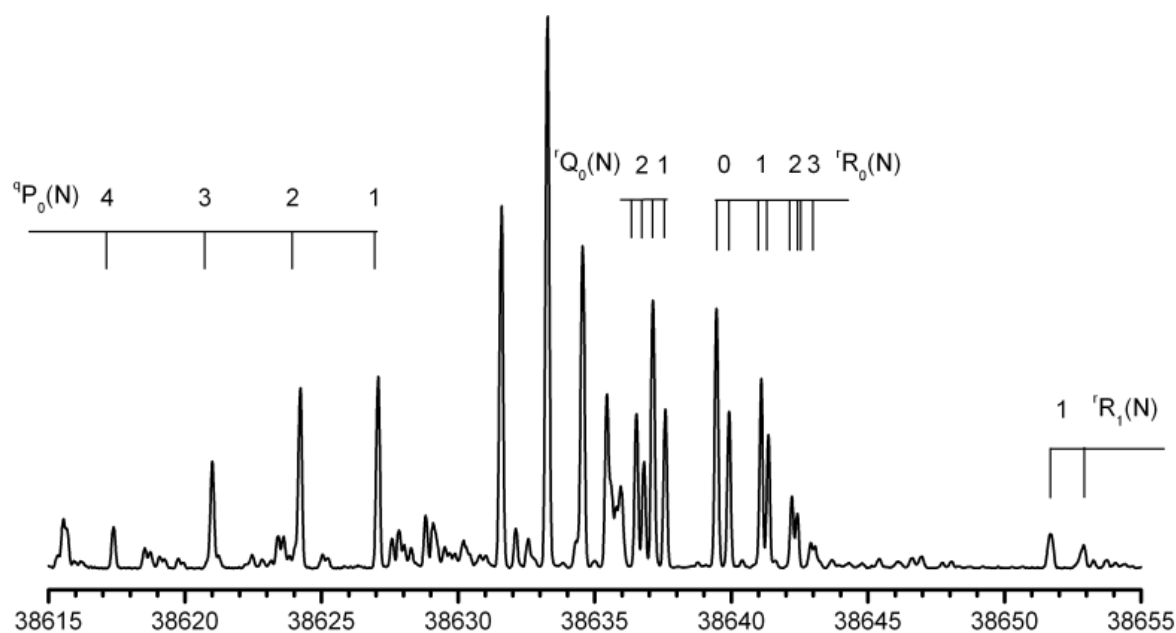


Abbildung 3.36: Laser-induziertes Fluoreszenzspektrum von DCO \tilde{B} . Aufgetragen ist die Fluoreszenzintensität über die Anregungsenergie. Der 0_0^0 , ${}^0R_0(0)$ -Übergang wurde zur Präparation der DCO (\tilde{X}) Zustände herangezogen.

der Rotationsauswahlregeln eine resonante Abregung aus diesem in die Rotationsniveaus 0_{00} , 2_{02} , 1_{10} und 2_{12} erlaubt ist. Die Bezeichnung der Rotationsquantenzahlen erfolgt dabei gemäß $N_{K_a K_c}$. Die Zuordnung dieser Übergänge für den $(2,3,1)$ -Zustand ist in Abb. 3.37 mit angegeben.

Der Nachweis der freigesetzten D-Atome erfolgte ca. 10 ns später mittels eines $(2+1)$ REMPI Schemas über den resonanten $2\ ^2S \leftarrow 1\ ^2S$ Übergang. Die Erzeugung des benötigten Lichts erfolgte wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, die benötigte Wellenlänge wurde über die Ionisationsausbeute von D aus CD_3CO optimiert.

Die zeitliche und räumliche Überlappung der Laserstrahlen mit dem Molekularstrahl wurde in einzelnen Schritten vorgenommen. Zunächst wurde nur der Anregelaser mit dem Molekularstrahl überlappt. Für die Optimierung der zeitlichen und räumlichen Position des Strahlengangs und der fokalen Position wurde das zeitliche Detektionsfenster auf die Flugzeit von DCO^+ gelegt und der Anregelaser sowohl für die Photolyse von CD_3CDO als auch für eine $(1+1)$ REMPI-Detektion des gebildeten DCO-Fragments über den 0_0^0 , ${}^0R_0(0)$ Übergang bei $\lambda = 258.9$ nm genutzt. Anschließend konnten der Zeitpunkt der Öffnung der Düse, die Anregewellenlänge sowie der räumliche Überlapp von Anregelaser und Molekularstrahl optimiert werden.

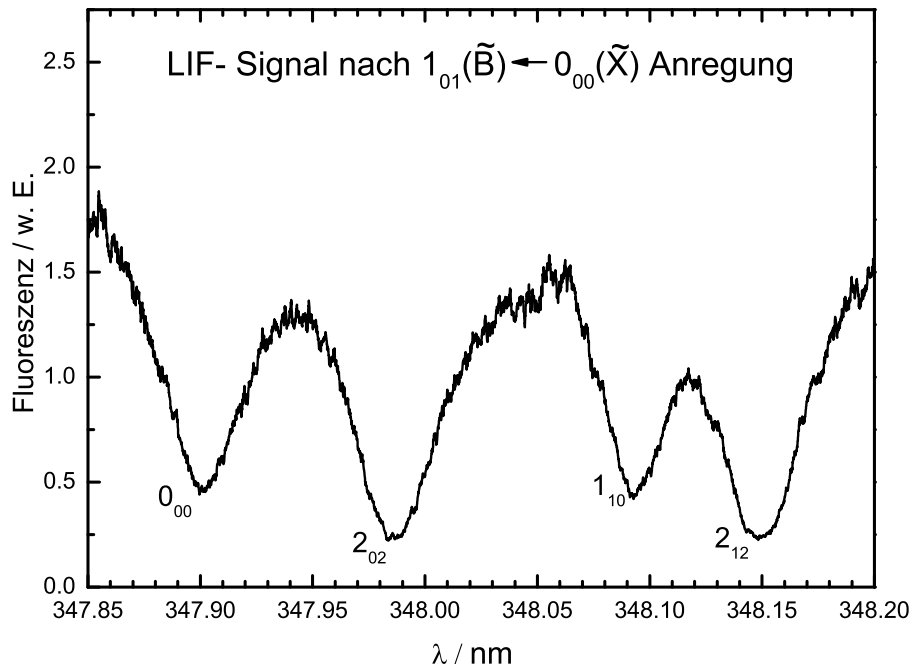


Abbildung 3.37: Fluoreszenzlöschung (SEP)-Ausschnittsspektrum für den $\tilde{X}(2, 3, 1) \leftarrow \tilde{B}(0, 0, 0)$ -Übergang mit Zuordnung der Rotationsübergänge in der SEP-Bandenstruktur. Aufgetragen ist die Fluoreszenz aus dem \tilde{B} -Zustand nach $1_{01} \leftarrow 0_{00}$ -Anregung über die Abregelwellenlänge.

Danach wurde die Leistung des Abregelasers soweit abgeschwächt, bis das Ionensignal gerade verschwand. Anschließend wurde zusätzlich der Photolyselaser eingekoppelt und zeitlich und räumlich so justiert, dass er zu einem deutlichen Anstieg des Ionensignals führte. Dieses Signal wird durch Excimer-Photolyse vor dem Skimmer und Ionisation durch den Anregelaser in der Ionenoptik erzeugt und tritt nur als Punkt in der Mitte des Detektors auf. Durch geeignetes Defokussieren der Projektionseigenschaften der Ionenoptik wurde dieser Punkt zu einer horizontalen Linie aufgeweitet, um während der weiteren Optimierung von Zeitpunkt, der Position, und der fokalen Ebene des Photolyselasers die Ionenausbeute besser beobachten zu können.

Waren Photolyse- und Anregelaser mit dem Molekularstrahl überlappt und zeitlich aufeinander abgestimmt, wurde zusätzlich der Nachweislaser eingekoppelt. Die Ionenoptik wurde wieder fokussiert, das Detektionsfenster auf die Flugzeit von D^+ gesetzt und zunächst der Photolyselaser sowie der Anregelaser blockiert. Bei richtiger Positionierung und Wellenlänge war es nun möglich, D-Atome aus CD_3CDO herauszuschlagen und diese über den (2+1) REMPI-Prozess nachzuweisen. Nachdem man den Nachweislaser soweit abgeschwächt hatte,

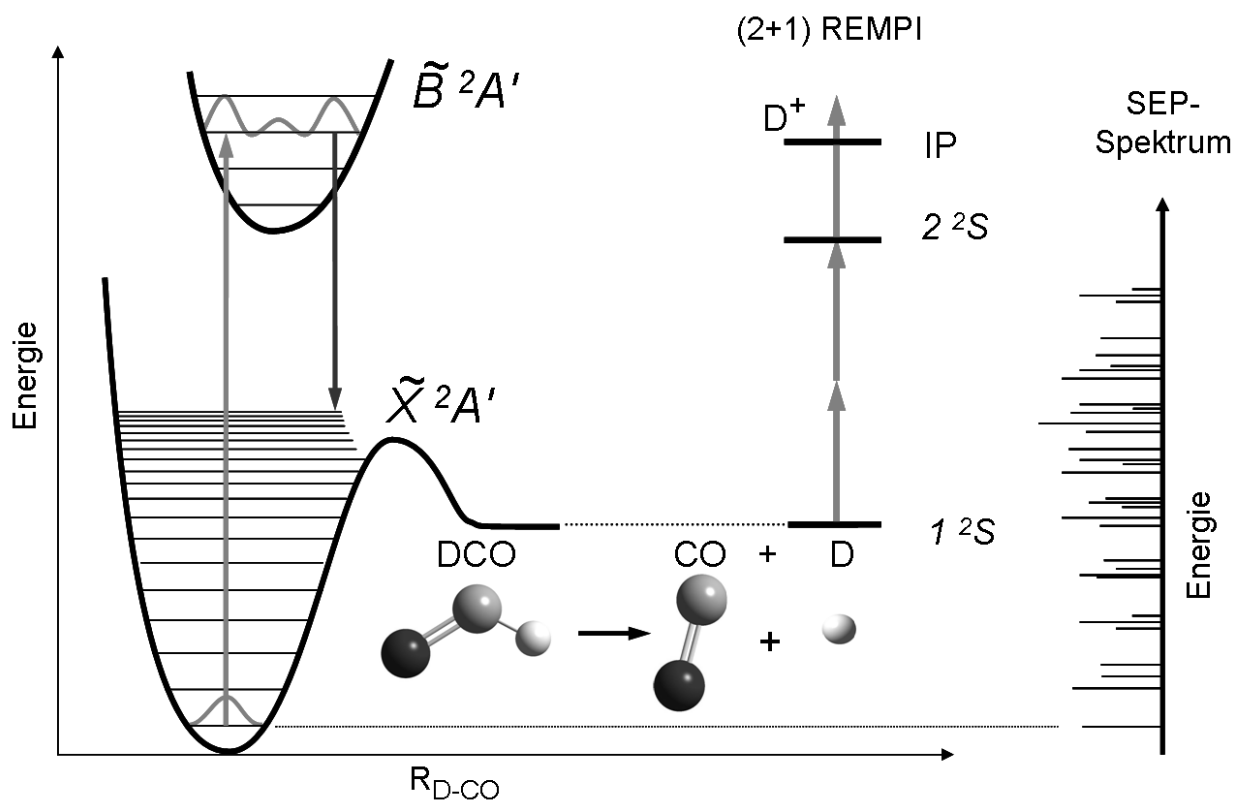


Abbildung 3.38: Schematische Darstellung der SEP-Geschwindigkeitskartographie. Das erzeugte DCO wird resonant in den \tilde{B} -Zustand angeregt, resonant in hochangeregte Niveaus des \tilde{X} -Zustand abgeregt und zerfällt. Das freigesetzte D wird mittels (2+1)-REMPI ionisiert und geschwindigkeitskartographisch detektiert.

dass gerade kein solches Ionensignal mehr auftrat, wurde der Anregungslaser mit den zuvor unabhängig optimierten Einstellungen in die Anlage eingebracht. Auf diese Weise konnten die fokalen Punkte des Nachweis- und Anregeslasers zeitlich und räumlich überlagert werden.

Danach wurde der Laserstrahl für die Stimulierte Emission in den \tilde{X} -Zustand nach 0_0^0 , ${}^aR_0(0)$ Anregung in den \tilde{B} Zustand führte (im weiteren als „Dump“-Strahl bezeichnet⁵) eingebracht. Dazu wurden alle Laser in die Apparatur eingekoppelt und das Profil der Ionenverteilung auf dem Monitor überprüft, um den zuvor wellenlängenoptimierten Dump-Laser räumlich zu optimieren.

Um das Signal aus dem \tilde{X} -Zustand gegenüber konkurrierenden Prozessen, die ebenfalls zur Abspaltung eines D-Atoms aus DCO, dem ebenfalls erzeugten CD_3 oder unphotolysiertem

⁵Das Stimulieren einer zustandsspezifischen „Abregung“ wird in der englischsprachigen Literatur als dump (von abladen, fallen lassen) bezeichnet und hat keine Deutsche Übersetzung.

CD₃CDO abziehen zu können, wurde der Strahl des Abregelasers bei jedem zweiten Laserpuls abgeblockt. So konnte „parallel“ zur Datenakkumulation ein Hintergrund-Bild aufgenommen, welches vor der weiteren Datenverarbeitung von den akkumulierten Geschwindigkeitskarten subtrahiert wurde. Dieser Vorgang ist in Abb. 3.39 exemplarisch an einer Karte gezeigt.

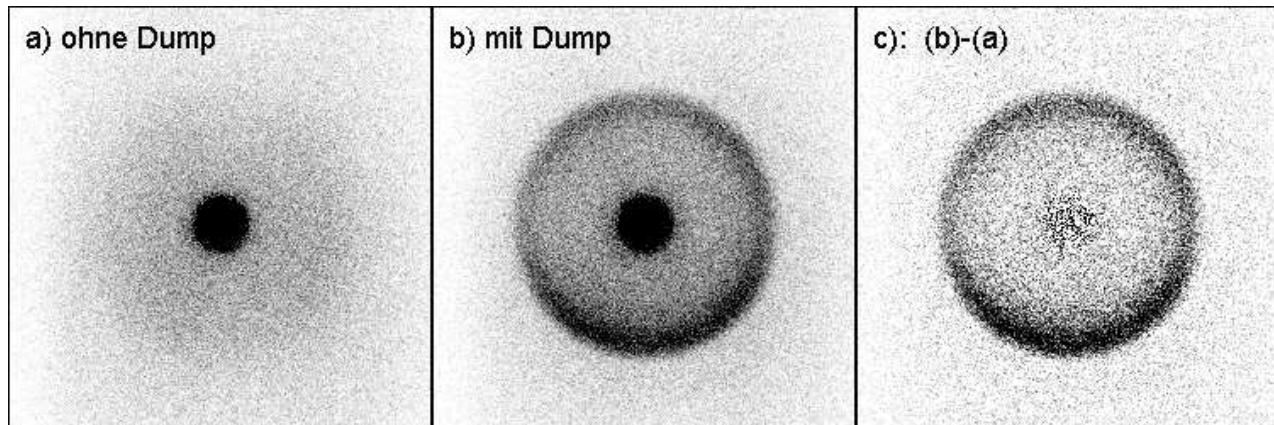


Abbildung 3.39: Exemplarische Darstellung der Hintergrundsubtraktion. a) und b): Geschwindigkeitskarten ohne bzw. mit Dump-Laser. c): die Differenz der Bilder ergibt eine Geschwindigkeitskarte mit deutlich reduziertem Hintergrundsignal.

3.4.3 Ergebnisse

Es wurden Geschwindigkeitskarten von D aus DCO ($\tilde{X}(A')$) in den Zuständen (0,5,0), (0,4,2), (2,3,1) und (1,4,1) aufgenommen. Es wurden jeweils die Rotationszustände 2_{02} bzw. 2_{12} präpariert, um einen eventuellen Einfluß der Rotationsanregung zu untersuchen. Eine Übersicht über die erhaltenen Geschwindigkeitskarten nach Abzug des Hintergrundsignals gemäß Abb. 3.39 ist in Abb. 3.40 gezeigt.

In allen Bildern ist eine ausgeprägte Ringstruktur zu erkennen. Insgesamt treten D-Atome bei drei charakteristischen Radien auf, die je nach Karte unterschiedlich intensiv sind. Die charakteristischen Radien steigen mit der Zunahme der verfügbaren Energie von oben (0,5,0) nach unten (1,4,1) an. Des Weiteren fällt auf, dass die zusätzliche Anregung der Rotation von $K_a = 0$ in der linken Spalte zu $K_a = 1$ in der rechten Spalte keinen sichtbaren Einfluss auf die Produktzustandsverteilung hat. Die Geschwindigkeitskarte nach Zerfall von DCO ($\tilde{X}(A')$; 0,4,2; 2_{12}), die zur Vollständigkeit der Tabelle erforderlich wäre, konnte aufgrund eines Laserdefekts nicht aufgenommen werden. Ein Vergleich der anderen Bilder legt aber die Vermutung nahe, dass sie der Verteilung von DCO ($\tilde{X}(A')$; 0,4,2; 2_{02}) stark ähneln würde. Die

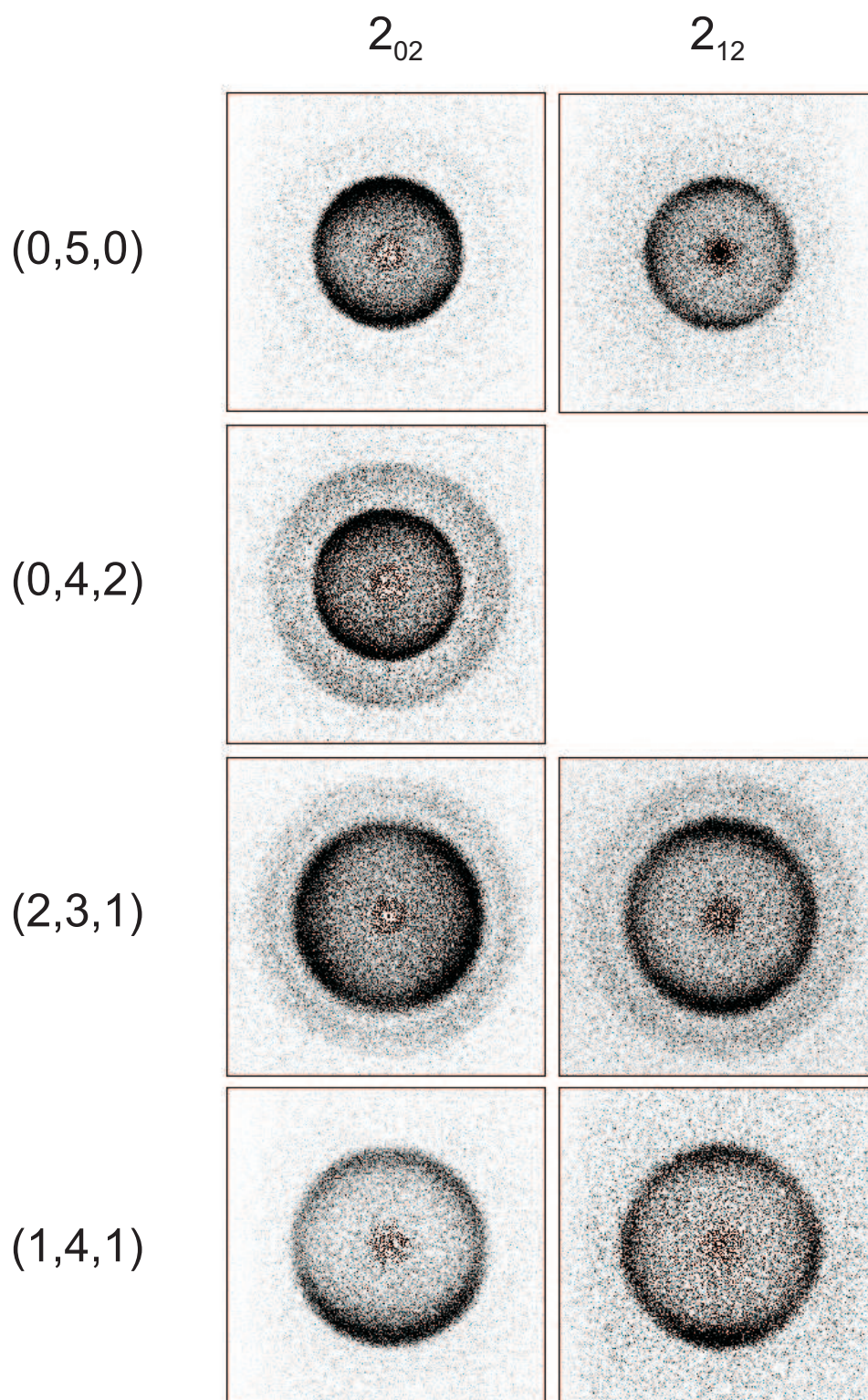


Abbildung 3.40: Übersicht über die experimentell aufgenommenen D-Atom Geschwindigkeitskarten, aufgetragen in der Reihenfolge ansteigender Rotations- (von links nach rechts) und Schwingungsanregung (von oben nach unten). Die entsprechende Nomenklatur ist im Text erläutert.

P2-Anisotropie der Winkelverteilung ist in allen Fällen schwach ausgeprägt, was sich über die lange Lebensdauer der dissoziativen Zustände erklären lässt. Eventuelle unsymmetrische Anteile in den Bildern bezüglich der horizontalen Spiegelachse, wie sie z. B. im Bild von (1,4,1; 2₀₂) zu erkennen ist, sind und auf einen nicht optimalen Überlapp der einzelnen Strahlen zurückzuführen.

Zur Rekonstruktion der 3D-Verteilungen wurden die Geschwindigkeitskarten mit der iterativ regularisierten Basissatzentwicklung invertiert. Die gewählten Basisfunktionen hatten eine Breite von 1,5 Pixeln und enthielten eine PSF, die einen Photoelektronenrückstoß von 2,75 Pixeln berücksichtigt. Die erforderliche Regularisierung wurde über den Projected-Landweber-Algorithmus vorgenommen. Die Rekonstruktionen der experimentellen Geschwindigkeitskarten sind in Abb. 3.41 dargestellt.

Mit den Koeffizienten der einzelnen Basisfunktionen, die zu den in Abb. 3.41 gezeigten Geschwindigkeitskarten gehören, wurden außerdem die korrespondierenden 3D-Verteilungen ohne PER errechnet. Sie erhaltenen 3D-Verteilungen sind in Abb. 3.42 als meridionale Schnitte dargestellt.

Energieverteilungen

Aus den Amplitudenkoeffizienten wurde eine Geschwindigkeitsverteilung ermittelt, welche über die Flugzeit, die Abbildungsfunktion und das Masseverhältnis der Fragmente in eine kinetische Gesamtenergieverteilung $P(E_T)$ umgerechnet werden konnte. Diese sind in Abb. 3.43 dargestellt.

Über die Energiebilanz lassen sich mit einer D-CO-Bindungsdissoziationsenergie von D_0^0 5 470 cm^{-1} [148] lassen sich die Translationsenergieverteilungen in die korrespondierenden internen Energieverteilungen im verbleibenden CO-Fragment übersetzen.

Die interne Energie im CO-Fragment ist in Abb. 3.43 gegen die oberen x-Achsen aufgetragen. Die interne Energie im CO reicht nicht für eine elektronische Anregung aus und kann so nur in Form von Anregung der Rotation oder der C=O-Streckmode ($\nu = 2\,143\text{ cm}^{-1}$) vorliegen. Die Ringe können so D-Atomen, welche mit CO in unterschiedlichen Schwingungszuständen korrelieren, zugeordnet werden. Die einzelnen Rotationsniveaus können zwar nicht aufgelöst werden, jedoch lässt sich aus der Form der Energieverteilung bei der jeweiligen CO-Streckschwingung auf die Eigenschaften der Produktrotationszustandsverteilung wie mittlere und maximale Ro-

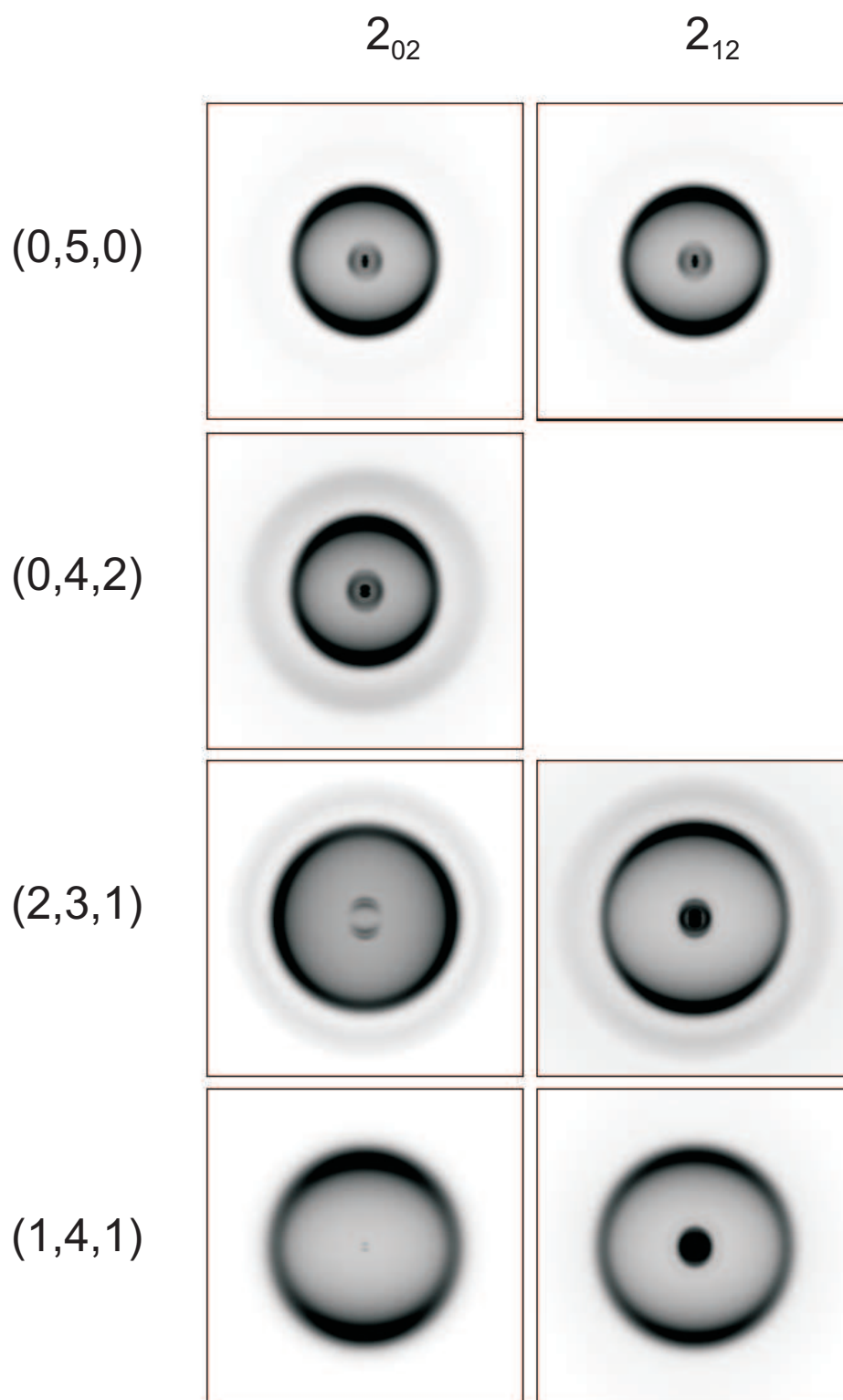


Abbildung 3.41: Übersicht über die aus Abb. 3.40 entwickelten D-Atom Geschwindigkeitskarten in Reihenfolge ihrer Rotations- (von links nach rechts) und Schwingungsanregung (von oben nach unten). Die entsprechende Nomenklatur, sowie Details der Basissatzentwicklung sind im Text erläutert.

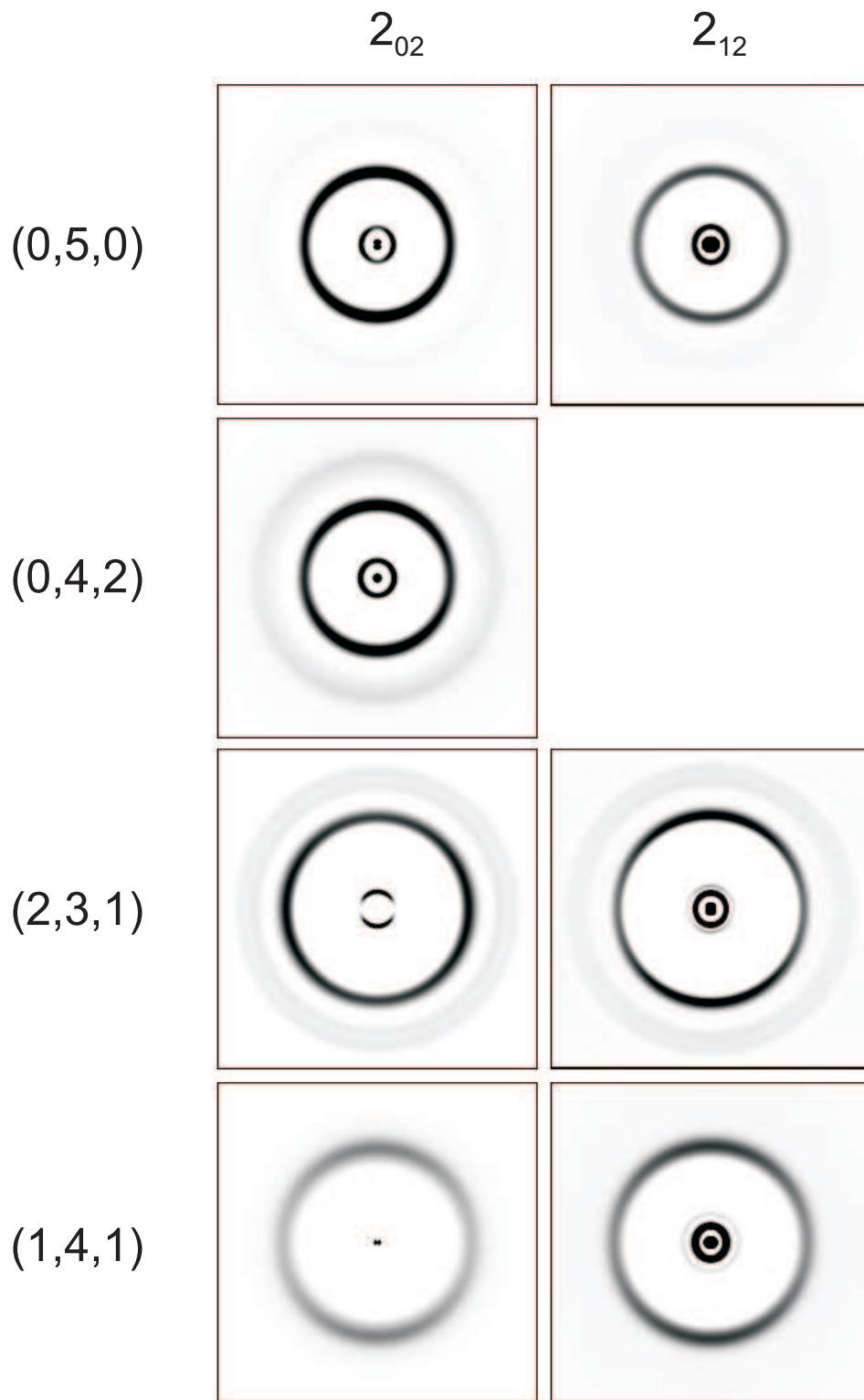


Abbildung 3.42: Übersicht über die zu Abb. 3.41 korrespondierenden 3D-Verteilungen. Die Verteilungen wurden aus 3D-Basissätzen mit den Koeffizienten der 2D-Basissatzentwicklung errechnet. Gezeigt sind meridionale Schnitte in Reihenfolge ihrer Rotations- (von links nach rechts) und Schwingungsanregung (von oben nach unten). Die entsprechende Nomenklatur ist im Text erläutert.

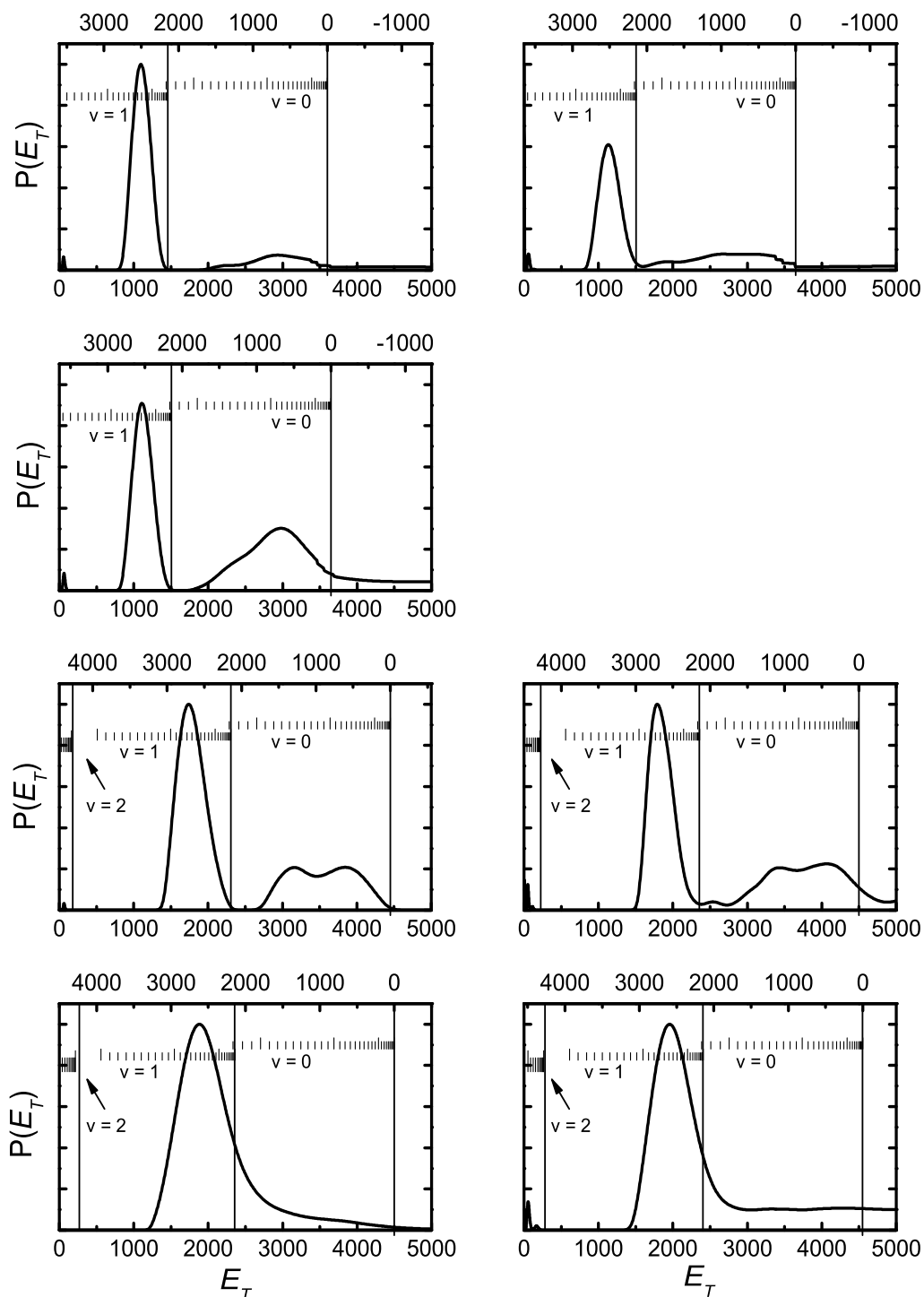


Abbildung 3.43: Kinetische Energieverteilungen nach Dissoziation von $\text{DCO } \tilde{X}$ in den einzelnen Schwingungszuständen aus Abb. 3.42. Die obere x-Achse bezeichnet die interne Energie im verbleibenden CO-Fragment. Mit eingezeichnet sind als durchgehende vertikale Linien die Lage der CO-Streckschwingung für Anregung mit 0,1 und 2 Quanten und die Lage der Rotationsniveaus als kurze vertikale Linien

tationsanregung und gegebenenfalls Form der Verteilung schliessen.

Tabelle 3.10: Charakteristische Werte der Produktzustandsverteilung von CO aus DCO (\tilde{X}).

DCO (\tilde{X}) ;	CO $v =$	$\langle J \rangle$	J_{max}	Ausbeute
(0,5,0)	0	19	29	19%
	1	13	18	81%
(0,4,2)	0	18	30	49%
	1	14	19	51%
(2,3,1)	0	17,26	30	36%
	1	17	22	64%
	2	7	7	< 1%
(1,4,1)	0	24	33	24
	1	15	24	76
	2	7	7	< 1%

CO mit zwei Quanten in der Streckschwingung ist aus energetischen Gründen nur aus dem Zerfall aus Polyade $5^{1/2}$ ((2,3,1) und (1,4,1)) zugänglich. Die verbleibende Energie ist jedoch so gering, dass es für diesen Kanal nur zu einer geringen Rotationsanregung von $\langle J \rangle = 7$ kommt. Insgesamt spielt dieser Ausgangskanal offensichtlich eher eine untergeordnete Rolle, da auch aus Polyade $5^{1/2}$ weniger als 1% des CO mit $v = 2$ freigesetzt wird. Zerfallsprozesse, die zu CO mit $v = 1$ führen, sind in allen aufgenommenen Bildern der bevorzugte Kanal. Die relative Ausbeute reicht dabei bis zu 81 % (im Fall des Zerfalls des (0,5,0) Zustands). Die dazugehörige Rotationsverteilung ist in allen Fällen unstrukturiert und wird mit steigender verfügbarer Energie breiter. Während der Zerfall von (0,5,0) zu einer maximalen Anregung von $J = 18$ führt, ist die Rotationsverteilung im CO aus DCO (1,4,1) bis $J = 24$ bevölkert. CO im schwingungslosen Grundzustand $v = 0$ tritt stark modenspezifisch auf. Während es aus DCO (0,5,0) und (1,4,1) kaum freigesetzt wird (19% bzw. 24 %) ist es ein signifikantes Produkt aus dem Zerfall von DCO (0,4,2) und (2,3,1) (51% bzw. 64 %). Die Produktrotationszustandsverteilung des CO mit $v = 0$ ist deutlich breiter als in den anderen Schwingungszuständen und weist nach Zerfall aus (2,3,1) und, aufgrund der geringen Ausbeute weniger ausgeprägt, (1,4,1) eine ausgeprägte Bimodalität auf. Die charakteristischen Werte der Verteilungen sind in Tabelle 3.10 angegeben.

Winkelverteilungen

Aus den winkelabhängigen Koeffizienten der entwickelten 2D-Basissätze lassen sich die Verteilungen des Anisotropieparameters zweiter Ordnung β bestimmen. Diese sind in Abb. 3.44 für die einzelnen Geschwindigkeitskarten gezeigt. Zur Orientierung sind in dieser Abbildung auch die $P(E_T)$ -Verteilungen durch gepunktete Linien angegeben. Die Anisotropie ist in allen Geschwindigkeitskarten schwach ausgeprägt, wie es für eine lange Lebensdauer der dissoziativen Zustände erwartet wird. Die Werte für β sind in nahezu allen Verteilungen ausschließlich positiv, wie es für einen Zerfall nach Anregung mit einem parallelen Dipolübergangsmoment erwartet wird. Dies wird für den unimolekularen Zerfall, also der Zerfall im elektronischen Grundzustand, auch erwartet. Negative Werte für β , wie sie beispielsweise für den Zerfall von DCO ($\tilde{X}; 2,3,1; 2_{02}$) auftreten, lassen sich durch mangelhafte experimentelle Bedingungen wie eine nicht exakte Überlappung der einzelnen Laserstrahlen mit dem Probenvolumen und daraus resultierende Verzerrungen der Rohdaten erklären und haben keine physikalische Grundlage. Die teilweise zu beobachtenden stark ansteigenden Werte für β an den Rändern der Verteilungen sind Folge der extrem niedrigen Intensität in diesen Bereichen und nicht signifikant.

3.4.4 Diskussion der Ergebnisse

Die aufgenommenen Daten erlauben eine Analyse der Produktzustandsverteilung nach Zerfall von zustandsaufgelöst präpariertem DCO. Der Zerfall verläuft in allen untersuchten Zuständen über die interne Schwingungsenergieumverteilung in die ν_1 -Mode, da die Bindungsdissoziationsenergie von $5\,470\text{ cm}^{-1}$ für einen Zerfall gemäß der Titelreaktion mindestens vier Quanten in der CD-Streckschwingungsmode erfordert. Die IVR-Prozesse verlaufen jeweils innerhalb einer Polyade. Wird ein dissoziativer Zustand mit $\nu_1 = 4$ erreicht, so kann das DCO zerfallen. Im Folgenden wird zunächst kurz auf das Rotations-Reflektions-Prinzip zur Vorhersage von Produktzustandsverteilungen von dreiatomigen Molekülen eingegangen und anschließend die Kanäle zu CO mit unterschiedlichen Schwingungsanregung gesondert diskutiert.

Reflektionsprinzip

„Rotations-Reflektions-Prinzip“^[149] erlaubt eine direkte semiklassische Vorhersage von Produktrotationszustandsverteilungen aus Photodissoziationen von dreiatomigen Molekülen. Es

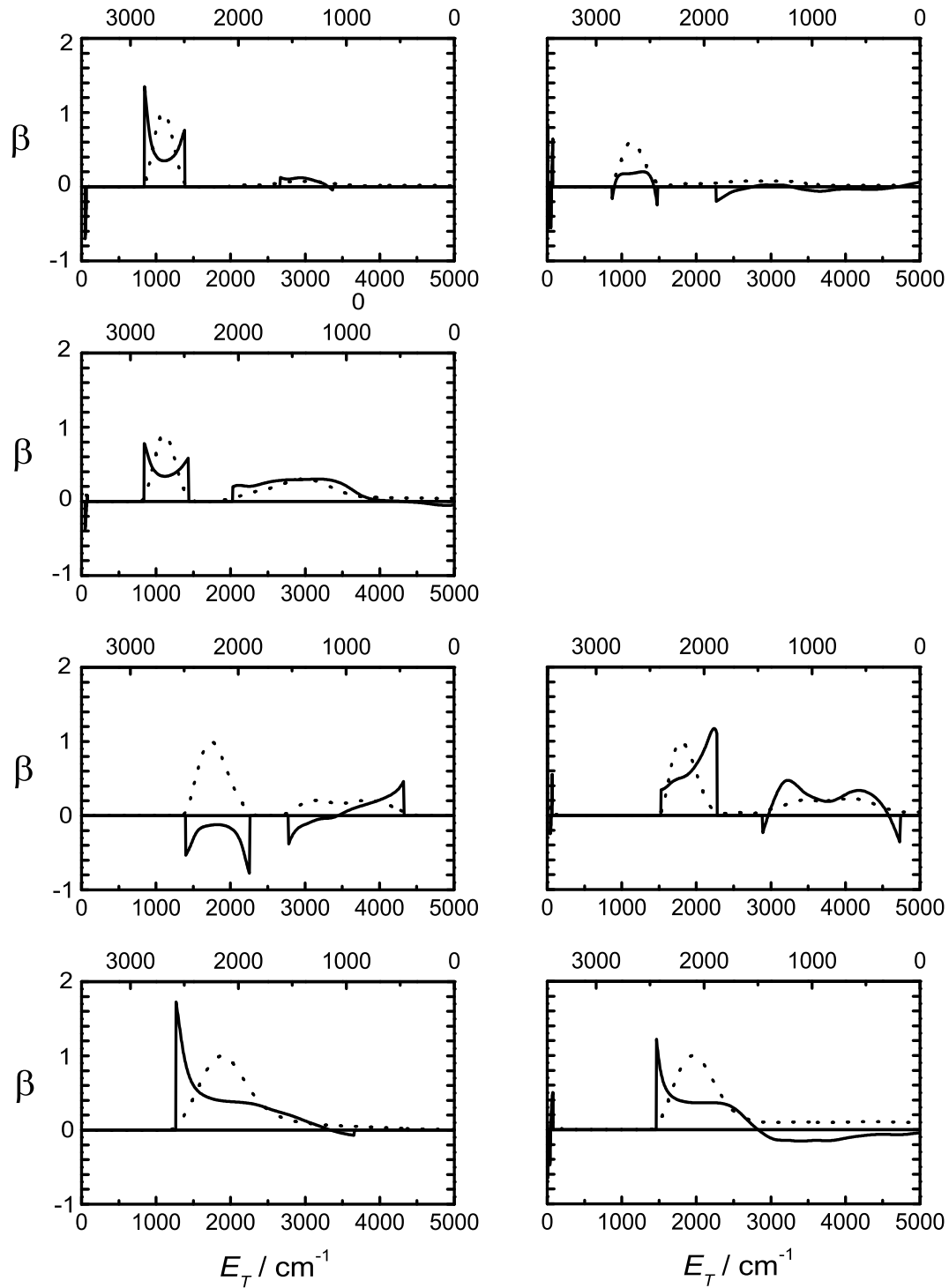


Abbildung 3.44: Verlauf des P2-Anisotropieparameters β in Abhängigkeit der kinetischen Energie. Zur besseren Übersicht ist die Verteilung der kinetischen Energie $P(T)$ als gepunktete Linie ebenfalls gezeigt. Zur Reihenfolge der einzelnen Verteilungen s. Abb. 3.42

geht davon aus, dass eine Produktrotationsanregung aus einer Anregung der Biegeschwingungsmode im Vorläufermolekül stammt oder auf einen Gradienten der Hyperfläche, auf der der Zerfall stattfindet, entlang γ zurückzuführen ist. γ ist dabei der Winkel in Jacobi-Koordinaten, also ebenfalls die Koordinate der Biegeschwingung. Die Summe dieser Beiträge von im dissoziierenden Molekül vorliegender und durch die Topologie der Hyperfläche induzierter Biegeschwingungsanregung führt direkt zur Rotationsverteilung des zweiatomigen Fragments. Dabei wird unter Berücksichtigung des Franck-Condon (FC) Prinzips das Grundzustandswellenpaket über γ aufgetragen und am Betrag der so genannten Rotationsanregungsfunktion $|J(\gamma)|$ in den Ausgangskanal reflektiert. Diese Rotationsanregungsfunktion ist die Projektion eines Schnittes entlang der FC-Region der betreffenden Hyperfläche auf γ und berücksichtigt somit alle Potentialgradienten entlang des für die Rotationsanregung verantwortlichen Jacobi-Winkels. Die mit einem Proportionalitätsfaktor $|dJ(\gamma)/d\gamma|^{-1}$ gewichteten Projektion ergibt dabei unmittelbar die Rotationsanregung im Produkt. Das Prinzip ist schematisch in Abb. 3.45 veranschaulicht.

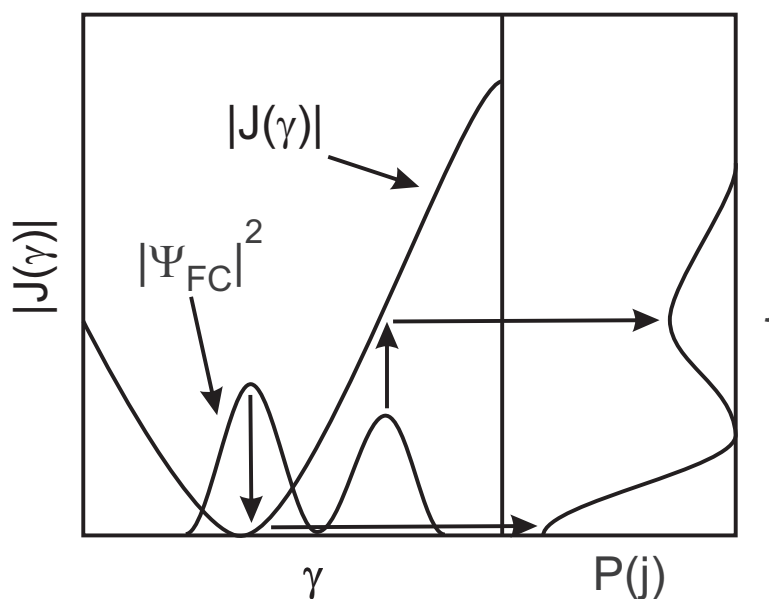


Abbildung 3.45: Schematische Darstellung des Rotations-Reflektionsprinzips im Falle von einer Quanten-Biegeschwingungsanregung ($|\Psi|$ hat einen Nulldurchgang). Eine Reflexion von $|\Psi|(\gamma)$ an $|J(\gamma)|$ ergibt direkt eine $P(j)$ -Verteilung.

Im Falle eines unimolekularen Zerfalls ist die Unterteilung des Reaktionsverlaufs in eine Präparation und einen direkten Zerfall gemäß des „Halbstoß“-Prinzips jedoch nicht mehr gültig, da die Franck-Condon-Region nicht den Übergangszustand bildet, sondern dieser über IVR-Prozesse erreicht wird. Dies macht eine genaue Definition des Übergangszustandes und somit eine eindeutige Formulierung der Rotationsanregungsfunktion unmöglich. Das Rotations-Reflektionsprinzip ist deshalb zwar nicht zur quantitativen Beschreibung von unimolekularen

Zerfallsprozessen geeignet, erlaubt aber immer noch eine qualitative Analyse (s. nächster Abschnitt).

DCO $\tilde{X} \rightarrow \text{H} + \text{CO}$ ($\nu=2$)

Bei der unimolekularen Dissoziation aus Zuständen der Polyade $5^{1/2}$ steht im Prinzip genügend Energie zur Verfügung, um CO-Fragmente mit einer Schwingungsanregung von $\nu = 2$ freizusetzen. Der zu Polyade $5^{1/2}$ gehörige Übergangszustand (4,1,1) weist aber keine doppelte Schwingungsanregung in der C=O-Streckschwingungsmode auf. Diese könnte aber auf der Produktseite der Reaktionskoordinate über den Rückstoß oder andere Kopplungen induziert werden. Denkbar wäre auch eine Dissoziation aus dem (3,2,1)-Zustand, bei der die Barriere durch den quantenmechanischen Tunneleffekt überwunden wird. Als letzte Möglichkeit könnte noch eine Interpolyaden-Kopplung des (1,4,1) mit (4,2,0) in Betracht gezogen werden. So konnte gezeigt werden, dass es sich bei der im Vorangegangenen als (1,4,1) bezeichneten Resonanz um eine Überlagerung des (1,4,1) mit einem stark gekoppelten „optisch dunklen“ Zustand, der als (4,2,0) klassifiziert worden ist handelt [150]. Aus diesem Zustand könnte CO ($\nu = 2$) direkt freigesetzt werden. In allen drei Fällen steht für eine Anregung der Rotation nur eine sehr geringe Resonanzenergie zur Verfügung, so dass eine schmale Rotationsverteilung bei kleinen J zu erwarten wäre.

Da in den Bildern der Polyade $5^{1/2}$ die D-Atom-Verteilung, die mit diesem Produkt korreliert bei sehr kleinen Radien auftritt, also in einem Bereich, wo auch „kaltes“ D aus der Photolyse von CD_3CO vor dem Abschäler vorliegt, ist aus den Daten keine eindeutige Aussage möglich, ob der Zerfall über diesen Kanal tatsächlich stattfindet oder ob es sich um Artefakte aus der Hintergrundsubtraktion handelt.

DCO $\tilde{X} \rightarrow \text{H} + \text{CO}$ ($\nu=1$)

Die Reaktionsverläufe, die zu CO ($\nu=1$) führen, verlaufen über dissoziative Zustände, in denen vier Quanten in die CD-Streckkoordinate umverteilt werden und eine in der CO-Mode verbleibt. Als solcher kommt für Polyade 5 nur (4,1,0) und für Polyade 5,5 nur (4,1,1) in Frage. Die Ähnlichkeit der Rotationsverteilungen des CO-Fragments innerhalb der einzelnen Polyaden stützen diese Vermutung eines gemeinsamen Reaktionsverlaufs. Die zusätzliche Anregung der Biegeschwingung in Polyade 5,5 führt offensichtlich zu einer breiteren Verteilung

der Produktrotationszustände $P(J)$. Dieser Befund lässt sich sowohl klassisch über die höhere verfügbare Energie als auch semiklassisch über das oben erläuterte Reflektionsprinzip erklären, im Rahmen dessen eine Biegeschwingungsanregung direkt zu einer Verbreiterung von $P(J)$ führt. Dass die Biegeschwingungsanregung hier nicht zu einer Bimodalität in der $P(J)$ Verteilung führt, ist möglicherweise auf die Form von $|J(\gamma)|$ zurückzuführen, kann allerdings nicht ohne detaillierte quantenchemische Rechnungen erklärt werden.

DCO $\tilde{X} \rightarrow \text{H} + \text{CO} (v=0)$

Für die Bildung von CO ($v=0$) kommen mehrere Übergangszustände in Frage. In Polyade 5 könnte die Reaktion über (5,0,0) sowie über (4,0,2) verlaufen, in Polyade 5,5 analog über (5,0,1) bzw. (4,0,3). Die Rotationszustandsverteilungen im resultierenden CO ($v=0$) sind in allen Fällen breiter als die von CO ($v=1,2$). Dies lässt sich erneut über die größere Menge verfügbarer Energie deuten. Auffällig ist der bimodale Charakter der Rotationsverteilung nach Zerfall des (2,3,1) Zustands. Im Gegensatz zu den Verteilungen von CO ($v=1$) legt eine Interpretation über das Reflektionsprinzip diese Bimodalität nahe, da bei einem Quant in der Biegeschwingung auch $|\Psi|(\gamma)$ ein Minimum durchläuft. Die Abwesenheit dieses Effekts in den Verteilungen aus (1,4,1) können auf die insgesamt schwache Intensität sowie die schlechte Qualität des Bildes zurückgeführt werden.

Kanalverzweigungsverhältnis

In Tabelle 3.10 ist die relative Häufigkeit von D-Atomen, welche mit CO Fragmenten unterschiedlicher Schwingungsanregung korrelieren, aufgetragen. Es wird deutlich, dass dieser Wert innerhalb der Polyaden signifikant schwankt. So entsteht aus DCO (\tilde{X} ; 0,5,0 bzw. 1,4,1) kaum CO ($v=0$) während es aus DCO (\tilde{X} ; 0,4,2 und 2,3,1) mit 36% bzw. 49% relativer Häufigkeit freigesetzt wird. Dieses ausgeprägt modenspezifische Verhalten trotz der ausgeprägten Kopplung der Zustände innerhalb einer Polyade lässt sich über einen schnellen, direkten Zerfallskanal erklären, welcher zu einem spontanen D-C Bindungsbruch führt, sobald 4 Quanten in der C-D Streckschwingung vorliegen, also noch bevor weitere Schwingungsenergieumverteilung möglich ist. Dieser Zerfallskanal scheint nicht allen Ausgangszuständen offen zu stehen, so dass es zu den beobachteten Fluktuationen in der Produktzustandsverteilung kommt. Aus den aus Linienbreiten in SEP-Spektren ermittelte Lebensdauern [146] lässt sich dieser direkte Zerfallskanal jedoch nicht in einem deutlichen Anstieg der zustandsspezifischen Geschwindigkeitskonstanten

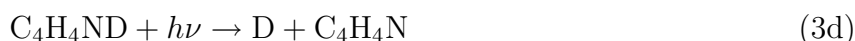
für den unimolekularen Zerfall erkennen.

3.5 Untersuchungen größerer Moleküle: Ion Imaging an Pyrrol

In diesem Kapitel werden Ergebnisse aus den Untersuchungen der photoinduzierten Zerfallsprozesse von Pyrrol gemäß



und



vorgestellt. Die Anregung erfolgte bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen von $\lambda = 243$ nm und $\lambda = 217$ nm. So konnte die elektronische Prädissoziation von Pyrrol aus zwei verschiedenen elektronisch angeregten Zuständen untersucht werden. Es konnten damit erste experimentelle Daten erhalten werden, die eine zuvor theoretisch postulierte charakteristische Zerfallsdynamik von heteroaromatischen Systemen bestätigen [54].

Die Vielseitigkeit der Methode der Geschwindigkeitskartographie wird im Wesentlichen durch die Größe der untersuchten Moleküle limitiert. Besonders im Falle von indirekten Photodissoziationen kommt es dabei zu einer Energieumverteilung in unterschiedliche Moden. Durch die Vielzahl an Freiheitsgraden sind in mehratomigen Systemen die erhaltenen Geschwindigkeitsverteilungen aus solchen Reaktionen in der Regel unstrukturiert und somit nicht eindeutig interpretierbar. Bei der Untersuchung der Zerfallsprozesse von Systemen, die das freigesetzte Fragment mehr als einmal in ihrer Struktur aufweisen, können die nachgewiesenen Zerfallsprodukte zudem nicht eindeutig einer Position im Vorläufermolekül zugeschrieben werden. Dieser Umstand macht die Interpretation der aufgenommenen Daten besonders schwierig. Im folgenden Kapitel wird gezeigt, wie in geeigneten Systemen durch Isotopenmarkierung dennoch photoinduzierte Reaktionsverläufe mittels Geschwindigkeitskartographie genau studiert und aufgeklärt werden können.

Pyrrol wurde ausgewählt, weil es als relativ kleines Molekül strukturelle Ähnlichkeit mit vielen Biomolekülen aufweist. So enthalten beispielsweise die Aminosäuren Histidin, Tyrosin und Tryptophan [7–9, 12, 13] sowie die Nukleobasen, deren Sequenz in der DNS für die Speicherung unseres Erbguts verantwortlich ist [54], Pyrrol selbst oder vergleichbare heteroaromatische

Ringe.

Als Träger der Erbinformation spielen die Nukleobasen eine entscheidende Rolle in der belebten Materie. Bereits eine Schädigung eines einzelnen Moleküls hätte gegebenenfalls eine Mutation zur Folge. Daher ist es überraschend, dass sich im Rahmen der Evolution für diese Aufgabe eine Molekülklasse entwickelt hat, die bis in den tiefen Ultraviolettbereich hinein absorbiert. Die auf diese Weise aufgenommene Energie muss demnach schnell abgeführt werden, ohne dass es zu einer grundlegenden strukturellen Veränderung wie einer Ringöffnungsreaktion kommen darf. Von dem offensichtlichen Befund, dass es trotz hoher Sonneneinstrahlung nur sehr vereinzelt zu photoinduzierter Schädigung der Erbinformation wie Hautkrebs kommt abgesehen, sprechen die Fluoreszenzquantenausbeuten der Nukleobasen von $\leq 10^{-4}$ dafür, dass dieser Energietransfer effektiv funktioniert. Andere Biomoleküle, wie z. B. die Aminosäuren weisen eine ähnlich hohe Photostabilität auf. Ein in allen diesen Verbindungen vorliegendes Strukturmerkmal sind heteroaromatische Ringe. Daher wurde vermutet, dass die elektronische Beschaffenheit dieser Molekülbausteine für die effektiven Desaktivierungsprozesse verantwortlich ist. Zusätzlich zu dem Modellcharakter als struktureller Baustein von biologisch relevanten Systemen [151] wird Pyrrol in der Synthese von biologisch aktiven Wirkstoffen, Pestiziden, organischen Polymeren und organometallischen Magneten eingesetzt [152].

3.5.1 Stand der Forschung

Im Jahr 2000 haben aufwendige quantenchemische *ab initio* Rechnungen von angeregten Zuständen von Heteroaromaten, Phenolen und aromatischen Aminen einen allgemein gültigen photochemischen Mechanismus zur Erklärung dieser Befunde formuliert [54]. Da in diesem Mechanismus die elektronische Relaxation über sog. konische Durchschneidungen verläuft, soll kurz auf dieses Prinzip eingegangen werden.

Wenn zwei elektronische Zustände sich in ihrer potentiellen Energie annähern, so kommt es zu Kopplungen untereinander. Die beiden adiabatischen Potentialverläufe V_- und V_+ lassen sich als

$$V_{\pm} = \Sigma \pm \sqrt{\Delta^2 + \mathbf{W}_{12}^2}. \quad (3.43)$$

mit

$$\Sigma = \frac{1}{2}(\mathbf{W}_{11} + \mathbf{W}_{22}) \quad \text{und} \quad (3.44)$$

$$\Delta = \frac{1}{2}(\mathbf{W}_{11} - \mathbf{W}_{22}) \quad (3.45)$$

ausdrücken. $\mathbf{W}_{..}$ sind hierbei die Elemente der diabatischen Potential-Matrix, wobei die Diagonalterme \mathbf{W}_{nn} die einzelnen Potentiale und die nicht-Diagonalterme $\mathbf{W}_{nm} = \mathbf{W}_{mn}$ die Kopplungsterme beschreiben. Für eine energetische Entartung der beiden Flächen am Punkt \mathbf{R} muss nun gleichzeitig

$$\Delta(\mathbf{R}) = 0 \quad (3.46)$$

und

$$\mathbf{W}_{12}(\mathbf{R}) = 0 \quad (3.47)$$

gelten, d. h. die diabatischen Potentiale müssen entartet sein (Gl. (3.46)) und der nichtadiabatische Kopplungsterm muss verschwinden (Gl. (3.47)). Im Falle eines zweiatomigen Moleküls ($s = 3N - 5 = 1$) müssten beide Bedingungen entlang einer Koordinate R_1 erfüllt werden. Bei gleicher Symmetrie und gleichem Spin (ansonsten ist ohne Spin-Bahn-Kopplung $\mathbf{W} = 0$ und das Problem ist trivial) wird bei entarteten diabatischen Potentialen der Kopplungsterm immer zu einer Abstoßung der Potentiale, zu einer vermiedenen Kreuzung, führen. Im Falle eines mehratomigen Moleküls kann es nun analog entlang einer Koordinate zu einer Entartung der diabatischen Potentiale ($\mathbf{W}_{11}(\mathbf{R})$ und $\mathbf{W}_{22}(\mathbf{R})$) kommen. Diese Entartung hat im s -dimensionalen Hyperraum die Form einer $s-1$ -dimensionalen Hyperlinie. Verschwindet entlang dieser Hyperlinie nun bei einer charakteristischen Auslenkung eines anderen Freiheitsgrades zusätzlich der nichtadiabatische Kopplungsterm, so kommt es an diesem $s - 2$ -dimensionalen Punkt zu einer Entartung der Potentiale V_- und V_+ . Im Raum um diesen Entartungspunkt⁶ steigt und fällt die Energie der beiden Potentiale linear mit der Auslenkung entlang dieser beiden Freiheitsgrade. Es kommt zu einem Potentialverlauf, der wie ein nach oben und unten geöffneter Doppelkegel aussieht, an dessen Mittelpunkt die Entartung vorliegt. Die Schnittpunkte der Hyperflächen werden daher als konische Durchschneidungen bezeichnet. Durch den steilen Potentialgradienten entlang des Kegels wirken sie wie „photochemische Trichter“, durch die Wellenpakete von einer Hyperfläche auf die andere wechseln können.

Das UV-Absorptionsspektrum von Pyrrol wird von zwei starken Banden dominiert, deren Intensitätsmaxima bei $\lambda = 210$ nm und $\lambda = 165$ nm liegen. In der ersten kann eine leichte Schulter nahe 240 nm beobachtet werden [55–58]. Ein Übersichtsspektrum von $190 \text{ nm} < \lambda <$

⁶der sogenannte seam-space oder Aufspannraum

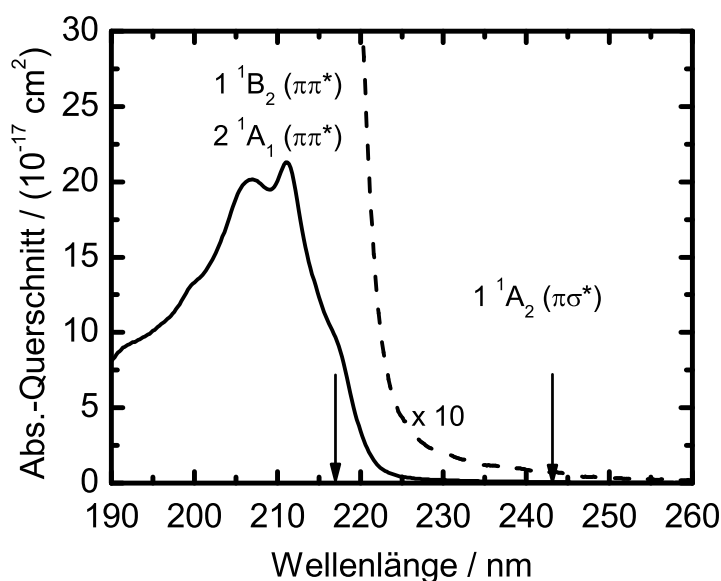


Abbildung 3.46: UV-Absorptionsspektrum von Pyrrol.

260 nm ist in Abb. 3.46 gezeigt. Darin ist zu erkennen, dass die Absorptionsbanden breit und unstrukturiert sind, was die Untersuchung ihrer Herkunft lange Zeit erschwert hat. Mittels Elektronen energy-loss Spektroskopie-[57], Photoelektronenspektroskopie- [153–155] sowie REMPI-Experimenten [156] konnten jedoch einige Erkenntnisse gewonnen werden. Begleitet wurden diese experimentellen Studien von theoretischen Untersuchungen der elektronischen Struktur [57, 157–159]. Aktuelle quantenchemische Rechnungen von Roos *et al.* [159] konnten die Absorption um 210 nm eindeutig einem Übergang in den $1^1B_2 (\pi\pi^*)$ -Zustand zuordnen. Die Bande wird dabei von einer Absorption durch Anregung in den energetisch naheliegenden $2^1A_1 (\pi\pi^*)$ -Zustand überlagert. Aus den Oszillatorstärken wurde dabei für die beiden Absorptionsbeiträge ein Verhältnis von $\approx 11 : 2$ vorhergesagt. Ferner liegt der zweiten Hauptbande bei 165 nm ein Übergang in die Zustände 1^1B_1 und 2^1B_2 zugrunde.

Für den schwachen Beitrag um $\lambda = 240$ nm konnte bislang keine einheitlich akzeptierte Zuordnung erfolgen. So wurden dafür Übergänge in einen angeregten 2^1A_1 Valenzzustand und einen niedrigen $1^1A_2 (3s)$ Rydberg-Zustand diskutiert. Für die Oszillatorstärke in den elektronisch verbotenen Rydberg Zustand wurde eine vibronische Kopplung an den $1^1B_2 (\pi\pi^*)$ -Zustand über „out-of-plane“ Schwingungen mit b_1 Symmetrie vorgeschlagen [158, 159]. Sobolewski und Domcke [54, 151] konnten zeigen, dass durch eine Verlängerung der N-H Bindung der Rydbergcharakter dieses $1^1A_2 (3s)$ -Zustands abnimmt und ein antibindender $(\pi\sigma^*)$ Valenzzustand resultiert. Trotz des Valenzcharakters ist die Elektronendichteverteilung im σ^* sehr diffus, was ein typisches Merkmal von Rydbergzuständen ist (s. Abb 3.48). Des Weiteren wur-

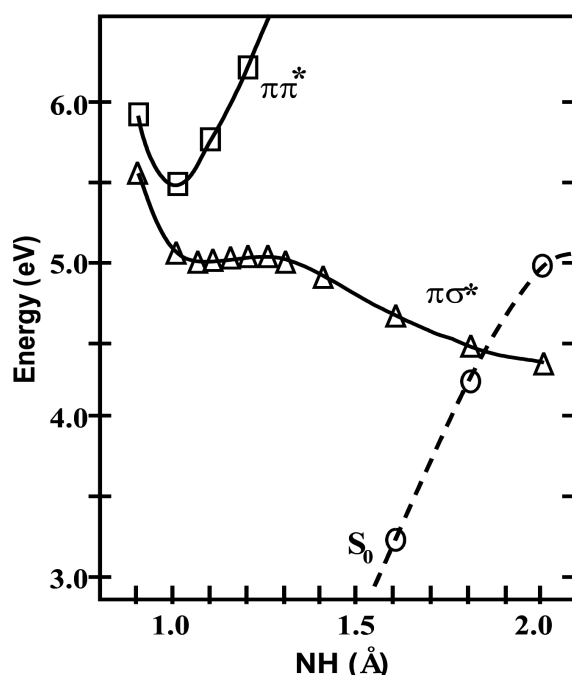


Abbildung 3.47: Schematischer Schnitt durch die errechneten Potentialhyperflächen der niedrigsten drei elektronischen Zustände von Pyrrol entlang der N-H Bindung (aus [54]).

den in dieser Arbeit konische Durchschneidungen dieses Zustands mit dem $\pi\pi^*$ sowie dem S_0 -Zustand vorhergesagt, über die die oben erwähnten Relaxationsprozesse verlaufen könnten. Die errechneten Potentialhyperflächen von Pyrrol aus dieser Arbeit [54] sind in Abb. 3.47 als Schnitt entlang der N-H Bindung gezeigt. Anhand dieser Abbildung wird im Folgenden kurz der vorgeschlagene Relaxationsmechanismus erläutert. Eine Absorption in der starken Bande bei $\lambda = 210$ nm regt die Moleküle in den eingezeichneten $\pi\pi^*$ -Zustand (1^1B_2) an. Über eine erste konische Durchschneidung kann das angeregte Wellenpaket auf die eingezeichnete $\pi\sigma^*$ -Fläche wechseln. Der Kreuzungspunkt der Flächen ist in Abb. 3.47 nicht erkennbar, da die N-H-Streckmode nicht an der Entartung beteiligt ist (s. o.). Der $1^1\pi\sigma^*$ -Zustand besitzt entlang der NH-Bindung einen repulsiven Potentialgradienten und schneidet den S_0 -Zustand bei einer NH-Bindungslänge von $\approx 1,85$ Å. Am Punkt dieser zweiten Durchschneidung besteht nun die Möglichkeit, erneut die Fläche zu wechseln und in den Grundzustand zu relaxieren oder auf dem Fragmentgrundzustandspotential die NH-Bindung zu brechen. Der Schnitt des $1^1\pi\sigma^*$ -Zustand mit dem Grundzustandspotential bei elektronischer Anregung wird dadurch ermöglicht, dass der Grundzustand diabatisch nicht mit den Fragmentgrundzuständen korreliert ist. Die erste konische Durchschneidung bildet also einen „photochemischen Trichter“, der eine ultraschnelle intermolekulare Relaxation vom $1^1\pi\pi^*$ über den $1^1\pi\sigma^*$ zurück zu diesem Schnittpunkt mit dem S_0 -Zustand ermöglicht. Durch die hohe Geschwindigkeit dieses Reaktionspfades aufgrund des starken Potentialgradienten ist der Prozess sehr effizient und verläuft selektiv

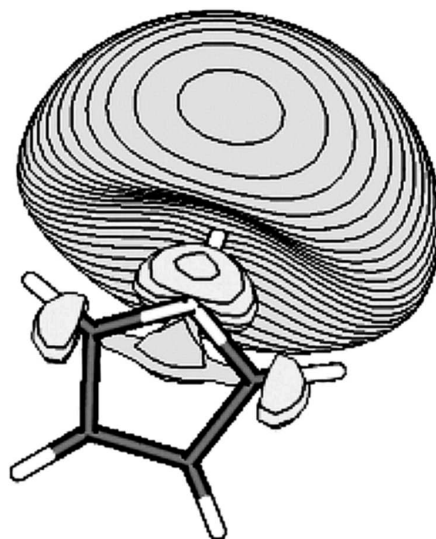


Abbildung 3.48: Räumliche Verteilung der Elektronendichte im $\pi\sigma^*$ -Orbital. Der diffuse Charakter der Verteilung sowie die hohe Intensität weit vom Kerngerüst des Moleküls entfernt verdeutlichen den Rydberg-Charakter dieses Orbitals. Abb. aus [54]

entlang einem definierten Pfad auf den Potentialflächen.

Dieser Mechanismus wird außer für die oben erwähnte Nukleobasenstabilität auch für die Photochemie aromatischer Aminosäuren [7–9, 12, 13], intramolekularen H-Atom Transfer in angeregten elektronischen Zuständen (ESIHT)[10] sowie für intermolekularen H-Atom Austausch in wasserstoffverbrückten Systemen [11, 13–15] postuliert.

3.5.2 Experimentelle Ausführung

Das Pyrrol (Aldrich, 98%) wurde mehrfach fraktioniert destilliert, bis die ursprüngliche Braunfärbung verschwunden war. Es wurde in einem bei 2 bar von Helium durchspültem Glasreservoir vorgelegt. Die bereits beschriebene Teflonkonstruktion mit stetigem Gasfluss wurde erneut eingesetzt, um katalytische Wandstoßreaktionen zu minimieren. Um einem Isotopenaustausch vorzubeugen, wurde vor den Messungen am deuterierten Pyrrol- d_1 die Gaszufuhr zuvor über Nacht mit deuteriertem Wasser gespült. Dazu wurde das Substanzreservoir durch ein vergleichbares Gefäß mit $D_2O_{(l)}$ ersetzt.

Bei den Einfarben-Experimenten wurde die Laserwellenlänge von $\lambda = 243$ nm sowohl zur

Photolyse als auch zur Ionisation der freigesetzten H-Atome eingesetzt. Das entsprechende Licht wurde hierbei wie in den bereits besprochenen Experimenten erzeugt und eingekoppelt.

Für die Zweifarbenmessungen wurde die Leistung des Farbstofflasers zur Erzeugung der 243 nm auf 0,3 mJ herabgesenkt. Diese Leistung wurde so gewählt, dass gerade kein Einfarbensignal mehr detektiert wurde. Anschliessend wurde ein weiterer, ebenfalls vertikal polarisierter Laserstrahl in das Detektionsvolumen fokussiert. Dieser Laserstrahl hatte eine Wellenlänge von $\lambda = 217$ nm und wurde durch die Frequenzverdopplung (BBO I) eines excimergepumpten (Lambda Physik EMG 201 MSC) Farbstofflasers (Lambda Physik FL-3002), der mit Coumarin 2 betrieben wurde, erzeugt.

3.5.3 Ergebnisse der Untersuchung des Photodissoziationsverhalten von Pyrrol bei $\lambda = 243$ nm

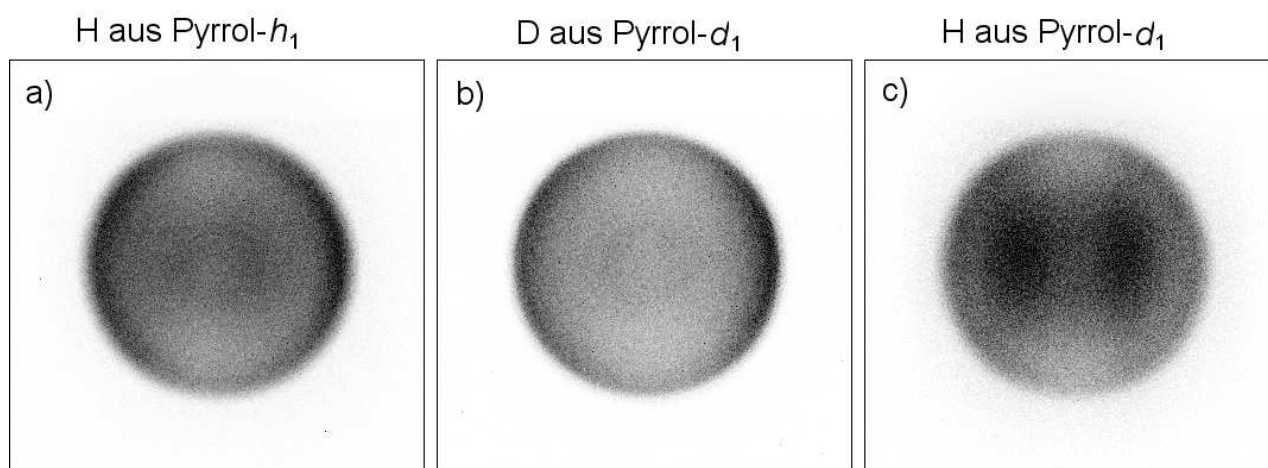
In dieser Arbeit wurden Pyrrol (Pyrrol- h_1) und N-selektiv deuteriertes Pyrrol (Pyrrol- d_1) mit zwei unterschiedlichen Wellenlängen entweder direkt in den $\pi\sigma^*$ ($\lambda = 243$ nm) oder in den prädissoziativen $\pi\pi^*$ ($\lambda = 217$ nm) angeregt. Im weiteren Verlauf werden die Ergebnisse getrennt von einander behandelt. In direkten Vergleichen werden die Ergebnisse durch die hochgestellte Markierung 3' für die Experimente bei $\lambda = 217$ nm unterschieden.

Zunächst werden die H/D-Atom-Verteilungen aus Pyrrol nach Anregung bei $\lambda = 243$ nm vorgestellt.

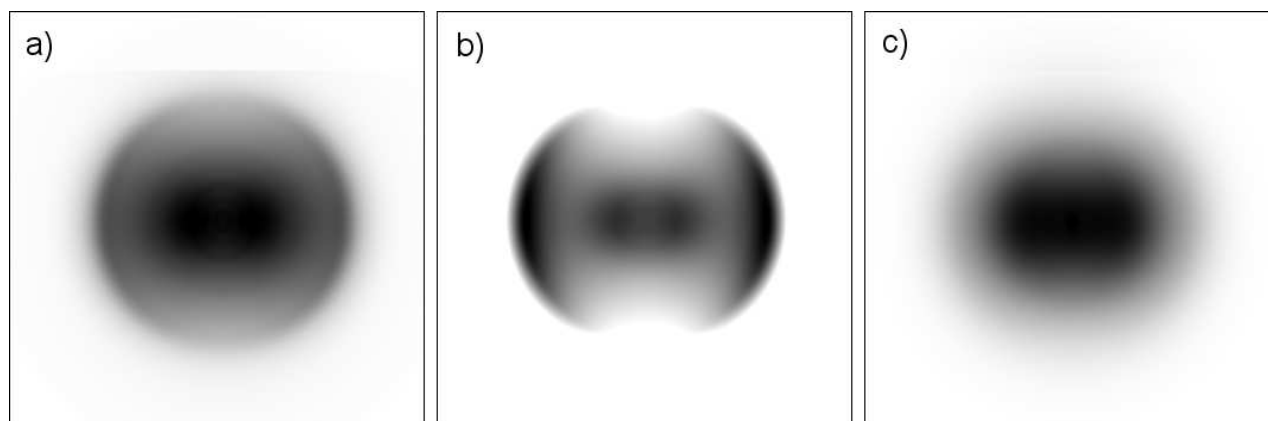
3.5.3.1 H/D Geschwindigkeitskarten

Die durch Messung von H Atomen aus Pyrrol- h_1 sowie D und H aus Pyrrol- d_1 erhaltenen Rohbilder aus Einfarbenexperimenten bei $\lambda = 243.1$ nm sind in Abb. 3.49.1 dargestellt. In allen Bildern lässt sich neben einem ausgeprägt anisotropen Ring eine diffuse, breite Verteilung von Photofragmenten bei kleineren Radien erkennen. Während der Ring aus einer strukturierten Verteilung schneller H/D Atome resultiert, stammt das diffuse Artefakt von langsamen Fragmenten mit einer breiten Geschwindigkeitsverteilung.

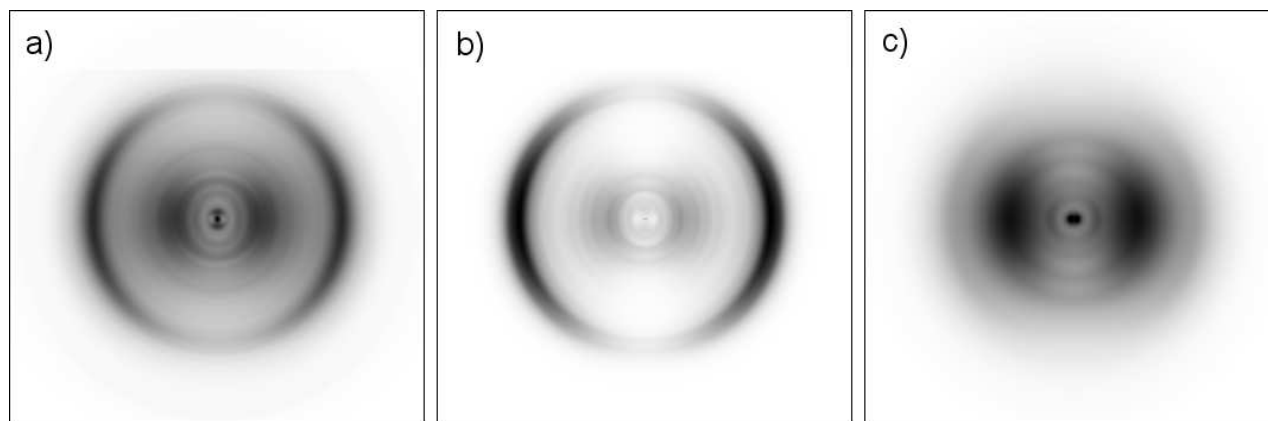
Die experimentell erhaltenen H/D-Atom-Geschwindigkeitskarten wurden mit der iterativ re-



3.49.1: Experimentell aufgenommene Geschwindigkeitskarten



3.49.2: Mit 2D-Basissatz entwickelte Geschwindigkeitskarten



3.49.3: Meridionale Schnitte durch die rekonstruierten 3D-Photofragmentverteilungen

Abbildung 3.49: Geschwindigkeitskarten und angepasste Verteilungen von (a) H aus Pyrrol- h_1 , (b) D aus Pyrrol- d_1 , (c) H aus Pyrrol- d_1 . bei $\lambda = 243$ nm.

gularisierten 2D-Basissatzentwicklung (s. Abschnitt 3.1) ausgewertet. Die gewählten Basisfunktionen haben eine Breite von 1,5 Pixeln und berücksichtigen den im Ionisationsschritt

auftretenden Photoelektronenrückstoß auf die H- bzw. D-Atome (s. Abschnitt 3.2). Als Regularisierungsalgorithmus wurde die Richardson-Lucy-Variante gewählt.

Die entwickelten Geschwindigkeitskarten sind in Abb. 3.49.2 gezeigt. Aus den Koeffizienten dieser Geschwindigkeitskarten wurden mit den Funktionen des entsprechenden 3D-Basissatzes die 3D-Originalverteilungen errechnet. Diese sind in Abb. 3.49.3 als meridionale Schnitte dargestellt. Auch in diesen Verteilungen sind deutlich die beiden oben erwähnten Regionen mit erhöhter Photofragmentdichte zu erkennen. Da die relative Intensität dieser Beiträge vom detektierten Isotop abhängt, stammen die schnellen und langsamen Fragmenten offensichtlich aus unterschiedlichen Reaktionskanälen. Während das Bild von H aus Pyrrol- h_1 (Abb. 3.49 (a)) beide Komponenten enthält, verschwinden die langsamen Fragmente in Rkt. 3d durch selektive N-ständige Deuterierung und Detektion von D-Fragmenten (Abb. 3.49 (b)). H-Atome aus Pyrrol- d_1 treten sowohl bei großen als bei kleinen Radien auf (Abb. 3.49 (c)). Die Tatsache, dass D aus Pyrrol- d_1 fast ausschließlich bei großen Radien auftritt, erlaubt zunächst eine eindeutige Zuordnung der schnellen Atome mit der N¹-Position.

Dieser Befund erlaubt eine Interpretation der beiden Reaktionspfade, die den von Sobolewski *et. al* vorgeschlagenen Mechanismus bekräftigt. Offensichtlich führt eine Anregung bei $\lambda = 243$ nm tatsächlich in einen Zustand, der repulsiv entlang der N-H Bindung ist und zur direkten Abspaltung von schnellen Wasserstoffatomen mit einer sehr schmalen Energieverteilung. Gerade auf Grund der hohen Zustandsdichte in Molekülen der Größe von Pyrrol, spricht dies für einen sehr effektiven und selektiven Zerfallskanal. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird dieser Beitrag zur Photodissiziation von Pyrrol als Kanal (A) bezeichnet.

Ein anderer Prozess, im Weiteren als Kanal (B) bezeichnet, führt zur Freisetzung von verhältnismäßig langsamen, räumlich weniger anisotropen H-Atomen mit einer breiten Verteilung. Letztere stammen aus C-H Positionen oder werden erst nach Umlagerungsreaktionen gebildet, die einen H/D-Austausch einschließen. Für diesen Prozess spricht das Auftreten von H-Atomen aus Kanal (A) in Abb. 3.49 (c). Diese schnellen H-Atome aus Rkt. (3h), die in Form eines scharfen Rings bei dem Radius auftreten, bei dem auch H/D aus Kanal (A) detektiert wird, werden einem weiteren Kanal, Kanal (C) zugeordnet. Auf welche Art ein eventueller H/D-Austausch stattfindet geht aus den Ergebnissen nicht eindeutig hervor, aufgrund der Molekularstrahlbedingungen kann jedoch ein intramolekularer Protonentransfer ausgeschlossen werden.

Es ist nicht bekannt, ob der $\pi\sigma^*$ -Zustand entlang anderer Freiheitsgrade Konkurrenzreaktionen

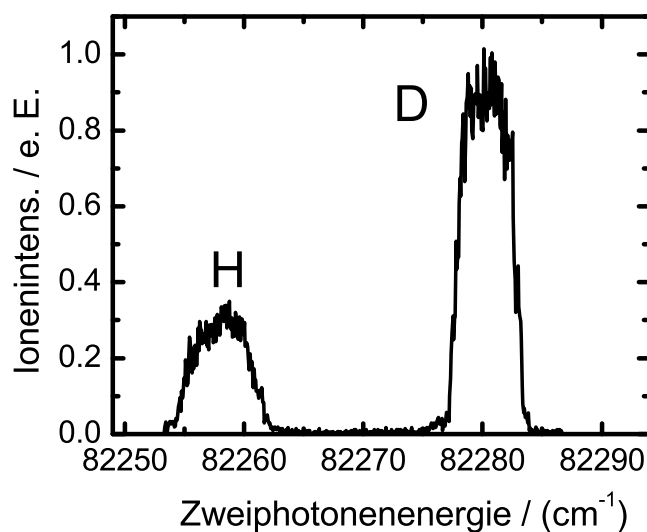


Abbildung 3.50: (2+1) REMPI-Spektrum zur Bestimmung des D/H Ausbeuteverhältnis. Das zeitliche Detektionsfenster wurde für die entsprechenden Flugzeiten von D und H geöffnet. Durch den Isotopeneffekt erster Ordnung liegt der resonante $2\ ^2S_{1/2} \leftarrow 1\ ^2S_{1/2}$ Übergang für D energetisch um $\approx 22\ \text{cm}^{-1}$ blauverschoben, so dass die relative Häufigkeit der Fragmente mittels Durchstimmen der Laserwellenlänge abgefragt werden kann.

zu Kanal (A) begünstigt, oder Kanal (B) nach Relaxationsprozessen aus angeregten Molekülen im elektronischen Grundzustand erfolgt.

Um die absolute Ausbeute an D bzw. H Atomen nach Anregung von Pyrrol- d_1 bei $\lambda = 243\ \text{nm}$ zu ermitteln, wurde ein REMPI-Spektrum aufgenommen. Durch den Isotopeneffekt erster Ordnung liegt der resonante $2\ ^2S_{1/2} \leftarrow 1\ ^2S_{1/2}$ Übergang für D energetisch um $\approx 22\ \text{cm}^{-1}$ blauverschoben, so dass die relative Häufigkeit der Fragmente mittels Durchstimmen der Laserwellenlänge abgefragt werden kann. Das zeitliche Detektionsfenster wurde dabei so aufgeweitet, dass es sowohl die Flugzeit von H- als auch von D-Atomen umfasste. Die übrigen experimentellen Bedingungen waren wie in Abschnitt 3.5.2 beschrieben. In Abb. 3.50 ist das Ergebnis dieses REMPI-Experiments gezeigt. Integration der Flächen ergibt ein Verhältnis von D $\approx (74 \pm 5)\%$ im Vergleich zu H $\approx (26 \pm 5)\%$. Insbesondere unter Berücksichtigung des Vorhandenseins von vier äquivalenten C-H Positionen im Gegensatz zu nur einer eindeutigen N-H Stellung wird daraus ersichtlich, dass Kanal (A) das Dissoziationsverhalten nach Anregung bei $\lambda = 243\ \text{nm}$ deutlich dominiert.

3.5.3.2 Verteilungen der Translationsenergie

Aus den Koeffizienten der entwickelten Geschwindigkeitskarten wurden zunächst die Geschwindigkeitsverteilungen und über die Massenverhältnisse die $P(E_T)$ -Verteilungen ermittelt. Die normierten Verteilungen sind in Abb. 3.51 gezeigt. Auch in diesen Verteilungen ist der bimodale Charakter der Geschwindigkeitskarten deutlich erkennbar. Während Kanal (A) zu einer scharf ausgeprägten schmalen Verteilung führt, sind die Fragmente aus Kanal (B) über einen sehr breiten Energiebereich verstreut.

Die Verteilungen wurden nun zur Analyse mit geeigneten Funktionen angepasst. Im Falle von Kanal (A) wurde hierfür eine Gauss-Verteilung gewählt, während die Verteilung aus Kanal (B) mit einem Polynom beschrieben wurde. Die angepassten Funktionen, sowie die Einhüllende beider Beiträge sind ebenfalls in Abb. 3.51 gezeigt.

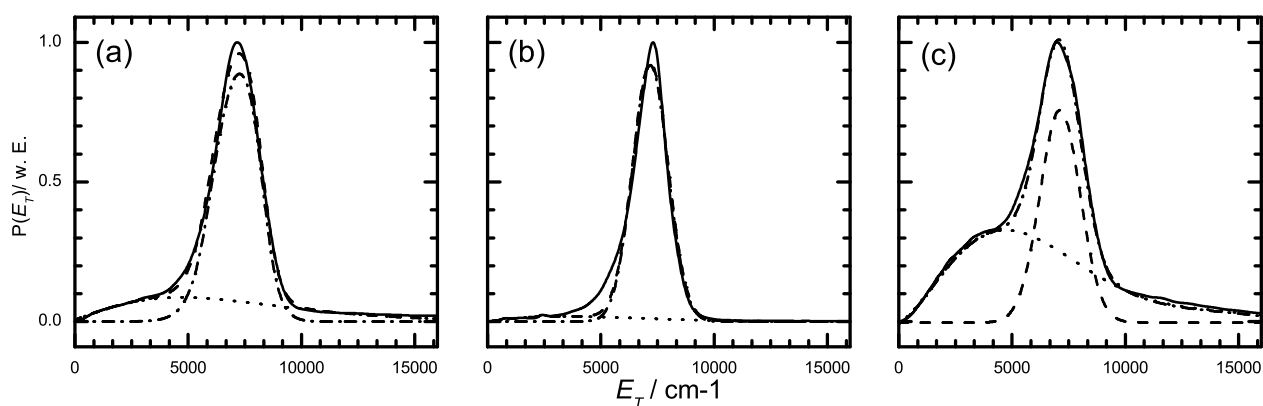


Abbildung 3.51: Verteilungen der kinetischen Gesamtenergien $P(E_T)$ nach Photolyse bei $\lambda = 243$ nm von (a) H aus Pyrrol- h_1 , (b) D aus Pyrrol- d_1 , (c) H aus Pyrrol- d_1 . Die Ionen bei hohen kinetischen Energien in (c) sind zum Teil anderen ebenso schwach beteiligten Zerfallskanälen wie Ringöffnungen und zum Teil Zerfallsprodukten nach Mehr-Photonen-Anregung zugeordnet. Beide Beiträge werden hier sichtbar, da eine hohe Laserleistung erforderlich war, um für dieses schwache Nebenprodukt ein ausreichendes Signal zu Rausch-Verhältnis zu erreichen.

Die charakteristischen Parameter der angepassten Funktionen, sowie das relative Kanalverzweigungsverhältnis, erhalten aus einem Vergleich der Flächen unter den betreffenden Kurven, sind in Tabelle 3.11 angegeben. Die Kanalverzweigungsverhältnisse sind dabei auf eine Summe von eins normiert. Zusätzlich sind zu Vergleichszwecken Literaturwerte angegeben. Diese liegen bislang nur zu Reaktion 3 vor [160].

Tabelle 3.11: Zur Anpassung an die Translationsenergieverteilung erforderliche Parameter und Verzweigungsverhältnisse der beobachteten Dissoziationskanäle bei $\lambda = 243$ nm. E_{avl} bezeichnet die verfügbare Überschussenergie. ^a Im Falle von Pyrrol- d_1 , zählen die y_i auch für das Verzweigungsverhältnis zwischen H und D Abspaltung, damit die Gesamtausbeute $\sum y_i = 1$. ergibt. ^b Schnelle H Atome (Kanal A) aus Blank *et al.* ($\lambda = 248$ nm) [160]. ^c Langsame H Atome (Kanal B) aus Blank *et al.* ($\lambda = 248$ nm) [160]. ^d Ergebnisse aus Pyrrol- h_1 und Pyrrol- d_1 (Kanal A).

Rkt.	Kanal	E_{avl} (cm^{-1})	E_T^{peak} (cm^{-1})	ΔE_T (cm^{-1})	$\frac{\langle E_T \rangle}{E_{avl}}$	y_i^a
(3)	A	10 100	7 470	1 940	0.68	0.78
	B	-	-	-	-	0.22
	A ^b	9 440	5 950	1 600	-	0.47 ^b
	B ^c	-	-	-	-	0.53 ^c
(3d)	A	9 650	7 230	1 470	0.72	0.67
	B	-	-	-	-	0.07
(3h)	B	-	-	-	-	0.16
	C	11 000	7 320	1 800	0.62	0.10
Durchschnitt		9 900 ^d	7 340	1 740	0.67	-
Fehler		± 400	± 120	± 200	± 0.05	-

3.5.4 Bestimmung der Bindungsdissoziationsenergie

D_0^0

Die Energiebilanz für Rkt. (3) gemäß Kanal (A) lautet

$$E_{h\nu} = D_0^0 + E_T + E_{VR}^{\text{Py}} - E_{VR}^{\text{P}}. \quad (3.48)$$

$E_{h\nu}$ ist hierbei erneut die Photonenenergie, D_0^0 die Bindungsdissoziationsenergie, E_T die kinetische Gesamtenergie, E_{VR}^{Py} die Rotations-Schwingungsenergie im gebildeten Pyrrolyl und E_{VR}^{P} die interne Anregung des Ausgangsmoleküls Pyrrol. Diese lässt sich aufgrund der effektiven Kühlung während der Molekularstrahlexpansion vernachlässigen. Daraus ergibt sich eine Verteilung der verfügbaren Überschussenergie auf Translation und Anregung interner Energie gemäß

$$E_{avl} = E_{h\nu} - D_0^0 = E_T + E_{VR}^{\text{Py}}. \quad (3.49)$$

Wie in Abschnitt 3.5 beschrieben worden ist, korreliert der postulierte $\pi\sigma^*$ -Zustand adia-

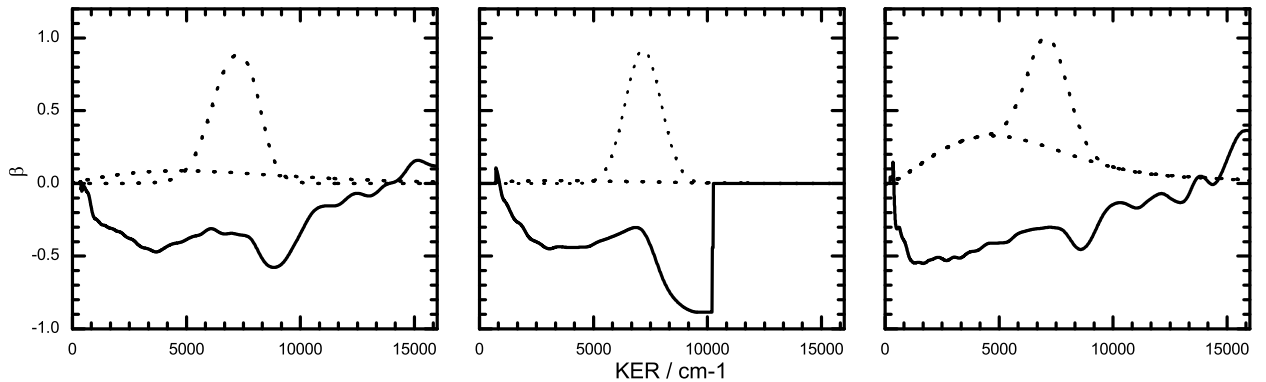


Abbildung 3.52: β $P(E_T)$ -Anisotropieverteilung der H/D-Fragmente aus dem Zerfall von Pyrrol nach Anregung bei $\lambda = 243$ nm. (a) H aus Pyrrol- h_1 , (b) D aus Pyrrol- d_1 , (c) H aus Pyrrol- d_1 . Die gestrichelte Linie gibt die in Abschnitt 3.5.3.2 erhaltenen Translationsenergieverteilungen der dort beschriebenen Zerfallskanäle wieder.

batisch mit den Fragmentgrundzuständen, so dass die schnellsten H/D-Atome nun solchen Zerfallsprozessen zugeschrieben werden können, in denen keine interne Energie im Pyrrolylfragment verbleibt ($E_{V,R}^{\text{Py}} \approx 0$). Daher lassen sich aus den maximalen kinetischen Energien aus Abb. 3.51 (E_T^{max}) die Bindungsenergien zu

$$\begin{aligned} D_0^0(\text{NH}) &= (31\,000 \pm 500) \text{ cm}^{-1} \text{ und} \\ D_0^0(\text{ND}) &= (31\,500 \pm 500) \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

bestimmen. Mit diesen Werten lässt sich die Energiebilanz vollständig lösen und anhand der Werte in Tabelle 3.11 zeigen, dass im Durchschnitt ca. 67% der verfügbaren Überschussenergie in Translationsenergie der Fragmente umgewandelt wird und nur die verbleibenden 33 % als interne Energie im Pyrrolyl verbleiben.

3.5.4.1 Anisotropie der Winkelverteilungen

Aus den Verhältnissen der Koeffizienten der $\sin^2\theta$ - und $\cos^2\theta$ Basisfunktionen $I_{ns}(R, \theta)$ und $I_{nc}(R, \theta)$ lassen sich die Anisotropieparameter aus allen drei Verteilungen als Funktion des Radius $\beta_2(R)$ bestimmen. Diese sind in Abb. 3.52 gegen die Translationsenergie aufgetragen. Zur Orientierung sind auch hier die $P(E_T)$ -Verteilungen als gestrichelte Linien mitangegeben.

In allen drei Fällen in Abb. 3.52 sind die Anisotropieparameter für den Zerfall über beide

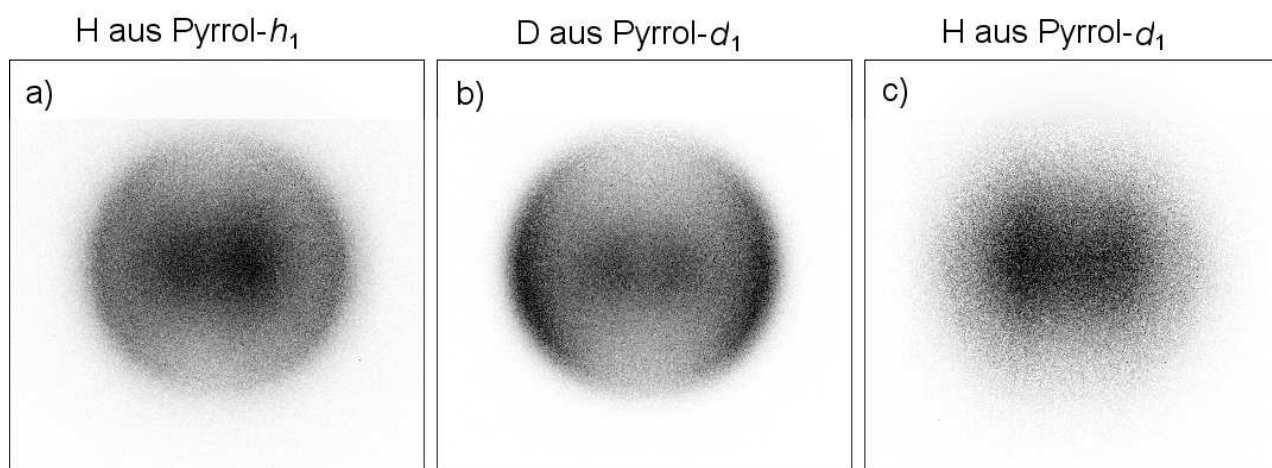
Kanäle ausgeprägt negativ. Dies entspricht einem Zerfall nach senkrechter Anregung. Der Maximalbetrag der Anisotropie wird jeweils bei den schnellsten H/D-Fragmenten aus Kanal (A) erreicht, während mit zunehmender interner Energie im Pyrrolyl-Fragment die Ausprägung der Anisotropie abnimmt. In (a) und (b) ist die Anisotropie für Kanal (B) schwächer akzentuiert als für Kanal (A). Die starken Schwankungen bei sehr hohen kinetischen Energien jenseits E_T^{max} resultieren aus der Schwierigkeit bei kleinen Absolutwerten der Koeffizienten einen Quotienten mit entsprechender Genauigkeit zu bilden. Da der Gesamtbeitrag zur Ionenverteilung in den Bildern sich aus dem Produkt der Radial- und der Winkelverteilung zusammensetzt, spielen diese Bereiche der Verteilungen aber eine untergeordnete Rolle. Die Verteilung in Abb. 3.52 (c) weicht von diesem Verhalten ab, hier ist die Anisotropie bei kleinen Radien stärker ausgeprägt. Dies kann auf den möglichen H/D-Austausch in Kanal (C) zurückzuführen sein, der die Vorzugsorientierung der herausgeschlagenen Fragmente beeinflusst. Die charakteristischen Kenngrößen der räumlichen Anisotropie für Rkt. (3) bzw. (3d/3h) bei $\lambda = 243$ nm sind in Tabelle 3.12 angegeben. Die dort angegebenen Anisotropieparameter sind effektive β -Werte, die dem Mittelwert von $\beta(E_T)$ über den E_T -Bereich des jeweiligen Kanals entsprechen.

Tabelle 3.12: Übersicht über die effektiven Anisotropieparameter von H/D aus Pyrrol- h_1 und Pyrrol- d_1 nach Anregung bei $\lambda = 243$ nm.

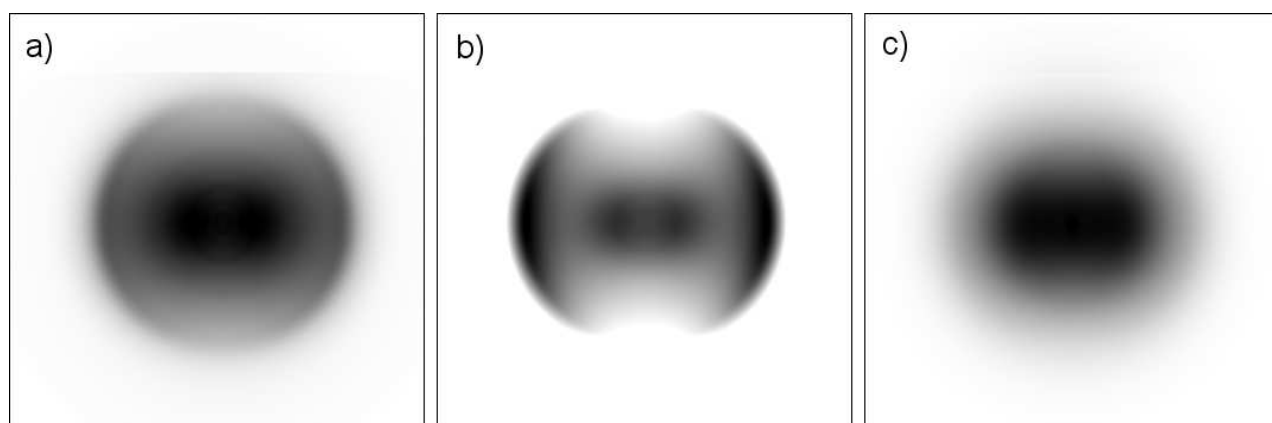
Wert	H aus Pyrrol- h_1		D aus Pyrrol- d_1		H aus Pyrrol- d_1	
	Kanal A	Kanal B	Kanal A	Kanal B	Kanal A	Kanal B
$\langle\beta\rangle$	-0,52	-0,33	-0,81	-0,35	-0,42	-0,42
$ \beta _{min}$	-0,58	-0,45	-0,89	-0,45	-0,45	-0,56

3.5.5 Untersuchung der Photodissoziation von Pyrrol bei $\lambda = 217$ nm

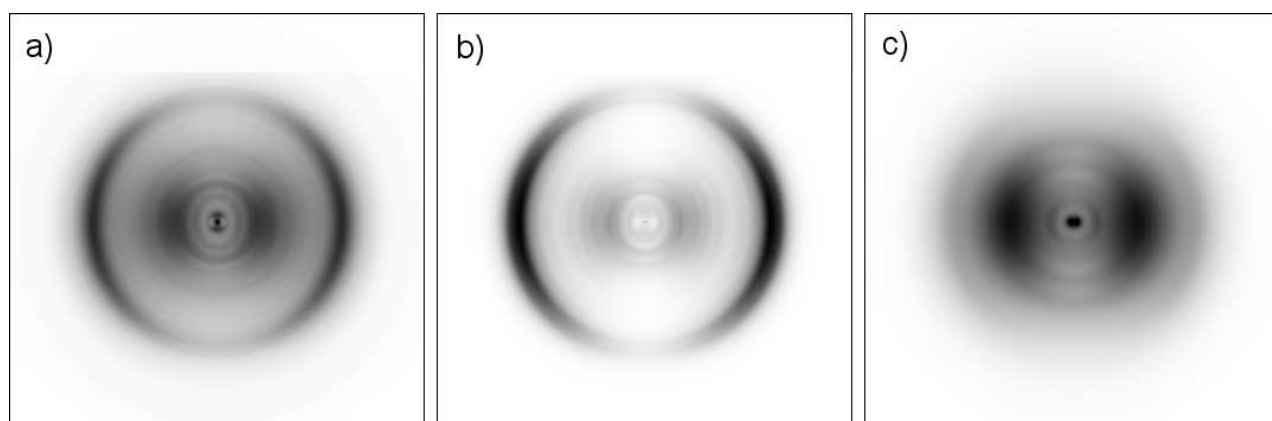
Im Folgenden werden die Geschwindigkeitskarten von H/D-Atomen aus dem Zerfall von Pyrrol nach Anregung in den (1^1B_2)-Zustand ausgewertet. Die experimentell erhaltenen Projektionen von H/D nach Anregung bei $\lambda = 217$ nm sind in Abb. 3.53.1 zu sehen. Ebenfalls gezeigt sind die aus ihnen entwickelten Bilder, sowie meridionale Schnitte durch die rekonstruierten 3D Ionenwolken.



3.53.1: Aufgenommene 2D-Rohdaten



3.53.2: Entwickelte Projektionen zum Anpassen der 2D Rohdaten



3.53.3: Meridionale Schnitte durch die rekonstruierten 3D-Photofragmentverteilungen

Abbildung 3.53: Geschwindigkeitskarten und angepasste Verteilungen von (a) H aus Pyrrol- h_1 , (b) D aus Pyrrol- d_1 , (c) H aus Pyrrol- d_1 . bei $\lambda = 217$ nm.

Die Bilder aus diesen Zweifarbenexperimenten zeigen alle ebenfalls die in Abschnitt 3.5.3 vorgestellten zwei Strukturen, die das Vorhandensein der Zerfallskanäle (A) und (B) auch bei

dieser Anregungswellenlänge nahe legen. Auch hier setzt Kanal (A) offensichtlich bevorzugt das N-ständige H-Atom frei, wie aus den relativen Verhältnissen zwischen der schmalen und der breiten Struktur in den Bildern ersichtlich ist. Der Anteil an H-Fragmenten gemäß Kanal (A) aus Pyrrol- d_1 ist wesentlich geringer als in Abschnitt 3.5.3.

Da die Moleküle bei $\lambda = 217$ nm über einen $\pi\pi^*$ Übergang in den 1^1B_2 -Zustand angeregt werden, der nicht mit H/D-Fragmenten korreliert, muss den in Abschnitt 3.5.3 beschriebenen Zerfallskanälen (A) und (B) jedoch ein weiterer Potentialflächenwechsel vorangegangen sein. Die allgemeine Ähnlichkeit der Bilder bei $\lambda = 243$ nm und $\lambda = 217$ nm legt die Vermutung nahe, dass dieser strahlungslose Übergang in den bei $\lambda = 243$ nm angeregten $\pi\sigma^*$ -Zustand erfolgt, so wie es theoretisch hervorgesagt wurde [54]. Im Weiteren verläuft die Dissoziation scheinbar analog zu dem bisher beschriebenen Pfad ab. Daher werden in Anlehnung an Abschnitt 3.5.3 die Prozesse im Folgenden als Kanal (A') und (B') bezeichnet.

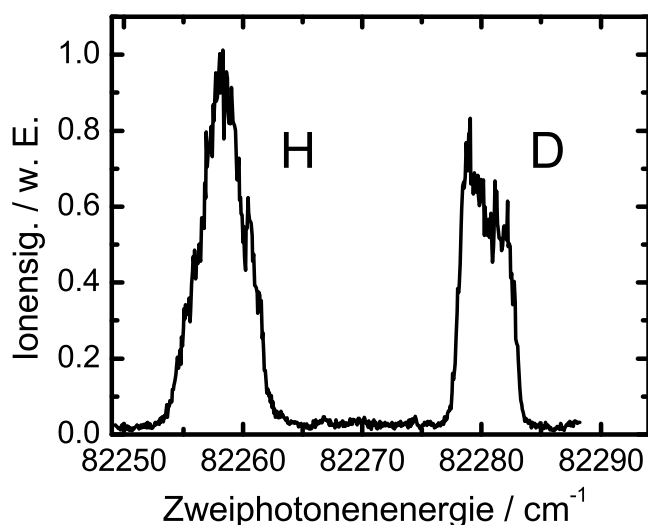


Abbildung 3.54: (2+1) REMPI-Spektrum zur Bestimmung des D/H Ausbeuteverhältnis. Das zeitliche Detektionsfenster wurde dafür für beide Flugzeiten geöffnet. Durch den Isotopeneffekt erster Ordnung liegt der resonante $2^2S_{1/2} \leftarrow 1^2S_{1/2}$ Übergang für D energetisch um ≈ 22 cm^{-1} blauverschoben, so dass die relative Häufigkeit der Fragmente mittels Durchstimmen der Laserwellenlänge abgefragt werden kann.

Erneut wurde die relative D/H-Ausbeute aus Pyrrol- d_1 durch Aufnahme eines REMPI-Spektrums ermittelt. Das resultierende Spektrum ist in Abb. 3.54 zu sehen und ergab ein

Verzweungsverhältnis von $\approx (40 \pm 5) \%$ D im Vergleich zu $\approx (60 \pm 5) \%$ H. Betrachtet man diese Resultate wiederum vor dem Hintergrund, dass vier äquivalente C-H Bindungen im Vergleich zu lediglich einer N-H Bindung vorliegen dominiert auch hier die selektive Dissoziation an der N_1 Position gemäß Kanal (A').

3.5.5.1 Verteilungen der Translationsenergie

Die zu den Bildern gehörenden Geschwindigkeitsverteilungen wurden über die Massenverhältnisse in $P(E_T)$ -Verteilungen umgerechnet. Die normierten Ergebnisse sind in Abb. 3.55 gezeigt. Die Auswertung und Analyse wurde analog zu der oben beschriebenen Routine vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.13 aufgeführt.

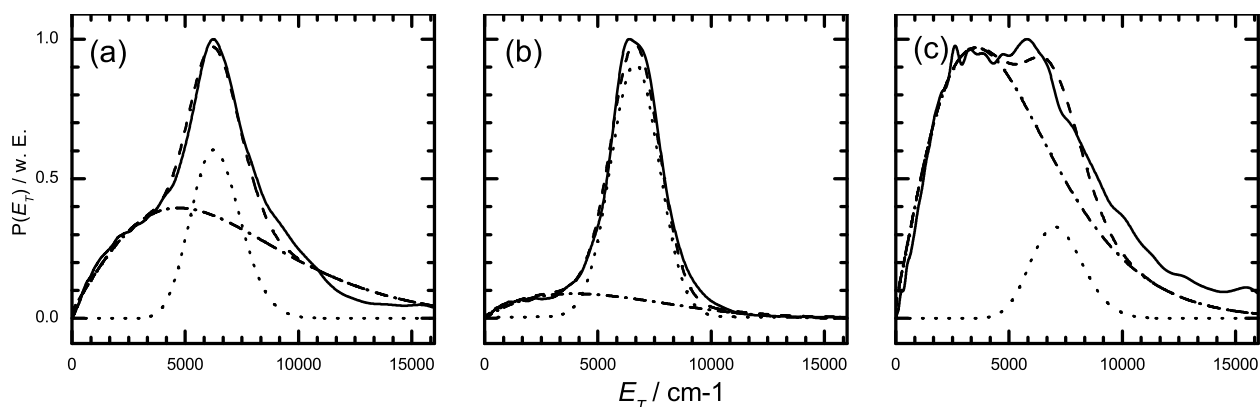


Abbildung 3.55: Verteilungen der kinetischen Gesamtenergien $P(E_T)$ nach Photolyse bei $\lambda = 217$ nm von (a) H aus Pyrrol- h_1 , (b) D aus Pyrrol- d_1 , (c) H aus Pyrrol- d_1 .

Auffällig ist in allen Verteilungen, verglichen mit den Resultaten bei $\lambda = 243$ nm, eine höhere Beteiligung von Kanal (B') am Zerfallsprozess. Die maximale kinetische Energie (E_T^{max}) ist in allen Verteilungen höher, da aufgrund der hochfrequenten Anregung während der Dissoziation eine größere Potentialdifferenz durchlaufen wird. Auch sind die Verteilungen energetisch breiter, was qualitativ ebenso über die größere verfügbare Energie (E_{avl}) erklärt werden kann. Eine quantitative Auswertung ergibt jedoch, dass der Anstieg von E_T^{max} nicht der wellenlängenbedingten Energiedifferenz entspricht und für die einzelnen Messungen (H aus Pyrrol- h_1 , D aus Pyrrol- d_1 und H aus Pyrrol- d_1) unterschiedliche Werte annimmt. Die kinetischen Energien, mit denen die meisten H/D-Fragmente gebildet werden (die zentrale Position der Gauss-Funktion zur Beschreibung von Kanal (A')), sind identisch mit denen aus den Untersuchungen bei $\lambda = 243$ nm. Insgesamt wird also während des Zerfalls weniger Energie in Transla-

Tabelle 3.13: Angepasste Parameter zur Beschreibung der kinetischen Photofragment-Geschwindigkeiten und Verzweigungsverhältnisse der beobachteten Zerfallskanäle von Pyrrol nach Anregung bei $\lambda = 217$ nm. ^a Im Falle von Pyrrol- d_1 , zählen die y_i auch für das Verzweigungsverhältnis zwischen H und D Abspaltung, damit die Gesamtausbeute $\sum y_i = 1$ ergibt. ^b Schnelle H-Atome (Kanal A') aus Blank *et al.* ($\lambda = 193$ nm).[160]. ^c Langsame H-Atome (Kanal B') aus Blank *et al.* ($\lambda = 193$ nm).[160]. ^d Summe der Ringöffnungsprodukte (Kanal D') aus Blank *et al.* ($\lambda = 193$ nm).[160]. ^e Ergebnisse für Pyrrol- h_1 und Pyrrol- d_1 (Kanal A).

Reaktion	Kanal	E_{avl} (cm^{-1})	E_T^{peak} (cm^{-1})	ΔE_T (cm^{-1})	$\frac{\langle E_T \rangle}{E_{avl}}$	y_i^a	β^{eff}	$\beta_{A'}$
(1')	A'	13 350	7 490	2 450	0.43	0.40	-0.58	-0.94
	B'	-	-	-	-	0.60	-	
	A' ^b	21 000	7 700	4 200	-	0.30 ^b	-	
	B' ^c	-	-	-	-	0.21 ^c	-	
	D' ^d	-	-	-	-	0.49 ^d	-	
(2d')	A'	13 200	7 310	2 320	0.46	0.29	-0.88	-0.98
	B'	-	-	-	-	0.11	-	
(2h')	B'	-	-	-	-	0.47	-	
	C'	13 100	7 470	2 180	0.39	0.13	-0.44	-0.94
Durchschnitt		13 300 ^e	7 420	2 320	0.43	-	-	-0.95
Fehler		± 600	± 120	± 200	± 0.05	-	-	± 0.05

tion umgeformt (43 % bei $\lambda = 217$ nm im Vergleich zu 67 % bei $\lambda = 243$ nm) und ein größerer Anteil von E_{avl} verbleibt als interne Energie im Pyrrolyl-Radikal.

3.5.5.2 Anisotropie der Winkelverteilungen

Die $\beta(E_T)$ -Verteilungen wurden wieder direkt aus den 2D-Basissatzkoeffizienten zur Entwicklung der Geschwindigkeitskarten ermittelt und sind in Abb. 3.56 dargestellt.

Alle Verteilungen in Abb. 3.56 zeigen einen deutlich negativen Anisotropieparameter β . Die charakteristischen Werte der Verteilungen sind in Tabelle 3.14 angegeben. Bei $\lambda = 217$ nm ist die Anisotropie in alle drei Fällen in beiden Kanälen ausgeprägter als bei $\lambda = 243$ nm. Besonders die Winkelverteilungen von H/D-Fragmenten aus Kanal (B') sind stärker anisotrop und unterscheiden sich nur noch unwesentlich von denen aus Kanal (A').

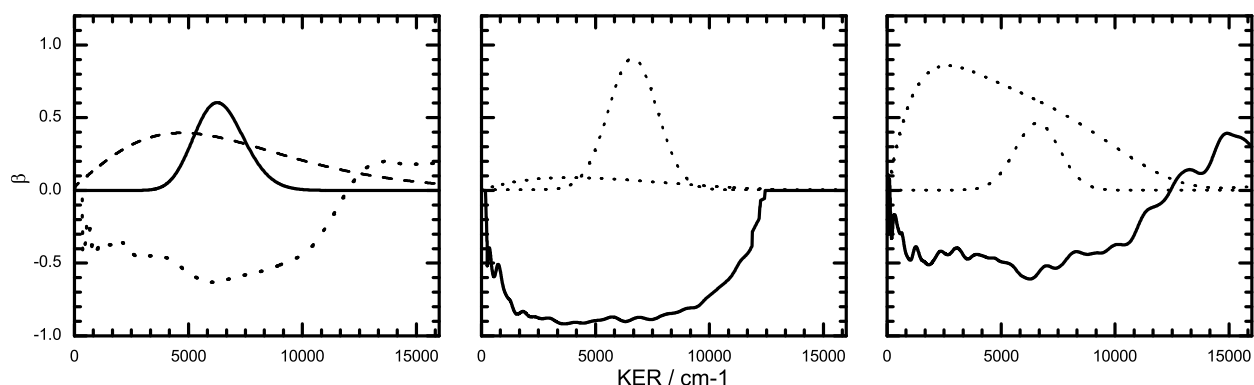


Abbildung 3.56: β $P(E_T)$ -Anisotropieverteilung der H/D-Fragmente aus dem Zerfall von Pyrrol nach Anregung bei $\lambda = 217$ nm. (a) H aus Pyrrole- h_1 , (a) D aus Pyrrole- d_1 , (c) H aus (a) H aus Pyrrole- d_1 . Die gestrichelte Linie gibt die in Abschnitt 3.5.5.1 erhaltenen Translationsenergieverteilungen der dort beschriebenen Zerfallskanäle wieder.

Tabelle 3.14: Übersicht über die effektiven Anisotropieparameter von H/D aus Pyrrol- h_1 und Pyrrol- d_1 nach Anregung bei $\lambda = 217$ nm.

Wert	H aus Pyrrol- h_1		D aus Pyrrol- d_1		H aus Pyrrol- d_1	
	Kanal A'	Kanal B'	Kanal A'	Kanal B'	Kanal A'	Kanal B'
$\langle\beta\rangle$	-0,60	-0,36	-0,87	-0,82	-0,55	-0,45
$ \beta _{max}$	-0,63	-0,46	-0,90	-0,89	-0,61	-0,5

3.5.6 Diskussion

Es wurde der erste experimentell bestimmte Wert für die N-H-Bindungsdissoziationsenergie D_0^0 von Pyrrol ermittelt. Weiter konnte gezeigt werden, dass die Dissoziationsdynamik von Pyrrol nach UV-Anregung über drei Kanäle beschrieben werden kann. Die Anregung in unterschiedliche Zustände 1^1A_2 sowie 1^1B_2 führt zu einer unterschiedliche starken Beteiligung dieser konkurrierenden Reaktionsverläufe. In der folgenden Diskussion wird der erhaltene Wert für D_0^0 mit anderen Ergebnissen verglichen. Anschließend werden zusammenfassend die einzelnen Zerfallskanäle beschrieben und anschliessend ihre Relevanz für die Zerfalldynamik der beiden elektronisch angeregten Zustände erörtert. Somit erhält man einen detaillierten Einblick in die generelle Natur der Zerfalls.

Für die N-ständige H/D-Abspaltung wurden experimentell Bindungs-Dissoziationsenergien von $D_0^0(\text{NH}) = (31\,000 \pm 500) \text{ cm}^{-1}$ und $D_0^0(\text{ND}) = (31\,500 \pm 500) \text{ cm}^{-1}$ ermittelt. Diese Größe ist von fundamentaler Bedeutung, um die Stabilität des Moleküls in Verbrennungsprozessen abzuschätzen. Zum Zeitpunkt der Messungen war dies der einzige Wert aus direkten experimentellen Messungen. Der ermittelte Wert ist etwas niedriger als theoretische Vorhersagen von Bacskay *et al.* [161] ($33\,180 \text{ cm}^{-1}$ aber in hervorragender Übereinstimmung mit einem aus experimentellen Werten abgeschätzten Wert von Blank [160] ($30\,800 \text{ cm}^{-1}$). Mittlerweile existiert ein weiterer experimenteller Wert von $32\,850 \text{ cm}^{-1}$, der aus mehreren Translationsenergiespektren ermittelt wurde [162]. Die einzelnen Geschwindigkeitsverteilungen in dieser Arbeit haben eine deutlich bessere Auflösung, als die Verteilungen, die aus unseren Geschwindigkeitskarten ermittelt wurden. Dennoch wurde die Rotationsanregung in diesen Arbeiten vernachlässigt und es gibt ein Ionensignal, welches in den Spektren bei weit höherer Energie, als der als Maximalenergie zugeordneten auftritt. Der tatsächliche Wert liegt daher vermutlich zwischen den beiden Ergebnissen. Eine Übersicht über die besprochenen Werte von D_0^0 ist in Tabelle 3.15 gegeben.

Tabelle 3.15: Vergleich der Bindungsdissoziationsenergie D_0^0 aus unterschiedlichen Arbeiten

D_0^0 (N-H) / cm^{-1}	Methode	Jahr
31 000	diese Arbeit	2002/2004 [163, 164]
30 800	Abschätzung aus UV-Spektrum	1994 [160]
32 850	Rydberg-Tagging	2004 [162]
33 180	CASSCF, CASPT2, G2	1998 [161]

3.5.6.1 Zerfallskanäle von Pyrrol

Die aufgenommenen Geschwindigkeitskarten zeigen deutlich, dass die Anregungen in die ersten elektronisch angeregten Zustände zu einer schnellen, selektiven H-Abspaltung führen. Es wurden nur in einer zu vernachlässigenden Ausbeute Fragmente anderer Massen gefunden. Dadurch kann ein Ringöffnungsmechanismus, der unweigerlich zu C_nH_m Kohlenwasserstofffragmenten führen würde, ausgeschlossen werden. Dieser Befund geht mit früheren Arbeiten von Blank *et al.* konform, in der bei $\lambda = 248 \text{ nm}$ ebenfalls nur H und Pyrrolyl als Photofragmente nachgewiesen werden konnten, während eine Photolyse bei $\lambda = 193 \text{ nm}$ zu einem erheblichen Anteil ($\approx 50 \%$) zu Ringöffnungsprodukten führte [160].

Kanal A

Die meisten H-Atome wiesen eine schmale Translationsenergieverteilung und eine ausgeprägte Anisotropie auf. Dies spricht für eine schnelle Dissoziation, während der nur wenig interne Energie umverteilt wird. Darüberhinaus konnte durch selektiven Isotopenaustausch nachgewiesen werden, dass während dieses effizienten Relaxationskanals vorzugsweise das N-ständige H abgespalten wird. Alle diese Punkte sprechen eindeutig für das Vorhandensein des von Domcke [54] vorgeschlagenen Rydberg-Zustands ($1\ ^1A_2$), der entlang der N-H Bindungskordinate antibindenden Valenzcharakter ($\pi\sigma^*$) erhält und bei langem N-H- Abstand die S_0 -Fläche schneidet. Die in allen Fällen beobachteten, ausgeprägt negativen Anisotropieparameter legen weiterhin nahe, dass dieser optisch dunkle Zustand seine Absorptionsintensität durch Kopplung an einen Zustand erhält, der ein Dipolübergangsmoment zum S_0 -Grundzustand besitzt, welches senkrecht zur gebrochenen N-H Bindung orientiert ist. Energetisch kommen für diesen Zustand nur der $1\ ^1B_2$ - sowie der $1\ ^2A_2$ -Zustand in Frage, die einen Teil ihrer Oszillatorstärken ($f = 0,209$ bzw. $0,036$) [159] mit dem optisch „dunklen“ $1\ ^1A_2$ -Zustand „teilen“. Diese Ergebnisse wurden veröffentlicht [163] und stellen den ersten experimentellen Beweis für den postulierten $\pi\sigma^*$ -Zustand und seine Rolle in der strahlungslosen Deaktivierung UV-angeregter Heteroaromaten dar.

Kanal B

Es konnte ein weiterer Kanal beobachtet werden, der ebenfalls zu einer H-Atom Abspaltung führt. Die daraus gebildeten Fragmente verfügen über eine wesentlich schwächer ausgeprägte Anisotropie sowie eine breite Translationsenergieverteilung. Beide Befunde lassen sich durch eine längere Verweildauer der Moleküle im angeregten Zustand, d. h. einem weniger effektiven Zerfallsprozess erklären. Es konnte über Isotopenmarkierung gezeigt werden, dass diese Photoprodukte im Gegensatz zu Kanal (A) nicht aus einer Vorzugsposition stammen. Das wird deutlich, wenn man betrachtet, dass eine N-H selektive Deuterierung und folgende D-Detektion das Verzweigungsverhältnis $y(B/A)$ um $\approx 20\%$ herabsenkt. Andererseits steigt bei einer H-Detektion aus der selektiv isomerisierten Verbindung dieser Wert drastisch an. Dieser Zerfallskanal (B) besitzt also nicht die Effizienz und Selektivität von Kanal (A) und ist einem Zerfall nach Relaxation in hochangeregte Niveaus des elektronischen Grundzustands S_0 zugeschrieben worden.

Kanal C

Das Auftreten eines scharfen Ringes bei H-Detektion aus N-deutერიertem Pyrrol legt letztlich einen H/D-Austausch, möglicherweise im angeregten Zustand, nahe. Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass ein vergleichbarer Ring (in einem hier nicht vorgestellten Experiment) bei der Detektion aus N-Methylpyrrol nicht beobachtet werden konnte. Der Anisotropieparameter ist bei diesem Zerfall weniger deutlich ausgeprägt. Der genaue Mechanismus konnte aus den Ergebnissen nicht näher spezifiziert werden.

3.5.6.2 Dynamik nach Anregung in den 1^1A_2 -Zustand

Es konnte gezeigt werden, dass einer Anregung von h_1 -Pyrrol bei $\lambda = 243$ nm in den 1^1A_2 -Zustand ein sofortiger Zerfall zu H und Pyrrolyl folgt. Dadurch konnte der repulsive Charakter des 1^1A_2 -Zustands entlang der N-H Bindung belegt werden, der theoretisch über einen Übergang in einen antibindenden Valenzzustand erklärt wurde. Der bevorzugte Reaktionspfad ist hierbei Kanal (A), bei dem selektiv das N-ständige H-Atom mit einer hohen, definierten kinetischen Energie mit einer schmalen Verteilung abgespalten wird. Dieser Befund wurde durch die Abwesenheit von H-Atomen aus Kanal (A) nach Anregung von N-ständig methyliertem Pyrrol, sowie durch den Anstieg des relativen Kanalverzweigungsverhältnis y zu Gunsten von Kanal (A) nach selektiver Deuterierung der N-Position bestätigt. y zeigt, dass Kanal (A) in diesem Experiment 90 % der detektierten D-Atome, bzw. über eine Wichtung der 4 C-ständigen H-Atome im Gegensatz zu einem N-ständigen, 67 % der drei Kanäle ausmachte. Dieser Wert ist deutlich höher als die 1994 von Blank *et al.* für Dissoziation bei $\lambda = 248$ nm gefundenen 47 % [160]. Diese Abweichung lässt sich jedoch damit erklären, dass die 248 nm gerade ausreichen, um den 1^1A_2 -Zustand in seinem elektronischen Ursprung, das heisst gerade auf dessen Potential in der Franck-Condon Region anzuregen. Da der Zustand in diesem Bereich jedoch noch Rydberg-Charakter besitzt und zunächst einen sehr schwach ausgeprägten Potentialgradienten entlang der N-H Bindung hat, kann es bei dieser Wellenlänge zu mehr interner Energieumverteilung vor dem Bindungsbruch kommen. Ein Wert für $\lambda = 243$ nm war in der Literatur nicht zu finden und wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals veröffentlicht [164]. Eine neuere Arbeit, in der unter anderem Ergebnisse bei $\lambda = 244$ und $\lambda = 240$ nm veröffentlicht wurden, konnte die in dieser Arbeit gefundene Verteilung nachträglich bestätigen [162], eine Aktuelle zieht ihn als Referenz heran [72].

Ein Vergleich der Ergebnisse aus den unterschiedlich deutერიerten Ausgangsmolekülen ergibt,

dass 33% der gebildeten H/D-Atome aus Kanal (B) stammen. Im Gegensatz zu Kanal (A) ist der Reaktionsverlauf in diesem Kanal nicht eindeutig. Ein wahrscheinlicher Reaktionspfad wäre eine interne Konversion in den hochangeregten elektronischen Grundzustand, der dann weiter zu den beobachteten Produkten zerfällt. Ein naheliegender Ort für diese Konversion wäre die konische Durchschneidung bei $r_{N-H} = 1,85 \text{ \AA}$, nach deren Durchlaufen die Wellenpakete auch entlang des attraktiven S_0 -Potentials zu einem kürzeren N-H-Abstand relaxieren können. Dies hätte die Bildung von hochschwingungsangeregtem Pyrrol mit ausreichender Energie für einen Zerfall zur Folge. Dieser unimolekulare Zerfall von heißem Pyrrol wurde in Stoßrohrexperimenten [165, 166] sowie in quantenchemischen Arbeiten und kinetischen Modellierungen [161, 165, 167, 168] studiert. Als vorherrschende Produkte wurden neben vielen weiteren Produkten, die nur in sehr geringen Mengen gebildet werden, HCN, Methylyacetylen und Acetylen gefunden. Der derzeitige kinetische Reaktionsmechanismus umfasst ≈ 200 Elementarreaktionen. Als Kanal mit der geringsten Energiebarriere wurde ein intermolekularer H-Austausch, der zu Pyrrolenin (2H-Pyrrol) und Pyrrolyl führt, gefunden. Das Pyrrolenin zerfällt danach unter Ringöffnung zu HCN und CH_3CCH . Eine weitere Möglichkeit besteht in der Isomerisierung zu *cis*-Crotonitril und Vinylacetonitril. In dieser Arbeit konnten, wie auch schon in vorangegangenen Arbeiten zur Photolyse von Pyrrol [160], jedoch keine Ringöffnungsprodukte identifiziert werden, womit diese Mechanismen ausgeschlossen werden können. Für die H-Abspaltung wurde im Gegensatz zu Kanal (A) für den unimolekularen Zerfall ein zweistufiger Mechanismus vorgeschlagen, in dem zunächst das Pyrrolenin gebildet wird, welches dann ein H aus der CH_2 Gruppe abspaltet [168]. Der erste, intramolekulare Schritt führt dazu, dass die abgespaltenen H-Atome in einem Verhältnis von 1:3 bis 1:2 aus einer C-H Position stammen, was in guter Übereinstimmung mit den Befunden dieser Arbeit ist. Der genaue Mechanismus ist allerdings zu komplex, um ihn an dieser Stelle zu erörtern. Die signifikanten Abweichungen der Produktverteilung wie die Abwesenheit von kleineren Zersetzungsfragmenten lassen sich jedoch durch eine nichtstatistische Schwingungsenergieverteilung nach Durchlaufen der konischen Durchschneidung erklären, die zur Begünstigung eines weiteren, noch nicht bekannten Zerfallskanals führt. Auch sind zusätzliche nichtadiabatische Kopplungen an das Grundzustandspotential bei anderen Geometrien denkbar, die somit unweigerlich zu einer anderen Produktzustandsverteilung führen würden.

Erstaunlich ist das Auftreten von H-Atomen aus N-ständig deuteriertem Pyrrol, die eine kinetische Energieverteilung aufweisen, wie sie aus Kanal (A) zu erwarten wäre (Kanal (C)). Die ausgeprägte, scharfe Ringstruktur dieser Fragmente legt einen schnellen und effektiven Zerfallskanal nahe, so dass ein Zerfall nach interner Konversion in S_0 , wie es bei Kanal (B) erfolgte, auszuschließen ist. Die H-Atome können daher entweder aus C-H Koordinaten ent-

stehen, entlang derer die Potentialhyperfläche des 1^1A_2 -Zustands einen ähnlich repulsiven Verlauf aufweist, oder nach einem H/D Austausch aus der N-ständigen Position stammen. Dieser Austausch könnte durch Wandstoßreaktionen während der Probenzufuhr zur Düse erfolgt sein oder während der Propagation auf der 1^1A_2 -Fläche geschehen. Eine weitere Möglichkeit ist der H/D Austausch während des Durchlaufens der konischen Durchschneidung mit dem S_0 -Potential. Der Raum der konischen Durchschneidung wird hier zusätzlich zur N-H-Streckschwingung von einer weiteren Schwingungsmode mit a_2 -Symmetrie aufgespannt. Eine Auslenkung dieses Freiheitsgrades im steilen Potentialgradienten des optischen Trichters führt zu einer Verdrehung des aromatischen Ringes, bei der sich die C- und N-ständigen H/D Atome annähern. Als Anhaltspunkt könnte ein Referenzexperiment dienen, in dem H-Atome aus N-Methylpyrrol detektiert wurden. Hier verschwand der Beitrag aus Kanal (C). Dieser Umstand kann jedoch sowohl auf einen durch die sterische Ausdehnung sowie die größere Masse der Methylgruppe erschwerten Austauschprozess als auch auf eine veränderte Topologie der 1^1A_2 -Fläche zurückzuführen sein. Eine eindeutige Interpretation der Dynamik, die zu Kanal (C) führt ist daher nicht möglich.

Der räumliche Anisotropieparameter von $\beta = -0,52$ legt, genau wie die schmale Energieverteilung, einen schnellen, effizienten Zerfallskanal nahe, bei dem die Verweildauer im elektronisch angeregten Zustand, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit, im zeitlichen Rahmen einer Molekülrotation liegt. Dem Übergang in den 1^1A_2 -Zustand kann aus diesem Wert ein senkrechter Charakter zugeschrieben werden. Dies könnte darauf zurückzuführen, dass der Übergang seine Oszillatorstärke über Kopplung an den senkrecht zum S_0 stehenden 1^1B_2 -Zustand erhält. Kopplung an den, energetisch ebenfalls denkbaren, 2^1A_2 -Zustand würde hingegen zu einem senkrechten Übergangsdipolmoment und somit einem positiven β -Parameter führen. Von den Grenzwerten von $\beta(1^1B_2) = -1$ und $2\beta(1^1A_2) = +2$ ausgehend würde der beobachtete Anisotropieparameter im Falle eines instantanen Zerfalls ohne rotatorische Umorientierung eine Beteiligung von 85:15 % der beiden Zustände an der Absorption in den 1^1A_2 -Zustand ergeben. Dass dieser Wert nahe am Verhältnis der Oszillatorstärken der beiden Zustände liegt, kann jedoch auch lediglich ein Zufall sein. Eine weitere Erklärung für die parallelen Anteile der Winkelverteilung ist die räumliche Überlagerung mit Fragmenten aus dem weniger anisotropen Zerfallsskanal (B). Dies sieht man deutlich am ausgeprägteren Anisotropieparameter im deuterierten Pyrrol. Da hier Kanal (B) gegenüber Kanal (A) diskriminiert werden konnte, spielen Fragmente aus diesem Zerfall hier eine untergeordnete Rolle. Dies führt zu einer sichtbaren Erniedrigung von β auf bis zu 0,89. Dieser Wert ist daher für den reinen Kanal (A) aussagekräftiger. Bemerkenswert ist an diesem Wert, dass die Kopplung an den (parallelen) S_0 -Zustand in der konischen Durchschneidung bei $r_{N-H} = 1,85 \text{ \AA}$ offensichtlich nicht

zu einer ausgeprägten Reduktion des senkrechten Charakters führt. Dieser Befund ist damit zu erklären, dass der Ausgangskanal des S_0 -Potentials nicht zu den beobachteten Produkten führt (s. o.) und somit eine Beteiligung des Grundzustandes nur über den nichtadiabatischen Kopplungsterm stattfindet.

3.5.6.3 Dynamik nach Anregung in den 1^1B_2 -Zustand

Die H/D-Fragmentverteilung nach Anregung in den 1^1B_2 -Zustand zeigt ebenfalls einen direkten Bruch der N-H Bindung obwohl das Potential dieses Zustandes entlang der N-H-Koordinate einen bindenden Charakter hat (s. Abb. 3.47). Die resultierenden Verteilungen erinnern stark an die Ergebnisse aus dem Zerfall des 1^1A_2 -Zustand. Dies kann durch die Tatsache erklärt werden, dass der 1^1B_2 -Zustand in der Franck-Condon-Region nur unwesentlich über dem 1^1A_2 -Potential liegt. Darüber hinaus zeigt Abb. 3.47 nur einen zweidimensionalen Schnitt durch die entlang der anderen Koordinaten geometrieoptimierten Hyperfläche. Im multidimensionalen Bild existiert eine energetische Entartung der beiden Zustände, entlang einer Schwingung mit b_1 -Symmetrie. Über die resultierende konische Durchschneidung existiert ein effektiver strahlungsloser Übergang zwischen den beiden Zuständen. Der postulierte Reaktionspfad verläuft zunächst aus dem ursprünglich bevölkerten 1^1B_2 -Zustand durch diesen „Tunnel“ auf die 1^1A_2 -Fläche. Das stark repulsive Potential dieses Zustands führt im Anschluss zu einer Reaktionsdynamik, die analog dem Zerfall nach Anregung in den 1^1A_2 -Zustand erfolgt. Bei einem Vergleich der erhaltenen kinetischen Energieverteilungen fällt auf, dass trotz der kürzeren Anregungswellenlänge und den damit verbundenen $\approx 4\,900\text{ cm}^{-1}$ mehr verfügbarer Energie, die resultierenden Verteilungen eine maximale Häufigkeit bei nahezu denselben Energien aufweisen. Ein deutlicher Unterschied besteht lediglich in den Breiten der Energieverteilungen. Dies ist dadurch zu erklären, dass die Energie, die zum Erreichen der ersten konischen Durchschneidung in die b_1 -Koordinate umverteilt wurde, im weiteren Verlauf des Zerfalls in dieser Mode verbleibt. Somit führt sie nur zu einer Schwingungsanregung entlang dieser Koordinate im resultierenden Pyrrolyl-Fragment. Dieser Befund wird durch Experimente von Blank *et al.* gestützt, der selbst nach Anregung bei $\lambda = 193\text{ nm}$ dieselbe Translationsanregung fand [160]. Der Anstieg der Breite der Energieverteilung resultiert aus dem komplexeren Verlauf der Dissoziation.

Wie auch nach Anregung bei $\lambda = 243\text{ nm}$ wird das Auftreten von langsamen H/D-Atomen einem unimolekularen Zerfall nach interner Konversion in den elektronischen Grundzustand zugeschrieben. Wie aus einem Vergleich zwischen Tabelle 3.13 und 3.11 hervorgeht, spielt dieser

Kanal nach Anregung bei $\lambda = 217$ nm eine größere Rolle. Prinzipiell sind hier im Gegensatz zu dem oben besprochenen zwei Reaktionsverläufe denkbar, eine direkte Relaxation aus dem 1^1B_2 -Zustand oder eine indirekte über den 1^1A_2 -Zustand. Des Weiteren kann die höhere Überschussenergie zu einer schnelleren Konversion in S_0 führen oder den unimolekularen Zerfall selbst beschleunigen.

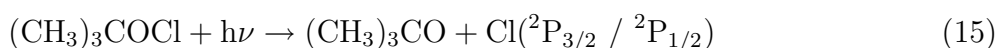
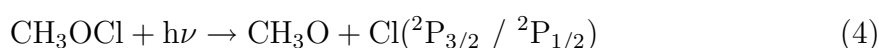
Im Gegensatz zu Blank *et al.* [160], die nach Anregung bei $\lambda = 193$ eine Ausbeute von ≈ 50 % für $\text{HCN} + \text{C}_3\text{H}_4$ feststellen konnten, konnten diese Produkte bei der hier eingesetzten Anregungswellenlänge nicht beobachtet werden.

Die räumlichen Verteilungen sind denen aus einem direkten Zerfall des 1^1A_2 -Zustands sehr ähnlich, eine starke Abweichung findet sich allerdings in den Anisotropieparametern von Kanal (B) für den Nachweis von D aus deuteriertem Pyrrol. Aufgrund der geringen Gesamtintensitäten dieses Kanals ist es allerdings nicht klar, ob dieser Befund artifiziell begründet ist oder ihm physikalische Prozesse zugrunde liegen. Daher wird auf eine Diskussion verzichtet.

Vergleichbare Messungen an den Nucleobasen Adenin und Thymin führten ausschließlich zu strukturlosen Verteilungen aus Kanal (B), die daher nicht Bestandteil dieser Arbeit sind. Der experimentelle Befund, dass die räumliche H-Verteilung aus Nucleobasen strukturlose 3D-Verteilungen besitzen, ist nach den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen in der Literatur bestätigt worden [169]. Dennoch konnten mittlerweile analoge Relaxationskanäle über konische Durchschneidungen mit tiefliegenden Rydbergzuständen, die bei Auslenkung der N-H-Bindung einen valenten $\pi\sigma^*$ -Charakter bekommen für diese Systeme bestätigt werden [170, 171]. Das Ausbleiben dieses Kanals in den Experimenten mittels Geschwindigkeitskartographie lassen sich durch den Umstand erklären, dass die übrigen Experimente in polaren Lösungsmitteln erfolgten, deren permanentes Dipolmoment eine Veränderung der potentiellen Lage dieser Zustände bewirkt.

3.6 Untersuchung des photolytischen Zerfalls von Alkylhypochloriten durch Velocity Map Imaging und Slice Imaging

Im vorliegenden Teil der Arbeit werden die lichtinduzierten Zerfallsreaktionen von Methylhypochlorit (CH_3OCl) und *tert*-Butylhypochlorit ($(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$) bei $\lambda = 235$ nm mittels Cl-Atom Geschwindigkeitskartographie untersucht.



Der strahlungsinduzierte Abbau von stratosphärischem Ozon verläuft unter anderem durch aktive Chlor-Radikale. Die Hypochlorite werden als Chlor-Speichermoleküle diskutiert. Daher sind Umsetzungen wie Rkt. (4), die aktives Chlor photolytisch freisetzen, von großem Interesse. Die Experimente wurde neben der klassischen velocity-map Imaging Methode zusätzlich mittels der Slicing-Variante untersucht. Aufgrund der relativ großen Masse von Chlor ist diese neue Variante gut für deren Detektion geeignet.

3.6.1 Motivation und Stand der Forschung

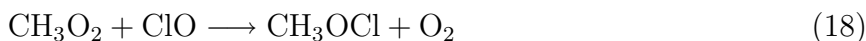
In den Zersetzungsmechanismen von Ozon (O_3) spielt die Reaktion zwischen CH_3O_2 und ClO eine entscheidende Rolle spielt. Crutzen *et al.* [172] schlugen vor, die Reaktion



würde das Abbreagieren von aktivem Cl gemäß



reduzieren. Dieser Umstand verhilft Reaktion (16) zu einer großen chemisch atmosphärischen Relevanz. Zusätzlich konnten Helleis *et al.* [37] einen zweiten Kanal für die Reaktion der beiden Spezies finden, in der gemäß



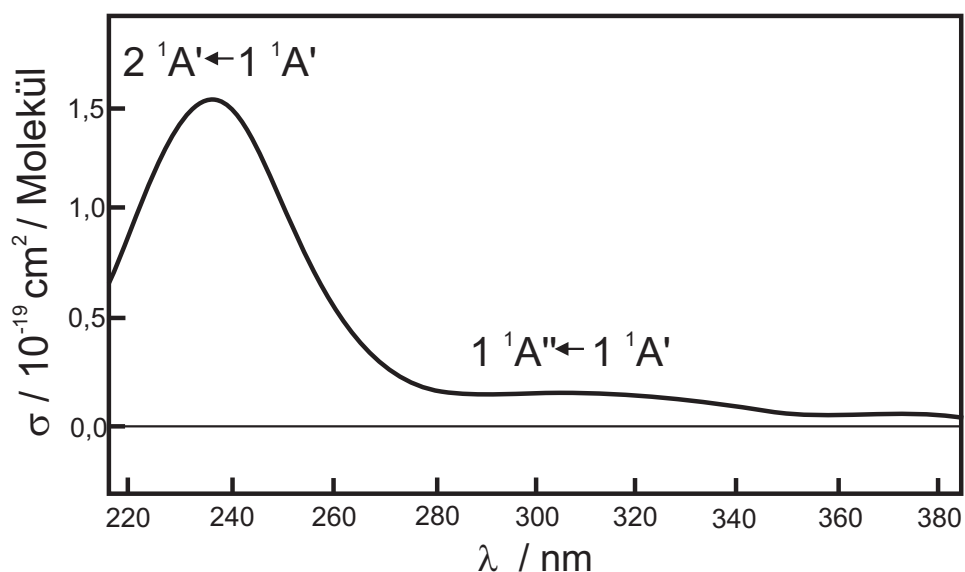


Abbildung 3.57: Das UV-Adsorptionsspektrum von CH_3OCl . Es sind zwei Banden zu erkennen, eine schwache um $\lambda = 305 \text{ nm}$, die einer Anregung in den S_1 ($1^1A''$) entspricht und eine starke um $\lambda = 235 \text{ nm}$, die einer Anregung in den S_2 ($2^1A'$) zugeschrieben wurde.

Methylhypochlorit (CH_3OCl) entsteht. Als Kanalverzweigungsverhältnis zwischen den Reaktionen wurde $(16)/(18) \approx 3,35$ bei $T = 200 \text{ K}$ gefunden. Zu diesem Zeitpunkt war bis auf eine Herleitung der Struktur aus Mikrowellenexperimenten [173] erst sehr wenig über CH_3OClO bekannt. Nachdem die Bedeutung von Reaktion (18) erkannt war, folgten jedoch eine Reihe von Untersuchungen, um die Rolle von CH_3OClO in der Atmosphäre aufzuklären. So könnte es am katalytischen Zersetzungskreislauf von Ozon beteiligt oder eine kinetische Senke für gebildetes Chlor sein, was zu einer Minderung der O_3 -Zersetzungsraten führen würde. In Abb. 3.57 ist das UV-Absorptionsspektrum von CH_3OCl gezeigt. Darin sind deutlich zwei Banden zu erkennen. Die schwache Absorption mit einem Maximum bei $\lambda \approx 305 \text{ nm}$ resultiert aus der Anregung in den ($1^1A''$)-Zustand, die starke Bande um $\lambda = 235 \text{ nm}$ einer Anregung in den S_2 ($2^1A'$)-Zustand [174, 175]. Kinetische Studien von Crowley *et al.* [174] zeigten, dass drei photolytische Zersetzungsreaktionen von CH_3OCl thermodynamisch erlaubt sind:



1997 konnten Schindler *et al.* [176] experimentell zeigen, dass Reaktion (19) mit einer Quantenausbeute von $\Theta = 0,95 \pm 0,05$ bei einer Photolysewellenlänge von $\lambda = 308$ nm den Hauptreaktionskanal darstellt. Darüber hinaus wurde das Verhältnis der Chloratome Cl^*/Cl in den Spin-Bahn-Zuständen (${}^2\text{P}_{1/2}$ / ${}^2\text{P}_{3/2}$) bei unterschiedlichen Wellenlängen ermittelt. Während bei langwelligem Photolyselicht (308 nm) ein Verhältnis von $\text{Cl}^*/\text{Cl} \approx 1/3$ gefunden wurde, kehrte sich das Verhältnis bei kurzwelliger Anregung (235 nm) um $\text{Cl}^*/\text{Cl} \approx 3/2$. Weitere Details der Photodissoziationsreaktion des CH_3OCl wurden durch quantenchemische Rechnungen erhalten. Francisco charakterisierte erstmals mehrere elektronisch angeregte Zustände bezüglich ihrer Geometrien und Elektronenkonfigurationen [177, 178]. Mittlerweile ist das Potential der beteiligten Zustände entlang der möglichen Zerfallsreaktionskoordinaten untersucht worden und Strukturen sowie Energien wichtiger stationärer Punkte sind bekannt [179].

Allerdings ist der genaue Mechanismus von Rkt. (19) noch immer nicht ausreichend bekannt. Während für die korrespondierende freie hypochlorige Säure (HOCl) mittlerweile vollständige Potentialhyperflächen vorliegen, sind für ihre Ester ROCl keine entsprechenden Daten bekannt. Auch für die Dissoziationsenergie lagen zum Zeitpunkt der Arbeit nur relativ ungenaue experimentelle Daten vor [174, 176]. Zur internen Energieverteilung im Methoxyradikal (CH_3O) nach Photodissoziation von CH_3OCl liegt inzwischen eine experimentelle Arbeit vor [180].

3.6.2 Aufnahme der Cl-Atom-Geschwindigkeitskarten

Zunächst wurden Cl-Atom-Geschwindigkeitskarten aus den Reaktionen (4) und (15) bei $\lambda = 235$ nm mit der klassischen Velocity Map Imaging-Methode aufgenommen. Methylhypochlorit liegt bei Zimmertemperatur in der Gasphase vor und ist in kondensierter Form instabil, zersetzt sich schnell unter Licht, katalytisch an Metalloberflächen und explodiert beim Erreichen eines zu hohen Dampfdrucks. Die Synthese und Handhabung von CH_3OCl ist daher schwierig. Deshalb konnten aus CH_3OCl nur die Geschwindigkeitskarten der angeregten Spin-Bahn-Komponente Cl^* (${}^2\text{P}_{1/2}$) aufgenommen, welches bei $\lambda = 235$ nm das Hauptprodukt darstellt [176]. *t*-Butylhypochlorit ist deutlich stabiler, was seine Handhabung einfacher macht. Für Rkt. (15) war deshalb in separaten Messungen der Nachweis von Cl-Atomen in beiden Spin-Bahn-Zuständen möglich.

CH_3OCl wurde jeweils vor Beginn der Messung frisch synthetisiert (s. Abschnitt 2.3.7) und

nach mehrfachem Umkondensieren in eine Glasblase mit einem Volumen von 5 Litern geleitet, bis ein Druck von ≈ 100 mbar vorlag. Anschließend wurde das Gefäß mit Helium (Messer Griesheim 4.6) auf 950 mbar aufgefüllt. Das fertige Gemisch wurde über Teflonleitungen an die Düse angeschlossen und direkt in das Vakuum überführt. Dabei wurde wegen der geringen Substanzmengen auf die in Abschnitt 2.3.6 erwähnte Rotationspumpe, die für einen permanenten Gasfluß vor der Düse sorgt, verzichtet. $(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$ ist bei Zimmertemperatur flüssig und konnte so in kondensierter Form in einem Dampfdruck-Sättiger vorgelegt werden.

Alle Messungen wurden als Einfarbenexperiment durchgeführt, in denen das Licht aus einem Laser sowohl die Anregung des CH_3OCl als auch die Ionisation der freigesetzten Cl Atome bewirkte. Die benötigte Wellenlänge im Bereich von $\lambda \approx 235,3$ nm wurde durch Frequenzverdopplung (BBO I) eines Farbstofflasers (Lambda Physik FL-3002, Coumarin 102), der mit der dritten Harmonischen ($\lambda = 356$ nm) eines Nd:YAG Lasers (Spectra Physics, GCR-3) gepumpt wurde. Das erzeugte Licht mit einer Leistung von 1,5 mJ wurde durch ein Pellin-Broca-Prisma von der Fundamentalwellenlänge von $\lambda = 470$ nm separiert und mit einer Kombination aus einem Doppel-Fresnel-Rhombus (B. Halle, Nflg.) und einem Rochon-Doppelprisma (B. Halle, Nflg.) vertikal polarisiert. Anschließend wurde es durch eine Quarzlinse ($f = 500$ mm) auf den Überlappungspunkt mit dem abgeschalteten Molekularstrahl fokussiert. Zur selektiven Ionisierung der Chlor-Atome in den beiden Spin-Bahn Zuständen wurde die Ionisation über (2+1)-REMPI bei $\lambda = 235,336$ nm (${}^2\text{D}_{3/2} \leftarrow {}^2\text{P}_{3/2}$) und $\lambda = 235,205$ nm (${}^2\text{P}_{1/2} \leftarrow {}^2\text{P}_{1/2}$) durchgeführt.

Das Beschleunigungspotential der Ionenoptik wurde auf $U_{Rep.} = 2\,000$ V gelegt und mit $U_{Ext.} = 1\,430$ V auf ortsfokussierende Bedingungen eingestellt. Die Flugzeit der Cl-Fragmente betrug dabei $3,68 \mu\text{s}$. Diese wurde durch Vergleich der zeitlichen Lage des auftretenden Ionensignals auf der Mikrokanalplatten und des Signals des Anregelasers auf einem Oszilloskop (LeCroy 9354A, 500 MHz) ermittelt. Der Zeitpunkt des Laserlichts wurde hierbei mit einer schnellen Photodiode (EG&G) bestimmt. Zur Aufnahme der Geschwindigkeitskarte wurde jedes der detektierten Bilder mit der Einzelereignis-Zählmethode (siehe Abschnitt 2.1.3) in Echtzeit ausgewertet und über 36 000 Laserpulse aufsummiert. Während dieser Akkumulation wurde die Wellenlänge des Farbstofflasers um $\Delta\lambda \pm 0.003$ nm durchgestimmt, um die Doppler-Verschiebung von Cl-Atomen mit unterschiedlichen Relativgeschwindigkeitskomponenten parallel zur Ausbreitungsrichtung des Detektionslasers zu berücksichtigen (vgl. Abschnitt 3.3).

3.6.3 Ergebnisse

Die erhaltenen Cl-Atom-Geschwindigkeitskarten sind in Abb. 3.58 gezeigt.

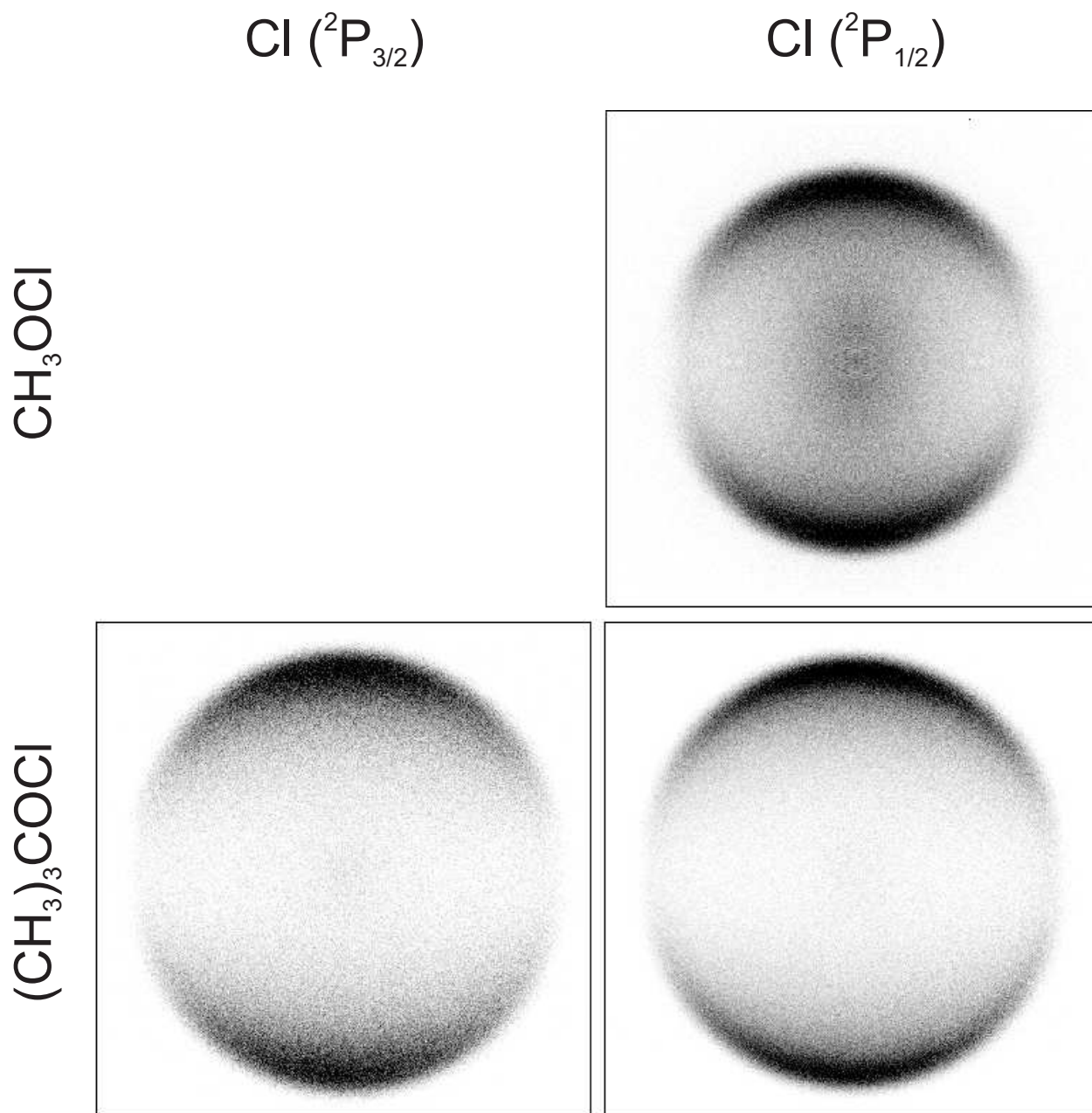


Abbildung 3.58: Experimentell aufgenommene Cl-Atom-Geschwindigkeitskarten aus dem Zerfall von Alkylhypochloriten. Oben: Cl aus CH_3OCl . Unten: Cl aus $(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$. Links: Cl im ${}^2\text{P}_{3/2}$ -Grundzustand. Rechts: Cl^* im Spin-Bahn-angeregten ${}^2\text{P}_{1/2}$ -Zustand.

Bereits in diesen Bildern ist deutlich ein relativ schmaler Ring in der Cl-Verteilung zu erkennen,

der aus einer schmalen Verteilung der kinetischen Energie entsteht. Die Ringe von Cl aus $(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$ treten bei größeren Radien auf, da über die Impulserhaltung wegen der größeren Masse der *t*-Butoxy-Fragments im Vergleich zum Methoxy ein größerer Anteil der freigesetzten kinetischen Energie auf das Cl-Atom übertragen wird.

Dieser Ring hat in der Geschwindigkeitskarte von Cl aus CH_3OCl einen schwächeren Kontrast als für $(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit der beiden untersuchten Substanzen lässt sich ein vergleichbares Reaktionsverhalten vermuten. Während der Messung von Cl aus CH_3OCl konnte jedoch vor der Molekularstrahldüse kein permanenter Gasfluss gewährleistet werden. Insbesondere für das CH_3OCl ist bei kleinen Radien das Auftreten von langsameren Cl-Atomen erkennbar.

Diese vergleichsweise höhere Intensität von langsameren Cl-Atomen in der Mitte des Bildes stammt daher vermutlich von Cl-Atomen, die aus Zersetzungsprodukten oder Verunreinigungen der Substanz erzeugt worden sind. Eine weitere mögliche Erklärung ist, dass die Atome aus CH_3OCl -Clustern stammen, die durch Stöße während der Expansion zum Molekularstrahl entstanden.

Aus den Geschwindigkeitskarten wurde über die iterativ regularisierte Basissatzentwicklung (s. Abschnitt 3.1) die 3D-Cl-Verteilung rekonstruiert. Dazu wurden Basisfunktionen mit einer Breite von 3 Pixeln verwendet. Diese Breite ist darin begründet, dass die Ringe in den experimentellen Daten keine schmalere Strukturen aufweisen. Die Verwendung von schmalere Basisfunktionen führte daher nicht zu einem Auflösungsgewinn. Der Photoelektronenrückstoß wurde in den Basisfunktionen nicht berücksichtigt, da eine zu Kap. 3.2 analoge Betrachtung für die angewendeten REMPI-Übergänge von Cl trotz einer hohen Überschussenergie von $E_{ex} = 23\,840\text{ cm}^{-1}$ aufgrund der großen Masse von $m(\text{Cl}_{35}) = 34,968\text{ Da}$ nur zu einer zusätzlichen Geschwindigkeit von $\Delta v = \pm 16\text{ m/s}$ führt. Die erforderliche Regularisierung wurde mittels des Richardson-Lucy-Algorithmus vorgenommen. Die rekonstruierten rauschfreien Projektionen sind in Abb. 3.59 gezeigt.

Mit den Koeffizienten aus der 2D-Basissatzentwicklung wurden die räumlichen Originalverteilungen der Cl-Fragmente errechnet. Diese sind in Abb. 3.60 als meridionale Schnitte gezeigt.

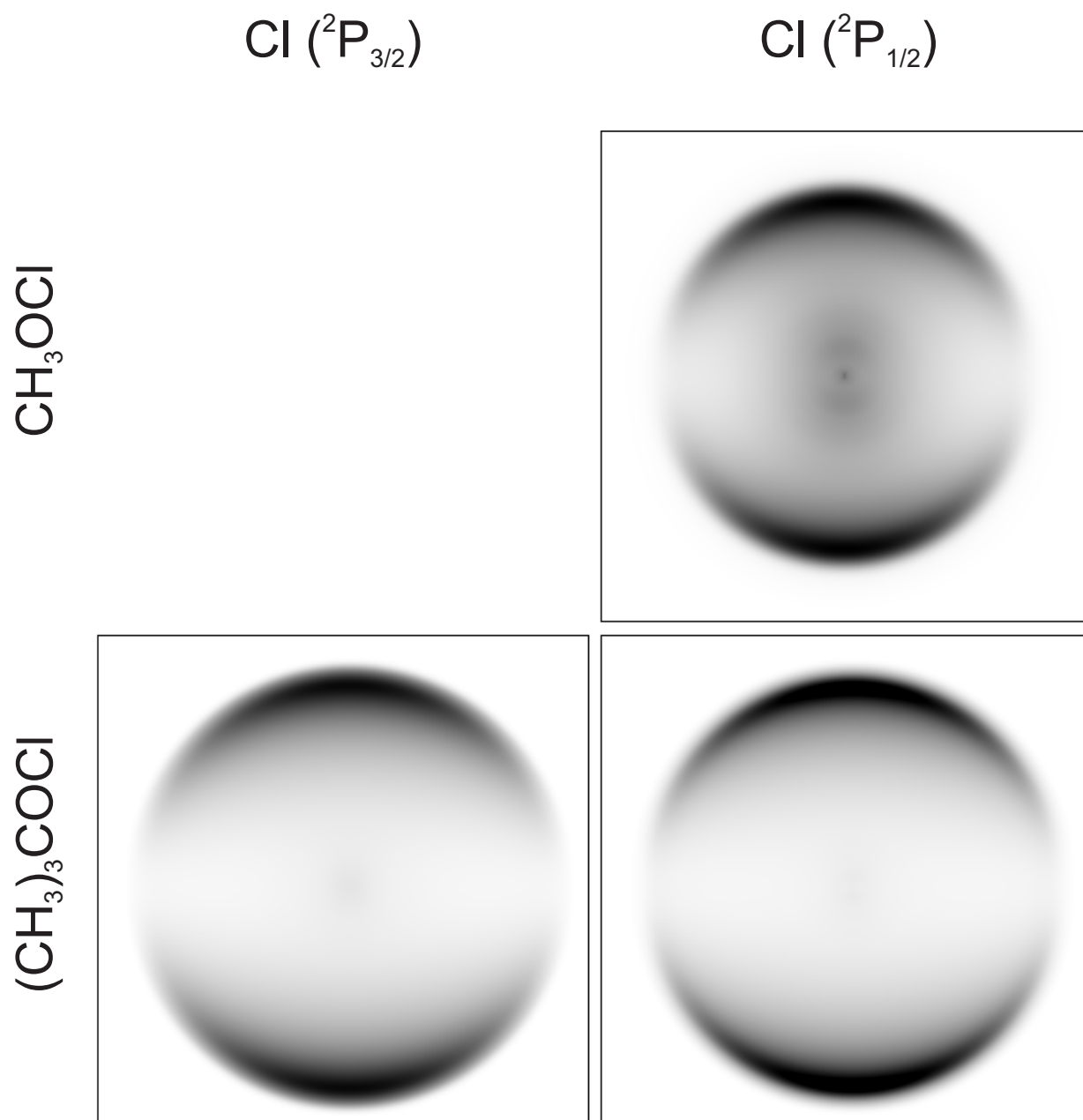


Abbildung 3.59: Aus den experimentellen Bildern in Abb. 3.58 mit 2D-Basissätzen entwickelte Cl-Atom-Geschwindigkeitskarten. Oben: Cl aus CH_3OCl . Unten: Cl aus $(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$. Links: Cl im ${}^2\text{P}_{3/2}$ -Grundzustand. Rechts: Cl^* im Spin-Bahn-angeregten ${}^2\text{P}_{1/2}$ -Zustand.

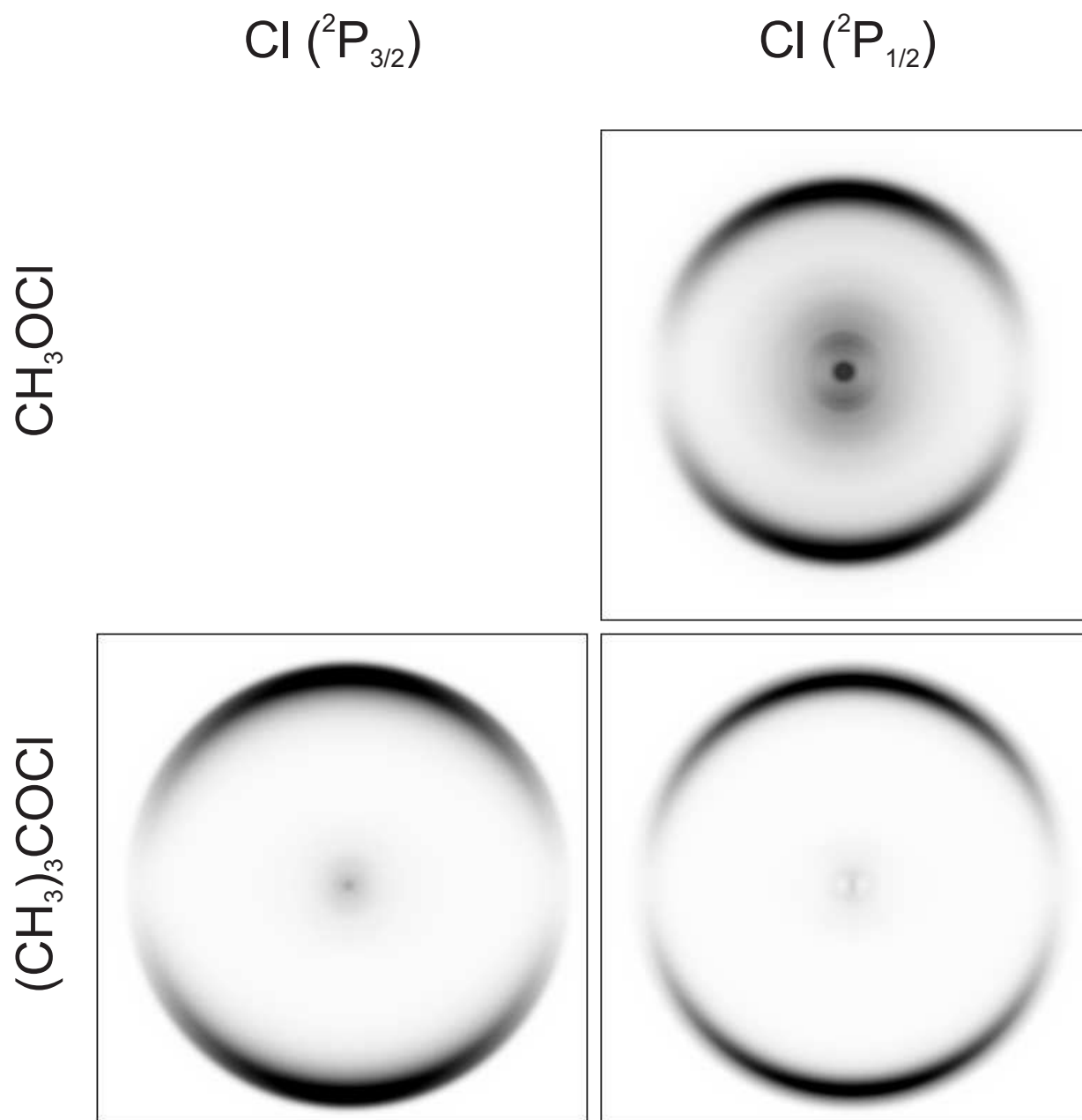


Abbildung 3.60: Schnitte durch die 3D-Verteilungen von Cl-Atomen aus dem photolytischen Zerfall von Alkylhypochloriten. Die Verteilungen wurden aus 3D-Basisätzen über die Koeffizienten der 2D-Basisfunktionen aus Abb. 3.59 ermittelt. Oben: Cl aus CH_3OCl . Unten: Cl aus $(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$. Links: Cl im ${}^2\text{P}_{3/2}$ -Grundzustand. Rechts: Cl* im Spin-Bahn-angeregten ${}^2\text{P}_{1/2}$ -Zustand.

3.6.3.1 Energieverteilungen

Die Geschwindigkeitsverteilungen wurden direkt aus den Koeffizienten der einzelnen Basisfunktionen $I_n(R, \theta)$ errechnet und über die Massenverhältnisse in Gesamttranslationsenergieverteilungen ($P(E_T)$) übersetzt. Diese sind in Abb. 3.61 dargestellt.

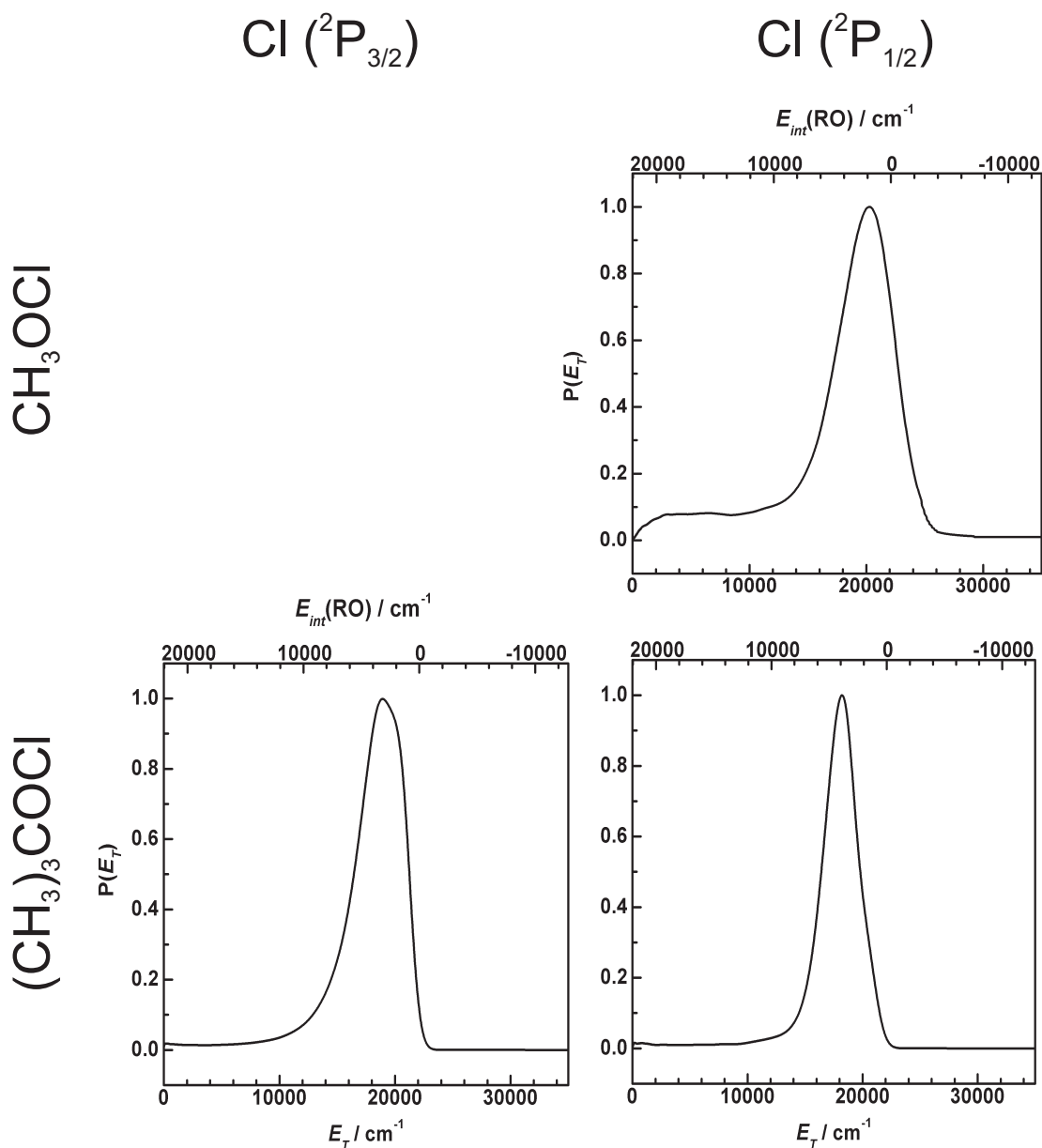


Abbildung 3.61: Verteilungen der kinetischen Gesamtenergie nach der Photodissoziation von Alkylhypochloriten. Oben: Cl aus CH_3OCl . Unten: Cl aus $(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$. Links: Cl im ${}^2\text{P}_{3/2}$ -Grundzustand. Rechts: Cl^* im Spin-Bahn-angeregten ${}^2\text{P}_{1/2}$ -Zustand.

In diesen Verteilungen spiegelt sich die Ringstruktur der Geschwindigkeitskarten in Form ei-

Tabelle 3.16: Charakteristische Werte der Fragmenteverteilung von Cl nach Photolyse von Alkylhypochloriten bei $\lambda = 235$ nm.

	CH ₃ OCl	(CH ₃) ₃ OCl (² P _{3/2})	(CH ₃) ₃ OCl (² P _{1/2})
$\langle E_T \rangle$	20 100	18 875	18 125
E_T^{max}	26 100	23 100	22 450
E_T^{min}	14 100	13 750	13 750
FWHM	4 890	3850	2850
β	1,87	1,95	2,00

ner ausgeprägten Bande wieder. Diese kann in allen drei Fällen annähernd mit einer Gauss-Funktion beschrieben werden. Auch hier wird das Auftreten von langsamen Cl-Atomen für das CH₃OCl deutlich. Die Breite der Verteilungen nimmt von a) nach c) ab. Dies ist über eine Abnahme der verfügbaren Energie $E_{avl} = h\nu - D_0^0 - E_{int}(\text{Cl})$ entlang dieser Richtung zu erklären, da die Anregungsenergie mit $h\nu \approx 42\,000\text{ cm}^{-1}$ konstant ist, aber die Bindungsdissoziationsenergie D_0^0 für CH₃OCl um $\approx 3\,000\text{ cm}^{-1}$ geringer ist als für (CH₃)₃OCl [181, 182] und E_{avl} durch die Spin-Bahn-Anregung in $E_{int}(\text{Cl})^*$ um weitere 882 cm^{-1} [183] erniedrigt. Da gleichzeitig die Breite der Verteilungen ebenfalls von a) nach c) abnimmt, wird in allen Fällen eine ähnliche kinetische Mindestenergie von E_T^{min} gefunden (E_T^{min} hat aber als Größe selbst keine physikalische Bedeutung). Die charakteristischen Werte der Verteilungen sind in Tabelle 3.16 angegeben.

Als nächster Schritt wurde die Bindungsdissoziationsenergie D_0^0 bestimmt. Für diesen Wert existieren bisher nur sehr unsichere experimentelle Daten. Da das Cl-Fragment außer der bekannten Spin-Bahn-Aufspaltung von 882 cm^{-1} [124] keine Energie aufnehmen kann, vereinfacht sich die Energiebilanz der Photolysereaktionen (4) und (15) unter Vernachlässigung der Energie im Ausgangsmolekül im Molekularstrahl zu

$$h\nu = D_0^0 + E_T + E_{int}^{RO} \quad \text{bzw.} \quad (3.50)$$

$$h\nu = D_0^0 + E_T^{max} \quad (3.51)$$

Mit den Werten für E_T^{max} aus Tab. 3.16 ergeben sich Bindungsdissoziationsenergien von

$$D_0^0 = 15\,900 \pm 350\text{ cm}^{-1} \text{ für CH}_3\text{OCl}$$

und

$$D_0^0 = 18\,800 \pm 250 \text{ cm}^{-1} \text{ für } (\text{CH}_3)_3\text{COCl}.$$

Über den Wert von D_0^0 lassen sich die E_T -Werte gemäß Formel 3.50 direkt in interne Energien (E_{int}) des Alkoxy-Radikals umrechnen. Die resultierende Skala ist in Abb. 3.61 als obere x-Achse gewählt.

3.6.3.2 Winkelverteilungen

Aus den Koeffizienten der Basisfunktionen $I_{ns}(R, \theta)$ und $I_{nc}(R, \theta)$ (vgl. Abschnitt 3.1) lassen sich die Anisotropieparameter β_2 für alle drei Verteilungen als Funktion des Radius $\beta_2(R)$ beziehungsweise durch Umrechnung als Funktion der Translationsenergie E_T bestimmen. In Abb. 3.62 sind die Anisotropieparameter $\beta_2(E_T)$ gegen die Translationsenergie aufgetragen. Zur Orientierung sind auch hier die $P(E_T)$ -Verteilungen als gestrichelte Linien mitangegeben.

Aus der Abbildung geht hervor, dass für Cl aus CH_3OCl im gesamten Bereich des äußeren Ringes ein deutlich positiver Anisotropieparameter vorliegt, der Werte zwischen 1,3 und 1,7 annimmt. Eine Mittelwertbildung im Bereich der FWHM des Ringes führt zu einem effektiven Wert von

$$\beta_2 = 1,51,$$

was nahe dem Maximalwert von 2,0 für einen schnellen Zerfall nach paralleler Anregung liegt. Die Werte des Anisotropieparameters $\beta(E_T)$ für die beiden Spin-Bahn-Komponenten Cl bzw. Cl^* aus $(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$ im gesamten Bereich des äußeren Ringes sind ebenfalls deutlich positiv mit den Werten zwischen 1,5 und 1,9. Eine Mittelwertbildung im Bereich der FWHM der Ringe führt hier zu

$$\begin{aligned}\beta(^2\text{P}_{1/2}) &= 1,73 \\ \beta(^2\text{P}_{3/2}) &= 1,78.\end{aligned}$$

Da es sich bei den photoinduzierten Zerfallsprozessen der hier untersuchten Alkylhypochloriten um schnell verlaufende direkte Photodissoziationsreaktionen handelt, die nach paralleler Anregung in den S_2 -Zustand erfolgen, wurde ein solcher stark ausgeprägt positiver Anisotropieparameter auch erwartet.

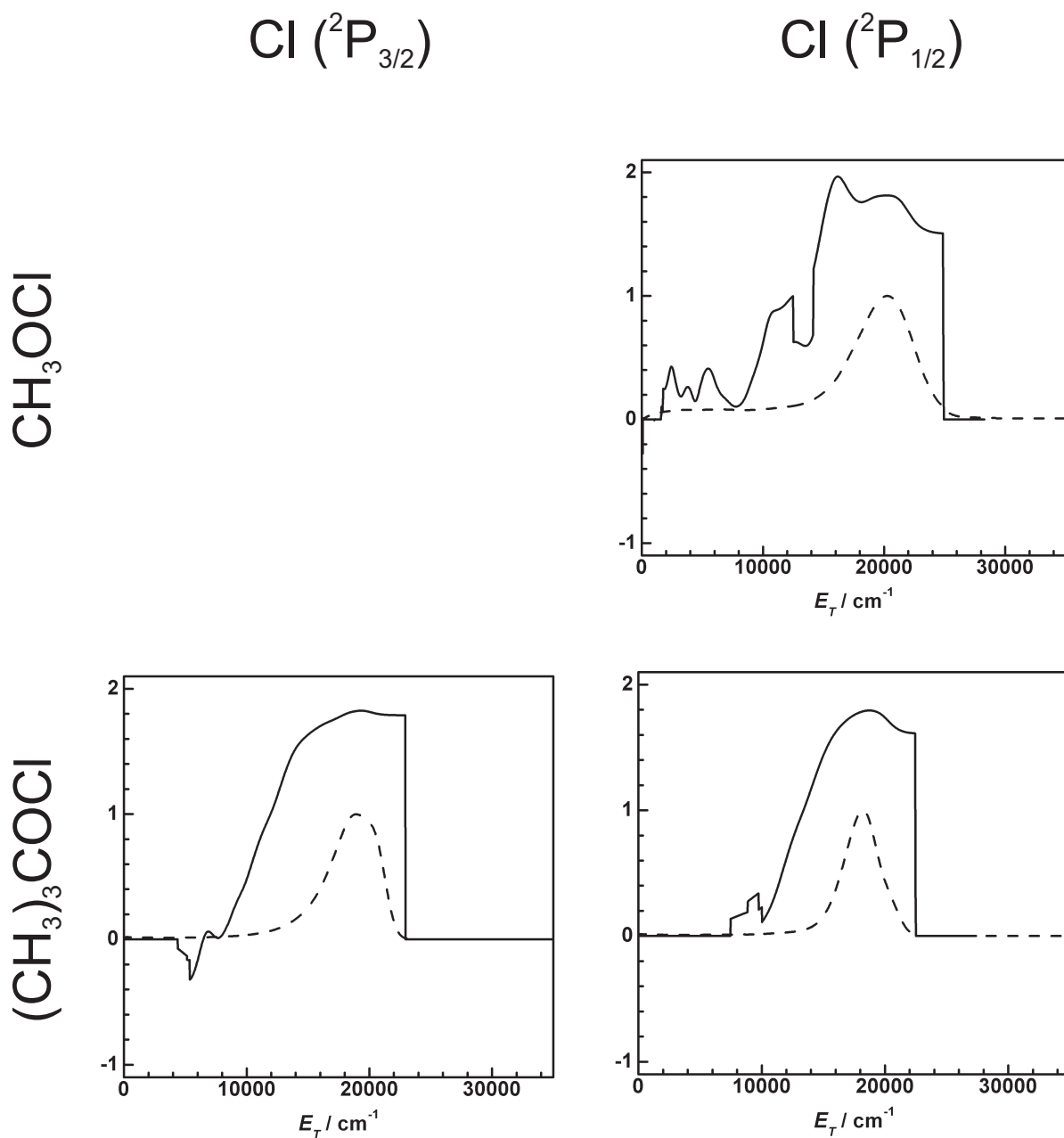


Abbildung 3.62: Verteilungen des Anisotropieparameters als Funktion der Translationsenergie $\beta(E_T)$ der kinetischen Gesamtenergie nach der Photodissoziation von Alkylhypochloriten. Oben: Cl aus CH_3OCl . Unten: Cl aus $(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$. Links: Cl im $^2\text{P}_{3/2}$ -Grundzustand. Rechts: Cl^* im Spin-Bahn-angeregten $^2\text{P}_{1/2}$ -Zustand.

3.6.4 Slicing von Cl-Atomwolken

Um den Nachweis der Cl-Fragmente mit der DC-Slicing-Methode experimentell zu realisieren wurde die Wiley-McLaren Ionenoptik durch eine entsprechende Ionenoptik (DC-Slice-Optik) mit zwei elektrostatischen Linsen ersetzt (vgl. Kapitel 2.3.2). Diese Ionenoptik wurde in Anlehnung an den Aufbau von Suits [32] entworfen und mit Hilfe des Programmpakets SimIon 7.0 [63] optimiert. Aus den Trajektorienrechnungen mit den optimierten Parametern ergab sich eine Ortsunschärfe von $\Delta d = 21 \mu\text{m}$ für die Abbildung zweier um $\pm 45^\circ$ relativ zur Detektorebene emittierten $^{35}\text{Cl}^+$ -Ionen auf den Detektor. Diese Ortsunschärfe entspricht ca. 0,25 Pixeln und liegt so unter dem Auflösungsvermögen der CCD-Kamera. Die entsprechenden Trajektorien sind in Abb 3.63 gezeigt.

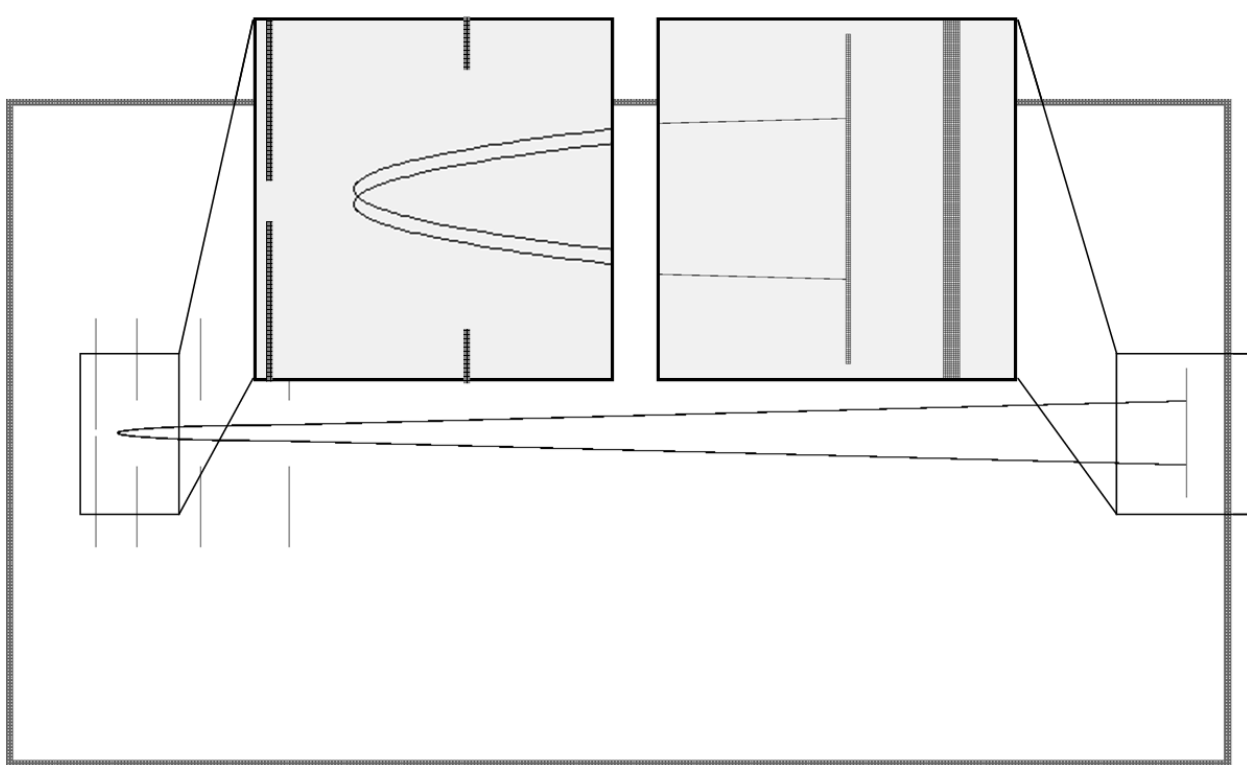
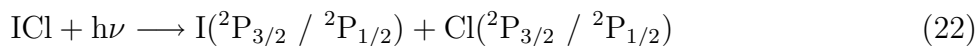


Abbildung 3.63: Ionentrajektorien zur Optimierung der abbildenden Eigenschaften der Ionenoptik für das DC-Slice-Experiment.

3.6.4.1 Bestimmung der apparativen Kenngrößen aus dem Zerfall von Iodchlorid

Für die Slicing-Variante mussten zusätzlich der Vergrößerungsfaktor sowie die Abbildungseigenschaften der neuen Ionenoptik experimentell bestimmt werden. Dafür eignen sich insbesondere zweiatomige Moleküle, da diese zu atomaren Fragmenten zerfallen, die keine Schwingungs- oder Rotationsenergie aufnehmen können. Daher führen Photodissoziationen dieser Moleküle zu sehr schmalen Produktgeschwindigkeitsverteilungen. In dieser Arbeit wurde der schon untersuchte Zerfall von Iodchlorid (ICl) zu Iod und Chlor gemäß



untersucht. Dazu wurde festes ICl in einem Glasreservoir geschmolzen und in einem Wasserbad bei $T \approx 40^\circ$ flüssig gehalten. Durch das Reservoir wurde mit einem Stagnationsdruck von 2 bar Helium geleitet, und das resultierende Gemisch über ein Teflonschlauchsystem vor die Düse geleitet. Der ausgebildete Molekularstrahl wurde räumlich abgeschält und in der Ionenoptik mit dem frequenzverdoppelten Licht eines excimergepumpten (Lambda-Physik, EMG 201 MSC) Farbstofflasers (Lambda-Physik, FL 3002) gekreuzt, der mit Coumarin 102 (Radiant Dyes) betrieben wurde. Der Strahlengang und die Polarisation bzw. Fokussierung des Lasers fand analog zu dem in Abschnitt 3.6.2 beschriebenem Aufbau statt. Das Licht der selben Wellenlänge ($\lambda = 235,336$ nm) wurde benutzt, um ICl zu photolysieren und das freigesetzte Chlor über einen $(2+1)$ $^2\text{D}_{3/2} \leftarrow ^2\text{P}_{3/2}$ REMPI Prozess zu ionisieren. Die Chloroniumionen wurden mit $U_{Rep.} = 1\,500$ V, $U_{Ext.} = 1\,320$ V und $U_{Exp.} = 1\,029$ V auf den Detektor beschleunigt und fokussiert und nach unterschiedlichen, in Intervallen von $\Delta t = 20$ ns ansteigenden Flugzeiten detektiert. Die erste Detektion erfolgte dabei nach $t_{of} = 4\,648$ ns. Die so erhaltenen Schnitte durch die Newton-Sphäre von $\text{Cl}^{35}(^2\text{P}_{3/2})$ aus ICl sind in Abb. 3.64 gezeigt.

Es sind jeweils zwei Ringe zu erkennen, die zu Bild 3.64 d) bzw. e) hin optimal aufgelöst werden und dort auch ihren maximalen Radius aufweisen. Die detektierte Intensität der Geschwindigkeitskarten in h) und i) stammt bereits aus der langsameren Ionenwolke des schwereren Isotops $\text{Cl}^{37}(^2\text{P}_{3/2})$.

Die beiden Ringpositionen sind auf die unterschiedliche Spin-Bahn-Anregung im korrelierten I-Fragment zurückzuführen. Der innere intensivere Ring weist jedoch in allen Schnitten eine sichtbar größere Breite als die mittels Trajektorienrechnungen vorhergesagte Ortsunschärfe

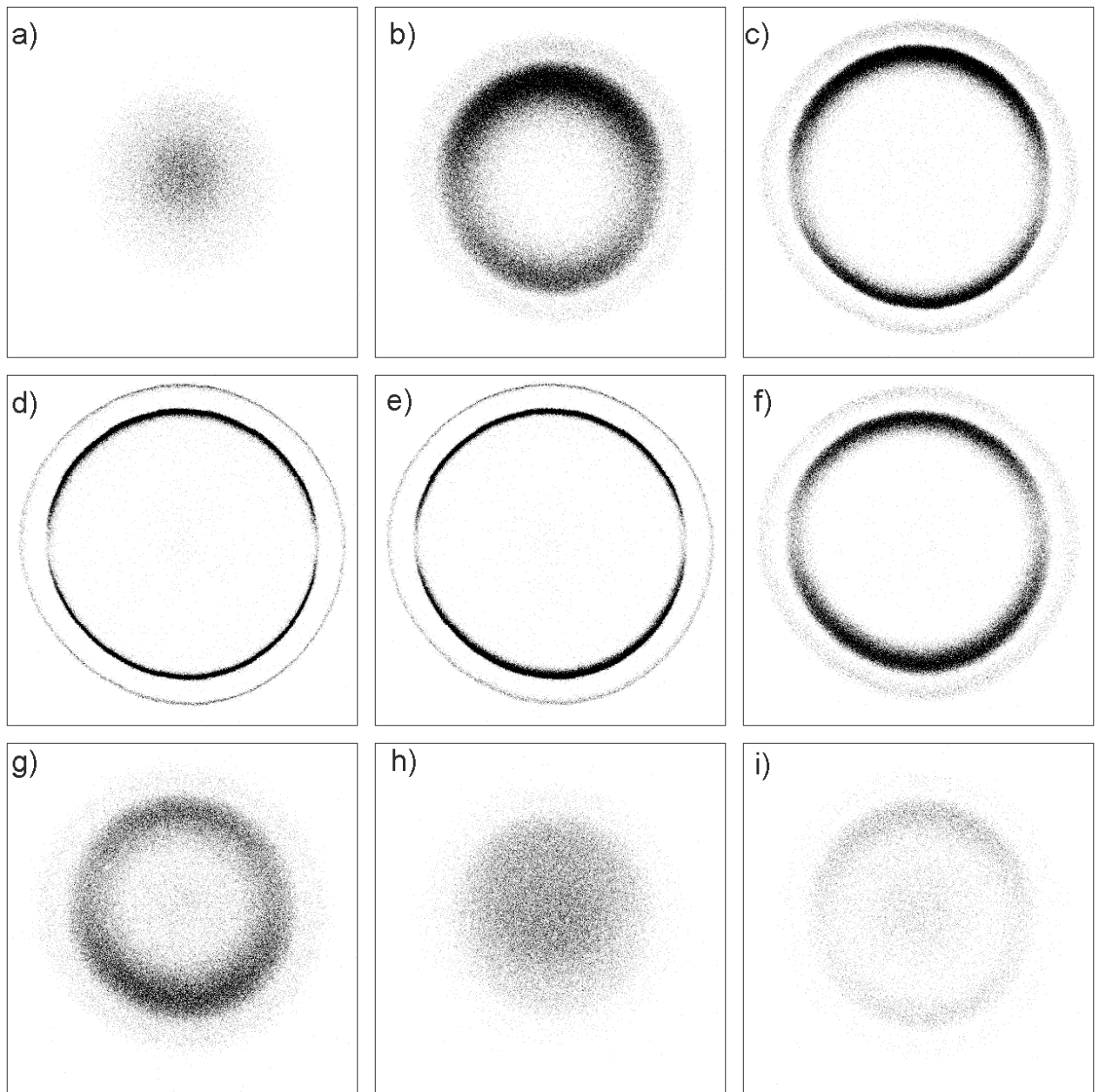


Abbildung 3.64: Slice-Bilder von Cl aus ICl bei ansteigender Flugzeit. Der Abstand der Detektionszeitpunkte beträgt $\Delta t = 20$ ns.

von weniger als einem Pixel auf. Des Weiteren sind alle Geschwindigkeitskarten in Abb. 3.64 deutlich elliptisch verzerrt und zum Teil asymmetrisch. Außerdem ist für die Schnitte aus der Vorderseite der Ionenwolke, a) - c), die obere Hälfte der Ringe intensiver, während für die Rückseite, f) und g), die untere Hälfte der Ringe intensiver ist. Dies ist möglicherweise durch eine mangelnde Symmetrie des elektrostatischen Feldes der Ionenoptik, eine ungenaue Position des Ionenursprungsortes oder eine Abweichung von der vertikalen Polarisation des Photolyse-

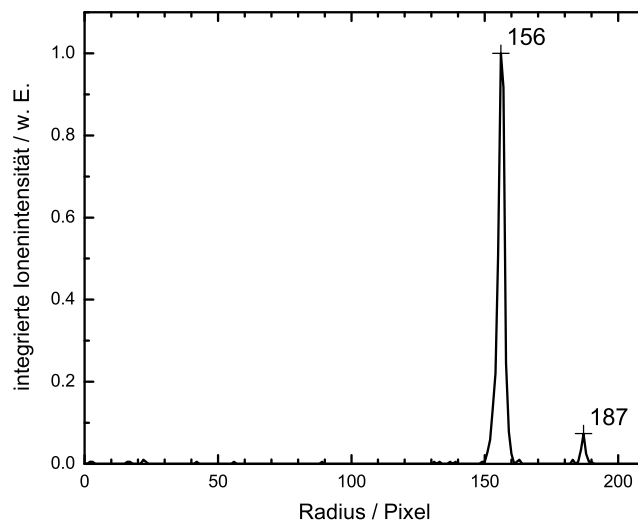


Abbildung 3.65: Schnitt durch die obere Hälfte von Bild 3.64 e).

lasers zurückzuführen. Diese Umstände machen eine Auswertung über Polarkoordinaten mit anschließender Integration ungenau, da die Abweichungen von der kreisförmigen Symmetrie dabei unweigerlich zu einer Verbreiterung der Energieverteilung führen würde. Die Qualität der Bilder ist aber ausreichend, um den Vergrößerungsfaktor der Ionenoptik zu bestimmen. In Abb. 3.65 ist dazu statt einer über alle Winkel integrierten Radialverteilung der zentrale mittige Schnitt durch die obere Hälfte von Bild 3.64 e) entlang des Radius aufgetragen. Die Positionen der Ringe sind aus diesem Schnitt eindeutig zu ermitteln. Darüber hinaus zeigt die nahezu vollständige Abwesenheit detektierter Ionen bei kleinen Radien, dass die Bilder 3.64 d) und e) tatsächlich meridionale Schnitte durch die Ionenwolke sind, so dass durch das gewählte experimentelle Detektionsschema die Notwendigkeit einer inversen Abel-Transformation entfällt.

Um den Vergrößerungsfaktor des elektrostatischen Felds der Ionenoptik zu bestimmen wurden die experimentell erhaltenen radialen Positionen der beiden Ringe mit theoretischen Vorhersagen verglichen. Die theoretisch erwarteten Radien lassen sich über die Anregungswellenlänge ($42\,492\text{ cm}^{-1}$), die bekannte Dissoziationsenergie von ICl sowie die Spin-Bahn-Aufspaltung des elektronischen Cl-Grundzustands

$$\begin{aligned} D_0^0(\text{ICl}) &= 17\,366\text{ cm}^{-1} [183] \\ E_{int}I(^2P_{1/2}) &= 7\,603\text{ cm}^{-1} [124] \end{aligned} \quad (3.52)$$

aus der Energiebilanz berechnen. Die berechneten kinetischen Gesamtenergien der beiden Fragmente sind

$$\begin{aligned} E_1 &= h\nu - D_0^0(\text{ICl}) = 25\,126\text{ cm}^{-1} \quad \text{und} \\ E_2 &= 10\,941\text{ cm}^{-1} - E_{int}I(^2P_{1/2}) = 17\,523\text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Die daraus berechneten Geschwindigkeiten des Chlor-Fragments sind

$$\begin{aligned} v(\text{Cl})(I(^2P_{3/2})) &= 3\,669\text{ m/s}, \\ v(\text{Cl})(I(^2P_{1/2})) &= 3\,064\text{ m/s}. \end{aligned}$$

Für eine mittlere Flugzeit von $t_{of} = 4\,718\text{ ns}$ erhält man die in Tab. 3.17 angegebenen Radien und die resultierenden Vergrößerungsfaktoren.

Tabelle 3.17: Vergleich der theoretisch und experimentell ermittelten Ringradien der Ionenwolken von Cl aus ICl sowie die daraus resultierenden Vergrößerungsfaktoren F der Ionenoptik für DC-Slicing.

	$r_{theo.} / \text{mm}$	$r_{theo.} / \text{Pixel}$	$r_{exp.} / \text{Pixel}$	F
Ring 1	14,45	165	156	1,058
Ring 2	17,31	198	187	1,056

Aus Tab. 3.17 wird ersichtlich, dass der Vergrößerungsfaktor sich aus der Position der beiden Ringe in der Cl-Geschwindigkeitskarte aus ICl zu hervorragend miteinander übereinstimmenden Werten mit einem Mittelwert von

$$F = 1,057$$

ergibt.

3.6.4.2 Slice Imaging von Cl aus CH_3OCl

Mit der kalibrierten Versuchsanordnung wurde die in Abschnitt 3.6.2 vorgestellte Messung von Cl ($^2P_{1/2}$) aus CH_3OCl unter Slice-Imaging-Bedingungen wiederholt. An die Elektrodenplatten der Ionenoptik wurden Spannungen von $U_{Rep.} = 1\,750\text{ V}$, $U_{Ext.} = 1\,540\text{ V}$ und $U_{Exp.} = 1\,200\text{ V}$ angelegt. Ansonsten wurde das Experiment wie in Abschnitt 3.6.2 vorgestellt durchgeführt. In Abb. 3.66 ist eine Geschwindigkeitskarte gezeigt, welche aus $\approx 100\,000$ Einzelschüssen aufsummiert wurde. Für einen direkten Vergleich der Methoden ist in der rechten Bildhälfte das invertierte Bild aus der herkömmlichen Messung gezeigt. Auffällig ist die Abwesenheit der in Abb. 3.58 enthaltenen langsamen Cl-Atome, welche im obigen Bild auf Verunreinigungen und / oder Cluster zurückgeführt worden sind. Dieser Befund belegt die Vermutung, dass dieses Ionensignal nicht aus der Titelreaktion stammt.

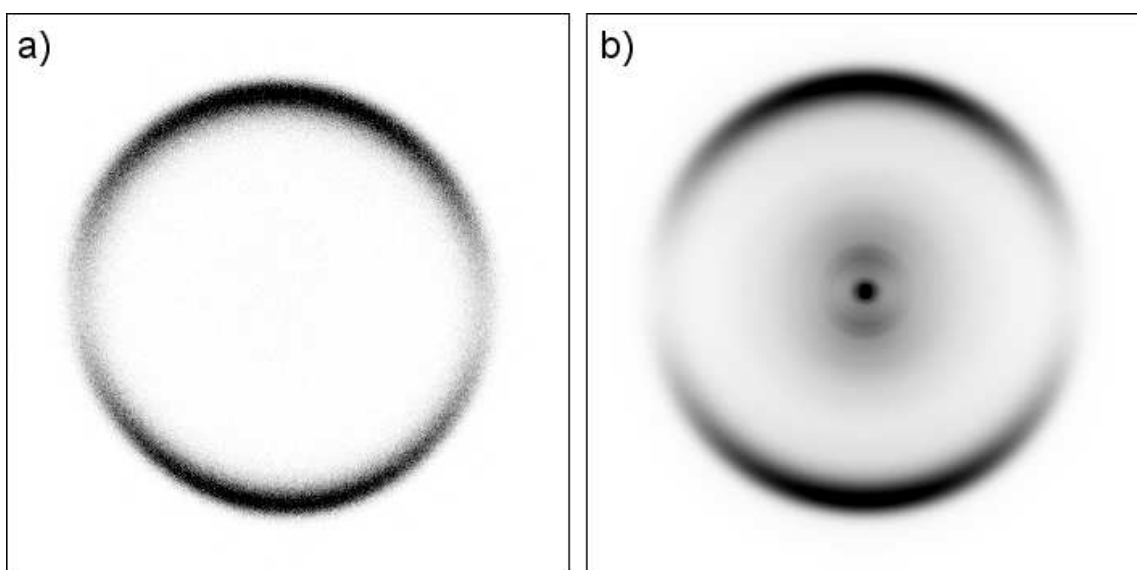


Abbildung 3.66: a) Experimentell realisierter Schnitt durch die 3D-Verteilung von Cl-Atomen aus dem Zerfall von CH_3OCl . b) Zu Vergleichszwecken gezeigter Schnitt durch die aus Abb. 3.58 rekonstruierte 3D-Verteilung. Die Intensität bei kleinen Radien ist nicht auf die Photodissoziation zurückzuführen.

Die in Abb. 3.66 (a) gezeigte Geschwindigkeitskarte zeigt den gleichen ausgeprägten Ring bei großen Radien. Bei kleineren Radien innerhalb dieses Ringes wurden keine Cl-Atome nachgewiesen, so dass die Karte die erfolgreiche experimentelle Umgehung der Projektion im Rahmen

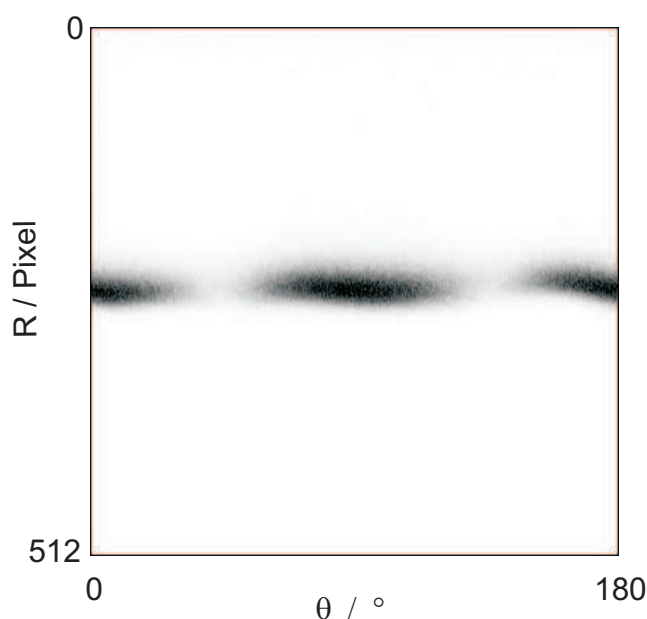


Abbildung 3.67: Experimentell aufgenommenes Slice Image von Cl-Atomen aus CH_3OCl in Polarkoordinaten.

des Nachweisprozesses dokumentiert. Der Ring zeigt erneut eine Störung der kreisförmigen Symmetrie.

Schon in den in Abb. 3.66 gezeigten meridionalen Schnitten der 3D-Verteilungen ist außerdem erkennbar, dass die Anisotropie in dem durch Slicing erhaltenen Bild weniger ausgeprägt ist als beim konventionellen Bild. Dies ist besonders bei Vergleich der Intensitätsminima bei $\theta = 90^\circ$ und $\theta = 270^\circ$ ersichtlich. In einer Polarkoordinatenauftragung der Intensitäten des Slice-Bildes sind zusätzlich die geometrischen Verzerrungen deutlich erkennbar. Da im ursprünglichen Slice-Image die geometrische Verzerrung für den unteren linken Quadranten besonders stark ausgeprägt erscheint, wurde die weitere Auswertung nur mit den 3 restlichen Quadranten durchgeführt.

Die Verteilungen der kinetischen Energie sind in Abb. 3.68 gezeigt. Als Vergleich ist die Verteilung aus der über die herkömmliche Velocity Map Imaging-Methode aufgenommenen Geschwindigkeitskarte mit dargestellt.

Die beiden Verteilungen in Abb. 3.68 haben ihr Maximum bei nahezu der gleichen kinetischen Energie. In diesem direkten Vergleich wird die Struktur des zweiten Beitrags in der klassischen Variante besonders deutlich.

Anschließend wurde die Winkelverteilung ermittelt. Über eine Datenanpassung konnte der

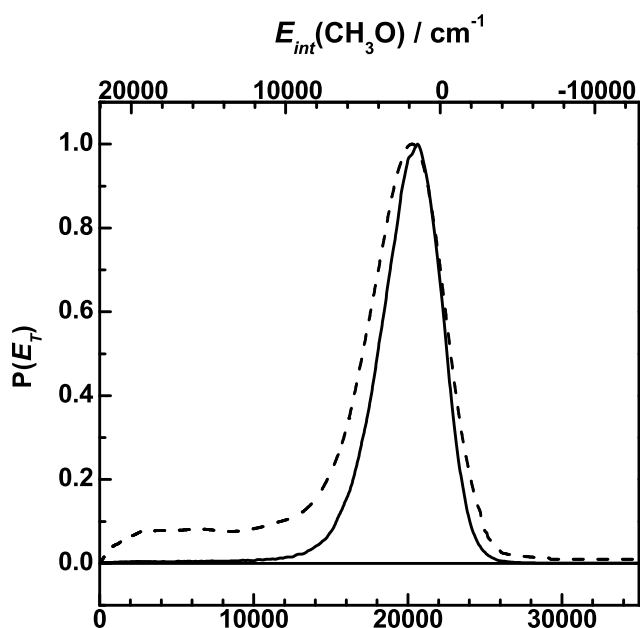


Abbildung 3.68: Verteilung der Translationsenergie beider Fragmente nach der Dissoziationsreaktion von CH_3OCl . Die durchgezogene Linie zeigt das Ergebnis des Slicing-Experiments, die gestrichelte Linie gibt zu einem direkten Vergleich die Verteilung aus Abb. 3.61 wieder.

Anisotropieparameter

$$\beta = 1,21$$

bestimmt werden. Die experimentelle Winkelverteilung und ihre Datenanpassung sind in Abb. 3.69 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Experimente nicht über den gesamten Bereich gleichmäßig abgepasst werden können. Dies ist wahrscheinlich auf die geometrischen Verzerrungen der Ringstruktur zurückzuführen.

3.6.5 Diskussion

Mit den vorgenommenen Modifikationen der Ionenoptik konnte die Slicing-Variante der Geschwindigkeitskartographie für die Detektion schwererer Molekülfragmente realisiert werden. Die aufgenommenen Bilder sind allerdings leicht unsymmetrisch. Dies ist vermutlich auf kleine Ungenauigkeiten der Ionenoptik oder bei der Durchführung der Experimente zurückzuführen. Dieser Befund spiegelt die in der Literatur bekannte Tatsache wieder, dass die Ionenoptiken für

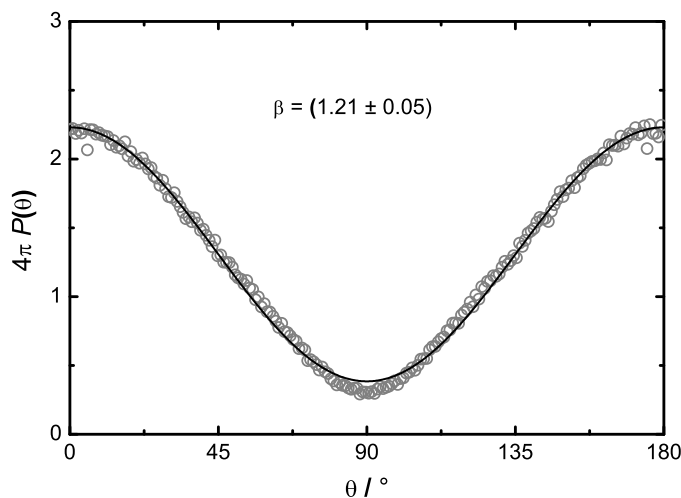


Abbildung 3.69: Experimentelle Winkelverteilung und mit $\beta = 1,21$ angepasste Winkelverteilung von Cl aus CH_3COCl .

DC-Slicing-Verfahren aufgrund ihrer komplizierteren Feldlinien deutlich empfindlicher gegenüber Störeinflüssen sind [71, 72]. Der Vergleich der Slicing-Methode mit einer herkömmlich aufgenommenen Geschwindigkeitskarte zeigt eine deutlich schmalere Verteilung von Cl-Atomen aus CH_3OCl . Wie jedoch gezeigt werden konnte, ist dies wahrscheinlich eher auf eventuelle Verunreinigungen der untersuchten Substanz als auf die Methode zurückzuführen. Schon im konventionell aufgenommenen Rohbild sind die durch die Verunreinigung verursachten Anteile deutlich erkennbar, die in den Bildern für das DC-Slicing aufgrund von reineren Ausgangssubstanzen nicht auftraten. Wie in Abb. 3.68 lassen sie sich durch einen sehr breiten Untergrund beschreiben, der sich in der scheinbaren Verbreiterung der Verteilung der detektierten Cl-Atome aus der Photodissoziationsreaktion des CH_3OCl bemerkbar macht. Aus dem Vergleich mit den experimentellen Daten aus dem Zerfall von HBr wird klar ersichtlich, dass ein Auflösungsverlust aus der Rekonstruktion der 3D-Verteilungen auszuschließen ist. Die Anisotropie der Winkelverteilung der Cl-Atome ist in der Slicing-Geschwindigkeitskarte deutlich schwächer ausgeprägt. Dies ist bereits in den Rohdaten ersichtlich und geht vermutlich auf den selben Effekt zurück, der bereits in den Cl-Atom-Geschwindigkeitskarten aus ICl zu einer unsymmetrischen Winkelverteilung geführt hat. Ein Vergleich mit publizierten Referenzwerten [180] zeigt in der Tat, dass der mit dem DC-Slicing-Verfahren gefundene Werte systematisch zu tief liegt.

Die Dissoziationsenergie der beiden Moleküle wurde zu $D_0^0 = (15\,900 \pm 350) \text{ cm}^{-1}$ für Methylhypochlorit und $(18\,900 \pm 250) \text{ cm}^{-1}$ für *t*-Butylhypochlorit bestimmt. Letzterer Wert ist etwa

1400 cm⁻¹ größer als ein Wert von $D_0^0((\text{CH}_3)_3\text{COCl}) = (17\,500 \pm 700)$ cm⁻¹, der von Huber [181] mit vorangegangenen Ergebnissen [184–186] über einen thermodynamischen Zyklus ausgerechnet wurde. Für $D_0^0(\text{CH}_3\text{OCl})$ wurden bisher unterschiedliche Werte angegeben. Crowley [174] leitete aus dem UV-Spektrum eine Energie von 16 130 cm⁻¹ ab, wohingegen *ab initio* Berechnungen deutlich höhere Werte ergaben [177–179]. Die einzige direkte experimentelle Bestimmung wurde 1997 von S. Schmidt vorgenommen. Dazu wurde ein Cl⁺-Massenspektrum über ein Reflektron auf eine Auflösung unterhalb der Dopplerverbreiterung durch den Fragmentrückstoß gebracht. Der ermittelte Wert lag bei 18 000 cm⁻¹, kann aber aufgrund der komplizierten Ionenoptik und daraus resultierenden Apparatefunktion nur als eine Abschätzung betrachtet werden.

Tabelle 3.18: Vergleich der O-Cl-Bindungsdissoziationsenergie D_0^0 in Methylhypochlorit.

	D_0^0	Jahr	Methode
Crowley	16 100	1994	UV Absorptionsquerschnitt
Schmidt	18 000	1997	REMPI-TOF Experiment
Francisco	17 200	1998	Über $\Delta_f H^\circ$ errechnet
He	17 700	2000	G2MP2 <i>ab initio</i> Rechn.
Diese Arbeit	15 900	2002	Geschwindigkeitskartographie

Alle Energien sind in cm⁻¹ angegeben.

Daher kann der hier angegebene Wert als erster verlässlicher experimenteller Wert angesehen werden. Er liegt in guter Übereinstimmung mit den Vorhersagen von Crowley *et. al.*. Eine Übersicht der Werte ist in Tabelle 3.18 gezeigt.

Die Anisotropieparameter von $\beta = 1,51$ für CH_3COCl bzw. $\beta(^2P_{1/2}) = 1,73$, $\beta(^2P_{3/2}) = 1,78$ für $(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$ liegen alle im Bereich von Werten für schnelle Dissoziationen nach paralleler Anregung. Aus der Abweichung vom Maximalwert von $\beta = 2$ lässt sich mit der Periode einer Rotation nach Gl. (2.18) eine maximale Lebensdauer des angeregten Zustands abschätzen. Die einzelnen Anisotropien führen zu Obergrenzen der Zerfallszeiten von $\tau \leq 250$ fs. Dieser Wert spricht für eine rein repulsiven Potentialverlauf des S₂-Zustands der Hypochlorite, den auch die Abwesenheit jeglicher Struktur der Absorptionsbande zeigt. Ein solcher ultraschneller Zerfall auf einer dissoziativen Potentialfläche rechtfertigt die zur Bestimmung der Dissoziationsenergie gemachte Annahme, dass nur wenig bis keine Energie in internen Moden des Methoxy-Fragments verbleibt. Weiter erlaubt dieser Befund die Annahme, dass die Anregung im CH₃O in erster Linie Rotationsenergie ist. Vergleichbare Studien und Rechnungen haben ebenfalls gezeigt, dass nach der Dissoziation die Anregung im Methoxy-Radikal hauptsächlich in Form von Rotationsenergie vorliegt [179, 180]. Die Bindungswinkel und -längen im CH₃OCl

und im CH_3O sind sehr ähnlich, [177], so dass diese Rotationsanregung vermutlich durch den Rückstoß entlang einer gewinkelten Bindung induziert wurde. Daher wird im Folgenden ein solcher Rückstoß des Fragments klassisch modelliert.

3.6.5.1 Modellierung des Rückstoßes

Für die quantitative Beschreibung des Rückstoßes wird analog zu Busch [187] ein einfaches impulsives Modell entwickelt. Dazu werden zunächst einige vereinfachende Annahmen gemacht:

- Das Methoxy wird als pseudozweiatomiges Molekül betrachtet,
- die Rotation und Schwingung im Ausgangsmolekül CH_3OCl wird vernachlässigt,
- sowohl die Rotation als auch die Vibration der C-O-Streckmode werden klassisch behandelt.

Der erste Punkt setzt voraus, dass keine Schwingungsumverteilung in die Methylgruppe erfolgt. Diese Annahme ist plausibel aufgrund der kurzen Lebensdauer des angeregten Zustands. Der zweite Punkt folgt aus den Molekularstrahlbedingungen. Aus den Geschwindigkeitskarten und der Literatur [179, 180] aber erwartet man eine Besetzung von Rotationszuständen hoher Ordnung, die mit der klassischen Theorie verhältnismäßig gut übereinstimmen. Daher ist die Schwingungsanregung der einzige kritische Punkt in den klassischen Vorhersagen und wird im folgenden auf zwei unterschiedliche Arten behandelt. Zum einen wird die C-O Streckschwingung als „weich“ angesehen, d. h. eine Schwingungsanregung ist vollständig zugänglich und wird klassisch behandelt, zum anderen wird die Biegung als „starr“ angesehen, so dass keine Schwingungsanregung erlaubt ist.

In Abb. 3.70 ist das CH_3OCl als pseudodreiatomiges Molekül ABC dargestellt ($A = \text{CH}_3$, $B = \text{O}$, $C = \text{Cl}$). Der Bindungswinkel \widehat{ABC} ist mit X bezeichnet. Ein Bindungsbruch zwischen B und C (O-Cl) führt zunächst nur zu einem Rückstoß der Atome B und C, wobei die verfügbare Energie ($E_{\text{Avl.}} = h\nu - D_0^0 - E_{\text{int}}(\text{Cl})$) gemäß der Impulserhaltung ($|\vec{p}_B| = |\vec{p}_C|$) zu den Geschwindigkeiten der Atome B und C von

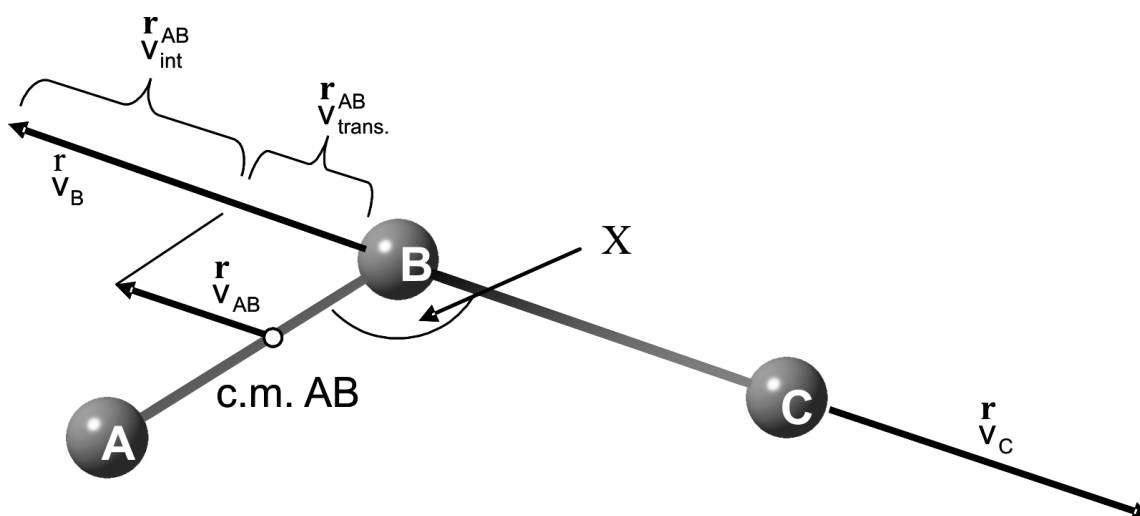


Abbildung 3.70: Schematische Darstellung zu den Auswirkungen eines entlang B-C gerichteten Rückstoßes auf Rotations- und Schwingungsanregung in AB-Fragment bei der Dissoziation eines gewinkelten Moleküls. Zu den Bezeichnungen s. Text.

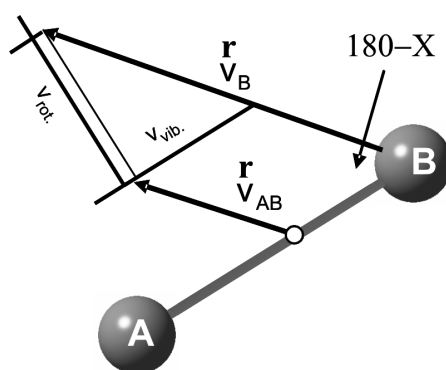


Abbildung 3.71: Vektorzerlegung der Geschwindigkeitskomponente die im weichen Modell zur internen Anregung in AB führt. Schwingungsanregung wird zugelassen.

$$\vec{v}_C = \sqrt{2 \frac{m_B}{m_B + m_C} \frac{E_{Avl.}}{m_C}} \quad (3.53)$$

$$\vec{v}_B = \sqrt{2 \frac{m_C}{m_B + m_C} \frac{E_{Avl.}}{m_B}} \quad (3.54)$$

führt. Die Beschleunigung von B bewirkt eine Translation des Gesamtfragments AB mit v_{AB} , mit dem gleichen Impuls ($|\vec{p}_{AB}| = |\vec{p}_B| = |\vec{p}_C|$) und somit

$$\vec{v}_{AB} = \frac{m_B}{m_{AB}} \vec{v}_B. \quad (3.55)$$

Die restliche Geschwindigkeitskomponente $\vec{v}_B - \vec{v}_{AB}$ führt zu einer internen Anregung von AB. Diese kann über Vektorzerlegung in Komponenten parallel und senkrecht zur AB-Bindung aufgeteilt werden. Die parallele Komponente führt zu einer Vibrationsanregung, die senkrechte zu Rotation (s. Abb. 3.71):

$$\vec{v}_{rot}^{AB} = \left\{ \left(\sqrt{2 \frac{m_C}{m_B + m_C} \frac{E_{Avl.}}{m_B}} \right) - \left(\frac{m_B}{m_A + m_B} \cdot \vec{v}_B \right) \right\} \sin X \quad (3.56)$$

$$\vec{v}_{vib}^{AB} = \left\{ \left(\sqrt{2 \frac{m_C}{m_B + m_C} \frac{E_{Avl.}}{m_B}} \right) - \left(\frac{m_B}{m_A + m_B} \cdot \vec{v}_B \right) \right\} \cos X. \quad (3.57)$$

$$(3.58)$$

Aus den Geschwindigkeitskomponenten können jetzt über $E = \frac{1}{2}mv^2$ die entsprechenden Energiebeiträge errechnet werden. Der Beitrag von \vec{v}_{vib}^{AB} kann nun entweder in Schwingung zur Anregung der C-O Mode führen (weiches Modell) oder, im Falle des starren Modells, zu einer zusätzlichen Beschleunigung des Gesamtfragmentschwerpunkts (c. m.). Dieser Geschwindigkeitsbeitrag ist in Abb. 3.72 mit $\vec{v}_{vib-trans.}$ bezeichnet. Wie aus Abb. 3.73 hervorgeht, ändert die starre Behandlung der Bindung auch die Rückstoßrichtung der Fragmente.

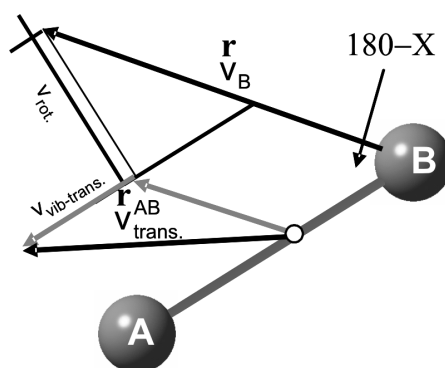


Abbildung 3.72: Vektorzerlegung der Geschwindigkeitskomponente im starren Modell. Der Geschwindigkeitsbeitrag, der in Abb. 3.71 zur Schwingungsanregung führt, wird in Translation überführt.

Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen aus dem impulsiven Modell

Der Vergleich wurde nur für CH_3OCl durchgeführt, da $(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$ ein bei weitem zu großes und strukturell kompliziertes Molekül ist, um als dreiatomiges Pseudomolekül behandelt zu

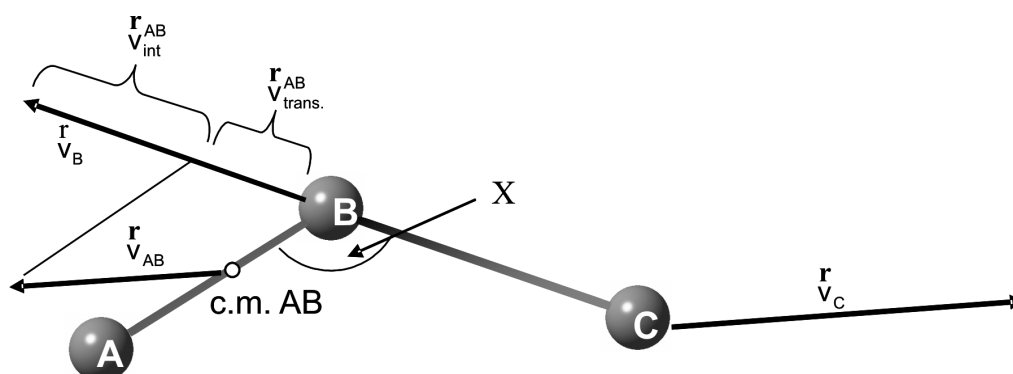


Abbildung 3.73: Verdeutlichung der Richtungsänderung des Fragmentrückstoßes durch starre Behandlung der A-B-Achse.

werden. Die modellrelevanten strukturellen Parameter von CH_3OCl sind in Tabelle 3.19 gezeigt, die Massen wurden mit $m_A = 15,035$, $m_B = 15,999$ und $m_C = 35,453$ Dalton angenommen (isotopomere Mittelwerte).

Tabelle 3.19: Strukturelle Parameter von CH_3OCl und CH_3O .

Strukturelement	CH_3OCl [177]	CH_3O [188]
r_{CO}	1,425	1,363
r_{ClO}	1,702	-
r_{CH}	1,090	1,095
r_{CH}	1,091	-
θ_{COCl}	111,2	-
$\theta_{H'CO}$	104,0	111,3
θ_{HCO}	111,3	111,3
θ_{HCH}	-	107,6
$\tau_{H'COCl}$	180,0	-
τ_{HCOCl}	61,7	-

Alle Bindungslängen sind in Angström, Dieder- sowie Tetraederwinkel sind in Grad angegeben.

Die für den Rückstoß verfügbare Energie E_{avl} ist die Photolyse-Energie $h\nu$ abzüglich der Bindungsdissoziationsenergie und der Spin-Bahn-Energie im $\text{Cl } ^2\text{P}_{1/2}$.

Die aus diesen Annahmen folgenden Energien werden in Tab. 3.20 mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Dieser Vergleich zeigt deutlich, dass weniger interne Energie im Methoxy-Fragment verbleibt, als es das impulsive Modell vorhersagt. Die starre Behandlung der C-O Streckschwingungsmode führt dabei zu Vorhersagen, die näher am experimentellen Befund liegen. Dies könnte darauf hindeuten, dass keine Schwingungsanregung im Methoxy-

Tabelle 3.20: Nach dem Modell berechnete und experimentell bestimmte Energien nach Photolyse von CH_3OCl bei 235 nm.

	E_{avl}	E_T^{Cl}	E_T^{MeO}	E_{RV}^{MeO}	-
Zentrum	25 744	9 294	10 439	5 958	Experiment
FWHM	-	2 298	2 595	4 893	-
	25 744	8 084	9 113	8 547	„weiches“Modell
	25 744	8 597	9 707	7 440	„starres“Modell

Alle Energien sind in cm^{-1} angegeben.

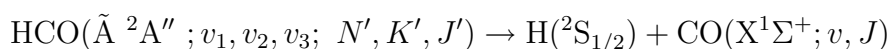
Radikal stattfindet und die interne Produktenergie nur in Form von Rotationsanregung vorliegt. Die recht großen Abweichungen von der vorhergesagten Durchschnittsenergie können unterschiedliche Gründe haben. Erstens ist bei kleinen Rotationsquantenzahlen eine klassische Betrachtung des Problems nicht gerechtfertigt. Zweitens geht aus einem Vergleich der strukturellen Parameter von Edukt und Produkten nicht hervor, wie groß der $\widehat{\text{OCCl}}$ -Winkel am Übergangszustand der Reaktion ist. Da dieser Winkel der strukturelle Parameter ist, der das Energieverzweigungsverhältnis am stärksten beeinflusst, könnte eine mögliche Aufweitung dieses Winkels im Verlauf der Reaktion zu der beobachteten Energieverteilung mit geringerer Rotationsanregung führen. Legt man das starre Modell zugrunde, könnte schon eine Aufweitung auf $127,7^\circ$ die beobachteten experimentellen Daten erklären.

4 Zusammenfassung

Es wurden zwei neue Methoden zur Inversion und Auswertung von Photofragment-Geschwindigkeitskarten entwickelt. Beide benutzen zweidimensionale Basisfunktionen für die iterativ regularisierte Inversion der Abbildungsgleichung in der Matrixform und ermöglichen eine einfache Berücksichtigung der Details des Abbildungs- und Detektionsprozesses über Nebenbedingungen. In beiden Fällen ist der Regularisierungsparameter durch die Zahl der Iterationen gegeben, deren optimaler Wert durch die Methode der Kreuzvalidierung aus den experimentellen Daten selbst, d. h. ohne weitere, willkürliche Annahmen bestimmt wird. Es konnte gezeigt werden, dass die Rekonstruktion der dreidimensionalen Photofragmentverteilungen aus experimentellen Daten sowie aus synthetisch erzeugten Bildern in allen Fällen bessere Ergebnisse lieferte als andere Methoden.

Die Auflösung hochauflösender Photofragment-Geschwindigkeitskarten ist prinzipiell durch den im Ionisationsschritt auf das detektierte Fragment wirkenden Photoelektronenrückstoß (PER) limitiert. Eine Charakterisierung der mit diesem Effekt verbundenen Punktabbildungsfunktion erlaubte eine Berücksichtigung dieses Effekts über entsprechend modifizierte Basisfunktionen. Es gelang damit erstmals, die Effekte des PER erfolgreich zu berücksichtigen und so die experimentelle Auflösung signifikant zu verbessern.

Die räumliche H-Atom Verteilung aus dem lichtinduzierten Zerfall des Formylradikals gemäß



wurde mittels Geschwindigkeitskartographie bestimmt. Die Anregung erfolgte dabei in das $(0,10^1,0)$ -Niveau des elektronisch angeregten $\tilde{\text{A}}^2\text{A}''$ -Zustands. Die Bindungsdissoziationsenergie konnte zu

$$D_0^0(\text{HCO}) = (5\,200 \pm 350) \text{ cm}^{-1}$$

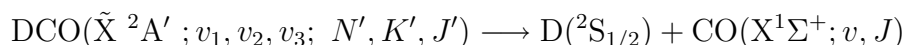
bestimmt werden. Für die Photofragmente wurde ein mittlerer Anisotropieparameter von

$$\langle\beta\rangle = 1,12$$

gefunden. Dieser Wert deutet darauf hin, dass der Zerfall als elektronische Prädissoziation aus dem (\tilde{X}^2A' -Zustand erfolgt, der mit dem (\tilde{A}^2A'' -Zustand ein Renner-Teller-Paar bildet und stark gekoppelt ist. Bei diesem sehr effektiven Zerfall verbleiben nur $\approx 20\%$ der verfügbaren Energie als interne Anregung im CO, die restlichen 80% werden als Translationsenergie freigesetzt.

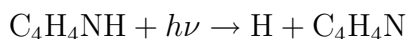
Der Nachweis der H-Atome erfolgte erstmals über ein Dopplerfreies (2+1) $^1S \leftarrow ^1S$ -REMPI-Detektionsschema, wodurch alle H-Atome unabhängig von ihrer Geschwindigkeit gleichzeitig nachgewiesen werden können. Es wurden 3 Schemata realisiert, bei denen unterschiedlich polarisierte Laser eingesetzt wurden. Für ein Ionisationsschema, bei dem der resonante Zwischenschritt durch zwei antiparallele Photonen mit entgegengesetzter Zirkularpolarisation erfolgt, konnten Geschwindigkeitskarten aufgenommen werden, die ausschließlich Dopplerfrei ionisierte H-Atome zeigten.

Mit dem unimolekularen Zerfall des deuterierten Formaldehyds nach

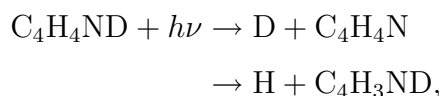


wurde erstmalig ein Zerfall aus dem elektronischen Grundzustand mittels Geschwindigkeitskartographie untersucht. Die Präparation der hochschwingungsangeregten Resonanzen im DCO erfolgte über stimuliertes Emission-Pumpen (SEP) in definierte Rotations-Schwingungszustände. Die Schwingungszustandsverteilung und der Verlauf der Rotationszustandsverteilung des CO-Fragments konnten aus den Verteilungen der freigesetzten kinetischen Energie ermittelt werden. Für die Schwingungszustände (0,5,0), (0,4,2), (2,3,1) und (1,4,1) in den Rotationszuständen (2_{02}) und (2_{12}) konnte somit die Reaktion vollständig zustandsaufgelöst untersucht und deren Produktzustandsverteilungen ermittelt werden .

Außerdem wurden H/D-Geschwindigkeitskarten aus dem Zerfall von Pyrrol- h_1 und Pyrrol- d_1 ,



und



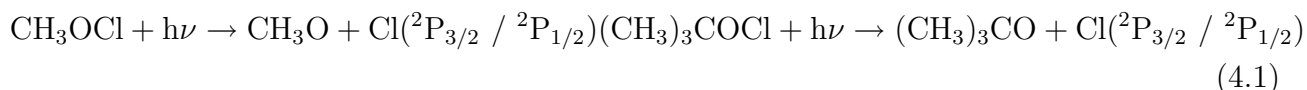
nach Anregung bei $\lambda = 243$ nm aufgenommen. Dabei wurden insgesamt drei Reaktionskanäle gefunden, von denen zwei durch direkten Vergleich der Ergebnisse für Pyrrol- h_1 und Pyrrol- d_1 zugeordnet werden konnten. Der effektivste Kanal ist eine ultraschnellen Photodissoziation über eine konische Durchschneidung des angeregten Zustands mit dem Grundzustand. Der zweite zugeordnete Kanal ist die unimolekulare H-Abspaltung nach Relaxation in den elektronischen Grundzustand, der dritte Kanal könnte unter Beteiligung eines intramolekularen H-Austauschs im angeregten Zustand verlaufen.

Ergebnisse aus Experimenten bei Anregung bei $\lambda = 217$ nm zeigten, dass die beschriebenen effektiven Reaktionskanäle auch in höher angeregten elektronischen Zuständen offenstehen. Die N-H bzw. N-D Bindungsdissoziationsenergien wurden zu

$$D_0^0(\text{NH}) = (31\,000 \pm 500)\text{cm}^{-1} \text{ und } D_0^0(\text{ND}) = (31\,500 \pm 500)\text{cm}^{-1}$$

bestimmt.

Die photoinduzierte Zerfalldynamik von Methyl- und *t*-Butylhypochlorit gemäß



nach Anregung bei $\lambda = 235$ nm wurde mit Cl-Atom-Nachweis untersucht. Die RO-Cl Bindungsdissoziationsenergien wurden zu

$$\begin{aligned} D_0^0(\text{CH}_3\text{COCl}) &= 15\,900 \pm 350\text{cm}^{-1} \\ D_0^0((\text{CH}_3)_3\text{COCl}) &= 18\,800 \pm 250\text{cm}^{-1}. \end{aligned}$$

bestimmt. Für die Anisotropieparameter der Zerfallskanäle wurden Werte von $\beta = 1,51$ für Cl ($^2\text{P}_{1/2}$) aus CH_3COCl , und $\beta = 1,73$ bzw. $\beta = 1,78$ für Cl ($^2\text{P}_{1/2}$) bzw. Cl ($^2\text{P}_{3/2}$) aus $(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$ erhalten. Dabei kamen zwei unterschiedliche Varianten der Geschwindigkeitskartographie zum Einsatz. In der konventionellen Variante wurde die Projektion der gesamten

Fragmentverteilung detektiert, und anschließend die Fragmentverteilung durch Abel-Inversion rekonstruiert. Bei der sogenannten Slice-Imaging-Methode wurde die Ionenwolke durch eine zusätzliche Linse in der Ionenoptik entlang der Flugrichtung verlängert, so dass durch zeitliches Schalten des Detektionsintervalls nur ein meridionaler Schnitt der Fragmentverteilung detektiert wurde, der bereits die volle dreidimensionale Information enthält. Die Methode erwies sich allerdings im Vergleich zur konventionellen Methode als deutlich störungsanfälliger.

Literaturverzeichnis

- [1] R. Schinke. *Photodissociation Dynamics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1993.
- [2] T. E. Graedel and P. J. Crutzen. *Chemie der Atmosphäre*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1994.
- [3] R. P. Wayne. *Chemistry of Atmospheres*. 2. Aufl., Oxford University Press, Oxford, 1991.
- [4] W. Dieminger, G. K. Hartmann, and R. Leitinger. *The Upper Atmosphere*. Springer Verlag, New York, 1996.
- [5] G. S. Singhal, G. Renger, S. K. Sopory, and K.D. Irrgang. *Concepts in Photobiology: Photosynthesis and Photomorphogenesis*. Narosa, New Delhi, 1999.
- [6] Q. Wang, R. W. Schoenlein, L. A. Peteanu, R. A. Mathies, and C. V. Shank. *Science*, 21:442, 1994.
- [7] N. J. Kim, G. Jeong, Y. S. Kim, J. Sung, S. K. Kim, and Y. D. Park. *J. Chem. Phys.*, 113:1051, 2000.
- [8] E. Nir, K. Kleinermanns, L. Grace, and M. S. de Vries. *J. Phys. Chem.*, 105:5106, 2001.
- [9] H. Kang, K. T. Lee, B. Jung, Y. J. Ko, and S. K. Kim. *J. Am. Chem. Soc.*, 124:12958, 2002.
- [10] T. H. Elsaesser and H. J. Bakker. *Ultrafast Hydrogen Bonding Dynamics and Proton Transfer Processes in the Condensed Phase*. Kluwer Academic, Dordrecht, 2002.

- [11] H. Lippert, V. Steert, L. Hesse, C. P. Schulz, W. Radloff, and I. V. Hertel. *Eur. Phys. J. D*, 20:445, 2002.
- [12] H. Kang, B. Jung, and S. K. Kim. *J. Chem. Phys.*, 118:6717, 2003.
- [13] C. Pützer, I. Hünig, and K. Kleinermanns. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5:1158, 2003.
- [14] W. Domcke and A. L. Sobolewski. *Science*, 302:1693, 2003.
- [15] C. Tanner, C. Manca, and S. Leutwyler. *Science*, 302:1736, 2002.
- [16] L. J. Butler and D. M. Neumark. *J. Chem. Phys.*, 100:12801, 1996.
- [17] P. L. Houston. *Chemical Kinetics and Reaction Dynamics*. McGraw-Hill, New York, 2001.
- [18] R. Bersohn. *J. Phys. Chem.*, 88:5145, 1984.
- [19] M. N. R. Ashfold and J. E. Baggot. *Molecular Photodissociation Dynamics*. Royal Society of Chemistry, Letchworth, 1987.
- [20] C. F. Crim. *J. Phys. Chem.*, 100:12725, 1996.
- [21] P.J. Robinson and K. A. Hoolbrok. *Unimolecular Reactions*. Wiley, London, 1972.
- [22] W. Forst. *Theory of Unimolecular Reactions*. Wiley, London, 1973.
- [23] J. Solomon, C. Jonah, P. Chandra, and R. Bersohn. *J. Chem. Phys.*, 55:1908, 1971.
- [24] R. N. Zare and D. R. Herschbach. *U.S. At. Energy Comm.*, page 1, 1964.
- [25] D. Eres, M. Gurnick, and J. D. McDonald. *J. Chem. Phys.*, 81:5552, 1984.
- [26] D. W. Chandler and P. L. Houston. *J. Chem. Phys.*, 87:1445, 1987.
- [27] C. Vallance. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 362:2591, 2004.
- [28] M. N. R. Asfold, H. Nahler, A. J. Orr-Ewing, O. P. J. Vieuxmaire, R. L. Toomes, T. N.

- Kitsopoulos, I. A. Garcia, D. A. Chestakov, S.-M. Wuc, and D. H. Parker. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8:26, 2006.
- [29] A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker. *Rev. Sci. Instr.*, 68:3477, 1997.
- [30] B.-Y. Chang, R. C. Hötzelin, J. A. Müller, J. D. Geisler, and P. L. Houston. *Rev. Sci. Instrum.*, 69:1665, 1998.
- [31] T. Einfeld, C. Maul, and K.-H. Gericke. *Rev. Sci. Instrum.*, 73:1856, 2002.
- [32] D. Townsend, M. P. Minitti, and A. G. Suits. *Rev. Sci. Instrum.*, 74:2530, 2003.
- [33] J. J. Lin, J. Zhou, W. Shiu, and K. Liu. *Rev. Sci. Instrum.*, 74:2495, 2002.
- [34] R. N. Bracewell. *The Fourier Transform and its Applications*. McGraw-Hill, New York, 2nd edition, 1986.
- [35] R. L. Toomes, P. C. Samartzis, T. P. Rakitzis, and T. N. Kitsopoulos. *Chem. Phys.*, 301:209, 2004.
- [36] C. Kittrell, E. Abramson, J. L. Kinsey, S. A. McDonald, D. E. Reisner, R. W. Field, and D. H. Katayama. *J. Chem. Phys.*, 75:2056, 1981.
- [37] F. Helleis, J. N. Crowley, and G. K. Moortgat. *J. Phys. Chem.*, 96:2682, 1992.
- [38] W. H. Vaidya. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 147:513, 1934.
- [39] W. H. Vaidya. *Proc. Phys. Soc.*, 64:428, 1951.
- [40] W. H. Vaidya. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 279:572, 1934.
- [41] W. C. Gardiner. *Combustion Chemistry*. Springer, New York, 1984.
- [42] D. J. Hucknall. *Chemistry of Hydrocarbon Combustion*. Chapman and Hall, London, 1985.
- [43] J. A. Miller and G. A. Fisk. *Chem. Eng. News*, 65:22, 1987.
- [44] J. A. Miller. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 41:345, 1990.

- [45] B. J. Finlayson-Pitts and J. N. Pitts. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. Academic Press, San Diego, 2000.
- [46] A. G. G. M. Tielens. *The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium*. Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [47] S. Saito. *Astrophys. J.*, 178:L. 95, 1972.
- [48] A. G. G. M. Tielens and W. Hagen. *Astron. Astrophys.*, 114:245, 1982.
- [49] J. D. Tobiasson, J. R. Dunlop, and E. A. Rohlfing. *J. Chem. Phys.*, 103:1448, 1995.
- [50] D. W. Neyer and P. L. Houston. In: *The Chemical Dynamics and Kinetics of Small Radicals, Part II*, Eds. K. Liu and A. Wagner. World Scientific, Singapore, 1995.
- [51] G. W. Adamson and X. Zhao nad R. W. Field. *J. Mol. Spectr.*, 160:11, 1993.
- [52] H.-M. Keller, H. Floethmann, A. J. Dobbin, R. Schinke, H.-J. Werner, C. Bauer, and P. Rosmus. *J. Chem. Phys.*, 105:4983, 1996.
- [53] C. Stöck, X. Li, H.-M. Keller, R. Schinke, and F. Temps. *J. Chem. Phys.*, 106:5333, 1997.
- [54] A. L. Sobolewski, W. Domcke, C. Dedonder-Lardeux, and C. Jouvert. *PCCP*, 4:1093, 2002.
- [55] P. A. Mullen and M. K. Orloff. *J. Chem. Phys.*, 51:2276, 1969.
- [56] M. Bavia, F. Bertinelli, C. Taliani, and C. Zauli. *Mol. Phys.*, 31:479, 1975.
- [57] M. H. Palmer, I. C. Walker, and M. F. Guest. *Chem. Phys.*, 238:179, 1989.
- [58] E. E. Rennie, C. A. F. Johnson, J. E. Parker, R. Ferguson, D. M. P. Holland, and D. A. Shaw. *Chem. Phys.*, 250:271, 1999.
- [59] C. Jonah. *J. Chem. Phys.*, 55:1915, 1971.
- [60] Z. Vager, Naamam R, and E. P. Kanter. *Science*, 244:2426, 1989.

- [61] D. Zajfman, E. P. Kanter, Z. Vager, and J. Zajfman. *Phys. Rev. A*, 43:1608, 1991.
- [62] J. Riedel. Diplomarbeit. Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2002.
- [63] Bechtel BWXT Idaho. Simion v. 7.w. Idaho National Engineering & Environmental Laboratory, 1999.
- [64] K. Tonokura and K. Suzuki. *Chem. Phys. Lett.*, 224:1, 1994.
- [65] C. R. Gebhardt, T. P. Rakitzis, P. C. Samartzis, V. Ladopoulos, and T. N. Kitsopoulos. *Rev. Sci. Instrum.*, 72:3848, 2001.
- [66] T. P. Rakitzis, P. C. Samartzis, R. L. Toomes, L. Tsigaridas, M. Coriou, D. Chestakov, A. T. J. B. Eppink, D. H. Parker, and T. N. Kitsopoulos. *Chem. Phys. Lett.*, 364:115, 2002.
- [67] P. Tarte. *J. Chem. Phys.*, 20:1570, 1952.
- [68] W. C. Wiley and I. H. McLaren. *Rev. Sci. Instrum.*, 26:1150, 1955.
- [69] A. Kuczmann. Promotionsschrift. Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2002.
- [70] C. Elsner. Diplomarbeit. Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2003.
- [71] C. Huang, S. A. Lahankar, M. H. Kim, B. Zhang, and A. G. Suits. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8:4652, 2006.
- [72] V. Papadakis and T. N. Kitsopoulos. *Rev. Sci. Instrum.*, 77:83101, 2006.
- [73] Y. Sato, Y. Matsumi, M. Kawasaki, K. Tsukiyama, and R. Bersohn. *J. Phys. Chem.*, 99:16207, 1995.
- [74] J. Winterhalter, D. Maier, J. Honerkamp, V. Schyja, and H. Helm. *J. Chem. Phys.*, 110:11187, 1999.
- [75] C. Bordas, F. Paulig, H. Helm, and D. L. Huestis. *Rev. Sci. Instrum.*, 67:2257, 1996.
- [76] S. Manzhos and H.-P. Looock. *Comput. Phys. Commun.*, 154:76, 2003.

- [77] M. J. J. Vrakking. *Rev. Sci. Instr.*, 72(11):4084–4089, 2001.
- [78] V. K. Nestorov, R. D. Hinchliffe, R. Uberna, J. I. Cline, K. T. Lorenz, and D. W. Chandler. *J. Chem. Phys.*, 115:7881, 2001.
- [79] M. J. Bass, M. Brouard, A. P. Clark, and C. Vallance. *J. Chem. Phys.*, 117:8723, 2002.
- [80] V. Dribinski, A. Ossadtchi, V. A. Mandelshtam, and H. Reisler. *Rev. Sci. Instrum.*, 73:2634, 2002.
- [81] G. A. Garcia, L. Nahon, and I. Powis. *Rev. Sci. Instrum.*, 75:4989, 2004.
- [82] F. Renth, J. Riedel, and F. Temps. *Rev. Sci. Instrum.*, 77:1, 2006.
- [83] M. Bertero and P. Boccacci. *Introduction to inverse Problems in imaging*. Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 1998.
- [84] A. Neumaier. *SIAM Rev.*, 40:636, 1998.
- [85] J. L. Starck, E. Pantin, and F. Murtagh. *Publ. Astron. Soc. Pac.*, 114:1051, 2002.
- [86] C. Vogel. *Computational methods for inverse problems*. Soc. for Industrial & Applied Math, Philadelphia, 2002.
- [87] W. H. Richardson. *J. Opt. Soc. Am.*, 62:55, 1972.
- [88] L. B. Lucy. *Astron. J.*, 79:745, 1974.
- [89] L. A. Shepp and Y. Vardi. *IEEE Trans. Med. Imaging*, MI-1:113, 1982.
- [90] L. Landweber. *Am. J. Math.*, 73:615, 1951.
- [91] M. Stone. *Mathematics, Operations and Statistics*, 9:127–140, 1978.
- [92] T. Hastie, T. Tibshirani, and J. Friedman. *The elements of statistical learning : data mining, inference, and prediction*. Springer series in statistics. Springer, New York, 2001.
- [93] R. N. Zare and D. R. Herschbach. *Bull. Am. Phys. Soc.*, 7:458, 1962.

- [94] C.H. Greene and R. N. Zare. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 33:119–150, 1982.
- [95] R. N. J. Dixon. *J. Chem. Phys.*, 85:1866, 1986.
- [96] A. S. Bracker, E. R. Wouters, A. G. Suits, and O. S. Vasyutinskii. *J. Chem. Phys.*, 110(14):6749–6765, 1999.
- [97] E. W. Hansen and P.-L. Law. *J. Opt. Soc. Am.*, 2(4):510–520, 1985.
- [98] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, , and W. T. Vetterling. *Numerical Recipes in C*. Cambridge University Press, Cambridge, 1st edition, 1986.
- [99] A. T. J. B. Eppink, S.-M. Wu, and B. J. Whitaker. *Imaging in Molecular Dynamics: Technology and Applications*, chapter 3, pages 65–112. Cambridge University Press, 2003.
- [100] T. Kinugawa and T. Arikawa. *J. Chem. Phys.*, 96:4801, 1992.
- [101] T. Duhoo and B. Pouilly. *J. Chem. Phys.*, 103:182, 1995.
- [102] E. F. van Dishoeck, M. C. van Hemert, and A. Dalgarno. *J. Chem. Phys.*, 77:3693, 1982.
- [103] S. C. Givertz and G. G. Balint-Kurti. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 82:1231, 1986.
- [104] A. G. Smolin, O. S. Vasyutinkii, G. G. Balint-Kurti, and A. Brown. *J. Phys. Chem. A*, 110:5371, 2006.
- [105] R. S. Mulliken. *Phys. Rev.*, 51:310, 1937.
- [106] R. S. Mulliken. *J. Chem. Phys.*, 8:382, 1940.
- [107] G. N. A. van Veen, K. A. Mohamed, T. Baller, and A. E. de Vries. *Chem. Phys.*, 80:113, 1983.
- [108] F. Magnotta, D. J. Nesbitt, and S. R. Leone. *Chem. Phys. Lett.*, 83:21, 1981.
- [109] Z. Xu, D. J. Nesbitt, and C. Wittig. *J. Phys. Chem.*, 92:5518, 1988.
- [110] I. H. Gersonde, S. Hennig, and H. Gabriel. *J. Chem. Phys.*, 101:9558, 1994.

- [111] Q. Matsumi, K. Tonokura, and M. Kawasaki. *J. Chem. Phys. Erratum*, 97:5261, 1992.
- [112] P. M. Blass, R. C. Jackson, J. C. Polanyi, and H. Weiss. *J. Chem. Phys.*, 94:7003, 1991.
- [113] C. Romanescu and H.-P. Looock. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8:2940, 2006.
- [114] T. P. Rakitzis, P. C. Samartzis, R. L. Toomes, and T. N. Kitsopoulos. *J. Chem. Phys.*, 121:7222, 2004.
- [115] S. Manzhos, C. Romanescu, H.-P. Looock, and J. G. Underwood. *J. Chem. Phys.*, 127:11802, 2004.
- [116] R. Baumfalk, U. Buck, C. Frischkorn, N. H. Nahler, and L. Huwel. *J. Chem. Phys.*, 111:2595, 1999.
- [117] S. R. Langford, P. M. Regan, A. J. Orr-Ewing, and M. N. R. Ashfold. *Chem. Phys.*, 231:245, 1998.
- [118] P. M. Regan, S. R. Langford, A. J. Orr-Ewing, and M. N. R. Ashfold. *J. Chem. Phys.*, 110:281, 1999.
- [119] A. Einstein. *Ann. d. Phys.*, 17:132, 1905.
- [120] K. L. Reid. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 54:397–424, 2003.
- [121] D. H. Parker, R. F. Delmdahl, B. L. G. Bakker, and H. P. Looock. *J. Chin. Chem. Soc.*, 48:327, 2001.
- [122] S. Manzhos, H.-P. Looock, B. L. G. Bakker, and D. H. Parker. *J. Chem. Phys.*, 117:9347, 2002.
- [123] K. Neumann. Diplomarbeit. Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2003.
- [124] C. E. Moore. *Atomic Energy Levels*. U.S. Government Printing Office, Washington, 1971.
- [125] D. Wang and J. M. Bowman. *Chem. Phys. Lett.*, 235:277, 1995.

- [126] H.-M. Keller, M. Stumpf, T. Schröder, C. Stöck, F. Temps, Schinke R., H.-M. Werner, C. Bauer, and P. Rosmus. *J. Chem. Phys.*, 106:5359, 1997.
- [127] H.-M. Keller and R. Schinke. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 93:879, 1997.
- [128] G. Herzberg and D. A. Ramsay. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 233:34, 1955.
- [129] A. D. Sappey and D. R. Crosley. *J. Chem. Phys.*, 93:7601, 1990.
- [130] H. J. Werner, C. Bauer, P. Rosmus, H. M. Keller, M. Stumpf, and R. Schinke. *J. Chem. Phys.*, 102:3539, 1995.
- [131] D. W. Neyer, X. Luo, I. Burak, and P. L. Houston. *J. Chem. Phys.*, 102:1645, 1995.
- [132] R. Renner. *Z. Phys.*, 92:172, 1934.
- [133] R. Vasudev and R. N. Zare. *J. Chem. Phys.*, 76:5267, 1982.
- [134] G. Rumbles, J. J. Valentini, B. M. Stone, and E. K. C. Lee. *J. Phys. Chem.*, 93:1303, 1989.
- [135] J.-C. Loison, S. H. Kable, P. L. Houston, and I. Burak. *J. Chem. Phys.*, 94:1796, 1991.
- [136] S. H. Kable, J.-C. Loison, D. W. Neyer, P. L. Houston, I. Burak, and R. N. Dixon. *J. Phys. Chem.*, 95:8013, 1991.
- [137] D. W. Neyer, S. H. Kable, J.-C. Loison, P. L. Houston, I. Burak, and E. M. Goldfield. *J. Chem. Phys.*, 97:9036, 1992.
- [138] R. N. Dixon. *Mol. Phys.*, 54:333, 1985.
- [139] E. M. Goldfield, S. K. Gray, and L. B. Harding. *J. Chem. Phys.*, 99:5812, 1993.
- [140] A. Loettgers, A. Untch, H.-M. Keller, R. Schinke, H.-J. Werner, C. Bauer, and P. Rosmus. *J. Chem. Phys.*, 106:3186, 1997.
- [141] J. Weiß, R. Schinke, and V. A. Mandelshtam. *J. Chem. Phys.*, 113:4588, 2000.
- [142] W. Demtröder. *Laserspektroskopie*. Springer, Berlin, 2004.

- [143] B. J. Whitaker. *Imaging in Molecular Dynamics*. Cambridge University Press, Cambridge, 2003.
- [144] H. E. Fleming and K. N. Rao. *J. Mol. Spectrosc.*, 44:189, 2006.
- [145] C. Stöck. Promotionsschrift. MPI für Strömungsforschung, Göttingen, 1996.
- [146] C. Stöck. Promotionsschrift. Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Göttingen, 1996.
- [147] F. Renth, F. Temps, and A. Tröllsch. *J. Chem. Phys.*, 118:659, 2003.
- [148] H.-J. Werner, C. Bauer, P. Rosmus, H.-M. Keller, M. Stumpf, and R. Schinke. *J. Chem. Phys.*, 102:3593, 1995.
- [149] R. Schinke and R. Engel. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 82:111, 1986.
- [150] J. Wei, A. Tröllsch, C. Tesch, and F. Temps. *J. Chem. Phys.*, 120:10530, 2004.
- [151] A. L. Sobolewski and W. Domcke. *Chem. Phys.*, 259:181, 2000.
- [152] R. A. Jones, E. C. Taylor, and A. Weissberger. *Pyrrroles: The Chemistry of Heterocyclic Compounds*. Wiley, New York, 1990/92.
- [153] P. J. Derrick, L. Asbrink, O. Edqvist, and E. Lindholm. *Spectrochim. Acta*, 27A:2525, 1971.
- [154] P. J. Derrick, L. Asbrink, O. Edqvist, and E. Lindholm. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Physics*, 6:191, 1971.
- [155] G. Bieri, L. Asbrink, and W. von Niessen. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 27:129, 1982.
- [156] C. D. Cooper, A. D. Williamson, J. C. Miller, and R. N. Compton. *J. Chem. Phys.*, 73:1527, 1980.
- [157] L. Serrano-Andrés, M. Merchan, I. Nebot-Gill, B. O. Roos, and M. Fulscher. *J. Am. Chem. Soc.*, 115:6184, 1993.

- [158] J. Wan, J. Meller, M. Hada, M. Ehara, and H. Nakatsuji. *J. Chem. Phys.*, 113:7853, 2000.
- [159] B. O. Roose, P. Malmqvist, V. Molina, L. Serrano-Andrés, and M. Merchán. *J. Chem. Phys.*, 116:7526, 2002.
- [160] D. A. Blank, S. W. North, and Y. T. Lee. *Chem. Phys.*, 187:35, 1994.
- [161] G. B. Bacskay, M. Martoprawiro, and J. C. Mackie. *Chem. Phys. Lett.*, 290:391, 1998.
- [162] B. Cronin, M. G. D. Nix, R. H. Qadiri, and N. R. Ashfold. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6:5031, 2004.
- [163] J. Wei, A. Kuczmann, J. Riedel, F. Renth, and F. Temps. *PCCP*, 5:315, 2003.
- [164] J. Wei, J. Riedel, A. Kuczmann, F. Renth, and F. Temps. *Faraday Discuss.*, 127:267, 2004.
- [165] A. Lifshitz, C. Tamburu, and A. Suslensky. *J. Phys. Chem.*, 93:5802, 1989.
- [166] J. Mackie, M. Colket, P. Nelson, and M. Esler. *Int. J. Chem. Kinet.*, 23:733, 1991.
- [167] F. Dubnikova and A. Lifshitz. *J. Phys. Chem.*, 102:10880, 1998.
- [168] G. Bacskay, M. Martoprawiro, and J. Mackie. *Chem. Phys. Lett.*, 300:321, 1999.
- [169] M. Schneider, R. Maksimenka, F. J. Buback, T. Kitsopoulos and L. R. Lago, and I. Fischer. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8:3017, 2006.
- [170] T. Pancur, N. K. Schwalb, F. Renth, and F. Temps. *Chem. Phys.*, 313:199, 2005.
- [171] Ullrich S., T. Schultz, M. Z. Zgierski, and A. Stolow. *J. Am. Chem. Soc.*, 126:2262, 2004.
- [172] P. J. Crutzen, R. Müller, C. Bruhl, and T. Peter. *J. Phys. Chem. A*, 104:9581, 2000.
- [173] J. S. Rigden and S. S. Butcher. *J. Chem. Phys.*, 40:2109, 1964.
- [174] J. N. Crowley, F. Helleis, R. Müller, G. Moortgat, P. J. Crutzen, and J. J. Orlando. *J. Geophys. Res.*, 99:20683, 1994.

- [175] T. P. W. Jungkamp, U. Kirchner, M. Schmidt, and R. N. Schindler. *J. Photochem. Photobiol. A:Chem*, 91:1, 1995.
- [176] R. N. Schindler, M. Liesner, S. Schmidt, U. Kirchner, and Th. Benter. *J. Photochem. Photobiol. A:Chem*, 107:9, 1997.
- [177] J. S. Francisco. *Int. J. Quant. Chem.*, 73:29, 1999.
- [178] Y. Li and J. S. Francisco. *J. Chem. Phys.*, 11:8384, 1999.
- [179] T.-J. He, D.-M. Chen, F.-C. Liu, and L.-S. Sheng. *Chem. Phys. Lett.*, 332:545, 2000.
- [180] M. J. Krisch, L. R. McCunn, K. Takematsu, L. J. Butler, F. R. Blase, and J. Shu. *J. Phys. Chem. A*, 108:1650, 2004.
- [181] M.-A. Thelen, P. Felder, J. G. Frey, and J. R. Huber. *J. Phys. Chem.*, 97:6220, 1993.
- [182] D. Jung, C.-J. Chen, and J. W. Bozelli. *Geophys. Res. Lett.*, 19:1113, 1992.
- [183] K. P. Huber and G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure IV*. Van Nostrand-Reinhold, New York, 1979.
- [184] C. Walling and C. G. Papaioannou. *J. Phys. Chem.*, 72:2260, 1968.
- [185] W. B. DeMore, S. P. Sander, D. M. Golden, M. J. Molina, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, and A. R. Ravishankara. *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric modeling*. JPL Publication, Pasadena, 1990.
- [186] S. W. Benson. *Thermochemical Kinetics*. Wiley, New York, 1976.
- [187] G. E. Busch and K. R. Wilson. *J. Chem. Phys.*, 56:3626, 1972.
- [188] E. Hirota. *J. Chem. Phys.*, 81:122, 1984.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Friedrich Temps für die Vergabe eines sehr interessanten Themas, das rege Interesse am Fortgang dieser Arbeit sowie zahlreiche Denkanstöße.

Dr. Falk Renth danke ich für die gute Zusammenarbeit im Büro, die Hilfestellung bei wissenschaftlichen Problemen, der tatkräftigen Unterstützung bei „Notfällen“, der Entwicklung der Programme zur Bearbeitung und Auswertung der Bilder und für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Des Weiteren bin ich Dr. Attila Kuczmann zu Dank verpflichtet, da er mich praktisch in die Welt des Ion Imaging eingeführt hat.

M. Sc. Sergei Dziarzhyski danke ich für die gute Stimmung während der gemeinsamen Zeit im Labor

Ferner danke ich Dr. Jie Wei, für die gute und produktive Zusammenarbeit.

Bei Dr. Magdalena Foca und Dipl.-Chem. Anke Petter bedanke ich mich für die großartige Zusammenarbeit und die gute Stimmung im Büro. Anke danke ich darüber hinaus, zusammen mit M. Sc. Wiebke Ludwig und Dipl.-Chem. Johannes Dammeier für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Außerdem bedanke ich mich

- bei Dr. Joachim Gripp, für die Hilfe bei Synthesen und das Wissen über Excimer-Laser,
- bei Klaus Warns, für unzählige elektronische Reparaturen und Sonderwünsche,
- Dr. Rudi Schwarz, für aufschlussreiche Gespräche und Kalauer,
- allen technischen Mitarbeitern und der Werkstatt des Instituts für die Unterstützung bei mechanischen Problemen,

- bei unserer Sekretärin Ursula von der Heydt für die Hilfe bei bürokratischen Problemen sowie die Regelung aller verwaltungstechnischen Angelegenheiten.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die stets hinter mir stand.